

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

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MONITORAMENTO ÓTICO DA  
CRISTALIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO DE ALTA  
DENSIDADE COM PARTÍCULAS DE DIFERENTES GEOMETRIAS DURANTE  
A MOLDAGEM POR INJEÇÃO

Cesar Augusto Gonçalves Beatrice

São Carlos  
2014



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

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MONITORAMENTO ÓTICO DA  
CRISTALIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO DE ALTA  
DENSIDADE COM PARTÍCULAS DE DIFERENTES GEOMETRIAS DURANTE  
A MOLDAGEM POR INJEÇÃO

Cesar Augusto Gonçalves Beatrice

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

Orientadora: Dra. Rosario Elida Suman Bretas

Agências Financiadoras: FAPESP e CAPES

São Carlos

2014

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar  
Processamento Técnico  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

B369c Beatrice, Cesar Augusto Gonçalves  
Caracterização estrutural e monitoramento ótico da  
cristalização de nanocompósitos de polietileno de alta  
densidade com partículas de diferentes geometrias  
durante a moldagem por injeção / Cesar Augusto  
Gonçalves Beatrice. -- São Carlos : UFSCar, 2016.  
245 p.

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

1. Nanocompósitos. 2. Cristalização. 3.  
Compatibilização. 4. Moldagem por injeção. 5.  
Monitoramento. I. Título.

## DEDICATÓRIA

À Deus,  
Aos meus pais, Leila e Carlos,  
Aos meus irmãos, Cintia e Carlos,  
À minha sobrinha Melissa que, como um anjo, veio alegrar a nossa família!

*Christo Nihil Praeponere*

Há pessoas que desejam saber só por saber, e isso é curiosidade;  
outras, para alcançarem fama, e isso é vaidade;  
outras, para enriquecerem com a sua ciência, e isso é um negócio torpe;  
outras, para serem edificadas, e isso é prudência;  
outras, para edificarem os outros, e isso é caridade  
(*Santo Agostinho*)

## VITAE DO CANDIDATO

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



MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE  
CESAR AUGUSTO GONÇALVES BEATRICE  
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 06 DE MARÇO DE 2014.

BANCA EXAMINADORA:



---

Dr.ª Rosario Elida Suman Bretas  
Orientadora  
PPG-CEM/UFSCar



---

Dr.ª Márcia Maria Favaro Ferrarezi  
3M



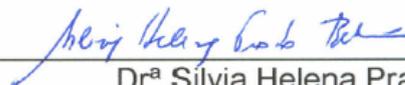
---

Dr. Benjamim de Melo Carvalho  
UEPG



---

Dr. José Alexandrino de Sousa  
PPG-CEM/UFSCar



---

Dr.ª Silvia Helena Prado Bettini  
PPG-CEM/UFSCar



## AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus, por ter permitido que tudo ocorresse bem até o final deste trabalho e por me levar a vencer mais uma etapa na minha vida!

À minha orientadora, Profa. Dra. Rosario Bretas, pela oportunidade dada, orientação, apoio, confiança, amizade, entusiasmo e muita paciência na realização deste trabalho.

À Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), especialmente ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM) e ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), pela possibilidade de realização deste trabalho e pela utilização dos laboratórios e equipamentos.

À FAPESP pela bolsa concedida (Processo 2009/53436-5) e pelo apoio financeiro do Projeto Temático 2006/61008-5; e à CAPES pela ajuda financeira para realização de parte deste trabalho no exterior (PDEE 6561-10-1).

À Profa. Dra. Alessandra Lucas, pelo auxílio com as medidas e interpretação dos dados de SAXS e, principalmente, por toda a ajuda prestada durante a realização deste projeto.

Ao Prof. Márcio R. Morelli, pelo auxílio no processo de moagem da zeólita.

Ao Institut National de la Recherche Scientifique – Énergie, Matériaux et Télécommunications (INRS-EMT), da Universidade de Québec, Canadá, pela receptividade e infraestrutura disponível para realização de parte dos experimentos deste trabalho; à Profa. Dra. Ana C. Tavares, pela co-orientação e todo o auxílio necessário prestado no exterior; e também aos colegas de trabalho: Valeria, Nam, Romain, Francesca, Maria, Stefano, Régis, Bruno, Ivan, Teresa.

Ao Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (proposta D11A-SAXS1-11880), em especial ao Jean Marie Polli por todo o auxílio durante a realização das medidas de SAXS e à Dra. Leide P. Cavalcanti, pela ajuda relativa ao uso do software FIT2D.

Aos meus grandes amigos da pós-graduação, Dra. Marcia M. F. Ferrarezi, Prof. Dr. Juliano Marini, Dra. Aline B. Silva, MSc. Bruna T. Rego e MSc. Marcus V. C. Farret, pela amizade, companheirismo e todo o auxílio durante a realização deste trabalho.

Aos alunos de iniciação científica do grupo de reologia: André L. Marcomini, Alan B. Bonel e Antonio C. Ferreira, pela indispensável ajuda, apoio e amizade ao longo deste trabalho.

Ao Prof. Dr. S. V. Canevarolo Jr., MSc. Adillys Santos, Dr. Leonardo Zborowski e Dr. Carlos Cáceres, pela amizade, conselhos e apoio durante as etapas de extrusão, monitoramento ótico na moldagem por injeção e microscopia ótica.

Aos demais colegas do grupo de reologia e da pós-graduação pelo apoio, conversas e trocas de experiências: Amanda Oliveira, Ana Souza, João Paulo, Fábio Passador, Carolina Morelli, Lidiane Costa, Suzan Casarin, Pablo Muñoz, Cássia Nascimento, Wilson Ribeiro, Rogério Pratavieira, Jéferson Pimenta, Tassiana Custódio e Fernando Moretti.

À Braskem pela doação do HDPE e a Dow Corning pela doação do agente silano.

Aos técnicos: Osvaldo, Fernando, Lourival e Carlinhos pela disposição para sempre ajudar com os equipamentos dos laboratórios.

## RESUMO

Neste projeto estudou-se a morfologia e a cinética de cristalização quiescente e induzida por fluxo de nanocompósitos de polietileno de alta densidade (HDPE) contendo nanocargas com diferentes geometrias: nanotubos de haloisita, lamelas de montmorilonita e nanocubos de zeólita do tipo faujasita. Utilizando-se um teor de nanocarga fixo e avaliando-se, em menor escala, a influência da presença ou não de tratamento orgânico superficial, nanocompósitos posteriormente preparados em uma extrusora de rosca dupla corrotacional foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão (MET), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e propriedades reológicas. Em seguida, estes nanocompósitos foram injetados em diferentes condições de processamento, variando-se a vazão de injeção, a temperatura do molde e a pressão de empacotamento; ao mesmo tempo em que a cinética de cristalização foi monitorada “on-line” através de um sistema ótico que permitiu a análise da cinética de cristalização através das mudanças de propriedades óticas desses materiais durante a solidificação. Após a moldagem por injeção, as amostras foram caracterizadas. Observou-se que as nanopartículas, em condições quiescentes, aceleraram a cristalização global do HDPE, agindo como agentes de nucleação, e modificaram também o mecanismo de nucleação e a morfologia dos cristais. Sob a presença de fluxos cisalhantes, as nanocargas também mostraram uma tendência em antecipar a formação de núcleos, através da orientação molecular, uma vez que as interações entre os componentes dos nanocompósitos foram bastante fracas. O sistema ótico, por sua vez, permitiu concluir o efeito acelerador da cristalização global das nanopartículas, e as posteriores análises de difração de raios-x de baixo ângulo (SAXS) permitiram observar as diferentes orientações preferenciais das lamelas cristalinas em função dos parâmetros de injeção e da influência das nanopartículas.



## **STRUCTURAL CHARACTERIZATION AND OPTICAL MONITORING OF THE CRYSTALLIZATION OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE NANOCOMPOSITES WITH DIFFERENT PARTICLES DURING INJECTION MOLDING**

### **ABSTRACT**

The main objectives of this project were to study the morphology, the crystallization kinetics and to monitor on-line the crystallization during the injection molding process using an optical system of nanocomposites of high density polyethylene (HDPE) with three different inorganic particles: montmorillonite nanoclay, halloysite nanotubes and faujasite type zeolite. The optical system allowed analyzing the crystallization process by the changes of the optical properties during the solidification of the materials. The nanocomposites were prepared by melt intercalation in a twin-screw extruder. The resultant structures were characterized by transmission electron microscopy (TEM) and rheological properties. The extruded nanocomposites developed intercalated and well distributed structures. Crystallization kinetics studies were done by differential scanning calorimetry (DSC) and rheological measurements. It was concluded that the nanoparticles in quiescent conditions accelerated the overall crystallization of HDPE, acting as nucleating agents. The nucleating effect of these particles was predominant over the HDPE crystallization and they also modified the nucleation mechanism and the crystal morphology in some conditions. From the studies of flow induced crystallization, it was observed again that the nanoparticles accelerated the crystal growth rate. In this case it was attributed to the weak forces between the polymer chains and the surface of the nanoparticles. Finally, the nanocomposites' crystallization was monitored during the injection molding process. The optical system showed that the nanoparticles accelerated the crystallization of HDPE; the optical results were correlated with the morphology of the injection molded samples.



## **PUBLICAÇÕES**

### **Periódicos Internacionais**

- FERRAREZI, M.M.F.; BEATRICE, C.A.G.; BRETAS, R.E.S. Optical Monitoring of the Crystallization Kinetics of Nanocomposites of Montmorillonite and Polymers With High Crystal Density During Injection Molding. POLYMER ENGINEERING & SCIENCE (submetido em 2011; revisão em andamento).

- FAVARO, M.M.; MORETTI, F.; BEATRICE, C.A.G.; BRETAS, R.E.S. Nanocomposite Crystallization During Injection Molding. PLASTICS RESEARCH ONLINE, 2010.

### **Congressos Internacionais**

- BEATRICE, C.A.G.; MORELLI, M.R.; LUCAS, A.A.; MARINI, J.; BRETAS, R.E.S. On-Line Optical Monitoring of the Crystallization of HDPE Nanocomposites During Injection Molding. In: 28<sup>th</sup> Annual Meeting of the Polymer Processing Society. Pattaya - Tailândia. Dezembro, 2012.

- BEATRICE, C.A.G.; MORELLI, M.R.; BRETAS, R.E.S. Study of the Quiescent and Shear-Induced Crystallization Kinetics of HDPE Nanocomposites. In: 28<sup>th</sup> Annual Meeting of the Polymer Processing Society. Pattaya - Tailândia. Dezembro, 2012.

- TAVARES, A.C.; FELICE, V.; BEATRICE, C.A.G.; BRETAS, R.E.S. Propyl Sulfonic Acid Functionalized Faujasite-Type Zeolites and Composites Membranes for Direct Methanol Fuel Cells. In: XX Meeting of the Iberoamerican Society of Electrochemistry. Fortaleza - Brasil. Março, 2012.

x

- BEATRICE, C.A.G.; BONEL, A.B.; FAVARO, M.M.; BRETAS, R.E.S. On-Line Optical Monitoring of the Crystallization of PA6 / MMT Nanocomposites During Injection Molding. In: 26<sup>th</sup> Annual Meeting of the Polymer Processing Society. Banff - Canadá. Julho, 2010.

- BEATRICE, C.A.G.; MARCOMINI, A.L.; BRETAS, R.E.S. Study of the Shear-Induced Crystallization Kinetics of HDPE Nanocomposites. In: 26<sup>th</sup> Annual Meeting of the Polymer Processing Society. Banff - Canadá. Julho, 2010.

- BEATRICE, C.A.G.; MARCOMINI, A.L.; BRETAS, R.E.S. Rheological Study of the Isothermal Flow-Induced Crystallization Kinetics of HDPE Nanocomposites Using Particles With Different Geometries. In: Macro - 43<sup>rd</sup> IUPAC World Polymer Congress. Glasgow - Escócia. Julho, 2010.

### **Congressos Nacionais**

- BEATRICE, C.A.G.; FERREIRA, A.C.; MARCOMINI, A.L.; MORELLI, M.R.; BRETAS, R.E.S. Influência da Geometria da Nanopartícula na Cinética de Cristalização Quiescente e Isotérmica de Nanocompósitos de HDPE. In: 20<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Joinville - SC. Novembro, 2012.

- BEATRICE, C.A.G.; FERREIRA, A.C.; MARCOMINI, A.L.; MORELLI, M.R.; BRETAS, R.E.S. Quiescent Non-Isothermal Crystallization Kinetics of HDPE Nanocomposites Using Particles With Different Geometries. In: XI Meeting of the Brazilian Materials Research Society. Florianópolis - SC. Setembro, 2012.

- MARCOMINI, A.L.; BEATRICE, C.A.G.; BRETAS, R.E.S. Influência da Geometria da Partícula na Cinética de Cristalização Induzida por Fluxo de Nanocompósitos de HDPE. In: 19<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Campos do Jordão - SP. Novembro, 2010.

## SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA .....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES .....	ix
SUMÁRIO .....	xi
ÍNDICE DE TABELAS .....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xix
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES .....	xxxí
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
2.1 Polietileno .....	3
2.2 Nanocompósitos Poliméricos .....	4
2.2.1 Nanocargas .....	5
2.2.2 Estrutura dos Nanocompósitos Poliméricos .....	8
2.2.3 Tratamento Orgânico das Nanocargas .....	9
2.2.4 Compatibilização em Nanocompósitos Poliméricos .....	10
2.2.5 Métodos de Preparação de Nanocompósitos Poliméricos .....	13
2.2.6 Caracterização da Estrutura dos Nanocompósitos Poliméricos .....	18
2.3 Cristalização Polimérica .....	21
2.3.1 Cinética de Cristalização Quiescente e Isotérmica .....	25
2.3.2 Cinética de Cristalização Quiescente e Não-Isotérmica .....	29
2.3.3 Teorias de Cinética de Cristalização Induzida por Fluxo .....	32
2.3.4 Efeito da Temperatura de Fusão na Cinética de Cristalização .....	35
2.3.5 Efeito da Pressão na Cinética de Cristalização .....	35
2.3.6 Efeito das Nanopartículas na Cristalização .....	36
2.3.7 Método de Obtenção do Índice de Cristalinidade ( $X_C$ ) .....	38
2.3.8 Microperiodicidade Estrutural .....	39
2.3.9 Orientação em Polímeros Semicristalinos .....	42
2.4 Processo de Moldagem por Injeção .....	48

2.4.1	Morfologias Desenvolvidas na Moldagem por Injeção .....	52
2.5	Monitoramento da Cristalização em Tempo Real .....	59
2.5.1	Interações Entre Feixe de Luz e Matéria .....	60
2.5.2	Interações Entre Feixe de Luz e Polímeros Amorfos .....	63
2.5.3	Interações Entre Feixe de Luz e Polímeros Cristalizáveis .....	63
2.5.4	Monitoramento Ótico da Cristalização na Moldagem por Injeção .....	68
3	MATERIAIS E MÉTODOS .....	75
3.1	Materiais .....	75
3.1.1	Polietileno de alta densidade – HDPE .....	76
3.1.2	Polietileno enxertado com anidrido maleico – PEMA .....	76
3.1.3	Poliestireno – PS .....	77
3.1.4	Zeólita Faujasita (geometria cúbica oca) – ZEO .....	77
3.1.5	Haloisita (geometria tubular oca) – HNT .....	77
3.1.6	Montmorilonita (geometria lamelar) – MMT .....	78
3.1.7	Agente silano .....	78
3.2	Métodos .....	78
3.2.1	Modificação Superficial das Nanocargas .....	80
3.2.2	Caracterizações Iniciais das Matérias-Primas .....	81
3.2.3	Avaliação da Processabilidade dos Nanocompósitos .....	83
3.2.4	Caracterização dos Nanocompósitos do Reômetro de Torque .....	85
3.2.5	Estudo da Cinética de Cristalização Polimérica .....	86
3.2.6	Preparação dos Nanocompósitos em Extrusora de Rosca Dupla .....	88
3.2.7	Caracterização Estrutural dos Nanocompósitos Extrudados .....	91
3.2.8	Moldagem por Injeção .....	92
3.2.9	Caracterização Estrutural das Peças Moldadas por Injeção .....	95
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	99
4.1	Caracterizações Iniciais das Matérias-Primas .....	99
4.1.1	Comportamento Térmico dos Polímeros .....	99
4.1.2	Caracterização das Propriedades Reológicas dos Polímeros .....	101
4.1.3	Caracterização da Zeólita Faujasita após a Moagem .....	104
4.1.4	Modificação Superficial e Estabilidade Térmica das Nanocargas .....	105
4.1.5	Conclusões Parciais: Polímeros e Nanocargas .....	112

4.2 Processabilidade e Caracterização dos Nanocompósitos .....	113
4.2.1 Reometria de Torque .....	113
4.2.2 Comportamento Térmico das Blendas e dos Nanocompósitos .....	120
4.2.3 Comportamento Reológico dos Nanocompósitos .....	129
4.2.4 Conclusões Parciais: Nanocompósitos de HDPE .....	144
4.3 Obtenção e Caracterização dos Nanocompósitos por Extrusão .....	146
4.3.1 Comportamento Reológico dos Nanocompósitos Extrudados .....	146
4.3.2 Comportamento Térmico dos Nanocompósitos Extrudados .....	154
4.3.3 Caracterização Morfológica dos Nanocompósitos Extrudados .....	158
4.3.4 Conclusões Parciais: Nanocompósitos de HDPE Extrudados .....	161
4.4 Cinética de Cristalização dos Nanocompósitos Extrudados .....	162
4.4.1 Estudo da Cinética de Cristalização Quiescente e Isotérmica .....	162
4.4.2 Estudo da Cinética de Cristalização Quiescente e Não-Isotérmica ..	168
4.4.3 Estudo da Cinética de Cristalização Isotérmica e Induzida por Fluxo	171
4.4.4 Estudo da Cinética de Cristalização Não-Isotérmica e Induzida por Fluxo .....	174
4.4.5 Conclusões Parciais: Cinética de Cristalização dos Nanocompósi- tos .....	176
4.5 Monitoramento Ótico da Cristalização na Moldagem por Injeção .....	178
4.5.1 Sistema Ótico com Fonte de Laser com $\lambda = 632,8$ nm .....	178
4.5.2 Sistema Ótico com Fonte de Laser com $\lambda = 405,0$ nm .....	189
4.5.3 Conclusões Parciais: Monitoramento Ótico Durante a Injeção .....	196
4.6 Caracterização Morfológica e Estrutural das Peças Injetadas .....	197
4.6.1 Morfologia Cristalina das Peças Injetadas por MOLP .....	197
4.6.2 Grau de Cristalinidade das Peças Injetadas .....	199
4.6.3 Nanoperiodicidade e Orientação das Lamelas Cristalinas do HDPE	206
4.6.4 Conclusões Parciais: Morfologia Cristalina e Orientação Molecular .	223
5 CONCLUSÕES .....	225
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	227
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	229



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Valores teóricos das constantes k e n da equação de Avrami .	25
Tabela 2.2 Tamanho aproximado de algumas estruturas .....	67
Tabela 3.1 Processamento no reômetro de torque: Misturas Diretas .....	84
Tabela 3.2 Processamento no reômetro de torque: Misturas por Diluição .	85
Tabela 3.3 Estabilização do torque durante processamento dos concen- trados .....	89
Tabela 3.4 Torque e $T_{\text{fundido}}$ durante o processamento dos nanocompósi- tos .....	91
Tabela 3.5 Valores dos limites dos parâmetros de injeção .....	92
Tabela 3.6 Condições de injeção .....	93
Tabela 3.7 Descrição da fontes de laser utilizadas .....	94
Tabela 4.1 Valores de temperatura e entalpia obtidos a partir das análi- ses de TGA e DSC para os polímeros .....	100
Tabela 4.2 Parâmetros reológicos obtidos a partir das análises em reô- metro de placas paralelas e constantes de Mark-Houwink .....	103
Tabela 4.3 Posições e atribuições das bandas de FTIR típicas das nano- cargas .....	109
Tabela 4.4 Posições e atribuições das bandas de FTIR típicas do silano .	109
Tabela 4.5 Valores de torque e temperatura para o HDPE, PEMA e blen- das .....	114
Tabela 4.6 Valores de torque e temperatura para os nanocompósitos produzidos por mistura direta, sem compatibilizante .....	116
Tabela 4.7 Valores de torque e temperatura para os nanocompósitos produzidos por mistura direta, com compatibilizante .....	117
Tabela 4.8 Valores de torque para os concentrados .....	118
Tabela 4.9 Valores de torque e temperatura para os nanocompósitos produzidos por diluição de concentrados .....	119
Tabela 4.10 Valores de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos políme- ros e das blendas, processados no reômetro de torque .....	121
Tabela 4.11 Valores de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos nano-	

compósitos processados no reômetro de torque .....	123
Tabela 4.12 Valores de temperatura de fusão ( $T_m$ ) e cristalização ( $T_c$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) e cristalização ( $\Delta H_c$ ) e grau de cristalinidade ( $X_c$ ), dos polímeros e das blendas processados no reômetro de torque ....	124
Tabela 4.13 Valores de temperatura de fusão ( $T_m$ ) e cristalização ( $T_c$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) e cristalização ( $\Delta H_c$ ) e grau de cristalinidade ( $X_c$ ), dos nanocompósitos processados no reômetro de torque .....	126
Tabela 4.14 Valores de temperatura de fusão ( $T_m$ ) e cristalização ( $T_c$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) e cristalização ( $\Delta H_c$ ) e grau de cristalinidade ( $X_c$ ), dos nanocompósitos processados no reômetro de torque .....	126
Tabela 4.15 Valores de temperatura de fusão ( $T_m$ ) e cristalização ( $T_c$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) e cristalização ( $\Delta H_c$ ) e grau de cristalinidade ( $X_c$ ), dos nanocompósitos processados no reômetro de torque .....	127
Tabela 4.16 Parâmetros reológicos obtidos em ensaios no regime permanente e oscilatório: polímeros e blendas .....	131
Tabela 4.17 Parâmetros reológicos obtidos em ensaios no regime permanente e oscilatório: mistura direta, sem compatibilizante .....	132
Tabela 4.18 Parâmetros reológicos obtidos em ensaios no regime permanente e oscilatório: mistura direta, com compatibilizante .....	132
Tabela 4.19 Parâmetros reológicos obtidos em ensaios no regime permanente e oscilatório: mistura por diluição de concentrados .....	133
Tabela 4.20 Parâmetros reológicos obtidos em ensaios no regime permanente e oscilatório: extrusora de rosca dupla .....	147
Tabela 4.21 Valores de resíduo e de temperatura de início de degradação dos materiais extrudados, obtidos por TGA .....	154
Tabela 4.22 Valores de temperatura e entalpia obtidos a partir da análise de DSC para os polímeros e nanocompósitos extrudados .....	157
Tabela 4.23 Parâmetros cinéticos isotérmicos obtidos por DSC: polímeros e blenda extrudados .....	164
Tabela 4.24 Parâmetros cinéticos isotérmicos por DSC: nanocompósitos produzidos em extrusora de rosca dupla .....	167
Tabela 4.25 Parâmetros cinéticos de cristalização não-isotérmica para os	

polímeros e nanocompósitos extrudados, obtidos por DSC .....	170
Tabela 4.26 Tempo de indução ( $t_{\text{cresc\_ARES}}$ ) na cristalização isotérmica para os polímeros e nanocompósitos extrudados, obtidos por reometria ..	173
Tabela 4.27 Temperatura de cristalização não-isotérmica ( $T_{\text{cresc\_ARG2}}$ ) para polímeros e nanocompósitos extrudados, obtidos por reometria .....	176
Tabela 4.28 Parâmetros obtidos das curvas dos sinais óticos, utilizando laser com $\lambda = 632,8$ nm, para HDPE e HDPE extrudado .....	186
Tabela 4.29 Parâmetros obtidos das curvas dos sinais óticos, utilizando laser com $\lambda = 632,8$ nm, para a blenda e o nanocompósito com zeólita ....	187
Tabela 4.30 Parâmetros obtidos das curvas dos sinais óticos, utilizando laser com $\lambda = 632,8$ nm, para os nanocompósitos com montmorilonita e haloisita .....	187
Tabela 4.31 Parâmetros obtidos das curvas dos sinais óticos, utilizando laser com $\lambda = 405$ nm, para HDPE e HDPE extrudado .....	194
Tabela 4.32 Parâmetros obtidos das curvas dos sinais óticos, utilizando laser com $\lambda = 405$ nm, para a blenda e o nanocompósito com zeólita .....	194
Tabela 4.33 Parâmetros obtidos das curvas dos sinais óticos, com laser de $\lambda = 405$ nm, para os nanocompósitos com montmorilonita e haloisita ..	195
Tabela 4.34 Grau de cristalinidade ( $X_{\text{c\_WAXS}}$ ) das amostras injetadas nas condições 1, 4 e 7, obtidos através das análises de WAXS, em % .....	200
Tabela 4.35 Grau de cristalinidade ( $X_{\text{c\_WAXS}}$ ) das amostras injetadas nas condições 2 e 3, obtidos através das análises de WAXS, em % .....	200
Tabela 4.36 Grau de cristalinidade ( $X_{\text{c\_WAXS}}$ ) das amostras injetadas nas condições 5 e 6, obtidos através das análises de WAXS, em % .....	201
Tabela 4.37 Valores de temperatura de fusão ( $T_m$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) e grau de cristalinidade ( $X_{\text{c\_DSC}}$ ) das amostras injetadas nas condições 1, 4 e 7, obtidos através das curvas térmicas de DSC .....	203
Tabela 4.38 Valores de temperatura de fusão ( $T_m$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) e grau de cristalinidade ( $X_{\text{c\_DSC}}$ ) das amostras injetadas nas condições 2 e 3, obtidos através das curvas térmicas de DSC .....	204
Tabela 4.39 Valores de temperatura de fusão ( $T_m$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) e grau de cristalinidade ( $X_{\text{c\_DSC}}$ ) das amostras injetadas nas condi-	

ções 5 e 6, obtidos através das curvas térmicas de DSC .....	205
Tabela 4.40 Valores de $q^*$ , período longo (L) e espessura de lamela cristalina ( $l_c$ ) das amostras de HDPE puro e extrudado injetadas .....	215
Tabela 4.41 Valores de $q^*$ , período longo (L) e espessura de lamela cristalina ( $l_c$ ) das amostras de HDPE puro e extrudado injetadas .....	215
Tabela 4.42 Valores de $q^*$ , período longo (L) e espessura de lamela cristalina ( $l_c$ ) das amostras de HDPE puro e extrudado injetadas .....	216
Tabela 4.43 Valores de $\cos^2 \phi_r$ , $\cos^2 \phi_\theta$ e $\cos^2 \phi_z$ para as peças de HDPE puro e extrudado injetadas .....	218
Tabela 4.44 Valores de $\cos^2 \phi_r$ , $\cos^2 \phi_\theta$ e $\cos^2 \phi_z$ para as peças de blenda e nanocompósito com montmorilonita injetadas .....	218
Tabela 4.45 Valores de $\cos^2 \phi_r$ , $\cos^2 \phi_\theta$ e $\cos^2 \phi_z$ para as peças de nanocompósitos com haloisita e zeólita injetadas .....	219
Tabela 4.46 Valores de $\Phi_r$ , $\Phi_\theta$ e $\Phi_z$ para as peças de HDPE puro e extrudado injetadas .....	219
Tabela 4.47 Valores de $\Phi_r$ , $\Phi_\theta$ e $\Phi_z$ para as peças de blenda e nanocompósito com montmorilonita injetadas .....	220
Tabela 4.48 Valores de $\Phi_r$ , $\Phi_\theta$ e $\Phi_z$ para as peças de nanocompósitos com haloisita e zeólita injetadas .....	220

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 (a) Ilustração da estrutura química do polietileno e (b) estrutura cristalina do polietileno com a representação da célula unitária .....	3
Figura 2.2 Representação da estrutura de argilas lamelares .....	5
Figura 2.3 Organização estrutural da haloisita .....	6
Figura 2.4 Esquema da estrutura das zeólitas .....	7
Figura 2.5 Esquema da formação de nanocompósitos: (a) separação das partículas, (b) e (c) penetração do polímero entre as partículas, (d) interações entre polímero, surfactante e as superfícies das partículas .....	8
Figura 2.6 Esquema dos diversos tipos de estruturas .....	9
Figura 2.7 Mecanismo de ação do compatibilizante no sistema PP/MMT .	11
Figura 2.8 Esquema do efeito do fluxo cisalhante sobre a dispersão de nanoargilas pelo método de mistura no estado fundido .....	14
Figura 2.9 Interações entre polímero e nanocargas .....	15
Figura 2.10 Rotas para dispersão de cargas e aditivos em matrizes poliméricas .....	17
Figura 2.11 Efeito do aumento de número de partículas por volume nas respostas viscoelásticas dos nanocompósitos .....	19
Figura 2.12 (a) Nanocompósitos de PA12 com (●) 0%, (○) 0,25%, (■) 0,5%, (□) 0,75% e (▲) 1%, em massa, de MMT tratada com surfactante polar e (b) Influência da temperatura na viscosidade de nanocompósitos de PBT / MMT também tratada com surfactante polar .....	20
Figura 2.13 Representação esquemática das partículas de nanoargila e suas interações entre si e com as cadeias poliméricas .....	21
Figura 2.14 Grau de cristalinidade e fração volumétrica de esferulitos de um polímero em função do tempo .....	22
Figura 2.15 (a) Variação da energia livre em função do raio do núcleo e (b) esquema do acoplamento de cadeias ao núcleo formado .....	24
Figura 2.16 Tipos de núcleos (a) fibrilar (b) com dobras; $\sigma_e$ e $\sigma$ é a energia livre superficial de final de cadeia e lateral, respectivamente .....	26
Figura 2.17 Ilustração dos Regimes I, II e III, onde: $G_I$ , $G_{II}$ e $G_{III}$ é a taxa	

de crescimento nos regimes I, II e III, respectivamente, $g$ é a velocidade de crescimento dos núcleos, $i$ é a taxa de nucleação secundária, $b_0$ é a espessura da camada, $L$ é o comprimento do substrato, $a_0$ é a largura da camada, $n_L$ é o número de cadeias com largura $a_0$ .....	27
Figura 2.18 Variação da temperatura com o tempo para determinação do tempo de indução não-isotérmico .....	31
Figura 2.19 Ilustração da morfologia formada na presença de deformação .....	32
Figura 2.20 (a) Tempo de indução da cristalização induzida por fluxo em função da taxa de cisalhamento e (b) regiões obtidas nos ensaios .....	34
Figura 2.21: Difratograma típico obtido por WAXS .....	39
Figura 2.22 Representação esquemática de estruturas cristalinas em diversas escalas hierárquicas .....	40
Figura 2.23 (a) Representação esquemática do período longo ( $L$ ) e (b) curva de espalhamento típica de um polímero semicristalino .....	41
Figura 2.24 Arranjo estrutural de um polímero semicristalino .....	43
Figura 2.25 Exemplos de padrões de espalhamento de SAXS para (a) amostra com orientação aleatória e (b) amostra com orientação preferencial na direção “ $r$ ” .....	44
Figura 2.26 Representação do vetor $n$ , normal às lamelas cristalinas e perpendicular ao eixo de crescimento do cristal .....	44
Figura 2.27 Direção do vetor de espalhamento em duas orientações diferentes: (a) em relação à “ $r\theta$ ” e (b) em relação à “ $zr$ ” .....	45
Figura 2.28 Triângulo de Wilchinsky para duas amostras com orientações distintas. O ponto circular está relacionado a uma amostra com orientação aleatória e o quadrado a uma amostra com orientação perfeita em relação à direção “ $r$ ” .....	48
Figura 2.29 Ciclo de moldagem por injeção .....	49
Figura 2.30 Perfis de pressão, temperatura e vazão na cavidade .....	50
Figura 2.31 Modelo de escoamento do fundido na cavidade do molde .....	52
Figura 2.32 Modelo de Frente de Fluxo .....	52
Figura 2.33 Perfis de temperatura e taxa de cisalhamento na região de	

fluxo quase plenamente desenvolvido .....	53
Figura 2.34 Cavidade tipo disco com ponto de injeção central e as regiões que caracterizam a etapa de preenchimento da cavidade; R é o raio do disco e 2H é a espessura .....	54
Figura 2.35 Variação da (a) taxa de cisalhamento e (b) temperatura do fundido em função da espessura do molde; e variação da (c) pressão em função da distância percorrida pela frente de fluxo .....	56
Figura 2.36 Curva TTT exibindo os efeitos da história térmica sobre o processo de cristalização polimérica .....	58
Figura 2.37 Diagramas TTT de polímeros de cristalização lenta .....	59
Figura 2.38 Ilustração da interação da luz com um obstáculo .....	61
Figura 2.39 Espalhamento elástico gerado por uma esfera .....	62
Figura 2.40 Processo de espalhamento de luz pelo crescimento de esferulitos a partir do fundido .....	64
Figura 2.41 Intensidade de luz em função do tempo para iPP .....	65
Figura 2.42 Ilustração do caminho de luz pelos modos de (a) reflexão (b) transmissão .....	69
Figura 2.43 (a) Padrão obtido dos sinais óticos e (b) sinal ótico para diferentes tipos de PP .....	70
Figura 2.44 Relação entre intensidade final ( $I_f$ ) e grau de cristalinidade ( $X_c$ ) .....	71
Figura 2.45 Padrão dos sinais óticos obtidos durante o monitoramento da cristalização realizado por Moretti et al. ....	72
Figura 2.46 Correlação entre sinais óticos e tamanhos de esferulitos .....	73
Figura 3.1 Estruturas químicas dos polímeros e do agente silano .....	76
Figura 3.2 Fluxograma de desenvolvimento do projeto .....	79
Figura 3.3 Perfil de rosca utilizado na obtenção dos concentrados de HDPE / PEMA / Nanocarga .....	89
Figura 3.4 Perfil de rosca empregado na extrusão .....	90
Figura 3.5 Esquema da cavidade do molde com o sensor ótico .....	94
Figura 3.6 Esquema do sistema ótico de monitoramento .....	94
Figura 3.7 Esquema de corte das amostras para análise no MOLP .....	95

Figura 3.8 Esquema de corte das amostras para análises .....	96
Figura 3.9 Esquema de corte das amostras para análises de SAXS .....	97
Figura 4.1 Resultados da análise termogravimétrica dos polímeros: (a) massa e (b) taxa de variação da massa em função da temperatura .....	99
Figura 4.2 Curvas térmicas, obtidas por DSC, dos polímeros durante o primeiro resfriamento (acima) e segundo aquecimento (abaixo) .....	100
Figura 4.3 Curvas de (a) viscosidade em função da taxa de cisalhamento e de (b) módulos de armazenamento e perda dos polímeros, a 180°C .....	101
Figura 4.4 Curvas de módulos de armazenamento e perda em função do tempo, a 180°C, para (a) avaliar a estabilidade térmica dos polímeros e (b) analisar a possível formação de géis no PEMA .....	103
Figura 4.5 Micrografias de MEV da zeólita (a) antes e (b) após a moagem .....	104
Figura 4.6 Tamanho médio e distribuição do tamanho de partículas da zeólita (a) antes e (b) após o processo de moagem .....	105
Figura 4.7 Micrografias obtidas por MEV da montmorilonita antes (a) e após (b) o tratamento superficial com agente silano .....	106
Figura 4.8 Micrografias obtidas por MEV da haloisita antes (a) e após (b) o tratamento superficial com agente silano .....	106
Figura 4.9 Micrografias obtidas por MEV da zeólita antes (a) e após (b) o tratamento superficial com agente silano .....	106
Figura 4.10 Tamanho médio e distribuição do tamanho de partículas calculados antes do tratamento superficial com silano: (a) montmorilonita, (b) haloisita e (c) zeólita .....	107
Figura 4.11 Espectros de FTIR das nanocargas antes e após o tratamento superficial com silano: (a) montmorilonita, (b) haloisita e (c) zeólita .....	108
Figura 4.12 Resultados da análise termogravimétrica da montmorilonita (a) antes e (b) após o tratamento superficial com agente silano .....	111
Figura 4.13 Resultados da análise termogravimétrica da haloisita (a) antes e (b) após o tratamento superficial com agente silano .....	111
Figura 4.14 Resultados da análise termogravimétrica da zeólita (a) antes e (b) após o tratamento superficial com agente silano .....	111

Figura 4.15 Torque e temperatura em função do tempo durante (a) avaliação da processabilidade dos polímeros e (b) preparo das blendas .....	113
Figura 4.16 Torque e temperatura em função do tempo durante o preparo dos nanocompósitos sem compatibilizante, com (a) montmorilonita, (b) haloisita e (c) zeólita .....	115
Figura 4.17 Torque e temperatura em função do tempo durante o preparo dos nanocompósitos com compatibilizante, através da mistura direta dos componentes, com (a) montmorilonita, (b) haloisita e (c) zeólita .....	116
Figura 4.18 Torque e temperatura em função do tempo durante o preparo dos concentrados contendo (a) montmorilonita, (b) haloisita e (c) zeólita .....	118
Figura 4.19 Torque e temperatura em função do tempo no preparo dos nanocompósitos com compatibilizante, via diluição dos concentrados na matriz polimérica, com (a) montmorilonita, (b) haloisita e (c) zeólita .....	119
Figura 4.20 Curvas de módulo de armazenamento e de perda obtidas por DMA dos polímeros (a) antes e (b) após o processamento no reômetro de torque e (c) das blendas .....	121
Figura 4.21 Curvas de módulo de armazenamento e de perda, obtidas por DMA, dos nanocompósitos produzidos no reômetro de torque, contendo montmorilonita (a) sem e (b) com silano; haloisita (c) sem e (d) com silano; e zeólita (e) sem e (f) com silano .....	122
Figura 4.22 Curvas térmicas obtidas por DSC (a) dos polímeros e (b) das blendas processados no reômetro de torque .....	124
Figura 4.23 Curvas de DSC dos nanocompósitos obtidos no reômetro de torque, sem PEMA, com (a) montmorilonita, (b) haloisita e (c) zeólita .....	125
Figura 4.24 Curvas de DSC dos nanocompósitos obtidos no reômetro de torque, com PEMA, com (a) montmorilonita, (b) haloisita e (c) zeólita .....	127
Figura 4.25 Curvas de DSC dos nanocompósitos obtidos no reômetro de torque, por diluição, com (a) montmorilonita, (b) haloisita e (c) zeólita .....	128
Figura 4.26 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento, a 180°C, (a) dos polímeros e blendas, e dos nanocompósitos obtidos por mistura direta (b) sem e (c) com compatibilizante, e finalmente (d) por diluição de	

concentrado, no reômetro de torque .....	130
Figura 4.27 Curvas de módulos de armazenamento e de perda, a 180°C, dos (a) polímeros e (b) blendas, processados no reômetro de torque .....	134
Figura 4.28 Curvas de módulos de armazenamento e de perda, a 180°C, dos nanocompósitos obtidos no reômetro de torque, por mistura direta, sem PEMA, e com (a) montmorilonita, (b) haloisita e (c) zeólita .....	135
Figura 4.29 Curvas de módulos de armazenamento e de perda, a 180°C, dos nanocompósitos obtidos no reômetro de torque, por mistura direta, com PEMA, e com (a) montmorilonita, (b) haloisita e (c) zeólita .....	136
Figura 4.30 Curvas de módulos de armazenamento e de perda, a 180°C, dos nanocompósitos obtidos no reômetro de torque, por diluição de concentrados, com (a) montmorilonita, (b) haloisita e (c) zeólita .....	137
Figura 4.31 Curvas de módulos de armazenamento e perda em função do tempo, a 180°C, para avaliar a estabilidade térmica (a) dos polímeros e (b) das blendas, após processamento no reômetro de torque .....	139
Figura 4.32 Curvas de módulos de armazenamento e perda em função do tempo, a 180°C, para avaliar a estabilidade térmica dos nanocompósitos processados no reômetro de torque, por mistura direta, sem PEMA, e com (a) montmorilonita, (b) haloisita e (c) zeólita .....	140
Figura 4.33 Curvas de módulos de armazenamento e perda em função do tempo, a 180°C, para avaliar a estabilidade térmica dos nanocompósitos processados no reômetro de torque, por mistura direta, com PEMA, e com (a) montmorilonita, (b) haloisita e (c) zeólita .....	141
Figura 4.34 Curvas de módulos de armazenamento e perda em função do tempo, a 180°C, para avaliar a estabilidade térmica dos nanocompósitos processados no reômetro de torque, por diluição de concentrados de (a) montmorilonita, (b) haloisita e (c) zeólita .....	142
Figura 4.35 Curvas de módulos de armazenamento e perda em função do tempo, a 180°C, para analisar a possível formação de géis após o processamento no reômetro de torque no (a) HDPE, (b) PEMA, e nas blendas (c) 1 e (d) 2 .....	143
Figura 4.36 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento, a 180°C,	

para (a) os polímeros e a blenda, (b) os concentrados e (c) os nanocompósitos extrudados .....	147
Figura 4.37 Reometria capilar, a 180°C, dos (a) polímeros e a blenda, (b) concentrados e (c) nanocompósitos extrudados. (d) Razões de viscosidades, pelo método de diluição dos concentrados .....	149
Figura 4.38 Curvas de $G'$ e $G''$ em função da frequência de oscilação, a 180°C, para os concentrados extrudados .....	150
Figura 4.39 Curvas de $G'$ e $G''$ em função da frequência de oscilação, a 180°C, para os nanocompósitos extrudados .....	151
Figura 4.40 Curvas de módulos de armazenamento e perda em função do tempo, a 180°C, para avaliar a estabilidade térmica dos (a) polímeros, (b) concentrados e (c) nanocompósitos extrudados .....	152
Figura 4.41 Curvas de módulos de armazenamento e perda em função do tempo, a 180°C, para analisar a possível formação de géis após a extrusão dos (a) polímeros, (b) concentrados e (c) nanocompósitos .....	153
Figura 4.42 Curvas de massa e taxa de variação da massa em função da temperatura para (a) polímeros e blenda, (b) concentrados e (c) nanocompósitos obtidos por extrusão .....	155
Figura 4.43 Curvas térmicas de DSC, durante o primeiro resfriamento e segundo aquecimento dos (a) polímeros e blenda, e nanocompósitos extrudados com (b) montmorilonita, (c) haloisita e (d) zeólita .....	156
Figura 4.44 Micrografias de MET do nanocompósito com montmorilonita, obtido por extrusão de rosca dupla, ilustrando a (a) dispersão e a (b) distribuição das nanopartículas na matriz polimérica .....	158
Figura 4.45 Micrografias de MET do nanocompósito com haloisita, obtido por extrusão de rosca dupla, ilustrando a (a) dispersão e a (b) distribuição das nanopartículas na matriz polimérica .....	158
Figura 4.46 Micrografias de MET do nanocompósito com zeólita, obtido por extrusão de rosca dupla, ilustrando a (a) dispersão e a (b) distribuição das nanopartículas na matriz polimérica .....	159
Figura 4.47 Micrografias de MET da mistura de PS com montmorilonita, obtido por extrusão de rosca dupla, ilustrando a (a) dispersão e a (b) dis-	

tribuição das nanopartículas no polímero .....	160
Figura 4.48 Micrografias de MET da mistura de PS com haloisita, obtido por extrusão de rosca dupla, ilustrando a (a) dispersão e a (b) distribuição das nanopartículas no polímero .....	160
Figura 4.49 Micrografias de MET da mistura de PS com zeólita, obtido por extrusão de rosca dupla, ilustrando a (a) dispersão e a (b) distribuição das nanopartículas no polímero .....	161
Figura 4.50 Cristalinidade relativa em função do tempo para (a) HDPE, (b) PEMA, (c) HDPE extrudado e (d) Blenda .....	162
Figura 4.51 Gráficos de Avrami para (a) HDPE, (b) PEMA, (c) HDPE extrudado e (d) Blenda .....	163
Figura 4.52 Cristalinidade relativa em função do tempo para os nanocompósitos extrudados, com (a) montmorilonita, (b) haloisita e (c) zeólita .....	165
Figura 4.53 Gráficos de Avrami para os nanocompósitos extrudados, com (a) montmorilonita, (b) haloisita e (c) zeólita .....	166
Figura 4.54 Cristalinidade relativa em função da temperatura para os polímeros e nanocompósitos extrudados, a partir do fundido a 180°C, sob resfriamento de (a) 5 e (b) 20°C/min, e (c) a partir do fundido a 200°C .....	169
Figura 4.55 Curvas de viscosidade em função do tempo para os polímeros (a) HDPE, (b) HDPE extrudado e (c) blenda, e para os nanocompósitos com (d) montmorilonita, (e) haloisita e (f) zeólita .....	172
Figura 4.56 Curvas de viscosidade em função da temperatura para os polímeros (a) HDPE, (b) HDPE extrudado e (c) blenda, e para os nanocompósitos com (d) montmorilonita, (e) haloisita e (f) zeólita .....	175
Figura 4.57 Esquema dos padrões dos sinais óticos obtidos para os polímeros (condição 7), utilizando a fonte de laser com $\lambda = 632,8$ nm .....	178
Figura 4.58 Repetibilidade do sinal ótico para os ciclos de injeção do HDPE .....	180
Figura 4.59 Sinais óticos, utilizando $\lambda = 632,8$ nm, mostrando a influência da temperatura do molde ( $T_{w1} = 30$ , $T_{w4} = 63$ e $T_{w7} = 96^\circ\text{C}$ ; $Q = 35$ cm <sup>3</sup> /s e $P_{\text{emp}} = 400$ bar), para as amostras: (a) HDPE, (b) HDPE extrudado, (c)	

Blenda, (d) Nano MMT, (e) Nano HNT e (f) Nano ZEO .....	181
Figura 4.60 Sinais óticos, utilizando $\lambda = 632,8$ nm, mostrando a influência da vazão ( $Q_2 = 5$ , $Q_3 = 65$ e $Q_4 = 35$ cm <sup>3</sup> /s; $T_w = 63^\circ\text{C}$ e $P_{\text{emp}} = 400$ bar), para as amostras: (a) HDPE, (b) HDPE extrudado, (c) Blenda, (d) Nano MMT, (e) Nano HNT e (f) Nano ZEO .....	182
Figura 4.61 Sinais óticos, utilizando $\lambda = 632,8$ nm, mostrando a influência da pressão de empacotamento ( $P_{\text{emp}5} = 250$ e $P_{\text{emp}6} = 550$ bar; $T_w = 63^\circ\text{C}$ e $Q = 35$ cm <sup>3</sup> /s), para as amostras: (a) HDPE, (b) HDPE extrudado, (c) Blenda, (d) Nano MMT, (e) Nano HNT e (f) Nano ZEO .....	183
Figura 4.62 Esquema dos padrões dos sinais óticos obtidos para os polímeros (condição 7), utilizando a fonte de laser com $\lambda = 405,0$ nm .....	189
Figura 4.63 Sinais óticos, utilizando $\lambda = 405,0$ nm, mostrando a influência da temperatura do molde ( $T_{w1} = 30$ , $T_{w4} = 63$ e $T_{w7} = 96^\circ\text{C}$ ; $Q = 35$ cm <sup>3</sup> /s e $P_{\text{emp}} = 400$ bar), para as amostras: (a) HDPE, (b) HDPE extrudado, (c) Blenda, (d) Nano MMT, (e) Nano HNT e (f) Nano ZEO .....	191
Figura 4.64 Sinais óticos, utilizando $\lambda = 405,0$ nm, mostrando a influência da vazão ( $Q_2 = 5$ , $Q_3 = 65$ e $Q_4 = 35$ cm <sup>3</sup> /s; $T_w = 63^\circ\text{C}$ e $P_{\text{emp}} = 400$ bar), para as amostras: (a) HDPE, (b) HDPE extrudado, (c) Blenda, (d) Nano MMT, (e) Nano HNT e (f) Nano ZEO .....	192
Figura 4.65 Sinais óticos, utilizando $\lambda = 405,0$ nm, mostrando a influência da pressão de empacotamento ( $P_{\text{emp}5} = 250$ e $P_{\text{emp}6} = 550$ bar; $T_w = 63^\circ\text{C}$ e $Q = 35$ cm <sup>3</sup> /s), para as amostras: (a) HDPE, (b) HDPE extrudado, (c) Blenda, (d) Nano MMT, (e) Nano HNT e (f) Nano ZEO .....	193
Figura 4.66 Micrografias por MOLP de amostras em três diferentes condições ( $T_{w1} = 30$ , $T_{w4} = 63$ e $T_{w7} = 96^\circ\text{C}$ ; $Q = 35$ cm <sup>3</sup> /s e $P_{\text{emp}} = 400$ bar) .	198
Figura 4.67 Difratogramas de raios-x das amostras injetadas em diversas condições, mantendo-se $Q = 35$ cm <sup>3</sup> /s e $P_{\text{emp}} = 400$ bar, e variando-se a temperatura do molde em (a) 30, (b) 63 e (c) 96°C .....	199
Figura 4.68 Difratogramas de raios-x das amostras injetadas em diversas condições, mantendo-se $T_w = 63^\circ\text{C}$ e $P_{\text{emp}} = 400$ bar, e variando-se a vazão em (a) 5 e (b) 65 cm <sup>3</sup> /s .....	200
Figura 4.69 Difratogramas de raios-x das amostras injetadas em diversas	

condições, mantendo-se $T_w = 63^\circ\text{C}$ e $Q = 35 \text{ cm}^3/\text{s}$ , e variando-se a pressão de empacotamento em (a) 250 e (b) 550 bar .....	201
Figura 4.70 Curvas de fluxo de calor em função da temperatura obtidas durante o primeiro aquecimento de amostras injetadas em diversas condições, mantendo-se $Q = 35 \text{ cm}^3/\text{s}$ e $P_{\text{emp}} = 400 \text{ bar}$ , e variando-se a temperatura do molde em (a) 30, (b) 63 e (c) $96^\circ\text{C}$ .....	202
Figura 4.71 Curvas de fluxo de calor em função da temperatura obtidas durante o primeiro aquecimento de amostras injetadas em diversas condições, mantendo-se $T_w = 63^\circ\text{C}$ e $P_{\text{emp}} = 400 \text{ bar}$ , e variando-se a vazão em (a) 5 e (b) $65 \text{ cm}^3/\text{s}$ .....	203
Figura 4.72 Curvas de fluxo de calor em função da temperatura obtidas durante o primeiro aquecimento de amostras injetadas em diversas condições, mantendo-se $T_w = 63^\circ\text{C}$ e $Q = 35 \text{ cm}^3/\text{s}$ , e variando-se a pressão de empacotamento em (a) 250 e (b) 550 bar .....	204
Figura 4.73 Ilustração da metodologia para cálculo de $I_B$ .....	207
Figura 4.74 Padrões de difração bidimensionais de SAXS das peças de HDPE injetadas em diversas condições com: [I] $Q = 35 \text{ cm}^3/\text{s}$ , $P_{\text{emp}} = 400 \text{ bar}$ e (a) $T_{w\_C1} = 30$ , (b) $T_{w\_C4} = 63$ e (c) $T_{w\_C7} = 96^\circ\text{C}$ ; [II] $T_w = 63^\circ\text{C}$ , $P_{\text{emp}} = 400 \text{ bar}$ e (d) $Q_{C2} = 5$ e (e) $Q_{C3} = 65 \text{ cm}^3/\text{s}$ ; [III] $T_w = 63^\circ\text{C}$ , $Q = 35 \text{ cm}^3/\text{s}$ e (f) $P_{\text{emp\_C5}} = 250$ e (g) $P_{\text{emp\_C6}} = 550 \text{ bar}$ .....	208
Figura 4.75 Padrões de difração de SAXS das peças de HDPE extrudado injetadas em diversas condições com: [I] $Q = 35 \text{ cm}^3/\text{s}$ , $P_{\text{emp}} = 400 \text{ bar}$ e (a) $T_{w\_C1} = 30$ , (b) $T_{w\_C4} = 63$ e (c) $T_{w\_C7} = 96^\circ\text{C}$ ; [II] $T_w = 63^\circ\text{C}$ , $P_{\text{emp}} = 400 \text{ bar}$ e (d) $Q_{C2} = 5$ e (e) $Q_{C3} = 65 \text{ cm}^3/\text{s}$ ; [III] $T_w = 63^\circ\text{C}$ , $Q = 35 \text{ cm}^3/\text{s}$ e (f) $P_{\text{emp\_C5}} = 250$ e (g) $P_{\text{emp\_C6}} = 550 \text{ bar}$ .....	209
Figura 4.76 Padrões de difração de SAXS das peças de blenda injetadas em diversas condições com: [I] $Q = 35 \text{ cm}^3/\text{s}$ , $P_{\text{emp}} = 400 \text{ bar}$ e (a) $T_{w\_C1} = 30$ , (b) $T_{w\_C4} = 63$ e (c) $T_{w\_C7} = 96^\circ\text{C}$ ; [II] $T_w = 63^\circ\text{C}$ , $P_{\text{emp}} = 400 \text{ bar}$ e (d) $Q_{C2} = 5$ e (e) $Q_{C3} = 65 \text{ cm}^3/\text{s}$ ; [III] $T_w = 63^\circ\text{C}$ , $Q = 35 \text{ cm}^3/\text{s}$ e (f) $P_{\text{emp\_C5}} = 250$ e (g) $P_{\text{emp\_C6}} = 550 \text{ bar}$ .....	210
Figura 4.77 Padrões de difração de SAXS das peças de nanocompósitos com MMTs injetadas em diversas condições com: [I] $Q = 35 \text{ cm}^3/\text{s}$ , $P_{\text{emp}} =$	

400bar e (a) $T_{w\_C1} = 30$ , (b) $T_{w\_C4} = 63$ e (c) $T_{w\_C7} = 96^{\circ}\text{C}$ ; [II] $T_w = 63^{\circ}\text{C}$ , $P_{\text{emp}} = 400\text{bar}$ e (d) $Q_{C2} = 5$ e (e) $Q_{C3} = 65\text{cm}^3/\text{s}$ ; [III] $T_w = 63^{\circ}\text{C}$ , $Q = 35\text{cm}^3/\text{s}$ e (f) $P_{\text{emp\_C5}} = 250$ e (g) $P_{\text{emp\_C6}} = 550\text{bar}$ .....	211
Figura 4.78 Padrões de difração de SAXS das peças de nanocompósitos com HNTs injetadas em diversas condições com: [I] $Q = 35\text{cm}^3/\text{s}$ , $P_{\text{emp}} = 400\text{bar}$ e (a) $T_{w\_C1} = 30$ , (b) $T_{w\_C4} = 63$ e (c) $T_{w\_C7} = 96^{\circ}\text{C}$ ; [II] $T_w = 63^{\circ}\text{C}$ , $P_{\text{emp}} = 400\text{bar}$ e (d) $Q_{C2} = 5$ e (e) $Q_{C3} = 65\text{cm}^3/\text{s}$ ; [III] $T_w = 63^{\circ}\text{C}$ , $Q = 35\text{cm}^3/\text{s}$ e (f) $P_{\text{emp\_C5}} = 250$ e (g) $P_{\text{emp\_C6}} = 550\text{bar}$ .....	212
Figura 4.79 Padrões de difração de SAXS das peças de nanocompósitos com ZEOs injetadas em diversas condições com: [I] $Q = 35\text{cm}^3/\text{s}$ , $P_{\text{emp}} = 400\text{bar}$ e (a) $T_{w\_C1} = 30$ , (b) $T_{w\_C4} = 63$ e (c) $T_{w\_C7} = 96^{\circ}\text{C}$ ; [II] $T_w = 63^{\circ}\text{C}$ , $P_{\text{emp}} = 400\text{bar}$ e (d) $Q_{C2} = 5$ e (e) $Q_{C3} = 65\text{cm}^3/\text{s}$ ; [III] $T_w = 63^{\circ}\text{C}$ , $Q = 35\text{cm}^3/\text{s}$ e (f) $P_{\text{emp\_C5}} = 250$ e (g) $P_{\text{emp\_C6}} = 550\text{bar}$ .....	213
Figura 4.80 Curvas de $I(q) \times q^2$ (correção de Lorentz) das peças injetadas nas diversas condições: (a) HDPE, (b) HDPE extrudado, (c) blenda e nanocompósitos com (d) MMTs, (e) HNTs e (f) ZEOs .....	214
Figura 4.81 Triângulos de Wilchinsky para a orientação lamelar dos materiais injetados, mantendo-se $Q = 35\text{cm}^3/\text{s}$ e $P_{\text{emp}} = 400\text{ bar}$ , e variando-se a temperatura do molde em (a) 30, (b) 63 e (c) $96^{\circ}\text{C}$ .....	221
Figura 4.82 Triângulos de Wilchinsky para a orientação lamelar dos materiais injetados, mantendo-se $T_w = 63^{\circ}\text{C}$ e $P_{\text{emp}} = 400\text{ bar}$ , e variando-se a vazão em (a) 5 e (b) $65\text{ cm}^3/\text{s}$ .....	222
Figura 4.83 Triângulos de Wilchinsky para a orientação lamelar dos materiais injetados, mantendo-se $T_w = 63^{\circ}\text{C}$ e $Q = 35\text{ cm}^3/\text{s}$ , e variando-se a pressão de empacotamento em (a) 250 e (b) 550 bar .....	222

XXX

## SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

$a_0$  = largura da camada cristalina

$a''$  = razão entre os coeficientes de *Avrami* e *Ozawa*

$B$  = coeficiente que caracteriza a onda espalhada

$b$  = espessura da camada molecular adicionada a cada etapa de crescimento

CTC = capacidade de troca de cátions

$d$  = distância entre planos cristalinos

DSC = calorimetria exploratória diferencial

DTA = análise térmica diferencial

$F(T)$  = função que se refere à taxa de resfriamento na teoria de *Liu et al.*

FTIR = espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

$f$  = fator de correção para a dependência da entalpia de fusão com a  $T$

$G_{\text{cristal}}$  = energia livre da fase cristalina

$G_{\text{fundido}}$  = energia livre do fundido

$G$  = taxa de crescimento global

$G_0(I, II, III)$  = constante pré-exponencial

$G_I$ ,  $G_{II}$  e  $G_{III}$  = taxas de crescimento nos regimes I, II e III, respectivamente

$G'$  = módulo de armazenamento

$G''$  = módulo de perda

$g$  = velocidade de crescimento dos núcleos

$H_V$  = polarização vertical da luz incidente e observação da componente horizontal da polarização da luz espalhada

HDPE = polietileno de alta densidade

HNT = haloisita

HPP = polipropileno homopolímero

$I_0$  = intensidade de luz incidente

$I_0^*$  = intensidade de luz sem passar pelo analisador

$I^*$  = intensidade de luz que passa pelo analisador

$I_a$  = intensidade de luz transmitida com o molde aberto

$I_F$  = intensidade de luz transmitida no final da cristalização

$I_N$  = intensidade de luz que caminha na direção normal à área irradiada

xxxii

$I_T$  = intensidade de luz transmitida

$K_g$  = constante de nucleação

$k_A$  = constante de Avrami

$k$  = constante de Boltzmann

$k_E$  = módulo de vetor de onda

$L$  = período longo

$l_a$  = espessura da camada amorfa interlamelar

$l_C$  = espessura da lamela cristalina

LDPE = polietileno de baixa densidade

LLDPE = polietileno de baixa densidade linear

MET = microscopia eletrônica de transmissão

MMT = montmorilonita

MOLP = microscopia ótica de luz polarizada

$M_w$  = massa molecular ponderal média

$m$  = inclinação da curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento na região de baixas taxas

$m''$  = expoente de *Ozawa*

$\dot{N}$  = taxa de nucleação homogênea primária

$N_0$  = fator pré-exponencial

$\dot{N}_{\text{orient}}$  = taxa de nucleação na presença de fluxo ou orientação

$N_p$  = número de partículas

$n$  = constante de Avrami

$n_L$  = número de cadeias com largura  $a_0$

NMR = ressonância magnética nuclear

NPP = polipropileno com nucleante

$n^p$  = limite de concentração para início da formação de rede percolada

$n_p$  = índice de refração da partícula

$n_s$  = índice de refração do meio

$n_1$  = índice de refração da fase amorfa

$n_2$  = índice de refração da fase cristalina

$P$  = pressão hidrostática

$P_{emp}$  = pressão de empacotamento

$P_T$  = potência

PA12 = poliamida 12

PBT = poli(tereftalato de butileno)

PEMA = polietileno enxertado com anidrido maleico

PET = poli(tereftalato de etileno)

PP = polipropileno

PP-g-MA = polipropileno enxertado com anidrido maleico

PTT = poli(tereftalato de trimetileno)

$Q$  = vazão de injeção

$q$  = vetor de espalhamento

$R_{(\theta,\varphi)}$  = fator de forma de Rayleigh

$R$  = intensidade de luz relativa

$R_{gases}$  = constante universal dos gases

$r$  = raio do núcleo

$r^*$  = tamanho crítico do núcleo

SAXS = difração de raios-X de baixo ângulo

$S_{FUNDIDO}$  = entropia do polímero fundido não-orientado

$S_{ORIENTADO}$  = entropia do polímero fundido orientado

$T$  = temperatura

$T_{1/2}$  = temperatura de meia cristalização

$T_c$  = temperatura de cristalização

$T_f$  = temperatura do fundido anterior à cristalização

$T_{onset}$  = temperatura de início da cristalização obtido por DSC

TGA = análise termogravimétrica

$T_g$  = temperatura de transição vítrea

$T_m^0$  = temperatura de fusão de equilíbrio

$T_m$  = temperatura de fusão cristalina

$T_w$  = Temperatura do molde

$T_\infty$  = temperatura na qual a reptação cessa

$t_{cresc\_ARES}$  = tempo de início de crescimento cristalino medido pelo reômetro deformacional

xxxiv

$t_{emp}$  = tempo de empacotamento

$t_c$  = tempo de início da região constante obtido pelo monitoramento ótico

$t_i$  = tempo de indução obtido pelo monitoramento ótico

$t_{i\_DSC}$  = tempo de indução da cristalização medido por DSC

$t_f$  = tempo final da cristalização obtido pelo monitoramento ótico

$t_{1/2}$  = tempo de meia cristalização teórica

$t_{1/2\_DSC}$  = tempo de meia cristalização medido por DSC

$U^*$  = energia de ativação para transporte de moléculas do fundido à superfície

UHMWPE = polietileno de ultra-alto peso molecular

ULDPE = polietileno de ultrabaixa densidade

$V_a^*$  e  $V_c^*$  = volumes específicos das fases amorfa e cristalina, respectivamente

$V$  = volume da partícula

$V_V$  = espalhamento observado com a polarização vertical da luz incidente e da luz espalhada

WAXS = difração de raios-X de alto ângulo

ZEO = zeólita

$\alpha$  = taxa de resfriamento

$\alpha_1$  e  $\alpha_2$  = polaridades radial e tangencial, respectivamente

$\alpha_s$  = polaridade do meio isotrópico

$\beta$  = constante geométrica, depende do regime I, II ou III de cristalização

$\Delta G$  = variação de energia livre do sistema

$\Delta g_v$  = variação de energia para a formação de volume cristalino

$\Delta g^*$  = energia livre crítica

$\Delta H$  = variação de entalpia do sistema

$\Delta h$  = calor de fusão

$\Delta H_c^f$  = entalpia de cristalização a frio ocorrida durante aquecimento por DSC

$\Delta H_m$  = entalpia de fusão da amostra obtida por DSC

$\Delta H_m^0$  = entalpia de fusão de equilíbrio para o material

$\Delta S$  = variação de entropia do sistema

$\Delta T$  = grau de super-resfriamento

$\Phi$  = fluxo de luz

$\Phi_s$  = fração volumétrica dos esferulitos

- $\dot{\gamma}$  = taxa de cisalhamento
- $\eta$  = viscosidade
- $\eta_0$  = viscosidade na taxa de cisalhamento igual a zero
- $\eta^*$  = viscosidade complexa
- $\phi$  = razão de estiramento
- $\lambda$  = comprimento de onda da radiação
- $\lambda$  = tempo de relaxação do polímero
- $N_{vol}$  = número de cadeias por unidade de volume
- $\theta$  = ângulo de difração medido
- $\rho$  = densidade
- $\sigma$  = energia livre da superfície por área
- $\sigma_e$  = energia livre superficial de dobra
- $\sigma_l$  = energia livre superficial lateral
- $\tau$  = tensão de cisalhamento
- $\omega$  = frequência
- $\Psi$  = parâmetro de estabilidade
- $X_C$  = grau de cristalinidade
- $X_{C\_DSC}$  = grau de cristalinidade obtido por DSC
- $X_{C\_WAXS}$  = grau de cristalinidade obtido por WAXS
- $Xr(t)$  = cristalinidade relativa em função do tempo
- $Xr(T)$  = cristalinidade relativa em função da temperatura



## 1 INTRODUÇÃO

Os nanocompósitos poliméricos têm atraído grande interesse tecnológico e científico no Brasil e no mundo por apresentarem uma grande melhoria em diversas propriedades (mecânicas, térmicas, ópticas, biodegradáveis, de transporte, de condução, entre outras) quando comparados à matriz polimérica pura e/ou aos compósitos convencionais. Concentrações baixas (3-5%) de nanocargas misturadas à matriz podem proporcionar a mesma vantagem de compósitos convencionais contendo 20-30% de carga. Além disto, estas nanocargas não afetam significativamente a transparência e peso dos materiais.

Porém, estas vantagens são alcançadas somente se a nanocarga estiver devidamente dispersa e distribuída na matriz e a adesão interfacial entre as cadeias poliméricas e as nanopartículas forem fortes e estáveis (o que depende das características químicas da matriz, da composição química da carga e da presença de tratamentos superficiais nessa fase). Nesse caso, cargas com alta razão de aspecto e elevada área superficial podem levar a melhorias ainda mais significativas nas propriedades finais.

Além disso, deve-se enfatizar que os ganhos de propriedades são intimamente dependentes do tipo e das condições de processamento, que influenciarão a microestrutura obtida (morfologia e processo de cristalização). Polímeros são convencionalmente conformados em altas taxas de deformação em fluxos cisalhantes e/ou elongacionais. Esses tipos de fluxos levam a uma orientação das cadeias poliméricas e, dependendo do tempo de relaxação do polímero e da taxa de resfriamento aplicada, essa orientação pode ser mantida no produto final. A moldagem por injeção é um dos métodos de conformação onde essa orientação é mais pronunciada. A variação de parâmetros do processo (vazão, temperatura, pressão, entre outros), aliada com uma alta taxa de resfriamento do polímero pode levar a obtenção de moldados bastante orientados.

Em nanocompósitos poliméricos, a fase inorgânica pode alterar o comportamento reológico do material, a cinética de cristalização e principalmente, pode também ser orientada durante o processamento. A geometria (formato, área superficial e razão de aspecto) da nanocarga também terá sua influência,

e por isso este foi um dos focos deste trabalho. Assim, mais uma variável está presente e influenciará na estruturação tridimensional nos nanocompósitos e, conseqüentemente, nas propriedades do produto final.

Para estudar a correlação entre processamento e estruturas desenvolvidas, simulações computacionais de processos de transformação de polímeros vêm sendo realizadas. Especificamente para o processo de moldagem por injeção, são utilizados muitos softwares disponíveis no mercado, como o *Moldflow*. Entretanto, os resultados destes programas computacionais apresentam discrepâncias, principalmente, no modelamento da etapa de resfriamento, pois não empregam modelos cinéticos eficientes que consideram nos cálculos a quantidade de energia dissipada durante o processo de cristalização polimérica não-isotérmico. Deste modo, há a necessidade de desenvolvimento de modelos cinéticos que possam descrever o real processo de cristalização durante o processamento. E, conseqüentemente, para este estudo, ferramentas capazes de caracterizar os materiais, sob altos gradientes de temperatura, pressão e fluxo, se tornam essenciais.

Portanto, este projeto teve como principal objetivo entender profundamente as mudanças causadas na morfologia e na cinética de cristalização, quiescente e induzida por fluxo, do polietileno de alta densidade, pela adição de nanocargas com diferentes geometrias, e monitorar “on-line” esta cristalização durante o processo de moldagem por injeção. Para isso foi utilizado um sistema ótico o qual permite o conhecimento da cinética de cristalização quando estes materiais são expostos a altas taxas de resfriamento, deformação e pressão. Na preparação dos nanocompósitos foram utilizadas três tipos de nanocargas, tendo cada uma delas três, duas ou apenas uma dimensão na escala nanométrica: nanocubos de zeólita, nanotubos de haloisita e lamelas de montmorilonita.

## 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Polietileno

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

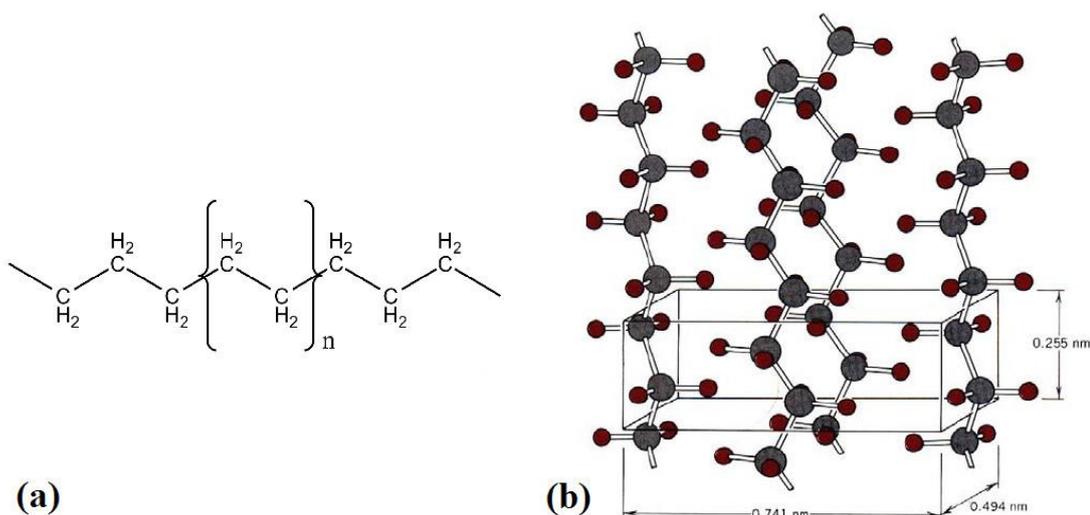


Figura 2.1 (a) Ilustração da estrutura química do polietileno e (b) estrutura cristalina do polietileno com a representação da célula unitária [1].

Dependendo das condições reacionais e do sistema catalítico empregado na polimerização, cinco tipos diferentes de polietilenos podem ser produzidos: (1) polietileno de alta densidade, HDPE; (2) polietileno de baixa densidade, LDPE; (3) polietileno linear de baixa densidade, LLDPE; (4) polietileno de ultra-alto peso molecular, UHMWPE; e (5) polietileno de ultrabaixa densidade, ULDPE [1,2]. Dentre os diferentes tipos de polietileno, neste trabalho foi utilizado o HDPE como a matriz dos nanocompósitos.

## **Polietileno de Alta Densidade**

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

## **2.2 Nanocompósitos Poliméricos**

Nanocompósitos poliméricos pertencem a uma classe de materiais compósitos reforçados com cargas inorgânicas que possuem pelo menos uma dimensão na escala nanométrica. Normalmente essas nanocargas apresentam elevado fator de forma (100-1500). A adição de uma carga nanométrica a uma matriz polimérica pode levar, eventualmente, a uma melhora acentuada em diversas propriedades quando comparadas aos polímeros puros ou compósitos convencionais [3-5]. Entretanto, estes ganhos dependem da natureza dos materiais que compõem o nanocompósito em estudo, da dispersão e distribuição da fase dispersa e principalmente da interação entre as fases.

Como fase contínua, inúmeros sistemas poliméricos são empregados, e como nanocargas são mais frequentemente usadas nanopartículas tridimensionais (sílica coloidal, zeólita), nanofibrilas bidimensionais (nanotubos de carbono, haloisita) e nanopartículas unidimensionais (silicatos lamelares) [6-8]. Quanto maior a razão de aspecto da carga inorgânica, maior será a área superficial de contato com a matriz polimérica e, se as interações interfaciais forem positivas, maior será o reforço proporcionado, já que a transferência de tensões

da matriz para a carga será mais efetiva. Dessa forma, é lógico concluir que o uso de materiais com dimensões nanométricas, possuindo altíssima razão de aspecto e maior dureza numa matriz polimérica pode levar a performances mecânicas ainda melhores.

## 2.2.1 Nanocargas

### Montmorilonita

Dentre todas as cargas inorgânicas com uso potencial na produção de nanocompósitos, argilas lamelares são as mais estudadas, devido principalmente a grande quantidade e facilidade de obtenção. Os silicatos em camadas comumente usados em nanocompósitos pertencem à família estrutural dos filossilicatos 2:1, cujo arranjo atômico está representado na Figura 2.2.

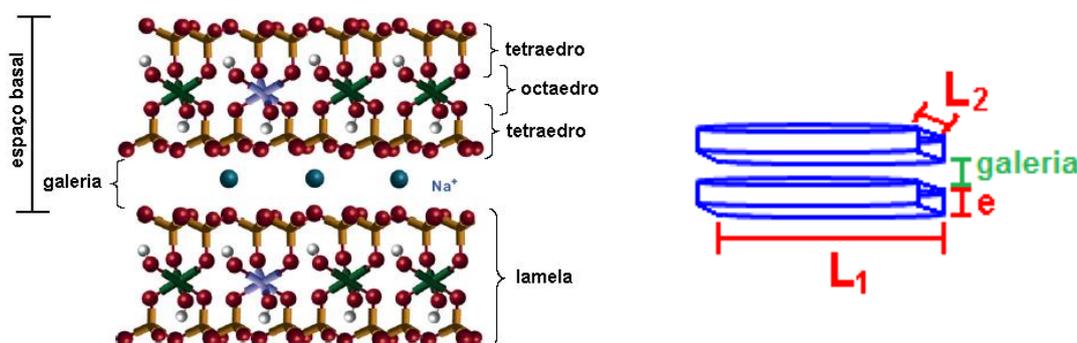


Figura 2.2 Representação da estrutura de argilas lamelares [9].

A montmorilonita (MMT) é o filossilicato mais utilizado, sendo que sua estrutura cristalina é monoclinica, 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 oxigênio da camada octaédrica pertencem também à camada tetraédrica. A espessura da camada ( $e$ ) é de cerca de 1nm e as dimensões laterais ( $L_1$ ,  $L_2$ ) podem variar de 30nm até vários micrômetros. Essas camadas se organizam na forma de pilhas, 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 [3,10].

Substituições isomórficas podem ocorrer entre as lâminas, ou seja, por exemplo, troca de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$ , ou  $\text{Mg}^{2+}$  trocado por  $\text{Li}^{1+}$ , gerando assim um saldo negativo de cargas, que deve ser balanceado por cátions alcalinos situados nas galerias. Esta propriedade, característica de cada nanoargila, é denominada de capacidade de troca de cátions (CTC) e baseia-se na capacidade de troca de cátions fixados na superfície (gerados pelo rompimento de ligações químicas nas arestas das partículas) ou presentes entre as lamelas (devido às substituições isomórficas). O CEC das argilas filossilicatos pode variar entre 65 e 250 meq/100g [11] e influencia, entre outros fatores, o espaçamento basal destes materiais.

### Haloisita

A haloisita (HNT) é um aluminossilicato natural, de fórmula  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e com estrutura tubular oca. Na Figura 2.3 apresenta-se um esquema dessa organização estrutural, bem como micrografias de microscopia eletrônica de transmissão, ilustrando seu formato nanotubular oco.

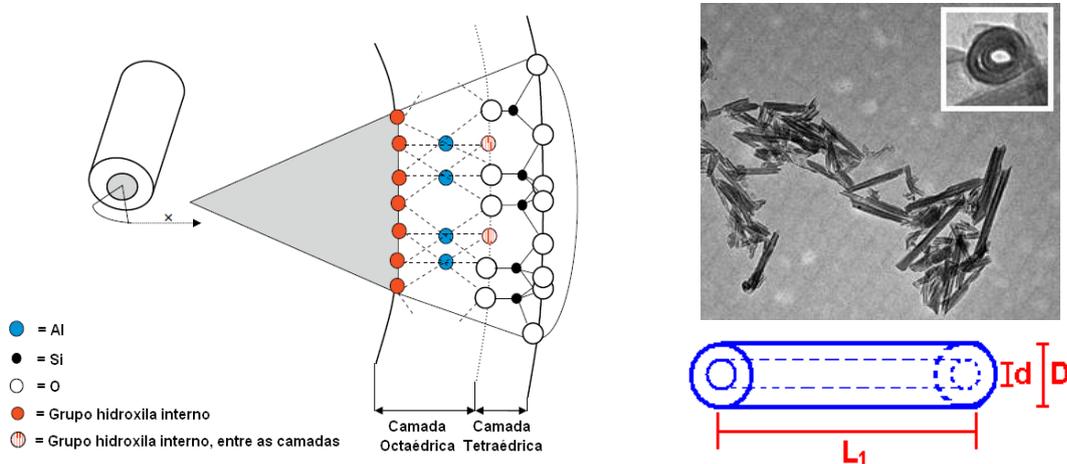


Figura 2.3 Organização estrutural da haloisita [12,13].

O comprimento dos nanotubos ( $L_1$ ) varia geralmente entre 1 a  $15\mu\text{m}$ , enquanto que o diâmetro interno ( $d$ ) possui dimensão na faixa de 10 a 50nm. Sua estrutura cristalina é monoclinica, sendo formada por uma camada externa octaédrica de  $\text{SiO}_4$  e uma camada interna tetraédrica de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mantendo-se a proporção 1:1. Essas duas camadas são separadas por uma monocamada de moléculas de água, sendo que essa HNT hidratada apresenta uma distância

basal de aproximadamente 10Å; a desidratação da HNT leva a obtenção de uma estrutura com distância basal de 7Å, conhecida como meta-haloisita [14].

Quimicamente, a estrutura externa dos nanotubos de haloisita possui propriedades similares a  $\text{SiO}_2$  enquanto o cilindro interno é similar a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Devido a esta diferença, uma enorme quantidade de moléculas tanto hidrofóbicas como hidrofílicas pode ficar presa dentro do cilindro interno, desde que seja feito um tratamento adequado da sua superfície, o que torna interessante o seu uso em liberação controlada de fármacos ou pesticidas, por exemplo.

### Zeólita Faujasita

As zeólitas (ZEO) são compostas de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  unidos pelos vértices através dos átomos de oxigênio. A Figura 2.4 ilustra a estrutura básica das zeólitas. Sua fórmula é  $(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{Mg})_{3,5}[\text{Al}_7\text{Si}_{17}\text{O}_{48}] \cdot 32(\text{H}_2\text{O})$ . Quando um átomo de Al substitui o de Si, é necessário um íon positivo para manter o balanço de carga. Nos dois casos, ambos se encontram no centro do tetraedro formado pelos átomos.

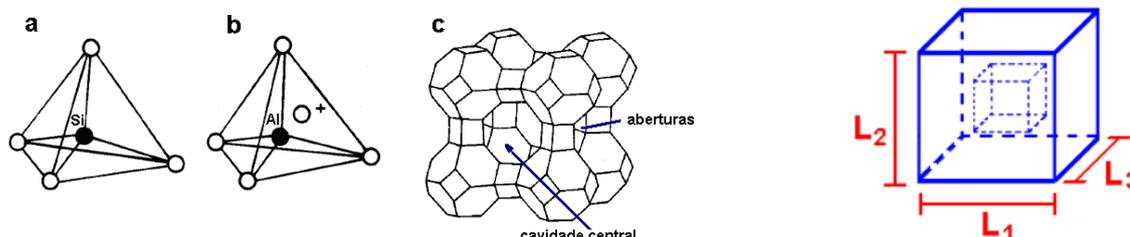


Figura 2.4 Esquema da estrutura das zeólitas [15].

A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares, nas quais se encontram os íons de compensação, moléculas de água ou sais. As aberturas laterais possuem dimensões de aproximadamente 7Å, enquanto o poro central possui diâmetro de 12Å. Esse tipo de estrutura microporosa confere às zeólitas uma superfície interna muito grande, quando comparada à superfície externa. A estrutura da zeólita permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos, no entanto, essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros das zeólitas. Dessa forma, só podem ingressar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a certo valor crítico, que varia de uma zeólita a outra.

## 2.2.2 Estrutura dos Nanocompósitos Poliméricos

A formação dos nanocompósitos ocorre através do afastamento das partículas de carga inorgânica (uma vez que as forças que as mantêm juntas são relativamente fracas) com posterior penetração das cadeias poliméricas nas regiões interpartículas, como representado na Figura 2.5.

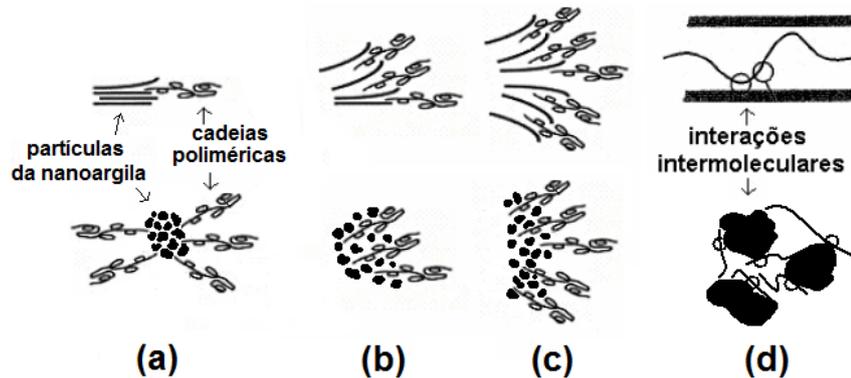


Figura 2.5 Esquema da formação de nanocompósitos: (a) separação das partículas, (b) e (c) penetração do polímero entre as partículas, (d) interações entre polímero, surfactante e as superfícies das partículas [16, modificado].

Após a separação das nanopartículas, espera-se que as cadeias poliméricas se acoplem física ou quimicamente às superfícies destas, formando interfaces fortes o suficiente para manter o acoplamento sob elevadas tensões, e flexíveis o suficiente para permitir a transferência destas tensões da matriz polimérica para as partículas.

Dependendo da natureza dos componentes utilizados e do método de preparação, podem-se obter três diferentes tipos de estruturas (Figura 2.6): um microcompósito com fases separadas, onde não ocorre a desaglomeração das nanopartículas pelo polímero; um nanocompósito intercalado (apenas quando se utiliza nanocargas lamelares), onde as cadeias poliméricas estão intercaladas entre as lamelas, resultando em uma morfologia que mantém uma organização semelhante à observada nos aglomerados (tactóides); e um nanocompósito com boa dispersão, onde as nanopartículas estão separadas e bem distribuídas na matriz polimérica.

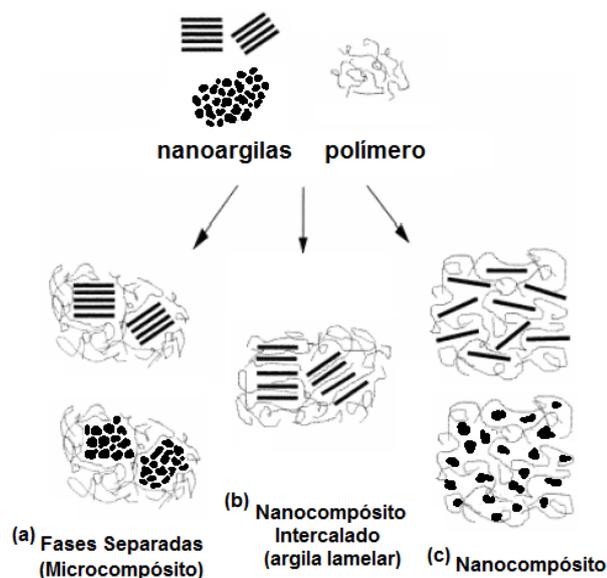


Figura 2.6 Esquema dos diversos tipos de estruturas [17].

### 2.2.3 Tratamento Orgânico das Nanocargas

O reforço obtido através da incorporação de uma nanocarga em uma matriz polimérica é muito dependente das interações existentes entre essas duas fases; assim, muitas vezes se faz necessário um processo de tratamento superficial prévio desses materiais inorgânicos para que se obtenha uma boa interface entre os componentes. Geralmente, a superfície de aluminossilicatos lamelares é modificada com compostos orgânicos para tornar as camadas mais compatíveis com a matriz polimérica. Quando os cátions hidratados são trocados por cátions orgânicos, como íons alquilamônio volumosos, aumenta-se a distância entre as camadas. Quanto maior a capacidade de troca de cátions de uma argila lamelar, maior o número possível de inserções de modificadores.

O método mais utilizado para introduzir os íons alquilamônio 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 à contraíons, como o cloreto e o brometo, em água quente, a aproximadamente 80°C. Estas soluções devem ser despejadas na argila previamente dispersa em água quente. Um misturador deve ser usado para precipitar as partículas, que devem ser

coletadas, lavadas, e então secas [18]. Durante a secagem do sistema as partículas se empilharão novamente. Para a modificação superficial da haloisita, a maioria dos estudos reportados utilizam agentes organossilanos [19-23], incorporados à superfície das nanopartículas através de reações de enxertia. Silanos são compostos químicos bifuncionais, apresentando grupos silano-funcionais hidrolisáveis (X, como, por exemplo,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{OC}_2\text{H}_5$ ) e grupos organofuncionais (YR) com estabilidade hidrolítica na estrutura  $\text{YRSiX}_3$ . De um lado, uma ligação química pode ser estabelecida em um material inorgânico por meio dos grupos alcóxidos; do outro, o grupo organofuncional permite interação com o polímero [24,25]. Para a zeólita, como ela apresenta pequena capacidade de troca de cátions a eficiência dessa modificação é muito baixa.

O mecanismo de acoplamento de um organossilano depende do grupo funcional e dos grupos hidrolisáveis. O grupo funcional é escolhido em função da sua reatividade e compatibilidade com o polímero, enquanto que o grupo hidrolisável é um intermediário na formação de grupos silanóis. A velocidade de hidrólise e de condensação é influenciada por vários fatores, como a natureza do grupo hidrolisável e do grupo organofuncional ligado ao silício, pH, temperatura, concentração e presença de catalisador. O processo de enxertia geralmente é conduzido em meio alcoólico, aquoso ou mistura de ambos solventes. Reações secundárias podem ocorrer na presença de água, formando silanóis que podem sofrer reações de condensação gerando oligômeros ou mesmo polímeros (como polissiloxanos e silsesquioxanos). A presença dessas reações de condensação pode levar a obtenção de compostos reticulados e insolúveis, que precipitam na superfície da nanocarga sem promover uma adesão adequada [25,26]. Assim, é de extrema importância a escolha correta do solvente, pH, temperatura e tempo de reação para um determinado organossilano.

#### **2.2.4 Compatibilização em Nanocompósitos Poliméricos**

Após o tratamento superficial recebido, a nanocarga ainda pode permanecer com certo caráter polar, pois nem todos os cátions hidratados podem ter

sido substituídos pelos cátions orgânicos. Nestes casos, o uso de compatibilizantes viabiliza a formação de estruturas bem dispersas dos nanocompósitos, aprimorando a compatibilidade com polímeros apolares, como as poliolefinas.

O compatibilizante age formando uma ponte entre a matriz apolar e a nanocarga, o que reduz a energia interfacial entre estas fases, permite maior dispersão da carga, aumenta a estabilidade contra segregação de fases e aumenta a adesão interfacial. Os compatibilizantes mais comuns são copolímeros em blocos, enxertados ou aleatórios [26]. Como exemplo, pode-se citar o sistema incompatível polipropileno (PP) com MMT (Figura 2.7). Utilizando-se compatibilizantes como, por exemplo, o polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-g-MA), a parte orgânica de suas cadeias tende a se ligar com a matriz de PP, enquanto os átomos de oxigênio presentes no anel do anidrido maleico conectam-se ao grupo hidroxila da argila organofílica através de atração eletrostática, gerando pontes de hidrogênio e, conseqüentemente, criando interações entre os componentes.

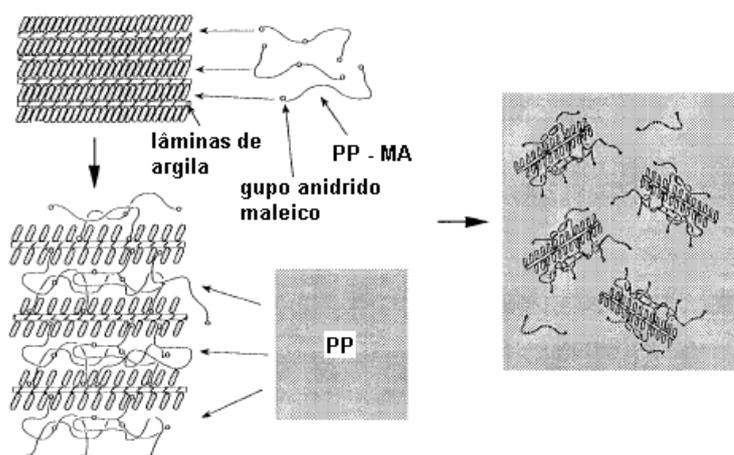


Figura 2.7 Mecanismo de ação do compatibilizante no sistema PP/MMT [27].

### Blendas Poliméricas

Normalmente são adicionados teores significativos do agente compatibilizante à matriz polimérica apolar, e, portanto, torna-se necessário o conhecimento a respeito de blendas poliméricas. Por definição, as blendas poliméricas consistem de mistura mecânica de dois ou mais polímeros (e/ou copolímeros) sem que haja um elevado grau de reações químicas entre eles, onde o componente em menor quantidade constitui pelo menos 2%, em massa, da mistura.

O método mais simples para a obtenção de uma blenda polimérica é a mistura mecânica dos polímeros no estado fundido, o que pode ser feito, por exemplo, em uma extrusora. Esta é a mesma situação que ocorre durante a incorporação do agente compatibilizante à matriz polimérica apolar, juntamente com uma carga inorgânica [28].

### Estado de Mistura em Blendas Poliméricas

As blendas poliméricas podem ser miscíveis ou imiscíveis. Uma blenda é dita miscível quando os segmentos moleculares dos componentes poliméricos se misturam intimamente não havendo qualquer segregação de fases. Na realidade, uma blenda miscível nada mais é do que um polímero (soluto) que se dissolve completamente em outro polímero (solvente). Nas blendas imiscíveis são observadas duas ou mais fases. Termodinamicamente, o comportamento de equilíbrio de fases em misturas é controlado pela energia livre de mistura, através da Equação 2.1, de Energia Livre de Gibbs:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad \text{Equação 2.1}$$

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

Para que ocorra qualquer solução entre soluto e solvente a mudança de energia livre tem que ter um valor negativo ( $\Delta G_m < 0$ ); nesse estado, há a formação de uma blenda miscível. Quando a energia livre de mistura de um sistema polimérico for positiva ( $\Delta G_m > 0$ ), a blenda obtida será imiscível [29]. Além disso, para que o sistema seja miscível e estável, a seguinte relação, descrita na Equação 2.2, deve ser obedecida:

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

Onde:  $\Phi_i$  é a fração volumétrica do componente  $i$ . Esta relação assegura a estabilidade sem a segregação de fases.

No caso da compatibilização de nanocompósitos com matrizes poliméricas apolares, seria desejável que se obtivesse uma mistura em nível molecular, através da formação de uma única fase, de modo que as nanopartículas, que estão ligadas aos grupos polares das moléculas do agente compatibilizante, pudessem ser mais facilmente dispersas e distribuídas na matriz polimérica.

A escolha de um critério para avaliar miscibilidade em blendas poliméricas normalmente é baseada na medida de alguma propriedade que mostra a característica de cada componente. O comportamento do polímero na transição vítrea ( $T_g$ ), por exemplo, pode ser observado pelo movimento térmico dos segmentos de moléculas em uma análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC). Quando dois polímeros são misturados em uma blenda, cada componente tem sua própria transição vítrea, a menos que as moléculas se encontrem misturadas numa escala de segmentos. Neste caso a mistura resultará numa única  $T_g$ , intermediária às dos polímeros individuais. A principal limitação deste critério ocorre quando ambos componentes têm temperaturas de transição vítreas muito próximas. Análises dinâmico-mecânicas e reológicas podem auxiliar nessa avaliação.

### **2.2.5 Métodos de Preparação de Nanocompósitos Poliméricos**

Para matrizes termoplásticas, nanocompósitos poliméricos podem ser preparados por três métodos principais [30,31]: polimerização “in-situ” (onde a nanocarga é imersa em uma solução de monômeros e a polimerização das cadeias poliméricas ocorre entre as nanopartículas), por solução (que envolve a solubilização da nanocarga e do polímero em um solvente comum) ou por mistura no estado fundido.

#### **Método de Intercalação do Polímero Fundido**

Este é o método de preparação mais atrativo, pois quando comparado aos demais, possui vantagens como: baixo custo, alta produtividade e compatibilidade com as técnicas comumente empregadas no processamento de polí-

meros. A produção de nanocompósitos a partir desse método é feita, geralmente, em uma extrusora de rosca dupla. A Figura 2.8 mostra um esquema do processo de dispersão das nanopartículas em uma matriz polimérica.

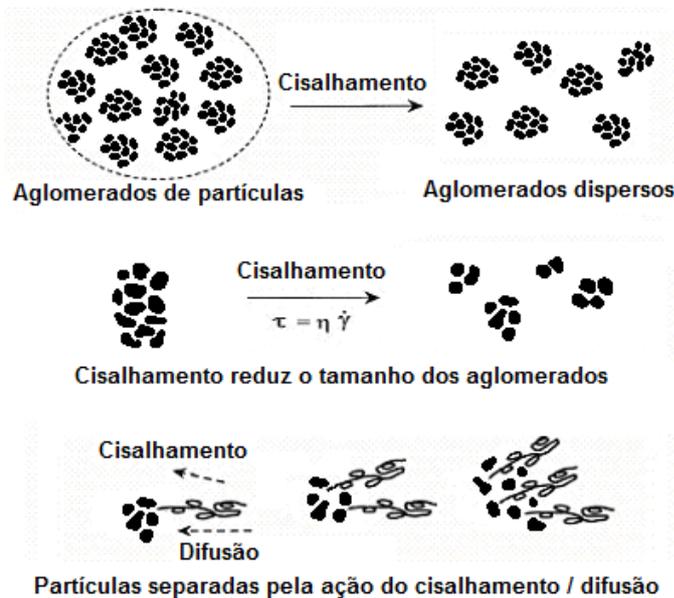


Figura 2.8 Esquema do efeito do fluxo cisalhante sobre a dispersão de nanoargilas pelo método de mistura no estado fundido [32, modificado].

As forças de cisalhamento facilitam a quebra dos aglomerados grandes, enquanto que a extensão da dispersão das nanocargas é determinada mais pela compatibilidade entre a matriz polimérica e as nanopartículas. As nanocargas consistem de grandes aglomerados, subdivididos em pequenos aglomerados e agregados, que por sua vez são compostos de partículas primárias. A completa separação dessas partículas ocorre somente na presença de interações muito favoráveis entre a carga e o polímero. Assim, a intensidade do cisalhamento numa extrusora, por exemplo, pode somente diminuir o tamanho dos aglomerados quando a compatibilidade química não é forte o suficiente. Por outro lado, quando o tratamento orgânico da carga e o polímero são compatíveis, quase qualquer conjunto de condições de processamento pode ser utilizado para produzir nanocompósitos bem dispersos.

Quando a carga e o polímero não possuem uma boa compatibilidade, a otimização das condições de processo determinará a morfologia final do nanocompósito. Assim, as forças de cisalhamento para a dispersão da nanopartícula

las são importantes somente no início da quebra dos aglomerados maiores. A quebra posterior dos aglomerados menores é causada pela compatibilidade dos constituintes e não pelas forças de cisalhamento. Estas irão contribuir para a homogeneização da distribuição das partículas no polímero [33].

Vaia et al [34,35] desenvolveram um modelo para entender a teoria termodinâmica que está associada à formação de nanocompósitos com argilas lamelares no estado fundido, onde a intercalação/dispersão é determinada por fatores energéticos. Apesar da presença de cadeias poliméricas no interior das lamelas causar uma diminuição da entropia dessas cadeias, há um ganho entrópico associado à separação das lamelas (formação de um meio menos confinado). Em relação à entalpia de mistura, pode-se assumir uma variação favorável devido à maximização da magnitude e do número de interações entre as cadeias e as superfícies das lamelas, e pela minimização da magnitude e número das interações apolares entre o polímero e as cadeias alifáticas introduzidas ao longo das superfícies modificadas.

Dennis et al [36] chegaram às mesmas conclusões em seus estudos sobre a influência de parâmetros de processamento na obtenção de nanocompósitos através da mistura no estado fundido. A Figura 2.9 contém as estruturas de nanocompósitos possíveis de serem obtidas, com base nas interações químicas existentes entre o polímero e a carga organofílica e no efeito das condições de processamento.

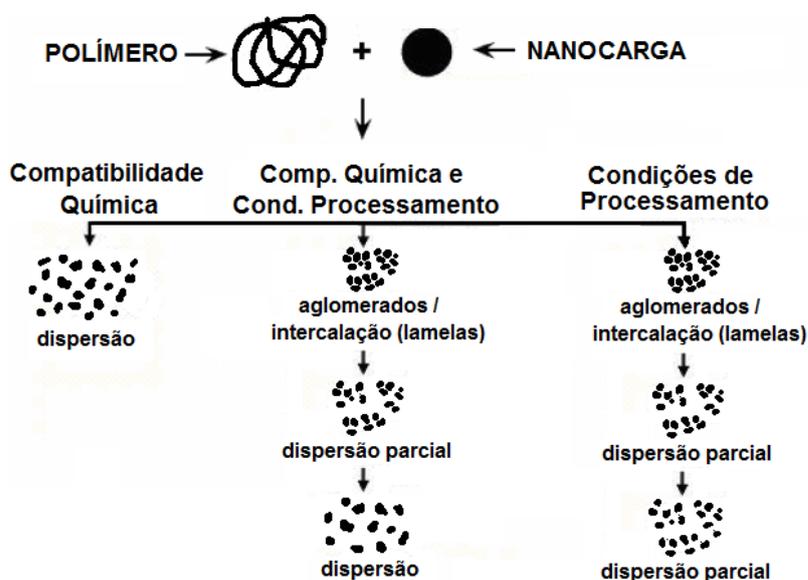


Figura 2.9 Interações entre polímero e nanocargas [36, modificado].

Na existência de uma forte compatibilidade química entre os materiais, a dispersão é mais facilmente alcançada não sendo tanto influenciada pelas condições de processamento. Já para uma situação onde as interações químicas entre os componentes do nanocompósito são fracas, as condições de processamento são fundamentais para promover a obtenção de uma estrutura bem dispersa. Por fim, quando o polímero e a nanocarga não apresentam compatibilidade, as condições de processamento podem ser aprimoradas para a obtenção de estruturas parcialmente dispersas, sendo que a total dispersão dificilmente irá ocorrer. Neste último caso, o uso de agentes compatibilizantes poderá permitir que se alcance estruturas bem dispersas [37].

Geralmente, baixas concentrações de nanopartículas são incorporadas às matrizes poliméricas, não só pela sua significativa eficiência na modificação das propriedades, mas também devido ao fato de que altos níveis de nanocargas aumentam a viscosidade do sistema, dificultando a processabilidade [38].

Knauert et al [39] simularam o modo como as nanocargas com diferentes geometrias poderiam alterar a deformação por cisalhamento durante a produção dos nanocompósitos e, conseqüentemente, a sua viscosidade no estado fundido. Os autores concluíram que as interações entre as nanopartículas influenciavam significativamente as alterações nas viscosidades dos nanocompósitos quando as interações entre as cadeias poliméricas e a nanocarga eram fortes (silicatos lamelares se destacavam), e essas interações dependiam também das características de tratamento superficiais das nanopartículas.

Para maximizar a eficiência desse método de preparação, além de usar o conjunto (matriz polimérica/nanocarga) adequado (necessidade de uso de compatibilizantes quando a matriz polimérica é apolar), o projeto e o sistema operacional do processo de extrusão devem ser rigorosamente planejados.

### **Processo de Extrusão**

Nas extrusoras de rosca dupla corrotacionais o transporte do material se dá por fluxo de arraste. O material é carregado pela rotação das roscas, e na posição onde ocorre encontro destas, há transferência completa de material entre elas, sendo esta ação responsável pela mistura efetiva dos materiais,

pois, com a transferência do material, a direção de escoamento muda e uma nova superfície é criada a cada volta da rosca. Além disso, o movimento relativo encontrado nestas roscas corrotacionais promove um efeito “autolimpante”, isto é, a rotação de uma rosca limpa a superfície da rosca adjacente. Isso ocorre devido à alta velocidade relativa que gera cisalhamento suficiente para cisalhar o material que se encontra entre as roscas, dificultando sua adesão neste local e assim, evitando a degradação.

Roscas de extrusão sem zonas específicas de mistura possuem baixa capacidade de mistura. Portanto, recomenda-se o uso de dispositivos de mistura quando se deseja boa homogeneidade do fundido com condições estáveis de extrusão. Elementos para mistura distributiva são úteis em todas as operações de extrusão, enquanto que os elementos de mistura dispersiva são necessários somente quando aglomerados de partículas no composto precisam ser quebrados em partículas menores [40].

Uma boa dispersão associada a uma adequada distribuição pode seguir rotas distintas, como mostrado na Figura 2.10.

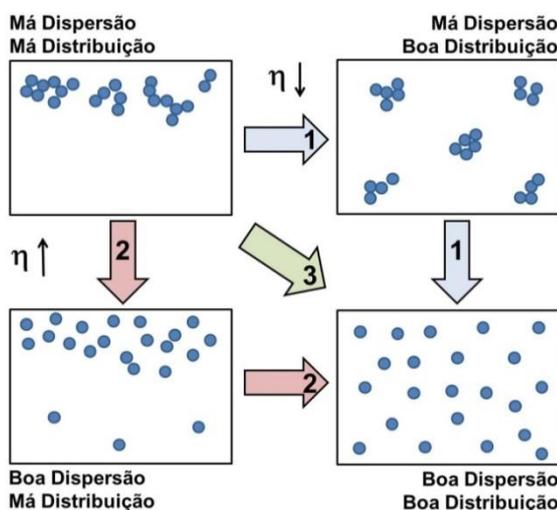


Figura 2.10 Rotas para dispersão de cargas e aditivos em matrizes poliméricas. [41, adaptado de 42].

Na rota 1 trabalha-se com baixa viscosidade da matriz polimérica. Nesse caso, primeiramente, é gerada uma boa distribuição, mas uma má dispersão; depois de muito tempo de cisalhamento nessas condições, o estado final de boa dispersão também é atingido. Na rota 2, utiliza-se alta viscosidade da ma-

triz polimérica; inicialmente se atinge boa dispersão, mas uma má distribuição e somente após muito tempo de cisalhamento nessas condições é que se alcança a distribuição adequada. Já na rota 3, inicia-se com alta viscosidade para ocorrer dispersão e logo a seguir, baixa viscosidade para ocorrer boa distribuição. Atinge-se rapidamente o nível de boa mistura pretendida. Tal rota pode ser realizada através da variação da viscosidade da matriz polimérica com a temperatura em que ocorre a mistura.

Portanto, a partir do conhecimento das propriedades reológicas da matriz polimérica e do processo de extrusão, o perfil de rosca para o preparo de nanocompósitos pode ser estudado e elaborado, visando obter uma mistura adequada entre os componentes.

### **2.2.6 Caracterização da Estrutura dos Nanocompósitos Poliméricos**

A caracterização estrutural de nanocompósitos poliméricos com argilas lamelares (intercalação/esfoliação) é feita usualmente pela combinação de duas técnicas: difração de raios-x de alto ângulo (WAXS) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Por WAXS, pode-se verificar a ocorrência do processo de intercalação (e conseqüente aumento da distância basal) através do deslocamento do pico de difração característico (001) da argila para valores menores de  $2\theta$ ; a ausência desse pico indicaria a perda da regularidade estrutural das camadas da nanoargila e, portanto, pode ser um indicativo da ocorrência de esfoliação. A microscopia eletrônica de transmissão é uma medida direta da morfologia obtida, utilizada geralmente como análise complementar aos resultados obtidos por WAXS, podendo-se avaliar o estado de dispersão e distribuição da carga pela matriz polimérica. Como desvantagens podem ser citadas a dificuldade para a preparação das amostras e o tamanho da região analisada. Para as demais nanocargas (como a haloisita e a zeólita, por exemplo) os picos de difração de WAXS são relativos à suas estruturas cristalinas e, dessa forma, torna-se necessário o uso de técnicas auxiliares de caracterização que forneçam informações sobre o estado de dispersão.

O comportamento reológico de nanocompósitos poliméricos é diretamente dependente das propriedades intrínsecas da matriz polimérica e da nanocarga, bem como da força e tipo de interações interfaciais entre elas e da área superficial, quantidade, dispersão e distribuição das nanocargas [43]. Dessa forma, vários autores vêm utilizando ensaios reológicos como uma ferramenta adicional de caracterização estrutural de nanocompósitos [44-48]. A adição de partículas com dimensões em escala nanométrica, altas razões de aspecto e altas áreas superficiais fazem com que o comportamento reológico de nanocompósitos poliméricos seja muito distinto daquele observado para compósitos tradicionais, já que a possibilidade e quantidade de interações entre a matriz polimérica e as nanopartículas são muito maiores, mesmo para a adição de pequenos teores de carga.

A Figura 2.11 ilustra as diferenças obtidas no comportamento dos módulos de armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) em função da frequência ( $\omega$ ) com o aumento da concentração de nanocarga ( $\varphi$ ).

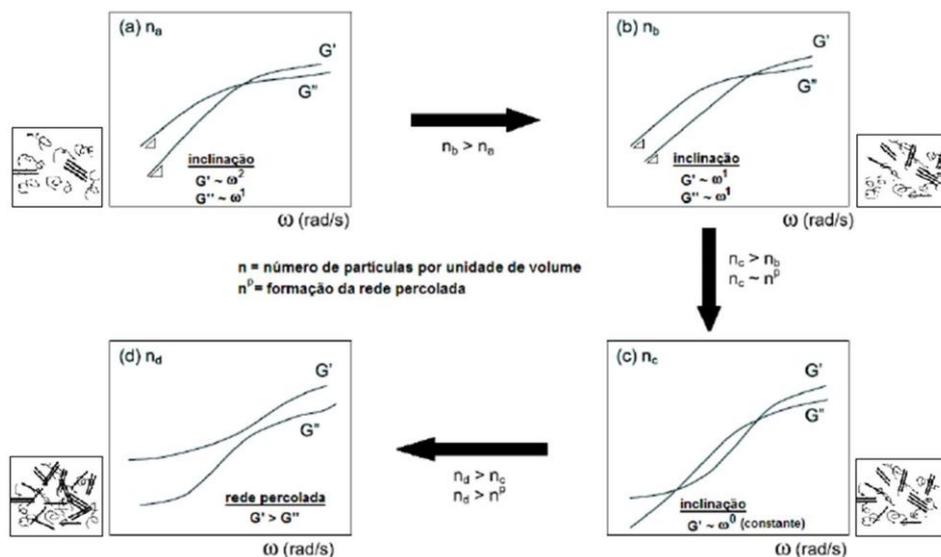


Figura 2.11 Efeito do aumento de número de partículas por volume nas respostas viscoelásticas dos nanocompósitos [49].

Inicialmente, com a adição de uma pequena quantidade de carga, o comportamento das curvas de  $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$  não se altera em relação ao da matriz polimérica. Porém, o aumento da quantidade de carga começa a reduzir a declividade da curva de  $G'(\omega)$  na zona terminal, de 2 para 1. Quando a quan-

tidade de carga, bem dispersa no polímero, alcança o limite necessário para formação de uma rede tridimensional percolada ( $\eta^p$ ), o comportamento de  $G'(\omega)$  se altera, com sua inclinação tendendo a zero e ocorrendo também um duplo cruzamento com a curva de  $G''(\omega)$ . Com a formação da rede percolada, a curva de  $G'(\omega)$  passa a ser sempre maior que a de  $G''(\omega)$ , e o nanocompósito passa a ter um comportamento mais elástico, semelhante ao de um sólido. Por isso, é também denominado de pseudossólido. Conclui-se, então, que tanto o número de partículas por volume quanto o grau de dispersão da carga no polímero são os fatores principais desta resposta [50].

A partir de estudos de nanocompósitos de poli-imidas com argila [51] atribuiu-se o aumento significativo da viscosidade a baixas taxas de cisalhamento ( $\eta_0$ ) com a fração volumétrica de argila à formação de uma rede tridimensional percolada, que é promovida pela elevada área superficial das argilas. A formação desta rede é o resultado de contatos físicos envolvendo partículas e aglomerados de argila dispersos, os quais oferecem considerável resistência à deformação, sugerindo a ocorrência de uma transição para um comportamento pseudossólido. Cada pequeno aglomerado ou partícula, individualmente, está ancorado pela matriz e pelos demais aglomerados e partículas, restringindo a relaxação das cadeias poliméricas da matriz, sob cisalhamento. Este comportamento está esquematizado na Figura 2.12.

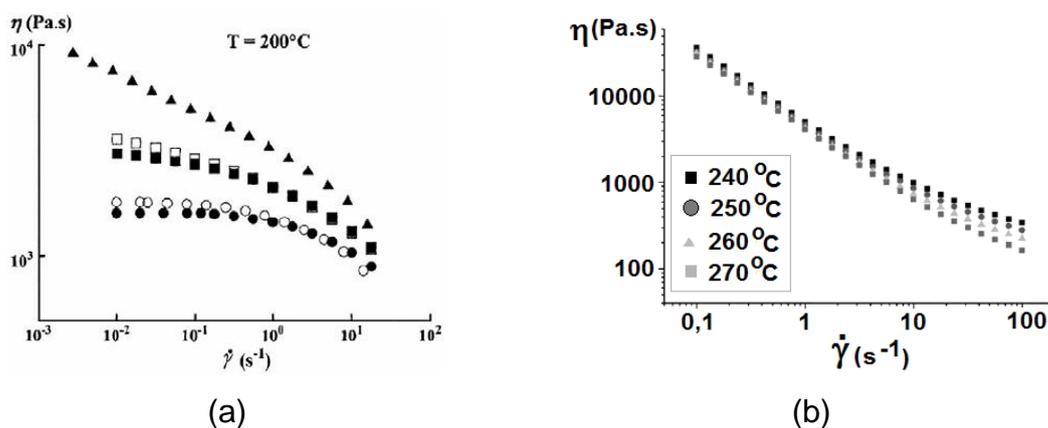


Figura 2.12 (a) Nanocompósitos de PA12 com (●) 0%, (○) 0,25%, (■) 0,5%, (□) 0,75% e (▲) 1%, em massa, de MMT tratada com surfactante polar [52] e (b) Influência da temperatura na viscosidade de nanocompósitos de PBT / MMT também tratada com surfactante polar [53].

Dessa forma, o aumento significativo de  $\eta_0$  envolve diversos fatores que devem ser levados em consideração, como as interações físico-químicas entre o polímero e a nanocarga através de pontes de hidrogênio, a concentração e o tamanho e distribuição de tamanho dos aglomerados e das nanopartículas.

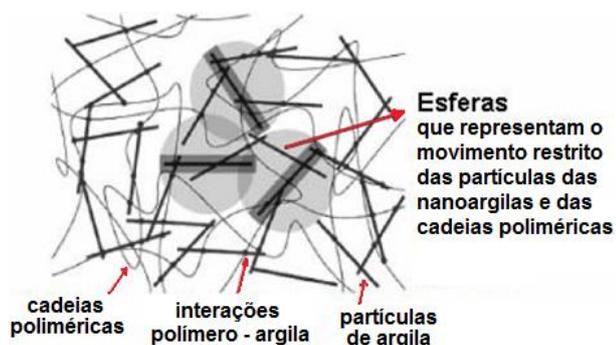


Figura 2.13 Representação esquemática das partículas de nanoargila e suas interações entre si e com as cadeias poliméricas [54].

Para nanocompósitos com a presença de uma estrutura percolada (Figura 2.13), observa-se que não há variação da viscosidade com o aumento da temperatura a baixas taxas de cisalhamento e, portanto, o princípio de superposição tempo-temperatura não é aplicável a esses materiais. Eles se comportam de forma semelhante aos sólidos, onde a temperatura não apresenta grande influência sobre a sua viscosidade.

Em relação à curva completa de viscosidade, Lele et al [55] observaram que em elevadas taxas de cisalhamento a rede percolada se quebraria e o nanocompósito apresentaria uma tensão de escoamento, e logo em seguida ele apresenta uma elevada pseudoplasticidade, associada à orientação dos aglomerados e das nanopartículas na direção do fluxo e quebra da estrutura reticular dos mesmos. Portanto, a rede percolante não é estável e há uma tensão crítica a partir da qual o nanocompósito começa a fluir sob pressão.

### 2.3 Cristalização Polimérica

O processo de transformação de uma estrutura que se encontra em estado aleatório (estado amorfo) para uma estrutura ordenada (cristalitos) é de-

nominado de cristalização, ou seja, o processo de cristalização consiste no alinhamento das cadeias, que se encontram inicialmente em suas conformações aleatórias de equilíbrio, em um arranjo tridimensional regular (células unitárias). Estas células unitárias poliméricas são sempre anisotrópicas, devido às diferenças entre as forças interatômicas, ao longo da cadeia, e as forças entre átomos de cadeias adjacentes [56,57].

Entretanto, para que a cristalização ocorra é necessário reduzir a temperatura do fundido para um intervalo entre as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) e de fusão ( $T_m$ ), pois abaixo de  $T_g$  não existe mobilidade molecular para rearranjo das cadeias e acima de  $T_m$ , o material está fundido.

A Figura 2.14, ilustra o grau de cristalinidade de um polímero e a fração volumétrica de esferulitos em função do tempo. Primeiro o conteúdo cristalino começa a aumentar lentamente (cristalização primária), depois acelera e no estágio final da cristalização desacelera novamente (cristalização secundária).

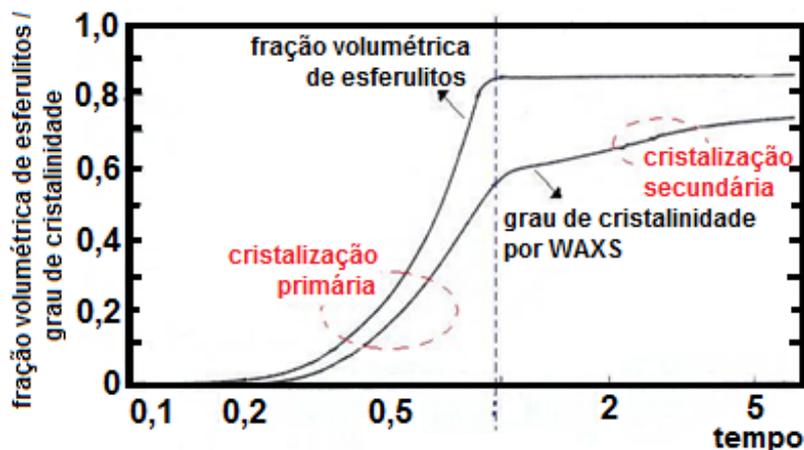


Figura 2.14 Grau de cristalinidade e fração volumétrica de esferulitos de um polímero em função do tempo [56,58].

A diferença entre cristalização primária e secundária pode ser definida baseando-se no conceito de que cristalização é a propagação de uma frente cristalina em um meio amorfo. Deste modo a cristalização primária refere-se ao crescimento de entidades cristalinas até o preenchimento volumétrico total da massa (curva exibida na Figura 2.14 até a linha vertical tracejada), enquanto a secundária é responsável pelo aprimoramento dos esferulitos existentes, através do adensamento das lamelas. A existência desta cristalização secundária é

comprovada pela curva que exhibe o grau de cristalinidade obtido por WAXS, a qual mostra que o grau de cristalinidade continua aumentando, mesmo após a fração volumétrica de esferulitos permanecer constante, ou seja, a fase amorfa do interior dos esferulitos está cristalizando.

Mas para ocorrer o crescimento de cristais, torna-se necessário primeiro a formação de núcleos cristalinos. Assim, o processo de cristalização depende de duas etapas: nucleação e crescimento de cristais, isto é, a taxa de cristalização total é o produto da taxa de nucleação e da taxa de crescimento desta nova fase, controlada pelo transporte das cadeias para esta superfície formada.

A teoria geral desenvolvida para essa transição de fases é baseada na hipótese que nesses fundidos super-resfriados ocorrem flutuações de densidade, gerando formação de uma nova fase. A transformação de fase se inicia com o aparecimento de um número de partículas bem pequenas da nova fase (embriões). Para estas partículas pequenas, o decréscimo da energia livre, responsável pela transição de fases, é superado pelo acréscimo da energia livre interfacial, sendo o crescimento de novas partículas dependente da razão entre área superficial e volume.

Para ocorrer, portanto, a formação de um cristal deve-se ter [56,57,59]:

$$\Delta G = G_{\text{cristal}} - G_{\text{fundido}} = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad \text{Equação 2.3}$$

Onde:  $\Delta G$  é a variação de energia livre do sistema;  $T$  é a temperatura;  $G_{\text{cristal}}$  e  $G_{\text{fundido}}$  é a energia livre da fase cristalina e do fundido, respectivamente;  $\Delta H$  é a variação de entalpia do sistema; e  $\Delta S$  é a variação de entropia do sistema.

Então, assumindo-se que o volume ocupado pelo núcleo é esférico:

$$\Delta G = R^2 \left( \frac{4}{3} \pi R \Delta g_v + 4\pi\sigma \right) < 0 \quad \text{Equação 2.4}$$

Onde:  $R$  é o raio do núcleo;  $\sigma$  é a energia livre da superfície por área;  $\Delta g_v$  é a variação de energia para a formação de volume cristalino.

A partir da Equação 2.4, conclui-se que há um tamanho crítico ( $r^*$ ) separando as partículas que tendem a se dissolver das que crescem. Este raio  $r^*$  e a energia livre seriam dados pela Equação 2.5 e pela Equação 2.6, respectivamente.

$$r^* = \frac{-2\sigma}{\Delta g_v} \quad \text{Equação 2.5}$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta g_v^2} \quad \text{Equação 2.6}$$

De acordo com a Figura 2.15, pode-se observar que valores menores que  $r^*$  geram  $\Delta G$  positiva, que na tentativa de redução diminuem o raio do embrião, provocando seu desaparecimento. Tamanhos acima de  $r^*$  podem reduzir  $\Delta G$  aumentando ainda mais o seu tamanho, o que leva ao crescimento do cristal. O processo de acoplamento de cadeias poliméricas ao embrião também está ilustrado.

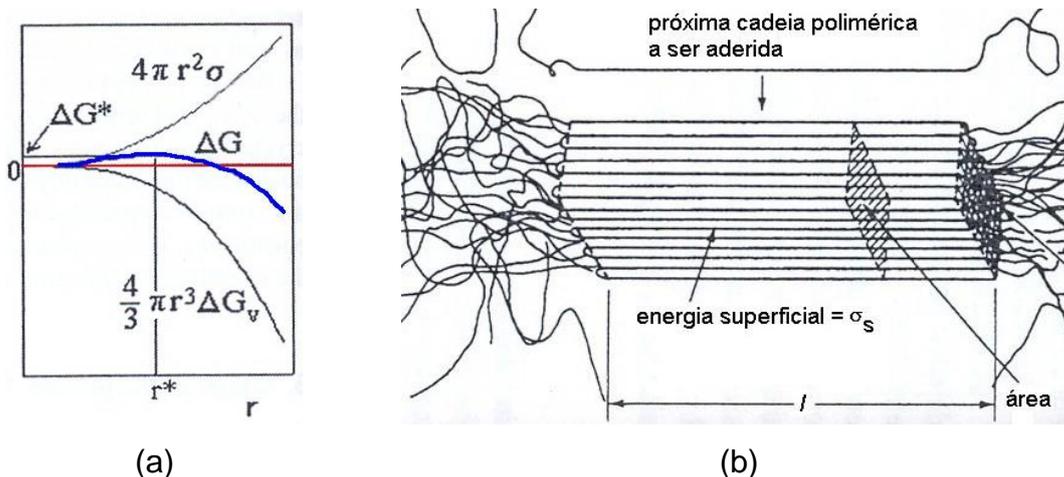


Figura 2.15 (a) Variação da energia livre em função do raio do núcleo e (b) esquema do acoplamento de cadeias ao núcleo formado [56,57].

Finalmente, sabe-se que durante o processamento, os polímeros são geralmente submetidos a elevados gradientes de deformação, temperatura e pressão. Logo a nucleação e o crescimento dos cristais a partir do fundido ocorrerão sob a influência destes elevados gradientes. Por exemplo, a baixas temperaturas, onde as cadeias possuem baixos níveis energéticos, as taxas de nucleação são muito altas, enquanto que em temperaturas elevadas, a mobilidade das cadeias é alta, favorecendo altas taxas de crescimento dos cristais. Portanto, a taxa global de cristalização é controlada pela taxa de nucleação a altas temperaturas (pois é a menor delas) e pelo crescimento a baixas tempe-

raturas. Assim, visando-se conhecer o processo cinético da cristalização durante o processamento dos polímeros, teorias específicas vêm sendo desenvolvidas. A seguir serão apresentadas teorias quiescentes isotérmicas e não isotérmicas, além da discussão dos efeitos sobre a cinética de cristalização, de parâmetros como temperatura de fusão anterior à cristalização, pressão do sistema, tensão e/ou taxa de cisalhamento imposta ao fundido e presença das nanocargas.

### 2.3.1 Cinética de Cristalização Quiescente e Isotérmica

*Avrami* foi um dos pioneiros nos estudos de cinética de cristalização. A partir de sua teoria [59], pode-se calcular a cristalinidade relativa em função do tempo  $X(t)$ . Essa teoria é válida apenas para cristalizações isotérmicas e é representada pela Equação 2.7, onde  $k_A$  e  $n$  são as constantes de Avrami.

$$X(t) = 1 - \exp(-k_A \cdot t^n) \quad \text{Equação 2.7}$$

A constante  $k_A$  engloba parâmetros de nucleação e crescimento, e depende da temperatura; já a constante  $n$  é um número inteiro que representa o mecanismo de nucleação e a forma do cristal em crescimento. Valores teóricos de  $k_A$  e  $n$  são exibidos na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 Valores teóricos das constantes  $k_A$  e  $n$  da equação de Avrami [57].

Geometria	Mecanismo de nucleação			
	Pré-determinada		Espontânea	
	(núcleos por $\text{cm}^3$ constante)		(taxa de nucleação constante)	
	$n$	$k_A$	$n$	$k_A$
<b>Esferulítica</b> (esferas)	3	$\frac{4}{3} \pi g^3 N \rho^*$	4	$\frac{\pi}{3} g^3 J \rho^*$
<b>Discos</b>	2	$\pi b g^2 N \rho^*$	3	$\frac{\pi}{3} b g^2 J \rho^*$
<b>Fibrilas</b> (cilindros)	1	$f g N \rho^*$	2	$\frac{f}{2} g J \rho^*$

Onde:  $b$  é a espessura;  $f$  é a seção transversal;  $\rho^*$  é a densidade relativa;  $N$  é o número de núcleos por unidade de volume;  $J$  é a taxa de nucleação por unidade de volume;  $g$  é a taxa de crescimento do cristal.

Porém, para o desenvolvimento desta teoria foram assumidos alguns critérios que na maioria das vezes não se aplicam à cristalização polimérica; por exemplo, volume constante durante a transformação de fase, taxa de crescimento linear constante e morfologia cristalina desenvolvida nas geometrias citadas na Tabela 2.1.

Diferenças em relação a esses itens podem existir como: formação de estruturas de outros formatos, ocorrência de dois regimes de crescimento, aperfeiçoamento da cristalinidade com o tempo (por se encontrar em uma condição metaestável logo após a transformação de fase).

*Lauritzen e Hoffman* desenvolveram modelos matemáticos para as taxas de nucleação [60] e crescimento de cristais [61] para transformações isotérmicas. Em seus estudos demonstraram que a energia livre superficial de final de cadeia ( $\sigma_e$ ) dos núcleos fibrilares é maior que a energia livre superficial de final de cadeia dos núcleos com dobras, provando-se que os núcleos com dobras são mais rapidamente produzidos, pois exigem menor energia para formação. A Figura 2.16 ilustra os dois tipos de núcleo e suas respectivas energias livres superficiais.



Figura 2.16 Tipos de núcleos (a) fibrilar (b) com dobras [59];  $\sigma_e$  e  $\sigma$  é a energia livre superficial de final de cadeia e lateral, respectivamente.

Assim, desenvolveram um modelo para a taxa de nucleação primária, conforme mostra a Equação 2.8:

$$\dot{N} = N_o \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{kT}\right) \exp\left[-\frac{32\sigma^2 \sigma_e (T_m^o)^4}{T^2 (\Delta h)^2 \Delta T^2 kT}\right]$$

$$\dot{N} = N_o \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right)$$

Equação 2.8

Onde:  $\dot{N}$  é a taxa de nucleação homogênea primária;  $N_o$  é o fator pré-exponencial (independente da temperatura);  $\Delta H^*$  é a energia de ativação de transporte das moléculas do fundido à superfície;  $T_m^o$  é a temperatura de fusão de equilíbrio;  $T$  é a temperatura de cristalização;  $\Delta T$  é o grau de super-resfriamento ( $T_m^o - T$ );  $\Delta h$  é o calor de fusão;  $k$  é a constante de Boltzmann;  $\sigma_e$  e  $\sigma$  é a energia livre superficial de final de cadeia e lateral, respectivamente;  $\Delta G^*$  é a energia de ativação que deve ser superada para se formar um núcleo estável ( $\sim \Delta T^{-2}$ ).

Para os estudos de crescimento de esferulitos, os autores [61] dividiram esse processo de crescimento em três regimes,  $G_I$ ,  $G_{II}$  e  $G_{III}$ , os quais se diferenciam pela velocidade em que cadeias são depositadas na superfície cristalina. A Figura 2.17 ilustra estes três tipos de regime.

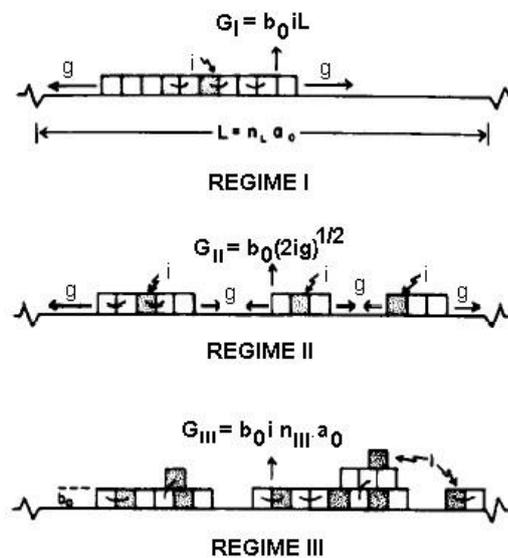


Figura 2.17 Ilustração dos Regimes I, II e III, onde:  $G_I$ ,  $G_{II}$  e  $G_{III}$  é a taxa de crescimento nos regimes I, II e III, respectivamente,  $g$  é a velocidade de crescimento dos núcleos,  $i$  é a taxa de nucleação secundária,  $b_0$  é a espessura da camada,  $L$  é o comprimento do substrato,  $a_0$  é a largura da camada,  $n_L$  é o número de cadeias com largura  $a_0$  [62].

**(1)** Regime I: situação caracterizada por altas temperaturas de cristalização (baixas taxas de super-resfriamento) fazendo com que a nucleação secundária seja desfavorecida. Portanto, a velocidade de crescimento dos núcleos ( $g$ ) é maior que a taxa de nucleação secundária ( $i$ ), ou seja, o núcleo gerado cresce rapidamente e preenche todo o substrato (com comprimento  $L$ ), sendo a molécula dobrada rapidamente, antes que outra molécula alcance a superfície;

**(2)** Regime II: apresenta taxa de crescimento igual à taxa de nucleação secundária ( $g = i$ ). A taxa de super-resfriamento possui valores intermediários;

**(3)** Regime III: neste regime ocorre o oposto ao descrito na situação I, isto é,  $g < i$ , e, conseqüentemente, encontram-se altas taxas de super-resfriamento e baixas temperaturas de cristalização.

A morfologia desenvolvida nestes regimes também apresenta diferenças. No regime III ocorre formação de cristais mais grosseiros e com maior número de defeitos, enquanto que no regime I, os cristais têm aparência mais refinada e são mais perfeitos. Vale ressaltar, que a morfologia e o regime encontrados em processamentos de polímeros, como moldagem por injeção, se assemelham ao tipo III descritos acima. Pois na cavidade do molde, o material é submetido a altas taxas de resfriamento, pressão e deformação, fazendo com que a taxa de nucleação seja intensa e irregular pela peça, levando à formação de esferulitos imperfeitos e deformados.

Baseado nos conceitos destes três regimes, *Hoffman et al.* [61] desenvolveram uma expressão geral para a taxa de crescimento ( $G$ ).

$$G = G_0(I, II, III) \exp\left[-\frac{U^*}{R(T_c - T_\infty)}\right] \exp\left[-\frac{\beta b \sigma_e T_m^0}{k T_c (\Delta h_f \Delta T)}\right] \quad \text{Equação 2.9}$$

Onde:  $G$  é a taxa de crescimento global;  $G_0(I, II, III)$  é a constante pré-exponencial, independente de  $T$ ;  $U^*$  é a energia de ativação para transporte de moléculas do fundido à superfície;  $R$  é a constante universal dos gases;  $k$  é a constante de Boltzmann;  $T_\infty$  é a temperatura na qual a reptação cessa ( $T_\infty = T_g - 30^\circ$ );  $T_m^0$  é a temperatura de fusão de equilíbrio;  $T_c$  é a temperatura de cristalização;  $\beta$  é a constante geométrica, depende do regime I, II ou III;  $b$  é a espessura da camada molecular adicionada a cada etapa de crescimento;  $\Delta h$  é

o calor de fusão;  $\Delta T$  é o grau de super-resfriamento ( $T_m^0 - T_c$ );  $\sigma_e$  e  $\sigma$  é a energia livre superficial de final de cadeia e lateral, respectivamente;  $f$  é o fator de correção para a dependência da entalpia de fusão com a temperatura.

Apesar da Equação 2.9 se ajustar perfeitamente às análises isotérmicas de crescimento esferulítico, ela não modela as condições reais do processamento polimérico, onde o polímero é submetido a condições não isotérmicas.

### 2.3.2 Cinética de Cristalização Quiescente e Não-Isotérmica

A teoria de *Ozawa* [63,64] é uma extensão da teoria de *Avrami* para condições não-isotérmicas, assumindo, porém, que a cristalização ocorre em taxas de resfriamento constantes. De acordo com a teoria de *Ozawa*, o grau de conversão em determinada temperatura é expressa da seguinte maneira:

$$1 - X(T) = \exp \left[ - \frac{K(T)}{\Phi^m} \right] \quad \text{Equação 2.10}$$

Onde:  $X(T)$  é a cristalinidade relativa na temperatura  $T$ ;  $\Phi$  é a taxa de resfriamento;  $K(T)$  é a função resfriamento, relaciona-se à taxa de cristalização global e indica a velocidade do processo;  $m$  é o expoente de *Ozawa* (depende da dimensão do cristal em crescimento).

A vantagem do método é a possibilidade de comparação entre dados não-isotérmicos e isotérmicos obtidos pela teoria de *Avrami*. Porém, o uso de taxas constantes gera diferenças entre o modelo e a cristalização que ocorre no processamento dos materiais. Nesta teoria de *Ozawa* foram ignoradas também a cristalização secundária e a dependência do comprimento da dobra com a temperatura.

*Nakamura et al.* [65,66] propuseram, também, um método para estudar a cristalização não-isotérmica. Neste caso, foram assumidas condições isocinéticas, ou seja, o quociente entre a taxa de nucleação e a taxa de crescimento é constante. Além disso, assumiram que o número de núcleos cristalinos ativados não depende da temperatura, isto é, a taxa de nucleação independe de  $T$ . Assim:

$$1 - X(t) = \exp \left[ - \left( \int_0^t K'(T) dt \right)^n \right] \quad \text{Equação 2.11}$$

Onde:  $X(t)$  é a cristalinidade relativa no tempo  $t$ ;  $n$  é o índice de Avrami;  $K'(T)$  é a constante relacionada à constante de Avrami  $k$  ( $K' = k^{1/n}$ ).

O modelo de *Nakamura* acima descrito é amplamente utilizado em simulações de cristalizações não-isotérmicas; porém, diferenças nos resultados são encontradas em relação às condições reais de processamento devido às hipóteses assumidas, principalmente por não considerar o efeito do tempo de indução no processo.

Outro modelo foi desenvolvido por Lim et al. [67], os quais modificaram a Equação 2.9, desenvolvida por *Hoffman e Lauritzen*, para que esta se adaptasse a cristalizações não-isotérmicas. Para isso, substituíram a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) pelo termo  $(T_m - \alpha t)$ .

$$G = G_0 \exp \left[ - \frac{U^*}{R(T_m - \alpha t) - T_x} \right] \exp \left[ - \frac{K_g (T_m^0 + (T_m - \alpha t))}{2(T_m - \alpha t)^2 (T_m^0 - (T_m - \alpha t))} \right] \quad \text{Equação 2.12}$$

Onde:  $\alpha$  é a taxa de resfriamento;  $K_g$  é a constante de nucleação, dada pela Equação 2.13.

$$K_g = \frac{\beta b \sigma \sigma_e T_m^0}{k \Delta h} \quad \text{Equação 2.13}$$

A Equação 2.12 se mostrou um bom método para estudos aproximados de cinética de cristalização não-isotérmica, porém, os autores não empregaram em seus trabalhos altas taxas de resfriamento e também não consideraram que essas taxas são variáveis, como as encontradas em moldagem por injeção.

*Liu et al.* [68] propuseram também, um modelo cinético para cristalização não-isotérmica. Este modelo é uma união das teorias de *Avrami* e de *Ozawa*. Sabendo-se que a relação entre o tempo de cristalização ( $t$ ) e a temperatura de cristalização ( $T$ ) é dada por:

$$t = \frac{|T_0 - T|}{\phi} \quad \text{Equação 2.14}$$

Onde:  $T$  é a temperatura no tempo  $t$ ;  $T_0$  é a temperatura inicial quando a cristalização começa ( $t = 0$ ).

A partir da Equação 2.7 e da Equação 2.10, obtém-se:

$$\log k + n \log t = \log K(T) - m \log \phi \quad \text{Equação 2.15}$$

E conseqüentemente:

$$\log \phi = \log F(T) - a'' \log t \quad \text{Equação 2.16}$$

Onde:  $a''$  é a razão entre os coeficientes de *Avrami* e *Ozawa*;  $F(T)$  refere-se ao valor da taxa de resfriamento, dado pela Equação 2.17.

$$F(T) = \left[ \frac{K(T)}{k} \right]^{1/m} \quad \text{Equação 2.17}$$

Os modelos matemáticos descritos não consideraram o tempo de indução para o início da cristalização. Assim, para estudar esse parâmetro, *de Carvalho et al.* [69] utilizaram um microtermopar conectado a um computador, inserido no interior de amostras de PP, com o qual avaliaram esse tempo de indução sob altas taxas de resfriamento. Esse método forneceu curvas típicas de temperatura em função do tempo, ilustrada na Figura 2.18.

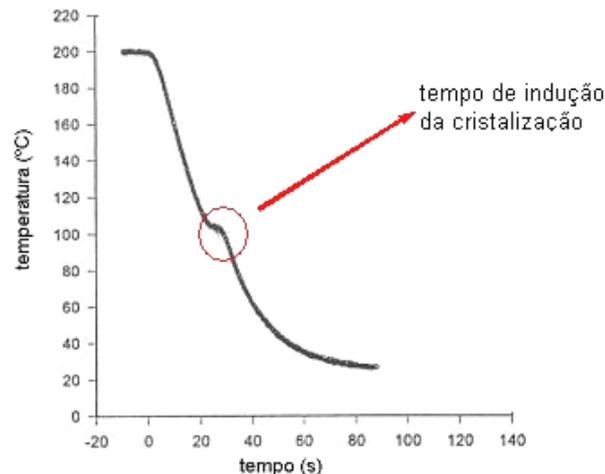


Figura 2.18 Variação da temperatura com o tempo para determinação do tempo de indução não-isotérmico [69].

O tempo de indução não-isotérmico é obtido analisando-se o momento em que a inclinação da curva sofre um aumento mais pronunciado, modificando o comportamento monotônico ilustrado no início do resfriamento. Um ponto importante observado pelos autores foi que sob as condições não-isotérmicas utilizadas nos ensaios, a cristalização ocorreu a uma temperatura isotérmica, o

que significa que a taxa de retirada de calor era igual à taxa gerada durante o processo de cristalização polimérica. Porém, nesse estudo os testes foram realizados à pressão atmosférica, não considerando, portanto variações de pressão (presentes no processo de moldagem por injeção) e de fluxo.

### 2.3.3 Teorias de Cinética de Cristalização Induzida por Fluxo

Quando forças externas são aplicadas ao material polimérico (na moldagem por injeção, por exemplo) geram-se orientações nas cadeias poliméricas e, conseqüentemente, a cinética de cristalização e a morfologia resultante serão drasticamente modificadas em relação ao regime quiescente. A Figura 2.19 ilustra a morfologia na presença de tensão ou deformação.

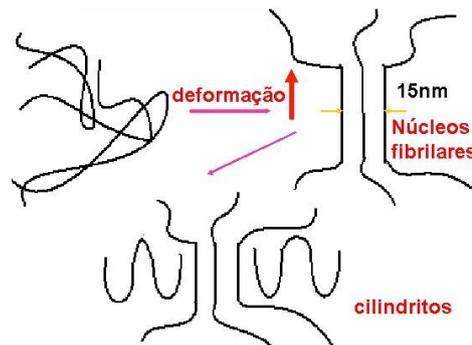


Figura 2.19 Ilustração da morfologia formada na presença de deformação [70].

Observa-se que as moléculas são alongadas e orientadas em fileiras (“row”) no estado fundido. Estas fileiras pré-arranjadas de moléculas podem se transformar em aglomerados cristalinos atuando então como núcleos cristalinos (fibrilares), os quais induzem ao crescimento epitaxial de cristalitos de cadeias dobradas formando estruturas supramoleculares (cilindritos).

Para o entendimento do efeito de fluxos sobre essas mudanças na cristalização polimérica, alguns autores iniciaram estudos cinéticos que consideram essa deformação. Um dos grupos pioneiros foi o de *Eder et al.* [71]. Para o desenvolvimento do modelo, os autores assumiram que núcleos precursores são criados pelo fluxo e podem desaparecer devido a um processo de relaxação das moléculas quando o fluxo para. Entretanto, se o fundido que está sob

cisalhamento for resfriado rapidamente, a cristalização induzida por fluxo ocorrerá. Este tipo de cristalização é caracterizado por cristais orientados em apenas uma direção. Este modelo prevê, portanto, a existência de uma taxa de cisalhamento crítica, que é a taxa de cisalhamento limitante abaixo da qual não ocorre a cristalização induzida por fluxo após o resfriamento rápido à temperatura abaixo da fusão. Porém, a teoria de *Eder et al.* é válida apenas para cristalizações isotérmicas.

*Yeh e Hong* [72] em seus estudos, também, desenvolveram um modelo matemático para descrever a taxa de nucleação primária na presença de fluxo. Observaram que a diferença na energia livre, entre um fundido orientado e a superfície cristalina e um fundido não orientado e a superfície cristalina, é devida à diferença em entropia entre ambos estados fundidos, ou seja:

$$\Delta S'' = S_{\text{FUNDIDO}} - S_{\text{ORIENTADO}} \quad \text{Equação 2.18}$$

Onde:  $S_{\text{FUNDIDO}}$  é a entropia do polímero fundido não-orientado;  $S_{\text{ORIENTADO}}$  é a entropia do polímero fundido orientado.

E como  $S_{\text{FUNDIDO}} > S_{\text{ORIENTADO}}$ , gera-se um aumento na taxa de nucleação, na presença do fluxo:

$$\dot{N}_{\text{orient}} = \dot{N} \exp \left\{ \frac{\beta \sigma^2 \sigma_e}{kT} \left[ \frac{(T_m^o)^2}{\Delta h^2 (\Delta T)^2} - \left( \frac{\Delta h \Delta T}{T_m^o} + T \Delta S'' \right)^{-2} \right] \right\} \quad \text{Equação 2.19}$$

$$\Delta S'' = \frac{kN_{\text{vol}}}{2} \left( \frac{24n}{\pi} \right)^{0.5} (\varphi - 1) \quad \text{Equação 2.20}$$

Onde:  $\dot{N}_{\text{orient}}$  é a taxa de nucleação na presença de fluxo ou orientação;  $\dot{N}$  é a taxa de nucleação quiescente;  $N_{\text{vol}}$  é o número de cadeias por unidade de volume;  $n$  é o número de segmentos por cadeia;  $\varphi$  é a razão de estiramento.

*Doufas et al.* [73] apresentaram um modelo para cristalização induzida por fluxo (modelo do continuum). O tempo de relaxação ( $\lambda$ ) da fase amorfa diminuirá com o avanço da cristalização devido à perda de segmentos de cadeia para a fase cristalina e  $\lambda$  da fase cristalina será zero antes do início da cristalização e gradualmente aumentará até um valor máximo à medida que a cristalização avança. Assim, os autores mostraram a ocorrência de uma taxa de deformação crítica, acima da qual o tempo de indução da cristalização diminui

expressivamente (observação em acordo com resultados experimentais). Concluíram também que forças hidrodinâmicas dominam o efeito de super-resfriamento em locais de taxas de deformação elevadas, no intervalo de temperaturas estudado. A grande vantagem do modelo é a aplicabilidade na simulação de processos industriais (sopro de filmes, extrusão, fiação), ou seja, situações não-isotérmicas.

*Isayev et al.* [74,75] propuseram um modelo para descrever a estrutura formada sob efeito de fluxo através de equações constitutivas não lineares. Para isso, basearam-se na redução de entropia no fundido orientado, que consequentemente, gera aumento na temperatura de fusão de equilíbrio,  $T_m^0$ . Essa elevação de  $T_m^0$  é utilizada para determinar a ocorrência de cristalização induzida por fluxo. E através deste modelo, o ganho na taxa de cristalização, obtido pela presença de tensão, é calculada com a inserção da elevada  $T_m^0$  na Equação 2.8 [61].

Outro estudo que deve ser destacado é o desenvolvido por *Farah e Bretas* [76]. Os autores realizaram estudos de cristalização induzida por fluxo e através de medidas reológicas, mostraram que o tempo de indução para o início da cristalização induzida por fluxo ( $t_i$ ) decrescia com o aumento da taxa de cisalhamento. Entretanto, em uma determinada taxa de cisalhamento, quanto maior a temperatura de fusão maior o  $t_i$ , conforme Figura 2.20.

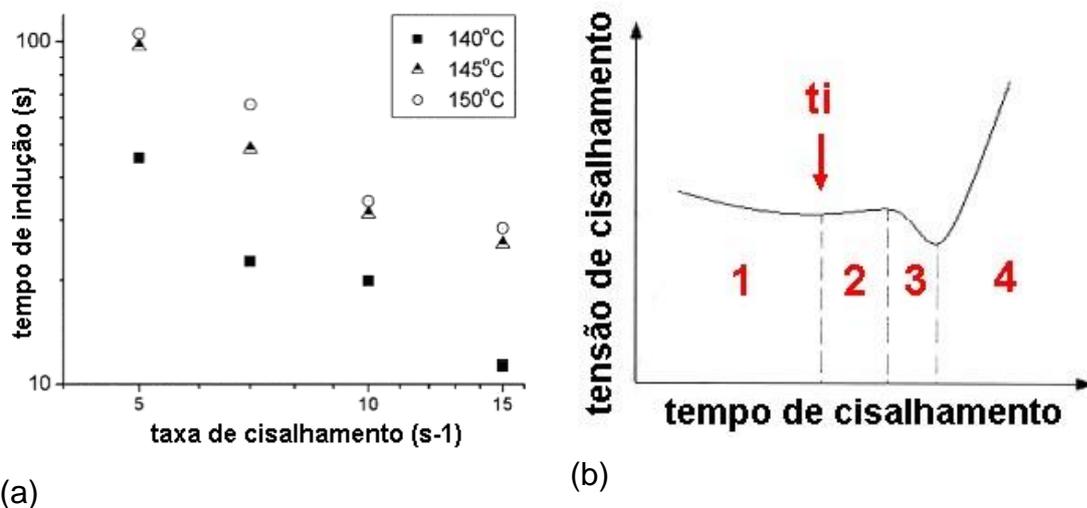


Figura 2.20 (a) Tempo de indução da cristalização induzida por fluxo em função da taxa de cisalhamento e (b) regiões obtidas nos ensaios [76].

Observaram também que, independentemente da temperatura utilizada, as curvas de tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) em função do tempo exibiam quatro regiões distintas para um polipropileno: **(1)** região constante ou levemente decrescente com o tempo; **(2)**  $\tau$  aumenta devido ao início da nucleação; **(3)**  $\tau$  decresce novamente devido ao processo de cristalização ser exotérmico; **(4)**  $\tau$  aumenta rapidamente devido ao crescimento dos cristais. Os autores assumiram que  $t_i$  está associado ao início da região 2. Assim, a partir de ensaios reológicos pode ser possível detectar diferenças no tempo de início da nucleação com a adição de nanocargas à matriz polimérica.

### 2.3.4 Efeito da Temperatura de Fusão na Cinética de Cristalização

*Hoffman e Weeks* [77] mostraram que a diferença entre o ponto de fusão de um cristal sem restrições ou espessura infinita ( $T_m^o$ ) e o ponto de fusão de um cristal real, imperfeito e pequeno ( $T_m$ ) é dada pela Equação 2.21.

$$T_m = T_m^o - \frac{2\sigma_e T_m^o}{\Delta h l} \quad \text{Equação 2.21}$$

Onde:  $l$  é a espessura do cristal;  $\Delta h$  é o calor de fusão;  $\sigma_e$  é a energia livre superficial de final de cadeia.

Portanto, com o aumento de  $T_m$ , a espessura do cristal aumenta. Pode-se obter também uma correlação entre o efeito da temperatura de cristalização ( $T$ ) e a espessura do cristal.

$$T_m^o - T_m = \Psi(T_m^o - T) \quad \text{Equação 2.22}$$

Onde:  $\Psi$  é o parâmetro de estabilidade, que varia entre 0 e 1.

Se  $\varphi$  for 0, então  $T_m^o = T_m$ , levando a formação de cristais estáveis; e se  $\varphi$  for 1, então  $T_m^o = T$ , levando a formação de cristais instáveis.

### 2.3.5 Efeito da Pressão na Cinética de Cristalização

A pressão é um fator que afeta todos os aspectos do processo de cristalização. A equação de *Clausius-Clapeyron* relaciona a temperatura de fusão de

equilíbrio à pressão. Com o aumento da pressão, ocorre diminuição da entropia da fase líquida, aumentando a energia livre do líquido e gerando temperaturas de fusão de equilíbrio maiores. Assim, um fundido pressurizado a uma dada temperatura de cristalização está sob alto grau de super-resfriamento.

Se a temperatura de cristalização for maior que a temperatura de máxima taxa de cristalização, a taxa de cristalização no fundido pressurizado irá aumentar. Espera-se, também, aumento na taxa de nucleação com o aumento efetivo do grau de super-resfriamento. A cristalização induzida pela pressão é uma consequência da elevação da temperatura de fusão de equilíbrio. Com isso, a espessura da lamela cristalina também aumenta.

$$(T_m^0)_P = (T_m^0)_{P_{atm}} \exp \left[ \frac{(V_a^* - V_c^*)(P - 1)}{\Delta H_f} \right] \quad \text{Equação 2.23}$$

Onde:  $\Delta H_f$  é o calor de fusão do polímero a  $P_{atm}$ ;  $P$  é a pressão hidrostática;  $V_a^*$  e  $V_c^*$  é o volume específico da fase amorfa e cristalina, respectivamente.

### 2.3.6 Efeito das Nanopartículas na Cristalização

A adição de nanocargas em matrizes poliméricas pode exercer influência sobre a cinética de cristalização e a morfologia cristalina (tamanho e tipos de fases cristalinas) do polímero [78-81]. Em relação à cinética, estas partículas agem diferentemente em cada etapa da cristalização. Durante a nucleação, por exemplo, as nanopartículas agem como eficientes nucleantes, facilitando o processo de cristalização, através da redução da entropia das cadeias e assim, diminuindo a energia superficial para a formação do núcleo crítico, gerando maiores velocidades de nucleação. Por outro lado, durante a etapa de crescimento as nanocargas podem agir como barreira física, retardando este processo, pois dificultam ou impedem o movimento das macromoléculas.

Este último efeito na etapa de crescimento vai depender, entre outros fatores, da quantidade de carga presente no nanocompósito. Na presença de baixa concentração de nanocarga, a distância entre as partículas dispersas é grande, sendo relativamente fácil para os sítios de nucleação adicional incorpo-

rar as cadeias poliméricas que se encontram na vizinhança e assim, observa-se na maioria dos estudos realizados [82,83], aumento da taxa de cristalização e redução do tempo de cristalização e do tamanho dos esferulitos. Porém, quando há alta concentração das argilas (maior que 5% em massa), mostrou-se que a difusão das cadeias para o crescimento dos cristais era prejudicada (a mobilidade das cadeias reduzida), e com isso, a taxa de cristalização global diminuía e um menor grau de cristalinidade era atingido [81,84].

Outro aspecto interessante sobre a influência de nanocargas no processo de cristalização polimérica pode ser descrito comparando-se os resultados obtidos por *Hu e Lesser* [82,83], *Wu et al.* [85] e *Favaro et al.* [86]. Concluiu-se que a influência das nanocargas na cristalização depende também do tipo de cinética de cristalização das matrizes poliméricas. Em sistemas com cinética rápida de cristalização, baixas concentrações de cargas aceleraram a taxa global de cristalização, e em altas concentrações, esta taxa global foi prejudicada. Entretanto, quando a matriz do nanocompósito possuía cinética lenta de cristalização, não se observou correlação entre a taxa de cristalização e a quantidade de cargas, o efeito positivo sobre a etapa de nucleação foi predominante sobre o possível efeito negativo na etapa de crescimento. Em alguns casos houve mudanças entre os regimes de cristalização [86] e, na presença de fluxo cisalhante, observou-se que os tempos para início da cristalização eram maiores em nanocompósitos com estrutura percolada, devido à necessidade de se quebrar e alinhar a rede percolada, de forma a produzir os núcleos fibrilares.

As nanopartículas podem ainda alterar a perfeição dos esferulitos, efeito observado com a mudança do pico de fusão. *Marini e Bretas* [87] e *Kotaka et al.* [88] mostraram que a periodicidade da matriz (espessura das lamelas e período longo) também pode sofrer alteração, pois algumas nanopartículas podem permanecer na região interlamelar durante o processo de cristalização, principalmente a baixas temperaturas de cristalização.

Por ultimo, sabe-se que a cristalização é altamente influenciada por taxas de cisalhamento e alongacionais impostas ao fundido. A cristalização de nanocompósitos na presença de tensões cisalhantes certamente será diferente do comportamento obtido em condições quiescentes [89,90].

Com relação ao efeito da geometria do agente nucleante na taxa de nucleação e na forma e velocidade de crescimento dos cristais, acredita-se que este pode estar implícito nos valores das energias livres superficiais, uma vez que partículas com diferentes geometrias tendem a possuir áreas superficiais distintas (razões L/D diferentes), além de alterarem as propriedades reológicas dos nanocompósitos [91] e, conseqüentemente, a taxa global de cristalização.

Algumas nanocargas, como a haloisita, possuem composições químicas distintas nas superfícies interna e externa, e como as macromoléculas poderão ter dificuldades em penetrar nos espaços internos, apenas a área superficial externa deve ser considerada. Provavelmente a geometria das partículas afetará de forma mais significativa a etapa de crescimento dos cristais, já que esta pode ocorrer de diversas formas (epitaxial, transcristalino, esferulítico, etc.), de acordo com a matriz polimérica, as interações entre o polímero e o agente nucleante e as condições de cristalização. O modo como o polímero irá interagir com um determinado tipo de superfície para gerar os núcleos também terá importância no restante da etapa de crescimento.

### **2.3.7 Método de Obtenção do Índice de Cristalinidade ( $X_C$ )**

O índice de cristalinidade ( $X_C$ ) é definido como a fração mássica ou volumétrica de fase cristalina de um polímero semicristalino. A determinação desse parâmetro pode ser realizada através de diversos métodos, como: medidas de densidade, calorimetria (DSC e DTA), espectroscopia (NMR, FTIR e Raman) e técnicas de Raios-x (WAXS e SAXS). Os resultados obtidos por essas técnicas apresentam a mesma tendência, porém os valores de índice de cristalinidade não são iguais. Cada técnica utiliza-se de um princípio para determinação desse parâmetro, sendo algumas diretas e outras indiretas [56,57,59].

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

A técnica de difração de raios-x de alto ângulo (WAXS) é intensamente utilizada para determinar o índice de cristalinidade de polímeros. A Figura 2.21

apresenta um difratograma típico obtido por WAXS para uma amostra polimérica. Nesta figura a região mais clara está relacionada à fase amorfa (halo amorfo) e as regiões escuras se referem aos picos cristalinos.

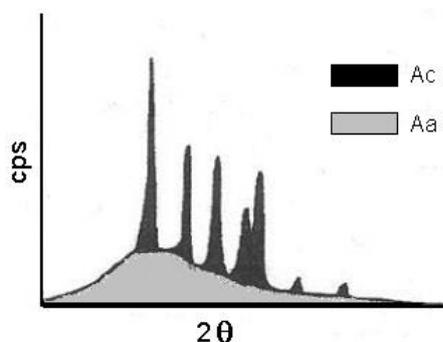


Figura 2.21: Difratograma típico obtido por WAXS [92].

Resumidamente, a partir de um difratograma de WAXS, o índice de cristalinidade pode ser calculado pela seguinte expressão:

$$X_C = \frac{A_C}{A_C + A_A} \quad \text{Equação 2.24}$$

Onde:  $A_A$  é a área do halo amorfo e  $A_C$  é a área referente à região cristalina.

Nesse procedimento de cálculo de índice de cristalinidade por WAXS ocorrem duas principais fontes de erro: **(1)** escolha dos picos cristalinos e halo amorfo; e **(2)** efeito da orientação molecular sobre o difratograma obtido.

Em relação à segunda fonte de erro, uma alternativa para resolvê-la seria obter o difratograma de um pó da amostra orientada, submetido à moagem criogênica de forma a reduzir ou retirar esta orientação.

### 2.3.8 Microperiodicidade Estrutural

A técnica de SAXS pode ser utilizada para avaliar a periodicidade estrutural em polímeros semicristalinos, assumindo-se que a morfologia é globalmente isotrópica, mas localmente lamelar [93]. Em um material polimérico estruturas cristalinas que variam muito em escala de tamanho estão presentes, como pode ser visto na Figura 2.22. Nesse caso, o espalhamento observado

através desta técnica ocorre devido à diferença de densidade eletrônica entre as fases cristalina (lamelas) e amorfa.

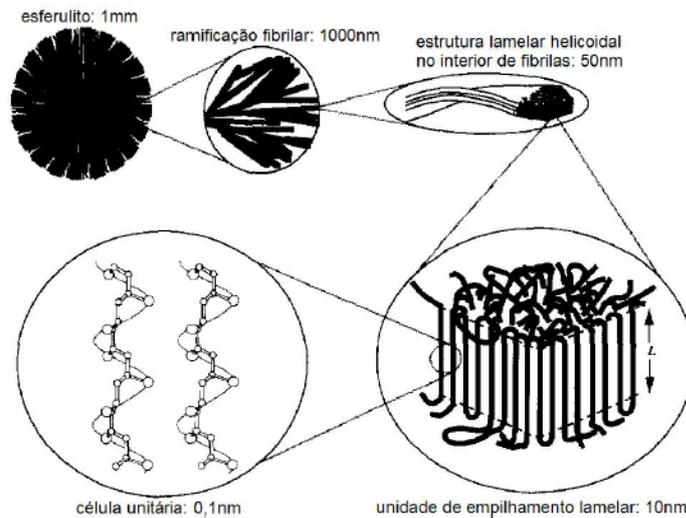


Figura 2.22 Representação esquemática de estruturas cristalinas em diversas escalas hierárquicas [94].

O modelo ideal que descreve esse comportamento constitui-se de duas fases, onde as lamelas cristalinas apresentam uma espessura  $l_c$  e são separadas por camadas amorfas interlamelares de espessura  $l_a$ , sendo que o conjunto  $(l_c+l_a)$  define o período longo ( $L$ ), conforme ilustrado na Figura 2.23. Essas camadas de lamelas cristalinas e região amorfa preenchem os esferulitos [94,95]. Em curvas de intensidade de espalhamento ( $I$ ) em função do vetor de espalhamento ( $q$ ), o pico observado refere-se ao espalhamento gerado pela presença das lamelas cristalinas separadas periodicamente pela fase amorfa, sendo o vetor de espalhamento correlacionado com o ângulo de espalhamento através da Equação 2.25.

$$q = \frac{4\pi \cdot \text{sen}\theta}{\lambda} \quad \text{Equação 2.25}$$

Onde:  $q$  é o vetor de espalhamento;  $\theta$  é o ângulo de espalhamento; e  $\lambda$  o comprimento de onda.

A intensidade do pico em polímeros cristalinos é proporcional à diferença de densidade eletrônica entre as fases cristalinas ( $\rho_c$ ) e amorfa ( $\rho_a$ ). Uma vez que a intensidade de espalhamento é composta de um fator de área e um fator

de espessura, deve-se multiplicar o valor de  $I(q)$  pelo quadrado do vetor de espalhamento ( $q^2$ ), obtendo-se a intensidade associada apenas à dimensão da espessura lamelar.

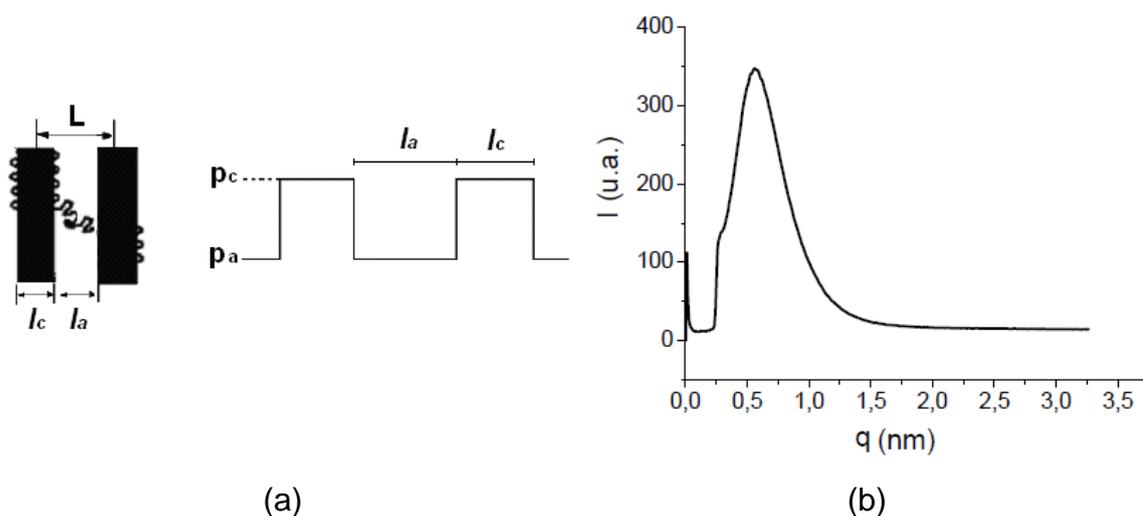


Figura 2.23 (a) Representação esquemática do período longo ( $L$ ) [94] e (b) curva de espalhamento típica de um polímero semicristalino.

Esse tratamento é conhecido como correção de Lorentz e, após sua aplicação, pode-se calcular o valor do período longo ( $L$ ) pela Equação 2.26:

$$L = \frac{2\pi}{q^*} \quad \text{Equação 2.26}$$

Onde:  $q^*$  é o valor associado ao máximo da curva de  $I(q) \cdot q^2$  em função de  $q$ .

A espessura da lamela pode ser determinada pela Equação 2.27:

$$I_c = X_c \cdot L \quad \text{Equação 2.27}$$

Onde:  $X_c$  é o grau de cristalinidade da amostra, determinada a partir de outra técnica, como WAXS ou DSC [93,96]. Embora essas relações sejam muito empregadas, elas tornam-se menos precisas com a presença de zonas interfaciais (com propriedades intermediárias entre as regiões cristalinas e amorfas) e interresferulíticas [93].

O modelo de duas fases é o mais simples e o mais aplicado para descrever a periodicidade de polímeros semicristalinos de cadeias flexíveis e apresenta limitações inerentes a sua simplicidade, uma vez que não leva em consideração possíveis flutuações no espaçamento entre as lamelas e variações em

sua espessura [97]. Para materiais poliméricos de cadeias rígidas, *Verma e Hsiao* [98] propuseram dois modelos de empilhamento: o modelo de empilhamento lamelar duplo, o qual define que pilhas de 5 a 10 lamelas cristalinas, com espessura de aproximadamente 10nm, são separadas por camadas amorfas, com espessura da ordem de 5nm, e cada uma destas pilhas é separada das outras pilhas por uma região amorfa com espessura entre 200 a 500nm, e o modelo de inserção lamelar, que se assemelha ao anterior, porém considera que no interior das pilhas de lamelas pode ocorrer inserção ocasional de lamelas secundárias.

Quando se avalia nanocompósitos poliméricos, a presença da nanocarga deve ser levada em consideração, uma vez que dependendo do seu tamanho e estado de dispersão, alterações no perfil de espalhamento podem ser observadas. Para nanocompósitos com silicatos lamelares, *Preschilla et al.* [99] inferiram que a curva de espalhamento também pode ser avaliada por um modelo unidimensional, uma vez que as lamelas cristalinas poliméricas e as lamelas de silicato apresentam ordenação geométrica similar. Porém, deve-se levar em consideração a localização preferencial das lamelas de silicato: dependendo das condições de cristalização e tamanho dos tactóides, as lamelas da nanocarga podem se alojar preferencialmente na região inter ou intraesferulítica, podendo interferir no perfil de espalhamento obtido.

### **2.3.9 Orientação em Polímeros Semicristalinos**

A orientação molecular é um fenômeno único dos polímeros e possui grande importância técnica e teórica. Sabe-se que o grau de orientação influencia as propriedades dos materiais poliméricos e é geralmente induzido durante seu processamento. O conceito de orientação sugere que as unidades estruturais de um material (as quais podem ser as cadeias do polímero, segmentos de cadeias ou ainda regiões cristalinas ou amorfas) estão alinhadas de alguma maneira, por certa distância, em uma dada direção. Entretanto, o termo orientação possui um significado um tanto amplo e, para um polímero semicris-

talino, envolve tanto a orientação de lamelas cristalinas quanto a orientação segmental das moléculas. Essa orientação, no caso de polímeros, pode levar a grandes aumentos na rigidez e na resistência mecânica [100].

Quando um polímero é cristalizado na ausência de forças externas, não existe orientação preferencial de suas moléculas ou cristalitos e suas unidades estruturais estarão dispostas de acordo com a sua conformação aleatória de equilíbrio. No entanto, se esse mesmo polímero for submetido a uma força externa de origem mecânica, elétrica ou magnética, suas unidades estruturais poderão ser alinhadas e tornar-se-ão orientadas [102-104]. A taxa na qual um sistema orientado se aproxima de um estado não orientado depende da arquitetura molecular (principalmente da massa molar), da organização do fundido ou líquido (presença de cristalinidade residual, por exemplo) e do coeficiente de fricção monomérica [101]. A solidificação rápida de um fundido polimérico orientado (como na moldagem por injeção) faz com que a orientação de suas cadeias seja permanente. Solidificações rápidas podem ser alcançadas por meio de um resfriamento e pressão constantes ou de uma rápida elevação da pressão hidrostática a temperatura constante [103].

Como descrito anteriormente, o espalhamento observado durante os ensaios de SAXS de polímeros semicristalinos ocorre devido à diferença de densidade eletrônica entre as lamelas cristalinas e a região amorfa existente entre as lamelas. Esse arranjo estrutural pode ser observado na Figura 2.24.

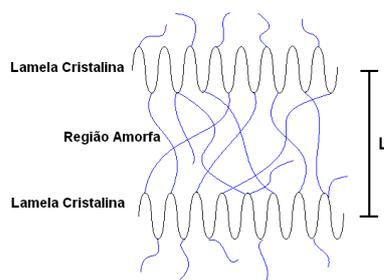


Figura 2.24 Arranjo estrutural de um polímero semicristalino [105].

A presença de regularidade estrutural em um polímero semicristalino leva à obtenção de padrões de SAXS caracterizados por anéis fortes e bem definidos. Em uma amostra não orientada, as lamelas cristalinas estão orientadas em todas as direções com igual probabilidade (orientação aleatória). Quando

as lamelas apresentam uma orientação preferencial, os anéis se tornam arcos, mais estreitos e mais pontuais quanto maior for a orientação das lamelas em relação ao eixo de referência. Esses comportamentos podem ser verificados nos padrões apresentados na Figura 2.25.

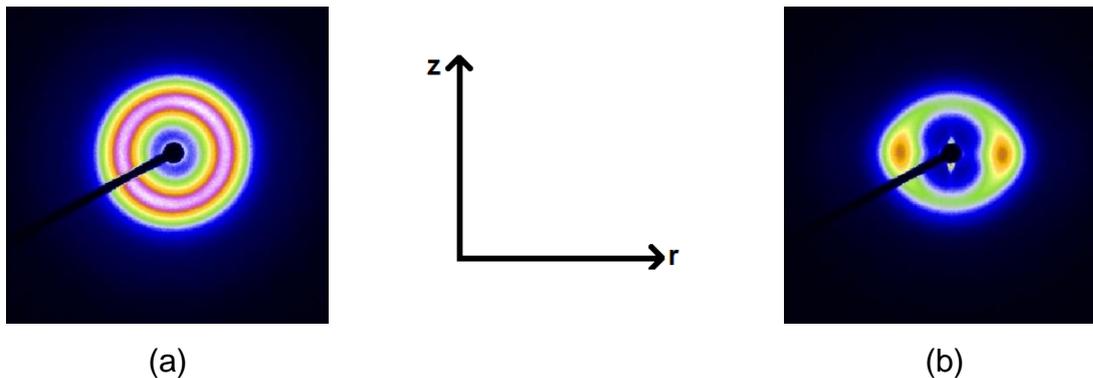


Figura 2.25 Exemplos de padrões de espalhamento de SAXS para (a) amostra com orientação aleatória e (b) amostra com orientação preferencial na direção “r”.

Dessa forma, a orientação preferencial das lamelas cristalinas pode ser avaliada qualitativamente já a partir dos padrões de espalhamento bidimensionais, obtidos para um determinado plano de eixos de referência (no caso da Figura 2.25, para o plano “rz”).

Devido às características das estruturas lamelares que causam o espalhamento, mede-se a orientação do vetor normal às lamelas, em relação ao eixo de referência [106]. Esse vetor é perpendicular ao eixo de crescimento das lamelas, como pode ser visto no esquema apresentado na Figura 2.26.

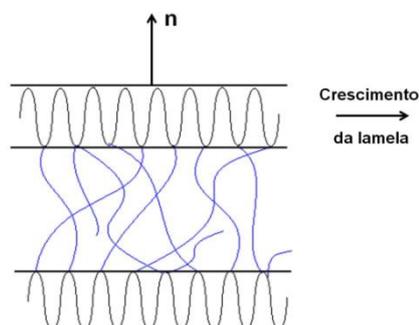


Figura 2.26 Representação do vetor  $n$ , normal às lamelas cristalinas e perpendicular ao eixo de crescimento do cristal.

A seguir é detalhado o procedimento experimental adotado nesse projeto de pesquisa para analisar quantitativamente a orientação preferencial das lamelas cristalinas a partir dos padrões bidimensionais de SAXS.

Para se estudar a orientação 3D das lamelas cristalinas das amostras injetadas, as medidas de espalhamento de raios-x devem ser feitas em pelo menos duas orientações da amostra em relação ao feixe de raios-x [107]. Uma terceira orientação pode ser usada para confirmar os dados obtidos.

Na Figura 2.27 são apresentadas as relações angulares observadas entre o vetor de espalhamento ( $q$ ) em função de duas orientações de uma mesma amostra com orientação preferencial, sendo “ $r$ ” a direção principal do fluxo (no molde de disco é a direção do raio), “ $\theta$ ” a direção transversal (direção perpendicular a “ $r$ ”) e “ $z$ ” a direção normal (da espessura do molde). Tem-se que:  $q_{r\theta}$  é a projeção do vetor de espalhamento  $q$  no plano “ $r\theta$ ”,  $\Phi_{r\theta}$  é o ângulo que a projeção do vetor de espalhamento  $q$  no plano “ $r\theta$ ” faz em relação ao eixo horizontal (“ $\theta$ ”),  $q_{rz}$  é a projeção do vetor de espalhamento  $q$  no plano “ $zr$ ” e  $\Phi_{rz}$  é o ângulo que a projeção do vetor de espalhamento  $q$  no plano “ $zr$ ” faz em relação ao eixo horizontal (“ $r$ ”). A orientação preferencial das lamelas cristalinas de uma amostra injetada em relação aos eixos de referência “ $r$ ”, “ $\theta$ ” e “ $z$ ” é determinada pelos ângulos  $\Phi_r$ ,  $\Phi_\theta$  e  $\Phi_z$ , mostrados na Figura 2.27.

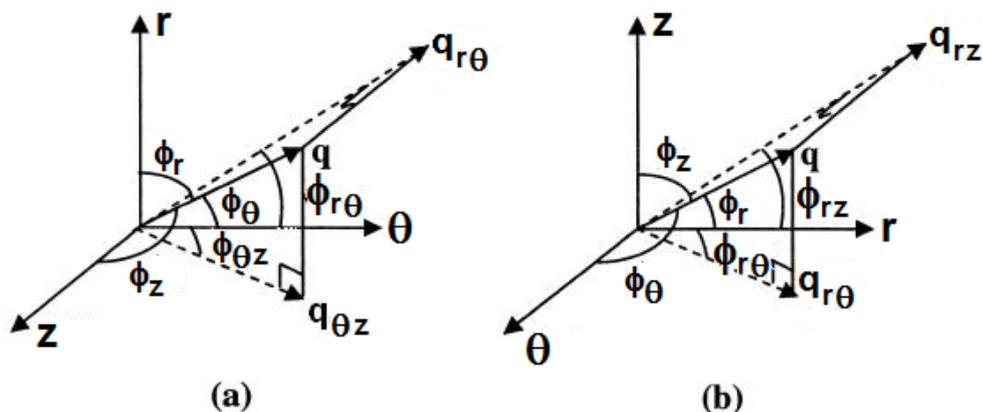


Figura 2.27 Direção do vetor de espalhamento em duas orientações diferentes: (a) em relação à “ $r\theta$ ” e (b) em relação à “ $zr$ ”. [107, modificado].

As seguintes relações podem, então, ser definidas [108]:

$$q_{\theta} = q_{r\theta} \cdot \cos \phi_{r\theta} \quad \text{Equação 2.28}$$

$$q_r = q_{r\theta} \cdot \text{sen} \phi_{r\theta} \quad \text{Equação 2.29}$$

$$q_r = q_{rz} \cdot \cos \phi_{rz} \quad \text{Equação 2.30}$$

$$q_z = q_{rz} \cdot \text{sen} \phi_{rz} \quad \text{Equação 2.31}$$

Das Equações 2.28 a 2.31, as seguintes relações podem ser obtidas:

$$\frac{q_r}{q_{\theta}} = \tan \phi_{r\theta} \quad q_{\theta} = \frac{q_r}{\tan \phi_{r\theta}} = q_r \cdot \cot \phi_{r\theta} \quad \text{Equação 2.32}$$

$$\frac{q_z}{q_r} = \tan \phi_{rz} \quad q_z = q_r \cdot \tan \phi_{rz} \quad \text{Equação 2.33}$$

E, portanto:

$$\frac{q_z}{q_{\theta}} = \frac{\tan \phi_{rz}}{\cot \phi_{r\theta}} \quad \text{Equação 2.34}$$

Também da Figura 2.27, os ângulos  $\Phi_r$ ,  $\Phi_z$  e  $\Phi_{\theta}$  podem ser obtidos pelas seguintes relações:

$$\cos^2 \phi_r = \frac{q_r^2}{q^2} = \frac{q_r^2}{q_r^2 + q_z^2 + q_{\theta}^2} \quad \text{Equação 2.35}$$

$$\cos^2 \phi_z = \frac{q_z^2}{q^2} = \frac{q_z^2}{q_r^2 + q_z^2 + q_{\theta}^2} \quad \text{Equação 2.36}$$

$$\cos^2 \phi_{\theta} = \frac{q_{\theta}^2}{q^2} = \frac{q_{\theta}^2}{q_r^2 + q_z^2 + q_{\theta}^2} \quad \text{Equação 2.37}$$

Substituindo as Equações 2.32 a 2.34 nas Equações 2.35 a 2.37 e definindo-se  $A = \tan \phi_{rz}$  e  $B = \cot \phi_{r\theta}$ , chega-se a:

$$\cos^2 \phi_r = \frac{1}{1 + A^2 + B^2} \quad \text{Equação 2.38}$$

$$\cos^2 \phi_z = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{A^2}\right) + \left(\frac{B^2}{A^2}\right)} \quad \text{Equação 2.39}$$

$$\cos^2 \phi_\theta = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{B^2}\right) + \left(\frac{A^2}{B^2}\right)} \quad \text{Equação 2.40}$$

Das Equações 2.38 s 2.40, pode ser observado que:

$$\cos^2 \phi_r + \cos^2 \phi_z + \cos^2 \phi_\theta = 1 \quad \text{Equação 2.41}$$

Assim, para determinar a orientação das lamelas cristalinas em relação ao eixo de coordenadas de referência (“r”, “z” e “ $\theta$ ”), devem ser determinados os valores de  $\Phi_{rz}$  e  $\Phi_{r\theta}$  (para o caso analisado). Sabe-se que para qualquer estrutura periódica, a agudez do pico azimutal reflete a extensão da orientação do vetor normal a essa estrutura. Assim, curvas de intensidade em função do ângulo azimutal podem ser utilizadas para o cálculo do valor do cosseno quadrado médio do ângulo que o vetor normal faz em relação a um determinado plano de reflexão [106,107]. Por exemplo, a partir dos padrões de espalhamento de uma amostra analisada em relação aos planos de referência “r $\theta$ ” e “zr”, obtêm-se curvas de intensidade em função do ângulo azimutal e os valores de  $\langle \cos^2(\phi_{r\theta}) \rangle$  e  $\langle \cos^2(\phi_{rz}) \rangle$  podem ser determinados a partir das relações:

$$\langle \cos^2(\phi_{r\theta}) \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} I(\phi_{r\theta}) \cdot \cos^2(\phi_{r\theta}) \cdot d\phi_{r\theta}}{\int_0^{2\pi} I(\phi_{r\theta}) \cdot d\phi_{r\theta}} \quad \text{Equação 2.42}$$

$$\langle \cos^2(\phi_{rz}) \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} I(\phi_{rz}) \cdot \cos^2(\phi_{rz}) \cdot d\phi_{rz}}{\int_0^{2\pi} I(\phi_{rz}) \cdot d\phi_{rz}} \quad \text{Equação 2.43}$$

A obtenção desses valores permite, portanto, o cálculo de  $\Phi_r$ ,  $\Phi_\theta$  e  $\Phi_z$  a partir das Equações 2.38 a 2.40 e, finalmente, determina-se a orientação média das lamelas cristalinas em relação ao sistema de coordenadas de referência. Para o uso das Equações 2.42 e 2.43, assume-se que há uma distribuição de orientações das lamelas cristalinas, mas que essa população de orientações pode ser representada por uma única direção média de orientação no espaço 3D; a simetria das reflexões de SAXS em relação à origem (centro do feixe) serve como suporte de adequação dessa hipótese, sendo ela geralmente correta para o espalhamento a baixos ângulos [107].

Uma das melhores formas de se representar a orientação tridimensional de uma estrutura é através de um triângulo de Wilchinsky [107,109]. Nessa representação gráfica, a orientação tridimensional é definida como um único ponto dentro de um diagrama ternário. O triângulo de Wilchinsky é construído marcando-se, a partir do lado oposto de uma direção  $i$ , o valor de  $\cos^2\Phi_i$ ; a interseção dos três valores de  $\cos^2\Phi_i$  define o ponto relativo à orientação do sistema analisado. Para uma amostra com orientação aleatória, tem-se que  $\cos^2\phi_r = \cos^2\phi_z = \cos^2\phi_\theta = \frac{1}{3}$ , resultando em um ponto no centro do triângulo de Wilchinsky. A representação gráfica de uma perfeita orientação em relação à “r”, por exemplo, seria um ponto na interseção das arestas relativas aos planos “rz” e “r $\theta$ ”, onde  $\cos^2\phi_r = 1$  e  $\cos^2\phi_z = \cos^2\phi_\theta = 0$ . A representação desses dois exemplos em um triângulo de Wilchinsky é apresentada na Figura 2.28.

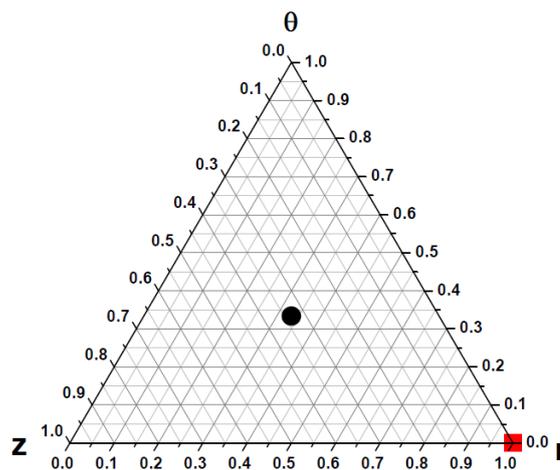


Figura 2.28 Triângulo de Wilchinsky para duas amostras com orientações distintas. O ponto circular está relacionado a uma amostra com orientação aleatória e o quadrado a uma amostra com orientação perfeita em relação à direção “r”.

## 2.4 Processo de Moldagem por Injeção

O equipamento para moldagem por injeção consiste basicamente em duas unidades: a máquina injetora e o molde de injeção. A máquina injetora, por sua vez, divide-se em duas unidades: de injeção e de fechamento/extração.

A unidade de injeção é responsável pela fusão do polímero e injeção deste na cavidade do molde, processos realizados por uma rosca rotativa e recíproca, com um mecanismo semelhante ao do processo de extrusão, porém que permite que a rosca avance e retroceda. A unidade de fechamento tem como funções sustentar o molde, abrindo-o e fechando-o e extrair a peça moldada. Já o molde é projetado de acordo com o produto desejado e é nele onde ocorre o processo de cristalização [110-114]. Um ciclo clássico de moldagem por injeção de um termoplástico é mostrado na Figura 2.29.

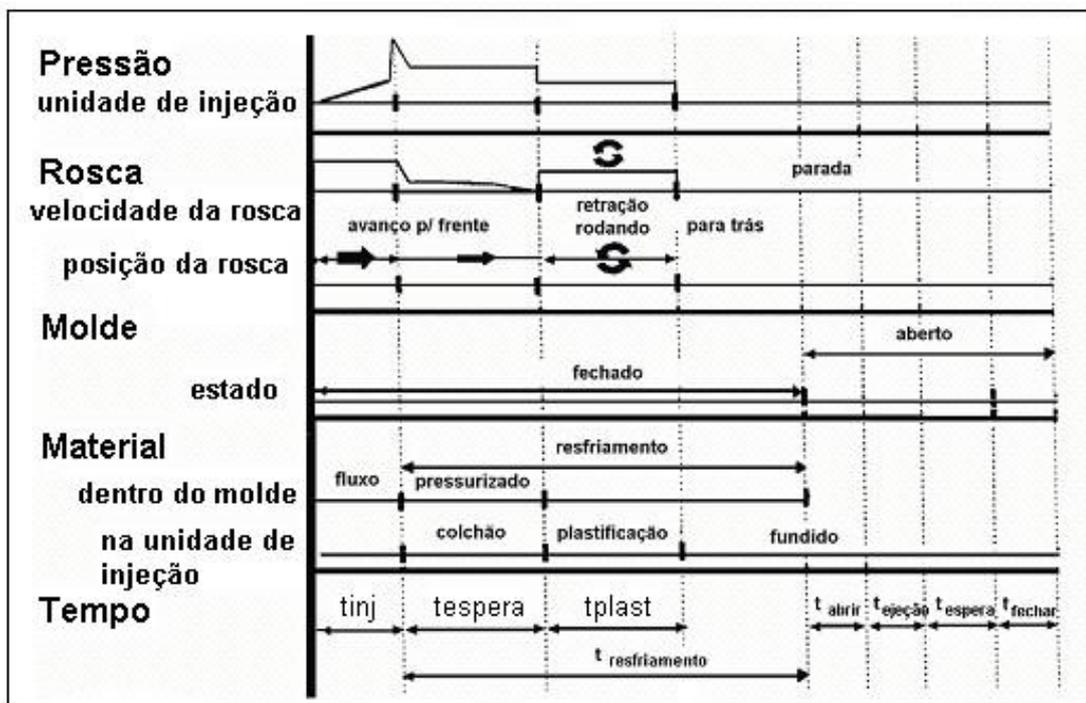


Figura 2.29 Ciclo de moldagem por injeção [114].

Um ciclo completo de injeção ocorre em sete etapas [114]:

(1) *Fechamento do molde;*

(2) *Fusão do polímero:* a rosca rotativa transporta os grânulos de material sólido do funil de alimentação em direção ao molde. O material é fundido por fricção com a rosca e com o barril e pelo calor fornecido pelo barril aquecido.

(3) *Transporte do polímero fundido para o molde:* o material fundido vai se acumulando na frente da rosca o que cria uma pressão, forçando a rosca a voltar à sua posição inicial. A rosca então cessa a rotação e age como um pistão, injetando o material na cavidade.

(4) *Preenchimento da cavidade*: polímero fundido é injetado a uma velocidade controlada pela rosca, que determina a pressão e vazão. O material vai preenchendo totalmente o sistema de alimentação até a cavidade.

(5) *Empacotamento*: material adicional é empurrado para dentro do molde para compensar a contração de volume sofrida pelo material ao resfriar. Ocorre, então, a transição do fluxo controlado pela vazão para o fluxo controlado pela pressão. Esta etapa termina com o congelamento do bico de injeção.

(6) *Resfriamento*: a fase que controla o tempo total de injeção. Inicia-se simultaneamente com o preenchimento, pois o fundido começa a resfriar logo que entra em contato com a parede fria do molde. O processo de transferência de calor ocorre até que a peça adquira rigidez suficiente para ser ejetada.

(7) *Abertura do molde e ejeção da peça moldada*.

A Figura 2.30 mostra a evolução dos perfis de pressão, temperatura e vazão na cavidade do molde. Observa-se que durante o preenchimento, a pressão aumenta até atingir o preenchimento volumétrico da mesma, enquanto a vazão se mantém constante. A partir desse momento, ocorre a compactação (pressurização) do material. A pressão atinge o valor máximo, a vazão apresenta uma queda brusca, porém os efeitos de resfriamento são baixos.

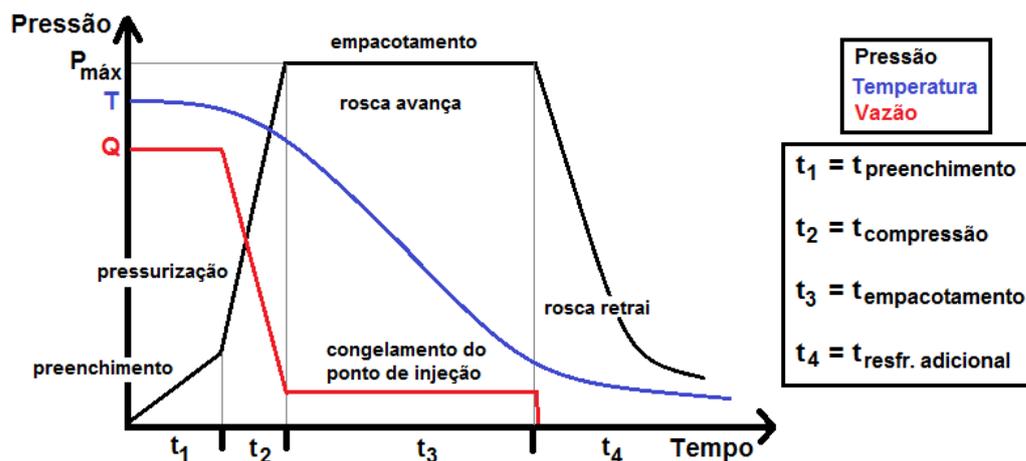


Figura 2.30 Perfis de pressão, temperatura e vazão na cavidade [115].

Após o preenchimento total, inicia-se a etapa de empacotamento. O moldado é pressurizado a uma pressão constante, enquanto se resfria até a solidificação do bico de injeção. Com isso, não é mais permitida a entrada de

material no interior da cavidade. Finalmente, a pressão é removida e a peça continua seu resfriamento até ocorrer ejeção [112,113,116].

Os parâmetros de processo (vazão, temperaturas de injeção e molde, pressões de injeção e empacotamento, entre outros) influenciam amplamente a morfologia desenvolvida nas peças moldadas (cristalinidade, orientação, dispersão de fases) e, conseqüentemente, as propriedades finais do moldado.

Entretanto, em cada etapa de injeção, existem parâmetros que exercem maior influência sobre o material. Assim, para a fase de plastificação, uma das variáveis mais importantes é a temperatura do fundido, pois qualquer alteração pode afetar uma série de outras variáveis como: fluidez, pressão no bico de injeção e pressão na cavidade do molde. Já na fase de preenchimento temos como principais variáveis: a pressão na cavidade do molde, velocidade de injeção, temperaturas de injeção e do molde e viscosidade do fundido [112,113].

Para a fase de empacotamento as variáveis de maior importância são: pressão de empacotamento, volume específico do polímero na cavidade, temperatura do fundido, tempos de empacotamento e resfriamento. Se a aplicação da pressão de empacotamento for curta demais, o fluxo pode retornar para os canais de injeção e para o cilindro. Esses efeitos podem resultar em uma orientação adicional, além de provocar variações dimensionais e no peso do moldado. Porém, se a pressão de empacotamento for aplicada por um tempo mais longo que o tempo de congelamento do canal de injeção, não há maiores conseqüências para a peça, já que o fundido não pode mais entrar na cavidade do molde. A solidificação do fundido sob pressão influencia a cinética de cristalização e o padrão de orientação do moldado. Características relacionadas ao peso específico do moldado, encolhimento e tensões residuais são determinadas durante esta fase [113,114,117].

Por fim, a fase de resfriamento tem grande influência nas propriedades finais do moldado. Enquanto o moldado se encontra na cavidade do molde, surgem tensões residuais que são causadas pelas diferenças dos perfis de temperatura (taxa de resfriamento) durante seu resfriamento. A presença dessas tensões influencia a estabilidade dimensional, resistência mecânica e resistência química do moldado. Tempos de resfriamento curtos reduzem as ten-

sões internas, pois o moldado é ejetado, ainda morno, permitindo que os processos de relaxação atuem, e ocorra um melhor balanço dos perfis de temperaturas internas [114,117].

#### 2.4.1 Morfologias Desenvolvidas na Moldagem por Injeção

Os perfis de velocidades do fundido dentro da cavidade do molde estão ilustrados na Figura 2.31.

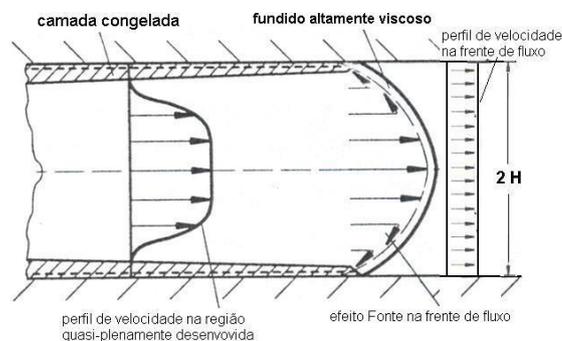


Figura 2.31 Modelo de escoamento do fundido na cavidade do molde [114].

O escoamento é característico e depende da posição do material, sendo dividido nas seguintes regiões principais:

(1) *Frente de fluxo* [118]: responsável pela orientação próxima à parede do molde. Segundo esse modelo, um elemento diferencial de fluido que escoar no centro do fluxo é desacelerado, na direção axial, conforme atinge a interface polímero/ar (que se movimenta mais lentamente), adquire uma componente radial de velocidade (sofre aceleração na direção perpendicular ao fluxo) e move-se em direção à parede do molde (Figura 2.32).

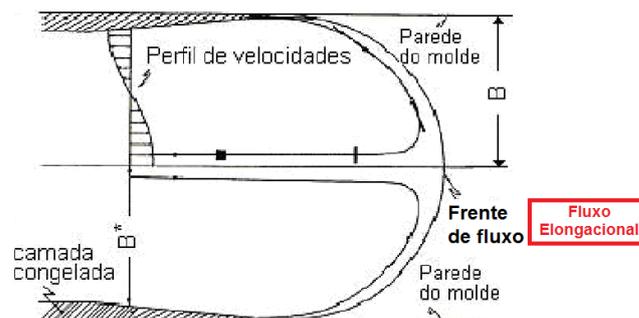


Figura 2.32 Modelo de Frente de Fluxo [118].

Ao atingirem a parede do molde, as cadeias solidificam instantaneamente mantendo a orientação que sofreram durante o fluxo elongacional.

(2) *Região de escoamento quase permanente*: responsável pela orientação nas regiões mais centrais da espessura. Nessa região, existe forte interação entre fenômenos térmicos e mecânicos. Pela Figura 2.33, observa-se que a taxa de cisalhamento é máxima próxima à camada de material congelado e decai para zero no centro da peça. Já em relação à temperatura, mostra-se que ela tende para um valor máximo na região central, fazendo com que o material presente no interior se resfrie mais lentamente, devido ao efeito isolante das camadas já solidificadas.

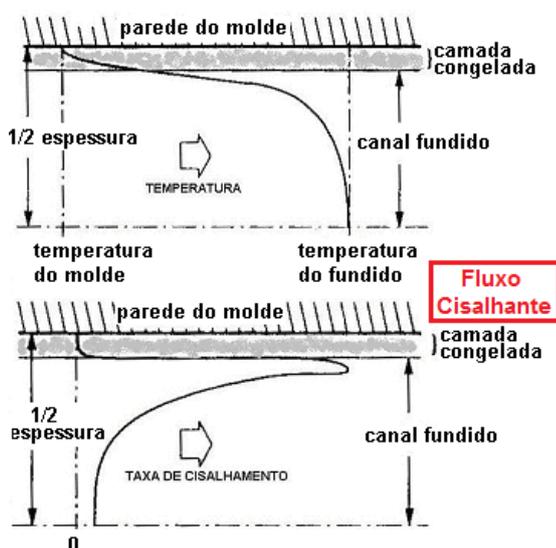


Figura 2.33 Perfis de temperatura e taxa de cisalhamento na região de fluxo quase plenamente desenvolvido [119].

(3) *Próxima ao bico de injeção*: o polímero ainda está quente e por isso pouco contribui para a formação da morfologia final.

Assim, no processo de moldagem por injeção fluxos cisalhantes e elongacionais estão presentes, ocorrendo, então, cristalizações quiescente e induzida por fluxo. Estruturas lamelares orientadas na direção do fluxo possuem alto grau de birrefringência e são partes de uma macroestrutura formada por camadas com vários graus de orientação.

Sabe-se que o tensor taxa de deformação,  $\dot{\gamma}$ , em coordenadas cilíndricas, é dado por:

$$\dot{\gamma} = \begin{vmatrix} \dot{\gamma}_{rr} & \dot{\gamma}_{rz} & \dot{\gamma}_{r\theta} \\ \dot{\gamma}_{zr} & \dot{\gamma}_{zz} & \dot{\gamma}_{z\theta} \\ \dot{\gamma}_{\theta r} & \dot{\gamma}_{\theta z} & \dot{\gamma}_{\theta\theta} \end{vmatrix} \quad \text{Equação 2.44}$$

A partir deste tensor podem ser definidas as taxas de deformação por cisalhamento e as taxas de deformação por alongação, conforme mostram os conjuntos de Equações 2.45 e 2.46:

$$\begin{aligned} \dot{\gamma}_{rz} &= \frac{\partial v_r}{\partial z} & \dot{\gamma}_{r\theta} &= \frac{\partial v_r}{\partial \theta} \\ \dot{\gamma}_{zr} &= \frac{\partial v_z}{\partial r} & \dot{\gamma}_{z\theta} &= \frac{\partial v_z}{\partial \theta} \end{aligned} \quad \begin{array}{l} \text{Equação 2.45} \\ \text{(Taxas de cisalhamento)} \end{array}$$

$$\dot{\gamma}_{\theta r} = \frac{\partial v_\theta}{\partial r} \quad \dot{\gamma}_{\theta z} = \frac{\partial v_\theta}{\partial z}$$

$$\dot{\gamma}_{rr} = \frac{\partial v_r}{\partial r} \quad \dot{\gamma}_{zz} = \frac{\partial v_z}{\partial z} \quad \dot{\gamma}_{\theta\theta} = \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} \quad \begin{array}{l} \text{Equação 2.46} \\ \text{(Taxas de alongação)} \end{array}$$

Em uma cavidade do tipo disco com ponto de injeção central, e considerando uma vazão constante, é produzido um escoamento bidimensional com simetria radial e gradientes de velocidade diferentes de zero nos planos ortogonais “zr” e “r $\theta$ ”, conforme mostrados na Figura 2.34.

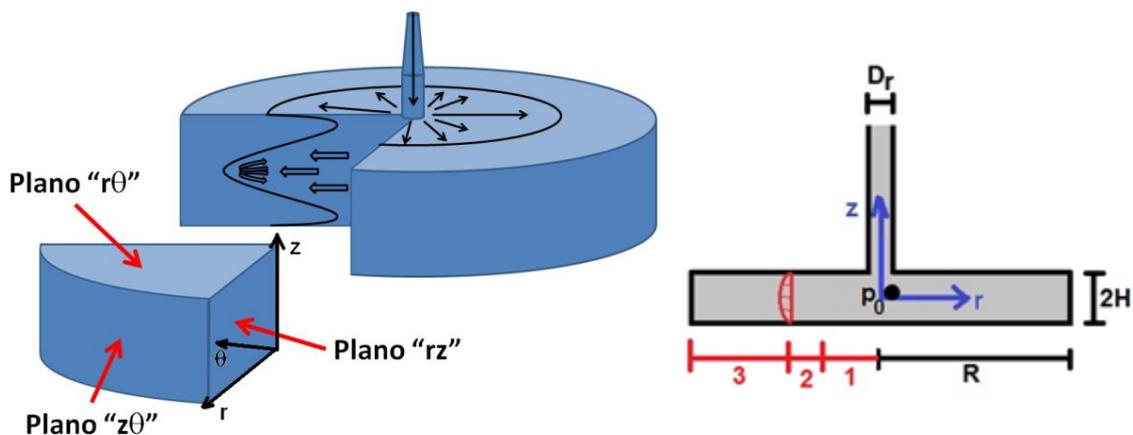


Figura 2.34 Cavidade tipo disco com ponto de injeção central e as regiões que caracterizam a etapa de preenchimento da cavidade; R é o raio do disco e 2H é a espessura [120, modificado].

Observa-se, neste molde, que existem as três regiões de fluxo abordadas anteriormente: **(1)** região de regime de entrada; **(2)** região de fluxo quase desenvolvido; e **(3)** região de fluxo plenamente desenvolvido.

Como o fluxo desacelera radialmente, surge a componente da velocidade tangencial, perpendicular à direção do escoamento radial, que assim produz um gradiente de velocidade que gera uma significativa deformação alongacional na direção de “ $\theta$ ”. Portanto, durante o preenchimento existe sempre uma competição entre o escoamento cisalhante e o alongacional, tornando a análise do fluxo neste tipo de geometria ainda mais complexa.

Para ilustrar a complexidade do fluxo nesta cavidade, considere a moldagem por injeção de um polímero que possua um comportamento bem próximo ao newtoniano no estado fundido (por exemplo, o polietileno tereftalato – PET). Considere também que o fluxo seja isotérmico (situação irreal, mas que serve apenas para simplificar os cálculos). A equação da conservação da quantidade de movimento, em coordenadas cilíndricas, será:

$$\rho \frac{\partial v_r}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} = -\frac{\partial p}{\partial r} + \eta \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} \quad \text{Equação 2.47}$$

A equação da quantidade de massa poderá ser descrita como:

$$Q = 4\pi \int_0^H r v_r dz \quad \text{Equação 2.48}$$

Por fim, a solução para descrever este fluxo será:

$$p - p_0 = -\frac{3Q\eta}{4\pi H^3} \ln\left(\frac{2r}{D_r}\right) \quad \text{Equação 2.49}$$

Onde:  $p_0$  é a pressão no ponto  $r = D_r/2$ , como ilustrado na Figura 2.34.

A Figura 2.35 ilustra algumas soluções para as equações acima. Nota-se que as taxas de cisalhamento irão atingir um máximo que será proporcional à vazão volumétrica e que o resfriamento do fundido no interior da cavidade, por sua vez, será inversamente proporcional à vazão. Já a queda de pressão no interior da cavidade sofre uma menor dependência deste parâmetro.

A morfologia ao longo da espessura depende, portanto, do tipo de polímero. No caso de termoplásticos semicristalinos, eles são divididos em dois

grupos, de acordo com sua habilidade de cristalização, a qual depende da estrutura molecular e flexibilidade da cadeia principal: polímeros de cristalização lenta (p.ex., poliésteres) e polímeros de cristalização rápida (p.ex., poliamidas).

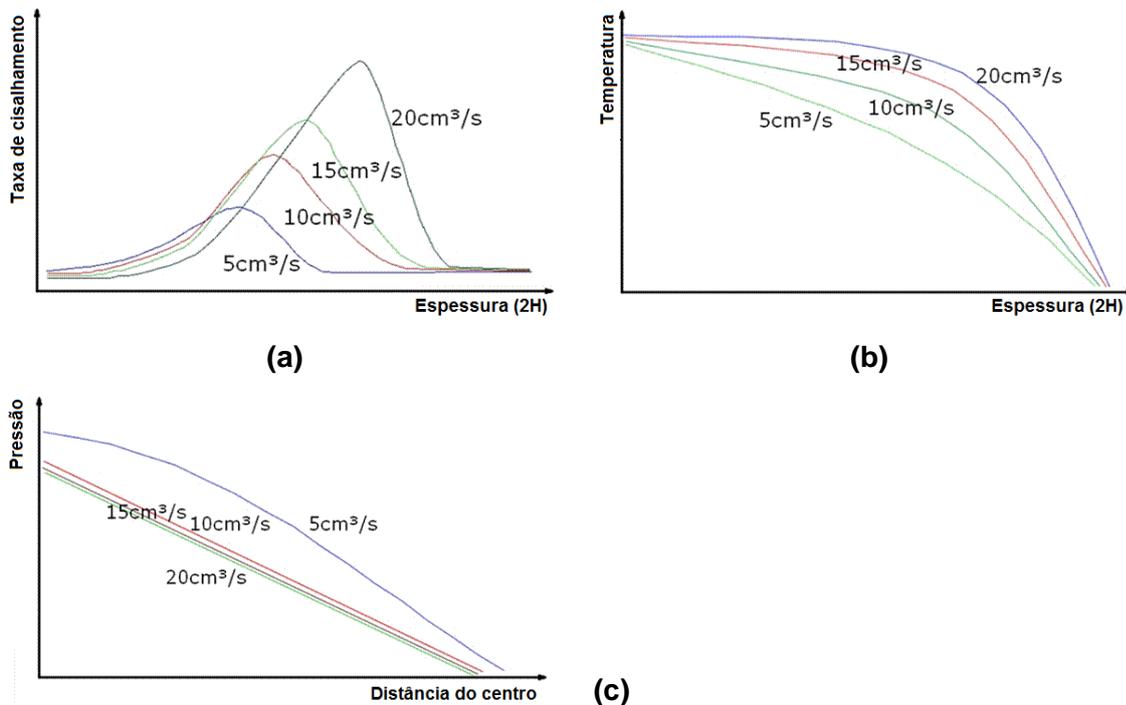


Figura 2.35 Variação da (a) taxa de cisalhamento e (b) temperatura do fundido em função da espessura do molde; e variação da (c) pressão em função da distância percorrida pela frente de fluxo [121].

### Polímeros de Cristalização Rápida

Polímeros, que possuem cadeias muito flexíveis, cristalizam rapidamente e desenvolvem uma morfologia característica com três camadas distintas, denominada de “pele-núcleo” [122-124]:

(1) *Pele*: pode ser dividida em camada congelada e camada induzida por fluxo. A camada congelada é formada imediatamente quando o polímero fundido atinge as paredes frias do molde. Nesse momento ocorre o congelamento desta camada, altamente orientada. Já a camada induzida por fluxo é formada, também, durante a fase de preenchimento devido ao super-resfriamento imposto a esse material quando entra em contato com a camada congelada. Esta camada induzida apresenta uma microestrutura característica de cristalização com altas taxas de resfriamento e fluxo. As lamelas crescem no plano perpen-

dicular à direção de preenchimento. Sua espessura é controlada por efeitos da taxa de resfriamento e de tensões impostas ao fundido. Sua formação é termicamente controlada por altas temperaturas do fundido e governada pelas tensões de cisalhamento quando a temperatura do fundido está baixa.

**(2) Zona de transição:** é a camada situada entre a pele e o núcleo. A partir do centro, uma quantidade crescente de orientação devido ao fluxo é observada. Nessa região encontramos altas taxas de cisalhamento, gerando deformação nos esferulitos na direção do fluxo. Em algumas situações é observada transcristalização a partir da camada anteriormente desenvolvida.

**(3) Núcleo:** camada formada na região central da amostra. O material, previamente cristalizado próximo à parede do molde, age como uma barreira devido a sua baixa condutividade térmica, criando uma taxa de cisalhamento baixa no núcleo, sendo mínima no centro deste, formando uma morfologia típica de polímeros fundidos que cristalizam em condições quiescentes (esferulitos). Além de possuir alto grau de cristalinidade, encontra-se um gradiente em relação à dimensão dos esferulitos, que aumentam de tamanho em direção ao núcleo, devido ao perfil de transferência de calor na cavidade do molde.

### **Polímeros de Cristalização Lenta**

Polímeros, que possuem cadeias rígidas, apresentam cinética de cristalização lenta e os efeitos de fluxo e tensão são mais aparentes na morfologia final, sendo que podem exibir três diferentes tipos de gradientes estruturais, dependendo das condições de processo [125,126]:

**(1)** Produtos amorfos (ou com cristalinidade muito baixa), quando a temperatura do molde está baixa ( $T_w < T_g$ ) e a velocidade de injeção está alta.

**(2)** Gradiente estrutural de três camadas: superfície amorfa – anel cristalino – núcleo amorfo (ou semicristalino), quando a temperatura no molde está entre a  $T_g$  e a temperatura de cristalização a frio do material ou a velocidade de injeção é baixa.

**(3)** Produtos cristalinos: quando a temperatura do molde está bem acima da temperatura de cristalização a frio do material.

### Parâmetros que mais Influenciam a Morfologia na Moldagem por Injeção

(1) Temperatura do molde ( $T_w$ ): com aumento até a temperatura onde a taxa de cristalização quiescente é máxima, formam-se estruturas do tipo 3 (típicas de polímeros com cristalização rápida). Em baixas temperaturas, a cristalinidade é baixa na região central e na “pele”.

(2) Velocidade de injeção: menores velocidades (menores taxas de cisalhamento) geram maiores tensões, pois a viscosidade do fundido, dada por  $\eta = \tau / (\dot{\gamma})$ , aumenta e o polímero fica sujeito ao campo de tensões por mais tempo, pois o tempo de preenchimento do molde aumenta, sendo estes efeitos mais significativos quando a  $T_w$  é baixa. Nesta condição, menores velocidades de injeção geram maiores cristaltos próximos ao núcleo.

(3) Tempo de empacotamento ( $t_{emp}$ ): este parâmetro se mostra importante, quando  $T_w$  está acima da  $T_g$ , ou seja, quando a taxa de cristalização é baixa o suficiente para se observar os efeitos da tensão em curtos tempos de espera e alta para se observar os efeitos da cristalização térmica em tempos de espera mais longos. Com o aumento de  $t_{emp}$ , o grau de cristalinidade aumenta.

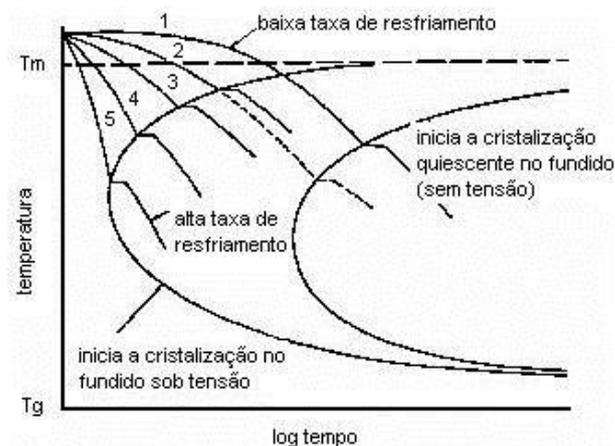


Figura 2.36 Curva TTT exibindo os efeitos da história térmica sobre o processo de cristalização polimérica [126].

O desenvolvimento das estruturas multicamadas pode ser explicado através de gráficos de transformação – tempo – temperatura (curvas TTT), como ilustrado na Figura 2.36, que exhibe os pontos de início da cristalização durante o resfriamento. Se a curva de resfriamento intercepta a curva TTT, a cris-

talização polimérica ocorre, porém se não há encontro, o polímero é super-resfriado, formando estruturas amorfas.

A Figura 2.37 descreve a formação da morfologia pele amorfa – anel cristalino – núcleo amorfo através de curvas TTT, que exibem o campo térmico e de tensão na cristalização de polímeros em um processo não-isotérmico.

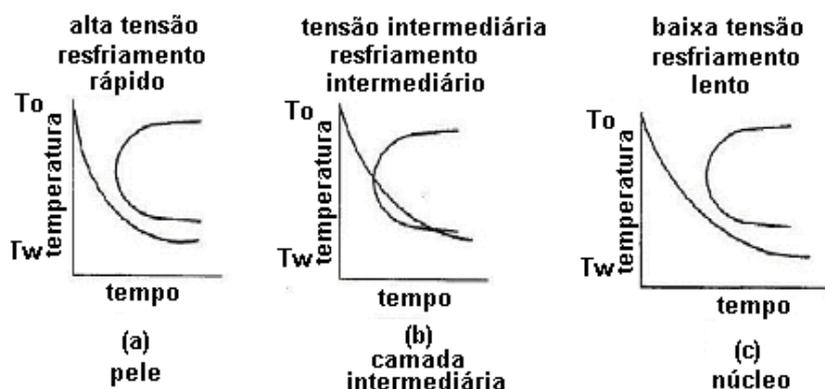


Figura 2.37 Diagramas TTT de polímeros de cristalização lenta [125-126].

(1) *Perto da parede (pele)*: taxa de resfriamento e tensões de cisalhamento são altas. Embora o tempo de indução seja curto, a curva de resfriamento não intercepta o envelope, e o polímero se mantém amorfo;

(2) *Na camada intermediária*: a taxa de resfriamento é menor devido ao efeito do isolamento térmico da pele, e o envelope se desloca para tempos mais longos. As duas curvas se interceptam e a cristalização inicia.

(3) *No núcleo*: ocorrem baixas tensões de cisalhamento e resfriamento lento, as curvas não se interceptam e o polímero fica amorfo. Porém, o núcleo pode cristalizar, com energia e tempo suficientes em temperaturas elevadas.

## 2.5 Monitoramento da Cristalização em Tempo Real

Como já visto, a cristalização do polímero influencia suas propriedades finais e, portanto, há um grande interesse em entender esse processo. Em condições quiescentes e isotérmicas isso pode ser facilmente observado através de um microscópio ótico de luz polarizada, utilizando uma placa aquecedora, onde o processo de solidificação é acompanhado. Mas, durante o proces-

samento, como na moldagem por injeção, a cristalização ocorre sob condições não-isotérmicas, altas taxas de resfriamento e fluxo cisalhante e elongacional. Para otimizar o processo de moldagem por injeção, o comportamento do fundido dentro do molde é inferido principalmente por simulações computacionais. Entretanto, essas simulações não levam em consideração a energia referente ao processo de cristalização dos polímeros.

Para obter uma descrição quantitativa da estrutura desenvolvida durante a moldagem por injeção, dados de cinética de cristalização sob condições de processo são extremamente necessários, porém, difíceis de obter. Por essas razões, o desenvolvimento de técnicas avançadas de monitoramento de processos de polímeros semicristalinos e instrumentação é muito importante. Os trabalhos de monitoramento através de sistemas óticos se baseiam na teoria de espalhamento de luz, pois monitoram a queda da intensidade de luz refletida ou transmitida, em relação à intensidade inicial [127-131].

### **2.5.1 Interações Entre Feixe de Luz e Matéria**

Quando feixes de luz atingem um obstáculo (que pode se encontrar em estado gasoso, líquido ou sólido), uma fração desta radiação é refletida pela superfície deste corpo e o restante atravessa-o. A fração da energia refletida depende do ângulo de incidência do feixe, da orientação do vetor campo elétrico associado à onda e da velocidade da luz nos meios. Em relação à fração transmitida pelo interior do material, esta pode ser subdividida em duas parcelas: uma parte que é absorvida pelo material e posteriormente transformada em outro tipo de energia (por exemplo, térmica) e a outra parte que é transmitida e que pode sofrer espalhamento. Estes processos estão na Figura 2.38.

A absorção de radiação consiste na transformação pelas partículas, da energia disponível sob forma eletromagnética, em energia interna das partículas, a qual poderá ser ou não irradiada posteriormente, dependendo da estrutura eletrônica e da distribuição dos níveis quânticos da partícula. Já o espalhamento de luz é um processo físico que ocorre quando um feixe de luz atinge

uma partícula com tamanho de mesma ordem de grandeza que o comprimento de onda do feixe de luz e possui índice de refração distinto do meio no qual a luz caminha. Ao atingir este obstáculo, a energia é irradiada em todas as direções, continuando na forma de ondas eletromagnéticas. No caso de espalhamento elástico (maioria dos casos), após interação do feixe de luz com a partícula, a radiação não perde ou ganha energia [132-134].

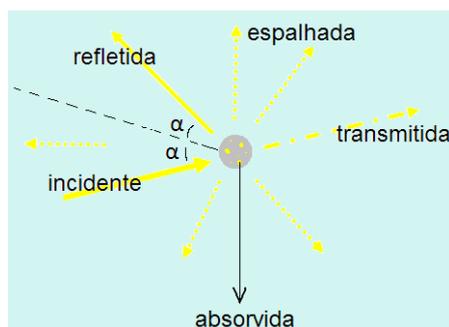


Figura 2.38 Ilustração da interação da luz com um obstáculo [135].

Portanto, a intensidade de luz transmitida através de uma amostra pode ser obtida através do seguinte balanço de energia:

$$\Phi_{\text{TRANSMITIDA}} = \Phi_{\text{INICIAL}} - \Phi_{\text{ABSORVIDA}} - \Phi_{\text{RETRO-ESPALHADA}} \quad \text{Equação 2.50}$$

Sendo o fluxo de luz definido por:

$$\phi = I_N \cdot A \quad \text{Equação 2.51}$$

Onde:  $\Phi$  é o fluxo de luz;  $A$  é a área projetada pelo feixe de luz;  $I_N$  é a intensidade de luz que caminha na direção normal à área  $A$ . Esta relação é conhecida como *poder ótico*.

Para avaliar a intensidade de luz espalhada, encontram-se na literatura diversas teorias que descrevem o fenômeno de espalhamento. Entre elas podem ser citadas as teorias de Rayleigh-Debye, de Rayleigh-Gans-Debye, de Mie, de difração anômala, entre outras [132-134].

A teoria de Mie [132,134] fornece uma rigorosa solução da teoria eletromagnética para espalhamento de luz gerado por esferas isotrópicas (de raio  $a$ ) em um meio isotrópico e homogêneo, conforme Figura 2.39. Esta teoria é uma solução das equações de Maxwell, sendo a intensidade de luz espalhada por uma esfera de raio  $a$  dada pela Equação 2.52.

$$I(\theta) = \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2} \left| \sum_{l=1}^{\infty} (-i)^l \left( B_l P_l(\cos \theta) \sin \theta - B_l \frac{P_l(\cos \theta)}{\sin \theta} \right) \right|^2 \quad \text{Equação 2.52}$$

Onde: P é o polinômio associado de Legendre; B é o coeficiente que caracteriza a onda espalhada, sendo no primeiro termo referente às ondas elétricas e no segundo termo referente às ondas magnéticas.

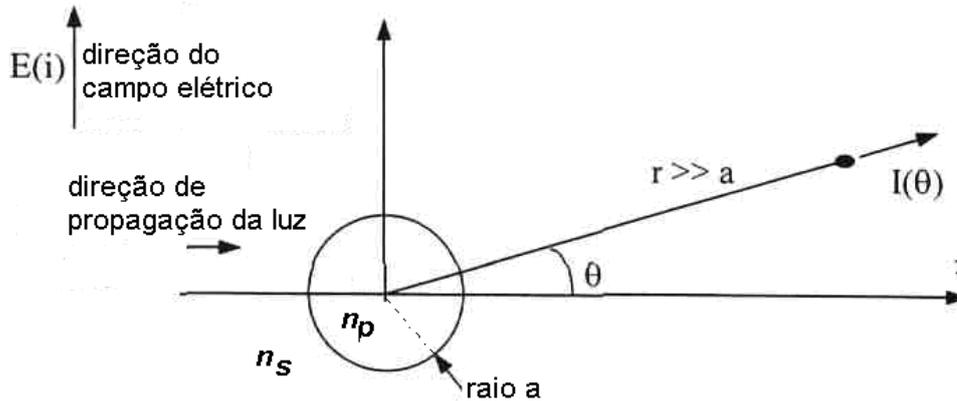


Figura 2.39 Espalhamento elástico gerado por uma esfera [132], onde:  $n_p$  e  $n_s$  é o índice de refração da partícula e do meio, respectivamente;  $\theta$  é o ângulo de espalhamento;  $r$  é a distância do centro da esfera ao ponto de detecção ( $r \gg \lambda$ ) [136].

Assim, a intensidade da luz espalhada por uma partícula é proporcional ao comprimento de onda da luz incidente e ao ângulo de espalhamento, mas é inversamente proporcional a distancia entre a esfera e o detector. Observa-se ainda que se  $\lambda$  e  $r$  são constantes,  $I(\theta)$  diminui se  $\theta$  aumenta.

Em meios com um número variado de esferas, a energia total espalhada é igual ao produto do número de esferas pelo valor de energia espalhada por uma única esfera (calculada pela Equação 2.52). Porém, esta teoria de Mie aplica-se a situações de espalhamento gerado por esferas similares e distribuídas aleatoriamente, devendo ser o espaçamento entre elas maior que o comprimento de onda da luz.

A teoria de Rayleigh-Debye [132,134] baseia-se em uma solução simplificada das relações de Maxwell e supõe que não ocorrem difração anômala e diferenças de fases no interior das partículas, e é dado por:

$$I(\theta) = I_0 k_E^4 \cos^2 \theta \left[ \left( \frac{n_p}{n_s} \right)^2 - 1 \right] \left( \frac{V}{4\pi r} \right)^2 R_{(\theta,\varphi)}^2 \quad \text{Equação 2.53}$$

Onde:  $k_E$  é o módulo de vetor de onda;  $V$  é o volume da partícula;  $n_p$  e  $n_s$  é o índice de refração da partícula e do meio, respectivamente;  $R_{(\theta,\varphi)}$  é o fator de forma de Rayleigh.

A Equação 2.53 mostra que a intensidade de luz espalhada por partículas grandes é maior que a intensidade gerada por partículas pequenas. Entretanto, considerando-se a razão  $I(\theta)/I_0$  constante, mostra-se que partículas pequenas espalham a radiação em ângulos maiores que as partículas grandes.

Porém, estas teorias apresentadas são aplicáveis apenas a sistemas onde ocorre espalhamento único. O espalhamento múltiplo ocorre quando a radiação espalhada por determinada partícula atinge suas vizinhas e consequentemente a relação proporcional entre radiação incidente e espalhada não é mais válida. Este tipo de espalhamento requer teorias mais avançadas de modelamento.

### 2.5.2 Interações Entre Feixe de Luz e Polímeros Amorfos

Polímeros puros no estado fundido ou amorfos em solidificação podem ser considerados como sistemas homogêneos na faixa de luz visível, pois não possuem estruturas com tamanho na mesma ordem de grandeza de  $\lambda$ , capazes de provocar o espalhamento de luz. Assim, nesta situação apenas os fenômenos de refração e absorção da luz podem ocorrer nestes materiais.

### 2.5.3 Interações Entre Feixe de Luz e Polímeros Cristalizáveis

Quando um feixe de luz (na faixa do visível) atravessa um polímero semicristalino que está sofrendo um processo de solidificação, ocorre principalmente o processo de espalhamento de luz, pois o feixe de luz troca de meios com índices de refração distintos, ou seja, da fase amorfa para fase cristalina.

Pela Figura 2.40, pode-se observar que a fase amorfa possui um índice de refração  $n_1$  e a fase cristalina  $n_2$ . Então, quando um feixe de luz, que atravessa a fase amorfa atinge um esferulito, ocorre espalhamento e troca de meio. Deve-se notar que este espalhamento de luz está relacionado às interfaces entre os esferulitos em crescimento e a fase amorfa.

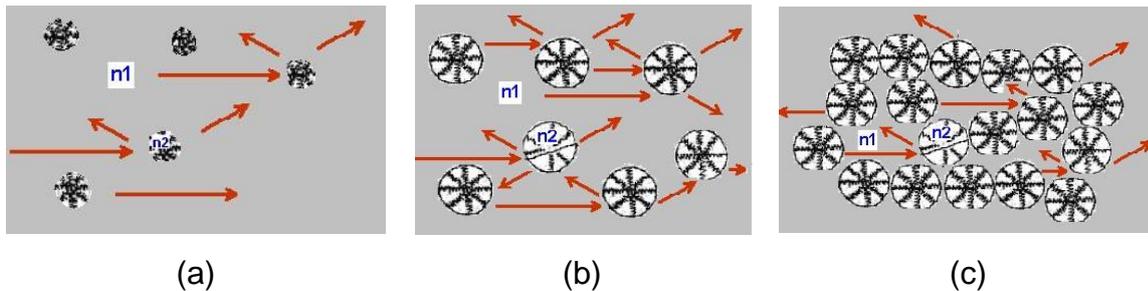


Figura 2.40 Processo de espalhamento de luz pelo crescimento de esferulitos a partir do fundido [137].

O número de interfaces e a área interfacial (entre fase amorfa e cristalina) aumentam durante a nucleação e o crescimento dos cristais, pois o tamanho e a quantidade dos esferulitos aumentam. Porém, quando os esferulitos começam a colidir entre eles, o número de interfaces decresce novamente [138-140], sugerindo um ponto de máximo espalhamento.

Este ponto de máximo espalhamento foi comprovado por *Ding e Spruiell* [141], conforme Figura 2.41, a qual exibe o resultado encontrado pelos autores em seus estudos de cristalização não-isotérmica a altas taxas de resfriamento, através de um dispositivo de estágio a quente, onde a depolarização da luz é acompanhada durante o processo de cristalização. A linha tracejada vertical indica o início da cristalização, ou seja,  $I_0$ , intensidade da luz sem analisador, começa a se desviar do valor inicial.  $I_0$  decresce com o início da cristalização, alcança um mínimo e aumenta até um valor final. O ponto de mínimo indica que o espalhamento atinge um máximo que deve estar relacionado com tamanho e número dos esferulitos, ou seja, a partir de certo tamanho alcançado pelos esferulitos, eles colidiriam entre si, espalhando menos luz.

A intensidade da luz medida com analisador ( $I$ ) é um resultado elucidativo do efeito de espalhamento, que causa um decréscimo na intensidade da luz, e do efeito depolarizador dos esferulitos, que aumentam a intensidade da luz

medida. No início da cristalização os esferulitos pequenos espalham mais luz que depolarizam-na. Então, a intensidade de luz ( $I$ ) decresce nos primeiros instantes da cristalização. O mínimo na curva indica que a intensidade da luz despolariada está aumentando, o que previne o decréscimo de  $I$ , que é causado pelo espalhamento.

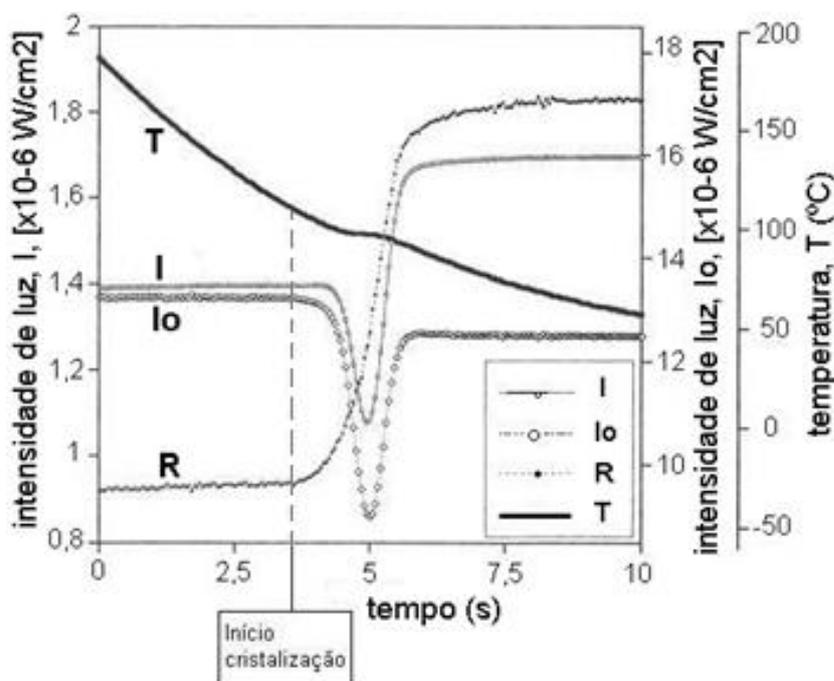


Figura 2.41 Intensidade de luz em função do tempo para iPP, onde:  $I$  é a intensidade de luz que passa pelo analisador;  $I_0$  é a intensidade de luz sem passar pelo analisador;  $R$  é a intensidade de luz relativa e  $T$  é a temperatura [142].

Deve-se ressaltar, então, que como o espalhamento de luz está relacionado a mudanças de meio com índices de refração distintos, para um mesmo material, amostras que apresentem esferulitos pequenos, em grande quantidade, devem causar mais espalhamento de luz do que amostras com esferulitos grandes, mas que se encontram em menor quantidade, pois a luz vai necessitar mudar de meio (cristalino para amorfo ou vice versa) muito mais vezes.

*Stein et al.* [138-140] desenvolveram uma teoria para calcular a intensidade de luz espalhada durante o processo de cristalização polimérica. Esta teoria assume que a intensidade da radiação espalhada é proporcional à fração volumétrica de esferulitos desenvolvidos, devido à troca de meio pela luz ( $n_1$

para  $n_2$ ). Os autores desenvolveram seu modelo assumindo os esferulitos como esferas ópticamente anisotrópicas, de raio  $R$ , e polaridades radial e tangencial,  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$ , respectivamente. Obtiveram a intensidade espalhada em dois modos: no modo  $H_V$  (polarização vertical da luz incidente e observação da componente horizontal da polarização da luz espalhada) e no modo  $V_V$  (espalhamento observado com a polarização vertical da luz incidente e da luz espalhada).

Assim a intensidade de radiação espalhada no modo  $H_V$ ,  $I_{H_V}$ , foi obtida:

$$I_{H_V}(q) = KV^2 \cdot (\alpha_1 - \alpha_2)^2 \cdot \text{sen}^2 \mu \cdot \cos^2 \mu [\phi_3(U)]^2 \quad \text{Equação 2.54}$$

Onde:  $V$  é o volume do esferulito ( $4\pi R^3/3$ ), assumindo que não ocorre encontro de esferulitos;  $K$  é uma constante física;  $\mu$  é o ângulo azimutal;

$$\phi_3(U) = \frac{3}{U^3} (\text{sen}U - U \cos U) \quad \text{Equação 2.55}$$

$$U = q \cdot R \quad \text{Equação 2.56}$$

Onde:  $q$  é a magnitude do vetor espalhamento, dado por:

$$q = 4\pi\lambda \cdot \text{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad \text{Equação 2.57}$$

Já a intensidade  $I_{V_V}$  foi obtida por:

$$I_{V_V}(q) = K\{V^2[(\alpha_1 - \alpha_s)[\phi_1(U)] + (\alpha_2 - \alpha_s)[\phi_2(U)] + (\alpha_1 - \alpha_2) \cos^2 \mu \cdot [\phi_3(U)]]^2\} \quad \text{Equação 2.58}$$

Onde:  $\alpha_s$  é a polaridade do meio isotrópico;

$$\phi_1 = \left(\frac{3}{U^3}\right) [SU - \text{sen}U] \quad \text{Equação 2.59}$$

$$\phi_2 = \left(\frac{3}{U^3}\right) [2\text{sen}U - U\text{sen}U - SU] \quad \text{Equação 2.60}$$

$$SU = \int_0^U \frac{\text{sen}x}{x} dx \quad \text{Equação 2.61}$$

A partir deste modelo, várias observações puderam ser obtidas: **(1)** calculando-se o ângulo de espalhamento para o máximo da função  $(\Phi_3)^2$ , encontra-se o valor de  $R$  (raio do esferulito); **(2)** como o termo  $V$  (volume do esferulito) é quadrático, isto torna o espalhamento extremamente influenciado pelo

tamanho dos esferulitos; **(3)** o espalhamento  $H_V$  depende da anisotropia dos esferulitos, e quando esta hipótese não é considerada, esta intensidade é nula.

Estas equações foram desenvolvidas para o caso de um esferulito isolado. Para aplicação em um meio repleto de esferulitos (condições reais), algumas mudanças são exigidas: **(1)** a intensidade  $I_{H_V}$  deve ser multiplicada pela fração volumétrica dos esferulitos ( $\Phi_s$ ); **(2)** os dois primeiros termos de  $I_{V_V}$  devem ser multiplicados pela função B (que depende de  $\Phi_s$ ), sendo que o termo relevante desta função B é:  $\phi_s(1 - \phi_s)$ .

Estas modificações propõem que a intensidade no modo  $V_V$  apresenta um máximo em  $\Phi_s=0,5$ . Portanto, resumidamente, os autores mostraram que no início da cristalização, a intensidade espalhada aumenta com o aumento da fração volumétrica dos esferulitos. Este fenômeno ocorre até alcançar  $\Phi_s=0,5$ . Nesta primeira etapa o ângulo de espalhamento ( $\theta$ ) diminui, com o crescimento dos esferulitos (conforme provado pela equação 2.34). Após este ponto de máximo, o termo  $\Phi_s(1-\Phi_s)$  diminui com o decorrer da cristalização até  $\Phi_s=1$ , e caso não ocorra cristalização secundária, a intensidade da radiação espalhada não se altera mais [139,140]. Entretanto, durante a cristalização secundária o termo  $(\alpha_1 - \alpha_2)$  aumenta, o que leva ao novo aumento da intensidade espalhada.

Na Tabela 2.2 são apresentadas as faixas de tamanho, geralmente, encontradas para as estruturas morfológicas dos polímeros. Assim, dependendo do comprimento de onda da radiação empregada no monitoramento ótico, será possível detectar diferentes estruturas.

Tabela 2.2 Tamanho aproximado de algumas estruturas [10,59,143].

Esferulitos	1 – 100 $\mu\text{m}$
Lamelas cristalinas	5 – 50 nm
Fibrilas	5 – 50 nm
Célula unitária	0,2 – 2 nm
Comprimento de cadeia	2 – 100 nm

#### 2.5.4 Monitoramento Ótico da Cristalização na Moldagem por Injeção

*Thomas e Bur* [128] construíram um sensor ótico para monitorar a cristalização polimérica durante a moldagem por injeção. O sensor consistia de uma janela de safira colocada na extremidade do pino ejetor no qual um cabo de fibra ótica era inserido. A fonte de luz utilizada foi laser HeNe ( $\lambda = 632,8\text{nm}$  e  $P = 5\text{mW}$ ). O detector usado foi fotodiodo de silício. Os resultados obtidos foram sinais de luz transmitidos pela resina, refletidos na parede do molde e transmitidos novamente através da resina. Seus estudos detectaram através de espalhamento de luz, o início e final da cristalização. Entretanto, não foram estudadas as influências de diversos parâmetros de injeção, e discrepâncias encontradas entre a simulação do modelo de cinética desenvolvido e os dados, obtidos pelo sensor, foram atribuídas à cristalização induzida por fluxo, porém poucos dados foram utilizados para obtenção desta conclusão.

*Marinelli et al.* [129,130] também desenvolveram um sistema ótico para monitorar a cinética de cristalização durante a moldagem por injeção. O sensor foi baseado no princípio de *Thomas e Bur* [128], entretanto, este foi fixado na cavidade de injeção. A fonte de laser utilizada foi HeNe ( $\lambda = 632,8\text{nm}$  e  $P_T = 15\text{mW}$ ). Através deste sistema estudaram o efeito de alguns parâmetros de injeção, como temperaturas do molde e de injeção, vazão e pressão de empacotamento sobre a cinética de cristalização de poliésteres, PET, PTT e PBT. Para os materiais PBT e PTT, o sistema se mostrou repetitivo e coerente com dados morfológicos e cinéticos obtidos por DSC, MOLP e WAXS. Mas, com polímeros de baixo grau de cristalinidade, como PET, a intensidade de luz era fraca e nenhum estudo pode ser elaborado.

Vale ressaltar que os autores encontraram certa dificuldade na interpretação destes sinais óticos, pois os sinais coletados eram resultados de luz transmitida através do polímero, refletida na parede oposta e transmitida novamente através da massa polimérica em solidificação, conforme Figura 2.42 (modo de reflexão). Ou seja, a intensidade final era a soma de perdas referentes à absorção, espalhamento e retroespalhamento (reflexão da luz pelos cristais em crescimento).

Para se obter um sinal de luz mais limpo e de mais fácil interpretação, um novo sistema foi construído, no qual a luz atravessa apenas uma vez a massa polimérica, sendo coletada diretamente na parede oposta do molde de injeção, conforme ilustra a Figura 2.42 (modo de transmissão). Este novo sistema foi utilizado por *Favaro et al.* [131] para estudos “on-line” de cinética de cristalização de PP e por *Moretti et al.* [144] para o estudo da cristalização de nanocompósitos de PP / PP-g-AM / MMT.

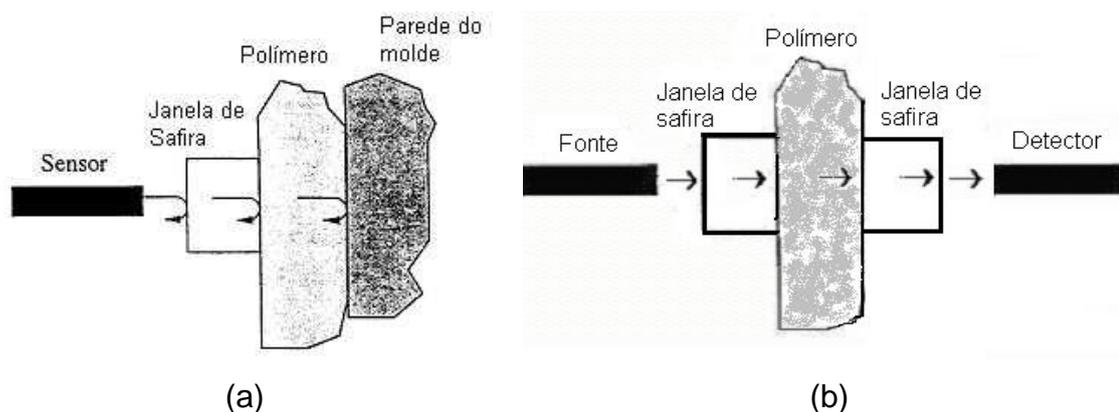


Figura 2.42 Ilustração do caminho de luz pelos modos de (a) reflexão (b) transmissão [131].

A Figura 2.43 ilustra a curva padrão de intensidade de luz com o tempo obtida por *Favaro et al.* [131]. No início do ciclo de injeção, com o molde aberto, o sistema capta a intensidade  $I_a$  (intensidade fraca devido à grande distância entre a fonte e o detector). Esta intensidade se mantém constante até o início do fechamento do molde. Neste instante, o sinal sofre um aumento brusco (aproximação entre fonte e detector) até o valor constante ( $I_0$ ), identificando o fechamento total do molde. Estabeleceram-se, então,  $t_0=0$  (início do monitoramento) e  $I_0=1$  (molde fechado e vazio).

Com a passagem do polímero pela janela de safira, observa-se um aumento brusco ( $I_m$ ). A partir de  $I_m$  ocorre diminuição gradual da intensidade detectada até  $I_{min}$ , sendo a cristalização responsável por esse fenômeno (geração de novas interfaces), pois o crescimento dos esferulitos causa espalhamento de luz e diminuição da intensidade de luz transmitida. Observa-se, posteriormente, aumento da intensidade até  $I_f$ , indicando que após certo tamanho alcançado pelos esferulitos eles colidiriam entre si, diminuindo a troca de meios e

assim diminuindo a quantidade de luz espalhada. Nesta etapa final da cristalização, a quantidade de luz transmitida aumenta levemente, atingindo valor constante ( $I_f$ ), determinando o final do processo. Estes padrões de espalhamento de luz durante a cristalização se mostraram coerentes com resultados anteriores da literatura [141] e com a teoria de *Stein* [139].

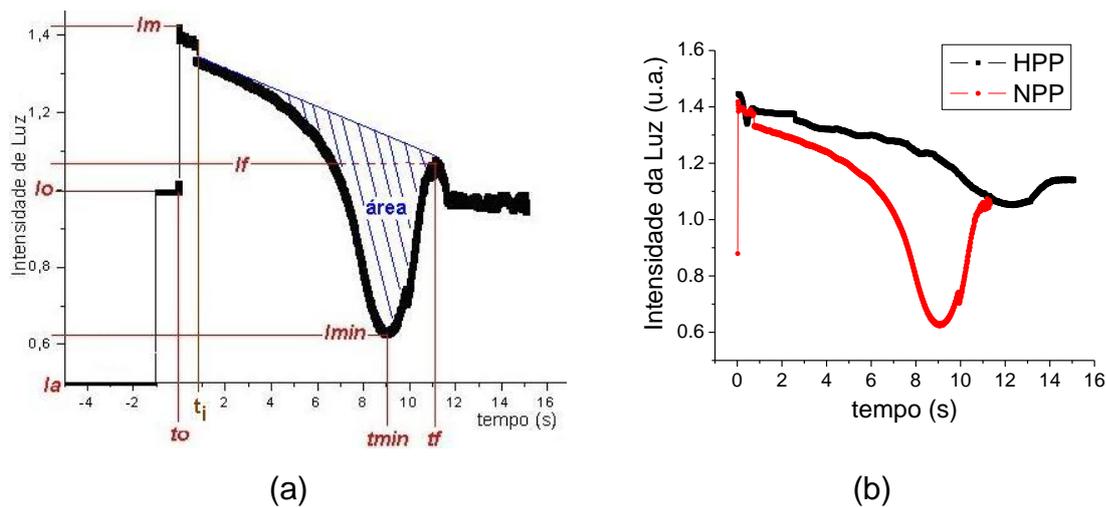


Figura 2.43 (a) Padrão obtido dos sinais óticos e (b) sinal ótico para diferentes tipos de PP [131].

Através dos resultados óticos (Figura 2.43), os autores estabeleceram também o tempo de indução da cristalização, perceptível pelo sensor, denominado por  $t_i$ . Vale ressaltar, que este parâmetro não é o tempo de indução teórico absoluto, uma vez que a partir do espalhamento do laser utilizado, não é possível a detecção de núcleos cristalinos, pois o tamanho destas estruturas é muito menor que o comprimento de onda do laser utilizado. Entretanto, este valor relativo mostrou-se uma ferramenta eficaz para comparação entre diversas condições de injeção e materiais distintos. Finalmente, a área marcada, entre  $t_i$  e  $t_f$ , está relacionada ao tamanho e número de esferulitos presentes na amostra, os quais são responsáveis pelo espalhamento da luz. Quanto maior esta área, maior a quantidade de esferulitos presentes na estrutura do material, mas menor o tamanho destes esferulitos.

A Figura 2.43 mostra as diferenças obtidas com a variação do material injetado. É notável que o polipropileno homopolímero (HPP) apresenta tempo maior para o término da cristalização em relação ao polipropileno com nucleante.

te (NPP). Mas a área de espalhamento de luz do HPP foi menos intensa, comprovando que o vale onde se encontra  $I_{\min}$  deve estar relacionado à morfologia cristalina desenvolvida nessas amostras, pois o material HPP apresentava um menor número de cristalitos após a cristalização, maiores em tamanho que os encontrados no material NPP. Então, essa quantidade muito maior de cristalitos presentes no NPP (maior o número de vezes de troca de meio, fase amorfa e fase cristalina, por onde a luz está sendo transmitida) provavelmente gerou a queda mais profunda do sinal no instante  $t_{\min}$ .

Os autores [131] estudaram também a influência dos parâmetros de injeção sobre a cinética de cristalização. Concluíram que com aumento das temperaturas do molde,  $T_w$ , e de injeção,  $T_i$ , aumentava-se  $t_i$ ,  $t_{\min}$  e  $t_f$ , mostrando retardamento da cristalização. Já com aumento da pressão e tempo de empacotamento, observou-se diminuição de  $t_{\min}$  e  $t_f$ , mostrando que o final da cristalização foi acelerado. Os resultados se mostraram coerentes com as teorias cinéticas apresentadas anteriormente. Finalmente, conseguiram obter correlação direta entre a intensidade final transmitida ( $I_f$ ) e o grau de cristalinidade medido por WAXS ( $X_C$ ). Maiores valores de  $X_C$  são responsáveis por menores  $I_f$ , pois quanto maior a cristalinidade, maior o espalhamento causado por estas amostras, conforme ilustrado na Figura 2.44.

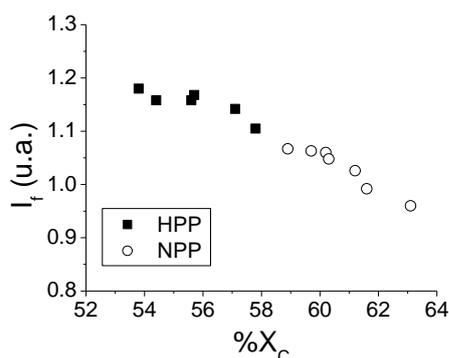


Figura 2.44 Relação entre intensidade final ( $I_f$ ) e grau de cristalinidade ( $X_C$ ) [131].

Já *Moretti et al.* [144], durante o monitoramento da cristalização de nanocompósitos intercalados de PP, observaram que o nanocompósito sempre apresentava maior tempo de indução do que o PP puro, ou seja, as estruturas

responsáveis pelo espalhamento de luz eram detectadas mais tarde em relação às estruturas do PP, conforme Figura 2.45.

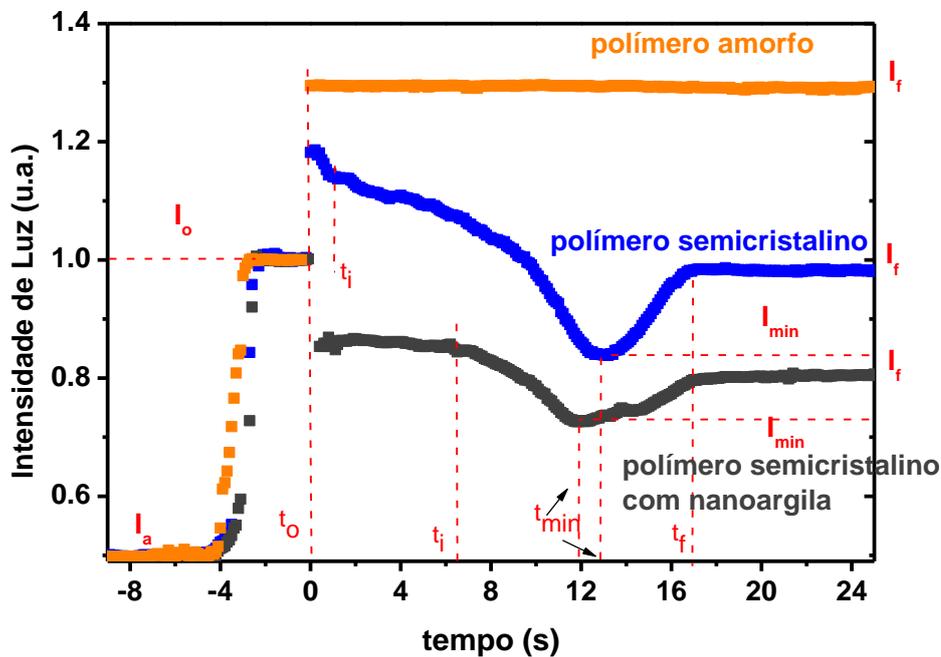


Figura 2.45 Padrão dos sinais óticos obtidos durante o monitoramento da cristalização realizado por *Moretti et al.* [144].

Duas velocidades de formação destas estruturas foram observadas: uma lenta, no início da cristalização (similar para ambos os materiais); e uma rápida, após determinado período, a qual era maior no PP puro. Assim, concluiu-se que os tactóides da nanoargila retardaram o crescimento esferulítico do PP durante a moldagem por injeção.

Como os valores de  $I_f$  também não estavam diretamente relacionados a  $X_C$ , concluíram que eles deveriam ser relacionados ao tamanho dos esferulitos, sendo que ao comparar amostras com mesmo grau de cristalinidade, aquelas com maiores esferulitos apresentariam maior  $I_f$ , conforme ilustrado na Figura 2.46. Esta correlação foi observada ao estudar novamente os dados de Favaro et al [131], sendo que alguns desvios foram encontrados nos resultados de Moretti et al [144], o que levou os autores a definirem hipóteses para a existência desta relação. Portanto,  $I_f$  é diretamente proporcional ao tamanho dos esferulitos caso ocorra desenvolvimento de esferulitos com estreita distribuição de tamanhos ao longo da espessura e baixo nível de orientação molecular.

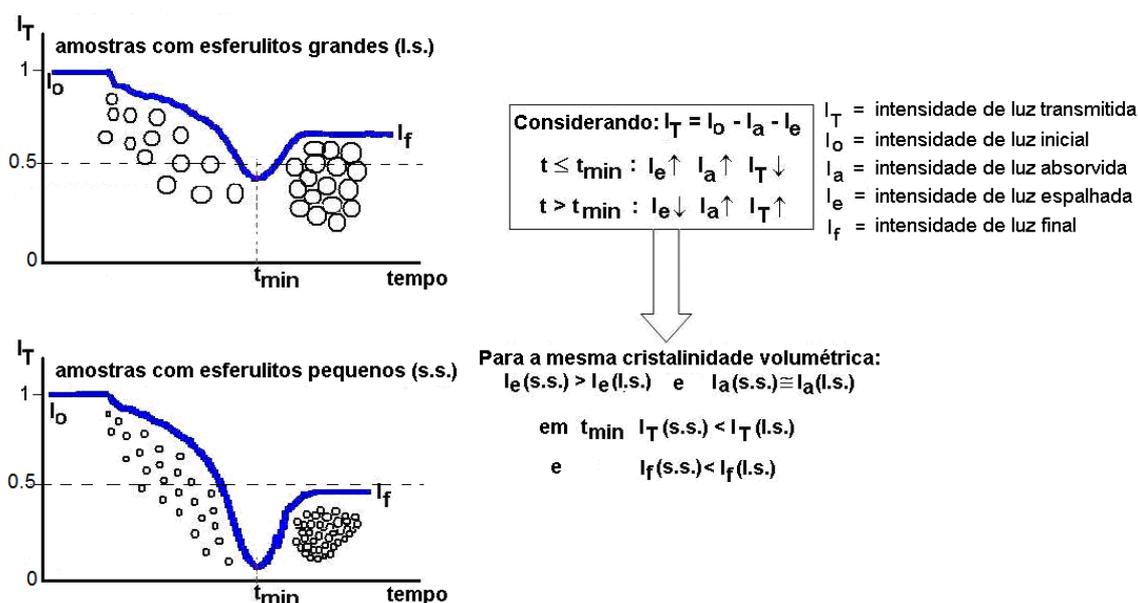


Figura 2.46 Correlação entre sinais óticos e tamanhos de esferulitos [144].

Baseando-se na fundamentação teórica e na revisão bibliográfica apresentadas até aqui, pode-se concluir que a influência das nanocargas sobre a cristalização polimérica, quiescente e sob fluxo, ainda não é totalmente conhecida, e fatores como a influência do tipo de cinética de cristalização da matriz polimérica e as condições de cristalização devem ser exploradas cuidadosamente.

No caso da cristalização induzida por fluxo, a maior dificuldade no estudo deste processo consiste na ausência de ferramentas capazes de fornecer dados desta cristalização em condições similares às impostas ao fundido durante o processamento. Deste modo, mostra-se a importância do monitoramento ótico da cristalização polimérica durante a moldagem por injeção utilizando um sistema ótico. Através deste sistema, acredita-se ser possível definir o início e final da cristalização dos materiais e entender as diferenças geradas na cinética de cristalização com a adição de nanocarga e correlacionar os parâmetros obtidos a partir das curvas óticas às morfologias e cristalinidade das amostras. Porém, conforme obtido por Moretti et al [x1] as amostras de nanocompósitos desenvolvem altos níveis de orientação, principalmente na região próxima a parede do molde, o que pode interferir significativamente nas morfologias desenvolvidas e, conseqüentemente, nos sinais óticos transmitidos.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

Neste projeto foram preparados três tipos de nanocompósitos, tendo cada um deles, como principal componente na matriz polimérica, o polietileno de alta densidade (HDPE). Para isto, foram utilizadas diferentes nanopartículas, cada uma delas com, respectivamente, três, duas ou uma dimensão na escala nanométrica: nanocubos de zeólita do tipo faujasita (ZEO, tridimensional), nanotubos de haloisita (HNT, bidimensional) e lamelas de montmorilonita (MMT, unidimensional). Um polietileno de alta densidade enxertado com anidrido maleico (PEMA) foi utilizado como compatibilizante na preparação desses nanocompósitos, numa tentativa de melhorar o nível de dispersão e distribuição das nanopartículas na matriz polimérica, através do aumento das interações entre si [145]. Um tratamento superficial das nanopartículas com viniltrimetóxissilano também foi utilizado com esta mesma finalidade. As três nanocargas também foram utilizadas na preparação de nanocompósitos de poliestireno (PS).

Um HDPE foi escolhido para ser a matriz dos nanocompósitos, pois são escassos na literatura os trabalhos que enfocam o estudo da morfologia e da cinética de cristalização de nanocompósitos deste polímero com diferentes tipos de nanocargas na moldagem por injeção [146].

As nanocargas listadas acima foram escolhidas, pois são poucos os estudos na literatura sobre a influência do formato das nanopartículas na cinética de cristalização de nanocompósitos de poliolefinas [147,148]. Sendo o polietileno um polímero de baixo custo para uso comercial, a adição de nanocargas neste material, que geralmente apresentam um custo muito maior e que irá encarecer o valor final do produto, visa normalmente conferir propriedades específicas ao nanocompósito para uso em funções singulares.

Por fim, a escolha do PS foi necessária para que fossem processados nanocompósitos a partir de um polímero amorfo para serem utilizados como referências para calibração do sistema ótico.

A Figura 3.1 ilustra as estruturas químicas dos polímeros e do agente silano utilizados neste trabalho.

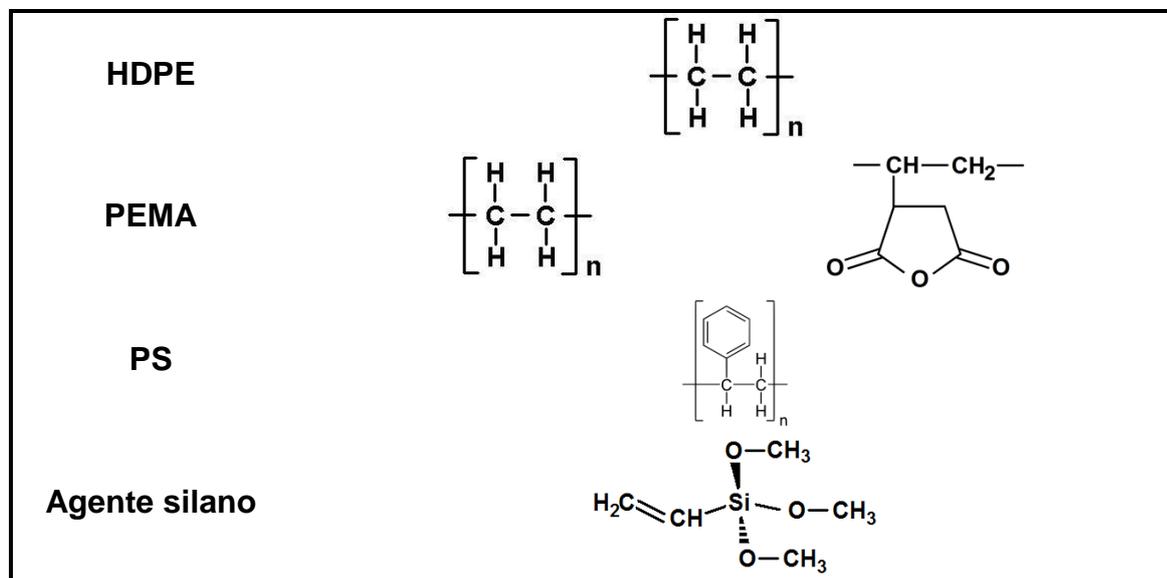


Figura 3.1 Estruturas químicas dos polímeros e do agente silano [149].

### 3.1.1 Polietileno de alta densidade – HDPE

Como já visto, o HDPE é uma poliolefina que apresenta macromoléculas bastante flexíveis, o que faz com que este polímero possua uma cinética de cristalização rápida e elevado grau de cristalinidade, tendo uma célula unitária ortorrômbica (ver seção 2.1). O HDPE utilizado foi doado pela Braskem, nome comercial IA59. De acordo com o fornecedor, possui densidade de  $0,96 \text{ g/cm}^3$ , índice de fluidez de  $7,3\text{g}/10\text{min}$  ( $190^\circ\text{C}/2,16\text{kg}$ ) e faixa de temperatura indicada para processamento entre  $160$  e  $230^\circ\text{C}$  [150]. A sua entalpia de fusão cristalina é de  $292 \text{ J/g}$  [151].

### 3.1.2 Polietileno enxertado com anidrido maleico – PEMA

O PEMA foi escolhido como compatibilizante por ter uma pequena concentração de grupos polares capazes de interagir com as superfícies das nanopartículas e formar fortes interações entre elas e a matriz polimérica. Este

material foi adquirido da Chemtura Brazil, nome comercial Polybond<sup>®</sup> 3009. Segundo o fornecedor, possui densidade de 0,95 g/cm<sup>3</sup>, índice de fluidez entre 3 e 6 g/10min (190°C/2,16kg) e 1%, em peso, de anidrido maleico. A faixa de temperatura indicada para a extrusão é de 160 a 190°C, enquanto na injeção é de 180 a 205°C [152].

### **3.1.3 Poliestireno – PS**

O PS escolhido para ser utilizado neste trabalho foi doado pela Petrobrás – Innova, nome comercial GPPS N2560. Segundo o fabricante, este polímero possui índice de fluidez de 4,0 g/10min (190°C/2,16kg) e polidispersividade de aproximadamente 2 [153].

### **3.1.4 Zeólita Faujasita (geometria cúbica oca) – ZEO**

Uma zeólita do tipo faujasita, especificação Zeolyst<sup>™</sup> CBV 780, adquirida da Zeolyst International, também foi utilizada na produção dos nanocompósitos, antes e após o tratamento superficial com agente silano. Segundo o fabricante, o material apresenta área superficial de aproximadamente 780m<sup>2</sup>/g [154]. Sua capacidade de troca de cátions (CTC) é de 3meq/100g [15]. Inicialmente foi necessário realizar um processo de moagem desse material, conforme será descrito adiante, para que as dimensões médias de suas partículas se tornassem, pelo menos, inferior a 200nm.

### **3.1.5 Haloisita (geometria tubular oca) – HNT**

Nanotubos de haloisita adquiridos da Sigma-Aldrich, especificação #685445, foram adicionados à matriz polimérica antes e após o tratamento orgânico com agente silano. Este material apresenta área superficial de aproxi-

madamente  $65\text{m}^2/\text{g}$ , diâmetro interno médio de  $15\text{nm}$ , diâmetro externo médio de  $50\text{nm}$  e com comprimento médio de  $2\mu\text{m}$ . Sua capacidade de troca de cátions é de  $8\text{meq}/100\text{g}$  [155], apresentando uma densidade de  $2,53\text{g}/\text{cm}^3$ .

### 3.1.6 Montmorilonita (geometria lamelar) – MMT

Um aluminossilicato lamelar, a montmorilonita, também foi utilizado na produção dos nanocompósitos. A Cloisite<sup>®</sup> Na<sup>+</sup> é uma montmorilonita sódica natural adquirida da Southern Clay Products Inc., e foi utilizada com e sem o tratamento orgânico superficial. Ela possui concentração de cátions Na<sup>+</sup> de  $92\text{meq}/100\text{g}$  de argila, umidade inferior a 2%, com perda de massa de 7% durante a queima. Sua densidade é em torno de  $2,86\text{g}/\text{cm}^3$  (sendo a densidade aparente igual a  $0,34\text{g}/\text{cm}^3$ ), com espaçamento basal de  $1,17\text{nm}$ . Sua área superficial média, de acordo com a literatura [156], é de  $200\text{m}^2/\text{g}$ .

### 3.1.7 Agente silano

Para realizar o tratamento superficial das nanopartículas foi utilizado um viniltrimetóxisilano, doado pela Dow Corning, nome comercial Z-6300. Possui, de acordo com o fabricante, densidade de  $0,97\text{g}/\text{cm}^3$  [149].

## 3.2 Métodos

Antes da realização de qualquer tipo de ensaio e dos processamentos, o compatibilizante e as nanocargas, por serem higroscópicos, foram levados para secagem em estufa à vácuo por 5 horas a  $100^\circ\text{C}$  [157].

A metodologia seguida neste projeto foi dividida em quatro etapas principais: **(1)** tratamento orgânico das nanocargas e caracterização inicial dos materiais; **(2)** avaliação da processabilidade dos nanocompósitos; **(3)** obtenção e

caracterização dos nanocompósitos obtidos por extrusão e **(4)** monitoramento ótico durante a moldagem por injeção e posterior caracterização dos nanocompósitos injetados.

A Figura 3.2 exibe um fluxograma, resumindo o procedimento experimental adotado nesse projeto.

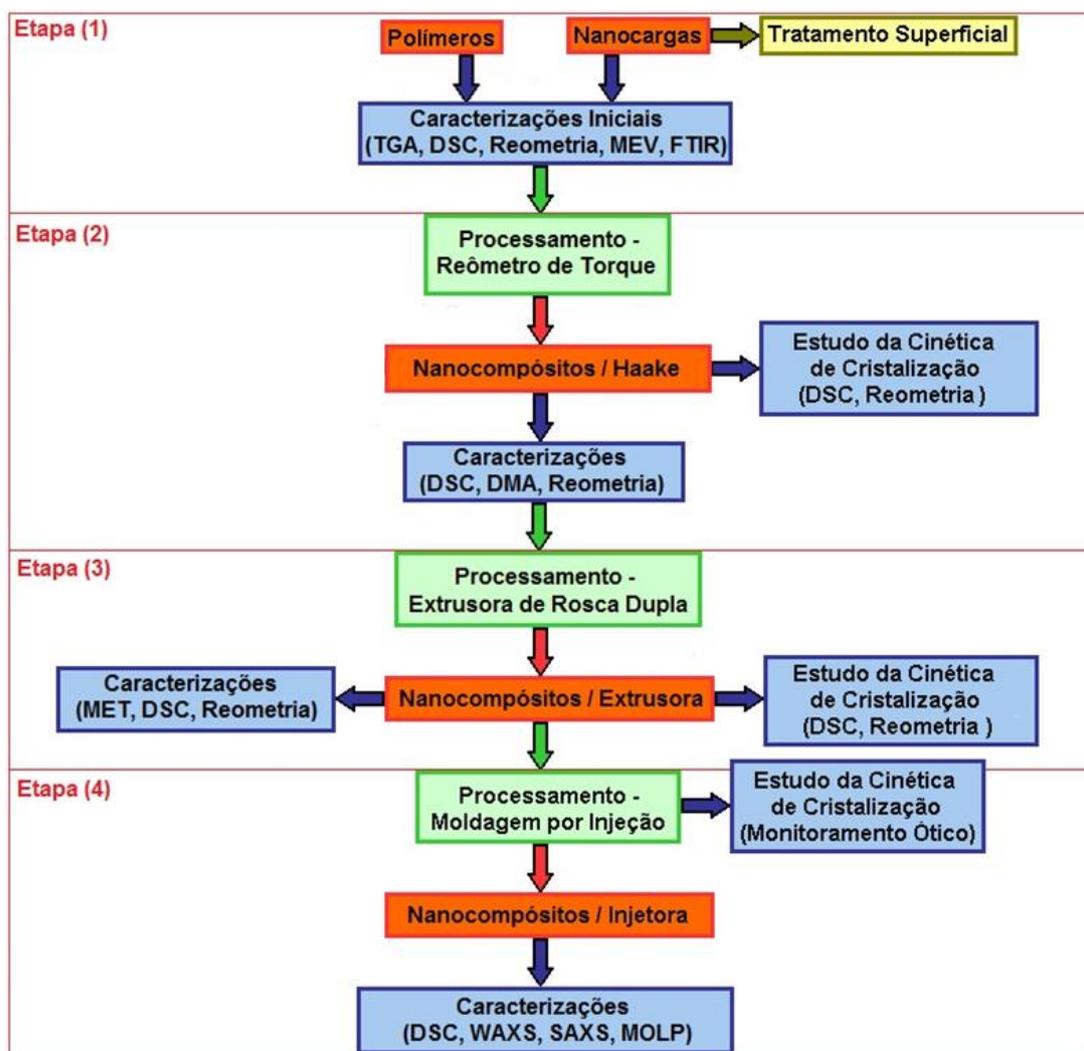


Figura 3.2 Fluxograma de desenvolvimento do projeto.

Na primeira etapa, todas as nanocargas foram submetidas a uma modificação orgânica com um viniltrimetóxisilano. Os polímeros foram caracterizados por calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TGA) e reometria de placas paralelas, enquanto as nanocargas, antes e após o tratamento superficial, foram caracterizadas por TGA, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de infravermelho por transformada de

Fourier (FTIR). O principal objetivo desta etapa foi a escolha das condições de processamento a serem utilizadas em um reômetro de torque.

Na etapa seguinte, nanocompósitos foram preparados no reômetro de torque, variando-se a sequência de mistura dos componentes e a presença de silano nas nanopartículas, mantendo os demais parâmetros de mistura e a composição dos nanocompósitos constantes para que fosse possível avaliar as melhores condições para obtenção de um elevado nível de dispersão e de distribuição das nanopartículas na matriz polimérica. A influência da presença do compatibilizante nos nanocompósitos e as estruturas obtidas nos mesmos foram avaliadas por reometria de placas paralelas, análise térmica dinâmico-mecânica (DMA) e DSC. Um estudo de cinética de cristalização foi realizado por DSC, reometria de placas paralelas e microscopia ótica de luz polarizada (MOLP).

Determinada a melhor condição de processamento, teve início a terceira etapa, onde os nanocompósitos com as três diferentes nanocargas foram preparados em uma extrusora de rosca dupla corrotacional e as suas estruturas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET), reometria de placas paralelas e DSC. O mesmo estudo de cinética de cristalização descrito acima também foi realizado para estes materiais.

Por fim, na última etapa, os nanocompósitos extrudados foram injetados e suas cinéticas de cristalização monitoradas “on-line” durante este processamento. As morfologias desenvolvidas nas peças injetadas foram caracterizadas por MOLP, DSC, difração de raios-x de baixo (SAXS) e alto ângulo (WAXS).

### **3.2.1 Modificação Superficial das Nanocargas**

A partir dos trabalhos de He et al. [158], Park et al. [159], Guo et al. [21], Du et al. [23], Pasbakhsh et al. [20] e Chow et al. [160], foi definida uma rota de tratamento das nanocargas, utilizando um organossilano (viniltrimetóxissilano). O seguinte procedimento foi utilizado: **(1)** secagem prévia das nanocargas a 110°C, por 16h, em estufa à vácuo; **(2)** dispersão do silano em etanol e titula-

ção com ácido acético glacial até o pH ficar estável em 4, sob agitação a temperatura ambiente durante 2h, e ao mesmo tempo, dispersão da nanocarga (ZEO, HNT ou MMT) em etanol, sob agitação a temperatura ambiente também durante 2h; **(3)** mistura das duas soluções e aquecimento até 60°C e agitação contínua por 5h; **(4)** lavagem e filtração a vácuo do produto com etanol, com posterior secagem em estufa com renovação de ar a 80°C, por 16h.

A razão de silano/nanocarga foi calculada pela Equação 3.1, proposta por Subramani et al. [161]:

$$X = \frac{CTC \times E_x \times M_{ws} \times q}{1000} \quad \text{Equação 3.1}$$

Onde: X é a quantidade de silano (g), CTC é a capacidade de troca de cátions da nanocarga (3meq/100g para ZEO, 8meq/100g para HNT e 92meq/100g para MMT),  $E_x$  é o excesso de silano (utilizou-se  $E_x = 2$ ),  $M_{ws}$  é a massa molecular do silano (148g/mol) e q é a quantidade de nanocarga (g).

A partir desses dados, foram obtidas as seguintes quantidades de silano para realizar o tratamento de cada uma das nanocargas: 0,1g (a cada 10g de ZEO); 0,3g (a cada 10g de HNT) e 2,7g (a cada 10g de MMT).

### 3.2.2 Caracterizações Iniciais das Matérias-Primas

#### Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As temperaturas de fusão ( $T_m$ ), as faixas de cristalização e o grau de cristalinidade ( $X_c$ ) dos polímeros foram determinados por DSC em um equipamento da TA Instruments, modelo QS100, em atmosfera de nitrogênio. O seguinte ciclo foi empregado nestas análises: (1) aquecimento de 30 até 180°C a 10°C/min e permanência nesta temperatura por 5 minutos para eliminação da história térmica; (2) resfriamento de 180 até 30°C a 10°C/min para determinação da faixa de cristalização; e (3) aquecimento de 30 até 180°C a 10°C/min para determinação de  $T_m$ .

Através da Equação 3.2 foi determinado o valor de  $X_c$  dos polímeros:

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c^f}{\Delta H_m^0} \times 100\% \quad \text{Equação 3.2}$$

Onde  $\Delta H_m$  é entalpia de fusão,  $\Delta H_c^f$  é entalpia de cristalização a frio ocorrida durante aquecimento e  $\Delta H_m^0$  é a entalpia de fusão de equilíbrio da amostra.

### **Análise Termogravimétrica (TGA)**

As estabilidades térmicas dos materiais foram avaliadas por TGA em um equipamento da TA Instruments, modelo Q50, a uma taxa de aquecimento de 20°C/min, da temperatura ambiente até 800°C, sob atmosfera de nitrogênio.

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

Os espectros de infravermelho das nanocargas e do silano foram obtidos para avaliar a eficiência do tratamento orgânico empregado. Os ensaios foram realizados em um espectrofotômetro Nicolet 4700 FT-IR, da Thermo Nicolet, em modo de transmitância. Cada espectro corresponde à média de 32 varreduras, a uma resolução de 4cm<sup>-1</sup>, na faixa de 4000 a 400cm<sup>-1</sup>. As análises foram realizadas através da incorporação prévia das nanocargas em pastilhas de KBr; para o silano, utilizou-se uma célula de líquido com janela de KBr.

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

As nanocargas foram avaliadas através de MEV utilizando-se um microscópio Philips, modelo XL-30 FEG, operado a 25kV. As amostras foram fixadas em um porta-amostra recoberto com uma fita de carbono condutora. Posteriormente, as imagens foram analisadas através do software Image-Pro Plus, versão 4.5, da MediaCybernetics, obtendo-se os valores médios de razão de aspecto (L/D) de cada amostra.

### **Caracterização Reológica**

Os ensaios de viscosidade em regime permanente de cisalhamento dos polímeros foram realizados em um reômetro de tensão controlada AR-G2, da TA Instruments, utilizando-se geometria de placas paralelas, com diâmetro de placas de 25,0mm, distância entre placas de 1,0mm, a 180°C, sob atmosfera

inerte de nitrogênio. O tempo necessário para se atingir o regime permanente de cisalhamento foi previamente medido, para cada polímero, a partir de ensaios de stress overshoot.

Os módulos de armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) foram avaliados em função da frequência de oscilação ( $\omega$ , entre 0,01 e 100rad/s) e do tempo ( $t$ , a um valor constante de  $\omega_0 = 1$ rad/s, durante 1800s) no mesmo reômetro de tensão controlada e mesmas condições experimentais descritos anteriormente. Todos os ensaios foram realizados aplicando-se uma amplitude de deformação dentro do regime viscoelástico linear.

Uma análise reológica envolvendo tanto o regime dinâmico quanto o permanente de cisalhamento foi realizada para se verificar a possível formação de uma estrutura reticulada a partir de interações intermoleculares no PEMA. Inicialmente este polímero foi solicitado por 1800 segundos a uma frequência de 1rad/s e com uma amplitude de deformação constante de 1%, estando este valor dentro do intervalo de viscoelasticidade linear do material. Em seguida o PEMA foi submetido a um cisalhamento constante, a uma taxa de  $10 \text{ s}^{-1}$ , por 600 segundos, com a finalidade de destruir a possível estrutura reticular formada por ligações secundárias. Este ciclo foi repetido três vezes, e caso o retículo fosse formado por ligações primárias entre as moléculas de PEMA, o cisalhamento em regime permanente não seria capaz de destruí-lo.

### 3.2.3 Avaliação da Processabilidade dos Nanocompósitos

Nanocompósitos de HDPE foram preparados através de mistura no estado fundido em um reômetro de torque Haake, modelo Rheomics 600p, com um par de rotores contrarrotacionais e semi-interpenetrantes do tipo *roller* (com razão de rotação de 3:2) e câmara com capacidade de  $69,4\text{cm}^3$ . A temperatura e tempo de mistura foram, respectivamente,  $180^\circ\text{C}$  (avaliado a partir dos resultados de DSC) e 5 minutos. Devido à geometria deste equipamento, as taxas de cisalhamento impostas ao material durante a mistura podem ser caracterizadas apenas nos pontos onde ocorre paralelismo das superfícies. Assim, utili-

zando uma velocidade de rotação dos rotores de 100 rpm, as taxas de cisalhamento impostas foram de aproximadamente  $8,9 \text{ s}^{-1}$  (mínima) e  $136,4 \text{ s}^{-1}$  (máxima). Foram medidas as variações do torque e da temperatura da massa polimérica em função do tempo de mistura. As Tabelas 3.1 e 3.2 exibem as condições e composições estudadas. Após as siglas utilizadas para representar as nanopartículas (MMT, HNT e ZEO), a letra “s” indica a ausência (“*sem*”) e a letra “c” indica a presença (“*com*”) do agente silano.

Tabela 3.1 Processamento no reômetro de torque: Misturas Diretas.

	<b>Amostra</b>	<b>HDPE (% massa)</b>	<b>PEMA (% massa)</b>	<b>Nanocarga (% massa)</b>
1	HDPE - Haake	100,0	---	---
2	PEMA - Haake	---	100,0	---
3	Blenda 1	90,0	10,0	---
4	HDPE+MMTs	95,0	---	5,0
5	HDPE+MMTc	95,0	---	5,0
6	HDPE+HNTs	95,0	---	5,0
7	HDPE+HNTc	95,0	---	5,0
8	HDPE+ZEOs	95,0	---	5,0
9	HDPE+ZEOc	95,0	---	5,0
10	HDPE+PEMA+MMTs*	85,5	9,5	5,0
11	HDPE+PEMA+MMTc*	85,5	9,5	5,0
12	HDPE+PEMA+HNTs*	85,5	9,5	5,0
13	HDPE+PEMA+HNTc*	85,5	9,5	5,0
14	HDPE+PEMA+ZEOs*	85,5	9,5	5,0
15	HDPE+PEMA+ZEOc*	85,5	9,5	5,0
16	Masterbatch (MMTs)**	50,0	25,0	25,0
17	Masterbatch (MMTc)**	50,0	25,0	25,0
18	Masterbatch (HNTs)**	50,0	25,0	25,0
19	Masterbatch (HNTc)**	50,0	25,0	25,0
20	Masterbatch (ZEOs)**	50,0	25,0	25,0
21	Masterbatch (ZEOc)**	50,0	25,0	25,0

\* Composição da matriz polimérica (em massa): 90% HDPE e 10% PEMA.

\*\* Composição da matriz polimérica (em massa): 67,7% HDPE e 33,3% PEMA.

Tabela 3.2 Processamento no reômetro de torque: Misturas por Diluição.

	<b>Amostra</b>	<b>HDPE (% massa)</b>	<b>PEMA (% massa)</b>	<b>Concentrado (% massa)</b>
22	Blenda 2*	72,0	8,0	20,0 (Blenda 1)
23	Nano: MMTs**	75,5	4,5	20,0
24	Nano: MMTc**	75,5	4,5	20,0
25	Nano: HNTs**	75,5	4,5	20,0
26	Nano: HNTc**	75,5	4,5	20,0
27	Nano: ZEOs**	75,5	4,5	20,0
28	Nano: ZEOc**	75,5	4,5	20,0

\* Composição final (em massa): 90% HDPE e 10% PEMA.

\*\* Composição final (em massa): 85,5% HDPE, 9,5% PEMA e 5% Nanocarga.  
Composição da matriz polimérica (em massa): 90% HDPE e 10% PEMA.

### 3.2.4 Caracterização dos Nanocompósitos do Reômetro de Torque

Os polímeros, as blendas e os nanocompósitos processados no reômetro de torque foram caracterizados por DSC e reometria de placas paralelas, conforme descrito anteriormente. O objetivo foi avaliar a influência das nanocargas no grau de cristalinidade ( $X_c$ ), na temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ), na faixa de cristalização ( $T_c$ ) e no comportamento reológico da matriz polimérica. Com os resultados de DSC foi possível calcular a mudança em  $X_c$  nos nanocompósitos a partir da Equação 3.3 (ver parâmetros da Equação 3.2).

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{(1 - \phi) \cdot \Delta H_m^0} \times 100\% \quad \text{Equação 3.3}$$

Onde  $\phi$  é a fração mássica de nanocarga.

Suas propriedades dinâmico-mecânicas também foram avaliadas, com o objetivo de verificar a eficiência do tratamento orgânico das nanopartículas com o agente silano e da presença do PEMA como compatibilizante.

### **Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)**

As análises dinâmico-mecânicas foram realizadas em um equipamento da TA Instruments, modelo DMA Q800. Os corpos de prova utilizados foram prensados a 180°C e 30 bar por 3 minutos, com espessura final de 2,0mm. O equipamento foi operado no modo flexão em dois pontos, a uma amplitude de deformação constante de 20µm, frequência de 1,0 Hz, taxa de aquecimento de 2°C/min e intervalo de temperatura de -130 a 110°C.

### **3.2.5 Estudo da Cinética de Cristalização Polimérica**

#### **Por Calorimetria Exploratória Diferencial**

As cinéticas de cristalização quiescente isotérmica e não isotérmica dos materiais e das misturas realizadas no reômetro de torque foram analisadas por DSC em um equipamento da TA Instruments, modelo QS100. Antes do início dos ensaios, o equipamento foi calibrado com padrão de índio. Para todos os ensaios, amostras de aproximadamente 8mg foram utilizadas e todos eles foram realizados sob atmosfera de nitrogênio de alta pureza.

Para o estudo isotérmico foram analisadas as variações da temperatura do fundido anterior à cristalização ( $T_F$ ) e mudanças da temperatura de cristalização ( $T_C$ ). Assim, as temperaturas do fundido ( $T_F$ ) estudadas foram 180 e 200°C e as temperaturas de cristalização ( $T_C$ ) foram 115 e 125°C. O seguinte procedimento foi adotado: **(1)** aquecimento de 30°C até  $T_F$  a 10°C/min e permanência nesta temperatura por 5 minutos para eliminação da história térmica; **(2)** resfriamento rápido de  $T_F$  até  $T_C$ ; **(3)** permanência em  $T_C$  por tempo suficiente para que toda a cristalização ocorresse.

A partir das análises isotérmicas, calculou-se a cristalinidade relativa em função do tempo,  $X_r(t)$ , através da razão entre a integral da área sob o pico exotérmico em determinado tempo “t” e a integral da área total sob o pico exotérmico, de acordo com a Equação 3.4:

$$\%X_r(t) = \frac{\int_0^t \frac{dH}{dt} dt}{\int_0^\infty \frac{dH}{dt} dt} = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_o} \quad \text{Equação 3.4}$$

Onde: o numerador é o calor gerado num determinado tempo “t” e o denominador é o calor total obtido durante a cristalização completa.

A partir destes valores os tempos de indução,  $t_{i\_DSC}$  (tempo onde a cristalinidade relativa  $X_r(t)$  ultrapassou valores de  $1 \times 10^{-6}$ ), e de meia cristalização,  $t_{1/2\_DSC}$  (tempo onde a cristalinidade relativa era igual a 50%), foram obtidos.

Para o estudo não isotérmico estudou-se também a influência da temperatura do fundido ( $T_F$ ) e, para isso, as mesmas temperaturas anteriores (180 e 200°C) foram utilizadas. Além disso, foram variadas as taxas de resfriamento ( $\alpha$ ) às quais os materiais foram submetidos. As taxas  $\alpha$  estudadas foram: 5, 10 e 20°C/min. O seguinte procedimento foi adotado: **(1)** aquecimento de 30°C até  $T_F$  a 10°C/min e permanência nesta temperatura por 5 minutos para eliminação da história térmica; **(2)** resfriamento de  $T_F$  até 30°C a determinada taxa de resfriamento  $\alpha$ ; **(3)** aquecimento de 30 até 200°C a 10°C/min.

A partir das etapas de resfriamento das análises não isotérmicas, os seguintes parâmetros foram obtidos: cristalinidade relativa em função da temperatura,  $X_r(T)$ , calculada a partir de uma equação similar à Equação 3.4; temperatura na qual a se inicia cristalização,  $T_{onset}$ ; temperatura na qual a cristalinidade relativa foi de 50%,  $T_{1/2}$ ; e o calor de cristalização,  $\Delta H_c$ , obtido pela integração completa do pico de cristalização dividida pela massa da amostra.

### Por Propriedades Reológicas

Medidas reológicas foram realizadas em um reômetro de deformação controlada ARES, da Rheometric Scientific, utilizando-se geometria de placas paralelas, com diâmetro de placas de 25,0mm e distância entre placas de 1,0mm. Através do monitoramento da tensão em função do tempo, estudou-se a cristalização isotérmica induzida por fluxo cisalhante. O procedimento utilizado foi descrito anteriormente por Farah e Bretas [76]. O material foi fundido a determinadas temperaturas (180 ou 200°C) e após 3 minutos nesta temperatu-

ra, a amostra era submetida a um resfriamento rápido até atingir a temperatura de cristalização isotérmica ( $T_C$ ) de estudo (115 ou 125°C). Após estabilização da  $T_C$ , uma taxa de cisalhamento (0,01; 0,1 ou 1,0s<sup>-1</sup>) era imposta à amostra e a tensão era monitorada. Através desta análise foi possível obter o tempo de início de crescimento de estruturas cristalinas,  $t_{\text{cresc\_ARES}}$ .

Medidas reológicas também foram realizadas no reômetro AR-G2, utilizando-se a mesma geometria descrita acima, para estudo da cristalização não isotérmica induzida por fluxo cisalhante. O material foi inicialmente fundido a uma determinada temperatura (180 ou 200°C) e, após 3 minutos, foi submetido a um resfriamento a uma dada taxa constante (5, 10 ou 20°C/min), ao mesmo tempo em que uma taxa de cisalhamento (0,01; 0,1 ou 1,0s<sup>-1</sup>) era aplicada. Monitorando-se a tensão em função da temperatura foi possível obter a temperatura de início de crescimento de estruturas cristalinas,  $T_{\text{cresc\_ARG2}}$ .

### 3.2.6 Preparação dos Nanocompósitos em Extrusora de Rosca Dupla

Após o estudo inicial sobre a processabilidade dos nanocompósitos de HDPE e das interações das nanocargas com a matriz polimérica, os nanocompósitos a serem injetados foram produzidos por extrusão de rosca dupla. Foi definido que as nanocargas não seriam tratadas com o agente silano e que o processamento deveria ser realizado em duas etapas: (1) produção de um concentrado de HDPE / PEMA / Nanocarga e (2) posterior diluição dos concentrados em HDPE / PEMA, produzindo nanocompósitos com 5% de nanocarga (em massa) e composição da matriz HDPE / PEMA de 90/10 (em massa).

#### Obtenção dos Concentrados de HDPE / PEMA / Nanocarga

As resinas de HDPE e PEMA, inicialmente na forma de grânulos, foram pulverizadas com o auxílio de um moinho criogênico da Micron Powder Systems, modelo Mikro-Bantam. Os concentrados de HDPE / PEMA / Nanocarga na proporção de 50 / 25 / 25, em massa, foram obtidos em uma extrusora de rosca dupla MP19, da B&P Process Equipment Systems. As condições opera-

cionais foram as mesmas para todos os concentrados, utilizando-se uma rotação da rosca (N) de 100 rpm, vazão de alimentação de 0,9Kg/h, em um perfil de temperatura de 180 / 190 / 200 / 210 / 210°C. A rosca possui  $L / D = 25$ , sendo  $D = 19$  mm. Este procedimento e as mesmas condições operacionais também foram utilizados para a produção dos nanocompósitos de PS, contendo sempre 5% de nanocarga (em massa).

A Figura 3.3 apresenta o perfil de rosca utilizado, que possui a seguinte sequência de elementos de rosca [162]: (1) blocos de condução de 28,5mm + 1 bloco de condução de 19mm; (2) blocos de malaxagem de 30° + 2 blocos de malaxagem de 60° + 12 blocos de malaxagem de 90°; (3) blocos de condução de 19mm; e (4) 8 blocos de condução de 28,5mm + 1 bloco de condução de 28,5mm de passo reduzido.

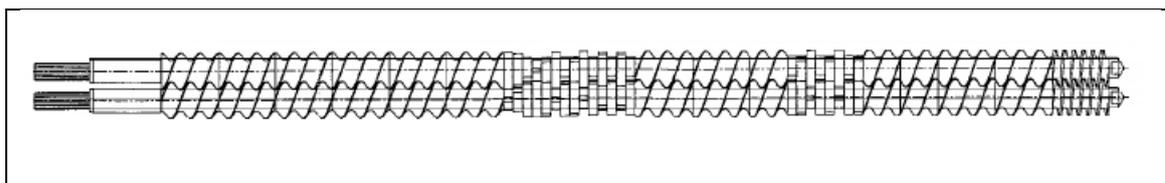


Figura 3.3 Perfil de rosca utilizado na obtenção dos concentrados de HDPE / PEMA / Nanocarga [162].

Na Tabela 3.3 são apresentados os valores de torque verificados para cada composição durante o processamento.

Tabela 3.3 Estabilização do torque durante processamento dos concentrados.

Material	% Torque
HDPE / PEMA / MMTs	50
HDPE / PEMA / HNTs	50
HDPE / PEMA / ZEOs	45
PS / MMTs	50
PS / HNTs	50
PS / ZEOs	45

Nessas condições operacionais, o tempo de residência médio sob cisalhamento foi de aproximadamente 80s. Antes do processamento, os polímeros

moídos foram secos em estufa de circulação de ar, a 100°C, por 16h. As nanocargas foram secas em estufa a vácuo, a 80°C, também por 16h.

### Obtenção dos Nanocompósitos de HDPE / PEMA / Nanocarga

Os nanocompósitos de HDPE / PEMA / Nanocarga também foram produzidos a partir de mistura no estado fundido, pela diluição dos concentrados na matriz de HDPE / PEMA, obtendo-se uma concentração final nominal de nanocarga de 5%, em massa. Utilizou-se uma extrusora de rosca dupla corrotacional segmentada (Werner & Pfleiderer, modelo ZSK 30), com diâmetro de rosca 30mm e comprimento de 1070mm. O perfil de rosca utilizado foi desenvolvido por Lotti et al. [28] e está representado na Figura 3.4.

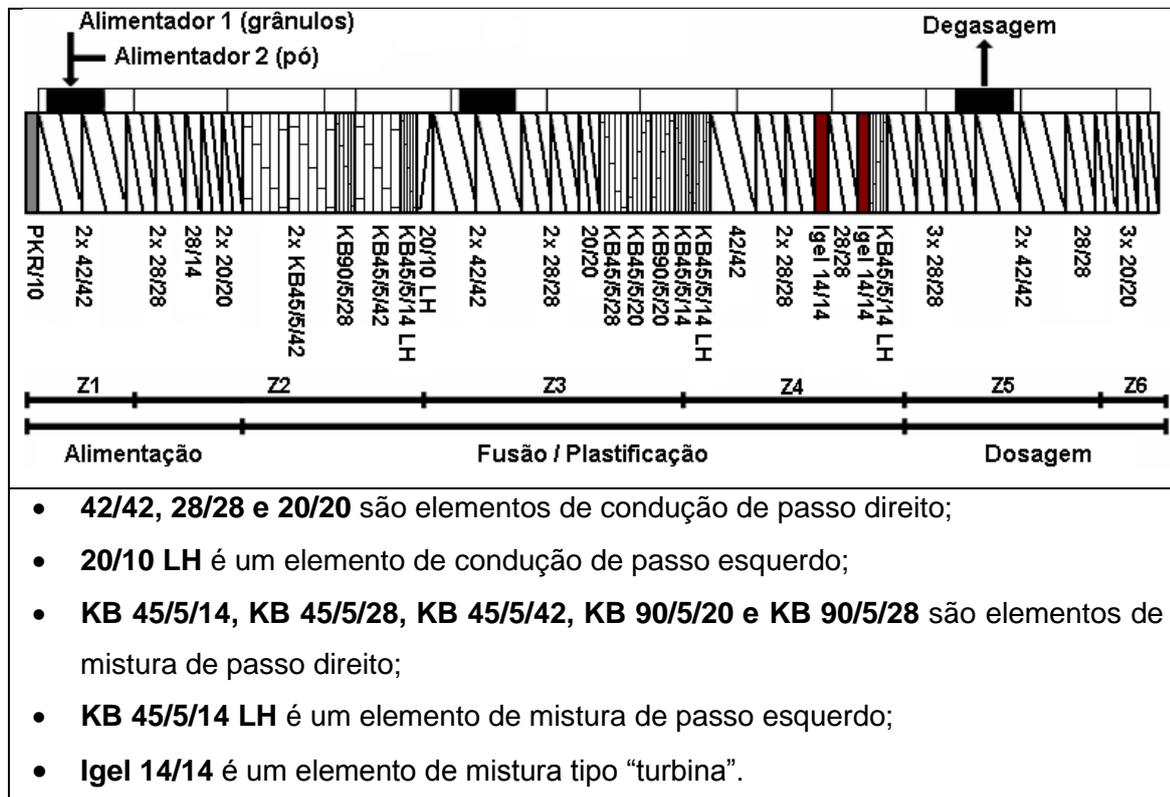


Figura 3.4 Perfil de rosca empregado na extrusão [28].

Antes do processamento, os grânulos dos polímeros e dos concentrados foram secos em estufa de circulação de ar, a 100°C, por 16h.

O processo de extrusão de todos os nanocompósitos, do HDPE e de uma blenda HDPE / PEMA (90/10% em massa) foi realizado nas mesmas condições operacionais: vazão de 3Kg/h e rotação das roscas de 100 rpm. O sis-

tema de aquecimento do equipamento é dividido em seis zonas: Z1, na região de alimentação da rosca; Z2, Z3 e Z4, na região de mistura/fusão; Z5, na zona de dosagem; e Z6, na zona da matriz. O perfil de temperatura utilizado foi 180 / 200 / 200 / 200 / 210 / 210 °C, baseado nas caracterizações térmicas iniciais, nos resultados de reometria de torque e em ajustes experimentais. Devido ao alto nível de torque observado durante o processamento, foi necessário o uso de altas temperaturas já na segunda zona de aquecimento, para facilitar a fusão dos grânulos.

Na Tabela 3.4 são apresentados os dados relativos ao torque médio durante o processamento e também da temperatura da massa polimérica fundida ( $T_{\text{fundido}}$ ). O tempo médio de residência nessas condições foi de aproximadamente 100s.

Tabela 3.4 Torque e  $T_{\text{fundido}}$  durante o processamento dos nanocompósitos.

Material	% Torque	$T_{\text{fundido}}$ (°C)
HDPE	90	210
Blenda	85	210
Nano: MMTs	80	210
Nano: HNTs	85	210
Nano: ZEOs	85	210

### 3.2.7 Caracterização Estrutural dos Nanocompósitos Extrudados

Todos os materiais processados na extrusora de rosca dupla foram caracterizados por reometria de placas paralelas, DSC e TGA, conforme descrito anteriormente. Eles também foram analisados por microscopia eletrônica de transmissão (MET), para avaliar o estado de dispersão e distribuição das nanocargas na matriz polimérica.

#### Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Foi utilizado um microscópio Philips, modelo CM120, operado a 120kV. As amostras avaliadas, com espessura de aproximadamente 40nm, foram obti-

das através de ultracriomicrotomia, utilizando-se um micrótomo Reichert-Jung, modelo Ultracut E. Os cortes foram realizados com o auxílio de uma faca de diamante da Diatome, modelo cryo 45°, na temperatura de -80°C (tanto da faca quanto da amostra), a uma velocidade de corte de 0,04mm/s. As seções fatiadas foram depositadas em uma solução de dimetilsulfóxido (DMSO) e água destilada (proporção de DMSO:H<sub>2</sub>O igual a 3:2), sendo posteriormente coletadas em grids de cobre (de 400 mesh).

### 3.2.8 Moldagem por Injeção

Os materiais foram injetados em uma injetora Arburg 270V com força de fechamento máxima de 300 kN e rosca com diâmetro de 25 mm acoplado a uma unidade de resfriamento e aquecimento de molde da HB THERM, modelo HBW140. A cavidade de injeção utilizada possui formato de disco (ver detalhes na Figura 2.34) ao qual está acoplado o sensor ótico.

Os parâmetros de processo foram variados, obedecendo aos seguintes limites listados na Tabela 3.5: (1) temperatura do molde,  $T_w$ , delimitada pelos limites inferior e superior do acessório de aquecimento do molde; (2) pressão de empacotamento,  $P_{emp}$ , definidos de modo a evitar formação de rebarbas e preenchimento incompleto da peça e obedecendo aos limites de pressão da injetora; (3) vazão,  $Q$ , definido para ocorrer injeção completa da peça, dentro dos limites de pressão de empacotamento da injetora.

Tabela 3.5 Valores dos limites dos parâmetros de injeção.

<b>Parâmetros</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Intermediário</b>	<b>Máximo</b>
<b><math>T_w</math> (°C)</b>	30	63	96
<b><math>Q</math> (cm<sup>3</sup>/s)</b>	5	35	65
<b><math>P_{emp}</math> (bar)</b>	250	400	550

A partir destes limites, foi utilizado um conjunto com sete condições experimentais que já haviam sido determinadas por Favaro et al. [131] e Moretti

et al. [144] e estão detalhadas na Tabela 3.6. Para todas as condições e materiais, o tempo de empacotamento foi ajustado em 20 s e o tempo de resfriamento em 35 s. O perfil de temperatura utilizado ao longo da rosca recíproca, para todos os materiais, foi: 170 / 180 / 190 / 200 / 210 °C.

Tabela 3.6 Condições de injeção.

Condição	$T_w$ (°C)	Q (cm <sup>3</sup> /s)	$P_{emp}$ (bar)
1*	30	35	400
2	63	5	400
3	63	65	400
4*	63	35	400
5	63	35	250
6	63	35	550
7*	96	35	400

\* Condições utilizadas para injeção do PS e seus nanocompósitos.

### Monitoramento Ótico Durante a Moldagem por Injeção

O monitoramento ótico do processo de solidificação dos materiais durante a moldagem por injeção foi realizado pelo sistema ótico desenvolvido por Marinelli et al. [129]. Para este estudo, utilizou-se o modo de transmissão, no qual a luz atravessa apenas uma vez o material e é captada através de uma janela de safira posicionada na outra parede do molde na mesma posição, como ilustrado na Figura 2.42. O molde possui geometria de disco com 2,0 mm de espessura e 90,0 mm de diâmetro e com ponto de injeção central. As fibras óticas, protegidas por janelas de safiras, foram fixadas na cavidade do molde a 25 mm do centro, como mostra a Figura 3.5.

As janelas de safira foram fixadas exatamente na mesma posição nas duas paredes da cavidade do molde. A forma de disco foi escolhida por possuir regiões simétricas, podendo desta maneira, ser fixado também um transdutor de pressão e termopar a 25,0 mm do centro.

O sistema completo do monitoramento é composto pelo molde de injeção descrito acima, duas fibras óticas com diâmetro de 600µm (uma para con-

duzir o laser até o molde e a outra para conduzir a luz observada após a passagem pelo material), um refletômetro ótico AITA-MARTIN Inc, com fonte de laser HeNe (ver Tabela 3.7), detector com saída de tensão entre 0 e 5V para o bloco de condicionamento de sinais e uma placa de aquisição de dados da National Instruments, com acessório SC-2345 e módulos SCC-AI04 e SCC-AI03.

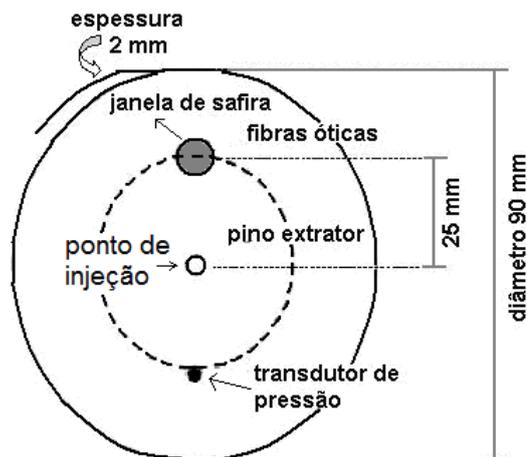


Figura 3.5 Esquema da cavidade do molde com o sensor ótico [130].

Tabela 3.7 Descrição da fontes de laser utilizadas.

Fonte	$\lambda$ (nm)	$P_T$ (mW)
1 - Vermelha	632,8	15,0
2 - Azul	405,0	75,0

Um esquema do sistema ótico de monitoramento da cristalização polimérica durante a moldagem por injeção está ilustrado na Figura 3.6.

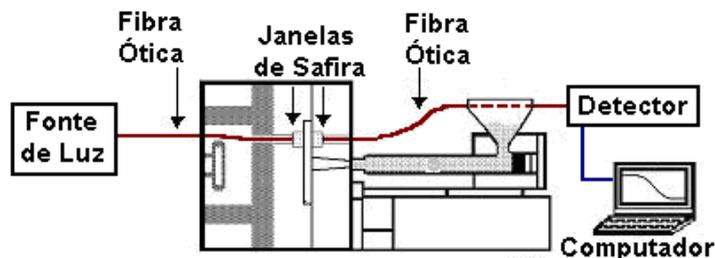


Figura 3.6 Esquema do sistema ótico de monitoramento [164].

A partir de gráficos gerados pela intensidade de luz transmitida em função do tempo do ciclo de injeção foram identificados parâmetros cinéticos de cristalização e as diferenças entre as curvas dos diversos materiais.

### 3.2.9 Caracterização Estrutural das Peças Moldadas por Injeção

#### Microscopia Ótica de Luz Polarizada (MOLP)

As amostras foram previamente microtomadas em um micrótomo da Microm, modelo HM 360, na região da janela de safira, conforme ilustrada na Figura 3.7, com espessura de  $10\mu\text{m}$ , velocidade de corte de  $10\text{ mm/min}$  e em temperatura ambiente.

Estas amostras microtomadas foram analisadas em um microscópio ótico de luz polarizada Leica, modelo DMRXP. As imagens foram analisadas no software Image-Pro Plus, versão 4.5, da MediaCybernetics, utilizando aumentos de 50 a 200X. A partir das imagens das morfologias cristalinas, tentou-se obter os valores do tamanho dos cristais para cada disco injetado, porém, devido a elevada taxa de nucleação do HDPE, as estruturas cristalinas observadas não puderam ser medidas.

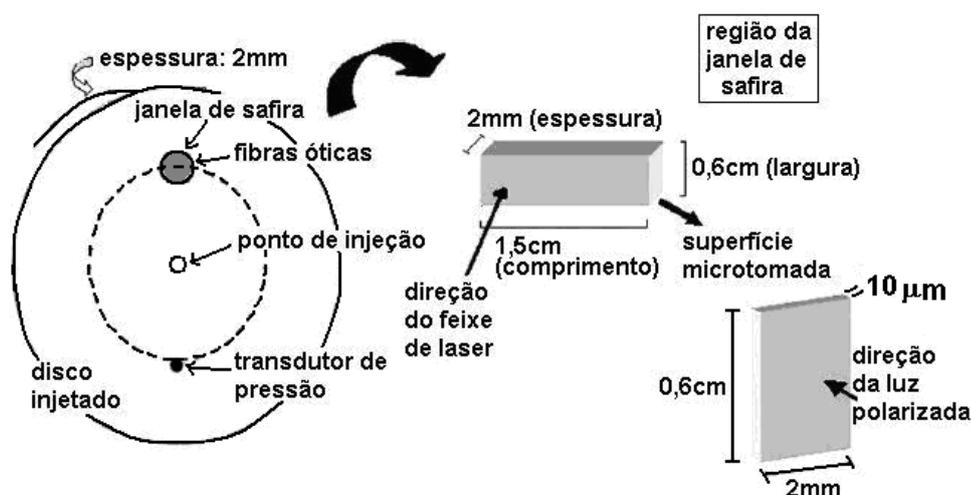


Figura 3.7 Esquema de corte das amostras para análise no MOLP [164].

#### Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Esta técnica foi utilizada para a determinação do índice de cristalinidade ( $X_{C\_DSC}$ ) das amostras injetadas. Os ensaios foram realizados no equipamento da TA Instruments descrito anteriormente, sob atmosfera de nitrogênio. Para todos os ensaios, amostras de aproximadamente 8mg da região da janela de safira foram aquecidas de  $30$  até  $180^\circ\text{C}$  a  $10^\circ\text{C/min}$ . O índice de cristalinidade foi obtido pela Equação 3.3.

### Difração de Raios-x de Alto Ângulo (WAXS)

A influência das condições de injeção no grau de cristalinidade ( $X_{C\_WAXS}$ ) das amostras injetadas também foi avaliado através de WAXS, utilizando-se um difratômetro Rigaku, modelo Ultima IV, com radiação de  $CuK\alpha$  ( $\lambda = 1,542\text{\AA}$ ), operado a 40KV e 40mA. A varredura foi realizada na faixa de  $2\theta$  entre  $1,5^\circ$  e  $80^\circ$ , a uma taxa de  $1^\circ/\text{min}$ . As análises foram realizadas a partir moagem criogênica de amostras da posição da janela de safira do disco injetado, conforme ilustrado na Figura 3.8.

A partir dos difratogramas obtidos, foi feita a deconvolução de todos os picos no software Origin 7.5, da OriginLab, e os valores de  $X_{C\_WAXS}$  puderam então ser calculados.

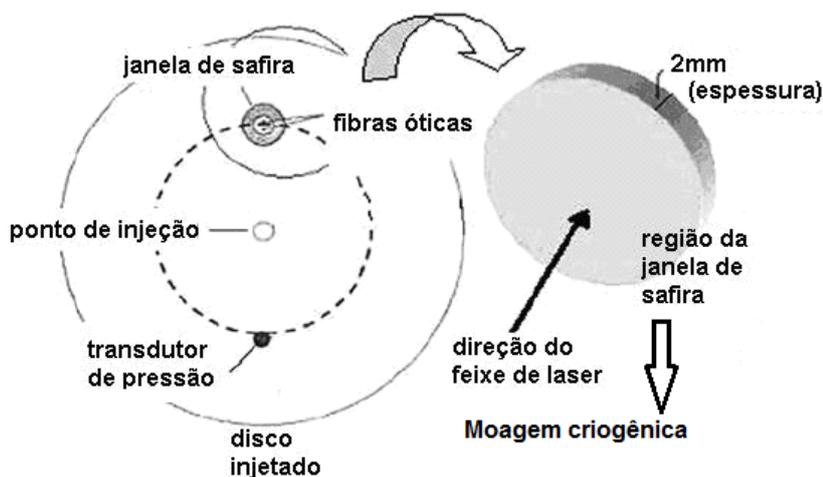


Figura 3.8 Esquema de corte das amostras para análises [164].

### Espalhamento de Raios-x de Baixo Ângulo (SAXS)

A nanopериодicidade estrutural (espessura de lamelas e período longo) das amostras injetadas e a orientação preferencial das lamelas cristalinas foram avaliadas através da técnica de SAXS. As medidas foram realizadas na linha D11A-SAXS1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas/SP), usando um detector bidimensional localizado a uma distância de 1,509 m da amostra. O comprimento de onda do feixe incidente foi de 0,155nm. As análises foram realizadas na posição da janela de safira dos discos injetados, conforme ilustrado na Figura 3.9.

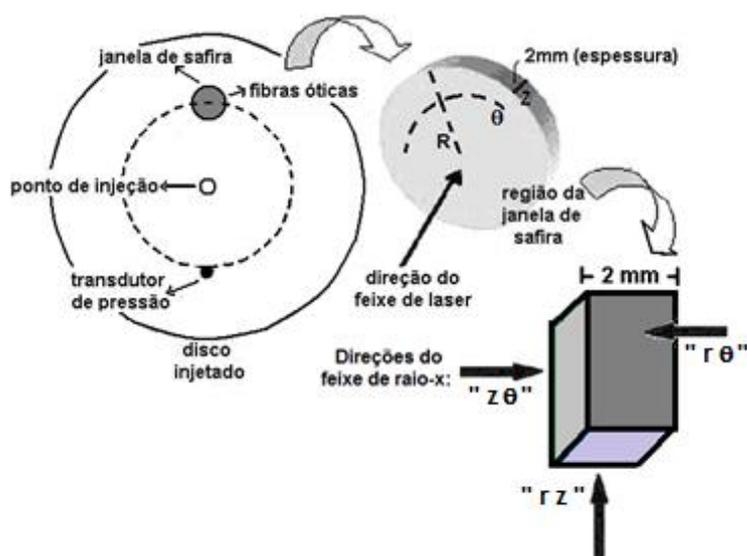


Figura 3.9 Esquema de corte das amostras para análises de SAXS.

Para o estudo da orientação tridimensional das lamelas cristalinas presentes nas peças injetadas as medidas foram realizadas em relação aos seus três planos principais, ou seja, em relação aos planos “ $r\theta$ ”, “ $z\theta$ ” e “ $zr$ ”; onde “ $r$ ” indica a direção principal do fluxo (ao longo do raio do disco),  $\theta$  indica a direção perpendicular à “ $r$ ” (direção transversal) e “ $z$ ” indica a direção normal ao plano “ $r\theta$ ” (sendo, portanto, a direção relacionada à espessura das peças injetadas). Na Figura 3.9 acima são apresentados os diferentes planos, bem como a direção de incidência do feixe para cada caso avaliado.

Uma série de correções das curvas experimentais (eliminação do espalhamento adicional causado pelos elementos ópticos inseridos no caminho do feixe) foi realizada diretamente na linha D11A-SAXS1. As curvas de intensidade em função do vetor de espalhamento ( $q$ ) e de intensidade em função do ângulo azimutal foram obtidas utilizando-se o software FIT2D, desenvolvido pelo Dr. Andy Hammersley, do European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), estando disponível para download legalizado e gratuito através do site <http://www.esrf.eu/computing/scientific/FIT2D/>.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Caracterizações Iniciais das Matérias-Primas

#### 4.1.1 Comportamento Térmico dos Polímeros

Os resultados dos ensaios de estabilidade térmica dos polímeros, obtidos por análise termogravimétrica (TGA), estão exibidos na Figura 4.1. Estes ensaios foram realizados em um equipamento de alta resolução, onde a temperatura da amostra em análise sofre modificação apenas quando ocorre completa gaseificação a determinada temperatura, pois a taxa de aquecimento está acoplada à perda de massa.

Observa-se que o HDPE e o PEMA apresentam apenas um pico de perda de massa, que tem início em 385 e 400°C, respectivamente. O valor do resíduo, a 700°C, foi de aproximadamente 0,4% para ambos os polímeros.

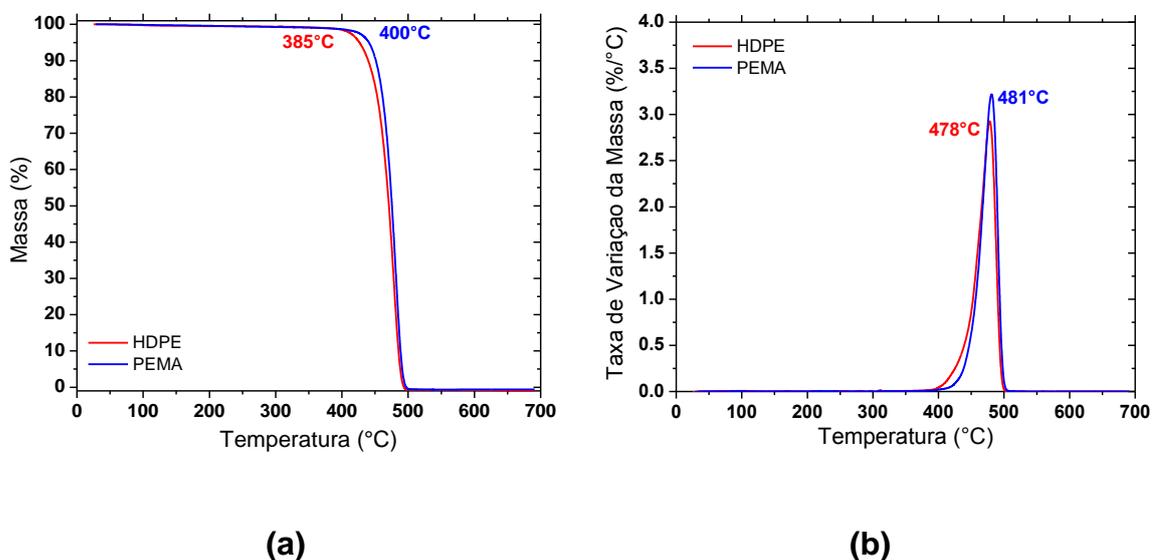


Figura 4.1 Resultados da análise termogravimétrica dos polímeros: (a) massa e (b) taxa de variação da massa em função da temperatura.

A Figura 4.2 exibe as curvas térmicas do HDPE e do PEMA obtidas por calorimetria exploratória diferencial (DSC). Observa-se que as temperaturas de fusão ( $T_m$ ) de ambos os materiais são próximas, porém a diferença entre a  $T_m$  e o início da cristalização para o PEMA é menor, o que está relacionado, princi-

palmente, à presença do anidrido maleico neste polímero, que é um grupo altamente polar. Há também outros possíveis fatores, como a massa molar e a distribuição de massa molar, conforme será discutido mais a frente.

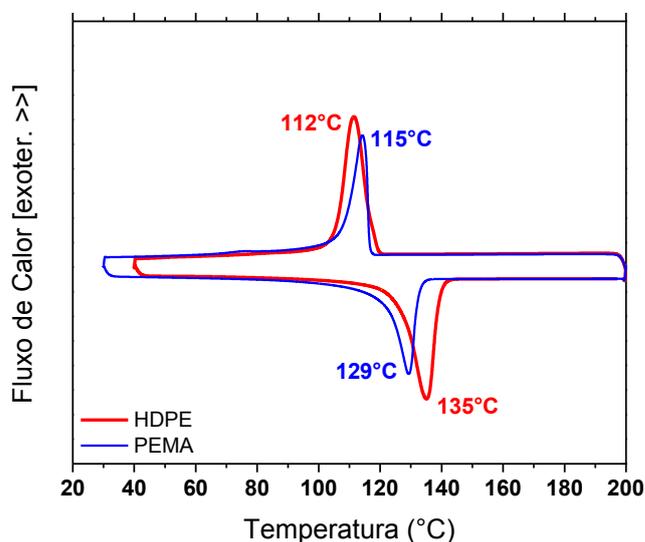


Figura 4.2 Curvas térmicas, obtidas por DSC, dos polímeros durante o primeiro resfriamento (acima) e segundo aquecimento (abaixo).

Observa-se também que o pico de cristalização do PEMA é levemente mais estreito e um pouco menos intenso que o obtido para o HDPE, o que pode ser um sinal de maior homogeneidade dos cristais desenvolvidos no PEMA.

A Tabela 4.1 contém os valores das temperaturas de início de degradação ( $T_{i\_deg}$ ), de pico de fusão ( $T_m$ ) e de cristalização ( $T_c$ ) e os valores calculados de entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ), de cristalização ( $\Delta H_c$ ) e o grau de cristalinidade ( $X_c$ ) dos polímeros (ver Equação 3.2). Para o cálculo desses resultados foi utilizado o software TA Instrumental Analysis, considerando  $\Delta H_m^0$  sendo igual a 292J/g para o HDPE, conforme reportado na literatura [151], e  $\Delta H_c^f = 0$ .

Tabela 4.1 Valores de temperatura e entalpia obtidos a partir das análises de TGA e DSC para os polímeros.

	$T_{i\_deg}$ (°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_c$ (%)
<b>HDPE</b>	385	112,0	193,5	135,0	188,7	64,6
<b>PEMA</b>	400	115,0	173,7	129,0	178,2	61,0

### 4.1.2 Caracterização das Propriedades Reológicas dos Polímeros

Os ensaios reológicos nos regimes permanente e oscilatório dos polímeros foram realizados na temperatura de 180°C, que é uma temperatura próxima ao limite indicada pelo fabricante para o processamento do PEMA [145]. A Figura 4.3 ilustra os resultados obtidos.

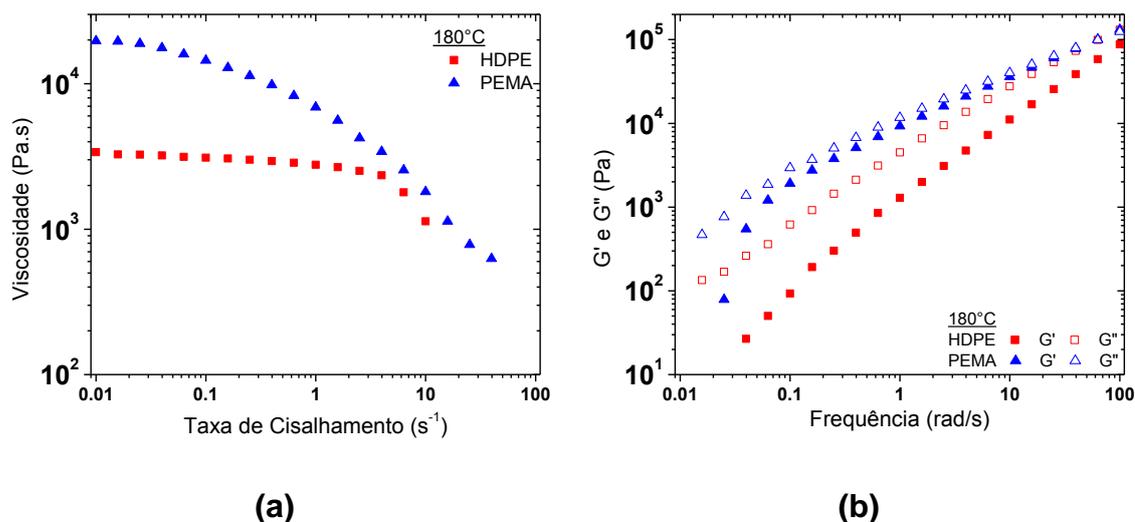


Figura 4.3 Curvas de (a) viscosidade em função da taxa de cisalhamento e de (b) módulos de armazenamento e perda dos polímeros, a 180°C.

Sabe-se que a viscosidade a baixas taxas de cisalhamento ( $\eta_0$ ) está relacionada à massa molar ponderal média ( $M_w$ ) pela Lei de Mark-Houwink, a qual é dada pela Equação 4.1 a seguir:

$$\eta_0 = K_{M-H} \cdot (M_w)^{a_{M-H}} \quad \text{Equação 4.1}$$

Onde:  $\eta_0$  é a viscosidade na taxa de cisalhamento igual a zero;  $K_{M-H}$  e  $a_{M-H}$  são constantes de Mark-Houwink específicas de cada polímero.

A teoria de Mark-Houwink afirma que quanto maior é o valor de  $M_w$ , maior deverá ser o valor da viscosidade do material. Assim, pela análise reológica no regime permanente de cisalhamento, nota-se uma diferença entre as massas molares do HDPE e PEMA, sendo a massa molar do PEMA muito maior que a do HDPE. Porém, outros fatores também devem ser levados em consideração antes de se confirmar essa análise, como, por exemplo, a presença ou não de grupos polares e as interações intermoleculares em cada polímero. Neste caso, a presença do anidrido maleico no PEMA estará influenciando di-

retamente esta conclusão, uma vez que a sua massa molar pode não ser tão maior quanto à do HDPE, de forma diretamente proporcional à diferença dos valores de viscosidade, conforme apresentado na Equação 4.1.

Sabe-se que com o aumento da taxa de cisalhamento, a partir de um determinado valor, reduzem-se as interações intermoleculares em um polímero, o que, conseqüentemente, irá diminuir o atrito entre as suas moléculas e com isso, a sua viscosidade. De acordo com os resultados obtidos, o modelo da Lei das Potências, descrito na Equação 4.2, foi aplicado para descrever os comportamentos reológicos dos polímeros analisados.

$$\eta = m \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad \text{Equação 4.2}$$

Onde:  $m$  é a consistência do polímero e  $n$  é o índice da Lei das Potências.

O valor do parâmetro “ $n$ ” está, de certo modo, relacionado com a distribuição de massa molar do polímero analisado. O HDPE apresenta um comportamento praticamente newtoniano ( $n = 0,97$ ) até uma taxa de cisalhamento de aproximadamente  $4,00 \text{ s}^{-1}$ . A partir deste valor ele passa a se comportar como um material pseudoplástico, devido ao desemaranhamento das moléculas promovido pelo aumento da deformação cisalhante. Por sua vez, o PEMA já se comporta dessa forma desde uma taxa de cisalhamento em torno de  $0,02 \text{ s}^{-1}$ , apresentando, então, um platô newtoniano bastante estreito, provavelmente devido a uma distribuição de massa molar mais larga.

Com relação às análises no regime dinâmico de cisalhamento, os resultados obtidos para o módulo de perda ( $G''$ ) estão praticamente de acordo com a teoria, ou seja, para um polímero puro não carregado, na região de baixas frequências de oscilação (zona terminal), são proporcionais à frequência ( $\omega^1$ ). Por outro lado, o módulo de armazenamento ( $G'$ ), que normalmente é proporcional à frequência elevada ao quadrado ( $\omega^2$ ), apresentou um desvio desse comportamento, para valores inferiores (aproximadamente 1,3), devido à elevada massa molar de ambos os polímeros, o que confere a eles uma característica elástica mais acentuada, em comparação aos demais polímeros de menor massa molar. Mesmo assim, em ambos os casos, o comportamento viscoso foi predominante, sendo  $G''$  sempre superior a  $G'$ . O tempo para obtenção desses resultados foi em torno de 100 minutos.

Na Tabela 4.2 são apresentados os valores de  $\eta_0$ ,  $n$ ,  $m$ , as constantes de Mark-Houwink e as declividades das curvas de  $G'$  e  $G''$ .

Tabela 4.2 Parâmetros reológicos obtidos a partir das análises em reômetro de placas paralelas e constantes de Mark-Houwink.

	$\eta_0$ (Pa.s)	$n$	$m$ (Pa.s <sup>n</sup> )	$a_{M-H}$	$K_{M-H}$ (g/dL)	decl. $G'$	decl. $G''$
<b>HDPE</b>	3300	0,21	7244	0,700	$6,2 \cdot 10^{-4}$	1,35	0,74
<b>PEMA</b>	19400	0,21	10715	0,714	$9,7 \cdot 10^{-4}$	1,36	1,02

A estabilidade estrutural dos polímeros também foi avaliada, medindo-se  $G'$  e  $G''$  em função do tempo, a 180°C e uma frequência de oscilação contante ( $\omega_0 = 1\%$ ). As curvas obtidas encontram-se na Figura 4.4, onde também se encontra o resultado da análise da possível formação de géis no PEMA.

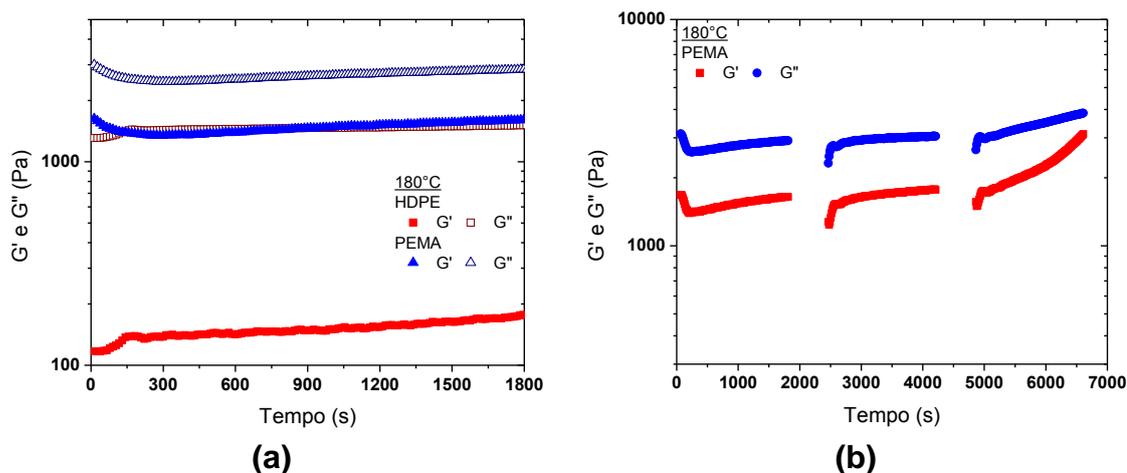


Figura 4.4 Curvas de módulos de armazenamento e perda em função do tempo, a 180°C, para (a) avaliar a estabilidade térmica dos polímeros e (b) analisar a possível formação de géis no PEMA.

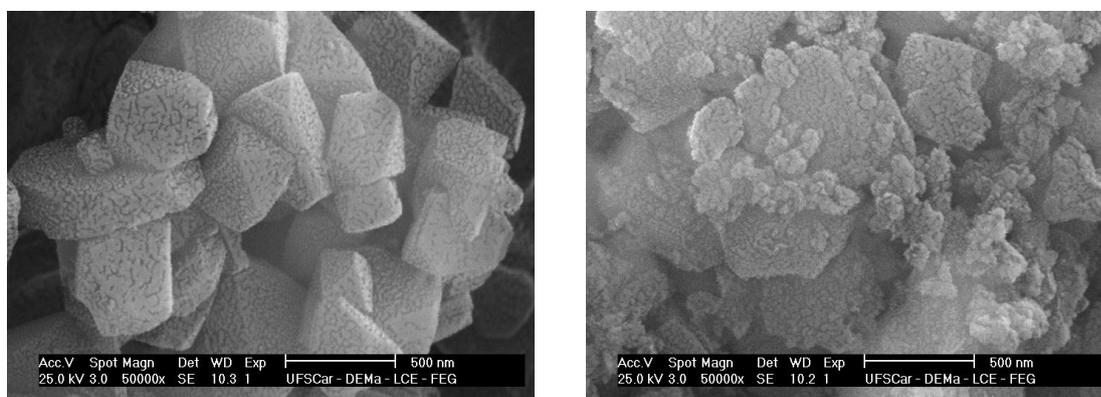
Para o HDPE observa-se que em um intervalo de tempo um pouco maior que 2 minutos (140s, equivalente ao tempo de residência no processo de extrusão de rosca dupla durante a produção dos nanocompósitos) houve um rápido acréscimo no seu módulo de armazenamento, ou seja, o material começou a apresentar um comportamento elástico levemente acentuado. Tal fato pode estar relacionado ao seu processo de degradação térmica, que ocorre

preferencialmente pela formação de ramificações ao invés de quebra de cadeia principal. Já o PEMA, por sua vez, apresentou inicialmente uma redução no valor do módulo de armazenamento neste mesmo intervalo de tempo, devido ao rompimento das interações intermoleculares, que se fazem presente de forma mais intensa que no HDPE devido à presença dos grupos polares de anidrido maleico. Porém, após esse tempo, o seu módulo de armazenamento volta a sofrer um lento aumento até retornar ao seu valor inicial, após 30 minutos. Por fim, ambos os polímeros apresentaram comportamento predominantemente viscoso durante todo o tempo de ensaio.

Com relação ao resultado da formação de géis no PEMA, nota-se que após cada sequência de análises no regime oscilatório e permanente, os valores residuais de  $G'$  e  $G''$  são levemente superiores. Apesar do módulo de perda ser sempre maior que o módulo de armazenamento, esta análise mostra uma tendência de que os géis formados, que por enquanto são reversíveis, podem se tornar irreversíveis caso permaneça em altas temperaturas por um longo período. Portanto, deve-se ter um bom controle do tempo total de processamento quando se utiliza este polímero como compatibilizante na produção de nanocompósitos, para que sua eficiência nesta função não seja reduzida.

#### 4.1.3 Caracterização da Zeólita Faujasita após a Moagem

A Figura 4.5 mostra a morfologia das partículas da zeólita antes e após o processo de moagem, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).



(a)

(b)

Figura 4.5 Micrografias de MEV da zeólita (a) antes e (b) após a moagem.

Nota-se que não houve uma significativa modificação na geometria das partículas da zeólita, apesar de ter havido uma redução no tamanho médio das mesmas e um aumento na distribuição de seus tamanhos. O tamanho médio das partículas que era inicialmente de  $598\pm 249$  nm passou para um valor de  $184\pm 121$  nm após a moagem, como mostra os resultados na Figura 4.6.

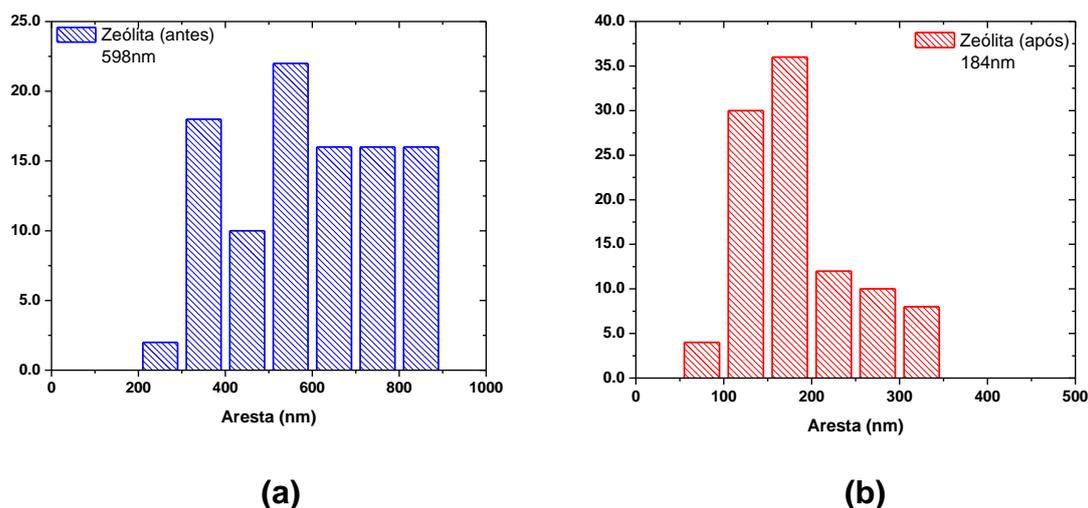


Figura 4.6 Tamanho médio e distribuição do tamanho de partículas da zeólita (a) antes e (b) após o processo de moagem.

#### 4.1.4 Modificação Superficial e Estabilidade Térmica das Nanocargas

Para comprovar as características geométricas e calcular as razões de aspecto (L/D) médias iniciais, todas as nanocargas foram observadas por MEV. Nas Figuras de 4.7 a 4.9 são apresentados alguns exemplos de micrografias obtidas para as nanocargas, antes e após a modificação orgânica superficial.

Utilizando o software ImagePro-Plus versão 6.0, foi possível medir o comprimento e a largura das lamelas de montmorilonita, o comprimento e o diâmetro dos nanotubos de haloisita, e as arestas dos cubos de zeólita (de pelo menos 50 partículas de cada, de diferentes micrografias). A espessura de uma lamela de montmorilonita foi considerada constante e igual a 1nm. Pode-se concluir que as nanocargas apresentam o formato esperado (lamelas empilhadas para a montmorilonita, nanotubos para a haloisita e pequenos cubos para a zeólita), porém sempre com uma larga distribuição de L/D.

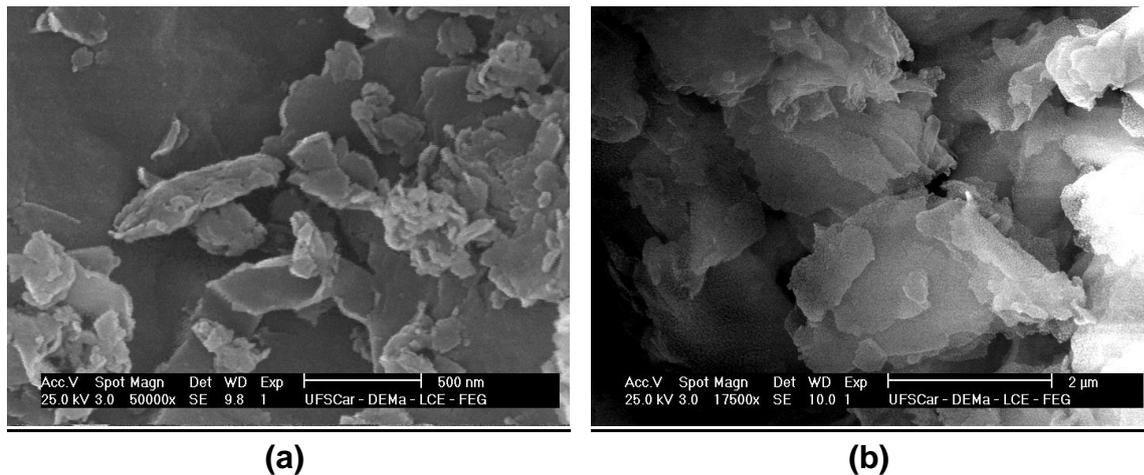


Figura 4.7 Micrografias obtidas por MEV da montmorilonita antes (a) e após (b) o tratamento superficial com agente silano.

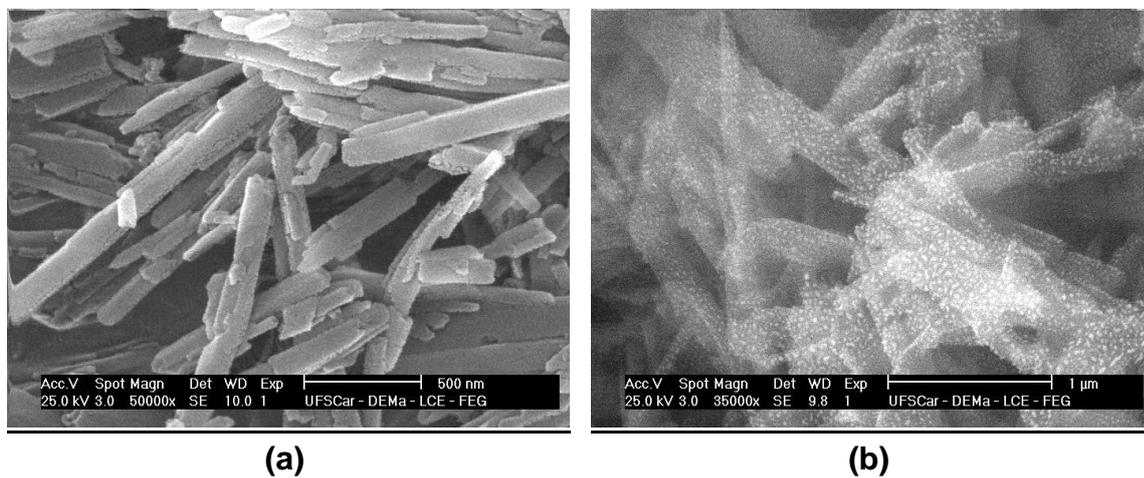


Figura 4.8 Micrografias obtidas por MEV da halosita antes (a) e após (b) o tratamento superficial com agente silano.

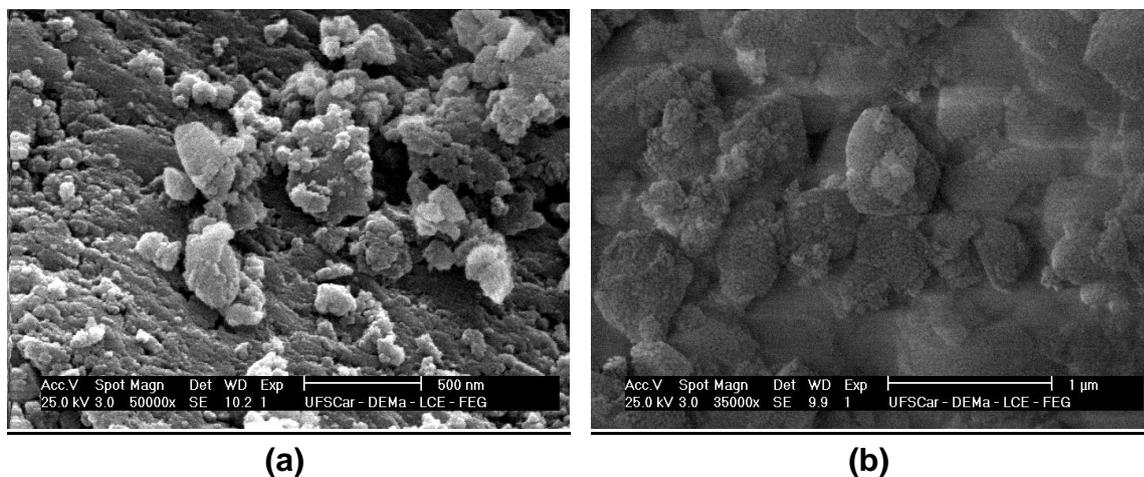


Figura 4.9 Micrografias obtidas por MEV da zeólita antes (a) e após (b) o tratamento superficial com agente silano.

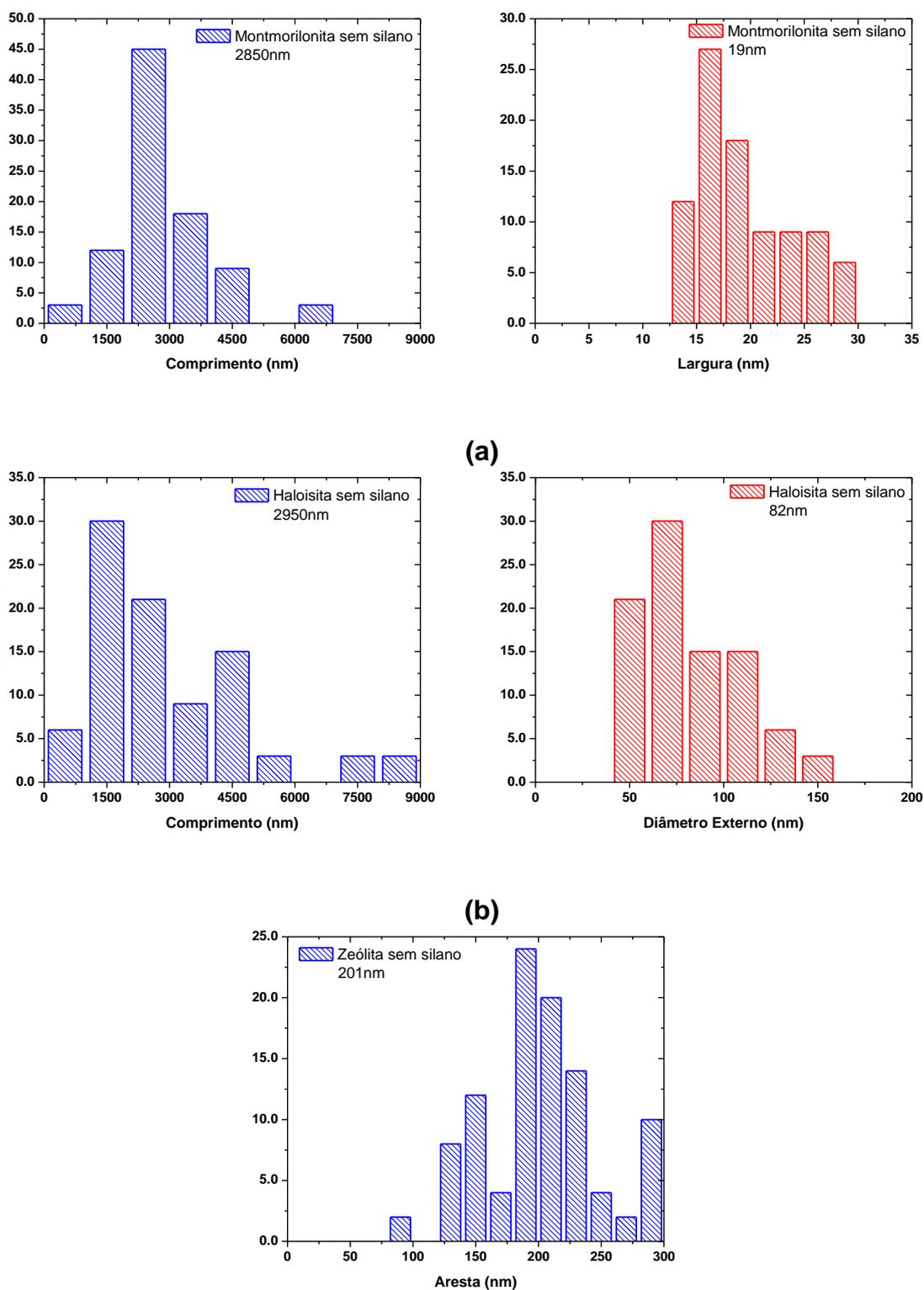


Figura 4.10 Tamanho médio e distribuição do tamanho de partículas calculados antes do tratamento superficial com silano: (a) montmorilonita, (b) haloisita e (c) zeólita.

Os valores de L/D médios obtidos foram de  $200 \pm 95$  para a montmorilonita e de  $40 \pm 20$  para a haloisita, conforme observado na Figura 4.10, que estão de acordo com o estipulado pelo fabricante da haloisita na ficha técnica do produto [155] e pelos valores encontrados na literatura para a montmorilonita [33]. Por ter geometria cúbica, a razão de aspecto da zeólita foi considerada igual à unidade.

Para confirmar a incorporação dos modificadores orgânicos superficiais, as nanocargas foram avaliadas através da técnica de FTIR. Os espectros obtidos encontram-se na Figura 4.11.

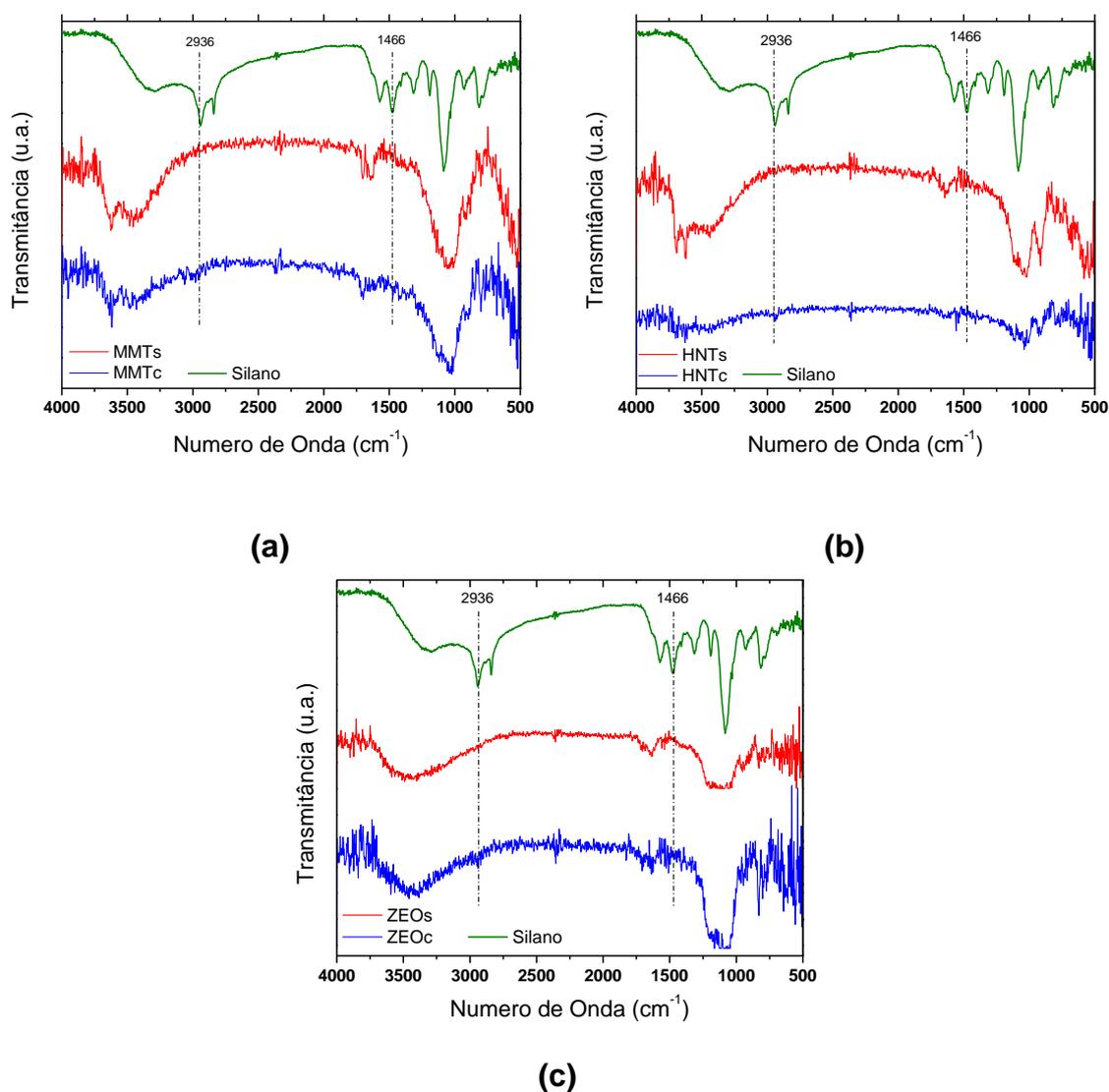


Figura 4.11 Espectros de FTIR das nanocargas antes e após o tratamento superficial com silano: (a) montmorilonita, (b) haloisita e (c) zeólita.

Os principais picos de absorção no infravermelho das nanocargas e dos grupos funcionais do viniltrimetóxi-silano, utilizado na modificação orgânica das nanopartículas, estão descritos nas Tabelas 4.3 e 4.4 [14,22]. O espectro de FTIR da montmorilonita possibilita a confirmação da incorporação do viniltrimetóxi-silano na superfície da nanocarga, principalmente pela presença dos picos de absorção em 2936 e 1466  $\text{cm}^{-1}$ .

Tabela 4.3 Posições e atribuições das bandas de FTIR típicas das nanocargas.

<b>Posição (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Atribuição</b>
<b>3693</b>	Estiramento das ligações O-H dos grupos hidroxilas internos
<b>3620</b>	Estiramento das ligações O-H dos grupos hidroxilas internos
<b>3448</b>	Estiramento das ligações O-H das moléculas de água
<b>1637</b>	Estiramento das ligações O-H das moléculas de água
<b>1030</b>	Estiramento no plano das ligações Si-O
<b>911</b>	Deformação das ligações O-H dos grupos hidroxilas internos
<b>795</b>	Estiramento simétrico das ligações Si-O
<b>754 e 692</b>	Estiramento perpendicular das ligações Si-O
<b>535</b>	Deformação das ligações Al-O-Si
<b>469</b>	Deformação das ligações Si-O-Si

Tabela 4.4 Posições e atribuições das bandas de FTIR típicas do silano.

<b>Posição (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Atribuição</b>
<b>3200 - 3700</b>	Deformação axial de O-H do grupo Si-O-H
<b>2916 - 2936</b>	Estiramento assimétrico das ligações $\text{CH}_2$
<b>2842</b>	Estiramento simétrico das ligações $\text{CH}_2$
<b>1466</b>	Deformação angular simétrica no plano das ligações $\text{CH}_2$
<b>1385</b>	Deformação angular assimétrica no plano das ligações $\text{CH}_2$
<b>1329</b>	Deformação angular simétrica no plano das ligações Si-CH
<b>1200 - 1250</b>	Deformação angular simétrica fora do plano de Si- $\text{CH}_2$
<b>1000 - 1110</b>	Deformação axial de Si-O-Si
<b>719</b>	Deformação angular assimétrica no plano das ligações $\text{CH}_2$

Para a haloisita e zeólita essa detecção não é tão fácil, já que a quantidade de modificador utilizado, e possivelmente incorporado, é bem menor, pois a quantidade de OH superficiais ativos que podem participar do processo de graftização é muito inferior em ambas as nanocargas quando comparadas à montmorilonita [164]. A presença de um pico na região de  $1466\text{ cm}^{-1}$  nos espectros dessas nanocargas tratadas pode ser um indício da presença do modificador. Porém, é temerário afirmar que o processo de incorporação do silano na superfície da haloisita e da zeólita foi efetivo apenas por esse resultado, principalmente devido a grande presença de ruídos nos sinais obtidos. Análises de RMN e EDS poderiam auxiliar nessa avaliação.

Vários estudos demonstram que durante o tratamento de argilominerais com modificadores orgânicos, as reações ocorrem preferencialmente nos sítios ativos presentes nas extremidades das nanocargas [164,165], sendo os sítios ativos mais reativos os grupos OH superficiais. Para a montmorilonita, estima-se uma concentração de 5 ligações Si-OH/nm<sup>2</sup> [166,167]. Para a haloisita e a zeólita, esse valor é muito menor [168] e, conseqüentemente, a capacidade de modificação das mesmas é menor quando comparada com a montmorilonita, devido a baixa concentração de grupos OH superficiais disponíveis. A presença de defeitos estruturais pode aumentar a presença de grupos OH em outras áreas ao longo da superfície dessas nanocargas, levando a um aumento na quantidade de sítios reativos.

Outro fator que deve ser levado em conta é a influência da presença de água durante a modificação, pois o silano pode oligomerizar ou até mesmo polimerizar pela presença de água superficial [14], diminuindo a efetividade do tratamento orgânico. Essas reações de oligomerização podem ser restringidas pela secagem prévia das nanocargas a 400°C, eliminando-se tanto a água adsorvida na superfície, quanto a água estrutural. Porém, esse processo de secagem reduz drasticamente a quantidade de sítios reativos.

Nesse trabalho, optou-se por utilizar o etanol como solvente durante o processo de enxertia e espera-se que a secagem prévia a 110°C das nanocargas elimine a água adsorvida superficialmente (como será mostrado, a seguir, nos resultados de TGA), restringindo muito a possibilidade de oligomerização.

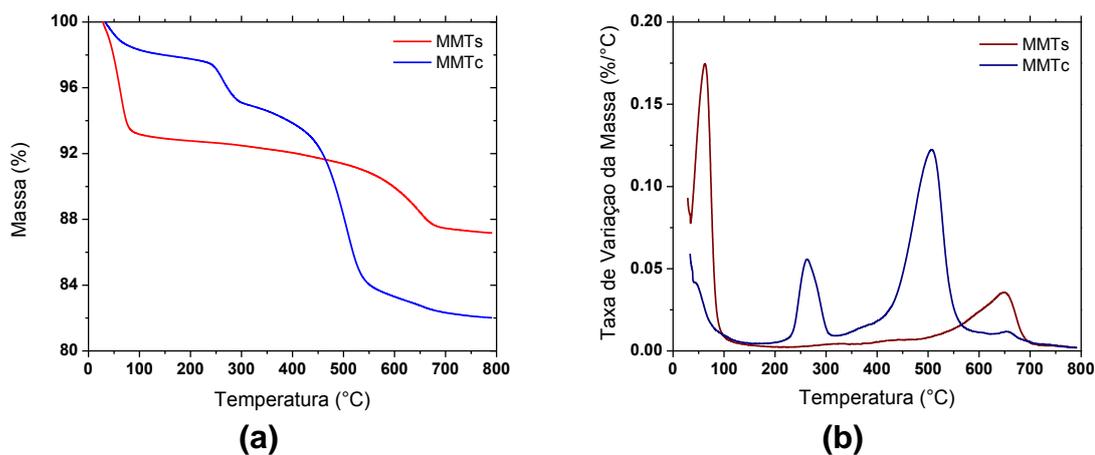


Figura 4.12 Resultados da análise termogravimétrica da montmorilonita (a) antes e (b) após o tratamento superficial com agente silano.

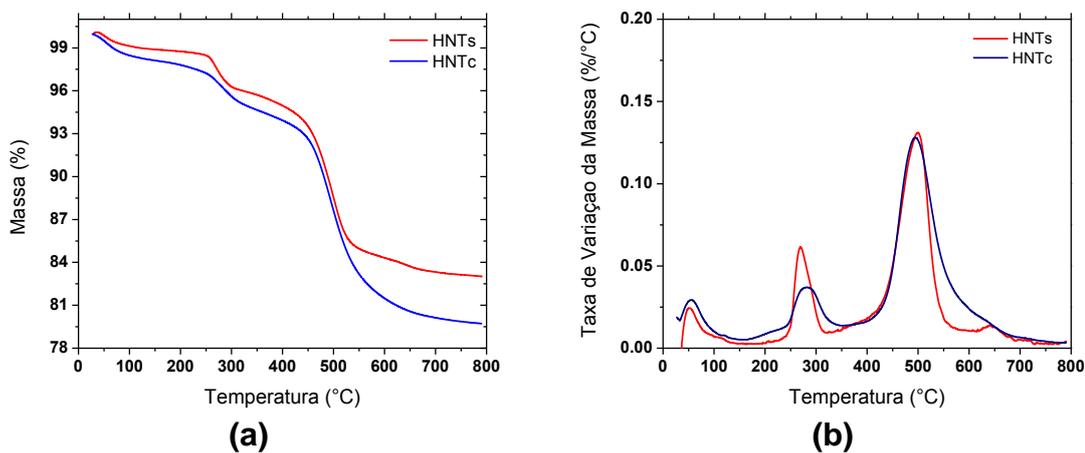


Figura 4.13 Resultados da análise termogravimétrica da haloisita (a) antes e (b) após o tratamento superficial com agente silano.

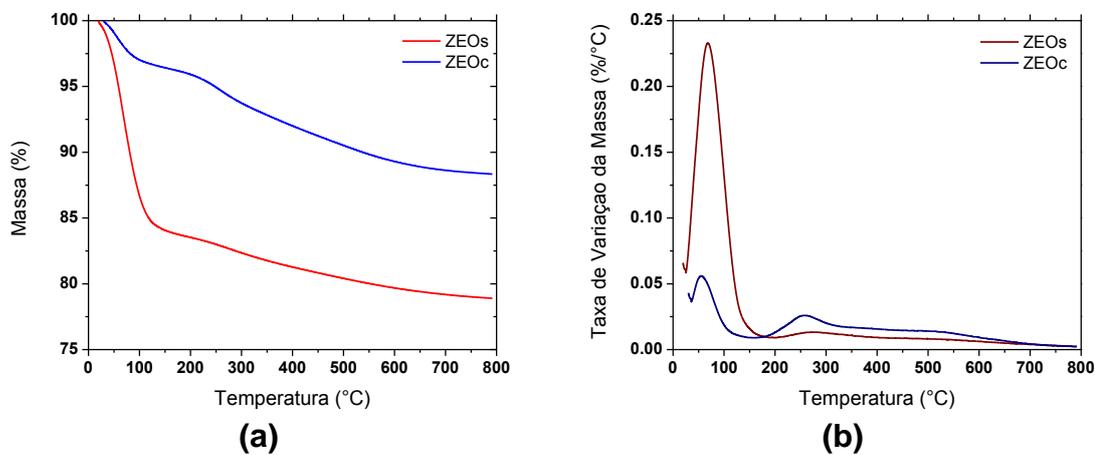


Figura 4.14 Resultados da análise termogravimétrica da zeólita (a) antes e (b) após o tratamento superficial com agente silano.

A estabilidade térmica das nanocargas, antes e após o tratamento superficial com silano, durante o aquecimento foi avaliada através da técnica de TGA. Nas Figuras de 4.12 a 4.14 são apresentados os resultados obtidos. Na haloisita, há 3 regiões principais de perda de massa: a primeira até 120°C, relativa à água adsorvida na superfície; uma segunda entre 200 e 350°C, indica a perda de água estrutural e substâncias orgânicas que possam estar presentes; e uma terceira acima de 350°C, onde se verifica o processo de desidroxilação dos grupos estruturais AlOH [14]. A modificação superficial com silano pouco alterou o comportamento de degradação da haloisita. Tal fato pode estar relacionado com a pequena quantidade de modificador que deve ter sido incorporado e, portanto, dentro das limitações desta técnica, não foi possível verificar quantitativamente a presença do silano na amostra analisada.

Essas mesmas atribuições podem ser feitas para as curvas da montmorilonita [163]. Com o tratamento superficial nesta argila, o pico de perda de massa observado na segunda região indica a presença de uma maior quantidade de materiais orgânicos, quando comparado ao comportamento observado para a nanocarga pura, sendo um indicio da presença das moléculas de silano incorporadas após o tratamento superficial aplicado.

Finalmente, na zeólita, observa-se que há uma menor perda de massa após o tratamento com silano, relacionada à perda de água. Esta modificação orgânica acaba reduzindo a área de abertura dos canais nas superfícies das partículas, diminuindo a sua capacidade de adsorção e absorção de água.

#### **4.1.5 Conclusões Parciais: Polímeros e Nanocargas**

Os polímeros utilizados neste projeto são estáveis até 385°C, sem perda de massa, possuem temperaturas de fusão próximas, elevado grau de cristalinidade e devido a semelhanças de estrutura química, devem formar um sistema miscível. O PEMA possui maior massa molar média, mas com uma distribuição mais larga que o HDPE, e ambos apresentam um comportamento elástico bastante acentuado, o que pode dificultar a dispersão das nanocargas. Observou-se que a degradação do HDPE ocorre preferencialmente por ramifica-

ção, enquanto que no PEMA há uma competição entre ramificação e quebra de cadeia. Por fim, este último tende a formar géis quando exposto em alta temperatura, e que podem se tornar irreversíveis após um longo tempo de exposição.

O processo de moagem da zeólita foi bem sucedido, apesar da distribuição do tamanho de partículas ter se tornado mais larga; e as micrografias de MEV confirmaram as diferentes geometrias das nanocargas utilizadas neste projeto. O tratamento superficial com silano foi avaliado por FTIR, onde se notou um indício de incorporação deste material na superfície das partículas; porém, como os valores de CTC da haloisita e da zeólita são extremamente baixos, a confirmação da eficácia do tratamento foi obtida por análise de TGA.

## 4.2 Processabilidade e Caracterização dos Nanocompósitos

### 4.2.1 Reometria de Torque

Variações no torque de equilíbrio podem estar relacionadas a diversos fatores: interações entre componentes, reações químicas ou formação de ligações cruzadas. Os perfis de torque e temperatura, obtidos no processamento dos polímeros e das blendas no reômetro de torque, estão na Figura 4.15.

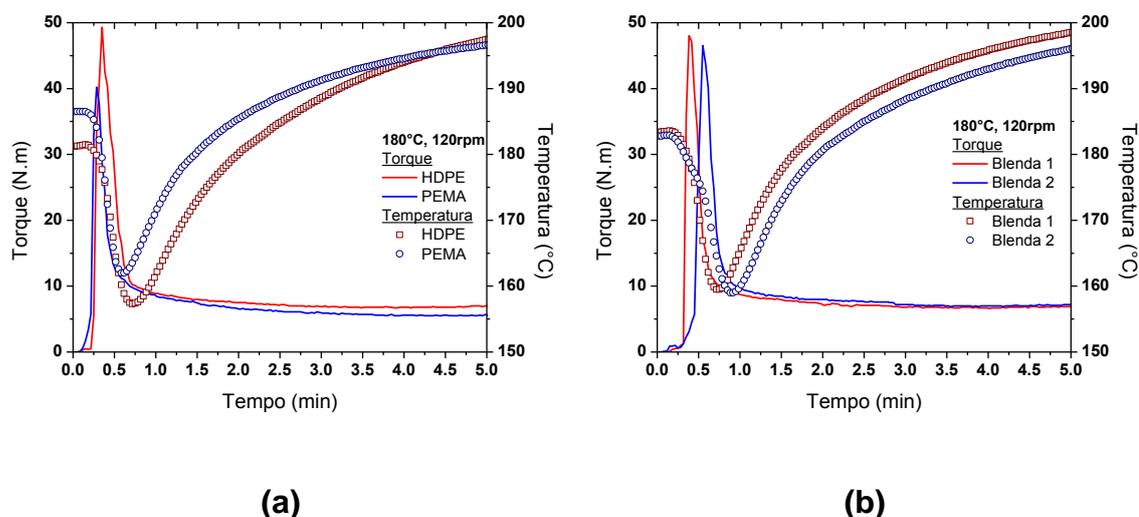


Figura 4.15 Torque e temperatura em função do tempo durante (a) avaliação da processabilidade dos polímeros e (b) preparo das blendas.

Na Tabela 4.5 encontram-se os valores de torque máximo e no equilíbrio e os valores da máxima temperatura atingida durante o processamento. O HDPE possui torque de equilíbrio levemente superior entre os materiais poliméricos estudados, relacionado à sua maior viscosidade. O pico de torque medido também foi elevado, devido a sua alta elasticidade.

Tabela 4.5 Valores de torque e temperatura para o HDPE, PEMA e blendas.

	$T_{\text{pico}}$ (N.m)	$T_{\text{eq}}$ (N.m)	$T_{\text{máx.}}$ (°C)
<b>HDPE - haake</b>	49,1	6,9	197,6
<b>PEMA - haake</b>	40,1	5,6	196,3
<b>Blenda 1</b>	47,9	7,0	198,3
<b>Blenda 2</b>	46,4	7,0	196,1

A elevada viscosidade do fundido do HDPE dificulta a dispersão das nanocargas na matriz; assim, a escolha do PEMA foi baseada na sua polaridade e menor viscosidade do fundido. Espera-se que a adição de 10%, em massa, de PEMA para a produção da blenda seja suficiente para diminuir a viscosidade do fundido e, assim, auxiliar na incorporação das nanocargas.

Analisando-se as blendas, obtidas por diferentes sequências de mistura, pode-se observar que a fusão dos grânulos das resinas ocorreu ao mesmo tempo, com apenas um pico de mistura, e não foram observados quaisquer indícios de reações ou processo de degradação durante a mistura. As curvas de variação de temperatura mostraram um aumento, devido ao aquecimento viscoso, de aproximadamente 20°C. A adição do PEMA não diminuiu o torque de equilíbrio das blendas em relação ao HDPE (90%, em massa).

Na Figura 4.16 estão ilustrados os perfis de torque e de temperatura, obtidos durante o processamento dos nanocompósitos, sem compatibilizante, no reômetro de torque. Os dados obtidos estão na Tabela 4.6.

Para os nanocompósitos produzidos sem compatibilizante, nota-se que o torque de equilíbrio praticamente não se alterou na presença da montmorilonita; porém, houve um leve aumento na presença da zeólita sem o tratamento superficial. Tal fato indica que as pequenas partículas da zeólita, com diversas

irregularidades servindo como pontos de ancoramento, tornam o fluxo das moléculas mais difícil durante a mistura.

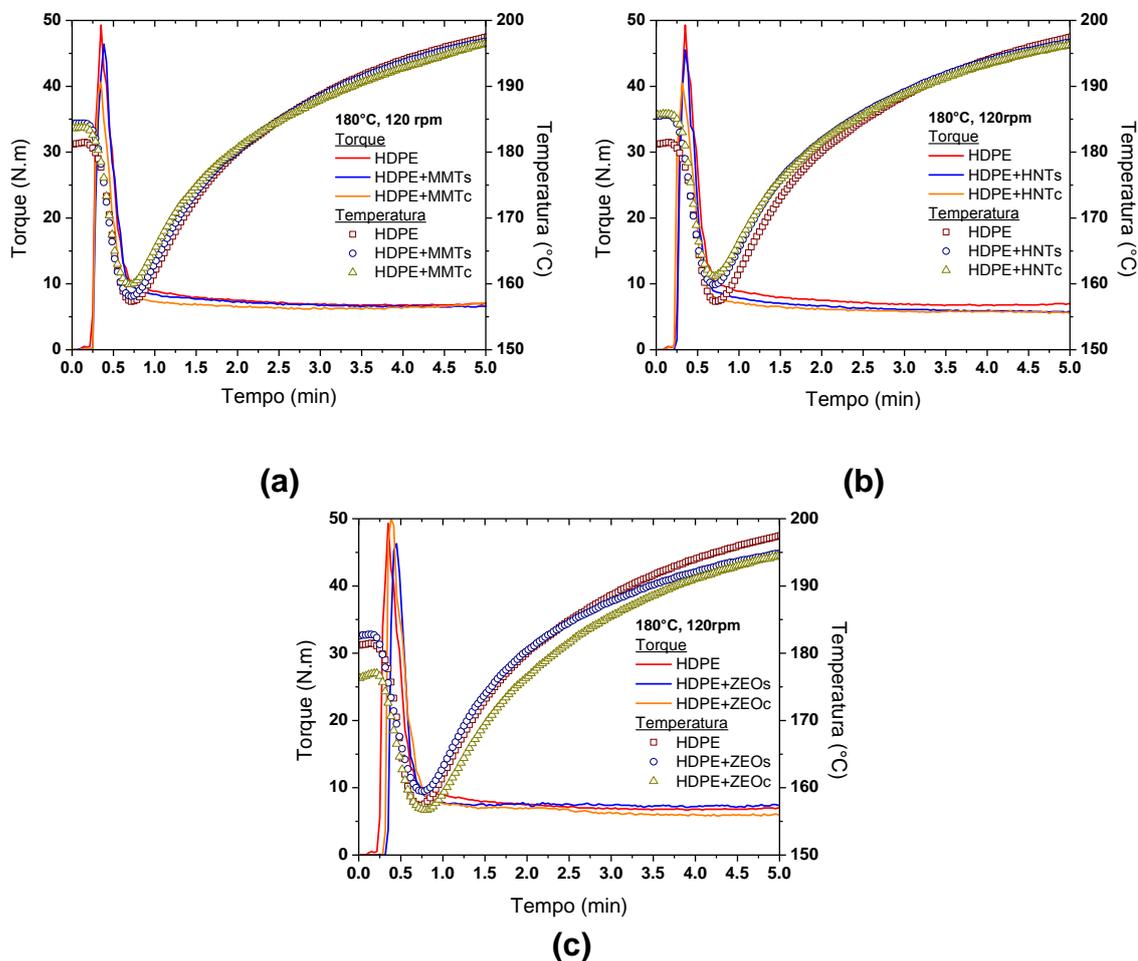


Figura 4.16 Torque e temperatura em função do tempo durante o preparo dos nanocompósitos sem compatibilizante, com (a) montmorilonita, (b) haloisita e (c) zeólita.

Quando as partículas de zeólita são recobertas pelo agente silano, o torque de equilíbrio diminui, assim como para a haloisita, indicando que nestas ocasiões as partículas atuam como plastificantes no HDPE, por terem menor interação com a matriz. O aquecimento viscoso para as misturas sem compatibilizante foi em torno de 16°C.

Na Figura 4.17 estão ilustrados os perfis de torque e de temperatura, obtidos durante o processamento dos nanocompósitos, com compatibilizante, no reômetro de torque. Os dados obtidos estão na Tabela 4.7.

Tabela 4.6 Valores de torque e temperatura para os nanocompósitos produzidos por mistura direta, sem compatibilizante.

	$T_{\text{pico}}$ (N.m)	$T_{\text{eq}}$ (N.m)	$T_{\text{máx.}}$ (°C)
HDPE - haake	49,1	6,9	197,6
HDPE+MMTs	46,4	6,7	196,8
HDPE+MMTc	49,2	6,7	196,2
HDPE+HNTs	45,2	5,8	196,8
HDPE+HNTc	40,6	5,8	196,1
HDPE+ZEOs	46,1	7,1	194,7
HDPE+ZEOc	49,7	5,9	194,7

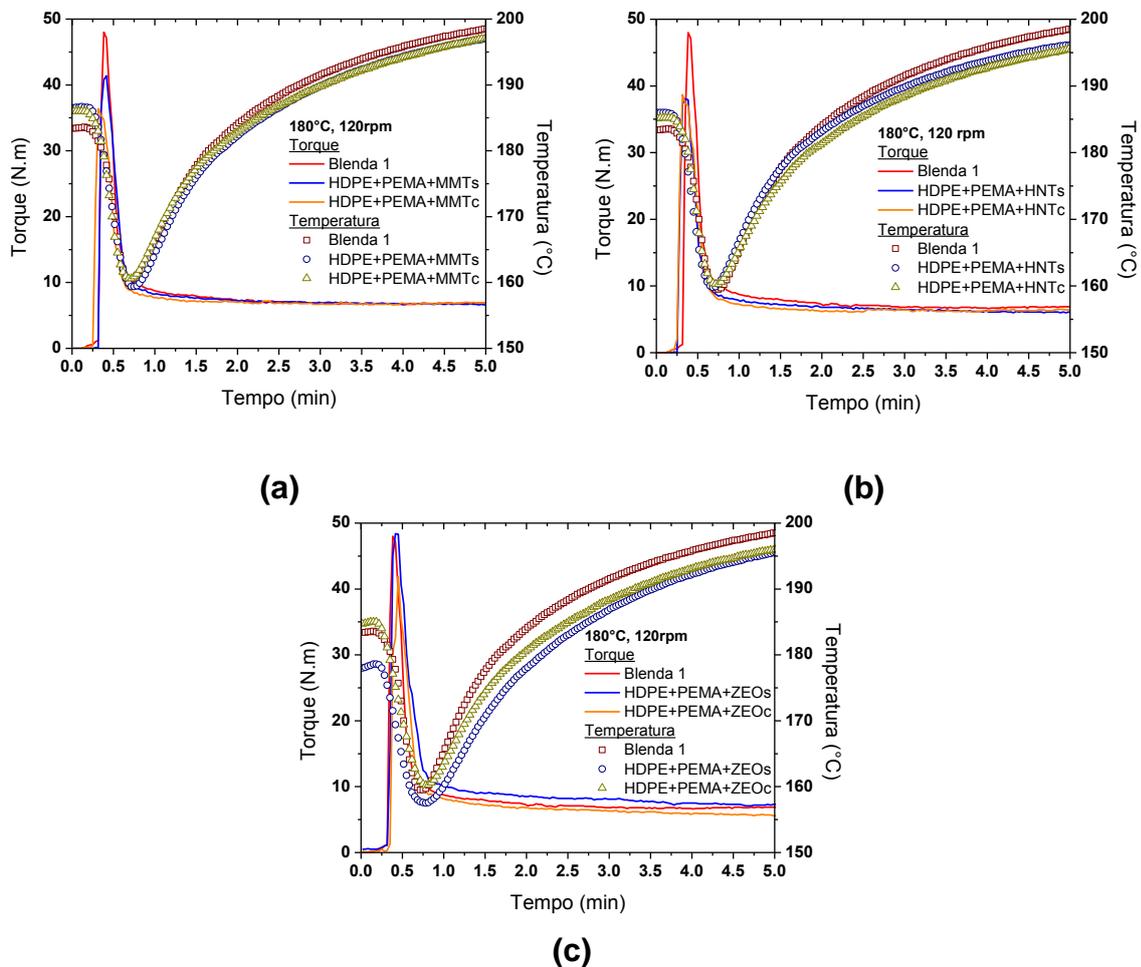


Figura 4.17 Torque e temperatura em função do tempo durante o preparo dos nanocompósitos com compatibilizante, através da mistura direta dos componentes, com (a) montmorilonita, (b) haloisita e (c) zeólita.

Na produção dos nanocompósitos por mistura direta, utilizando o PEMA como compatibilizante, a principal diferença em relação ao sistema anterior foi uma queda, ainda mais acentuada no torque de equilíbrio, também na presença da zeólita sem o tratamento com agente silano, que anteriormente havia provocado um aumento neste valor. O PEMA, com distribuição de massa molar mais larga, reduziu a capacidade de ancoramento das moléculas na superfície dessas partículas, uma vez que as moléculas de menor tamanho possuem menor eficiência nesta tarefa. Os valores de pico do torque foram todos menores que o valor da blenda produzida pela mistura direta entre HDPE e PEMA (blenda 1). O aquecimento viscoso neste sistema também foi em torno de 16°C.

Tabela 4.7 Valores de torque e temperatura para os nanocompósitos produzidos por mistura direta, com compatibilizante.

	$T_{\text{pico}}$ (N.m)	$T_{\text{eq}}$ (N.m)	$T_{\text{máx.}}$ (°C)
<b>Blenda 1</b>	47,9	7,0	198,3
<b>HDPE+PEMA+MMTs</b>	41,2	6,9	197,1
<b>HDPE+PEMA+MMTc</b>	36,1	6,9	197,1
<b>HDPE+PEMA+HNTs</b>	38,3	6,0	196,2
<b>HDPE+PEMA+HNTc</b>	37,9	6,4	195,4
<b>HDPE+PEMA+ZEOs</b>	14,3	5,6	194,8
<b>HDPE+PEMA+ZEOc</b>	12,8	4,2	195,2

Na Figura 4.18 estão ilustrados os perfis de torque e de temperatura, obtidos durante a produção dos concentrados de nanocargas, no reômetro de torque. Os dados obtidos estão na Tabela 4.8.

Na produção dos concentrados de nanocargas, nota-se uma queda nos valores de torque de equilíbrio e uma redução bastante significativa (aproximadamente 65%) do pico de torque durante a fusão. As maiores quedas ocorreram com a presença da haloisita e da zeólita tratada com agente silano, indicando um maior efeito de plastificação da matriz polimérica durante a mistura. O aquecimento viscoso neste caso foi em torno de 14°C.

Tabela 4.8 Valores de torque para os concentrados.

	$T_{\text{pico}}$ (N.m)	$T_{\text{eq}}$ (N.m)	$T_{\text{máx.}}$ (°C)
<b>Blenda 2</b>	46,4	7,0	196,1
<b>Conc.: MMTs</b>	17,4	5,7	195,3
<b>Conc.: MMTc</b>	16,9	5,7	194,8
<b>Conc.: HNTs</b>	14,1	5,7	194,5
<b>Conc.: HNTc</b>	12,8	4,1	195,2
<b>Conc.: ZEOs</b>	16,9	5,3	192,2
<b>Conc.: ZEOc</b>	13,4	5,2	193,9

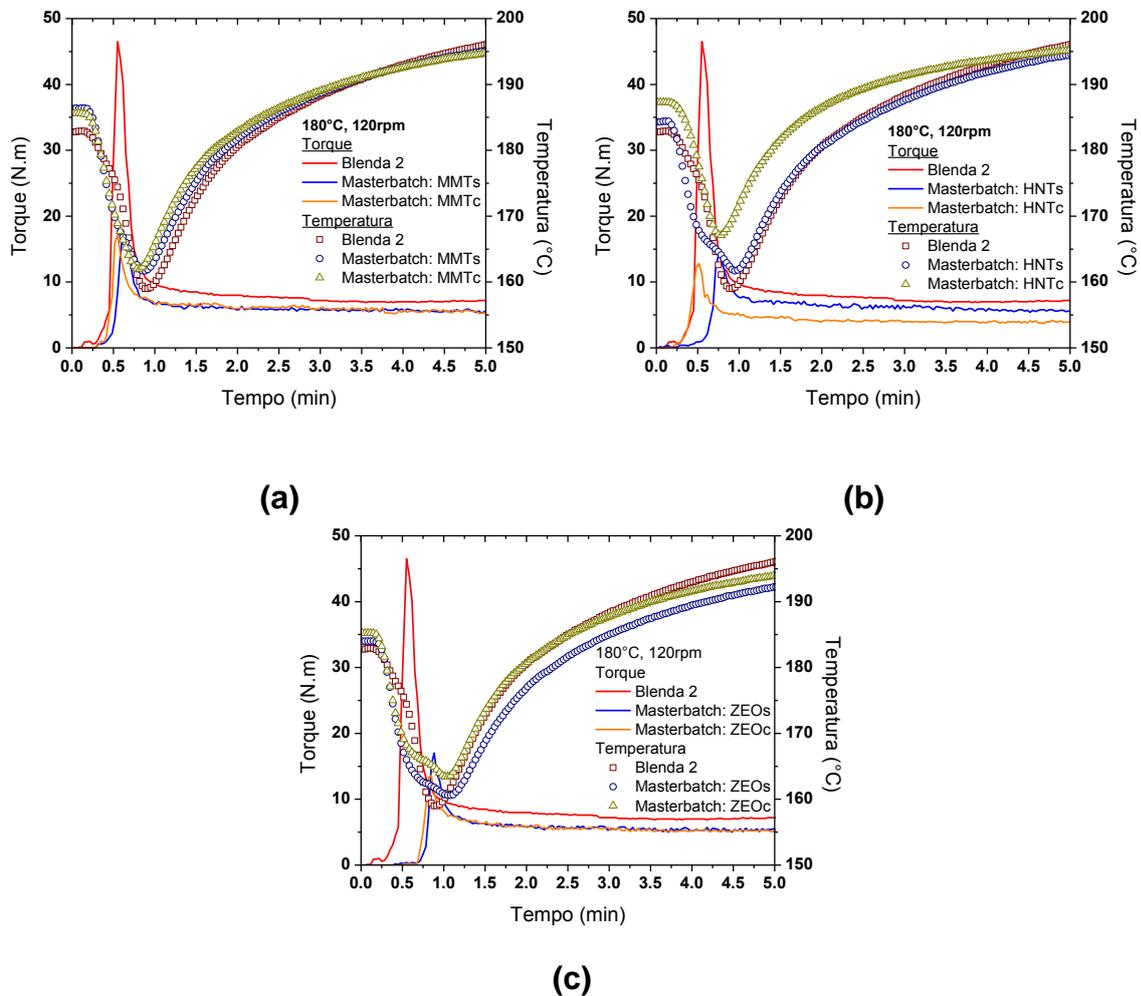


Figura 4.18 Torque e temperatura em função do tempo durante o preparo dos concentrados contendo (a) montmorilonita, (b) haloisita e (c) zeólita.

Tabela 4.9 Valores de torque e temperatura para os nanocompósitos produzidos por diluição de concentrados.

	$T_{\text{pico}}$ (N.m)	$T_{\text{eq}}$ (N.m)	$T_{\text{máx.}}$ (°C)
<b>Blenda 2</b>	46,4	7,0	196,1
<b>Nano: MMTs</b>	25,8	4,7	195,3
<b>Nano: MMTc</b>	29,3	4,1	192,8
<b>Nano: HNTs</b>	21,8	4,5	193,8
<b>Nano: HNTc</b>	23,3	5,2	195,8
<b>Nano: ZEOs</b>	22,1	4,4	191,6
<b>Nano: ZEOc</b>	24,0	4,4	191,6

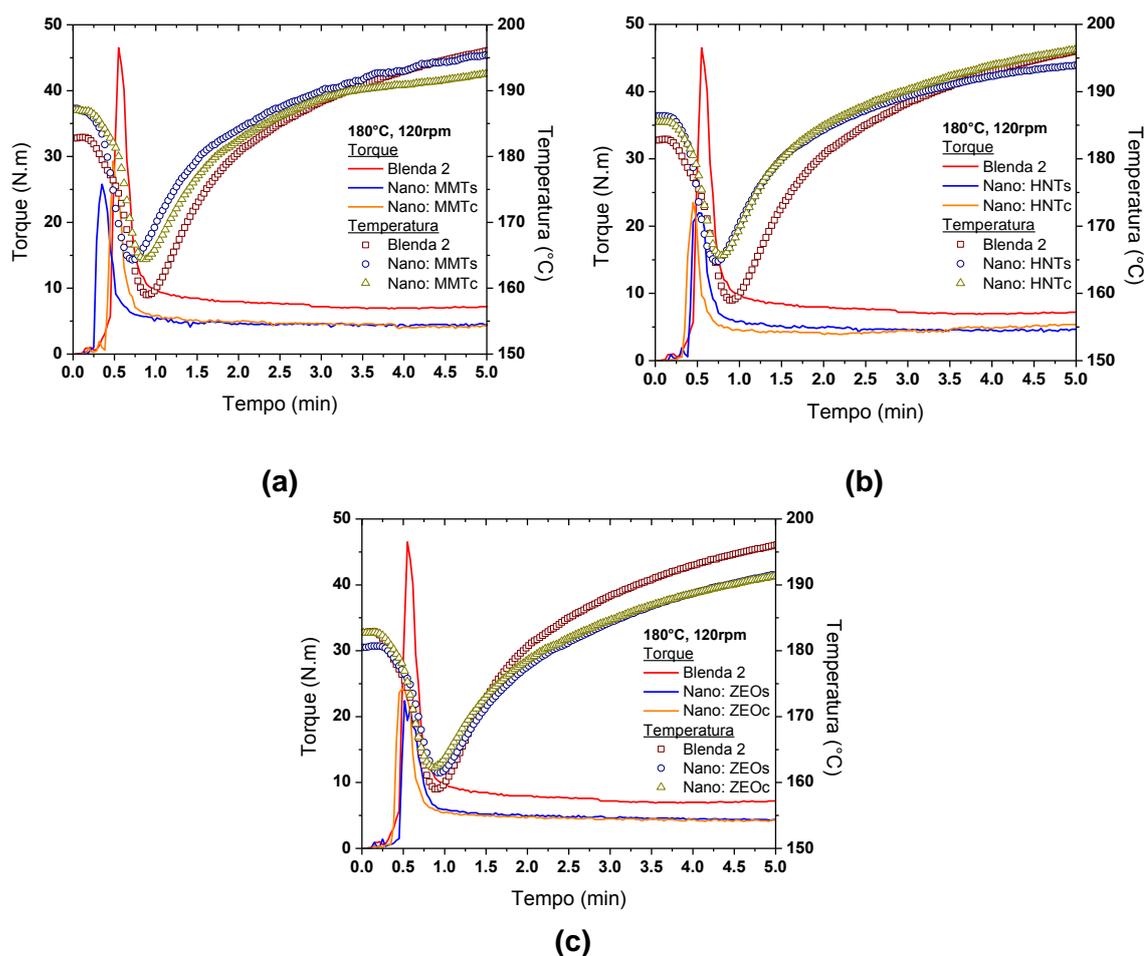


Figura 4.19 Torque e temperatura em função do tempo no preparo dos nanocompósitos com compatibilizante, via diluição dos concentrados na matriz polimérica, com (a) montmorilonita, (b) haloisita e (c) zeólita.

Na Figura 4.19 estão ilustrados os perfis de torque e de temperatura, obtidos durante o processamento dos nanocompósitos, por diluição de concentrados, no reômetro de torque. Os dados obtidos estão na Tabela 4.9.

Esta última sequência de mistura, quando comparada com a produção dos nanocompósitos por mistura direta utilizando o PEMA como compatibilizante, tem agora como principal diferença uma maior queda tanto no torque de equilíbrio quanto no pico de torque na fusão, na presença de todas as nanocargas. Os valores de torque foram todos sempre menores comparados aos da blenda produzida pela mistura indireta entre HDPE e PEMA (blenda 2). O aquecimento viscoso foi em torno de 13°C.

#### **4.2.2 Comportamento Térmico das Blendas e dos Nanocompósitos**

Um dos critérios mais aceitos e utilizados para a avaliação da miscibilidade em blendas poliméricas é a detecção de uma única transição vítrea cuja temperatura se situa entre as transições vítreas dos componentes poliméricos individuais que constituem a blenda. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é uma característica fundamental dos polímeros, pois representa um limite de temperatura, abaixo da qual a energia térmica não é suficiente para que as barreiras rotacionais em torno das ligações sejam superadas e, portanto, as mudanças conformacionais do polímero são inibidas [146].

A Figura 4.20 apresenta os resultados da análise de DMA dos polímeros e das blendas. Através desta análise foi possível observar a presença de uma única transição vítrea para ambas as blendas HDPE/PEMA, sendo a temperatura intermediária entre as temperaturas das transições vítreas dos materiais puros. Os valores das  $T_g$  são apresentados na Tabela 4.10 e foram obtidos a partir dos valores de módulo de perda em função da temperatura.

Uma das características importantes a ser considerada em uma blenda polimérica é a sua miscibilidade, que corresponde ao nível de mistura molecular entre os polímeros ou fases constituintes do sistema. Ela determina, direta ou indiretamente, o comportamento do novo material desenvolvido [169].

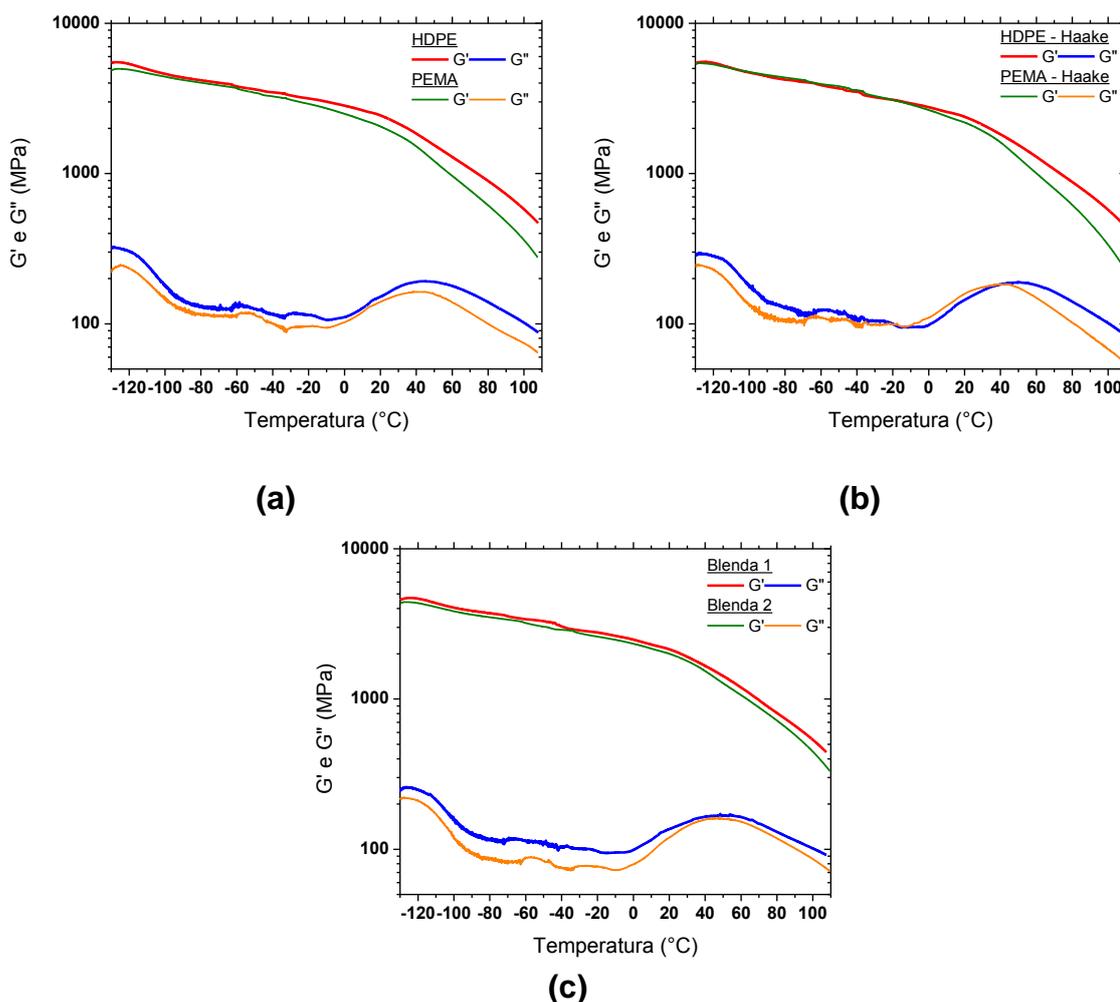


Figura 4.20 Curvas de módulo de armazenamento e de perda obtidas por DMA dos polímeros (a) antes e (b) após o processamento no reômetro de torque e (c) das blendas.

Tabela 4.10 Valores de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos polímeros e das blendas, processados no reômetro de torque.

Material	$T_g$ (°C)	Material	$T_g$ (°C)
HDPE	-106,9	PEMA - haake	-109,9
PEMA	-107,6	Blenda 1	-106,4
HDPE - haake	-104,8	Blenda 2	-107,0

O valor da  $T_g$  obtido experimentalmente para as blendas está de acordo com o valor de  $T_g$  calculado através da Equação de Fox [6] (-106,9°C), sugerindo que as blendas poliméricas sejam miscíveis.

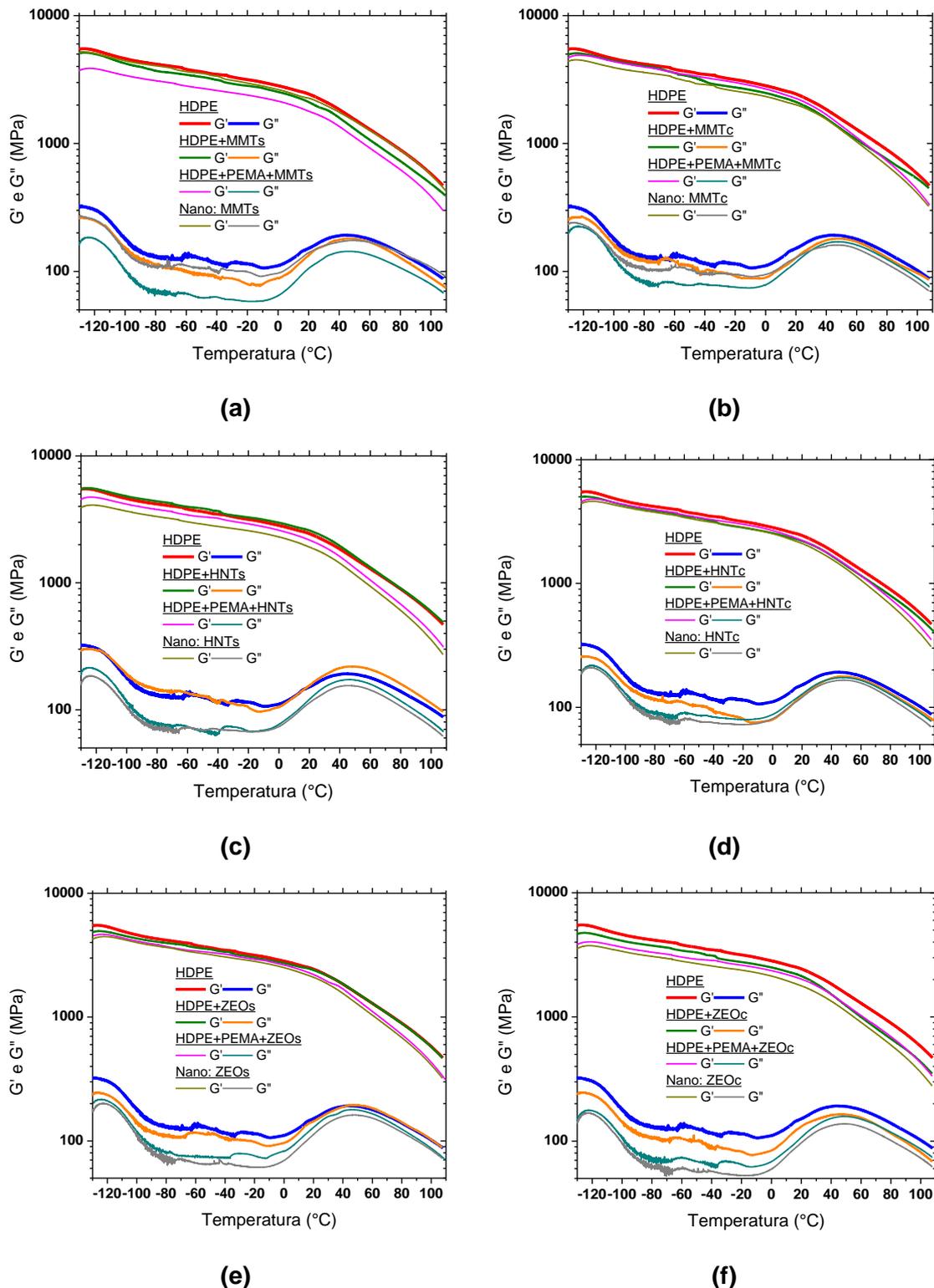


Figura 4.21 Curvas de módulo de armazenamento e de perda, obtidas por DMA, dos nanocompósitos produzidos no reômetro de torque, contendo montmorilonita (a) sem e (b) com silano; haloisita (c) sem e (d) com silano; e zeólita (e) sem e (f) com silano.

As duas sequências de mistura não afetaram significativamente o valor da temperatura de transição vítrea da blenda, pois o PEMA e o HDPE utilizados são miscíveis, pois o PEMA é de base olefínica e possui baixa concentração de grupos funcionais enxertados.

A Figura 4.21 apresenta os resultados de DMA dos nanocompósitos produzidos no reômetro de torque. Os valores obtidos das  $T_g$  são apresentados na Tabela 4.11. Apesar das fracas interações entre as nanocargas e a matriz polimérica, nota-se uma tendência de aumento nos valores da  $T_g$  nos nanocompósitos, pois a simples presença das nanopartículas já torna a movimentação das macromoléculas mais difícil, necessitando assim de maior energia. Na presença do compatibilizante e do agente silano, este aumento foi ainda maior, mas mesmo assim pouco significativo (inferior a  $3^\circ\text{C}$ ).

Tabela 4.11 Valores de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos nanocompósitos processados no reômetro de torque.

<b>Material</b>	<b><math>T_g</math> (<math>^\circ\text{C}</math>)</b>	<b>Material</b>	<b><math>T_g</math> (<math>^\circ\text{C}</math>)</b>
<b>HDPE+MMTs</b>	-107,4	<b>HDPE+PEMA+HNTc</b>	-106,4
<b>HDPE+MMTc</b>	-106,4	<b>HDPE+PEMA+ZEOs</b>	-107,1
<b>HDPE+HNTs</b>	-106,5	<b>HDPE+PEMA+ZEOc</b>	-106,8
<b>HDPE+HNTc</b>	-106,5	<b>Nano: MMTs</b>	-105,5
<b>HDPE+ZEOs</b>	-107,6	<b>Nano: MMTc</b>	-104,4
<b>HDPE+ZEOc</b>	-107,1	<b>Nano: HNTs</b>	-105,1
<b>HDPE+PEMA+MMTs</b>	-106,6	<b>Nano: HNTc</b>	-104,9
<b>HDPE+PEMA+MMTc</b>	-105,8	<b>Nano: ZEOs</b>	-106,2
<b>HDPE+PEMA+HNTs</b>	-106,1	<b>Nano: ZEOc</b>	-104,6

Como as temperaturas de transição vítrea dos polímeros puros são muito próximas, foram realizados ensaios de DSC para análise das temperaturas de fusão cristalina ( $T_m$ ) e de cristalização ( $T_c$ ), com o objetivo de avaliar o comportamento de cristalização das blends como um segundo critério de averiguação do estado de mistura das mesmas. As curvas térmicas estão contidas na Figura 4.22 e os resultados obtidos estão na Tabela 4.12.

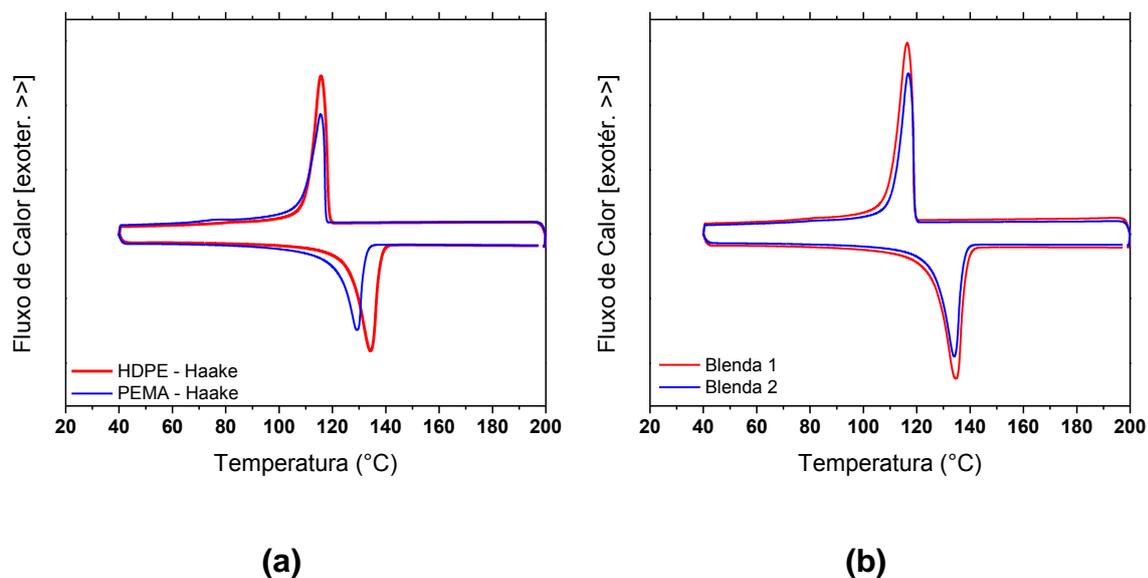


Figura 4.22 Curvas térmicas obtidas por DSC (a) dos polímeros e (b) das blendas processados no reômetro de torque.

Tabela 4.12 Valores de temperatura de fusão ( $T_m$ ) e cristalização ( $T_c$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) e cristalização ( $\Delta H_c$ ) e grau de cristalinidade ( $X_c$ ), dos polímeros e das blendas processados no reômetro de torque.

	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_c$ (%)
<b>HDPE - haake</b>	115,7	199,0	134,3	199,4	68,3
<b>PEMA - haake</b>	115,6	182,2	129,3	185,0	63,3
<b>Blenda 1</b>	116,8	204,1	133,9	201,1	68,9
<b>Blenda 2</b>	116,4	207,4	134,6	207,7	71,1

As blendas poliméricas apresentaram uma única  $T_m$  e  $T_c$ , indicando uma possível miscibilidade total dos elementos constituintes no estado fundido e, de acordo com a literatura [3-5], sugere que esteja ocorrendo cocrystalização do HDPE com o PEMA. Na cocrystalização, os dois polímeros formam cristais isomórficos, ou seja, as cadeias de ambos os polímeros participam na formação do mesmo cristalito. O maior grau de cristalinidade das blendas em comparação ao HDPE puro pode ser um indício desse fenômeno. A possibilidade de formação de blendas de polietileno que apresentam cocrystalização depende principalmente do número e do tamanho das ramificações que podem surgir no

HDPE após este sofrer algum tipo de degradação durante a mistura [14,155]. Portanto, por esse critério confirma-se que as blends sejam mesmo miscíveis.

Os ensaios de DSC também foram realizados para os nanocompósitos, para verificar a influência das nanopartículas nas temperaturas de fusão e de cristalização da matriz polimérica. As curvas térmicas encontram-se nas Figuras de 4.23 a 4.25. Os resultados estão nas Tabelas de 4.13 a 4.15.

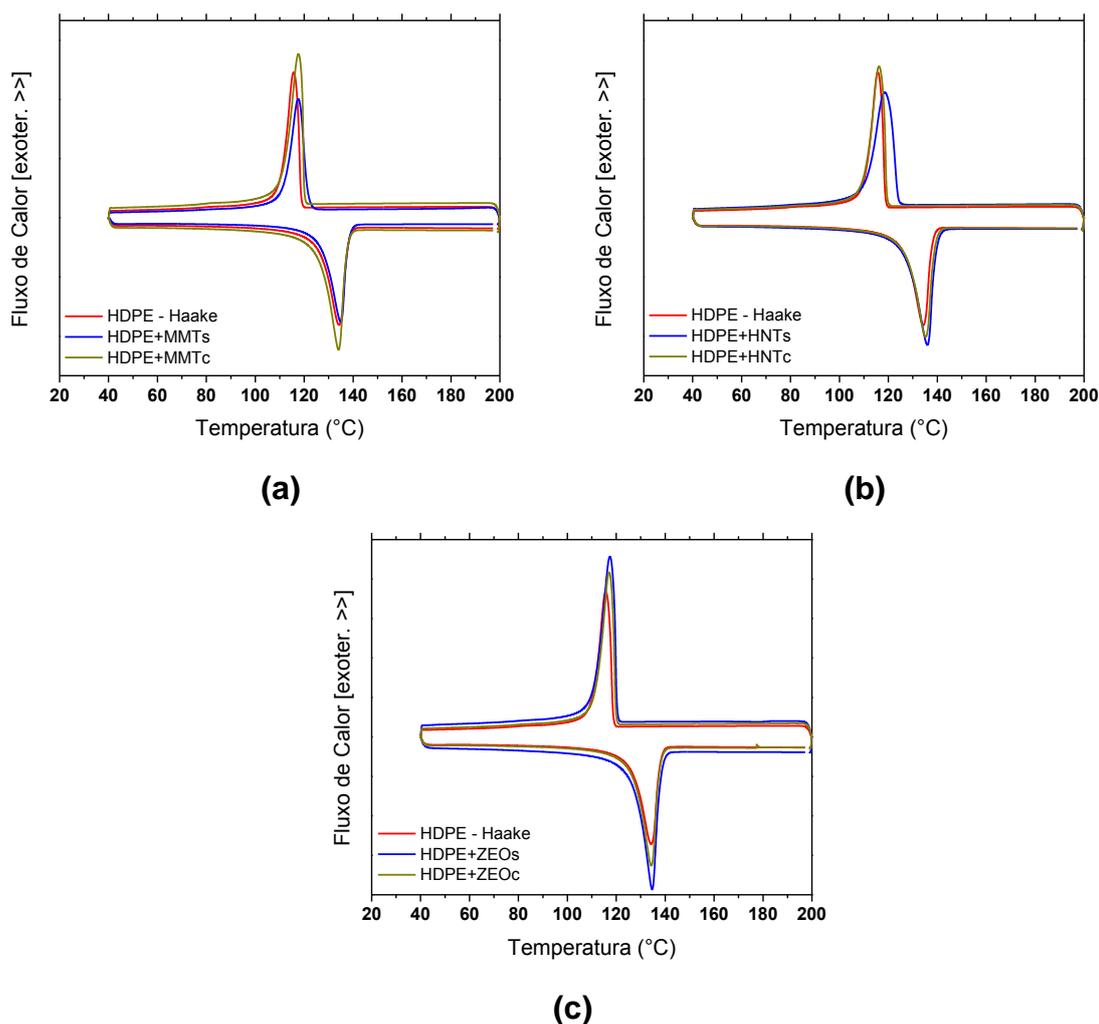


Figura 4.23 Curvas de DSC dos nanocompósitos obtidos no reômetro de torque, sem PEMA, com (a) montmorilonita, (b) haloisita e (c) zeólita.

Observa-se que, independentemente da sequência de mistura, os nanocompósitos produzidos com partículas tratadas com silano sempre apresentam um menor grau de cristalinidade da matriz polimérica em relação aos demais nanocompósitos, onde as partículas não foram silanizadas.

Tabela 4.13 Valores de temperatura de fusão ( $T_m$ ) e cristalização ( $T_c$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) e cristalização ( $\Delta H_c$ ) e grau de cristalinidade ( $X_c$ ), dos nanocompósitos processados no reômetro de torque.

	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_c$ (%)
<b>HDPE - Haake</b>	115,7	199,0	134,3	199,4	68,3
<b>HDPE+MMTs</b>	117,6	184,5	134,9	188,8	68,1
<b>HDPE+MMTc</b>	117,7	187,1	134,0	184,2	66,4
<b>HDPE+HNTs</b>	118,4	190,4	135,9	195,2	70,4
<b>HDPE+HNTc</b>	116,5	182,5	135,2	187,6	67,6
<b>HDPE+ZEOs</b>	117,4	205,8	134,7	205,9	74,2
<b>HDPE+ZEOc</b>	117,1	185,9	134,3	187,4	67,6

Entretanto, em ambos os casos, o grau de cristalinidade é sempre igual ou levemente superior ao do HDPE. Sem o PEMA e o tratamento com silano, a haloisita e a zeólita foram as responsáveis pelo maior acréscimo no grau de cristalinidade da matriz; talvez por influência de suas geometrias. O tratamento com silano faz com que esse grau de cristalinidade seja semelhante para qualquer tipo de nanocarga.

Tabela 4.14 Valores de temperatura de fusão ( $T_m$ ) e cristalização ( $T_c$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) e cristalização ( $\Delta H_c$ ) e grau de cristalinidade ( $X_c$ ), dos nanocompósitos processados no reômetro de torque.

	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_c$ (%)
<b>Blenda 1</b>	116,8	204,1	133,9	201,1	68,9
<b>HDPE+PEMA+MMTs</b>	117,4	182,1	133,1	187,6	67,6
<b>HDPE+PEMA+MMTc</b>	116,1	182,8	133,7	186,9	67,4
<b>HDPE+PEMA+HNTs</b>	117,9	186,6	133,9	191,1	68,9
<b>HDPE+PEMA+HNTc</b>	115,3	175,2	135,6	182,3	65,7
<b>HDPE+PEMA+ZEOs</b>	117,7	180,9	133,5	189,2	68,2
<b>HDPE+PEMA+ZEOc</b>	116,6	184,5	134,0	181,7	65,5

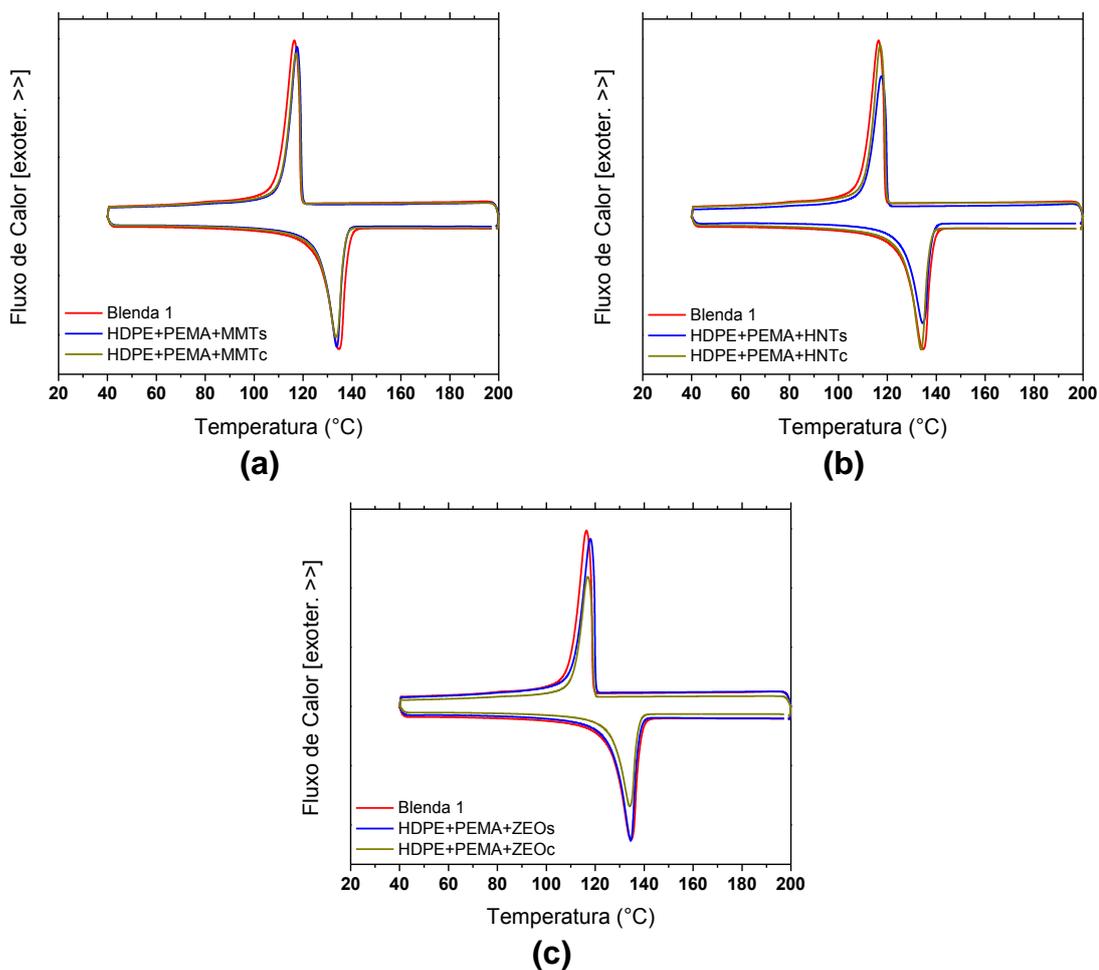


Figura 4.24 Curvas de DSC dos nanocompósitos obtidos no reômetro de torque, com PEMA, com (a) montmorilonita, (b) haloisita e (c) zeólita.

Tabela 4.15 Valores de temperatura de fusão ( $T_m$ ) e cristalização ( $T_c$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) e cristalização ( $\Delta H_c$ ) e grau de cristalinidade ( $X_c$ ), dos nanocompósitos processados no reômetro de torque.

	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_c$ (%)
<b>Blenda 2</b>	116,4	207,4	134,6	207,7	71,1
<b>Nano: MMTs</b>	117,5	187,3	133,7	195,2	70,4
<b>Nano: MMTc</b>	117,2	185,2	133,5	188,0	67,7
<b>Nano: HNTs</b>	117,5	184,0	134,4	192,4	69,4
<b>Nano: HNTc</b>	117,0	193,3	133,8	189,9	68,5
<b>Nano: ZEOs</b>	118,0	188,4	134,5	188,0	67,7
<b>Nano: ZEOc</b>	116,9	178,9	134,1	184,8	66,7

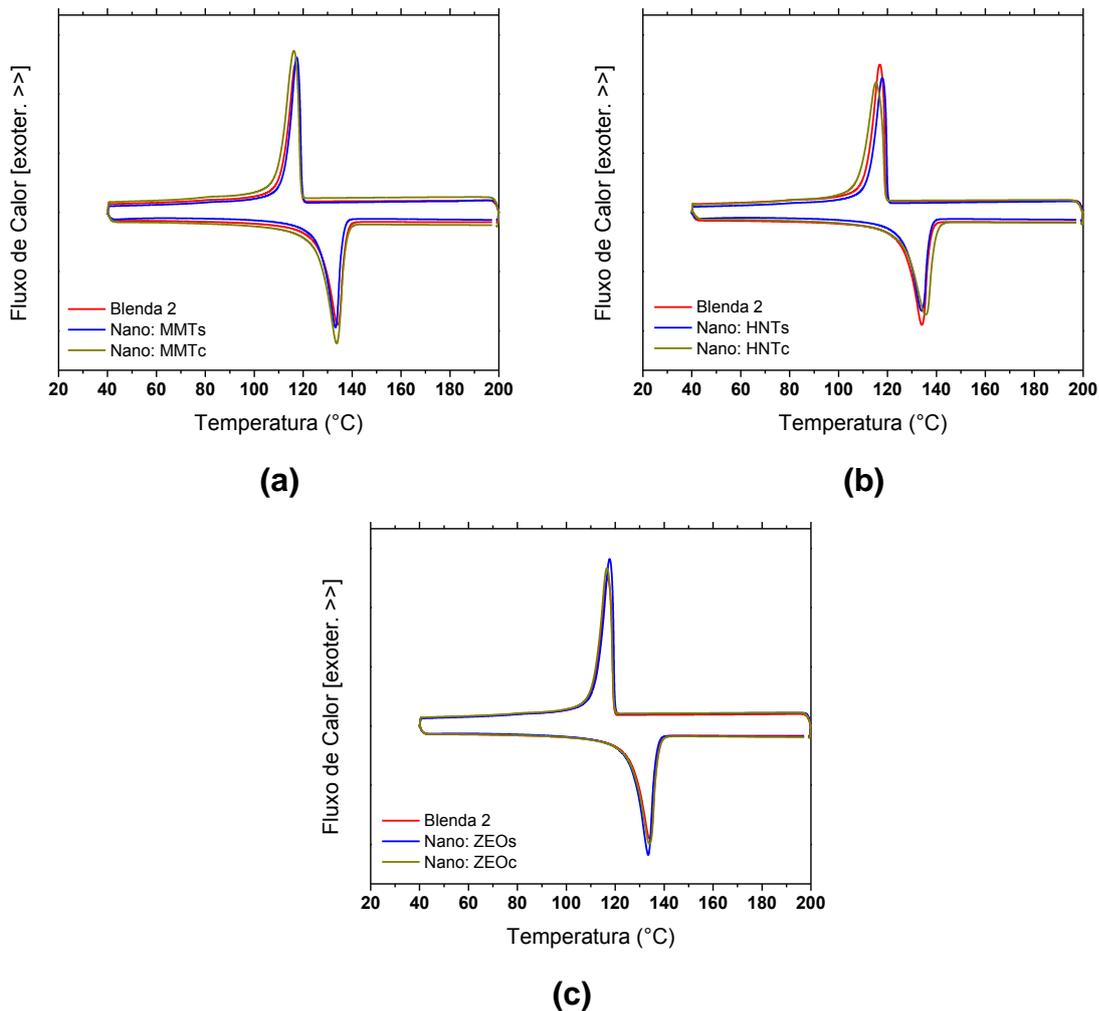


Figura 4.25 Curvas de DSC dos nanocompósitos obtidos no reômetro de torque, por diluição, com (a) montmorilonita, (b) haloisita e (c) zeólita.

Por fim, a adição das nanopartículas na matriz polimérica teve certo impacto no comportamento da sua cristalização e provocou alterações muito pouco significativas durante a sua fusão. Na cristalização observaram-se aumentos de até 3°C de diferença em  $T_c$  quando comparado ao HDPE processado no reômetro de torque, e, portanto, de 6°C comparado ao HDPE puro. Por isso, pode-se afirmar que a presença das nanopartículas está influenciando de certa forma a cinética de cristalização da matriz polimérica nos nanocompósitos, mas que a estrutura cristalina formada apresenta graus de perfeição semelhantes ao do polímero puro.

### 4.2.3 Comportamento Reológico dos Nanocompósitos

A presença e a intensidade de interações entre os componentes nos nanocompósitos foram analisadas por estudos das propriedades reológicas a baixas taxas de cisalhamento nos regimes permanente e oscilatório.

Durante o processamento do polietileno diversos tipos de degradação podem ocorrer (térmica, mecânica e/ou química) [170], e durante a sua degradação mecânica termo-oxidativa no processamento, ocorrem dois fenômenos principais, que competem entre si: a cisão de cadeia (diminuição da massa molar) e a ramificação (aumento da massa molar e, conseqüentemente, da sua viscosidade no platô newtoniano) [170-173]. A ramificação do polietileno de alta densidade como matriz dos nanocompósitos pode ocorrer devido ao aumento da temperatura durante o processamento, decorrente do maior atrito entre os materiais utilizados e entre os componentes da câmara de mistura. A presença de partículas inorgânicas, que não sofrem deformação na temperatura de processamento de materiais poliméricos, promove um aumento do cisalhamento no interior dos equipamentos de processamento.

A Figura 4.26 apresenta as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento dos polímeros, das blendas e dos nanocompósitos, em ensaios realizados a 180°C. Inicialmente pode-se observar um aumento significativo no platô newtoniano do HDPE após o processamento (de 3300 para 6900 Pa.s), devido à sua degradação por ramificação, conforme Tabela 4.16. O PEMA, por sua vez, sofre uma pequena redução no seu platô newtoniano, devido à degradação por cisão de cadeia, enquanto as blendas possuem sempre um valor de platô que é inferior ao HDPE processado, mas superior ao HDPE puro. Levando em consideração os efeitos das condições de processamento no reômetro de torque, que é necessário para a produção das blendas, é possível afirmar que a presença do PEMA reduz o valor da viscosidade do HDPE no platô newtoniano, devido à sua distribuição mais larga de massa molar.

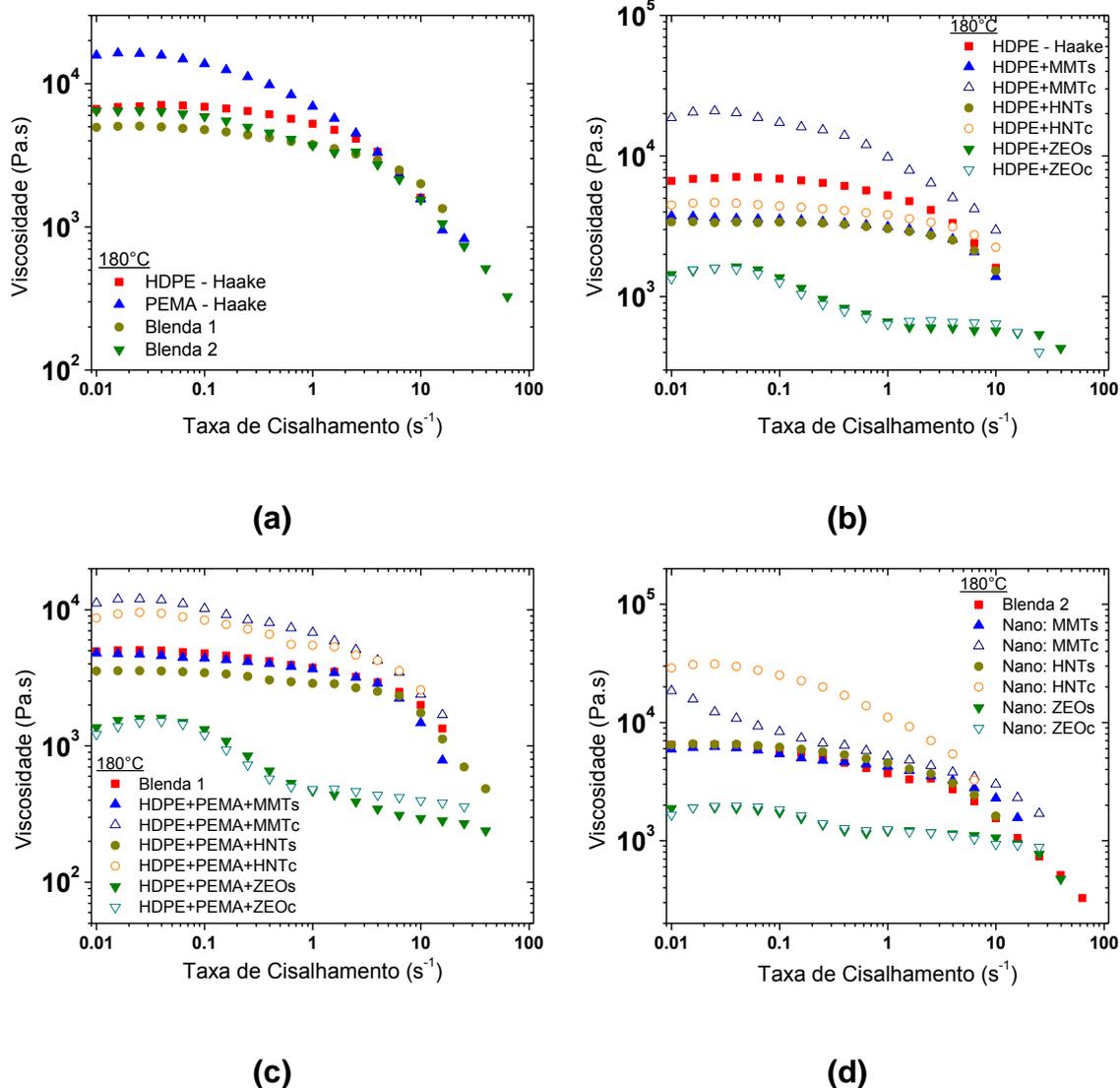


Figura 4.26 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento, a 180°C, (a) dos polímeros e blendas, e dos nanocompósitos obtidos por mistura direta (b) sem e (c) com compatibilizante, e finalmente (d) por diluição de concentrado, no reômetro de torque.

Analisando o comportamento dos nanocompósitos, nota-se que as maiores viscosidades no platô newtoniano são para aqueles produzidos a partir da diluição de concentrados de nanocargas na matriz polimérica. É importante ressaltar que para esses nanocompósitos, duas etapas de mistura foram necessárias e, dessa forma, os materiais foram submetidos a dois ciclos de processamento de 5 minutos no reômetro de torque. Apesar disso, o platô newtoniano não diminuiu comparado aos demais nanocompósitos em que os materi-

ais foram adicionados simultaneamente; mas, pelo contrário, sofreu um aumento, denotando que a matriz polimérica pode ter sofrido uma degradação termomecânica com a inserção de outra etapa de mistura (lembrando que o HDPE sofre degradação por ramificação), e que o PEMA, desde a primeira etapa da produção dos concentrados, pode ter auxiliado na dispersão dos aglomerados.

Tabela 4.16 Parâmetros reológicos obtidos em ensaios no regime permanente e oscilatório: polímeros e blendas.

	$\eta_0$ (Pa.s)	n	m (Pa.s <sup>n</sup> )	decl. G'	decl. G''
<b>HDPE</b>	3300	0,21	7244	1,35	0,74
<b>PEMA</b>	19400	0,21	10715	1,36	1,02
<b>HDPE - haake</b>	6947	0,31	8196	0,98	1,14
<b>PEMA - haake</b>	16269	0,16	10323	1,10	0,58
<b>Blenda 1</b>	5057	0,45	6631	0,98	0,81
<b>Blenda 2</b>	6479	0,23	8651	0,93	0,65

Para os nanocompósitos produzidos pela mistura direta sem compatibilizante, todos eles apresentam menor viscosidade no platô newtoniano em comparação ao HDPE processado, exceto aquele produzido com montmorilonita modificada com silano. Porém, se comparados ao HDPE puro, apenas os nanocompósitos produzidos com zeólita teriam uma viscosidade menor, enquanto que os processados com montmorilonita e halosita sem silano teriam a mesma viscosidade e o produzido com haloisita silanizada também teria uma maior viscosidade, conforme pode ser observado na Tabela 4.17.

Pela produção dos nanocompósitos por mistura direta com PEMA, os comportamentos reológicos observados são bastante similares, onde é possível destacar apenas àquele que é produzido com haloisita silanizada, cuja viscosidade no platô newtoniano também já seria superior ao do HDPE processado e até mesmo da blenda polimérica. A Tabela 4.18 mostra esses valores.

Tabela 4.17 Parâmetros reológicos obtidos em ensaios no regime permanente e oscilatório: mistura direta, sem compatibilizante.

	$\eta_0$ (Pa.s)	n	m (Pa.s <sup>n</sup> )	decl. G'	decl. G''
<b>HDPE - Haake</b>	6947	0,31	8196	0,98	1,14
<b>HDPE+MMTs</b>	3625	0,33	6690	1,06	0,68
<b>HDPE+MMTc</b>	20861	0,51	9840	0,93	0,74
<b>HDPE+HNTs</b>	3357	0,45	5502	1,56	0,66
<b>HDPE+HNTc</b>	4658	0,64	5236	1,37	0,72
<b>HDPE+ZEOs</b>	1595 / 599	0,51	2587	0,75	0,80
<b>HDPE+ZEOc</b>	1595 / 676	0,29	3958	1,08	1,26

A partir da produção dos nanocompósitos por diluição de concentrados de nanocargas na matriz polimérica, aqueles produzidos com montmorilonita e haloisita silanizados apresentam maior viscosidade, indicando assim uma maior interação entre os componentes, conforme observado na Tabela 4.19. De modo oposto, é observado na presença da zeólita, com ou sem silano, que as interações são bastante fracas, devido à baixa concentração de grupos polares na superfície de suas partículas, o que ajudaria melhorar essas interações.

Tabela 4.18 Parâmetros reológicos obtidos em ensaios no regime permanente e oscilatório: mistura direta, com compatibilizante.

	$\eta_0$ (Pa.s)	n	m (Pa.s <sup>n</sup> )	decl. G'	decl. G''
<b>Blenda 1</b>	5057	0,45	6631	0,98	0,81
<b>HDPE+PEMA+MMTs</b>	4750	0,10	11815	0,66	0,62
<b>HDPE+PEMA+MMTc</b>	11980	0,22	14567	0,61	0,64
<b>HDPE+PEMA+HNTs</b>	3561	0,06	14973	0,92	0,70
<b>HDPE+PEMA+HNTc</b>	9561	0,46	9119	1,15	0,72
<b>HDPE+PEMA+ZEOs</b>	1595 / 389	0,73	636	1,03	0,87
<b>HDPE+PEMA+ZEOc</b>	1499 / 465	0,89	511	0,73	0,62

Por fim, após a adição da montmorilonita e da haloisita, sem tratamento com silano, a viscosidade da matriz polimérica não sofreu alterações significati-

vas. Já com a adição da montmorilonita silanizada, notou-se a tendência de formação de uma rede percolada, devido à ausência de um platô newtoniano a baixas taxas de cisalhamento e à existência de uma tensão de cisalhamento crítica para iniciar o escoamento do material, típico de um fluido de Bingham. Após essa tensão crítica, o comportamento desse sistema se torna altamente pseudoplástico, mesmo nessas baixíssimas taxas de cisalhamento.

Tabela 4.19 Parâmetros reológicos obtidos em ensaios no regime permanente e oscilatório: mistura por diluição de concentrados.

	$\eta_0$ (Pa.s)	n	m (Pa.s <sup>n</sup> )	decl. G'	decl. G''
<b>Blenda 2</b>	6479	0,23	8651	0,93	0,65
<b>Nano: MMTs</b>	6232	0,17	15292	0,76	1,00
<b>Nano: MMTc</b>	18551*	0,38	12531	0,73	0,83
<b>Nano: HNTs</b>	6584	0,30	8291	0,83	1,07
<b>Nano: HNTc</b>	30858	0,17	15702	0,81	0,61
<b>Nano: ZEOs</b>	1902 / 1166	0,25	7899	0,91	0,75
<b>Nano: ZEOc</b>	1902 / 1166	0,92	1146	0,81	0,69

(\*) Viscosidade à taxa de cisalhamento  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$  (ausência de platô newtoniano).

Com relação às diferentes geometrias das nanocargas utilizadas na produção dos nanocompósitos, a zeólita merece destaque, pois além de reduzir significativamente a viscosidade da matriz polimérica em todas as sequências de mistura avaliadas, ela conferiu um segundo platô newtoniano ao polímero. Tal fato pode estar relacionado à larga distribuição de tamanho de suas partículas, onde duas populações de tamanhos diferentes estão presentes. No primeiro platô, os aglomerados de partículas maiores são os responsáveis pela maior viscosidade; mas a partir de uma determinada taxa de cisalhamento, eles são quebrados e têm o tamanho médio reduzido, e juntamente às demais partículas pequenas conferem ao polímero o segundo platô newtoniano, de menor viscosidade. A diferença entre os valores dos dois platôs diminui na presença do compatibilizante, sendo ainda menor quando o nanocompósito é produzido pela diluição de concentrado, pois a quebra dos maiores aglomerados já teve

início na primeira etapa do processamento. Com o tratamento superficial das partículas, o segundo platô newtoniano tende a se estender até altas taxas de cisalhamento, enquanto que na ausência deste tratamento a matriz polimérica adquire um comportamento pseudoplástico em altas taxas de cisalhamento.

Por sua vez, a montmorilonita silanizada foi a responsável pela maior redução no comprimento do platô newtoniano, pois a sua geometria lamelar e as interações mais fortes com a matriz devido à modificação facilitam a orientação molecular e o deslizamento de uma cadeia sobre as outras, tornando o material mais pseudoplástico em taxas de cisalhamento menores. Finalmente, a montmorilonita e a haloisita, sem tratamento com silano, conferiram à matriz polimérica uma característica pseudoplástica mais acentuada.

Sabe-se que a resposta viscoelástica de nanocompósitos depende do grau de dispersão das nanopartículas e que as inclinações de  $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$  na zona terminal vêm sendo utilizadas por muitos autores [44,46,47] para se avaliar a dispersão de uma nanocarga, bem como se verificar a formação de estruturas percoladas. As curvas de módulo de armazenamento ( $G'$ ) e módulo de perda ( $G''$ ) em função da frequência de oscilação ( $\omega$ ) dos polímeros, das blends e dos nanocompósitos encontram-se nas Figuras de 4.27 a 4.30. Os valores de declividade das curvas de  $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$ , na região de baixas frequências, estão contidos nas Tabelas de 4.16 a 4.19.

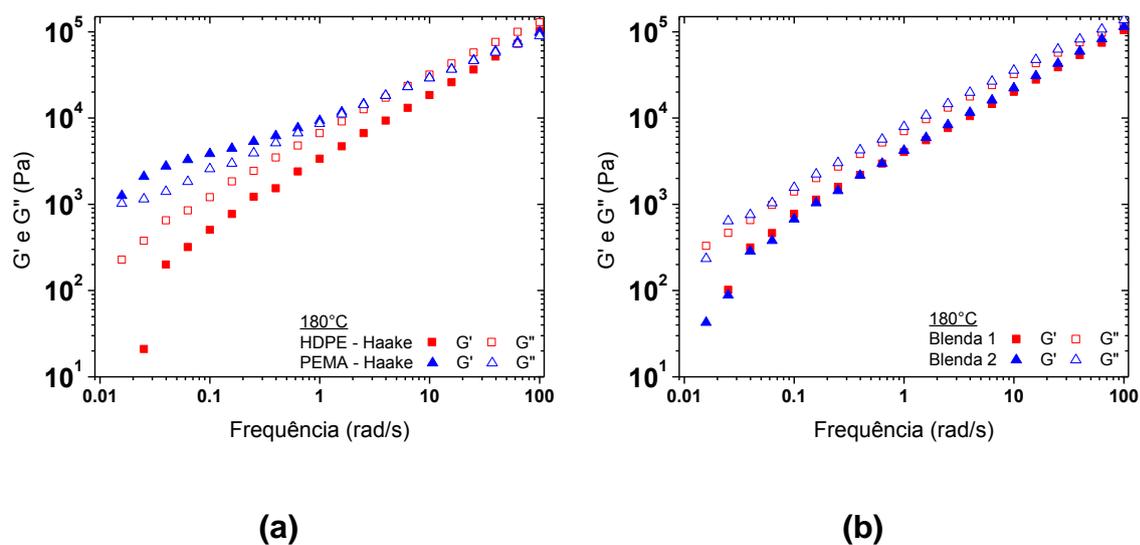


Figura 4.27 Curvas de módulos de armazenamento e de perda, a 180°C, dos (a) polímeros e (b) blends, processados no reômetro de torque.

O HDPE após o processamento passa a ter um módulo de armazenamento maior e um mesmo módulo de perda que o polímero puro. Devido à sua degradação ser por ramificação, as cadeias laterais geram emaranhamentos entre si e entre as cadeias principais de outras moléculas, tornando o material com características mais elásticas. Por outro lado, essas novas ramificações tornam o fluxo mais fácil, por afastar as cadeias principais umas das outras, aumentando a sua componente viscosa ( $G''$ ). Já o PEMA passa a ter  $G'$  maior que  $G''$ , indicando a possível formação de géis neste polímero.

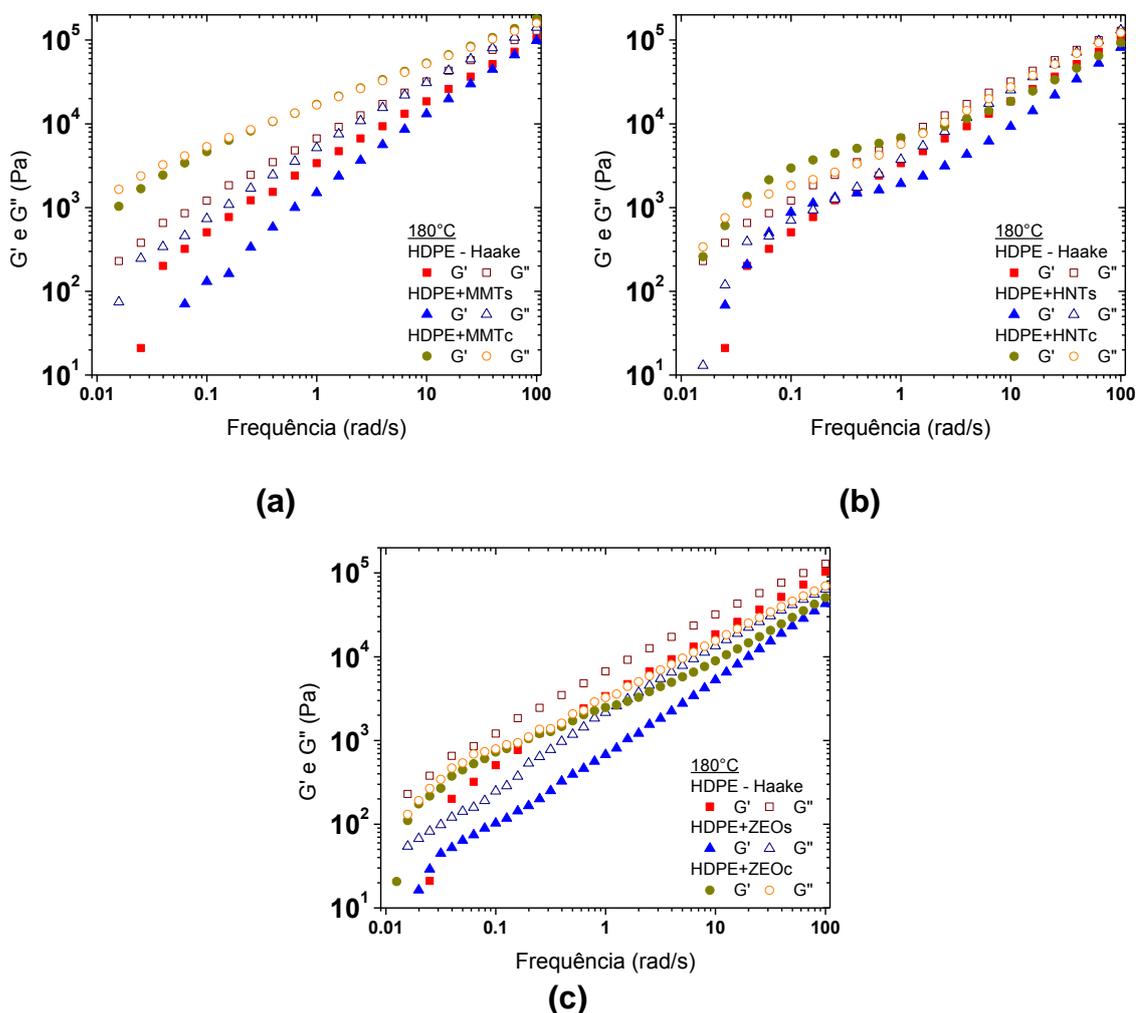


Figura 4.28 Curvas de módulos de armazenamento e de perda, a 180°C, dos nanocompósitos obtidos no reômetro de torque, por mistura direta, sem PEMA, e com (a) montmorilonita, (b) haloisita e (c) zeólita.

Para os nanocompósitos produzidos sem compatibilizante e com partículas sem tratamento superficial, observa-se que os valores de  $G'$  são sempre inferiores ao do HDPE processado, pois as nanopartículas atuam afastando

uma molécula das outras, diminuindo as interações intermoleculares, reduzindo o comportamento elástico da matriz polimérica. Essa redução em  $G'$  é mais acentuada com a adição da zeólita, que possui partículas de maiores dimensões. Por outro lado, quando as partículas são tratadas com agente silano, os valores de  $G'$  se tornam maiores que o do HDPE processado, indicando a eficiência deste tratamento e a atuação das nanopartículas com pontos de ancoramento das cadeias poliméricas. Porém, para cada tipo de partícula utilizada houve uma relação entre as curvas de  $G'$  e  $G''$  distinta: com MMTc notou-se  $G'$  semelhante a  $G''$ ; com HNTc a curva de  $G'$  foi superior a  $G''$ ; e para ZEOc ocorreu que  $G'$  foi inferior a  $G''$ . Portanto, a eficiência do tratamento foi diferente para cada tipo de nanopartícula.

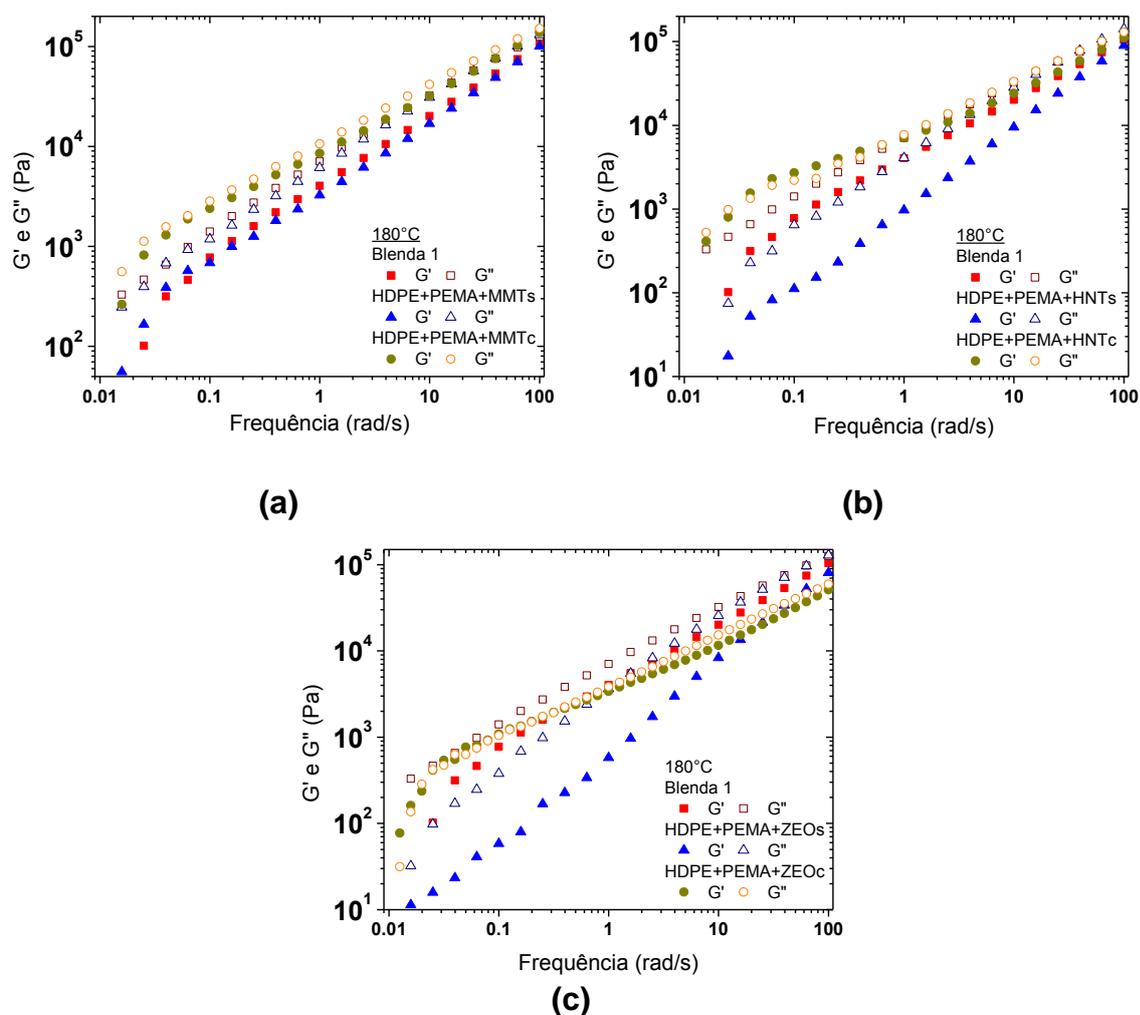


Figura 4.29 Curvas de módulos de armazenamento e de perda, a 180°C, dos nanocompósitos obtidos no reômetro de torque, por mistura direta, com PEMA, e com (a) montmorilonita, (b) haloisita e (c) zeólita.

Com compatibilizante, na presença da haloisita, com ou sem tratamento superficial, observam-se dois cruzamentos entre as curvas de  $G'$  e  $G''$ ; o primeiro, em baixas frequências, na transição da zona terminal (comportamento viscoso) para o platô elastomérico, onde se define o tempo de relaxação de longo alcance ( $\lambda_l$ ), relacionado com o tempo de relaxação das macromoléculas; e o segundo, na zona de transição entre o platô elastomérico e a zona vítreia, onde se define o tempo de relaxação de curto alcance ( $\lambda_s$ ), relacionado com o processo de relaxação de segmentos curtos de cadeias, por exemplo. Os valores obtidos com HNTs foram:  $\lambda_s = 0,01s$  e  $\lambda_l = 1,4s$ , e com HNTc foram:  $\lambda_s = 0,5s$  e  $\lambda_l = 33,3s$ .

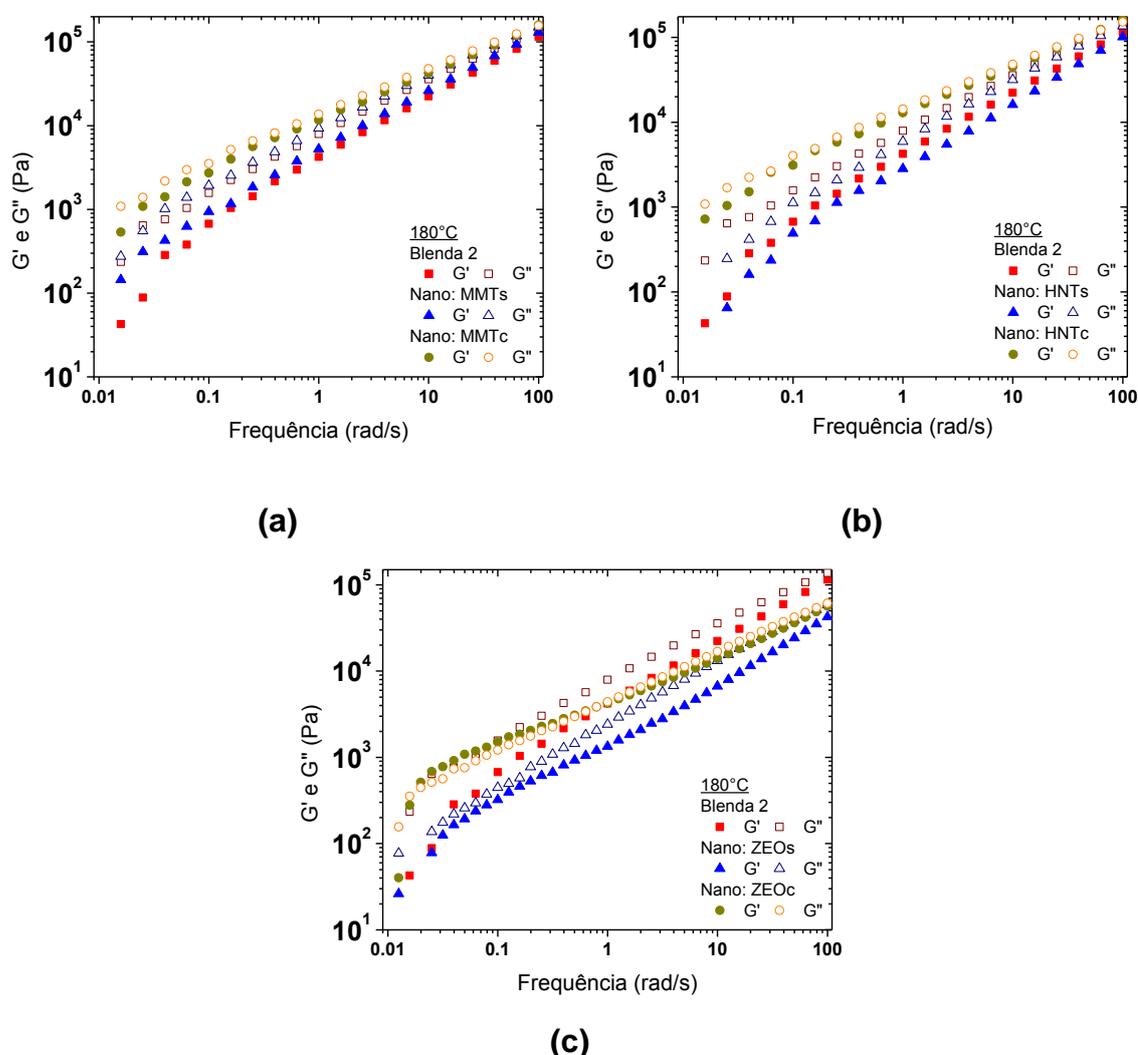


Figura 4.30 Curvas de módulos de armazenamento e de perda, a  $180^{\circ}C$ , dos nanocompósitos obtidos no reômetro de torque, por diluição de concentrados, com (a) montmorilonita, (b) haloisita e (c) zeólita.

Os tempos de relaxação são altamente influenciados pelo ancoramento promovido pelas nanopartículas na matriz polimérica. No HDPE os valores de relaxação obtidos foram:  $\lambda_s = 0,3s$  e  $\lambda_l = 28,6s$ , mostrando que no caso anterior houve um aumento nesses tempos devido a presença das partículas.

Para os nanocompósitos produzidos com compatibilizante e com partículas sem tratamento superficial, observa-se que os valores de  $G'$  são sempre iguais ou inferiores ao do HDPE processado, e que quando as partículas são tratadas com agente silano, os valores de  $G'$  se tornam maiores que o do polímero processado, conforme discutido anteriormente. A única diferença é que neste caso não se observa mais a tendência de se formar um platô elastomérico na presença da haloisita natural. Com o tratamento superficial esse platô ainda permanece, e os valores de tempo de relaxação obtidos com HNTc foram:  $\lambda_s = 1,3s$  e  $\lambda_l = 33,4s$  (maiores que no HDPE processado). Novamente, para cada tipo de partícula utilizada houve a mesma relação entre as curvas de  $G'$  e  $G''$  apresentadas ao sistema anterior.

Por fim, na produção dos nanocompósitos por diluição de concentrados, sempre que as partículas foram tratadas com silano, houve um aumento nas curvas de  $G'$ , superando o valor de  $G'$  do HDPE processado. Sem o tratamento com silano as curvas de  $G'$  são iguais (MMTs – elevada área superficial para ancoramento) ou inferiores (HNTs e ZEOs) ao HDPE processado. O platô elastomérico é observado apenas com a adição da zeólita com tratamento superficial (onde  $G' > G''$ ); cujos tempos de relaxação foram:  $\lambda_s = 1,0s$  e  $\lambda_l = 50,0s$ .

Desta vez, apenas para a zeólita, houve uma relação entre as curvas de  $G'$  e  $G''$  diferente daquelas apresentadas aos sistemas anteriores; a curva de  $G'$  passou a ser superior a curva de  $G''$ , mostrando que neste tipo de processamento é possível atingir níveis de dispersão superiores ao da mistura direta.

Nota-se de um modo geral uma maior tendência do módulo de perda ter sua declividade inicial reduzida com a presença das nanopartículas, pois como fora discutido anteriormente, as baixas interações entre elas e a matriz polimérica não são suficientes para provocar um aumento em seu comportamento viscoso. Pelo mesmo motivo, nem sempre houve uma redução nas declividades das curvas de módulo de armazenamento, exceto quando os mesmo foram

preparados a partir de diluição de concentrados; método que se mostrou mais vantajoso por promover uma maior interação entre os componentes.

A estabilidade estrutural dos nanocompósitos também foi avaliada, medindo-se  $G'$  e  $G''$  em função do tempo. Os resultados obtidos encontram-se nas Figuras de 4.31 a 4.34.

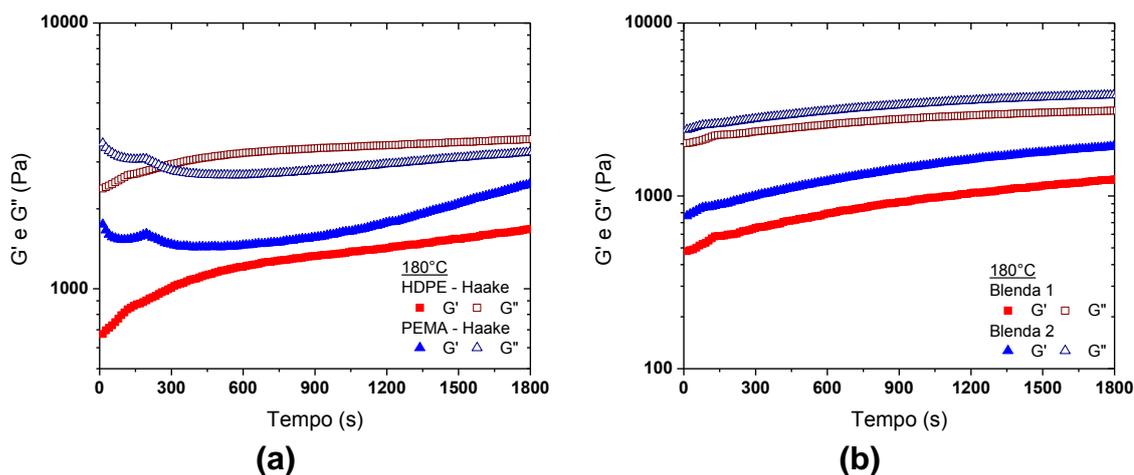


Figura 4.31 Curvas de módulos de armazenamento e perda em função do tempo, a 180°C, para avaliar a estabilidade térmica (a) dos polímeros e (b) das blendas, após processamento no reômetro de torque.

Pode-se observar um aumento contínuo nos valores de  $G'$  e  $G''$  com o tempo, para todos os materiais analisados, indicando que suas estruturas podem sofrer alterações mesmo após o processamento. Porém, nem todas as variações de  $G'$  e  $G''$  são significativas, a ponto de indicar que o material possa ter suas propriedades totalmente alteradas com o passar do tempo.

O aumento é sempre mais pronunciado nas curvas de  $G'$ , levando a um maior aumento da elasticidade dos sistemas com o tempo, sendo um indicativo de uma maior interação das nanopartículas com a matriz polimérica, causada possivelmente por uma maior dispersão dos aglomerados durante o ensaio. Para o HDPE processado, observa-se um aumento de cerca de 3 vezes no valor de  $G'$ , enquanto que para o  $G''$ , esse acréscimo é o dobro, após 1800s, em relação aos valores iniciais.

A taxa de crescimento dos valores de  $G'$  e  $G''$  em função do tempo varia de acordo com a presença ou não de tratamento superficial das nanocargas. O silano aparentemente atua como um catalisador do processo de dispersão, já

que se observa um aumento muito maior nos valores de  $G'$  (de cerca de até 5 vezes) nos nanocompósitos com partículas tratadas, exceto quando se utiliza zeólita, onde não foram observadas diferenças, permanecendo  $G'$  e  $G''$  sempre constantes (aumentos inferiores a 0,5 vezes), independentemente da sequência de mistura utilizada na produção dos nanocompósitos. Caso o silano tivesse promovido uma melhor dispersão das nanopartículas após a mistura, seria esperado uma maior estabilidade do material ao longo do tempo.

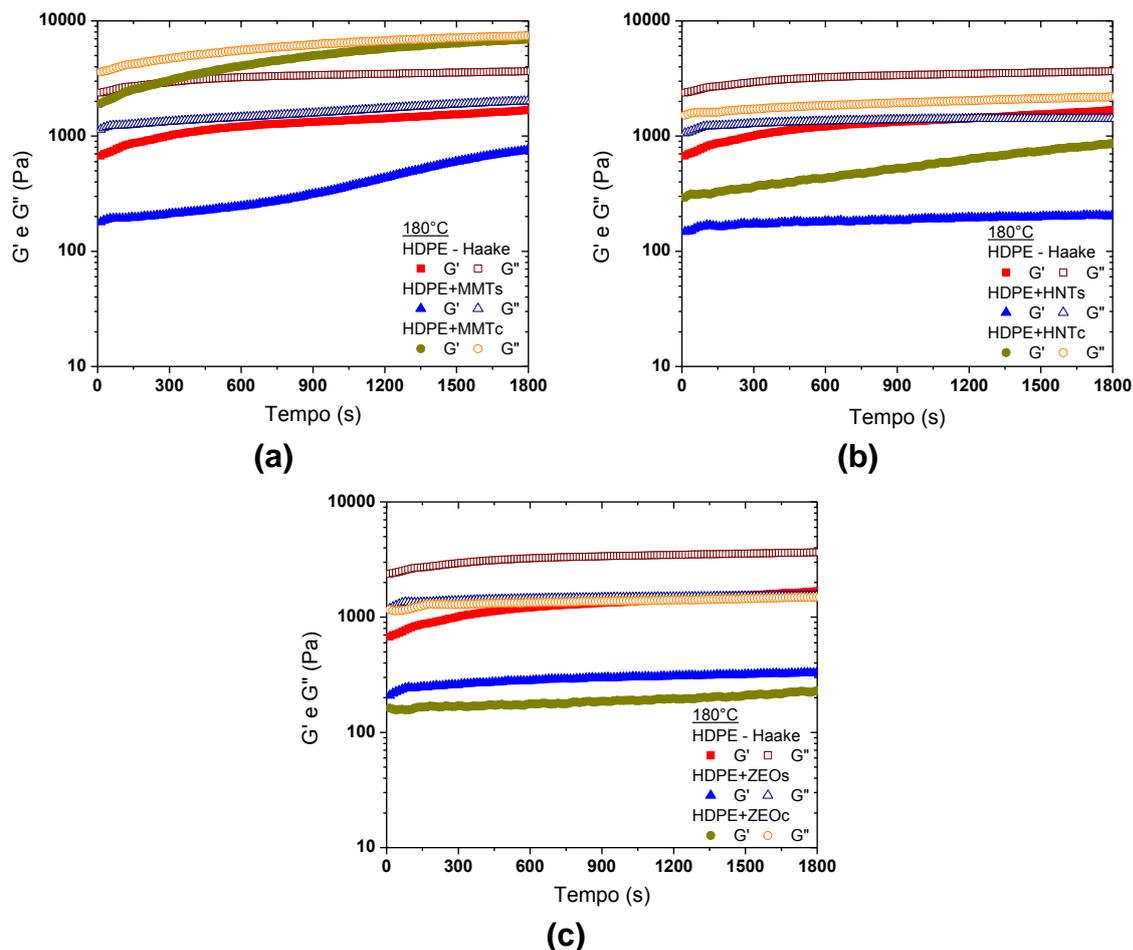


Figura 4.32 Curvas de módulos de armazenamento e perda em função do tempo, a 180°C, para avaliar a estabilidade térmica dos nanocompósitos processados no reômetro de torque, por mistura direta, sem PEMA, e com (a) montmorilonita, (b) haloisita e (c) zeólita.

Nos nanocompósitos produzidos com montmorilonita, além do efeito catalisador do silano, as partículas sem recobrimento também contribuíram para uma elevada taxa de aumento de  $G'$  (cerca de 2 vezes, contra 5 vezes com o

silano). Já na presença da haloisita, o aumento observado em  $G'$  foi bem menor quando as partículas não estavam recobertas com silano (1 vez, contra 4 vezes na presença do silano).

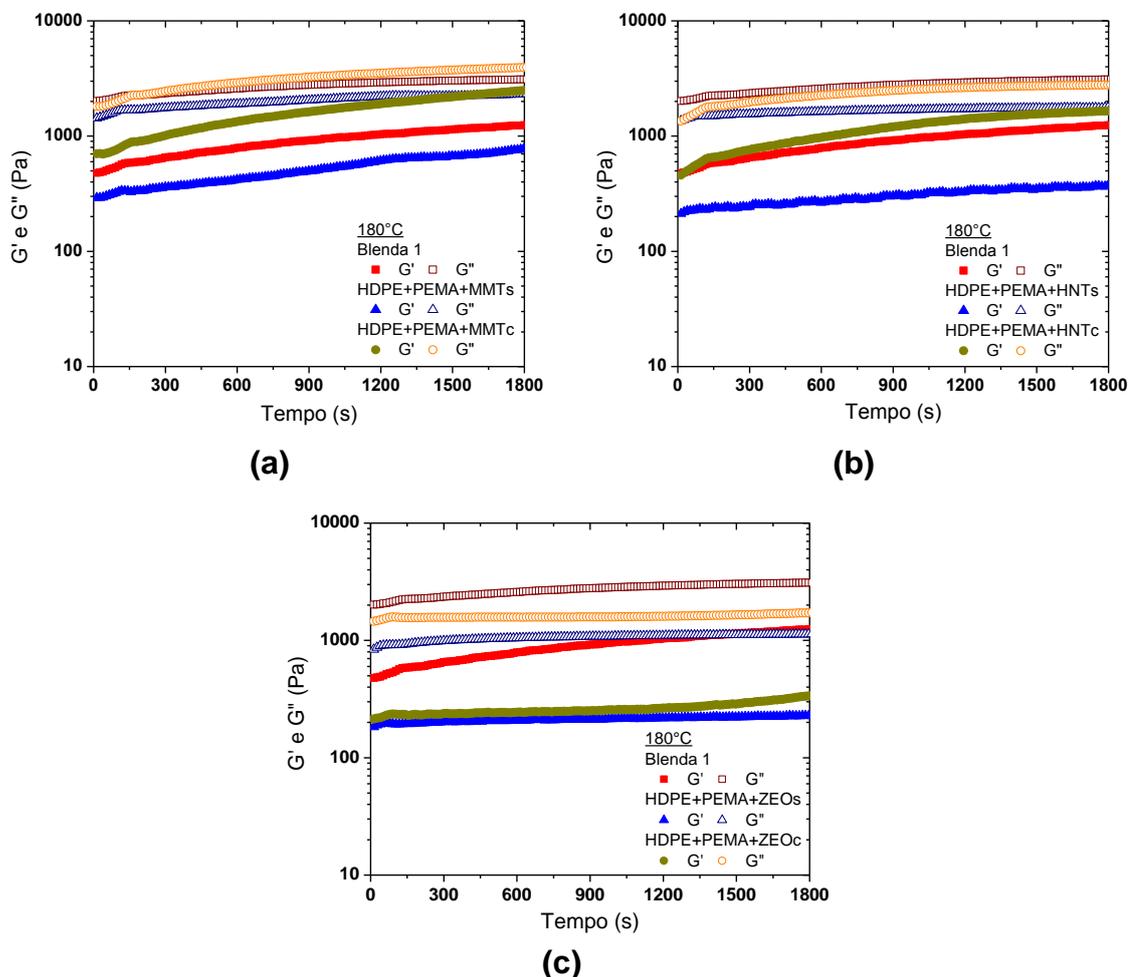


Figura 4.33 Curvas de módulos de armazenamento e perda em função do tempo, a 180°C, para avaliar a estabilidade térmica dos nanocompósitos processados no reômetro de torque, por mistura direta, com PEMA, e com (a) montmorilonita, (b) haloisita e (c) zeólita.

A influência da sequência de mistura nos módulos de  $G'$  e  $G''$  pode ser percebida, analisando os valores iniciais das curvas. O método de diluição de concentrados de nanocargas foi o que resultou em nanocompósitos com maiores valores iniciais de  $G'$  e  $G''$  em comparação com os demais métodos, sendo também um indício de boa dispersão das nanopartículas na matriz polimérica.

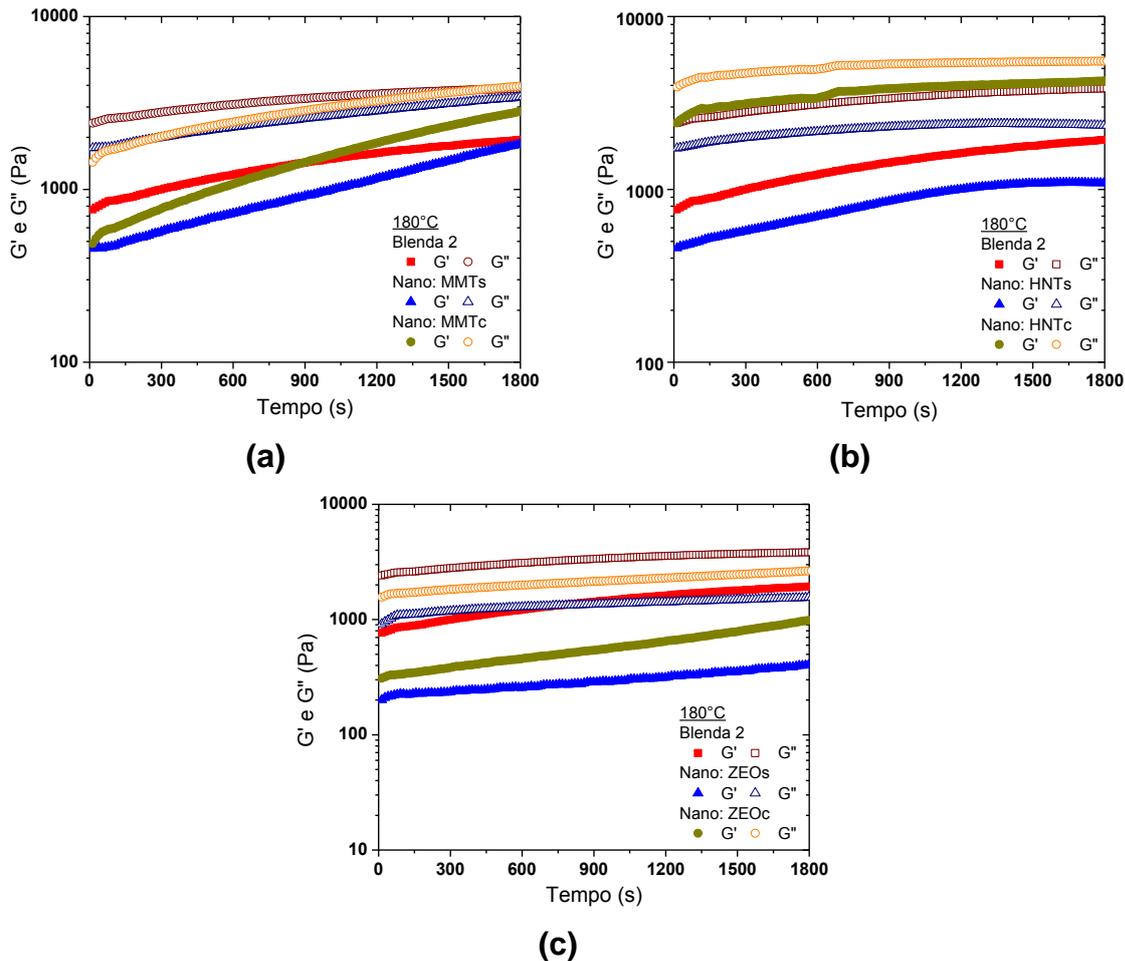


Figura 4.34 Curvas de módulos de armazenamento e perda em função do tempo, a 180°C, para avaliar a estabilidade térmica dos nanocompósitos processados no reômetro de torque, por diluição de concentrados de (a) montmorilonita, (b) haloisita e (c) zeólita.

Para estudar a possível formação de géis irreversíveis na matriz polimérica dos nanocompósitos, foram realizados ensaios reológicos mistos, conforme descritos anteriormente. A uma dada frequência e temperatura constantes, quando o ponto de gel é alcançado, tem-se que  $G' = G''$ ; e se o gel formado for estável nestas condições, então que  $G' > G''$  após o ponto de formação do gel. Caso o gel formado seja reversível, o ensaio reológico no estado permanente de cisalhamento irá destruir as ligações formadas (por exemplo, dipolo-dipolo ou ligações de hidrogênio). Por outro lado, se o gel formado é irreversível (formado por ligações cruzadas, por exemplo), o ensaio reológico em regime permanente de cisalhamento não irá quebrar estas ligações [167].

A Figura 4.35 ilustra os resultados obtidos no estudo de formação de géis. Pode-se observar claramente que o HDPE após o processamento não apresentou mudanças em sua estrutura química capazes de formar géis reversíveis ou irreversíveis.

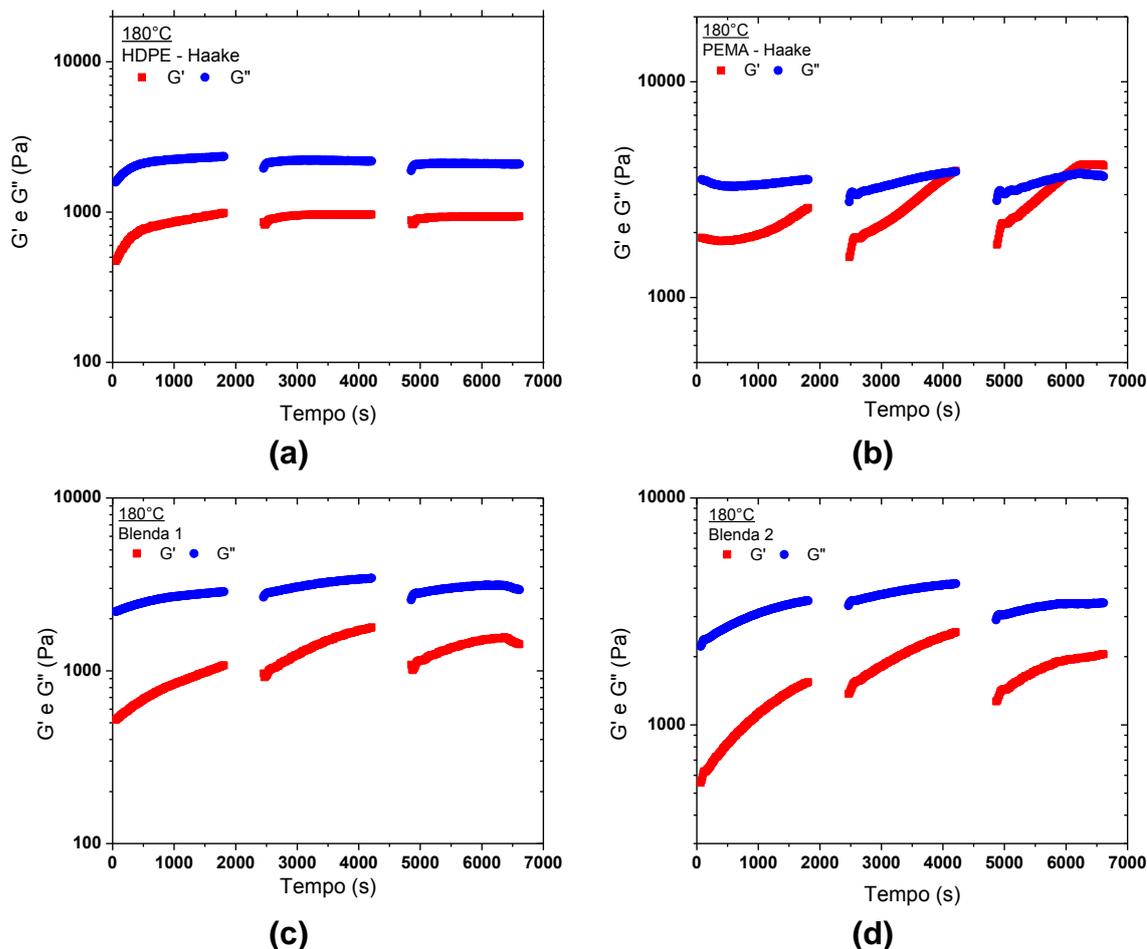


Figura 4.35 Curvas de módulos de armazenamento e perda em função do tempo, a 180°C, para analisar a possível formação de géis após o processamento no reômetro de torque no (a) HDPE, (b) PEMA, e nas blendas (c) 1 e (d) 2.

No entanto, o oposto foi observado para o PEMA após o processamento. Sua curva de  $G''$  era superior a de  $G'$ , mas o longo tempo exposto em elevada temperatura fez com que essa situação se invertesse, e um ponto de gel foi observado após 100 minutos. Ocorreu, portanto, a formação de um gel reversível, pois após este ponto de gel a curva de  $G'$  foi sempre superior a de  $G''$ . Mas como esse fenômeno ocorre em tempos muito maiores que os tempos de resi-

dência normalmente utilizados em processamento de polímeros, a formação de gel irreversível no PEMA não deve ser uma preocupação para a produção dos nanocompósitos de HDPE. Além do mais, a presença do HDPE na matriz dos nanocompósitos deve evitar a formação de géis no PEMA, como pode ser observado a partir dos resultados das blendas onde as curvas de  $G'$  sempre têm uma tendência a aumentar, mas são novamente reduzidas após cada ensaio no regime permanente.

#### **4.2.4 Conclusões Parciais: Nanocompósitos de HDPE**

No processamento dos nanocompósitos de HDPE, a adição das nanocargas reduziu o torque de equilíbrio em relação ao polietileno puro e as blendas poliméricas, na maioria dos casos. A redução do torque de equilíbrio com a adição das nanocargas está relacionada com a existência de uma fraca interface e baixa área interfacial entre os componentes do sistema, uma vez que as nanopartículas tendem a formar aglomerados que não conseguem ser facilmente quebrados através da transferência de tensões a partir da matriz polimérica. Durante o processamento, não foram observadas mudanças significativas no torque de equilíbrio em função da sequência de mistura.

Os materiais foram caracterizados termicamente por DMA e DSC, onde se observou que as blendas possuem apenas uma temperatura de cristalização e uma de fusão, indicando uma possível miscibilidade dos polímeros constituintes no estado fundido e da ocorrência de cocrystalização. Notou-se também uma tendência de aumento na temperatura de transição vítrea nos nanocompósitos, em relação ao HDPE puro, devido ao ancoramento de suas macromoléculas promovido pelas nanopartículas e aglomerados. Com a adição de compatibilizante e o tratamento superficial das partículas com silano, este aumento foi ainda maior. Por outro lado, notou-se que o silano na superfície das partículas reduziu o grau de cristalinidade dos nanocompósitos, em comparação aos demais produzidos com nanopartículas sem silano; e que, na presença de partículas silanizadas, os nanocompósitos possuem sempre o mesmo grau

de cristalinidade (com diferenças inferiores a 1%), independentemente da sequência de mistura utilizada. Mesmo assim, o grau de cristalinidade dos nanocompósitos é sempre superior ao do HDPE puro. Sem compatibilizante e tratamento superficial com silano, a haloisita e a zeólita promoveram os maiores aumentos no grau de cristalinidade da matriz polimérica. De um modo geral, as nanopartículas parecem atuar como agente nucleante, elevando em até 6°C os valores de temperatura de cristalização da matriz polimérica. Porém, não foram observadas diferenças no comportamento de fusão nos nanocompósitos, indicando que a estrutura cristalina do polímero não sofreu alterações.

Por fim, os ensaios reológicos confirmaram a degradação do HDPE por crescimento de ramificações e mostraram que o PEMA pode atuar como um plastificante na matriz polimérica dos nanocompósitos, devido sua larga distribuição de massa molar, o que de certa forma pode ajudar na dispersão dos aglomerados de nanocargas. Os nanocompósitos com maiores valores de viscosidade são aqueles obtidos a partir da diluição de concentrados de nanocargas na matriz polimérica. Produzidos em duas etapas de mistura, o HDPE da matriz pode ter sofrido uma maior degradação termomecânica e o PEMA, desde a primeira etapa da produção dos concentrados, pode ter auxiliado de forma mais efetiva na dispersão dos aglomerados. Quando as partículas são tratadas com agente silano, os valores de  $G'$  se tornam maiores que o do HDPE processado, indicando a eficiência deste tratamento e a atuação das nanopartículas com pontos de ancoramento das cadeias poliméricas. A taxa de crescimento dos valores de  $G'$  e  $G''$  em função do tempo varia de acordo com a presença ou não de tratamento superficial das nanocargas. O silano aparentemente atua como um catalisador do processo de dispersão, já que se observa um aumento muito maior nos valores de  $G'$  nos nanocompósitos com partículas tratadas, exceto quando se utiliza zeólita.

Portanto, tendo como base este breve estudo sobre a influência do compatibilizante, do tratamento das nanocargas com silano e das sequências de mistura na produção dos nanocompósitos, optou-se por realizar o estudo da cinética de cristalização utilizando-se apenas nanocompósitos produzidos com compatibilizante, via diluição de um concentrado, mas sem tratamento das na-

nopartículas com silano. Esta decisão foi necessária, pois apesar das interações entre matriz polimérica e nanocargas se tornarem levemente superiores com o tratamento com silano, os resultados mostraram um efeito negativo no comportamento de cristalização desses nanocompósitos; independentemente do tipo de nanocarga utilizada, o grau de cristalinidade atingido é similar, pois é a superfície das partículas recobertas com silano que irá interagir com o polímero. Dessa forma, não seria possível avaliar a influência da nanocarga (atividade superficial, composição química e geometria) na cinética de cristalização da matriz polimérica. Mesmo assim, o uso do compatibilizante foi mantido, pois o PEMA possui apenas 1% em massa de anidrido maleico em sua composição química, e esta polaridade somada à sua larga distribuição de peso molecular pode auxiliar na dispersão das nanopartículas durante o processamento dos nanocompósitos, conforme observado nos estudos de processamento.

### **4.3 Obtenção e Caracterização dos Nanocompósitos por Extrusão**

Nanocompósitos de HDPE com as diferentes nanocargas foram obtidos através de extrusão de rosca dupla, em um processamento de duas etapas: obtenção de concentrados de HDPE/PEMA/Nanocarga, na proporção 2:1:1, e posterior diluição na matriz de HDPE, obtendo-se nanocompósitos com teores nominais de 5%, em massa, de nanocarga. Antes da moldagem por injeção, esses nanocompósitos foram caracterizados através de TGA, DSC, MET, propriedades reológicas e estudos de cinética de cristalização. Os resultados obtidos encontram-se nas próximas seções.

#### **4.3.1 Comportamento Reológico dos Nanocompósitos Extrudados**

As curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento dos nanocompósitos extrudados, obtidas através dos ensaios em regime permanente, encontram-se nas Figuras 4.36 e 4.37.

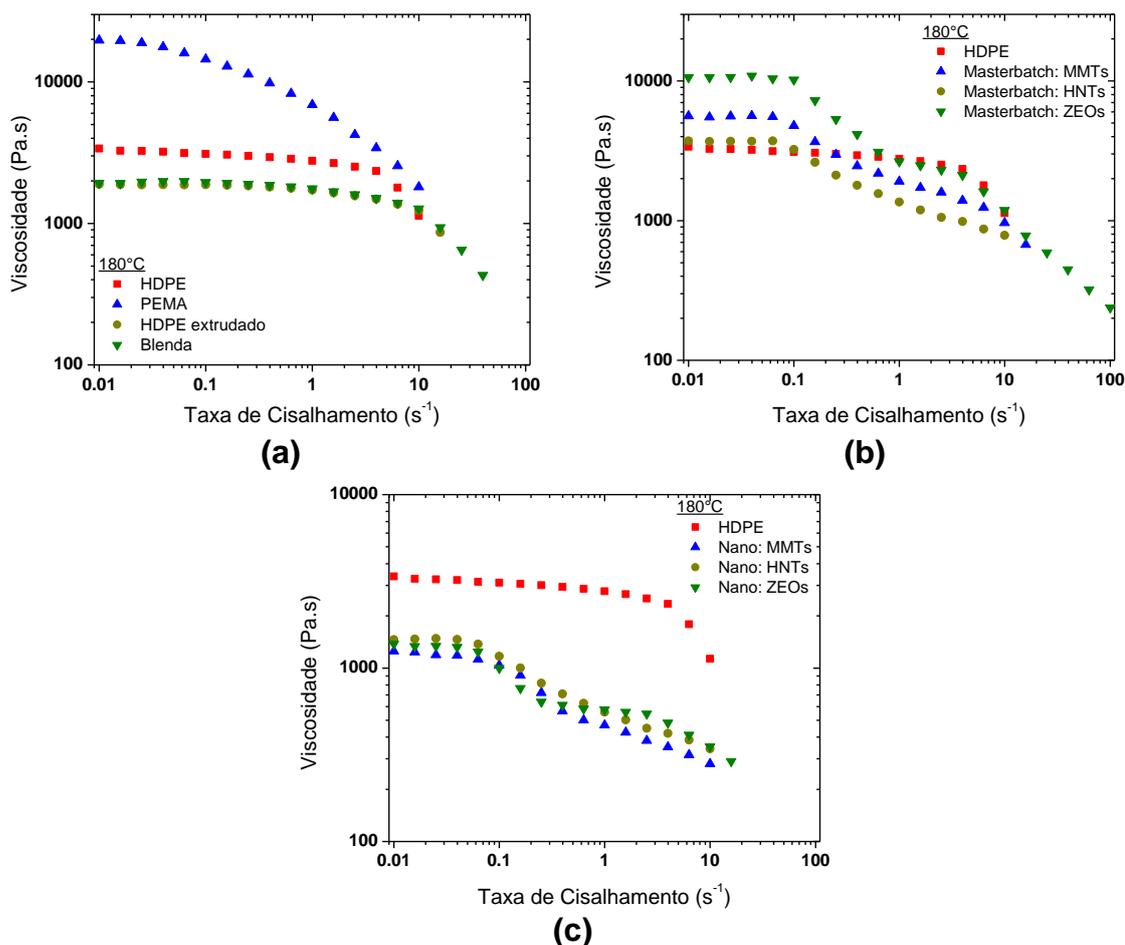


Figura 4.36 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento, a 180°C, para (a) os polímeros e a blenda, (b) os concentrados e (c) os nanocompósitos extrudados.

Tabela 4.20 Parâmetros reológicos obtidos em ensaios no regime permanente e oscilatório: extrusora de rosca dupla.

	$\eta_0$ (Pa.s)	n	m (Pa.s <sup>n</sup> )	decl. G'	decl. G''
<b>HDPE</b>	3300	0,21	7244	1,35	0,74
<b>PEMA</b>	19400	0,21	10715	1,36	1,02
<b>HDPE extrudado</b>	1870	0,23	7325	1,03	1,07
<b>Blenda</b>	1960	0,21	7986	0,71	1,18
<b>Nano: MMTs</b>	1240	0,27	5490	0,77	0,73
<b>Nano: HNTs</b>	1470	0,24	5614	0,75	0,65
<b>Nano: ZEOs</b>	1340 / 560	0,23	5808	1,04	0,96

Os parâmetros reológicos estão contidos na Tabela 4.20. Pode-se observar que para todos os nanocompósitos obtidos, a inclusão das nanocargas levou a uma redução da viscosidade do sistema, quando comparado à curva do HDPE puro. Tal comportamento, distinto daquele observado para os nanocompósitos obtidos por reometria de torque utilizando-se as mesmas nanocargas sem tratamento, pode estar relacionado com uma maior orientação das nanocargas durante a extrusão e realização dos ensaios reológicos, facilitando o fluxo do material e, conseqüentemente, diminuindo a viscosidade dos sistemas. As nanocargas também podem atuar simplesmente afastando as moléculas umas das outras. Além do mais, nota-se que a viscosidade do HDPE extrudado caiu pela metade do seu valor original. Devido ao elevado torque durante o processamento na extrusora de rosca dupla, a temperatura no interior do barril foi aumentada em 20°C, passando de 180 para 200°C. Com isso, além da degradação por ramificação também passou a ser significativa a degradação por cisão de cadeia principal.

Por outro lado, conforme se pode prever, a viscosidade dos concentrados é superior à do HDPE puro; porém, apresentam um comportamento pseudoplástico com início em taxas de cisalhamento menores e semelhante ao do HDPE puro (variação pouco significativa do índice "n"). Na presença da zeólita foram observados novamente os dois platôs newtonianos, devido a larga distribuição de tamanho de partículas desta nanocarga.

Ensaio de reometria capilar foram realizados para avaliar a viscosidade dos polímeros, concentrados e nanocompósitos em taxas de cisalhamento elevadas, típicas dos processos de extrusão (nos elementos de malaxagem) e moldagem por injeção. Nas zonas de fusão e de mistura do perfil de rosca utilizado neste trabalho, as taxas de cisalhamento máximas (considerando àquelas decorrentes apenas do fluxo de arraste) são de aproximadamente 2000s<sup>-1</sup>. Na moldagem por injeção elas podem facilmente ultrapassar esse valor. Portanto, valores de viscosidade inferiores a 50 Pa.s podem ser encontrados para o HDPE extrudado, a blenda e os nanocompósitos. Os concentrados, por sua vez, possuem valores de viscosidade levemente maiores, porém inferiores a 100 Pa.s. Durante a diluição dos concentrados na matriz polimérica para a pro-

dução dos nanocompósitos, as razões de viscosidade encontradas foram de 1,30, 1,37 e 1,53 para os concentrados com HNTs, MMTs e ZEOs, respectivamente. Isso indica que a adição do concentrado com zeólita apresentou maior dificuldade para poder ser disperso na matriz polimérica.

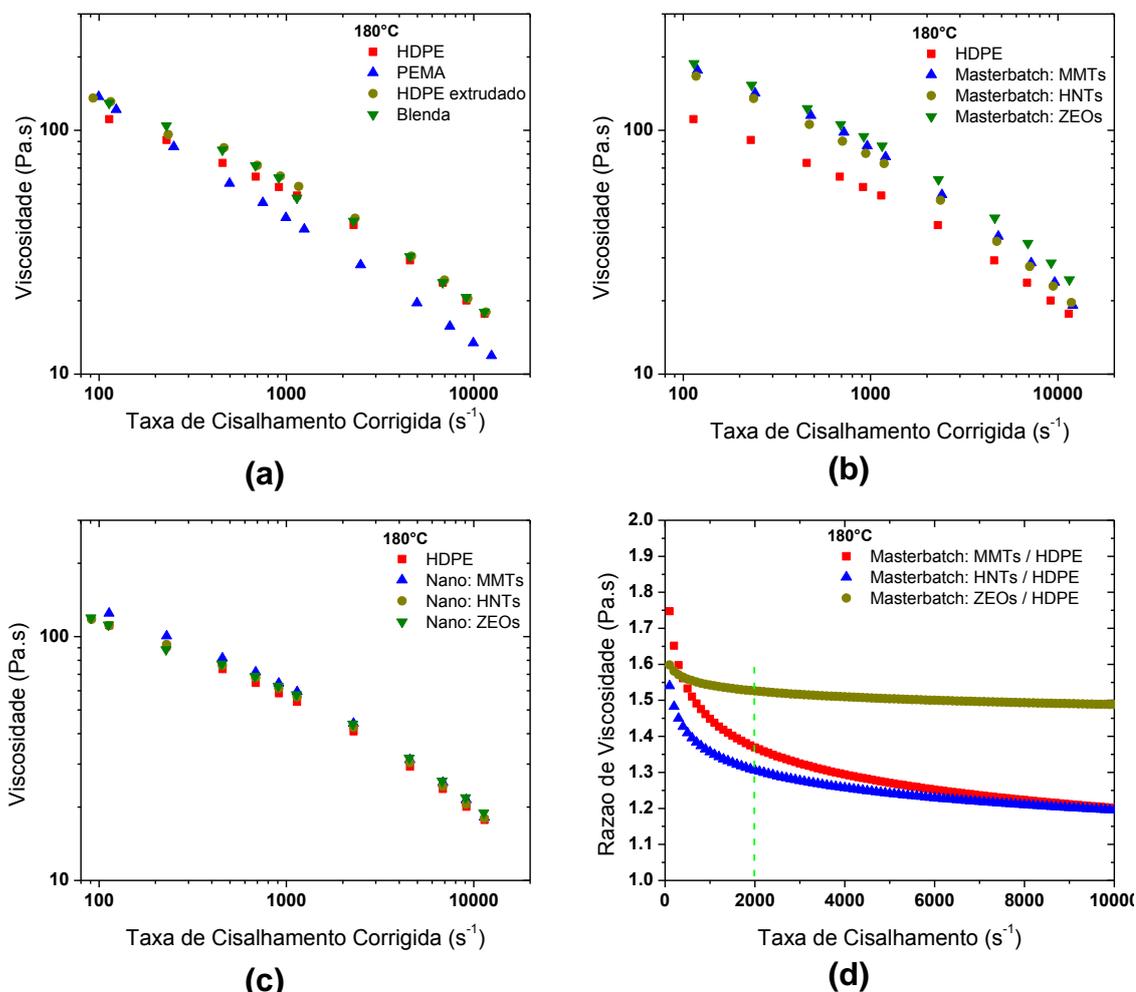


Figura 4.37 Reometria capilar, a 180°C, dos (a) polímeros e a blenda, (b) concentrados e (c) nanocompósitos extrudados. (d) Razões de viscosidades, pelo método de diluição dos concentrados.

A influência das nanocargas e do processo de extrusão nas características viscoelásticas dos nanocompósitos foram avaliadas através de ensaios reológicos em regime dinâmico. As curvas de  $G'$  e  $G''$  em função da frequência de oscilação para todos os materiais extrudados podem ser observadas nas Figuras 4.38 e 4.39. Para uma melhor caracterização do estado de dispersão e distribuição dessas nanocargas, também foram calculadas as inclinações das

curvas nas regiões de baixas frequências. Esses dados também se encontram na Tabela 4.20.

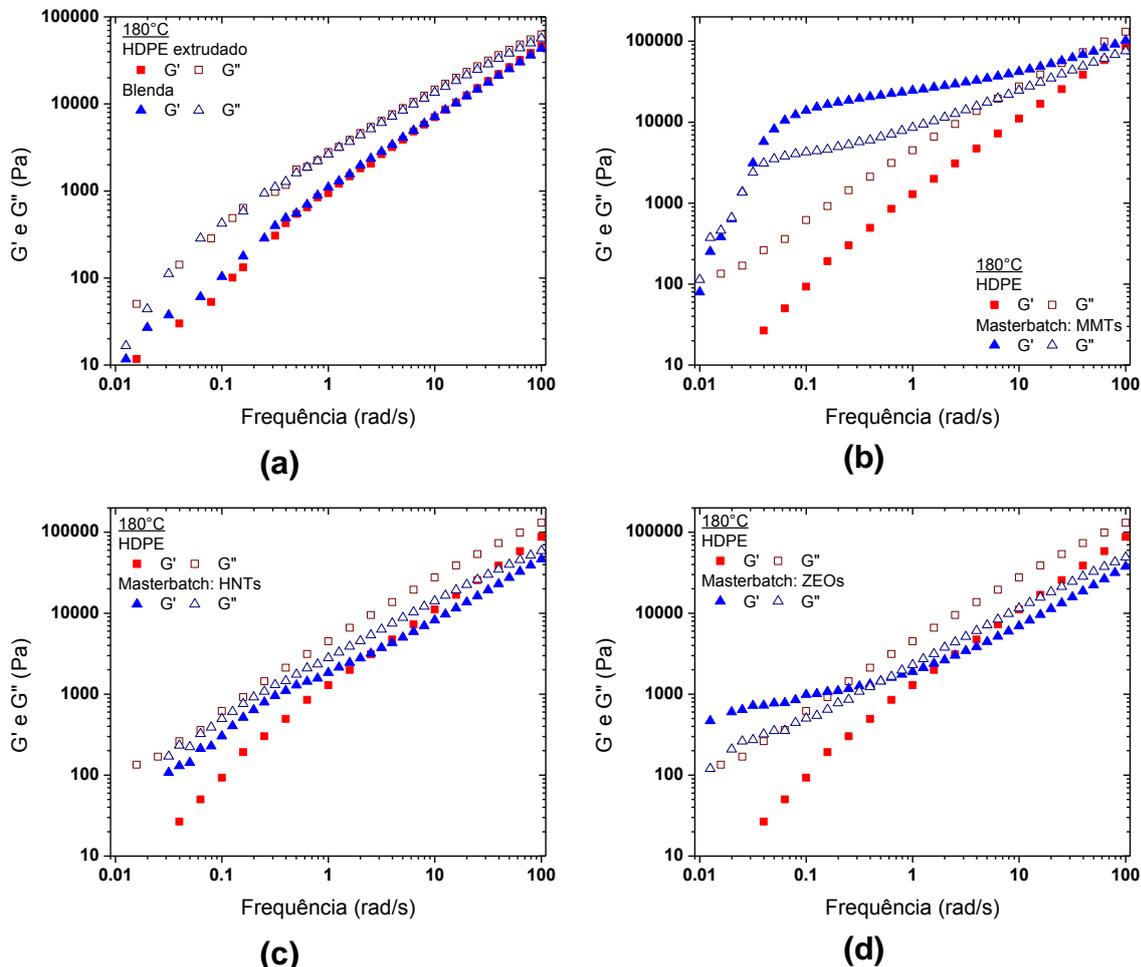


Figura 4.38 Curvas de  $G'$  e  $G''$  em função da frequência de oscilação, a  $180^\circ\text{C}$ , para os concentrados extrudados.

Comparando-se esses valores com aqueles calculados para os nanocompósitos com o mesmo teor de nanocarga obtidos por reometria de torque, verifica-se uma diminuição das inclinações de  $G''$  para os nanocompósitos extrudados, indicando uma melhor distribuição das nanocargas nesses materiais, devido ao aumento do contato entre macromoléculas e as nanocargas dispersas na matriz polimérica. Já as inclinações de  $G'$  não sofreram grandes alterações. Por outro lado, conforme o esperado, a inclusão de uma grande quantidade de nanocargas levou a um aumento significativo nos valores de  $G'$  e  $G''$  dos concentrados, quando comparado com os dados do HDPE puro. Para es-

tes materiais pode-se observar um platô elastomérico na presença da montmorilonita e da zeólita. No primeiro caso o valor da frequência de cruzamento foi de 0,025 rad/s ( $\lambda_1 = 40$ s), e no segundo foi de 0,5 rad/s ( $\lambda_1 = 2$ s).

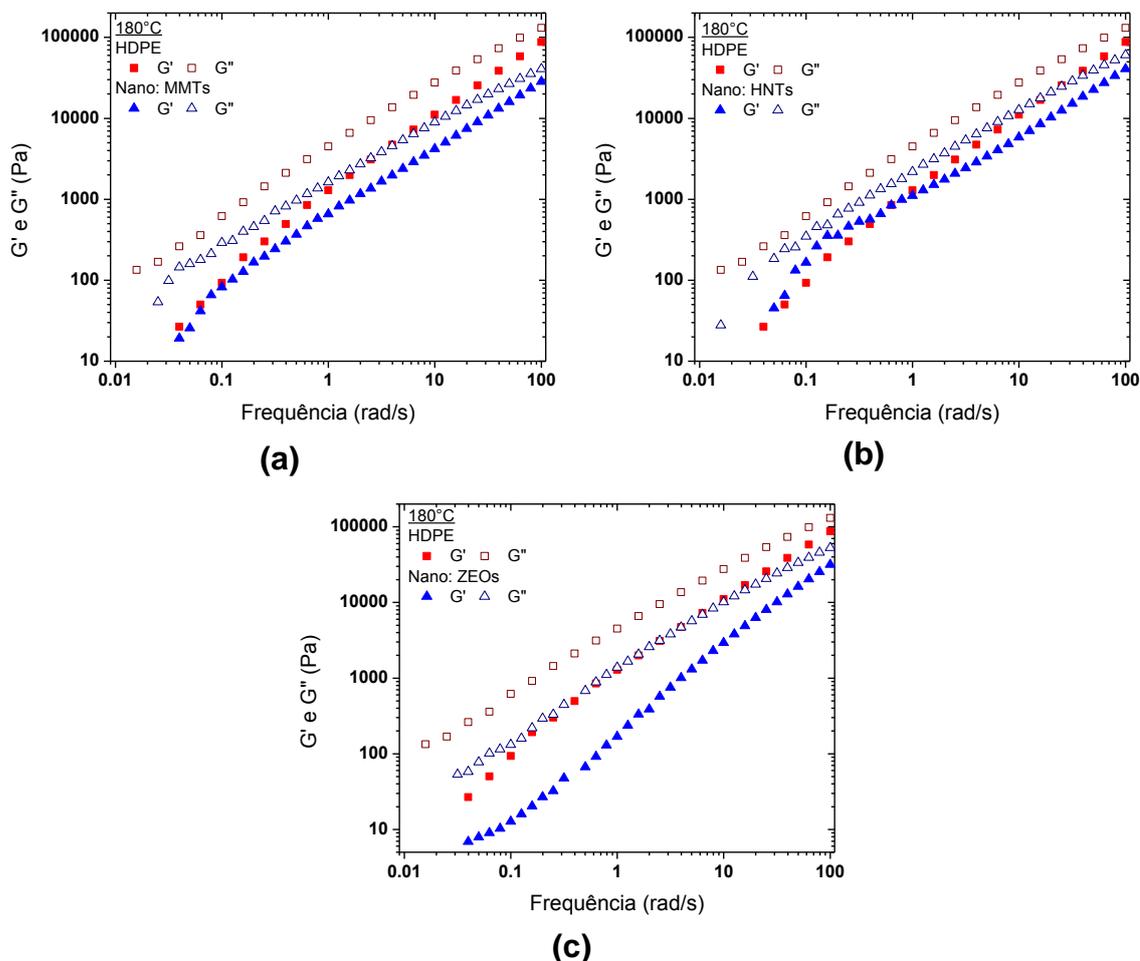


Figura 4.39 Curvas de  $G'$  e  $G''$  em função da frequência de oscilação, a 180°C, para os nanocompósitos extrudados.

Por fim, os valores dos módulos de armazenamento e perda dos nanocompósitos extrudados sofreram uma forte redução em comparação àqueles produzidos no reômetro de torque. O maior cisalhamento aplicado durante o processo de extrusão deve ter auxiliado na distribuição das nanocargas na matriz polimérica; porém houve uma redução nas características elásticas desses sistemas, devido à degradação por quebra de cadeia causada pelo aumento de temperatura dentro do barril e pelas altas taxas de cisalhamento.

A estabilidade estrutural do HDPE puro e dos nanocompósitos extrudados também foi avaliada, através de ensaios de  $G'$  e  $G''$  em função do tempo. As curvas encontram-se na Figura 4.40.

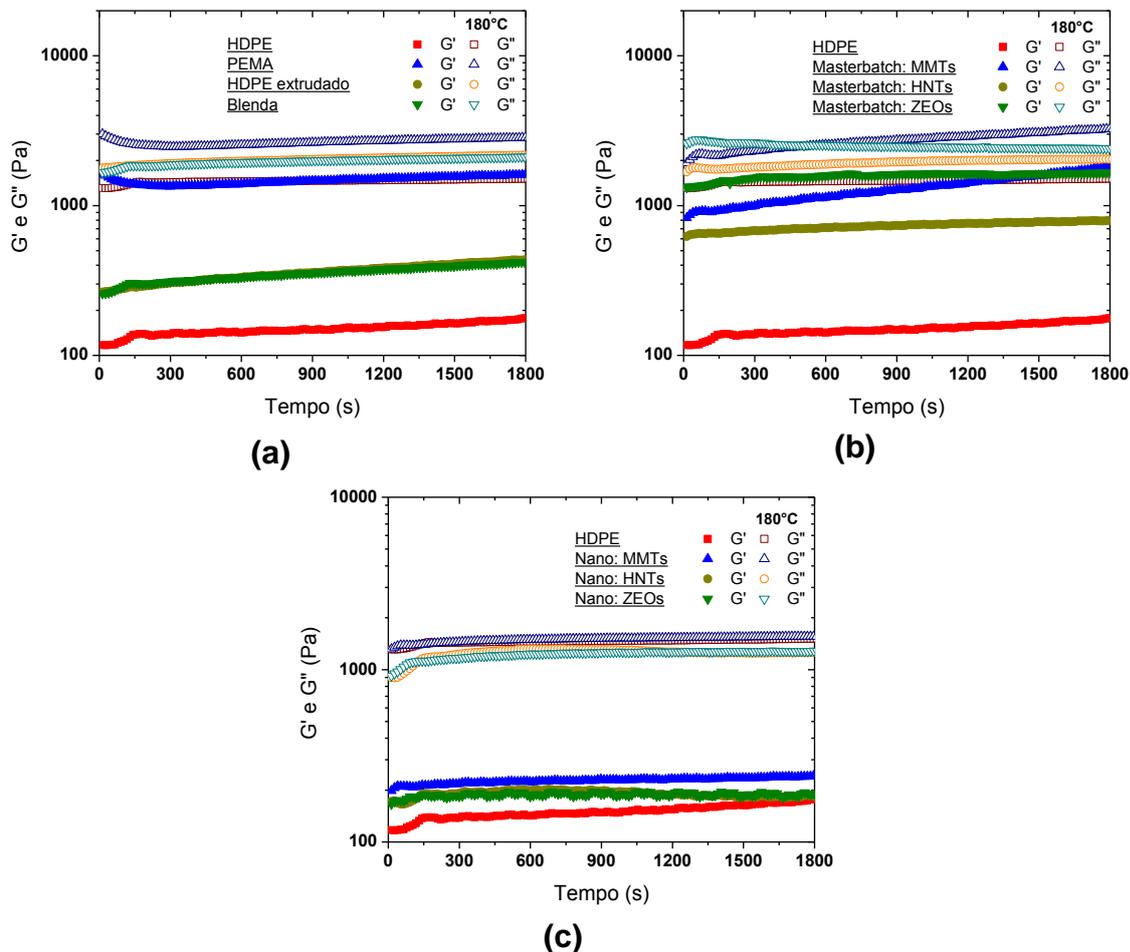


Figura 4.40 Curvas de módulos de armazenamento e perda em função do tempo, a 180°C, para avaliar a estabilidade térmica dos (a) polímeros, (b) concentrados e (c) nanocompósitos extrudados.

Verifica-se uma maior estabilidade estrutural para os nanocompósitos extrudados. As variações dos módulos de armazenamento e de perda são pouco significativas, e as interações geradas entre a matriz polimérica e as nanocargas, durante o processo de extrusão, são estáveis. Novamente, destacam-se os baixos valores iniciais de  $G'$  e  $G''$  para esses materiais, em comparação àqueles produzidos no reômetro de torque.

Na Figura 4.41 estão os resultados obtidos no estudo de formação de géis da blenda e do HDPE extrudados. Pode-se observar claramente que o HDPE puro começa a apresentar um aumento em  $G'$  após muito tempo em alta temperatura, provavelmente devido ao processo de degradação por ramificação. Este aumento, porém, é pequeno e os valores de  $G'$  continuam inferiores ao de  $G''$ . Após o processo de extrusão o HDPE parece tornar-se mais estável. Novamente, nota-se que o HDPE torna a matriz dos nanocompósitos mais estável, evitando a formação de géis no PEMA.

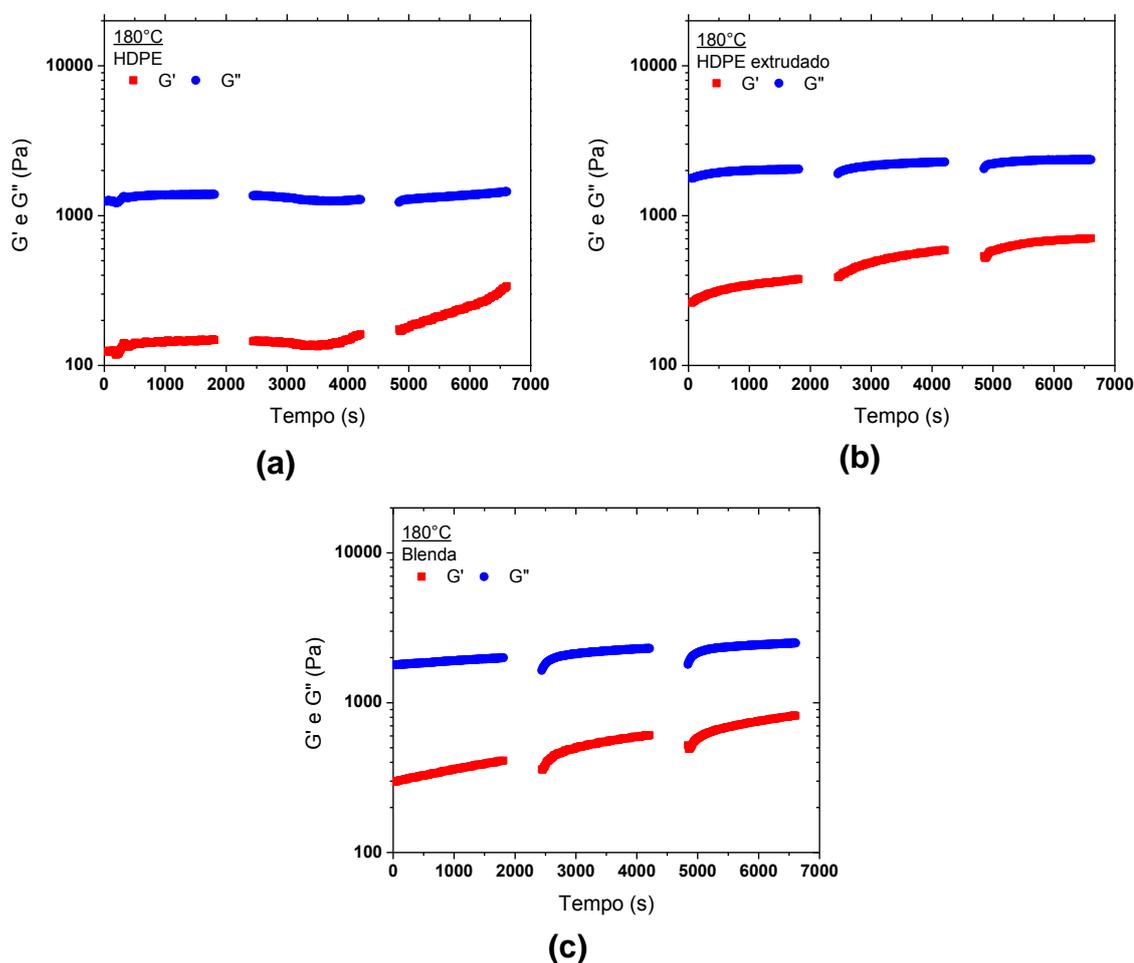


Figura 4.41 Curvas de módulos de armazenamento e perda em função do tempo, a 180°C, para analisar a possível formação de géis após a extrusão dos (a) polímeros, (b) concentrados e (c) nanocompósitos.

### 4.3.2 Comportamento Térmico dos Nanocompósitos Extrudados

As curvas de variação de massa e da taxa de variação de massa em função da temperatura dos polímeros, concentrados e nanocompósitos, obtidos por análises de TGA, estão apresentados na Figura 4.42. Os valores de resíduo após os ensaios até 700°C e de temperatura de início de degradação ( $T_{i\_deg}$ ) encontram-se na Tabela 4.21.

Tabela 4.21 Valores de resíduo e de temperatura de início de degradação dos materiais extrudados, obtidos por TGA.

	<b>Resíduo</b>	<b><math>T_{i\_deg}</math></b>		<b>Resíduo</b>	<b><math>T_{i\_deg}</math></b>
	<b>(%)</b>	<b>(°C)</b>		<b>(%)</b>	<b>(°C)</b>
<b>HDPE</b>	0,4	385	<b>Conc.: HNTs</b>	17,6	410
<b>PEMA</b>	0,4	400	<b>Conc.: ZEOs</b>	22,0	230
<b>HDPE extrudado</b>	0,3	410	<b>Nano: MMTs</b>	4,8	400
<b>Blenda</b>	0,3	410	<b>Nano: HNTs</b>	4,5	415
<b>Conc.: MMTs</b>	22,1	390	<b>Nano: ZEOs</b>	4,5	260

Analisando os resultados, pode ser observado que a adição da montmorilonita e da zeólita pouco alterou o comportamento de decomposição dos nanocompósitos, quando comparado ao do HDPE puro. Houve apenas um pequeno aumento na temperatura de início de degradação. Até 110°C, apenas a umidade das amostras é eliminada (cerca de 1,0%).

A principal diferença foi observada com a adição da zeólita. Esta nanocarga reduziu drasticamente a estabilidade térmica da matriz polimérica do concentrado e do nanocompósito, devido ao fato da estrutura das suas partículas serem ocas. Isso permitiu que o oxigênio presente na atmosfera fosse carregado para o interior da extrusora durante o processamento desses materiais e atuasse como um catalisador nas reações de degradação do HDPE, principalmente por cisão de cadeia principal, conforme avaliado nos ensaios reológicos. O mesmo não ocorreu com a haloisita, pois sua cavidade é menor.

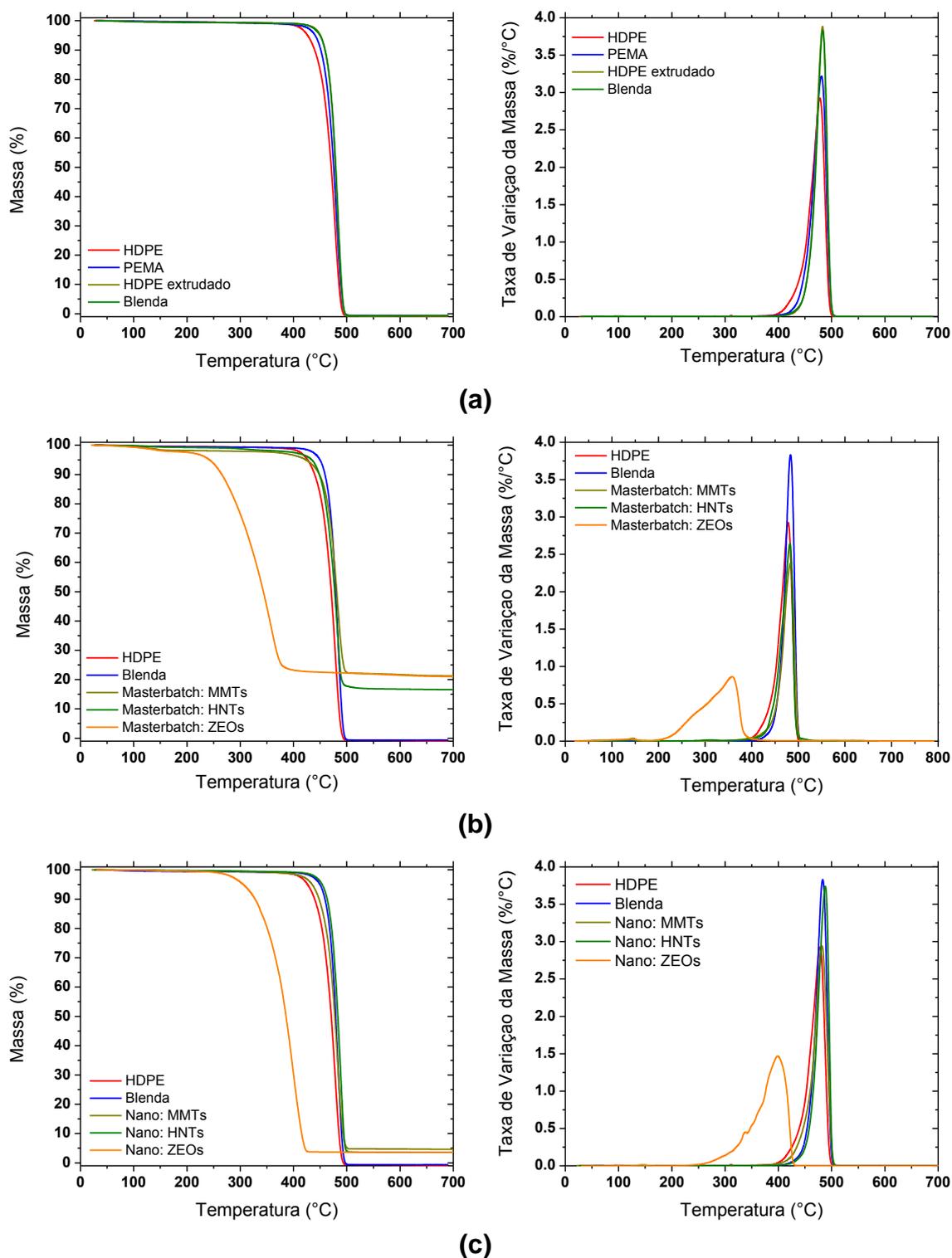


Figura 4.42 Curvas de massa e taxa de variação da massa em função da temperatura para (a) polímeros e blenda, (b) concentrados e (c) nanocompósitos obtidos por extrusão.

Com relação ao resíduo final, os valores um pouco abaixo do nominal para a maioria dos concentrados (25%) se devem à aleatoriedade com que as amostras são escolhidas para a análise de TGA. Por exemplo, o menor valor obtido para o concentrado com haloisita (17,6%) não deve representar a concentração média da nanocarga neste material, pois logo após a sua diluição na matriz polimérica foi obtido um nanocompósito com um valor muito próximo (4,5%) ao esperado (5%). Portanto, pode-se concluir que os concentrados e nanocompósitos possuem quantidade de nanocargas dentro do esperado.

A Figura 4.43 exibe as curvas térmicas, obtidas por DSC, dos polímeros e nanocompósitos extrudados.

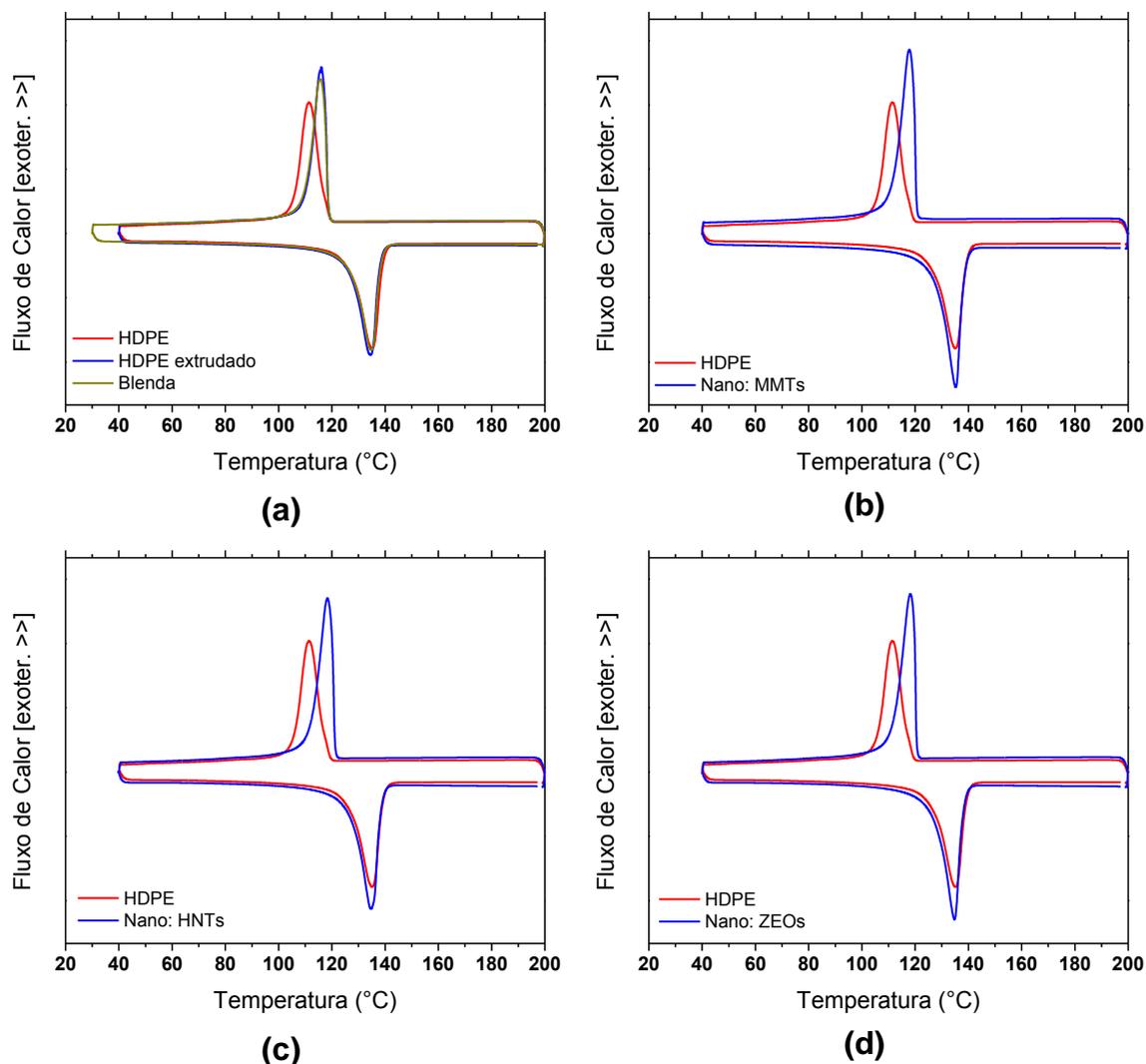


Figura 4.43 Curvas térmicas de DSC, durante o primeiro resfriamento e segundo aquecimento dos (a) polímeros e blenda, e nanocompósitos extrudados com (b) montmorilonita, (c) haloisita e (d) zeólita.

A partir das curvas obtidas, foram calculadas as temperaturas de cristalização e de fusão, bem como as variações de entalpia relativas a cada uma dessas transformações. Os dados obtidos encontram-se na Tabela 4.22.

Tabela 4.22 Valores de temperatura e entalpia obtidos a partir da análise de DSC para os polímeros e nanocompósitos extrudados.

	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_c$ (%)
<b>HDPE</b>	112,0	193,5	135,0	188,7	64,6
<b>HDPE ext.</b>	116,0	205,1	134,6	207,5	71,1
<b>Blenda</b>	115,7	200,2	134,6	203,7	69,8
<b>Nano: MMTs</b>	117,8	194,0	135,2	196,3	70,8
<b>Nano: HNTs</b>	118,4	205,0	134,8	205,1	73,9
<b>Nano: ZEOs</b>	118,2	190,4	134,8	190,6	68,7

Novamente, pode-se notar que a presença das nanocargas aumentou o grau de cristalinidade da matriz polimérica e pouco influenciou na temperatura de fusão das amostras, estando todas contidas na estreita faixa entre 134 e 136°C, conforme havia sido observado nos nanocompósitos obtidos no reômetro de torque. Tal comportamento pode ser um indício da formação de cristais com a mesma regularidade presente no HDPE puro. Como se trata de um polímero de cristalização muito rápida, a perfeição dos cristais não sofre alteração na presença das nanopartículas, que poderiam atuar como barreiras físicas na etapa de crescimento; uma vez que os cristais crescem pouco, porém em uma velocidade extremamente elevada.

Já em relação aos dados obtidos durante o resfriamento, verifica-se um leve aumento nas temperaturas de cristalização nos nanocompósitos. O aumento observado foi em torno de 6°C em relação ao HDPE puro, porém de apenas 2°C em relação à blenda ou ao HDPE processado na extrusora de rosca dupla, de acordo com o que foi observado nos nanocompósitos processados no reômetro de torque. Dessa forma, confirma-se a influência das nanopartículas na cinética de cristalização do HDPE.

### 4.3.3 Caracterização Morfológica dos Nanocompósitos Extrudados

O estado de dispersão e distribuição das nanocargas foi avaliado através de MET. Nas Figuras de 4.44 a 4.46 são apresentadas as micrografias para os nanocompósitos de HDPE.

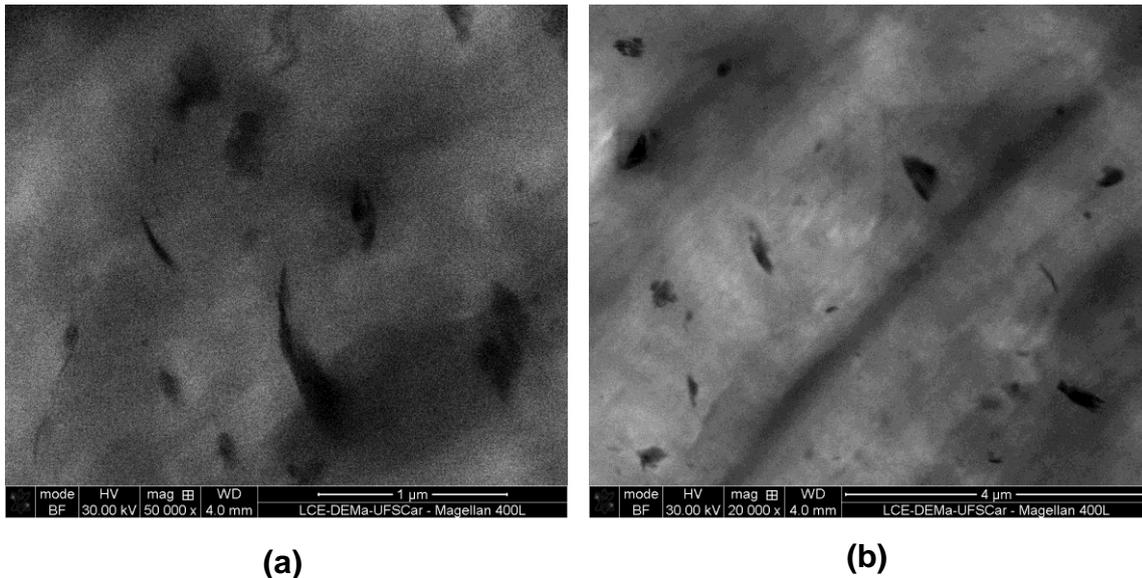


Figura 4.44 Micrografias de MET do nanocompósito com montmorilonita, obtido por extrusão de rosca dupla, ilustrando a (a) dispersão e a (b) distribuição das nanopartículas na matriz polimérica.

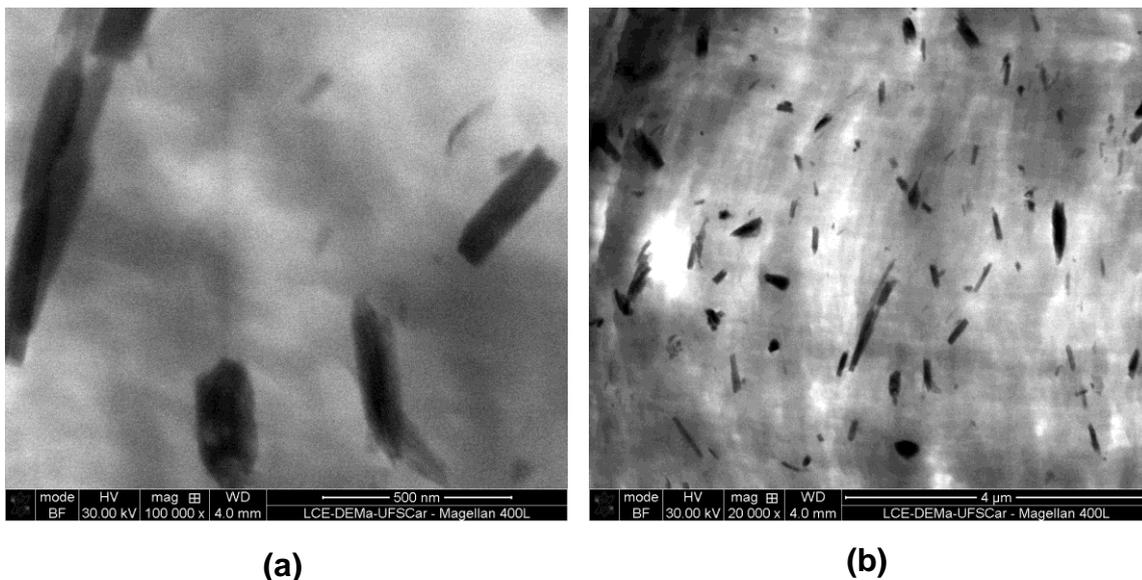


Figura 4.45 Micrografias de MET do nanocompósito com haloisita, obtido por extrusão de rosca dupla, ilustrando a (a) dispersão e a (b) distribuição das nanopartículas na matriz polimérica.

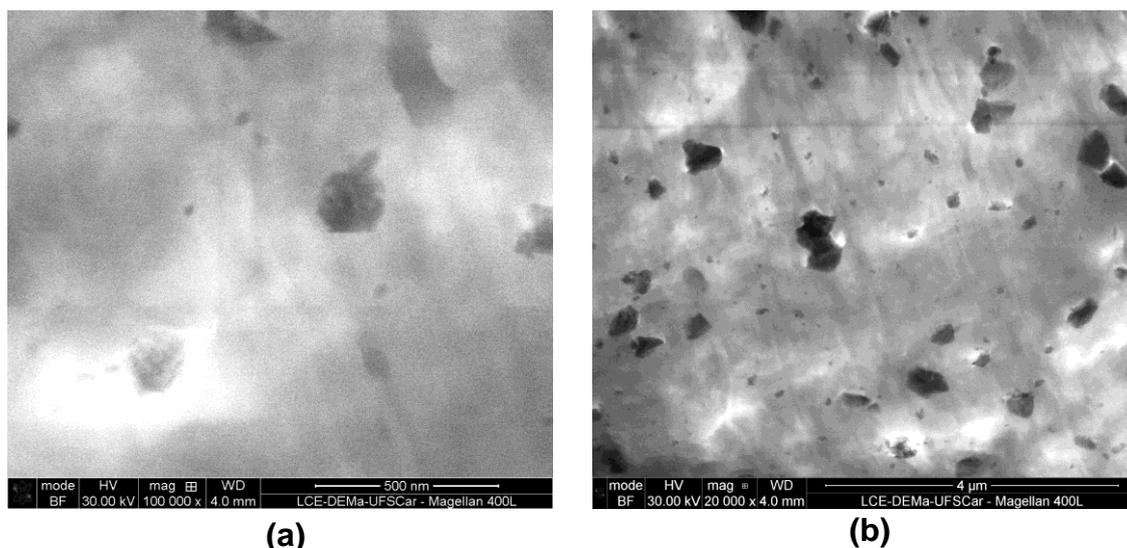


Figura 4.46 Micrografias de MET do nanocompósito com zeólita, obtido por extrusão de rosca dupla, ilustrando a (a) dispersão e a (b) distribuição das nanopartículas na matriz polimérica.

As micrografias de MET dos nanocompósitos de HDPE mostram uma boa distribuição das nanocargas pela matriz polimérica, porém com a presença de pequenos aglomerados, mostrando que o processo de dispersão não foi totalmente efetivo. Esses aglomerados acabam por reduzir a razão de aspecto efetiva das nanocargas, reduzindo a área superficial disponível e, consequentemente, a capacidade das nanocargas em atuarem como agente nucleante na matriz polimérica. Também não foi observado quebra de partículas primárias durante o processamento dos nanocompósitos. Devido às fracas interações interfaciais (mesmo com a presença do PEMA), não houve uma eficiente transferência de tensões capaz de reduzir o tamanho dos aglomerados ou mesmo de provocar a quebra das nanopartículas, conforme observado no trabalho de Marini e Bretas [87] em nanocompósitos de poliamida 6 com haloisita modificada com silano. As morfologias analisadas corroboram com os resultados reológicos avaliados anteriormente.

As micrografias referentes às misturas das nanocargas com o poliestireno encontram-se nas Figuras de 4.47 a 4.49. Esses materiais foram utilizados na calibração do sistema ótico de monitoramento da cristalização polimérica na moldagem por injeção. A partir das imagens obtidas nota-se uma precária dispersão e distribuição das nanopartículas na matriz de poliestireno, provavel-

mente devido a uma interação muito fraca entre as fases presentes e uma baixa viscosidade do polímero no estado fundido, que o torna pouco eficiente na transferência de tensões para os aglomerados, na tentativa de quebrá-los. O tamanho dos aglomerados de zeólita neste compósito com poliestireno pode influenciar o monitoramento ótico, pois possui dimensões muito próximas das fontes de laser utilizadas (aproximadamente 405 e 630 nm).

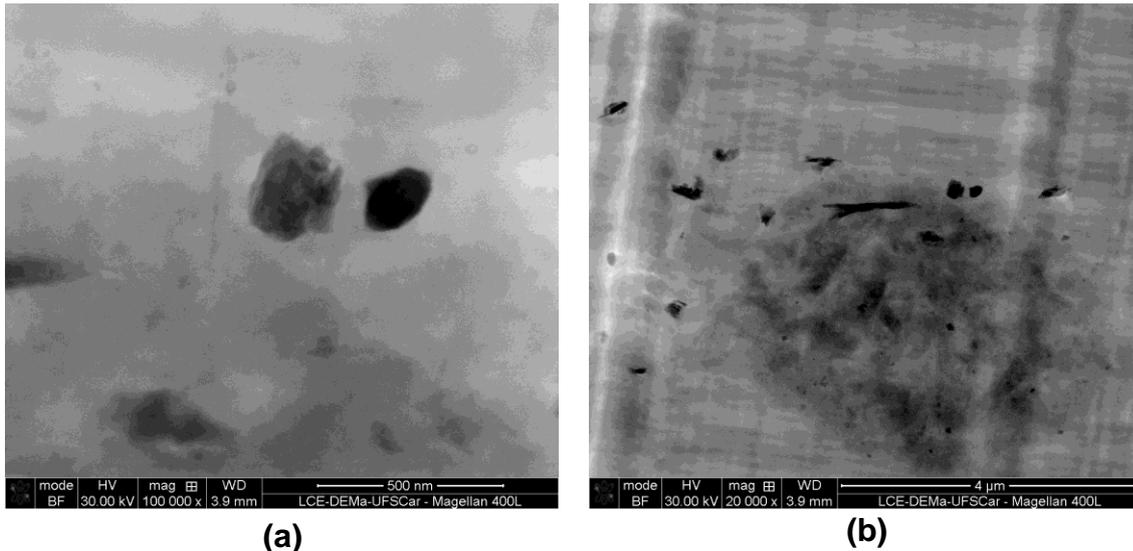


Figura 4.47 Micrografias de MET da mistura de PS com montmorilonita, obtido por extrusão de rosca dupla, ilustrando a (a) dispersão e a (b) distribuição das nanopartículas no polímero.

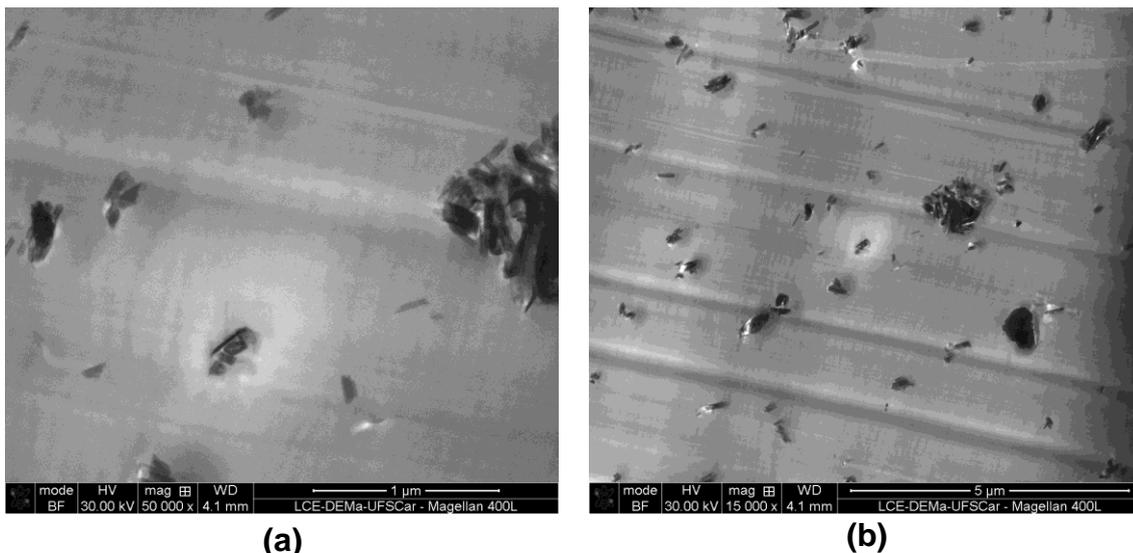


Figura 4.48 Micrografias de MET da mistura de PS com haloisita, obtido por extrusão de rosca dupla, ilustrando a (a) dispersão e a (b) distribuição das nanopartículas no polímero.

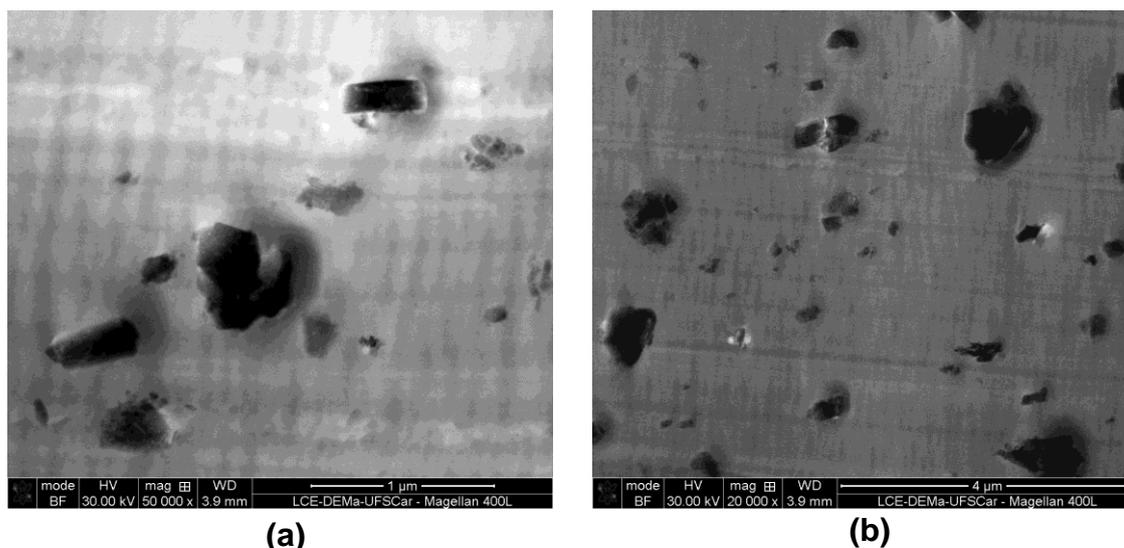


Figura 4.49 Micrografias de MET da mistura de PS com zeólita, obtido por extrusão de rosca dupla, ilustrando a (a) dispersão e a (b) distribuição das nanopartículas no polímero.

#### 4.3.4 Conclusões Parciais: Nanocompósitos de HDPE Extrudados

A partir das discussões dos resultados até o momento analisados pode-se chegar as seguintes conclusões:

**(1)** Em comparação às misturas no reômetro de torque, o maior cisalhamento imposto durante o processamento dos nanocompósitos por extrusão de rosca dupla provavelmente afetou positivamente o estado de distribuição das nanocargas através da matriz polimérica; porém o alto cisalhamento foi pouco efetivo para quebra dos aglomerados e deve ter promovido, junto com a elevada temperatura, um alto nível de degradação no HDPE.

**(2)** A incorporação da montmorilonita e da haloisita não afetou significativamente a estabilidade térmica da matriz dos nanocompósitos, quando comparado ao HDPE; porém percebe-se que a zeólita facilitou as reações de degradação do polímero pelo fato ter carregado uma maior quantidade de oxigênio ao interior da extrusora.

**(3)** A adição das nanocargas levou a um aumento da cristalinidade e da temperatura de cristalização nos nanocompósitos, em relação ao HDPE puro e extrudado; atuando, assim, como agente nucleante.

#### 4.4 Cinética de Cristalização dos Nanocompósitos Extrudados

##### 4.4.1 Estudo da Cinética de Cristalização Quiescente e Isotérmica

A partir das áreas sob as curvas de fluxo de calor em função do tempo, obtidas diretamente do equipamento de DSC durante os ensaios isotérmicos e utilizando-se a Equação 3.4, foram obtidos os perfis de cristalinidade relativa ( $X_r$ ) em função do tempo para os polímeros e nanocompósitos extrudados. Estes perfis estão ilustrados nas Figuras 4.50 e 4.52.

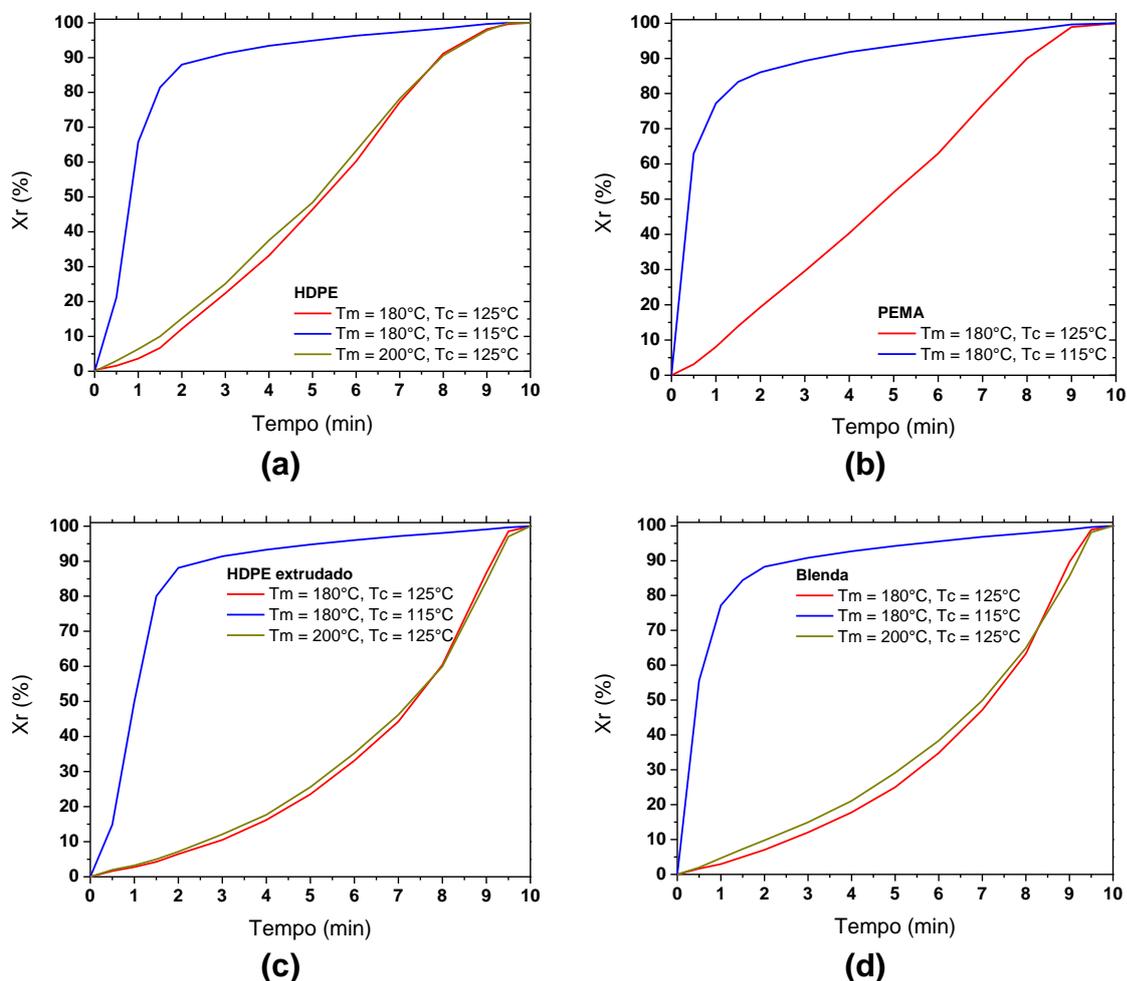


Figura 4.50 Cristalinidade relativa em função do tempo para (a) HDPE, (b) PE-MA, (c) HDPE extrudado e (d) Blenda.

Observa-se para todos os materiais e para a blenda que o aumento da temperatura do fundido ( $T_F$ ) não afeta a cristalização global dos mesmos. Para

uma mesma  $T_F$ , quanto maior a temperatura de cristalização isotérmica ( $T_c$ ), mais lento é o processo de cristalização, o que é uma consequência direta do fato de se ter escolhido valores de  $T_c$  acima da temperatura do pico de cristalização do HDPE, isto é, acima da temperatura na qual a velocidade de cristalização é máxima. Além disso, mostra-se que a adição das nanocargas acelerou o processo de cristalização global da matriz polimérica na maior temperatura de cristalização, mas não provocou grandes mudanças na cinética na menor temperatura de cristalização.

A partir destas curvas de cristalinidade relativa em função do tempo aplicou-se a análise de Avrami (Equação 2.7). Para isso, gráficos de  $\ln[-\ln(1-X_r)]$  em função de  $\ln(t)$  foram traçados e retas foram ajustadas aos dados. Os resultados obtidos estão nas Figuras 4.51 e 4.53.

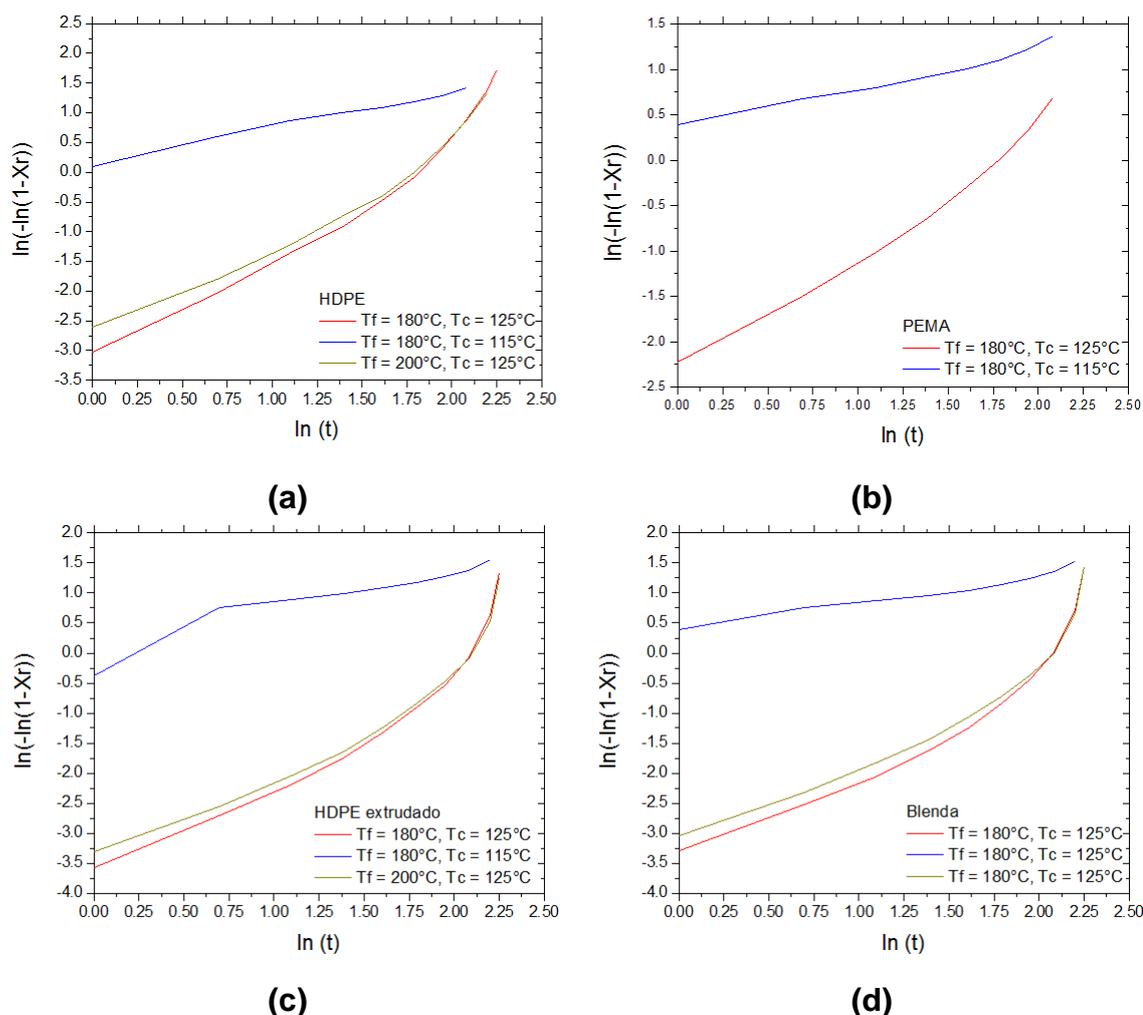


Figura 4.51 Gráficos de Avrami para (a) HDPE, (b) PEMA, (c) HDPE extrudado e (d) Blenda.

As Tabelas 4.23 e 4.24 mostram os resultados obtidos pela análise de Avrami e os valores dos tempos de indução ( $t_{i\_DSC}$ , no qual a cristalinidade relativa ultrapassou valores de  $10^{-6}\%$ ) e de meia cristalização ( $t_{1/2\_DSC}$ , no qual a cristalinidade relativa é igual a 50%) para os polímeros e nanocompósitos.

Tabela 4.23 Parâmetros cinéticos isotérmicos obtidos por DSC: polímeros e blenda extrudados.

	$T_F$ (°C)	$T_C$ (°C)	$t_{i\_DSC}$ (min)	$t_{1/2\_DSC}$ (min)	$k_A$ (min <sup>-n</sup> )	$n$
<b>HDPE</b>	180	115	0,01	0,76	1,37	0,70
		125	0,03	5,25	$7,9 \cdot 10^{-4}$	1,62
	200	125	0,02	5,10	$2,2 \cdot 10^{-3}$	1,36
<b>PEMA</b>	180	115	0,02	0,63	2,51	0,38
		125	0,05	4,81	$5,4 \cdot 10^{-3}$	1,19
<b>HDPE extrudado</b>	180	115	0,01	0,98	0,43	1,62
		125	0,05	7,35	$1,9 \cdot 10^{-4}$	1,53
	200	125	0,03	7,25	$4,3 \cdot 10^{-4}$	1,27
<b>Blenda</b>	180	115	0,01	0,64	2,67	0,40
		125	0,04	7,17	$4,6 \cdot 10^{-4}$	1,24
	200	125	0,03	6,99	$8,0 \cdot 10^{-4}$	1,21

Observam-se nos gráficos de Avrami certos desvios da linearidade, no início e final da cristalização, os quais podem ser atribuídos à dificuldade em obter o exato tempo de indução da cristalização e devido à ocorrência de cristalização secundária. Nota-se também que as nanocargas influenciaram de forma diferente a cinética de cristalização da matriz polimérica.

Em relação ao HDPE, para uma temperatura elevada de cristalização, observou-se um aumento nos tempos de indução e uma redução nos tempos de meia cristalização com a adição das nanocargas. A montmorilonita promoveu o maior aumento em  $t_{i\_DSC}$ , que foi de aproximadamente 5 vezes, enquanto que a haloisita e a zeólita foram as responsáveis por uma queda de 15% nos

valores de  $t_{1/2\_DSC}$ . Este possível aumento no tempo de indução quando a temperatura de cristalização é elevada mostra que a adição das nanocargas pode atrapalhar a formação dos núcleos cristalinos e/ou o crescimento desses cristais, já que ambas as etapas são dependentes da difusão molecular. Apesar das moléculas terem maior mobilidade nesta temperatura, as nanopartículas atuam como pontos de ancoramento intermolecular, dificultando a formação, estabilização e início do crescimento dos núcleos. Por outro lado, a redução no tempo de meia cristalização mostra que a velocidade global da cristalização foi acelerada com a adição das nanocargas, pois as elas também atuam como superfícies pré-existentes na formação dos núcleos e, uma vez vencidas as dificuldades para a estabilização dos mesmos, o efeito da elevada mobilidade molecular no crescimento dos núcleos passa a prevalecer.

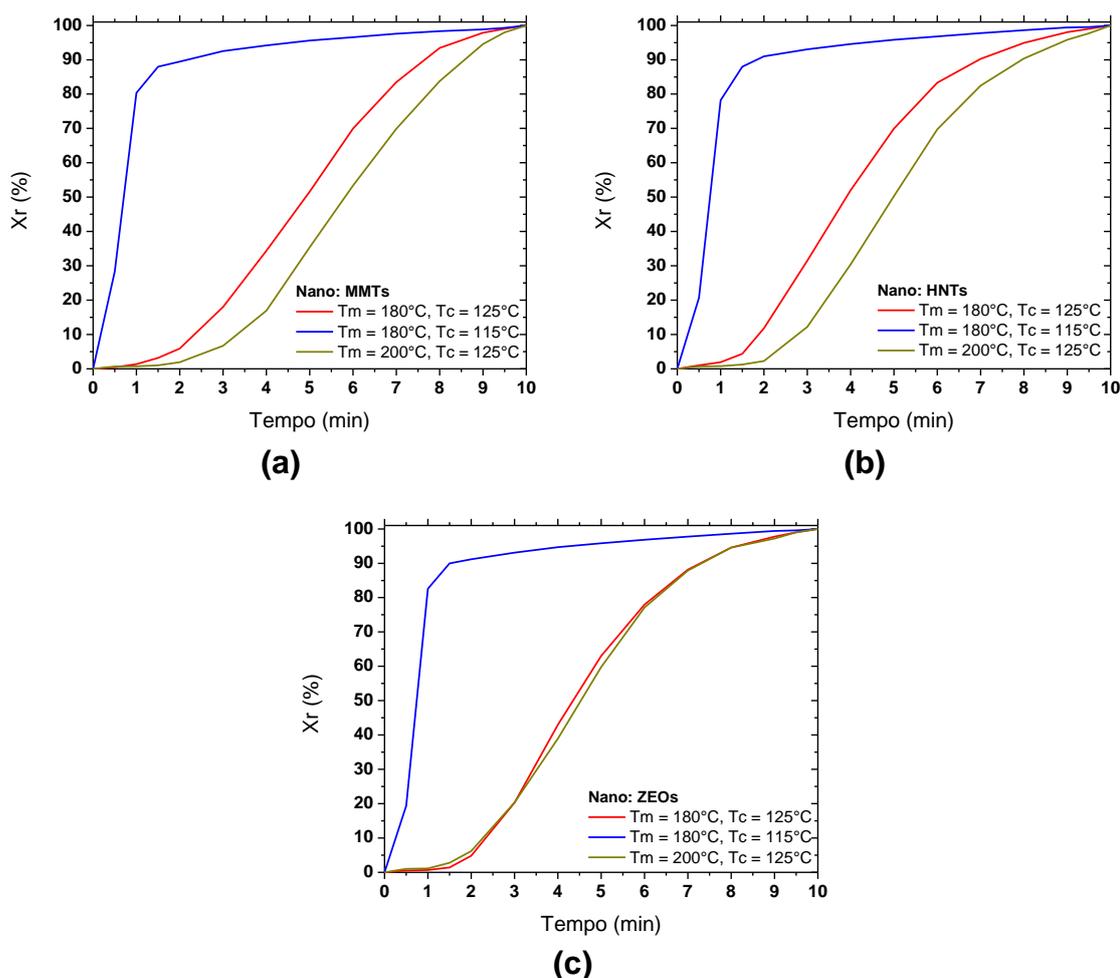


Figura 4.52 Cristalinidade relativa em função do tempo para os nanocompósitos extrudados, com (a) montmorilonita, (b) haloisita e (c) zeólita.

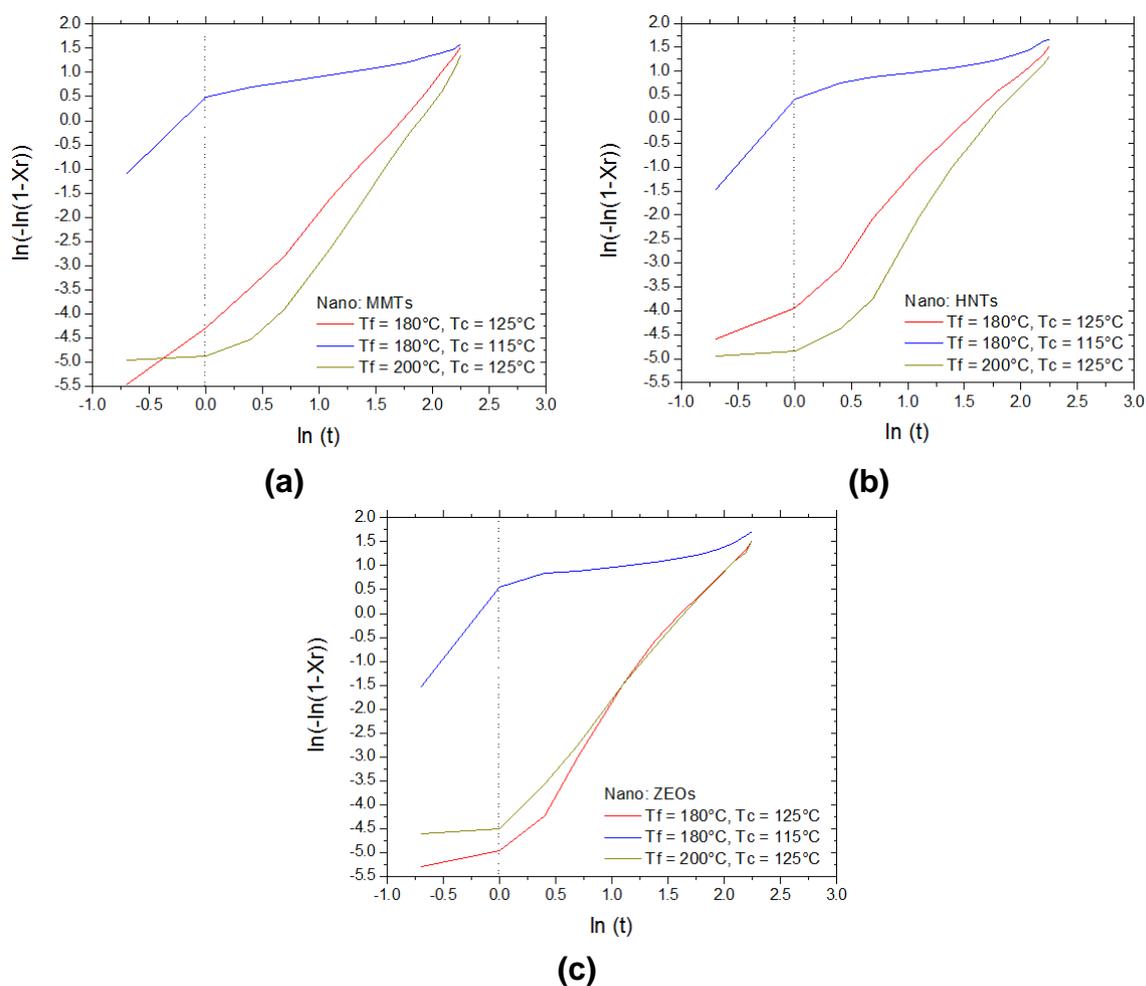


Figura 4.53 Gráficos de Avrami para os nanocompósitos extrudados, com (a) montmorilonita, (b) haloisita e (c) zeólita.

Pode-se verificar também que a temperatura de fusão dos materiais influenciou principalmente os valores de  $n$ . Para o HDPE este valor foi de aproximadamente 2, quando  $T_F$  foi de  $180^\circ\text{C}$ , o que está relacionado a uma geometria de cristalização bidimensional (discos). Os números fracionados podem ser atribuídos a morfologias cristalinas geradas por mecanismos mistos de nucleação e crescimento. O HDPE extrudado e a blenda processada na extrusora de rosca dupla apresentaram valores de  $n$  próximo da unidade (fibrilas), indicando que as ramificações e os grupos anidrido maleico influenciaram a morfologia dos cristais. Para os nanocompósitos, apenas na presença da montmorilonita não houve mudança na morfologia dos cristais, em relação ao HDPE puro. Com a adição da haloisita e da zeólita, o valor de  $n$  também passou para a uni-

dade. Porém, quando  $T_F$  passou de 180 para 200°C, os valores de  $n$  não sofreram grandes alterações para os polímeros e para a blenda, mas nos nanocompósitos aumentaram para aproximadamente 3. Isso indica que foram obtidas estruturas tridimensionais (esferulitos) nesses materiais, quando inicialmente foram aquecidos a uma maior temperatura. Como as moléculas tinham uma maior mobilidade nas etapas iniciais da cristalização, foi possível elas se arranjarem em uma estrutura compacta tridimensional, se desfazendo com maior facilidade dos emaranhamentos intermoleculares e dos ancoramentos promovidos pelas nanopartículas. Deste modo, estes resultados indicam que as nanocargas influenciam não apenas as velocidades de nucleação e de cristalização global, mas também a geometria cristalina e o tipo de nucleação do HDPE.

Tabela 4.24 Parâmetros cinéticos isotérmicos por DSC: nanocompósitos produzidos em extrusora de rosca dupla.

	$T_F$ (°C)	$T_C$ (°C)	$t_{i\_DSC}$ (min)	$t_{1/2\_DSC}$ (min)	$k_A$ (min <sup>-n</sup> )	$n$	
<b>Nano: MMTs</b>	180	115	0,01	0,70	3,07	2,28	
		125	0,16	4,92	6,8.10 <sup>-5</sup>	2,36	
	200	125	0,10	5,81	1,8.10 <sup>-5</sup>	0,36	
					1,0.10 <sup>-6</sup>	3,16	
	<b>Nano: HNTs</b>	180	115	0,01	0,76	2,64	2,72
			125	0,11	3,89	3,27	0,42
200		125	0,07	4,99	1,4.10 <sup>-4</sup>	1,31	
					1,8.10 <sup>-4</sup>	2,46	
<b>Nano: ZEOs</b>		180	115	0,01	0,73	2,1.10 <sup>-5</sup>	0,49
			125	0,15	4,34	1,8.10 <sup>-6</sup>	3,27
	200	125	0,07	4,55	3,61	3,02	
					3,98	0,38	
	200	125	0,07	4,55	1,8.10 <sup>-5</sup>	0,90	
					2,7.10 <sup>-5</sup>	2,75	
200	125	0,07	4,55	3,2.10 <sup>-5</sup>	0,15		
				6,4.10 <sup>-6</sup>	3,13		

Observa-se também que quanto maior o nível de super-resfriamento, maiores foram os valores de  $k_A$ , indicando uma cinética de cristalização global mais rápida. A presença das nanopartículas nestas condições aumentaram o valor de  $k_A$ , em relação ao HDPE puro, indicando uma aceleração da cristalização global da matriz polimérica. Porém, em menores super-resfriamentos comprovou-se o efeito retardador da cristalização global provocada pela adição das nanocargas, já que os valores de  $k_A$  dos nanocompósitos foram em média 10 vezes inferiores ao do HDPE puro. Conforme discutido anteriormente, este retardo em uma maior temperatura de cristalização está relacionado aos maiores tempos de indução identificados nestas condições.

#### 4.4.2 Estudo da Cinética de Cristalização Quiescente e Não-Isotérmica

Para o estudo da cinética de cristalização não-isotérmica realizaram-se etapas similares às das condições isotérmicas. A partir das curvas de fluxo de calor em função da temperatura, traçaram-se curvas de cristalinidade relativa em função da temperatura para os materiais. A Figura 4.54 exhibe estes resultados para os polímeros e nanocompósitos. A Tabela 4.25 exhibe os resultados cinéticos obtidos a partir das análises não-isotérmicas.

A partir da análise de  $T_{\text{onset}}$ , temperatura na qual a cristalização se inicia, observa-se que a cristalização das amostras fundidas a 200°C iniciou-se apenas 1°C antes para HDPE processado em extrusora de rosca dupla, em relação ao polímero puro. A presença das nanopartículas na matriz polimérica não alterou essa variação. Esperava-se que em uma maior temperatura de fusão a história térmica fosse mais eficientemente destruída, mas neste caso, não houve diferença entre os aquecimentos a 180 ou 200°C. Em relação a  $T_{1/2}$ , temperatura na qual a cristalinidade relativa é de 50%, observa-se diferença significativa entre os materiais para todas as condições, provando-se o efeito acelerador das nanopartículas sobre o processo de cristalização global não-isotérmico do HDPE.

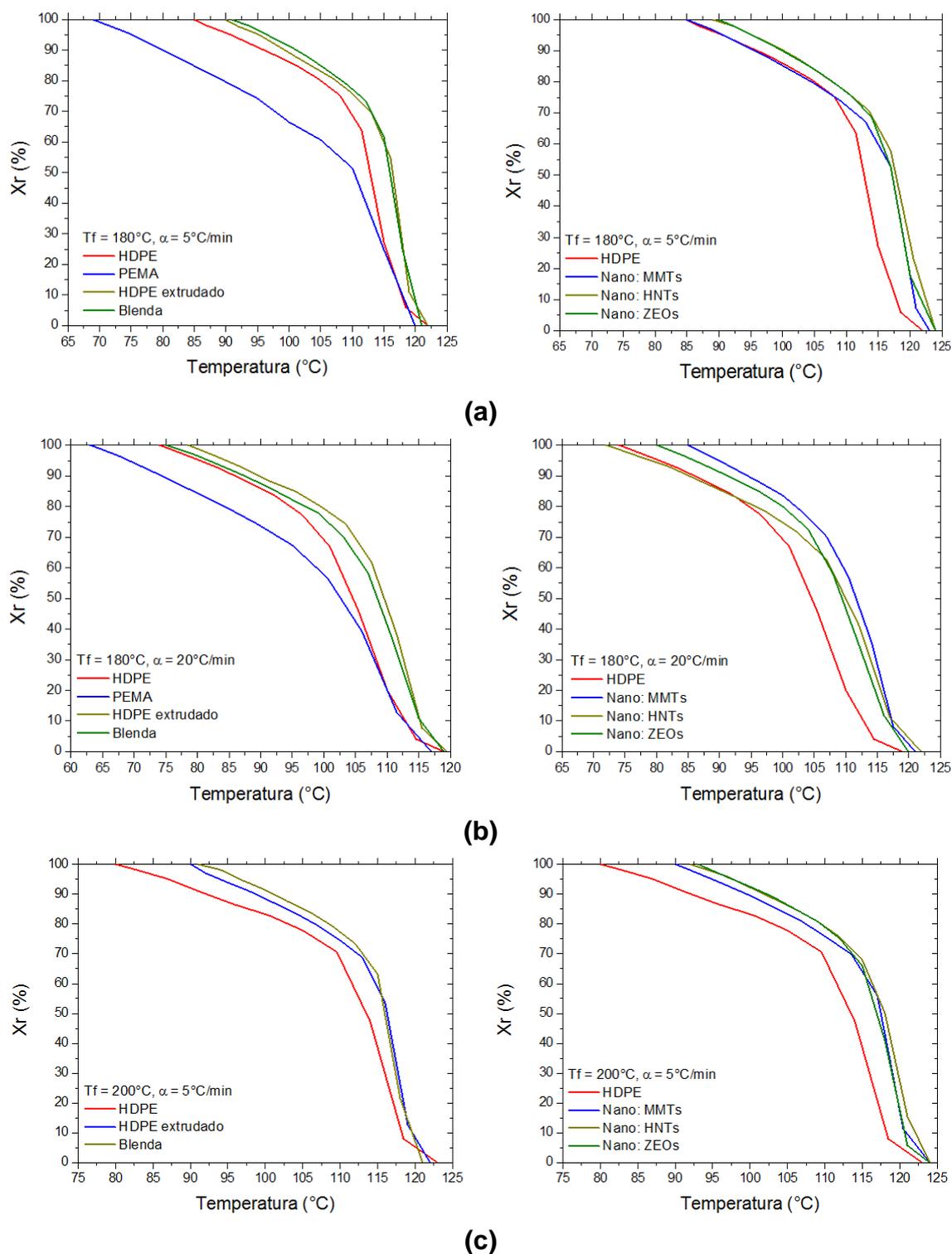


Figura 4.54 Cristalinidade relativa em função da temperatura para os polímeros e nanocompósitos extrudados, a partir do fundido a 180°C, sob resfriamento de (a) 5 e (b) 20°C/min, e (c) a partir do fundido a 200°C.

Tabela 4.25 Parâmetros cinéticos de cristalização não-isotérmica para os polímeros e nanocompósitos extrudados, obtidos por DSC.

	$T_F$ (°C)	$\alpha$ (°C/min)	$T_{onset}$ (°C)	$T_{1/2\_DSC}$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)
<b>HDPE</b>	180	5	119,4	114,5	200,7
		20	116,2	108,4	200,9
	200	5	121,1	114,5	200,0
<b>PEMA</b>	180	5	117,8	115,8	171,2
		20	114,8	109,7	164,1
<b>HDPE extrudado</b>	180	5	120,1	118,1	202,6
		20	117,0	112,6	201,4
	200	5	121,4	118,0	202,0
<b>Blenda</b>	180	5	120,1	117,9	193,0
		20	117,0	112,2	195,0
	200	5	121,4	117,6	192,6
<b>Nano: MMTs</b>	180	5	121,8	119,9	198,4
		20	118,8	115,5	194,5
	200	5	122,6	119,5	197,8
<b>Nano: HNTs</b>	180	5	122,4	120,8	195,8
		20	119,4	115,0	196,8
	200	5	122,9	120,4	195,4
<b>Nano: ZEOs</b>	180	5	121,8	119,4	188,4
		20	118,3	113,1	181,4
	200	5	122,6	119,2	189,0

Observa-se também que a entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ) foi influenciada pela presença das nanocargas. Para as mesmas condições de cristalização a entalpia dos nanocompósitos foi sempre inferior à do HDPE puro; porém, superior à da blenda, que compõe suas matrizes. Assim, além de acelerar a cristalização (aumento de  $T_{onset}$  e  $T_{1/2}$ ), as nanopartículas provavelmente modificaram o grau de cristalinidade do HDPE de forma diferente, de acordo com o tipo de geometria das nanopartículas.

O aumento da taxa de resfriamento provocou reduções na entalpia de cristalização para os nanocompósitos com montmorilonita e zeólita; na presença da haloisita não houve mudanças nesta entalpia. Porém, notou-se também um decréscimo nos valores de  $T_{\text{onset}}$  e  $T_{1/2}$  com o aumento da taxa de resfriamento, indicando um retardo na cinética de cristalização, conforme o esperado, uma vez que as macromoléculas levarão um pouco mais de tempo para terem suas mobilidades reduzidas nessas condições.

#### 4.4.3 Estudo da Cinética de Cristalização Isotérmica e Induzida por Fluxo

A Figura 4.55 exibe as curvas reológicas para os polímeros e nanocompósitos obtidas durante o processo de cristalização polimérica induzida por fluxo. Em todas as curvas reológicas observa-se um comportamento padrão. Nos primeiros instantes nota-se um pequeno patamar da viscosidade em função do tempo (tensão constante). Em seguida, para a maioria dos materiais e em certas condições, a viscosidade sofre um leve aumento. Após determinado tempo, o valor da viscosidade aumenta abruptamente, e os materiais poliméricos que tinham um comportamento de líquidos viscosos passaram a se comportar como sólidos elásticos com o decorrer da solidificação (crescimento dos cristais).

Estas respostas reológicas do HDPE diferem em alguns pontos em relação ao trabalho de Farah e Bretas [76] para cristalizações induzidas por fluxo de um polipropileno homopolímero, conforme ilustra a Figura 2.20. Para este caso, as curvas de cristalização induzida por fluxo do PP possuíam quatro regiões distintas, nas quais a viscosidade se comportava diferentemente em função do tempo. Em uma primeira região, observada a baixos tempos, a viscosidade era constante ou decrescia lentamente com o tempo, atribuída ao processo de desemaranhamento intermolecular. Em uma segunda região, a viscosidade aumentava devido ao início da nucleação; na sequência a viscosidade tornava a diminuir devido ao processo de cristalização ser exotérmico. Por fim, numa quarta e última região, a viscosidade aumentava rapidamente devido ao crescimento dos cristais. Os autores assumiram que o tempo de indução da cristalização era o tempo de início da segunda região descrita anteriormente.

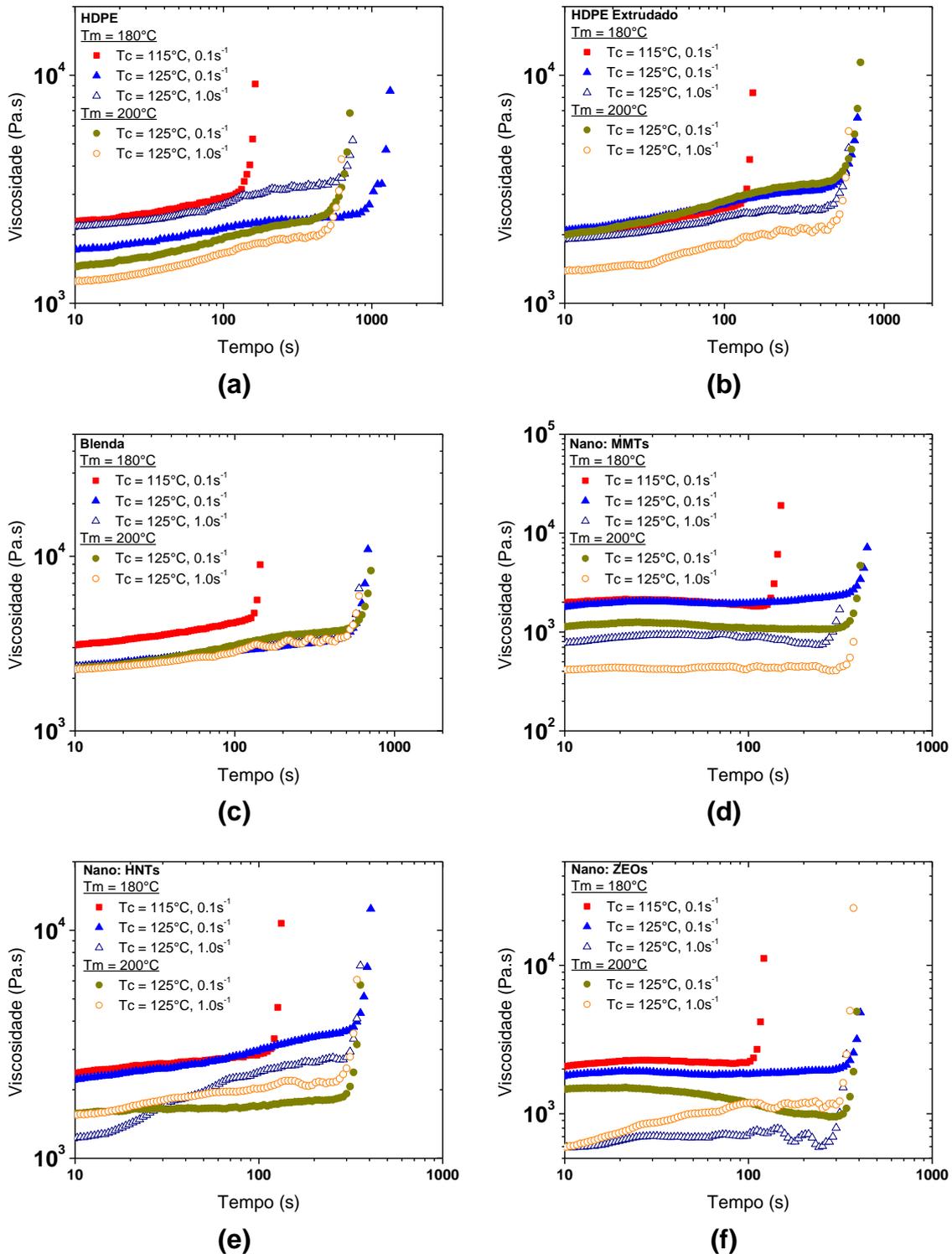


Figura 4.55 Curvas de viscosidade em função do tempo para os polímeros (a) HDPE, (b) HDPE extrudado e (c) blenda, e para os nanocompósitos com (d) montmorilonita, (e) haloisita e (f) zeólita.

Entretanto, o HDPE possui uma viscosidade maior ( $\eta_0 = 3300 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) que a do PP ( $\eta_0 = 2500 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ), o que contribuiu para um leve aumento da viscosidade neste material durante a cristalização. Uma menor liberação de energia exotérmica ocorreu durante a cristalização e assim, a segunda e terceira regiões não foram observadas.

Tabela 4.26 Tempo de indução ( $t_{\text{cresc\_ARES}}$ ) na cristalização isotérmica para os polímeros e nanocompósitos extrudados, obtidos por reometria.

[ s ]	(1)*	(2)*	(3)*	(4)*	(5)*
<b>HDPE</b>	127	873	592	499	489
<b>HDPE extr.</b>	132	489	461	489	450
<b>Blenda</b>	127	524	494	555	506
<b>Nano: MMTs</b>	130	377	263	350	325
<b>Nano: HNTs</b>	116	328	298	300	277
<b>Nano: ZEOs</b>	106	325	273	330	306

(1)  $T_f = 180^\circ\text{C}, T_c = 115^\circ\text{C}$  e  $\dot{\gamma} = 0,1\text{s}^{-1}$ ;  
 \* (2)  $T_f = 180^\circ\text{C}, T_c = 125^\circ\text{C}$  e  $\dot{\gamma} = 0,1\text{s}^{-1}$ ;  
 (3)  $T_f = 180^\circ\text{C}, T_c = 125^\circ\text{C}$  e  $\dot{\gamma} = 1,0\text{s}^{-1}$ ;  
 (4)  $T_f = 200^\circ\text{C}, T_c = 125^\circ\text{C}$  e  $\dot{\gamma} = 0,1\text{s}^{-1}$ ;  
 (5)  $T_f = 200^\circ\text{C}, T_c = 125^\circ\text{C}$  e  $\dot{\gamma} = 1,0\text{s}^{-1}$ .

Portanto, foi calculado apenas o tempo de início de crescimento aparente dos cristais ( $t_{\text{cresc\_ARES}}$ ). É importante ressaltar que este tempo refere-se ao momento no qual a viscosidade aumentou rapidamente, tendendo ao infinito, devido ao crescimento cristalino.

A primeira diferença observada entre os nanocompósitos e os polímeros refere-se à intensidade da viscosidade inicial, que foi muito menor nos nanocompósitos, provavelmente devido à degradação sofrida no processamento e à presença das nanopartículas afastando as macromoléculas umas das outras, com fracas interações entre si. Em segundo lugar, nota-se que a maior taxa de cisalhamento aplicada sobre os materiais reduziu o tempo de crescimento aparente dos cristais (de 10 a 30%, em média, dependendo das demais variáveis). Em terceiro lugar, observa-se que para todos os materiais sob uma mesma taxa de cisalhamento imposta, o aumento da temperatura de cristalização ge-

rou um aumento de  $t_{\text{cresc\_ARES}}$ , devido à menor taxa de super-resfriamento; já a temperatura do fundido não influenciou este valor. Por fim, em quarto lugar, analisando-se as mesmas condições, os tempos de início de crescimento aparente dos cristais nos nanocompósitos fora sempre significativamente inferiores aos obtidos para os polímeros (de 30 a 50%, em média).

Analisando-se, então, as condições sob fluxo cisalhante, sabe-se que a cristalização de polímeros puros torna-se intensamente favorecida, pois esta cristalização ocorre através da formação de núcleos fibrilares (diminuindo a necessidade de dobrar as cadeias poliméricas). Assim, os nanocompósitos possuem uma vantagem, pois as nanopartículas auxiliam a orientação molecular na mesma direção do fluxo cisalhante, independentemente de suas geometrias, pois as fracas interações presentes entre os componentes fazem com que sejam reduzidos os emaranhamentos intermoleculares de longo alcance. Sabe-se que na presença de fortes interações em nanocompósitos, poderia haver um aumento em  $t_{\text{cresc\_ARES}}$ , conforme mostrou Favaro et al. [131].

#### 4.4.4 Cinética de Cristalização Não-Isotérmica e Induzida por Fluxo

A Figura 4.56 exhibe as curvas reológicas para os polímeros e nanocompósitos obtidas durante o processo de cristalização polimérica não-isotérmica e induzida por fluxo cisalhante.

Pode-se observar que alguns dos materiais não apresentaram aumento da viscosidade após o início da redução de temperatura. O HDPE extrudado e a blenda, por exemplo, foram materiais que permaneceram praticamente com a mesma viscosidade quando a temperatura começou a ser reduzida a partir de 200°C, a uma taxa de resfriamento de 10°C/min e sob cisalhamento de 1,0s<sup>-1</sup>. Há, então, um indício de que a cristalização ainda não ocorreu nesse intervalo. Para os demais materiais e condições de ensaio, porém, eles apresentaram um leve aumento da viscosidade com o decréscimo da temperatura, o que pode estar relacionado a uma contínua cristalização, a qual ocorre até a temperatura na qual os cristais apresentam um tamanho crítico e os seus comportamentos tornam-se similares ao de um sólido. Assim, esta temperatura na qual o mate-

rial viscoso passa a ser um sólido foi chamada de temperatura de cristalização não-isotérmica ( $T_{\text{cresc\_ARG2}}$ ).

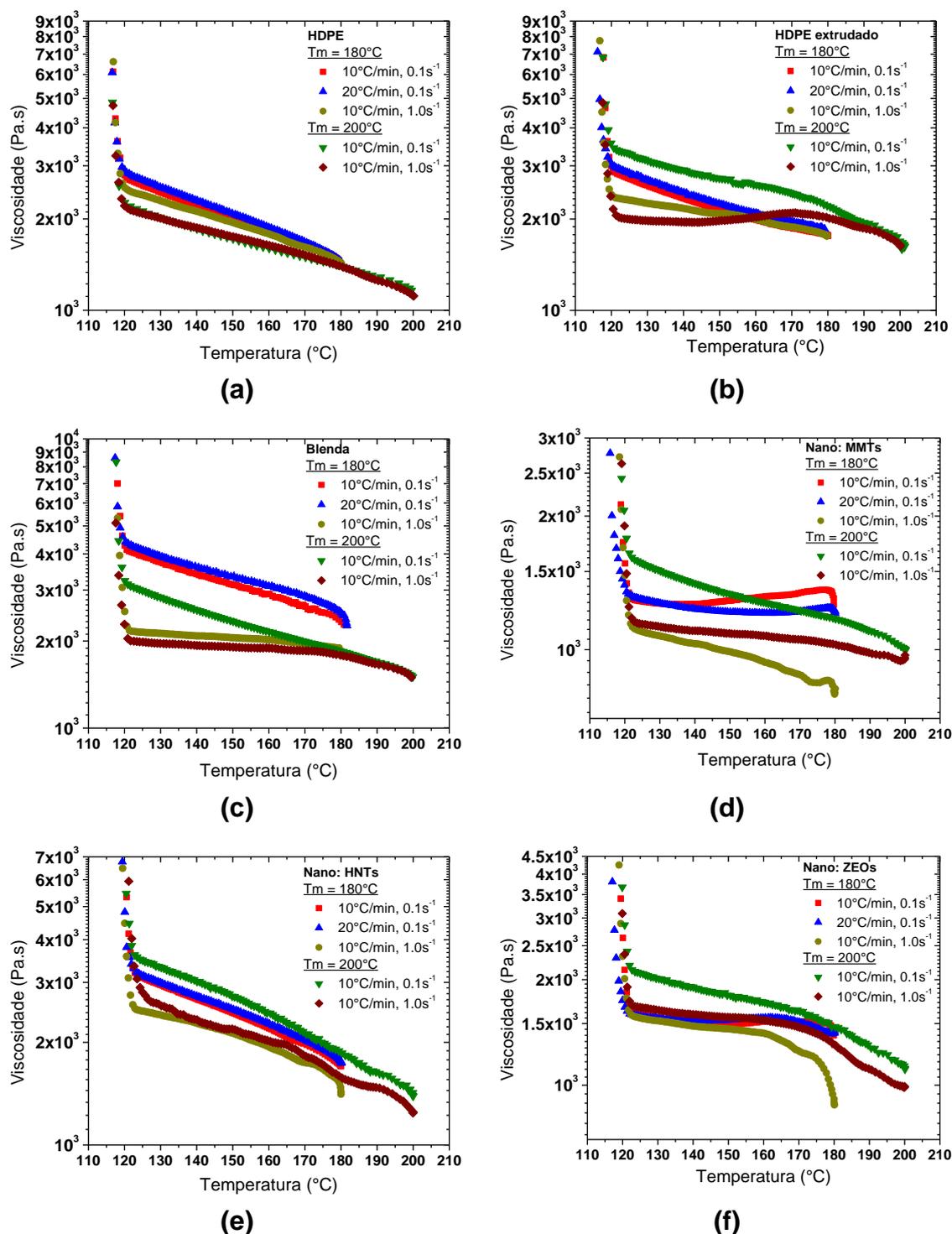


Figura 4.56 Curvas de viscosidade em função da temperatura para os polímeros (a) HDPE, (b) HDPE extrudado e (c) blenda, e para os nanocompósitos com (d) montmorilonita, (e) haloisita e (f) zeólita.

Tabela 4.27 Temperatura de cristalização não-isotérmica ( $T_{\text{cresc\_ARG2}}$ ) para polímeros e nanocompósitos extrudados, obtidos por reometria.

[ °C ]	(1)*	(2)*	(3)*	(4)*	(5)*
<b>HDPE</b>	120	119	119	120	119
<b>HDPE extr.</b>	120	119	120	120	121
<b>Blenda</b>	119	119	121	120	121
<b>Nano: MMTs</b>	122	121	122	122	123
<b>Nano: HNTs</b>	123	123	123	123	125
<b>Nano: ZEOs</b>	122	122	123	123	124

(1)  $T_f = 180^\circ\text{C}, \alpha = 10^\circ\text{C}/\text{min}$  e  $\dot{\gamma} = 0,1\text{s}^{-1}$ ;  
 \* (2)  $T_f = 180^\circ\text{C}, \alpha = 20^\circ\text{C}/\text{min}$  e  $\dot{\gamma} = 0,1\text{s}^{-1}$ ;  
 (3)  $T_f = 180^\circ\text{C}, \alpha = 10^\circ\text{C}/\text{min}$  e  $\dot{\gamma} = 1,0\text{s}^{-1}$ ;  
 (4)  $T_f = 200^\circ\text{C}, \alpha = 10^\circ\text{C}/\text{min}$  e  $\dot{\gamma} = 0,1\text{s}^{-1}$ ;  
 (5)  $T_f = 200^\circ\text{C}, \alpha = 10^\circ\text{C}/\text{min}$  e  $\dot{\gamma} = 1,0\text{s}^{-1}$ .

Pela Tabela 4.27 observa-se, então, que as variações nas taxas de cisalhamento, resfriamento e na temperatura do fundido praticamente não afetaram a temperatura de cristalização não-isotérmica. No entanto, é importante ressaltar que as taxas de cisalhamento aplicadas pelo reômetro não são muito elevadas (valor máximo que pôde ser aplicado foi de  $1,0\text{s}^{-1}$ , pois em maiores taxas as tensões resultantes excediam o limite do transdutor do equipamento) e, por isso, não foram capazes de desfazer as interações entre as macromoléculas, criando os núcleos fibrilares. Por outro lado, a adição das nanocargas à matriz polimérica levou a uma leve tendência em aumentar o valor desta temperatura, em torno de  $3^\circ\text{C}$  somente. Vale a pena lembrar que esta análise não possui uma boa precisão, e que esta diferença pode estar dentro do erro experimental.

#### 4.4.5 Conclusões Parciais: Cinética de Cristalização – Nanocompósitos

Baseando-se nos resultados quiescentes e isotérmicos, pode-se concluir que as partículas e aglomerados das nanocargas, ainda que razoavelmente dispersas pela matriz polimérica, modificaram o seu comportamento de cristali-

zação. Apesar de não diminuírem o tempo necessário para início da nucleação do HDPE, provavelmente devido às fracas interações entre os componentes dos nanocompósitos, elas alteraram a velocidade global de cristalização do polímero, diminuindo o tempo de meia cristalização e aumentando a taxa de cristalização isotérmica global.

A partir dos resultados de cristalização quiescente e não-isotérmicos, pôde-se concluir que as nanopartículas e seus aglomerados aceleram a cristalização global da matriz polimérica, pois a cristalização teve início em temperaturas um pouco maiores (3 a 4°C). A temperatura de meia cristalização também foi significativamente inferior nos nanocompósitos e estes materiais apresentaram taxas de cristalização global não-isotérmicas superiores ao HDPE puro.

Nas condições de cristalização isotérmica e induzida por fluxo cisalhante, independentemente da temperatura de cristalização imposta, a velocidade de crescimento cristalino foi menor na presença das nanopartículas. Porém, observou-se que após o início do crescimento aparente dos cristais, a cristalização sob fluxo cisalhante se tornava mais rápida nos nanocompósitos.

Portanto, baseado em todos os estudos de cinética de cristalização realizados, pôde-se concluir que as diferentes nanocargas influenciaram diretamente a cristalização do HDPE, e que esta influência dependeu principalmente das condições de cristalização que foram impostas aos materiais.

As etapas de nucleação e crescimento foram favorecidas principalmente na presença da zeólita, em comparação à montmorilonita e a haloisita, pois foi a nanocarga que mais modificou os parâmetros de cristalização isotérmicos e não-isotérmicos em relação ao HDPE puro. A superfície de suas nanopartículas repleta de irregularidades e cavidades funcionou como um substrato para o ancoramento das longas moléculas do HDPE, acelerando assim a sua cinética global de cristalização. Além do mais, o maior volume ocupado por suas partículas gerou um aumento no volume livre do HDPE, tornando mais fácil suas moléculas adquirirem mobilidade. A haloisita, por sua vez, possui uma geometria que pode facilitar a orientação molecular, quando bem dispersa em uma matriz polimérica; mas no caso do HDPE ela não conseguiu reduzir as interações físicas presentes, devido à fraca adesão ao polímero. Por fim, a montmo-

rilonita apresentou a formação de muitos aglomerados no HDPE, e teve o mesmo fraco desempenho da haloisita quando comparada à zeólita.

#### 4.5 Monitoramento Ótico da Cristalização na Moldagem por Injeção

Através deste sistema de monitoramento ótico, acredita-se ser possível definir o início e final da cristalização dos materiais poliméricos, entender as diferenças geradas na cinética de cristalização com a adição das nanocargas com diferentes geometrias e correlacionar os parâmetros obtidos a partir das curvas óticas às morfológicas e cristalinidade das amostras. Para isso foram utilizadas duas fontes de laser, com diferentes comprimentos de onda.

##### 4.5.1 Sistema Ótico com Fonte de Laser com $\lambda = 632,8 \text{ nm}$

A partir da intensidade do feixe de laser transmitido através da amostra em função do tempo de injeção foram construídos gráficos para cada ciclo de injeção dos polímeros, os quais foram padronizados conforme a Figura 4.57.

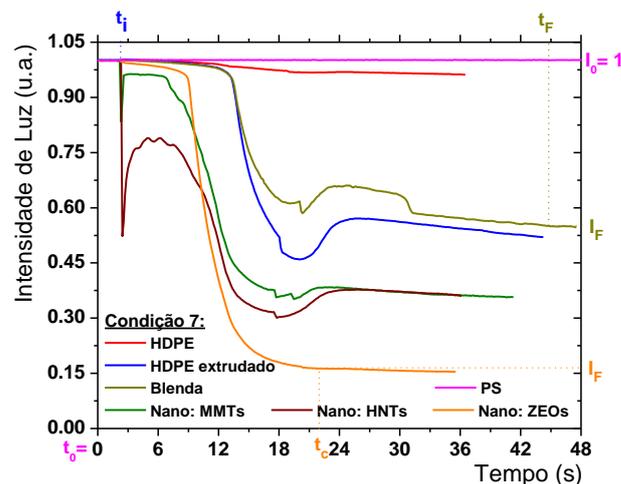


Figura 4.57 Esquema dos padrões dos sinais óticos obtidos para os polímeros (condição 7), utilizando a fonte de laser com  $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ .

No início do ciclo de injeção, com o molde aberto, o sistema captou a intensidade  $I_a$  (intensidade fraca, próximo à zero, devido à grande distância entre a fonte e o detector, e que não está apresentada na Figura 4.57, pois ocorre

antes de  $t_0$ , descrita logo mais). Esta intensidade se manteve constante até o início do fechamento do molde. Neste instante, o sinal sofreu um aumento brusco (aproximação entre fonte e detector) até o valor constante ( $I_0$ ), identificando o fechamento total do molde. Estabeleceram-se, então,  $t_0 = 0,0$  (início do monitoramento, coincidindo com o fechamento do molde) e  $I_0 = 1,0$  (molde fechado e vazio). Com a passagem de um polímero cristalizável (HDPE) pela janela de safira ocorreu uma diminuição da intensidade detectada, a partir do tempo identificado por  $t_i$  (tempo de indução da cristalização perceptível pelo sensor ótico). O processo de cristalização é responsável por esse fenômeno (geração de novas interfaces), pois o crescimento dos cristais causa espalhamento de luz e diminuição da intensidade de luz transmitida [133].

Posteriormente, observou-se um leve aumento da intensidade até  $I_F$ , indicando que após certo tamanho alcançado pelos cristais, eles colidem entre si, diminuindo a troca de meios e assim diminuindo a quantidade de luz espalhada [133,138]. Quando a quantidade de luz transmitida atingiu o valor constante ( $I_F$ ), determinou-se que o processo de cristalização estava completo.

Entretanto, quando se realizou a injeção de um polímero amorfo, como o poliestireno, o sinal se manteve constante em  $I_0$ , indicando que neste material não ocorreu espalhamento da luz. Consequentemente, não se observou diminuição da intensidade de luz transmitida, o que está coerente, uma vez que polímeros amorfos não possuem entidades capazes de espalhar luz no comprimento de onda fornecido por este sistema ótico.

As curvas de sinais óticos foram coerentes com os resultados obtidos anteriormente pelo grupo de pesquisa [127,131,133,144], confirmando mais uma vez que o sistema ótico é sensível a variações de materiais e condições de processamento. Na Figura 4.58 pode-se observar a repetibilidade de captura de dados pelo sistema de monitoramento ótico da cristalização polimérica para ciclos de injeção consecutivos (mesma condição de processo) para o HDPE. Ao analisar as curvas dos sinais óticos dos nanocompósitos, observa-se que elas sofreram certas alterações, conforme ilustrado nas Figuras de 4.59 a 4.61. As curvas dos sinais óticos dos nanocompósitos, a partir de certo tempo, denominado de  $t_c$ , exibiram sinais de luz transmitida constantes e um vale

intenso de espalhamento de luz não foi mais observado, em comparação aos polímeros puros. Este valor constante de intensidade de luz transmitida e o pequeno vale formado nos nanocompósitos podem estar associados: **(1)** ao final da cristalização, semelhante ao comportamento obtido nos materiais puros após  $t_F$ ; ou **(2)** à absorção da luz pelos aglomerados das nanocargas, dificultando o monitoramento do espalhamento de luz gerado pelos cristais em fase de crescimento.

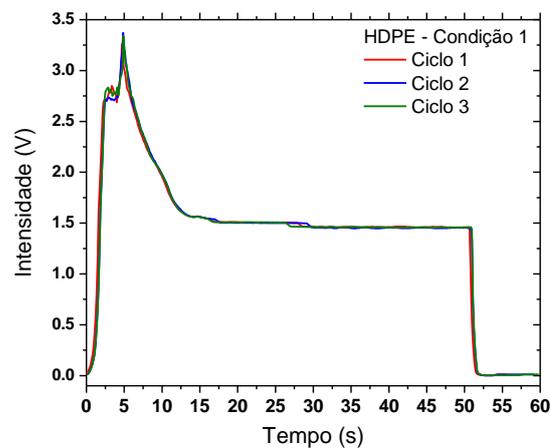


Figura 4.58 Repetibilidade do sinal óptico para os ciclos de injeção do HDPE.

Para verificar então a possibilidade de absorção da luz por estes aglomerados, a injeção das misturas de PS com as nanocargas foram monitoradas. Como esses materiais possuem matriz polimérica amorfa, caso houvesse espalhamento de luz ou absorção devido à presença dos aglomerados, a curva do sinal óptico exibiria quedas durante o ciclo de injeção. Entretanto, como pode ser notada nas curvas de monitoramento óptico, a intensidade de luz se manteve novamente constante em  $I_0$  (mesmo padrão do PS puro) para as misturas com montmorilonita e haloisita, mostrando que neste comprimento de onda estudado (632,8 nm) os aglomerados dessas nanocargas não estariam espalhando e nem absorvendo energia. Porém, o mesmo comportamento não foi observado para a mistura de PS com zeólita, indicando que as dimensões de suas partículas e aglomerados interferem no espalhamento da luz transmitida. Vale ressaltar que, de acordo com as micrografias de MET apresentadas nas Figuras de 4.47 a 4.49, as misturas de PS com as nanocargas apresentam aglomerados maiores que aqueles contidos nos nanocompósitos com HDPE.

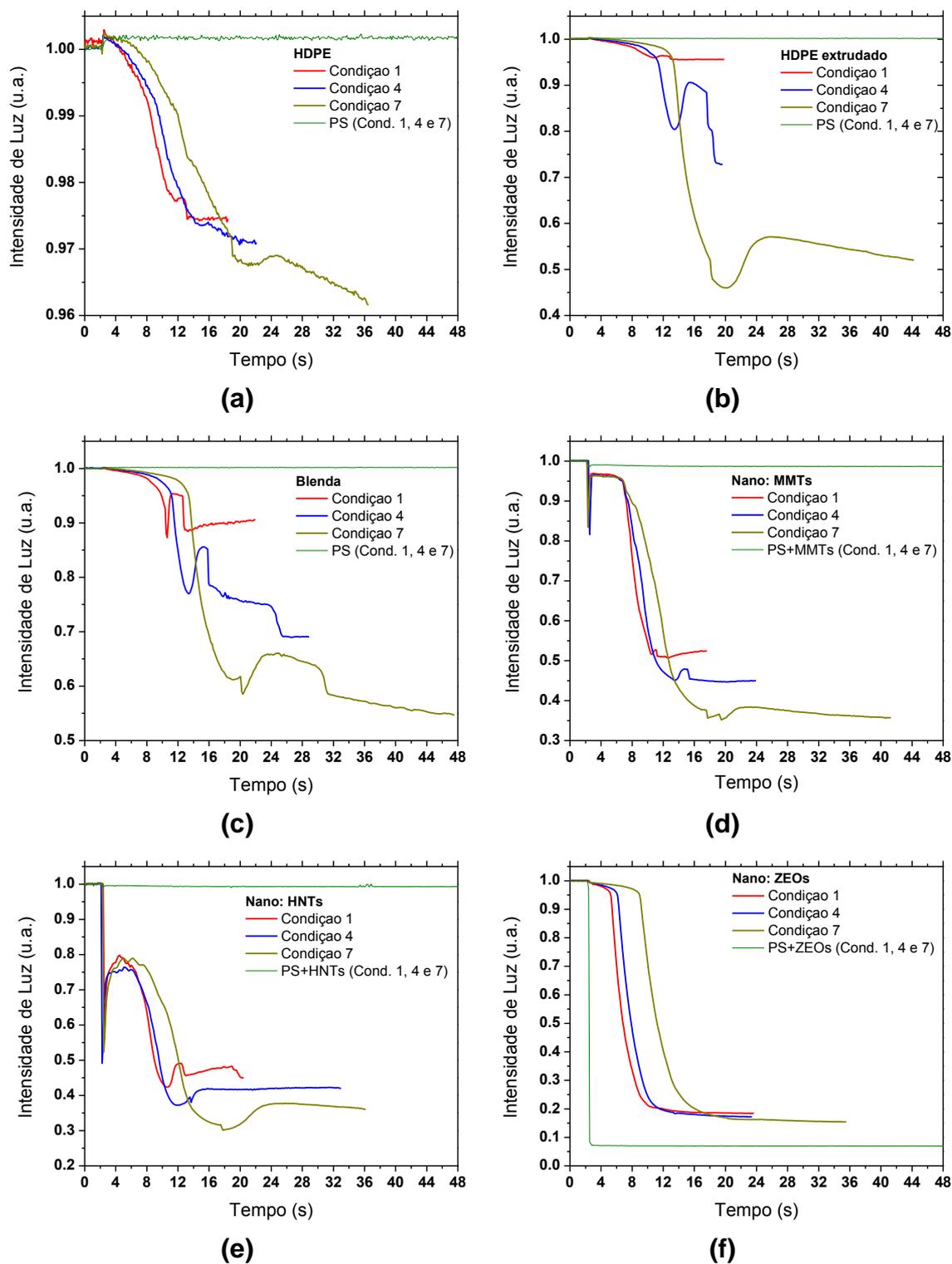


Figura 4.59 Sinais óticos, utilizando  $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ , mostrando a influência da temperatura do molde ( $T_{w1} = 30$ ,  $T_{w4} = 63$  e  $T_{w7} = 96^\circ\text{C}$ ;  $Q = 35 \text{ cm}^3/\text{s}$  e  $P_{\text{emp}} = 400 \text{ bar}$ ), para as amostras: (a) HDPE, (b) HDPE extrudado, (c) Blenda, (d) Nano MMT, (e) Nano HNT e (f) Nano ZEO.

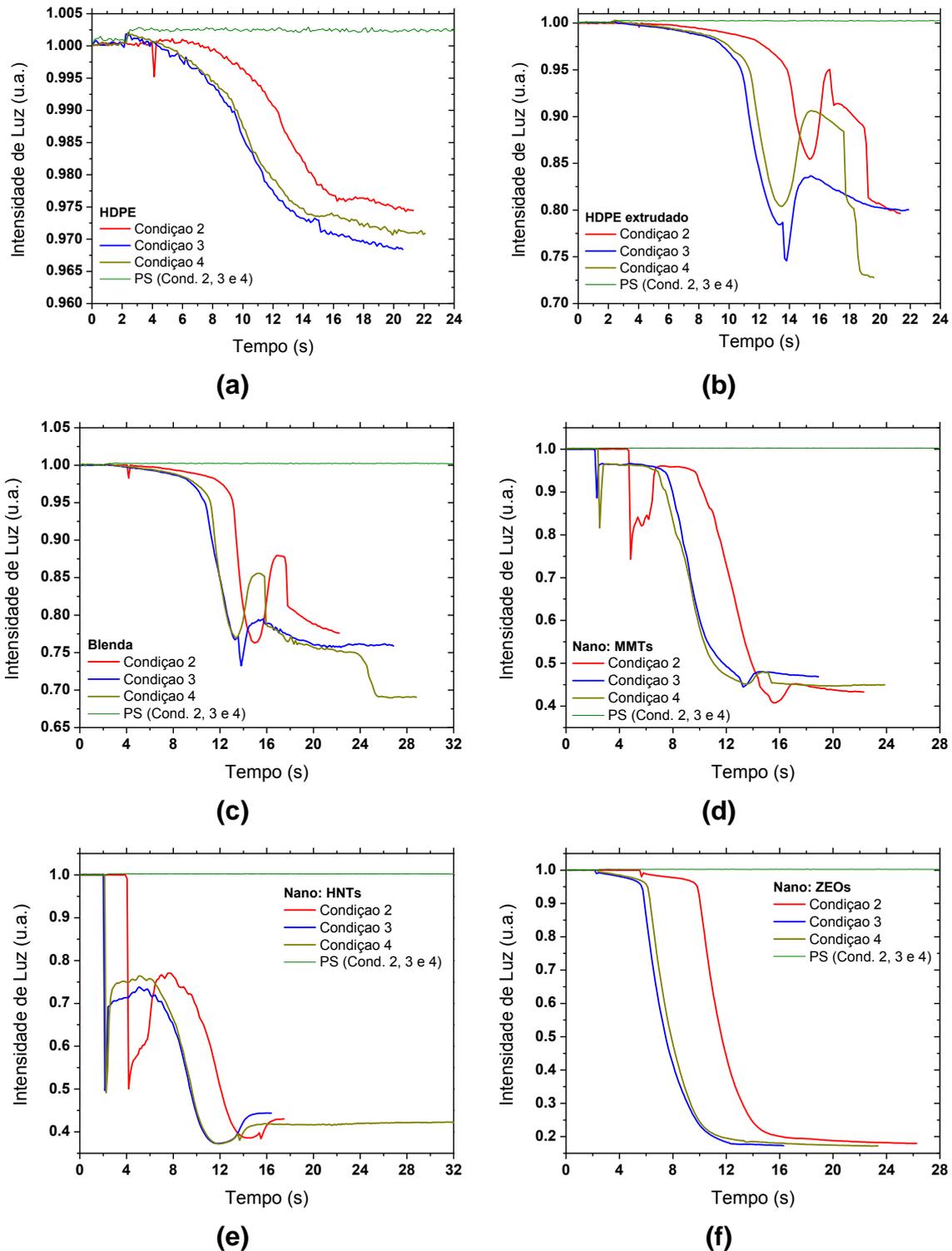


Figura 4.60 Sinais ópticos, utilizando  $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ , mostrando a influência da vazão ( $Q_2 = 5$ ,  $Q_3 = 65$  e  $Q_4 = 35 \text{ cm}^3/\text{s}$ ;  $T_w = 63^\circ\text{C}$  e  $P_{\text{emp}} = 400 \text{ bar}$ ), para as amostras: (a) HDPE, (b) HDPE extrudado, (c) Blenda, (d) Nano MMT, (e) Nano HNT e (f) Nano ZEO.

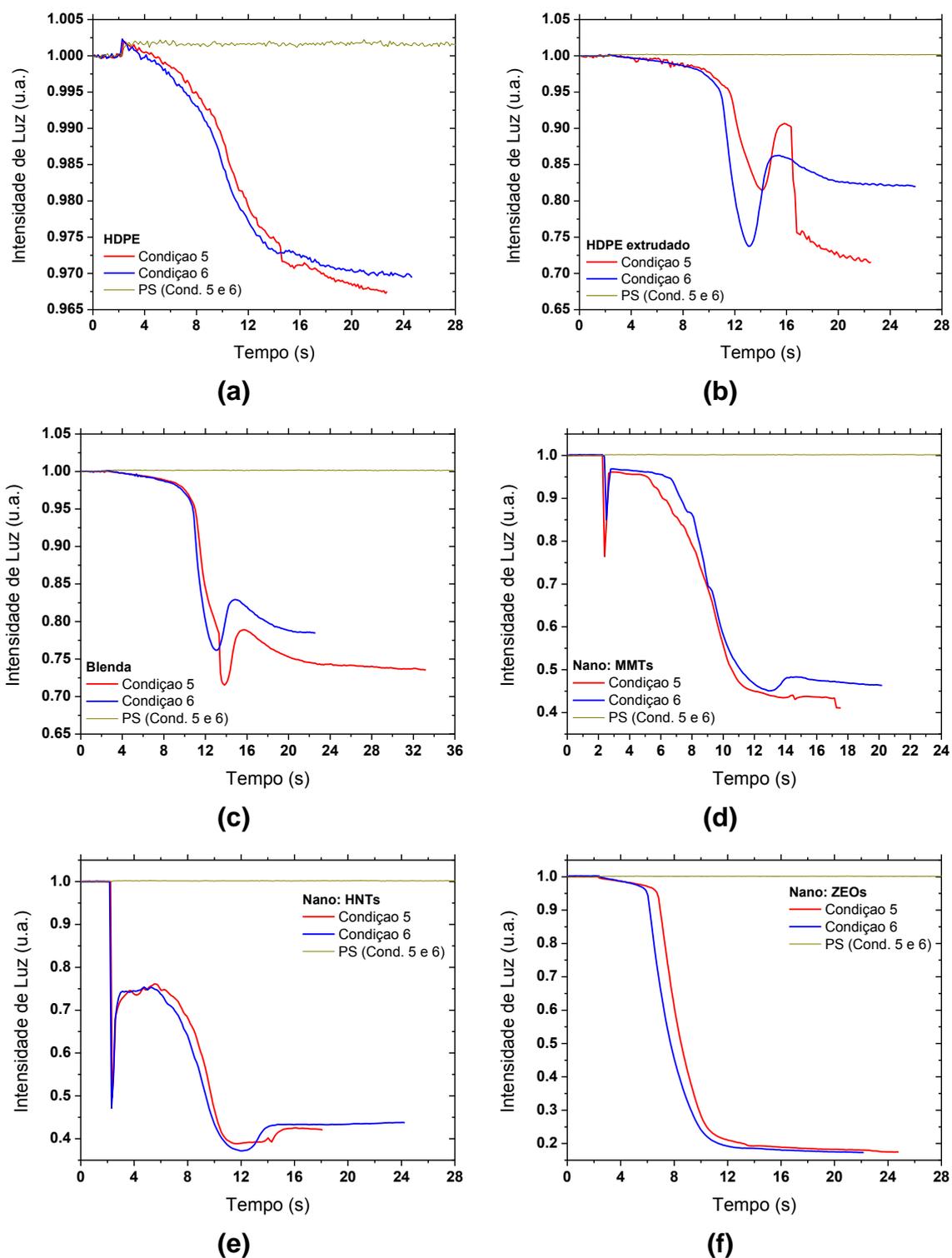


Figura 4.61 Sinais óticos, utilizando  $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ , mostrando a influência da pressão de empacotamento ( $P_{\text{emp}5} = 250$  e  $P_{\text{emp}6} = 550 \text{ bar}$ ;  $T_w = 63^\circ\text{C}$  e  $Q = 35 \text{ cm}^3/\text{s}$ ), para as amostras: (a) HDPE, (b) HDPE extrudado, (c) Blenda, (d) Nano MMT, (e) Nano HNT e (f) Nano ZEO.

Assim, se o sensor ótico não foi sensível aos aglomerados (exceto aos de zeólita), pode-se assumir que aglomerados menores, encontrados nos nanocompósitos de HDPE, não causariam absorção ou espalhamento de luz no comprimento de onda estudado (632,8 nm). Portanto, o tempo  $t_c$  determina o final da cristalização desses nanocompósitos.

Em relação à redução do tamanho dos vales de espalhamento, este resultado provavelmente está relacionado a uma maior opacidade destes materiais, que por sua vez está relacionada aos seus arranjos morfológicos e graus de cristalinidade. Sabe-se que o nível de opacidade e a cor de nanocompósitos poliméricos dependem, além da morfologia cristalina da matriz polimérica, da presença de tratamento superficial, do tamanho das nanopartículas e dos polímeros utilizados [144]. Neste trabalho, diferentes nanocargas foram adicionadas, em uma mesma concentração (5% em massa), em todos os nanocompósitos. Portanto, os diferentes comportamentos óticos obtidos devem ser atribuídos à morfologia e cristalinidade da matriz polimérica (HDPE/PEMA) e às diferentes interações entre as nanocargas e esta matriz.

Assim, a partir das análises dos resultados de caracterização estrutural dos nanocompósitos realizadas anteriormente, que mostraram a existência de interações não muito fortes entre as nanopartículas e a matriz polimérica e que a morfologia cristalina do HDPE sofreu mudanças com a adição das nanocargas, sabe-se que o desenvolvimento dos cristais é o principal responsável pelo espalhamento da luz transmitida. As diferenças de morfologia e cristalinidade entre os polímeros e os nanocompósitos devem ser as principais causas dos padrões obtidos nas curvas do sinal ótico.

Sabe-se que o máximo espalhamento (ponto de mínima intensidade de luz transmitida, localizado no vale de espalhamento dos sinais óticos) ocorre no momento de encontro dos cristais e que a partir deste ponto de máximo espalhamento a intensidade de luz transmitida aumenta novamente, devido à diminuição de interfaces entre os meios. Sabe-se ainda, baseado nos resultados de cristalização quiescentes, que nos nanocompósitos ocorreu a formação de uma maior quantidade de núcleos cristalinos e as suas cinéticas de cristalização global são mais rápidas do que os polímeros puros.

Assim, estas características dos nanocompósitos provavelmente fizeram com que o encontro dos cristais ocorresse de forma extremamente rápida e, com isso, a variação de intensidade de luz espalhada após o encontro destes cristais fosse menos perceptível e o sinal se manteve constante logo em seguida, a partir de  $t_c$ .

Por fim, após o entendimento das características principais das curvas dos sinais óticos, realizou-se a análise de todas as condições injetadas. Os seguintes parâmetros foram utilizados para o estudo cinético das influências das nanocargas e das condições do processo de moldagem por injeção sobre a cristalização do HDPE e seus nanocompósitos:

**(1)** Tempo de indução do sistema ótico ( $t_i$ ): este tempo refere-se ao tempo inicial a partir do qual ocorrem mudanças na intensidade de luz transmitida. Relativo ao início do surgimento e crescimento de entidades capazes de gerar o espalhamento de luz no comprimento de onda do laser utilizado.

**(2)** Tempo final de detecção ótica dos polímeros não carregados ( $t_f$ ): após a formação de um vale na curva do sinal ótico, o sinal de luz captado aumenta novamente e se mantém constante, o qual está relacionado ao final da cristalização.

**(3)** Tempo de início da região constante para os nanocompósitos ( $t_c$ ): este tempo caracteriza o início da região constante do sinal de luz transmitido nos nanocompósitos e foi atribuído ao final da cristalização destes materiais.

**(4)** Inclinação ( $\beta$ ): refere-se à inclinação da curva do sinal ótico após a detecção de " $t_i$ ". Esta inclinação provavelmente está relacionada à taxa de crescimento cristalino dos materiais.

**(5)** Intensidade final ( $I_f$ ): refere-se à intensidade transmitida final detectada pelo sistema ótico após o término do ciclo de injeção. Esta intensidade final provavelmente está relacionada à cristalinidade e à morfologia desenvolvidas nas amostras injetadas.

As Tabelas 4.28, 4.29 e 4.30 exibem os valores desses parâmetros para os materiais estudados.

Da Figura 4.59, observa-se a influência da temperatura do molde no sinal ótico. Percebe-se que a maiores temperaturas do molde, o vale gerado tor-

na-se mais profundo (maior queda na intensidade de luz transmitida) e inicia-se em tempos maiores. Isso indica que as maiores temperaturas do molde tendem a aumentar o espalhamento da luz transmitida por causa da formação de uma maior quantidade de interfaces que irá causar este espalhamento após um maior tempo. Em todos os materiais analisados, este parâmetro não influencia diretamente nos tempos de indução e na declividade das curvas. Apenas para o HDPE extrudado e a blenda notou-se uma fraca tendência de aumento no tempo de indução em uma maior temperatura do molde. Talvez as ramificações presentes em ambos estes materiais geram um maior volume livre, o que permite que segmentos moleculares permaneçam por mais tempo com mobilidade até o momento em que surgem os primeiros núcleos, em um tempo mais longo.

Tabela 4.28 Parâmetros obtidos das curvas dos sinais óticos, utilizando laser com  $\lambda = 632,8$  nm, para HDPE e HDPE extrudado.

Condição	HDPE				HDPE extrudado			
	$t_i$ (s)	$t_f$ (s)	$I_f$	$\beta$	$t_i$ (s)	$t_f$ (s)	$I_f$	$\beta$
1	2,5	13,2	0,97	0,01	2,7	13,2	0,96	0,01
2	4,0	21,1	0,97	0,01	4,0	21,1	0,80	0,08
3	2,2	20,3	0,97	0,01	2,4	21,8	0,80	0,10
4	2,4	20,2	0,97	0,01	2,9	19,0	0,73	0,08
5	2,3	22,6	0,97	0,01	2,5	22,4	0,72	0,07
6	2,1	24,3	0,97	0,01	2,5	25,6	0,82	0,14
7	2,3	35,6	0,96	0,01	3,9	43,9	0,52	0,10

Pela análise da Figura 4.60 pode-se observar o efeito da vazão volumétrica no sinal ótico. Em elevadas vazões nota-se uma redução no tempo de indução e no tempo final de cristalização, para todos os materiais. Porém, a queda observada em  $t_f$  (e  $t_c$ ) é menor que aquela percebida em  $t_i$ . Portanto, pode-se afirmar que em elevadas vazões o tempo global de cristalização será maior que aquele observado em condições de injeção com vazões menores. Em baixas vazões o mecanismo de cristalização predominante é quase quiescente (baixas deformações), enquanto que em maiores vazões é uma cristalização

induzida por fluxo. Como a velocidade de preenchimento da cavidade do molde é muito alta para a maior vazão, o material irá começar a resfriar e cristalizar antes que aquele injetado em uma condição de vazão mais baixa; porém, irá ter mais tempo em altas temperaturas para poder cristalizar. Por isso, nota-se o deslocamento do vale de espalhamento para tempos maiores quando se usa menores vazões, conforme o esperado. A intensidade final e a declividade das curvas óticas não sofreram alterações com a variação desse parâmetro.

Tabela 4.29 Parâmetros obtidos das curvas dos sinais óticos, utilizando laser com  $\lambda = 632,8$  nm, para a blenda e o nanocompósito com zeólita.

Condição	Blenda				Nano: ZEOs			
	$t_i$ (s)	$t_f$ (s)	$I_f$	$\beta$	$t_i$ (s)	$t_c$ (s)	$I_f$	$\beta$
1	2,6	20,4	0,90	0,03	2,4	16,1	0,18	0,27
2	4,2	22,1	0,78	0,17	5,6	24,5	0,18	0,25
3	2,7	26,0	0,76	0,08	2,3	15,8	0,17	0,22
4	3,2	23,1	0,69	0,07	2,4	21,1	0,17	0,27
5	2,8	24,2	0,73	0,10	2,4	18,8	0,18	0,23
6	2,8	22,4	0,79	0,16	2,4	20,1	0,18	0,26
7	3,7	46,9	0,55	0,07	2,4	32,5	0,15	0,18

Tabela 4.30 Parâmetros obtidos das curvas dos sinais óticos, utilizando laser com  $\lambda = 632,8$  nm, para os nanocompósitos com montmorilonita e haloisita.

Condição	Nano: MMTs				Nano: HNTs			
	$t_i$ (s)	$t_c$ (s)	$I_f$	$\beta$	$t_i$ (s)	$t_c$ (s)	$I_f$	$\beta$
1	2,3	17,3	0,53	0,13	2,1	20,4	0,45	0,10
2	4,8	21,8	0,43	0,11	4,1	17,4	0,43	0,09
3	2,1	18,8	0,47	0,15	2,0	16,2	0,44	0,09
4	2,3	20,9	0,45	0,12	2,1	22,1	0,42	0,08
5	2,3	17,4	0,41	0,06	2,2	17,4	0,42	0,09
6	2,4	19,9	0,46	0,16	2,1	19,9	0,44	0,09
7	2,3	40,2	0,36	0,09	2,1	35,6	0,36	0,07

A Figura 4.61 mostra o efeito da pressão de empacotamento na cristalização polimérica. Observa-se que nos nanocompósitos esta pressão não teve influência no espalhamento cristalino, como já observado em outros estudos [144]. Quando a pressão de empacotamento começa a ser aplicada sobre o material dentro da cavidade do molde, este já está em processo de cristalização e, quando a intensidade da luz transmitida atinge o mínimo no vale, essa pressão já é praticamente nula. No entanto, é possível perceber uma pequena tendência de aumento em  $t_f$  para os nanocompósitos quando a pressão de empacotamento é elevada. Talvez, logo no momento inicial da cristalização, essa pressão juntamente com o efeito de ancoramento das nanopartículas reduz a mobilidade das moléculas de HDPE e dificulta o início da fase de crescimento das lamelas cristalinas, retardando a taxa global de cristalização.

Finalmente, avaliou-se o efeito da presença das nanocargas na cristalização da matriz polimérica, além dos efeitos já mencionados dos parâmetros de injeção. Em comparação ao HDPE puro, o aumento da vazão volumétrica provocou uma maior redução nos valores de  $t_i$  e  $t_f$ , sendo que a adição da zeólita provocou a maior queda nesses valores (maior área superficial disponível para atuar como substrato na etapa de nucleação). Com a redução da temperatura do molde, o tempo final de cristalização dos nanocompósitos aumentou quando comparado aos valores do HDPE puro. Isso indica que quando o molde está mais frio, as moléculas que já possuem baixa mobilidade têm que vencer as barreiras físicas promovidas pelas nanopartículas para poderem se difundir e dar continuidade na etapa de crescimento das lamelas cristalinas. A haloisita foi a responsável pelo maior aumento neste tempo. Porém, em temperaturas do molde mais elevadas, a intensidade final da luz transmitida diminuiu se comparado ao mesmo valor do HDPE, indicando que uma maior quantidade de interfaces está presente, pois com uma maior mobilidade molecular os vários núcleos que surgiram devido ao efeito nucleante das nanopartículas podem crescer mais facilmente. Por último, a declividade inicial das curvas óticas aumenta nos nanocompósitos, mostrando que as nanopartículas realmente atuam como agentes nucleantes, gerando uma maior quantidade de estruturas capazes de espalhar a luz transmitida. Com o esperado, a zeólita foi a responsável

pelo maior aumento desta declividade, seguida da montmorilonita (partículas com maiores áreas superficiais).

#### 4.5.2 Sistema Ótico com Fonte de Laser com $\lambda = 405,0$ nm

Até o momento o sistema ótico se mostrou eficiente no monitoramento da cristalização durante a moldagem por injeção dos polímeros puros e dos nanocompósitos de HDPE. Entretanto, sabe-se que a luz é espalhada apenas por partículas com tamanhos da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação transmitida. Desde modo, uma segunda fonte de laser com menor comprimento de onda (405 nm) foi utilizada na tentativa de se identificar estruturas cristalinas menores.

A Figura 4.62 apresenta os padrões dos sinais óticos obtidos com a fonte de laser com comprimento de onda de 405,0 nm. Observam-se certas diferenças em relação à Figura 4.57.

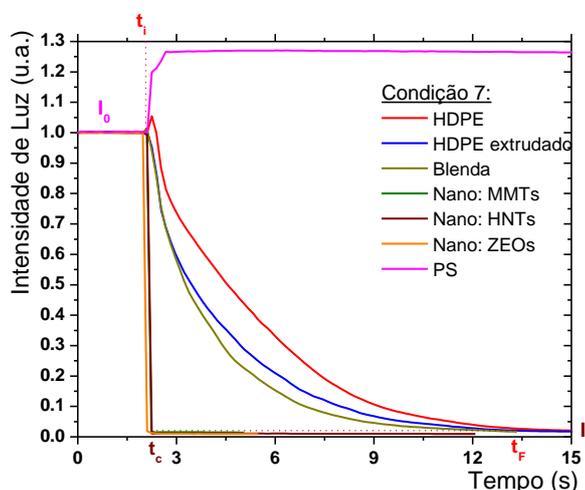


Figura 4.62 Esquema dos padrões dos sinais óticos obtidos para os polímeros (condição 7), utilizando a fonte de laser com  $\lambda = 405,0$  nm.

Com esta nova instrumentação o sinal obtido para o polímero amorfo não coincidiu com o sinal do molde fechado e vazio. Após certo tempo, ocorreu um aumento na intensidade de luz transmitida ( $t_i$ ), que deve estar relacionado a uma maior concentração do feixe de luz que atravessa o polímero amorfo na

janela de safira do detector, devido às diferenças de índice de refração do ar e do polímero (Lei de Snell). Após este aumento o sinal se mantém constante,  $I_F$ .

Para o HDPE ocorreu uma queda mais acentuada logo que o material atravessou o feixe de laser, devido à absorção de luz. Após essa queda o sinal de transmissão de luz não permaneceu constante e sim continuou decrescendo com certa inclinação, até atingir um valor constante,  $I_F$ . Este último decréscimo de intensidade de luz é causado pelo processo de cristalização em desenvolvimento. Neste sistema, o vale de espalhamento de luz não foi mais observado durante o monitoramento da cristalização da matriz polimérica.

Os sinais dos nanocompósitos também diferem do padrão ótico obtido com o laser de  $\lambda = 632,8$  nm, conforme pode ser observado nas Figuras de 4.63 a 4.65. Com a fonte de laser de menor comprimento de onda, os sinais das misturas de PS com as nanocargas não se sobrepõe ao sinal do PS puro. A queda do sinal foi muito intensa quando as misturas atingiram a região da janela de safira, mostrando que no comprimento de onda de 405,0 nm todas as nanopartículas causaram absorção e/ou espalhamento de luz. Após a queda intensa, os sinais destas misturas de PS e nanocargas se mantiveram constantes ao longo do ciclo de injeção, similar ao comportamento do PS puro, mas com uma intensidade  $I_F$  muito menor (próximo à zero).

Em relação aos nanocompósitos de HDPE, ocorre também uma queda inicial e devido à presença das nanocargas esta queda foi muito mais intensa do que obtida nos polímeros puros. Posteriormente, para estes nanocompósitos semicristalinos o sinal transmitido já atingiu um valor constante logo após essa queda, e o processo de cristalização não pode, portanto, ser analisado.

A repetibilidade deste sistema ótico também foi monitorada e confirmada através do acompanhamento dos ciclos de injeção em uma mesma condição. Observou-se também, além da boa repetibilidade, que a estabilidade dos sinais óticos foi muito inferior à estabilidade obtida quando utilizada a fonte de laser com  $\lambda = 632,8$  nm. Isto deve ter ocorrido, pois a sensibilidade às variações (ruídos) do ambiente da fonte de laser com menor comprimento de onda foi maior.

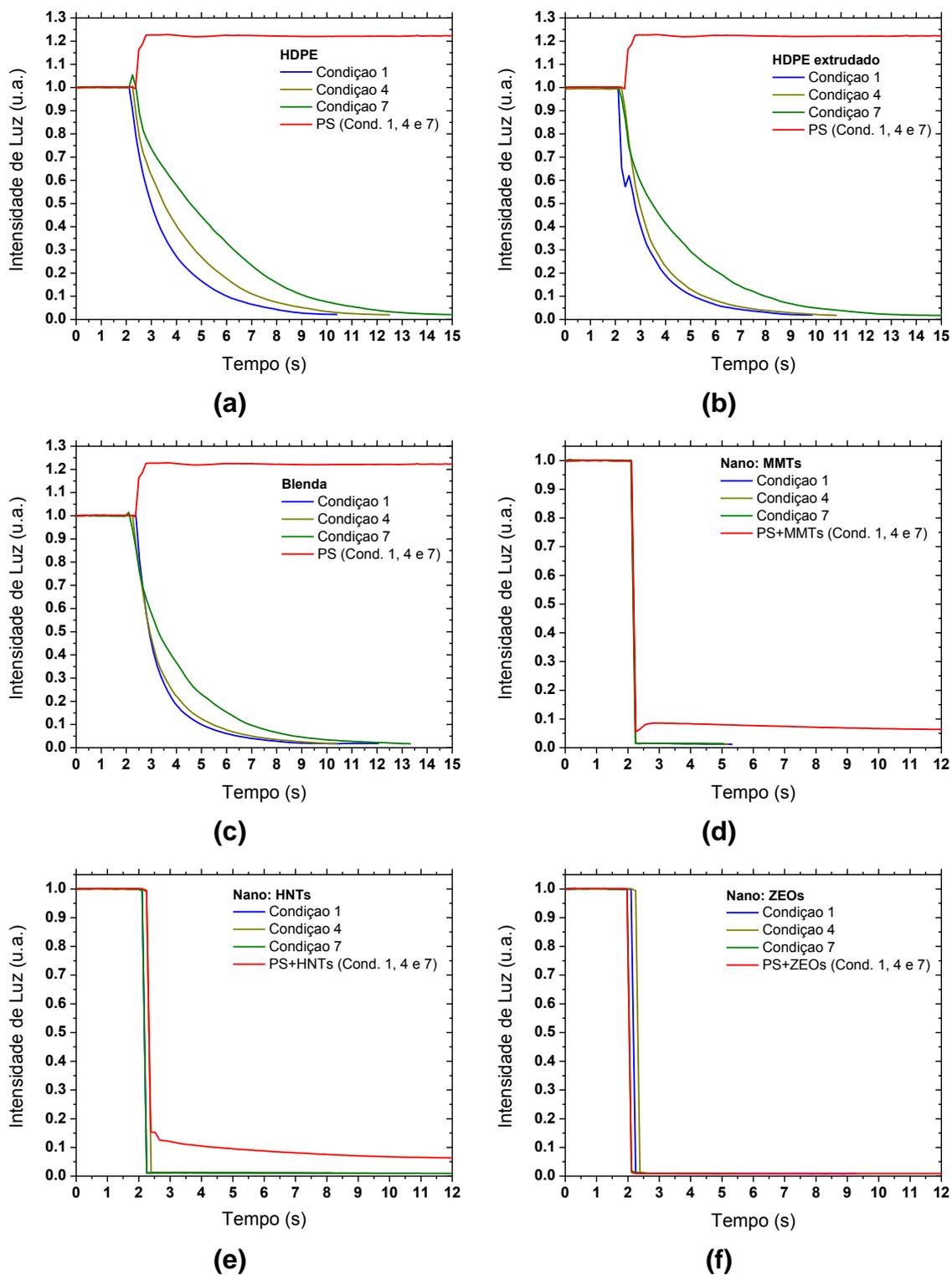


Figura 4.63 Sinais óticos, utilizando  $\lambda = 405,0 \text{ nm}$ , mostrando a influência da temperatura do molde ( $T_{w1} = 30$ ,  $T_{w4} = 63$  e  $T_{w7} = 96^\circ\text{C}$ ;  $Q = 35 \text{ cm}^3/\text{s}$  e  $P_{\text{emp}} = 400 \text{ bar}$ ), para as amostras: (a) HDPE, (b) HDPE extrudado, (c) Blenda, (d) Nano MMT, (e) Nano HNT e (f) Nano ZEO.

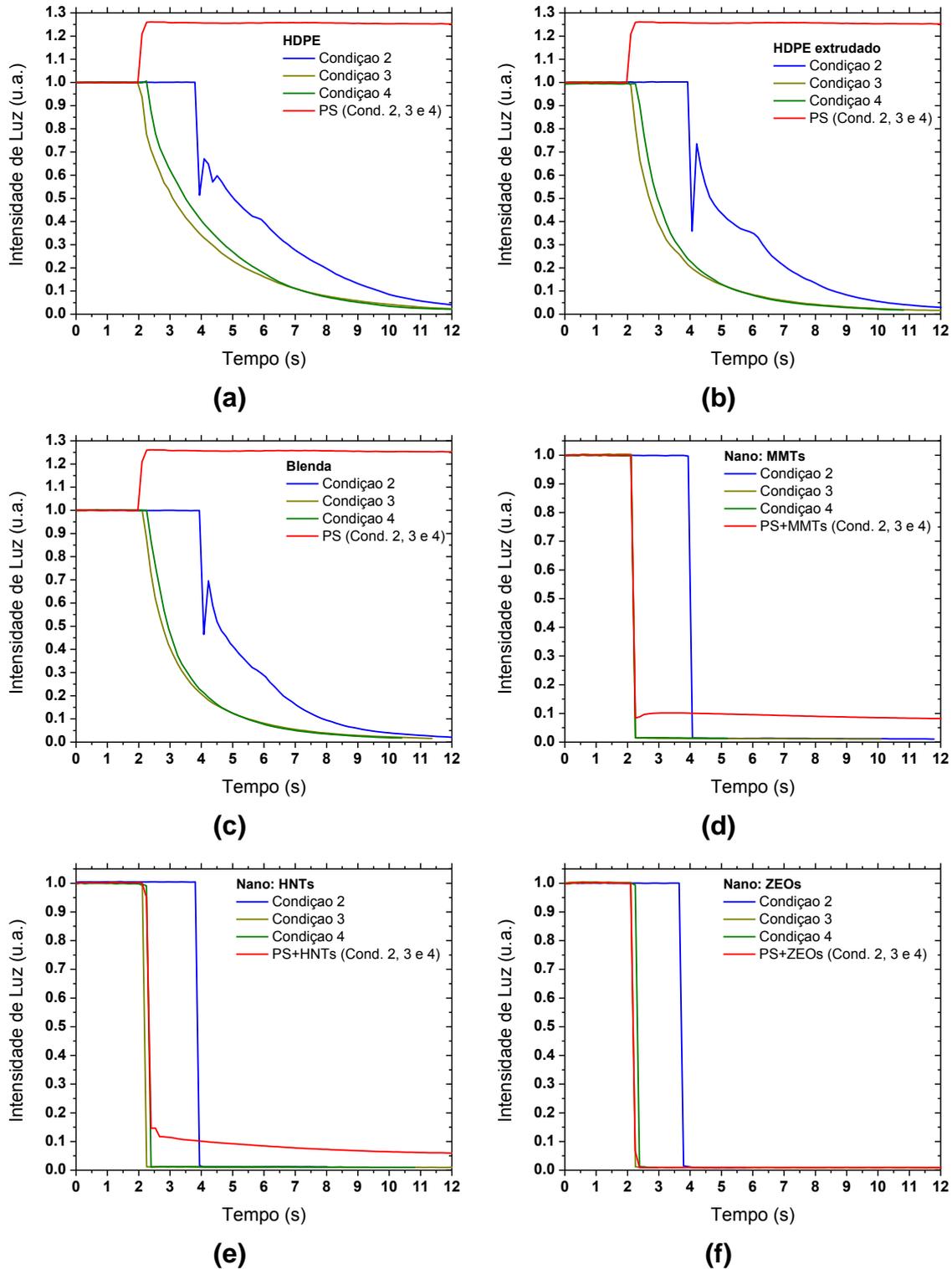


Figura 4.64 Sinais óticos, utilizando  $\lambda = 405,0 \text{ nm}$ , mostrando a influência da vazão ( $Q_2 = 5$ ,  $Q_3 = 65$  e  $Q_4 = 35 \text{ cm}^3/\text{s}$ ;  $T_w = 63^\circ\text{C}$  e  $P_{\text{emp}} = 400 \text{ bar}$ ), para as amostras: (a) HDPE, (b) HDPE extrudado, (c) Blenda, (d) Nano MMT, (e) Nano HNT e (f) Nano ZEO.

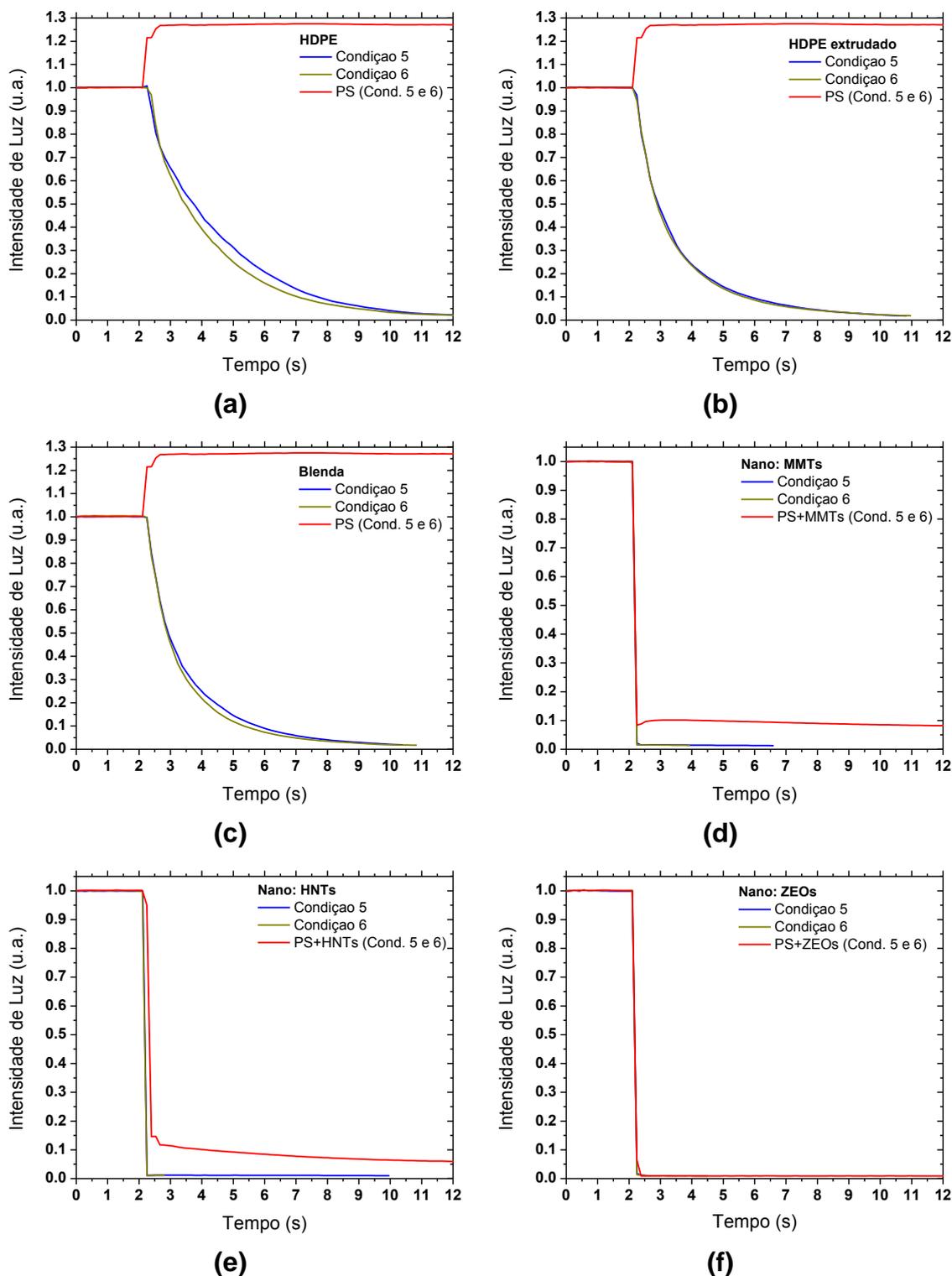


Figura 4.65 Sinais óticos, utilizando  $\lambda = 405,0$  nm, mostrando a influência da pressão de empacotamento ( $P_{emp5} = 250$  e  $P_{emp6} = 550$  bar;  $T_w = 63^\circ\text{C}$  e  $Q = 35$  cm<sup>3</sup>/s), para as amostras: (a) HDPE, (b) HDPE extrudado, (c) Blenda, (d) Nano MMT, (e) Nano HNT e (f) Nano ZEO.

Estudou-se então a influência da presença das nanocargas e das condições da moldagem por injeção na cristalização dos polímeros e nanocompósitos, utilizando esta fonte de laser com  $\lambda = 405$  nm. Os resultados encontram-se nas Tabelas de 4.31 a 4.33. O tempo de início da região constante para os nanocompósitos foi denominado nesta condição de tempo aparente ( $t_{c\_a}$ ), pois não foi possível diferenciar o término da cristalização do preenchimento da cavidade do molde, conforme discutido.

Tabela 4.31 Parâmetros obtidos das curvas dos sinais óticos, utilizando laser com  $\lambda = 405$  nm, para HDPE e HDPE extrudado.

Condição	HDPE				HDPE extrudado			
	$t_i$ (s)	$t_f$ (s)	$I_f$	$\beta$	$t_i$ (s)	$t_f$ (s)	$I_f$	$\beta$
1	2,1	9,5	0,02	0,73	2,0	9,5	0,02	2,50
2	3,8	14,2	0,02	0,36	3,9	13,3	0,03	0,46
3	2,0	13,7	0,02	0,65	2,0	12,1	0,02	0,96
4	2,3	11,4	0,03	0,68	2,3	10,1	0,02	0,79
5	2,2	11,2	0,03	0,51	2,1	9,9	0,02	0,83
6	2,2	11,3	0,03	0,79	2,0	9,7	0,02	0,81
7	2,2	13,6	0,03	0,52	2,1	13,6	0,03	0,73

Tabela 4.32 Parâmetros obtidos das curvas dos sinais óticos, utilizando laser com  $\lambda = 405$  nm, para a blenda e o nanocompósito com zeólita.

Condição	Blenda				Nano: ZEOs			
	$t_i$ (s)	$t_f$ (s)	$I_f$	$\beta$	$t_i$ (s)	$t_{c\_a}$ (s)	$I_f$	$\beta$
1	2,4	9,5	0,02	0,94	2,1	2,3	0,02	6,74
2	3,9	12,4	0,02	0,64	3,6	3,8	0,02	7,17
3	2,1	12,1	0,02	0,96	2,1	2,3	0,01	7,16
4	2,3	10,1	0,02	0,79	2,3	2,4	0,02	6,66
5	2,2	9,9	0,02	0,83	2,1	2,4	0,02	6,66
6	2,2	9,7	0,02	0,81	2,1	2,3	0,02	6,80
7	2,1	12,7	0,02	0,73	2,0	2,1	0,01	6,68

Tabela 4.33 Parâmetros obtidos das curvas dos sinais óticos, com laser de  $\lambda = 405$  nm, para os nanocompósitos com montmorilonita e haloisita.

Condição	Nano: MMTs				Nano: HNTs			
	$t_i$ (s)	$t_{c\_a}$ (s)	$I_f$	$\beta$	$t_i$ (s)	$t_{c\_a}$ (s)	$I_f$	$\beta$
1	2,1	2,3	0,02	6,74	2,1	2,3	0,02	6,74
2	3,9	4,0	0,01	7,17	3,8	3,9	0,01	7,17
3	2,1	2,3	0,01	7,16	2,2	2,3	0,01	7,16
4	2,1	2,3	0,02	6,78	2,3	2,4	0,02	6,66
5	2,2	2,4	0,02	6,66	2,2	2,4	0,02	6,66
6	2,1	2,3	0,02	6,80	2,1	2,3	0,02	6,80
7	2,1	2,2	0,02	7,18	2,1	2,2	0,02	6,68

Devido à maior absorção da luz incidente por parte dos polímeros e das nanocargas, este sensor ótico não foi muito eficaz na detecção dos tempos finais de cristalização dos materiais, principalmente dos nanocompósitos. A presença das nanopartículas causou apenas um elevado aumento na declividade inicial das curvas óticas, indicando o momento que o nanocompósito entra na cavidade do molde.

A partir da análise da Figura 4.63, pode-se perceber o mesmo efeito das maiores temperaturas do molde em aumentar o tempo final de cristalização dos polímeros puros, conforme havia sido percebido no outro sensor ótico. Porém, os valores de  $t_f$  detectados neste caso são menores, pois o aumento do tamanho das estruturas cristalinas causa um maior espalhamento da luz transmitida. Esse fato também pode ser analisado pela maior inclinação das curvas dos polímeros puros.

Da Figura 4.64 também nota-se uma redução nos valores de  $t_i$  e  $t_f$  com o aumento da vazão volumétrica nos polímeros puros; porém, percebe-se agora um aumento da declividade das curvas óticas para esses materiais com o aumento da vazão. Isso mostra que, ao se utilizar uma condição de injeção com elevada vazão volumétrica, a cavidade do molde é rapidamente preenchida e o resfriamento já tem início logo nos primeiros instantes. Porém, esse detalhe não foi possível de ser observado para os nanocompósitos.

Por fim, a partir da Figura 4.65 observa-se que a pressão de empacotamento realmente não interfere nos parâmetros obtidos pela análise das curvas óticas de todos os materiais.

#### **4.5.3 Conclusões Parciais: Monitoramento Ótico Durante a Injeção**

A partir das análises das curvas de monitoramento ótico com fonte de Laser de 632,8 nm de comprimento de onda, algumas principais conclusões puderam ser obtidas:

**(1)** Pode-se concluir que a presença das nanocargas antecipou o início do crescimento e aumentou a taxa de cristalização global do HDPE.

**(2)** As altas taxas de cisalhamento e alongação presentes no interior da cavidade do molde durante a moldagem por injeção também influenciaram nos tempos de início e término do processo de cristalização da matriz polimérica.

**(3)** A temperatura do molde foi o parâmetro que mais influenciou a cinética de cristalização do HDPE. Uma diminuição no valor desse parâmetro foi capaz de acelerar significativamente a taxa de cristalização global dos materiais, através, principalmente, do aumento da taxa de crescimento cristalino.

**(4)** O sistema ótico se mostrou eficiente no monitoramento da cristalização durante a moldagem por injeção de polímeros puros e nanocompósitos, sendo bastante sensível às mudanças dos parâmetros de injeção estudados.

**(5)** No caso dos nanocompósitos, a menor vazão foi o único parâmetro que modificou significativamente o tempo de indução.

**(6)** No caso do tempo final de cristalização, observa-se que a influência dos parâmetros de injeção dependeu do tipo de nanocompósito; onde, por exemplo, o maior  $t_c$  no nanocompósito com zeólita ocorreu à menor vazão, e no caso dos nanocompósitos com montmorilonita e haloisita, este tempo foi máximo quando se utilizou a maior temperatura do molde.

**(7)** Utilizando a fonte de laser com menor comprimento de onda (405,0 nm), a avaliação do início de crescimento cristalino foi condicionada ao limite de absorção de luz pelo material; isto é, com a diminuição do comprimento de

onda, menores partículas causadoras de espalhamento de luz podem ser notadas, mas a absorção de energia pelo material também pode ocorrer mais facilmente neste comprimento de onda, o que pode interferir na obtenção deste tempo aparente de crescimento cristalino.

## **4.6 Caracterização Morfológica e Estrutural das Peças Injetadas**

### **4.6.1 Morfologia Cristalina das Peças Injetadas por MOLP**

A Figura 4.66 ilustra algumas micrografias obtidas das peças injetadas dos polímeros e nanocompósitos na região da janela de safira na região central da espessura.

Observou-se que não houve o desenvolvimento de morfologias do tipo “pele-núcleo”, como esperado, pois a cinética de cristalização do HDPE foi bastante rápida e o tamanho médio de seus cristais é extremamente pequeno. A região onde seria a “pele” apresentou uma estrutura cristalina bastante refinada e o “núcleo” foi formado por uma morfologia cristalina não muito mais grosseira, provavelmente devido às condições um pouco mais próximas às quiescentes. Qualitativamente, não foram observadas mudanças significativas nas morfologias com a adição das nanocargas no polímero.

Estas morfologias desenvolvidas nos materiais de certa forma confirmam as diferenças obtidas nos sinais de transmissão de luz, mostrando que o sensor ótico é sensível à mudança de material.

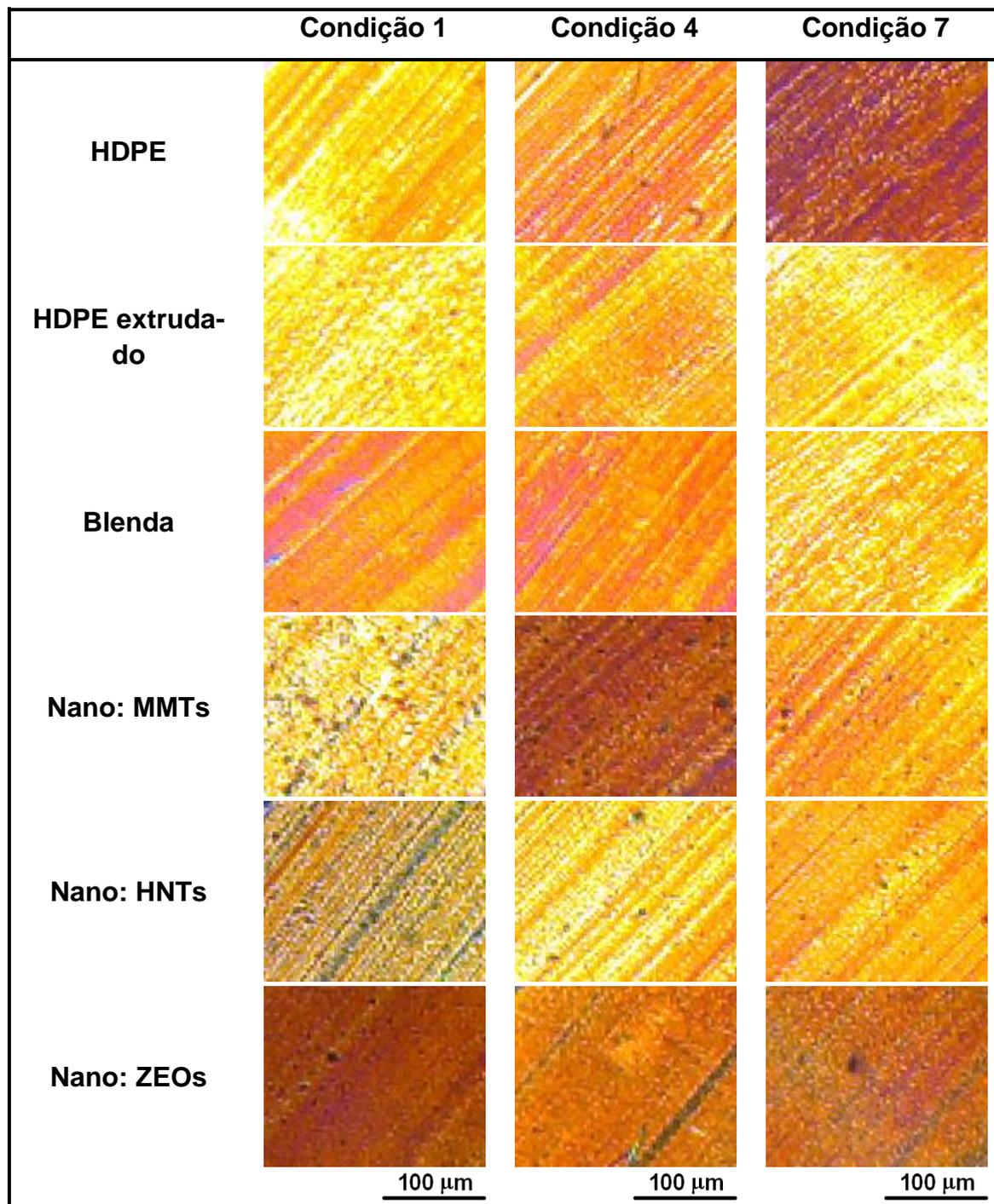


Figura 4.66 Micrografias por MOLP de amostras em três diferentes condições ( $T_{w1} = 30$ ,  $T_{w4} = 63$  e  $T_{w7} = 96^{\circ}\text{C}$ ;  $Q = 35 \text{ cm}^3/\text{s}$  e  $P_{\text{emp}} = 400 \text{ bar}$ ).

## 4.6.2 Grau de Cristalinidade das Peças Injetadas

### Análises de Difração de Raios-x de Alto Ângulo (WAXS)

Os índices de cristalinidade desenvolvidos nas peças injetadas foram calculados inicialmente por WAXS. As Figuras de 4.67 a 4.69 apresentam os difratogramas típicos obtidos para todos os materiais estudados. A partir destas curvas foi realizado o processo de deconvolução dos picos com o auxílio do software Origin Pro e deste modo, o índice de cristalinidade pôde ser calculado.

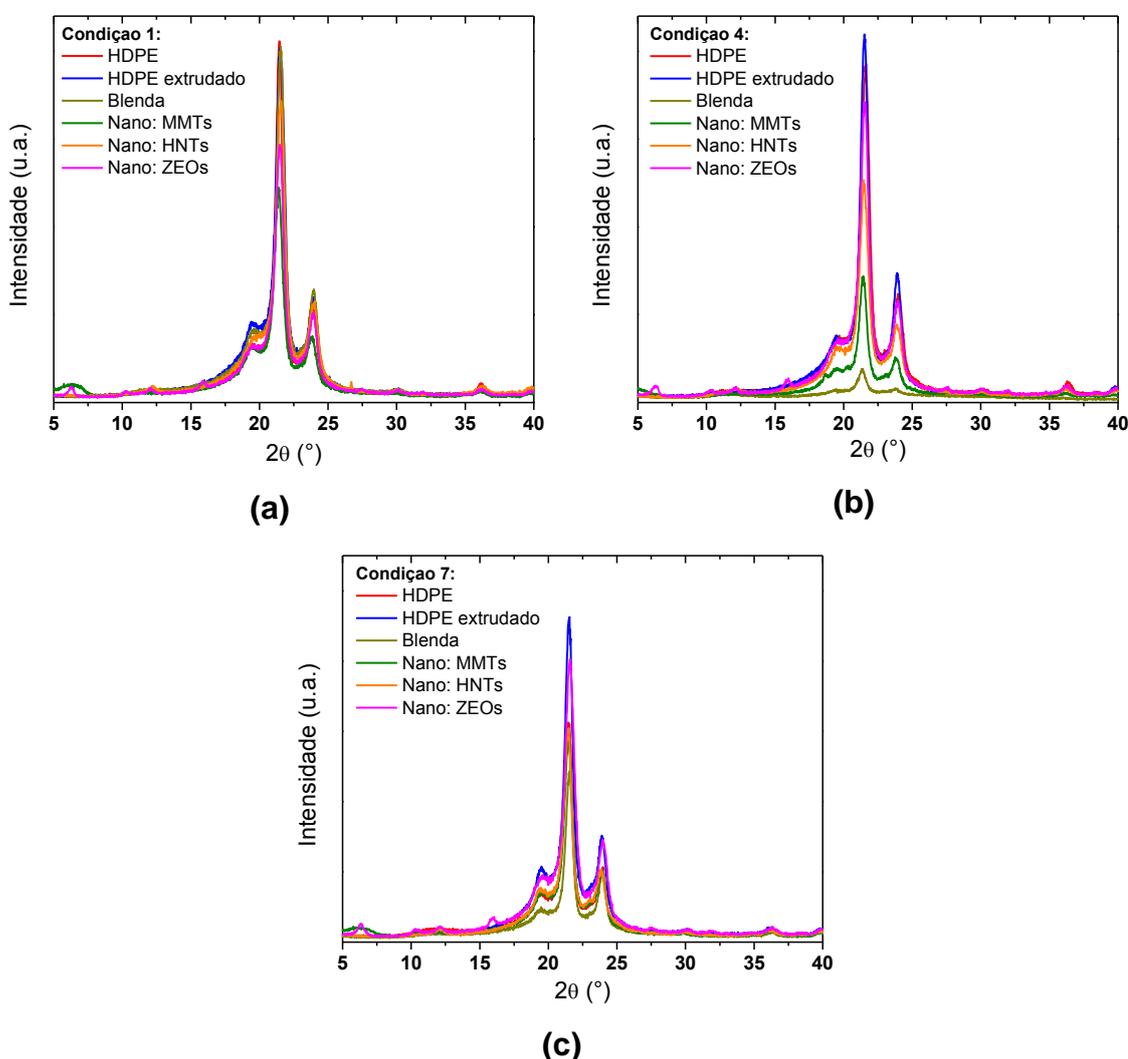


Figura 4.67 Difratogramas de raios-x das amostras injetadas em diversas condições, mantendo-se  $Q = 35\text{cm}^3/\text{s}$  e  $P_{\text{emp}} = 400$  bar, e variando-se a temperatura do molde em (a) **30**, (b) **63** e (c) **96°C**.

Além disso, analisando-se os difratogramas de cada material foi possível analisar as fases desenvolvidas através da indexação dos planos cristalinos. As Tabelas de 4.34 a 4.36 apresentam os valores dos graus de cristalinidade das amostras injetadas obtidos por esta técnica ( $X_{c\_WAXS}$ ).

Tabela 4.34 Grau de cristalinidade ( $X_{c\_WAXS}$ ) das amostras injetadas nas condições 1, 4 e 7, obtidos através das análises de WAXS, em %.

Condição	HDPE	HDPE extrudado	Blenda	Nano: MMTs	Nano: HNTs	Nano: ZEOs
1	56	54	55	60	57	58
4	56	54	55	61	60	55
7	58	56	57	61	62	60

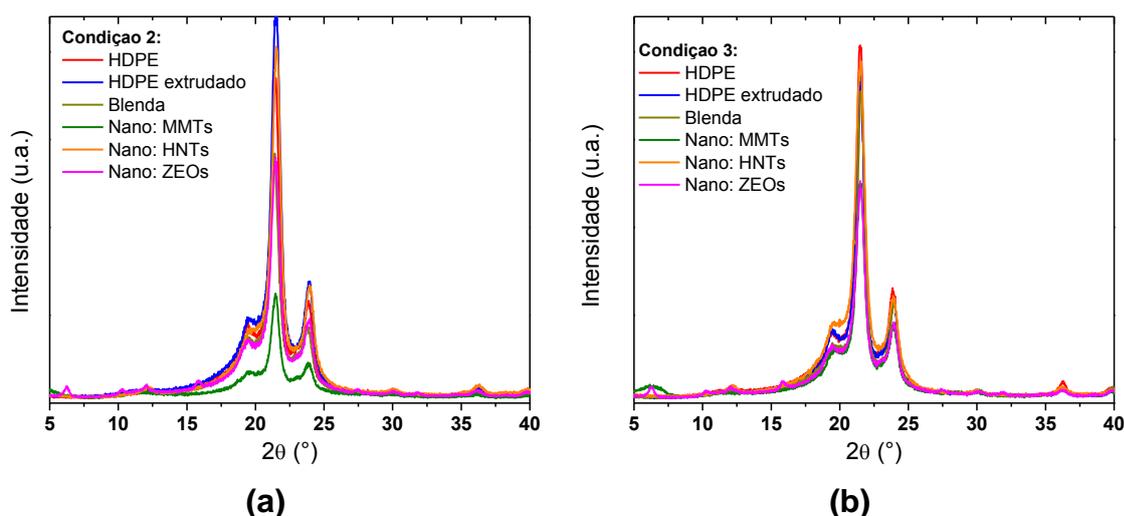


Figura 4.68 Difratogramas de raios-x das amostras injetadas em diversas condições, mantendo-se  $T_w = 63^\circ\text{C}$  e  $P_{emp} = 400$  bar, e variando-se a vazão em (a) **5** e (b) **65 cm<sup>3</sup>/s**.

Tabela 4.35 Grau de cristalinidade ( $X_{c\_WAXS}$ ) das amostras injetadas nas condições 2 e 3, obtidos através das análises de WAXS, em %.

Condição	HDPE	HDPE extrudado	Blenda	Nano: MMTs	Nano: HNTs	Nano: ZEOs
2	58	57	57	60	60	60
3	56	57	58	61	61	62

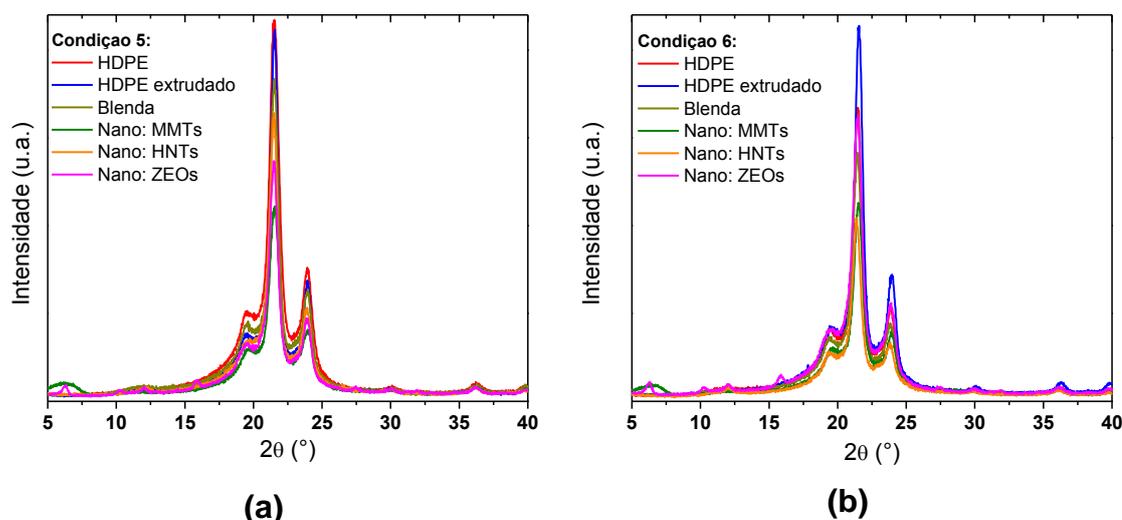


Figura 4.69 Difratogramas de raios-x das amostras injetadas em diversas condições, mantendo-se  $T_w = 63^\circ\text{C}$  e  $Q = 35 \text{ cm}^3/\text{s}$ , e variando-se a pressão de empacotamento em (a) **250** e (b) **550 bar**.

Tabela 4.36 Grau de cristalinidade ( $X_{c\_WAXS}$ ) das amostras injetadas nas condições 5 e 6, obtidos através das análises de WAXS, em %.

Condição	HDPE	HDPE extrudado	Blenda	Nano: MMTs	Nano: HNTs	Nano: ZEOs
5	59	59	59	61	61	61
6	56	56	57	60	60	60

Para o HDPE observam-se diversos picos referentes à difração de planos cristalinos das fases ortorrômbica e monoclinica. Apesar da célula unitária mais comumente encontrada no polietileno ser a ortorrômbica, esse material pode apresentar mais outros dois tipos de célula unitária: a monoclinica e a hexagonal. A célula monoclinica é metaestável e é formada a partir da célula ortorrômbica, por processos de difusão que envolve a ação mecânica de uma força de cisalhamento ou alongação, promovendo o deslizamento entre as macromoléculas. O pico em  $2\theta = 19^\circ$  é referente ao plano (110) da fase metaestável monoclinica, formada provavelmente devido as elevadas taxas de deformação que ocorrem na moldagem por injeção. Os demais picos em  $2\theta = 21^\circ$ ,  $24^\circ$ ,  $30^\circ$  e  $36^\circ$  são referentes aos planos (110), (200), (210) e (020), respectivamente, da fase ortorrômbica. Esses picos se mantêm nos nanocompósitos.

### Análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os índices de cristalinidade também foram calculados por DSC ( $X_{c\_DSC}$ ), para auxiliar na interpretação dos dados de SAXS. As Figuras de 4.70 a 4.72 apresentam as curvas térmicas típicas obtidas para os materiais analisados. As Tabelas de 4.37 a 4.39 exibem os resultados.

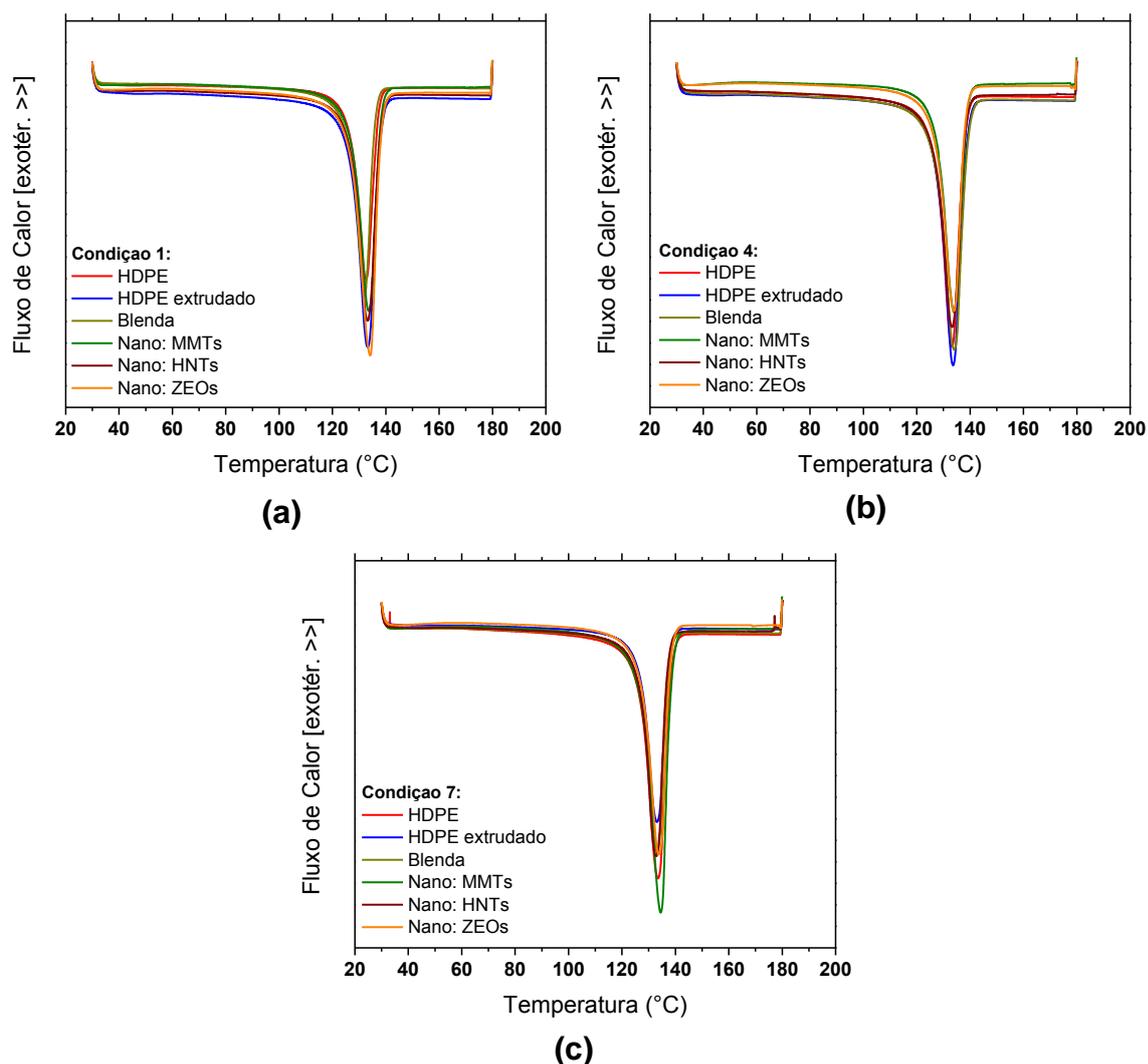


Figura 4.70 Curvas de fluxo de calor em função da temperatura obtidas durante o primeiro aquecimento de amostras injetadas em diversas condições, mantendo-se  $Q = 35\text{cm}^3/\text{s}$  e  $P_{\text{emp}} = 400$  bar, e variando-se a temperatura do molde em (a) **30**, (b) **63** e (c) **96°C**.

Tabela 4.37 Valores de temperatura de fusão ( $T_m$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) e grau de cristalinidade ( $X_{c\_DSC}$ ) das amostras injetadas nas condições 1, 4 e 7, obtidos através das curvas térmicas de DSC.

Condição	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_{c\_DSC}$ (%)	Condição	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_{c\_DSC}$ (%)
<b>HDPE</b>				<b>HDPE extrudado</b>			
1	132,6	167,0	57,2	1	133,3	163,3	55,9
4	133,2	167,4	57,3	4	133,6	164,3	56,3
7	133,5	167,3	57,3	7	133,1	167,6	57,4
<b>Blenda</b>				<b>Nano: MMTs</b>			
1	132,1	168,8	57,7	1	133,6	162,6	58,6
4	134,0	163,1	55,9	4	134,0	170,5	61,5
7	133,3	172,4	59,0	7	134,5	174,8	63,0
<b>Nano: HNTs</b>				<b>Nano: ZEOs</b>			
1	133,2	156,8	56,5	1	134,1	165,0	59,5
4	133,2	173,8	62,7	4	134,0	161,4	58,2
7	132,8	180,2	65,0	7	133,8	175,3	63,2

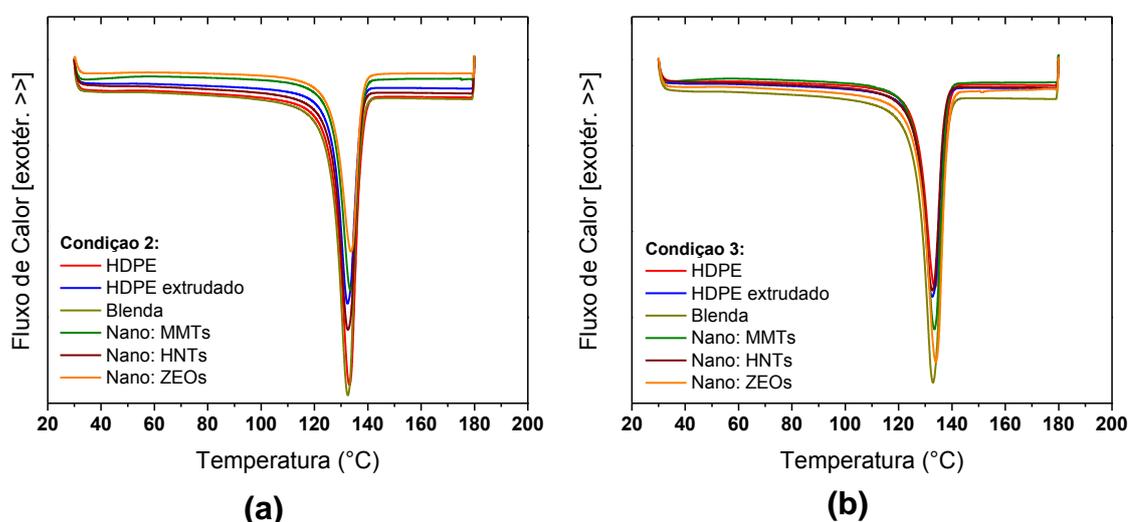
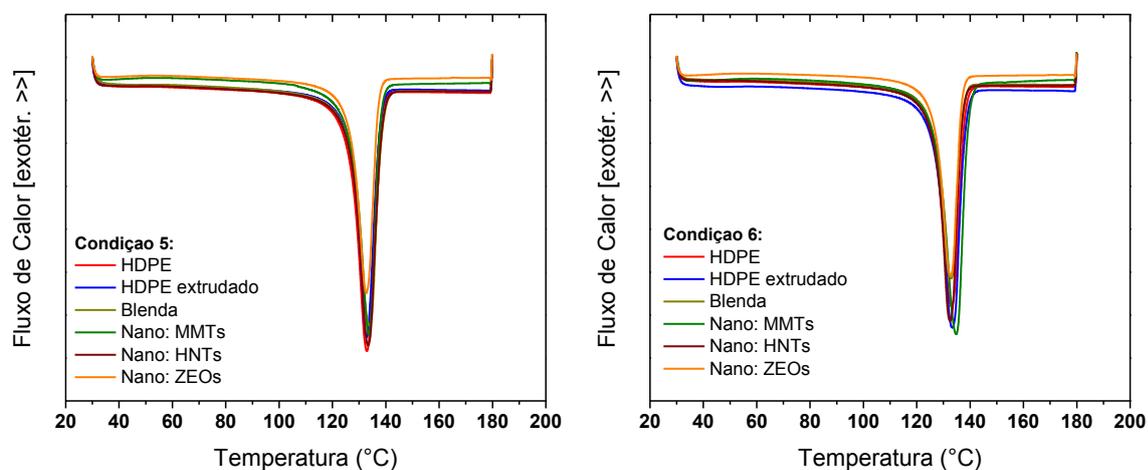


Figura 4.71 Curvas de fluxo de calor em função da temperatura obtidas durante o primeiro aquecimento de amostras injetadas em diversas condições, mantendo-se  $T_w = 63^\circ\text{C}$  e  $P_{emp} = 400$  bar, e variando-se a vazão em (a)  $5$  e (b)  $65 \text{ cm}^3/\text{s}$ .

Tabela 4.38 Valores de temperatura de fusão ( $T_m$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) e grau de cristalinidade ( $X_{c\_DSC}$ ) das amostras injetadas nas condições 2 e 3, obtidos através das curvas térmicas de DSC.

Condição	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_{c\_DSC}$ (%)	Condição	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_{c\_DSC}$ (%)
<b>HDPE</b>				<b>HDPE extrudado</b>			
2	133,1	168,0	57,5	2	132,5	170,5	58,4
3	133,6	156,2	53,5	3	132,5	170,2	58,3
<b>Blenda</b>				<b>Nano: MMTs</b>			
2	132,5	174,4	59,7	2	133,5	173,2	62,4
3	132,9	171,8	58,8	3	133,4	167,7	60,5
<b>Nano: HNTs</b>				<b>Nano: ZEOs</b>			
2	132,6	172,6	62,2	2	133,6	168,4	61,5
3	132,8	171,9	62,0	3	133,9	170,5	60,7



(a)

(b)

Figura 4.72 Curvas de fluxo de calor em função da temperatura obtidas durante o primeiro aquecimento de amostras injetadas em diversas condições, mantendo-se  $T_w = 63^\circ\text{C}$  e  $Q = 35 \text{ cm}^3/\text{s}$ , e variando-se a pressão de empacotamento em (a) **250** e (b) **550 bar**.

Tabela 4.39 Valores de temperatura de fusão ( $T_m$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) e grau de cristalinidade ( $X_{c\_DSC}$ ) das amostras injetadas nas condições 5 e 6, obtidos através das curvas térmicas de DSC.

Condição	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_{c\_DSC}$ (%)	Condição	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_{c\_DSC}$ (%)
<b>HDPE</b>				<b>HDPE extrudado</b>			
5	132,9	167,4	57,3	5	132,8	170,1	58,3
6	133,0	164,9	56,5	6	133,3	164,1	56,2
<b>Blenda</b>				<b>Nano: MMTs</b>			
5	133,9	162,8	55,8	5	133,6	170,9	61,6
6	132,8	165,5	56,7	6	134,8	168,1	60,6
<b>Nano: HNTs</b>				<b>Nano: ZEOs</b>			
5	133,4	168,5	60,8	5	132,7	174,5	62,9
6	132,6	174,2	62,8	6	132,7	173,9	62,7

Não foi observada cristalização durante o aquecimento das amostras, indicando que as peças injetadas não possuíam uma significativa quantidade de material amorfo remanescente do processamento. As condições impostas durante a moldagem por injeção poderiam não permitir a máxima cristalização da matriz polimérica, devido aos curtos tempos de resfriamento. Porém, ficou evidente a rápida cinética de cristalização do HDPE, que mesmo a uma temperatura de molde de 30°C conseguiu completar o máximo possível de sua cristalização nas condições impostas.

Além disso, observa-se que os valores de  $X_{c\_DSC}$  não dependeram significativamente das condições de injeção e sofreram pouca variação na presença das diferentes nanocargas. Comparando-se estes valores com os obtidos anteriormente por WAXS, observa-se que existe uma corroboração entre os resultados das diferentes técnicas. Como as amostras retiradas da região da janela de safira foram moídas criogenicamente antes das análises de WAXS, o efeito da orientação molecular acabou sendo minimizado, conforme o desejado.

### 4.6.3 Nanoperiodicidade e Orientação das Lamelas Cristalinas do HDPE

#### Análises de Difração de Raios-x de Baixo Ângulo (SAXS)

A nanoperiodicidade e a orientação das lamelas de HDPE das amostras injetadas em diferentes condições de processamento foram avaliadas através da técnica de SAXS. Os ensaios foram realizados na linha SAXS-1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas/SP; os dados obtidos necessitaram ser corrigidos antes de qualquer tratamento matemático para a obtenção dos parâmetros estruturais, a fim de se reduzir as diversas interferências típicas desse tipo de análise. As intensidades obtidas foram normalizadas pela intensidade do feixe primário de modo a levar em conta o decréscimo natural da intensidade emitida pela fonte de radiação síncrotron com o tempo de análise. Além disso, a curva de espalhamento obtida está atenuada pela absorção da amostra, sendo necessária sua correção antes da subtração do espalhamento parasita. Essa intensidade parasita é originada do espalhamento pelo ar e pelas fendas que definem o feixe [111].

Os padrões de SAXS bidimensionais corrigidos das amostras injetadas dos polímeros, da blenda e dos nanocompósitos encontram-se nas Figuras 4.74 a 4.79. A partir desses padrões bidimensionais, foram obtidas curvas de intensidade ( $I$ ) em função do vetor de espalhamento ( $q$ ), que apresentaram comportamento similar ao mostrado na Figura 2.23, com a presença de um pico referente ao espalhamento gerado pelas lamelas cristalinas de espessura  $l_c$  e separadas periodicamente por fase amorfa com espessura  $l_a$  (modelo de 2 fases). Antes de se aplicar a correção de Lorentz e, conseqüentemente, obter os valores de período longo ( $L$ ) das amostras analisadas, os valores de intensidade foram corrigidos quanto às flutuações de densidade eletrônica geradas pela temperatura, através do método de Bonart, que considera um desvio positivo da Lei de Porod relacionado a essas flutuações de densidade eletrônica [69,113]. Segundo a Lei de Porod, para um modelo de duas fases ideal, a intensidade de espalhamento a altos valores de  $q$  é dada por:

$$I(q) = \frac{1}{q^4} \left( \frac{Q^* \cdot S_{total}}{\pi \cdot V_{total}} \right) \quad \text{Equação 4.3}$$

Onde:  $Q^*$  é a invariante absoluta,  $S_{total}$  é a área interfacial total das partículas no sistema e  $V_{total}$  é o volume total ocupado pelas partículas.

Assim, com a correção de Bonart, a Equação 4.3 se torna:

$$I(q) = I_B + \frac{1}{q^4} \left( \frac{Q^* \cdot S_{total}}{\pi \cdot V_{total}} \right) \quad \text{Equação 4.4}$$

Onde:  $I_B$  é o fator correção do método de Bonart, o qual é determinado a partir da inclinação da curva  $I(q) \cdot q^4$  em função de  $q^4$  [69].

Como exemplo desta metodologia, a Figura 4.73 ilustra o resultado obtido para a amostra de HDPE injetada na condição 1, avaliado em relação ao plano “r $\theta$ ”. Este procedimento foi realizado para todas as amostras injetadas.

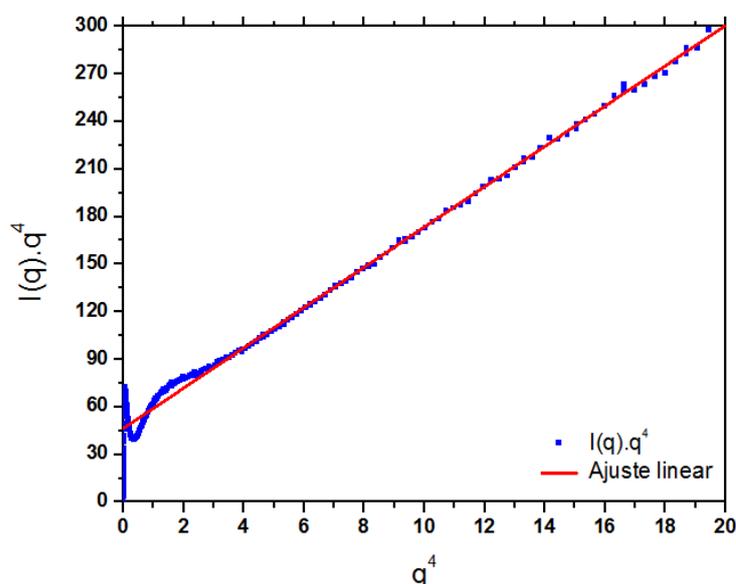


Figura 4.73 Ilustração da metodologia para cálculo de  $I_B$ .

Apesar das medidas de SAXS terem sido realizadas com o feixe incidindo em relação a três diferentes planos (“r $\theta$ ”, “zr”, “z $\theta$ ”), não foram observadas variações significativas entre as curvas de  $I$  em função de  $q$  para um mesmo material, avaliado em relação aos diferentes planos. Assim, todas as curvas de  $I(q)$  mostradas são relativas às análises das diferentes amostras injetadas, em relação ao plano “r $\theta$ ”. Na Figura 4.80 são apresentadas as curvas de  $I(q)$  já corrigidas pelo método de Lorentz. Para cada curva foi determinado o valor de  $q^*$  (valor de  $q$  associado ao máximo da curva de  $I(q) \cdot q^2$  em função de  $q$ ) e, a partir da Equação 2.26, foram determinados os períodos longos de todas as amostras injetadas.

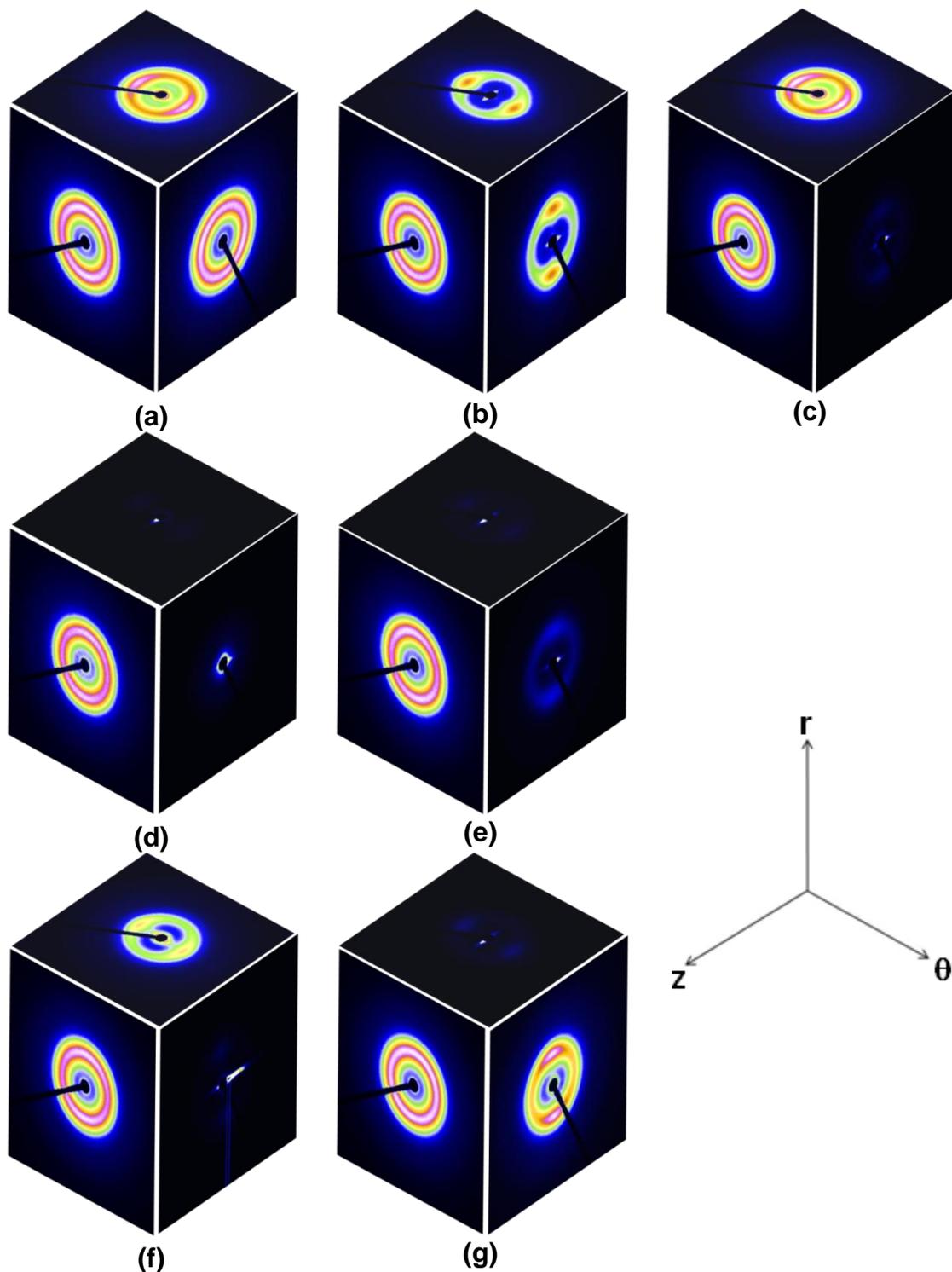


Figura 4.74 Padrões de difração bidimensionais de SAXS das peças de **HDPE** injetadas em diversas condições com: [I]  $Q = 35\text{cm}^3/\text{s}$ ,  $P_{\text{emp}} = 400\text{bar}$  e (a)  $T_{w\_C1} = 30$ , (b)  $T_{w\_C4} = 63$  e (c)  $T_{w\_C7} = 96^\circ\text{C}$ ; [II]  $T_w = 63^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{emp}} = 400\text{bar}$  e (d)  $Q_{C2} = 5$  e (e)  $Q_{C3} = 65\text{cm}^3/\text{s}$ ; [III]  $T_w = 63^\circ\text{C}$ ,  $Q = 35\text{cm}^3/\text{s}$  e (f)  $P_{\text{emp\_C5}} = 250$  e (g)  $P_{\text{emp\_C6}} = 550\text{bar}$ .

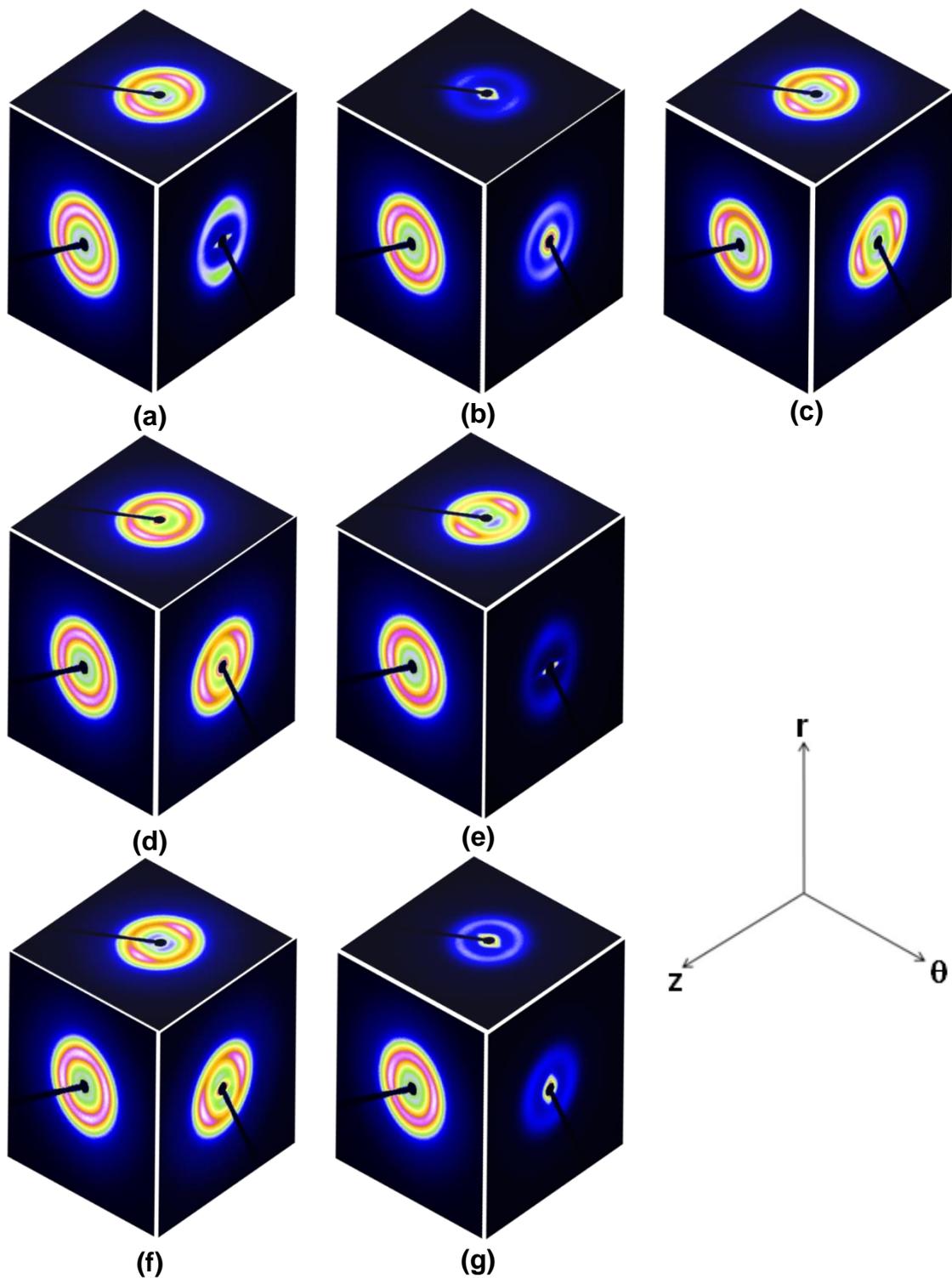


Figura 4.75 Padrões de difração de SAXS das peças de **HDPE extrudado** injetadas em diversas condições com: [I]  $Q = 35\text{cm}^3/\text{s}$ ,  $P_{\text{emp}} = 400\text{bar}$  e (a)  $T_{w\_C1} = 30$ , (b)  $T_{w\_C4} = 63$  e (c)  $T_{w\_C7} = 96^\circ\text{C}$ ; [II]  $T_w = 63^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{emp}} = 400\text{bar}$  e (d)  $Q_{C2} = 5$  e (e)  $Q_{C3} = 65\text{cm}^3/\text{s}$ ; [III]  $T_w = 63^\circ\text{C}$ ,  $Q = 35\text{cm}^3/\text{s}$  e (f)  $P_{\text{emp\_C5}} = 250$  e (g)  $P_{\text{emp\_C6}} = 550\text{bar}$ .

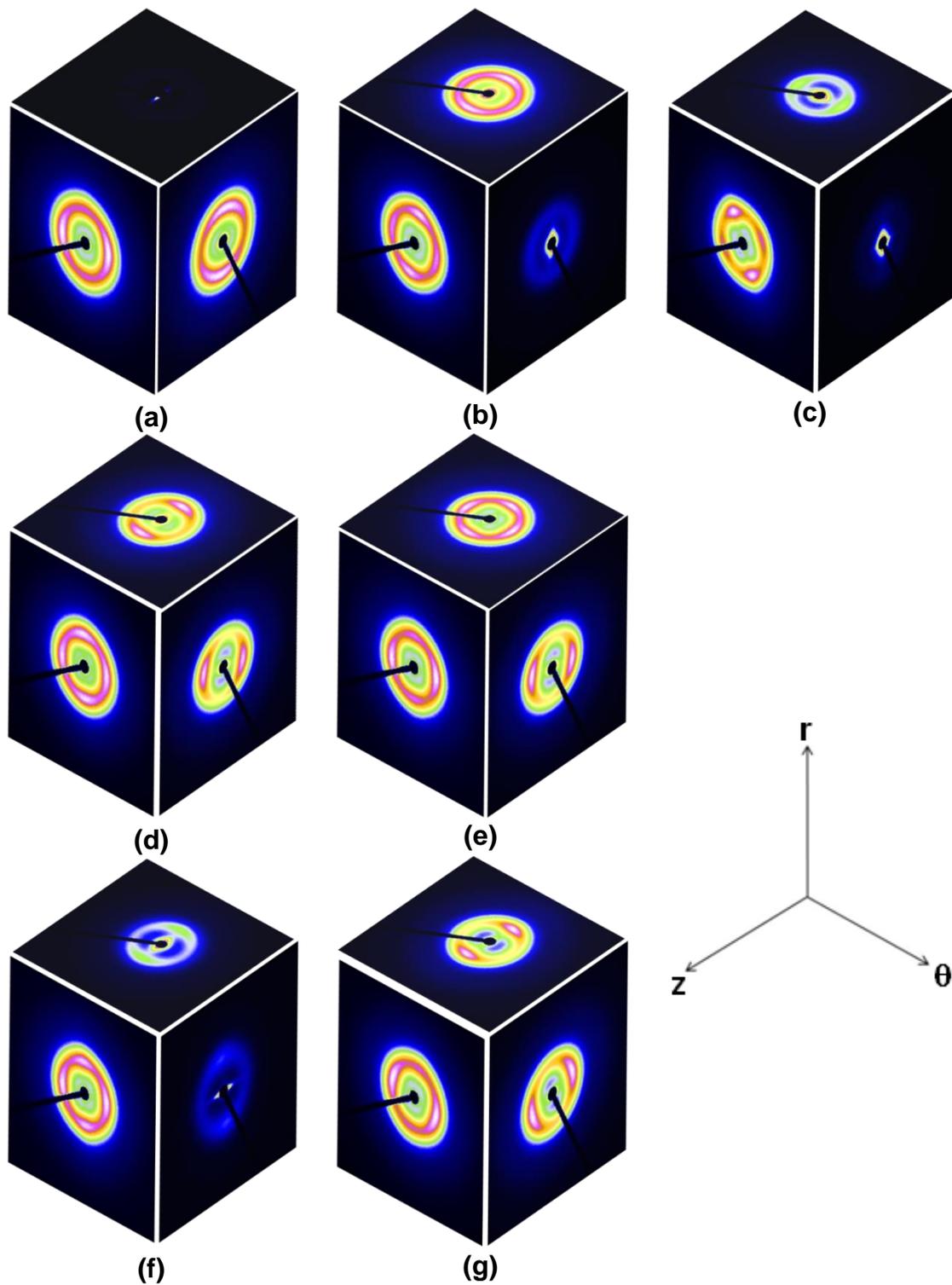


Figura 4.76 Padrões de difração de SAXS das peças de **blenda** injetadas em diversas condições com: [I]  $Q = 35\text{cm}^3/\text{s}$ ,  $P_{\text{emp}} = 400\text{bar}$  e (a)  $T_{w\_C1} = 30$ , (b)  $T_{w\_C4} = 63$  e (c)  $T_{w\_C7} = 96^\circ\text{C}$ ; [II]  $T_w = 63^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{emp}} = 400\text{bar}$  e (d)  $Q_{C2} = 5$  e (e)  $Q_{C3} = 65\text{cm}^3/\text{s}$ ; [III]  $T_w = 63^\circ\text{C}$ ,  $Q = 35\text{cm}^3/\text{s}$  e (f)  $P_{\text{emp\_C5}} = 250$  e (g)  $P_{\text{emp\_C6}} = 550\text{bar}$ .

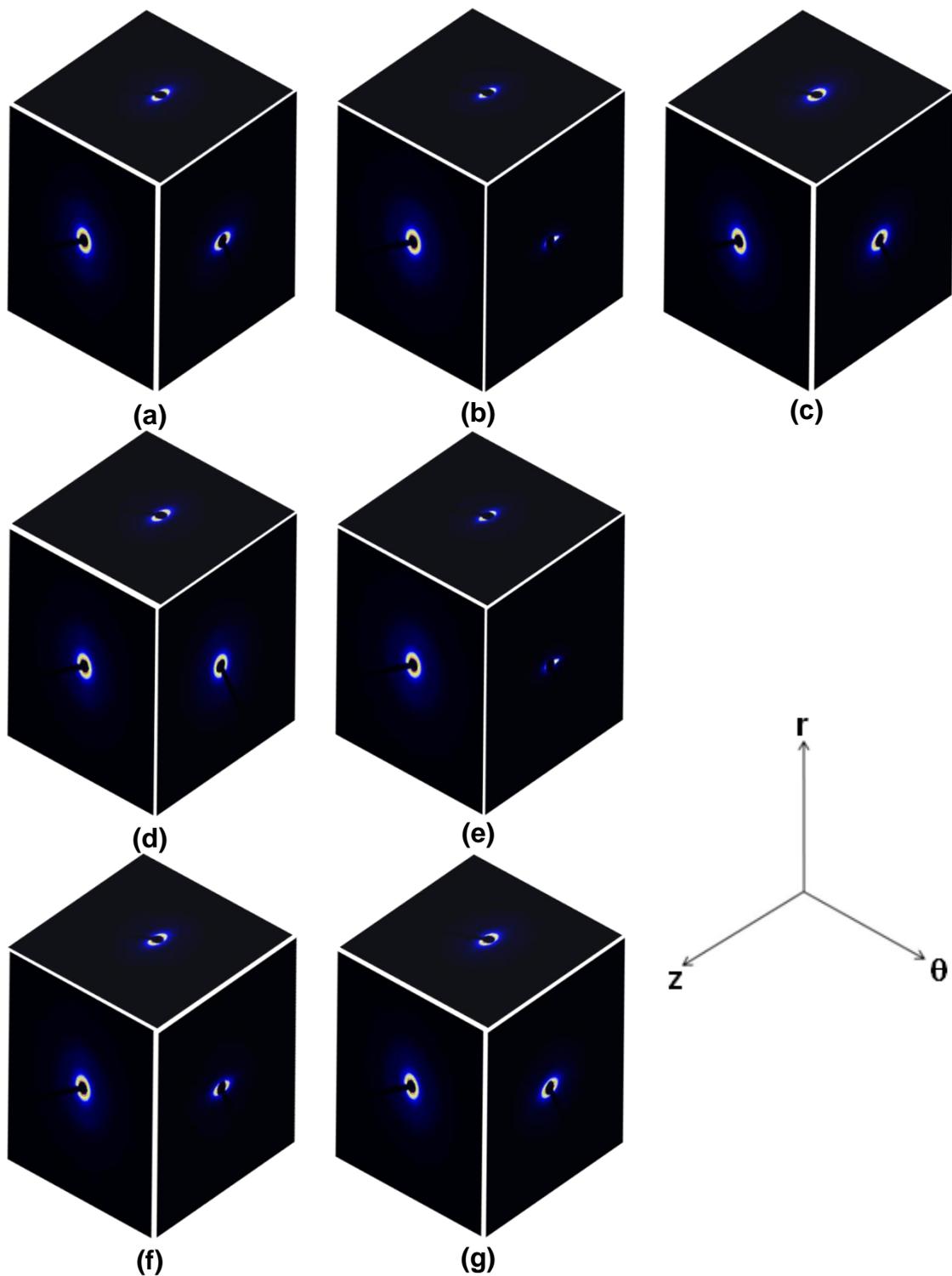


Figura 4.77 Padrões de difração de SAXS das peças de **nanocompósitos com MMTs** injetadas em diversas condições com: [I]  $Q = 35\text{cm}^3/\text{s}$ ,  $P_{\text{emp}} = 400\text{bar}$  e (a)  $T_{w\_C1} = 30$ , (b)  $T_{w\_C4} = 63$  e (c)  $T_{w\_C7} = 96^\circ\text{C}$ ; [II]  $T_w = 63^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{emp}} = 400\text{bar}$  e (d)  $Q_{C2} = 5$  e (e)  $Q_{C3} = 65\text{cm}^3/\text{s}$ ; [III]  $T_w = 63^\circ\text{C}$ ,  $Q = 35\text{cm}^3/\text{s}$  e (f)  $P_{\text{emp\_C5}} = 250$  e (g)  $P_{\text{emp\_C6}} = 550\text{bar}$ .

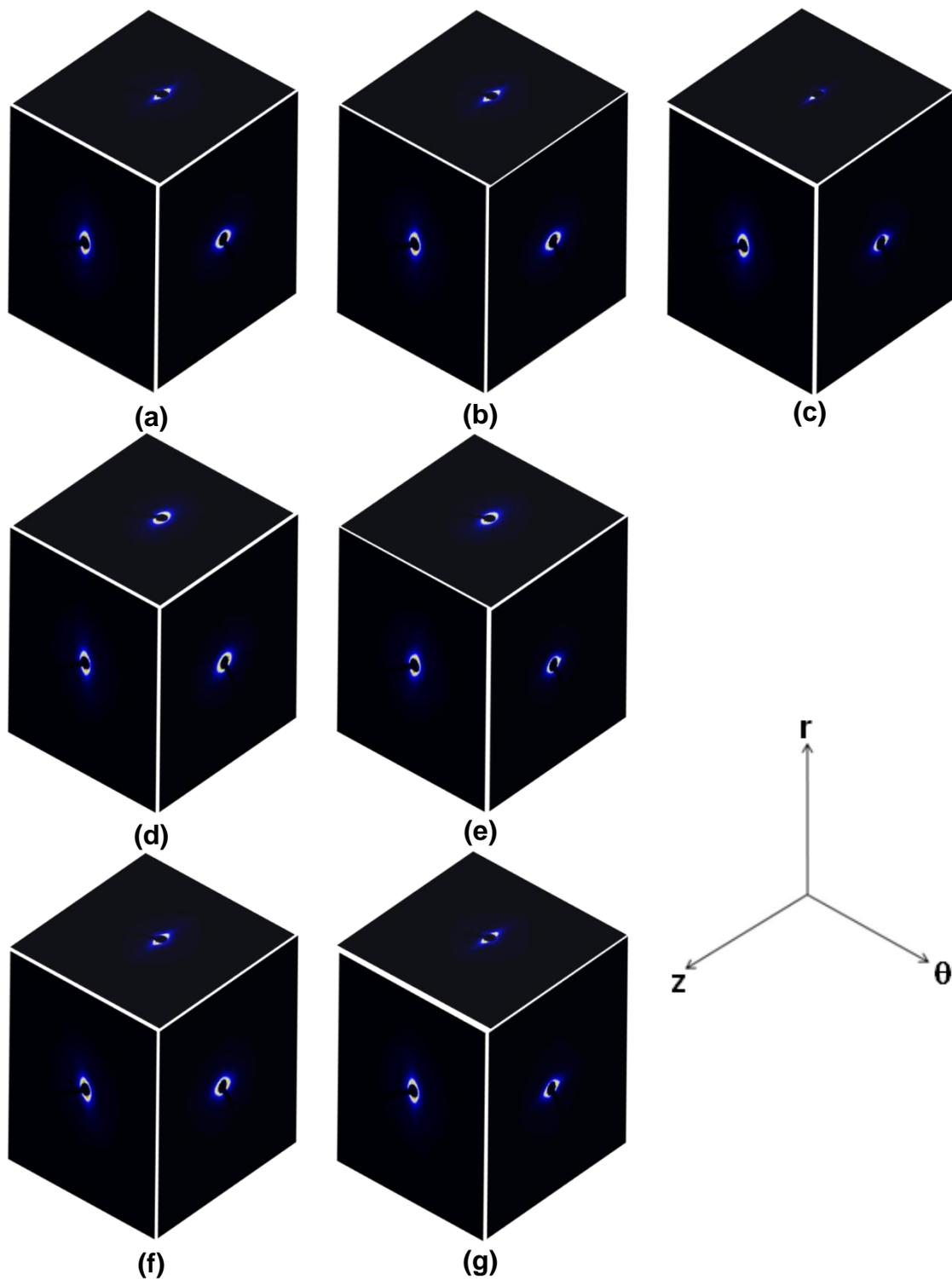


Figura 4.78 Padrões de difração de SAXS das peças de **nanocompósitos**

**com HNTs** injetadas em diversas condições com: [I]  $Q = 35\text{cm}^3/\text{s}$ ,  $P_{\text{emp}} = 400\text{bar}$  e (a)  $T_{w\_C1} = 30$ , (b)  $T_{w\_C4} = 63$  e (c)  $T_{w\_C7} = 96^\circ\text{C}$ ; [II]  $T_w = 63^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{emp}} = 400\text{bar}$  e (d)  $Q_{C2} = 5$  e (e)  $Q_{C3} = 65\text{cm}^3/\text{s}$ ; [III]  $T_w = 63^\circ\text{C}$ ,  $Q = 35\text{cm}^3/\text{s}$  e (f)  $P_{\text{emp\_C5}} = 250$  e (g)  $P_{\text{emp\_C6}} = 550\text{bar}$ .

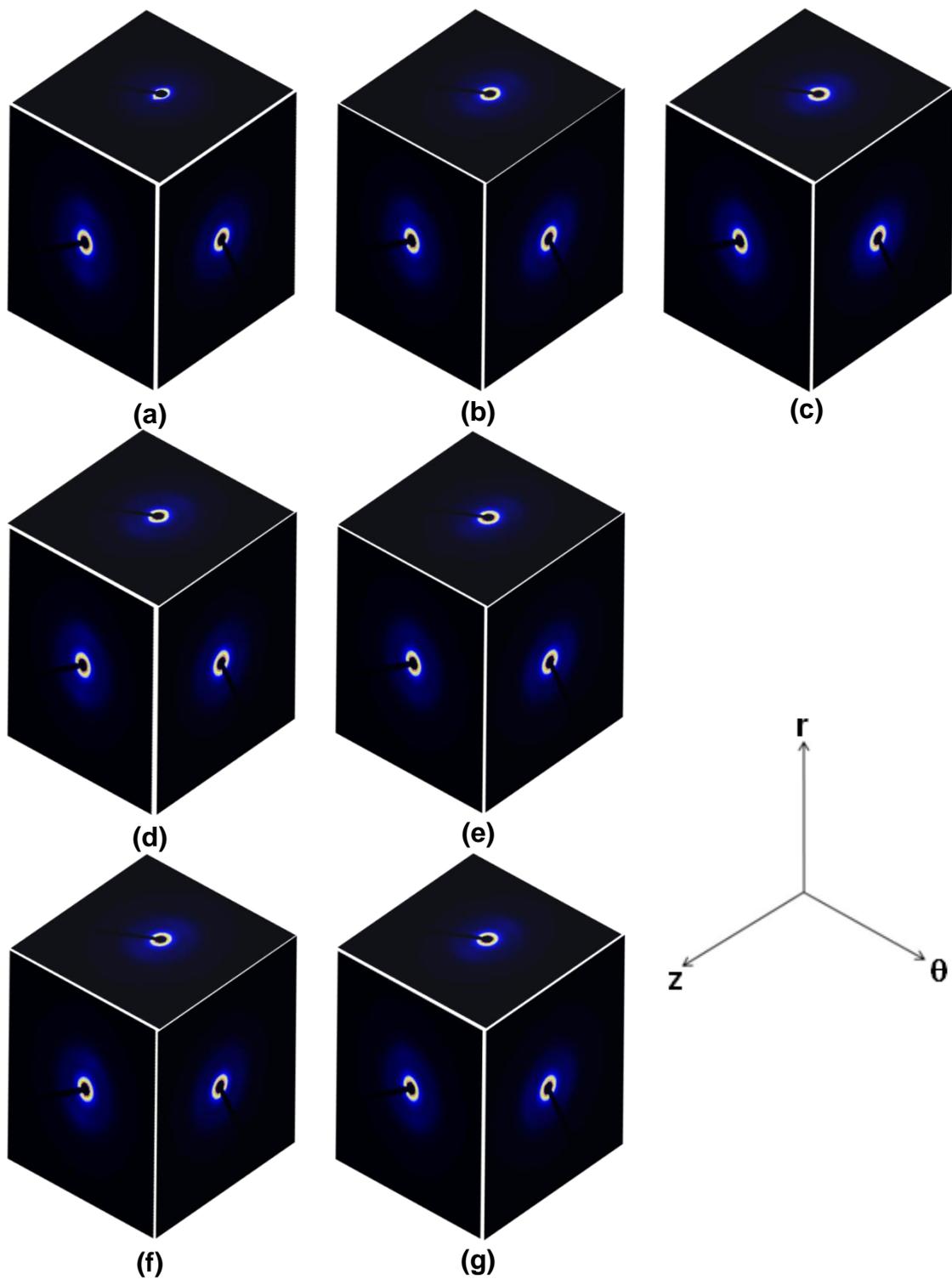


Figura 4.79 Padrões de difração de SAXS das peças de **nanocompósitos com ZEOs** injetadas em diversas condições com: [I]  $Q = 35\text{cm}^3/\text{s}$ ,  $P_{\text{emp}} = 400\text{bar}$  e (a)  $T_{w\_C1} = 30$ , (b)  $T_{w\_C4} = 63$  e (c)  $T_{w\_C7} = 96^\circ\text{C}$ ; [II]  $T_w = 63^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{emp}} = 400\text{bar}$  e (d)  $Q_{C2} = 5$  e (e)  $Q_{C3} = 65\text{cm}^3/\text{s}$ ; [III]  $T_w = 63^\circ\text{C}$ ,  $Q = 35\text{cm}^3/\text{s}$  e (f)  $P_{\text{emp\_C5}} = 250$  e (g)  $P_{\text{emp\_C6}} = 550\text{bar}$ .

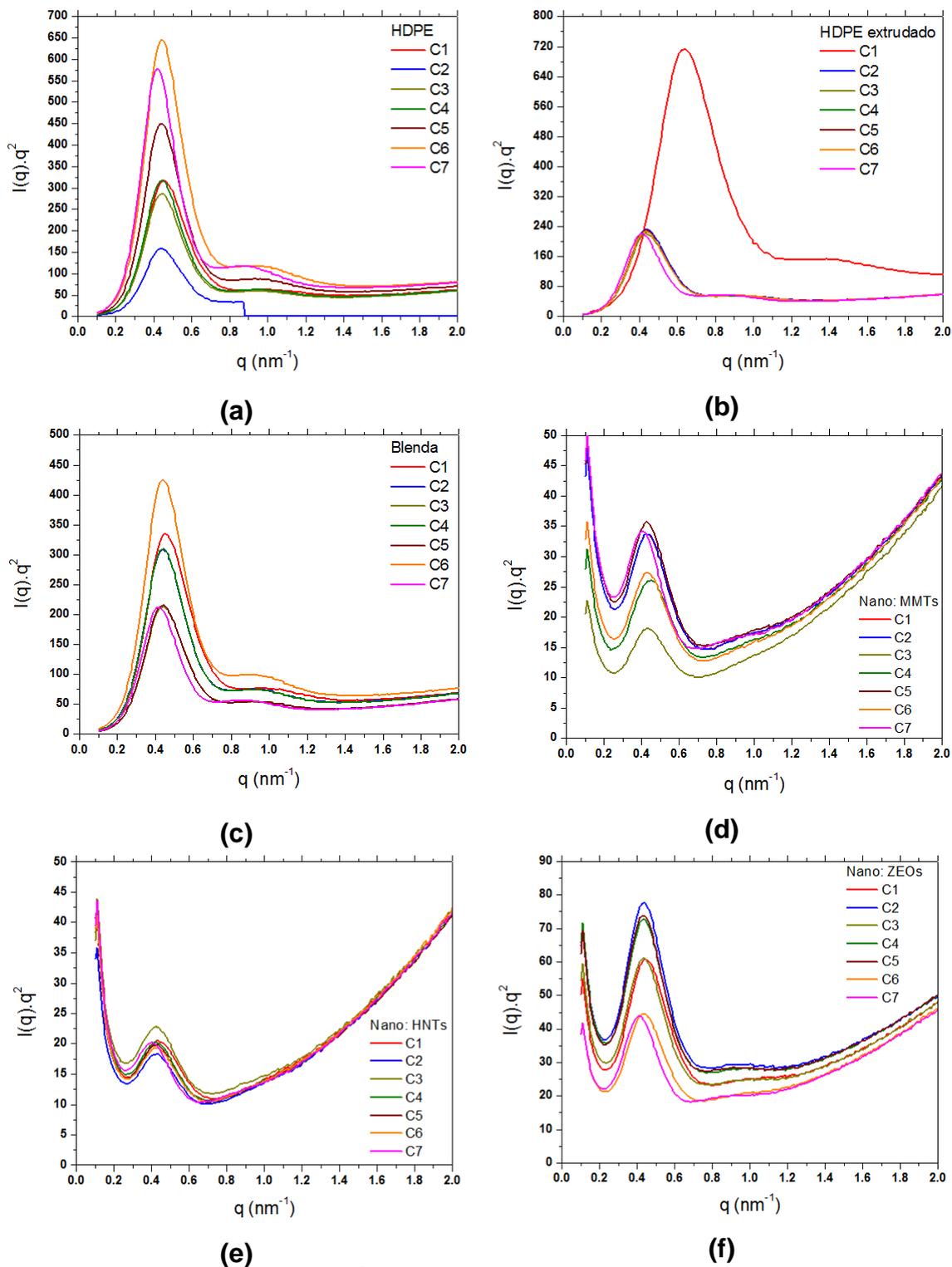


Figura 4.80 Curvas de  $I(q) \cdot q^2$  (correção de Lorentz) das peças injetadas nas diversas condições: (a) HDPE, (b) HDPE extrudado, (c) blenda e nanocompósitos com (d) MMTs, (e) HNTs e (f) ZEOs.

Além do período longo, foi determinada também a espessura média das lamelas cristalinas, a partir da Equação 2.27, utilizando-se os valores de índice de cristalinidade ( $X_{c\_DSC}$ ) obtidos através das curvas térmicas de DSC (ver Tabelas de 4.37 a 4.39), os quais são uma média da cristalinidade volumétrica global de toda a amostra. Os valores desses parâmetros podem ser encontrados nas Tabelas de 4.40 a 4.42.

Tabela 4.40 Valores de  $q^*$ , período longo (L) e espessura de lamela cristalina ( $l_c$ ) das amostras de HDPE puro e extrudado injetadas.

Condição	$q^*$	L	$l_c$	$q^*$	L	$l_c$
	( $\text{nm}^{-1}$ )	(Å)	(Å)	( $\text{nm}^{-1}$ )	(Å)	(Å)
	<b>HDPE</b>			<b>HDPE extrudado</b>		
1	0,457	138	79	0,641	98	55
2	0,445	141	81	0,436	144	84
3	0,448	140	75	0,440	143	83
4	0,448	140	80	0,440	143	80
5	0,440	143	82	0,440	143	83
6	0,448	140	79	0,431	146	82
7	0,414	152	87	0,414	152	87

Tabela 4.41 Valores de  $q^*$ , período longo (L) e espessura de lamela cristalina ( $l_c$ ) das amostras de HDPE puro e extrudado injetadas.

Condição	$q^*$	L	$l_c$	$q^*$	L	$l_c$
	( $\text{nm}^{-1}$ )	(Å)	(Å)	( $\text{nm}^{-1}$ )	(Å)	(Å)
	<b>Blenda</b>			<b>Nano: MMTs</b>		
1	0,456	138	80	0,429	147	86
2	0,440	143	85	0,431	146	91
3	0,448	140	83	0,431	146	88
4	0,440	143	80	0,456	138	85
5	0,440	143	80	0,423	149	92
6	0,440	143	81	0,431	146	88
7	0,414	152	90	0,406	155	98

Tabela 4.42 Valores de  $q^*$ , período longo (L) e espessura de lamela cristalina ( $l_c$ ) das amostras de HDPE puro e extrudado injetadas.

Condição	$q^*$ ( $\text{nm}^{-1}$ )	L ( $\text{Å}$ )	$l_c$ ( $\text{Å}$ )	$q^*$ ( $\text{nm}^{-1}$ )	L ( $\text{Å}$ )	$l_c$ ( $\text{Å}$ )
	<b>Nano: HNTs</b>			<b>Nano: ZEOs</b>		
1	0,443	142	80	0,456	138	82
2	0,423	149	93	0,440	143	88
3	0,423	149	92	0,440	142	87
4	0,414	152	95	0,431	146	85
5	0,414	152	92	0,423	149	94
6	0,423	149	93	0,431	146	91
7	0,389	162	105	0,414	152	96

Para as amostras injetadas de HDPE puro, não foram verificadas variações significativas nos valores de L para as diferentes condições de processamento empregadas, exceto quando a temperatura do molde foi a mais alta ( $96^\circ\text{C}$ ). Há uma tendência de aumento da espessura de lamela cristalina com o aumento dessa temperatura, o que está de acordo com o esperado.

Para todas as amostras injetadas, os picos relativamente estreitos das curvas de  $I(q) \times q^2$  em função de  $q$  denotam que o espalhamento está sendo verificado para uma estreita faixa de  $q$  (e, conseqüentemente, de  $2\theta$ ), indicando a presença de lamelas cristalinas de pequenas dimensões, com distribuição mais estreita de valores de período longo. Deve-se ter muita cautela ao quantificar mudanças nos valores de L e  $l_c$  para as diferentes condições de processamento, uma vez que a imprecisão na determinação dos valores médios desses parâmetros é muito maior. O que se pode concluir é que a presença das nanocargas está influenciando o processo de formação e crescimento das lamelas cristalinas nas peças injetadas. A haloisita foi a responsável pelos maiores aumentos no período longo e na espessura de lamela cristalina.

Qualitativamente pode-se observar que há uma tendência de aumento nos valores de L e  $l_c$  para maiores temperaturas do molde e redução nesses valores com o aumento da vazão volumétrica e da pressão de empacotamento.

Nestes dois últimos casos, o processamento realizado em condições de fluxo mais severas e a presença das nanocargas podem estar favorecendo a nucleação e dificultando o crescimento dos cristais de HDPE, obtendo-se então amostras com valores similares de  $X_{C\_DSC}$ , porém com menores valores de período longo.

Deve-se ressaltar que os valores calculados de  $l_c$  são valores médios de espessura lamelar e a existência de regiões interfaciais de propriedades intermediárias à cristalina e à amorfa, bem como a existência de zonas intercrystalinas, podem gerar discrepâncias entre o valor ideal e o valor real.

Os valores de  $\langle \cos^2(\phi_{r\theta}) \rangle$  e  $\langle \cos^2(\phi_{rz}) \rangle$  foram determinados, para todas as amostras injetadas, a partir das curvas de intensidade em função do ângulo azimutal, avaliando-se a região da janela de safira dos discos com o feixe de raios-x incidente em relação aos planos “r $\theta$ ” e “rz”, respectivamente, e utilizando-se as Equações 2.42 e 2.43. Como demonstrando anteriormente, apenas o cálculo destes parâmetros já é suficiente para a determinação dos valores de  $\cos^2 \phi_r$ ,  $\cos^2 \phi_z$  e  $\cos^2 \phi_\theta$  e, conseqüentemente, determinar quantitativamente a orientação tridimensional média das lamelas cristalinas do HDPE nas amostras injetadas em relação ao sistema de coordenadas de referência “r $\theta$ z”, definido de acordo com a direção dos principais fluxos presentes durante o processamento. Os ensaios realizados com o feixe de raios-x incidente em relação ao plano “z $\theta$ ” serviram apenas como conferência aos dados obtidos em relação aos demais planos.

Nas Tabelas de 4.43 a 4.45 são apresentados os valores de  $\cos^2 \phi_r$ ,  $\cos^2 \phi_z$  e  $\cos^2 \phi_\theta$ , calculados a partir das Equações de 2.35 a 2.37. Para alcançar esses resultados foi necessário, primeiramente, calcular os valores de  $\langle \cos^2(\phi_{r\theta}) \rangle$  e  $\langle \cos^2(\phi_{rz}) \rangle$ , que são obtidos pelo levantamento de curvas de intensidade em função do ângulo azimutal, a partir dos padrões bidimensionais de espalhamento.

Tabela 4.43 Valores de  $\cos^2 \phi_r$ ,  $\cos^2 \phi_\theta$  e  $\cos^2 \phi_z$  para as peças de HDPE puro e extrudado injetadas.

Condição	$\cos^2 \phi_r$	$\cos^2 \phi_\theta$	$\cos^2 \phi_z$	$\cos^2 \phi_r$	$\cos^2 \phi_\theta$	$\cos^2 \phi_z$
	<b>HDPE</b>			<b>HDPE extrudado</b>		
1	0,259	0,410	0,331	0,038	0,764	0,199
2	0,066	0,860	0,073	0,254	0,733	0,013
3	0,051	0,583	0,366	0,195	0,022	0,783
4	0,008	0,095	0,897	0,387	0,043	0,570
5	0,077	0,772	0,151	0,266	0,656	0,078
6	0,019	0,833	0,148	0,402	0,119	0,479
7	0,027	0,661	0,312	0,815	0,114	0,071

Tabela 4.44 Valores de  $\cos^2 \phi_r$ ,  $\cos^2 \phi_\theta$  e  $\cos^2 \phi_z$  para as peças de blenda e nanocompósito com montmorilonita injetadas.

Condição	$\cos^2 \phi_r$	$\cos^2 \phi_\theta$	$\cos^2 \phi_z$	$\cos^2 \phi_r$	$\cos^2 \phi_\theta$	$\cos^2 \phi_z$
	<b>Blenda</b>			<b>Nano: MMTs</b>		
1	0,089	0,020	0,891	0,015	0,543	0,442
2	0,459	0,510	0,031	0,014	0,493	0,493
3	0,604	0,356	0,040	0,232	0,195	0,573
4	0,352	0,166	0,482	0,064	0,828	0,108
5	0,110	0,106	0,784	0,038	0,764	0,199
6	0,154	0,171	0,676	0,035	0,449	0,516
7	0,109	0,870	0,021	0,034	0,694	0,272

Como já observado anteriormente nos padrões de espalhamento bidimensionais pode-se afirmar que, para todos os materiais injetados, verifica-se uma orientação média preferencial das lamelas cristalinas, que varia de acordo com o tipo de material e os parâmetros de injeção. Portanto, esse comportamento é esperado devido às características intrínsecas ao processo de conformação utilizado.

Tabela 4.45 Valores de  $\cos^2 \phi_r$ ,  $\cos^2 \phi_\theta$  e  $\cos^2 \phi_z$  para as peças de nanocompósitos com haloisita e zeólita injetadas.

Condição	$\cos^2 \phi_r$	$\cos^2 \phi_\theta$	$\cos^2 \phi_z$	$\cos^2 \phi_r$	$\cos^2 \phi_\theta$	$\cos^2 \phi_z$
	<b>Nano: HNTs</b>			<b>Nano: ZEOs</b>		
1	0,013	0,759	0,228	0,019	0,833	0,148
2	0,024	0,568	0,408	0,011	0,611	0,378
3	0,106	0,135	0,759	0,228	0,520	0,253
4	0,028	0,486	0,486	0,037	0,417	0,547
5	0,100	0,183	0,717	0,263	0,446	0,292
6	0,053	0,605	0,342	0,065	0,651	0,284
7	0,026	0,633	0,341	0,074	0,844	0,082

Os valores dos ângulos  $\Phi_r$ ,  $\Phi_\theta$  e  $\Phi_z$  são apresentados nas Tabelas de 4.46 a 4.48. Nesse caso, quanto mais próximo de zero for o valor do ângulo  $\Phi_i$ , maior é o alinhamento do vetor  $n$ , normal às lamelas cristalinas, com o eixo  $D_i$ .

Tabela 4.46 Valores de  $\Phi_r$ ,  $\Phi_\theta$  e  $\Phi_z$  para as peças de HDPE puro e extrudado injetadas.

Condição	$\Phi_r$ (°)	$\Phi_\theta$ (°)	$\Phi_z$ (°)	$\Phi_r$ (°)	$\Phi_\theta$ (°)	$\Phi_z$ (°)
	<b>HDPE</b>			<b>HDPE extrudado</b>		
1	59,4	50,2	54,9	78,8	29,1	63,5
2	75,1	21,9	74,3	59,7	31,1	83,6
3	76,9	40,2	52,8	63,8	81,5	27,7
4	84,8	72,1	18,7	51,5	77,9	40,9
5	73,9	28,5	67,1	58,9	35,9	73,7
6	82,2	24,1	67,3	50,6	69,9	46,2
7	80,5	35,6	56,1	25,5	70,3	74,5

Tabela 4.47 Valores de  $\Phi_r$ ,  $\Phi_\theta$  e  $\Phi_z$  para as peças de blenda e nanocompósito com montmorilonita injetadas.

Condição	$\Phi_r$ (°)	$\Phi_\theta$ (°)	$\Phi_z$ (°)	$\Phi_r$ (°)	$\Phi_\theta$ (°)	$\Phi_z$ (°)
	<b>Blenda</b>			<b>Nano: MMTs</b>		
1	72,7	81,8	19,3	82,9	42,6	48,3
2	47,3	44,4	79,9	83,3	45,4	45,4
3	39,0	53,4	78,4	61,2	63,8	40,8
4	53,6	65,9	46,0	75,4	24,5	70,8
5	70,7	71,0	27,7	78,8	29,1	63,5
6	66,9	65,6	34,7	79,3	47,9	44,1
7	70,7	21,1	81,7	79,4	33,6	58,6

Tabela 4.48 Valores de  $\Phi_r$ ,  $\Phi_\theta$  e  $\Phi_z$  para as peças de nanocompósitos com haloisita e zeólita injetadas.

Condição	$\Phi_r$ (°)	$\Phi_\theta$ (°)	$\Phi_z$ (°)	$\Phi_r$ (°)	$\Phi_\theta$ (°)	$\Phi_z$ (°)
	<b>Nano: HNTs</b>			<b>Nano: ZEOs</b>		
1	83,4	29,4	61,5	82,2	24,1	67,3
2	81,2	41,1	50,3	84,1	38,6	52,0
3	71,0	68,4	29,4	61,5	43,9	59,8
4	80,4	45,8	45,8	79,0	49,8	42,3
5	71,5	64,7	32,2	59,2	48,1	57,3
6	76,7	38,9	54,2	75,3	36,2	57,8
7	80,7	37,3	54,3	74,2	23,3	73,3

A partir dos valores de  $\cos^2 \phi_r$ ,  $\cos^2 \phi_z$  e  $\cos^2 \phi_\theta$ , foram construídos os triângulos de Wilchinsky, representando graficamente as tendências de orientação para cada amostra injetada. Os pontos pretos no centro dos triângulos ilustram a posição de uma amostra com orientação preferencial aleatória das lamelas cristalinas. Os triângulos podem ser conferidos nas Figuras de 4.81 a 4.83.

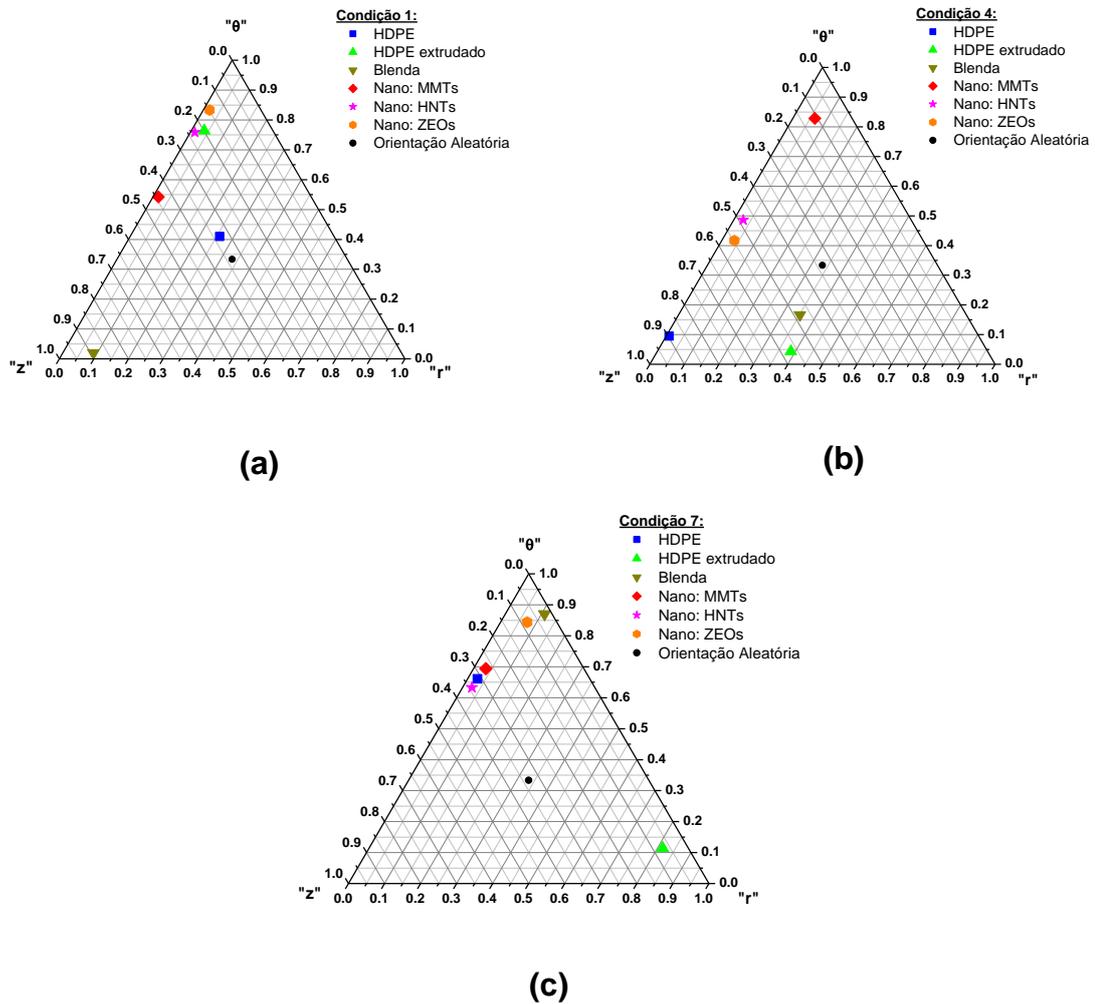


Figura 4.81 Triângulos de Wilchinsky para a orientação lamelar dos materiais injetados, mantendo-se  $Q = 35\text{cm}^3/\text{s}$  e  $P_{\text{emp}} = 400$  bar, e variando-se a temperatura do molde em (a)  $30^\circ\text{C}$ , (b)  $63^\circ\text{C}$  e (c)  $96^\circ\text{C}$ .

Analisando a Figura 4.81, observa-se que em temperaturas do molde de  $30$  e  $60^\circ\text{C}$  a orientação preferencial das lamelas cristalinas do HDPE nas peças injetadas é paralela ao plano "zθ", enquanto que em uma temperatura maior, de  $96^\circ\text{C}$ , a orientação preferencial das lamelas ocorre na direção "θ".

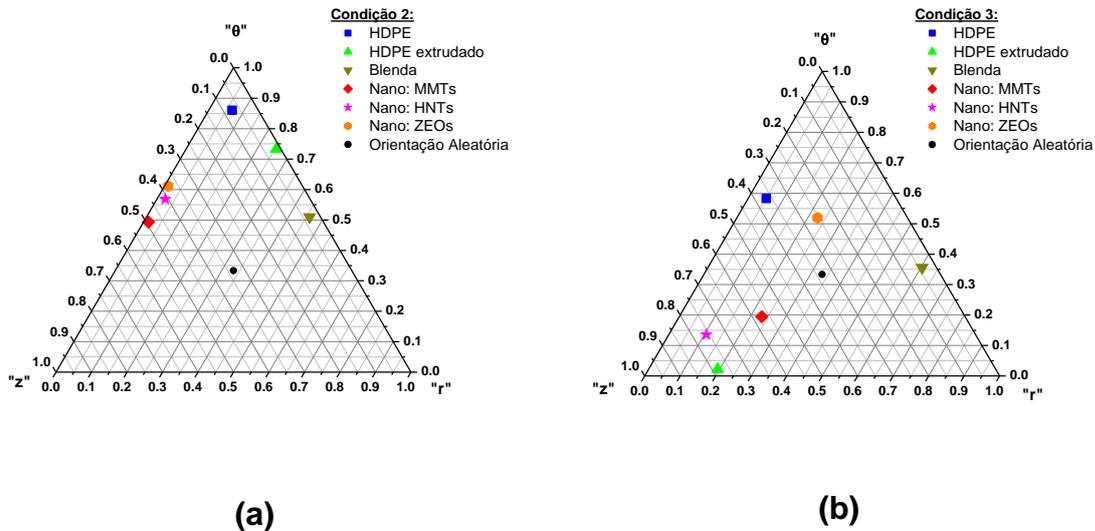


Figura 4.82 Triângulos de Wilchinsky para a orientação lamelar dos materiais injetados, mantendo-se  $T_w = 63^\circ\text{C}$  e  $P_{\text{emp}} = 400$  bar, e variando-se a vazão em (a)  $5$  e (b)  $65 \text{ cm}^3/\text{s}$ .

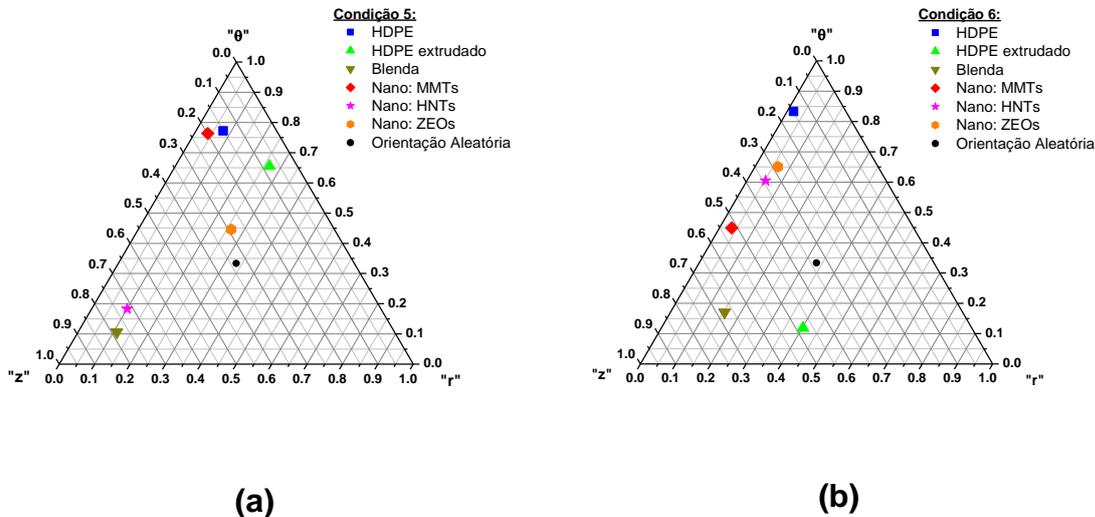


Figura 4.83 Triângulos de Wilchinsky para a orientação lamelar dos materiais injetados, mantendo-se  $T_w = 63^\circ\text{C}$  e  $Q = 35 \text{ cm}^3/\text{s}$ , e variando-se a pressão de empacotamento em (a)  $250$  e (b)  $550$  bar.

Na Figura 4.82 verifica-se que em baixas vazões volumétricas a orientação preferencial das lamelas cristalinas do HDPE puro ocorre na direção “ $\theta$ ”, enquanto que nos nanocompósitos essa orientação ocorre paralelamente ao plano “ $z\theta$ ”. Por fim, na Figura 4.83, observa-se que a orientação preferencial

das lamelas cristalinas é paralela aos planos “z $\theta$ ” ou é aleatória, como no caso do nanocompósito com zeólita.

Em todos os casos, observa-se que a direção preferencial de orientação das lamelas cristalinas é na direção “ $\theta$ ”, com menor grau na direção “z” e nenhum na direção “r”, conforme o esperado, devido ao forte fluxo elongacional nestas direções.

#### **4.6.4 Conclusões Parciais: Morfologia Cristalina e Orientação Molecular**

Observou-se que não houve o desenvolvimento de morfologias do tipo “pele-núcleo”, pois a cinética de cristalização do HDPE foi muito rápida, conforme o esperado.

Observa-se que os valores de índice de cristalinidade obtidos por DSC não dependeram significativamente das condições de injeção e sofreram pouca variação na presença das diferentes nanocargas. Comparando-se estes valores com os obtidos por WAXS, observa-se que existe uma corroboração entre os resultados das diferentes técnicas.

Em todas as amostras injetadas observou-se a formação de uma estrutura cristalina metaestável monocínica, devido às elevadas taxas de deformação que ocorrem na moldagem por injeção.

Pelas análises de SAXS, verificou-se que em menores temperaturas do molde a orientação preferencial das lamelas cristalinas do HDPE é paralela ao plano “z $\theta$ ”, enquanto que em temperaturas maiores a orientação preferencial é na direção “ $\theta$ ”. Em baixas vazões volumétricas a orientação preferencial das lamelas cristalinas no HDPE puro ocorreu na direção “ $\theta$ ”, enquanto nos nanocompósitos ocorreu paralelamente ao plano “z $\theta$ ”. Por fim, a pressão de empacotamento fez com que a orientação preferencial fosse paralela aos planos “z $\theta$ ” ou, em alguns casos, como no nanocompósito com zeólita, ela fosse aleatória.



## 5 CONCLUSÕES

A principal conclusão em relação ao objetivo principal deste projeto de pesquisa foi: o efeito das nanocargas sobre a cinética de cristalização e morfologia cristalina polimérica depende das condições impostas durante a cristalização do HDPE. Esta conclusão se deve aos seguintes resultados:

**(1)** Em condições quiescente e isotérmicas, a nucleação e crescimento cristalino foram favorecidos na presença das nanocargas; em condições quiescentes e não-isotérmicas, a nucleação e a cristalização global também foram aceleradas, porém a velocidade de crescimento foi muitas vezes prejudicada com a adição das nanopartículas;

**(2)** A presença das nanocargas alterou o tipo de nucleação, a geometria cristalina desenvolvida e os regimes de cristalização isotérmicos;

**(3)** O sistema de monitoramento ótico com fonte de laser de maior comprimento de onda foi bastante sensível a variações de material e parâmetros de processo, mostrando-se uma eficaz ferramenta no acompanhamento do processo de cristalização; a partir das curvas óticas foi possível observar o tempo de início de aparecimento de estruturas capazes de espalhar a luz transmitida (estruturas cristalinas em fase de crescimento) e o tempo de término da cristalização dos materiais.

**(4)** Durante a moldagem por injeção (caracterizada por altos gradientes de temperatura, pressão e deformação), a cristalização dos nanocompósitos iniciou-se antes do que o polímero puro; as altas taxas de cisalhamento e de alongação presentes na moldagem por injeção foram suficientes para vencer os emaranhamentos intermoleculares e as fracas interações com as superfícies das nanopartículas;

**(5)** Novamente, assim como em trabalhos anteriores do grupo, não foi observada uma correlação entre a intensidade final transmitida e o tamanho médio dos cristais formados nos materiais injetados.

**(6)** Não foram observadas mudanças significativas no índice de cristalinidade das amostras injetadas.

**(7)** O período longo das mostras variou pouco com as condições de injeção e também na presença das nanopartículas, fato esse que pode ser atribuído às fracas interações entre os componentes dos nanocompósitos. Somente em maiores temperaturas do molde é que o período longo e a espessura de lamela cristalina aumentaram significativamente nos nanocompósitos.

**(8)** Também pelas análises de SAXS, verificou-se que os diferentes tipos de materiais apresentaram orientações das lamelas cristalinas do HDPE em direções que dependiam diretamente das condições de injeção. Dessa forma, comprovou-se que as elevadas taxas de deformação cisalhante e alongacional deste processo foram capazes de modificar significativamente esta orientação, mesmo que o grau de cristalinidade não sofresse alterações.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

(1) Caracterizações por SAXS dos nanocompósitos poliméricos, em diferentes camadas ao longo da espessura das peças injetadas, para melhor compreender o efeito das nanopartículas na orientação das lamelas cristalinas.

(2) Obtenção dos índices de cristalinidade e tipos de estruturas ao longo da espessura das amostras injetadas para melhor entendimento dos sinais das curvas óticas e de espalhamento de raios-x de baixo ângulo.

(3) Realizar o monitoramento ótico dos nanocompósitos de HDPE, mas com as partículas modificadas com agente silano, e observar se este tratamento superficial irá gerar diferenças nas curvas óticas durante a cristalização.

(4) Acoplar um segundo detector no interior da cavidade do molde de injeção, tornando possível a análise de uma curva ótica a partir de um maior espalhamento de luz, com a fonte de  $\lambda = 632,8$  nm (menor absorção), identificando assim partículas de menores tamanhos.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PEACOCK, A. J. Handbook of Polyethylene Structures, Properties and Applications. New York: Marcel Dekker, Inc., 2000.
- [2] COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, p. 1-13, 2003.
- [3] ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, v. 28, p. 1-63, 2000.
- [4] TJONG, S. C. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. **Materials Science and Engineering**, v. 53, p. 73-197, 2006.
- [5] RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v. 28, p. 1539-1641, 2003.
- [6] JORDAN, J.; JACOB, L. I.; TANNENBAUM, R.; SHARAF, M. A.; JASIUK, I. Experimental trends in polymer nanocomposites – a review. **Materials Science and Engineering A**, v. 393, p. 1-11, 2005.
- [7] POZSGAY, A.; FRATER, T.; SZAZDI, L.; MÜLLER, P.; SAJÓ, I.; PUKANSKY, B. Gallery structure and exfoliation of organophilized montmorillonite: effect on composite properties. **European Polymer Journal**, v. 40, p. 27-36, 2004.
- [8] PASBAKHS, P.; ISMAIL, H.; FAUZI, M. N. A.; BAKAR, A. A. EPDM/modified halloysite nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 48, p. 405-413, 2010.
- [9] [www.mindat.org](http://www.mindat.org) (acesso em fevereiro de 2010).
- [10] PINNAVAIA, T. J.; BEALL, G. W. **Polymer-clay nanocomposites**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [11] ZENG, Q.H.; YU, A. B.; LU, G. Q.; PAUL, D. R. Clay-based polymer nanocomposites: research and commercial development. **Journal of Nanoscience Nanotechnology**, v. 5, p. 1574-1592, 2005.
- [12] [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com) (acesso em dezembro de 2009).

- [13] PASBAKHSH, P.; ISMAIL, H.; AHMAD FAUZI, M. N.; ABU BAKAR, A. Influence of maleic anhydride grafted ethylene propylene diene monomer (MAH-g-EPDM) on the properties of EPDM nanocomposites reinforced by halloysite nanotubes. **Polymer Testing**, v. 28, p. 548-559, 2009.
- [14] YUAN, P.; SOUTHON, P. D.; LIU, Z.; GREEN, M. E. R.; HOOK, J. M.; ANTILL, S. J.; KEPERT, C. Functionalization of halloysite clay nanotubes by grafting with  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 15742-15751, 2008.
- [15] SENDEROV, E.; HALASZ, I.; OLSON, D. H. On existence of hydroxyl nests in acid dealuminated zeolite Y. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 186, p. 94-100, 2014.
- [16] BOUSMINA, M. Study of intercalation and exfoliation processes in polymer nanocomposites. **Macromolecules**, v. 39, p. 4259-4263, 2006.
- [17] LOPES, A. C.; MARTINS, P.; LANCEROS-MENDEZ, S. Aluminosilicate and aluminosilicate based polymer composites: Present status, applications and future trends. **Progress in Surface Science**, v. 89, p. 239-277, 2014.
- [18] DELL'ANNO, G. **Development of a new class of hybrid reinforced thermoplastic composites based on nanoclays and woven glass fibres**. Tese (Tesi di Laurea), Università di Pisa, 2004.
- [19] GUO, B.; ZOU, Q.; LEI, Y.; DU, M.; LIU, M.; JIA, D. Crystallization behavior of polyamide 6/halloysite nanotubes nanocomposites. **Thermochimica Acta**, v. 484, p. 48 – 56, 2009.
- [20] PASBAKHSH, P.; ISMAIL, H.; FAUZI, M. N. A.; BAKAR, A. A. EPDM / modified halloysite nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 48, p. 405-413, 2010.
- [21] GUO, B.; ZOU, Q.; LEI, Y.; JIA, D. Structure and performance of polyamide 6 / halloysite nanotubes nanocomposites. **Polymer Journal**, v. 41, p. 835-842, 2009.
- [22] BARRIENTOS-RAMÍREZ, S.; OCA-RAMÍREZ, G. M.; RAMOS-FERNÁNDEZ, E. V.; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A.; PASTOR-BLAS,

- M. M.; GONZÁLEZ-MONTIEL, A. Surface modification of natural halloysite clay nanotubes with aminosilanes. Application as catalyst supports in the atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate. **Applied Catalysis A: General**, v. 406, p. 22-33, 2011.
- [23] DU, M.; GUO, B.; JIA, D. Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly(propylene). **European Polymer Journal**, v. 42, p. 1362-1369, 2006.
- [24] PLUEDDEMANN, E. P. **Silane coupling agents**. New York: Springer, 1991.
- [25] OLIVEIRA JR, A. R. **Obtenção de nanocompósitos polipropileno-argila compatibilizados com organossilanos**. Tese (Doutorado em Química), Programa de Pós-Graduação em Química (UNICAMP). Campinas, 2006.
- [26] KAWASUMI, M.; HASEGAWA, N.; KATO, M.; USUKI, A.; OKADA, A. Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids. **Macromolecules**, v. 30, p. 6333-6338, 1997.
- [27] MOLAN, G.E. in **Block Polymers** (Agarwal, S.L. ed.). New York: Plenum, 1970.
- [28] LOTTI, C.; ISAAC, C. S.; BRANCIFORTI, M. C.; ALVES, R. M. V.; LIBERMAN, S.; BRETAS, R. E. S. Rheological, mechanical and transport properties of blown films of high density polyethylene nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 44, p. 1346-1357, 2008.
- [29] ZHENG, X.; FOREST, G.; VAIA, R.; ARLEN, M.; ZHOU, R. A strategy for dimensional percolation in sheared nanorod dispersions. **Advanced Materials**, v. 19, p. 4038-4043, 2007.
- [30] LI, C.; CHOU, T. Continuum percolation of nanocomposites with fillers of arbitrary shapes. **Applied Physics Letters**, v. 90, 174108, 2007.
- [31] BAKER, D. R.; PAUL, G.; SREENIVASAN, S.; STANLEY, E. Continuum percolation threshold for interpenetrating squares and cubes. **Physical Review E**, v. 66, 046136, 2002.

- [32] FORNES, T. D.; YOON, P. J.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight. **Polymer**, v. 42, p. 9929-9940, 2001.
- [33] LU, C.; MAI, Y. W. Influence of aspect ratio on barrier properties of polymer-clay nanocomposites. **Physical Review Letters**, v. 95, 088303, 2005.
- [34] VAIA, R. A.; GIANNELIS, E. P. Lattice model of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates. **Macromolecules**, v. 30, p. 7990-7999, 1997.
- [35] VAIA, R. A.; GIANNELIS, E. P. Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates: Model Predictions and Experiment. **Macromolecules**, v. 30, p. 8000-8009, 1997.
- [36] DENNIS, H. R.; HUNTER, D. L.; CHANG, D.; KIM, S.; WHITE, J. L.; CHO, J. W.; PAUL, D. R. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. **Polymer**, v. 42, p. 9513-9522, 2001.
- [37] MATHIAS, L. J.; DAVIS, R. D.; JARRETT, W. L. Observation of alpha and gamma crystal forms and amorphous regions of nylon-6 clay nanocomposites using solid-state N-15 nuclear magnetic resonance. **Macromolecules**, v. 32, p. 7958-7960, 1999.
- [38] PRESCHILLA, N.; SIVALINGAM, G.; RASHEED, A. S. A.; TYAGI, S.; BISWAS, A.; BELLARE, J. R. Quantification of organoclay dispersion and lamellar morphology in poly(propylene)-clay nanocomposites with small angle X-ray scattering. **Polymer**, v. 49, p. 4285-4297, 2008.
- [39] KNAUERT, S. T.; DOUGLAS, J. F.; STARR, F. W. The effect of nanoparticle shape on polymer-nanocomposite rheology and tensile strength. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, vol. 45, 1882-1897, 2007.
- [40] SOUSA, J. A.; HAGE Jr., E. **Extrusão de termoplásticos**. Apostila de curso, UFSCar, 2006.
- [41] MARINI, J. **Influência da geometria da nanocarga na estruturação, orientação e propriedades de filmes tubulares de nanocompósi-**

- tos de PA6.** Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar). São Carlos, 2012.
- [42] MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos.** São Paulo: Artliber Editora, 2005.
- [43] CHOI, H. J.; RAY, S. S. A review on melt-state viscoelastic properties of polymer nanocomposites. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 11, p. 8241-8449, 2011.
- [44] BEATRICE, C. A. G.; ALVES, R. M. V.; BRANCIFORTI, M. C.; BRETAS, R. E. S. Rheological, mechanical, optical and transport properties of blown films of polyamide 6/residual monomer/montmorillonite nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 116, p. 3581-3592, 2010.
- [45] GU, S. Y.; REN, J.; WANG, Q. F. Rheology of poly(propylene)/clay nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, p. 2427-2434, 2004.
- [46] FAVARO, M. M.; BRANCIFORTI, M. C.; BRETAS, R. E. S. Influence of a terpolymer compatibilizer on the nanostructure of poly(trimethylene terephthalate)/montmorillonite nanocomposites. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 20, p. 940-949, 2009.
- [47] MARINI, J.; BRANCIFORTI, M. C.; LOTTI, C. Effect of matrix viscosity on the extent of exfoliation in EVA/organoclay nanocomposites. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 21, p. 408-417, 2010.
- [48] WANG, K.; LIANG, S.; DENG, J.; YANG, H.; ZHANG, Q.; FU, Q.; DONG, X.; WANG, D.; HAN, C. C. The role of clay network on macromolecular chain mobility and relaxation in isotactic polypropylene/organoclay nanocomposites. **Polymer**, v. 47, p. 7131-7144, 2006.
- [49] ZHAO, J.; MORGAN, A. B.; HARRIS, J. D. Rheological characterization of polystyrene-clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion. **Polymer**, v. 46, p. 8641-8860, 2005.

- [50] ZHENG, X.; FOREST, G.; VAIA, R.; ARLEN, M.; ZHOU, R. A strategy for dimensional percolation in sheared nanorod dispersions. **Advanced Materials**, v. 19, p. 4038-4043, 2007.
- [51] SHEN, L.; LIN, Y.; DU, Q.; ZHONG, W.; YANG, Y. Preparation and rheology of polyamide 6 / attapulgite nanocomposites and studies on their percolated structure. **Polymer**, v. 46, p. 5758-5766, 2005.
- [52] AUBRY, T.; RAZAFINIMARO, T.; MÉDÉRIC, P. Rheological investigation of the melt state elastic and yield properties of a polyamide-12 layered silicate nanocomposite. **Journal of Rheology**, v. 49, p. 425-440, 2005.
- [53] WAGENER, R.; REISINGER, T. J. G. A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites. **Polymer**, v. 44, p. 7513 – 7518, 2003
- [54] RANADE, A.; NAYAK, K.; FAIRBROTHER, D.; D'SOUZA, N. A. Maleated and non-maleated polyethylene-montmorillonite layered silicate blown films: creep, dispersion and crystallinity. **Polymer**, v. 46, p. 7323-7333, 2005.
- [55] LELE, A.; MACKLEY, M.; GALGALI, G.; RAMESH, C. In situ rheo-X-ray investigation of flow-induced orientation in layered silicate-syndiotactic polypropylene nanocomposite melt. **Journal of Rheology**, v. 46, p. 1091-1110, 2002.
- [56] SCHULTZ, J. M. **Polymer Crystallization – The Development of Crystalline Order in Thermoplastic Polymers**. Washington: Oxford University Press, 2001.
- [57] KREVELEN, D. W. V. **Properties of Polymer**. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B. V., 1990.
- [58] WUNDERLICH, B. **Macromolecular Physics**. vol.2. New York: Academic Press, 1976.
- [59] SPERLING, L. H. **Introduction to Physical Polymer Science**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1992.
- [60] HOFFMAN, J. D.; LAURITZEN Jr, J. I. Crystallization of bulk polymers with chain folding – Theory of growth of lamellar spherulites. **Journal of**

- Research National Bureau of Standards A**, v. 65A, p. 297-336, 1961.
- [61] HOFFMAN, J. D.; DAVIES, G. J.; LAURITZEN Jr, J. I. **The rate of crystallization of linear polymers with chain folding**. In: HANNAY, NB, ed. *Treatise in solid state chemistry*. New York: Plenum, v. 3, chap. 7, 1976.
- [62] HOFFMAN, J. D.; MILLER, R. L. Kinetics of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited: Theory and experiment. **Polymer**, v. 38, p. 3151-3212, 1997.
- [63] Di LORENZO, M. L.; SILVESTRE, C. Non-isothermal crystallization of polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 24, p. 917-950, 1999.
- [64] OZAWA, T. Kinetics of non-isothermal crystallization. **Polymer**, v. 12, p. 150-158, 1971.
- [65] NAKAMURA, K.; WATANABE, T.; KATAYAMA, K. Some aspects of nonisothermal crystallization of polymer. 1. Relationship between crystallization temperature, crystallinity and cooling conditions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 16, p. 1077-1091, 1972.
- [66] NAKAMURA, K.; KATAYAMA, K.; AMANO, T. Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. 2. Consideration of isokinetic condition. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 17, p. 1031-1041, 1973.
- [67] LIM, G. B. A.; MCGUIRE, K. S.; LLOYD, D. R. Nonisothermal crystallization of isotactic polypropylene in dotriacontane. 2. Effects of dilution, cooling rate, and nucleating agent addition on growth-rate. **Polymer Engineering and Science**, v. 33, p. 537-542, 1993.
- [68] LIU, T. X.; MO, Z. S.; WANG, S. G.; ZHANG, H. F. Nonisothermal melt and cold crystallization kinetics of poly(aryl ether ether ketone ketone). **Polymer Engineering and Science**, v. 37, p. 568-575, 1997.
- [69] DE CARVALHO, B.; BRETAS, R. E. S.; ISAYEV, A. I. Crystallization and microstructure in quenched slabs of various molecular weight polypropylenes: modified modeling and experiments. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 37, p. 2003-2015, 1999.

- [70] BRETAS, R. E. S. **Cristalização de Polímeros durante o Processamento**. 8º Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia, Brasil, 2005.
- [71] EDER, G.; JANESCHITZ-KRIEGL, H. Theory of shear-induced crystallization of polymer melts. **Colloid and Polymer Science**, v. 266, p. 1087-1094, 1988.
- [72] YEHL, G. S. I.; HONG, K. Z. Strain induced crystallization. 3. Theory. **Polymer Engineering and Science**, v. 19, p. 395-400, 1979.
- [73] DOUFAS, A. K.; DAIRANIEH, I. S.; MCHUGH, A. J. A continuum model for flow-induced crystallization of polymers melts. **Journal of Rheology**, v. 43, p. 85-109, 1999.
- [74] KIM, K. H.; ISAYEV, A. I.; KWON, K. Flow-induced crystallization in the injection molding of polymers: a thermodynamic approach. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 95, p. 502-523, 2005.
- [75] KIM, K. H.; ISAYEV, A. I.; KWON, K.; VAN SWEDEN, C. Modeling and experimental study of birefringence in injection molding of semicrystalline polymers. **Polymer**, v. 46, p. 4183-4203, 2005.
- [76] FARAH, M.; BRETAS, R. E. S. Characterization of iPP shear induced crystallization layers developed in a slit die. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, p. 3528-3541, 2004.
- [77] HOFFMAN, J. D.; WEEKS, J. J. Melting process and the equilibrium melting temperature of polychlorotrifluoroethylene. **Journal of Research National Bureau of Standards A**, v. 66, p. 13-28, 1962.
- [78] ZHOU, H. Nucleation and nucleating agents in crystalline polymers: A literature review. **GE CR&D Technical Report**, 1998.
- [79] EBENGOU, R. H. Adsorption as a mechanism for nucleating activity: A thermodynamic explanation. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 35, p. 1333-1338, 1997.
- [80] CHOI, D.; WHITE, J. L. Comparison of structure development in injection molding of isotactic and syndiotactic polypropylenes. **Polymer Engineering and Science**, v. 42, p. 1642-1656, 2002.

- [81] JOG, J. P. Crystallization in polymer nanocomposites. **Materials Science and Technology**, v. 22, p. 797-806, 2006.
- [82] HU, X.; LESSER, A. J. Effect of a silicate filler on the crystal morphology of poly(trimethylene terephthalate)/clay nanocomposites. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 41, p. 2275-2289, 2003.
- [83] HU, X.; LESSER, A. J. Non-isothermal crystallization of poly(trimethylene terephthalate) (PTT)/clay nanocomposites. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 205, p. 574-580, 2004.
- [84] RAZAVI-NOURI, M.; GHORBANZADEH-AHANGARI, M.; FEREDOON, A.; JAHANSHAHI, M. Effect of carbon nanotubes content on crystallization kinetics and morphology of polypropylene. **Polymer Testing**, v. 28, p. 46-52, 2009.
- [85] WU, D.; ZHOU, C.; FAN, X.; MAO, D.; BIAN, Z. Nonisothermal crystallization kinetics of poly(butylene terephthalate) montmorillonite nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 99, p. 3257-3265, 2006.
- [86] FAVARO, M. M.; REGO, B. T.; BRANCIFORTI, M. C.; BRETAS, R. E. S. Study of the Quiescent and Shear-Induced Crystallization Kinetics of Intercalated PTT/MMT Nanocomposites. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 48, p. 113-127, 2009.
- [87] MARINI, J.; BRANCIFORTI, M. C.; ALVES, R. M. V.; BRETAS, R. E. S. Effect of EVA as compatibilizer on the mechanical properties, permeability characteristics, lamellae orientation and long period of blown films of HDPE/clay nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 118, p. 3340-3350, 2010.
- [88] MAITI, P.; NAM, P. H.; OKAMOTO, M.; KOTAKA, T.; HASEGAWA, N.; ARIMITSU, U. The effect of crystallization on the structure and morphology of polypropylene/clay nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, v. 42, p. 1864-1871, 2002.
- [89] ROZANSKI, A.; MONASSE, B.; SZKUDLAREK, E.; PAWLAK, A.; PIORKOWSKA, E.; GALESKI, A.; HAUDIN, J. M. Shear induced crystalliza-

- tion of isotactic polypropylene based nanocomposites with montmorillonite. **European Polymer Journal**, v. 45, p. 88-101, 2009.
- [90] NOWACKI, R.; MONASSE, B.; PIORKOWSKA, E.; GALESKI, A.; HAUNDIN, J. M. Spherulite nucleation in isotactic polypropylene based nanocomposites with montmorillonite under shear. **Polymer**, v. 45, p. 4877-4892, 2004.
- [91] MAIO, E.; IANNACE, S.; SORRENTINO, L.; NICOLAIS, L. Isothermal crystallization in PCL/clay nanocomposites investigated with thermal and rheometric methods. **Polymer**, v. 45, p. 8893-8900, 2004.
- [92] RYAN, A. J.; STANFORD, J. L.; BRAS, W.; NYE, T. M. A synchrotron X-ray study of melting and recrystallization in isotactic polypropylene. **Polymer**, v. 38, p. 759-768, 1997.
- [93] MARINELLI, A. L. **Monitoramento ótico da moldagem por injeção e correlação entre os parâmetros do processo e o desenvolvimento da nanoperiodicidade estrutural de poliésteres**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar). São Carlos, 2003.
- [94] RYAN, A. J.; STANFORD, J. L.; BRAS, W.; NYE, T. M. W. A synchrotron X-ray study of melting and recrystallization in isotactic polypropylene. **Polymer**, v. 38, p. 759-768, 1997.
- [95] VONK, C. G. Investigation of non-ideal two-phase polymer structures by small angle X-ray scattering. **Journal of Applied Crystallography**, v. 6, p. 81-86, 1973.
- [96] BALTA-CALLEJA, F. J.; VONK, C. G. **X-ray scattering of synthetic polymers**. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1989.
- [97] STROBL, G. R.; SCHNEIDER, M. Direct evaluation of the electron density correlation function of partially crystalline polymers. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 18, p. 1343-1359, 1980.
- [98] VERMA, R. K.; HSIAO, B. S. Some new insights into the crystallization and melting mechanism in semicrystalline semistiff polymers. **Trends in Polymer Science**, v. 4, p. 312-319, 1996.

- [99] PRESCHILLA, N.; SIVALINGAM, G.; RASHEED, A. S. A.; TYAGI, S.; BISWAS, A.; BELLARE, J. R. Quantification of organoclay dispersion and lamellar morphology in poly(propylene)-clay nanocomposites with small angle X-ray scattering. **Polymer**, v. 49, p. 4285-4297, 2008.
- [100] WARD, I. M. **Structure and properties of oriented polymers**. London: Applied Science Publishers LTD., 1975.
- [101] GEDDE, U. W. **Polymer Physics**. London: Chapman & Hall, 1995.
- [102] TJONG, S. C.; BAO, S. P. Preparation and nonisothermal crystallization behavior of polyamide 6/montmorillonite nanocomposites. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 42, p. 2878 – 2891, 2004.
- [103] SIMAL, A. L. **Estrutura e propriedades dos polímeros**. São Carlos: EdUFSCar, 2002.
- [104] BILMEYER, F. **Textbook of polymer science**. New York: John Wiley & Sons, 1971.
- [105] BLUNDELL, D. J. Models for small angle X-ray scattering from highly dispersed lamellae. **Polymer**, v. 19, p. 1258 – 1266, 1978.
- [106] BAFNA, A.; BEAUCAGE, G.; MIRABELLA, F.; SKILLAS, G.; SUKUMARAN, S. Optical properties and orientation in polyethylene blown films. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 39, p. 2923-2936, 2001.
- [107] BAFNA, A.; BEAUCAGE, G.; MIRABELLA, F.; MEHTA, S. 3D hierarchical orientation in polymer-clay nanocomposite films. **Polymer**, v. 44, p. 1103-1115, 2003.
- [108] RULLAND, W. Small angle scattering of two-phase systems: determination and significance of systematic deviations from Poroud's law. **Colloid and Polymer Science**, v. 255, p. 417, 1977.
- [109] ALEXANDER, L. E. **X-ray diffraction methods in polymer science**. New York: John Wiley & Sons, 1969.
- [110] <http://www.injection-molding-resource.org> (acesso em janeiro 2010).
- [111] RAUWENDAAL, C. **Polymer extrusion**. Munich: Hanser Published, 4<sup>a</sup> ed., 2001.

- [112] TADMOR, Z.; GOGOS, C. G. **Principles of Polymer Processing**. New York: John Wiley & Sons, 1979.
- [113] MANAS-ZLOCZOWER, I.; TADMOR, Z. **Mixing and Compounding of Polymers. Theory and Practice**. New York: Hanser Publishers, 1994.
- [114] DREIBLATT, A.; EISE, K. **Intermeshing corotating twin-screw extruders” in Mixing in polymer processing**, ed. Rauwendaal, C. New York: Marcel Dekker, Inc., 1991.
- [115] FAVARO, M. M. **Cinética e Monitoramento Ótico da Cristalização e Caracterização Estrutural de Nanocompósitos Durante a Moldagem por Injeção**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar). São Carlos, 2009.
- [116] ROSATO, D. V.; ROSATO, D. V.; ROSATO, M. G. **Injection Molding Handbook**. Norwell: Kluwer Academic Publishers, 2000.
- [117] PÖTSCH, G.; MICHAELI, W. **Injection molding, an introduction**. Munich: Hanser Publishers, 1995.
- [118] TADMOR, Z. Molecular orientation in injection molding. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 18, p. 1753-1772, 1974.
- [119] VIANA, J. C. M. **Mechanical Characterisation of Injection Moulded Plates**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Polímeros). Universidade do Minho, Portugal, 1999.
- [120] FARAH, M. **Monitoramento “in-situ” da Cristalização de Blendas Poliméricas Durante a Moldagem por Injeção e sua Correlação com as suas Nanoestruturas**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar). São Carlos, 2004.
- [121] <http://ptgmedia.pearsoncmg.com> (acesso em dezembro de 2013).
- [122] VARGA, J. Supermolecular structure of isotactic polypropylene. **Journal of Materials Science**, v. 27, p. 2557-2579, 1992.
- [123] VIANA, J. C.; CUNHA, A. M.; BILLON, N. The thermomechanical environment and the microstructure of an injection moulded polypropylene copolymer. **Polymer**, v. 43, p. 4185-4196, 2002.

- [124] MOORE Jr, E. P. **Polypropylene Handbook**. New York: Hanser Publishers, 1996.
- [125] HSIUNG, C. M.; CAKMAK, M. Computer simulations of crystallinity gradients developed in injection molding of slowly crystallizing polymers. **Polymer Engineering and Science**, v. 31, p. 1372-1385, 1991.
- [126] HSIUNG, C. M.; CAKMAK, M.; WHITE, J. L. Crystallization phenomena in the injection molding of poly ether ether ketone and its influence on mechanical properties. **Polymer Engineering and Science**, v. 30, p. 967-980, 1990.
- [127] GOONNET, J.; GUILLET, J.; RAVERYRE, C.; ASSEZAT, G.; FULCHIRON, R.; SEYTRE, G. In-line monitoring of the injection molding process by dielectric spectroscopy. **Polymer Engineering and Science**, v. 42, p. 1171-1180, 2002.
- [128] FARAH, M.; MARINELLI, A. L.; BRETAS, R. E. S. Sistema ótico e método para monitorar a cristalização de materiais poliméricos durante a moldagem por injeção. **PI 0402618-7**, 2004.
- [129] MARINELLI, A. L.; FARAH, M.; BRETAS, R. E. S. Optical monitoring of polyesters injection molding. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 99, p. 563-579, 2006.
- [130] THOMAS, C. L.; BUR, A. J. In-Situ Monitoring of product Shrinkage During injection molding using an optical sensor. **Polymer Engineering and Science**, v. 39, p. 1291-1302, 1999.
- [131] FAVARO, M. M.; MARINELLI, A. L.; FARAH, M.; BRETAS, R. E. S. Optical monitoring of polypropylene crystallization during injection molding. **Polymer Engineering and Science**, v. 48, p. 257-266, 2008.
- [132] MEETEN, G. H. **Optical Properties of Polymers**. London: Elsevier Appl. Sci., 1986.
- [133] BORN, M.; WOLF, E. **Principles of optics. Electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light**. New York: Cambridge Univ. Press, 1999.
- [134] VAN DE HULST, H. C. **Light scattering by small particles**. New York: Dover Publications, Inc., 1981.

- [135] SOARES, K. **Desenvolvimento de Dispositivo Óptico para Medida em Tempo Real da Birrefringência de Polímeros Durante a Extrusão.** Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar). São Carlos, 2010.
- [136] HSIUNG, C. M.; CAKMAK, M.; WHITE, J. L. Crystallization phenomena in the injection molding of poly ether ether ketone and its influence on mechanical properties. **Polymer Engineering and Science**, v. 30, p. 967-980, 1990.
- [137] WANG, H.; CAO, B.; JEN, C. K.; NGUYEN, K. T.; VIENS, M. On-line ultrasonic monitoring of the injection molding process. **Polymer Engineering and Science**, v. 37, p. 363-376, 1997.
- [138] STEIN, R. S.; CRONAUER, J.; ZACHMANN, H. G. Real time scattering measurements of the crystallization of polymers and their blends. **Journal of Molecular Structure**, v. 383, p. 19-22, 1996.
- [139] YOON, D. Y.; STEIN, R. S. Effect of interference between anisotropic scattering entities on light scattering from polymer films. II: The correlation function approach. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v.12, p. 735-761, 1974.
- [140] PRUD'HOMME, R. E.; YOON, D.; STEIN, R. S. Scattering of Light from Spherulitic Polymers: Effect of Internal Structure. **Journal of Polymer Science**, v. 11, p. 104-1054, 1973.
- [141] SAWYER, L. C.; GRUBB, D. T. **Polymer Microscopy**. London: Chapman&Hall, 1996.
- [142] DING, Z.; SPRUIELL, J. An Experimental Method for Studying Nonisothermal Crystallization of Polymers at Very High Cooling Rates. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 34, p. 2783-2804, 1996.
- [143] HSIUNG, C. M.; CAKMAK, M. Computer simulations of crystallinity gradients developed in injection molding of slowly crystallizing polymers. **Polymer Engineering and Science**, v. 31, p. 1372-1385, 1991.

- [144] MORETTI, F.; FAVARO, M. M.; BRANCIFORTI, M.C.; BRETAS, R. E. S. Optical Monitoring of the Injection Molding of Intercalated Polypropylene Nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, v. 50, p. 1326-1339 2009.
- [145] [www.addivant.com](http://www.addivant.com) (acesso em dezembro de 2009).
- [146] BHARADWAJ, R. K. Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites. **Macromolecules**, v. 34, p. 9189-9192, 2001.
- [147] ZHANG, C.; WU, H. F.; MA, C. A.; SUMITA, M. Effect of vapor grown carbon fiber on non-isothermal crystallization kinetics of HDPE/PMMA blend. **Materials Letters**, v. 60, p. 1054-1058, 2006.
- [148] CHEN, Y.; ZOU, H.; LIANG, M.; CAO, Y. Melting and crystallization behavior of partially miscible high density polyethylene / ethylene vinyl acetate copolymer (HDPE / EVA) blends. **Thermochimica Acta**, v. 586, p. 1-8, 2014.
- [149] [www.dowcorning.com](http://www.dowcorning.com) (acesso em dezembro de 2009).
- [150] [www.braskem.com.br](http://www.braskem.com.br) (acesso em dezembro de 2009).
- [151] PESSANHA, A. B.; ROCHAL, M. C. G.; SILVA, A. H. M. F. T. Silane grafting and moisture crosslinking of LLDPE by a reactive extrusion process: effect of processing conditions and reaction system. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 21, p. 53-58, 2011.
- [152] SPENCER, M. W.; CUI, L.; YOO, Y.; PAUL, D. R. Morphology and properties of nanocomposites based on HDPE/HDPE-g-MA blends. **Polymer**, v. 51, p. 1056-1070, 2010.
- [153] [www.innova.ind.br](http://www.innova.ind.br) (acesso em dezembro de 2010).
- [154] [www.zeolyst.com](http://www.zeolyst.com) (acesso em julho de 2010).
- [155] [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com) (acesso em janeiro 2010).
- [156] [www.nanoclay.com](http://www.nanoclay.com) (acesso em janeiro 2010).
- [157] MARINI, J.; BRETAS, R. E. S. Influence of shape and surface modification of nanoparticle on the rheological and dynamic-mechanical properties of polyamide 6 nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, v. 53, p. 1512-1528, 2013.

- [158] HE, H.; DUCHET, J.; GALY, J.; GERARD, J. Grafting of swelling clay materials with 3-aminopropyltriethoxysilane. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 288, p. 171-176, 2005.
- [159] PARK, S.; KIM, B.; SEO, D.; RHEE, K.; LYU, Y. Effects of a silane treatment on the mechanical interfacial properties of montmorillonite/epoxy composites. **Materials Science and Engineering A**, v. 256, p. 74-78, 2009.
- [160] CHOW, W. S.; NEOH, S. S. Dynamic mechanical, thermal and morphological properties of silane-treated montmorillonite reinforced polycarbonate nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 114, p. 3967-3975, 2009.
- [161] SUBRAMANI, S.; CHOI, S.; LEE, J.; KIM, J. H. Aqueous dispersion of novel silylated polyurethane-acrylic hybrid/clay nanocomposite. **Polymer**, v. 48, p. 4691-4703, 2007.
- [162] MARTINS, C. G. **Nanocompósitos de polipropileno tenacificado**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar). São Carlos, 2007.
- [163] XIE, W.; GAO, Z.; PAN, W.; HUNTER, D.; SINGH, A.; VAIA, R. Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite. **Chemistry of Materials**, v. 13, p. 2979-2990, 2001.
- [164] SANDERS, R.; WASHTON, N. M.; MUELLER, K. T. Measurement of the reactive surface area of clay minerals using solid-state NMR studies of a probe molecule. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 5491-5498, 2010.
- [165] HERRERA, N. N.; LETOFFE, J. M.; PUTAUX, J. L.; DAVID, L.; BOURGEAT-LAMI, E. Aqueous dispersion of silane-functionalized laponite clay platelets. A first step toward the elaboration of water-based polymer/clay nanocomposites. **Langmuir**, v. 20, p. 1567-1571, 2004.

- [166]HERMOSÍN, M. C.; CORNEJO, J. Methylation of sepiolite and palygorskite with diazomethane. **Clay and Clay Minerals**, v. 34, p. 591-596, 1986.
- [167]OKAMOTO, M. Recent advances in polymer/layered silicate nanocomposites: an overview from science to technology. **Materials Science and Technology**, v. 22, p. 756-779, 2006.
- [168]DU, M.; GUO, B.; JIA, D. Newly emerging applications of halloysite nanotubes: a review. **Polymer International**, v. 59, p. 574-582, 2010.
- [169]FREDRICKSON, G. H.; BICERANO, J. Barrier properties of oriented disk composites. **Journal of Chemical Physics**, v. 110, p. 2181-2188, 1999.
- [170]ZENG, Q.; MRAYED, S. M.; YU, A. Interfacial interactions in clay-based polymer nanocomposites: effect of surfactant. **Advanced Materials Research**, v. 129 – 131, p. 607-611, 2010.
- [171]TURCSANYI, B.; PUKANSZKY, B.; TUDOS, F. Composition dependence of tensile yield stress in filled polymers. **Journal of Materials Science Letters**, v. 7, p. 160-162, 1988.
- [172]PAN, B.; REN, J.; YUE, Q.; LIU, B.; ZHANG, J.; YANG, S. Interfacial interactions and performance of polyamide 6/modified attapulgite clay nanocomposites. **Polymer Composites**, v. 30, p. 147-153, 2009.
- [173]CAPADONA, J. R.; SHANMUGANATHAN, K.; TYLER, D. J.; ROWAN, S. J.; WEDER, C. Stimuli-responsive polymer nanocomposites inspired by the sea cucumber dermis. **Science**, v. 319, p. 1370-1374, 2008.