

**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 (O-MMT) NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS  
DE POLIPROPILENO REFORÇADO COM FIBRA DE VIDRO**

Aluno: Gabriel Jaime Peláez Arroyave

São Carlos - SP

2014



**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 (O-MMT) NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS  
DE POLIPROPILENO REFORÇADO COM FIBRA DE VIDRO**

Gabriel Jaime Peláez Arroyave

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

Orientador: Prof. Dr. José Alexandrino de Sousa

Agência Financiadora: Capes

São Carlos

2014

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

A779in

Arroyave, Gabriel Jaime Peláez.

Influência da nanoargila (O-MMT) nas propriedades mecânicas de polipropileno reforçado com fibra de vidro / Gabriel Jaime Peláez Arroyave. -- São Carlos : UFSCar, 2014.

215 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Compósitos. 2. Materiais híbridos. 3. Nanocompósitos. 4. Compatibilização interfacial. I. Título.

CDD: 620.118 (20<sup>a</sup>)

## DEDICATÓRIA

A meus pais William e Norella, aos irmãos Lina María e Luis Guillermo e a Paola. Pelo apoio incondicional, amor, incentivo e acompanhamento.

## VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais pela Universidad de Antioquia (UdeA) – Medellín, Antioquia, Colômbia (2012).



MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO  
DE  
GABRIEL JAIME PELAEZ ARROYAVE  
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 01 DE JULHO DE 2014.

BANCA EXAMINADORA:



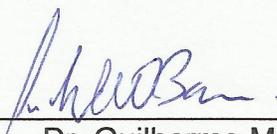
---

Dr. José Alexandrino de Sousa  
Orientador  
PPG-CEM/UFSCar



---

Dr. Leonardo Bresciani Canto  
PPG-CEM/UFSCar



---

Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra  
UFSC



## AGRADECIMENTOS

A minha família, amigos e à Paola pelo amor e apoio incondicional durante todo o processo.

Ao Professor Dr. José Alexandrino Sousa, pela orientação, paciência, dedicação e sugestões, tornando possível a realização deste projeto.

Aos docentes e funcionários do DEMa/UFSCar, que contribuíram direta ou indiretamente na realização deste trabalho, em especial aos técnicos Osvaldo José Correa, Fernando Passareli e Lourival Varanda pela atenção e disposição quanto às orientações do uso dos equipamentos.

Aos colegas da pós-graduação pela amizade, colaboração e troca de experiências no decorrer do trabalho.

Ao CCDM e à equipe do CCDM pela disposição, ajuda e orientação na utilização dos equipamentos, em especial a Márcio Kobayashi e Ricardo Jorge Miller.

À Professora Dra. Lidiane Costa pela ajuda na preparação das amostras para microscopia eletrônica.

À UFSCar, DEMa e PPG-CEM pela possibilidade de realização desta pesquisa.

À CAPES pela bolsa concedida.

À Braskem pela doação das amostras de Polipropileno.



## RESUMO

Compósitos de termoplásticos com reforços híbridos de fibra de vidro (FV) curta e diversas cargas particuladas, tais como carbonato de cálcio, talco e esferas de vidro, apresentam características interessantes para aplicações de engenharia, já que se espera a redução substancial de problemas inerentes aos compósitos binários reforçados apenas com fibras, como são a anisotropia mecânica e o empenamento de peças moldadas por injeção. Tais aprimoramentos são alcançados mediante a substituição parcial da FV por carga particulada, porém, com leve decréscimo nas propriedades de resistência e tenacidade mecânica destes compósitos híbridos ternários. No entanto, quando reforços nanométricos, tais como nanoargilas, são incorporados em termoplásticos reforçados com FV, o efeito deletério nas propriedades de resistência e tenacidade é ainda mais crítico, inclusive em baixos teores do nanoreforço. Portanto, com o objetivo de identificar os fatores que levam à verificada queda de propriedades mecânicas, foram utilizados três protocolos diferentes de mistura para a preparação de compósitos híbridos ternários de polipropileno (iPP) reforçado com FV e nanoargila do tipo montmorilonita organofilizada (O-MMT), compatibilizados com PP funcionalizado com anidrido maleico, e variando a concentração total e relativa dos reforços. Para alcançar o objetivo traçado, foram usados ensaios de caracterização mecânica de curta duração (tração, flexão e impacto), termo-mecânica (HDT e DMTA) e elucidação microestrutural (MEV, MET). Concluiu-se que a presença física das partículas de O-MMT na proximidade da superfície das fibras tem efeito deletério na transferência de tensão cisalhante na interface fibra-polímero. Devido à relativamente baixa adesão interfacial existente entre a matriz e as partículas de nanoargila, durante a solicitação mecânica ocorre desacoplamento das partículas, dando lugar ao crescimento de trincas que antecipam a falha do compósito ternário em níveis de tensões menores que as sustentadas pelo compósito binário só com FV.



## **INFLUENCE OF NANOCLAY (O-MMT) ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF GLASS FIBER REINFORCED POLYPROPYLENE**

### **ABSTRACT**

Hybrid filler reinforced thermoplastics composed with short glass fiber (GF) and different particulate fillers present special interest for engineering applications, as substantial reductions in mechanical anisotropy and molding warpage are expected from these systems as compared to the same characteristics inherent to binary composites with GF only. These improvements are achieved by the partial substitution of GF by particulate fillers and are attained at the cost of minor reductions in rigidity, strength and toughness properties of these ternary composites. However, when nanoscale fillers such as nanoclay (NC) are incorporated in GF-reinforced thermoplastics, the mechanical strength properties of these systems are severely affected, even at very low NC content. Thus in this work, using model GF-reinforced polypropylene (PP) composites with varying total and relative concentrations of GF and organophylic montmorillonite clay (O-MMT) along with maleated PP as compatibilizer were twin-screw extrusion compounded with three different mixing protocols, in order to identify the factors leading to the observed loss in mechanical strength properties. Using tensile, flexural, izod impact and dynamic-mechanical (DMTA) characterization tests and electron microscopy (SEM and TEM) elucidation of the fiber-matrix interface/interphase microstructure, it is concluded that the physical presence of NC particles at the interface contributes towards the reduction of interfacial interactions. As a consequence of low interfacial adhesion between the nanoclay and polymeric matrix, debonding of the particles and the PP during mechanical testing occurs, leading to crack growth that anticipates ternary hybrid composites failure in stress levels lesser compared with that of binary composites. These hypotheses were corroborated by SEM and TEM analyses.



## PUBLICAÇÕES

ARROYAVE, G. J. P.; SOUSA J. A. Efeito do Envelhecimento Natural nas Propriedades Mecânicas de Compósitos Ternários de PET Reciclado com Fibras de Vidro e Elastômero Olefínico Reativo. Em: 20° CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS (CBECIMAT). **Anais 218-174**. Joinville – SC. Novembro, 2012.

ARROYAVE, G. J. P.; MOTEZUKI, J. E.; SOUSA J. A. Influência da Nanoargila nas Propriedades Mecânicas de Compósitos de Polipropileno Reforçado com Fibra de Vidro. Em: 12° CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS (CBPOL). **Anais 6F6Y**. Florianópolis – SC. Setembro, 2013.

ARROYAVE, G. J. P.; SOUSA J. A. Influence of Nanoclay on Mechanical Properties of Glass Fiber Reinforced Polypropylene Composites. Em: XIV LATINO AMERICAN SYMPOSIUM ON POLYMER (SLAP)/ XII IBERO AMERICAN CONGRESS ON POLYMER (CIP). **Anais A2VY**. Porto de Galinhas – PE. Outubro, 2014.



## SUMÁRIO

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO .....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES .....	ix
SUMÁRIO .....	xi
ÍNDICE DE TABELAS .....	xvii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xxi
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....	xxvii
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	7
2.1 Fundamentos Teóricos .....	7
2.1.1 Polipropileno .....	7
2.1.2 Compósitos Poliméricos .....	12
2.1.2.1 Fibras de Vidro .....	15
2.1.2.2 Interface/Interfase Fibra-Matriz .....	16
2.1.2.3 Agentes de Acoplagem e Compatibilizantes Interfaciais .....	18

2.1.3 Teoria de Reforçamento Mecânico de Compósitos Poliméricos.....	22
2.1.3.1 Micromecânica de Reforçamento de Polímeros com Fibras de Alto Módulo .....	22
2.1.3.1.1 Transferência de tensão em compósitos reforçados com fibras curtas.....	26
2.1.3.1.2 Resistência de compósitos reforçados com fibras curtas.....	26
2.1.4 Nanocompósitos Poliméricos .....	36
2.1.4.1 Nanocargas – Nanoargila do tipo Montmorilonita .....	37
2.1.4.2 Tratamento Orgânico das Nanocargas .....	38
2.1.4.3 Estrutura dos Nanocompósitos Poliméricos.....	39
2.1.4.4 Métodos de Obtenção de Nanocompósitos Poliméricos.....	44
2.1.4.5 Propriedades de Nanocompósitos .....	46
2.1.5 Compósitos Poliméricos Híbridos Ternários .....	49
2.2 ESTADO DA ARTE .....	51
2.2.1 Objetivos e Motivação .....	67
3 MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....	69
3.1 Materiais.....	69
3.1.1 Polipropileno (PP) .....	69
3.1.2 Estabilizantes e Antioxidantes.....	70

3.1.3	Fibras de Vidro (FV) .....	71
3.1.4	Polipropileno Funcionalizado com Anidrido Maleico (PP-g-MAH).....	72
3.1.5	Nanoargila – Montmorilonita .....	72
3.2	Metodologia Experimental .....	73
3.2.1	Preparação das formulações.....	73
3.2.2	Caracterização de Materiais Pós-Processamento.....	83
3.2.2.1	Determinação da Concentração Real de Reforços nos Compósitos (Teor de cinzas) .....	83
3.2.2.2	Determinação da Distribuição de Comprimentos das Fibras de Vidro nos Compósitos .....	86
3.2.3	Reometria Capilar.....	87
3.2.4	Ensaio Mecânicos de Curta Duração.....	88
3.2.4.1	Ensaio de Tração.....	88
3.2.4.2	Ensaio de Flexão.....	89
3.2.4.3	Ensaio de Impacto Izod .....	89
3.2.5	Análises Termo-mecânicas.....	90
3.2.5.1	Temperatura de distorção térmica (HDT) .....	90
3.2.5.2	Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA).....	91
3.2.6	Caracterização Microestrutural .....	92

3.2.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	92
3.2.6.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	94
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	97
4.1 Caracterização de Processamento .....	97
4.1.1 Concentração Real de Reforços nos Compósitos (Teor de cinzas).....	97
4.1.2 Distribuição de Comprimentos das Fibras de Vidro nos Compósitos.....	100
4.2 Curvas de Viscosidade.....	103
4.3 Propriedades Mecânicas de Curta Duração.....	106
4.3.1 Propriedades Mecânicas em Ensaio de Tração.....	106
Módulo de Elasticidade (E) .....	106
Resistência à Tração .....	111
Deformação na Ruptura.....	120
4.3.2 Propriedades Mecânicas em Ensaio de Flexão .....	125
Módulo em Flexão .....	126
Resistência à Flexão.....	129
4.3.3 Ensaio de Impacto Izod.....	134
4.4 Análises Termo-Mecânicas .....	141
4.4.1 Temperatura de distorção térmica (HDT).....	141

4.4.2	Análise Térmica Dinâmico-Mecânica.....	146
4.4.2.1	Módulo de armazenamento ( $E'$ ) .....	149
4.4.2.2	Módulo de perda ( $E''$ ) .....	156
4.4.2.3	Tangente de Perda ( $\tan \delta$ ).....	161
4.5	Caracterização Microestrutural .....	169
4.5.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	169
4.5.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	175
5	CONCLUSÕES.....	183
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	185
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	187
8	APÊNDICES .....	201
	Apêndice A: Características dos materiais utilizados.....	201
	Apêndice B: Caracterização do Processamento .....	203
	Apêndice C: Propriedades Mecânicas de Curta Duração .....	206
	Apêndice D: Propriedades Termo-Mecânicas.....	211
	Apêndice E: Curvas de Tração dos Compósitos.....	212



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1. Nanocompósitos preparados e seus respectivos códigos de nomenclatura. ....	75
Tabela 3.2. Formulações preparadas mediante o protocolo de mistura tradicional ( <i>T</i> ) e seus respectivos códigos de nomenclatura.....	78
Tabela 3.3. Formulações preparadas mediante o protocolo de mistura com pré-extrusão de concentrados ( <i>E</i> ) e seus respectivos códigos de nomenclatura. ....	79
Tabela 3.4. Formulações preparadas mediante o protocolo com mistura dos concentrados diretamente na injetora ( <i>D</i> ) e seus respectivos códigos de nomenclatura. ....	80
Tabela 3.5. Perfil de temperatura ajustado durante o processamento por extrusão de todas as formulações.....	80
Tabela 3.6. Perfil de temperatura real e torque obtido durante o processo de extrusão das formulações desenvolvidas. ....	81
Tabela 3.7. Condições de injeção usadas para todas as formulações.....	82
Tabela 4.1. Teor real (% em massa) de reforço e fração volumétrica de reforço nas formulações preparadas. ....	97
Tabela 4.2. Comprimento médio numérico ( $L_n$ ), ponderal ( $L_w$ ) e dispersão das fibras de vidro nos compósitos.....	100
Tabela 4.3. Propriedades mecânicas medidas sob tração para os compósitos binários de PP/FV e os compósitos híbridos ternários de PP/FV/O-MMT. ....	110
Tabela 4.4. Redução na resistência à tração dos compósitos híbridos ternários em relação aos compósitos binários com FV. ....	117

Tabela 4.5. Queda relativa de resistência à tração dos compósitos preparados através do protocolo de mistura E em relação aos compósitos preparados mediante protocolo de mistura D.....	118
Tabela 4.6. Propriedades mecânicas em flexão. ....	125
Tabela 4.7. Redução na resistência à flexão dos compósitos híbridos ternários em relação aos compósitos binários. ....	133
Tabela 4.8. Queda relativa de resistência à flexão dos compósitos preparados através do processamento do tipo E em relação aos compósitos preparados mediante o processamento do tipo D.....	133
Tabela 4.9. Redução na resistência ao impacto Izod dos compósitos híbridos ternários em relação aos compósitos binários. ....	139
Tabela 4.10. Queda relativa de resistência ao impacto Izod dos compósitos preparados através do processamento do tipo E em relação aos compósitos preparados mediante o processamento do tipo D.....	140
Tabela 7.1. Propriedades do PP HP 648S [98]. ....	201
Tabela 7.2. Propriedades do PP HS550K [98]. ....	201
Tabela 7.3. Propriedades do Irganox 1010 [65]. ....	202
Tabela 7.4. Propriedades do Irgafos 168 [66]. ....	202
Tabela 7.5. Propriedade do PP-g-MAH (Polibond 3200) [68].....	202
Tabela 7.6. Medidas realizadas para os cálculos das concentrações reais de reforço nas formulações.....	203
Tabela 7.7. Propriedades mecânicas medidas sob tração.....	206

Tabela 7.8. Propriedades mecânicas medidas sob flexão.....	207
Tabela 7.9. Resistência ao impacto Izod para corpos de prova entalhados.....	209
Tabela 7.10. Propriedade de HDT. ....	211



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Monômero de propileno prévio à polimerização do polipropileno.....	7
Figura 2.2. (a) PP isotático, (b) PP sindiotático e (c) PP atático.....	9
Figura 2.3. Regiões interfaciais em compósitos poliméricos com reforço fibroso [29].....	17
Figura 2.4. Representação esquemática das possíveis interações de silanização da fibra de vidro com o agente de acoplamento alcoxissilano [29].....	20
Figura 2.5. Interfase formada entre o PP funcionalizado e a fibra de vidro com agente de acoplamento com encimagem [31]. .....	21
Figura 2.6. Modelos: a) isodeformação (Modelo de Voigt) e b) isotensão (Modelo de Reuss) [3].....	23
Figura 2.7. Dependência do módulo elástico longitudinal ( $E_{cl}$ ) e transversal ( $E_{ct}$ ) do compósito em relação à fração volumétrica de fibras ( $\phi_f$ ) [3].....	25
Figura 2.8. Esquema de uma fibra de alto módulo embebida numa matriz de baixo módulo [3]. .....	26
Figura 2.9. Equilíbrio de forças em um comprimento infinitesimal de uma fibra descontínua alinhada paralelamente à carga aplicada [3].....	28
Figura 2.10. (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 [34].....	32
Figura 2.11. Principais fatores que afetam a resistência mecânica de termoplásticos reforçados com fibras de vidro curtas [33]. .....	36

Figura 2.12. Representação da estrutura de argilas lamelares [38].	38
Figura 2.13. Representação esquemática do tratamento superficial de MMT [40].	40
Figura 2.14. Possíveis estruturas formadas na obtenção de nanocompósitos polímero/argila lamelar. (a) fases separadas; (b) intercalado; (c) esfoliado ou delaminado [41]. $d < D$ .	41
Figura 2.15. Desafio de processamento de nanocompósitos polímero/argila lamelar [41].	42
Figura 2.16. Efeito do fluxo cisalhante sobre a esfoliação das argilas modificadas organicamente no método de intercalação no estado fundido [42].	46
Figura 2.17. Difractogramas de raios-X da argila C20A, e das formulações de PP/PP-g-MAH/O-MMT com teores variados de nanoargila realizadas no trabalho de Motezuki e Sousa.	61
Figura 3.1. Estabilizante Irganox 1010 [65].	71
Figura 3.2. Estabilizante Irgafos 168 [66].	71
Figura 3.3. Estrutura química do modificador orgânico da Cloisite <sup>®</sup> 20A [69].	73
Figura 3.4. Perfil de rosca projetado para a preparação do PPM, os concentrados (PP/estabilizantes e PP/PP-g-MAH/O-MMT) e os nanocompósitos de PP/O-MMT.	76
Figura 3.5. Perfil de rosca projetado para a preparação do concentrado de PP/PP-g-MAH/FV, os compósitos binários de PP/FV e os compósitos híbridos ternários de PP/FV/O-MMT.	77

Figura 4.1. Viscosidade em função da taxa de cisalhamento corrigida para as formulações PPM, NC0.5, NC1.0 e NC2.0. ....	104
Figura 4.2. Módulo elástico sob tração dos compósitos binários de PP/O-MMT, em função do teor da nanocarga de O-MMT. ....	107
Figura 4.3. Módulo elástico sob tração dos compósitos binários de PP/FV com 25 e 37 % de FV e formulados com diferentes protocolos de mistura. ....	109
Figura 4.4. Resistência à tração em função da fração volumétrica de reforço, dos nanocompósitos de PP/O-MMT. ....	112
Figura 4.5. Resistência à tração dos compósitos binários de PP/FV. ....	113
Figura 4.6. Resistência à tração de compósitos binários e ternários de PP com 25 e 37 % de FV em função do teor mássico nominal de O-MMT, formulados mediante os três protocolos de mistura (E, D e T: pré-extrusão e mistura direta na injetora de concentrados e processo de extrusão tradicional respectivamente)..	115
Figura 4.7. Deformação na ruptura em função da fração volumétrica de O-MMT para os nanocompósitos de PP/O-MMT. ....	120
Figura 4.8. Deformação no escoamento em função da fração volumétrica de O-MMT para os nanocompósitos de PP/O-MMT. ....	122
Figura 4.9. Deformação na ruptura dos compósitos binários de PP/FV. ....	123
Figura 4.10. Módulo em flexão para a matriz de PPM e os nanocompósitos de PP/O-MMT. ....	127
Figura 4.11. Módulo em flexão para os compósitos binários de PP/FV. ....	128
Figura 4.12. Resistência à flexão em função da fração volumétrica de O-MMT para os nanocompósitos de PP/O-MMT. ....	130

Figura 4.13. Resistência à flexão dos compósitos binários de PP/FV. ....	131
Figura 4.14. Resistência à flexão de compósitos binários e ternários de PP com 25 % e 37 % de FV em função do teor mássico nominal de O-MMT, obtidos mediante os três protocolos de mistura (E, D e T: pré-extrusão e mistura direta na injetora de concentrados e processo de extrusão tradicional respectivamente). 132	
Figura 4.15. Resistência ao impacto Izod dos nanocompósitos de PP/O-MMT, em função da fração volumétrica de O-MMT incorporada. ....	135
Figura 4.16. Resistência ao impacto Izod dos compósitos binários de PP/FV... 137	
Figura 4.17. Resistência ao impacto Izod de compósitos binários e ternários de PP com 25 % e 37 % de FV em função do teor mássico nominal de O-MMT, obtidos mediante os três protocolos de mistura (E, D e T: pré-extrusão e mistura direta na injetora de concentrados e processo de extrusão tradicional respectivamente).....	138
Figura 4.18. HDT em função da fração volumétrica de O-MMT para os nanocompósitos PP/O-MMT. ....	142
Figura 4.19. HDT para os compósitos binários de PP/FV.....	144
Figura 4.20. HDT de compósitos binários e ternários de PP com 25 % e 37 % de FV em função do teor mássico nominal de O-MMT, obtidos mediante os três protocolos de mistura (E, D e T: pré-extrusão e mistura direta na injetora de concentrados e processo de extrusão tradicional respectivamente).....	145
Figura 4.21. Teste para determinação de parâmetros do ensaio de DMTA realizado com amplitude de 60 $\mu\text{m}$ .....	147
Figura 4.22. Teste para determinação de parâmetros do ensaio de DMTA realizado com amplitude de 20 $\mu\text{m}$ .....	148

Figura 4.23. Curvas de $E'$ , $E''$ e $\tan \delta$ para a matriz polimérica (PPm) ensaiada em duplicata para teste de reprodutibilidade. ....	149
Figura 4.24. Módulo de armazenamento ( $E'$ ) em função da temperatura, da matriz PPm e dos nanocompósitos de PP/O-MMT. ....	150
Figura 4.25. Módulo de armazenamento ( $E'$ ), em função da temperatura, no intervalo de 60°C a 100°C, onde as tensões térmicas interfaciais são nulas. ....	151
Figura 4.26. Módulo de armazenamento ( $E'$ ) em função da temperatura, da matriz e os compósitos binários de PP/FV. ....	152
Figura 4.27. Módulo de armazenamento $E'$ em função da temperatura para os compósitos híbridos ternários de PP/FV/O-MMT com teores de 0 %, 0,5 %, 1,0 % e 2,0 % nominal em massa de O-MMT. a) protocolo E com 25 % FV, b) protocolo D com 25 % FV, c) protocolo T com 25 % FV e d) protocolo T com 37 % FV. ....	155
Figura 4.28. Módulo de perda ( $E''$ ) em função da temperatura para a matriz de PPm e os nanocompósitos de PP/O-MMT. ....	156
Figura 4.29. Módulo de perda ( $E''$ ) em função da temperatura para a matriz PPm e os compósitos binários de PP/FV. ....	158
Figura 4.30. Módulo de perda $E''$ em função da temperatura para os compósitos híbridos ternários de PP/FV/O-MMT com teores de 0 %, 0,5 %, 1,0 % e 2,0 % nominal em massa de O-MMT. a) protocolo E com 25 % FV, b) protocolo D com 25 % FV, c) protocolo T com 25 % FV e d) protocolo T com 37 % FV. ....	161
Figura 4.31. Tangente de perda ( $\tan \delta_c$ ) em função da temperatura para a matriz e os nanocompósitos de PP/O-MMT. ....	163
Figura 4.32. Tangente de perda ( $\tan \delta_c$ ) em função da temperatura para a matriz e os compósitos de PP/O-MMT. ....	165

- Figura 4.33. Tangente de perda ( $\tan \delta_c$ ) em função da temperatura para os compósitos híbridos ternários de PP/FV/O-MMT com teores de 0 %, 0,5 %, 1,0 % e 2,0 % nominal em massa de O-MMT. a) protocolo E com 25 % FV, b) protocolo D com 25 % FV, c) protocolo T com 25 % FV e d) protocolo T com 37 % FV. ... 168
- Figura 4.34. Micrografias de MEV dos compósitos (a) DFV25 com aumento de 10000x, (b) EFV25NC2.0 com aumento de 10000x, (c) DFV25 com aumento de 50000x e (d) EFV25NC2.0 com aumento de 50000x ..... 171
- Figura 4.35. Micrografias de MEV do compósito híbrido ternário EFV25NC2.0 com detalhamento da interface fibra-polímero ao longo do comprimento da fibra. Aumentos de (a) 10000x e (b) 50000x. .... 172
- Figura 4.36. Micrografias de MEV com aumento de 10000x para os compósitos (a) DFV25 e (b) EFV25NC2.0. .... 173
- Figura 4.37. Micrografias de MEV do compósito EFV25NC2.0 na vizinhança da interface fibra-polímero. Aumentos de (a) 50000x, (b), (c) e (d) 200000x..... 175
- Figura 4.38. Micrografias de MET para a formulação NC2.0. Aumentos de: (a)150000x e (b) 160000x. .... 176
- Figura 4.39. Micrografias de MET para a formulação DFV25NC2.0. Aumentos de: (a) 80000x e (b) 160000x. .... 178
- Figura 4.40. Micrografias de MET para a formulação EFV25NC2.0. Aumentos de: (a) 80000x e (b) 160000x. .... 179
- Figura 4.41. Micrografias MET da amostra ultra-criomicrotomada na região interfacial fibra-polímero da formulação DFV25NC2.0. Aumentos de: (a) 8000x e (b) 160000x. .... 180
- Figura 7.1. Curvas de distribuição de comprimento das fibras de vidro nos compósitos. .... 205

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

DMTA – Análise Térmica Dinâmico-Mecânica

TGA – Análise Termogravimétrica

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

$l_c$  – Comprimento Crítico da Fibra

$l_n$  – Comprimento de Fibra Numérico

$l_w$  – Comprimento de Fibra Ponderal

WAXD – Difração de raios-X de alto ângulo

SAXS – Espalhamento de raios-X de baixo ângulo

K – Fator de Orientação

FV – Fibra de Vidro

MFI – Índice de Fluidez

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

$E'$  – Módulo Dinâmico de Armazenamento

$E''$  – Módulo Dinâmico de Perda

E – Módulo de Elasticidade, Módulo Elástico ou Módulo de Young sob Tração

O-MMT – Montmorilonita Organofilizada

PE – Polietileno

PP-g-MAH – Polipropileno Funcionalizado com Anidrido Maléico

PP - Polipropileno

P – Pressão

l/d – Razão de Aspecto do Reforço

RF – Resistência à Flexão

RI – Resistência ao Impacto

RT – Resistência à Tração

Tan  $\delta$  – Tangente de Perda ou Amortecimento Mecânico

HDT – Temperatura de Distorção Térmica

T<sub>m</sub> – Temperatura de Fusão Cristalina

T<sub>g</sub> – Temperatura de Transição Vítrea

$\delta$  – Ângulo de Fase

$\varepsilon$  – Deformação

$\rho$  – Densidade

$\phi$  – Fração Volumétrica

$\eta$  – Relação de Módulos

$\sigma$  – Tensão

$\tau$  – Tensão de Cisalhamento Interfacial

$\alpha$  – Transição Térmica Secundária do Polímero

## 1. INTRODUÇÃO

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 [1]. O uso de polipropileno (PP) como matriz polimérica alternativa em compósitos termoplásticos para aplicações de engenharia é bastante atraente, visto que este material possui excelente resistência química e boas propriedades mecânicas e termomecânicas, que quando aliadas ao baixo custo desta resina olefínica de uso geral, torna este polímero competitivo em relação a outras matrizes de termoplásticos de engenharia.

Existem vários métodos através dos quais as propriedades mecânicas do PP podem ser modificadas para atender uma ampla variedade de requisitos de serviço. Diversos reforços fibrosos e cargas minerais, como fibra de vidro, mica, talco e carbonato de cálcio, são ingredientes que são tipicamente adicionados à resina de PP para obter compósitos com relação adequada de custo/desempenho mecânico. Os reforços fibrosos incrementam ambas as propriedades mecânicas e térmicas, tais como, a resistência à tração e à flexão, módulo de flexão, temperatura de deflexão térmica (HDT), resistência à fluência e em algumas ocasiões a resistência ao impacto. Cargas como o talco e o carbonato de cálcio são usadas como cargas de enchimento para produzir compósitos com custos menores, porém, com menor eficiência de reforço nas propriedades mecânicas do compósito [1,2].

As propriedades mecânicas finais dos compósitos de termoplásticos reforçados com fibras de vidro curtas (TPRFVc) são diretamente influenciadas pela concentração relativa dos componentes e pelas características físicas da matriz e dos reforços, tais como seus respectivos módulos e resistências mecânicas, razão de aspecto de reforço, etc., como também pelo grau de interações interfaciais fibra-polímero (adesão interfacial) e da microestrutura do

compósito (orientação de fibras, transcristalinidade interfacial, etc.) alcançados no processo específico de composição e posterior processamento destes materiais em produtos acabados [2,3,4].

Nas últimas décadas, o polipropileno reforçado com fibras de vidro (PP/FV) tem sido objeto de importantes pesquisas científicas e desenvolvimento tecnológico devido ao compósito ser um material alternativo de baixo custo com aplicações de engenharia. O desempenho mecânico melhorado deste tipo de compósitos tem sido atingido pela combinação de agentes de acoplagem adequados (aminosilanos em sua maioria), empregados no tratamento superficial das fibras de vidro (FV), com compatibilizantes interfaciais de PP maleado (PP-g-MAH). O uso do PP funcionalizado com anidrido maléico (PP-g-MAH) tem como objetivo incrementar a adesão interfacial fibra-polímero do compósito, que possui uma matriz polimérica quimicamente inerte, fazendo com que exista uma eficiente transferência de esforço mecânico da matriz para o reforço através de fortes ligações adesivas na interface [5,6].

Existe um consenso geral de que o comportamento mecânico macroscópico de compósitos de PP/FV é dependente do grau de acoplagem interfacial em escala molecular na região da interface fibra-polímero [7]. Atualmente, as principais aplicações deste tipo de compósitos utilizam níveis de reforço na faixa de 15 a 50 % em peso, obtendo melhoras nas propriedades mecânicas, porém comprometendo a fácil processabilidade do PP, além de conduzir a alta orientação das fibras em peças moldadas por injeção e, portanto, levando a efeitos adversos de alta anisotropia de propriedades, encolhimento diferencial, empenamento, queda de resistência de linhas de solda e, obviamente, aumento na densidade final do compósito. Estes efeitos adversos podem ser amenizados pela substituição parcial da fibra de vidro por cargas minerais particuladas, tal como carbonato de cálcio ou talco [8], o que resulta num reforço híbrido.

Este conceito de hibridização de reforços fibro-particulados em matrizes de termoplásticos pode ser ainda mais aprimorado quando da substituição de cargas minerais micrométricas por cargas minerais na escala nanométrica, tal como a nanoargila. A mistura de reforços na escala micro e nano permite projetar novos compósitos com menor quantidade total de reforços/cargas, oferecendo vantagens como redução na viscosidade e melhoria na processabilidade e, conseqüentemente, resultando em peças mais leves e com maior módulo e resistência específicos e melhor acabamento superficial, além de reduzir o desgaste do maquinário de processamento [8].

Conceitualmente, a grande área superficial e razão de aspecto das nanoargilas podem levar a uma grande eficiência de reforço [9]. Os principais problemas que nanocompósitos de PP com nanoargilas podem apresentar são o elevado custo deste nanoreforço, em função do maior teor incorporado associado à dificuldade de obtenção de estruturas com nanoargila totalmente esfoliada que permita uma ação de reforço eficiente [10,11].

Tem sido observado na literatura [8,12] que a adição de cargas particuladas em compósitos de PP/FV apesar de contribuir para um efeito sinérgico de aumento de módulo de rigidez não proporcional ao teor em volume de reforço incorporado, pode gerar um efeito deletério na resistência à tração (RT) e na tenacidade do compósito. Os compósitos híbridos reforçados formam sistemas complexos e as informações disponíveis acerca dos fenômenos que controlam as mudanças nas propriedades devido à adição de cargas particuladas nos compósitos com reforços fibrosos são escassas [12].

Em trabalhos anteriores realizados neste grupo de pesquisa [13], também foi observado que a introdução de O-MMT em compósitos de PP reforçado com FV, preparados mediante o processo de extrusão tradicional, tem importante efeito deletério nas propriedades mecânicas de resistência e tenacidade. Algumas hipóteses foram propostas para tentar explicar as causas da queda de

propriedades observada. Uma primeira hipótese proposta foi possível captura do compatibilizante de PP-g-MAH por parte da funcionalização presente no tratamento orgânico da O-MMT (alimentada no estágio inicial do processo de extrusão junto com a matriz), que assim afetaria negativamente a compatibilização efetiva entre as fibras de vidro (alimentadas no oitavo barril da extrusora) com a matriz, devido à comprovada possibilidade de interações químicas entre o MAH e os grupos funcionais com hidrogênios ativos presentes no tratamento superficial da nanoargila [14]. A segunda hipótese considerada foi provável ação erosiva das partículas da O-MMT na superfície da FV devido a colisões ocorridas durante o processamento, que poderia arrancar o tratamento superficial da superfície das fibras e, conseqüentemente, evitando a formação da interfase compatibilizada entre o reforço fibroso e a matriz de PP [12]. Outra hipótese considerada foi uma menor molhabilidade das FV por parte da matriz, ocasionado por um possível aumento da viscosidade da matriz pela introdução da O-MMT no funil principal da extrusora [15,16]. Como última hipótese, foi considerado que a simples presença física das lamelas de nanoargila na proximidade da superfície das FV poderia estar afetando negativamente os mecanismos de transferência de tensão na interface polímero/fibra, gerando um decréscimo na resistência ao cisalhamento interfacial da matriz e, conseqüentemente, induzindo o desacoplamento prematuro das fibras durante a sollicitação mecânica [12,17], além de diminuir a tenacidade da matriz devido à imobilização da mesma [12].

Assim, este estudo tem como objetivo principal, a identificação das causas que levam à queda das propriedades de resistência e tenacidade de compósitos de PP reforçado com FV quando da incorporação de nanoargila no sistema mediante o processo de extrusão tradicional. Para a consecução do objetivo, pretende-se a formulação mediante diversos protocolos de mistura e caracterização mecânica de curta duração e elucidação microestrutural de compósitos de PP homopolímero (iPP) com reforço híbrido de FV curta e carga mineral de nanoargila do tipo montmorilonita organofilizada (O-MMT). O primeiro

protocolo de mistura utilizado foi nomeado como protocolo “tradicional” (T) onde um concentrado de O-MMT é alimentado no estágio inicial do processo de extrusão junto com a matriz e a FV é alimentada no estágio final (oitavo barril) do processo através de alimentação lateral forçada. Para atender as hipóteses de possível captura do compatibilizante por parte da O-MMT e de redução de molhabilidade das FV por parte da matriz devido a um provável aumento da viscosidade da matriz gerado pela introdução da nanoargila, foi utilizado um protocolo de mistura chamado de “pré-extrusão de concentrados” (E), onde concentrados de PP/O-MMT e PP/FV previamente preparados foram misturados mediante processo de extrusão sendo alimentados simultaneamente no primeiro funil de alimentação, desta forma, permitindo compatibilização interfacial prévia entre a FV e a matriz. Por fim, para atender a hipótese do efeito erosivo da nanoargila na superfície das fibras, foi realizado um protocolo de “mistura direta na injetora” (D) onde os concentrados de PP/FV e PP/O-MMT previamente preparados foram misturados diretamente no processo de injeção, como uma tentativa para diminuir o tempo e grau de cisalhamento dos componentes, portanto, diminuindo a probabilidade de colisões das partículas de O-MMT nas FV.

Com a compreensão dos mecanismos e a fenomenologia que regem as mudanças das propriedades mecânicas do sistema de PP/FV quando da incorporação de O-MMT, pretende-se obter ferramentas de conhecimento suficientes de forma a permitir o desenvolvimento de um material apropriado para aplicações de engenharia com um balanço adequado de propriedades de rigidez (módulo de elasticidade em tração e flexão), resistência (à tração e flexão), tenacidade (resistência ao impacto) e de boa processabilidade.



## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Fundamentos Teóricos

#### 2.1.1 Polipropileno

O polipropileno (PP) é um termoplástico de cadeia carbônica linear constituído por unidades repetitivas do monômero  $C_nH_{2n}$  (Figura 2.1). O PP é um dos termoplásticos mais importantes no mercado atual devido à versatilidade apresentada por este material, já que a sua estrutura e propriedades podem ser ajustadas segundo os requisitos das diferentes aplicações, alcançando balanço adequado de propriedades físicas, mecânicas, elétricas, térmicas e químicas para aplicações em diversas áreas; tudo isso, combinado com a sua facilidade de processamento, fazem do PP um material industrialmente capaz de competir com outros termoplásticos de maior custo. O PP é o segundo termoplástico de uso geral mais consumido e na última década, seu consumo médio, entre os polímeros considerados como commodities, foi de 10 % ou incluso maior em algumas aplicações específicas [18].

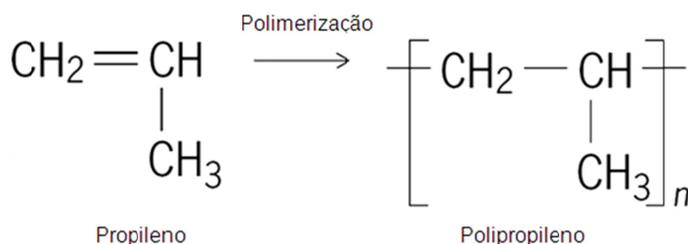


Figura 2.1. Monômero de propileno prévio à polimerização do polipropileno.

A importância industrial do PP resulta da aparição da sua forma cristalina de alto peso molecular (80.000 a 500.000 g/mol), que foi primeiro polimerizado por G. Natta em 1955 a partir de catalisadores organo-metálicos baseados em alumínio e titânio. O homopolímero semicristalino resultante possui altas propriedades mecânicas, o que explica seu rápido desenvolvimento industrial

desde a sua introdução no mercado por Hoechst em 1965 [19]. Sabe-se que existe uma relação direta entre a regularidade da estrutura molecular (alcançada por esses catalisadores) e a cristalinidade de materiais poliméricos. O grande limitador do grau de cristalinidade do PP é a presença de grupos laterais metila; o que atrapalha o movimento das moléculas do polímero durante o processo de ordenamento cristalino, mesmo quando o material apresenta uma isotaticidade de 95 a 97 %. Entretanto, a estrutura regular do PP isotático leva as moléculas do polímero a se aproximarem fortemente gerando uma cristalinidade relativamente alta (60-70% para pellets extrudados) [7,18]. Na grande maioria dos processos de síntese usados atualmente para a polimerização de PP isotático são usados os catalisadores Ziegler-Natta com alta atividade e estereoespecificidade.

Quanto à taticidade, o PP pode apresentar três formas, sendo elas: isotático, sindiotático e atático (Figura 2.2). O isomerismo estereoquímico é possível no PP devido a que os monômeros de propileno podem se ligar de forma tal, que os grupos metila se organizam em diversos arranjos espaciais nas moléculas do polímero. Se todos os grupos metila encontram-se em apenas um lado da molécula estendida, constitui-se a configuração isotática (Figura 2.2.a), que é a forma comercial mais comum do PP e quando os grupos se encontram em lados alternados da cadeia tem-se a configuração sindiotática (Figura 2.2.b). Cada configuração possui um arranjo simétrico regular e repetitivo que leva a formação de diferentes tipos de células cristalinas no estado sólido. Um arranjo aleatório dos grupos metila ao longo da cadeia gera pouca ou nenhuma simetria e o polímero então possui uma configuração atática (Figura 2.2.c) [18].

Além de variar a sua configuração, o PP comercial pode ser de diferentes tipos. O PP que contém apenas monômero de propileno na forma de sólido semicristalino é chamado de PP homopolímero (HPP). Existe um tipo de PP onde o monômero de propileno é misturado com monômero de etileno em quantidades entre 1-8 % em peso de etileno aproximadamente e é chamado de copolímero aleatório de PP (RCP). Por fim, misturas de HPP e RCP com conteúdos de

monômero de etileno entre 45 e 65 % aproximadamente no RCP formam copolímeros heterofásicos e são conhecidas como copolímero de impacto de PP (ICP) [18].

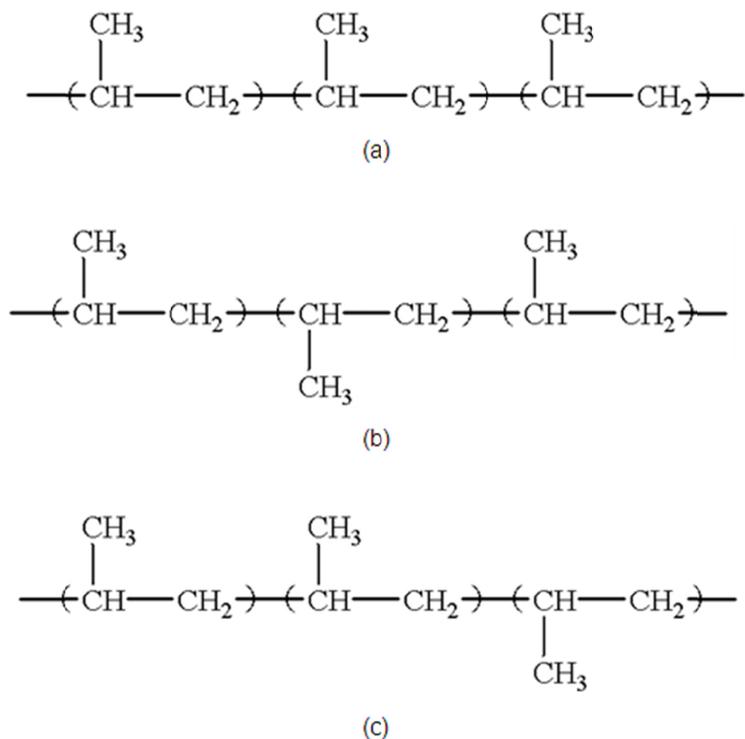


Figura 2.2. (a) PP isotático, (b) PP sindiotático e (c) PP atático.

As propriedades reológicas do PP permitem sua transformação através de uma ampla faixa de técnicas de processamento que incluem extrusão de fibras e filmes, termoformagem e moldagem por injeção. A viscosidade do PP no estado fundido é de grande importância porque ela determina a facilidade com a que um produto de PP pode ser fabricado. A viscosidade de um polímero está diretamente relacionada com o seu peso molecular médio ponderal ( $M_w$ ) e seu índice de polidispersão ( $M_w/M_n$ ), e uma boa estimativa dela a baixas taxas de cisalhamento pode ser obtida a partir de medidas de índice de fluidez (MFI) [18]. Análises mais detalhadas da viscosidade de resinas poliméricas podem ser realizadas por testes de reometria capilar e de reometria rotativa.

É possível modificar a matriz de PP com diversos aditivos em diferentes escalas, como por exemplo, reforços fibrosos (fibras de vidro, fibras de carbono, etc) para melhoras nas propriedades mecânicas de rigidez e resistência, negro de fumo e partículas de aço para melhoras nas propriedades de condução térmica e elétrica e com reforços particulados (carbonato de cálcio, talco e mica) para melhoras na rigidez, na propriedade de HDT e redução de custos, além de diversos aditivos que geram outros efeitos no composto [1]. Essas práticas são comumente usadas na atualidade para obter materiais com um amplo espectro de propriedades, constituindo os compósitos e nanocompósitos de PP.

No PP homopolímero, as propriedades mecânicas são influenciadas tanto pelas condições de processamento quanto pelo seu comportamento reológico e de cristalização. Ambos os comportamentos são determinados pela estrutura molecular, ou seja, a configuração da molécula (ou estereoregularidade), o peso molecular e a distribuição de peso molecular.

O controle da configuração na polimerização de poliolefinas com catalisadores metalocênicos estereoespecíficos homogêneos permite a obtenção de tipos de PP nos quais, o grau de irregularidades estruturais e conseqüentemente, sua cristalinidade, podem ser variados em uma ampla faixa, o que conjuntamente com o controle do peso molecular durante a síntese do material, permite a obtenção de PP com propriedades mecânicas específicas, devido a que o grau de cristalinidade e o peso molecular são parâmetros críticos que influenciam estas propriedades [20].

Em geral, à medida que o peso molecular de um polímero aumenta, as propriedades mecânicas aumentam. Este aumento é acentuado para a faixa de baixas massas molares e aproxima-se de um valor constante a partir de um valor de massa molar crítico. Na faixa usual de massa molar de muitos polímeros termoplásticos, este valor não tem um efeito apreciável sobre a tensão no escoamento ou sobre o módulo de elasticidade. No entanto, espera-se que

propriedades do polímero sob ruptura, tais como: resistência na ruptura, deformação na ruptura e resistência ao impacto, serão diretamente afetadas pelo peso molecular. Com o aumento do peso molecular, um maior número de moléculas transcristalinas aparecerão ancorando ainda mais a estrutura do estado agregado. Isso provoca um acréscimo de flexibilidade, e conseqüentemente, aumento de tenacidade [21].

Para o PP, a tensão no escoamento e a dureza aumentam linearmente com o aumento do grau de cristalinidade, mas não são afetados pela variação do peso molecular. Por outro lado, a deformação na ruptura e a resistência ao impacto aumentam com o aumento do peso molecular [21].

O PP isotático (iPP) pode cristalizar em formas cristalinas diferentes, ou seja, ele mostra um comportamento polimórfico, e as fases  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  podem ser desenvolvidas dependendo da natureza do polímero, isto é, do seu peso molecular e das condições de cristalização [20,22]. A fase  $\alpha$  é a predominante no iPP comercial sintetizado com catalisadores Ziegler-Natta, onde as cadeias assumem uma conformação helicoidal. Já as fases  $\beta$  e  $\gamma$  podem aparecer sob condições específicas. A fase  $\gamma$ , única no campo dos polímeros sintéticos devido ao não paralelismo do empacotamento das cadeias nas hélices que conformam a célula unitária do PP, pode ser induzida apenas em iPP com baixo peso molecular mediante a aplicação de alta pressão durante o processo de cristalização ou em grades de iPP com alto conteúdo de defeitos estruturais. Já a fase  $\beta$  é obtida através de resfriamentos rápidos da fase  $\alpha$  até 0°C a partir de temperaturas entre 100 e 120°C, obtendo uma mistura das fases  $\alpha$  e  $\beta$ . Para a obtenção da fase  $\beta$  é necessária uma faixa específica de peso molecular do iPP [20,22].

Em síntese, tanto a configuração (em particular a estereoespecificidade) e o peso molecular possuem um papel importante na cristalização do iPP, e portanto nas suas propriedades mecânicas. PP com baixo peso molecular ou alto índice de fluidez (MFI) proporciona uma boa processabilidade e, em compósitos, também

propicia uma melhor molhabilidade do reforço além de possibilitar um menor esforço do maquinário nos processos de extrusão e injeção. Já o PP de alto peso molecular, ou baixo MFI, contribui para as propriedades mecânicas finais do compósito. Assim, na tentativa de se alcançar melhoria no desempenho final do compósito será realizada neste trabalho uma mistura destas duas frações, tanto de alto quanto de baixo MI.

Na última década, importantes métodos e aplicações vêm surgindo rapidamente com o aprimoramento da tecnologia da compostagem/composição de compósitos e nanocompósitos de PP, o que é evidenciado pelo grande número de patentes registradas, especialmente nos Estados Unidos, Europa e Ásia [10].

### **2.1.2 Compósitos Poliméricos**

No mundo da ciência, é uma verdade reconhecida que o avanço tecnológico depende do desenvolvimento de novos materiais. Neste sentido, os compósitos poliméricos representam uma grande contribuição para o aprimoramento dos materiais existentes. Apesar de que o conceito de materiais compósitos está implícito em uma grande quantidade de materiais naturais, pode-se dizer que a disciplina em si surgiu em meados dos anos 1960, década na qual a demanda por materiais com maior rigidez e resistência específica começou a crescer aceleradamente [3].

Um material compósito é a combinação racional de dois ou mais materiais distintos quimicamente com uma interface distinguível entre eles. Nos compósitos poliméricos, a matriz polimérica e as cargas se mantêm insolúveis entre si, a pesar de que sua combinação produz propriedades diferentes às dos constituintes individuais [23].

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

- i. Fibras de reforço: fibras de alto módulo e resistência tais como as fibras de vidro (FV), de carbono (FC) e poliamida (Kevlar – FK).
- ii. Cargas reforçativas: alguns minerais de estrutura fibrosa/acicular ou lamelar tais como mica, wollastonita e alguns tipos de talco e caulim (também flocos de vidro) e cargas nanométricas como as nanoargilas.
- iii. Cargas de enchimento/funcionais: cargas minerais ou sintéticas de partículas com formato esferoidal como carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) natural e precipitado, alguns tipos de talco, caulim, sílica, quartzo, alumina trihidratada, feldespato esferas de vidro; dentre os objetivos principais dessas cargas está o de reduzir o custo de resinas poliméricas [24].

Em termos comparativos, a matriz polimérica é o componente com rigidez e resistência relativamente baixas, razoavelmente tenaz ou dúctil, de baixa densidade e coeficiente de expansão térmica superior ao do componente do reforço, que, por sua vez, tende a possuir módulo e resistência relativamente altos e a ser de natureza frágil. Desta maneira, é de se esperar que a carga, seja ela fibrosa ou particulada, sustente a maior parte do esforço mecânico 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 seja mantida integralmente [2].

A eficiência de reforço mecânico obtido em materiais compósitos poliméricos depende, entre outros fatores, da escolha do elemento de reforço. De forma geral, os reforços fibrosos apresentam desempenho superior em relação aos reforços que apresentam outras geometrias. Isto porque os reforços fibrosos permitem maior área de interação com a matriz e, conseqüentemente, maior transferência de tensão, apresentam menor probabilidade de existência de defeitos intrínsecos de fabricação, permitem a obtenção de estruturas orientadas, entre outros motivos [24].

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

- Aumento substancial na rigidez do compósito;
- Aumento expressivo na resistência mecânica (tração, flexão ou compressão) e nas propriedades de tenacidade do compósito;
- Melhoria substancial na resistência à fluência;
- Melhoria na resistência mecânica ao longo prazo;
- Aumento expressivo na temperatura de distorção térmica (HDT);
- Aumento na estabilidade dimensional, redução de expansão térmica e do encolhimento de moldados;
- Modificação das características reológicas, elétricas e de permeabilidade dos compósitos [24].

A interface entre a matriz polimérica e o reforço é definida pela interação física e/ou química entre os constituintes e deve formar uma única morfologia. A máxima eficiência de reforço mecânico é dada pela combinação de características apropriadas dos três elementos em questão (matriz, reforço e interface). As propriedades finais do compósito dependerão de:

- Propriedades e características individuais dos componentes (formato, tamanho, distribuição de tamanhos, razão de aspecto, propriedades mecânicas, etc.);
- Concentração relativa dos seus componentes;
- Eficiência do processo de composição/compostagem e de conformação;
- Natureza da interface fibra-polímero e da região interfacial [4,25].

Algumas desvantagens que traz o uso de altos teores de reforços fibrosos ou particulados como os mencionados anteriormente, nas matrizes de PP, são o aumento da viscosidade do fundido durante o processamento, alta orientação das fibras em peças moldadas por injeção levando a efeitos adversos de alta

anisotropia de propriedades, encolhimento diferencial, empenamento, queda de resistência de linhas de solda e, obviamente, aumento na densidade final do compósito, além de grande desgaste do maquinário utilizado na fabricação dos produtos de compósitos de PP [8].

### **2.1.2.1 Fibras de Vidro**

As fibras de vidro são as fibras mais amplamente utilizadas como reforços em matrizes de materiais plásticos. Seu sucesso se baseia no excelente balanço de preço moderado e boas propriedades mecânicas, térmicas e dielétricas. Suas principais desvantagens são seu baixo módulo em tração, relativamente alta densidade e alta dureza que ocasiona desgaste do maquinário onde é introduzida nas matrizes poliméricas.

Todas as fibras de vidro são compostas principalmente por sílica ( $\text{SiO}_2$ ), porém também contêm pequenas quantidades de óxidos inorgânicos como óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ), alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), óxido de boro ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) e óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ), os quais são colocados em diferentes proporções para atingir alguma propriedade específica. As fibras de vidro são processadas por extrusão de vidro fundido a grandes velocidades lineares através de matrizes com grandes quantidades de orifícios. Posteriormente, os filamentos resultantes são recobertos com uma camada protetora, embobinados enquanto se resfriam abaixo da sua temperatura de transição vítrea e solidificam. Devido ao tipo de processamento mediante o qual as fibras são fabricadas, a sua estrutura resultante consiste em uma rede não cristalina de tetraedros de sílica ligados por átomos de oxigênio [2,23].

As propriedades físicas e químicas das fibras de vidro dependem da sua composição química: por exemplo, o vidro do tipo E (cal-alumina-borosilicato), com baixo teor de íons alcalinos, é conhecido pela sua excelente resistência elétrica. Este tipo de vidro é um dos mais utilizados em compósitos. Já o vidro do tipo S (impurezas minoritárias) possui altas propriedades mecânicas como são

elevado módulo e resistência sob tração, além de resistência a altas temperaturas devido ao maior teor de sílica. Existem outros tipos de FV como são os tipos A, C, AR e D [7].

Uma etapa muito importante quando da fabricação das fibras de vidro é a encimagem (“sizing”), que consiste na aplicação da camada protetora na superfície da fibra, de natureza distinta para cada tipo de fibra de vidro, em cada filamento individual, antes que estes sejam agrupados em um fio (“strand/roving”) que posteriormente é embobinado em um carretel. Essa camada tem a função de proteger a fibra da umidade e da abrasão, além de funcionar como promotor de adesão e proteger os filamentos durante o processamento, permitindo boa molhabilidade da fibra pela resina [23].

### **2.1.2.2 Interface/Interfase Fibra-Matriz**

De maneira clássica, a interface em um compósito se define como uma superfície perfeita, matematicamente bidimensional (2D), comum entre os dois componentes do material, ou seja, esta superfície ou plano bidimensional que separa as duas fases do compósito. Esta interface pode ser caracterizada por uma mudança abrupta na composição e nas propriedades dos componentes individuais do compósito. Pode-se considerar que a transferência de tensão da matriz para o reforço ocorre na interface, caracterizada pela resistência ao cisalhamento interfacial [26].

A interfase é uma camada tridimensional na vizinhança imediata da superfície da carga, a qual possui propriedades diferentes daquelas dos constituintes principais do compósito, ou seja, a matriz e a carga. Nestas camadas, além do gradiente de propriedades físicas pode existir um gradiente de composição química. A interfase exerce um papel determinante na capacidade do compósito de transferir tensões da matriz para o reforço, na estabilidade hidrolítica do material e no seu comportamento de fratura, portanto, é importante avaliar e

caracterizar sua espessura e propriedades, sendo as principais a sua rigidez e a tenacidade à fratura [26].

Lopes e Sousa mostraram que para o compósito de PP com FV, onde existe um compatibilizante interfacial de PP funcionalizado com anidrido maléico (PP-g-MAH), existe uma interfase com espessura mensurável [27] e propriedades únicas, com módulo elástico definido e diferente dos outros dois constituintes do material como Gao e Mäder demonstraram [28].

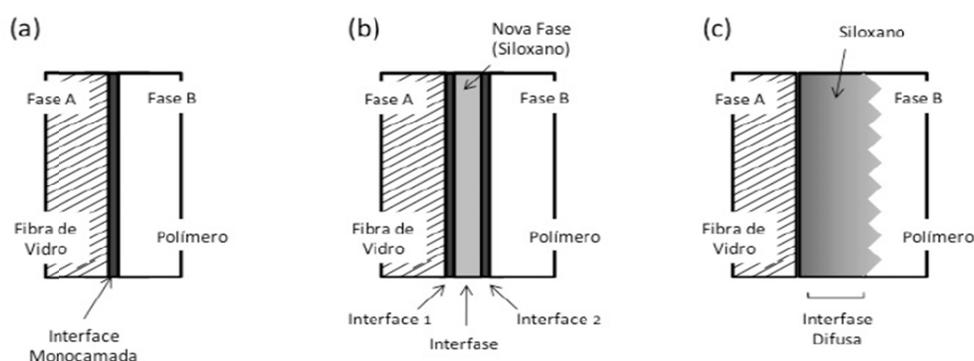


Figura 2.3. Regiões interfaciais em compósitos poliméricos com reforço fibroso [29].

A melhor maneira de assegurar a otimização das propriedades físicas e químicas do compósito é a adição do agente de acoplamento na interface/interfase do compósito. Os agentes silanos interagem com as resinas poliméricas quimicamente e/ou fisicamente e a região formada entre os dois principais constituintes pode se apresentar de diferentes maneiras:

- Uma monocamada de silano (na forma de um siloxano) acoplada de um lado à fibra de vidro e do outro lado à matriz polimérica, caracterizando assim uma interface, pois delimita as duas fases distintas como pode ser observado na Figura 2.3.a.
- A região da interface tem uma espessura suficiente e é considerada uma nova fase com propriedades distintas daquelas das outras duas fases (Figura 2.3.b)

- A região formada apresenta-se como uma camada interdifundida e graduada, tanto do lado da fibra de vidro quanto do lado do polímero como é ilustrado na Figura 2.3.c.

### **2.1.2.3 Agentes de Acoplagem e Compatibilizantes Interfaciais**

A maioria das cargas e reforços usados nos compósitos poliméricos são de natureza polar, o PP, por outro lado, é apolar. Uma fraca interação entre a superfície da carga e a matriz polimérica impede uma correta molhabilidade por parte do polímero fundido que permita ajudar na ação de ruptura dos agregados das partículas de reforço, resultando em má dispersão, reforço insuficiente e pobres propriedades mecânicas do compósito [1].

Sem a presença dos agentes de acoplagem, a transferência de tensão entre as fibras e matriz ocorre devido ao ancoramento mecânico (tensões residuais) resultante da contração diferencial da matriz e as fibras após o processamento (já que o coeficiente de expansão térmica dos polímeros é aproximadamente 10 vezes maior do que o das fibras). Em temperaturas moderadamente altas ou altos níveis de carregamento mecânico do compósito, a diferença na expansão dos constituintes libera este ancoramento térmico. Em condições críticas, é formada uma microtrinca na região interfacial ocasionando a redução das propriedades mecânicas do sistema. Além disto, umidade e outros fluidos reativos podem se difundir através de uma interface mal acoplada com efeitos deletérios nas propriedades do material compósito [23].

Os agentes de acoplagem, ou também chamados promotores de adesão, são colocados nos compósitos para atuar como uma ponte entre a matriz e a fibra com o objetivo de melhorar a resistência interfacial entre ambos os constituintes através de ligações químicas e/ou físicas, além de proteger a superfície da fibra dos ambientes corrosivos tais como umidade ou fluidos reativos [4,23].

A maioria dos pesquisadores concorda que os agentes de acoplagem são compostos organo-metálicos bifuncionais que podem ser caracterizados por possuir um grupo orgânico, teoricamente capaz de reagir com a resina durante o processamento, mais um grupo capaz de reagir com os grupos reativos específicos de cada tipo de carga ou reforço. Pequenas quantidades de agentes de acoplagem adicionadas em um compósito produzem importantes aprimoramentos nas propriedades de engenharia [4].

Os agentes de acoplagem comumente usados com fibras de vidro são compostos organofuncionais de silício, conhecidos como silanos. Sua estrutura química está representada por  $R-Si(OX)_3$ , na qual o grupo funcional  $R'$  deve ser compatível com a resina da matriz para que o processo de compatibilização seja eficaz [23].

Estes silanos, que tipicamente são comercializados na forma de tri-alcoxisilanos para a aplicação em fibras de vidro, são depositados na superfície das mesmas por meio de diluições aquosas, onde hidrolisam formando grupamentos silanois  $R'-Si(OH)_3$ . À medida que as fibras são submersas nas soluções aquosas de silanos são formadas ligações químicas ( $Si-O-Si$ ) e ligações físicas (pontes de hidrogênio) entre os grupos OH formados naturalmente na superfície das fibras de vidro e as moléculas de  $R'-Si(OH)_3$ . 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 [23,30]. O mecanismo de funcionalização com agente de acoplagem alcoxisilano está ilustrado na Figura 2.4.

O tipo de grupo funcional presente no agente de acoplagem depende na estrutura química do polímero. Diversos tipos de grupos organofuncionais do agente de acoplagem se encontram disponíveis no mercado, tais como: epóxi, metacrilato, amina, mercapto, vinil, entre outros. Para polímeros que contêm grupos funcionais na sua estrutura molecular, a escolha de um silano com um

grupo reativo compatível é simples. Por outro lado, o PP não possui grupos reativos nas suas moléculas para que os grupos do silanol possam reagir, pelo que deve-se procurar uma alternativa que permita a reação das cadeias de PP com as fibras [1].

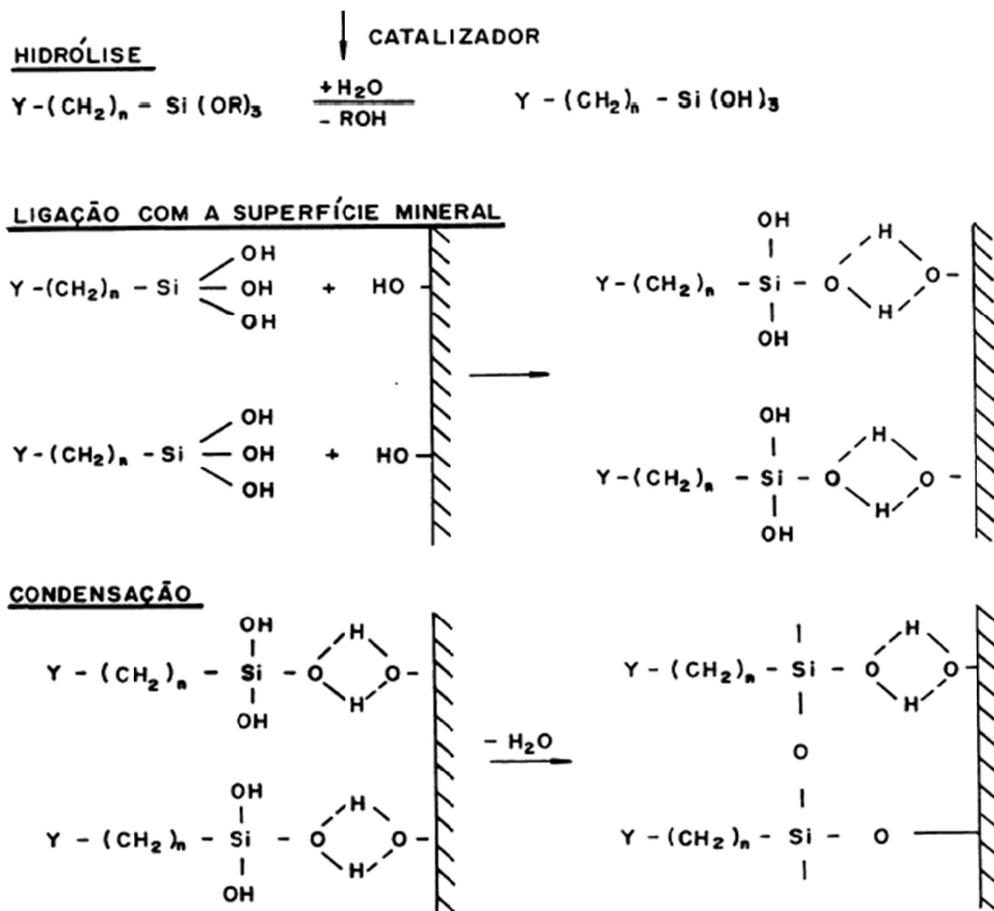


Figura 2.4. Representação esquemática das possíveis interações de silanização da fibra de vidro com o agente de acoplamento alcóxissilano [29].

A adesão interfacial entre o PP, uma matriz olefínica apolar, e as fibras de vidro com agentes de acoplamento silano apropriado (encimagem), pode ser melhorada através da incorporação de PP funcionalizado com anidrido maléico (PP-g-MAH) como compatibilizante interfacial. Esse aumento de adesão e a

natureza e estrutura da interfase formada são responsáveis pelo aprimoramento das propriedades mecânicas deste tipo de compósitos (Figura 2.5) [27].

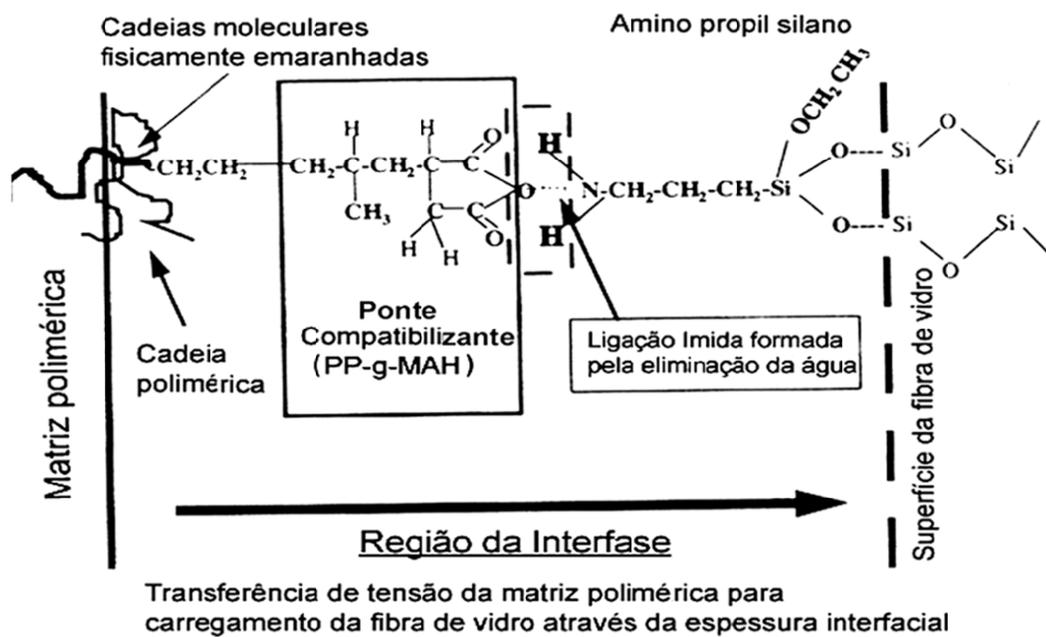


Figura 2.5. Interfase formada entre o PP funcionalizado e a fibra de vidro com agente de acoplagem com encimagem [31].

A interfase é formada através da migração do compatibilizante maleato para a interface durante o processamento e da reação de seus grupos funcionais carboxílicos (-COOH) com grupos co-reativos aminofuncionais do silano, formando ligações covalentes amidas e imidas, formando um copolímero de PP-co-siloxano na interface polímero-fibra, tal como mostrado na Figura 2.5. É conhecido que a reatividade efetiva e razão molar dos grupos funcionais co-reativos presentes na interface e o peso molecular do compatibilizante (PP-g-MAH) influenciam diretamente no grau de adesão interfacial, que por sua vez influenciam nas propriedades mecânicas de curta e longa duração destes compósitos [27].

### 2.1.3 Teoria de Reforçamento Mecânico de Compósitos Poliméricos

Quando uma solicitação mecânica é aplicada a um compósito de matriz polimérica reforçada com fibras, matriz e reforço vão compartilhar a carga aplicada, lembrando que a matriz é o componente de alta ductilidade que protege o reforço, que é o componente que possui rigidez e sustenta a maior parte da carga aplicada ao compósito, desde que exista correta transferência da tensão através da interface.

#### 2.1.3.1 Micromecânica de Reforçamento de Polímeros com Fibras de Alto Módulo

Considerando os dois modelos de arranjos geométricos em um compósito com fibras unidirecionais, conforme ilustrado na Figura 2.6, e assumindo que as seções planas do compósito permanecem planas após a deformação, que os dois componentes estão aderidos perfeitamente e que eles possuem a mesma razão de Poisson (razão entre deformação transversal e longitudinal), é possível assumir que, quando da aplicação de uma força  $P$  no compósito (na direção de orientação das fibras) conforme ilustrado pela Figura 2.6.a, cada componente sofrerá o mesmo deslocamento longitudinal  $\Delta l$ . Assim, a deformação em cada componente (fibra, matriz e compósito respectivamente) será igual [3].

Esta situação é chamada de estado de isodeformação ou Critério de Voigt. Se a fibra e a matriz forem elásticas, pode-se relacionar a tensão nos dois componentes com a deformação, através do módulo de Young:

$$\sigma_f = E_f \cdot \varepsilon_{cl} \quad \text{e} \quad \sigma_m = E_m \cdot \varepsilon_{cl} \quad (2.1)$$

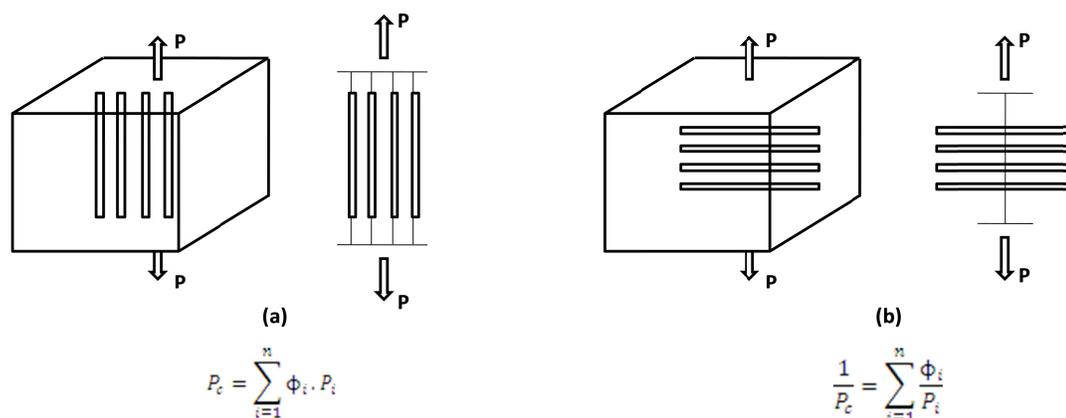


Figura 2.6. Modelos: a) isodeformação (Modelo de Voigt) e b) isotensão (Modelo de Reuss) [3].

O tratamento matemático das Equações em 2.1 permite obter a expressão que fornece o valor limite superior do módulo de elasticidade do compósito na direção paralela à direção das fibras, onde os índices  $m$  e  $f$  referem-se, respectivamente, à matriz e à fibra,  $\phi_f$  é a fração volumétrica de fibras no compósito e  $E_{cl}$  refere-se ao módulo do compósito na direção longitudinal (direção de orientação das fibras):

$$E_{cl} = E_f \cdot \phi_f + E_m \cdot (1 - \phi_f) \quad (2.2)$$

Conforme citado anteriormente, a Equação 2.2 é conhecida como “Regra de Misturas”, e fornece uma aproximação ao valor do módulo elástico longitudinal do compósito. Esta equação mostra que o módulo do compósito é proporcional à fração volumétrica dos componentes individuais. Pode também ser utilizada para prever outras propriedades do compósito tais como densidade, condutividade térmica e elétrica na direção de orientação das fibras [3,32]. A Equação 2.2 é válida para compósitos com fibras longas (ou contínuas) alinhadas numa única direção, ensaiados na direção de orientação das fibras, e considerando condições ideais de perfeita adesão entre os componentes que formam o compósito, as seções planas do compósito permanecem planas após a deformação, não existem

vazios no compósito, a fibra e matriz têm comportamento elástico linear até a ruptura e que cada componente possui a mesma razão de Poisson [3,32].

Para as propriedades na direção transversal, pode-se representar um compósito unidirecional como o da Figura 2.6.b. Aplicando ao compósito uma força na direção transversal à direção de orientação das fibras tem-se a condição em que as tensões são iguais, tanto nas fibras como na matriz, representando o chamado estado de isotensão ou Critério de Reuss [3], descrito pela Equação 2.3:

$$E_{ct} = \frac{E_f \cdot E_m}{E_m \cdot \phi_f + E_f \cdot (1 - \phi_f)} \quad (2.3)$$

A Figura 2.7 mostra a relação entre o módulo do compósito e a fração volumétrica de fibras para os dois modelos, sendo o modelo de Voigt (isodeformação) representado pela curva  $E_{cl}$  e o modelo de Reuss (isotensão) representado pela curva  $E_{ct}$ . Esses valores são, respectivamente, os valores máximo e mínimo de rigidez do compósito a uma dada concentração de fibras [3,33]. Deve-se lembrar que estas relações são obtidas a partir de aproximações simplificadas, desconsiderando, por exemplo, a existência de vazios no compósito.

Para compósitos reais nas situações referidas anteriormente, os valores dos módulos se situam entre esses limites, amplos demais, de modo que surgiram outros modelos, que predizem com maior precisão o módulo elástico de compósitos poliméricos, dentro das quais, um conjunto de equações das mais conhecidas e utilizadas é o que corresponde às equações de Halpin-Tsai, representada pela Equação 2.4:

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + \xi \eta \phi_f}{1 - \eta \phi_f} \quad (2.4)$$

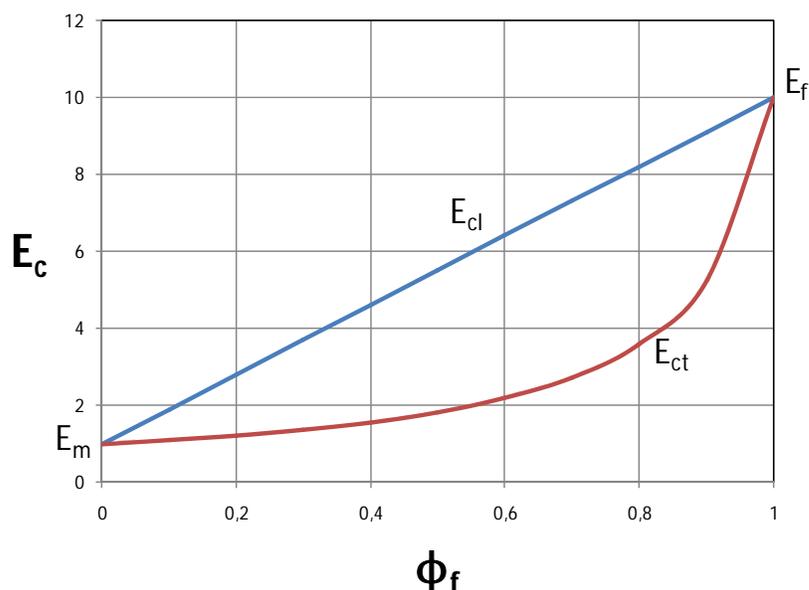


Figura 2.7. Dependência do módulo elástico longitudinal ( $E_{cl}$ ) e transversal ( $E_{ct}$ ) do compósito em relação à fração volumétrica de fibras ( $\phi_f$ ) [3].

O parâmetro de ajuste “ $\xi$ ” leva em consideração a geometria da fase de reforço e a razão de Poisson da matriz. Para o módulo em tração longitudinal,  $\xi$  é duas vezes a razão de aspecto do reforço. “ $\xi$ ” influencia o valor do módulo principalmente para altos valores da razão de aspecto. Para o módulo longitudinal ( $E_l$ ),  $\xi=2(l/d)$ , onde  $l/d$  é a razão de aspecto do reforço.

O parâmetro  $\eta$  (Equação 2.5) traz a relação entre os módulos elásticos da carga e da matriz ( $E_f/E_m$ ) no cálculo do módulo do compósito; em relação ao parâmetro. O parâmetro  $\eta$  está definido como:

$$\eta = \frac{\frac{E_f}{E_m} - 1}{\frac{E_f}{E_m} + \xi} \quad (2.5)$$

É observado que quanto maior o valor do módulo do reforço, maior será  $\eta$  e o módulo do compósito [24].

### 2.1.3.1.1 Transferência de tensão em compósitos reforçados com fibras curtas

Um esquema de uma fibra de alto módulo, embebida em uma matriz de baixo módulo pode ser observado na Figura 2.8.

Assume-se que fibra e a matriz estão perfeitamente ligadas e que têm a mesma razão de Poisson. A Figura 2.8.a mostra o compósito não tensionado (ausente de aplicação de forças externas) enquanto que a Figura 2.8.b representa o carregamento uniaxial do compósito. Neste último caso, a fibra e a matriz sofrerão deslocamentos axiais localmente diferentes devido à diferença de módulo elástico existente entre os dois componentes. Diferenças de deslocamentos axiais das fibras e da matriz significam que deformações cisalhantes são produzidas na matriz em planos paralelos ao eixo da fibra e em uma direção paralela a este eixo. Assim, as linhas inicialmente paralelas apresentam-se distorcidas. A transferência de tensão ocorre através dessa deformação cisalhante na matriz [3].

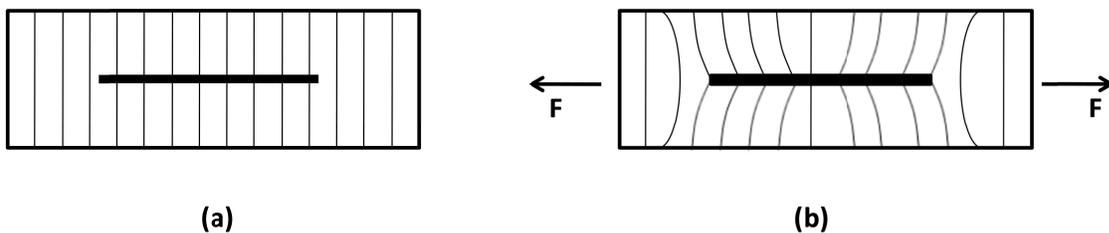


Figura 2.8. Esquema de uma fibra de alto módulo embebida numa matriz de baixo módulo [3].

### 2.1.3.1.2 Resistência de compósitos reforçados com fibras curtas

Em compósitos, a carga não é aplicada diretamente na fibra, mas sim aplicada na matriz e transmitida às fibras através dos finais destas, mas

principalmente através da superfície cilíndrica das fibras. Quando o comprimento da fibra é muito maior que o comprimento acima do qual a transferência de tensão ocorre, os efeitos das extremidades podem ser negligenciados e a fibra pode ser considerada contínua. No caso dos compósitos com fibras curtas, os efeitos das extremidades finais não podem ser negligenciados e as propriedades do compósito são funções do comprimento da fibra. Assim, a distribuição de tensões ao longo do comprimento da fibra pode ser entendida considerando-se o equilíbrio de forças em um elemento de fibra com comprimento infinitesimal  $dz$  (Figura 2.9):

$$(\pi r_f^2) \cdot \sigma_f + (2\pi r_f dz) \cdot \tau = (\pi r_f^2) \cdot (\sigma_f + d\sigma_f) \quad (2.6)$$

Ou,

$$\frac{d\sigma_f}{dz} = \frac{2\tau}{r_f} \quad (2.7)$$

Onde  $\sigma_f$  é a tensão na fibra na direção axial;  $\tau$  é a tensão de cisalhamento na interface cilíndrica fibra-matriz e  $r_f$  é o raio da fibra. A Equação 2.7 indica que para fibras de raios uniformes, a taxa de crescimento da tensão na fibra é proporcional à tensão de cisalhamento na interface e pode ser integrada para a obtenção da tensão na fibra na seção transversal a uma distância  $x$  da extremidade da fibra.

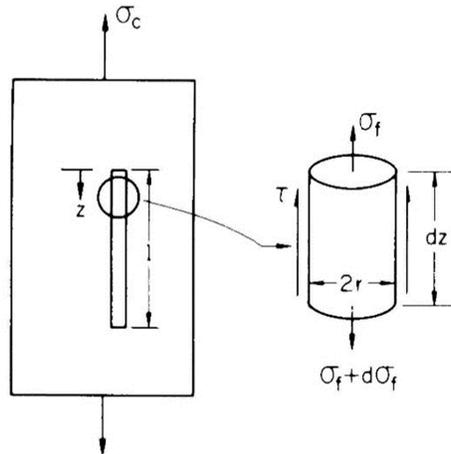


Figura 2.9. Equilíbrio de forças em um comprimento infinitesimal de uma fibra descontínua alinhada paralelamente à carga aplicada [3].

Um método de aproximação freqüentemente usado para determinar a tensão na fibra assume que a matriz ao redor das fibras é um material rígido perfeitamente plástico (com a tensão de cisalhamento não variando com a deformação em cisalhamento). Para este caso, a tensão de cisalhamento interfacial é constante ao longo do comprimento da fibra e é igual à tensão de escoamento da matriz em cisalhamento  $\tau_y$ . Tem-se então:

$$\sigma_f = \frac{2\tau_y \cdot x}{r_f} \quad (2.8)$$

Para fibras curtas, a tensão máxima na fibra ocorre na metade do comprimento da fibra ( $x = l/2$ ). Portanto:

$$\sigma_{f \max} = \frac{\tau_y \cdot l_f}{r_f} \quad (2.9)$$

Onde  $l_f$  é o comprimento da fibra. Porém, se a tensão na fibra tiver um valor limitante, a Equação 2.9 não pode prevê-la. O valor limitante da tensão na fibra é a tensão que poderia ser sustentada por uma fibra contínua ou com comprimento infinito, para uma dada tensão aplicada ao compósito. Assumindo isodeformação

( $\varepsilon_c = \varepsilon_f = \varepsilon_m$ ), para fibras contínuas carregadas ao longo de seus eixos, pode-se mostrar que a tensão máxima na fibra é dada por:

$$\frac{\sigma_{f \max}}{E_f} = \frac{\sigma_c}{E_c} \quad (2.10)$$

Onde  $\sigma_c$  é a tensão aplicada no compósito, sendo que o módulo do compósito com fibras curtas ( $E_c$ ) pode ser calculado pela expressão de Halpin-Tsai (Equação 2.4). O comprimento mínimo da fibra, no qual a máxima tensão na fibra ( $\sigma_{f \max}$ ) pode ser atingida, pode ser definido como um comprimento de transferência de tensão ( $l_t$ ). Acima deste comprimento a carga é transferida da matriz para a fibra de forma eficiente. Este comprimento pode ser obtido pelo tratamento matemático da Equação 2.7:

$$\frac{l_t}{d_f} = \frac{\sigma_{f \max}}{2\tau_{int}} = \frac{\left(\frac{E_f}{E_c}\right) \cdot \sigma_c}{2\tau_{int}} \quad (2.11)$$

Onde  $d_f$  é o diâmetro da fibra,  $\sigma_{f \max}$  é dado pela Equação 2.10 e  $\tau_{int}$  é a resistência ao cisalhamento interfacial fibra-matriz ou a tensão de escoamento da matriz. Como  $\sigma_{f \max}$  é uma função da tensão aplicada, o comprimento de transferência de tensão é também função da tensão aplicada ao compósito [34].

Em compósitos com matrizes dúcteis, pode-se definir um comprimento de fibra crítico ( $l_{crit}$ ), independente da tensão aplicada, como o comprimento mínimo de fibra no qual a resistência da fibra ( $\sigma_f$ ) pode ser atingida [34]. Assim,  $\sigma_{f \max} = \sigma_f$ :

$$\left(\frac{l_f}{d_f}\right)_{crit} = \frac{\sigma_f}{2\tau_{int}} \quad (2.12)$$

A Equação 2.12, conhecida como equação de Kelly-Tyson, mostra que quanto maior for o valor da resistência ao cisalhamento interfacial fibra-matriz ou a

tensão de escoamento da matriz ( $\tau_{int}$ ) (a que seja atingida primeiramente), obtido pelo aprimoramento da adesão interfacial, menor será o valor da razão de aspecto crítica  $(l_f/d_f)_{crit}$  da fibra (menores comprimentos médios de fibra necessários para um reforçamento eficiente do compósito).

Assim mesmo, mostra que o comprimento de transferência de tensão ( $l_t$ ) para um dado diâmetro de fibra, deve ser igual ou maior que  $l_{crit}$  para que a fibra seja carregada até sua tensão máxima ( $\sigma_f$ ) na falha do compósito [34]. Se  $l_t < l_{crit}$ , a matriz se deformará plasticamente ao redor da fibra e a carregará na sua porção central até um valor de tensão inferior ao seu máximo, ou seja:

$$\sigma_f = 2\tau \cdot \frac{l_f}{d_f} < \sigma_{fmax} \quad (2.13)$$

Pode-se notar que o comprimento crítico de fibra é o valor máximo do comprimento de transferência de tensão ( $l_t$ ).

Assim, pelas Equações 2.12 e 2.13, é possível fazer as seguintes observações [23,34]:

- (a) Para  $l_t < l_{crit}$ , a tensão máxima na fibra pode não atingir a resistência à tração da fibra (Figura 2.10.a). Neste caso, a ligação interfacial fibra/matriz ou a matriz pode falhar antes da fibra atingir sua resistência potencial, assim existe baixa eficiência de transferência de tensão;
- (b) Para  $l_t \geq l_{crit}$ , a tensão máxima na fibra pode atingir a resistência à tração da fibra (Figura 2.10.c). Porém, abaixo de uma distância  $l_{crit}/2$  de cada extremidade, a fibra permanece não efetiva;
- (c) Para que ocorra um reforçamento efetivo, isto é, para que a fibra seja usada em sua resistência potencial, deve-se selecionar  $l_t \gg l_{crit}$ ;
- (d) Para um dado diâmetro e uma dada resistência da fibra,  $l_{crit}$  pode ser controlado aumentando ou diminuindo  $\tau_{int}$ . Um agente de acoplagem compatível com a matriz pode aumentar  $\tau_{int}$ , diminuindo o valor de  $l_{crit}$ . Se  $l_{crit}$

pode ser reduzido, o reforçamento efetivo pode ser atingido sem alterar o comprimento original da fibra.

A distribuição de tensões (tensão na fibra e tensão de cisalhamento interfacial) em fibras com diferentes comprimentos está mostrada na Figura 2.10 para uma dada tensão no compósito.

A Figura 2.10.c 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.

Examinando a Figura 2.10 nota-se que a tensão de cisalhamento é máxima nas extremidades da fibra, assim a falha interfacial é mais provável de ocorrer nestas extremidades.

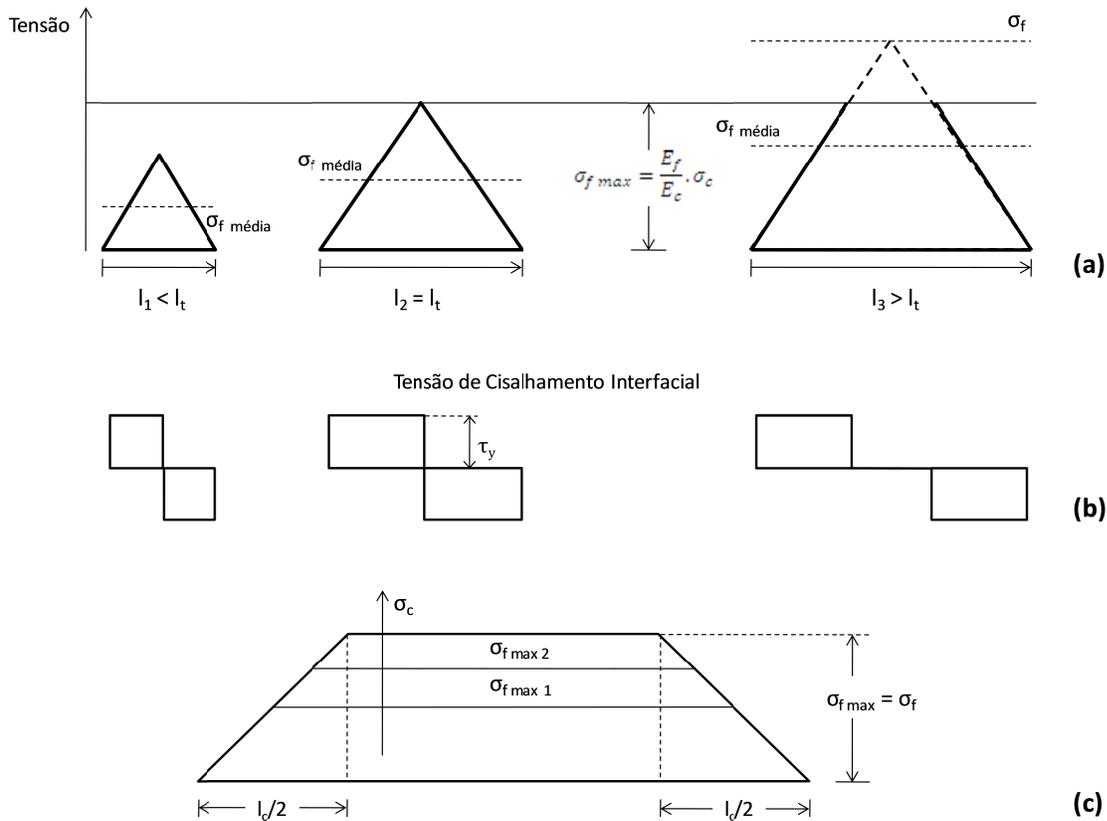


Figura 2.10. (a) e (b) Variação de tensão e tensão de cisalhamento interfacial em fibras com diferentes comprimentos (compósito submetido à mesma tensão) e (c) Influência da mudança na tensão no compósito em uma fibra mais longa que o comprimento crítico [34].

Nesta figura, nota-se que mesmo para  $(l/d_f) > (l/d_f)_{crit}$ , a tensão média na fibra ( $\sigma_f$  média) será menor que a tensão máxima para a qual a fibra é carregada em sua região central ( $\sigma_f$ ):

$$\sigma_{f \text{ média}} = \frac{1}{l_f} \cdot [\sigma_f \cdot l_f - l_{crit} \cdot (\sigma_f - \beta \cdot \sigma_f)] \quad (2.14)$$

Ou,

$$\sigma_{f \text{ média}} = \sigma_f \cdot \left(1 - \frac{1-\beta}{l_f/l_{crit}}\right) \quad (2.15)$$

Onde  $\beta \cdot \sigma_f$  é a  $\sigma_f$  média sobre uma porção  $l_{crit}/2$  do comprimento da fibra em ambas as extremidades e  $\beta$  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.

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

$$\sigma_c = \sigma_{f \text{ média}} \cdot \phi_f + \sigma'_m \cdot \phi_m \quad (2.16)$$

$$\sigma_c = \sigma_f \cdot \phi_f \cdot \left(1 - \frac{1-\beta}{l_f/l_{crit}}\right) + \sigma'_m \cdot (1 - \phi_f) \quad (2.17)$$

Se  $\beta$  (fator de transferência de tensão) for 0,5:

$$\sigma_c = \sigma_f \cdot \phi_f \cdot \left(1 - \frac{l_{crit}}{2l_f}\right) + \sigma'_m \cdot (1 - \phi_f) \quad (2.18)$$

Onde  $\sigma'_m$  é a tensão máxima da matriz na tensão considerada [3].

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 2.19 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 bidimensional tem-se, por exemplo,  $K = 0,33$ ; para uma orientação aleatória tridimensional, o valor é de 0,18 [3].

$$\sigma_{cl} = K \cdot \sigma_f \cdot \left(1 - \frac{l_{crit}}{l_f}\right) \cdot \phi_f + \sigma'_m \cdot (1 - \phi_f) \quad (2.19)$$

As Equações 2.18 e 2.19 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 2.20 e 2.21:

$$\phi_{f \min} = \frac{\sigma_m - \sigma'_m}{\sigma_f \cdot \left(1 - \frac{l_{crit}}{2l_f}\right) + \sigma_m - \sigma'_m} \quad (2.20)$$

$$\phi_{f \min} = \frac{\sigma_m - \sigma'_m}{\sigma_f \cdot \left(1 - \frac{l_{crit}}{2l_f}\right) - \sigma'_m} \quad (2.21)$$

Nessas equações,  $\sigma_f$  e  $\sigma_m$  representam respectivamente as resistências à tração da fibra e da matriz e  $\sigma'_m$  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 ( $l_{crit}/l_f$ ) 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 2.22 e na segunda situação, pela Equação 2.23:

$$\sigma_{cl} = \left( \frac{\tau_{int} \cdot l_f}{d_f} \right) \cdot \phi_f + \sigma''_m \cdot (1 - \phi_f) \quad (2.22)$$

$$\sigma_{cl} = \left( \frac{\tau_y \cdot l_f}{d_f} \right) \cdot \phi_f + \sigma_m \cdot (1 - \phi_f) \quad (2.23)$$

Onde  $\tau_{int}$  é a resistência ou tensão de cisalhamento na interface fibra-matriz,  $\sigma''_m$  é a tensão na matriz no desacoplamento da fibra,  $\tau_y$  é a tensão de escoamento sob cisalhamento da matriz e  $\sigma_m$  é a resistência à tração da matriz.

Em um termoplástico reforçado com fibras curtas, moldado por injeção, existe uma distribuição de tamanhos de fibra, além das diferentes orientações já mencionadas. Considerando esses fatores, Bowyer e Bader desenvolveram a Equação 2.24 [7] para o cálculo teórico da resistência de um compósito reforçado com fibras curtas:

$$\sigma_{cl} = K \left[ \frac{\sum_i \tau_i l_i \phi_i}{d} + \sum_i \sigma_f \phi_j \left( 1 - \frac{l_{crit}}{2l_j} \right) \right] + (1 - \phi) \sigma_m \quad (2.24)$$

onde os índices  $i$  e  $j$  representam os comprimentos de fibra subcrítico e supercrítico respectivamente.

Conforme descrito na Equação 2.18 sobre a teoria de reforçamento simplificada de compósitos poliméricos, resume-se na Figura 2.11, de forma clara, a influência dos principais parâmetros materiais que influenciam em maior ou menor grau na eficiência de reforçamento de termoplásticos com fibras curtas. É possível verificar no gráfico que a resistência do compósito desloca-se ao longo da curva sigmoidal, através do ponto de referência na curva em “S” para valores maiores ou menores em função do comprimento das fibras. Um aumento na concentração e grau de orientação das fibras desloca a curva verticalmente para cima, enquanto que a curva é deslocada horizontalmente à esquerda com o aumento da adesão interfacial fibra-polímero, conforme as Equações 2.12 e 2.18. Quando a adesão interfacial é incrementada pelo uso de agentes de acoplagem

interfacial no tratamento superficial das fibras, tem-se melhor desempenho do compósito para menores comprimentos de fibra, conforme a Equação de Kelly-Tyson (Equação 2.12). Portanto, é importante ressaltar a influência marcante do processo de compatibilização interfacial fibra-polímero através do uso de agentes de acoplagem interfacial para aumentar a eficiência de reforçamento de termoplásticos reforçados.

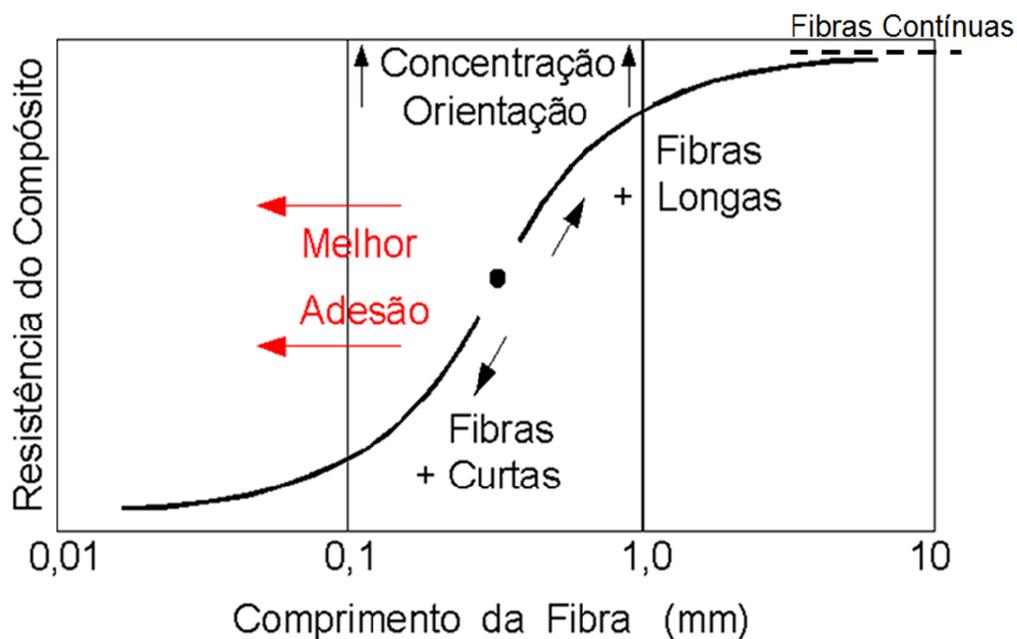


Figura 2.11. Principais fatores que afetam a resistência mecânica de termoplásticos reforçados com fibras de vidro curtas [33].

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

#### 2.1.4 Nanocompósitos Poliméricos

Estes são compósitos de matriz polimérica reforçados por cargas inorgânicas, as quais possuem pelo menos uma dimensão em escala nanométrica

(menor que 100 nm). A adição de uma carga nanométrica a uma matriz polimérica leva, geralmente, a uma melhoria acentuada nas propriedades térmicas, mecânicas e de permeação, sem perda nas propriedades óticas, quando comparadas aos polímeros puros ou compósitos convencionais [35,36,37].

Os nanocompósitos de PA (matriz polar) carregada com baixo teor de carga (até 5% em massa) oferecem resultados de aprimoramento de propriedades mecânicas similares ou em alguns casos superiores aos fornecidos pelo reforço da matriz do PA com reforços fibrosos ou particulados micrométricos em teores entre 15 e 50 % em peso, porém, em matrizes de PP, esta eficiência não é verificada [10].

#### **2.1.4.1 Nanocargas – Nanoargila do tipo Montmorilonita**

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 à grande quantidade e facilidade de obtenção. Os silicatos em camadas comumente usados em nanocompósitos pertencem à família estrutural dos filosilicatos 2:1, cujo arranjo atômico está representado na Figura 2.12. A nanoargila do tipo montmorilonita (MMT) é o filosilicato mais utilizado, sendo que sua estrutura cristalina é monocíclica, formada de duas camadas bidimensionais onde a camada octaédrica central de alumina ou magnésia está unida a duas camadas tetraédricas externas de sílica na extremidade, de forma que os íons de oxigênio da camada octaédrica pertencem também à camada tetraédrica. A espessura da camada é de cerca de 1 nm e as dimensões laterais são de aproximadamente 200 nm. Essas camadas se organizam na forma de pilhas, chamados de tactóides, com espaçamentos regulares (galeria). A altura da galeria de uma argila natural é determinada pelo tipo de cátions posicionados na galeria e pelo grau de hidratação. A Figura 2.12 mostra uma representação da estrutura de uma camada individual dessas argilas,

formadas por várias camadas empilhadas de espessura nanométrica, separadas por forças de van der Waals.

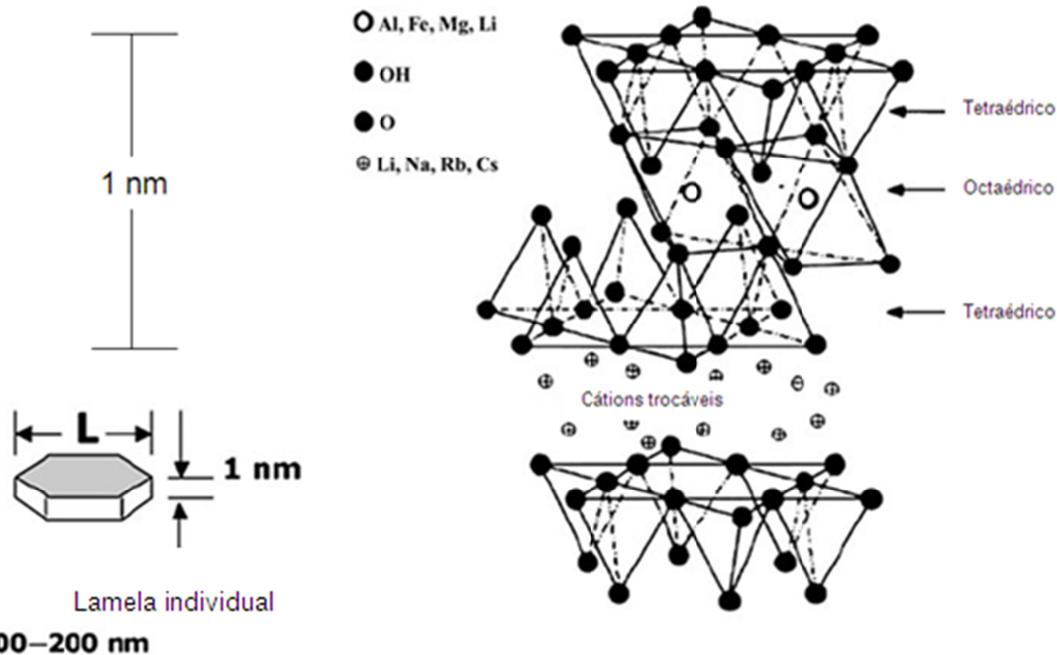


Figura 2.12. Representação da estrutura de argilas lamelares [38].

#### 2.1.4.2 Tratamento Orgânico das Nanocargas

O reforço obtido através da incorporação de uma carga do tipo nanoargila (NA) em uma matriz polimérica é muito dependente das interações existentes entre essas duas fases. Naturalmente, os argilominerais possuem caráter hidrofílico (polar) e podem ser dispersos em soluções aquosas formando géis tixotrópicos [39]. Para tornar esses argilominerais compatíveis com polímeros hidrofóbicos, como as poliolefinas, comumente é necessário um processo de tratamento superficial prévio desses materiais inorgânicos para melhorar sua dispersão e adesão com a matriz polimérica. Geralmente, a superfície de aluminossilicatos lamelares (como a MMT) é modificada com compostos orgânicos, assim com a substituição dos cátions hidratados por cátions orgânicos, como íons de alquil-amônio ( $R_4N^+$ ) volumosos, consegue-se aumentar a distância entre as camadas que conformam a estrutura das nanocargas de MMT [35,36,37].

O método mais utilizado para introduzir os íons alquil-amônio do intercalante entre as camadas de MMT é a reação de troca de íons. Ela consiste na formação, em solução, do íon desejado, dissolvendo a amina junto com um ácido forte ou um sal que tenha uma longa cadeia alquila com átomos ligados a contra-íons, como o cloreto e o brometo, em água quente (aproximadamente 80°C). Estas soluções devem ser misturadas com a MMT previamente dispersa em água quente. Um misturador deve ser usado para precipitar as partículas, que devem ser coletadas, lavadas e então secas [40]. Durante a secagem do sistema as partículas se empilharão novamente, porém com o seu espaçamento basal (galerias) das lamelas dilatado pela presença do intercalante iônico. Isto facilita a penetração de moléculas do polímero nas galerias dos tactóides, no posterior processo de intercalação e esfoliação da nanoargila na matriz polimérica. Uma representação das etapas no processo do tratamento orgânico das partículas de MMT pode ser observada na Figura 2.13.

#### **2.1.4.3 Estrutura dos Nanocompósitos Poliméricos**

De maneira geral, para se obter nanocompósitos com propriedades otimizadas, deve-se dispersar e distribuir de maneira satisfatória a nanocarga pela matriz polimérica. Os nanocompósitos poliméricos com argilas lamelares podem ser classificados morfológicamente em (a) microcompósito de fases separadas, (b) nanocompósito intercalado e (c) nanocompósito esfoliado (delaminado) como se mostra na Figura 2.14. A estrutura mais desejável para se obter otimização do efeito de reforço mecânico e de propriedades de barreira no nanocompósito é a estrutura esfoliada, seguida da intercalada. O desafio no processamento deste tipo de compósitos é dispersar as partículas micrométricas em plaquetas separadas usando as técnicas e condições de processamento adequadas como se mostra na Figura 2.15 [41].

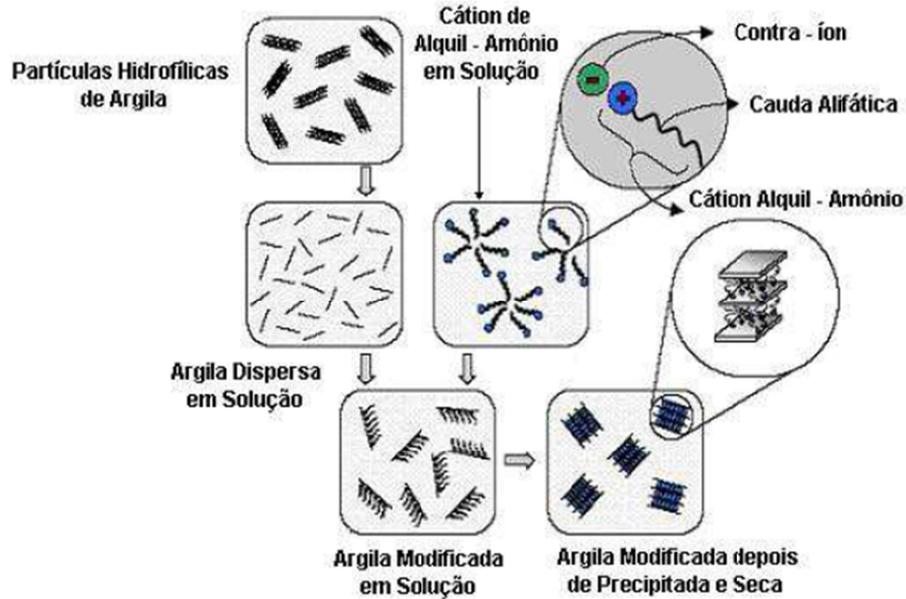


Figura 2.13. Representação esquemática do tratamento superficial de MMT [40].

Quando o polímero não consegue alcançar os espaços interlamelares das camadas de silicato, um microcompósito de fases separadas é obtido com a estrutura dos tactóides da nanoargila inalterada (Figura 2.14), e cujas propriedades se situam na mesma faixa daquelas observadas nos compósitos tradicionais. Uma estrutura intercalada, na qual uma única (em ocasiões mais de uma) cadeia polimérica estendida é intercalada entre as lamelas do silicato, resulta em uma morfologia multicamada bem ordenada, com lamelas de argila intercaladas com polímero (Figura 2.14.b). Quando as lamelas do silicato são completamente e uniformemente dispersas em uma matriz polimérica contínua, obtêm-se uma estrutura esfoliada ou delaminada (Figura 2.14.c) [35]. Neste caso, a grande área de interação interfacial polímero-carga assegura a máxima eficiência de reforço mecânico e de outras propriedades aos nanocompósitos assim obtidos.

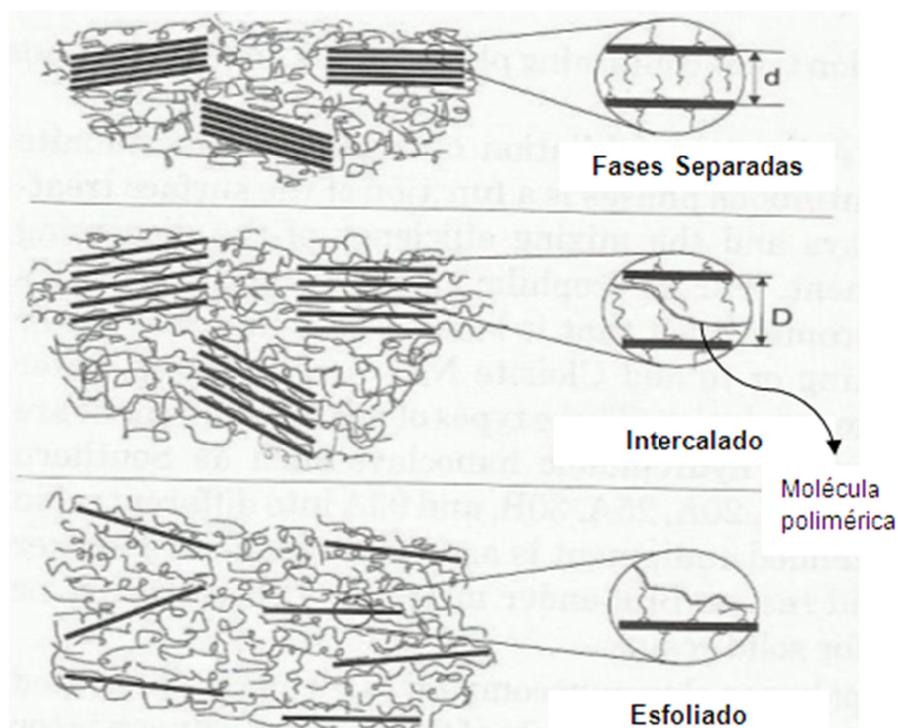


Figura 2.14. Possíveis estruturas formadas na obtenção de nanocompósitos polímero/argila lamelar. (a) fases separadas; (b) intercalado; (c) esfoliado ou delaminado [41].  $d < D$ .

Para determinar o grau de dispersão de uma nanocarga em uma matriz polimérica são utilizados dois tipos de análises principais. Uma medida direta usando a caracterização estrutural do compósito e a medição das propriedades finais do compósito como método de medição indireto. A análise estrutural é realizada mediante diversas técnicas de microscopia e espectrometria, enquanto a caracterização de propriedades finais depende da aplicação individual de cada produto.

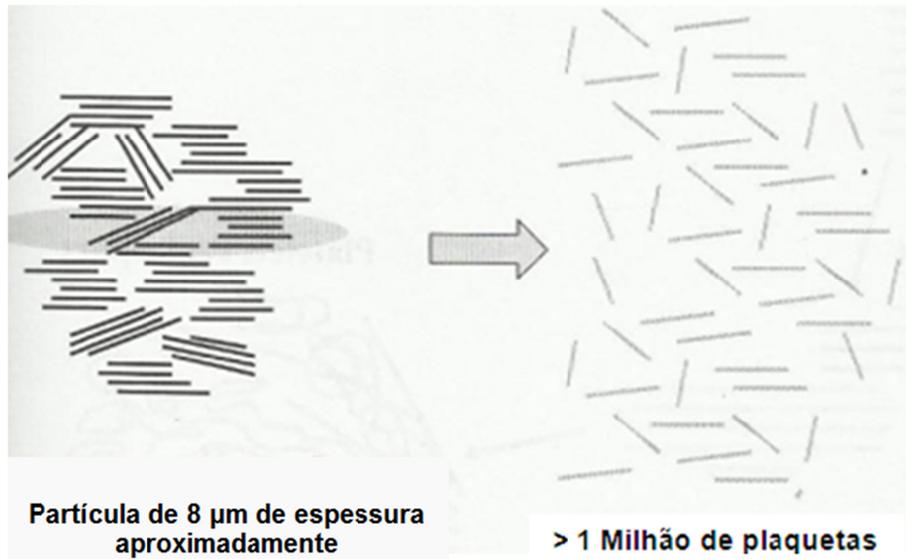


Figura 2.15. Desafio de processamento de nanocompósitos polímero/argila lamelar [41].

A difração de raios-X de alto ângulo (WAXD) é talvez a técnica mais comum para caracterizar o grau de dispersão da O-MMT. Esta técnica permite medir o espaçamento entre as camadas cristalinas ( $d$ ) da nanoargila usando a lei de Bragg. A intensidade da radiação é medida como uma função do ângulo de difração ( $2\theta$ ) e da orientação da amostra. O padrão de difração é usado para identificar as fases cristalinas da amostra. Mudanças no parâmetro  $d$  são usadas para determinar o tipo de nanocompósito formado, por exemplo:

- Nanocarga microestruturada (sem mudança no  $d$ )
- Degradada/colapsada (decréscimo de  $d$  pela perda do intercalante)
- Intercalado (incremento de  $d$ )
- Esfoliado (o parâmetro  $d$  fica fora da faixa corresponde à técnica ou gera uma banda de difração muito ampla e desordenada).

Para complementar a informação obtida mediante a técnica de WAXD, é comum o uso da microscopia eletrônica de transmissão (TEM), a qual permite a observação direta da dispersão da nanoargila na matriz polimérica. A dispersão da

argila e a estrutura observada determinam a natureza do nanocompósito da seguinte maneira:

- Nanoargila não esfoliada: grandes tactóides e aglomerados de partículas de argila podem ser observados.
- Intercalado: camadas de argila em empilhamentos ordenados podem ser observadas.
- Esfoliado: camadas individuais da argila podem ser observadas.

Algumas técnicas complementares para o estudo da estrutura e propriedades de nanocompósitos poliméricos são:

- Microscopia eletrônica de varredura (SEM) para detecção de aglomerados na microestrutura dos compósitos.
- Dispersão de raios X de baixo ângulo (SAXS) para determinação do grau de esfoliação.
- Análise termogravimétrica (TGA) para determinação da temperatura de degradação térmica dos tratamentos orgânicos da nanocarga.
- Calorimetria exploratória diferencial (DSC) para determinação das transições térmicas do compósito e da ação nucleante da mesma quando incorporada na matriz polimérica.
- Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) para determinação das transições térmicas do compósito e a interação interfacial das fases presentes no compósito.
- Ensaio mecânicos (tração, flexão, impacto)
- Flamabilidade [41].
- Reologia de placas paralelas/cone-placa para determinação do efeito de percolação da nanoargila na matriz polimérica.

#### 2.1.4.4 Métodos de Obtenção de Nanocompósitos Poliméricos

Para matrizes termoplásticas, nanocompósitos poliméricos podem ser preparados por três métodos principais:

- ✓ Polimerização *in situ*: onde a nanocarga é inchada dentro do monômero líquido ou em uma solução de monômeros e a polimerização das cadeias poliméricas ocorre entre as nanopartículas.
- ✓ Intercalação por solução: a nanocarga é esfoliada em camadas individuais usando um solvente no qual o polímero está em solução. É conhecido que ditas camadas, devido às fracas forças de Van de Waals que as mantêm empilhadas, podem ser facilmente dispersadas em um solvente adequado. Posteriormente o polímero é adsorvido nas camadas delaminadas e quando o solvente é evaporado ou a solução é precipitada, as camadas se reorganizam, comprimindo o polímero para formar a estrutura multicamada ordenada.
- ✓ Intercalação e esfoliação no estado fundido: neste método a nanocarga é misturada diretamente com a matriz polimérica no estado fundido [41].

O método de mistura no estado fundido apresenta grandes vantagens com relação às demais técnicas, devido ao baixo custo, alta produtividade, ausência de solvente e compatibilidade com as técnicas de processamento de polímeros fundidos. Além do anterior, este método de composição/compostagem no estado fundido através da extrusão oferece a vantagem do alto rendimento das extrusoras, além de oferecer a versatilidade de misturar com outros aditivos, tais como modificadores de impacto, outros reforços e cargas de enchimento, etc. Na extrusora, a alta viscosidade dos polímeros gera altas tensões de cisalhamento locais nos empilhamentos de plaquetas, causando delaminação progressiva e esfoliação das plaquetas individuais. Além disso, o intercalante iônico presente na argila ajuda na função de dispersão, diminuindo a força de adesão entre as

plaquetas e promove a compatibilidade com os grupos polares presentes nas matrizes poliméricas compatibilizadas [9].

Durante a mistura, o nível de tensões cisalhantes que o polímero exerce na nanocarga vai depender do seu peso molecular, assim quanto maior o peso molecular do polímero, maior será o nível de tensão transmitido para as partículas de aglomerados da nanocarga e, conseqüentemente, altos níveis de tensão de cisalhamento auxiliam na quebra dos aglomerados. Na Figura 2.16 são apresentadas as etapas envolvidas na obtenção de um nanocompósito polimérico com argila lamelar.

Em um processo ideal, inicialmente ocorre quebra das partículas micrométricas (aglomerados), formando pilhas (tactóides) que se dispersam pela matriz, como representado na Figura 2.16.a. Posteriormente, a transferência de tensões do polímero para esses tactóides levam a um maior cisalhamento gerando tactóides ainda menores (Figura 2.16.b). No estágio final do processo, as lamelas individuais são separadas por uma combinação de cisalhamento e difusão das cadeias poliméricas nas galerias; esta última etapa depende criticamente do tempo e da afinidade química entre o polímero e argila, sendo que o processo é facilitado quando da presença de polímero com baixo peso molecular que consegue difundir mais facilmente entre as lamelas da nanoargila (Figura 2.16.c) [42].

A viscosidade da matriz polimérica é um fator determinante na obtenção de uma dispersão eficaz da argila. Durante a mistura o polímero transfere as forças geradas pelas tensões de cisalhamento, que por sua vez que os aglomerados da nanocarga. Um dos métodos de processamento que permite a consecução de condições adequadas para atingir bons níveis de dispersão e distribuição de nanocarga em matrizes polimérica usando o método de intercalação no estado fundido é a extrusão de rosca dupla modulada, que permite o uso de elementos específicos para mistura dispersiva e mistura distributiva [43].

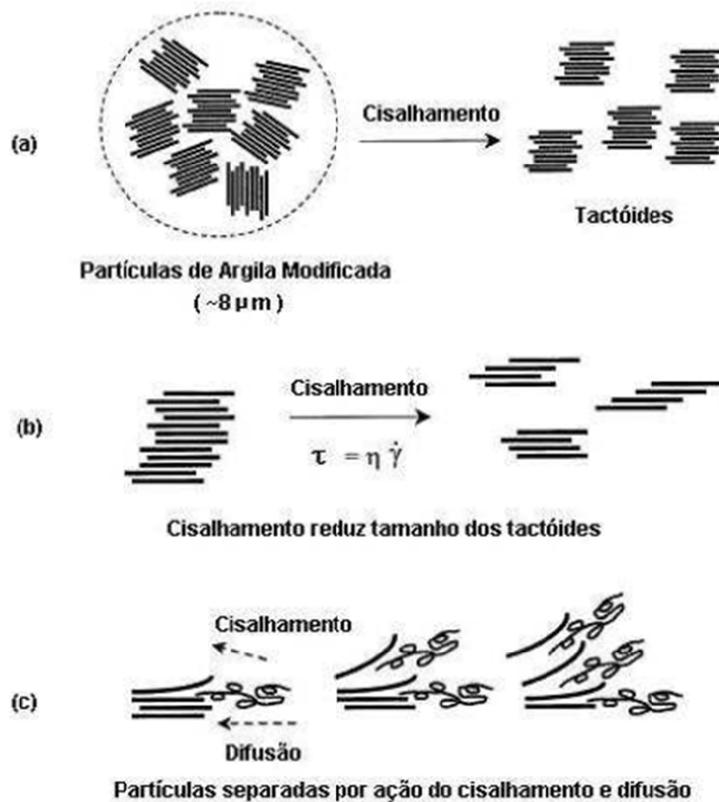


Figura 2.16. Efeito do fluxo cisalhante sobre a esfoliação das argilas modificadas organicamente no método de intercalação no estado fundido [42].

#### 2.1.4.5 Propriedades de Nanocompósitos

As teorias tradicionais da micromecânica de reforço sustentam a ideia de que as propriedades de compósitos poliméricos, tais como módulo elástico e resistência, são função das propriedades individuais dos constituintes, fração volumétrica dos componentes, formato e orientação das fases dispersas e das propriedades da região interfacial. Portanto, estas teorias predizem as propriedades dos compósitos independentemente da sua escala. Geralmente, esta premissa é válida para sistemas com reforços na escala micrométrica, porém,

não necessariamente satisfaz os sistemas com reforços na escala nanométrica [44].

Com os desenvolvimentos recentes nas áreas da nanociência e da nanotecnologia, a correlação entre as propriedades do compósito e o tamanho do reforço tem adquirido maior importância. Como resultado, importantes trabalhos de pesquisa e desenvolvimento continuam sendo objeto de estudo, visando entender e explicar o efeito da inclusão de reforços nanométricos em matrizes poliméricas [44].

Jordan et al. [44] mostraram a existência de algumas tendências, recopiladas entre várias publicações, das propriedades mecânicas de nanocompósitos, baseadas na natureza da matriz polimérica (semicristalina ou amorfa) e nas interações entre a matriz e a carga nanométrica. De maneira geral, foi observado que o módulo elástico aumenta com a presença de uma maior fração volumétrica da carga, em concordância com outros estudos não citados nessa recopilação [45]. Por outro lado, em alguns sistemas verificou-se a existência de uma fração volumétrica crítica na qual ocorre aglomeração da carga, com conseqüente queda no valor do módulo, ressaltando a importância da boa dispersão dos nanoreforços. Outro parâmetro estudado foi o tamanho da carga, mostrando que quanto menor o tamanho da carga, maior é o valor de módulo de elasticidade obtido para o nanocompósito.

Um parâmetro de grande importância no comportamento mecânico de nanocompósitos são as interações entre a matriz e a carga, que apresenta um papel fundamental na transferência de tensões [35], sendo que quando estas interações são fortes, verificam-se aumentos da tensão de escoamento e na ruptura dos nanocompósitos em relação aos valores da matriz pura. Com o decréscimo do tamanho de partícula da escala micrométrica para a escala nanométrica, a fração volumétrica de região interfacial aumenta significativamente,

e, portanto, desde que exista um alto grau de adesão entre as fases, pode existir uma melhoria significativa no comportamento mecânico do nanocompósito.

Százdi et al. [46] apresentaram um modelo que relaciona a dependência da tensão de escoamento com a composição do nanocompósito:

$$\sigma_y = \sigma_{y0} \frac{1-\varphi}{1+2.5\varphi} \exp(B\varphi) \quad (2.25)$$

onde  $\sigma_y$  e  $\sigma_{y0}$  são as tensões de escoamento do compósito e da matriz respectivamente,  $\varphi$  a fração volumétrica da nanocarga e  $B$  representa a tensão total sustentada pela fração dilatada da fase dispersa, que depende do nível de interação. Assim, quanto maior é a interação entre a carga e a matriz, maior será o volume da matriz polimérica imobilizada na superfície da nanocarga e, portanto, maior é o valor do fator  $B$ . O parâmetro  $B$  pode ser definido pela Equação 2.26:

$$B = (1 + A_f \rho_f l) \ln \frac{\sigma_{yi}}{\sigma_{y0}} \quad (2.26)$$

onde  $A_f$  é a área específica do reforço (superfície de contato),  $\rho_f$  é a densidade do reforço,  $l$  é a espessura da interface e  $\sigma_{yi}$  é a tensão de escoamento da interface.

A mesma correlação da Equação 2.25 pode ser usada para o cálculo da resistência à tração desde que a deformação de ruptura seja pequena (menor que 100%). A validação do modelo da Equação 2.25 foi feita mediante a comparação de resultados experimentais com valores teoricamente calculados, com resultados positivos, mostrando que o valor de  $B$  aumenta com o decréscimo do tamanho de partícula, com o incremento do grau de interação interfacial (tratamento superficial da carga) e com o aumento da espessura da interface (aprimoramento da adesão interfacial) [46].

### 2.1.5 Compósitos Poliméricos Híbridos Ternários

A maior parte do desenvolvimento e uso de plásticos reforçados tem como objetivo aplicações estruturais onde as propriedades como resistência mecânica, rigidez, tenacidade, resistência termo-mecânica, etc., são os principais parâmetros analisados no desempenho destes materiais. Reforços fibrosos geralmente proporcionam maior eficiência no reforçamento de polímeros do que as cargas particuladas. Isto é devido à elevada razão de aspecto ( $l/d$ ), ou seja, a razão entre a maior dimensão do reforço ( $l$  - o comprimento) pela *menor dimensão* ( $d$  - *diâmetro*), das fibras favorecer a transferência de tensão da matriz para o reforço durante uma sollicitação mecânica, além de também propiciar a orientação do reforço em direções preferenciais da peça. Geralmente  $l/d$  para as fibras ou reforços lamelares é muito superior a 1 comparado com os reforços particulados, onde as dimensões do comprimento e de largura das partículas são muito próximas proporcionando valores de  $l/d$  próximo da unidade. Além disso, o aspecto fibroso do reforço com seções transversais muito pequenas diminui a chance de ocorrência de defeitos durante a sua fabricação, aumenta o seu grau de flexibilidade mecânica favorecendo seu manuseio durante a incorporação do reforço no compósito e transfere tensão uniaxialmente [24].

As principais limitações no uso de fibras reforçantes em matrizes de polímeros termoplásticos residem em:

- Difícil processabilidade e ação abrasiva nos equipamentos de compostagem e transformação de termoplásticos, principalmente a teores elevados de fibra incorporada
- Queda acentuada na resistência ao impacto e tenacidade (e/ou) ductilidade do compósito, principalmente em matrizes de termoplásticos tenazes.
- Efeito de anisotropia nas propriedades mecânicas e empenamento de peças moldadas, principalmente a elevados teores de fibras incorporadas.

- No caso de fibras naturais, dificuldade de adaptação de temperaturas que permitam obter polímeros fundidos sem gerar degradação térmica na estrutura das fibras de origem natural [24].

Os efeitos negativos mencionados podem ser atenuados pela combinação criteriosa de cargas minerais (baixa razão de aspecto) com fibras de reforço, mediante a formação de compósitos híbridos ternários. Os termoplásticos híbridos reforçados com fibras de vidro e partículas minerais apresentam um interesse especial para aplicações de engenharia, devido à redução na anisotropia mecânica neste tipo de sistemas quando comparados com a anisotropia presente nos sistemas com apenas reforços fibrosos [47]. Estudos realizados em sistemas ternários de PP/FV/talco mostram que a hibridização do reforço fibroso com as partículas minerais gera redução da anisotropia mecânica e a possibilidade de obter uma ampla faixa de propriedades [8].

Como foi mencionado anteriormente, os nanocompósitos possuem uma segunda fase com pelo menos uma dimensão inferior a 100 nm. Devido à nanoescala obtida quando a nanocarga é efetivamente dispersa na matriz, aos baixos teores utilizados e altas razões de aspecto ( $l/d$ ) das lamelas de argilas inorgânicas, os nanocompósitos de polímeros/nanoargila exibem baixa densidade, alta rigidez, estabilidade dimensional, resistência térmica, boas propriedades de barreira e tenacidade e resistência aprimoradas com muito menos teor de reforço que os compósitos tradicionais com reforços particulados micrométricos [48].

Por este motivo é de esperar que a hibridização de cargas fibrosas com cargas particuladas nanométricas permita reduzir o teor total de carga na matriz, minimizando as limitações mencionadas acima, inerentes ao uso de reforços fibrosos nos termoplásticos. Além disso, a hibridização permite obter um amplo espectro de propriedades físicas e mecânicas através da alteração das proporções de cada tipo de reforço, além de um aprimoramento das propriedades mecânicas do compósito híbrido ternário em relação aos compósitos binários

individuais como possível consequência de um efeito sinérgico entre os diferentes reforços [8].

Da mesma maneira, o aumento de rigidez observado nos nanocompósitos em comparação com os polímeros sem a adição de nanocarga poderia indicar uma melhoria nas propriedades dominadas pela matriz dos compósitos reforçados com fibras, sempre que a introdução das partículas de reforço não afete negativamente a adesão entre a matriz e as fibras [49].

## 2.2 ESTADO DA ARTE

Considerando os sistemas propostos no presente trabalho e as variáveis que regem as propriedades dos mesmos conforme abordado na revisão teórica, é importante realizar, em primeiro lugar, uma revisão das interações presentes entre os componentes e, assim, clarificar os processos de compatibilização interfacial que ocorrem durante a formação das formulações desenvolvidas neste estudo.

Conforme mencionado anteriormente, sabe-se que um melhor desempenho mecânico em compósitos de PP/FV pode ser alcançado através da utilização conjunta de um adequado agente de acoplagem (aminossilano), empregado no pré-tratamento da FV e um compatibilizante interfacial de PP enxertado com anidrido maléico, melhorando assim a adesão interfacial da matriz polimérica apolar e quimicamente inerte com a fibra.

Roux e colaboradores [50] estudaram a influência da adição de diversos compatibilizantes de PP modificado (com variação do nível de funcionalização e peso molecular) e fibras de vidro com diversos tratamentos superficiais (encimagens) nas propriedades mecânicas e térmicas de compósitos binários de PP/FVc. Os tipos de PP funcionalizados com anidrido maléico usados foram: PP-g-0,15%MAH (baixo nível de enxertia = 0,15% MAH, MFI = 5 g/10min) e o PP-g-0,8%MAH (alto nível de funcionalização = 0,8% MAH, MFI = 50 g/10min). Também foi usado um PP modificado com ácido acrílico (PP-g-6%AA) (elevado

nível de funcionalização = 6% AA, MFI = 40 g/10min). Três tipos distintos de fibra de vidro foram utilizados: FV comercial com tratamento superficial recomendado para utilização em compósitos de PP, FV com remoção do tratamento superficial após processo de pirólise e FV com novo tratamento superficial de  $\gamma$ -aminopropilsilano ( $\gamma$ -APS) realizado pelos autores da pesquisa.

Os resultados de DSC mostraram que a adição combinada de PP funcionalizado e FV aumenta a temperatura de cristalização dos compósitos em relação à matriz pura. Observou-se também que na maior parte das combinações entre PP modificado e FV, o aumento no teor de PP modificado, inicialmente gera incremento nas propriedades de RT e RI com tendência a se nivelarem após uma concentração mínima do compatibilizante. O compatibilizante PP-g-0,8%MAH, mostrou-se mais eficiente no aprimoramento das propriedades mecânicas, seguido do PP-g-0,15%MAH. A menor eficiência no aprimoramento das propriedades mecânicas foi do PP-g-6%AA, sendo que a menor reatividade do AA em relação ao MAH foi a provável razão para o menor desempenho observado em compósitos com compatibilizante de PP-g-AA. A combinação entre maior nível de funcionalização e menor viscosidade explica o melhor desempenho encontrado em compósitos de PP-g-0,8%MAH comparado com compósitos de PP-g-0,15%MAH. O PP modificado com menor viscosidade e maior nível de enxertia possui maior facilidade para difundir até a região interfacial e conseqüentemente gerar maior número de reações de compatibilização na interface.

Os resultados mostraram que na adição de promotores de adesão, o nível de enxertia e a habilidade destes em migrar para a região interfacial são de fundamental importância para a eficiência no aprimoramento das interações interfaciais. Além disso, a utilização de um tratamento superficial apropriado sobre as FV pode promover a adesão através de interações físicas e reações químicas na interface.

Os microcompósitos de PP com cargas convencionais como talco ou mica usam teores da fase dispersa que variam entre 20 e 60 % para obter propriedades mecânicas superiores e melhorar a estabilidade dimensional, porém com aumentos significativos na densidade dos produtos finais. As nanoargilas de silicato possuem uma alta razão de aspecto, podendo melhorar significativamente as propriedades de rigidez e abrasão de matrizes poliméricas, com teores de carga muito menores, além de possuírem importantes propriedades como retardantes de chama e de barreira a gases e umidade. Por este motivo, a alternativa de desenvolver compósitos de PP com nanoreforços de silicatos com estrutura em camadas, como o caso da Montmorilonita (O-MMT), torna-se bastante atraente para a elaboração de produtos com aplicações tecnológicas e estruturais com aumentos mínimos de densidade. Contudo, as tentativas realizadas neste sentido tem resultado em ganhos mínimos nas propriedades mencionadas, em contraste com os ótimos resultados obtidos com a utilização de matrizes de PA [51].

Em compósitos de PP/O-MMT com pobre esfoliação da nanocarga, a falta de compatibilidade entre a matriz hidrofóbica e o silicato de natureza hidrofílica, é considerada como o principal motivo das pobres propriedades mecânicas obtidas neste sistema, mesmo quando as partículas da nanoargila são tratadas superficialmente com aminas organofuncionais com cadeias alifáticas que as tornam hidrofóbicas [11]. No entanto, a adição de compatibilizante de PP-g-MAH, tem se mostrado como uma alternativa interessante para aumentar as interações entre a matriz de PP e as lamelas do silicato com tratamentos orgânicos, além de favorecer a obtenção de estruturas totalmente esfoliadas que propiciam a ação efetiva de reforço mecânico com melhoria nas propriedades de rigidez (módulo de Young) e resistência à tração [52,53,54,55].

Pukánszky e colaboradores [14] estudaram as possíveis interações entre os componentes de nanocompósitos de PP e silicatos em camadas, tentando elucidar o tipo de ligações presentes nestes sistemas. O compatibilizante

interfacial usado foi PP-g-MAH com teor de funcionalização de 3,5 % de MAH. Foram usados dois tipos de tratamentos orgânicos na nanocarga (O-MMT): tratamento de 1-hexadecilamina (HDA) e de cloreto de cetilpiridina monohidratada (CPCI), sendo que a nanoargila foi tratada com teores variáveis (entre 0 e 40%) de HDA ou CPCI, obtendo uma densidade final de aproximadamente  $1,8 \text{ g/cm}^3$ .

Os resultados mostraram que o PP-g-MAH pode reagir com os tratamentos superficiais aplicados na nanoargila O-MMT, sempre que estes contenham grupamentos com hidrogênios ativos. As análises de DSC, FT-IR e MALDI-TOF evidenciaram a reação da HDA com PP-g-MAH, sendo que os grupos anidrido são consumidos formando grupos amida. A reação do PP-g-MAH com o CPCI não acontece devido à ausência de grupamentos com hidrogênios ativos no tratamento da nanoargila. A preparação de nanocompósitos de PP/PP-g-MAH/O-MMT esfoliados ou intercalados foi possível quando a argila foi tratada com HDA, enquanto a obtenção desta classe de nanocompósitos não foi possível quando a nanocarga usada foi tratada com CPCI. Os autores concluíram que existem interações dipolo-dipolo e de van der Waals entre a superfície dos silicatos com os grupamentos anidrido do PP-g-MAH ou com os grupamentos amida formados pela reação entre o PP-g-MAH e a HDA do tratamento superficial da nanocarga e que apesar da formação de pontes de hidrogênio não poder ser descartada, este tipo de ligações pareceria cumprir um rol menos importante na adesão interfacial entre o PP e a O-MMT.

Trabalhos anteriores mostram que a hibridização de microcargas, fibras e particuladas, em matrizes de PP possui interessantes vantagens como diminuição de anisotropia mecânica, obtenção de uma ampla faixa de propriedades físicas e mecânicas e em algumas ocasiões redução de custo ao substituir um reforço de alto custo por um economicamente mais acessível [8], além de existir a possibilidade de gerar um efeito sinérgico de aumento de algumas propriedades específicas como é o caso do módulo [12].

Sousa e colaboradores [8] estudaram o efeito da hibridização de FV curta (FVc) com partículas minerais de talco no desempenho mecânico sob tração, flexão e impacto em compósitos com matriz de PP copolímero em corpos de prova injetados com e sem linhas de solda. No estudo foi utilizado talco (T-GM-10) com tamanho médio de partícula  $d_{50} = 2,6 \mu\text{m}$  e  $\rho = 2,78 \text{ g/cm}^3$  e FVc (FV E 968) com  $\rho = 2,58 \text{ g/cm}^3$ , diâmetro nominal de fibras de  $13 \mu\text{m}$  e comprimento inicial dos fios “roving picotado” de 4,5 mm. Os compósitos híbridos ternários foram preparados numa extrusora de rosca dupla corrotacional e a influência da hibridização do reforço com a substituição parcial de FV por talco em formulações com diversos teores relativo e total do reforço híbrido foi investigado nas propriedades mecânicas dos compósitos híbridos ternários, em relação aos compósitos binários referência com apenas FVc ou talco.

Os resultados mostraram efeito sinérgico no desempenho mecânico quando da hibridização dos reforços com diferentes razões de aspecto no sistema com teor total de reforço constante, onde a substituição parcial de FVc por talco mostrou valores de módulo elástico e de resistência à tração e flexão superiores aos valores estimados com o modelo da “regra das misturas”, porém com efeito negativo no valor da resistência à tração dos compósitos híbridos ternários em relação ao compósito binário com FVc.

A substituição parcial de FVc com talco mostrou efeito positivo inclusive na resistência dos compósitos com linha de solda, onde os materiais híbridos ternários apresentaram melhores propriedades do que os compósitos binários, o que foi atribuído ao incremento da fração volumétrica máxima de empacotamento  $\Phi_{f\text{máx}}$  de reforço nos compósitos híbridos, assim, em concentrações equivalentes de reforço, o compósito híbrido possui menor viscosidade permitindo maior mobilidade molecular durante o processo de injeção e, conseqüentemente, maior coesão molecular e menor orientação adversa na região da linha de solda.

Friedrich e colaboradores [12] investigaram a estrutura e o comportamento de fratura de compósitos híbridos de PP com FV longas e partículas minerais de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ). A matriz polimérica utilizada foi PP homopolímero comercial com MFI= 45 g/10 min. As formulações do estudo foram preparadas em câmara de mistura de reômetro Haake, a partir da mistura e diluição de produtos comerciais de concentrados de PP/60 % FV longas e PP/ 87 %  $\text{CaCO}_3$ .

De forma geral, o estudo mostrou que a incorporação do  $\text{CaCO}_3$  no sistema de PP/FV longas gera um incremento sinérgico no módulo de Young, porém com detrimento da resistência à tração e da deformação na ruptura. Análises geométricas de microscopia ótica realizada em diversos planos em relação à direção de preenchimento de molde de corpos de prova injetados, mostraram que não existe nenhuma alteração significativa na orientação das fibras que possa estar influenciando o comportamento mecânico dos compósitos quando da introdução do reforço particulado. A presença do  $\text{CaCO}_3$  também não gerou alterações nas transições térmicas da matriz, estudadas mediante análises de DSC.

Observações da microestrutura através de microscopia ótica mostraram que a introdução do reforço particulado gera uma redução importante no comprimento médio final da FV no compósito ternário, o que poderia estar influenciando negativamente na resistência à tração. A combinação de testes de mecânica de fratura e emissão acústica mostrou que a adição de  $\text{CaCO}_3$  na matriz de PP sem FV não altera seu modo de fratura e conseqüentemente, seu valor de tenacidade à fratura permanece quase inalterado, porém, o mesmo não acontece quando o mineral particulado é adicionado ao sistema de PP/FV. Os resultados de emissão acústica e as observações de MEV dos compósitos híbridos ternários sugerem que a adição do  $\text{CaCO}_3$  gera desacoplamento prematuro das FV durante a sollicitação mecânica, resultando em diminuição da tenacidade à fratura e menor deformação na ruptura durante o ensaio de tração.

Apesar do efeito sinérgico de aumento de propriedades de rigidez observado na hibridização de reforços de alta razão de aspecto com reforços particulados com baixa razão de aspecto, existe um efeito deletério nas propriedades de resistência à tração, à flexão e na tenacidade do compósito [8,12] pelo que esta alternativa perde um pouco seu atrativo.

Para evitar as perdas nas propriedades de resistência e tenacidade dos compósitos de PP/FV pela introdução de partículas micrométricas e por sua vez conseguir manter as propriedades de rigidez, conseguir boa processabilidade e reduzir os efeitos de anisotropia decorrentes dos processos de hibridização, a tentativa de formular compósitos com combinação de reforços na escala micro e nanométrica parece uma alternativa viável. A mistura de reforços na escala micro e nano permite projetar novos compósitos com menor quantidade total de cargas e reforços, oferecendo vantagens como maior módulo específico e resistência, peças mais leves e com melhor acabamento superficial, além de reduzir o desgaste da maquinaria [9]. No entanto, os resultados obtidos para este tipo de compósitos híbridos ternários são contraditórios em alguns casos. Alguns trabalhos realizados com poliamida 6 reforçada com fibra de vidro mostram resultados promissores com aumentos na resistência à tração e à flexão [56,57], porém em matrizes de PP não existem publicações que mostrem resultados atraentes nesta área. Além disso, os compósitos com reforços híbridos formam sistemas complexos e as informações disponíveis acerca dos fenômenos que geram as mudanças nas propriedades devido à adição de cargas particuladas nos compósitos com reforços fibrosos são escassas [12].

No estudo realizado por Chen e colaboradores [56], foram preparados através do processo de extrusão com posterior processo de injeção, compósitos ternários de PA6 com teor fixo de nanoargila do tipo montmorilonita (3 % em massa) e teores variáveis de FV (10, 20 e 30 % em massa), para a avaliação da influência da hibridização dos reforços.

Os ensaios de tração e flexão mostraram que a hibridização dos reforços gera um efeito positivo de aumento das propriedades de resistência à tração e flexão, e nas propriedades de rigidez (módulo de Young e módulo de flexão). Pelo ensaio de impacto Izod entalhado foi possível observar, que em baixas concentrações de FV (10 %), os compósitos híbridos possuem maior tenacidade que os sistemas binários e em altas concentrações de FV a resistência ao impacto é muito similar entre os sistemas binário e ternário. Além disso, a hibridização dos reforços gerou um aumento significativo na propriedade de HDT em relação aos sistemas binários [56].

Paul e colaboradores [57] exploraram as mudanças na estrutura e propriedades mecânicas de compósitos de matriz de PA6 com nanoargila do tipo MMT, quando da introdução de FV. Como matriz, foi utilizada uma PA comumente usada para processos de extrusão e injeção. A nanocarga foi MMT organofilizada (com 29,6 % de tratamento orgânico) e o reforço fibroso foi FV tratada superficialmente com agente de acoplagem apropriado para uso com poliamidas com diâmetro médio de 13  $\mu\text{m}$ . Todos os componentes usados eram produtos comerciais.

Em primeiro lugar, foi preparado um concentrado de PA6/O-MMT em reômetro Haake, que posteriormente foi extrudado em extrusora de rosca dupla corrotacional. Por fim, o material foi misturado mecanicamente com FV e injetado em corpos de prova para ensaios de tração e impacto Izod. A microestrutura dos compósitos foi observada através de MEV e MET.

A microestrutura observada por MEV e MET revelou que houve uma redução no comprimento médio final da FV no compósito híbrido quando comparado com o compósito binário. Esta redução no comprimento de FV médio final foi atribuída ao aumento da viscosidade do fundido gerada pelas boas interações presentes entre a matriz e a nanoargila, o que causa um incremento das tensões sofridas pelas fibras, além de gerar colisões entre as partículas de

MMT e as fibras. Por sua vez, o teor crescente de FV na matriz de PA6/O-MMT gera uma melhor delaminação da nanoargila, também atribuído ao aumento da viscosidade do fundido.

O ensaio mecânico de tração mostrou um incremento importante no módulo de elasticidade e na resistência à tração com o aumento do teor de O-MMT para um teor fixo de FV (20 % em massa), mantendo quase inalterada a propriedade de deformação na ruptura. Este resultado foi atribuído à introdução dos dois reforços em diferentes escalas, que possuem boa interação com a matriz, o que em combinação com o protocolo usado para misturá-los permite a obtenção de estruturas com boa dispersão e distribuição das fases dispersas, potencializando o efeito de reforço efetivo.

Picken e colaboradores [58] realizaram testes de fragmentação de fibras únicas incorporadas em matrizes de nanocompósitos de PA6 reforçada com silicatos nanométricos visando avaliar a influência da presença da nanoargila na adesão interfacial fibra-polímero. Foram utilizados diferentes tipos de fibra de vidro com diversos tratamentos superficiais. Além disso, foram realizados ensaios de tração para analisar o comportamento mecânico destes sistemas híbridos.

Os resultados do teste de fragmentação mostraram que os materiais com presença de nanoargila apresentam um valor de  $l/d$  crítico maior em relação ao mesmo parâmetro dos compósitos sem presença da nanocarga. Os resultados do ensaio de tração mostraram um leve aumento das propriedades de módulo de elasticidade e resistência à tração.

O verificado aumento do  $l/d$  crítico no teste de fragmentação para os compósitos híbridos foi atribuído à deterioração das interações fibra-polímero na região interfacial. Este efeito poderia ser consequência de uma redução da molhabilidade das fibras por parte da matriz, devido à constatada alteração do comportamento reológico da PA6 gerado pela introdução da nanoargila. Outra hipótese considerada pelos autores foi a degradação do tratamento orgânico

presente na nanocarga devido às temperaturas utilizadas durante o processamento, o que poderia gerar o colapso dos tactóides da nanoargila na vizinhança da interface fibra-polímero, ocasionando a redução nas propriedades medidas sob tração.

Em estudos prévios do nosso grupo de pesquisa, Motezuki e Sousa [13] investigaram a influência da incorporação da nanoargila organofílica do tipo Montmorilonita (O-MMT – Cloisite 20A), nas propriedades mecânicas e de durabilidade sob envelhecimento higrotérmico de compósitos ternários de PP/PP-g-MAH/FV/O-MMT preparados através do processo de extrusão tradicional, com adição da nanocarga na forma de concentrado no primeiro alimentador da extrusora de rosa dupla corrotacional e com alimentação lateral da fibra de vidro no oitavo barril.

Neste estudo foi utilizada uma mistura de dois tipos de PP, contendo uma fração de baixo peso molecular e outra de alto peso molecular (proporção 3:1), FV com agente de acoplagem aminosilânico e Montmorilonita organofilizada, além de compatibilizante interfacial PP-g-MAH em proporções que são consideradas como adequadas para assegurar completa interação entre os componentes [59].

Difratogramas de análise de DRX mostraram que o processo utilizado permite obter esfoliação adequada da O-MMT na matriz de PP em concentrações de até 2 % em massa de nanoreforço incorporado (Figura 2.17).

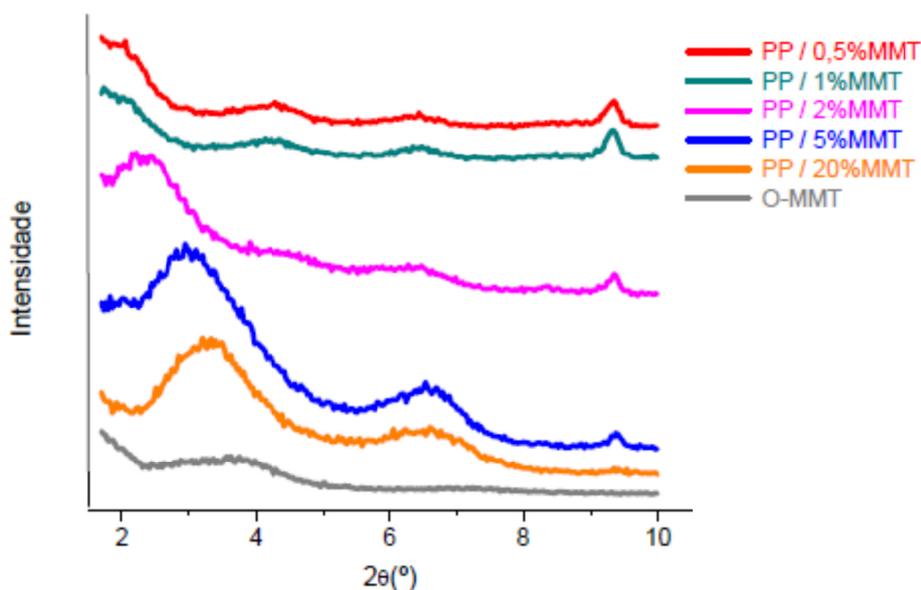


Figura 2.17. Difratomogramas de raios-X da argila C20A, e das formulações de PP/PP-g-MAH/O-MMT com teores variados de nanoargila realizadas no trabalho de Motezuki e Sousa.

Os resultados dos ensaios mecânicos mostraram que a introdução da nanocarga no sistema de PP/FV, mesmo obtendo um adequado grau de esfoliação das lamelas da nanoargila verificado por análises de DRX e MET, 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 nanocarga. Curvas de amortecimento mecânico ( $\text{Tan } \delta$ ) da caracterização por DMTA dos compósitos ternários, quando monitoradas no intervalo de temperaturas em que as tensões térmicas interfaciais dos compósitos são nulas, apresentaram valores maiores em 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. Observações de MEV de superfícies crio-fraturadas dos compósitos híbridos evidenciaram o efeito negativo da presença da O-MMT que gera redução da adesão interfacial entre as fibras e matriz e, conseqüentemente, deteriorando o desempenho mecânico do compósito ternário.

Hornsby e colaboradores [60] tentaram explorar as possibilidades das vantagens funcionais e o potencial efeito sinérgico da hibridização de FV e nanoargila para aprimorar as propriedades de PP. A matriz de PP (MFI= 11 g/10min e  $\rho= 0,910 \text{ g/cm}^3$ ), a FV do tipo E com tratamento superficial silano ( $\rho= 2,55 \text{ g/cm}^3$  e diâmetro de  $14 \mu\text{m}$ ) e a nanoargila do tipo Montmorilonita sem tratamento orgânico ( $\rho= 0,776 \text{ g/cm}^3$ ) utilizados foram todos produtos comerciais.

Foram preparados compósitos binários (PP/FV e PP/MMT) e compósitos híbridos ternários (PP/FV/MMT) por extrusão em rosca dupla. Os corpos de prova para os ensaios mecânicos foram moldados por injeção. Foram realizadas observações da microestrutura através de MEV e MET, assim como análises de DMTA.

As micrografias de MET evidenciaram dispersão heterogênea da nanoargila na matriz o que foi atribuído à ausência de tratamento superficial nas partículas de MMT e à não utilização de um compatibilizante como PP-g-MAH. Já a microestrutura da superfície de fratura observada por MEV mostrou sinais de alta deformação nos materiais sem MMT e uma fratura frágil nos materiais com presença da nanocarga. Por outro lado, análises de DSC mostraram que existe um efeito de nucleação heterogênea no PP devido à introdução da MMT no sistema PP/FV, o que causa incremento na fração cristalina da matriz e na temperatura de cristalização ( $T_c$ ).

Os resultados de DMTA mostraram um incremento sinérgico do módulo de armazenamento ( $E'$ ) dos compósitos híbridos em relação aos compósitos binários, provavelmente devido à imobilização mais efetiva da matriz pelo maior empacotamento dos reforços rígidos introduzidos, o que foi confirmado pela redução dos valores de  $\tan \delta_{\text{max}}$ , evidenciando a redução das características de amortecimento. Por fim, foi observado um decréscimo nas propriedades de

resistência ao impacto com o teor crescente de MMT, o que foi atribuído à presença de aglomerados da nanoargila.

A técnica de DMTA tem se mostrado como uma ferramenta muito efetiva na elaboração de correlações de efeitos viscoelásticos com a estrutura molecular e morfologia de compósitos, além de ser útil na determinação da adesão interfacial através de medidas de perda de energia mecânica ( $\tan \delta$ ). Kubát e colaboradores [61] utilizaram esta técnica para avaliar a influência do uso de agentes de acoplagem (silanos) em esferas de vidro utilizadas como carga em matriz de HDPE. Em compósitos poliméricos, as interações na interface podem levar a formação de uma região de interfase próxima à superfície das partículas de carga, com propriedades diferentes daquelas da matriz polimérica. A Equação 2.27 descreve o fator de perda mecânica do compósito:

$$\tan \delta_c = \phi_f \tan \delta_f + \phi_i \tan \delta_i + \phi_m \tan \delta_m \quad (2.27)$$

onde os índices  $f$ ,  $i$  e  $m$  representam o reforço, a interface e a matriz respectivamente e  $\phi$  representa a fração volumétrica dos componentes. 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 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. Segundo os autores do estudo, a Equação 2.27 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. Devido a que o reforço geralmente é uma fase de alta rigidez, com comportamento perfeitamente elástico, pode considerar-se que  $\tan \delta_f=0$ , assim, a Equação 2.27 pode ser reformulada como mostrado a seguir:

$$\frac{\tan\delta_c}{\tan\delta_m} \approx (1 - \phi_f) \left(1 + \frac{\phi_i \tan\delta_i}{1 - \phi_f \tan\delta_m}\right) \quad (2.28)$$

$$A^* = \left(1 + \frac{\phi_i \tan\delta_i}{1 - \phi_f \tan\delta_m}\right) \quad (2.29)$$

sendo que  $A^*$  é chamado de fator de adesão. Este fator representa as características das interações interfaciais que ocorrem entre o reforço e a matriz e é útil para comparar a influência de diferentes tratamentos superficiais no grau de adesão interfacial entre as fases envolvidas no compósito. Se há a ocorrência de fortes interações entre as partículas e a matriz na interface, a mobilidade macromolecular na vizinhança da superfície do reforço é reduzida, diminuindo-se o valor de  $\tan \delta_i$  e, conseqüentemente, o valor de  $A^*$ . Assim, baixos valores de  $A^*$  indicam um alto grau de interação ou adesão entre as fases na interface fibra-matriz.

A Equação 2.28 também pode ser escrita como:

$$A^* = \frac{1}{1 - \phi_f \tan\delta_m} \tan\delta_c - 1 \quad (2.30)$$

A Equação 2.30 mostra que o fator  $A^*$  é diretamente proporcional ao valor de  $\tan \delta_c$ , que pode ser obtido experimentalmente. Os resultados de DMTA mostraram que o uso de agentes de acoplamento silanos reduziu significativamente o fator de perda dos compósitos de HDPE/esferas de vidro em altas temperaturas, provavelmente devido à redução da fricção polímero/partícula na interface, mostrando claramente que o tratamento superficial das partículas influencia fortemente no fator de perda mecânica, ou seja, na adesão interfacial.

Puch e colaboradores [54] prepararam compósitos híbridos de PP copolímero (MFI= 8 g/10 min e  $\rho= 0,9 \text{ g/cm}^3$ ), FV com agente de acoplamento apropriado para matriz de PP e nanoargila (NA) do tipo bentonita modificada com tratamento orgânico superficial. O sistema foi compatibilizado com produto

comercial de PP-g-MAH ( $\rho = 0,904 \text{ g/cm}^3$ ). As formulações foram processadas em extrusora de rosca dupla corrotacional, sendo que a matriz de PP e o compatibilizante foram alimentados no primeiro funil de alimentação, a nanocarga no quarto e a FV no nono. Finalmente, os compósitos foram moldados por injeção em corpos de prova para ensaio de tração e de impacto Charpy e a microestrutura dos mesmos foi observada através de microscopia ótica e MET.

As observações da análise de MET realizadas em compósitos híbridos de PP/30%FV/1%NA, com e sem PP-g-MAH, permitiram elucidar uma melhor dispersão para o material com presença de compatibilizante interfacial, evidenciando uma possível interação entre os grupamentos químicos do tratamento da nanocarga e a funcionalização do PP maleado.

O ensaio de tração mostra que a introdução de baixos teores de nanoargila no sistema de PP/FV, na presença de PP-g-MAH, gera aumento do módulo de elasticidade devido à substituição de uma fração de componente dúctil por uma maior fração de componentes de alta rigidez. Por outro lado, a presença da bentonita gera um efeito deletério na propriedade de resistência à tração, efeito que é mais acentuado com o incremento do teor de nanocarga para um teor fixo de FV, assim como também é mais acentuado para teores crescentes de FV com um teor fixo de nanoargila. As curvas de tensão vs. deformação dos sistemas híbridos com baixo teor de fibra (até 10 %) mostram comportamento dúctil, evidenciando uma transferência de tensão ineficaz da matriz para a FV. Por fim, os resultados do ensaio de impacto mostram uma queda substancial da propriedade com a introdução da nanoargila no sistema PP/FV, o que foi atribuído à presença de aglomerados do nanoreforço que atuam como pontos concentradores de tensão que prejudicam o desempenho do compósito sob este tipo de solicitação.

Estes resultados demonstram o efeito deletério da introdução de nanoargila no sistema de PP com FV, afetando negativamente a transferência de tensão da

matriz para a fibra com as verificadas consequências nas propriedades de resistência.

Diversas hipóteses têm sido propostas para explicar a influência negativa da introdução de O-MMT no compósito de PP/FV, que gera as quedas registradas nas propriedades de resistência à tração e resistência ao impacto, no estudo prévio realizado no nosso grupo de pesquisa [13].

Uma primeira hipótese contemplada para justificar a expressiva queda nas propriedades poderia estar associada à possível captura do compatibilizante de PP-g-MAH por parte dos grupos funcionais presentes no tratamento orgânico da O-MMT (alimentada no estágio inicial do processo de extrusão junto com a matriz), que assim impediria a compatibilização das fibras de vidro (alimentadas no estágio final do processo de extrusão) com a matriz, devido à comprovada possibilidade de interações químicas entre o MAH e os grupos funcionais com hidrogênios ativos presentes no tratamento superficial da nanoargila [14]. Também consideramos a possibilidade de estar acontecendo ação erosiva das partículas da O-MMT na superfície da FV tratada devido a colisões ocorridas durante o processamento, que contribui para arrancar o “sizing” da superfície da FV e, conseqüentemente, evitando a ocorrência da forte adesão entre o reforço fibroso e a matriz de PP [12]. A terceira hipótese proposta foi uma menor molhabilidade das FV por parte da matriz, como consequência do aumento da viscosidade do fundido pela introdução do nanoreforço no primeiro estágio do processo de extrusão [15,16]. Por fim, a simples presença física das partículas de O-MMT na vizinhança da superfície da fibra poderia estar tendo um efeito debilitante na transferência de tensão na interface polímero/fibra, gerando uma queda na resistência ao cisalhamento interfacial da matriz e, conseqüentemente, induzindo o desacoplamento prematuro das fibras durante a solicitação mecânica [12,17] além de diminuir a tenacidade da matriz devido à imobilização da mesma [12].

### 2.2.1 Objetivos e Motivação

Para responder aos interrogantes gerados nos trabalhos prévios realizados no nosso grupo de pesquisa e devido à verificada ausência de pesquisas aprofundadas na área de compósitos híbridos que usem o PP como matriz, aproveitando sua versatilidade, baixo custo e demais vantagens anteriormente mencionadas, surgiu no nosso grupo de pesquisa a motivação de incursionar no estudo deste tipo de materiais traçando os objetivos descritos a seguir, para a solução da problemática desenvolvida no presente estudo.

O presente trabalho tem como objetivo principal identificar a causa que leva à queda de propriedades de resistência e tenacidade de compósitos de PP/FVc com a incorporação de nanoargila do tipo Montmorilonita organofilizada, preparados mediante o processo de composição (compostagem) por extrusão tradicional numa extrusora dupla rosca corrotacional, com adição da nanocarga junto com a matriz no primeiro estágio do processo e introdução da FV curta (fios picotados) por alimentação lateral forçada no estágio mais avançado da extrusora.

Para atender as hipóteses propostas a partir dos estudos prévios realizados no nosso grupo de pesquisa, foram utilizados diversos protocolos de mistura e diferentes técnicas de caracterização mecânica de curta duração e microestrutural que permitissem elucidar como a presença das partículas da nanocarga influencia nos mecanismos de transferência de tensão da matriz polimérica para as fibras de vidro através da interface/interfase, modificando as propriedades dos compósitos binários de PP/FV quando solicitados sob tração, flexão ou impacto.

Com a resolução destes interrogantes, pretende-se poder gerar conhecimento suficiente neste tipo de sistemas, que possa ser utilizado no desenvolvimento e formulação de compósitos híbridos ternários de PP/FV/O-MMT que permitam a obtenção de um material de boa processabilidade e com balanço otimizado de propriedades de rigidez, resistência e tenacidade, adequado para aplicações de engenharia.



### **3. MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

#### **3.1 Materiais**

##### **3.1.1 Polipropileno (PP)**

Para a matriz polimérica foram utilizados dois tipos (“grades”) distintos de polipropileno homopolímero isotático na forma de pellets, fabricados pela Quattor Poliolefinas, adquirida pela Braskem. Para tentar obter as características consideradas adequadas para preparação do compósito de PP com FV e nanoargila, foi realizada uma mistura dos dois tipos de PP homopolímero (a mistura foi chamada PPM durante o decorrer do trabalho): O HP648S de baixo peso molecular e o HP550K de alto peso molecular, na proporção 3:1. O grade HP648S é homopolímero de altíssima fluidez (40 g/10 min), com elevada rigidez, nucleado e com distribuição estreita de peso molecular e o HP550K é homopolímero de baixa fluidez (3,5 g/10 min), com elevada rigidez e boa resistência ao impacto [62]. Assim, a matriz do compósito possui uma distribuição de peso molecular bimodal. As principais características do PP HP648S e do PP HP550K são apresentadas nas Tabelas 7.1 e 7.2 do Apêndice A.

A alta fluidez de um dos tipos de PP utilizados na matriz polimérica aqui empregada (PP HP648S) é ideal para a incorporação de fibras de vidro, porque devido a esta característica ela permite maior molhabilidade da fibra de vidro, reduzindo a quebra desta durante o processo de fabricação do compósito por extrusão, além de contribuir para uma redução significativa na viscosidade final do compósito e, conseqüentemente, serve para minimizar os efeitos adversos da alta orientação do reforço fibroso e decorrente alta anisotropia de propriedades mecânicas nos corpos de prova moldados por injeção. Já a fração de alto peso molecular da matriz polimérica (HP550K) é adequada para assegurar características mecânicas superiores da matriz polimérica, fazendo com que o compósito apresente elevadas propriedades mecânicas de longo prazo, tais como

a resistência à fluência e à fadiga mecânica, desejadas em compósitos termoplásticos reforçados com fibras de vidro curtas (TRFVc) empregados em aplicações técnicas de engenharia [7,33].

### **3.1.2 Estabilizantes e Antioxidantes**

O PP pode sofrer diferentes tipos de degradação durante o seu processamento sofrendo cisão de cadeias que reduzem sua massa molar e afetam o desempenho do produto final. Resíduos de catálise, oxidações no carbono terciário do PP nas altas tensões de cisalhamento e as altas temperaturas de processamento são alguns dos fatores que podem provocar a degradação do PP [63,64]. Apesar de que os produtos comerciais comumente já possuem aditivos que ajudam a evitar a degradação do PP durante seu processamento, foi incorporada uma mistura de estabilizantes térmicos e antioxidantes para assegurar a prevenção da cisão das cadeias da matriz polimérica.

A proporção utilizada entre os estabilizantes Irganox 1010 (Figura 3.1 Figura 3.1. Estabilizante Irganox 1010 [65].), 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 radicais (Figura 3.2) foi de 1:2, respectivamente, relação especificada pelo fornecedor como sendo ideal, e utilizada em trabalhos prévios do nosso grupo de pesquisa [13,29]. As principais características dos estabilizantes e antioxidantes utilizados são descritas nas Tabelas 7.3 e 7.4 do Apêndice A.

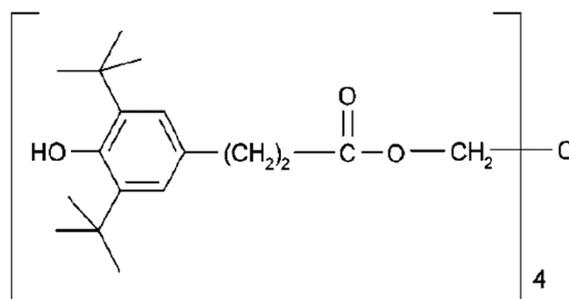


Figura 3.1. Estabilizante Irganox 1010 [65].

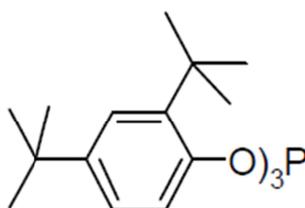


Figura 3.2. Estabilizante Irgafos 168 [66].

### 3.1.3 Fibras de Vidro (FV)

As fibras de vidro mais utilizadas são as do tipo E, as quais possuem baixa proporção de íons alcalinos na sua composição, característica que lhes confere propriedades de excelente resistência elétrica. Neste trabalho foi utilizada a fibra de vidro FV968 correspondente à EC 13 4,5 968 da Vetrotrex do Brasil (da Saint Gobain do Brasil - atualmente a chinesa CPIC). A letra E no código do produto corresponde ao tipo da composição do vidro, C significa processo contínuo, 13 corresponde às dimensões nominais do diâmetro em microns, 4,5 é o comprimento nominal dos fios em milímetros (fios *roving* picotados) e 968 é a nomenclatura adotada pela Vetrotrex para diferenciar os diferentes tipos de encimagem para o tratamento superficial de cada FV. Acredita-se que a fibra de vidro possui tratamento superficial aminosilânico e ligantes poliméricos (*film-formers*) compatíveis com a matriz de PP [29].

A real composição do agente de acoplagem no tratamento superficial aplicado às fibras de vidro é um segredo industrial muito bem guardado pelas

empresas fabricantes e, foge do escopo do trabalho. Apesar disso, algumas informações são conhecidas como, por exemplo, que as FV968 são fibras que recebem um tratamento químico especialmente desenvolvido para obter ótimos resultados em compósitos com matrizes de homopolímeros de PP [1,67]. Esse bom desempenho se deve muito provavelmente à presença do compatibilizante de PP atático funcionalizado com anidrido maléico (MAH) já incorporado em forma de emulsão durante o tratamento químico da FV.

### **3.1.4 Polipropileno Funcionalizado com Anidrido Maleico (PP-g-MAH)**

O compatibilizante interfacial mais comumente empregado em compósitos de PP/FV é um polipropileno funcionalizado com anidrido maléico, também chamado de polipropileno maleado (mPP). Para este trabalho, foi utilizado um PP-g-MAH de nome comercial Polybond PB 3200, com um teor nominal de anidrido maléico de 1 % em massa e MFI nominal de 250 g/10 min, fornecido pela Chemtura (antiga Crompton Corporation) na forma de pellets e indicado para aplicações em PP reforçado e em blendas poliméricas.

A escolha deste compatibilizante foi baseada nos resultados obtidos em trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa [27,29,64], onde o compatibilizante de nome comercial Polybond PB3200 foi o que propiciou melhores propriedades aos compósitos estudados quando comparado aos compósitos com os demais tipos de compatibilizantes de PP-g-MAH utilizados. A Tabela 7.5 apresenta as principais propriedades do compatibilizante de PP-g-MAH empregado.

### **3.1.5 Nanoargila – Montmorilonita**

A nanocarga que usada neste trabalho foi a Cloisite® 20A (C20A). Esta nanoargila é uma Montmorilonita natural modificada organicamente. O sal de amônio quaternário utilizado no tratamento possui grupamentos polares, como pode ser visto na Figura 3.3. A carga desse cátion é contrabalanceada pela

presença de ânions cloreto. Na Figura 3.3, HT representa um grupo alquila longo, de constituição ~ 65 % C<sub>18</sub>, ~ 30 % C<sub>16</sub> e ~ 5 % C<sub>14</sub>, que facilita a esfoliação da nanocarga durante o processamento do compósito.

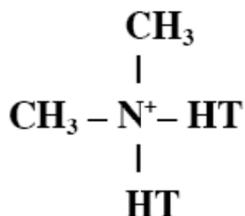


Figura 3.3. Estrutura química do modificador orgânico da Cloisite<sup>®</sup>20A [69].

A concentração nominal do modificador utilizada no tratamento é de 95 meq/100 g de argila. O material possui umidade menor que 2 %, com perda de massa durante queima de 38 % (por eliminação de água e material orgânico). A densidade aparente é de aproximadamente 1,77 g/cm<sup>3</sup>, com espaçamento basal inicial (d<sub>001</sub>) de 24,2 Å [69]. O material foi fornecido pela Southern Clay Products Inc, adquirida pela BYK Additives & Instruments.

## 3.2 Metodologia Experimental

### 3.2.1 Preparação das formulações

A composição (ou compostagem do inglês “compounding”) das formulações do trabalho foi realizada em uma extrusora dupla-rosca corrotacional, interpenetrante, modelo ZSK-30, da Werner-Pfleiderer (D = 30 mm e L/D = 35) e equipada com três alimentadores gravimétricos da K-Tron. O barril desta extrusora possui onze segmentos, sendo que no último acopla-se o cabeçote, e neste encaixa-se a matriz, que no caso será a matriz para produção de fios ou “*spaghettis*” que posteriormente serão picotados na forma de pellets. No barril existem seis zonas de aquecimento por resistência elétrica nos quais, a escolha das temperaturas de cada zona foi estabelecida com base em trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa [13,29], as quais permitem manter a integridade dos

constituintes das formulações e seus tratamentos superficiais (no caso da fibra de vidro e a nanoargila) [7,70]. A escolha do perfil de rosca também foi realizada com base nas pesquisas anteriores realizadas na mesma área com materiais semelhantes [13,71].

Em primeiro lugar foi realizada a preparação de um concentrado de PP com grânulos dos estabilizantes Irganox 1010 e Irgafos 168, gerando uma mistura PP/estabilizantes na proporção 3:1. Este concentrado foi utilizado para a estabilização de todas as formulações, misturando manualmente 0,5 % de estabilizantes (2 % do concentrado) com os constituintes das formulações, prévio à alimentação na primeira zona da extrusora. O material referência, ou seja, o material contendo apenas a mistura dos dois tipos de PP descritos anteriormente e o teor de PP estabilizado mencionado acima foi preparado por processo de extrusão.

Além do PP estabilizado, também foi preparado um concentrado de PP com nanoargila do tipo montmorilonita modificada organicamente (O-MMT) com teor de nanocarga de 25 % em massa (usando o material de PP/estabilizantes preparado previamente). O concentrado consiste em uma parte de O-MMT, duas partes de PP-g-MAH e uma parte do PP de alto peso molecular (HP550K). A escolha das proporções foi baseada em estudos realizados anteriormente sobre este tipo de sistemas [13,72]. 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 de PP já pulverizada foi seca em estufa a 60°C, por um período de 4 horas, e o compatibilizante de PP-g-MAH bem como a nanoargila foram secados 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 principal de alimentação. A escolha pela resina de mais alto peso molecular deveu-se ao fato de que a tensão cisalhamento alcançada por esta é maior que para a resina HP648S, desta forma, podendo auxiliar de maneira mais efetiva no processo de esfoliação da nanoargila.

A preparação deste concentrado de PP/PP-g-MAH/O-MMT foi no sentido de facilitar a dispersão da nanoargila quando da sua introdução nas formulações a serem desenvolvidas posteriormente, já que dessa maneira a nanocarga seria submetida a duas passagens através do processo de extrusão, além de ter sido mostrado em estudos anteriores que o aumento do teor de O-MMT na preparação deste tipo de concentrados ajuda na sua dispersão [11,15]. Com a incorporação do alto teor de PP-g-MAH, esperava-se que as moléculas menores do compatibilizante conseguissem difundir mais facilmente a estrutura lamelar da nanoargila ajudando no processo de intercalação/esfoliação, além de tentar assegurar uma adesão adequada entre a matriz de PP apolar e o tratamento superficial orgânico contido na nanoargila, através de interações entre o intercalante (sal quaternário de amônia) e o PP-g-MAH. Cabe ressaltar que o controle do teor de cada componente nesta e de todas as outras formulações preparadas foi realizado utilizando a vazão mássica dos alimentadores gravimétricos empregados no processo de compostagem na extrusora.

A partir do concentrado de PP/PP-g-MAH/O-MMT realizaram-se diluições na extrusora para obter as formulações dos nanocompósitos binários de PP/O-MMT com teor de nanoargila variável, sendo 0,5 %, 1,0 % e 2,0 % em massa de O-MMT. Inicialmente, os pellets do concentrado foram pré-misturados manualmente com os pellets do PP matriz (PPm - a mistura de HP648S: HP550K 3:1 descrita anteriormente) para só então serem levados ao funil de alimentação principal para a extrusão dos nanocompósitos de PP/O-MMT. Os nanocompósitos preparados são mostrados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Nanocompósitos preparados e seus respectivos códigos de nomenclatura.

<b>Código do Compósito</b>	<b>Teor Nominal de O-MMT (% em massa)</b>
NA0.5	0,5
NA1.0	1,0
NA2.0	2,0

onde a sigla NA representa a nanoargila O-MMT e os números que a sucedem indicam os teores nominais em massa da nanoargila nos nanocompósitos.

O material referência, ou seja, apenas com a resina matriz polimérica (mistura dos dois tipos de PP) estabilizada foi preparado utilizando o mesmo perfil de rosca e mesmo perfil de temperatura usados para a preparação dos concentrados (PP/estabilizantes e PP/PP-g-MAH/O-MMT) e os nanocompósitos. Este perfil é mostrado na Figura 3.4:

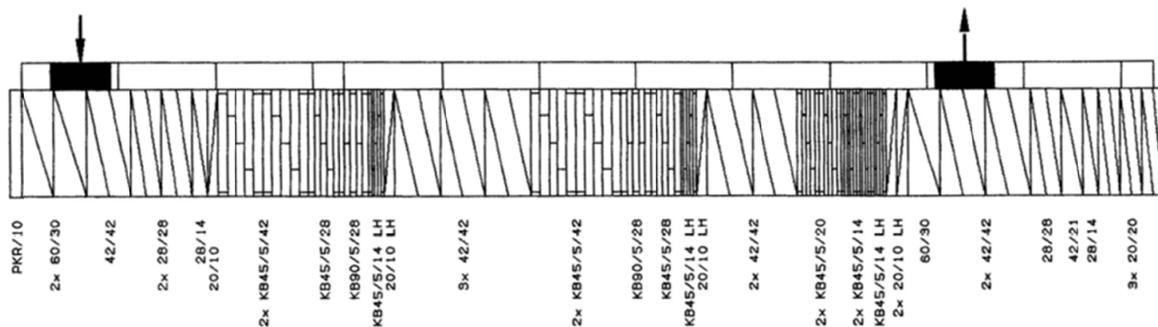


Figura 3.4. Perfil de rosca projetado para a preparação do PPM, os concentrados (PP/estabilizantes e PP/PP-g-MAH/O-MMT) e os nanocompósitos de PP/O-MMT.

Posteriormente foi preparado um concentrado de PP/PP-g-MAH/FV (30 % em massa de FV), teor fixo de compatibilizante PP-g-MAH (2 % em massa) e de concentrado de PP/estabilizantes (2 %). Para a preparação do concentrado de FV foi realizada uma mistura manual dos pellets da resina com os do compatibilizante. Esta mistura foi alimentada de maneira gravimétrica no primeiro funil da extrusora e a fibra de vidro foi alimentada lateralmente de modo forçado apenas no oitavo barril da mesma; este procedimento foi utilizado para evitar quebra excessiva das fibras, tentando introduzi-las no processamento quando a matriz está totalmente fundida facilitando a molhabilidade e protegendo a integridade do reforço fibroso, além de assegurar um curto de tempo de cisalhamento do mesmo [73]. O perfil de rosca sofreu uma pequena alteração para poder possibilitar a introdução da fibra de vidro com uma adequada mistura dispersiva e distributiva, já que para isso, é

necessário um perfil de rosca com menor número de elementos de cisalhamento, apenas necessários para conseguir debulhar as fibras individuais das mechas nas quais são fornecidas comercialmente sem induzir maior quebra das mesmas.

Por fim, foram processados materiais compósitos híbridos ternários PP/FV/O-MMT com teor fixo de PP-g-MAH (2 % em massa) e de concentrado de PP estabilizado (2 %) e teores variáveis de fibra de vidro (25 % e 37 % em massa) e de nanoargila (0,5 %, 1,0 % e 2,0 % em massa). A Figura 3.5 apresenta o perfil de rosca utilizado para a preparação do concentrado de PP/PP-g-MAH/FV, os compósitos de PP/FV e os compósitos híbridos ternários de PP/FV/O-MMT.

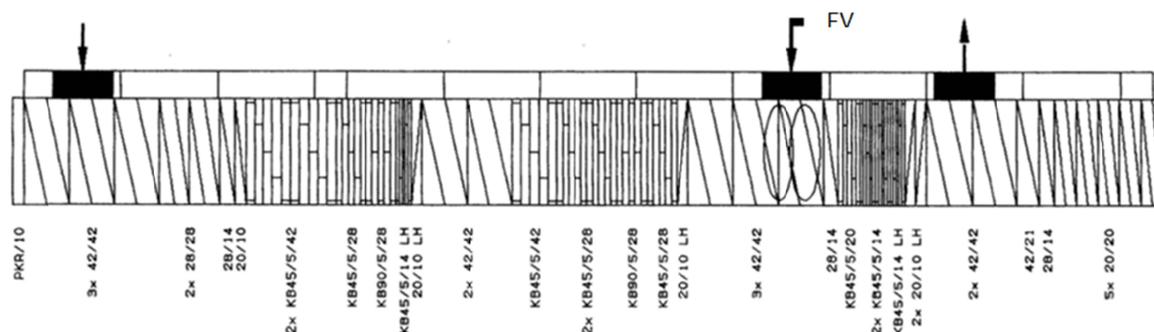


Figura 3.5. Perfil de rosca projetado para a preparação do concentrado de PP/PP-g-MAH/FV, os compósitos binários de PP/FV e os compósitos híbridos ternários de PP/FV/O-MMT.

Três protocolos de mistura diferentes foram utilizados para analisar a influência da sequência de introdução dos componentes e do tipo de processamento nas propriedades finais dos compósitos binários e compósitos híbridos ternários.

Em um primeiro protocolo de mistura, inicialmente foi realizada mistura manual dos pellets da resina matriz PPM com o concentrado de PP estabilizado e o concentrado de PP/PP-g-MAH/O-MMT. Esta mistura foi alimentada gravimetricamente no primeiro funil da extrusora com posterior adição da fibra de vidro por meio de alimentação lateral forçada no oitavo barril da extrusora para

obter as composições com teor variável de nanoargila (0,5 %, 1,0 % e 2,0 % em massa) para cada um dos teores de fibra de vidro (25 % e 37 %). Portanto, nestes compósitos híbridos todos os possíveis fatores deletérios estipulados da presença da nanoargila poderiam estar contribuindo para a perda de propriedades mecânicas anteriormente citadas. As formulações preparadas mediante este primeiro protocolo de mistura são mostradas na Tabela 3.2:

Tabela 3.2. Formulações preparadas mediante o protocolo de mistura tradicional (*T*) e seus respectivos códigos de nomenclatura.

Código do Compósito	Teor Nominal (% em massa)	
	FV	O-MMT
TFV25	25	--
TFV25NA0.5	25	0,5
TFV25NA1.0	25	1,0
TFV25NA2.0	25	2,0
TFV37	37	--
TFV37NA0.5	37	0,5
TFV37NA1.0	37	1,0
TFV37NA2.0	37	2,0

onde a letra *T* representa o protocolo de “mistura tradicional” com alimentação lateral da fibra e os números que sucedem as siglas FV e NA indicam os teores nominais em massa de fibra de vidro e nanoargila respectivamente nos compósitos.

Em um segundo protocolo de mistura, os concentrados de PP estabilizado, PP/PP-g-MAH/O-MMT e de PP/PP-g-MAH/FV preparados previamente, além dos pellets da PPM, foram misturados manualmente nas devidas proporções para obter as concentrações desejadas, para depois serem alimentados gravimetricamente no primeiro funil da extrusora e submetidos à mistura cisalhante nos três blocos de discos de malaxagem da extrusora. Este protocolo foi usado para permitir que houvesse um processo adequado de compatibilização interfacial prévio tanto das fibras de vidro como da nanoargila com a matriz polimérica de PP (PPM) durante a preparação dos concentrados, evitando que

uma possível maior reatividade do PP funcionalizado com um dos componentes do reforço híbrido pudesse impedir a adesão da matriz com outro constituinte do reforço. Este protocolo foi realizado para teores fixos de PP-g-MAH (2 % em massa), PP estabilizado (2 % em massa), FV (25 % em massa) e teores variáveis de nanoargila (0,5 %, 1,0 % e 2,0 % em massa). As formulações preparadas mediante este protocolo de mistura são mostradas na Tabela 3.3:

Tabela 3.3. Formulações preparadas mediante o protocolo de mistura com pré-extrusão de concentrados (*E*) e seus respectivos códigos de nomenclatura.

Código do Compósito	Teor Nominal (% em massa)	
	FV	O-MMT
EFV25	25	--
EFV25NA0.5	25	0,5
EFV25NA1.0	25	1,0
EFV25NA2.0	25	2,0

onde a letra *E* indica que foi usado o protocolo de “mistura com pré-extrusão de concentrados”, onde os concentrados alimentados no primeiro funil de alimentação são submetidos ao processo de extrusão.

No terceiro protocolo de mistura, os concentrados de PP estabilizado, PP/PP-g-MAH/O-MMT e de PP/PP-g-MAH/FV e os pellets de PPM foram misturados manualmente nas devidas proporções para posteriormente serem alimentados diretamente na injetora para a preparação dos corpos de prova para os diversos ensaios de caracterização que foram realizados nas formulações. Este protocolo de mistura foi empregado visando avaliar a influência da magnitude e o tempo de mistura cisalhante, considerando que os concentrados que já tinham sido preparados pelo processo de extrusão tinham sofrido ação cisalhante durante este processo. As formulações preparadas mediante este protocolo de mistura são mostradas na Tabela 3.4:

Tabela 3.4. Formulações preparadas mediante o protocolo com mistura dos concentrados diretamente na injetora (*D*) e seus respectivos códigos de nomenclatura.

Código do Compósito	Teor Nominal (% em massa)	
	FV	O-MMT
DFV25	25	--
DFV25NA0.5	25	0,5
DFV25NA1.0	25	1,0
DFV25NA2.0	25	2,0

onde a letra *D* indica que foi usado o protocolo de “mistura direta na injetora”, onde os concentrados são alimentados diretamente na injetora.

Os compósitos binários EFV25, DFV25 e TFV25 são considerados como materiais referência para os compósitos híbridos ternários preparados mediante o mesmo protocolo de mistura, visto que pretende-se analisar e elucidar a influência da presença da nanoargila neste tipo de compósitos com reforço fibroso.

A Tabela 3.5 apresenta o perfil de temperatura ajustado nas diversas zonas da extrusora para a preparação de todas as formulações do estudo. Para a preparação dos compósitos binários com FV e dos compósitos híbridos ternários foi utilizado o mesmo perfil de temperatura que foi usado para a preparação do PPM e dos nanocompósitos, com o objetivo de evitar a influência deste parâmetro de processamento nos resultados da caracterização mecânica e estrutural. A temperatura máxima utilizada (205°C) foi escolhida visando evitar a degradação do tratamento orgânico presente na nanoargila.

Tabela 3.5. Perfil de temperatura ajustado durante o processamento por extrusão de todas as formulações.

Zonas	Módulo 1	Módulo 2	Módulo 3	Módulo 4	Módulo 5	Cabeçote
Temperatura (°C)	195	195	200	200	200	205

Cabe ressaltar que para a extrusão de todas as composições usou-se velocidade de rosca de 150 rpm e uma taxa de produção (vazão mássica total da extrusora) de 5 kg/h, condições que foram determinadas a partir de testes prévios, os quais permitiram obter tempo de residência mínimo (aproximadamente de 1,5 min para todos os casos) necessário para uma boa mistura/malaxagem das fibras com o polímero fundido e correta dispersão da nanocarga na matriz polimérica, além de garantir que o extrudado estivesse uniforme, sem degradação excessiva da matriz de PP e proporcionar condições adequadas para promover as reações de compatibilização esperadas entre os componentes. A Tabela 3.6 mostra o perfil de temperatura real e o torque obtidos durante o processamento por extrusão das composições.

Tabela 3.6. Perfil de temperatura real e torque obtido durante o processo de extrusão das formulações desenvolvidas.

Material	Temperatura das Zonas da Extrusora (°C)						Temperatura da Massa (°C)	Torque (%)
	Módulo 1	Módulo 2	Módulo 3	Módulo 4	Módulo 5	Cabeçote		
PPm	192	196	195	205	201	200	205	57-62
NA0.5	191	195	200	204	200	200	199	66-70
NA1.0	193	191	200	207	200	200	198	63-66
NA2.0	193	194	200	208	200	200	197	62-69
TFV25	194	205	199	200	200	205	204	77-82
TFV25NA0.5	194	208	199	199	200	205	203	79-83
TFV25NA1.0	193	207	198	201	201	206	200	72-76
TFV25NA2.0	193	207	195	200	201	205	200	69-76
TFV37	193	209	199	200	201	206	201	75-81
TFV37NA0.5	194	208	195	200	201	205	201	73-80
TFV37NA1.0	194	208	200	199	198	205	201	68-71
TFV37NA2.0	195	206	200	199	198	207	201	69-72
EFV25	190	192	200	200	198	195	190	68-72
EFV25NA0.5	189	200	200	200	201	196	197	68-73
EFV25NA1.0	189	202	200	201	201	197	203	68-71
EFV25NA2.0	185	201	200	201	200	197	202	66-71

Das Tabelas 3.5 e 3.6 pode ser observado que houve um bom controle das condições de extrusão, mantendo os parâmetros muito próximos daqueles ajustados inicialmente e muito próximos entre cada uma das composições preparadas.

Depois da realização das misturas por extrusão, usando os protocolos descritos acima, as formulações foram submetidas a processo de secagem em estufa (90°C durante 3 horas). Posteriormente foram injetados corpos de prova para ensaios de tração, flexão, impacto, DMTA e HDT, conforme as normas ASTM, numa injetora automática da Arburg Allrounder (270V/300-120) do tipo rosca recíproca, com diâmetro de rosca de 25 mm, mantendo os parâmetros de injeção constantes para todas as formulações para evitar incidência desta etapa do processamento nas propriedades finais das mesmas.

A Tabela 3.7 apresenta as condições de injeção utilizadas na moldagem de todas as formulações preparadas durante o estudo.

Tabela 3.7. Condições de injeção usadas para todas as formulações.

<b>Temperatura na Zona de Alimentação</b>	210/220°C
<b>Temperatura do Canhão</b>	225/230°C
<b>Temperatura no Bico de Injeção</b>	240°C
<b>Velocidade da Rosca</b>	12 mm/min
<b>Contrapressão</b>	25 bar
<b>Pressão de Injeção</b>	1500 bar
<b>Velocidade de Injeção</b>	10 cm <sup>3</sup> /min
<b>Pressão de Compactação</b>	320 bar
<b>Tempo de Empacotamento</b>	10 s
<b>Dosagem</b>	29 cm <sup>3</sup>
<b>Temperatura do Molde</b>	70°C
<b>Resfriamento</b>	25 s

Dentre as condições de injeção utilizadas, destacam-se a alta temperatura do molde adotada, objetivando minimizar o nível de tensões internas congeladas no moldado de compósitos poliméricos, em função da sua maior viscosidade, além da baixa velocidade de injeção, visando minimizar a quebra das FV durante a entrada do material fundido ao molde. Novamente, o controle desta etapa da preparação das formulações foi satisfatório.

### **3.2.2 Caracterização de Materiais Pós-Processamento**

#### **3.2.2.1 Determinação da Concentração Real de Reforços nos Compósitos (Teor de cinzas)**

Este ensaio foi realizado para avaliar a eficiência da mistura obtida através dos diversos protocolos de processamento adotados, mediante a determinação das concentrações reais de reforço nas diferentes composições formuladas. Amostras, de aproximadamente 1 g, extraídas da região central dos corpos de prova dos ensaios mecânicos de curta duração, foram queimadas em fornos de alta temperatura. A pesagem das amostras foi realizada em uma balança com precisão de 1/1000 gramas. Durante a exposição do compósito à temperatura do ensaio, a parte orgânica composta pela matriz termoplástica e pelos tratamentos superficiais dos reforços se decompõe, restando apenas a parte inorgânica, referente às fibras de vidro e/ou MMT. Assim, a partir da massa final do ensaio (e conhecendo a massa inicial do procedimento) pode-se calcular a fração em massa de cargas inorgânicas contidas na amostra.

Para se obter a concentração real de reforço no compósito, utilizou-se o seguinte procedimento:

- 1) Secagem em mufla dos cadinhos à temperatura de 650°C por 1 hora, para total desumidificação;
- 2) Cadinhos deixados em descanso por 1 hora em dessecador;
- 3) Pesagem dos cadinhos vazios ( $W_1$ )
- 4) Pesagem dos cadinhos com as amostras antes da queima ( $W_2$ );
- 5) Processo de queima com chama direta de Bico de Bunsen, de modo lento até que todo o material tenha sido queimado;

- 6) Queima em mufla a 650°C por 60 minutos, dos cadinhos com o resíduo da queima anterior da carga em chama direta de Bico de Bunsen;
- 7) Cadinhos com o material resultante da queima (material inorgânico) deixados em descanso por 1 hora em dessecador;
- 8) Pesagem do cadinho mais a amostra após queima ( $W_3$ ).

O procedimento foi realizado em triplicata, baseado na norma ISO 3451-1 – “*Plastics – Determination of ash – Part 1: General methods*”. O ensaio também foi realizado apenas na fibra de vidro sem processar para a determinação da concentração em massa do tratamento superficial do reforço fibroso. Cabe ressaltar que a fração orgânica da nanoargila foi determinada mediante ensaio de termogravimetria em pesquisas anteriores realizadas no mesmo grupo de pesquisa e que usaram este mesmo material [13,71].

Assim, os cálculos da concentração de fração orgânica presente nas FV e do teor real de reforço nos compósitos foram realizados conforme as Equações 3.1 e 3.2 dadas a seguir:

$$\% \text{ umidade + tratamento superficial} = \left( \frac{W_{3FV} - W_1}{W_{2FV} - W_1} \right) * 100 \quad (3.1)$$

$$\% \text{ real de reforço no compósito} = W_c = \left( \frac{W_3 - W_1}{W_2 - W_1} \right) * 100 \quad (3.2)$$

Como foi mencionado anteriormente, os reforços possuem uma fração orgânica que é eliminada durante o processo de queima, pelo que foi necessário realizar uma correção do teor real de reforço obtido pelo processo descrito. Para o cálculo da concentração real de reforço corrigido, nos compósitos binários e nos compósitos híbridos ternários, foi utilizada a Equação 3.3:

$$\% \text{ refor\c{c}o}_{(\text{corrigido})} = W_c * \left[ \left( 1 + \frac{\% \text{umid+trat}}{100} \right)_{FV} Z_{FV} + \left( 1 + \frac{\% \text{umid+trat}}{100} \right)_{NA} Z_{NA} \right] * 100 \quad (3.3)$$

onde os subscritos  $FV$  e  $NA$  indicam fibra de vidro e nanoargila respectivamente,  $W_c$  representa a fração mássica total do reforço híbrido determinada experimentalmente por perda ao fogo e  $Z_{FV}$  e  $Z_{NA}$  representam a fração parcial de cada um dos reforços (FV ou O-MMT) em relação ao total de reforço presente, ou seja, em um compósito com 37% de FV e 2% de O-MMT (39% em massa de reforço total no compósito) os valores de  $Z_{FV}$  e  $Z_{NA}$  serão de 0,95 e 0,05 respectivamente.

Posteriormente, a partir dos dados da fração mássica obtidos para os reforços e a matriz e das densidades nominais dos constituintes, foi calculada a fração volumétrica ( $\phi_f$ ) dos mesmos nos compósitos binários e nos compósitos híbridos ternários. Assim, para o cálculo da fração volumétrica de reforço nos compósitos binários será utilizada a expressão da Equação 3.4:

$$\phi_f = \frac{\frac{W_f}{\rho_f}}{\frac{W_f}{\rho_f} + \frac{W_m}{\rho_m}} \quad (3.4)$$

onde os subscritos  $f$  e  $m$  indicam o reforço e a matriz respectivamente.

Já a fração volumétrica de reforço nos compósitos híbridos foi determinada mediante a Equação 3.5:

$$\phi_v = \frac{\left( \frac{W_c * W_{FV}}{\rho_{FV}} \right) + \left( \frac{W_c * W_{NA}}{\rho_{NA}} \right)}{\left( \frac{W_c * W_{FV}}{\rho_{FV}} \right) + \left( \frac{W_c * W_{NA}}{\rho_{NA}} \right) + \left( \frac{1 - W_c}{\rho_{PP}} \right)} \quad (3.5)$$

### **3.2.2.2 Determinação da Distribuição de Comprimentos 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. Ditas amostras foram observadas em microscópio ótico de luz transmitida da LEICA, acoplado a um analisador de imagens Axio Vision 4.8 Zeiss. A partir das imagens obtidas, mediu-se o comprimento das fibras utilizando o software analisador de imagens: Image-Pro Plus 6.

Para a análise, depois de queimadas, as fibras foram espalhadas na superfície de uma lâmina de vidro com o auxílio de uma solução de álcool etílico puro/água destilada. Em seguida as lâminas foram deixadas em descanso até que a solução evaporasse.

Colocou-se a lâmina no microscópio e ajustou-se o foco e o aumento da lente com o objetivo de captar tanto fibras curtas como fibras longas. Com a ajuda do software, foram capturadas imagens da amostra de fibras e mediram-se os comprimentos das mesmas utilizando as ferramentas do analisador de imagens. Estabeleceu-se o critério de medir um número mínimo de 600 fibras. Prévio à medição dos comprimentos de FV, realizou-se calibração do analisador de imagens, com escala graduada para dimensões na faixa de comprimentos de fibra esperados nas amostras.

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 salvos foram transferidas para um programa de PC (Excel) para se calcular os comprimentos médio numérico e ponderal e a dispersão para cada amostra através das Equações 3.6, 3.7 e 3.8:

$$L_n = \frac{\sum l_i n_i}{\sum n_i} \quad (3.6)$$

$$L_w = \frac{\sum l_i^2 n_i}{\sum n_i l_i} \quad (3.7)$$

$$Dispersão = \frac{L_w - L_n}{L_n} \quad (3.8)$$

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 e conseqüentemente, reflete de forma significativa na fração volumétrica final do reforço fibroso.

Esta é uma análise que permite analisar a influência que a introdução da nanoargila no sistema ternário, nos diversos protocolos de processamento adotados, tem sobre o comprimento médio das fibras em relação aos compósitos binários, característica que por sua vez incide diretamente no desempenho mecânico dos compósitos, facilitando a realização da correlação entre propriedades, processamento e estrutura final dos materiais.

### 3.2.3 Reometria Capilar

A medida da vazão através de um tubo capilar, em função da pressão, é uma das técnicas mais utilizada para o estudo das propriedades reológicas de polímeros fundidos. Esse tipo de fluxo é chamado de fluxo capilar quando um tubo de pequeno diâmetro é utilizado a fim de minimizar os efeitos de aquecimento por dissipação viscosa e, também, os efeitos inerciais [74].

Este ensaio foi realizado com o intuito de verificar a influência da introdução da O-MMT na viscosidade da matriz polimérica. Com os resultados obtidos para a análise pode se determinar se a presença da nanoargila gera mudanças importantes no comportamento reológico do PPM, por efeitos tais como aumento da viscosidade ou degradação. Foi utilizada uma ampla faixa de taxas de cisalhamento que permitem simular as taxas desenvolvidas no processamento de polímeros por processos como extrusão ou injeção, os quais foram usados durante a preparação das diversas formulações deste estudo.

O ensaio foi realizado baseado norma ASTM D3835 – “*Test Method for Determination of Properties of Polymeric Materials by Means of a Capillary Rheometer*”, em um Reômetro Capilar GÖTTFERT, modelo RHEOGRAPH 25, com barril de 12,0 mm de diâmetro e capilar de diâmetro ( $2R_c$ ) de 0,75 mm e comprimento ( $L_c$ ) de 30,0 mm ( $L/d = 40$ ). O ensaio foi realizado na temperatura de 220°C.

### **3.2.4 Ensaios Mecânicos de Curta Duração**

Com a avaliação das propriedades mecânicas de curta duração, espera-se entender como o mecanismo de transferência de tensão da matriz para as fibras é influenciado pela presença de partículas de nanoargila quando estas são introduzidas no sistema binário compatibilizado (com PP-g-MAH) de PP reforçado com fibras de vidro com tratamento superficial e agente de acoplamento aminosilano.

#### **3.2.4.1 Ensaio de Tração**

O ensaio de tração constitui uma das principais formas de avaliação das propriedades mecânicas de curta duração, com solicitação estática dos compósitos poliméricos. Para isso, as propriedades sob tração foram avaliadas em uma máquina universal instrumentada de ensaios Instron 5569 (capacidade de carregamento máxima da máquina é 50 kN) acoplada a um computador com

*software* para tratamentos dos dados obtidos, utilizando velocidade de 5 mm/min e célula de carga de 5000 N. Os ensaios de tração foram realizados de acordo com a norma ASTM D638– “*Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*” em 10 corpos de prova Tipo I para cada composição e o valor médio das propriedades foi registrado junto com o desvio padrão para garantir uma dispersão confiável dos resultados.

#### **3.2.4.2 Ensaio de Flexão**

Este ensaio também representa um dos principais métodos de avaliação e aquisição de dados de propriedades mecânicas para controle e especificação de materiais plásticos. Estes dados são usados também para caracterização qualitativa e para pesquisa e desenvolvimento. Da mesma maneira que as propriedades medidas sob tração, as propriedades sob flexão são bastante suscetíveis à preparação da amostra e a velocidade e ambiente de ensaio.

Os ensaios de flexão foram realizados conforme a norma ASTM D790 – “*Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*” em máquina universal instrumentada de ensaios Instron 5569 utilizando uma velocidade de 1,3 mm/min, deformação máxima de 5 % e célula de carga de 5000 N. Foram testados sete corpos de prova para cada composição e o valor médio das propriedades foi registrado junto com o desvio padrão.

#### **3.2.4.3 Ensaio de Impacto Izod**

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. Neste teste, o corpo de prova encontra-se verticalmente

posicionado e engastado em uma de suas extremidades e recebe o impacto de um pêndulo com energia conhecida e a energia absorvida por ele é medida. A energia real absorvida no impacto é obtida subtraindo da energia encontrada a energia residual do pêndulo, medida sem a presença do corpo-de-prova.

O ensaio de impacto Izod foi realizado conforme a norma ASTM D256 – “*Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics*”, (método A) em pelo menos 10 corpos de prova por composição. Os corpos de prova foram precisamente entalhados, com entalhe padrão de 0,25 mm no cume do seu raio, em uma entalhadeira rotativa. O tratamento estatístico dos resultados será o mesmo realizado para os valores das propriedades de tração e flexão. Foi usado um equipamento modelo Resil 25R da CEAST e pêndulo de 2,0 J.

### **3.2.5 Análises Termo-mecânicas**

#### **3.2.5.1 Temperatura de distorção térmica (HDT)**

O ensaio de temperatura de distorção térmica (HDT) é um teste bastante popular na indústria, usado principalmente para comparações da estabilidade de flexão térmica [75]. Neste teste é determinado o valor de temperatura na qual um corpo de prova atinge uma deflexão determinada sob um carregamento estático dentro de um meio aquecido a uma taxa constante.

O ensaio consiste em submeter uma barra de seção transversal retangular a um esforço de flexão sob três pontos (dois pontos de apoio e uma carga no centro). A carga é aplicada de modo que a tensão na superfície externa atinja 1,82 MPa ou 0,455 MPa segundo o método da norma escolhida. As amostras são imersas sob a carga em um meio de transferência de calor, neste caso, o meio de transferência de calor empregado foi o óleo de silicone, aquecido continuamente.

O ensaio foi realizado em seis corpos de prova para cada formulação, utilizando um equipamento HDT 6 VICAT P/N 6921 da CEAST, conforme a norma ASTM D648 – “*Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position*”, usando uma carga de 1,82 MPa, *span* de 100 mm, deflexão máxima de 0,25 mm e taxa de aquecimento de 2°C/min.

### **3.2.5.2 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)**

A análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) foi utilizada neste trabalho como uma técnica complementar aos resultados obtidos de propriedades mecânicas (resistência à tração, à flexão, ao impacto e HDT). A técnica foi utilizada a fim de verificar as características da interface fibra-matriz e a influência que a introdução da O-MMT exerce na interface/interfase entre o polímero e o reforço fibroso, além de analisar aspectos referentes à intercalação/esfoliação de algumas das formulações de PP/O-MMT.

Conforme citado na revisão bibliográfica, através dos dados de DMTA, pode-se verificar a variação do amortecimento mecânico ( $\tan \delta$  - propriedade que reflete o grau de adesão reforço-polímero) com a introdução de O-MMT nos compósitos binários de PP/FV.

As análises foram realizadas em corpos de prova de flexão preparados mediante o processo de injeção, em um equipamento de análise dinâmico-mecânica da TA Instruments, modelo DMA 800. A faixa de temperatura do ensaio foi de -30°C até 100°C, usando uma taxa de aquecimento de 3°C/min. A solicitação foi realizada por flexão, em geometria biengastada (garra dual cantilever), onde o corpo de prova (com formato de barra) é preso em suas extremidades e um dispositivo móvel que por sua vez está preso ao centro da amostra se movimenta de forma cíclica, mantendo-se a deformação constante. A amplitude de deformação utilizada foi de 20  $\mu\text{m}$  com uma frequência de 1 Hz. O

torque para prender as amostras na garra foi de 7 lb/pol (comumente usado para amostras poliméricas).

A escolha da baixa frequência da solicitação foi realizada considerando a natureza viscoelástica e a baixa condutividade térmica da matriz polimérica, características que poderiam gerar aquecimento localizado na amostra em caso de que fosse ensaiada usando altas frequências, alterando suas propriedades e conseqüentemente dificultando as análises. Para a escolha da amplitude de deformação da solicitação, adotou-se como requisito manter a amostra dentro do seu regime viscoelástico linear, onde a tensão é diretamente proporcional à deformação, fornecendo assim um valor de módulo elástico ( $E = \sigma / \epsilon$ ) constante. Para cumprir este requisito foi realizado um estudo prévio utilizando a condição extrema (material com maior teor de reforço: PP/FV/O-MMT com 37% em massa de FV e 2% em massa de O-MMT) onde monitorou-se a amplitude de deformação atingida na amostra quando do uso da força máxima do equipamento (18 N).

Para verificação da confiabilidade do equipamento, foram repetidos os ensaios, no mínimo em duplicata para a amostra de PPM e dos nanocompósitos (PP/O-MMT).

### **3.2.6 Caracterização Microestrutural**

#### **3.2.6.1 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 de compósitos poliméricos.

As análises microscópicas foram realizadas para verificar as características morfológicas encontradas nos compósitos (tipo de interface fibra-polímero, presença ou não de aglomerados de nanoargila e dispersão e distribuição dos

reforços) e associá-las com os resultados obtidos para as análises mecânicas e termo-mecânicas das diferentes formulações.

As amostras das formulações analisadas mediante esta técnica foram extraídas do centro de corpos de prova de tração, pré-deformados em tração a 70 % da tensão de ruptura de cada compósito analisado, para posteriormente serem crio-fraturados e desta maneira obter as superfícies que foram observadas por MEV. Este procedimento foi adotado com base em pesquisas anteriores do grupo [13,29].

Para a obtenção das amostras foi realizado o pré-tensionamento, após o qual a parte central dos corpos de provas foi cuidadosamente preparada com a elaboração de um entalhe próximo ao seu centro e imersa em nitrogênio líquido à aproximadamente  $-165^{\circ}\text{C}$  durante 2 horas. Após esse tempo, a amostra foi rapidamente removida e fraturada no entalhe, preservando ambas as faces da fratura para análise. As superfícies das amostras estavam em um plano normal à direção principal de preenchimento da cavidade de moldagem por injeção do corpo de prova.

O nitrogênio líquido é usado para se obter superfícies crio-fraturadas preferencialmente do que à fratura em temperatura ambiente, desta maneira, tenta-se evitar qualquer escoamento local da matriz polimérica que possa alterar a estrutura original obtida após o processamento. Esta amostra crio-fraturada deve ser cuidadosamente manuseada e adequadamente protegida para evitar contaminação da superfície.

Devido à natureza não-condutora dos materiais poliméricos, suas superfícies desenvolvem uma carga, devido ao acúmulo de elétrons do feixe eletrônico primário o que afeta a emissão de elétrons secundários e produz imagens distorcidas no MEV. De forma a prevenir este efeito, as amostras foram montadas em um suporte metálico, seguras por uma fita de carbono, proporcionando adesão e condutividade elétrica apropriadas, condições

necessárias para a análise microscópica por MEV. Além disso, as superfícies das amostras foram revestidas com uma fina camada contínua de um material condutor. Assim, foi feita uma deposição de um elemento pesado por vácuo à alta temperatura, tomando-se o devido cuidado para produção da camada condutora. O revestimento das superfícies das amostras atua reduzindo os efeitos térmicos do feixe eletrônico, pois a baixa condutividade térmica dos plásticos leva a aumentos de temperatura da ordem de 500°C, especialmente a altas resoluções de imagem no MEV ou altas energias de feixe [64]. O revestimento das superfícies das amostras fraturadas utilizado neste trabalho foi uma camada de ouro.

Durante o processo de revestimento com a camada condutora, o suporte metálico contendo a amostra foi colocado em um metalizador à vácuo ( $10^{-5}$  a  $10^{-6}$  Torr). O tempo de deposição foi inferior a 30 segundos, tomando-se o cuidado de proteger o corpo de prova de um sobreaquecimento durante a vaporização do metal. Com a superfície da amostra devidamente revestida, foi possível então capturar imagens no microscópio.

Foi utilizado um microscópio Magellan XHR 400L FE-SEM da FEI. As condições de operação utilizadas foram as seguintes: aceleração da voltagem do feixe de 2 kV e corrente na faixa de 3,1 a 50 pA, aproximadamente. O MEV permitiu associar as observações da microestrutura com propriedades mecânicas e de tenacidade obtidas nos ensaios mecânicos e termo-mecânicos.

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

Um microscópio eletrônico de transmissão consiste de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas, que controlam o feixe, encerrados em uma coluna evacuada com uma pressão cerca de  $10^{-5}$  mm Hg. Os elétrons saem da amostra pela superfície inferior com uma distribuição de intensidade e direção controladas principalmente pelas leis de difração impostas pelo arranjo cristalino dos átomos na amostra. Em seguida, a lente objetiva entra em ação, formando a primeira imagem desta distribuição angular dos feixes eletrônicos difratados.

Esta análise foi realizada com o intuito de verificar qualitativamente a presença de estruturas intercaladas e/ou esfoliadas da nanoargila nos nanocompósitos e avaliar a dispersão da argila organofílica na matriz polimérica. A partir das observações realizadas nos nanocompósitos é possível inferir-se se as formulações híbridas ternárias apresentam melhor dispersão das lamelas de nanoargila, devido a que a viscosidade do polímero na presença da FV aumentará contribuindo no processo de dispersão [57].

As amostras analisadas por MET foram retiradas da região central de corpos de prova de tração sem pré-deformação. Em seguida essas amostras foram submetidas ao “trimming” (corte na forma de trapézio) e posteriormente criogenicamente ultramicrotomadas (cryoultramicrotoming), ou seja, cortadas em seções ultrafinas de 50 nm de espessura aproximadamente, com faca de diamante, em um crio-ultra-micrótomo (modelo Reichert-Jung Ultracut FC4, marca Leica), numa temperatura em torno de  $-60^{\circ}\text{C}$ . Foram utilizadas telas ou “grids” de cobre para coletar as amostras fatiadas. A seguir, as amostras foram observadas por MET (Magellan XHR 400L FE-SEM da FEI) operado a uma voltagem de aceleração de 25 kV e corrente entre 50 e 200 pA.



## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização de Processamento

#### 4.1.1 Concentração Real de Reforços nos Compósitos (Teor de cinzas)

A queima da região central de três corpos de prova de tração de cada formulação foi realizada e o teor real de reforço das composições foi determinada conforme explicado no item 3.2.2.1. Os resultados finais do ensaio são apresentados na Tabela 4.1 a seguir, onde pode-se observar o teor nominal de reforço (% em massa), o teor real de reforço obtido após a queima (% em massa), o teor real de reforço corrigido (% em massa) e a fração volumétrica de reforço. Os pesos dos cadinhos e das amostras obtidos antes e após a queima estão detalhados na Tabela 8.6 do Apêndice B.

Tabela 4.1. Teor real (% em massa) de reforço e fração volumétrica de reforço nas formulações preparadas.

Formulação	Teor de carga nominal (%)	Teor de carga real (%)	Média (%)	Desv. Pad (%)	Teor de Carga Corrigido (%)	$\phi_v$
NC0.5	0,5	0,44	0,44	0,00	<b>0,70</b>	0,0022
		0,44				
		0,44				
NC1.0	1,0	0,74	0,73	0,01	<b>1,18</b>	0,0038
		0,74				
		0,73				
NC2.0	2,0	1,33	1,33	0,00	<b>2,13</b>	0,0068
		1,32				
		1,33				
E25	25,0	25,71	25,72	0,01	<b>25,91</b>	0,1098
		25,73				
		25,72				
EFV25NC0.5	25,5	25,35	25,35	0,01	<b>25,84</b>	0,1088
		25,35				
		25,36				
EFV25NC1.0	26,0	25,62	25,62	0,01	<b>26,42</b>	0,1110
		25,63				
		25,61				

Tabela 4.1.(cont.) Teor real (% em massa) de reforço e fração volumétrica de reforço nas formulações preparadas.

Formulação	Teor de carga nominal (%)	Teor de carga real (%)	Média (%)	Desv. Pad (%)	Teor de Carga Corrigido (%)	$\phi_v$
EFV25NC2.0	27,0	26,18	26,14	0,05	<b>27,42</b>	0,1050
		26,08				
		26,15				
DFV25	25,0	24,79	24,97	0,03	<b>25,16</b>	0,1060
		24,76				
		24,82				
DFV25NC0.5	25,5	25,81	25,86	0,05	<b>26,36</b>	0,1114
		25,91				
		25,86				
DFV25NC1.0	26,0	25,32	25,35	0,10	<b>26,14</b>	0,1096
		25,46				
		25,27				
DFV25NC2.0	27,0	25,95	25,94	0,01	<b>27,22</b>	0,1139
		25,94				
		25,92				
TFV25	25,0	24,92	25,00	0,09	<b>25,18</b>	0,1062
		24,74				
		24,79				
TFV25NC0.5	25,5	24,07	24,02	0,04	<b>24,48</b>	0,1020
		23,98				
		24,00				
TFV25NC1.0	26,0	22,86	22,88	0,04	<b>23,60</b>	0,0971
		22,92				
		22,86				
TFV25NC2.0	27,0	23,05	23,04	0,03	<b>24,18</b>	0,0990
		23,07				
		23,00				
TFV37	37,0	36,35	36,59	0,03	<b>36,86</b>	0,1705
		36,31				
		36,31				
TFV37NC0.5	37,5	36,66	36,57	0,07	<b>37,06</b>	0,1710
		36,53				
		36,53				
TFV37NC1.0	38,0	37,48	37,47	0,03	<b>38,42</b>	0,1778
		37,48				
		37,44				
TFV37NC2.0	39,0	38,46	38,46	0,06	<b>39,90</b>	0,1853
		38,52				
		38,40				
Fibra	--	99,27	99,27	0,00	<b>0,7*</b>	--
		99,27				
		99,26				

A partir dos valores encontrados na Tabela 4.1 nota-se que todos os valores de teor mássico de reforço corrigido encontram-se bastante próximos dos valores nominais ajustados nos alimentadores durante a preparação das formulações através do processo de extrusão. Mesmo para os compósitos ternários de PP/FV/OMMT, onde a variação entre os teores de O-MMT é muito baixa, os resultados foram satisfatórios. Cabe ressaltar que o valor de 0,7 % apresentado para a FV corresponde ao teor de encimagem presente na mesma. Já a O-MMT apresentou uma fração orgânica de 38%.

Os valores de teor corrigido de reforço, obtidos para os compósitos binários (PP/FV e PP/O-MMT) mostram que as proporções dos concentrados de PP/PP-g-MAH/FV e PP/-PP-g-MAH/O-MMT, foram utilizadas na medida certa, evidenciado pela proximidade dos valores determinados mediante a determinação do teor de cinzas e os valores nominais. A fração volumétrica apresentada foi determinada usando o valor da média do teor real de carga, que representa a fração inorgânica que contribui efetivamente para o efeito de reforço.

Dos dados apresentados também é possível observar uma pequena inconsistência dos valores de teor real corrigido de reforço para os materiais preparados mediante o protocolo de processamento “tradicional” com 25% de FV (TFV25, TFV25NC0.5, TFV25NC1.0, TFV25NC2.0) onde a tendência de aumento do teor de reforço com o aumento do teor de nanoargila não foi mantida, o que foi atribuído a pequenas instabilidades do alimentador gravimétrico ocorridas durante o processamento deste conjunto de formulações. No entanto, as diferenças com os valores nominais não foram consideradas como sendo significativas. Entretanto, o teor real de reforço corrigido obtido para os nanocompósitos mostra que as proporções de concentrado de PP/PP-g-MAH/O-MMT utilizadas para a preparação dos compósitos híbridos ternários foi adequada, mantendo uma tendência de aumento de O-MMT nas formulações.

#### 4.1.2 Distribuição de Comprimentos das Fibras de Vidro nos Compósitos

Conforme procedimento descrito na seção 3.2.2.2 foram realizadas medidas de comprimento de fibra para avaliar a influência da introdução de O-MMT nos sistemas híbridos ternários em relação aos sistemas apenas com FV, e simultaneamente, avaliar a influência neste parâmetro, do tipo de processamento adotado (protocolo de mistura). Para isso, dados de comprimento médio numérico ( $L_n$ ), comprimento médio ponderal ( $L_w$ ) e dispersão das FV foram coletados para as formulações TFV25, TFV25NC0.5, DFV25, DFV25NC0.5, EFV25 e EFV25NC0.5 e são apresentados na Tabela 4.2. As distribuições de comprimentos das fibras de vidro nos compósitos binários e ternários estão apresentadas na Figura 8.1 do Apêndice B.

Tabela 4.2. Comprimento médio numérico ( $L_n$ ), ponderal ( $L_w$ ) e dispersão das fibras de vidro nos compósitos.

Formulação	DFV25	EFV25	TFV25	DFV25NC0.5	EFV25NC0.5	TFV25NC0.5
<b>Média</b>	656	295	625	678	276	599
<b>Desv. Pad.</b>	281	148	215	352	149	243
<b><math>L_n</math></b>	656	295	625	678	276	599
<b><math>L_w</math></b>	776	370	699	820	357	697
<b>Dispersão</b>	0,183	0,253	0,106	0,269	0,291	0,164

Como foi mencionado anteriormente, o comprimento médio  $L_w$  é mais representativo para análise de dados experimentais de propriedades mecânicas. A partir da Tabela 4.2 pode ser observado que nos materiais binários, o valor de  $L_w$  para o compósito EFV25 é significativamente menor em relação ao dos compósitos DFV25 e TFV25, devido ao processo de diluição na extrusora após a preparação do concentrado, o que leva à quebra da fibra de vidro e consequente diminuição drástica no valor de  $L_w$ . Para as formulações DFV25 e TFV25, o valor de  $L_w$  apresenta uma pequena diferença, apesar de ambos os compósitos terem sido preparados mediante tipos de processamento bastante similares, com a única diferença de que no caso da formulação TFV25 não houve diluição da

concentração de fibra na etapa da injeção, o que efetivamente aconteceu durante a moldagem por injeção da formulação DFV25, onde o concentrado de PP/PP-g-MAH/FV com 30 % em massa de FV foi diluído para 25 % em massa. Isso evidencia que a formulação DFV25 possui maior fração de fibras de maior comprimento do que a TFV25, o que lhe proporciona um maior valor de  $L_w$ . A diferença verificada na fração de fibras de maior comprimento entre os compósitos DFV25 e TFV25 pode ser ocasionada por alguma possível variação de alguns parâmetros de processamento durante a preparação do concentrado de PP/PP-g-MAH/FV em relação aos usados durante a formulação do compósito TFV25.

Utilizando a expressão de Kelly-Tyson (Equação 2.12), considerando o valor da tensão de cisalhamento interfacial sendo igual à tensão de escoamento da matriz de PP utilizada, ou seja, 34 MPa (determinada mediante ensaio de tração conforme será descrito no item 4.3.1) e o valor de resistência das fibras sendo de 3,4 GPa (obtido da literatura [7]), foi calculada a razão de aspecto crítica dos compósitos binários de PP/FV, obtendo um valor de 50 para este parâmetro. A partir dos dados mostrados na Tabela 4.2, determinou-se a razão de aspecto real obtida para os compósitos binários de PP/FV, sendo 60, 54 e 29 para as formulações DFV25, TFV25 e EFV25 respectivamente. Assim, evidencia-se que os protocolos de mistura D e T permitem obter compósitos com razão de aspecto acima do valor crítico, enquanto o protocolo E gera quebra substancial da fibra durante o processamento e conseqüentemente, o compósito EFV25 apresenta uma razão de aspecto abaixo do valor crítico. Como foi explicado anteriormente, este parâmetro possui influência crítica no desempenho mecânico dos compósitos e nas seções posteriores será relacionado com as propriedades mecânicas obtidas nos diferentes ensaios realizados.

Comparando os valores de  $L_n$  e  $L_w$  dos compósitos binários com os compósitos híbridos ternários, é possível observar que a introdução da O-MMT no sistema de PP/FV não gera uma alteração significativa destes parâmetros. Como

será mostrado em item posterior, a presença da nanoargila não gera um aumento da viscosidade da matriz polimérica, pelo que uma possível quebra da FV por este motivo foi descartada. A variação da dispersão ( $L_w/L_n$ ) entre os compósitos binários e os compósitos híbridos ternários, onde as formulações com presença de O-MMT possuem maiores valores deste parâmetro, evidencia uma maior distribuição de comprimentos de FV (Figura 8.1 do Apêndice B). Esta constatação poderia explicar o grande valor de  $L_w$  obtido para o compósito DFV25NC0.5, que apresenta um valor de dispersão de comprimento de fibra bastante alto (0,269) em relação aos demais compósitos.

Dos resultados das medidas de comprimento de fibra de vidro mostrado na Tabela 4.2, também é possível observar que entre os compósitos híbridos ternários, a formulação EFV25NC0.5 é a que apresenta menor comprimento de fibra ponderal ( $L_w = 357 \mu\text{m}$ ), em comparação com as formulações TFV25NC0.5 ( $697 \mu\text{m}$ ) e DFV25NC0.5 ( $820 \mu\text{m}$ ), tendência que também é observada nos valores de  $L_n$ .

Novamente, este resultado era esperado já que o processo de preparação da formulação EFV25NC0.5, com etapa de mistura em extrusora dos concentrados de PP/PP-g-MAH/FV e PP/PP-g-MAH/O-MMT e posterior injeção, implica em maior tempo e quantidade de cisalhamento, o que leva à maior redução do comprimento das FV. A formulação DFV25NC0.5 apresenta o maior valor de  $L_w$  devido a que este tipo de processamento, com apenas uma etapa de diluição diretamente na injetora, oferece pouco tempo de cisalhamento e conseqüentemente menor quebra de fibra, além das FV estarem previamente compatibilizadas com a matriz durante a preparação do concentrado de PP/P-g-MAH/FV o que minimiza o efeito de redução de molhabilidade do reforço fibroso por parte do PP, mencionado anteriormente. No caso da formulação TFV25NC0.5, o processamento utilizado provavelmente ocasionou maior tempo e quantidade de cisalhamento para os componentes, gerando maior quebra das

fibras, conseqüentemente, os valores de  $L_n$  e  $L_w$  para esta formulação são menores do que os do compósito DFV25NC0.5.

## 4.2 Curvas de Viscosidade

Para avaliar a influência da O-MMT quando introduzida na matriz de PPM durante o processamento dos compósitos deste estudo, foi realizado ensaio de reometria capilar nas formulações da resina polimérica usada como matriz (mistura de dois grades de PP) e nos nanocompósitos de PP/PP-g-MAH/O-MMT (NC0.5, NC1.0 e NC2.0).

Para levar em consideração o perfil de fluxo não Newtoniano dos polímeros fundidos e compensar o desvio do comportamento Newtoniano ( $n=1$ ), deve-se aplicar a correção de Rabinowitsch nos valores de taxa de cisalhamento aparente [74]. Essa correção é dada pela equação:

$$\dot{\gamma}_c = \left( \frac{3n+1}{4n} \right) \dot{\gamma}_a \quad (4.1)$$

onde  $\dot{\gamma}_c$  é a taxa de cisalhamento corrigida e  $\dot{\gamma}_a$  é a taxa de cisalhamento aparente.

A viscosidade ( $\eta$ ) destes polímeros fundidos apresenta o comportamento de um fluido que segue a lei de potências (equação abaixo):

$$\eta = \gamma^{n-1} \dot{m} \quad (4.2)$$

A Figura 4.1 mostra as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento corrigida para as formulações PPM, NC0.5, NC1.0 e NC2.0, na faixa de  $1 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$  a  $1 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ . Na Figura 4.1 pode se observar que as formulações ensaiadas apresentam um comportamento de pseudoplasticidade ( $n' < 1$ ), ou seja, há uma redução da viscosidade do fundido com o aumento da taxa de

cisalhamento em todo o intervalo de taxas de cisalhamento utilizado na análise [74].

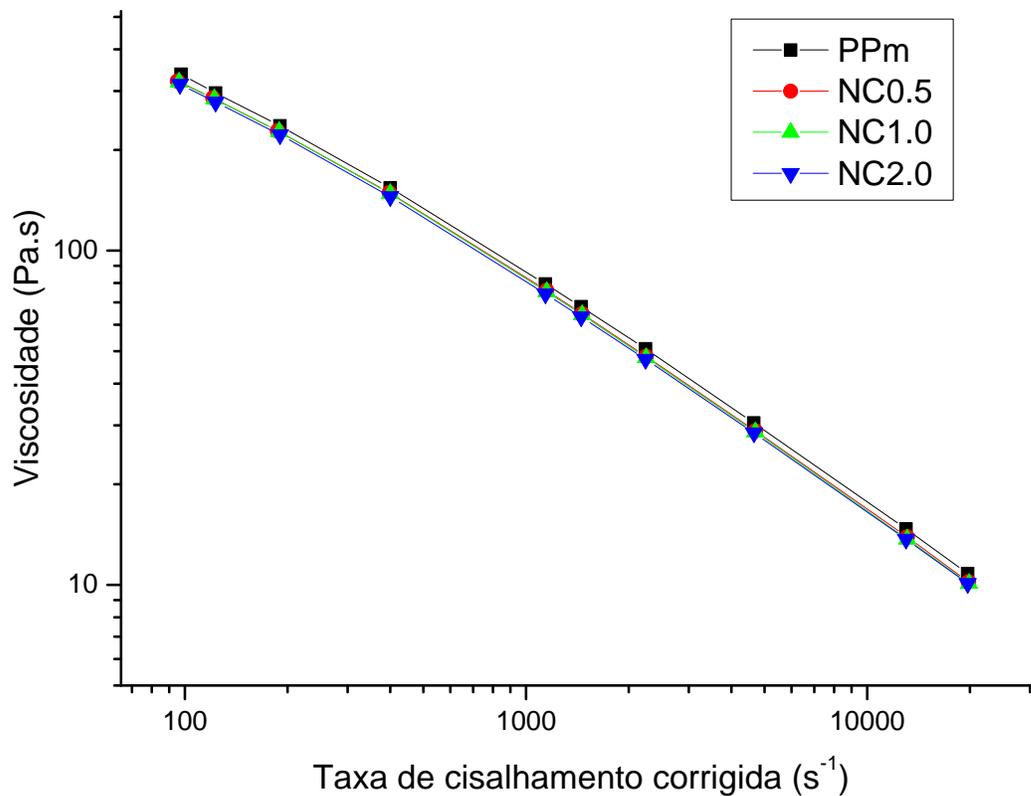


Figura 4.1. Viscosidade em função da taxa de cisalhamento corrigida para as formulações PPM, NC0.5, NC1.0 e NC2.0.

Como foi mencionado na seção 4.1.2, o ensaio de reometria capilar foi realizado visando a verificação de possível degradação da matriz de PP ou aumento da sua viscosidade devido à introdução da O-MMT durante o processamento dos compósitos.

Alguns estudos afirmam que a incorporação de argilas modificadas em matrizes de PP reforçado com FV pode gerar aumento da viscosidade, gerando um efeito deletério na molhabilidade das fibras por parte da matriz e

consequentemente, causando maior quebra do reforço fibroso durante o processamento de compósitos híbridos ternários [16,76], porém, na análise de reometria capilar realizada neste estudo não houve nenhuma alteração significativa da viscosidade do PPm com a introdução de teores nominais de 0,5 %, 1,0 % e 2,0 % em massa de O-MMT. Vacche e colaboradores [15] afirmam que o aumento de viscosidade de matrizes de PP isotático pela introdução de O-MMT ocorre apenas em baixas taxas de cisalhamento, muito menores às utilizadas em processos de extrusão e injeção. Assim, a hipótese de aumento de viscosidade da matriz pela introdução da O-MMT, nas condições de processamento usadas no presente trabalho, pode ser descartada.

Fazendo uma observação detalhada das curvas apresentadas na Figura 4.1 pode se notar que existe uma pequena redução da viscosidade de todos nanocompósitos em relação à matriz (PPm) quando da introdução da nanocarga, em concordância com outros estudos [51,77], o que foi atribuído à presença de tactóides orientados que poderiam estar agindo como lubrificantes, porém, a redução de viscosidade apresentada pelos nanocompósitos de PP/O-MMT foi considerada como sendo não significativa. A quase imperceptível redução da viscosidade da formulação de PPm com a introdução dos diversos teores de O-MMT utilizados no presente trabalho foi considerada como um indicativo de que não houve degradação significativa da matriz gerada pela presença da nanoargila, a ponto de influir nas propriedades mecânicas dos compósitos investigados.

De acordo com as análises anteriores, a comprovada redução da molhabilidade das FV por parte da matriz nos compósitos híbridos ternários de PP/FV/O-MMT (micrografias MEV), que gera a diminuição dos comprimentos de FV destes compósitos em relação aos compósitos binários de PP/FV (vide Tabela 4.2), não foi ocasionada por um aumento da viscosidade da matriz devida à introdução da O-MMT.

### **4.3 Propriedades Mecânicas de Curta Duração**

Para facilitar a análise da influência da incorporação da O-MMT no sistema de PP/FV, em algumas ocasiões durante a avaliação do comportamento mecânico dos compósitos híbridos serão citados os teores mássicos nominais de nanoargila introduzidos, simplificando a leitura das explicações e argumentos aqui apresentados.

#### **4.3.1 Propriedades Mecânicas em Ensaio de Tração**

A Tabela 7.7 do Apêndice C mostra as propriedades de tração obtidas para todas as formulações ensaiadas no presente trabalho.

#### **Módulo de Elasticidade (E)**

O gráfico apresentado na Figura 4.2, mostra o módulo elástico sob tração da matriz de PP (PPm) dos nanocompósitos de PP/O-MMT. É possível observar que a introdução de nanoargila na matriz de PPm gera um aumento na propriedade dos nanocompósitos em relação à matriz polimérica, em concordância com outros estudos [11,13,45,53], devido à substituição parcial de uma fase de baixa rigidez (PPm) por outra de alta rigidez (O-MMT) e imobilização das cadeias poliméricas na interface polímero-carga [54].

Os aumentos substanciais de módulo elástico sob tração apresentados pelos nanocompósitos com 0,5 % (2,2 GPa) e 1,0 % (2,4 GPa) nominal mássico de O-MMT em relação à matriz de PPm (1,8 GPa) são superiores a 20 % e 30 % respectivamente. Estes aumentos são indicadores da existência de esfoliação efetiva das lamelas da nanoargila na matriz polimérica, gerando efeito de imobilização da mesma muito mais eficiente em comparação com outras cargas minerais micrométricas nas mesmas concentrações. Esta observação poderá ser constatada posteriormente nas micrografias de MET apresentadas no item 4.5.2.

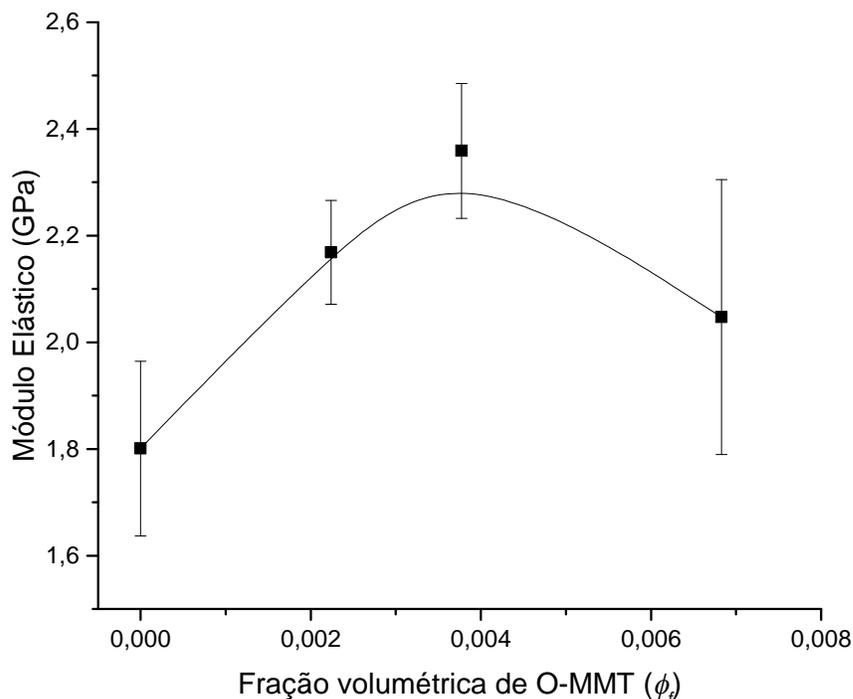


Figura 4.2. Módulo elástico sob tração dos compósitos binários de PP/O-MMT, em função do teor da nanocarga de O-MMT.

Também é possível observar que a adição de 2,0 % de nanoargila não continua gerando acréscimo do módulo elástico. Como o módulo de elasticidade é medido em baixos níveis de tensão/deformação, a qualidade da dispersão do reforço possui um papel mais importante do que a adesão interfacial na influência sobre a propriedade, já que as tensões térmicas interfaciais advindas do diferencial dos coeficientes de contração térmica da matriz e do reforço no resfriamento após o processamento, contribuem para suficiente transferência de tensão da matriz para o reforço [11,13], desta maneira, é possível que a menor propriedade apresentada pela formulação NC2.0 em relação às formulações NC0.5 e NC1.0 possa ser ocasionada pela existência de aglomerados do nanoreforço, os quais tendem a aumentar com o incremento do teor de O-MMT incorporada e diminuem a relação área/volume da nanoargila, conseqüentemente, diminuindo a eficiência de reforço da mesma [13,72].

Analisando os valores de módulo de elasticidade (E) para os compósitos binários de PP/FV, apresentados na Figura 4.3, pode se observar que para um mesmo teor de FV, esta propriedade é muito próxima entre os compósitos preparados através dos três tipos de protocolos de mistura anteriormente descritos, apesar de que a formulação EFV25 apresenta um comprimento de fibra significativamente menor em relação às formulações DFV25 e TFV25, tal como mostrado na determinação do comprimento médio da FV na seção 4.1.2. Como mencionado anteriormente, o módulo elástico é uma propriedade que é medida em baixas deformações, portanto, não apresenta uma forte dependência do grau de adesão interfacial, sendo influenciado principalmente pela substituição de uma fração volumétrica da matriz termoplástica por outro componente de maior módulo elástico (neste caso, a fibra de vidro) [3,54,15,76], assim, era de se esperar que os compósitos binários com o mesmo teor de FV apresentassem valores similares desta propriedade (Figura 4.3). Além disso, fica evidente que a variação no valor de  $L_w$  da FV não apresentou influência significativa na propriedade do módulo elástico medido sob tração.

Na Figura 4.3 pode-se observar que existe um aumento da propriedade quando se incrementa o teor de FV para um mesmo protocolo de mistura, o que está de acordo com a teoria de micromecânica de reforços [3,54], portanto, a substituição de uma fração deformável (matriz polimérica) por uma fração de alta rigidez (FV) gera o incremento do módulo observado da formulação TFV37 em relação à TFV25.

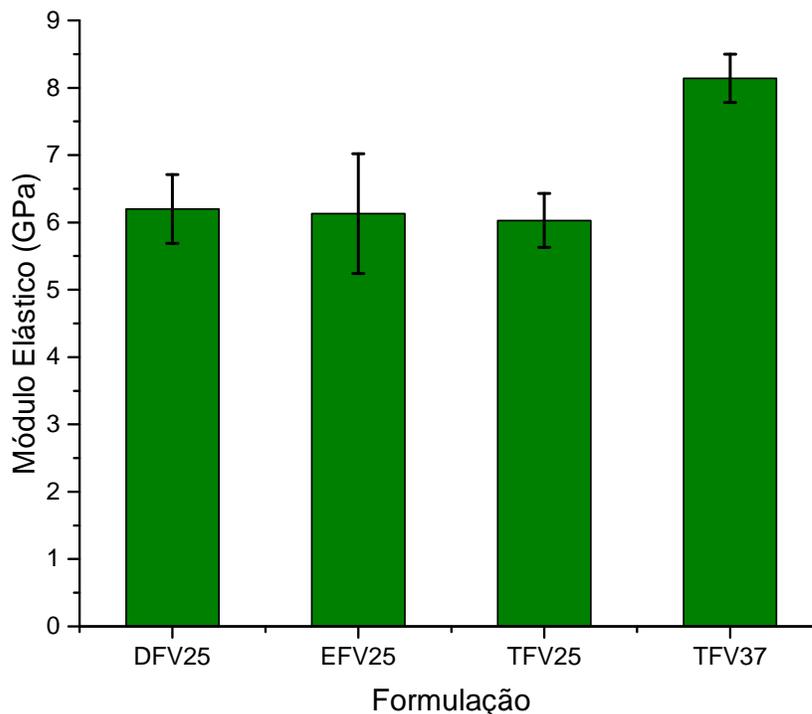


Figura 4.3. Módulo elástico sob tração dos compósitos binários de PP/FV com 25 e 37 % de FV e formulados com diferentes protocolos de mistura.

De forma geral, nos compósitos híbridos ternários pode se observar um pequeno aumento do módulo elástico com a introdução de teores crescentes de O-MMT no sistema de PP/FV (Tabela 4.3), tendência que era esperada pelos argumentos expostos acima, no entanto, o acréscimo na propriedade é menor a 15 % em todos os casos, incluso com o maior teor de nanoargila (2 % em massa). Como pode ser observado na Tabela 4.1, que mostra o teor de reforço real nas formulações, a fração volumétrica de reforço representada pela nanoargila em relação à fração volumétrica de reforço que a fibra representa é ínfima e conseqüentemente, o aumento da fração volumétrica de reforço, gerado pela introdução da nanoargila nos compósitos híbridos ternários, é escasso, o que explica o insignificante aumento no módulo de elasticidade medido sob tração nestes sistemas. Novamente, diminuição do módulo com o aumento do teor de nanoargila observada em algumas formulações pode ser ocasionada pela

presença de aglomerados de tactóides de nanoargila como será observado na análise de MET.

Tabela 4.3. Propriedades mecânicas medidas sob tração para os compósitos binários de PP/FV e os compósitos híbridos ternários de PP/FV/O-MMT.

Formulação		Módulo (GPa)	Resistência à Tração (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)
EFV25	Média	6,1	65	64	3,6
	D.P	0,9	1	1	0,1
EFV25NC0.5	Média	6,2	48,4	47	1,84
	D.P	0,3	0,7	1	0,08
EFV25NC1.0	Média	6,7	42,7	41	1,81
	D.P	0,7	0,6	1	0,13
EFV25NC2.0	Média	6,9	40,3	37,9	2,0
	D.P	0,5	0,3	0,7	0,2
DFV25	Média	6,2	84	83	2,9
	D.P	0,5	1	1	0,2
DFV25NC0.5	Média	5,6	62	62	1,9
	D.P	0,3	2	2	0,1
DFV25NC1.0	Média	6,2	56	55	1,53
	D.P	0,6	2	2	0,08
DFV25NC2.0	Média	6,9	50,5	50,2	1,40
	D.P	0,7	0,4	0,5	0,07
TFV25	Média	6,0	84,4	83,9	3,12
	D.P	0,4	0,4	0,5	0,09
TFV25NC0.5	Média	6,1	55,7	55,4	1,55
	D.P	0,4	0,7	0,7	0,06

Tabela 5.3 (continuação). Propriedades mecânicas medidas sob tração para os compósitos binários de PP/FV e os compósitos híbridos ternários de PP/FV/O-MMT.

Formulação		Módulo (GPa)	Resistência à Tração (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)
TFV25NC1.0	Média	5,9	46,9	44	1,7
	D.P	0,5	0,2	1	0,1
TFV25NC2.0	Média	6,3	44,3	41	1,8
	D.P	0,5	0,1	2	0,3
TFV37	Média	8,1	101,3	101,2	2,8
	D.P	0,4	0,7	0,7	0,1
TFV37NC0.5	Média	8,7	65	65	1,18
	D.P	0,5	2	1	0,06
TFV37NC1.0	Média	9,1	54	54	0,94
	D.P	0,9	2	2	0,06
TFV37NC2.0	Média	9,2	49	49,1	0,80
	D.P	0,5	2	2,2	0,08

### Resistência à Tração

A Figura 4.4, apresenta a resistência à tração (RT) dos nanocompósitos de PP/O-MMT em função da fração volumétrica de reforço. Pode se observar que a adição de 0,5 % de O-MMT na matriz de PPM gera um modesto acréscimo da propriedade e subsequentes incrementos do teor de nanoargila não geram alterações da mesma. Estes resultados estão em concordância com estudos realizados anteriormente no nosso grupo de pesquisa [13,71] e por outros pesquisadores [11,45,53] e o pequeno incremento da RT foi atribuído à existência de interações entre o PP, com presença de compatibilizante (PP-g-MAH), e a O-MMT que permite a transferência de tensão da matriz para o reforço. Porém, a fraca natureza das interações entre o PP e a O-MMT, com apenas interações de dipolo-dipolo, forças de van der Waals e possíveis pontes de hidrogênio, gera uma baixa adesão entre os componentes [14], o que não permite atingir níveis de

tensão elevados que representem alta eficiência de reforço, assim as tensões sustentadas são muito próximas às da própria matriz. Cabe ressaltar, que a RT dos nanocompósitos corresponde à tensão do escoamento dos mesmos.

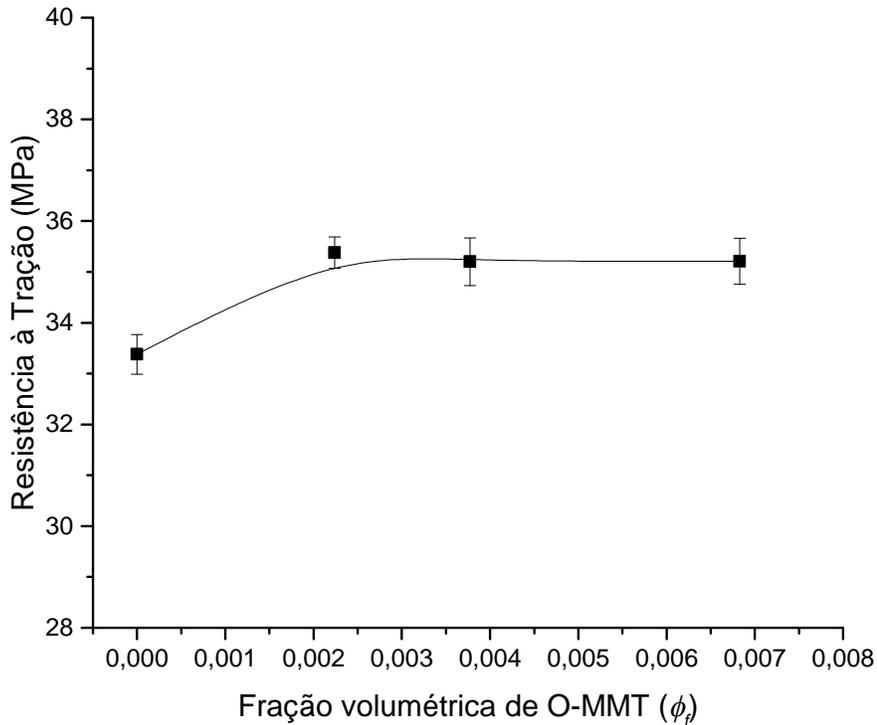


Figura 4.4. Resistência à tração em função da fração volumétrica de reforço, dos nanocompósitos de PP/O-MMT.

Analisando a RT dos compósitos binários de PP/FV (Figura 4.5) é possível observar que, para um mesmo protocolo de mistura, o valor da propriedade aumenta com o incremento do teor de FV, o que era esperado segundo as teorias de micromecânicos de reforço expostas nos fundamentos teóricos (seção 2.1.3) [3]. Este resultado evidencia que existe um alto grau de adesão interfacial entre a fibra e o PP que permite eficiente transferência de tensão da matriz para o reforço e está em concordância com resultados obtidos em pesquisas realizadas anteriormente no mesmo grupo de pesquisa [13,29].

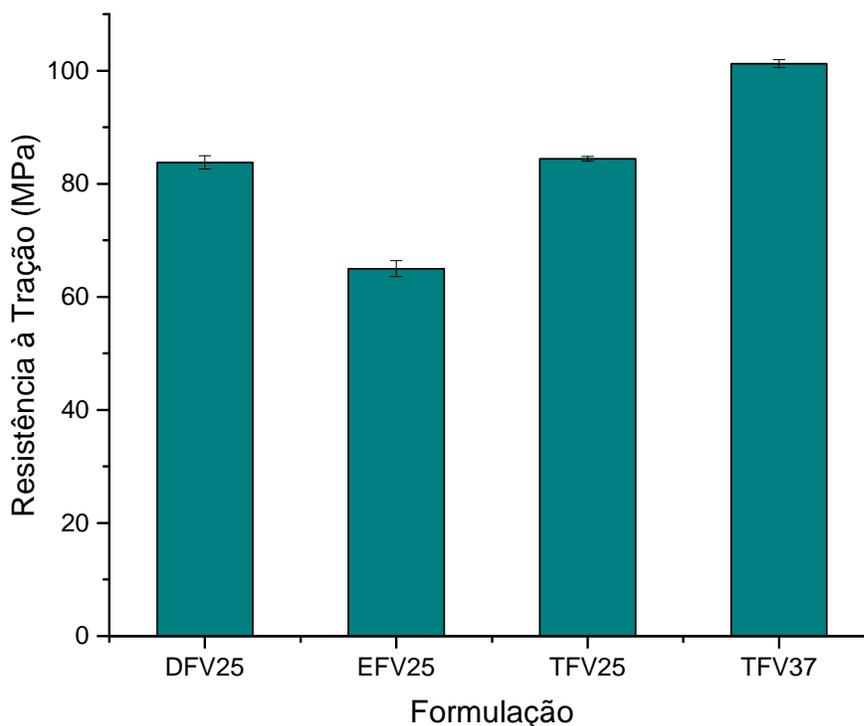


Figura 4.5. Resistência à tração dos compósitos binários de PP/FV.

Da Figura 4.5 pode-se notar que a formulação EFV25 apresenta um valor de RT muito menor em relação às formulações DFV25 e TFV25, a pesar destes três compósitos binários apresentarem teores de FV (medidos por ensaio de teor de cinzas Tabela 4.1) muito próximos. Como explicado anteriormente, o tipo de processamento adotado para a preparação da formulação EFV25 gera um maior tempo e grau de cisalhamento e conseqüentemente, maior quebra da FV durante a preparação do compósito (Tabela 4.2). Como foi discutido na seção 2.1.3.1.2, o comprimento de fibra (razão de aspecto) é um dos principais parâmetros que influi na resistência mecânica de compósitos reforçados com fibras, assim, o menor comprimento de FV ( $L_w$ ) comprovado para a formulação EFV25 (370  $\mu\text{m}$ ) comparado com os das formulações TFV25 (699  $\mu\text{m}$ ) e DFV25 (776  $\mu\text{m}$ ), explica a menor resistência obtida no ensaio de tração [78].

A partir da Tabela 4.3, pode se observar que a RT das formulações TFV25 e DFV25 é muito similar (84,42 e 83,78 MPa respectivamente). Como mencionado

anteriormente, o processamento adotado para a preparação destas duas formulações é bastante similar, sendo que a única diferença é a diluição do concentrado de PP/PP-g-MAH/FV de teor de 30 % em massa de FV para 25 % em massa durante a moldagem por injeção da formulação DFV25. Assim, o valor de  $L_n$  obtido para ambas as formulações é muito próximo (Tabela 4.2), fato que condiz com o resultado de RT obtido. Em relação aos valores de  $L_w$ , pode se observar que a formulação DFV25 possui uma maior fração de fibras de maior comprimento do que a TFV25 e conseqüentemente, um maior valor de  $L_w$ , todavia, ambas as formulações apresentam valores de RT muito similares.

De acordo com a Equação de Kelly-Tyson (Equação 2.12), para valores iguais de resistência do compósito, considerando que a matriz é a mesma, a razão de aspecto do reforço deveria ser a mesma, isto é:

$$\left(\frac{l}{d}\right)_{TFV25} \approx \left(\frac{l}{d}\right)_{DFV25} \quad (4.3)$$

A partir dos dados apresentados na Tabela 4.2 e considerando um diâmetro de fibra de 13  $\mu\text{m}$ , pode se notar que a situação da Equação 4.3 não é cumprida, já que o compósito DFV25 ostenta uma relação de aspecto maior em relação ao compósito TFV25 (60 e 54 respectivamente). Assim, é possível que a razão para que a falha de ambos os compósitos ocorra em valores de RT praticamente iguais esteja no fato de que a tensão de cisalhamento interfacial ( $\tau_i$ ) atingiu o valor da tensão de escoamento da matriz de PP, uma vez que em ambos os casos a matriz polimérica de PP é a mesma [31,79].

A Figura 4.6 mostra as curvas de RT dos compósitos binários e ternários de PP com 25 % e 37 % de FV, em função do teor nominal mássico de O-MMT, formulados mediante os três protocolos de mistura descritos anteriormente. Em primeiro lugar, fica evidente que a introdução de nanoargila no sistema de PP/FV gera um decréscimo na propriedade de resistência à tração, resultados que estão em concordância com diversos estudos realizados anteriormente neste tipo de

sistemas [13,54,60,15,16]. Também é possível observar que a tendência de queda na RT é similar para todos os protocolos de mistura (E, D e T) e para os dois teores de FV utilizados (25 % e 37 %), sendo que a introdução de 0,5 % de O-MMT produz uma queda mais acentuada da propriedade e a adição subsequente de 1,0 % e 2,0 % de O-MMT gera uma queda menos acentuada que tende a se estabilizar em teores de O-MMT maiores.

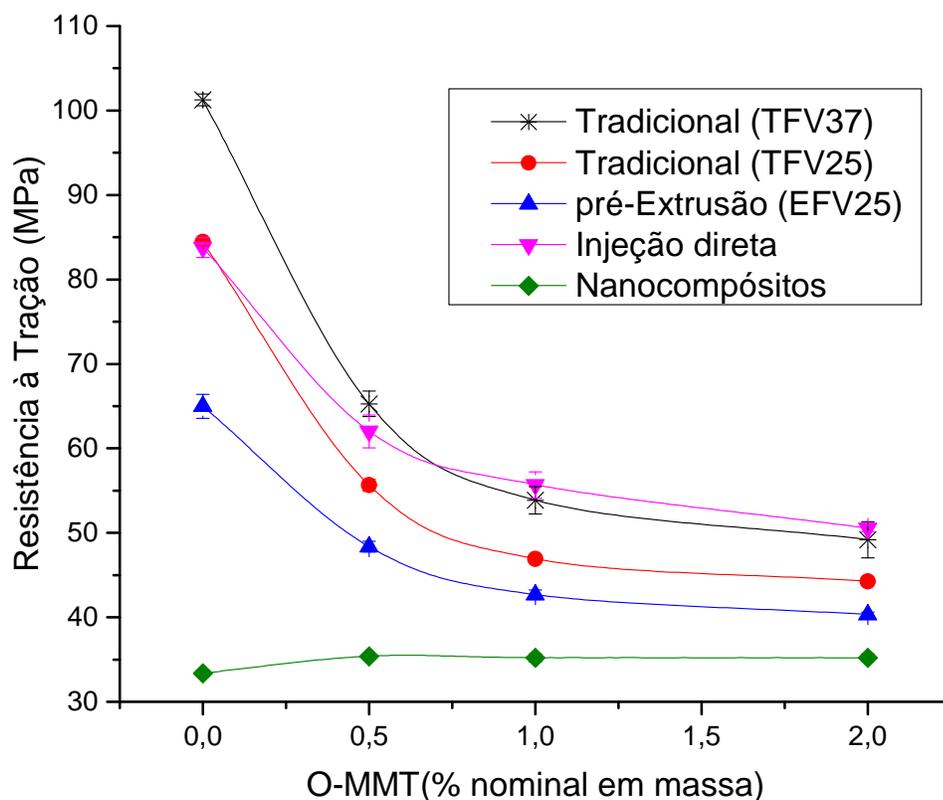


Figura 4.6. Resistência à tração de compósitos binários e ternários de PP com 25 e 37 % de FV em função do teor mássico nominal de O-MMT, formulados mediante os três protocolos de mistura (E, D e T: pré-extrusão e mistura direta na injetora de concentrados e processo de extrusão tradicional respectivamente).

Como foi mencionado anteriormente, o efeito deletério da nanoargila nas propriedades de resistência de compósitos de PP/FV preparados pelo processo de extrusão tradicional, já tinha sido observado em estudos anteriores realizados no

nosso grupo de pesquisa [13], a partir dos quais foram criadas diversas hipóteses para tentar explicar este comportamento em compósitos híbridos ternários de PP/FV/O-MMT preparados através deste tipo de processamento. As hipóteses propostas foram: captura do compatibilizante por parte da O-MMT que impede a correta compatibilização interfacial entre a FV e a matriz, efeito erosivo das partículas de nanoargila sobre a superfície das FV arrancando a encimagem do tratamento superficial das mesmas, aumento da viscosidade da matriz pela presença do nanoreforço que diminui a molhabilidade das FV por parte da matriz e, por fim, presença física das partículas de O-MMT na vizinhança da interface fibra-polímero que altera o mecanismo de transferência de tensão da matriz para a fibra. Estas hipóteses foram discutidas detalhadamente na parte final da seção 2.2.

Desta maneira, o protocolo de processamento com “mistura por pré-extrusão de concentrados” (E) foi realizado como uma tentativa de eliminar a hipótese da captura do compatibilizante interfacial (PP-g-MAH) por parte da O-MMT, já que mediante a preparação prévia do concentrado de PP/PP-g-MAH/FV está se permitindo a reação e compatibilização efetiva entre a matriz e o reforço fibroso com a presença do PP funcionalizado. Do outro lado, este tipo de processamento também descarta a hipótese da redução de molhabilidade da FV por parte da matriz, devido a que espera-se que no concentrado de PP/PP-g-MAH/FV as fibras estejam completamente interagidas com a matriz de PPM. No entanto, este tipo de processamento pode gerar uma história térmica e de cisalhamento agressiva (devido às duas passagens na extrusora e posterior injeção), pelo que é necessário compensar a redução no comprimento de FV gerada com conhecidos efeitos deletérios na propriedade de RT, além de contemplar a hipótese de maior ação erosiva das partículas de O-MMT pela colisão na superfície das fibras de vidro.

Para compensar a história do processamento do protocolo E, foi realizado o processamento de “mistura direta de concentrados na injetora”, onde é descartada

a hipótese da ação erosivas da nanoargila sobre a superfície da fibra através da redução do tempo de cisalhamento e conseqüentemente, a probabilidade de colisões da O-MMT com as FV, além de reduzir a quebra do reforço fibroso. Entretanto, por se tratar de uma mistura de concentrados previamente preparados, também descarta-se as hipóteses de captura do compatibilizante por parte da O-MMT e de redução de molhabilidade pelos motivos expostos acima.

A Tabela 4.4 apresenta a queda relativa na propriedade de resistência à tração (RT) dos compósitos híbridos ternários em relação aos compósitos binários com o mesmo teor de FV e preparados seguindo o mesmo protocolo de mistura.

Tabela 4.4. Redução na resistência à tração dos compósitos híbridos ternários em relação aos compósitos binários com FV.

Compósito binário	RT (MPa)	Queda relativa de RT no compósito híbrido (%)		
		0,5 % O-MMT	1,0 % O-MMT	2,0 % O-MMT
EFV25	64,98	25,6	34,3	37,9
DFV25	83,78	26,0	33,6	39,7
TFV25	84,42	34,1	44,6	47,6
TFV37	101,25	35,5	46,8	51,4

Analisando os dados da Tabela 4.4, pode-se notar que a tendência da queda relativa na propriedade de RT é praticamente a mesma para os compósitos híbridos preparados mediante os protocolos de pré –extrusão de concentrados (E) e mistura direta de concentrados na injetora (D), com valores de queda relativa da RT muito próximos para os compósitos com o mesmo teor de O-MMT. Este resultado demonstra que o hipotético efeito erosivo das partículas de nanoargila sobre a superfície das FV que poderia estar arrancando o “sizing” do reforço fibroso e, conseqüentemente, impedindo a efetiva compatibilização interfacial entre o PPM e a FV, pode ser descartado. Assim, apesar de que o protocolo de mistura do tipo E oferece um maior tempo e quantidade de cisalhamento em relação ao protocolo do tipo D, o que aumenta a probabilidade de colisões entre a O-MMT e a FV, o efeito deletério da introdução da nanoargila é o mesmo. Assim, fica evidente que os menores valores de resistência à tração dos compósitos

preparados pelo processo de pré-extrusão de concentrados, são consequência apenas do comprovado efeito de redução de comprimento de FV, em função da história de cisalhamento que as fibras são expostas neste tipo de processamento. Esta afirmação é confirmada pelos dados apresentados na Tabela 4.5, onde se observa que existe um “fator de depreciação por quebra da FV” muito próximo (~ 20-23 %) para teores totais de reforço correspondentes, entre os compósitos preparados através do processamento com pré-extrusão de concentrados (E) em relação aos compósitos preparados pelo processamento de mistura direta de concentrados na injetora (D).

Tabela 4.5. Queda relativa de resistência à tração dos compósitos preparados através do protocolo de mistura E em relação aos compósitos preparados mediante protocolo de mistura D.

<b>Compósito Processamento tipo D</b>	<b>RT (MPa)</b>	<b>Compósito Processamento tipo E</b>	<b>RT (MPa)</b>	<b>Queda relativa de propriedade (%)</b>
DFV25	83,78	EFV25	64,98	22,4
DFV25NC0.5	62,01	EFV25NC0.5	48,36	22,0
DFV25NC1.0	55,67	EFV25NC1.0	42,68	23,3
DFV25NC2.0	50,53	EFV25NC2.0	40,33	20,2

Como foi mostrado pela análise de reometria capilar, a introdução da nanoargila no PPM não gera alterações significativas nas propriedades reológicas do fundido nas taxas de cisalhamento próprias dos processos de extrusão e de injeção, pelo que a hipótese de redução da molhabilidade das FV por parte da matriz, como consequência de aumento da viscosidade da mesma devido a incorporação da O-MMT, pode ser descartada. Assim, os resultados da Tabela 4.4 indicam que o efeito deletério da introdução da O-MMT nos sistemas de PP/FV pode advir da simples presença física das partículas de nanoargila na proximidade da interface superfície das fibras contribuindo negativamente nos mecanismos de transferência de tensão cisalhante entre a matriz e as fibras previamente compatibilizadas, efeito que tem sido demonstrado em estudos anteriores, através de testes de fragmentação acoplados com emissão acústica, em compósitos

híbridos ternários de PP com ambos os reforços na escala micrométrica (FV longa e  $\text{CaCO}_3$ ) [12].

A partir da Tabela 4.4, também é possível observar que a tendência de queda relativa nos valores de RT dos compósitos híbridos em relação aos compósitos binários preparados mediante o processo de mistura tradicional, para os dois teores de FV fixos utilizados (25 e 37 % mássico nominal), é muito similar. Essa queda de RT dos compósitos híbridos ternários em relação aos compósitos binários preparados pelo processamento do tipo T é mais acentuada do que a apresentada pelos compósitos híbridos ternários preparados pelos processamentos do tipo E e D em relação aos compósitos binários preparados pelos mesmos protocolos de mistura.

Como foi argumentado antes, as hipóteses de aumento de viscosidade da matriz por presença da nanoargila e efeito erosivo das partículas de O-MMT sobre a superfície das FV, foram descartadas. Desta maneira, a maior queda na propriedade de RT sofrida pelos compósitos híbridos ternários em relação aos compósitos binários, nas formulações preparadas mediante o protocolo de mistura tradicional (T), pode ser consequência de dois efeitos aditivos: além do comprovado efeito deletério da presença física das partículas de O-MMT na vizinhança da interface fibra-polímero, pode existir também captura parcial do compatibilizante por parte da nanoargila, como consequência das interações existentes entre o PP-g-MAH e a O-MMT [14], lembrando que neste protocolo de mistura, a nanoargila é adicionada junto com a matriz e o compatibilizante na etapa inicial do processo de extrusão, enquanto a FV é alimentada na fase final do processo. Mesmo assim, esta última contribuição para a queda nas propriedades mecânicas neste protocolo de mistura deve ter menor influência, visto que o teor do compatibilizante de PP maleado empregado nos compósitos híbridos foi sempre muito acima do mínimo recomendado segundo citações da literatura [11,51].

## Deformação na Ruptura

Na Figura 4.7 são apresentados os dados de deformação na ruptura sob tração dos nanocompósitos em função do teor volumétrico de O-MMT. A curva mostra uma tendência de queda da propriedade com o aumento do teor de nanoargila na matriz de PPM, comportamento que tinha sido observado anteriormente em estudos realizados neste grupo de pesquisa [13,71], além dos documentados na literatura [12,80].

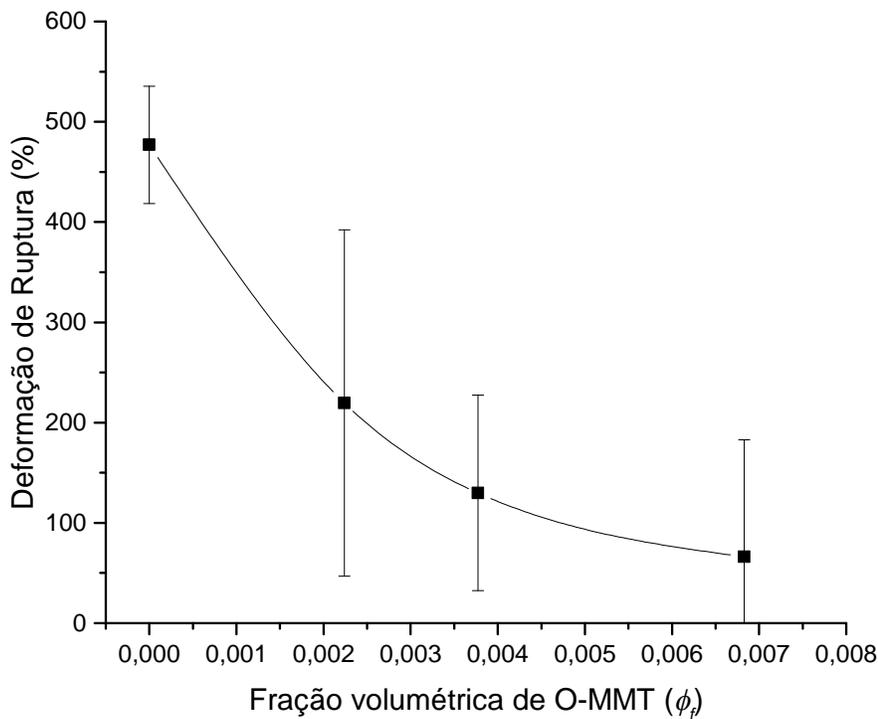


Figura 4.7. Deformação na ruptura em função da fração volumétrica de O-MMT para os nanocompósitos de PP/O-MMT.

Quando o grau de adesão interfacial polímero-reforço é baixo, como é no caso dos nanocompósitos, a presença de aglomerados em pontos específicos gera um efeito concentrador de tensão mais intenso, o que contribui para o desacoplamento interfacial que leva à rápida formação de microtrincas, reduzindo substancialmente a deformação na ruptura do material. Também é importante

ressaltar que para os nanocompósitos, o desvio padrão dos valores de deformação na ruptura é muito maior em relação ao apresentado pela matriz de PPM. Isto se deve ao fato da existência da dispersão das lamelas da nanoargila na matriz polimérica com um grau de dispersão adequado, porém, com presença de tactóides de partículas mais espessos e também aglomerados de tactóides, defeitos que aumentam conforme incrementa o teor de O-MMT na matriz de PPM.

A Figura 4.8 apresenta a curva de deformação no escoamento em função da fração volumétrica de O-MMT para os nanocompósitos. Pode-se observar que para adições de 0,5 % e 1,0 % de teor nominal mássico de O-MMT existe uma pequena queda progressiva na propriedade em questão, comportamento anteriormente reportado [80], e para a adição de 2,0 % há um pequeno ganho em relação ao valor obtido para o nanocompósito com 1,0 % de nanoreforço.

Analisando os valores de deformação de ruptura obtidos para os compósitos binários de PP/FV (Figura 4.9) fica evidente que a incorporação de fibras de vidro na matriz termoplástica de PPM resulta na diminuição da ductilidade, conforme esperado, e o aumento do teor de FV para um mesmo protocolo de mistura, gera maior decréscimo na propriedade. Uma explicação para este fenômeno, diz que a concentração de tensões nas extremidades das FV, leva à criação de trincas que coalescem quando a matriz e a fibra não conseguem mais sustentar as tensões da sollicitação, levando à falha do material. Assim, maiores concentrações de fibra, aumentam o número de extremidades e conseqüentemente, maior número de trincas surge durante a sollicitação, com o que o compósito falha em menores deformações [78].

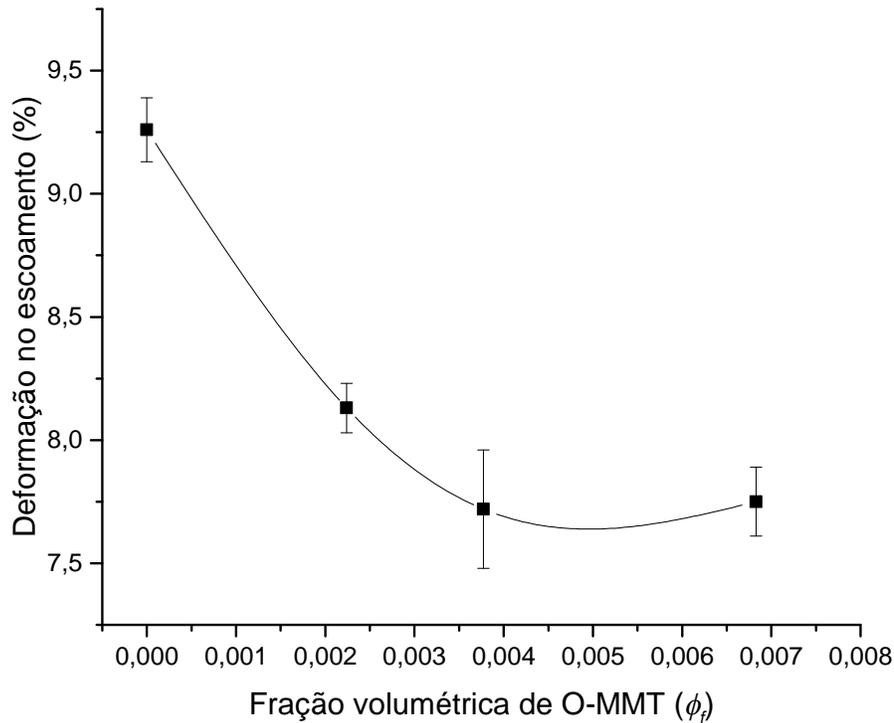


Figura 4.8. Deformação no escoamento em função da fração volumétrica de O-MMT para os nanocompósitos de PP/O-MMT.

Outro aspecto interessante para ressaltar a partir do gráfico da Figura 4.9, é que a formulação EFV25 apresenta o maior valor de deformação na ruptura entre os compósitos binários de PP/FV. Este resultado era esperado já que o tipo de processamento realizado para a preparação desta formulação ocasionou maior quebra do reforço fibroso (vide Tabela 4.2), pelo que o valor de  $L_w$  para este compósito é o menor (370  $\mu\text{m}$ ). Por outra parte, as formulações DFV25 e TFV25 apresentam valores de deformação na ruptura muito próximos, sendo um pouco maior para a formulação preparada mediante a mistura tradicional (TFV25), resultado que condiz com os comprimentos de FV obtidos para estes compósitos, onde a formulação DFV25 apresentou o maior valor  $L_w$  em relação ao compósito TFV25 (776 e 699  $\mu\text{m}$  respectivamente - vide Tabela 4.2). Fibras com maiores comprimentos geram maiores tensões nas extremidades, devido a que conseguem sustentar maiores tensões transferidas desde a matriz, o que

incrementa a probabilidade de ruptura da fibra e conseqüentemente, falha do compósito sem deformação dúctil [78]. Cabe ressaltar, que os compósitos binários de PP/FV apresentaram fratura frágil.

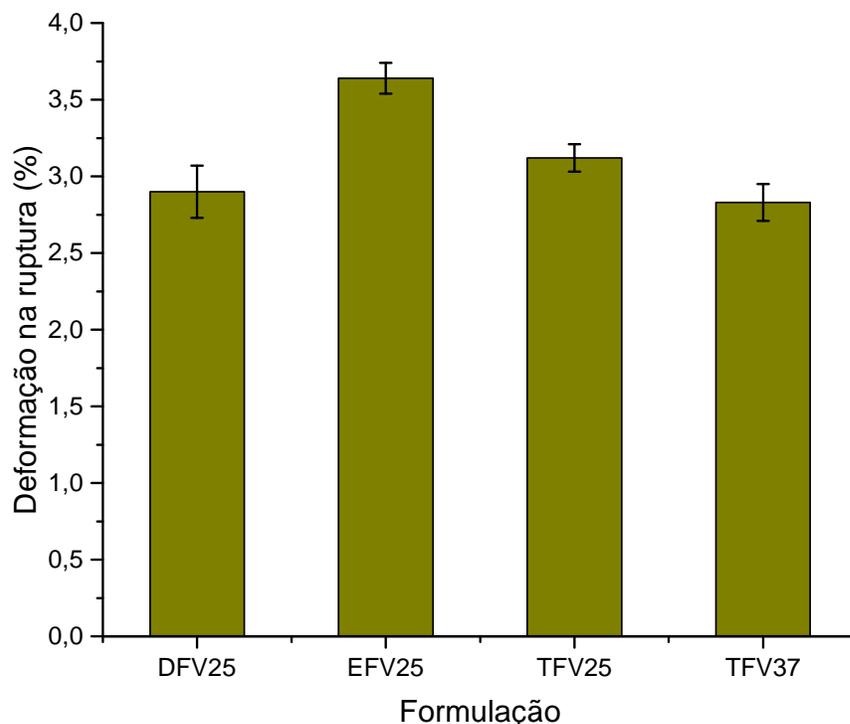


Figura 4.9. Deformação na ruptura dos compósitos binários de PP/FV.

A partir dos dados apresentados na Tabela 4.3, pode se observar que a introdução de 0,5 % O-MMT em todos os sistemas de PP/FV, gera uma queda acentuada da deformação na ruptura, sendo que, de forma geral, esta tendência de diminuição da propriedade continua com a introdução subsequente de 1,0 % e 2,0 % nominal mássico de nanoargila. Este comportamento de redução da ductilidade de compósitos híbridos de PP/FV/O-MMT tem sido reportada em diversas publicações [13,60,15]. Cabe notar que todos os compósitos híbridos ternários apresentaram fratura frágil.

Como mencionado anteriormente, a introdução das partículas de O-MMT no sistema de PP/FV, gera uma redução da deformação na ruptura da matriz de PPM devido a que o desacoplamento entre as partículas da nanoargila e a matriz acontece em tensões próximas à RT da matriz como consequência da baixa adesão entre o PPM e a O-MMT. No caso dos compósitos híbridos ternários, nos quais a FV já tem sido anteriormente processada com a matriz durante a preparação do concentrado de PP/PP-g-MAH/FV (processamentos do tipo E e D), a fibra se encontra bem acoplada com a matriz de PPM, diferentemente das partículas de O-MMT que não interagem fortemente com a matriz. Assim, durante a solicitação mecânica, a presença das FV (previamente compatibilizada com a matriz) implica que altos níveis de tensão são atingidos nos compósitos híbridos ternários (maiores do que a resistência à tração da matriz), níveis que são suficientes para gerar o desacoplamento das partículas de O-MMT que se encontram próximas da vizinhança da interface fibra-polímero. Estes processos de desacoplamento das partículas de O-MMT dão lugar à formação de nanotrincas e microtrincas, que com a continuação da solicitação mecânica do compósito, coalescem e fragilizam a matriz de PP e, por consequência, impedem que as fibras possam sustentar os níveis de tensão que os compósitos binários de PP/FV possam atingir. Este fenômeno é mais crítico para as formulações preparadas através do processamento do tipo T, onde a nanoargila é introduzida no sistema previamente à introdução da FV, principalmente na propriedade de resistência à tração, como foi mostrado nas análises prévias.

Desta maneira, a introdução da nanoargila gera o efeito deletério observado para as propriedades de resistência à tração e deformação na ruptura, as quais são medidas em níveis de tensão/deformação muito maiores do que o módulo de elasticidade, que de forma geral apresentou um efeito positivo com a introdução do nanoreforço.

### 4.3.2 Propriedades Mecânicas em Ensaio de Flexão

A Tabela 4.6 apresenta as propriedades mecânicas obtidas no ensaio de flexão. Cabe ressaltar que todos os ensaios foram realizados até um máximo de deformação de 5 %, segundo a norma ASTM D790.

Tabela 4.6. Propriedades mecânicas em flexão.

Formulação		Módulo em Flexão (GPa)	Resistência à Flexão (MPa)
PPm	Média	1,57	46,7
	D.P	0,03	0,7
NC0.5	Média	1,77	51,1
	D.P	0,03	0,4
NC1.0	Média	1,86	52,3
	D.P	0,04	0,8
NC2.0	Média	1,94	53,0
	D.P	0,03	0,7
E25	Média	4,43	99
	D.P	0,04	1
E25NC0.5	Média	4,43	75
	D.P	0,05	1
E25NC1.0	Média	4,57	66
	D.P	0,08	1
E25NC2.0	Média	4,69	64,8
	D.P	0,04	0,4
D25	Média	4,60	124
	D.P	0,08	1
D25NC0.5	Média	4,7	95
	D.P	0,2	4
D25NC1.0	Média	4,8	81
	D.P	0,1	2
D25NC2.0	Média	5,04	78
	D.P	0,09	2
T25	Média	4,77	129,6
	D.P	0,09	0,6

Formulação		Módulo em Flexão (GPa)	Resistência à Flexão (MPa)
T25NC0.5	Média	4,75	82,2
	D.P	0,04	0,6
T25NC1.0	Média	4,66	71,8
	D.P	0,03	0,8
T25NC2.0	Média	4,7	69,1
	D.P	0,1	0,3
T37	Média	6,9	157
	D.P	0,1	1
T37NC0.5	Média	7,09	99
	D.P	0,07	1
T37NC1.0	Média	7,3	85
	D.P	0,1	1
T37NC2.0	Média	7,66	80,5
	D.P	0,09	0,7

### Módulo em Flexão

A Figura 4.10 apresenta os valores de módulo de elasticidade em flexão obtidos para a matriz de PPm e os nanocompósitos de PP/O-MMT, em função do teor volumétrico de nanoargila incorporada. Como pode ser observado, existe uma tendência clara de aumento na propriedade com o aumento da concentração de nanoargila, comportamento este que está em concordância com outros estudos realizados neste tipo de nanocompósitos [45,81]. Novamente, a substituição de uma fração de matriz polimérica por uma fase de maior rigidez gera um efeito de enrijecimento. Apesar de que não existem fortes interações entre as partículas de O-MMT e o PPm, existe uma imobilização parcial da matriz por parte da nanoargila devido às tensões térmicas interfaciais surgidas durante o resfriamento após o processamento, advindas das diferenças nos coeficientes de contração térmica existentes entre os dois componentes. Assim, o módulo em flexão, que é medido em baixos níveis de tensão/deformação, apresenta um efeito positivo com a introdução da nanoargila.

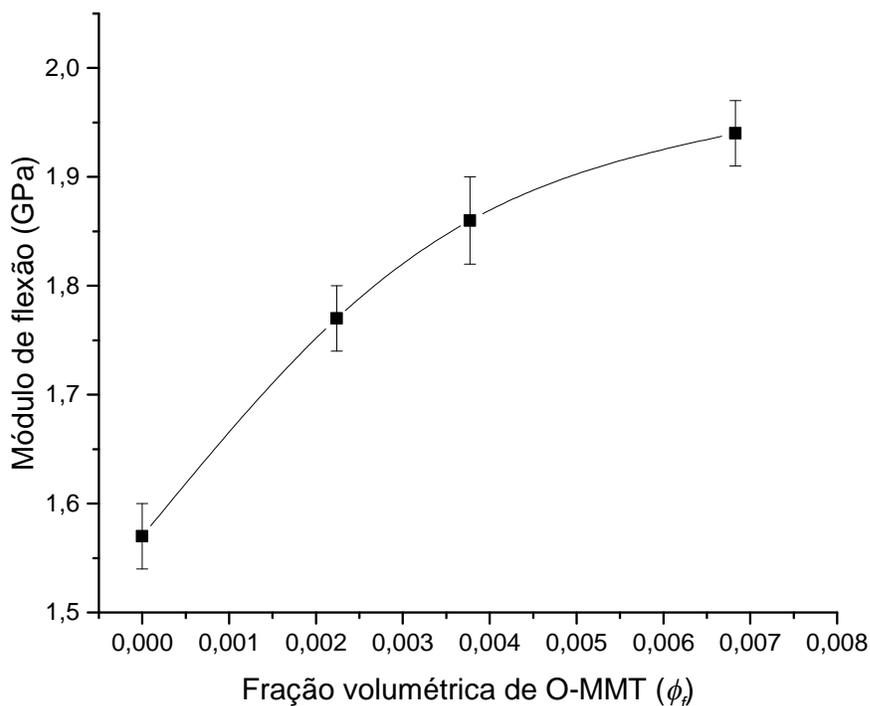


Figura 4.10. Módulo em flexão para a matriz de PPm e os nanocompósitos de PP/O-MMT.

Diferentemente do módulo elástico sob tração destes mesmos nanocompósitos, verificado na Figura 4.2, o incremento adicional do módulo de flexão no nanocompósito com 2 % de O-MMT deve estar relacionado com a maior contribuição da microestrutura da “pele” do corpo-de-prova mais altamente orientada. Os valores do módulo em flexão obtido para os compósitos binários de PP/FV preparados mediante os diversos protocolos de mistura adotados neste estudo são apresentados na Figura 4.11.

Analisando os dados apresentados neste gráfico, é possível notar que o comportamento desta propriedade é muito similar ao comportamento observado para o módulo de Young medido sob tração. Desta forma, para compósitos preparados mediante o mesmo protocolo de mistura, há um aumento na rigidez do compósito com o incremento do teor de reforço, isto é, há um aumento da propriedade quando o teor de FV é aumentado de 25 % para 37 % nominal

mássico para compósitos preparados utilizando o processo de mistura tradicional, tal como era esperado [3,78]. Além disso, os compósitos com o mesmo teor nominal de FV apresentam um valor muito próximo de módulo em flexão, resultados condizentes com os obtidos para o ensaio de tração e que podem ser argumentados de maneira análoga àqueles [78].

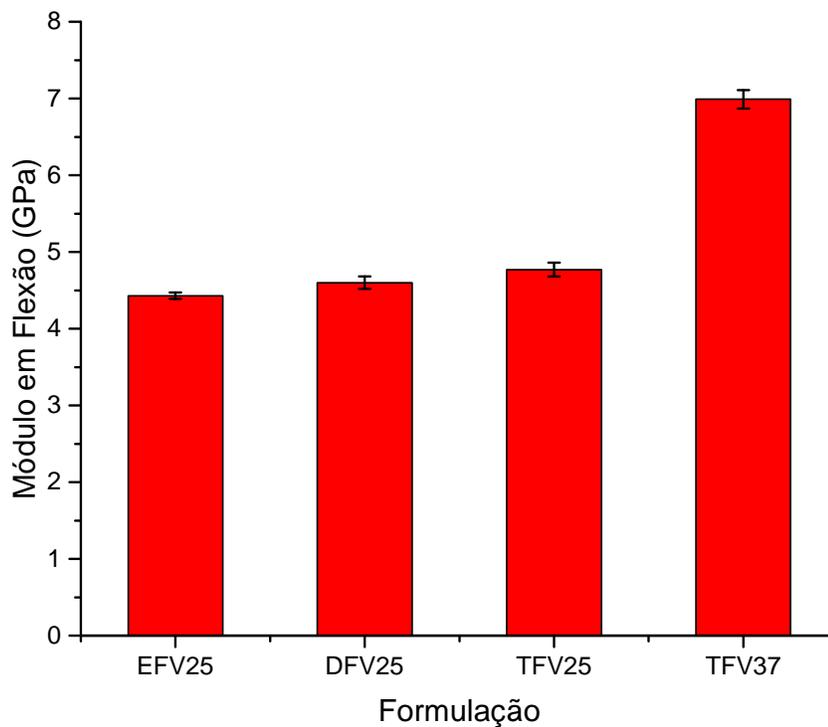


Figura 4.11. Módulo em flexão para os compósitos binários de PP/FV.

A partir da Tabela 4.6, é possível observar que de modo geral, existe uma tendência de pequeno aumento do módulo em flexão dos sistemas de PP/FV com a introdução da O-MMT, tendência que se mantém com aumentos subsequentes no teor de nanoargila, comportamento que era esperado e condiz com os resultados do ensaio de tração. Do mesmo modo que foi constatado para o módulo de tração, os aumentos para a propriedade medida sob flexão para os

compósitos híbridos ternários, são muito baixos, (da ordem de 10 %), pelos mesmos motivos expostos acima (seção 4.3.1).

### **Resistência à Flexão**

Analisando os dados de resistência à flexão (RF) obtidos para os nanocompósitos binários de PP/O-MMT é possível notar que a introdução da nanoargila na matriz de PPm gera um pequeno aumento na propriedade, que continua crescendo com o aumento subsequente do teor de nanoreforço.

Como foi mencionado anteriormente na análise de resultados do ensaio de tração para os nanoreforços, este comportamento indica que existe algum grau de interação entre a matriz e as partículas de O-MMT na presença do compatibilizante de PP-g-MAH, porém, estes níveis de interação são de natureza fraca e não permitem atingir altos níveis de adesão interfacial, pelo que os ganhos na RF são pouco significativos (muito próximos à RF da própria matriz). A curva da propriedade de RF em função do teor volumétrico de O-MMT pode ser observada na Figura 4.12.

Na Figura 4.13 são apresentados graficamente os valores de resistência à flexão obtidos para os compósitos binários de PP/FV preparados através dos diferentes protocolos de mistura anteriormente descritos.

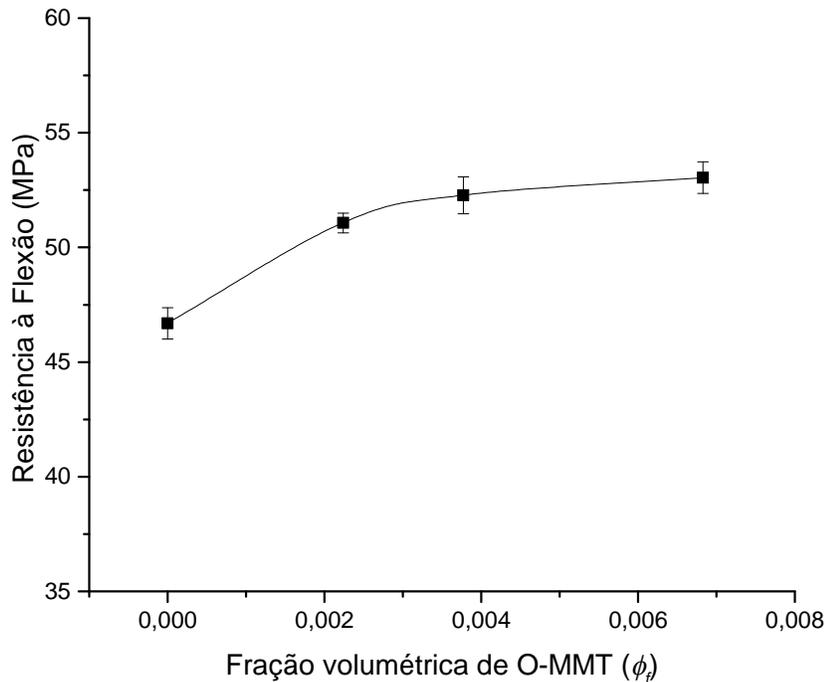


Figura 4.12. Resistência à flexão em função da fração volumétrica de O-MMT para os nanocompósitos de PP/O-MMT.

Novamente os resultados do ensaio de flexão são condizentes com os aqueles obtidos para a propriedade de RT. Para um mesmo processo de mistura (protocolo do tipo T), existe um ganho na propriedade quando o teor é incrementado de 25 % para 37 % nominal mássico, como era esperado devido à comprovada compatibilização interfacial entre a FV e a matriz polimérica. Por outro lado, o compósito EFV25, que apresenta os menores comprimentos de FV numérico e ponderal (370  $\mu\text{m}$  - vide Tabela 4.2), também apresenta o menor valor de RF, tal e como era esperado. Assim mesmo, os compósitos DFV25 e TFV25 possuem valores de RT bastante próximos, apesar de que o valor de  $L_w$  de ambos os compósitos apresenta uma pequena diferença (776 e 699  $\mu\text{m}$  respectivamente - vide Tabela 4.2). Mais uma vez, este resultado é um indicativo de que durante a solicitação foi atingida a tensão de escoamento da matriz, pelo que ambos os compósitos falham em valores de RF e RT muito próximos [31,79]. Este

comportamento foi observado em estudos prévios realizados no nosso grupo de pesquisa [29].

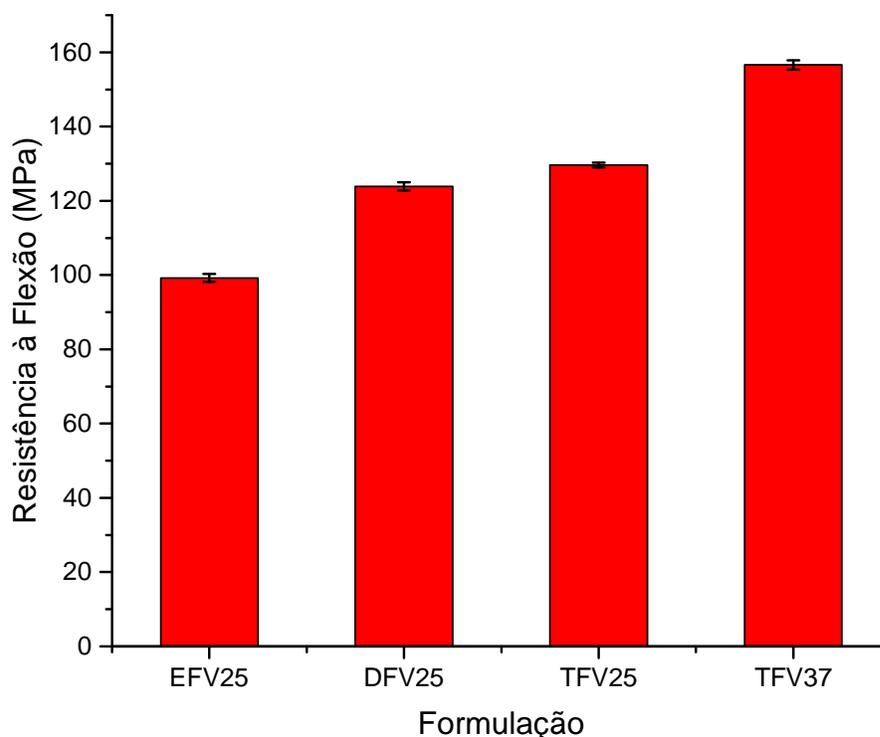


Figura 4.13. Resistência à flexão dos compósitos binários de PP/FV.

A Figura 4.14 apresenta as curvas de resistência à flexão para os sistemas híbridos ternários em função do teor nominal mássico de nanoargila.

Da mesma maneira que acontece para a propriedade de RT, a introdução de um teor nominal mássico de 0,5 % de O-MMT gera uma queda abrupta de RF para os sistemas de PP/FV preparados mediante qualquer dos protocolos de mistura utilizados e a queda na propriedade se intensifica para adições subsequentes de teor de 1,0 % de nanoargila, com tendência à estabilização para a adição de 2,0 % nominal mássico do nanoreforço. As tendências de queda da RF são muito próximas às verificadas para a propriedade de RT (Tabela 4.4), sendo praticamente iguais para as formulações preparadas mediante o protocolos

de mistura do tipo E e D. Já para os dois conjuntos de formulações preparados através do processo de mistura do tipo T, as tendências de queda são mais intensas em relação aos conjuntos preparados pelos protocolos do tipo E e D, porém praticamente iguais para os dois teores de FV utilizados. Esta observação pode ser conferida na Tabela 4.7, que apresenta os valores de perda relativa da propriedade de RF dos compósitos híbridos ternários com a introdução dos diversos teores nominais mássicos de O-MMT utilizados, em relação aos seus respectivos compósitos binários referenciais.

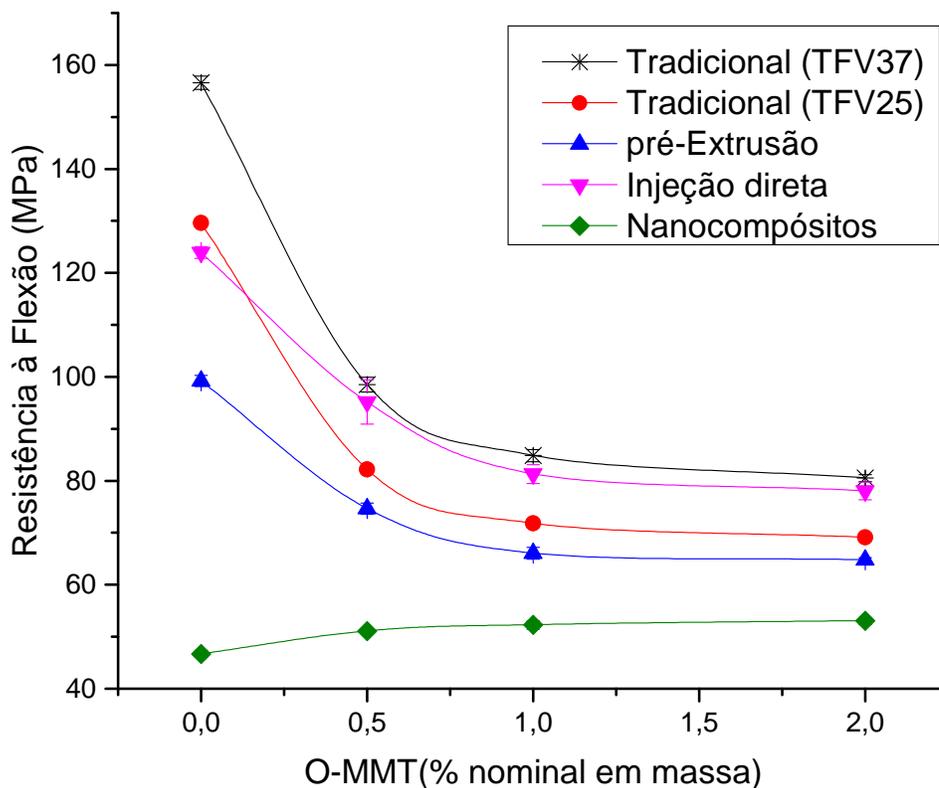


Figura 4.14. Resistência à flexão de compósitos binários e ternários de PP com 25 % e 37 % de FV em função do teor mássico nominal de O-MMT, obtidos mediante os três protocolos de mistura (E, D e T: pré-extrusão e mistura direta na injetora de concentrados e processo de extrusão tradicional respectivamente).

Tabela 4.7. Redução na resistência à flexão dos compósitos híbridos ternários em relação aos compósitos binários.

Compósito binário	RF (MPa)	Queda relativa de RF no compósito híbrido (%)		
		0,5 % O-MMT	1,0 % O-MMT	2,0 % O-MMT
EFV25	99,23	24,8	33,5	34,7
DFV25	123,91	23,2	34,4	36,9
TFV25	129,63	36,6	44,6	46,7
TFV37	156,60	37,1	45,8	48,5

A correlação entre os valores da RT e RF também pode ser observada na Tabela 4.8, onde se confirma o “fator de depreciação por quebra de FV” (próximo de 20 %) dos valores de RF das formulações preparadas usando o protocolo de mistura do tipo E em relação às formulações preparadas utilizando o protocolo de mistura do tipo D.

Tabela 4.8. Queda relativa de resistência à flexão dos compósitos preparados através do processamento do tipo E em relação aos compósitos preparados mediante o processamento do tipo D.

Compósito Processamento tipo D	RF (MPa)	Compósito Processamento tipo E	RF (MPa)	Queda relativa de propriedade (%)
DFV25	123,91	EFV25	99,23	19,9
DFV25NC0.5	95,18	EFV25NC0.5	74,63	21,5
DFV25NC1.0	81,30	EFV25NC1.0	66,03	18,8
DFV25NC2.0	78,04	EFV25NC2.0	64,79	17,0

A reprodução da tendência de queda relativa da RF e do valor do “fator de depreciação por quebra de FV” propostos na análise de dados da propriedade de RT confirma a argumentação que permite eliminar a hipótese da ação erosiva das partículas da O-MMT na superfície das FV para tentar explicar o efeito deletério da nanoargila nas propriedades de resistência dos compósitos híbridos ternários. Desta maneira, a presença física das partículas de O-MMT na vizinhança da interface fibra-polímero, que afeta negativamente a transferência de tensão da matriz para as fibras, se reforça como sendo o principal motivo para gerar a queda substancial nas propriedades de resistência dos compósitos híbridos ternários.

Com o ensaio de flexão também foi possível obter a comprovação do maior efeito deletério da introdução da O-MMT em compósitos híbridos ternários preparados através do processo tradicional (do tipo T) para diferentes teores de FV. Novamente, este comportamento foi atribuído ao efeito aditivo da presença física das partículas de nanoargila na proximidade da interface fibra-polímero e uma provável captura parcial do compatibilizante por parte do nanoreforço devido à sequência de mistura utilizada neste tipo de processamento, como consequência das interações existentes entre o PP-g-MAH e a O-MMT [14].

### **4.3.3 Ensaio de Impacto Izod**

Na Tabela 8.9 do Apêndice C são apresentados os valores de resistência ao impacto Izod (RII) de todas as formulações ensaiadas, obtidos para corpos de prova entalhados com tamanho de entalhe padrão (raio do cume de 0,25 mm).

A Figura 4.15 apresenta a curva de resistência ao impacto Izod em função do teor volumétrico de nanoargila incorporada para os nanocompósitos de PP/O-MMT. A partir dos dados apresentados neste gráfico, pode-se observar que a introdução de teor de 0,5 % nominal mássico de nanoargila na matriz de PPM com presença do compatibilizante PP-g-MAH, gera um efeito de reforço positivo na resistência ao impacto Izod. Para aumentos posteriores de teores de 1,0 % e 2,0 % nominais mássicos de O-MMT não existe mais este efeito positivo e começa a aparecer uma tendência de queda da propriedade.

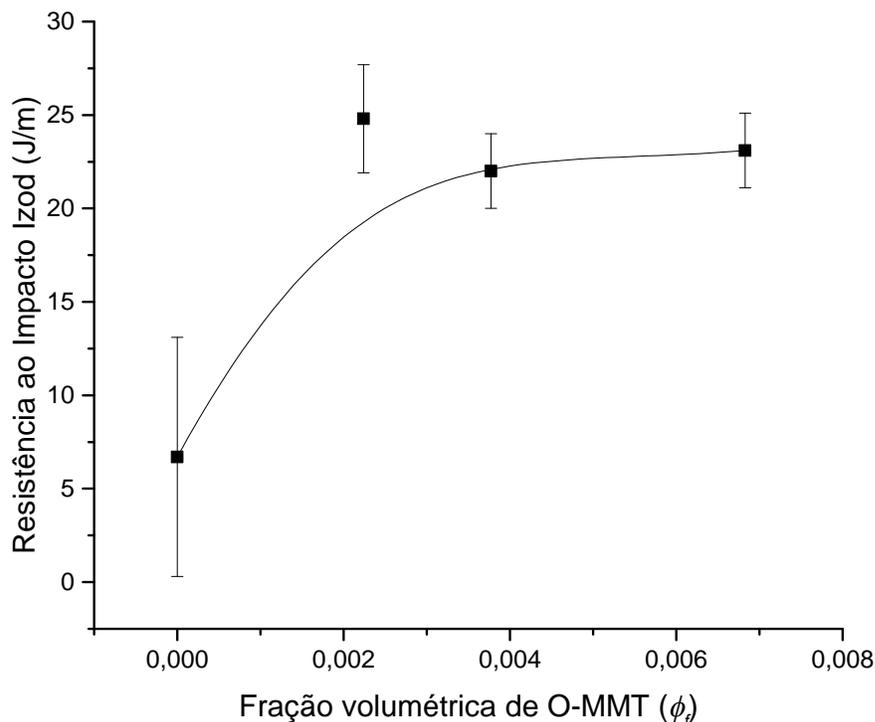


Figura 4.15. Resistência ao impacto Izod dos nanocompósitos de PP/O-MMT, em função da fração volumétrica de O-MMT incorporada.

Este comportamento tem sido observado em diversos estudos realizados neste tipo de sistemas [11,13,71,77], onde a incorporação de baixos teores de nanoargila em matriz de PP ocasiona incremento na RII, porém, em teores acima de 3,0 % mássico causa decréscimo da mesma [13,71]. Os acréscimos na propriedade de resistência ao impacto podem ser atribuídos à possível dissipação de energia gerada no desacoplamento das partículas de O-MMT com a matriz de PPM (os quais possuem baixa adesão interfacial), o que retarda o crescimento das trincas [11]. No entanto, as partículas devem possuir um alto grau de esfoliação e estar adequadamente dispersas na matriz polimérica, caso contrário, os aglomerados de nanoargila podem agir como concentradores de tensão, o que explica a diminuição da propriedade com o aumento do teor de O-MMT [13,77], devido a que a existência de altas concentrações do nanoreforço aumentam a probabilidade de formação de tactóides e maiores aglomerados.

Analisando os valores de resistência ao impacto Izod, em corpos de prova entalhados, para os compósitos binários de PP/FV preparados mediante os diversos protocolos de mistura anteriormente descritos (Figura 4.16) fica evidente que existe um ganho na propriedade, em relação à matriz, pela introdução da FV, a pesar de se tratar de um reforço de natureza frágil (material inorgânico cerâmico). Esta constatação pode ser atribuída ao fato de que o polipropileno homopolímero é muito sensível à presença de entalhes e, portanto, se comporta de forma frágil em solicitações de impacto, principalmente quando corpos de prova foram fabricados através do processo de moldagem por injeção, o que forma uma estrutura do tipo “casca-miolo” que concentra tensões térmicas superficiais [82]. Desta forma, as FV atuam como pontos de dissipação de energia dentro da matriz e atuam através de três mecanismos, basicamente: desacoplamento (debonding), arrancamento (pull-out) e fratura das FV [7,83], sendo que o efeito de reforço é substancialmente aprimorado para sistemas compatibilizados com PP maleado, devido a contribuição da deformação plástica da interfase do copolímero de PP-co-siloxano formada na interface fibra-polímero [8].

Na Figura 4.16 é mostrado como o aumento no teor de FV, para compósitos preparados seguindo o mesmo protocolo de mistura (no caso o protocolo do tipo T), gera um aumento na propriedade de resistência ao impacto Izod em corpos de prova entalhados. Este efeito se deve a que a maior fração de FV nos compósitos gera maior dissipação de energia, portanto, retarda mais efetivamente a propagação das trincas [7,83], porém, este aumento não é muito pronunciado para os teores de FV utilizados neste trabalho. Também é notável como a propriedade para o compósito EFV25 apresenta um valor muito menor em relação aos demais compósitos com o mesmo teor de FV. Isto pode ser explicado devido ao menor comprimento de FV obtido para este compósito ( 370  $\mu\text{m}$  - vide Tabela 4.2), já que o menor comprimento do reforço fibroso implica em maior número de extremidades de fibras, que atuam como concentradores de tensão e dissipam menos energia do que a região central das FV durante a propagação da

trinca [83], efeito que pode estar sendo preponderante sobre o efeito de dissipação de energia gerado pelo desacoplamento e arrancamento de fibras curtas. O efeito negativo do menor comprimento de FV é intensificado pelas altas taxas de deformação inerentes ao ensaio de impacto. Era de se esperar que os compósitos DFV25 e TFV25 apresentassem valores próximos da propriedade devido aos seus valores próximos de  $L_w$  (776 e 699  $\mu\text{m}$  respectivamente - vide Tabela 4.2), porém, este comportamento não foi observado. Este resultado atípico poderia ser atribuído a uma possível diferença na dispersão das FV na matriz para cada compósito advinda do tipo de processamento utilizado para a preparação de cada um deles, sendo que provavelmente estaria mais adequada no compósito TFV25, proporcionando-lhe maior ganho na propriedade.

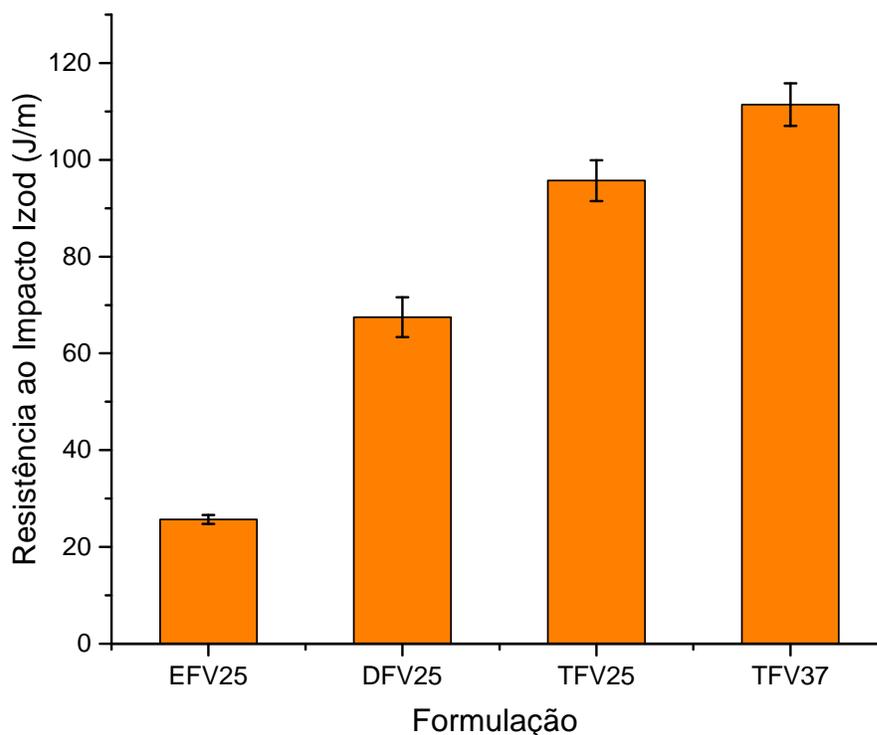


Figura 4.16. Resistência ao impacto Izod dos compósitos binários de PP/FV.

A Figura 4.17 apresenta as curvas de resistência ao impacto Izod, de corpos de prova entalhados, dos compósitos híbridos ternários em função do teor mássico nominal de nanoargila introduzida mediante cada um dos protocolos de mistura utilizados neste estudo. É evidente que a incorporação da O-MMT resulta em decréscimo da propriedade para todos os sistemas, anulando os efeitos individuais positivos observados para cada um dos reforços nos compósitos binários de PP/O-MMT e PP/FV. A Tabela 4.9 mostra a queda relativa dos compósitos híbridos ternários pela introdução da O-MMT, em relação aos seus respectivos compósitos binários referenciais.

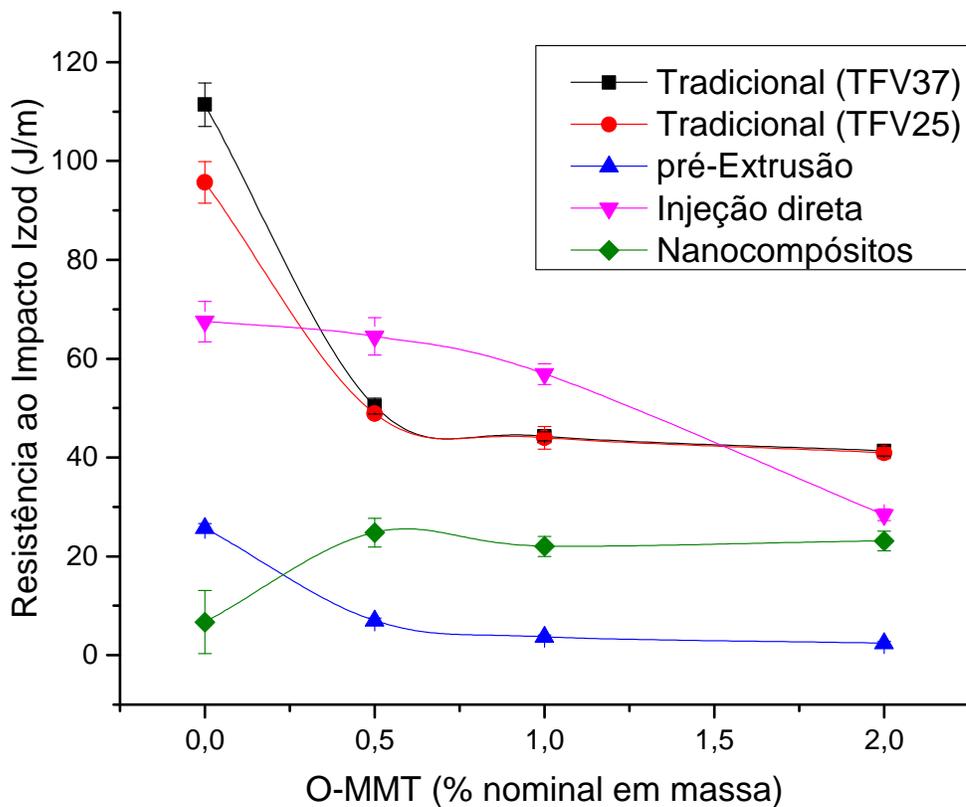


Figura 4.17. Resistência ao impacto Izod de compósitos binários e ternários de PP com 25 % e 37 % de FV em função do teor mássico nominal de O-MMT, obtidos mediante os três protocolos de mistura (E, D e T: pré-extrusão e mistura direta na injetora de concentrados e processo de extrusão tradicional respectivamente).

Este tipo de comportamento da RII tem sido também citado para os mesmos compósitos híbridos ternários de PP [13,60]. Este efeito poderia ser causado por concentrações de tensão geradas próximas à interface fibra-polímero, pela presença das partículas de nanoargila, que devido à sua baixa adesão interfacial com a matriz polimérica, desacoplam-se da matriz em baixas energias durante a sollicitação, gerando fissuras que se propagam impedindo a contribuição dos mecanismos de dissipação de energia de arrancamento das FV e da deformação plástica da interfase de copolímero de PP-co-siloxano. Assim, com o que os níveis de energia absorvida pelos compósitos híbridos ternários resultam menores em relação aos alcançados pelos compósitos binários de PP/FV, que possuem boa adesão interfacial entre o reforço fibroso e a matriz polimérica, pelo que conseguem dissipar maior quantidade de energia [12].

Tabela 4.9. Redução na resistência ao impacto Izod dos compósitos híbridos ternários em relação aos compósitos binários.

Compósito binário	RII (J/m)	Queda relativa de propriedade no híbrido (%)		
		0,5 % O-MMT	1,0 % O-MMT	2,0 % O-MMT
EFV25	25,7	72,8	85,6	90,7
DFV25	67,5	4,4	15,7	57,7
TFV25	95,7	48,9	54,0	57,3
TFV37	111,4	54,8	60,2	62,9

Como pode ser observado na Figura 4.17 e na Tabela 4.9, o efeito descrito anteriormente é mais crítico para as formulações preparadas mediante o protocolo de mistura E, onde o efeito antagônico da O-MMT, somado ao efeito concentrador de tensão gerado pela presença de maior número de extremidades de fibras (menor comprimento  $L_n$  e  $L_w$ ) e intensificado pelas altas taxas de deformação do ensaio, geram valores da propriedade próximos aos da própria matriz sem incorporação de nenhum reforço (PPm). Assim, para esta propriedade, percebe-se que o efeito negativo da introdução de nanoreforço para o conjunto de formulações preparadas mediante o protocolo E em relação ao efeito gerado para

o conjunto de compósitos preparados através do protocolo D, não é advindo apenas do “fator de depreciação por quebra de FV”, como foi comprovado para as propriedades de RT e RF. Esta afirmação pode ser conferida pelos dados apresentados na Tabela 4.10, onde se apresenta a queda relativa dos compósitos preparados através do protocolo do tipo E em relação àqueles preparados utilizando o protocolo de mistura do tipo D.

Tabela 4.10. Queda relativa de resistência ao impacto Izod dos compósitos preparados através do processamento do tipo E em relação aos compósitos preparados mediante o processamento do tipo D.

<b>Compósito Processamento tipo D</b>	<b>RII (J/m)</b>	<b>Compósito Processamento tipo E</b>	<b>RII (J/m)</b>	<b>Queda relativa de propriedade (%)</b>
DFV25	67,5	EFV25	25,7	61,9
DFV25NC0.5	64,5	EFV25NC0.5	7,0	89,1
DFV25NC1.0	56,9	EFV25NC1.0	3,7	93,5
DFV25NC2.0	28,4	EFV25NC2.0	2,4	92,5

É interessante ressaltar, nos dados apresentados na Tabela 4.9 e a Figura 4.17, o comportamento da curva correspondente os compósitos preparadas mediante a mistura de concentrados diretamente no processo de injeção (protocolo do tipo D). Pode-se observar que a tendência de queda da propriedade é muito mais tênue para a incorporação de teores de 0,5 % e 1,0 % de O-MMT em relação aos demais compósitos, e é muito mais abrupta para adição de 2,0 % de nanoargila. Devido a que neste protocolo os concentrados de PP/PP-g-MAH/FV e PP/PP-g-MAH/O-MMT são misturados diretamente na injetora, o tempo e quantidade de cisalhamento é muito menor em relação aos protocolos de mistura restantes, conseqüentemente, pode existir menor grau de dispersão e distribuição dos reforços. Desta maneira, há probabilidade da distância entre as partículas de O-MMT e as FV ser maior, pelo que o processo que gera o efeito deletério na propriedade de RII pode ser retardado e, por conseguinte, a queda da propriedade é menos acentuada para teores de 0,5 % e 1,0 % de nanoargila. Entretanto, esta

característica deste protocolo de mistura, para teores maiores de O-MMT incorporada (2,0 %), pode gerar a existência de aglomerados e grandes tactóides de nanoargila nos compósitos, que poderiam estar agindo como pontos concentradores de tensão, com as consequências negativas na fragilização de PP.

A partir dos dados apresentados na Tabela 4.9 é possível observar que a influência da introdução da O-MMT, nos compósitos preparados mediante o protocolo de mistura tradicional, é negativa ao ponto de anular o efeito positivo do aumento do teor de reforço fibroso, com o que o valor da propriedade para os compósitos com diferentes concentrações de FV (25 % e 37 %) e teores correspondentes de nanoargila são muito próximos, por exemplo, os valores de RII para os compósitos TFV25NC2.0 e TFV37NC2.0 são 40,9 J/m e 41,3 J/m respectivamente (vide Tabela 8.9). Assim, o efeito dominante no processo de fratura do material durante a sollicitação de impacto passa a ser a propagação das trincas geradas pelo desacoplamento das partículas de O-MMT, as quais encontram-se em concentrações equivalentes para os dois conjuntos de compósitos (com 25 % e 37 % de FV).

#### **4.4 Análises Termo-Mecânicas**

##### **4.4.1 Temperatura de distorção térmica (HDT)**

A propriedade de HDT é utilizada para avaliar o desempenho de um material em elevadas temperaturas, bastante utilizado para determinar a temperatura máxima de uso de polímeros e seus compósitos [84]. A Tabela 8.10 do Apêndice D apresenta os valores de HDT para todas as formulações.

A Figura 4.18 apresenta os valores de HDT em função da fração volumétrica de O-MMT para os nanocompósitos. Nota-se que a introdução da nanoargila na matriz de PPm gera um insignificante aumento da propriedade, comportamento que tem sido reportado em estudos realizados em sistemas de

PP/PP-g-MAH/O-MMT [45,85]. Devido a que não existe um alto grau de adesão interfacial entre o PPM e a O-MMT, o pequeno aumento é advindo apenas por um efeito enrijecimento da substituição de uma fração da matriz pela nanoargila (termicamente mais estável), desta forma, a baixíssima fração volumétrica de nanoargila incorporada não gera ganhos significativos na propriedade. Por outra parte, fica evidente que aumentos subsequentes no teor de O-MMT não possuem uma tendência de melhoria da propriedade, que continua em valores próximos aos da matriz. Isto pode ser explicado devido a que essa temperatura se encontra próxima à faixa de temperatura na qual as tensões térmicas interfaciais geradas durante o resfriamento pós-processamento, devido à diferença de coeficiente de contração térmica entre os componentes, se tornam nulas [61], portanto não existe mais efeito de enrijecimento da matriz por parte das nanopartículas.

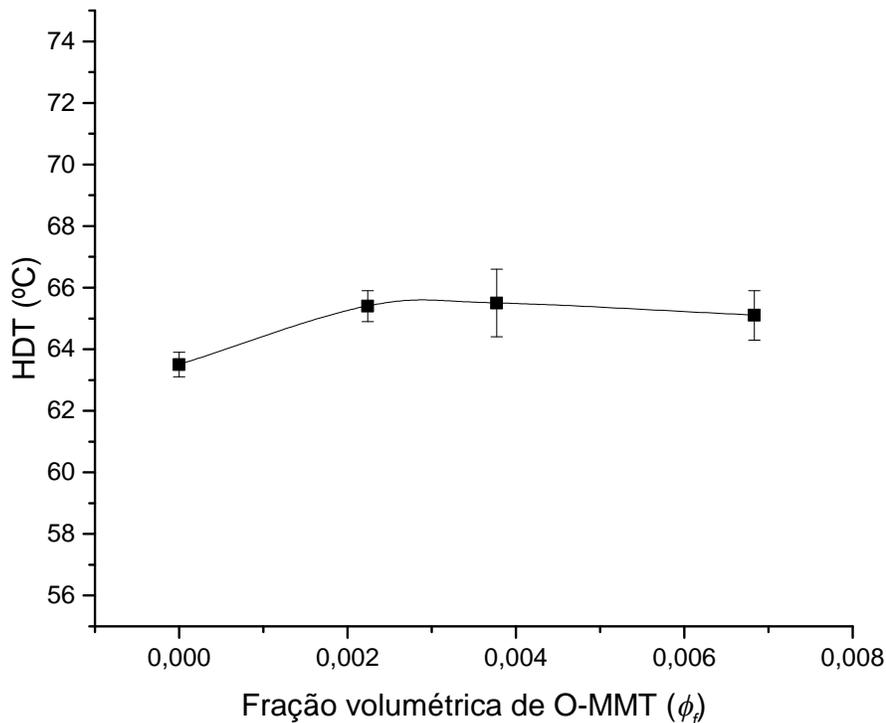


Figura 4.18. HDT em função da fração volumétrica de O-MMT para os nanocompósitos PP/O-MMT.

A Figura 4.19 apresenta o HDT para os compósitos binários de PP/FV preparados mediante os diversos protocolos de mistura anteriormente descritos. A partir desta figura evidencia-se que a adição de FV na matriz polimérica gera aumento abrupto da propriedade, pois como foi explicado anteriormente, uma fração significativa do PPM está sendo substituída por uma fração de material mais rígido e termicamente estável [86].

A Figura 4.19 também mostra como a propriedade é muito próxima para todos os binários preparados mediante os diversos protocolos de mistura, incluso para aqueles preparados mediante um mesmo protocolo (no caso o do tipo T), porém, com teores de FV diferentes (25 % e 37 % nominais mássicos). Este comportamento tem sido reportado anteriormente [84,87], e é explicado pela proximidade da temperatura de distorção térmica com a temperatura de fusão do material (~155°C).

Devido à compatibilização interfacial efetiva entre o PPM e as FV, os compósitos conseguem sustentar a tensão aplicada durante toda a faixa de temperatura até próxima à da fusão da matriz, temperatura na qual o polímero perde sua rigidez e não consegue mais sustentar as fibras. Por fim, a formulação EFV25 apresenta uma propriedade levemente inferior aos demais compósitos, devido ao seu menor comprimento de FV (vide Tabela 4.2), resultado que está em concordância com outros estudos realizados neste tipo de sistema [84].

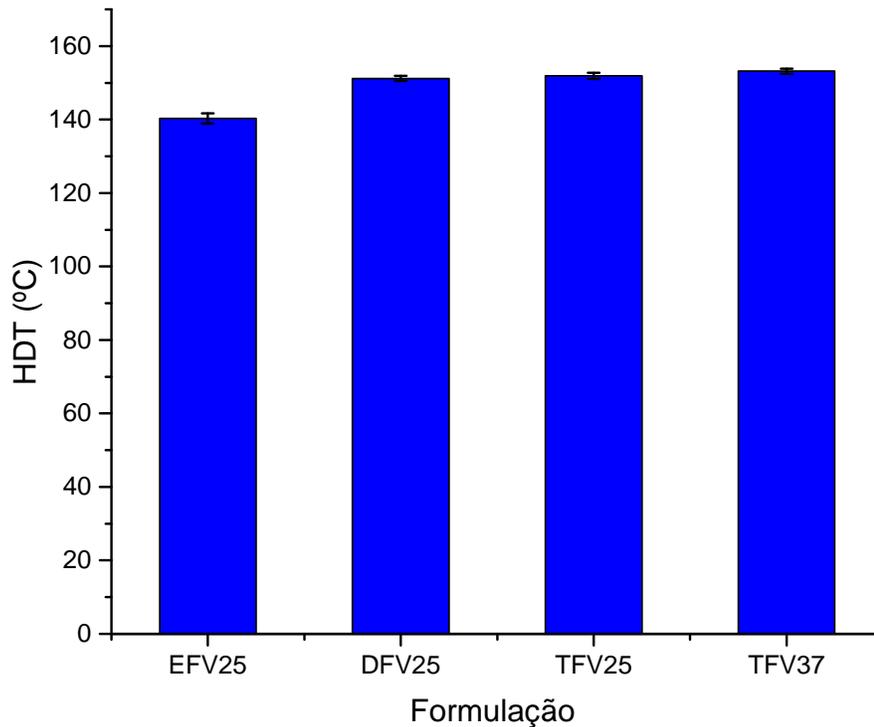


Figura 4.19. HDT para os compósitos binários de PP/FV.

A Figura 4.20 apresenta as curvas de HDT em função do teor mássico nominal de nanoargila para os compósitos híbridos preparados mediante os diversos protocolos de mistura utilizados no estudo. Na Figura 4.20 pode se observar que para todos os conjuntos de compósitos binários preparados mediante os três protocolos de mistura anteriormente descritos, a introdução de O-MMT para a formação de compósitos híbridos ternários possui um efeito deletério na propriedade de HDT. Este efeito adverso pode ser explicado de maneira análoga ao argumentado para as propriedades de resistência (RT, RF e RII). Assim, durante o aquecimento dos compósitos híbridos ternários, as partículas de O-MMT se desacoplam da matriz (devido à baixa adesão interfacial entre ambos os componentes) quando se alcançam as temperaturas onde as tensões térmicas são anuladas, criando vazios que com o incremento progressivo da temperatura, permitem a deformação do corpo de prova em temperaturas menores às atingidas pelos compósitos binários.

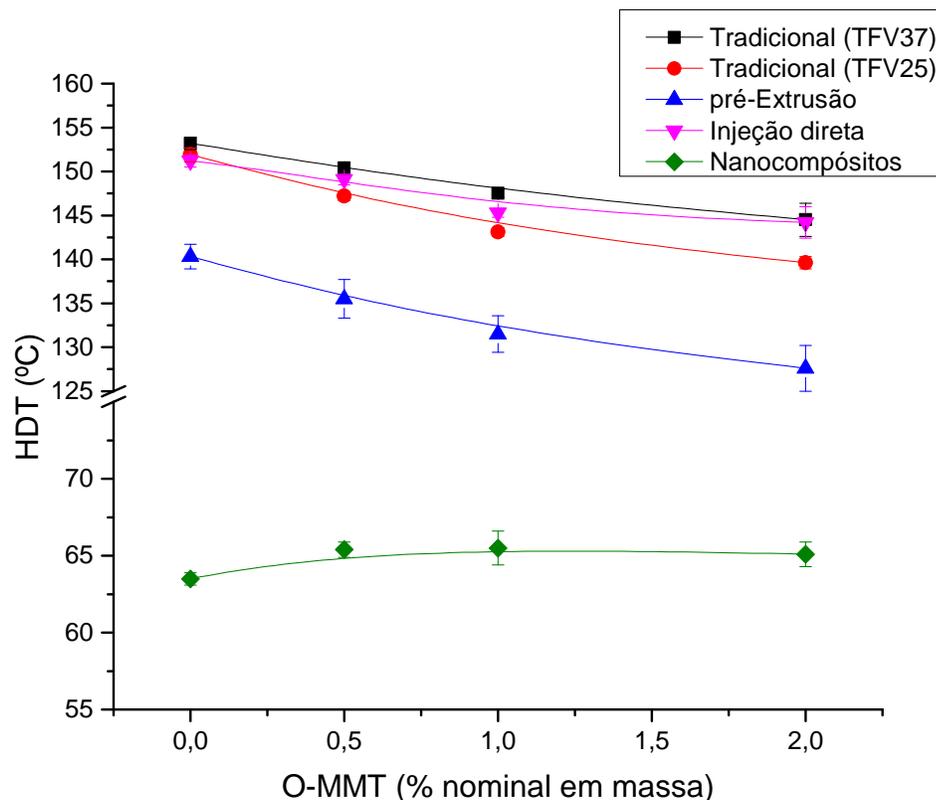


Figura 4.20. HDT de compósitos binários e ternários de PP com 25 % e 37 % de FV em função do teor mássico nominal de O-MMT, obtidos mediante os três protocolos de mistura (E, D e T: pré-extrusão e mistura direta na injetora de concentrados e processo de extrusão tradicional respectivamente).

Desta forma, maior teor de O-MMT incorporada gera maior quantidade de partículas que intensificam o efeito antagônico observado. Na Figura 4.20 também é possível observar que a tendência de queda da propriedades para as formulações preparadas mediante o protocolo do tipo D (mistura de concentrados diretamente no processo de injeção) é menos abrupta. Esse comportamento pode ser atribuído ao fato de este protocolo de mistura gerar uma esfoliação e dispersão das partículas de O-MMT menos eficiente, pelo que o número de pontos de desacoplamento criados é menor e, conseqüentemente, a queda na propriedade é menos íngreme.

#### 4.4.2 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica

A análise de DMTA correlaciona as propriedades macroscópicas dos materiais com relaxações moleculares associadas a mudanças de conformação e deformações microscópicas geradas pelos rearranjos moleculares [88]. Esta técnica foi utilizada como uma análise complementar às análises de caracterização mecânica de curta duração para verificar as características da interface fibra-matriz.

Como foi mencionado na descrição da metodologia do ensaio, foi realizado um estudo prévio para determinar os parâmetros do ensaio mais adequados para efeitos comparativos entre as amostras, considerando a natureza diferenciada das mesmas, isto é, matriz de PP pura, nanocompósitos binários de PP/O-MMT, compósitos binários de PP/FV e compósitos híbridos ternários de PP/FV/O-MMT com diversos teores de FV e O-MMT. Para isso, escolheu-se a condição mais extrema de rigidez, ou seja, combinação dos maiores teores de FV (37 %) e O-MMT (2 %) presentes no compósito TFV37NC2.0. O estudo prévio consistiu em realizar o ensaio satisfazendo o requisito de manutenção da sollicitação dinâmica dentro do regime viscoelástico linear da amostra (até 60  $\mu\text{m}$ ), determinado em trabalhos anteriores realizados no nosso grupo de pesquisa [13], utilizando uma amplitude de deformação constante durante todo o intervalo de temperatura analisado. Após realização de vários testes, foi encontrado que uma amplitude de 20  $\mu\text{m}$  foi a máxima deformação que pôde-se manter constante durante todo o intervalo de temperatura do ensaio, sendo que o parâmetro limitante para a escolha desta amplitude foi a força máxima do equipamento (18 N). Considerando que a amostra possui um comportamento mais rígido quanto menor for a temperatura na qual se encontra, detectou-se que no limite inferior de temperatura usada (-30°C), a máxima amplitude atingida, com a utilização da força máxima do equipamento, foi de 20  $\mu\text{m}$ , parâmetro escolhido para a realização dos ensaios. As Figuras Figura 4.21 e Figura 4.22 apresentam os resultados dos testes.

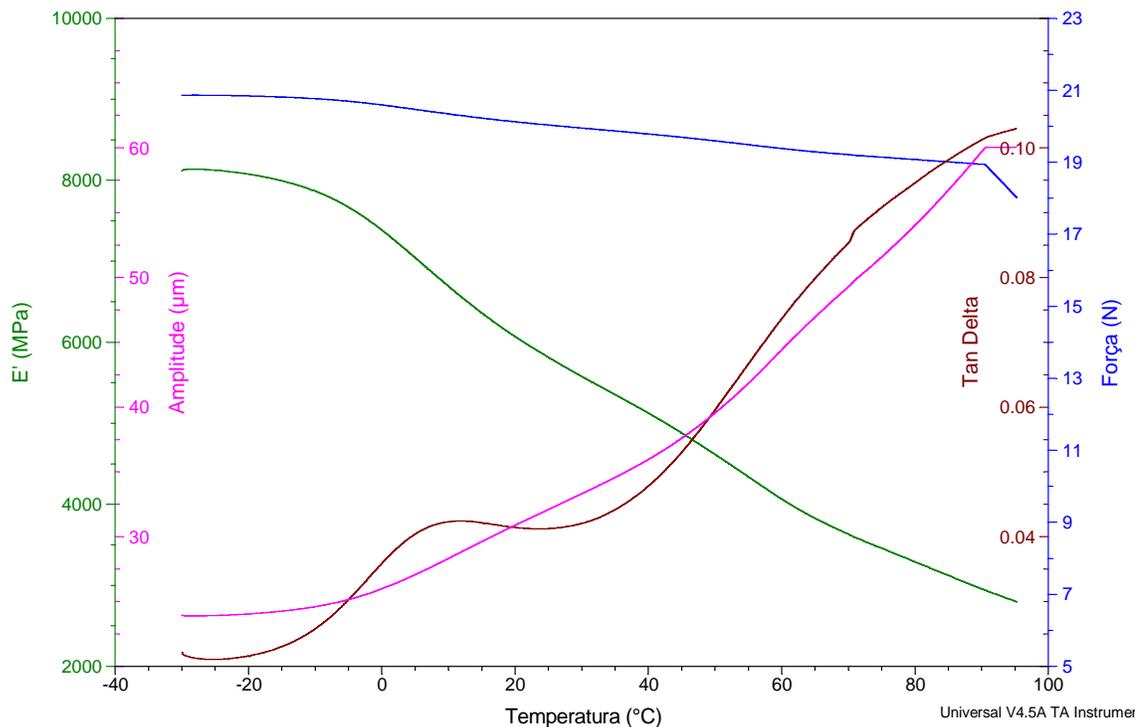


Figura 4.21. Teste para determinação de parâmetros do ensaio de DMTA realizado com amplitude de 60  $\mu\text{m}$ .

A partir da Figura 4.21 é possível notar que a condição de amplitude de 60  $\mu\text{m}$  só é atingida em temperatura próxima à temperatura final do ensaio (100°C), quando o material perde rigidez suficiente para que o equipamento possa gerar essa deformação utilizando sua força máxima (18 N). Na Figura 4.22 pode-se notar como a amplitude é mantida constante durante todo o intervalo de temperatura analisado e a força do equipamento é máxima apenas no início do ensaio, decaindo progressivamente com o amolecimento do material gerado pelo aquecimento.

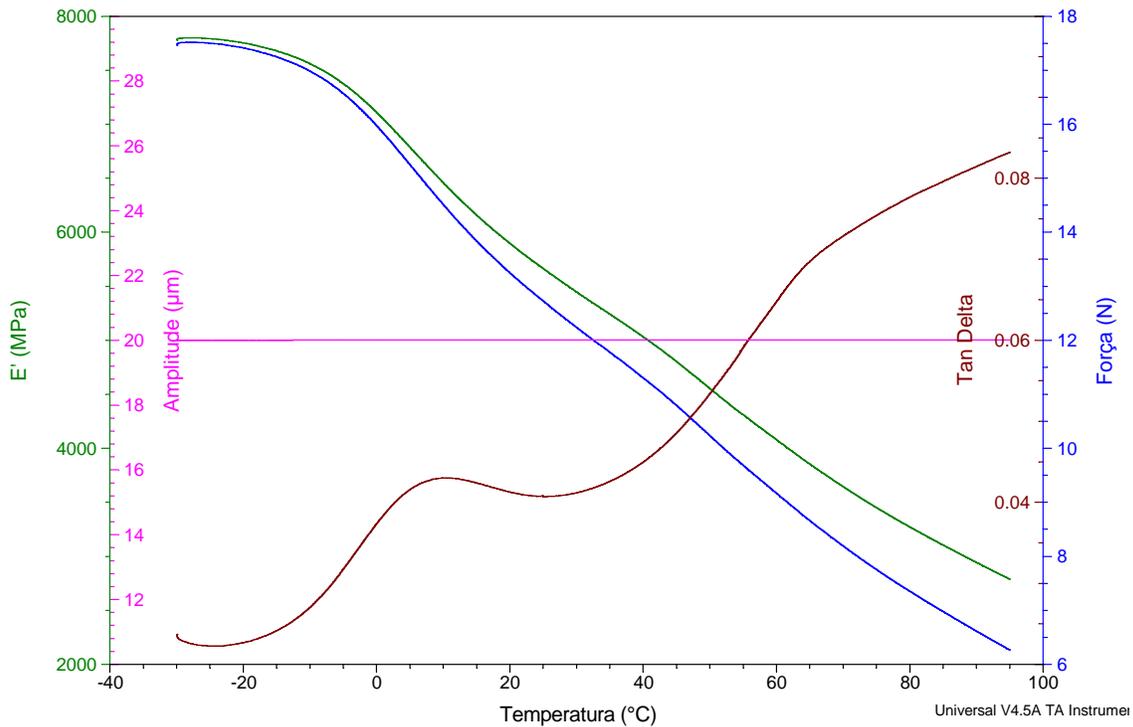


Figura 4.22. Teste para determinação de parâmetros do ensaio de DMTA realizado com amplitude de 20  $\mu\text{m}$ .

Para garantir boa reprodutibilidade do equipamento e confiabilidade de resultados foi feita a repetição da análise da matriz (PPm) e dos nanocompósitos. A Figura 4.23 exemplifica os resultados do teste de reprodutibilidade obtido para a matriz polimérica, a qual apresentou uma variação de sinais de em torno de 0,5°C e 0,0008 unidades de intensidade para o pico de  $T_g$  obtido da curva de  $\tan \delta$ , e 1,4 °C e 5 MPa para o pico de  $T_g$  obtido da curva de módulo de perda ( $E''$ ). Como pode ser observado, as variações descritas entre os ensaios de reprodutibilidade da matriz polimérica são desprezíveis, portanto, garantindo a confiabilidade dos resultados obtidos no equipamento.

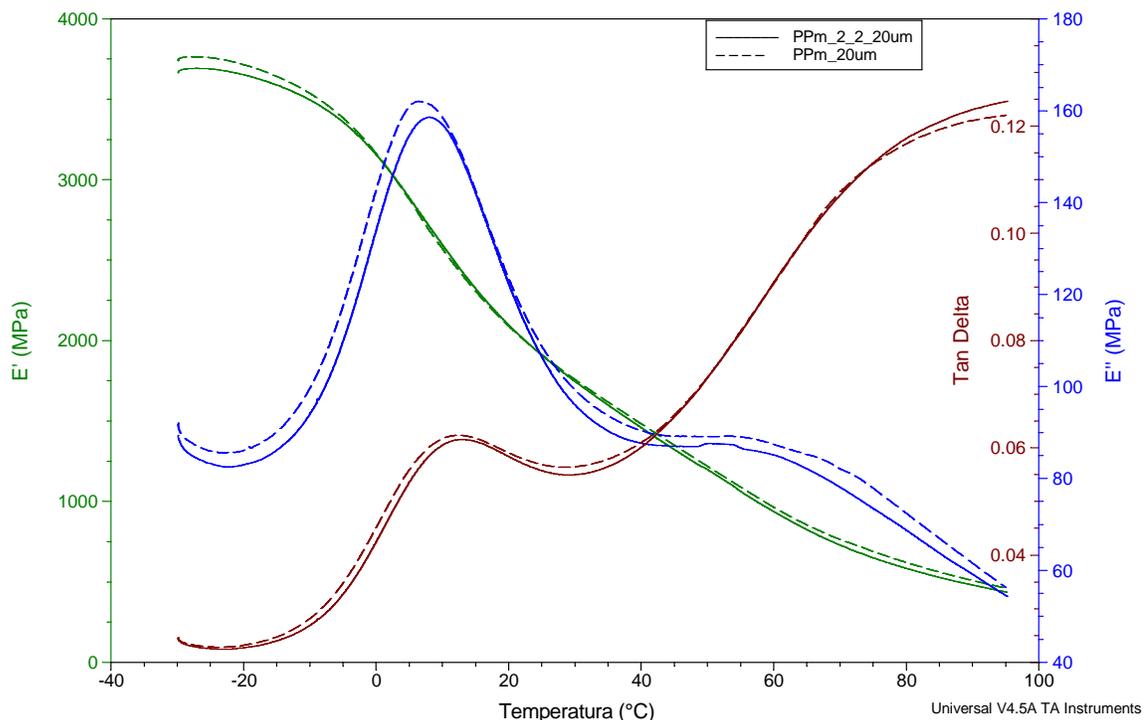


Figura 4.23. Curvas de  $E'$ ,  $E''$  e  $\tan \delta$  para a matriz polimérica (PPm) ensaiada em duplicata para teste de reprodutibilidade.

#### 4.4.2.1 Módulo de armazenamento ( $E'$ )

A Figura 4.24 apresenta as curvas de módulo de armazenamento em função da temperatura para a matriz polimérica (PPm) e os nanocompósitos de PP/O-MMT. Uma primeira observação que pode ser realizada a partir dos dados desta figura é a 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  $-10^{\circ}\text{C}$ , próximo à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) da fase amorfa da matriz polimérica de PP homopolímero [89].

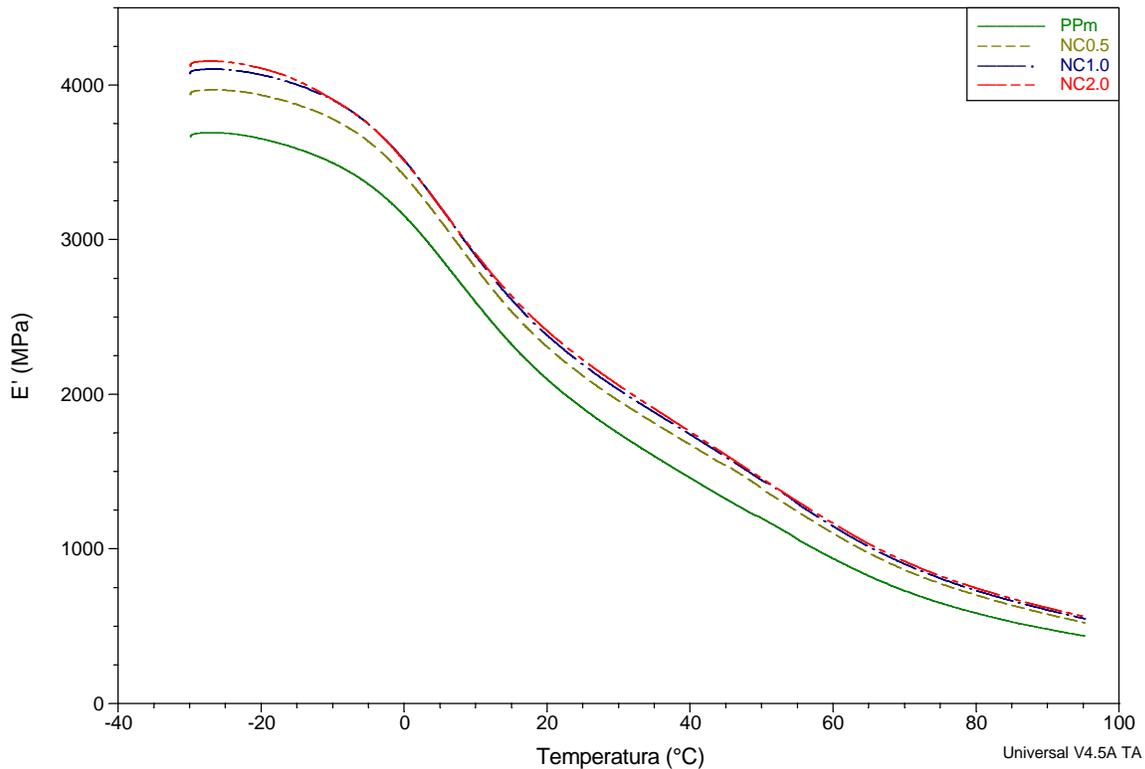


Figura 4.24. Módulo de armazenamento ( $E'$ ) em função da temperatura, da matriz PPm e dos nanocompósitos de PP/O-MMT.

A Figura 4.24 mostra uma tendência de aumento do módulo  $E'$  com o incremento do teor de nanoargila, aumento que é mais pronunciado nas temperaturas inferiores do ensaio e que tende a convergir nas temperaturas acima de  $60^{\circ}\text{C}$ , comportamento que condiz com estudos anteriores [13,45,71,90]. Como foi descrito anteriormente, durante o resfriamento após o processo de fabricação dos compósitos poliméricos, são criadas tensões térmicas interfaciais, advindas da contração térmica diferencial existente entre a matriz e o reforço, que geram ancoramento mecânico entre os componentes [61], e conseqüentemente, produzem um efeito de enrijecimento da matriz em solicitações realizadas em baixos níveis de tensão/deformação ou temperaturas nas quais são mantidas as ditas tensões térmicas interfaciais. Assim, em baixas temperaturas, o aumento de  $E'$  com o incremento no teor de O-MMT nos nanocompósitos é mais significativo

do que em altas temperaturas, nas quais o pequeno efeito de enrijecimento observado (Figura 4.25) é devido apenas à substituição de uma pequena fração volumétrica de matriz por reforço mais rígido (O-MMT).

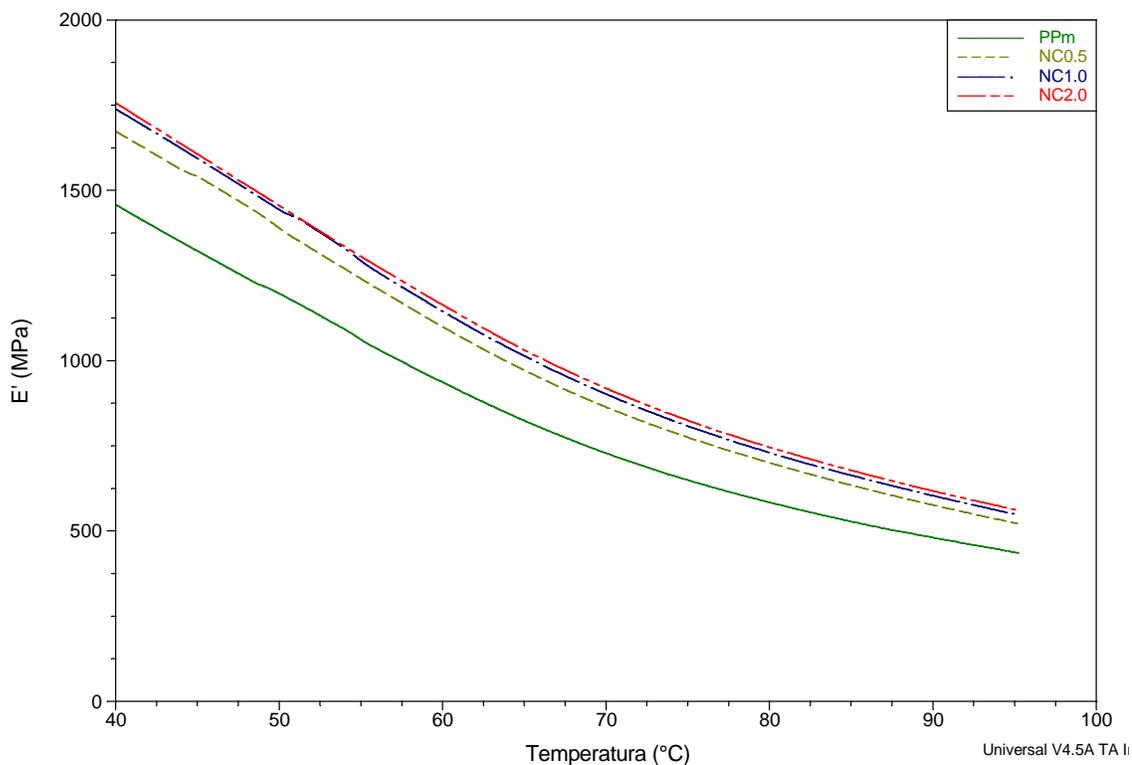


Figura 4.25. Módulo de armazenamento ( $E'$ ), em função da temperatura, no intervalo de 60°C a 100°C, onde as tensões térmicas interfaciais são nulas.

A Figura 4.26 apresenta as curvas de módulo de armazenamento ( $E'$ ) em função da temperatura para a matriz e os compósitos binários de PP/FV preparados mediante os diversos protocolos de mistura. Como é observado na Figura 4.26, a adição de teores crescentes de FV em compósitos preparados seguindo o mesmo protocolo de mistura, gera aumentos da propriedade proporcionais à concentração de reforço fibroso incorporado, já que este componente representa uma fração volumétrica considerável no compósito. Estes aumentos são mantidos até a temperatura final deste ensaio (100°C) devido ao efeito de enrijecimento gerado pela substituição parcial da matriz pelo reforço, tal

como foi argumentado anteriormente [84] e também em função do elevado grau de adesão interfacial fibra-polímero estabelecido com o uso do compatibilizante de PP-g-MAH. Para compósitos com teores de FV equivalentes, preparados mediante diferentes protocolos de mistura, não existem diferenças significativas no módulo de armazenamento  $E'$  no intervalo de temperatura analisado neste estudo, já que as diferenças de comprimento de FV não exercem uma influência significativa na propriedade, tal como foi discutido anteriormente. Além disso, o valor de  $E'$  continua sendo superior ao da matriz em temperaturas acima das quais se anulam as tensões térmicas interfaciais, devido a que o reforço se encontra adequadamente compatibilizado com a matriz na presença do PP-g-MAH.

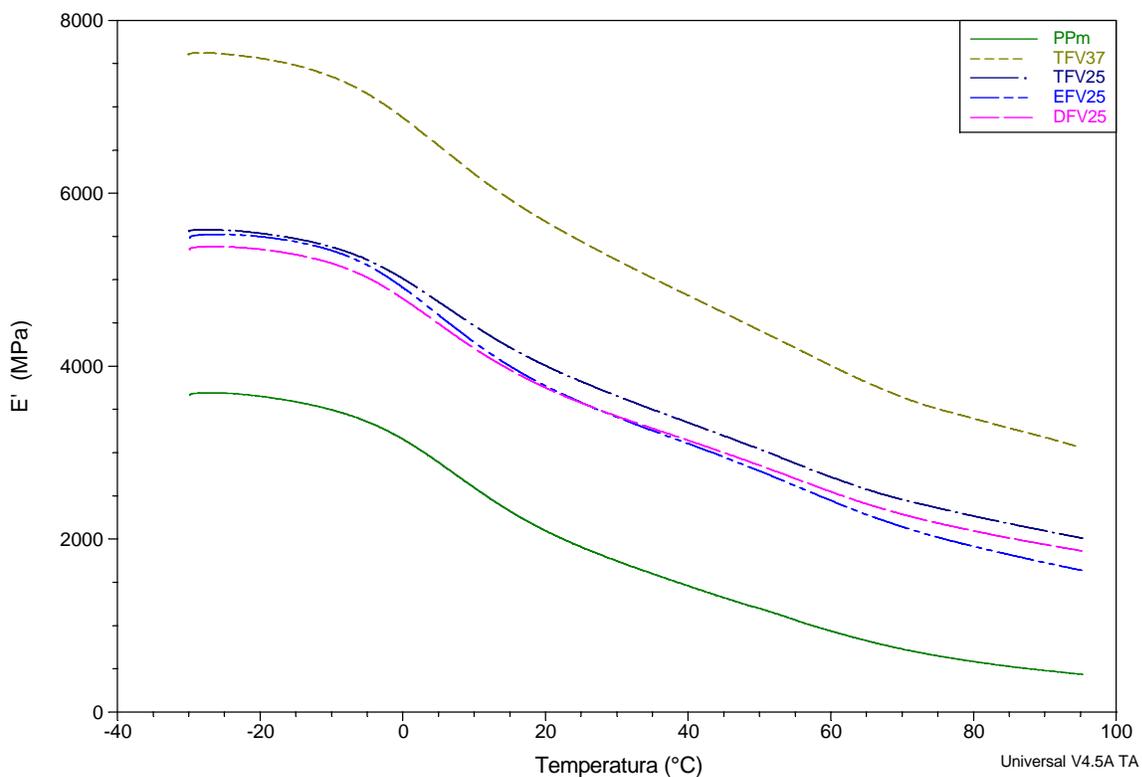
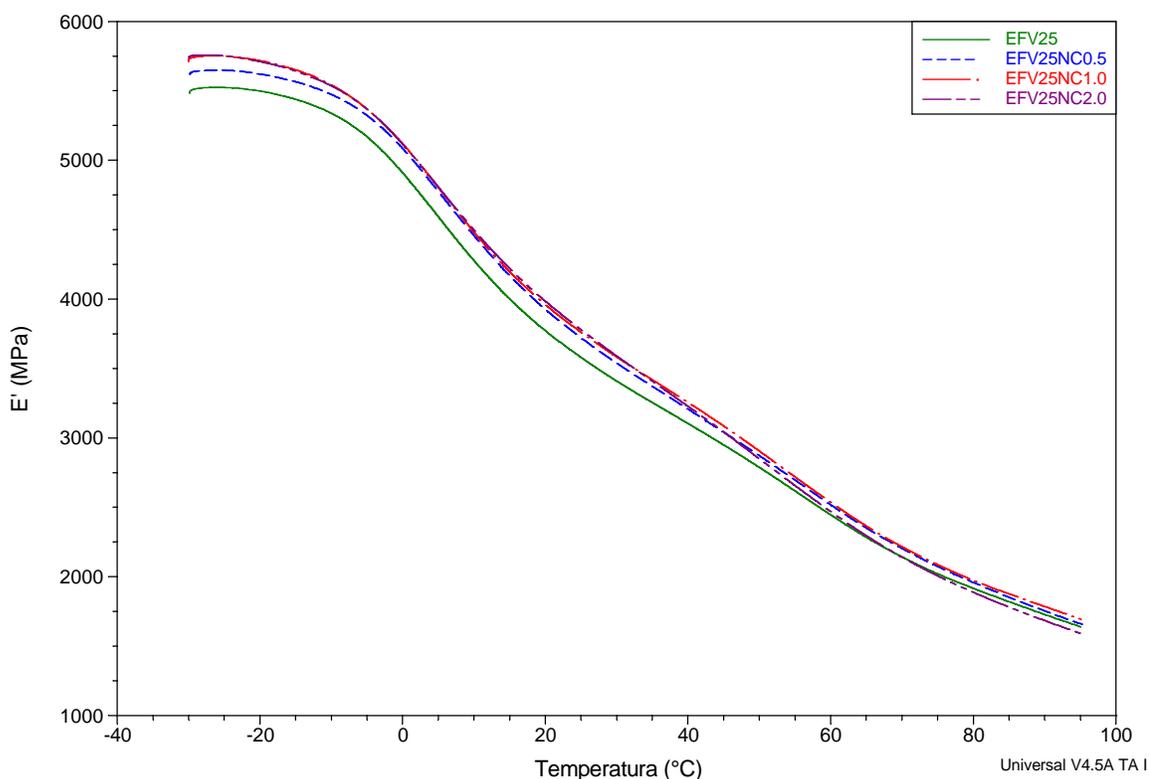
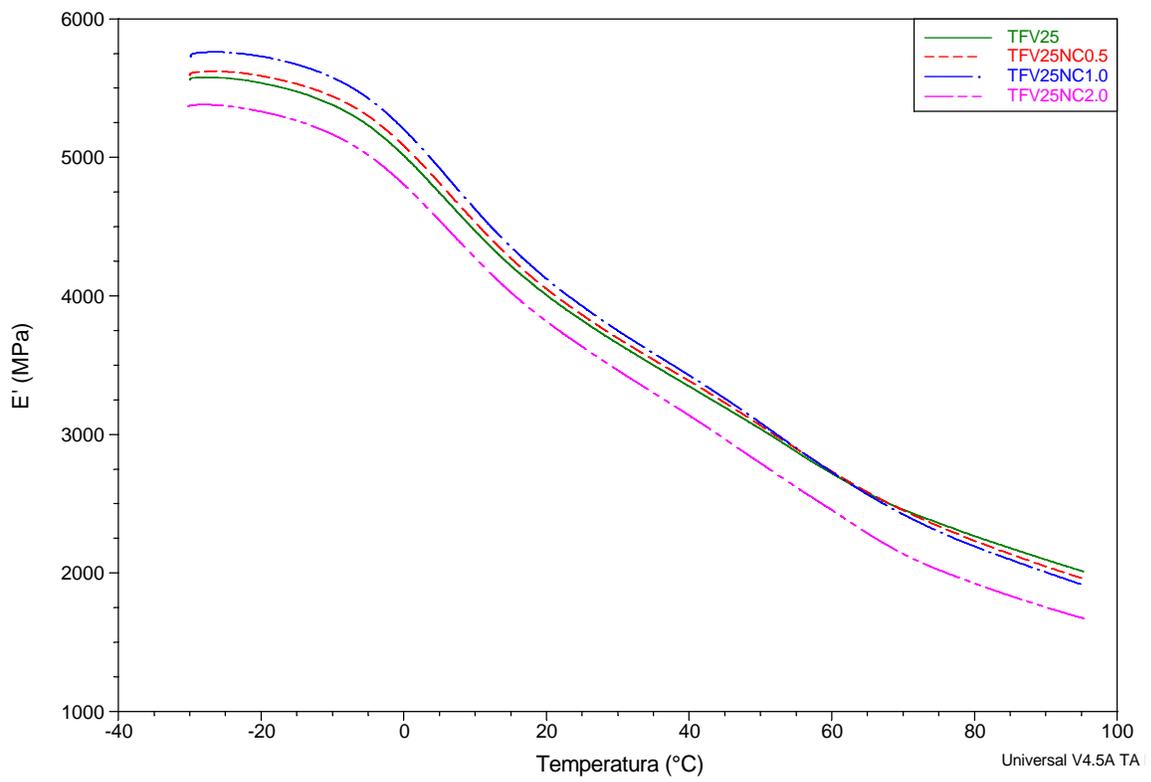
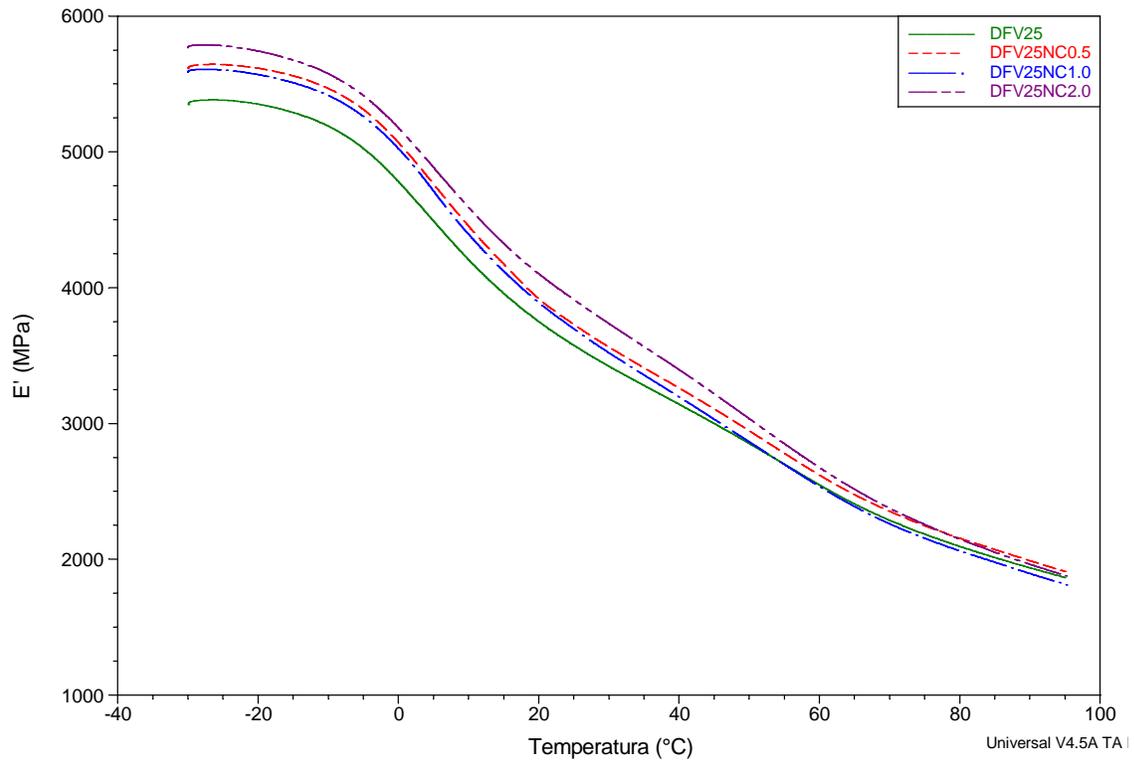


Figura 4.26. Módulo de armazenamento ( $E'$ ) em função da temperatura, da matriz e os compósitos binários de PP/FV.

Analisando as curvas de módulo de armazenamento para os compósitos híbridos ternários (Figura 4.27), pode se observar que, de forma geral, em baixas

temperaturas, existe ganho na propriedade com o aumento da concentração de nanoargila, no entanto, em temperaturas próximas a 60°C as curvas mostram sinais de convergência até a temperatura final do ensaio. Como era esperado, nas temperaturas onde as tensões térmicas interfaciais estão presentes (até aproximadamente 60°C), há efeito de enrijecimento pela introdução das partículas de O-MMT, porém, quando as tensões térmicas são anuladas pelo aquecimento do compósito, as partículas da nanoargila não exercem mais o efeito de enrijecimento, como consequência da baixa adesão que as mesmas possuem com a matriz de PPM, pelo que as curvas convergem para o valor de módulo  $E'$  conferido pelo reforço fibroso, que se encontra em teores equivalentes para os compósitos preparados mediante um mesmo protocolo de mistura.





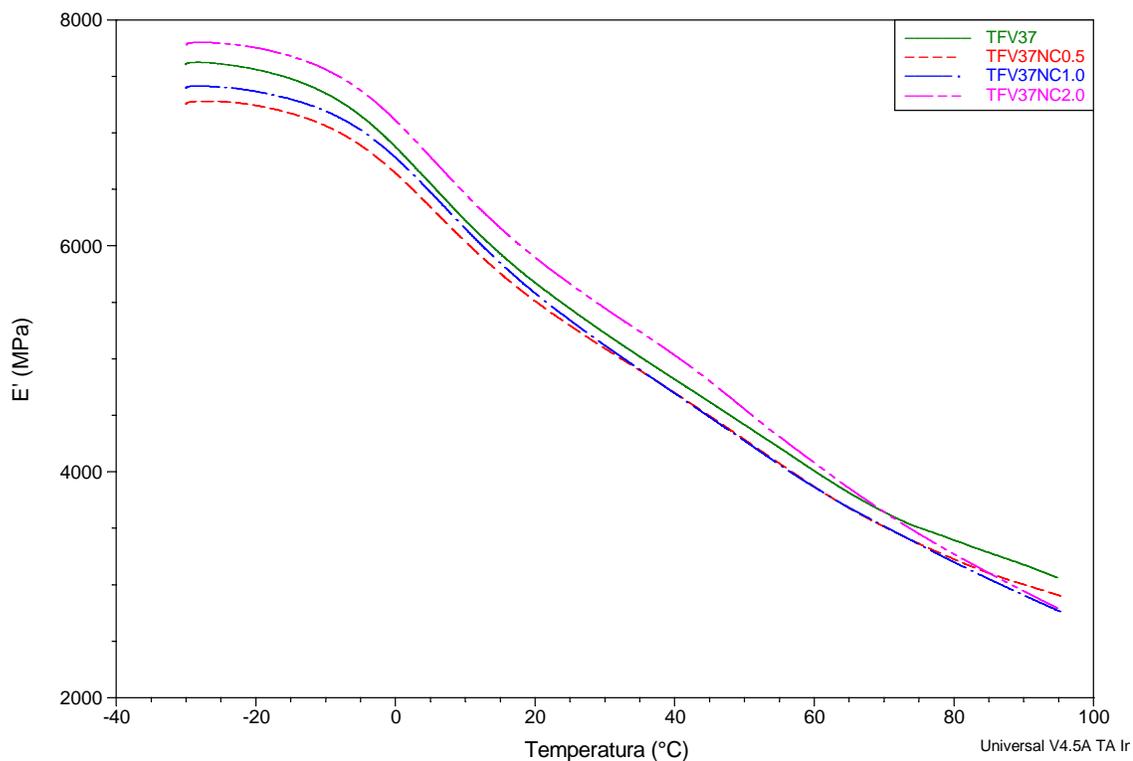


Figura 4.27. Módulo de armazenamento  $E'$  em função da temperatura para os compósitos híbridos ternários de PP/FV/O-MMT com teores de 0 %, 0,5 %, 1,0 % e 2,0 % nominal em massa de O-MMT. a) protocolo E com 25 % FV, b) protocolo D com 25 % FV, c) protocolo T com 25 % FV e d) protocolo T com 37 % FV.

Cabe ressaltar que algumas inconsistências no comportamento esperado (aumento do módulo  $E'$  com o incremento de teor de nanoargila) para os conjuntos de formulações preparados mediante o protocolo de mistura tradicional (T), podem ser advindas das flutuações geradas pelo alimentador gravimétrico no teor total do reforço híbrido de FV/O-MMT, como foi explicado na seção 4.1.1, onde os resultados parecem indicar que foi incorporado um teor de FV menor do que o esperado.

#### 4.4.2.2 Módulo de perda ( $E''$ )

O módulo de perda está associado à dissipação de energia na forma de calor por parte da componente viscosa, quando os materiais são deformados. A Figura 4.28 apresenta o módulo  $E''$  da matriz de PPm e dos nanocompósitos de PP/O-MMT.

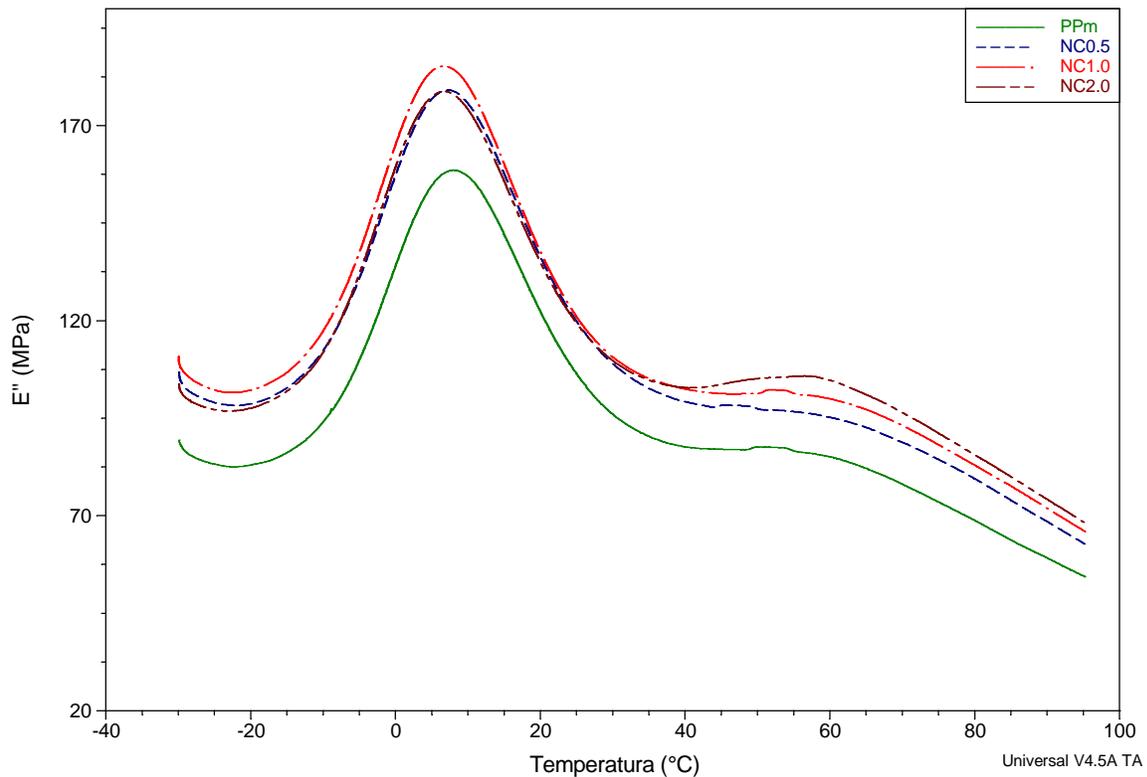


Figura 4.28. Módulo de perda ( $E''$ ) em função da temperatura para a matriz de PPm e os nanocompósitos de PP/O-MMT.

Como observado na Figura 4.28, a introdução de nanoargila na matriz polimérica não gera alterações significativas no máximo do pico apresentado pelas curvas, que indica a temperatura da transição vítrea ( $T_g$ ), o qual se encontra entre 6,8°C e 8°C para as formulações apresentadas nesta figura. Já a intensidade deste pico aumenta com a introdução do nanoreforço, comportamento típico em compósitos reforçados com partículas com alta razão de aspecto [13,55,71,91,92].

Esta tendência é mais evidente em temperaturas acima de 40°C, onde claramente, se mostra que o aumento do teor de O-MMT gera incremento na intensidade do E". Este fenômeno é advindo da maior dissipação de energia, relacionada à menor restrição à movimentação molecular das cadeias da matriz e da interface nessa faixa de temperatura, na qual se anulam as tensões térmicas surgidas pós-processamento, tal como foi explicado anteriormente.

Outro aspecto interessante para ser observado na Figura 4.28, é a ocorrência de um segundo pico em aproximadamente 60°C, que parece ser mais definido quanto maior é o teor de nanoargila incorporada. Este pico está associado à transição  $\alpha'$  [13,93], que corresponde a uma relaxação de moléculas amorfas, de mais alto PM, presentes nas regiões cristalinas (defeitos), que contribuem como moléculas de interligação ("tie-molecules") entre os domínios cristalinos [19,93]. Assim, o aumento na intensidade da transição  $\alpha'$  pode ser advindo pela maior quantidade deste tipo de defeitos, gerada pela introdução do reforço (O-MMT).

A Figura 4.29 apresenta as curvas de módulo de perda E" em função da temperatura da matriz de PPM e os compósitos binários de PP/FV preparados mediante os diversos protocolos de mistura. É possível observar que não há mudanças significativas na temperatura de ocorrência de  $T_g$  como consequência da adição da FV na matriz de PP. Entretanto, é possível notar que, da mesma maneira como acontece na introdução de nanoargila no PPM para a preparação dos nanocompósitos, a incorporação de FV na matriz polimérica gera aumento da intensidade de E", comportamento condizente com resultados obtidos em sistemas de compósitos de PP com reforços fibrosos [13,93,94]. A intensidade de E" aumenta proporcionalmente com o teor de FV incorporado devido a que maiores concentrações de fibra poderiam estar gerando processos adicionais de dissipação viscosa, já que a presença delas afeta a transições sofridas pela matriz [93].

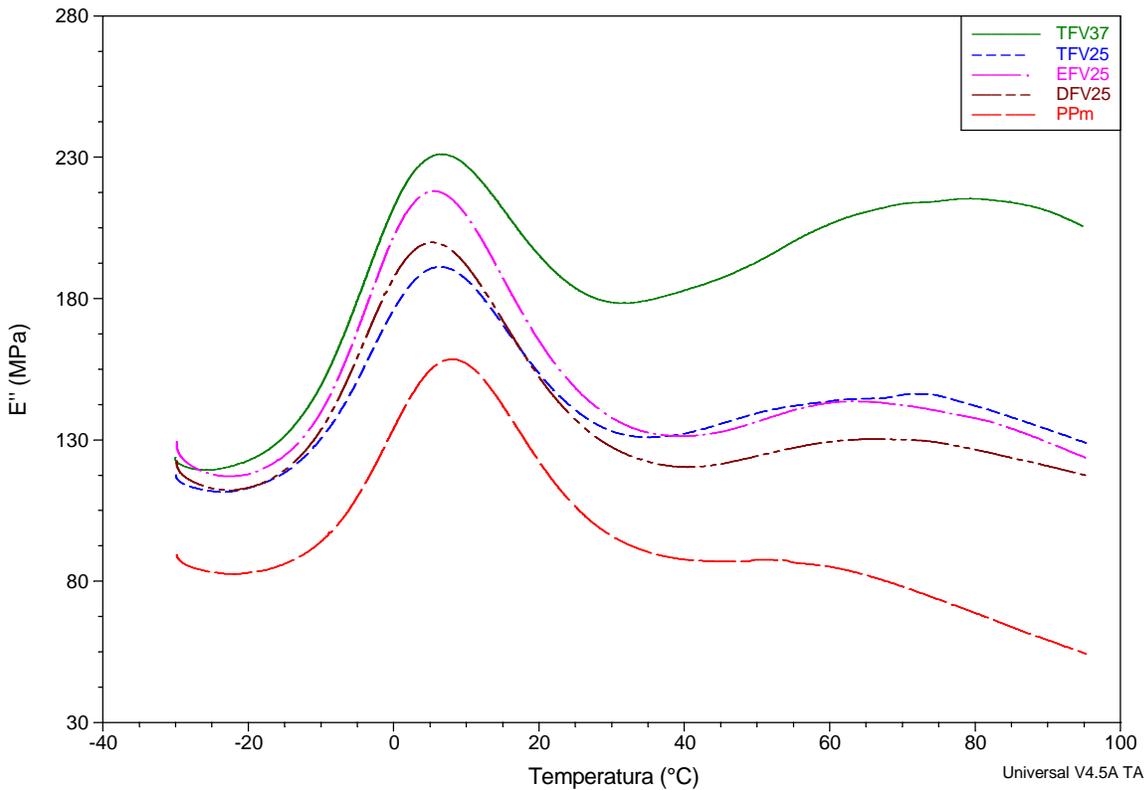
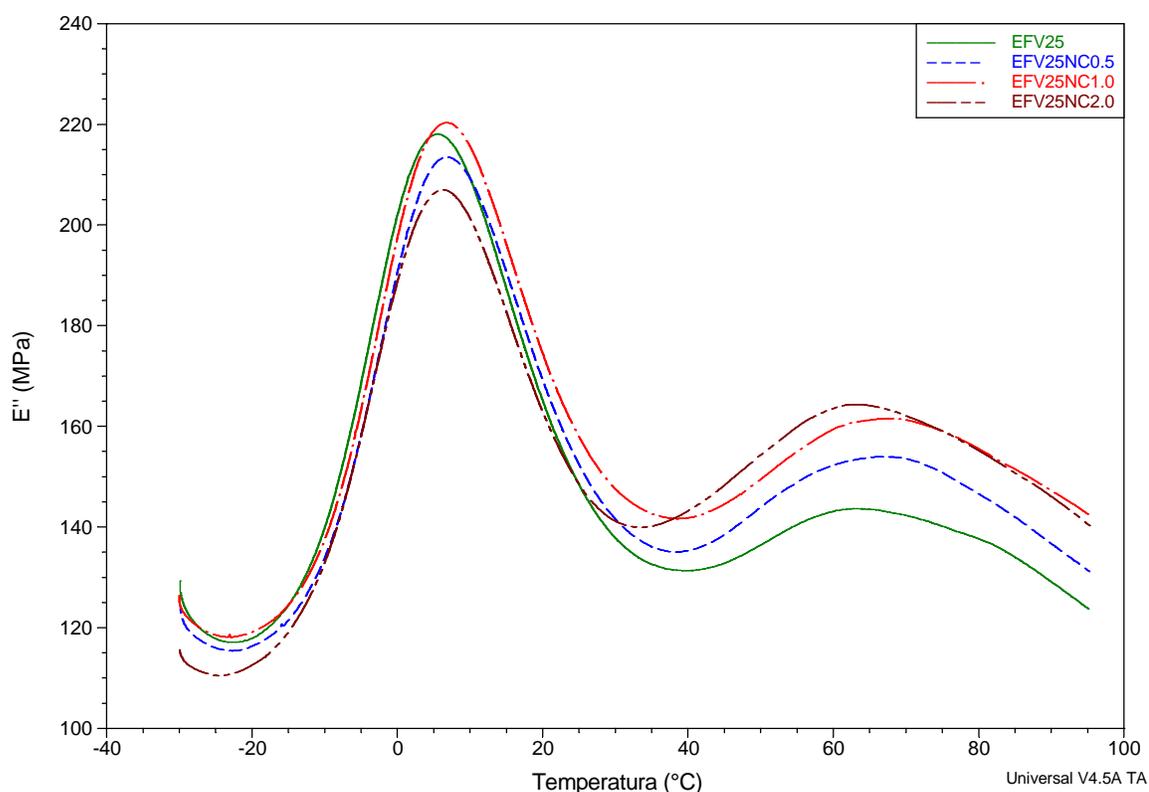
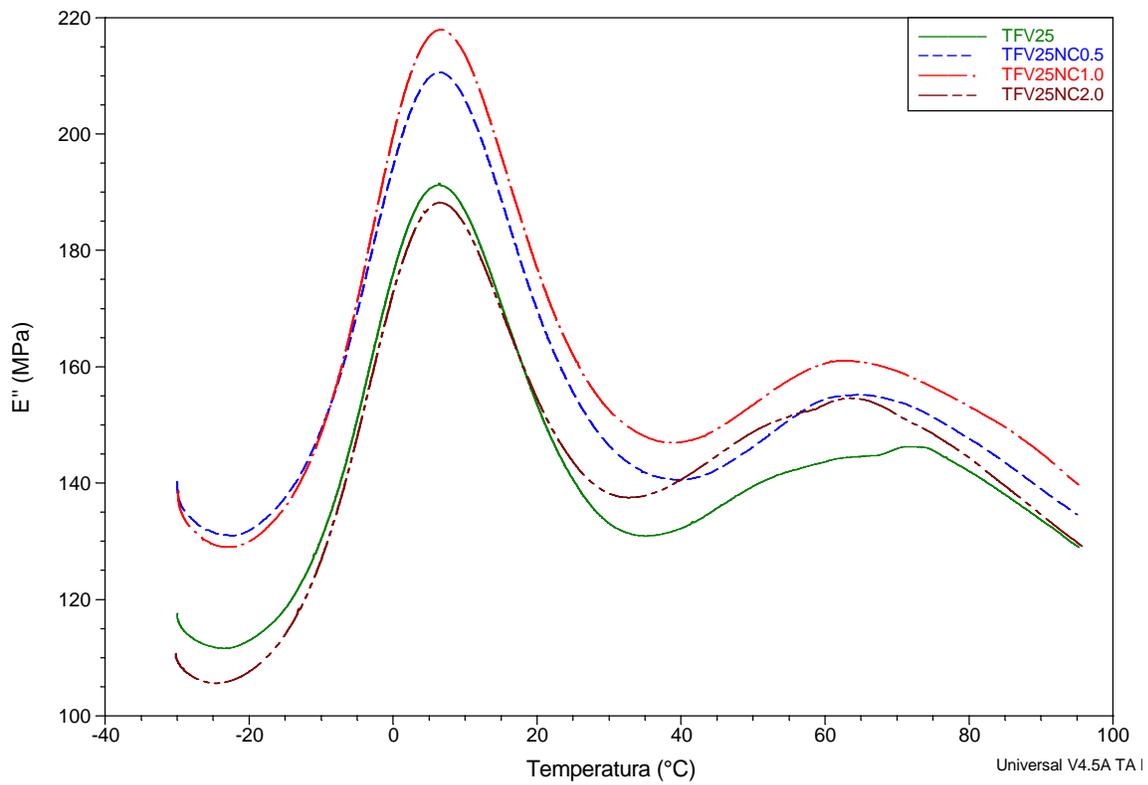
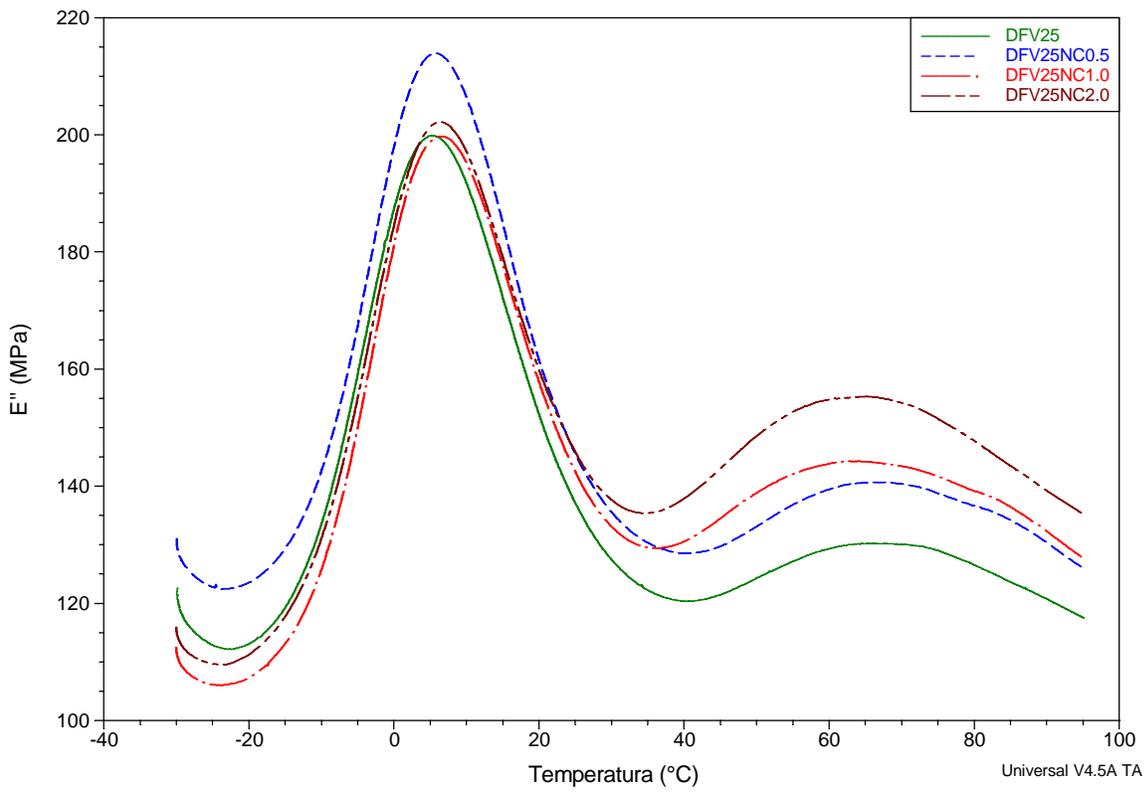


Figura 4.29. Módulo de perda ( $E''$ ) em função da temperatura para a matriz PPM e os compósitos binários de PP/FV.

Como é possível notar da Figura 4.29, a adição de FV gera um aumento na temperatura, intensidade e amplitude de ocorrência da transição  $\alpha'$ . Assim, para a matriz ocorre em aproximadamente  $57^{\circ}\text{C}$ , para os compósitos binários com 25 % de FV por volta de  $70^{\circ}\text{C}$  e para o compósito binário com 37 % a transição acontece em aproximadamente  $80^{\circ}\text{C}$ . O aumento na intensidade da transição pode ser devido à formação de maior quantidade de defeitos cristalinos pela introdução de um maior teor de reforço, conforme foi explicado anteriormente [93]. Já o efeito na amplitude e temperatura de ocorrência da transição, pode ser explicado pela restrição do movimento molecular dos defeitos cristalinos gerada pela presença da FV, conseqüentemente, maior quantidade de energia deve ser gastada no processo de relaxação [94].

O comportamento do módulo de perda ( $E''$ ) para os compósitos híbridos ternários preparados mediante os diversos protocolos de mistura mostra que em nenhum caso, a introdução de nanoargila no sistema de PP/FV gera deslocamentos apreciáveis na temperatura do pico correspondente à transição vítrea, porém, gera pequenos incrementos na intensidade do mesmo. Além disso, é possível observar que a incorporação de O-MMT aumenta a intensidade do pico da transição  $\alpha$ , que se intensifica com adições subsequentes de teores maiores da nanoargila, como consequência da criação de maior quantidade de defeitos cristalinos [93,95]. Também cabe ressaltar, que a temperatura de ocorrência e a amplitude da transição  $\alpha'$ , não sofrem alterações significativas pela introdução das partículas de O-MMT, indicativo de que a restrição molecular gerada pela presença da nanoargila é quase nula nos sistemas híbridos ternários.





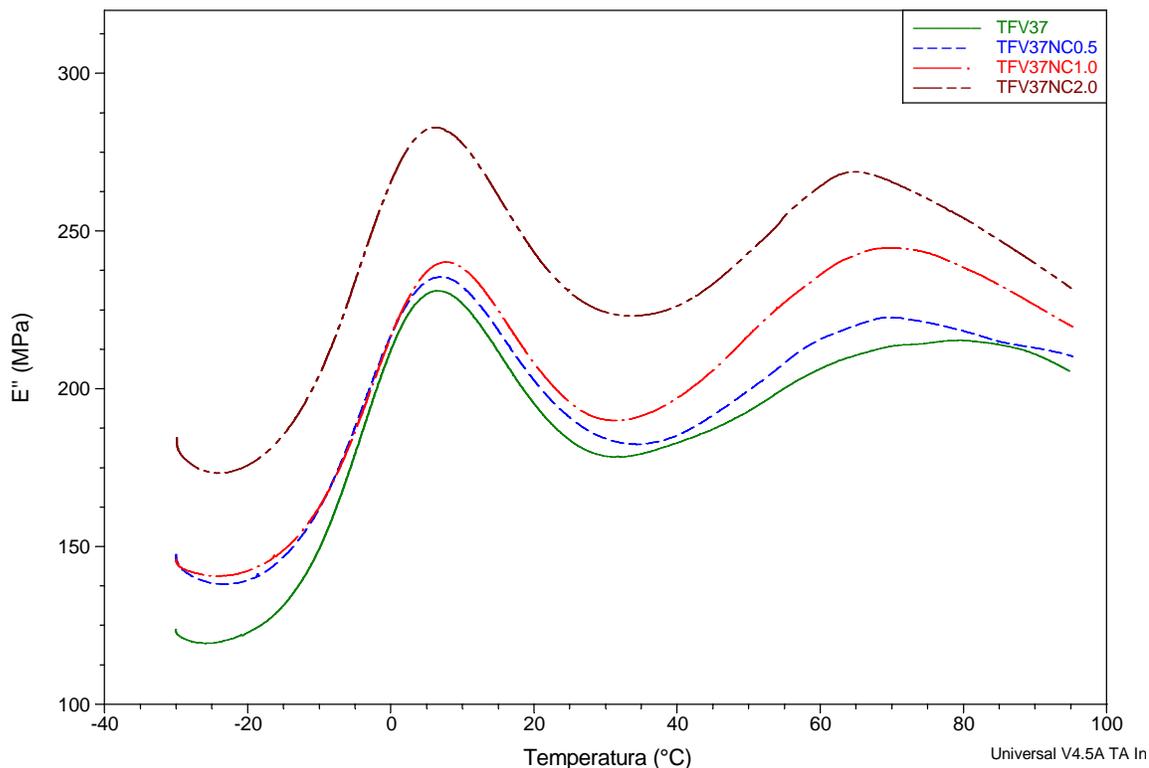


Figura 4.30. Módulo de perda  $E''$  em função da temperatura para os compósitos híbridos ternários de PP/FV/O-MMT com teores de 0 %, 0,5 %, 1,0 % e 2,0 % nominal em massa de O-MMT. a) protocolo E com 25 % FV, b) protocolo D com 25 % FV, c) protocolo T com 25 % FV e d) protocolo T com 37 % FV.

#### 4.4.2.3 Tangente de Perda ( $\tan \delta$ )

O parâmetro de  $\tan \delta$  é uma relação entre o módulo de perda ( $E''$ ) e o módulo de armazenamento ( $E'$ ) e é muito útil na identificação de diferenças na resposta viscoelástica de diversos compósitos [93]. A relação entre os módulos que representam a componente elástica e viscosa do módulo complexo permite eliminar a influência de fatores externos na análise individual de cada uma das componentes.

Conforme descrito na seção 2.2, na Equação 2.27 proposta por Kubát e colaboradores [61] para a determinação do fator de perda mecânica ou  $\tan \delta$  do

compósito, a contribuição do reforço pode ser considerada nula devido a que assume-se que este é perfeitamente elástico e conseqüentemente, não possui perda mecânica. Devido ao uso do PP-g-MAH nas formulações preparadas neste trabalho, espera-se que exista forte adesão interfacial entre os reforços e a matriz de PPM, e considerando que o volume da interface é praticamente insignificante perto do volume dos principais constituintes (matriz e reforço), o valor de  $\tan \delta_c$  deve reduzir proporcionalmente à fração volumétrica crescente do reforço. Entretanto, na condição de baixa adesão interfacial, a contribuição do termo da interface aumentará na medida do menor grau de interação interfacial e, portanto, resultando em grande dissipação viscosa devido ao atrito interfacial. Com isso, o aumento do  $\tan \delta_c$ , 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 [93,96].

A Figura 4.31 apresenta as curvas de  $\tan \delta_c$  em função da temperatura para a matriz de PPM e os nanocompósitos de PP/O-MMT. A introdução de nanoargila na matriz polimérica não gera deslocamentos significativos na temperatura da transição vítrea do PPM, que se mantém próxima a 10°C para todos os nanocompósitos. Em temperaturas acima de 60°C, onde as tensões térmicas são anuladas, pode-se observar uma ínfima redução do parâmetro  $\tan \delta_c$  dos nanocompósitos em relação à matriz, indicativo da baixa adesão interfacial entre as partículas de O-MMT e as moléculas do polímero. Assim, a redução do parâmetro é advinda apenas pela substituição de uma fração da matriz por uma fração de reforço perfeitamente elástico, que não apresenta perda mecânica, resultados condizentes com aqueles obtidos para os módulos de armazenamento ( $E'$ ) e perda ( $E''$ ).

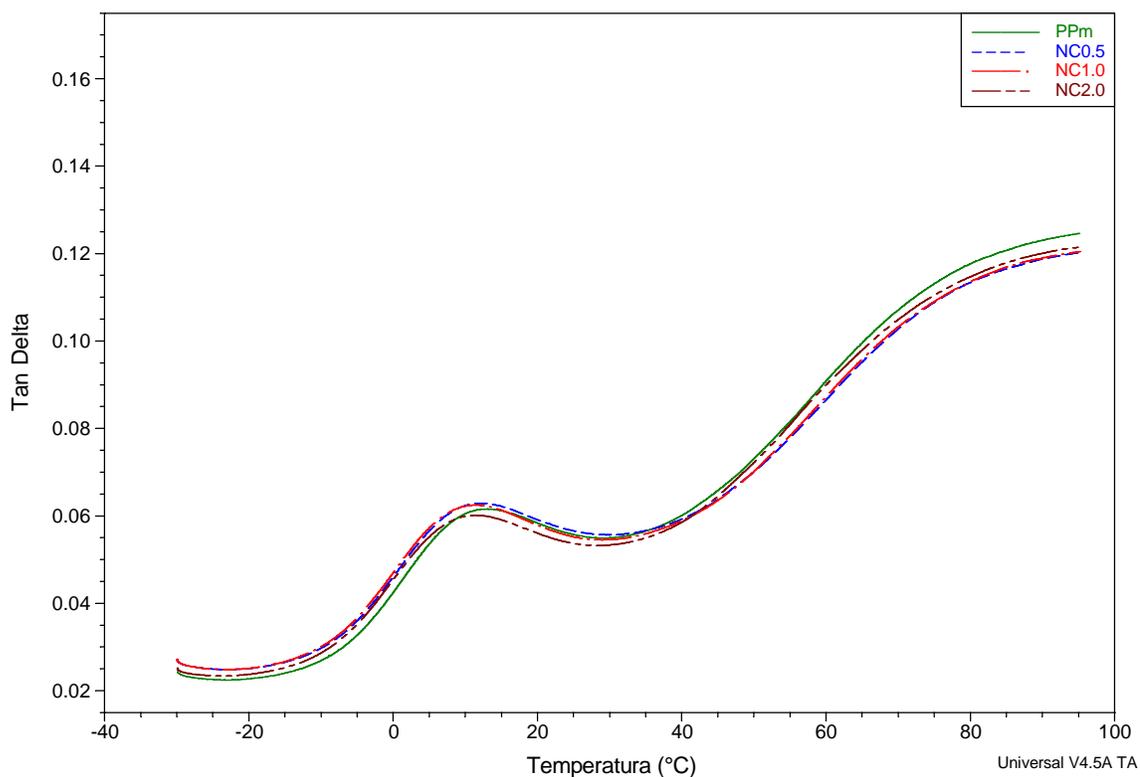


Figura 4.31. Tangente de perda ( $\tan \delta_c$ ) em função da temperatura para a matriz e os nanocompósitos de PP/O-MMT.

A Figura 4.32 apresenta as curvas de  $\tan \delta_c$  em função da temperatura para a matriz de PPM e os compósitos de PP/FV preparados mediante os diversos protocolos de mistura já descritos. Fica evidente que existe um pequeno decréscimo na temperatura de transição vítrea dos compósitos binários de PP/FV em relação à matriz de PPM, sendo que o pico para a transição do PP se encontra em aproximadamente 11°C e para os compósitos em volta de 8°C, comportamento que não era esperado para a introdução do reforço fibroso. Este efeito pode ser devido a que, apesar de existir restrição do movimento molecular pela incorporação das fibras, também poderiam estar sendo gerados efeitos antagônicos que implicam em redução da  $T_g$ , o que condiz com o aumento da intensidade do pico correspondente à transição vítrea observado nas curvas de  $E''$  em função da temperatura para estes compósitos. Assim, os efeitos adversos que

geram redução da  $T_g$  parecem estar sendo dominantes sobre os efeitos de restrição do movimento molecular. Este fenômeno de efeitos antagônicos na influência da incorporação de reforços sobre a  $T_g$  da matriz polimérica de compósitos tem sido reportado em diversos estudos [93,97]. Uma provável razão para a diminuição da  $T_g$  dos compósitos binários de PP/FV, é atribuída a existência de moléculas de PP-g-MAH (não compatibilizadas) após o processamento das formulações, as quais possuem um efeito plastificante e conseqüentemente, reduzem a energia necessária para a ocorrência da transição. No entanto, o hipotético efeito plastificante gera uma diminuição menor a  $3^\circ\text{C}$  na  $T_g$  dos compósitos, o que em termos práticos pode ser considerado desprezível.

Na Figura 4.32 também é possível observar que, em temperaturas acima de  $60^\circ\text{C}$  nas quais as tensões térmicas são nulas, a presença das FV gera uma importante redução no parâmetro de  $\tan \delta_c$  em relação à matriz. Este resultado era esperado e é advindo do efeito da substituição de uma importante fração da matriz polimérica pelo reforço fibroso, que se considera perfeitamente elástico (não possui perda mecânica), com adequada compatibilização interfacial entre os dois componentes [13,29,93,94]. Cabe ressaltar que os valores de  $\tan \delta_c$  na temperatura final do ensaio para os compósitos DFV25 e TFV25 são bastante próximos e um pouco menores ao valor correspondente ao compósito EFV25, resultado que pode estar associado ao menor comprimento médio ( $L_w$ ) de fibra obtido para esta última formulação prepara mediante o protocolo do tipo E ( $370 \mu\text{m}$  - vide Tabela 4.2), onde a existência de maior quantidade de extremidades de fibra poderia estar gerando maior dissipação de energia viscosa por atrito interfacial com as moléculas da matriz.

O valor do parâmetro de  $\tan \delta_c$  na temperatura final do ensaio para a formulação TFV37 foi muito próximo ao valor obtido para as formulações com 25 % FV, resultado que não era esperado. Era de esperar que este compósito com 37 % de FV, em relação ao compósito com 25 % de FV, deveria apresentar

um valor de  $\tan \delta_c$  bem mais reduzido em função da sua maior fração volumétrica de reforço elástico. O fato do seu  $\tan \delta_c$  ser maior do que dos compósitos TFV25 e DFV25 leva a crer que existe na realidade dissipação de atrito interfacial fibra-polímero.

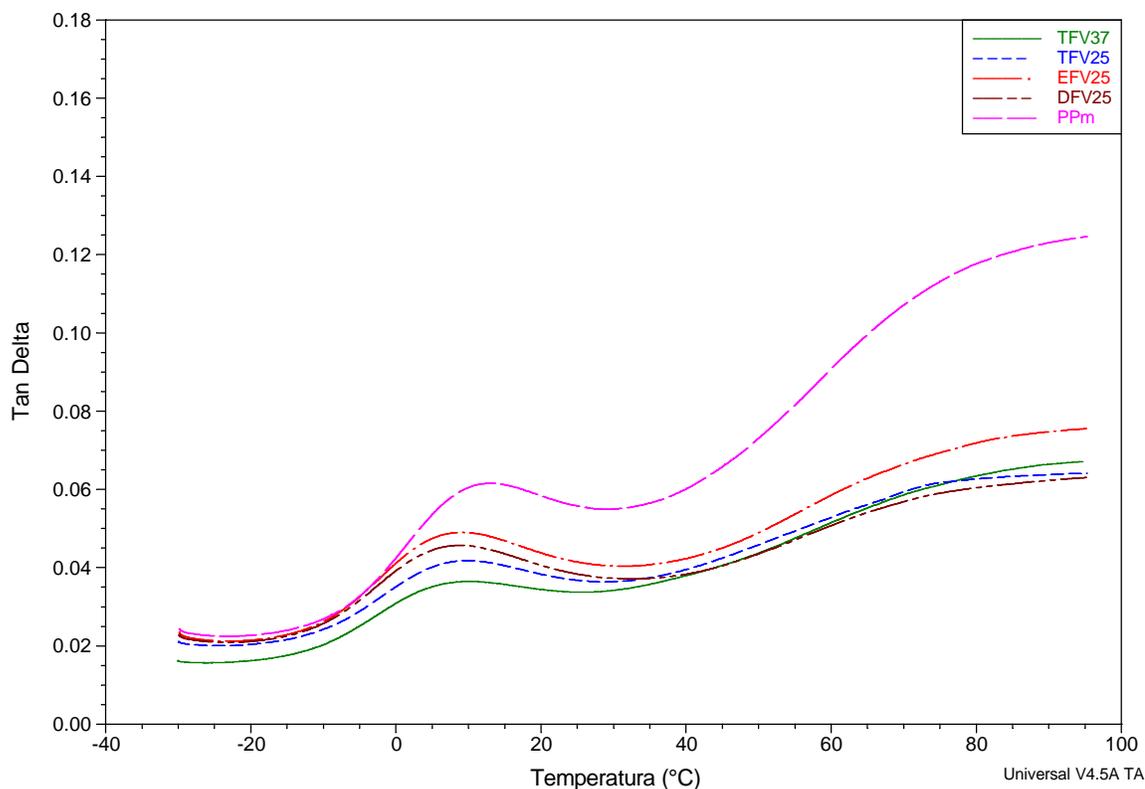
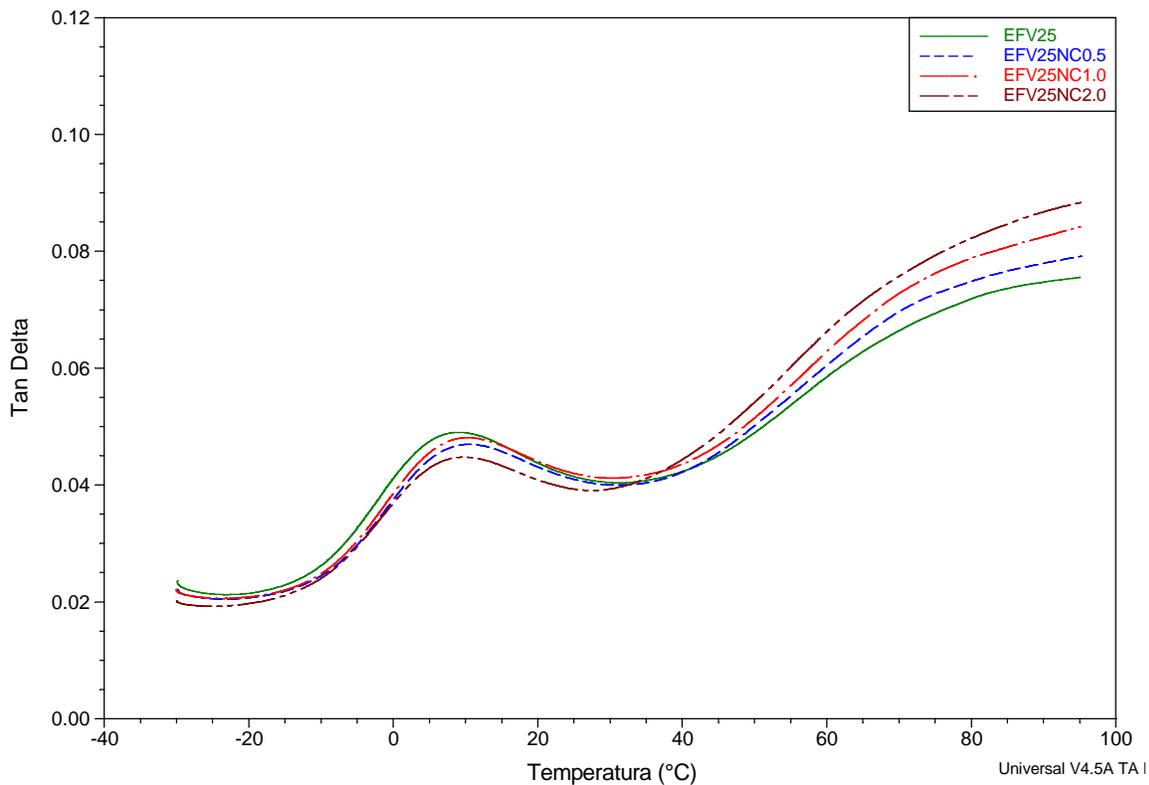


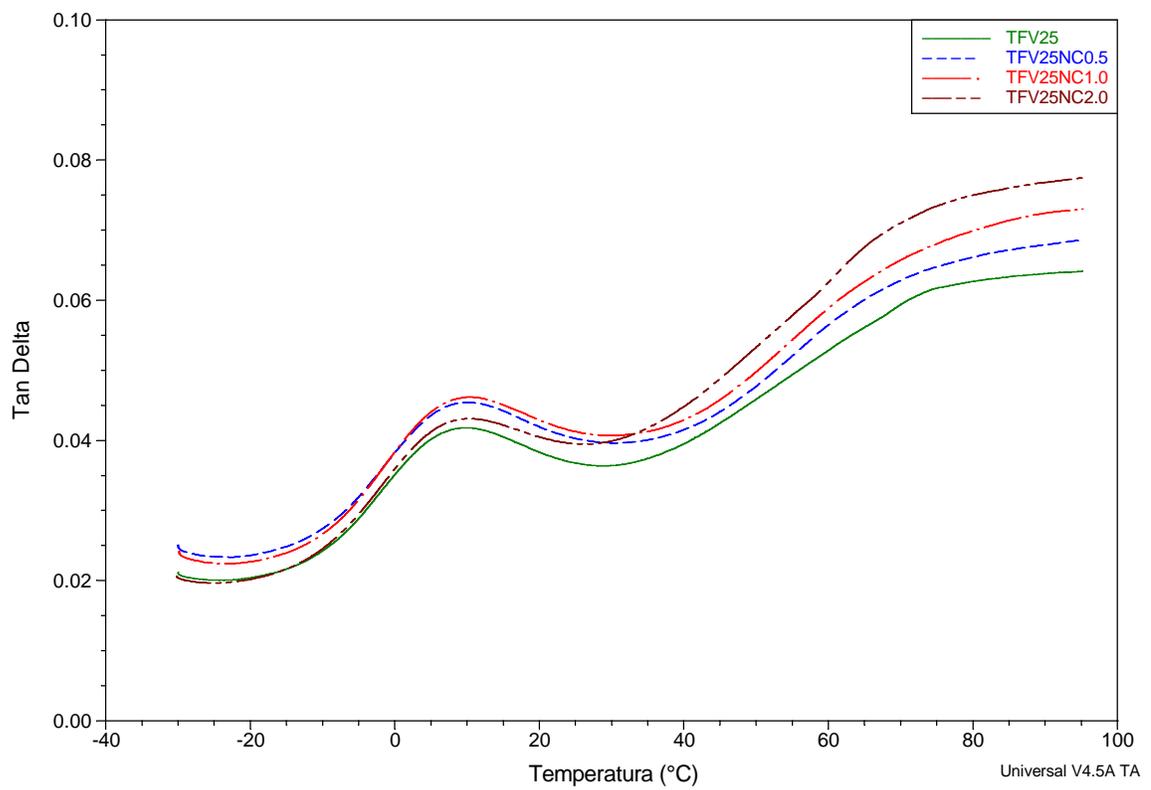
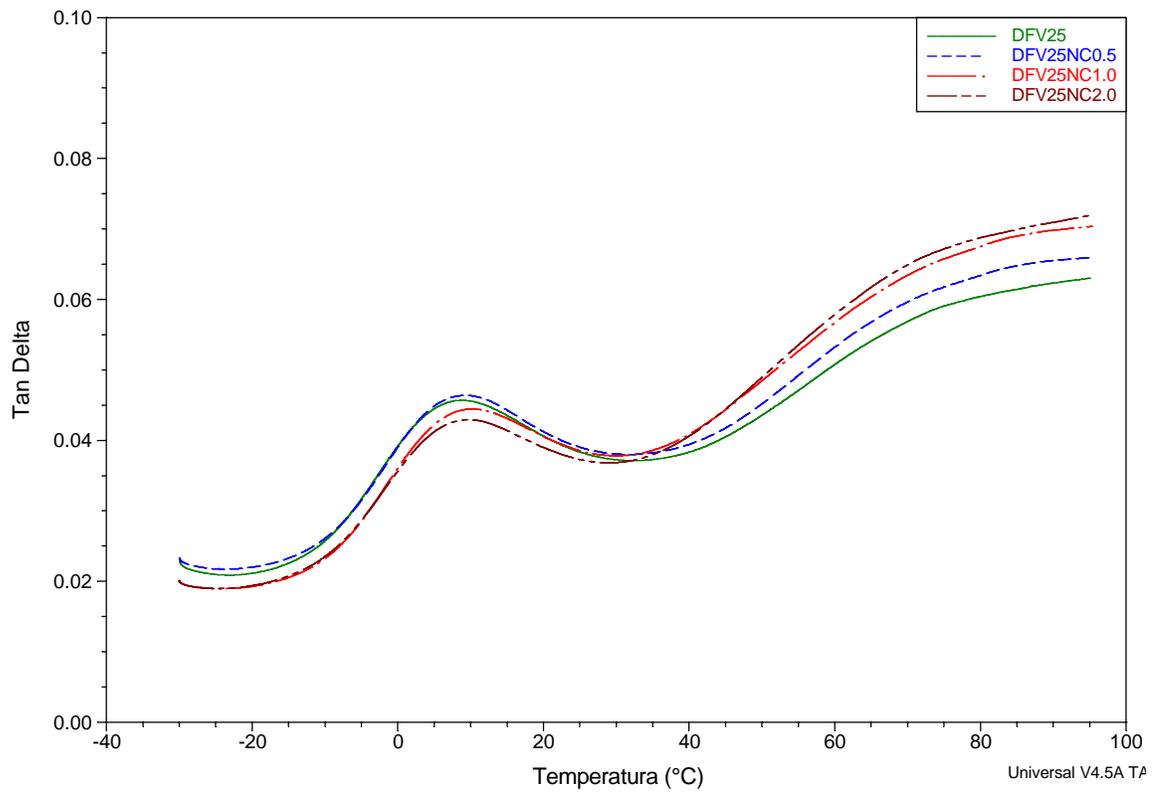
Figura 4.32. Tangente de perda ( $\tan \delta_c$ ) em função da temperatura para a matriz e os compósitos de PP/O-MMT.

É conhecido que a incorporação de altos teores de reforço durante os processos de extrusão e injeção de compósitos de PP/FV gera aumentos significativos na viscosidade do fundido e conseqüentemente, maior quebra do reforço fibroso [8]. Assim, é provável que o comprimento de fibra da formulação TFV37 seja menor que o comprimento para os compósitos binários de PP com 25 % de FV. Portanto, a maior quantidade de extremidades de FV poderia estar produzindo uma alta dissipação de energia viscosa, da mesma forma como no

compósito EFV25 que faz com que o valor de  $\tan \delta_c$  deste compósito seja próximo do obtido para os compósitos com 25 % de FV, apesar de possuir maior fração de componente perfeitamente elástica.

A Figura 4.33 apresenta as curvas de  $\tan \delta_c$  em função da temperatura para os compósitos híbridos ternários de PP/FV/O-MMT preparados mediante os diversos protocolos de mistura. A partir dos dados desta figura pode se observar que a introdução da nanoargila no sistema de PP/FV não gera deslocamentos significativos da temperatura de transição vítrea. Este resultado está em concordância com estudos anteriores realizados em sistemas híbridos ternários [13,95,96] e é indicativo do pequeno efeito de imobilização das cadeias poliméricas gerado pelas partículas de O-MMT devido à baixa adesão interfacial existente entre a nanoargila e matriz.





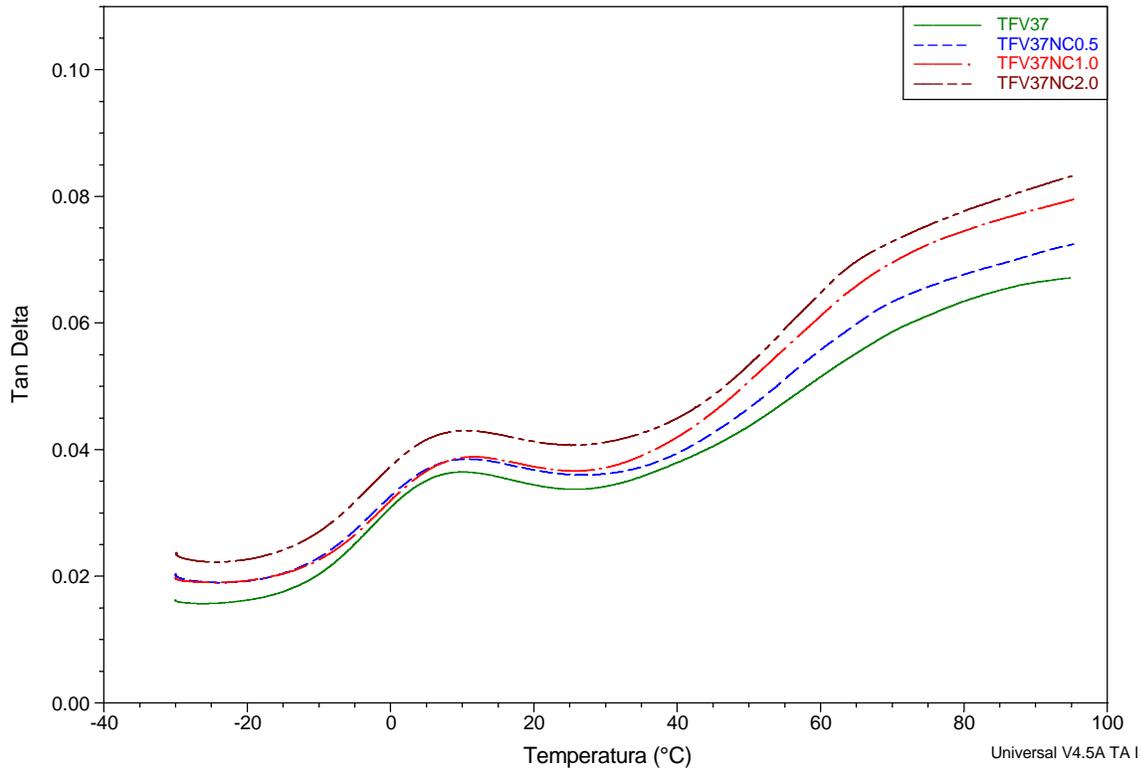


Figura 4.33. Tangente de perda ( $\tan \delta_c$ ) em função da temperatura para os compósitos híbridos ternários de PP/FV/O-MMT com teores de 0 %, 0,5 %, 1,0 % e 2,0 % nominal em massa de O-MMT. a) protocolo E com 25 % FV, b) protocolo D com 25 % FV, c) protocolo T com 25 % FV e d) protocolo T com 37 % FV.

Por outro lado, analisando a Figura 4.33, também é evidente que a incorporação do nanoreforço gera aumento do parâmetro de  $\tan \delta$  do compósito híbrido em relação ao compósito binário de PP/FV, a partir de 60°C, quando as tensões térmicas interfaciais são nulas. Aumentos subsequentes de teores crescentes de O-MMT continuam gerando acréscimos deste parâmetro, indicando incremento da quantidade de energia viscosa dissipada por atrito interfacial. A magnitude dessa energia viscosa de atrito interfacial com teor crescente de nanoargila, que é muito maior do que a verificada para os nanocompósitos nas mesmas concentrações de O-MMT é um claro indicativo de que a presença das partículas de nanoargila na proximidade da superfície das fibras contribuem

significativamente para reduzir o grau de adesão interfacial fibra-polímero. Esta tendência é mantida para todos os conjuntos de compósitos híbridos preparados neste estudo, independente de algumas inconsistências no teor de FV refletidas na análise de outras propriedades, o que confirma a característica do parâmetro de  $\tan \delta$  de refletir as respostas viscoelásticas eliminando a influência de fatores externos.

## **4.5 Caracterização Microestrutural**

### **4.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Com o objetivo de correlacionar os resultados das propriedades mecânicas dos compósitos analisados, com os tipos de processamento utilizados na sua preparação e a microestrutura obtida, foram realizadas análises morfológicas de superfície criofraturadas dos compósitos em corpos-de-prova pré-tensionados, conforme procedimento descrito na seção 3.2.6.1. Para esta análise será dado ênfase na microestrutura da interface fibra-polímero. Cabe ressaltar que durante a análise foi capturada grande quantidade de imagens das superfícies avaliadas e considera-se que as apresentadas neste texto representam um comportamento típico observado em cada tipo de compósito formulado.

Em trabalhos anteriores realizados neste grupo de pesquisa, foram realizadas análises de MEV de superfícies criofraturadas de compósitos híbridos ternários de PP/FV/O-MMT pré-deformados, preparados mediante o protocolo de mistura tradicional (do tipo T). Observou-se que a introdução da nanoargila gera um efeito deletério na compatibilização interfacial entre a FV e a matriz de PP homopolímero, gerando interfaces fibra-polímero totalmente desacopladas nos compósitos com presença de ambos os tipos de reforço (FV e O-MMT) [13]. Por este motivo, nesta pesquisa decidiu-se analisar a superfície de compósitos preparados mediante os protocolos de mistura que implicam prévia compatibilização das FV com a matriz polimérica através da preparação de

concentrado de P/PP-g-MAH/FV, e desta forma, avaliar a influência da incorporação da O-MMT em etapa subsequente à reação de compatibilização entre o reforço fibroso e o polímero na presença do agente de acoplamento aminosilanos na superfície da fibra e o compatibilizante.

A Figura 4.34 mostra as micrografias obtidas das superfícies criofraturadas das amostras DFV25 e EFV25NC2.0. A escolha destas formulações foi realizada considerando que a análise de MEV é qualitativa, portanto, foram eleitos os compósitos que representam os dois extremos dos valores de propriedades de resistência à tração e flexão, como uma tentativa de mostrar claramente a influência da O-MMT na microestrutura destas composições. Nestas micrografias, fica evidente que a introdução da nanoargila no sistema de PP/FV gera efeito deletério na adesão interfacial entre a fibra e a matriz, inclusive quando a FV tem sido previamente acoplada com matriz polimérica, como no caso do compósito EFV25NC2.0 onde houve preparação do concentrado de PP/PP-g-MAH/FV antes da hibridização com a O-MMT.

Assim, nas micrografias obtidas do compósito DFV25 pode-se observar uma adequada adesão interfacial entre a FV e a matriz polimérica, evidenciada pela presença de grande quantidade de matriz deformada na superfície da fibra, além da matriz próxima da base da FV possuir importante deformação plástica (Figura 4.34.a.). A microestrutura observada na Figura 4.34.c, com a matriz polimérica molhando totalmente a base da fibra apresentando-se com ela na mesma direção, também é um claro indicativo de adequada adesão interfacial existente entre ambos os componentes. Este comportamento não é observado nas micrografias (b) e (d) da Figura 4.34 do compósito EFV25NC2.0, nas quais se observam sinais de baixa adesão interfacial, como pouca quantidade de matriz deformável presente na superfície da FV, total desacoplamento da fibra na sua base polimérica e quase nenhuma deformação plástica do polímero próximo da fibra, sendo que a matriz se apresenta com uma superfície de fratura totalmente frágil. A pequena quantidade de polímero aderido à FV apresentada na

micrografia (b) da Figura 4.34, é evidência de que houve prévia compatibilização interfacial entre a fibra e o polímero durante a preparação do concentrado, o que pode ser confirmado pelos pontos de ligação presentes na micrografia (d) da mesma figura. Desta maneira, é provável que o desacoplamento da fibra tenha acontecido em camadas do polímero mais afastadas da interface fibra-polímero, que fora previamente aderida à superfície da FV.

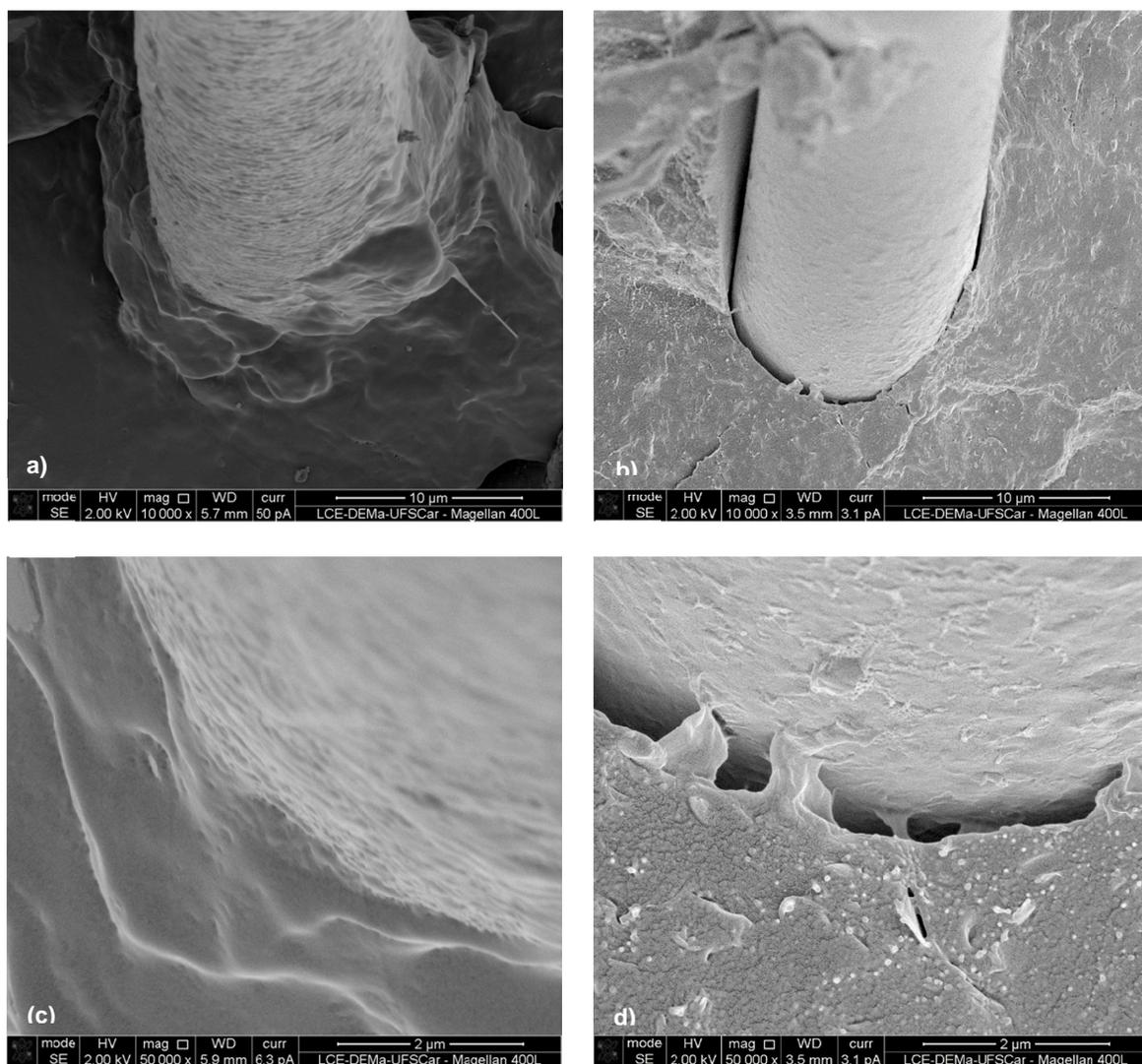


Figura 4.34. Micrografias de MEV dos compósitos (a) DFV25 com aumento de 10000x, (b) EFV25NC2.0 com aumento de 10000x, (c) DFV25 com aumento de 50000x e (d) EFV25NC2.0 com aumento de 50000x .

A Figura 4.35 mostra outra fibra analisada em detalhe para este mesmo compósito. É muito provável que os pontos mais claros que aparecem na superfície do reforço fibroso sejam constituídos do copolímero de siloxano formado durante o processo de compatibilização interfacial entre as FV e a matriz de PP em presença de PP-g-MAH, conforme foi descrito na seção 2.1.2.3 (Figura 2.5).

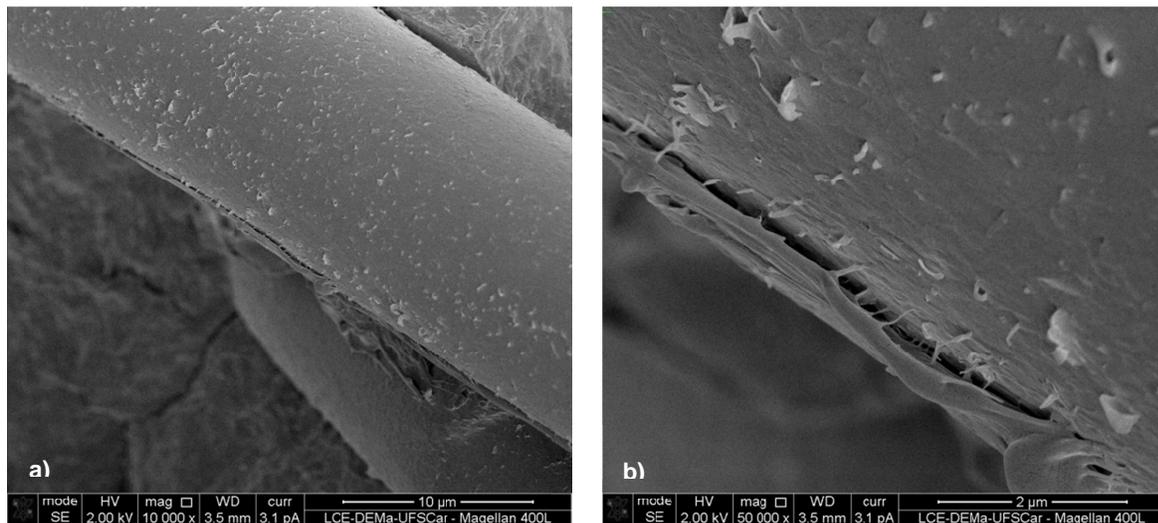


Figura 4.35. Micrografias de MEV do compósito híbrido ternário EFV25NC2.0 com detalhamento da interface fibra-polímero ao longo do comprimento da fibra. Aumentos de (a) 10000x e (b) 50000x.

As micrografias apresentadas na Figura 4.36 permitem diferenciar características importantes das superfícies crioquebradas para os compósitos DFV25 e EFV25NC2.0. Um primeiro elemento de importância que pode ser destacado na formulação DFV25, é a presença de uma camada importante de polímero recobrendo a FV exposta, característica que não é observada no caso da fibra exposta da formulação EFV25NC2.0, que evidencia a baixa adesão interfacial do compósito com presença da nanoargila. Entretanto, na micrografia (b) pode-se notar a presença de uma trinca na direção transversal da FV enquanto na superfície do compósito correspondente à micrografia (a) não se observa presença de trincas. Conforme foi descrito na seção 3.2.6.1, os compósitos foram

pré-deformados até 70% do valor de resistência obtido pelo ensaio de tração previamente ao processo de criofratura para a observação por MEV. Assim, para o caso do compósito DFV25, dita pré-deformação foi realizada aplicando uma tensão máxima de aproximadamente 59 MPa, enquanto que para a formulação EFV25NC2.0 foi próxima de 46 MPa. Esta constatação é uma demonstração do efeito deletério da presença da nanoargila na resistência ao cisalhamento interfacial quando da sua introdução no sistema de PP/FV, devido a que em níveis de tensão muito menores àqueles que ocasionam a ruptura do compósito binário de PP/FV, começa a ocorrência de trincas que aceleram a falha do material, fenômeno este que não é observado no compósito sem presença de nanoargila.

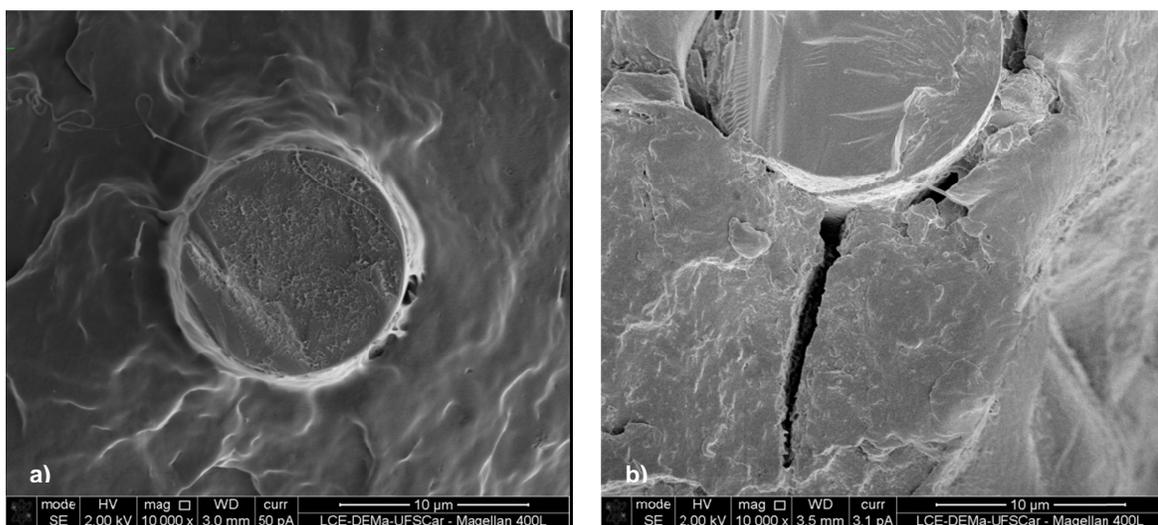


Figura 4.36. Micrografias de MEV com aumento de 10000x para os compósitos (a) DFV25 e (b) EFV25NC2.0.

As observações obtidas das micrografias da Figura 4.36, condizem com os resultados obtidos nas análises das propriedades mecânicas de curta duração, e reforçam a hipótese proposta, onde a falha prematura dos compósitos híbridos ternários em relação aos seus respectivos compósitos binários referenciais (PP/FV) foi atribuída ao desacoplamento das partículas de O-MMT em níveis de tensão menores aos que geram a ruptura dos compósitos reforçados apenas com fibras, dando lugar ao surgimento de nanofissuras que coalescem formando as

trincas que resultam na falha prematura do compósito híbrido ternário PP/FV/O-MMT.

Devido ao uso de baixas voltagens de aceleração (2,0 kV), a análise através de MEV permitiu também a detecção de lamelas/tactóides da nanoargila no compósito EFV25NC2.0. A Figura 4.37 mostra imagens ampliadas obtidas em regiões próximas à interface fibra-polímero mostrada nas micrografias (b) e (d) da Figura 4.34. Na micrografia (a) da Figura 4.37 é possível observar aglomerados e tactóides de O-MMT, além de alguns pontos de brilho intenso que podem ser advindos de carregamento elétrico devido à natureza não condutora da matriz, que foi recoberta de forma imperfeita com o material condutor na tentativa de observar as partículas de nanoreforço sem interferência pela presença do recobrimento.

Aumentos realizados até o limite de detecção conseguido na análise (200000x), permitem a identificação de tactóides de O-MMT (lamelas de argila empilhadas) com espessuras mínimas de até 23 nm aproximadamente, o que representa o empilhamento de um conjunto de 20 a 23 lamelas, considerando que uma lamela individual possui uma espessura aproximada de 1 nm. Isso demonstra que a esfoliação da nanoargila é apenas parcial, inclusive neste tipo de protocolo onde os concentrados de PP/PP-g-MAH/FV e PP/PP-g-MAH/O-MMT são misturados mediante processo de extrusão, o que confere maior tempo e quantidade de cisalhamento para a dispersão e esfoliação da O-MMT. Nas micrografias (c) e (d) pode se confirmar a existência de vazios que podem ser advindos de lamelas ou tactóides de O-MMT desacoplados, que disparam a falha dos compósitos híbridos ternários conforme descrito previamente.

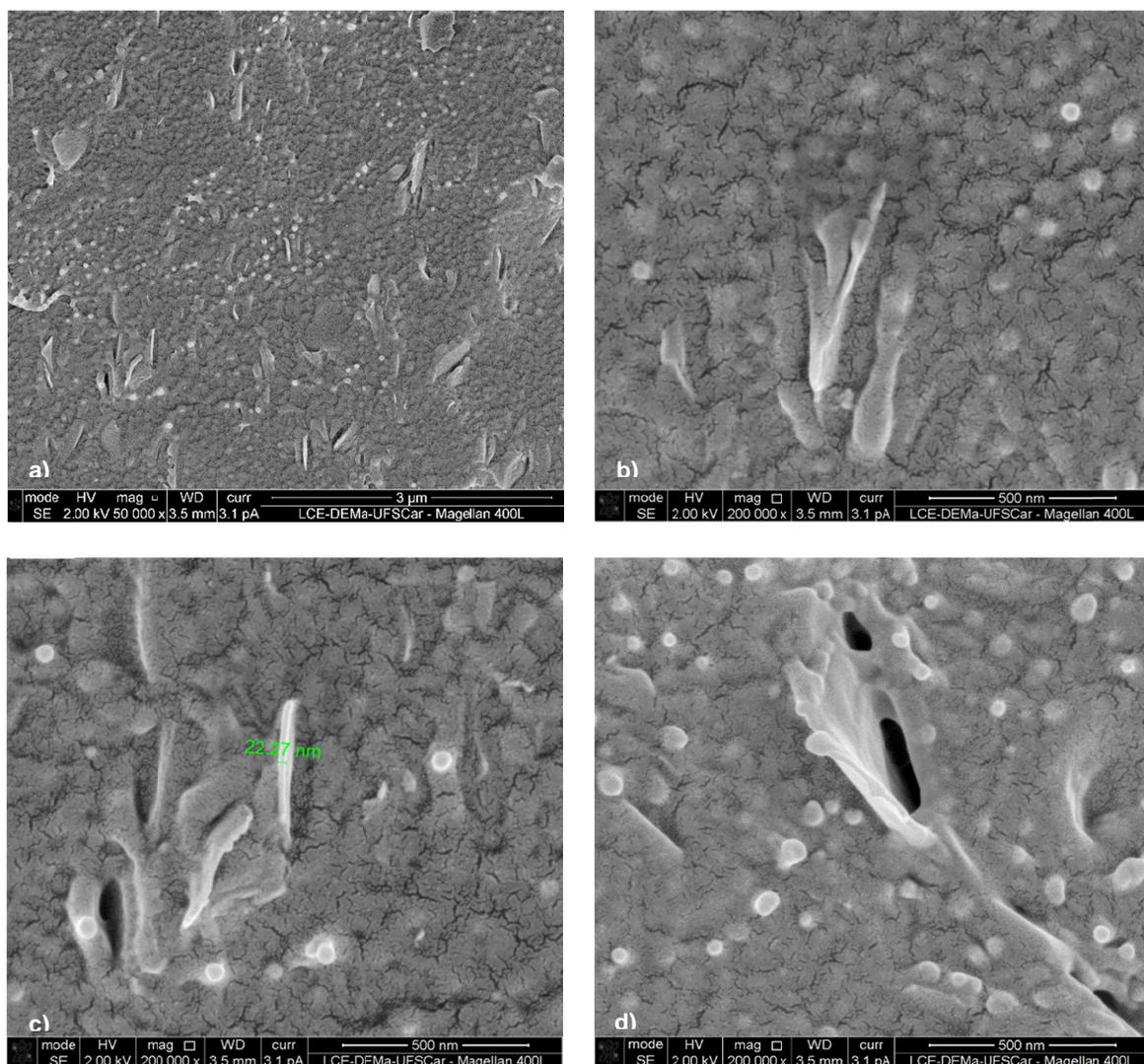


Figura 4.37. Micrografias de MEV do compósito EFV25NC2.0 na vizinhança da interface fibra-polímero. Aumentos de (a) 50000x, (b), (c) e (d) 200000x.

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

Esta análise foi realizada buscando avaliar a morfologia e o estado de dispersão da argila nos nanocompósitos de PP/O-MMT e nos compósitos híbridos com máximo teor de nanoargila (2 % nominal em massa) preparados mediante protocolos de mistura com preparação prévia de concentrados de PP/PP-g-MAH/FV e PP/PP-g-MAH/O-MMT. Todas as micrografias aqui

apresentadas foram obtidas em amostras crioultramicrotomadas de regiões centrais de corpos-de-prova de tração.

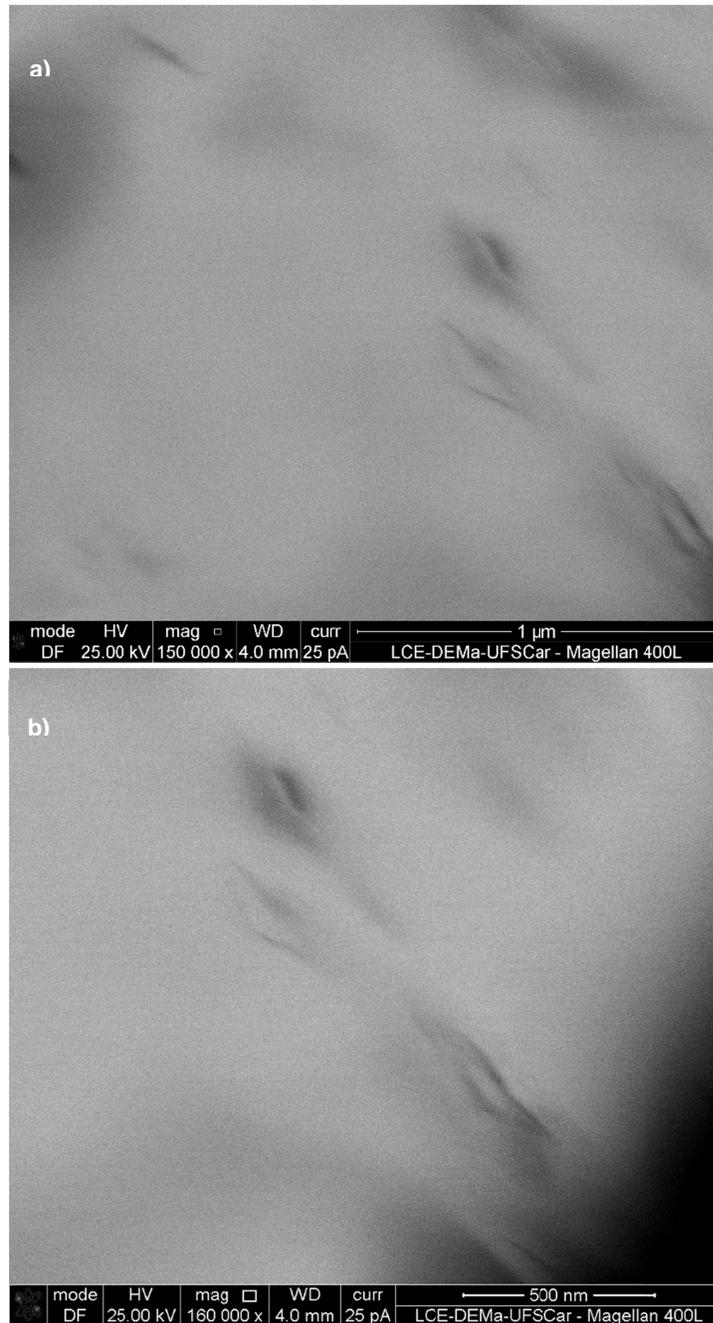


Figura 4.38. Micrografias de MET para a formulação NC2.0. Aumentos de: (a) 150000x e (b) 160000x.

A Figura 4.38 apresenta as micrografias de MET obtidas para o compósito NC2.0, onde pode se observar que há presença de tanto tactóides de argila quanto estruturas intercaladas e possivelmente esfoliadas, não evidenciadas no limite de magnificação permitido pelo canhão de elétrons acima do qual ocorreu degradação das amostras. Na micrografia (b), o maior tactóide presente possui uma espessura em volta de 120 nm, o que representa o empilhamento de aproximadamente 120 lamelas. Também é possível observar a presença de lamelas completamente esfoliadas. Assim, fica evidente que o grau de esfoliação nos nanocompósitos é apenas parcial, o que condiz com os resultados das propriedades mecânicas e termo-mecânicas obtidas para os nanocompósitos.

A Figura 4.39 apresenta as micrografias de MET da formulação DFV25NC2.0 e a Figura 4.40 apresenta as micrografias da formulação EFV25NC2.0. De forma geral, pode-se observar que nos compósitos híbridos ternários, foi alcançada uma excelente distribuição do nanoreforço. Também é possível observar a presença tanto de tactóides quanto de algumas estruturas intercaladas ou esfoliadas. Duas diferenças principais podem ser extraídas das micrografias apresentadas nas Figuras Figura 4.39 e Figura 4.40. A primeira delas é a orientação das partículas de O-MMT dentro da matriz polimérica. Pode se notar que para o compósito DFV25NC2.0, as lamelas/tactóides possuem uma orientação aleatória enquanto que no compósito EFV25NC2.0, as lamelas do nanoreforço se encontram mais orientadas em uma mesma direção. Por outra parte, é possível observar que o compósito EFV25NC2.0 apresenta maior quantidade de lamelas completamente esfoliadas e tactóides de menor tamanho em relação ao compósito DFV25NC2.0, a qual inclusive apresenta aglomerados na escala micrométrica. Estas diferenças são advindas do tipo de processamento utilizado na preparação de cada uma das formulações, sendo que o protocolo do compósito EFV25NC2.0 (do tipo E) leva maior grau e tempo de cisalhamento durante a mistura prévia dos concentrados de PP/PP-g-MAH/FV e PP/PP-g-MAH/O-MMT na extrusora com posterior injeção dos corpos de prova,

diferentemente do protocolo do tipo D do compósito DFV25NC2.0 onde os concentrados são misturados diretamente no processo de injeção. Estas constatações estão em concordância com os resultados das propriedades mecânicas analisadas anteriormente.

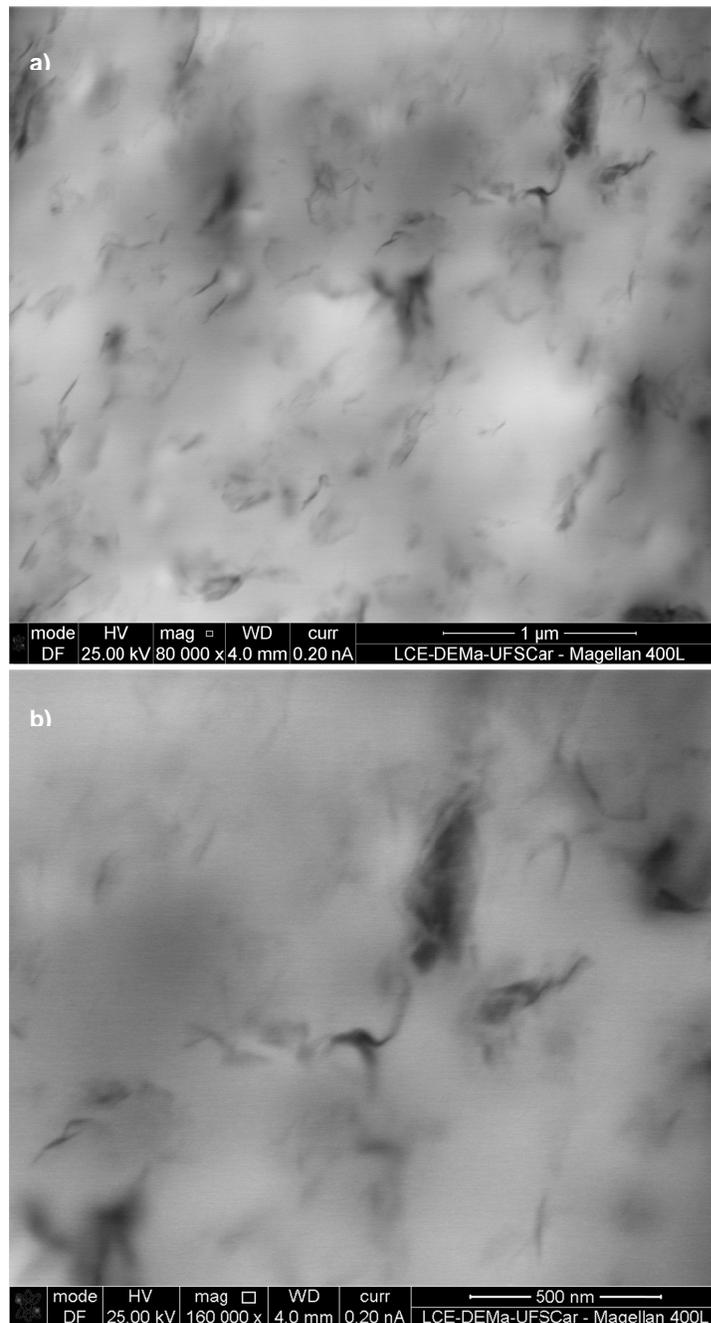


Figura 4.39. Micrografias de MET para a formulação DFV25NC2.0. Aumentos de: (a) 80000x e (b) 160000x.

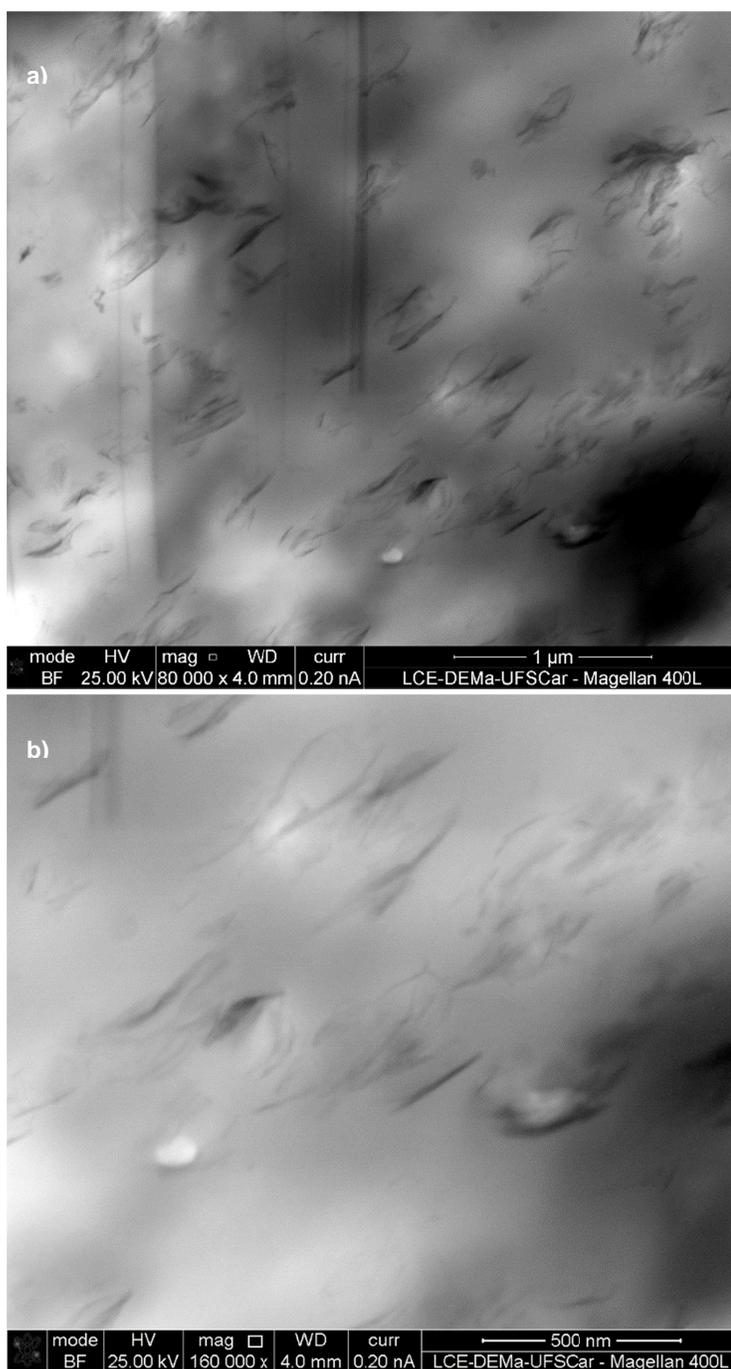


Figura 4.40. Micrografias de MET para a formulação EFV25NC2.0. Aumentos de: (a) 80000x e (b) 160000x.

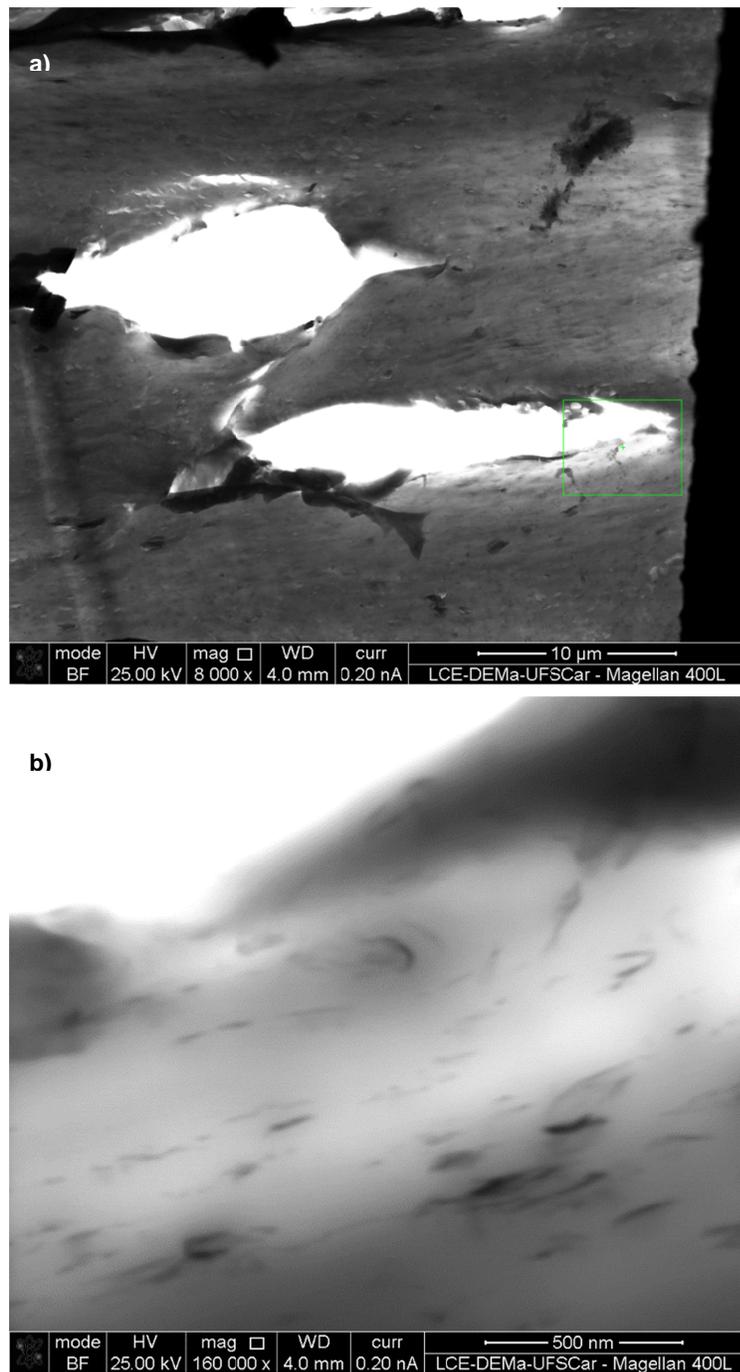


Figura 4.41. Micrografias MET da amostra ultra-criomicrotomada na região interfacial fibra-polímero da formulação DFV25NC2.0. Aumentos de: (a) 8000x e (b) 160000x.

A Figura 4.41 apresenta as micrografias MET de uma seção da amostra do compósito híbrido ternário DFV25NC2.0, focalizadas na região interfacial fibra-polímero. Os vazios correspondem ao arrancamento das fibras individuais no processo de crioultramicrotomia durante a preparação da amostra. Estas micrografias evidenciam a presença de lamelas/tactóides de O-MMT próximas à interface fibra-polímero, que contribuíram para as verificadas quedas nas propriedades mecânicas descritas em detalhe no decorrer das seções anteriores.



## 5. CONCLUSÕES

O principal objetivo traçado no presente trabalho foi identificar as causas que geram efeitos deletérios nas propriedades de resistência e tenacidade de compósitos de PP/FV com a incorporação de nanoargila do tipo Montmorilonita organofilizada (O-MMT), preparados mediante o processo de extrusão tradicional, com adição da nanocarga simultaneamente com a matriz no primeiro estágio do processo e introdução da FV por alimentação lateral forçada no estágio final do processo. Assim, as principais conclusões obtidas são descritas a seguir:

- i. Foi verificado que a introdução de O-MMT gera decréscimos nas propriedades de resistência à tração, flexão, ao impacto e de HDT dos compósitos híbridos ternários de PP/FV/O-MMT, inclusive quando a preparação destes compósitos híbridos implica em etapas de compatibilização prévia da matriz com o reforço fibroso mediante a preparação de concentrado de PP/PP-g-MAH/FV para posterior diluição nas concentrações de fibra desejadas.
- ii. A utilização de três protocolos de mistura distintos possibilitou o descarte de algumas das hipóteses propostas anteriormente para explicar o efeito deletério da introdução de nanoargila em compósitos de PP/FV/O-MMT. Desta forma, o efeito erosivo da O-MMT na superfície da FV e redução da molhabilidade das FV por parte da matriz com aumento da viscosidade não foram considerados fatores relevantes para diminuição verificada nas propriedades mecânicas e termomecânicas.
- iii. Para os compósitos híbridos ternários preparados seguindo os protocolos de mistura com “extrusão prévia” (E) e “mistura direta na injetora” dos concentrados (D), a principal causa do efeito deletério da O-MMT nas propriedades avaliadas foi atribuída a presença física das partículas da nanocarga na proximidade da superfície da FV. Devido à baixa adesão interfacial da O-MMT com a matriz de PP, as partículas do nanoreforço desacoplam da matriz em níveis de tensão muito menores aos sustentados

pelas FV, o que gera nanofissuras que coalescem, dando lugar ao crescimento de trincas que aceleram a falha dos compósitos híbridos ternários em níveis de tensão inferiores aos registrados nos compósitos binários de PP/FV. A falha dos compósitos preparados mediante o protocolo de mistura T foi atribuída aos efeitos aditivos da presença física da nanoargila na proximidade da interface fibra-polímero e da captura prévia do compatibilizante de PP-g-MAH por parte da O-MMT.

- iv. Em temperaturas acima de 60°C, nas quais as tensões térmicas interfaciais nos compósitos híbridos ternários de PP são nulas, curvas de amortecimento mecânico ( $\tan \delta$ ) de análise DMTA apresentaram valores de  $\tan \delta$  superiores aos verificados nos compósitos binários de PP/FV, evidenciando o efeito negativo da nanoargila no grau de adesão interfacial fibra-polímero.
- v. A análise por MEV de superfícies criofraturadas dos compósitos híbridos ternários permitiu evidência da baixa adesão interfacial fibra-polímero na presença de O-MMT, diferentemente do verificado nos compósitos binários de PP/FV, onde se observou interfaces com completa molhabilidade das fibras por parte da matriz polimérica. Em maiores magnificações por MEV das superfícies criofraturadas dos compósitos híbridos, foi possível a detecção de tactóides de partículas de O-MMT na proximidade da superfície das fibras, que provavelmente contribuem para o efeito deletério na transferência de tensão através da interface fibra-polímero.
- vi. De forma geral, a técnica de MET permitiu evidências da excelente distribuição e grau de dispersão adequado das partículas do nanoreforço na matriz polimérica, além da constatação de diferenças no tamanho, frequência e orientação dos tactóides e lamelas esfoliadas, segundo o tipo de processamento utilizado para compósitos híbridos PP/25FV/2O-MMT. Esta análise também confirmou a presença de lamelas/tactóides de O-MMT na proximidade da interface fibra-polímero e de alguns aglomerados neste compósito híbrido.

## 6. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Considerando o conjunto de vantagens associadas ao uso de compósitos híbridos ternários com reforço de fibra de vidro e nanocargas em matrizes de PP, tal como indicado na introdução dessa dissertação, sugerimos os seguintes trabalhos futuros visando a viabilização de uso desses materiais:

1. Utilização de nanoargila e outras possíveis nanocargas de alta razão de aspecto (nanotubos de carbono, grafeno expandido) com maior grau de compatibilidade interfacial com a matriz polimérica.
2. Considerando que ambos os reforços no compósito híbrido ternário de iPP/FV/O-MMT podem alterar a microestrutura cristalina da matriz polimérica (grau de cristalinidade, morfologia cristalina e polimorfismo do PP) cabe análise calorimétrica de DSC e DRX para avaliar a influência deste fator nas possíveis modificações de desempenho mecânico deste compósito.
3. Baseado em citações de literatura sobre a possível degradabilidade da matriz de iPP na presença de O-MMT organofílica, recomenda-se análise da degradação da matriz extraída do compósito através da técnica de FT-IR.



## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CONSTABLE, R. C. Chemical coupling agents for filled and glass-reinforced Polypropylene composites. In: KARIAN, H. G. **Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites**. New York: Marcel Dekker, Inc., 2003.
2. BUCKNALL, C. B.; MCCRUM, N. G.; BUCKLEY, C. P. **Principles of Polymer Engineering**. New York: Oxford university press, 1988.
3. CHAWLA, K. K. **Composite Materials: Science and engineering**. New York: Springer, 2012.
4. RICHARDSON, M. **Polymer Engineering Composites**. Essex: Applied science publishers ltda, 1977.
5. XIE, H.-Q.; ZHANG, S.; XIE, D. 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.
6. ZHOU, X. et al. Influence of functionalized polyolefin on interfacial adhesion of glass fiber-reinforced polypropylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 76, p. 1359-1365, 2000.
7. CHU, P. F. Glass fiber-reinforced Polypropylene. In: KARIAN, H. **Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites**. New York: Marcel Dekker, Inc., 2003.
8. MORELLI, C.; POUZADA, A. S.; SOUSA, J. A. Influence of hybridization of glass fiber and talc on the mechanical performance of polypropylene composites. **Journal of Applied Polymer Science**, n. 114, 2009.

9. AKKAPEDDI, M. Glass fiber reinforced Polyamide 6 nanocomposites. **Polymer Composites**, 21, n. 4, 2000.
10. QIAN, G.; LAN, T. Polypropylene Nanocomposite. In: KARIAN, H. G. **Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites**. New York: Marcel Dekker, Inc., 2003.
11. TON-THAT, M.; PERRIN-SARAZIN, F.; COLE, K.; BUREAU, M.; DENAULT, J. Polyolefin Nanocomposites: Formulation and Development. **Polymer Engineering and Science**, v. 44, n. 7, p. 1212-1219, July 2004.
12. HARTIKAINEN, J; HINE, P; SZABÓ, J; LINDER, M; HARMIA, T; DUCKETT, R; FRIEDRICK, K. Polypropylene hybrid composites reinforced with long glass fibers and particulate filler. **Composites Science and Technology**, v. 65, n. 2, p. 257-267, Fevereiro 2005.
13. MOTEZUKI, J. E. **Influência da Nanoargila no Envelhecimento Higrotérmico de Compósitos de Polipropileno / PP Maleado / Fibra de Vidro**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2009.
14. LÁSZLÓ, SZÁZSI; PUKÁNSZKY JR, BÉLA; FOLDES, ENIKÓ; PUKÁNSZKY, BÉLA. Possible Mechanism of Interaction among the Components in MAPP Modified Layered Silicate PP Nanocomposites. **Polymer**, n. 46, p. 8001-8010, 2005.
15. VACCHE, S; PLUMMER, C; BOIGNY, C; MANSON, J. Morphology and Mechanical Properties of Isotactic Polypropylene Glass Mat Thermoplastic Composites Modified with Organophilic Montmorillonite. **Journal of Materials Science**, n. 46, p. 2112-2122, 2011.

16. NJUUGUNA, J.; PIELICHOWSKI, K.; DESAI, S. Nanofiller-reinforced Polymer Nanocomposites. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 19, p. 947-959, 2008.
17. FU, S.; GUANSHIU, X.; YIU-WING, M. On the elastic modulus of hybrid particle/short-fiber/polymer composites. **Composites, Part B: Engineering**, v. 33, p. 291-299, 2002.
18. KISSEL, W. J.; HAN, J. H. **Polypropylene: Structure, properties, manufacturing processes and applications**. New York: Marcel Dekker, 1999.
19. MONASSE, B.; HAUDIN, J. M. Molecular Structure of Polypropylene homo- and copolymers. In: KARGER-KOCSIS, J. **Polypropylene: Structure, Blends and Composites - Volume 1: Structure and Morphology**. London: Chapman & Hall, 1995. Cap. 1, p. 1-164.
20. ARRANZ-ANDRÉS, W; PEÑA, J; BENAVENTE, R; PÉREZ, E; CERRADA, M. Influence of isotacticity and molecular weight on the properties of metallocenic isotactic polypropylene. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 2357-2370, 2007.
21. CANEVAROLO, S. **Ciência dos Polímeros - Um texto básico para técnicos e engenheiros**. São Paulo: Artliber, 2004.
22. VITTORIA, K. Performance of Plastic and Elastomers - Properties of Isotatic Polypropylene. In: KARIAN, H. **Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites**. New york: Marcel Dekker, 1989.
23. MALLICK, P. **Composites engineering handbook**. New York: Marcel Dekker, Inc, 1997.

24. SOUSA, J. A.; HAGE, E. **Compósitos Termoplásticos**. Apostila de Curso de Extensão. São Carlos. 2009.
25. HULL, D.; CLYNE, T. W. **An Introduction to Composite Materials**. Cambridge: Cambridge university press, 1996.
26. JANCAR, J. Engineered interphases in polypropylene composites. In: KARIAN, H. **Handobook of Polypropylene and Polypropylene Composites**. New York: Marcel Dekker, Inc., 2003.
27. LOPES, P. E.; SOUSA, J. A. **Influence of PP-g-MAH compatibilizer characteristics on interphase and mechanical properties of glass fiber reinforced polypropylene composites**. Proceedings of 18<sup>th</sup> Polymer Processing Society Annual Meeting. Guimaraes - Portugal: [s.n.]. 2002. p. CD#496.
28. GAO, S.; MÄDER, E. Characterisation of interphase nanoscale property variations in glass fiber reinforced polypropylene and epoxy resin composites. **Composites- Part A: Applied Science and Manufacturing**, 33, 2002.
29. BOLINI, G. **Influência de polipropileno maleado no comportamento de fratura (EWF) de compósitos de polipropileno/fibra de vidro**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 2012.
30. LAURA, D; KESKKULA, H; BARLOW, J; PAUL, D. Effect of glass fiber surface chemistry on the mechanical properties of glass fiber reinforced, rubber-toughened nylon 6. **Polymer**. v. 43, p. 4673-4687, 2002.
31. KARIAN, H. Mega-Coupled Polypropylene Composites of Glass Fibers. In:

- KARIAN, H. **Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites**. New York: Marcel Dekker, Inc., 2003.
32. JONES, F. **Handbook of Polymer – Fiber Composites**. New York: John Wiley & Sons, 1994.
33. SOUSA, J. A.; CINTRA, J. S. F. **Propriedades de engenharia de termoplásticos - Apostila do curso de Aperfeiçoamento em Tecnologia de Plásticos**.. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 2005.
34. AGARWAL, B. **Analysis and Performance of Fiber Composites**. New York: John Wiley & Sons, 1990.
35. ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, n. 28, p. 1-63, 2000.
36. TJONG, S. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. **Materials science and Engineering**, 53, 2006.
37. RAY, S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, 28, 2003.
38. NGUYEN, Q.; BAIRD, D. Preparation of polymer-clay nanocomposites and their properties. **Advances in Polymer Technology**, 25, n. 4, 2006.
39. PASSADOR, F. **Avaliação de Sistemas Compatibilizantes nas Correlações entre Processamento e Propriedades Térmicas, Mecânicas e de Transporte em Nanocompósitos de Blenda HDPE/LLDPE e OMMT**. Universidade Federal de São Carlos. Tese de Doutorado. São Carlos. 2012.

40. MARINI, J. **Influência da geometria da nanocarga na estruturação, orientação e propriedades de filmes tubulares de nanocompósitos de PA6**. Universidade Federal de São Carlos. Tese de Doutorado. São Carlos. 2012.
41. KOO, J. **Polymer Nanocomposites: Processing, characterization and applications**. New York: McGraw-Hill, 2006.
42. FORNES, T; YOON, P; KESKKULA, H; PAUL, D. Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight. **Polymer**, v. 42, p. 9929-9940, 2001.
43. SOUSA, J.; HAGE, E. **Extrusão de termoplásticos - Apostila do curso de Aperfeiçoamento em Tecnologia de Plásticos**. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 2006.
44. JORDAN, J.; JACOB, K.; TANNENBAUM, R.; SHARAF, M.; JASIUK, I. Experimental Trends in Polymer Nanocomposites ; A Review. **Materials Science and Engineering: A**, v. 393, n. 25, p. 1-11, Fevereiro 2005.
45. ELLIS, T.; D'ANGELO, J. Thermal and Mechanical Properties of a Polypropylene Nanocomposite. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 90, n. 6, p. 1639-1647, November 2003.
46. SZÁZDI, L.; POZSGAY, A.; PUKÁNSZKY. Factors and processes influencing the reinforcing effect of layered silicates in polymer nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 345-359, 2007.
47. CINTRA, J.; POUZADA, A.; SOUSA, J. A. **Fiber orientation and anisotropy in injection molded hybrid composites of polypropylene/glass fibers/ calcium carbonate**. [S.l.]. 1999.

48. ZHOU, G.; MOVVA, S.; LEE, J. Nanoclay and long-fiber-reinforced composites based on epoxy and phenolic resins. **Journal of Applied Polymer Science**, 108, 2008.
49. VLASVELD, D.; PARLETLIEV, P.; BERSEE, H.; PICKEN, S. Fibre–matrix adhesion in glass-fibre reinforced polyamide-6 silicate nanocomposites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 36, p. 1-11, 2005.
50. ROUX, C.; DENAULT, J.; CHAMPAGNE, M. Parameters Regulating Interfacial and Mechanical Properties of Short Glass Fiber Reinforced Polypropylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 78 , p. 2047-2060, 2000.
51. JAYARAMAN, K.; KUMAR, S. Polypropylene Layered Silicate Nanocomposites. In: JAYARAMAN, K.; KUMAR, S. **Polymer Nanocomposites**. Primeira. ed. Cornwall: Woohed Publishing Limited, 2006. Cap. 4, p. 130-150.
52. REICHERT, PETER; NITZ, HANSJORG; KLINKE, STEFAN; BRANDSCH, RAINER; THOMANN, RALF; MULHAUPT, ROLF. Poly(propylene)/Organoclay Nanocomposite Formation: Influence of Compatibilizer Functionality and Organoclay Modification. **Macromolecular Materials and Engineering**, n. 275, p. 8-17, 2000.
53. LÓPEZ-QUINTANILLA, M; SÁNCHEZ-VALDÉS, S; RAMOS DE VALLE, L; GUEDEA, R. Preparation and Mechanical Properties of PP/PP-g-MA/Org-MMT Nanocomposites with Different MA Content. **Polymer Bulletin**, n. 57, p. 385-393, 2006.

54. HOPMAAN, C.; MICHAELI, W.; PUCH, F. Experimental Investigation on the Influence of the Composition on the Morphology and the Mechanical Properties of Short Glass Fiber-Reinforced Polypropylene Nanocomposites. **Polymer Composites**, n. 33, p. 2228-2235, 2012.
55. ZHANG, SHENG; HULL, RICHARD; HORROCKS, RICHARD; SMART, GILL; KANDOLA, BALJINDER; EBDON, JOHN; JOSEPH, PAUL; HUNT, BARRY. Thermal Degradation Analysis and XRD Characterisation of Fibre-forming Synthetic Polypropylene Containing Nanoclay. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n. 4, p. 727-732, Abril 2007.
56. WU, S. H; WANG, F-Y; CHEN-CHI, M. M; CHANG, W; KUO, C; KUAN, H; WEI-JEN, C. Mechanical, thermal and morphological properties of glass fiber and carbon fiber reinforced polyamide-6 and polyamide-6 clay nanocomposites. **Material Letters**, n. 49, p. 327-333, Julho 2001.
57. YOO, Y.; M, S.; R, P. D. Morphology and Mechanical Properties of Glass Fiber Reinforced Nylon 6 Nanocomposites. **Polymer**, n. 52, p. 180-190, 2011.
58. VLASVELD, D. P. N. et al. Fibre–matrix Adhesion in Glass-fibre Reinforced Polyamide-6 Silicate Nanocomposites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, n. 36, p. 1-11, 2005.
59. WANG, Y.; CHEN, F.-B; LI, YANN-C; WU, KAI-C. Melt Processing of Polypropylene/Clay Nanocomposites Modified with Maleated Polypropylene Compatibilizers. **Composites Part B: Engineering**, v. 35, n. 2, p. 111-124, Março 2004.
60. RAHMAN, N.; HASSAN, A.; YAHYA, R; LAFIA-ARAGA, R; HORNSBY, P.R. Polypropylene/Glass Fiber/Nanoclay Hybrid Composites: Morphological,

Thermal, Dynamic Mechanical and Impact Behaviors. **Reinforced Plastics & Composites**, v. 18, n. 31, p. 1247-1257, 2012.

61. KUBÁT, J.; RIGDAHL, M.; WELANDER, M. Characterization of Interfacial Interactions in High Density Polyethylene Filled with Glass Spheres Using Dynamic-Mechanical Analysis. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 39, n. 7, p. 1527-1539, Abril 1990.
62. **Site da Braskem**. Disponível em: <[www.braskem.com.br](http://www.braskem.com.br)>. Acesso em: 25 jul. 2013.
63. BASH, T.; KARIAN, H. Functionalization and compounding of polypropylene using twin-screw extruders. In: KARIAN, H. **Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites**. New York: Marcel Dekker, Inc., 2003.
64. LOPES, P. E. **Influência das Características do Compatibilizante de Polipropileno Maleificado nas Propriedades Mecânicas de Polipropileno Reforçado com Fibras de Vidro Curtas**. Universidade Federal de São Carlos. Tese de Doutorado. São Carlos. 2003.
65. BASF. **Irganox 1010 - Technical Data Sheet**. [S.l.]. 2010.
66. CIBA. **Ciba IRGAFOS 168 - Technical Data Sheet**. [S.l.]. 2005.
67. CPICFIBER. Disponível em: <[br.cpicfiber.com/](http://br.cpicfiber.com/)>. Acesso em: 25 jul. 2013.
68. POLYBOND 3200 Data Sheet. Disponível em: <[www.chemtura.com](http://www.chemtura.com)>. Acesso em: Novembro 2012.
69. PRODUCTS, S. C. **Cloisite 20A - Typical Physical Properties Bulletin**. Southern Clay Products, Inc. [S.l.].

70. LERTWIMOLNUN, W.; VERGNES, B. Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix. **Polymer**, 46, 2005.
71. IMAMURA, R. **Análise comparativa de fadiga mecânica em compósitos de polipropileno com talco e com nanoargila**. Dissertação de Mestrado. São Carlos. 2010.
72. PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**, n. 49, p. 3187-3024, 2008.
73. LOPES, P. E.; SOUSA, J. A. influência das condições de processamento nas propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno com fibras de vidro. **Polímeros: Ciência e tecnologia**, 1999.
74. BRETAS, R.; D'ÁVILA, M. **Reologia de Polímeros Fundidos**. 2ª Edição. ed. São Carlos: EdUFSCar, 2005.
75. ALCOCK, B; CABRERA, N; BARKOULA, N.-M; REYNOLDS, C; GOVAERT, L; PEIJS, T. The Effect of Temperature and Strain Rate on the Mechanical Properties of Highly Oriented Polypropylene Tapes and All-Polypropylene Composites. **Composites Science and Technology**, n. 67, p. 2061-2070, 2007.
76. MOHAN, T.; KANNY, K. Influence of Nanoclay on Rheological and Mechanical Properties of Short Glass Fiber-Reinforced Polypropylene Composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites** , v. 2, n. 30, p. 152-160, 2010.
77. ZHU, S.; CHEN, J.; ZUO, Y. L. H. C. Y. Montmorillonite/polypropylene Nanocomposites: Mechanical Properties, Crystallization and Rheological

Behaviors. **Applied Clay Science**, n. 52, p. 171-178, 2011.

78. THOMASON, J; VLUG, M; SCHIPPER, G; KRIKORT, H. Influence on Fiber Length and Concentration on the Properties of Glass Fiber Reinforced Polypropylene: Part 3. Strength and Strain at Failure. **Composites Part A**, n. 27, p. 1075-1084, 1996.
79. CONSTABLE, R. C. Evaluation of Chemically Modified Polypropylene with Various Glass Fiber Types for Performance Enhancement in Glass Filled Polypropylene. **SPE – ANTEC Tech. Papers**, p. 127-130, 1994.
80. MORALES, A.; PAIVA, L. Z. D. G. T. Morphology, Structure, and Mechanical Properties of Polypropylene Modified with Organophilic Montmorillonite. **Polímeros**, v. 22, n. 1, p. 54-60, 2012.
81. BALAKRISHNAN, H.; IBRAHIM, M.; WAHIT, M.; HASSAN, A. Polypropylene/Organically Modified Sabah Montmorillonite Nanocomposites: Surface Modification and Nanocomposites Characterization. **Polymer Composites**, p. 1927-1936, 2011.
82. JANCAR, J. Impact Behavior of Polypropylene and Its Blends and Composites. In: KARIAN, H. **Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites**. 1. ed. New York: Marcel Dekker, 1999. Cap. 6, p. 157-200.
83. THOMASON, J.; VLUG, M. Influence of Fiber Length and Concentration on the Properties of Glass Fiber Reinforced Polypropylene: 4. Impact Properties. **Composites: Part A**, n. 28, p. 277-288, 1997.
84. THOMASON, J.; GROENEWOUD, M. The Influence of Fiber Length and Concentration of Glass Fiber Reinforced Polypropylene: 2. Thermal

- Properties. **Composites: Part A**, n. 27, p. 555-565, 1996.
85. MANIAS, E; TOUNY, A; STRWHECKER, K; WU, L; LU, B; CHUNG, T. Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites. Review of the Synthetic Routes and Materials Properties. **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, n. 10, p. 3516-3523, 2001.
86. WEISS, R. Mechanical Properties of Polypropylene Reinforced with Short Graphite Fibers. **Polymer Composites**, v. 2, n. 3, p. 95-101, 1981.
87. THOMASON, J. The Influence of Fibre Length and Concentration on the Properties of Glass fibre reinforced polypropylene. 6. The Properties of Injection Moulded Long Fibre PP at High Fibre Content. **Composites: Part A**, n. 36, p. 995-1003, 2005.
88. PÉREZ, M.; BERNABÉ, R.; RODRÍGUEZ, S.; MALDONADO, Á.; VENEGAS, C. Polypropylene/Clay Nanocomposites. Synthesis and Characterization. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 55, n. 4, p. 440-444, 2010.
89. TRIPATHI, D. **Practical Guide to Polypropylene**. Primeira. ed. Shawbury: Rapra, Technology Ltd, 2002.
90. MA, J.; QI, Z.; HU, Y. Synthesis and Characterization of Polypropylene/Clay Nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, n. 82 , p. 3611–3617, 2001.
91. JIMENEZ, G.; OGATA, N.; KAWAI, H.; OGIHARA, T. Structure and Thermal/Mechanical Properties of Poly (ε-caprolactone) –Clay Blend. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 64, n. 11, p. 2211-2220, 1997.
92. FORNES, T.; PAUL, D. Modeling Properties of Nylon 6/clay Nanocomposites

Using Composite Theories. **Polymer**, v. 44, p. 4993-5013, 2003.

93. TAJVIDI, M.; FALK, R.; HERMANSON, J. Effect of Natural Fibers on Thermal and Mechanical Properties of Natural Fiber Polypropylene Composites Studied by Dynamic Mechanical Analysis. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, n. 6, p. 4341-4349, 2006.
94. BIKIARIS, D; MATZINOS, P; LARENA, A; FLARIS, V; PANAYIOTOU, C. Use of Silane Agents and Poly(Propylene-g-Maleic Anhydride) Copolymer as Adhesion Promoters in Glass Fiber/Polypropylene Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 81, n. 3, p. 701-709, 2001.
95. TAJVIDI, M. Static and Dynamic Mechanical Properties of a KenafFiber–Wood Flour/Polypropylene Hybrid Composite. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 98, p. 665-672, 2005.
96. MANDAL, S.; ALAM, S. Dynamic Mechanical Analysis and Morphological Studies of Glass/Bamboo Fiber Reinforced Unsaturated Polyester Resin-Based Hybrid Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, p. 382-387, 2012.
97. LIU, F.; LI, N.; BAI, Y.; RUN, M. Influence of Nano-Organomontmorillonite on the Viscoelasticity of the Poly(trimethylene terephthalate)/Glass Fiber/Organomontmorillonite Hybrid Nanocomposites Materials. **Polymer Composites**, p. 795-805, 2014.
98. BRASKEM. Consultar Produtos. Disponível em: <<http://www.braskem.com.br>>. Acesso em: 27 Abril 2014.



## 8. APÊNDICES

### Apêndice A: Características dos materiais utilizados

Tabela 8.1. Propriedades do PP HP 648S [98].

<b>Característica</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidade</b>	<b>Método</b>
Índice de Fluidez (230°C/2,16 kg)	40	g/10 min	ASTM D1238
Densidade (23°C)	0,905	g/cm <sup>3</sup>	ASTM D792
Temperatura de Amolecimento Vicat (10 N/Taxa A)	155	°C	ASTM D1525
Módulo de Flexão (1,3 mm/min)	1400	MPa	ASTM D790
Alongamento no Escoamento (50 mm/min)	9	%	ASTM D638
Tensão de Escoamento (50 mm/min)	37	MPa	ASTM D638
Resistência ao Impacto Izod (23°C)	20	J/m	ASTM D256
Dureza Shore D (1s)	73	-	ASTM D2240
HDT (0,45 MPa)	110	°C	ASTM D648

Tabela 8.2. Propriedades do PP HS550K [98].

<b>Característica</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidade</b>	<b>Método</b>
Índice de Fluidez (230°C/2,16 kg)	3,5	g/10 min	ASTM D1238
Densidade (23°C)	0,905	g/cm <sup>3</sup>	ASTM D792
Temperatura de Amolecimento Vicat (10 N/Taxa A)	155	°C	ASTM D1525
Módulo de Flexão (1,3 mm/min)	1400	MPa	ASTM D790
Alongamento no Escoamento (50 mm/min)	10	%	ASTM D638
Tensão de Escoamento (50 mm/min)	34	MPa	ASTM D638
Resistência ao Impacto Izod (23°C)	45	J/m	ASTM D256
Dureza Shore D (1s)	73	-	ASTM D2240
HDT (0,45 MPa)	91	°C	ASTM D648

Tabela 8.3. Propriedades do Irganox 1010 [65].

<b>Característica</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidade</b>
Peso molecular	1178	g/mol
Temperatura de Fusão	110-125	°C
Densidade (20°C)	1,15	g/cm <sup>3</sup>

Tabela 8.4. Propriedades do Irgafos 168 [66].

<b>Característica</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidade</b>
Peso molecular	646,9	g/mol
Temperatura de Fusão	183-186	°C
Densidade (20°C)	1,03	g/cm <sup>3</sup>

Tabela 8.5. Propriedade do PP-g-MAH (Polibond 3200) [68].

<b>Característica</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidade</b>	<b>Método</b>
Índice de Fluidez(190°C) (2,16 kg)	115	g/10 min	ASTM D1238
Densidade (23°C)	0,91	g/cm <sup>3</sup>	ASTM D792
Temperatura de Fusão	157	°C	DSC
Teor Nominal de Anidrido Maléico	1,0	% em massa	-

### Apêndice B: Caracterização do Processamento

Tabela 8.6. Medidas realizadas para os cálculos das concentrações reais de reforço nas formulações.

Formulação	W <sub>1</sub>	W <sub>2</sub>	W <sub>3</sub>	Teor de carga (%)	Média (%)	Desv. Pad (%)	Teor de Carga Corrigido (%)
NC0.5	29,7199	2,3194	29,7300	0,44	0,44	0,00	<b>0,70</b>
	28,8177	2,1857	28,8273	0,44			
	29,1260	2,2459	29,1358	0,44			
NC1.0	29,1853	2,0910	29,2007	0,74	0,73	0,01	<b>1,18</b>
	36,9789	2,1424	36,9948	0,74			
	25,4421	2,2036	25,4581	0,73			
NC2.0	29,4293	1,1836	29,4450	1,33	1,33	0,00	<b>2,13</b>
	28,2683	1,1796	28,2839	1,32			
	29,8816	1,4653	29,9011	1,33			
EFV25	28,9475	1,3068	29,2835	25,71	25,72	0,01	<b>25,91</b>
	29,0752	1,3573	29,4244	25,73			
	29,4290	1,3584	29,7784	25,72			
EFV25NC0.5	29,1247	1,6658	29,5469	25,35	25,35	0,01	<b>25,84</b>
	28,6798	1,4527	29,0480	25,35			
	29,7188	1,4863	30,0957	25,36			
EFV25NC1.0	29,0754	1,3659	29,4253	25,62	25,62	0,01	<b>26,42</b>
	29,7180	1,3094	30,0536	25,63			
	28,6008	1,3847	28,9554	25,61			
EFV25NC2.0	28,7727	1,4055	29,1406	26,18	26,14	0,05	<b>27,42</b>
	25,4410	1,3082	25,7822	26,08			
	29,1835	1,2478	29,5098	26,15			
DFV25	29,4603	1,2399	29,7677	24,79	24,97	0,03	<b>25,16</b>
	28,7183	1,7712	29,1569	24,76			
	28,6009	1,6112	29,0008	24,82			
DFV25NC0.5	25,1615	1,2840	25,4929	25,81	25,86	0,05	<b>26,36</b>
	29,1842	1,2380	29,5050	25,91			
	29,4298	1,2224	29,7459	25,86			
DFV25NC1.0	29,8807	1,2713	30,2026	25,32	25,35	0,10	<b>26,14</b>
	28,7180	1,2350	29,0324	25,46			
	29,4601	1,3388	29,7984	25,27			
DFV25NC2.0	29,1244	1,2909	29,4594	25,95	25,94	0,01	<b>27,22</b>
	25,1608	1,3074	25,4999	25,94			
	37,9811	1,4442	38,3555	25,92			

TFV25	29,8812	1,3086	30,2073	24,92	25,00	0,09	<b>25,18</b>
	28,6014	1,1200	28,8785	24,74			
	36,9776	1,2061	37,2766	24,79			
TFV25NC0.5	25,4413	1,3268	25,7606	24,07	24,02	0,04	<b>24,48</b>
	27,2501	1,4830	27,6057	23,98			
	37,9819	1,3457	38,3049	24,00			
TFV25NC1.0	28,6794	1,2723	28,9702	22,86	22,88	0,04	<b>23,60</b>
	29,4284	1,3279	29,7328	22,92			
	28,9459	1,3878	29,2632	22,86			
TFV25NC2.0	29,7448	1,4056	30,0688	23,05	23,04	0,03	<b>24,18</b>
	29,8265	1,1917	30,1014	23,07			
	28,2674	1,2685	28,5592	23,00			
TFV37	28,7191	1,2349	29,1680	36,35	36,59	0,03	<b>36,86</b>
	29,0762	1,1425	29,4910	36,31			
	25,1608	1,7069	25,7805	36,31			
TFV37NC0.5	36,9774	1,3427	37,4696	36,66	36,57	0,07	<b>37,06</b>
	29,1252	1,3877	29,6321	36,53			
	27,2501	1,5739	27,8250	36,53			
TFV37NC1.0	28,8171	1,3051	29,3063	37,48	37,47	0,03	<b>38,42</b>
	25,4408	1,5517	26,0224	37,48			
	29,4608	1,3003	29,9476	37,44			
TFV37NC2.0	29,8276	1,0525	30,2324	38,46	38,46	0,06	<b>39,90</b>
	29,7193	1,2537	30,2022	38,52			
	28,6018	1,6804	29,2471	38,40			
Fibra	29,1844	2,5168	31,6828	99,27	99,27	0,00	
	37,9817	2,591	40,5539	99,27			
	28,6798	2,6258	31,2863	99,26			

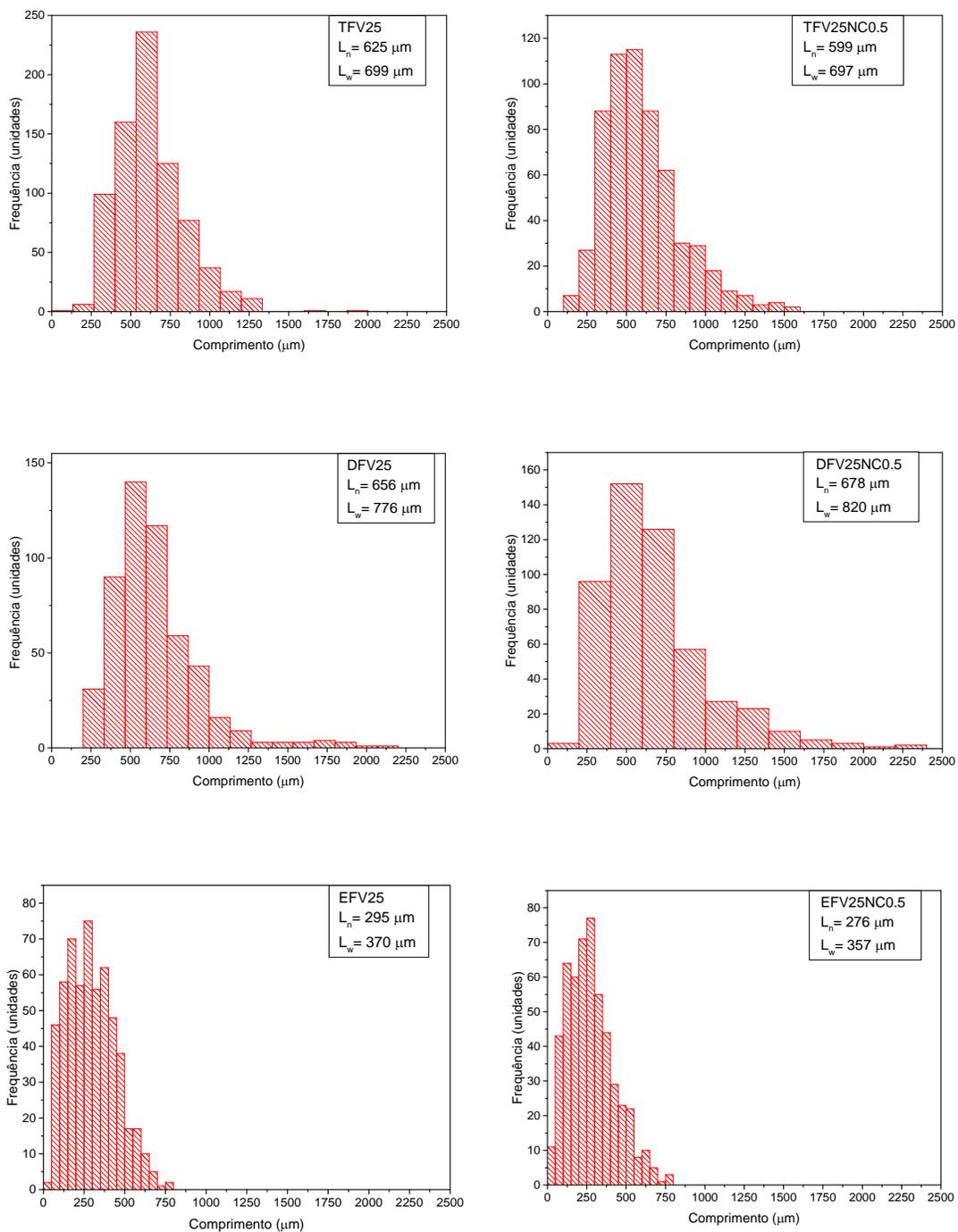


Figura 8.1. Curvas de distribuição de comprimento das fibras de vidro nos compósitos.

### Apêndice C: Propriedades Mecânicas de Curta Duração

Tabela 8.7. Propriedades mecânicas medidas sob tração.

Formulação		Módulo (GPa)	Resistência à Tração (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)
PPm	Média	1,8	33,4	26	477
	D.P	0,2	0,4	1	59
NC0.5	Média	2,2	35,4	24,5	220
	D.P	0,1	0,3	1,3	173
NC1.0	Média	2,4	35,2	22,9	130
	D.P	0,1	0,5	3,3	98
NC2.0	Média	2,1	35,2	25	66
	D.P	0,3	0,4	2	117
EFV25	Média	6,1	65	64	4
	D.P	0,9	1	1	0,1
EFV25NC0.5	Média	6,2	48,4	47	1,84
	D.P	0,3	0,6	1	0,08
EFV25NC1.0	Média	7,0	42,7	41	1,8
	D.P	0,7	0,6	1	0,1
EFV25NC2.0	Média	6,9	40,3	37,9	2,0
	D.P	0,5	0,3	0,7	0,2
DFV25	Média	6,2	84	83	2,9
	D.P	0,5	1	1	0,2
DFV25NC0.5	Média	5,6	62	62	1,9
	D.P	0,3	2	2	0,1
DFV25NC1.0	Média	6,2	56	55	1,53
	D.P	0,6	1	1	0,08
DFV25NC2.0	Média	6,9	50,5	50,2	1,40
	D.P	0,7	0,4	0,5	0,07
TFV25	Média	6,0	84,4	83,9	3,12
	D.P	0,4	0,4	0,5	0,09
TFV25NC0.5	Média	6,1	55,7	55,4	1,55
	D.P	0,4	0,7	0,7	0,06
TFV25NC1.0	Média	5,9	46,9	44	1,7
	D.P	0,5	0,2	1	0,1

Formulação		Módulo (GPa)	Resistência à Tração (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)
TFV25NC2.0	Média	6,3	44,3	41,4	1,8
	D.P	0,5	0,1	1,8	0,3
TFV37	Média	8,1	101,2	101,2	2,8
	D.P	0,4	0,7	0,7	0,1
TFV37NC0.5	Média	8,7	65	65	1,18
	D.P	0,5	1	1	0,06
TFV37NC1.0	Média	9,1	54	54	0,94
	D.P	0,9	2	2	0,06
TFV37NC2.0	Média	9,2	49	49	0,80
	D.P	0,5	2	2	0,08

**PPm** → Tensão de escoamento:  $33,9 \pm 0,4$  MPa  
Deformação no escoamento:  $9,3 \pm 0,1$  %

**NC0.5** → Tensão de escoamento:  $35,2 \pm 0,3$  MPa  
Deformação no escoamento:  $8,1 \pm 0,1$  %

**NC1.0** → Tensão de escoamento:  $35,2 \pm 0,5$  MPa  
Deformação no escoamento:  $7,7 \pm 0,2$  %

**NC2.0** → Tensão de escoamento:  $35,2 \pm 0,5$  MPa  
Deformação no escoamento:  $7,8 \pm 0,1$  %

Tabela 8.8. Propriedades mecânicas medidas sob flexão.

Formulação		Módulo em Flexão (GPa)	Resistência à Flexão (MPa)
PPm	Média	1,57	46,7
	D.P	0,03	0,7
NC0.5	Média	1,77	51,1
	D.P	0,03	0,4
NC1.0	Média	1,86	52,3
	D.P	0,04	0,8
NC2.0	Média	1,94	53,0
	D.P	0,03	0,7

Formulação		Módulo em Flexão (GPa)	Resistência à Flexão (MPa)
E25	Média	4,43	99
	D.P	0,04	1
E25NC0.5	Média	4,43	75
	D.P	0,05	1
E25NC1.0	Média	4,57	66
	D.P	0,08	1
E25NC2.0	Média	4,69	64,8
	D.P	0,04	0,4
D25	Média	4,60	124
	D.P	0,08	1
D25NC0.5	Média	4,7	95
	D.P	0,2	4
D25NC1.0	Média	4,8	81
	D.P	0,1	2
D25NC2.0	Média	5,04	78
	D.P	0,09	2
T25	Média	4,77	129,6
	D.P	0,09	0,6
T25NC0.5	Média	4,75	82,2
	D.P	0,04	0,6
T25NC1.0	Média	4,66	71,8
	D.P	0,03	0,8
T25NC2.0	Média	4,7	69,1
	D.P	0,1	0,3
T37	Média	6,9	157
	D.P	0,1	1
T37NC0.5	Média	7,09	99
	D.P	0,07	1
T37NC1.0	Média	7,3	85
	D.P	0,1	1
T37NC2.0	Média	7,66	80,5
	D.P	0,09	0,7

Tabela 8.9. Resistência ao impacto Izod para corpos de prova entalhados.

Formulação		Resistência ao Impacto (Izod entalhado)	
		J/m	kJ/m <sup>2</sup>
PPm	Média	7	0,7
	D.P	6	0,6
NC0.5	Média	25	2,4
	D.P	3	0,3
NC1.0	Média	22	2,2
	D.P	2	0,2
NC2.0	Média	23	2,3
	D.P	2	0,2
E25	Média	25,7	2,5
	D.P	0,9	0,1
E25NC0.5	Média	7,0	0,7
	D.P	0,5	0
E25NC1.0	Média	3,7	0,4
	D.P	0,4	0
E25NC2.0	Média	2,4	0,2
	D.P	0,4	0
D25	Média	68	6,7
	D.P	4	0,4
D25NC0.5	Média	65	6,3
	D.P	4	0,4
D25NC1.0	Média	57	5,6
	D.P	2	0,2
D25NC2.0	Média	28	2,8
	D.P	1	0,1
T25	Média	95,7	9,4
	D.P	4,2	0,4
T25NC0.5	Média	48,9	5
	D.P	0,4	0
T25NC1.0	Média	44	4,4
	D.P	2	0,2
T25NC2.0	Média	41	4,0
	D.P	1	0,1

Formulação		Resistência ao Impacto (Izod entalhado)	
		J/m	kJ/m <sup>2</sup>
T37	Média	111	11,0
	D.P	4	0,4
T37NC0.5	Média	50	5,0
	D.P	2	0,2
T37NC1.0	Média	44,3	4,3
	D.P	0,9	0,1
T37NC2.0	Média	41	4,1
	D.P	1	0,1

### Apêndice D: Propriedades Termo-Mecânicas

Tabela 8.10. Propriedade de HDT.

Formulação	HDT (°C)	Desv. Pad. (°C)
PPm	63,5	0,4
NC0.5	65,4	0,5
NC1.0	66	1
NC2.0	65,1	0,8
T25	151,9	0,8
T25NC0.5	147,2	0,5
T25NC1.0	143,1	0,5
T25NC2.0	139,6	0,7
T37	153,2	0,7
T37NC0.5	150,4	0,7
T37NC1.0	147,5	0,4
T37NC2.0	145	2
D25	151,2	0,7
D25NC0.5	149,1	0,6
D25NC1.0	145,3	0,5
D25NC2.0	144	2
E25	140	1
E25NC0.5	136	2
E25NC1.0	132	2
E25NC2.0	128	3

**Apêndice E: Curvas de Tração dos Compósitos**