

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

**ANÁLISE COMPARATIVA DE FADIGA MECÂNICA EM COMPÓSITOS DE  
POLIPROPILENO COM TALCO E COM NANOARGILA**

Aluna: Rafaela Imamura

São Carlos  
Ano 2010



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

**ANÁLISE COMPARATIVA DE FADIGA MECÂNICA EM COMPÓSITOS DE  
POLIPROPILENO COM TALCO E COM NANOARGILA**

Rafaela Imamura

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

Orientador: Dr. José Alexandrino de Sousa

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos

Ano 2010

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

I31ac

Imamura, Rafaela.

Análise comparativa de fadiga mecânica em compósitos de polipropileno com talco e com nanoargila / Rafaela Imamura. -- São Carlos : UFSCar, 2011.

170 f.

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

1. Engenharia de materiais. 2. Fadiga mecânica. 3. Compósitos poliméricos. 4. Compatibilização interfacial. 5. Propriedades mecânicas. I. Título.

CDD: 620.11 (20ª)



## **Dedicatória**

Dedico este trabalho a todas as pessoas que me ajudaram a chegar até aqui, em especial aos meus pais Celso e Luzia e minha irmã Gabriela, que sempre acreditam em mim, e mesmo nas horas difíceis me apoiaram e me incentivaram dando forças para eu continuar.

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

## **VITAE DA CANDIDATA**

Engenheira de Materiais, com ênfase em polímeros, pela Universidade Federal de São Carlos – UFSCar (2007).



MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO  
DE

RAFAELA IMAMURA

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 17 DE MAIO DE 2010.

BANCA EXAMINADORA:



JOSÉ ALEXANDRINO DE SOUSA  
ORIENTADOR  
PPG-CEM/ UFSCar



ELIAS/HAGE JUNIOR  
PPG-CEM/UFSCAR



CARLITO CALIL JUNIOR  
EESC/ USP





## AGRADECIMENTOS

A Deus e minha família pelo apoio e incentivo que tive em todos os momentos da minha vida.

Ao Prof. Dr. José Alexandrino Sousa, pela orientação, conselhos, paciência e discussões feitas que tornou possível este trabalho. Agradeço também aos meus colegas de grupo, em especial a Joice Motezuki que trabalhou comigo desde o começo.

Agradeço a Profa. Dra. Márcia Branciforti, a Dra. Ana Catarina Gomes e ao Prof. Dr. Kinglston Soares pela ajuda inestimável na realização de ensaios.

Ao Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) por permitir o uso do equipamento de fadiga e possibilitar a realização deste trabalho. Ao Fabrício, ao Helton e ao Ricardo em especial, que me ajudaram sempre que precisei.

Aos docentes e funcionários do DEMa/UFSCar, que contribuíram direta ou indiretamente na realização deste trabalho, em especial ao professor Elias Hage Júnior, ao professor Carlito Calil Júnior (EESC – USP) e Mário Miranda.

Aos meus amigos e colegas do DEMa pela amizade, paciência, incentivo, colaboração, ensinamentos e compreensão. Em especial ao Rafael Leal da Costa que me apoiou nas horas mais difíceis. .

A Basell, pela doação do Polipropileno

A Magnesita pela doação do Talco.

A CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.



## RESUMO

O talco é uma carga mineral lamelar conhecida e bastante usada em compósitos de polipropileno (PP), por elevar a eficiência de reforço mecânico do polímero. Por outro lado, o interesse pela nanoargila, também carga mineral lamelar, vem crescendo por esta aprimorar as propriedades do polímero, com uso do nanoreforço em teores muito mais reduzidos em comparação ao dos compósitos tradicionais. Com isso, buscou-se neste trabalho fazer uma análise comparativa do comportamento de fadiga sob ciclagem mecânica de dois tipos de compósitos de i-PP homopolímero: nanocompósitos com 2 e 5% de nanoargila organofílica (O-MMT) e microcompósitos com 8 e 25% de talco ultrafino. O objetivo foi analisar a influência do tamanho das partículas do reforço e do grau de interação interfacial matriz-reforço nas propriedades de resistência e durabilidade mecânica sob fadiga destes compósitos. Todos os compósitos empregaram o PP maleado (PP-g-MAH) como compatibilizante interfacial e foram processados numa extrusora dupla-rosca e moldados por injeção. Os ensaios de fadiga foram realizados em corpos de prova de tração no modo de tensão controlada, com uma onda senoidal na frequência de 1 Hz e  $R = 0,1$ . Foram também realizados os ensaios estáticos de tração e resistência ao impacto, microscopia eletrônica (MEV e MET) e análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA). De forma geral, os microcompósitos de PP com 8 e 25% de talco apresentaram desempenho sob fadiga superior em relação aos nanocompósitos de O-MMT; entretanto, sem alcançar valores de tensão limite de endurecimento dentro do intervalo de duração dos ensaios de até  $1 \times 10^6$  ciclos. A principal conclusão neste estudo demonstrou que na definição da resistência à fadiga dos dois tipos de compósitos de PP com módulo elástico equivalentes, as fortes interações polímero-reforço presentes nos microcompósitos de PP/talco, tal como identificadas por análise DMTA, prevaleceram sobre o tamanho reduzido das nanopartículas de O-MMT, porém com presença de aglomerados.



## **MECHANICAL FATIGUE ANALYSIS OF POLYPROPYLENE COMPOSITES REINFORCED WITH TALC AND NANOCCLAY**

### **ABSTRACT**

Talc is a well known lamellar mineral filler much used for mechanical reinforcement of polypropylene (PP) composites. Mineral nanoclay is also a lamellar filler that is gaining much interest due to its reinforcement effect achieved at relatively much reduced filler content. So the main objectives of this work were to establish a comparative study on the mechanical fatigue properties of isotactic PP composites reinforced with both types of fillers: nanocomposites with 2 and 5 wt. % of organophilic nanoclay and microcomposites with 8 and 25 wt.% of ultrafine talc, where the influence of distinct filler particles size and different filler-matrix interfacial interactions were analyzed on the fatigue life and strength properties of these materials with potential engineering applications. All composites were subjected to short-term tensile and Izod impact tests, dynamic-mechanical thermal analysis and microstructural characterization via SEM and TEM, in order to correlate the analyzed characteristics to the fatigue behavior of the materials. The fatigue tests were carried out under stress controlled mode in tensile tension-tension, with a sinusoidal stress input at 1 Hz frequency and  $R = 0.1$ . Maleated PP contributed to the enhancement of short-term mechanical properties of talc-filled composites, whilst its influence was much reduced on the same properties of O-MMT nanocomposites, due to the modest nanoclay exfoliation achieved in the non-polar PP polymer matrix. In general terms, talc-filled PP microcomposites showed better fatigue performance in comparison to the nanocomposites with O-MMT. However, their Wöhler fatigue S-N curves did not indicate fatigue endurance limits, within the fatigue span of up to  $1 \times 10^6$  cycles. The main conclusion derived from this study, indicated that when both types of composites exhibited equivalent elastic modulus enhancement, the stronger filler-polymer interfacial interactions present in the talc-filled microcomposites prevailed over the reduced filler particles size of the nanocomposites of O-MMT, however with presence of nanoparticles agglomerates.



## **PUBLICAÇÕES**

IMAMURA, R., BRANCIFORTI, M.C, SOUSA, J.A. Fatigue behavior of micro and nanocomposites of polypropylene talc versus nanoclay. POLYMER PROCESS SOCIETY 26th ANNUAL MEETING – PPS 26. Banff – Canadá. Julho, 2010

IMAMURA, R., MOTEZUKI, J.E., SOUSA, J.A. Comparação de propriedades mecânicas em compósitos de polipropileno com talco e com nanoargila. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS - 19º CBECiMat. Campos do Jordão – São Paulo. Novembro, 2010.





## SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA .....	I
AGRADECIMENTOS .....	III
RESUMO .....	V
ABSTRACT .....	VII
PUBLICAÇÕES.....	IX
SUMÁRIO .....	XI
ÍNDICE DE TABELAS.....	XV
ÍNDICE DE FIGURAS .....	XVII
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES .....	XXIII
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	5
2.1 MATERIAIS ESTUDADOS .....	5
2.1.1 Polipropileno .....	5
2.1.2 Argila Nanoestruturada .....	7
2.1.3 Talco .....	9
2.2 PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS .....	12
2.2.1 Microcompósito polímero/talco .....	12
2.2.1.1 Previsão de Módulo Elástico .....	14
2.2.1.2 Aspectos Gerais sobre a Interface Polímero/Reforço.....	16
2.2.2 Nanocompósito Polímero/Argila.....	18
2.2.2.1 Tipos de Nanocompósitos .....	19
2.2.2.2 Métodos Preparativos do Nanocompósito.....	22
2.2.2.3 Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos.....	23
2.3 COMPORTAMENTO DEFORMACIONAL E DE RESISTÊNCIA MECÂNICA DOS COMPÓSITOS.....	25
2.4 ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICA (DMTA).....	28
2.5 DURABILIDADE OU RESISTÊNCIA MECÂNICA DE LONGA DURAÇÃO .....	31
2.5.1 Fadiga.....	32
2.5.2. Técnicas de Análise do Comportamento sob Fadiga.....	37
2.5.2.1 Curvas S-N.....	38
2.5.2.2 Propagação de Trinca por Fadiga Dinâmica .....	39
2.5.3. Limites de Resistência .....	42
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	45
3.1 PREPARAÇÃO DE UM MICROCOMPÓSITO DE PP/TALCO .....	46
3.2 COMPATIBILIZAÇÃO INTERFACIAL .....	46
3.3. PROCESSAMENTO E PROPRIEDADES DE CURTA DURAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS.....	48
3.4 PROPRIEDADES DE LONGA DURAÇÃO DE COMPÓSITOS .....	54
3.5 CONSIDERAÇÕES SOBRE A REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	69

4	MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	71
4.1	MATERIAIS .....	71
4.1.1	Polipropileno (PP).....	71
4.1.2	Compatibilizante interfacial PP-g-MAH.....	71
4.1.3	Talco.....	72
4.1.4	Argila Organofílica .....	72
4.1.5	Estabilizantes e Antioxidantes .....	73
4.2	REÔMETRIA DE TORQUE.....	74
4.3	ÍNDICE DE FLUIDEZ (MFI) .....	75
4.4	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) .....	76
4.5	PREPARAÇÃO DA MATRIZ POLIMÉRICA.....	77
4.6	PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS.....	78
4.6.1	Preparação do Compósito de PP com Talco.....	79
4.6.2	Preparação do Compósito de PP com Nanoargila .....	80
4.7	MONITORAMENTO DO GRAU DE DISPERSÃO DA NANOARGILA .....	81
4.8	PREPARAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA.....	82
4.9	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO REFORÇO NO COMPÓSITO.....	84
4.10	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	85
4.11	RAIO X .....	86
4.12	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET).....	87
4.13	ENSAIO DE TRAÇÃO .....	88
4.14	ENSAIO DE IMPACTO .....	88
4.15	ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA (DMTA).....	89
4.16	ENSAIO DE FADIGA .....	90
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	95
5.1	CARACTERIZAÇÃO DA MATRIZ DE POLIPROPILENO .....	95
5.1.1	Reômetria de Torque (Haake).....	95
5.1.2	Índice de Fluides.....	97
5.1.3	Determinação da Cristalinidade da Matriz por DSC .....	98
5.2	MONITORAMENTO DO GRAU DE DISPERSÃO DA NANOARGILA .....	99
5.3	CONCENTRAÇÃO REAL DE REFORÇO NOS COMPÓSITOS .....	102
5.4	ANÁLISE MICROESTRUTURAL DOS COMPÓSITOS POR MEV .....	103
5.5	GRAU DE INTERCALAÇÃO/ESFOLIAÇÃO DA NANOARGILA .....	106
5.5.1	Técnica de Raio-X.....	106
5.5.2	MET .....	108
5.6	PROPRIEDADES MECÂNICAS EM TRAÇÃO .....	111
5.7	PROPRIEDADES DE RESISTÊNCIA AO IMPACTO .....	120
5.8	ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICA (DMTA) .....	124
5.9	ENSAIOS DE FADIGA MECÂNICA .....	130
6.	CONCLUSÕES .....	147
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	151
8.	BIBLIOGRAFIA .....	153
	APÊNDICE A.....	163
	APÊNDICE B.....	165

APÊNDICE C .....	167
APÊNDICE D .....	169



## INDICE DE TABELAS

TABELA 2. 1: FORMAS E RAZÕES DE ASPECTO DOS PRINCIPAIS TIPOS DE REFORÇOS/CARGAS UTILIZADOS EM COMPÓSITOS POLIMÉRICOS . . . . .	13
TABELA 4. 1. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DA ANÁLISE TÉRMICA POR DSC . . . . .	77
TABELA 4. 2: PROPORÇÕES TESTADAS DE POLIPROPILENO DE BAIXO E ALTO PESO MOLECULAR. . . . .	77
TABELA 5. 1 VALORES DE VISCOSIDADE PARA PP'S CONTROLES E RESPECTIVAS MISTURAS EM TRÊS COMPOSIÇÕES DISTINTAS. . . . .	96
TABELA 5. 2 ÍNDICE DE FLUIDEZ DOS DIFERENTES GRADES DE PP E DA COMPOSIÇÃO 3:1 . . . . .	98
TABELA 5. 3. CRISTALINIDADE OBTIDA DO PP SEM COMPATIBILIZANTE, COM 1% E 2% DE PP-G-MAH . . . . .	98
TABELA 5. 4: CONCENTRAÇÃO EM MASSA E VOLUME DOS COMPÓSITOS DE PP COM REFORÇO DE TALCO E NANOARGILA. . . . .	103
TABELA 5. 5 VALORES DOS ÂNGULOS DE DIFRAÇÃO E ESPAÇAMENTO BASAL DA MONTMORILONITA PURA E DE SEUS NANOCOMPÓSITOS. . . . .	107
TABELA 5. 6: DADOS DE PROPRIEDADES DE TRAÇÃO DOS MICROCOMPÓSITOS DE TALCO COM E SEM COMPATIBILIZANTE. . . . .	112
TABELA 5. 7: COMPARAÇÃO DE PROPRIEDADES DE MÓDULO ELÁSTICO E RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DE MICROCOMPÓSITOS DE TALCO GM-10 (SEM PP-G-MAH) E GM-5 (COM PP-G-MAH) . . . . .	114
TABELA 5. 8 DADOS DO ENSAIO DE TRAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS. . . . .	116
TABELA 5. 9: DADOS DE PROPRIEDADES DE TRAÇÃO DO PP CONTROLE E DOS COMPÓSITOS DE PP/2MMT, PP5MMT, PP/8TALCO E PP/25TALCO. . . . .	118
TABELA 5. 10: RESISTÊNCIA AO IMPACTO DO PP CONTROLE E COMPÓSITOS. . . . .	120
TABELA 5. 11. RESISTÊNCIA AO IMPACTO DE MICROCOMPÓSITOS DE TALCO COM E SEM COMPATIBILIZANTE. . . . .	121
TABELA 5. 12. RESISTÊNCIA AO IMPACTO DO PP CONTROLE E DOS NANOCOMPÓSITOS COM E SEM ENTALHE. . . . .	122
TABELA 5. 13: DADOS DA T <sub>g</sub> E DO MÓDULO DE ARMAZENAMENTO RELATIVO (E' <sub>c</sub> /E' <sub>m</sub> ) DOS COMPÓSITOS DE PP EM VÁRIAS TEMPERATURAS. . . . .	127

TABELA A. 1. PROPRIEDADES DO PP HP550K:.....	163
TABELA A. 2. PROPRIEDADES DO PP HP648S.....	163
TABELA A. 3. PROPRIEDADES DO PP-G-MAH (POLYBOND 3200) .....	164
TABELA A. 4. PROPRIEDADES DO IRGANOX 1010.....	164
TABELA A. 5. PROPRIEDADES DO IRGAFOS 168.....	164
TABELA C. 1 OBTENÇÃO DA NORMALIDADE DA SOLUÇÃO DE PP-G-MAH EM XILENO. .....	167

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2. 1: ESTRUTURA DOS FILOSSILICATOS 2:1 MOSTRANDO DUAS CAMADAS DE SILICATO DE ALUMÍNIO COM CÁTIOS SÓDIO NAS GALERIAS .....	7
FIGURA 2. 2 (A) ESTRUTURA CRISTALINA DO TALCO, (B) PLANO IDEALIZADO DAS FOLHAS DE SÍLICA .....	9
FIGURA 2. 3: RAZÃO DE ÁREA/VOLUME VERSUS RAZÃO DE ASPECTO DE DIFERENTES TIPOS DE REFORÇOS .....	13
FIGURA 2. 4: EQUILÍBRIO DAS FORÇAS EM SISTEMA CONSISTINDO DE UMA GOTA SOBRE SUBSTRATO SÓLIDO .....	17
FIGURA 2. 5: REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DE ARGILAS LAMELARES .....	19
FIGURA 2. 6: VISUALIZAÇÃO DE PARTÍCULAS QUE PARECEM SER MAIS LONGAS DO QUE LAMELAS DE O-MMT .....	20
FIGURA 2. 7: POSSÍVEIS ESTRUTURAS DE SEREM OBTIDAS APÓS A PRODUÇÃO DOS (NANO) COMPÓSITOS .....	21
FIGURA 2. 8: - ESQUEMA DA PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS PELA TÉCNICA DE INTERCALAÇÃO A PARTIR DO ESTADO FUNDIDO .....	23
FIGURA 2. 9 CURVAS TEÓRICAS PARA A DEFORMAÇÃO RELATIVA NA RUPTURA DE POLÍMEROS CARREGADOS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CARGA, PARA A CONDIÇÃO DE ADESÃO PERFEITA E SEM ADESÃO .....	26
FIGURA 2. 10: POLIPROPILENO: TEMPO DE VIDA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA CÍCLICA (AUTO-AQUECIMENTO ACIMA DE 1 Hz) .....	36
FIGURA 2. 11. CURVA DE WÖHLER, RELACIONANDO A TENSÃO OU DEFORMAÇÃO APLICADA SOB CICLAGEM MECÂNICA COM A VIDA ÚTIL SOB FADIGA DE MATERIAIS. ....	37
FIGURA 2. 12: AMPLITUDE DE TENSÃO VERSUS LOGARITMO DO NÚMERO DE CICLOS PARA FALHA (N) PARA (A) MATERIAL QUE APRESENTA LIMITE DE FADIGA E (B) MATERIAL QUE NÃO APRESENTA LIMITE DE FADIGA .....	38
FIGURA 2. 13: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO LOGARITMO DA TAXA DE PROPAGAÇÃO DE TRINCA DE FADIGA $da/dN$ EM FUNÇÃO DO LOGARITMO DA FAIXA DO FATOR DE INTENSIDADE $\Delta K$ .....	40



FIGURA 3. 1: AMPLITUDE DE DEFORMAÇÃO VERSUS NÚMERO DE CICLOS PARA FALHA DE PP CONTROLE E COMPÓSITOS DE PP COM 2% DE MICA, 2,35% DE TALCO E 3,25% DE WOLLASTONITA .....	55
FIGURA 3. 2: CORPOS DE PROVA DE PP E PA-6 APÓS RUPTURA SOB FADIGA [83]. ...	57
FIGURA 3. 3. SUPERFÍCIE TÍPICA DA SUPERFÍCIE DE FRATURA SOB FADIGA DO NANOCOMPÓSITO DE PA-6 .....	59
FIGURA 3. 4: FOTOGRAFIAS DE CPS DO COMPÓSITO PP/40% TALCO TESTADO SOB DIFERENTES FREQUÊNCIAS (TENSÃO EM FADIGA DE 85% DA TENSÃO DE RUPTURA DO MATERIAL). (A) 0,5 Hz/ B) 1 Hz/ c) 2 Hz/ D) 5 Hz/ E) 10 Hz E F) 20 Hz [82].	60
FIGURA 3. 5: CURVA S-N DE PP E SEUS COMPÓSITOS .....	62
FIGURA 3. 6 SUPERFÍCIES DE FRATURA SOB FADIGA DOS COMPÓSITOS DE PP COM (I) NANOARGILA (5%) E COM (II) TALCO (40%) .....	63
FIGURA 3. 7: RELAÇÃO ENTRE $N_F$ E $\tan \delta$ DETERMINADA NA TEMPERATURA DE 80 °C PARA OS COMPÓSITOS DE PP/PP-G-MAH/FV NÃO ENVELHECIDOS E PRÉ-ENVELHECIDOS SOB FADIGA, EM FUNÇÃO DO TEOR DE PP-G-MAH NO COMPÓSITO .....	64
FIGURA 3. 8: CURVAS S-N DOS MATERIAIS A DIFERENTES FREQUÊNCIAS. ....	66
FIGURA 4. 1: ESTRUTURA DA ARGILA CLOISITE 20A .....	73
FIGURA 4. 2 MISTURADOR INTERNO COM ROTORES GIRATÓRIOS .....	74
FIGURA 4. 3: TAN DELTA DO PP CONTROLE ENSAIADO DUAS VEZES.....	90
FIGURA 4. 4: FOTO DA MÁQUINA INSTRON 8872.....	91
FIGURA 5. 1: CURVAS DE TEMPERATURA, TEMPO E TORQUE DA COMPOSIÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE 3 HP648S:1 HP550K, A 200°C E 75 RPM .....	95
FIGURA 5. 2: VISCOSIDADE DOS DIFERENTES GRADES DE PP EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	97
FIGURA 5. 3: TERMOGRAMAS DO PP CONTROLE SEM COMPATIBILIZANTE E DO PP CONTROLE COM 1 E 2% DE COMPATIBILIZANTE. . ....	99
FIGURA 5. 4 INTENSIDADE EM (V) EM FUNÇÃO DO TEMPO MEDIDA PELO DETECTOR ÓTICO IN-LINE DURANTE EXTRUSÃO DO NANOCOMPÓSITO DE PP/0,5MMT .....	100
FIGURA 5. 5 INTENSIDADE EM (mV) EM FUNÇÃO DO TEMPO MEDIDA PELO DETECTOR ÓTICO IN-LINE DURANTE EXTRUSÃO DO NANOCOMPÓSITO DE PP/1MMT .....	101

FIGURA 5. 6: INTENSIDADE EM (V) EM FUNÇÃO DO TEMPO MEDIDA PELO DETECTOR ÓTICO IN-LINE DURANTE EXTRUSÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DE PP/0,5MMT, PP/1MMT E PP/3,1MMT.....	102
FIGURA 5. 7- FOTOMICROGRAFIAS DE MEV DE SUPERFÍCIES CRIOFATURADAS DE COMPÓSITOS DE PP: (A) PP CONTROLE (B) COM 2% DE O-MMT (C) COM 5% DE O-MMT (D) COM 8% DE TALCO E (E) COM 25% DE TALCO. ....	105
FIGURA 5. 8 DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DA O-MMT PURA, DO CONCENTRADO DE NANOARGILA, DO PP/0,5MMT, PP/1MMT, PP/2MMT E PP/5MMT .....	108
FIGURA 5. 9: FOTOMICROGRAFIAS DE MET DE PP/2MMT E PP/5MMT EM DIVERSOS AUMENTOS.....	110
FIGURA 5. 10: RESISTÊNCIA A TRAÇÃO (RT) DOS MICROCOMPÓSITOS DE PP (COM E SEM COMPATIBILIZANTE), EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE TALCO. ...	112
FIGURA 5. 11. MÓDULO ELÁSTICO (E) DOS MICROCOMPÓSITOS DE PP (COM E SEM COMPATIBILIZANTE), EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE TALCO. ....	113
FIGURA 5. 12. MÓDULO ELÁSTICO EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DOS MICROCOMPÓSITOS DE PP COM TALCO GM-10 E GM-5 .....	115
FIGURA 5. 13: RESISTÊNCIA À TRAÇÃO (RT) EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA TOTAL DE REFORÇO DOS DIVERSOS NANOCOMPÓSITOS DE PP. ....	117
FIGURA 5. 14 MÓDULO (E) EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA TOTAL DE REFORÇO DOS DIVERSOS NANOCOMPÓSITOS DE PP .....	117
FIGURA 5. 15 TENSÃO VERSUS DEFORMAÇÃO DO PP CONTROLE, PP/2MMT, PP/5MMT, PP/8TALCO E PP/25TALCO.....	119
FIGURA 5. 16: FOTOMICROGRAFIA DE MEV DA SUPERFÍCIE DE FRATURA POR FADIGA DO NANOCOMPÓSITO DE PP/5MMT .....	120
FIGURA 5. 17. RESISTÊNCIA AO IMPACTO (RI) EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DOS MICROCOMPÓSITOS DE TALCO COM E SEM COMPATIBILIZANTE. ....	122
FIGURA 5. 18: RESISTÊNCIA AO IMPACTO (RI) COM ENTALHE EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE O-MMT .....	123
FIGURA 5. 19: RESISTÊNCIA AO IMPACTO (RI) SEM ENTALHE EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE O-MMT .....	124

FIGURA 5. 20: MÓDULO DE ARMAZENAMENTO ( $E'$ ) DO PP CONTROLE E DOS COMPÓSITOS DE PP/2MMT, PP/5MMT, PP/8TALCO E PP/25TALCO, EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA. ....	126
FIGURA 5. 21: MÓDULO DE PERDA ( $E''$ ) DO PP CONTROLE, PP/2MMT, PP/5MMT, PP/8TALCO E PP/25TALCO, EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	127
FIGURA 5. 22 AMORTECIMENTO MECÂNICO ( $TAN \Delta$ ), EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, DO PP CONTROLE E SEUS COMPÓSITOS DE PP/2MMT, PP/5MMT, PP/8TALCO E PP/25TALCO.....	129
FIGURA 5. 23. CURVA S-N DE FADIGA MECÂNICA PARA O COMPÓSITO DE PP/25TALCO EM CONDIÇÕES AMBIENTAIS DISTINTAS.....	131
FIGURA 5. 24. CURVAS S-N DE PP CONTROLE E DOS COMPÓSITOS DE PP/2MMT, PP/5MMT, PP/8TALCO E PP/25TALCO.....	132
FIGURA 5. 25. CURVA S-N DO PP CONTROLE, PP/2MMT E PP/5MMT.....	134
FIGURA 5. 26. MICROGRAFIA DE NANOCOMPÓSITOS FRATURADOS POR FADIGA (A) PP CONTROLE (B) PP/2MMT (C) E (D) PP./5MMT.....	135
FIGURA 5. 27 MICRO ANÁLISE DO PP/5MMT. ....	136
FIGURA 5. 28. CURVAS S-N SOB FADIGA DE PP CONTROLE E DOS MICROCOMPÓSITOS DE PP/8TALCO E PP/25TALCO.....	136
FIGURA 5. 29. MICROGRAFIA MEV DA SUPERFÍCIE DE FRATURA POR FADIGA DO COMPÓSITO DE PP COM 8% DE TALCO. ....	138
FIGURA 5. 30: CURVA S-N DE COMPÓSITOS COM MESMO MÓDULO ELÁSTICO, PP/5MMT E PP/8TALCO. ....	139
FIGURA 5. 31. FOTOMICROGRAFIAS MEV DE SUPERFÍCIES FRATURADAS SOB FADIGA DOS COMPÓSITOS DE (A) PP/5MMT E (B) PP/25TALCO.....	140
FIGURA 5. 32 CURVAS S-N DOS MATERIAIS DE ALTA DUCTILIDADE SOB ENSAIO DE TRAÇÃO DE CURTA DURAÇÃO - PP CONTROLE, PP/2MMT E PP/8TALCO.....	141
FIGURA 5. 33: CURVAS S-N DE COMPÓSITOS DE PP/%MMT E PP/25TALCO COM FALHA FRÁGIL. ....	142
FIGURA 5. 34. MICROGRAFIAS DAS SUPERFÍCIES FRATURADAS POR FADIGA, COM REGIÕES DE FALHA FRÁGIL EM CPs DE (A) PP CONTROLE (B) PP/2MMT (C)PP/5MMT (D) PP/8TALCO (E) PP/25TALCO.....	144

FIGURA 5. 35. MICROGRAFIAS DAS SUPERFÍCIES FRATURADAS POR FADIGA, COM REGIÕES DE FALHA DÚCTIL EM CPs DE (A) PP PURO (B) PP/2MMT (C) PP/5MMT (D) PP/8TALCO (E) PP/25TALCO.....	145
FIGURA B. 1. PERFIL DE ROSCA USADO PARA PREPARAÇÃO DO CONCENTRADO DE NANOARGILA: .....	165
FIGURA B. 2. PERFIL DE ROSCA USADO PARA PREPARAÇÃO DO CONCENTRADO DE TALCO: .....	165
FIGURA B. 3. PERFIL DE ROSCA USADO PARA DILUIÇÃO DO DE TALCO:.....	166
FIGURA D. 1. TGA DO NANOCOMPÓSITO DE PP COM 0,5% DE O-MMT. ....	169
FIGURA D. 2. TGA DO NANOCOMPÓSITO DE PP COM 1% DE O-MMT. ....	169
FIGURA D. 3. TGA DO NANOCOMPÓSITO DE PP COM 2% DE O-MMT. ....	170



## SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

AA – ácido acrílico

a – comprimento da trinca

A – coeficiente de transferência de calor

$\delta$  – ângulo de fase

CaCO<sub>3</sub> – carbonato de cálcio

C<sub>p</sub> – calor específico

CP – corpo de prova

D – capacidade de amortecimento do material

d – diâmetro do corpo de prova

DMTA – análise térmica dinâmico-mecânica

DSC – calorimetria exploratória diferencial

$\rho$  – densidade do material

E – módulo de elasticidade, módulo elástico ou módulo de Young sob tração.

E' – módulo dinâmico de armazenamento

E'' – módulo dinâmico de perda

E\* - módulo complexo

E<sub>c</sub> – módulo elástico do compósito

E<sub>m</sub> – módulo elástico da matriz

$\xi$  – parâmetro de ajuste, que leva em consideração a geometria da partícula sólida e a razão de Poisson na matriz.

$\varepsilon$  – deformação

$\varepsilon_c$  – deformação na ruptura do compósito

$\varepsilon_m$  - deformação na ruptura da matriz

E<sub>d</sub> - módulo dinâmico

H<sub>f</sub> – taxa de geração de calor

f – frequência

f – força aplicada

$\Phi_f$  – fração volumétrica do reforço

$\Phi_m$  – fração volumétrica de matriz no compósito

FC – fibra de carbono

FCP – propagação da trinca sob fadiga

FV – fibra de vidro

G – módulo elástico sob cisalhamento

G' – módulo dinâmico de armazenamento em cisalhamento

G'' - módulo dinâmico de perda em cisalhamento

G\* - módulo complexo em cisalhamento

HDT – temperatura de distorção térmica

J'' – compliância

$\Delta K_c$  – tenacidade a fratura

$K_t$  – fator intensidade de tensão abaixo do qual a propagação da trinca não é observada

$\Delta K_{th}$  – fator intensidade de tensão suficiente de atividade na região da ponta da trinca para causar sua propagação.

$\Delta K$  – fator intensidade de tensão

$L_{rosca}$  – comprimento da rosca da extrusora

l/d – razão de aspecto

MAH – anidrido maleico

MEV – microscopia eletrônica de varredura

MET – microscopia eletrônica de transmissão

MFI – índice de fluidez

N – número de ciclos para falha

$N_f$  – vida útil sob fadiga

O-MMT – argila montmorilonita organofílica

PA – poliamida

PP-g-DEM – dietil maleado

PM – peso molecular

PLCN – nanocompósitos poliméricos com argila lamelar

PM – peso molecular

PP – Polipropileno

PP-g-MAH – Polipropileno funcionalizado com anidrido maleico

R – razão entre as amplitudes das tensões mínima e máxima

R' – grupos organofuncionais

RT – resistência à tração

RI – resistência ao impacto

$\sigma_{\max}$  – tensão máxima

$\sigma_{\min}$  – tensão mínima

$\sigma_m$  – tensão média

$\sigma_0$  – amplitude de tensão

T – temperatura

TGA – análises termogravimétricas

$\tan \delta$  – tangente de perda ou amortecimento mecânico

$T_g$  – temperatura de transição vítrea

$T_m$  – temperatura de fusão cristalina

$\nu_m$  – razão de Poisson da matriz

V – volume

$\omega$  – frequência angular

$\gamma_{LS}$  – energia superficial específica do contato líquido-sólido

$\gamma_{LV}$  - energia superficial específica do contato líquido-vapor

Y – fator da geometria estrutural da trinca

Z – constante do material variando com a temperatura, meio ambiente e frequência.





## 1 INTRODUÇÃO

Os termoplásticos vêm substituindo cada vez mais outros tipos de materiais em aplicações especiais de engenharia tais como da indústria automobilística e elétrico-eletrônica. Dentre as razões se encontram a leveza, o custo, a resistência à degradação, ductilidade, facilidade de processamento, ou mesmo outras propriedades como resistência química. Porém os termoplásticos de uso geral normalmente possuem baixos valores de módulo de elasticidade e de propriedades termomecânicas devido a sua estrutura macromolecular, o que faz com que sejam pouco competitivos para aplicações de engenharia. A solução para esse problema veio na forma de combinação do polímero com outros tipos de materiais de alto módulo e resistência mecânica, tornando-se possível a obtenção de um material compósito leve, porém com maior desempenho mecânico. Polipropileno (PP), devido à sua importância em termos de volume de material produzido, diversidade de aplicações, disponibilidade, baixo custo relativo no mercado e fácil processabilidade, é sem dúvida um dos termoplásticos de uso geral mais cogitado para uso em aplicações técnicas de engenharia quando adequadamente modificado com reforços fibrosos (fibra de vidro) ou cargas minerais (carbonato de cálcio, talco e etc) [1, 2].

Cargas minerais como o talco que apresentam uma estrutura lamelar, além de serem utilizadas como reforços de baixo custo em matrizes de polipropileno, geralmente aumentam a rigidez, temperatura de distorção térmica, a resistência à fluência e a fadiga mecânica e contribuem para redução no encolhimento de moldados. Como vantagens adicionais do talco, podem-se citar a sua fácil processabilidade, reduzida ação abrasiva nos equipamentos de processamento e, principalmente, obtenção de um material com baixa anisotropia de propriedades devido ao formato lamelar e baixa razão de aspecto das partículas desta carga mineral, quando comparada com outros reforços tradicionais tais como as fibras. O talco é um dos reforços mais

amplamente empregados para melhorar as propriedades mecânicas de compósitos de PP [2].

O talco por possuir baixa concentração de hidroxilas na superfície das suas lamelas e devido à sua característica apolar, não necessita de tratamento superficial. Sua superfície possui natureza oleofílica, o que facilita a sua dispersão em solventes orgânicos inclusive polímeros, facilitando a sua molhabilidade e interação com PP sem a necessidade de agente de acoplagem interfacial, devido à natureza apolar de ambos os constituintes do compósito [2].

Porém, com o desenvolvimento da nanotecnologia na última década, houve um interesse crescente no campo dos nanocompósitos poliméricos com diversas nanoargilas esmecticas, como do tipo montmorillonita (MMT), devido à suas propriedades especiais. Estas apresentam propriedades mecânicas e térmicas superiores aos compósitos convencionais com cargas minerais mesmo com uma quantidade muito menor de argila (2-8% em peso) devido à área de contato maior entre o polímero e a argila. Esse baixo teor de nanoargila em matrizes de termoplásticos implica em excelente processabilidade em comparação aos compósitos convencionais de reforços em escala micrométrica. Ademais, a estrutura da camada da argila, com alto fator de forma, propicia importantes propriedades de barreira e retardância a chamas. O caminho para obtenção de tal desempenho consiste na habilidade em intercalar e esfoliar as camadas de silicato, com alto fator de forma, dentro da matriz polimérica [3, 4]. Entretanto, a eficiência desta técnica ainda não foi totalmente desenvolvida para o caso de polímeros apolares, como no caso do polipropileno e outras poliolefinas.

Para haver uma melhora significativa nas propriedades mecânicas é necessário que a adesão interfacial reforço-matriz seja ótima, e quando a interface não apresenta características físicas e químicas adequadas para promover uma eficiente transferência de tensão da matriz para o elemento de reforço ocorre à falha do material. Em nanocompósitos de PP com nanoargila, o polipropileno funcionalizado com anidrido maleico (PP-g-MAH) é normalmente empregado como um agente para promover o processo de

intercalação e esfoliação da nanoargila e compatibiliza-la com a matriz de PP [4].

Muitos estudos têm sido feitos sobre propriedades mecânicas de curta duração dos nano e microcompósitos, enquanto ainda há pouca pesquisa sobre propriedades de longa duração. Estimativas indicam que grande parte das falhas em peças de material plástico empregado em aplicações de engenharia pode ser atribuída à fadiga mecânica sob carregamento cíclico [5]. Apesar da importância desse tema, muito pouco tem sido feito para se normalizar os testes e métodos de caracterização das propriedades dinâmico-mecânicas de plásticos, além da escassez de dados de durabilidade sob fadiga de materiais plásticos.

Dados de testes de fadiga mecânica que se assemelham às condições finais de uso são úteis no entendimento do desempenho sob fadiga de componentes plásticos, classificando os materiais e servindo como um guia qualitativo para projetos de dimensionamento estrutural. Estes dados são também importantes no entendimento da influência das variáveis materiais e operacionais, tais como tipo de compósito polimérico (matriz e reforço), frequência da solitação, temperatura e condições de carregamento, no desempenho sob fadiga de plásticos [5].

O presente trabalho tem como objetivo fazer a análise comparativa de fadiga mecânica sob carregamento cíclico entre compósitos de PP com reforços minerais – um tradicional de talco (microcompósito) e outro de alto potencial de reforço com nanoargila (nanocompósito). Será estudada assim, a influência do tamanho e formato (razão de aspecto) do reforço, bem como a influência do seu grau de dispersão na matriz polimérica e grau de adesão interfacial matriz-reforço para otimização das propriedades de resistência e durabilidade mecânica sob fadiga de compósitos de PP.

Esses ensaios de longa duração foram realizados sob modo de tensão controlada por tração usando onda senoidal e frequência igual a 1 Hz, buscando sempre privilegiar a falha mecânica.

Foram realizados ensaios de curta duração (tração e impacto) para complementar a discussão dos resultados de comportamento mecânico dos

diferentes tipos de compósitos bem como análises de DMTA foram realizadas para verificar o desempenho mecânico dos materiais, analisando suas propriedades características ( $E'$ ,  $E''$  e  $\tan \delta$ ), influência do compatibilizante interfacial de PP-g-MAH nos compósitos ou adesão interfacial reforço-polímero

Para elucidar a estrutura morfológica dos compósitos, foi realizada uma análise por MEV da superfície de fratura sob fadiga das amostras. A análise da disposição das lamelas de nanoargila na matriz polimérica foi feita por técnicas de Raio-X e MET.

## **2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS**

Nesta seção buscou-se apresentar os fundamentos relacionados ao projeto de pesquisa em questão. Ou seja, os materiais estudados, propriedades físicas e mecânicas de compósitos poliméricos como módulo elástico e compatibilização interfacial reforço-polímero, nanocompósitos com argila, comportamento dinâmico-mecânico e fadiga mecânica sob solitação cíclica em compósitos termoplásticos.

### **2.1 Materiais Estudados**

#### **2.1.1 Polipropileno**

O polipropileno isotático (i-PP) é uma resina poliolefínica semicristalina de grande importância industrial que vem substituindo diversos tipos de materiais por ter custo relativamente baixo e por apresentar ótimas propriedades mecânicas quando combinadas adequadamente com reforços. É um termoplástico que pode ser modificado para a utilização em uma grande variedade de aplicações através da copolimerização, orientação molecular, tenacificação com elastômeros olefínicos ou preparação de compósitos com reforços ou cargas reforçantes. Além disso, sua processabilidade permite seu uso na maioria das técnicas comerciais de fabricação [6].

De modo geral, pode-se dizer que PP homopolímero tem excelentes e desejáveis propriedades físicas, mecânicas e térmicas. É relativamente rígido, tem ponto de fusão relativamente alto (165°C a 175°C), baixa densidade e resistência ao impacto relativamente boa, o que faz com que tenha importância significativa em aplicações automotivas, dentre outras [6].

As propriedades mecânicas do i-PP dependem principalmente da cristalinidade. Devido à, comparativamente, alta temperatura de fusão da fase

cristalina, esta retém resistência mecânica em temperatura mais elevadas. Em baixas temperaturas, por outro lado, o uso do PP é limitado devido à sua fragilidade na temperatura de transição vítrea ( $T_g$  próximo a  $0^\circ \text{C}$ ) e abaixo dela. Os dois fatores mais importantes que afetam as propriedades do PP são: o peso molecular (PM) e a taticidade. Para o PP, a tensão no escoamento e a dureza aumentam linearmente com o aumento do grau de cristalinidade, mas não são afetados pela variação da massa molecular. Por outro lado, a deformação na ruptura e a resistência ao impacto aumentam com o aumento da massa molecular [7]. A fração de menor PM ou alto índice de fluidez (MI) proporciona uma boa processabilidade e, em compósitos de PP, também propicia uma melhor molhabilidade do reforço além de possibilitar que o torque não atinja altos níveis quando ocorre a incorporação do reforço durante a mistura. Já a fração de alto PM, ou baixo MI, contribui para as propriedades mecânicas finais do compósito. Assim, para se alcançar melhoria no desempenho final do compósito é necessário uma mistura destas duas frações, tanto de alto quanto de baixo MI.

Propriedades reológicas e, portanto, a processabilidade depende do PM, ao passo que, as propriedades mecânicas e particularmente propriedades elásticas dependem principalmente da taticidade [8].

Suas propriedades mecânicas são medidas por parâmetros tais como módulo de elasticidade, tensão no ponto de escoamento, resistência à tração e deformação no ponto de ruptura, sendo estes determinados através de curvas tensão versus deformação. Essas propriedades são principalmente dependentes do seu grau de cristalinidade, peso molecular e distribuição de peso molecular. Porém a adição de cargas inorgânicas a esse polímero pode melhorar essas propriedades mecânicas, marcadamente através de um aumento de rigidez e, de forma moderada, num aumento da temperatura de distorção térmica. As principais características dessas cargas que irão influenciar as propriedades mecânicas do polímero são: concentração, geometria da carga, empacotamento, rigidez da carga e sua adesão a matriz [1].

Atualmente, a indústria de compostos de PP tem adicionado talco para atuar como agente nucleante dos cristalitos de PP, aumentar temperatura de uso e reforço mecânico. A adição de nanoargila visa aumentar a resistência mecânica, além de garantir propriedades atraentes do ponto de vista óptico, elétrico e de barreira.

### 2.1.2 Argila Nanoestruturada

Esmectita é o nome de um grupo de alumino-silicatos de sódio, magnésio, cálcio, ferro, potássio e lítio, que possui como principal argilomineral a montmorilonita (MMT). A rocha na qual a esmectita é dominante é chamada de bentonita. Os argilominerais deste grupo são constituídos por duas folhas de tetraedros de silicato com uma folha central de octaedros de alumínio, unidas entre si por oxigênio comuns às folhas, que apresentam espessura que pode chegar a 1 nanômetro e dimensões laterais que podem variar de 300Å a vários microns [9]. A Figura 2.1 ilustra grupo estrutural dos filossilicatos 2:1.

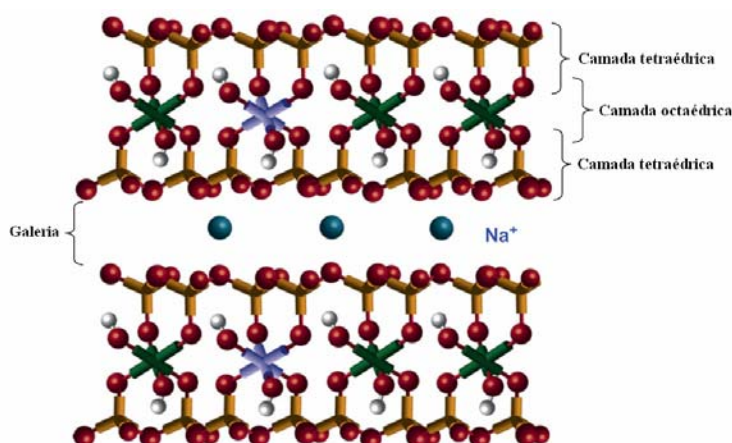


Figura 2. 1 Estrutura dos filossilicatos 2:1 mostrando duas camadas de silicato de alumínio com cátions sódio nas galerias [10].



Nesses silicatos com três camadas a capacidade para troca de íons varia tipicamente entre 70 a 80 meq/100g [11]. As esmectitas sódicas, que contêm o sódio como cátion interlamelar preponderante, são as de maior utilização industrial e estas podem ser obtidas, por meio de reação química a partir do carbonato de sódio, uma vez que na sua forma natural ela não é predominantemente sódica [12]. As argilas esmectíticas ou bentoníticas são caracterizadas por apresentar ou por poder ser desenvolvido nelas propriedades de uso tecnológico [13]. As argilas podem inchar na presença de água ou não. As argilas esmectíticas ou bentoníticas que não incham em presença de água são geralmente policatiônicas ou preponderantemente cálcicas. Aquelas que incham em água, possuem o sódio como cátion interlamelar preponderante e têm a propriedade específica de aumentar até vinte vezes o volume da argila seca. Elas adsorvem água na forma de esferas de hidratação dos cátions  $\text{Na}^+$  intercalados e são altamente hidrofílicas [13-15].

As argilas organofílicas têm sido obtidas a partir da adição de sais quaternários de amônio (com pelo menos 12 ou mais átomos de carbono em sua cadeia) em dispersões aquosas de argilas esmectíticas sódicas. Nessas dispersões aquosas as partículas elementares ou lamelas, devem encontrar-se (em maior ou menor grau) umas separadas das outras (e não empilhadas), facilitando a introdução dos compostos orgânicos, que irão torná-las organofílicas [15-18]. Dessa forma, os cátions orgânicos do sal substituem os cátions da argila sódica, passando-a de hidrofílica para organofílica [19]. Essa troca é importante não só para igualar a polaridade da superfície da argila com a polaridade do polímero, mas também para aumentar as distâncias entre as camadas (espaçamento basal).

Na montmorilonita, ocorre aumento da distância entre as camadas de 0,98 para 1,2 a 2,5 nm – conforme o comprimento da cadeia do sal quaternário de amônio. A argila assim obtida não mais será solúvel em água e será compatível com matrizes poliméricas, desde que tenham sido escolhidos os íons de amônio orgânicos adequados [11, 20].

Os principais fatores que controlam as propriedades das argilas são as composições mineralógicas dos argilominerais e dos não-argilominerais e as

distribuições granulométricas das suas partículas, teor de eletrólitos dos cátions trocáveis e sais solúveis, natureza e teor de componentes orgânicos e características texturais da argila. Mais adiante será exposta a ação da argila nas propriedades de nanocompósitos de PP.

### 2.1.3 Talco

O talco é um silicato de magnésio hidratado, de estrutura lamelar ou em camadas,  $3\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , com composição típica de 31,7%  $\text{MgO}$ , 63,5%  $\text{SiO}_2$  e 4,8%  $\text{H}_2\text{O}$  [1]. É caracterizado por uma baixa dureza, natureza hidrofóbica da sua superfície e fácil clivagem. O talco tem uma densidade em torno de  $2,78 \text{ g/cm}^3$  e sua rigidez é estimada como sendo 170 GPa.

A estrutura cristalina está esquematizada na Figura 2.2 e consiste de camadas de magnésio em coordenação octaédrica, similar à brucita  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , intercaladas entre camadas de sílica na coordenação tetraédrica.

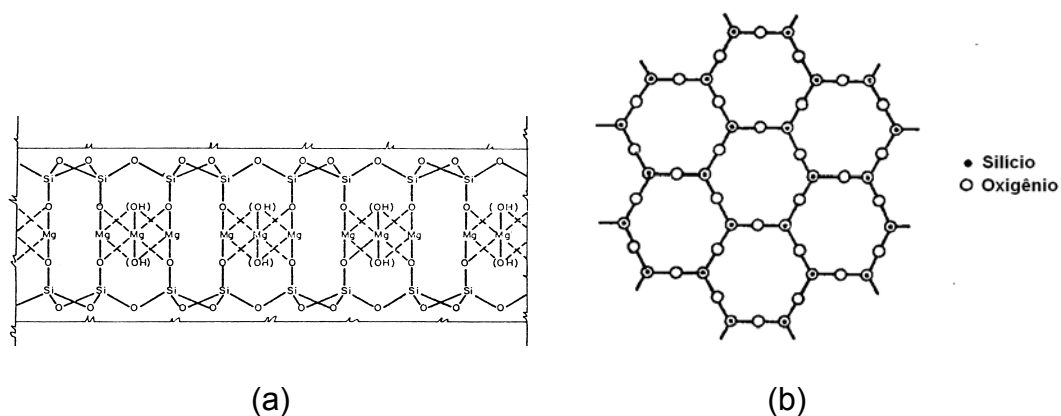


Figura 2. 2 (a) Estrutura cristalina do talco (b) Plano idealizado das folhas de sílica [21].

As camadas de talco, que podem se estender indefinidamente em todas as direções do plano basal, paralelo às folhas de sílica, interligam-se através de fracas ligações do tipo Van der Waals. Cada camada é eletricamente neutra e altamente estável. A temperatura de decomposição é superior a 800°C, quando acontece a volatilização da molécula de água da cristalização. A baixa energia das ligações de Van der Waals cria planos de clivagem basal segundo os quais o mineral se fratura preferencialmente sob ação mecânica. Isso explica as laminas finas de talco após a moagem, a dureza mais baixa da escala Mohs (em torno de 1) e o excelente poder de lubrificação.

A natureza química da superfície do talco é anisotrópica. As faces externas das folhas de sílica, que compõem a quase totalidade de área do mineral, quando moídas são apolares, hidrofóbica e aerofílicas, altamente inertes e não reativas. Nas extremidades das lamelas estão os sítios hidrofílicos polares criados pela ruptura das fortes ligações covalentes durante a moagem.

Uma das características mais importantes da partícula de talco é sua forma em laminas delgadas ou lamelas, adquirida durante as etapas de cominuição da rocha original. É justamente devido a esta estrutura lamelar que o talco é admitido como mineral de reforço em várias aplicações de materiais termoplásticos. O grau de lamelaridade varia com o processo de cominuição e a origem geológica do minério original. Na prática, o controle da granulometria e da lamelaridade das cargas de talco está baseado no controle direto da área superficial específica, onde ambos influenciam propriedades reológicas e no aspecto visual de compósitos de PP com talco [21, 22].

Num compósito de PP reforçado com talco, as lamelas do talco tendem a se orientar no sentido do fluxo durante a moldagem, aumentando a rigidez e a temperatura de distorção térmica (HDT) do compósito. Conforme o tamanho de partícula do talco diminui, a resistência à tração tende a aumentar suavemente [1]. O aumento na concentração de talco também tende a aumentar o módulo em flexão [1]. Um talco de alta razão de aspecto fornecerá maior rigidez. Como o resultado de HDT está relacionado à rigidez, ele aumenta com o aumento da concentração de talco no PP. Representando uma

fase descontínua na matriz polimérica, o talco, como outros minerais, diminui a resistência ao impacto do polímero. Quanto maior seu tamanho de partícula, menor essa resistência e menor o módulo em flexão. O talco, quando não adequadamente disperso na matriz termoplástica, forma aglomerados que contribuem para falhas frágeis devido à baixa resistência sob impacto mecânico. O talco em PP também reduz a contração térmica no molde e o coeficiente de expansão térmica. PP com talco de granulometria fina apresenta uma boa qualidade superficial em peças moldadas.

Como vantagem adicional pode-se citar a fácil processabilidade, reduzida ação abrasiva nos equipamentos de processamento e, principalmente, obtenção de um material com baixa anisotropia de propriedades devido ao formato lamelar da carga mineral.

O talco tende a agir como agente nucleante em alguns polímeros cristalinos, aumentando o grau de cristalinidade do polímero. A orientação preferencial do talco na direção de injeção induz a orientação preferencial das moléculas de PP localizadas próximas a sua superfície, levando à sua cristalização [23].

Tratamento superficial convencional empregado em cargas minerais visando incrementar a adesão com a matriz não tem resultado efetivo no talco, devido ao fato de ter baixa concentração de hidroxilas na superfície das suas lamelas e à sua característica apolar. Mas a sua superfície possui natureza oleofílica, o que facilita a sua dispersão em solventes orgânicos inclusive polímeros, facilitando a sua molhabilidade e interação com monômeros ou polímeros apolares como PP sem a necessidade de agente de acoplagem interfacial [24].

A superfície química do talco pode levar a interações talco-polímero e talco-estabilizante que podem causar descoloração e despolimerização sob aquecimento (150-160°C) por um longo tempo. Óxido de ferro é freqüentemente um contaminante do talco [1]. Alto teor de impurezas de ferro no talco também pode influenciar na estabilidade termo-oxidativa do PP.

## **2.2 Propriedades Físicas e Mecânicas de Compósitos Poliméricos**

### **2.2.1 Microcompósito Polímero/Talco**




Os materiais compósitos podem ser definidos como materiais gerados pela combinação macroscópica de dois ou mais materiais distintos, possuindo uma interface bem definida entre eles [25]. A matriz é responsável pela transferência da carga aplicada para o reforço, pela distribuição da tensão entre os elementos de reforço, pela proteção do reforço contra “ataques ambientais” e pelo posicionamento do material de reforço. Ao mesmo tempo, o papel do reforço é o de suportar a carga aplicada, devido a sua maior rigidez e resistência comparada as da matriz termoplástica. A interface por sua vez, tem o papel de transferir a tensão da matriz para o reforço [26].

Para que as propriedades desejadas em um material compósito sejam alcançadas, cada elemento constituinte (matriz, reforço e a interface formada) deve apresentar características apropriadas. Assim, as propriedades dos compósitos dependerão das propriedades e características dos seus constituintes, da concentração relativa, da eficiência no processo de composição/compostagem, do processo de transformação em assegurar a melhor morfologia no compósito final e das características da interface.

A eficiência de reforçamento mecânico obtido depende, entre outros fatores, da escolha do elemento de reforço, que podem ser divididos basicamente em três classes, apresentadas na Tabela 2.1:

De forma geral, as fibras de vidro (FV), carbono (FC), aramida (Kevlar – FK) e algumas cargas minerais reforçantes tais como mica, wolastonita e talco apresentam desempenho superior em compósitos poliméricos, em relação a outras cargas como os carbonatos de cálcio natural e precipitado, caulim e sílica.

Tabela 2. 1 Formas e razões de aspecto dos principais tipos de reforços/cargas utilizados em compósitos poliméricos [22].

Forma	Globular/Granular	Lamelar	Fibrosa/Acicular
Representação			
Razão de aspecto (l/d)	1-5	5-100	>100
Exemplos	Giz, Microesferas, Óxido de Silício, $\text{CaCO}_3$	Grafite, Caulim, Mica, <b>Talco</b> , <b>Nanoargila</b> .	Amianto, FC, Fibra Mineral, FV.

Um parâmetro muito usado para caracterizar a eficiência do reforço é a razão entre a Área Superficial (A) / Volume(V) em função da razão de aspecto . O gráfico da Figura 2.3 mostra que conforme se vai de um sistema fibroso (FV ou microfibras minerais) ou reforço lamelar (talco e nanoargila) de alta razão de aspecto, aumenta-se a eficiência de reforço mecânico do compósito em função do aumento da área de interação interfacial da superfície do reforço com a matriz Enquanto que materiais, como carbonato de cálcio, que possuem baixa razão de aspecto, apresentam baixa eficiência de reforço mecânico.

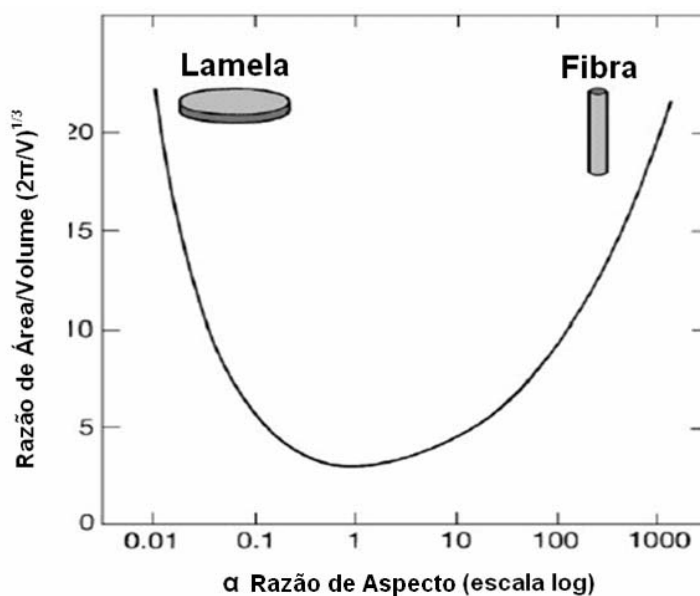


Figura 2. 3 Razão de Área/Volume versus razão de aspecto de diferentes tipos de reforços [2]

A incorporação de fibras de reforço e cargas em termoplásticos apresenta vantagens, dentre as quais as seguintes características são principais:

- Aumento da rigidez (módulo de flexão)
- Reforço planar ou lamelar das partículas de talco alinhadas no compósito evita que a resistência à tração seja sacrificada, como acontece com as demais cargas minerais não fibrosas
- O talco reduz o coeficiente de expansão térmica e a contração de moldados
- Redução da anisotropia mecânica
- Aumento da temperatura de distorção pelo calor (HDT)
- Aumento da resistência à corrosão e umidade
- Aumento da estabilidade dimensional
- A aderência a superfícies metálicas e tintas de impressão é aprimorada
- Melhora da resistência ao risco
- Aumento da capacidade de cristalização (nucleante) → redução do ciclo de moldagem/injeção

### **2.2.1.1 Previsão de Módulo Elástico**

O módulo elástico é uma das propriedades mais importantes no conhecimento do comportamento mecânico de um material. Este é caracterizado pela resistência que o material oferece ao se deformar elasticamente a alguma solicitação mecânica que pode vir a ser de tração, compressão ou cisalhamento, considerando que deformação elástica é uma deformação totalmente recuperável.

A incorporação de partículas sólidas de alto módulo e resistência em matrizes poliméricas, em geral, restringe a mobilidade das cadeias poliméricas e a deformação sob tensão aplicada, o que eleva o módulo elástico, mas é necessária uma avaliação específica por tipo de compósito. Esse grau de

restrição aumenta em função do aumento da fração volumétrica da carga ou reforço, considerando as outras variáveis constantes. É possível explicar esse fenômeno pelo fato de que, tendo-se uma menor quantidade de matriz polimérica livre para deformar, é necessário um maior esforço para causar uma deformação e, conseqüentemente, um módulo elástico mais elevado é obtido. A forma da partícula também influencia o módulo final. Reforços com razão de aspecto maior que 1, tendem a se orientar na direção do fluxo, dando maior valor de módulo elástico paralelo à sua orientação [27].

Para o cálculo do módulo elástico, diversas equações empíricas foram desenvolvidas e propostas, dentro das quais, um conjunto de equações das mais conhecidas e utilizadas é o que corresponde às equações de Halpin-Tsai, representada pela Equação 2.1:

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + \xi \eta \phi_f}{1 - \eta \phi_f} \quad (2.1)$$

Sendo:

- $E_c$  e  $E_m$ , os módulos do compósito e da matriz respectivamente
- $\phi_f$  a fração volumétrica do reforço.

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

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

O parâmetro  $\eta$  (Equação 2.2) traz a relação entre os módulos elásticos da carga e da matriz ( $E_f/E_m$ ) no calculo do modulo do compósito; em relação ao parâmetro. O parâmetro  $\eta$  está definido como:



$$\eta = \frac{\frac{E_f}{E_m} - 1}{\frac{E_f}{E_m} + \xi} \quad (2.2)$$

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

Alguns outros modelos de previsão de módulo foram propostos como Kerner [28] ou Takayanagi, que considera que partículas presentes no mesmo: estejam orientadas na mesma direção do compósito, possuam o comprimento do compósito moldado, estejam distribuídas uniformemente e possuam uma boa adesão com a matriz polimérica [29]. Apesar do módulo do compósito poder ser estimado através de diversos modelos, será usado ao modelo de Halpin-Tsai que fornece resultados satisfatórios a esse trabalho.

### 2.2.1.2 Aspectos Gerais sobre a Interface Polímero/Reforço

O conhecimento da interface polímero-carga rígida se faz necessário, pois é através desta interface que ocorrem fenômenos importantes como a transferência de tensão da fase continua polimérica para a fase dispersa rígida, dissipação de energia, etc., sendo que estes fenômenos entre outros, ditam as propriedades do compósito obtido. Ela é o fator crítico que determina até que ponto as propriedades mecânicas em potencial do compósito serão atingidas e mantidas durante seu uso em serviço.

As tensões localizadas se concentram normalmente nas proximidades da interface e dependendo da natureza das interações entre o polímero e o elemento de reforço nesta, as tensões podem funcionar como um foco para falha prematura do compósito. A interface deve, portanto, apresentar características físicas e químicas adequadas para promover uma eficiente transferência de tensão da matriz para o elemento de reforço. O desempenho

de um compósito é resultado do comportamento conjunto do elemento de reforço, da matriz e da interface. A região interfacial pode ser considerada o coração do compósito, ou seja, se falhar pode levar o compósito a falha catastrófica.

A região interfacial é criada quando a resina polimérica entra em contato com o reforço durante o processo de incorporação no estado fundido. Inicialmente a resina molha a superfície sólida do reforço durante a incorporação e após a mistura o reforço fica aderido a matriz polimérica através da interface.

Para que ocorra molhamento a tensão superficial da matriz deve ser menor que a do reforço. O líquido se espalha sobre a superfície sólida até que um balanço de forças seja atingido, como mostrado na Figura 2.4. Ou seja, até que [25]:

$$\gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} \quad (2.3)$$

Sendo:

-  $\gamma$  a energia específica superficial na interface do sólido com o líquido ( $\gamma_{sl}$ ), do líquido com o ar ( $\gamma_{lv}$ ) ou do sólido com o ar ( $\gamma_{sv}$ );

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

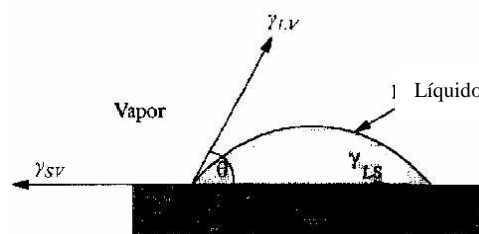


Figura 2. 4 Equilíbrio das forças em sistema consistindo de uma gota sobre substrato sólido [25]

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

### **2.2.2 Nanocompósito Polímero/Argila**

Os nanocompósitos poliméricos são materiais compósitos, cuja matriz é um polímero e cuja fase dispersa inorgânica possui pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica. Esta classe de materiais começou a ser estudada na década de 80 pelo Laboratório de Pesquisa da Toyota com o desenvolvimento de nanocompósitos de poliamida e argila.

Os nanocompósitos polímero/argila exibem em geral propriedades atraentes do ponto de vista óptico, elétrico e de barreira, além da redução de inflamabilidade das resinas em que são empregados. Nos nanocompósitos polímero/argila, a fase dispersa (argila) está presente sob a forma de lamelas de aproximadamente 10 Å de espessura e vários microns de largura e comprimento, possuindo, portanto fator de forma (relação comprimento/espessura) elevadíssimo. As cargas, dentro dos nanocompósitos estão dispersas e interagindo com o polímero em escala nanométrica [30].

Com relação aos compósitos tradicionais, em que são usados reforços como fibra de vidro, talco, negro de fumo e etc, os nanocompósitos levam inúmeras vantagens, como por exemplo, o ganho significativo nas propriedades do polímero matriz utilizando-se uma fração volumétrica de carga muito pequena (2-8%), devido à elevada razão de aspecto da carga, o que confere a estes materiais uma vantagem adicional de poderem ser processados com as técnicas e equipamentos normalmente utilizados para polímeros não-carregados, sem nenhuma adaptação ou desgaste adicional dos

equipamentos, principalmente em comparação com os compósitos convencionais. Além disso, não geram tanta anisotropia, garantindo propriedades semelhantes tanto na direção de fluxo como na direção normal ao fluxo.

Com relação aos polímeros controles, os nanocompósitos possuem uma maior estabilidade térmica, menores coeficientes de expansão térmica e menor inflamabilidade, podendo apresentar também caráter auto-extinguível. A estrutura da camada da argila com alto fator de forma fornece melhores propriedades de barreira a gases. Resistência química e retardância de chama são atribuídos ao aumento das propriedades de barreira dos nanocompósitos.

### 2.2.2.1 Tipos de Nanocompósitos

Em nanocompósitos polímero-argila a fase dispersa (argila) está presente sob a forma de camadas (lamelas) de aproximadamente 10 nm de espessura e centenas de nanômetros de largura e comprimento, possuindo, portanto um elevado fator de forma, como mostrado na Figura 2.5:

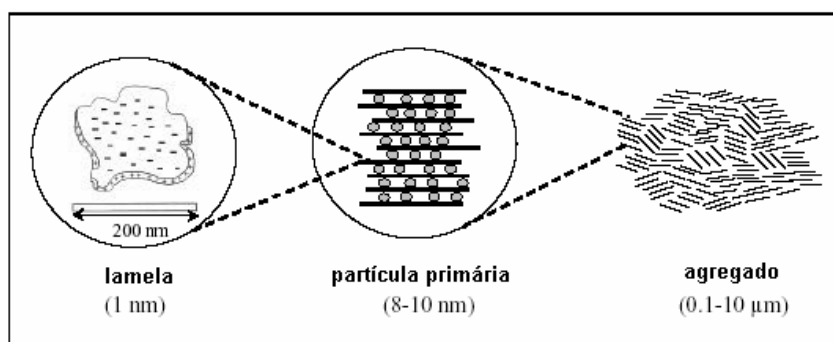


Figura 2. 5 Representação da estrutura de argilas lamelares [31]

Entretanto, muitas vezes a razão de aspecto das lamelas de nanoargila é colocada erroneamente na literatura. Está sendo estudado e já foi provado que é muito difícil a obtenção de um nanocompósito completamente esfoliado e

uma camada vista em microscópio, às vezes na verdade são duas, três ou mais camadas. Assim, algumas partículas podem parecer mais longas do que as camadas realmente são como ilustrado na Figura 2.6. [10]. Esse tipo de informação deve ser levado em consideração quando há interpretação de análise quantitativa de razão de aspecto de partícula e comparações de desempenho com a teoria prevista de compósitos.

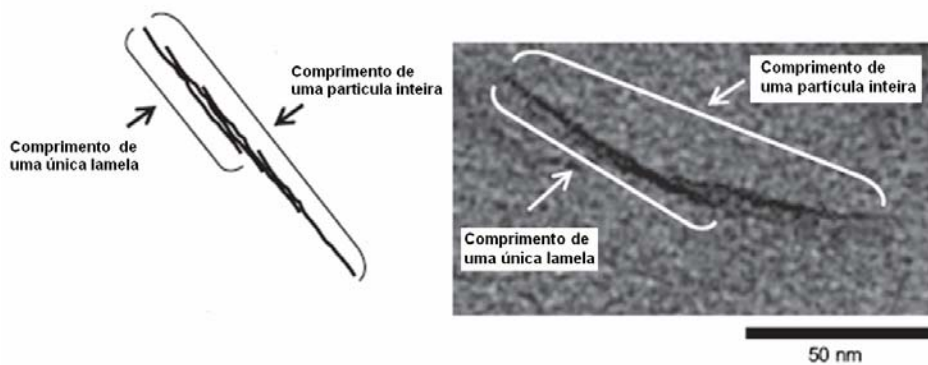


Figura 2. 6 Visualização de partículas que parecem ser mais longas do que lamelas de O-MMT [32]

Dependendo da natureza dos componentes usados (camadas de silicato, cátion orgânico e matriz polimérica) e dependendo da resistência das interações interfaciais entre a matriz polimérica e as camadas de silicato (modificadas ou não), a dispersão das partículas de argila na matriz polimérica pode resultar na formação de três tipos gerais de materiais compósitos: o compósito imiscível, o nanocompósito intercalado e o nanocompósito esfoliado (Figura 2.7).

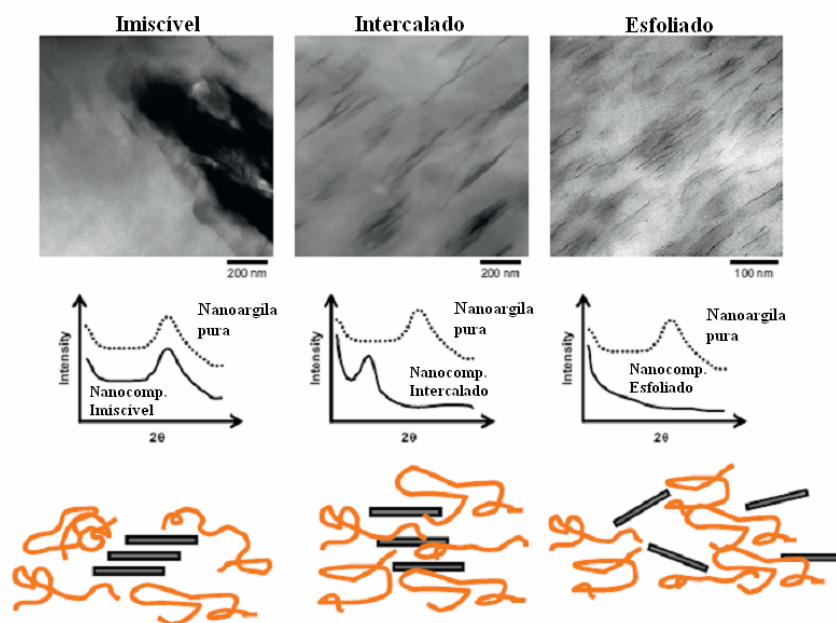


Figura 2. 7 Possíveis estruturas de serem obtidas após a produção dos (nano) compósitos [33]

A argila inicialmente se apresenta na forma de agregados de 0,1 a 10  $\mu\text{m}$  de diâmetro. Muitas vezes é necessário tratar essas argilas com surfactantes para torná-las organofílicas e ser compatível com polímeros orgânicos. Quando dispersos, esses agregados podem formar as partículas primárias que varia de 8-10nm ou ainda lamelas de 1nm. A formação destas lamelas (*esfoliação*) permite a criação de áreas superficiais elevadas; logo se espera que as macromoléculas se acoplem física ou quimicamente às superfícies destas lamelas, formando interfaces fortes o suficiente para manter o acoplamento sob elevadas tensões e flexíveis o suficiente para permitir a transferência destas tensões. Essa estrutura se forma quando quantidade de cadeias intercaladas nas galerias é suficiente para aumentar a distância interlamelar a ponto de anular o efeito das forças atrativas entre as lamelas. O sistema não apresenta mais nenhum ordenamento

No caso em que partículas primárias não são esfoliadas, nesse caso, as macromoléculas terão que penetrar dentro das galerias destas partículas intercalando-se, num processo chamado de intercalação. Essa estrutura surge quando poucas cadeias poliméricas se intercalam entre as lamelas da argila

organofílica aumentando a separação interlamelar das mesmas sem destruir o empilhamento natural da argila, mantido por fracas ligações de van der Waals. Se o polímero não for capaz de se intercalar entre as lamelas de argila, a estrutura será semelhante à de um compósito convencional.

### 2.2.2.2 Métodos Preparativos do Nanocompósito

A produção de nanocompósitos polímero-argila pode ser realizada por três formas distintas: polimerização *in situ*, intercalação a partir de uma solução e intercalação a partir do estado fundido [31]. Na polimerização *in situ*, a força motriz para a intercalação está relacionada com a polaridade do monômero, com o tratamento superficial da argila organofílica e com a temperatura. Na intercalação por solução a força motriz, nesse caso, deve-se ao aumento de entropia.

Na intercalação no estado fundido, ilustrada na Figura 2.8 [31], o polímero é misturado com a argila organofílica no estado fundido de forma a permitir a intercalação das cadeias do mesmo entre as lamelas da argila. A força motriz desse processo é a contribuição entálpica das interações polímero/argila durante o processamento. As tensões cisalhantes, ao promoverem a destruição dos aglomerados de argila e o acesso das cadeias poliméricas às partículas primárias da argila, auxiliaram no processo de intercalação, permitindo sua ocorrência em sistemas com cinética lenta ou com argila organofílica de difícil dispersão.

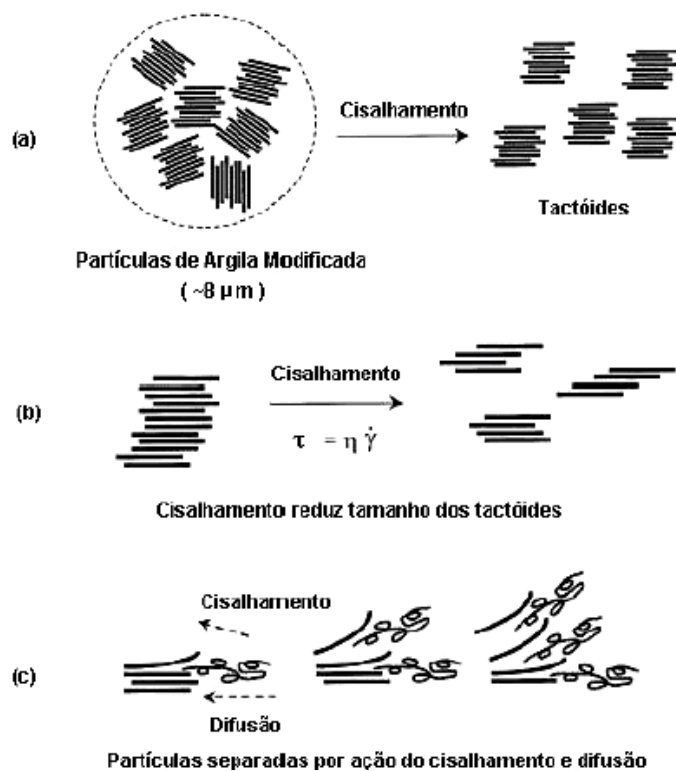


Figura 2. 8 Esquema da produção de nanocompósitos pela técnica de intercalação a partir do estado fundido [31].

### 2.2.2.3 Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos

A produção de nanocompósitos poliméricos, especialmente com nanoargilas do tipo esmectitas (lamelares), tem atraído grande interesse na comunidade científica e também de indústrias, pela possibilidade de se obter aumentos significativos nas propriedades mecânicas, através da adição de pequenos teores de carga (< 5% em peso) [34-36].

Nanocompósitos poliméricos com argila lamelar (PLCNs), modificada ou não-modificada, exibem melhorias surpreendentes nas propriedades mecânicas e outras propriedades materiais quando comparadas com as dos polímeros base não-reforçados. As melhorias incluem módulo elástico maior, aumentos na resistência mecânica e termo-mecânica, reduzida permeabilidade



a gases e à inflamabilidade. A principal razão para a melhoria nestas propriedades destes nanocompósitos é atribuída a fortes interações na interface polímero-reforço e as características da estrutura das partículas compostas de lamelas de silicato (“tactoides”) na forma “intercalada” ou “esfoliada”, comparadas com as de sistemas convencionais de polímeros reforçados com cargas minerais de partículas em escala micrométrica.

De forma geral, a literatura diz [36-39] que os sistemas PLCNs esfoliados apresentam propriedades mecânicas superiores, especialmente no módulo elástico, em relação aos nanocompósitos intercalados. Também nos sistemas intercalados, quanto maior o grau de intercalação polimérica na estrutura interna da nanoargila maiores serão as propriedades mecânicas dos nanocompósitos [36-38, 40].

A adição de nanopartículas a matrizes semicristalinas (independentemente da interação interfacial polímero-reforço), em geral, contribui para forte redução na deformação de ruptura dos nanocompósitos. Comportamento oposto tem sido verificado com matrizes poliméricas amorfas, onde surpreendentemente a deformação na ruptura aumenta com a redução no tamanho das nanopartículas. [36, 41].

Apesar da análise de resultados experimentais de diversos sistemas de nanocompósitos poliméricos indicarem comportamento mecânico distintos, uma observação importante reside no fato de que compósitos com inclusões em nanoescala, independentemente do seu formato (esferoidal, lamelar ou fibroso), geralmente apresentam propriedades diferenciadas comparadas com as dos compósitos tradicionais (microcompósitos) com inclusões de tamanho maior. O aumento verificado nas propriedades de módulo elástico e resistência (dos ensaios de tração, flexão, DMTA, etc.) em nanocompósitos, comparado com o de microcompósitos, pode ser parcialmente explicado em função da maior área de interação interfacial polímero-reforço conforme reduz o tamanho das partículas de reforço e, principalmente, na presença de fortes interações interfaciais polímero-reforço

### 2.3 Comportamento Deformacional e de Resistência Mecânica dos Compósitos

Polímeros são exemplos de materiais viscoelásticos por terem ambas as características de líquidos viscosos e sólidos elásticos. Material elástico tem a capacidade de armazenar energia mecânica sem dissipação de energia, e o fluido viscoso, num estado de tensão não hidrostático, possui uma capacidade de dissipar energia, mas não para armazená-la. [42]. É importante o entendimento do comportamento deformacional dos polímeros e compósitos poliméricos para ajuda nas análises das propriedades obtidas dos ensaios mecânicos e dinâmico-mecânico realizados.

Cargas minerais normalmente aumentam o módulo elástico do compósito para pequenas deformações, mas por outro lado, causam também uma diminuição drástica na deformação de ruptura e, salvo exceções, diminuem também a resistência à tração do compósito.

A diminuição no alongamento do compósito vem do fato que é a matriz polimérica que sofre uma deformação muito maior para a tensão aplicada em relação ao reforço, ou seja, a deformação final do compósito vai diminuir com o aumento do percentual de reforço presente, já que este restringe a deformação total final.

A teoria para o comportamento deformacional do compósito sob carregamento mecânico é bastante complexa, sendo que os resultados esperados dependem do mecanismo exato de fratura. Entretanto, modelos simples fornecem resultados qualitativos e, freqüentemente, um conhecimento semi-quantitativo dos resultados experimentais [28]. A Equação de Nielsen (Equação 2.4) [29] é uma boa aproximação para sistemas onde existe uma boa adesão interfacial:

$$\varepsilon_c \approx \varepsilon_m (1 - \phi_f^{1/3}) \quad (2.4)$$

sendo  $\varepsilon$  a deformação na ruptura do compósito ( $\varepsilon_c$ ) e da matriz ( $\varepsilon_m$ ), e  $\phi_f$  a fração volumétrica da carga no compósito.

O gráfico com curvas teóricas da Figura 2.9, mostra que a uma dada fração volumétrica, o compósito com adesão perfeita (fratura rugosa) tem menor deformação relativa na ruptura enquanto que o compósito com baixa adesão interfacial (fratura lisa) apresenta uma deformação relativa na ruptura superior.

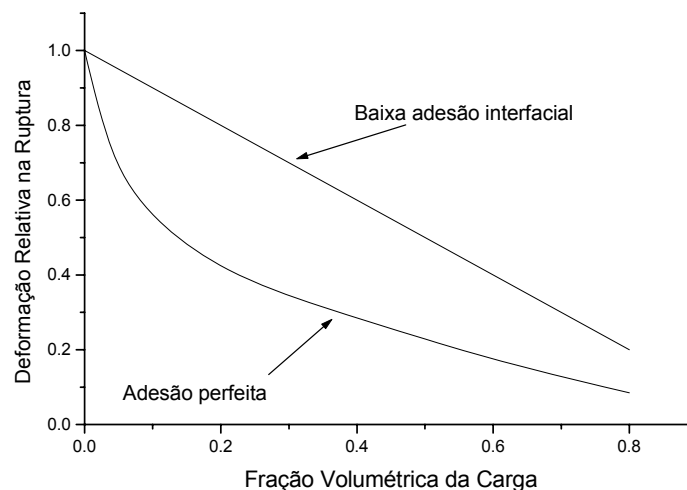


Figura 2.9 Curvas teóricas para a deformação relativa na ruptura de polímeros carregados em função da concentração de carga, para a condição de adesão perfeita e sem adesão [29]

Ferrigno [43, 44] apresentou uma equação (2.5) onde a deformação do compósito é obtida em função do empacotamento das partículas da carga. Esta é muito consistente com muitos dados experimentais, apesar de desconsiderar fatores como a adesão entre a matriz e carga, razão de Poisson da matriz, coeficiente de Einstein, dentre outros.

$$\varepsilon_c = \varepsilon_m \left[ 1 - \left( \frac{\phi_f}{\phi_f \text{ max}} \right)^{1/3} \right] \quad (2.5)$$

O termo  $\Phi_{f\text{max}}$  se refere à fração de empacotamento máxima e a razão  $\Phi_f/\Phi_{f\text{max}}$  é conhecida como sendo o volume reduzido. O fator de potência  $1/3$  advém do fato de deformação ter um caráter linear, em função da fração volumétrica, que como o próprio termo indica, possui dimensão volumétrica.

O tamanho das partículas também influencia na deformação dos compósitos, É muito importante considerar a razão de aspecto do reforço além da sua fração volumétrica no compósito. Nanopartículas possuem maior capacidade de imobilizar a matriz polimérica do que reforços convencionais e, portanto nanocompósitos não apresentam mesmo comportamento deformacional que o apresentado por microcompósitos ilustrado no gráfico da figura 2.9.

Para baixas concentrações de carga, mantendo constante a adesão interfacial, é observado que partículas menores contribuem para um maior alongamento até a fratura, por possuírem uma inércia menor que partículas maiores e poderem se movimentar junto com a matriz polimérica à medida que esta se deforma plasticamente [29].

Durante o processo de compostagem é necessária uma boa dispersão para se evitar a formação de aglomerados, pois estes irão funcionar como partículas grandes que quebram facilmente quando tensionados; além de reterem ar e vazios nos seus interiores [45].

Tem sido demonstrado também que para ocorrer um reforçamento mecânico eficiente dos materiais poliméricos, os reforços tem que possuir uma maior razão de aspecto para que possa existir uma transferência efetiva da carga aplicada sob a forma de deformações em cisalhamento na matriz, junto a interface matriz-reforço.

A adição de cargas ou reforços a matrizes poliméricas apresenta um comportamento típico na curva tensão-deformação, que é o ponto de escoamento. Este fenômeno se deve a formação de fissuras ou ao efeito de desacoplamento, fazendo com que a adesão entre a carga e a matriz seja destruída. O desacoplamento é mais evidente a elevadas concentrações de reforço, mas também ocorre a baixas concentrações.

O tamanho da partícula influencia também na resistência a tração do compósito Quando aumentamos o tamanho médio de partículas não fibrosas a resistência diminui. Esse fato pode ser explicado devido [25, 29, 45]: (i) Com uma mesma fração de partículas, diminuindo o tamanho das mesmas, a área superficial aumenta e a distancia entre partículas diminui. Desta forma, existira

uma menor quantidade de regiões poliméricas entre as partículas para resistir a tensão aplicada, havendo ainda uma distribuição mais uniforme de tensão, e conseqüentemente, de deformação, levando a um aumento na resistência a tração. (ii) Durante a tração do compósito, ocorre o desacoplamento (“debonding”). Com partículas menores, os vazios (defeitos) deixados por esse desacoplamento são menores, sendo menos prejudicial à resistência da peça moldada. (iii) Partículas com menores tamanhos concentram menores tensões, e seu desacoplamento é reduzido pelo arraste viscoso, evitando que se atinja altos níveis de tensão.

Além da razão de aspecto na resistência a tração, deve ser levada em conta também a interação interfacial entre reforço e matriz. Em pequenas deformações, quando tensões térmicas interfaciais advindas do diferencial de alongação polímero-carga, não é levado em consideração à adesão interfacial. Mas à medida que a tensão aplicada aumenta e conseqüentemente a deformação se eleva, o grau de interação é de extrema importância já que este é o fator crítico que determina até que ponto as propriedades mecânicas em potencial do compósito serão atingidas e mantidas durante seu uso, ou seja, é a principal responsável pela transferência da solicitação mecânica da matriz para o reforço.

## **2.4 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)**

A análise térmica dinâmico-mecânica tem sido amplamente utilizada como uma técnica de caracterização de polímeros através da detecção dos processos de relaxação, tanto macroscópico como molecular. O fato da sensibilidade obtida por essa técnica ser por volta de três ordens de grandeza, quando comparada com técnicas convencionais de análise térmica (DSC, TMA, etc.), torna possível sua utilização para determinação de transições físico-química fracas, normalmente imperceptível pelas outras técnicas.

Assim, é possível analisar não só materiais controles como também, e principalmente sistemas poliméricos monofásicos e polifásicos, abrangendo

blendas poliméricas, copolímeros, compósitos e, mais atualmente, nanocompósitos.

Polímeros são materiais viscoelásticos, isto é, apresentam simultaneamente em condições deformacionais componentes elásticas e plásticas. Quando se ensaia um polímero solicitando-o sob baixa deformação e a uma tensão senoidal, a deformação resposta será também senoidal, porém atrasada de um ângulo  $\delta$  com relação à solicitação, ou seja, fora de fase com relação à solicitação aplicada. Esse atraso é resultado do tempo necessário para que ocorram rearranjos moleculares associados ao fenômeno de relaxação da cadeia polimérica ou segmentos dela, ou ainda, de grupos laterais ou parte deles [46].

Para um comportamento viscoelástico linear, a tensão ( $\sigma$ ) e a deformação ( $\varepsilon$ ) podem ser expressas por:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (2.6)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \text{sen} \omega t \quad (2.7)$$

onde  $\omega$  é a frequência angular e  $\delta$  é o ângulo de fase.

Em materiais viscoelásticos, a deformação resultante estará defasada da tensão por um ângulo de fase ( $\delta$ ) menor que  $90^\circ$ . Neste caso, a força aplicada e a deformação resultante variam em forma senoidal com o tempo, a uma taxa especificada pela frequência em ciclos por segundo.

A tensão possui dois componentes:

- a)  $\sigma_0 \cdot \cos \delta \Rightarrow$  componente em fase com a deformação;
- b)  $\sigma_0 \cdot \text{sen} \delta \Rightarrow$  componente defasado com a deformação.

Quando a tensão é dividida pela deformação, o módulo pode ser obtido pela componente da tensão em fase (módulo “real”  $\Rightarrow E'$ ) e pela componente da tensão defasada (módulo “imaginário”  $\Rightarrow E''$ ). Relacionando-os, tem-se:

$$\sigma = \varepsilon_0 \cdot E' \sin \omega t + \varepsilon_0 E'' \cdot \cos \omega t \quad (2.8)$$

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \cos \delta \quad (2.9)$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \sin \delta \quad (2.10)$$

Similarmente, as relações entre os picos de tensão e de deformação para outros tipos de deformação obedecem à relação:  $[E^*] = E' + iE''$ , sendo  $E^*$  o módulo complexo. A faixa de frequência utilizada na DMTA de materiais poliméricos é de 0,01 a  $10^4$  Hz, sendo a mais usual na maioria dos materiais poliméricos de 1 Hz.

A razão adimensional entre a energia perdida por ciclo (normalmente dissipada na forma de calor) pela energia máxima estocada por ciclo (totalmente recuperável) é dito amortecimento mecânico, atrito interno ou tangente de perda  $\tan \delta$ , e é definida como:

$$\tan(\delta) = E''/E', \text{ para Tração e Flexão} \quad (2.11)$$

$$\tan(\delta) = G''/G', \text{ para Cisalhamento} \quad (2.12)$$

O amortecimento mecânico é um indicativo de quão longe está o comportamento do material viscoelástico do comportamento puramente elástico. Materiais com alto amortecimento dissipam muito da energia que foi usada para deformá-lo. Materiais com comportamento puramente viscosos são um caso extremo de total dissipação de energia. Por outro lado, um material perfeitamente elástico não apresenta amortecimento mecânico. Materiais poliméricos apresentam comportamento intermediário entre esses dois extremos e são chamados de viscoelásticos.

A análise por DMTA mostra-se uma ferramenta útil na determinação das características da região interfacial carga-polímero, de forma que o grau de adesão interfacial pode ser caracterizado pela propriedade de tangente de perda mecânica ( $\tan \delta$ ). Se há uma boa adesão interfacial, a mobilidade

macromolecular nas vizinhanças da superfície do reforço é reduzida, diminuindo o valor de  $\tan \delta_{T_g}$  (na  $T_g$  do compósito) [47].

Fortes interações polímero-reforço contribuem de forma significativa quando o módulo elástico é determinado a temperaturas mais elevadas, quando os efeitos das tensões térmicas interfaciais se tornam nulas no compósito. Na existência de fortes interações polímero-reforço nanométrico, o módulo de armazenamento elástico  $G'$  de nanocompósitos poliméricos, determinado por DMTA, aumenta com aumentos tanto na fração volumétrica e com a redução no tamanho das partículas de reforço nanométrico.

## **2.5 Durabilidade ou Resistência Mecânica de Longa Duração**

O conhecimento da resistência mecânica dos materiais no longo prazo, ou seja, a sua capacidade de resistir a solicitações mecânicas contínuas ao longo do tempo sob a influência de diversos ambientes sem apresentar falha em serviço, é um fator importante que deve ser conhecido nos projetos de dimensionamento estrutural de peças técnicas de materiais plásticos.

O limite de durabilidade mais óbvio é o da ruptura ou falha, a qual pode ser definida como sendo frágil ou dúctil. Antes de atingir a fase terminal do ensaio, o termoplástico passará por diversos estágios distintos de alterações na sua microestrutura, conduzindo a formação de não-homogeneidades microlocalizadas, tais como: microfibrilamento sob tensão, escoamento por cisalhamento, esbranquecimento sob tensão, empescoçamento e escoamento a frio. Esses fenômenos estão relacionadas com os mecanismos de microdeformação das cadeias poliméricas em pequena ou grande escala e podem suportar deformações sob carregamento mecânico sem falha, dependendo como ocorre a evolução desses mecanismos com o tempo sob esforço mecânico [48].



### 2.5.1 Fadiga

A fadiga é uma forma de falha que ocorre em estruturas que estão sujeitas as tensões dinâmicas e oscilantes. Sob essas circunstâncias, é possível a ocorrência de uma falha em um nível de tensão consideravelmente inferior ao limite de resistência a tração ou ao limite de escoamento para uma carga estática. Uma explicação para tal seria que sob carregamento cíclico ou intermitente, a deformação plástica formada na ponta da trinca relaxa durante os períodos sem carregamento. Por este mecanismo, o crescimento da deformação plástica é controlado e o começo da falha prematura é acelerado. Uma trinca primeiramente se propaga de maneira estável até um estágio no qual começa uma transição para uma propagação instável ou sem controle [5]. Em polímeros, a falha por fadiga se inicia em microvazios (originados a partir do fluxo viscoso) ao redor das moléculas repetitivamente tencionadas. Estes microvazios unem-se para formar microtrincas. A falha sob fadiga mecânica tende normalmente a ser frágil e a transição dúctil-frágil do plástico é antecipada em curto tempo de ciclagem mecânica, encurtando a vida útil da peça. O processo de falha ocorre então pela iniciação e propagação de trincas, e em geral a superfície de fratura é perpendicular à direção da tensão aplicada [49].

Mesmo em baixas frequências, ocorre a redução no tempo de vida do componente. O termo “fadiga” é usado, pois esse tipo de falha ocorre normalmente após um longo período de tensão repetitiva ou ciclo de deformação [49].

Existem vários fatores que fazem a fadiga de polímeros um tópico complexo. A natureza do carregamento implica em variação simultânea de tensão e deformação. O comportamento viscoelástico não-linear dos materiais faz com que a taxa de deformação (ou frequência) seja um fator importante. Existem também variáveis especiais peculiares a este tipo de teste tais como o tipo de solicitação (deformação controlada ou carga controlada) o nível de tensão média ou de deformação média, o formato da onda cíclica, etc. Para adicionar a essa complexidade, o amortecimento inerente, a baixa

condutividade térmica e a alta histerese mecânica dos plásticos causam aumento de temperatura durante a fadiga. Isto pode causar a deterioração das propriedades mecânicas do material ou causar falha por amolecimento térmico.

Sob carregamento cíclico (solicitação com onda senoidal, quadrada ou outro tipo) ou solicitação intermitente com relativamente alta frequência, os materiais plásticos podem apresentar dois tipos de falha:

I) Falha por amolecimento térmico, devido ao aquecimento de histerese mecânica (falha térmica)

II) Falha por propagação de trincas (falha mecânica)

A magnitude do aquecimento sob histerese mecânica em cada ciclo em um carregamento senoidal pode ser representada por:

$$\Delta E = \pi \sigma^2 J'' \quad (2.13)$$

$$\dot{E} = \pi f J''(f, T) \sigma^2 \quad (2.14)$$

onde  $J''$  é a cedência ou “compliance” (“compliance”) de perda do polímero. O aumento na temperatura por unidade de tempo pode então ser escrito como:

$$\dot{\Delta T} = \frac{\pi f J''(f, T) \sigma^2}{\rho c_p} \quad (2.15)$$

onde  $\rho$  é a densidade do material e  $c_p$  é seu calor específico. Aparentemente, efeitos térmicos são predominantes nos estágios finais do teste de fadiga.

A “compliance” de perda  $J''$  aumenta com o aumento na temperatura, havendo uma auto-aceleração da energia por histerese. A taxa de geração de calor,  $H_F$ , é dada por:

$$H_F \propto \frac{DF^2}{E_d} \quad (2.16)$$

onde  $D$  é a capacidade de amortecimento do material,  $F$  é a força aplicada e  $E_d$  é o módulo dinâmico. Lembrando que  $E_d = E_d(T)$ . Com o aumento da temperatura,  $E_d$  diminui e  $H_F$  aumenta.

Uma outra forma de apresentar o aumento da temperatura,  $\Delta T$ , é por:

$$\Delta T \propto \frac{\sigma^2 f d^2 D}{E_d A} \quad (2.17)$$

em que  $\sigma$  é a tensão aplicada,  $f$  é a frequência do teste,  $d$  é o diâmetro do corpo-de-prova e  $A$  é o coeficiente de transferência de calor. Para condições de teste fixas ( $\sigma$ ,  $f$ ,  $d$ ,  $D$ ), a diminuição no módulo resulta em aumento na temperatura [50].

Termoplásticos olefínicos como PP ou PA-6, são materiais que apresentam alto  $J''$ , ou seja, a falha sob carregamento dinâmico para estes materiais serão quase que exclusivamente de aquecimento por histerese mecânica. A ocorrência de falha térmica em plásticos depende não apenas da frequência dos ciclos e do nível de tensão aplicado, mas também das características térmicas e de amortecimento do material.

Em baixas frequências e baixos níveis de tensão, a temperatura no corpo-de-prova polimérico aumentará e eventualmente atingirá um equilíbrio térmico quando o calor gerado pela combinação de fricção interna ou calor por histerese se iguala ao calor removido do corpo-de-prova por condução. Com aumento na frequência do teste, o aquecimento viscoso é gerado mais rapidamente, levando a um aumento ainda maior na temperatura. Depois de atingido o equilíbrio térmico, o corpo-de-prova eventualmente falha por fratura frágil convencional, pois neste caso, a temperatura alcançada não atingiu a temperatura de transição térmica do polímero ( $T_g$  para polímeros amorfos e  $T_m$  para polímeros semicristalinos). Porém, se a frequência ou o nível de tensão for aumentado acima deste, a temperatura aumentará até o ponto em que o corpo-de-prova amolece e

rompe antes de atingir o equilíbrio térmico. Este modo de fratura é usualmente referido como fadiga térmica.

A usinagem de um artigo de plástico provavelmente introduzirá falhas superficiais que serão capazes de se propagar, e a fase de iniciação da falha poderá ser então desprezível. Já se o artigo for moldado, isto tende a produzir uma camada superficial protetiva que inibirá a iniciação/propagação da trinca. Nestes casos a iniciação das trincas capazes de propagação deve ocorrer através do escorregamento das moléculas, se o polímero for semi cristalino. Plásticos moldados terão os locais de iniciação das trincas criados por defeitos de moldagem tal como linhas de solda, entradas à cavidades de moldes, etc. e partículas como pigmentos, estabilizantes, etc. e claro, concentradores de tensões causados por descontinuidades geométricas serão as maiores fontes de trincas de fadiga [51].

Em um ciclo de tensões alternantes com onda senoidal, a amplitude de tensão alterna em torno de uma tensão média  $\sigma_m$ , que é definida como sendo a média entre as tensões máxima e mínima no ciclo  $\left(\sigma_m = \frac{\sigma_{\max} + \sigma_{\min}}{2}\right)$ .

Adicionalmente, o intervalo de tensões  $\sigma_i$  é a diferença entre  $\sigma_{\max}$  e  $\sigma_{\min}$ . A amplitude da tensão  $\sigma_a$  é a metade deste intervalo de tensões  $\left(\sigma_a = \frac{\sigma_{\max} - \sigma_{\min}}{2}\right)$ . Já a razão de tensões  $R$  é a razão entre as amplitudes das

tensões mínima e máxima  $\left(R = \frac{\sigma_{\min}}{\sigma_{\max}}\right)$ . Na prática, em condições reais de serviço, o ciclo em fadiga é normalmente caracterizado por uma tensão média  $\sigma_m$  positiva (em tração, compressão, flexão, etc.), com uma tensão alternante de menor intensidade sobreposta ( $\sigma_{alt.}$ ) nela [49].

Os fatores descritos acima consideram tensão média ( $\sigma_m$ ) igual a zero. Porém, uma grande parte dos componentes poliméricos é submetida a carregamentos cíclicos que têm outras cargas e amplitudes de tensão aplicadas a eles, levando a tensões médias diferentes de zero. Esta superposição de dois tipos de carregamento irá levar a uma combinação de fluência, causada pela tensão média, e fadiga, causada pela tensão cíclica,

$\sigma_a$ . Resultados dos testes dos experimentos com carregamento cíclico e tensão média diferente de zero são complicados pelo fato de que alguns corpos-de-prova falham devido à fluência e outras devido à fratura frágil por fadiga [52].

Um exemplo do efeito da frequência no tempo de vida em fadiga está mostrado na Figura 2.10, onde polipropileno foi submetido à ciclagem com tensão controlada variando de 0 a 20,7 MPa. Acima de 1 Hz, observa-se que o tempo de vida decai devido ao aquecimento por histerese, levando à falha térmica. Para 30 Hz, a temperatura da superfície aumentou 30 °C, enquanto para 1 Hz a temperatura aumentou poucos graus. Porém, para frequência abaixo de 1 Hz o tempo de vida também diminui, mas por uma razão diferente: interação fadiga – fluência, citada anteriormente [52]

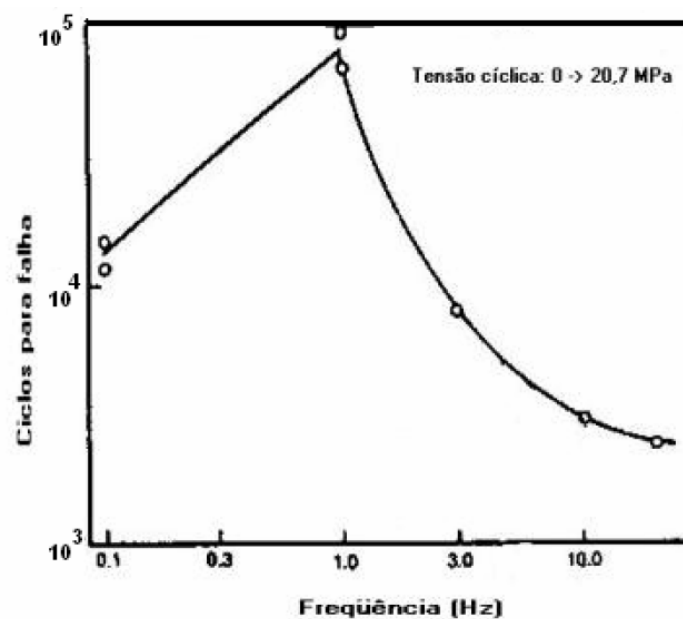


Figura 2. 10 Polipropileno: tempo de vida em função da frequência cíclica (auto-aquecimento acima de 1 Hz) [52].

A curva de Wöhler (Figura 2.11) é muito usada para análise dos ensaios de fadiga. Ela relaciona o nível de tensão ou deformação da ciclagem mecânica com o número de ciclos até a ruptura do material testado [53]. É interessante observar que na curva de Wöhler, reduzindo o nível de tensão ou deformação imposta é possível prolongar a vida útil sob fadiga, de forma

que se pode chegar a um valor limite mínimo de tensão ou deformação abaixo do qual é atingida uma vida útil, teoricamente infinita do material.

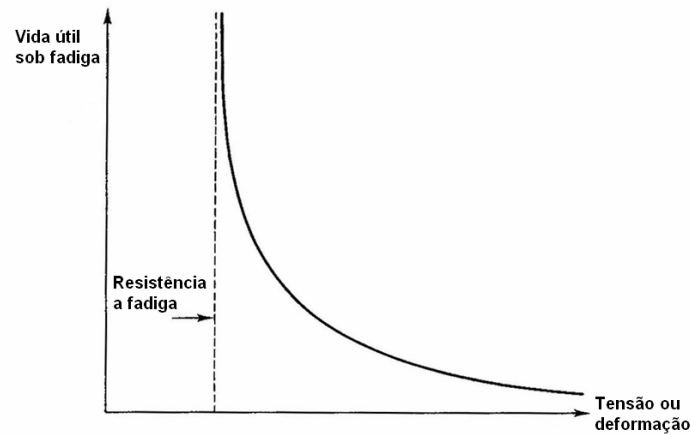


Figura 2. 11 Curva de Wöhler, relacionando a tensão ou deformação aplicada sob ciclagem mecânica com a vida útil sob fadiga de materiais [53]

### 2.5.2. Técnicas de Análise do Comportamento sob Fadiga

É possível tratar e medir fadiga em polímeros através de duas técnicas. Uma delas é a medida tradicional do número de ciclos para a falha (N) em função da flutuação de carga ou tensão (S) – curvas S-N. Neste caso, a “carga” controlada seria a força mínima e máxima ou um deslocamento na tensão ou flexão. As flutuações têm certa frequência e uma forma de onda. A outra técnica seria a medida da propagação cíclica de uma pré-trinca. Neste caso, o uso de mecanismos de fratura em fadiga cíclica envolve a medida do crescimento da trinca por número de ciclos em função do fator de intensidade de tensão.

### 2.5.2.1 Curvas S-N

Os ensaios são realizados a uma amplitude de tensão máxima relativamente grande ( $\sigma_{max}$ ), geralmente da ordem de dois terços do limite estático de resistência à tração; o número de ciclos é, então, contado. Este procedimento é repetido com outros corpos de prova de acordo com amplitudes máximas de tensão progressivamente menores. Os dados são plotados na forma de uma tensão ( $\sigma$ ) em função do logaritmo do número de ciclos ( $N$ ) até a falha, para cada um dos corpos de prova.

Os valores de  $\sigma$  (tensão) são normalmente tomados na forma de amplitudes de tensão ( $\sigma_0$ ). Em alguns plásticos a curva de falha por fadiga se torna quase horizontal em altos valores de  $N$ . O nível de tensão no qual isto ocorre é claramente importante para projetos e é conhecido como limite de resistência à fadiga, ou limite de resistência. Abaixo deste limite, a falha por fadiga não irá ocorrer. Já a resistência à fadiga é definida como sendo o nível de tensão no qual a falha irá ocorrer para um dado número de ciclos. Um outro dado importante que caracteriza o comportamento de fadiga de um material é a vida útil sob fadiga ( $N_f$ ). Este é o número de ciclos necessários para causar a falha em um nível de tensão específico. A Figura 2.12 (a e b) ilustra estes parâmetros no gráfico S-N.

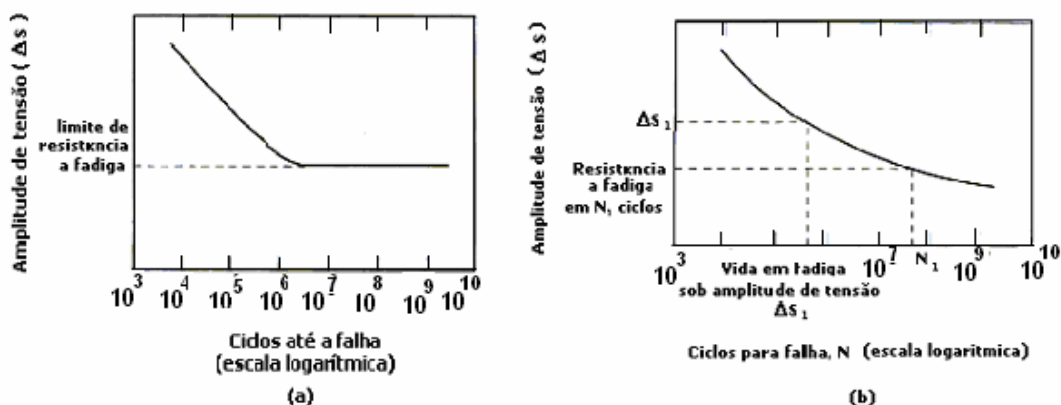


Figura 2. 12 Amplitude de tensão versus logaritmo do número de ciclos para falha ( $N$ ) para (a) material que apresenta limite de fadiga e (b) material que não apresenta limite de fadiga [49].

### 2.5.2.2 Propagação de Trinca por Fadiga Dinâmica

Mecanismos de fratura podem ser usados para a predição do tempo de vida de componentes. Uma característica adicional importante é a compreensão do crescimento de trincas através de medidas da taxa de crescimento de trinca por ciclo ( $da/dN$ ) em função do fator de intensidade de tensão ( $\Delta K$ ). Apesar do fato de que plásticos são materiais com comportamento dependente do tempo, e de que o mecanismo de fratura linear é aplicado estritamente para materiais elásticos, nota-se que as taxas de propagação de trinca em vários polímeros podem ser correlacionadas com  $\Delta K$ .

Durante o processo de fadiga, a amplitude de tensão ( $\sigma_0$ ) geralmente permanece constante, e a falha ocorre como resultado do crescimento de pré-trincas de um tamanho inicial e subcrítico até um tamanho crítico relacionado à tenacidade à fratura ( $K_c$ ) do material. O tempo de vida de um componente é assim, dependente do tamanho inicial da trinca, da taxa de propagação de trinca e do tamanho crítico de trinca. A relação, na forma de lei de potências (equação conhecida como equação de Paris-Erdogan -2.18), será:

$$\frac{da}{dN} = Z \Delta K^m \quad (2.18)$$

Onde  $Z$  e  $m$  são constantes do material variando com a temperatura, meio ambiente e frequência. A variação do fator de intensidade de tensão é dada por:

$$\Delta K = Y(\Delta S)\sqrt{a} \quad (2.19)$$

Onde  $Y$  é um fator da geometria estrutural da trinca e  $a$  é o comprimento da trinca.

Como mostrado no gráfico da Figura 2.13, o comportamento típico de fadiga por propagação de trinca possui três regiões típicas: crescimento lento



da trinca, rápido e estável crescimento da trinca, e crescimento instável. A quantidade de ciclos até a fratura, pode ser considerada como a soma do numero de ciclos para a iniciação e propagação da trinca. A contribuição da etapa de fratura final para a duração total da fadiga é insignificante uma vez que ela ocorre muito rapidamente. Em baixos níveis de tensão, uma grande fração da vida em fadiga é utilizada na iniciação da trinca. Com o aumento do nível de tensão, as trincas se formam mais rapidamente e a etapa de propagação é predominante.

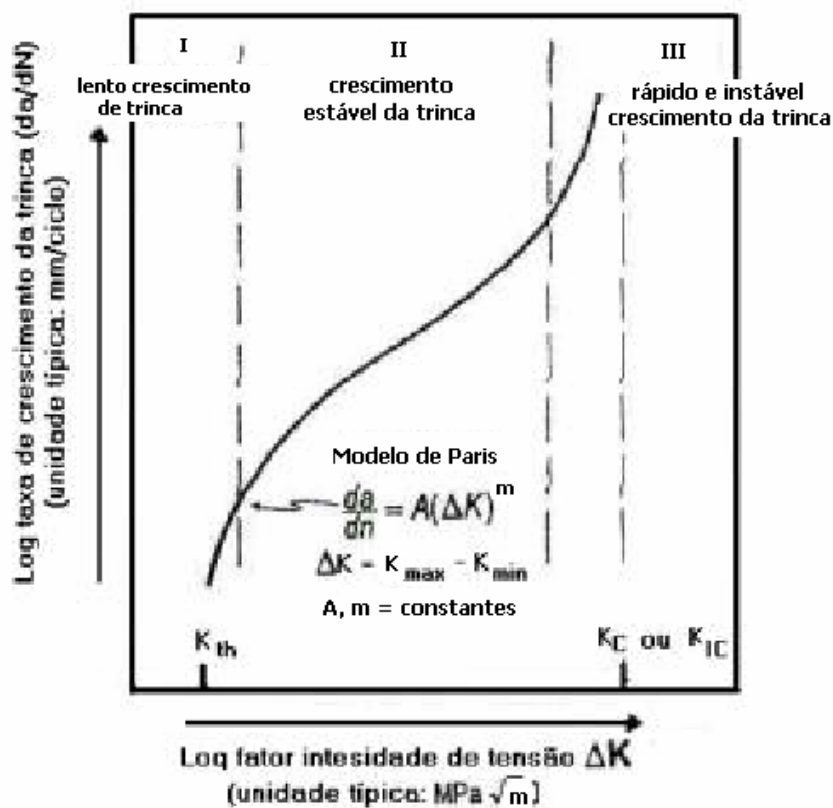


Figura 2. 13: Representação esquemática do logaritmo da taxa de propagação de trinca de fadiga  $da/dN$  em função do logaritmo da faixa do fator de intensidade  $\Delta K$  [29].

A porção linear da curva ou a região de crescimento estável é usada para interpretar a resistência à fadiga. Um decréscimo na inclinação da região linear indica melhora na resistência à fadiga (diminuição na taxa de crescimento da trinca no mesmo nível de intensidade de tensão). Similarmente, um deslocamento na curva para a direita indica melhora na resistência à fadiga

(maior intensidade de tensão para promover a mesma taxa de crescimento de trinca). Um valor crítico do fator de intensidade de tensão, convencionalmente designado por  $K_c$ , pode ser usado para definir a condição crítica de tensão na ponta da trinca para falha. Este fator, no ensaio de propagação de trinca torna-se muito próximo de  $K_{Ic}$ , fator de intensidade de tensão crítico para o modo I de fratura (sendo I uma designação de tração; já o índice II indicaria o modo em cisalhamento e III o modo em torção). Assim, para melhor determinação desta propriedade do material, geralmente se realizam testes específicos para este fim, sendo que o teste de  $K_{Ic}$  se adequa melhor a materiais com comportamento elástico.

Na Figura 2.13 observa-se a região denominada região I, que começa com um valor próximo do fator de intensidade de tensão ( $\Delta K_t$ ), abaixo do qual a propagação da trinca não é observada. O valor de  $\Delta K_{th}$  é atribuído à consecução de um nível suficiente de atividade na região da ponta da trinca para causar sua propagação. A inclinação inicial da região I é geralmente muito íngreme. Conforme a trinca começa a crescer, ou seja,  $\Delta K$  aumenta, ocorre a redução da aceleração da trinca, levando à região II. A curva de propagação de trinca sob fadiga é, na maioria dos casos, efetivamente linear na região II. Essa linearidade comum na região II promove a aceitação do modelo de Paris-Erdogan na descrição do fenômeno. A perda de linearidade em alguns polímeros é imediatamente perceptível quando o teste é conduzido em um escala ampla de  $\Delta K$ . Contudo, o modelo de Paris pode ainda ser usado para avaliar a resistência relativa dos materiais à propagação de trinca sob fadiga (FCP – *Fatigue Crack Propagation*). Isto pode ser conseguido examinando-se a taxa de FCP em um valor particular de  $\Delta K$ . Quanto maior for a relação  $da/dN$ , menor é a resistência à FCP. Alternativamente, quanto maior for  $\Delta K$ , para uma dada  $da/dN$ , mais resistente o material se apresenta. A taxa da FCP se aproxima de um valor assintótico em  $K = K_c$ , onde ocorre a transição de uma condição estável para um crescimento rápido e instável da trinca (região III) [29].

Tempo de vida útil sob fadiga de componentes plásticos pode ser calculado para propósitos de projeto por:

$$\frac{da}{dN} = AY^m \Delta S^m a^{m/2} \quad (2.20)$$

Assumindo que o fator de geometria  $Y$  não muda com o crescimento da trinca, esta equação pode ser integrada para fornecer o número de ciclos para falha ( $N_f$ ) que é necessário para a trinca crescer de um tamanho inicial  $a_i$  para o tamanho crítico  $a_f$ , para  $m \neq 2$ .

$$N_f = \frac{2}{(m-2)AY^m \Delta S^m} \left( \frac{1}{a_i^{(m-2)/2}} - \frac{1}{a_f^{(m-2)/2}} \right) \quad (2.21)$$

Esta expressão pode ser usada para previsão do tempo de vida útil sob fadiga de um componente com um defeito inicial de tamanho conhecido [54].

### 2.5.3. Limites de Resistência

Compósitos reforçados são rígidos e menos susceptíveis à falha por fadiga. Plásticos reforçados também têm apresentado menores efeitos de aquecimento por histerese, fazendo com que eles sejam menos susceptíveis à fadiga térmica. Para materiais nos quais a falha em fadiga continua a ocorrer mesmo em relativamente baixos níveis de tensão, é necessário definir um limite de resistência, isto é, o nível de tensão no qual não poderia ser causada falha por fadiga até um grande número de ciclos de tensão aceitável. Nos compósitos, a fratura por fadiga é geralmente precedida pelo trincamento do CP, o que fornece um aspecto visual de fratura eminente [55]. Já se observou que as trincas se iniciam na interface reforço - polímero, sendo posteriormente propagadas através do resto do compósito, até a falha total ocorrer [56].

Além disso, nestes materiais uma área com pobre ligação entre o particulado e a matriz causará a falha interfacial em baixos níveis de tensão, e

as descontinuidades resultantes na interface também atuarão como concentradores de tensões. Para melhorar o desempenho mecânico do material, agentes de acoplagem ou compatibilizantes interfaciais são usados. O seguinte mecanismo de acoplagem foi proposto: (1) os agentes de acoplagem aumentam a resistência adesiva da interface reforço-polímero; (2) estes proporcionam a existência de uma interface flexível, com baixo módulo e (3) promovem uma melhor molhabilidade entre a matriz polimérica e a superfície do reforço, ou reduzem os vazios existentes na interface [57].

É vantajoso projetar peças técnicas com materiais que apresentam um limite de resistência, pois utilizando níveis de tensão de projeto inferiores ao valor limite do material, assegura-se uma vida útil para a peça que, teoricamente, será muito maior sob condições de fadiga dinâmica [58].



### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Como a proposta do trabalho presente é a análise comparativa de fadiga mecânica sob carregamento cíclico entre um microcompósito e um nanocompósito de PP, onde o tamanho do reforço, sua razão de aspecto, grau de dispersão na matriz polimérica e grau de adesão interfacial reforço-matriz influem nas propriedades de resistência à fadiga, fez-se um levantamento bibliográfico que fornecesse um panorama daquilo que tem sido estudado a respeito.

Considerando que os dois reforços em análise são o talco ultrafino e uma nanoargila do tipo Montmorilonita, ênfase é dada nesta revisão bibliográfica para as técnicas de preparação (compostagem) dos nanocompósitos e de compatibilização interfacial e a correlação do processamento com a microestrutura e propriedades mecânicas de curta e longa duração dos compósitos em análise.

A revisão bibliográfica foi feita com consulta a bancos de dados como Science Direct, Web of Science, Chemical Abstracts, Capes Periódicos e Dedalus (acervo bibliográfico da USP). O que se pode constatar é que existem poucos trabalhos que buscam explorar propriedades mecânicas de longa duração de nanocompósitos poliméricos, já que este é um tema de pesquisa mais recente.

O processamento de microcompósitos de talco já vem sendo estudado há bastante tempo e com vasta bibliografia disponível para consulta [21, 59, 60]. Esse tópico não será muito explorado devido a previa experiência em casa, para que maior ênfase seja dada ao processamento de nanocompósitos e na seqüência serão expostos principalmente os trabalhos que abordam o comportamento a resistência e durabilidade sob fadiga de compósitos termoplásticos onde buscou-se correlacionar as dimensões com reforços em diversas escalas dimensionais.

### **3.1 Preparação de um Microcompósito de PP/Talco**

Em trabalhos anteriores de compósitos PP com reforço híbrido de fibra de vidro e talco [61-64], a preparação dos compósitos foi dividida em duas partes e realizada em uma extrusora dupla rosca co-rotacional interpenetrante. Primeiro preparou-se concentrados com 40% em peso de talco buscando melhorar a eficiência de mistura dispersiva e distributiva do reforço na matriz utilizando um perfil de rosca altamente cisalhante e uma segunda etapa de diluição dos compósitos nas concentrações de reforço desejados.

### **3.2 Compatibilização Interfacial**

Os artigos seguintes referem-se à influência da compatibilização interfacial entre reforço e matriz com as propriedades mecânicas dos compósitos.

Lopes, P. & Sousa, J. A. [65] estudaram a influência do peso molecular e concentração de anidrido maleico (MAH) em diversos grades do compatibilizante interfacial de PP-g-MAH em um compósito de PP com 30% de fibra de vidro curta (FV). Considerou-se como concentração ótima de compatibilizante, aquela em que se obteve máxima melhoria de propriedades mecânicas com a mínima concentração de MAH. A eficiência do compatibilizante foi avaliada em ensaios de tração e de resistência ao impacto.

Observou-se que o tipo de PP-g-MAH com menor peso molecular e maior concentração de MAH apresentou a melhor eficiência de compatibilização. Isso se deve à maior difusão das cadeias de PP-g-MAH de menor PM através da matriz polimérica e à sua fácil penetração na rede de polisiloxano formada na superfície da fibra. Foi visto também que a máxima eficiência de reforço mecânico, tanto na resistência a tração como impacto, é obtida quando toda a interface polímero-reforço é saturada com a formação do

copolímero de PP-co-silaxano, gerando uma interfase de características de alta adesão interfacial.

Garcia-Lopez et al [66] estudaram o efeito do compatibilizante na dispersão de nanoargila em nanocompósitos de polipropileno. Foram usados dois agentes de acoplamento: o dietil maleado (PP-g-DEM), que possui alta estabilidade térmica, elevado ponto de fusão e boa compatibilização com poliolefinas; e o anidrido maleico (PP-g-MAH) que tem sido amplamente utilizado como agente de acoplamento em diversos sistemas. Os nanocompósitos de PP com 2% e 5% de nanoargilas foram preparados em extrusora dupla rosca.

Foram realizados ensaios mecânicos e analisou-se a resistência à tração e módulo de Young. O PP-g-DEM apresentou resultados inferiores quando comparado com o PP-g-MAH devido a menor polaridade do DEM que reduziu a interação efetiva entre as partes polares da nanoargila e o compatibilizante. Além disso, a reatividade do anidrido maleico se mostrou superior a do dietil maleado, o que resultou em melhor adesão interfacial e consequentemente melhor desempenho do nanocompósito de PP/nanoargila com PP-g-MAH.

Kim et al [67] investigaram e compararam o desempenho de compósitos de PP com bio reforços (farinha de casca de arroz e farinha de madeira) compatibilizados com 5 diferentes tipos de agentes de acoplamento. Os PP-g-MAH analisados foram: G-3003 (Peso molecular (PM) = 52000u e % MAH = 1,2), E-43 (PM = 9100u e % MAH = 1,2), Polybond 3150 (PM = 46000u e % MAH = 0,5), Polybond 3200 (PM = 42000u e % MAH = 1) e Bondyram 1004 (PM = 66000u e % MAH = 0,8).

Foram feitos ensaios térmicos e mecânicos e pode-se observar que o Polybond 3200 apresentou melhor estabilidade térmica enquanto o E-43 apresentou pior desempenho provavelmente devido ao seu baixo PM. Quanto à resistência a tração, impacto e flexão, o G-3003 apresentou melhores resultados devido ao seu PM que permitiu melhor difusão do MAH na matriz e a maior quantidade de grupos MAH que aumentou a interação interfacial já que possibilitou mais ligações químicas entre o compatibilizante e dos grupos



hidroxilas dos bio-reforços. Os autores concluíram que agentes de acoplagem com muito baixo PM não permitem seu emaranhamento com a matriz, e PP-g-MAH com PM demasiadamente alto impede que o compatibilizante se estabeleça na interface entre MAH e a matriz. Além disso, eles concluíram também que baixa porcentagem de agente de acoplagem não oferece interação suficiente entre MAH e o bio-reforço.

### **3.3. Processamento e Propriedades de Curta Duração de Nanocompósitos**

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

De modo geral, os principais artigos revisados mostram que o processamento de nanocompósitos foi feito em extrusora dupla-rosca por ter maior eficiência de mistura que extrusora monorosca e misturadores internos [33, 68-71]. A obtenção de um alto grau de intercalação/esfoliação da nanoargila no polímero depende da configuração da rosca, tempo de residência na extrusora e temperatura de processamento. Longos tempos de processamento favorecem uma boa dispersão das nanopartículas e em alguns casos, ter uma elevada viscosidade na fusão é bom para alcançar boa dispersão devido à alta tensão cisalhante imposta a nanoargila [72, 73], entretanto isso não é universalmente observado. Independentemente da otimização das condições de processamento na composição de nanocompósitos poliméricos, fica claro que não será possível alcançar completa esfoliação a não ser que haja uma boa afinidade termodinâmica entre a nanoargila e a matriz polimérica. Essa afinidade pode ser afetada significativamente pelo uso de compatibilizantes. Este componente deve ser polimérico, polar e com estrutura química da cadeia principal igual à do

polímero usado como matriz. No caso do polipropileno, o mais usual é o polímero matriz graftizado com anidrido maleico (PP-g-MAH).

Na fabricação dos nanocompósitos por extrusão deve-se usar um perfil de rosca com um alto grau de mistura dispersiva das partículas de carga nas duas primeiras zonas de malaxagem, alterando para uma mistura distributiva na terceira zona. Na mistura dos compatibilizantes e nanoargila no estado fundido, a capacidade de intercalação do PP-g-MAH já é bem conhecida devido à polaridade do MAH. Além da polaridade, sabe-se que a sua massa molar (que é determinada pela viscosidade de cisalhamento do PP-g-MAH) é vital na quebra dos aglomerados de argila.

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

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

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

Sharma et al. [74], estudaram os efeitos da argila modificada organicamente nas propriedades física, mecânica, térmica e morfológica dos nanocompósitos de PP. Estes foram preparados por intercalação no estado fundido em extrusora dupla rosca seguido por extrusão de sopro de filme. Os resultados mostraram melhoria de 95% na resistência à tração e 152% de aumento de módulo. Os ensaios dinâmicos-mecânicos mostraram melhoria no módulo de armazenamento de  $9,76 \times 10^3$  para  $1,12 \times 10^4$  MPa com a

incorporação de argila organicamente modificada e assim o aumento da dureza.

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

Para otimizar parâmetros do processo, foram testadas três velocidades diferentes de rosca (100rpm, 150rpm e 200rpm) e a de menor rpm exibiu melhores propriedades devido a baixa rotação e maior tempo de residência dentro da extrusora, dando maior tempo para cisalhamento das galerias entre as lamelas da argila e o polímero assim tem tempo suficiente para penetrar por entre essas galerias. A elevada rpm, o tempo de residência dentro da extrusora é reduzido e o cisalhamento não é mantido por longos períodos, reduzindo as propriedades. A condição de processamento com rotação de 100 rpm e temperatura de 220 °C foi a que resultou na melhor dispersão de nanoargila dentro da matriz. As porcentagens de nanoargila e PP-g-MAH também foram otimizadas e foi observado um aumento de 20% na resistência a tração e 31% no módulo elástico para nanocompósitos com 3% de argila. Vinte por cento de PP-g-MAH exibiu melhoria de 90% nas propriedades.

Paiva, L.B. [75] e colaboradores estudaram propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e Montmorilonita organofílica comercial Cloisite 20A. Primeiramente foi preparado um masterbatch contendo 75% de polipropileno graftizado com anidrido maleico e 25% de montmorilonita para facilitar a ação de intercalação da argila pela polaridade do anidrido maleico. O masterbatch foi diluído em polipropileno de maneira que as seguintes concentrações de argila fossem obtidas nas amostras de nanocompósitos:

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

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

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

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

Entre os nanocompósitos, N5 apresentou resistência ao impacto ligeiramente melhor, seguido de N2,5. Entretanto, as composições N7,5 e N10 apresentaram queda na resistência ao impacto, devido a maiores concentrações de argila. Alguns autores relatam que a presença de agente compatibilizante e argila organofílica aumentam a resistência ao impacto do

material, possivelmente devido à modificação da morfologia da matriz. Além disso, a argila poderia absorver a energia do impacto e reduzir a propagação de microfissuras [76].

Gianelli et al [77] estudaram o efeito da estrutura do PP nas propriedades do nanocompósito. Em particular, o efeito do peso molecular nos materiais preparados via fusão tanto para homopolímeros como para heteropolímeros de PP na presença de polipropileno funcionalizado com anidrido maleico (PP-g-MAH) como compatibilizante. Para a preparação do concentrado, fez-se a dispersão prévia da argila (Cloisite 20A) em PP-g-MAH (Polybond 3200 contendo 1% de MAH grafitizado). Este concentrado foi diluído nos dois tipos de PP matrizes para formar o nanocompósito. A proporção final dos componentes no compósito final de 88% em peso de PP, 5% em peso de argila e 7% em peso de PP-g-MAH. Obteve-se um aumento das propriedades mecânicas para os dois tipos de PP usados, mas o efeito foi menor para a matriz de PP heterofásico. Outro efeito observado foi que a delaminação da argila durante o processamento no estado fundido é facilitada para PP com alto MFI em contraste ao comportamento típico para matrizes polares de nylons onde uma maior massa molar facilita a delaminação. Os autores sugerem que o ambiente organofílico gerado entre as galerias da argila pela reação com o PP-g-MAH leva o processo de delaminação a ser principalmente controlado pela difusão térmica reduzindo a importância da contribuição mecânica.

Chinellato A.C. [70], preparou e estudou nanocompósitos de polipropileno/argila organofílica utilizando polipropileno funcionalizado com ácido acrílico (PP-g-AA) como agente compatibilizante. Usou-se concentrações de 1% e 5% em massa de argila organofílica. Foram usados dois tipos de compatibilizantes que diferem entre si somente em relação à massa molar propileno base. A relação compatibilizante/argila utilizada foi de 1:1, 2:1 e 5:1. O espaçamento intercamadas da argila foi mais pronunciado nas amostras preparadas com maior proporção de compatibilizante. As amostras compatibilizadas mostraram um aumento médio de 30% no módulo elástico e uma redução de até 37% nos valores de resistência ao impacto com o aumento da quantidade de argila organofílica e da relação

compatibilizante/argila em comparação com os valores apresentados pelo PP controle. Utilizou-se a análise de DMTA para caracterizar nanocompósitos de polipropileno com 1% em massa de argila organofílica e diferentes concentrações de polipropileno funcionalizado com ácido acrílico (PP-g-AA). Concluiu-se que a diminuição na T<sub>g</sub> observada por DMTA indica que tanto o compatibilizante quanto a argila organofílica podem estar atuando como plastificante da matriz de PP, fato que colaborou com os resultados da análise reológica feito neste mesmo trabalho.

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

Wang et al [78] prepararam nanocompósitos de PP/PP-g-MAH/argila usando uma argila MMT, Nanomer I.30 P modificada com octadecilamina. Como compatibilizante usou-se diversos tipos de PP-g-MAH (PB3000, PB3150, PB3200 e E43) com ampla variedade de MAH e PM, e variou-se o seu teor de 0,5 a 4% em peso de PP-g-MAH. Graus similares de dispersão são obtidos independentemente do tipo de PP-g-MAH, quando sua concentração com relação à argila é de até 3:1, com exceção do E43 que tem a maior quantidade de MAH e o menor peso molecular. A instabilidade térmica e a elevada taxa de fusão podem ter sido os responsáveis pela modificação ineficaz do E43.

Na fabricação dos nanocompósitos por extrusão deve ser usado um perfil de rosca com um alto grau de mistura dispersiva das partículas de carga nas duas primeiras zonas de malaxagem, alterando para uma mistura distributiva na terceira zona. Na mistura dos compatibilizantes e nanoargila no estado fundido, a capacidade de intercalação do PP-g-MAH já é bem conhecida devido à polaridade do MAH. Além da polaridade, sabe-se que a sua massa molar (que é determinada pela viscosidade de cisalhamento do PP-g-MAH) é vital na quebra dos aglomerados de argila.

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

Dennis e colaboradores [71] estudaram a influencia das condições de processamento na estrutura obtida de nanocompósitos. Os resultados obtidos foram discutidos em termos do tempo de residência e da intensidade de cisalhamento sofrido. Os autores sugerem que a melhor delaminação da argila é conseguida quando se alia um certo grau de ação de mistura cisalhante inicial, para a quebra dos agregados de argila, com um tempo de residência relativamente longo sob baixo ou médio cisalhamento para que o polímero possa se inserir entre as galerias de argila e por fim separa-las efetivamente em camadas isoladas.

### **3.4 Propriedades de Longa Duração de Compósitos**

- Na grande maioria dos trabalhos pesquisados [79-83] os ensaio de fadiga mecânica foram realizados em modo de tração-tração, com tensão média positiva. Apesar deste tipo de teste ser aceito por normas internacionais (como a ASTM D 3479), o ensaio que possui mais aceitação em pesquisas é o ensaio em flexão [84]. Neste tipo de ensaio pode-se trabalhar com tensões (ou deformações) alternantes. Neste caso, quando  $R = -1$ , a tensão média corresponde a zero e esta condição de ensaio minimiza ou mesmo elimina a sobreposição do efeito da fluência para a falha do material. Esta condição não é viável no ensaio de tração-tração, onde na maioria dos casos se trabalha com  $R = 0,1$  (razão entre tensões onde existem apenas tensões positivas ou negativas). Além da falha mecânica, falha térmica é outro modo de falha bem conhecida em fadiga, em que ocorre aumento de temperatura no material. Se o equilíbrio é alcançado antes da  $T_g$ , ocorre falha mecânica. Entretanto, se a temperatura na seção crítica exceder  $T_g$ , ocorre falha térmica.

Trotignon et al [85] estudaram o efeito de cargas minerais em baixas concentrações (entre 0,5 – 5% em peso) nas propriedades mecânicas dos materiais poliméricos. Foram testados compósitos pouco carregados para não haver grande diferença de módulo elástico dos materiais. O material usado foi PP contendo talco, mica e wollastonita. Todas as cargas estudadas levaram ao efeito de nucleação na cristalização, sendo que a taxa de nucleação seguiu a ordem: PP Controle < Mica < Wollastonita < Talco.

Os ensaios de fadiga foram feitos em modo de flexão, amplitude constante de deformação, 23°C, 10 Hz e máxima amplitude de deformação variando entre 1,5 - 4%. Os resultados estão apresentados na Figura 3.1 . A presença dos minerais levou a queda no tempo de vida do material sob fadiga por flexão. Isso pode ser atribuído diretamente a iniciação de trincas ou indiretamente a mudança de estrutura casca-miolo (skin-core), resultado da nucleação ocorrida durante o processamento.

Três modos de propagação são observados em MEV:

- (i) Desacoplamento matriz/reforço
- (ii) Desacoplamento parcial com início de trinca na borda da partícula
- (iii) Propagação linear com ruptura da partícula. Entretanto o modo de fratura parece ter pouca influencia no tempo sob fadiga, o que é essencialmente controlado pelo numero de partículas por volume unitário.

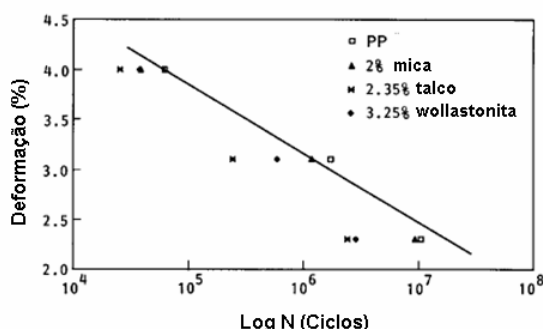


Figura 3. 1 Amplitude de deformação versus número de ciclos para falha de PP Controle e compósitos de PP com 2% de mica, 2,35% de talco e 3,25% de wollastonita [85]



De modo geral, foi observado que partículas minerais podem afetar significativamente o comportamento de fratura em PP com concentrações em que propriedades elásticas são praticamente inalteradas. Todos os reforços estudados diminuem a vida sob fadiga dos compósitos como pode ser visto na figura abaixo. Pelo menos três fatores podem estar envolvidos: (i) Partículas agindo como concentradores de tensão, iniciando a propagação de trincas e favorecendo um mecanismo de fratura específico. (ii) A influência da partícula na morfologia cristalina (iii) Efeito do processamento induzido na microestrutura casca-miolo do compósito.

Y. Zhou & P.K. Mallick [83] estudaram o escoamento e o comportamento de fadiga dos nanocompósitos de polipropileno (PP) e da poliamida 6 (PA-6). Foram realizados testes de tração a duas velocidades diferentes do travessão, 1,25 mm/min e 125 mm/min e em três temperaturas diferentes: 21.5; 50 e 75 °C. A taxa de deformação média foi de 0,05 e 5 min<sup>-1</sup>. Os ensaios de fadiga foram realizados a 21.5°C e a razão entre a tensão mínima cíclica e a máxima tensão cíclica (R) foi de 0.1. A frequência de 1 Hz foi utilizada para minimizar a possibilidade de falha térmica. Entretanto, foi observado falha térmica em poliamida 6 quando os corpos de provas foram fadigados a elevados níveis de tensão. Por essa razão foi usada frequência de 0.5 Hz para algumas amostras de PA-6. A curva de fadiga S-N da PA foi significativamente maior do que o polipropileno.

A Figura 3.2 ilustra o CP de PP após o ensaio de fadiga, é possível observar a presença de microfibrilações. No caso da PA em que houve falha térmica, há bandas alternadas opacas e translúcidas no empescoamento. Para ambos os materiais a falha sob fadiga se iniciou em aglomerados de nanopartículas.

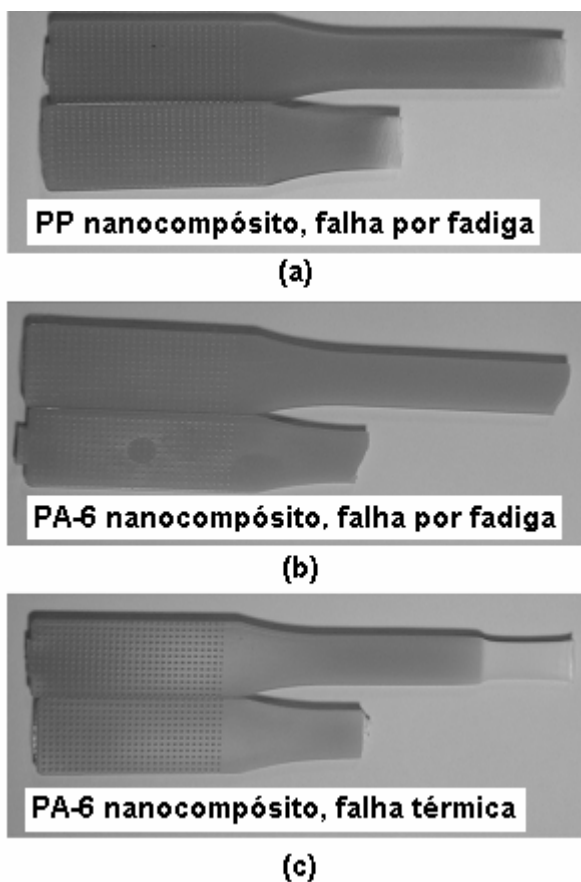


Figura 3. 2 Corpos de prova de PP e PA-6 após ruptura sob fadiga [83].

No ensaio de tração foi observado o fenômeno de “empescoçamento” do PP e da PA-6 tanto a 50 quanto a 75°C. Entretanto, não foi observado tal comportamento a 21,5°C. Nesta temperatura houve formação de microfibrilações antes da fratura em PP e para PA-6 foi observada fratura frágil sem evidências de microfibrilações. Para os dois polímeros houve queda no módulo elástico e na resistência à tração com o aumento da temperatura, enquanto que a deformação no escoamento aumentou com o aumento da temperatura. O nanocompósito de poliamida apresentou módulo e desempenho sob fadiga superiores ao nanocompósito de PP devido a melhor interação interfacial entre a argila e a matriz polar da PA.

Denault et al [69] estudaram o efeito de nanopartículas de argila (do tipo Montmorilonita) na iniciação (nucleação) de trincas sob fadiga e dos seus mecanismos de propagação nas propriedades de longa duração de PA6 e nanocompósito de PA6. Nesse trabalho, foi usado 2% de nanoargila e o ensaio

de fadiga foi realizado em tração sob modo de tensão controlada. A razão de tensões adotada foi 0.1, onda senoidal e frequência de 5 Hz.

A partir da revisão bibliográfica de outros trabalhos, os autores afirmam que quando micropartículas minerais são adicionadas em baixas concentrações em que a rigidez das matrizes de PA6 e PP não é afetada, a resistência ao início de propagação de trincas diminui e isso se torna mais relevante a medida que as dimensões das partículas aumenta [86].

Os autores observaram que ensaios em regime de elevados níveis de tensão levam a formação de empescoçamento e fratura de maneira dúctil. A temperatura do corpo de prova aumenta antes do empescoçamento, sugerindo a ocorrência da falha térmica causada pela baixa dissipação de calor gerado, devido a baixa condutividade térmica destes materiais de natureza essencialmente viscoelástica. Experimentos demonstraram que essa falha térmica foi disparada por valores limiares de acúmulo de deformação viscoelástica no corpo-de-prova, mais do que pela frequência do teste.

No caso do nanocompósito de PA6, foi observado um aumento da vida útil sob fadiga em relação ao da sua matriz, o que pode ser interpretado como um aumento na resistência do material ao início da propagação de trincas. Nanopartículas diminuem a taxa de acúmulo de deformação viscoelástica nos corpos de prova durante os estágios iniciais do ensaio de fadiga, o que contribui também para o aumento na resistência à fadiga. O aumento da vida sob fadiga em uma dada amplitude de tensão é tido como sendo uma consequência do aumento da resistência intrínseca do material a iniciação de trincas, o que ocorre com nanopartículas que aumentam o módulo de Young. Embora a adição de nanopartículas resulte na mudança de mecanismos de propagação, observações sugerem que o desenvolvimento de uma zona de deformação fibrilar no PA6NC é precedida por uma deformação plástica permanente. A resistência à propagação de trincas diminui, o que é provavelmente devido ao fato da nanopartículas aumentar a resistência à tração e, portanto, favorecendo a formação de microvazios na ponta da trinca em crescimento. A maior parte dos efeitos da nanopartícula nas propriedades de fadiga resulta do mecanismo de reforço na microestrutura e do aumento da

resistência à tração e módulo de Young, ao invés de carga inorgânica agir como concentrador de tensão.

Em microscopia, foi visto que muitas linhas de propagação de trinca saem da periferia do que aparente é uma micro heterogeneidade (Figura 3.3). O número de distintas linhas de propagação indica que várias trincas microscópicas iniciaram simultaneamente, o que sugere um período relativamente longo para iniciação de trincas da interface dessa heterogeneidade.

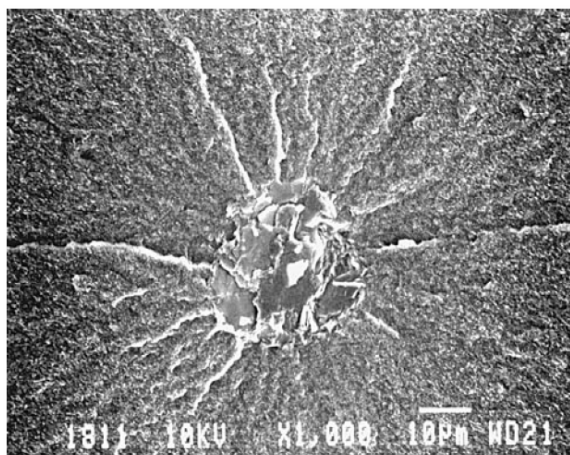


Figura 3. 3 Superfície típica da superfície de fratura sob fadiga do nanocompósito de PA-6 [69].

Na figura, a presença de fibrilas indica que vazios formaram a zona de deformação fibrilar no material antes da completa separação de superfícies.

Y. Zhou & P.K. Mallick [82] estudaram o comportamento sob fadiga em compósitos de PP/40% talco em corpos-de-prova moldados por injeção. Eles buscaram analisar efeitos de orientação relativa à direção de fluxo, linhas de solda, concentradores de tensão e frequência de ensaio.

Os ensaios de fadiga foram realizados no modo de tensão controlada em tração (tensão-tensão) e com  $R = 0,1$ . Para a obtenção de curvas S-N nas análises de efeitos de orientação, linhas de solda e concentradores de tensão foi utilizado uma frequência de 1 Hz, com níveis de tensão de 70 a 95% da resistência à tração obtida em ensaios de tração (com velocidade de 0,05 mm/min). Já para análise da influência da frequência de ensaio foram utilizados

de 80 a 85% da resistência à tração do material com frequências variadas (0,5; 1; 2; 5; 10 e 20 Hz). A Figura 3.4 mostra os corpos de prova após o ensaio de fadiga.

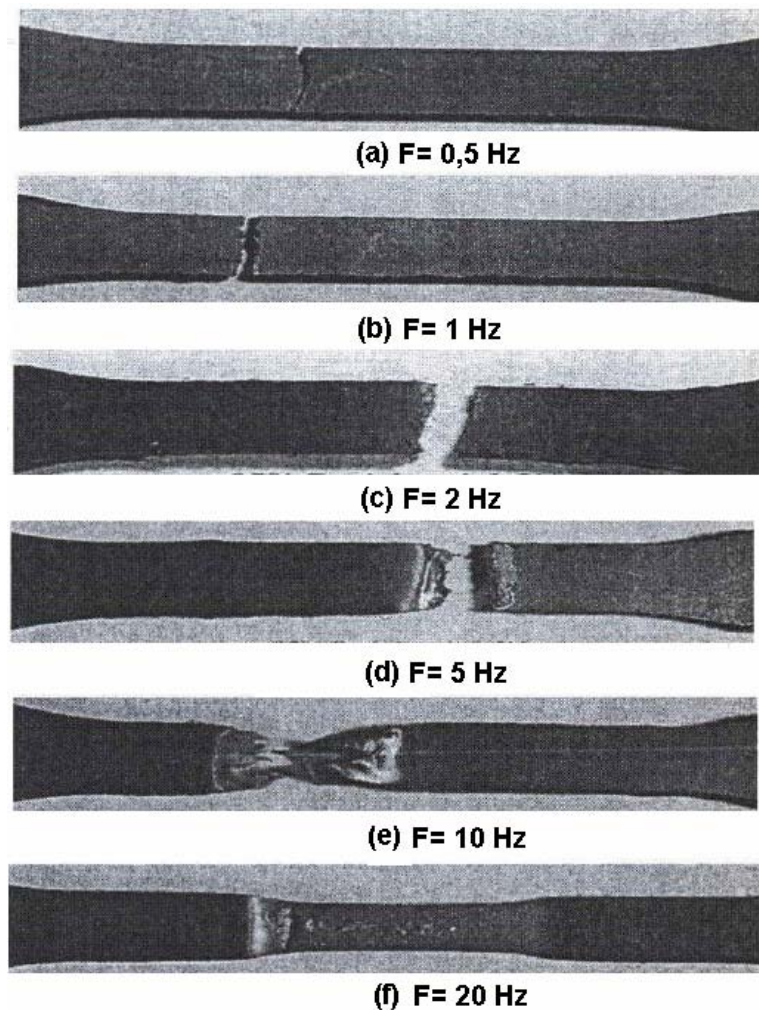


Figura 3. 4 Fotografias de CPs do compósito PP/40% talco testado sob diferentes frequências (tensão em fadiga de 85% da tensão de ruptura do material). (a) 0,5 Hz/ b) 1 Hz/ c) 2 Hz/ d) 5 Hz/ e) 10 Hz e f) 20 Hz [82].

Neste trabalho observou-se que a falha em fadiga foi influenciada pela frequência de sollicitação. Para frequências menores ou iguais a 2Hz (0,5; 1; e 2), observou-se que o modo de falha dos compósitos de PP/40%talco foi mecânico, sendo que a vida sob fadiga aumentou com o aumento da

freqüência. Porém, para freqüências maiores ou iguais a 5 Hz, a falha dos compósitos foi devido amolecimento térmico.

Com relação à influência de orientação de fluxo e linha de solda nos ensaios de longa duração, Mallick e colaboradores puderam concluir que os compósitos de PP com 40% de talco que foram obtidos na direção de fluxo apresentaram melhor desempenho sob fadiga, seguido dos materiais que foram obtidos na direção normal de fluxo e por último os materiais com linha de solda.

Em outro trabalho, Zhou, Y. e colaboradores [80] fizeram um estudo de propriedades térmicas e mecânicas de curta (tração) e longa duração (fadiga) de PP homopolímero não-modificado, PP/talco (40% em peso) e PP/nanoargila (5% em peso).

No ensaio de tração não foi observado a formação de empescoçamento, mas foi observado um nível razoável do mecanismo de “microfibrilamento sob tensão” (“stress crazing”) antes da ruptura de cada corpo de prova. O módulo elástico e resistência à tração aumentaram com o aumento da taxa de deformação nos três tipos de materiais. O PP com talco apresentou o maior módulo, mas a menor resistência à tração entre os 3 materiais analisados. Pode-se dizer que o PP e seus compósitos são materiais sensíveis a taxa de deformação. Wu et al já haviam estudado o comportamento de PP nanocompósito a diferentes taxas de deformação e concluiu que a resistência do compósito é superior tanto pelo aumento da taxa de deformação como pelo aumento da fração volumétrica de nanopartículas [87].

A figura 3.5 ilustra a curva S-N de fadiga. Podemos ver que o PP nanocompósito apresentou o melhor desempenho quando comparada com o PP controle e o PP com talco. Entretanto a diferença na resistência a fadiga diminui com o número crescente de ciclos. A partir do ajuste dos dados experimentais das curvas S-N foram definidas as seguintes equações empíricas para os três tipos de compósitos, indicando a correlação entre a tensão aplicada ( $\sigma$ ) e a vida útil sob fadiga ( $N_f$ ):

$$\begin{aligned} \sigma &= 42.48(N_f)^{-0.03344} && \text{para PP controle,} \\ \sigma &= 31.537(N_f)^{-0.029596} && \text{para PP com 40\% de talco} \end{aligned}$$

$$\sigma = 48.121(N_f)^{-0.0425} \quad \text{para PP com 5\% de nanoargila.}$$

O coeficiente de resistência a fadiga do PP/nano foi 13.3% maior que o PP controle e 50% maior que o PP/talco.

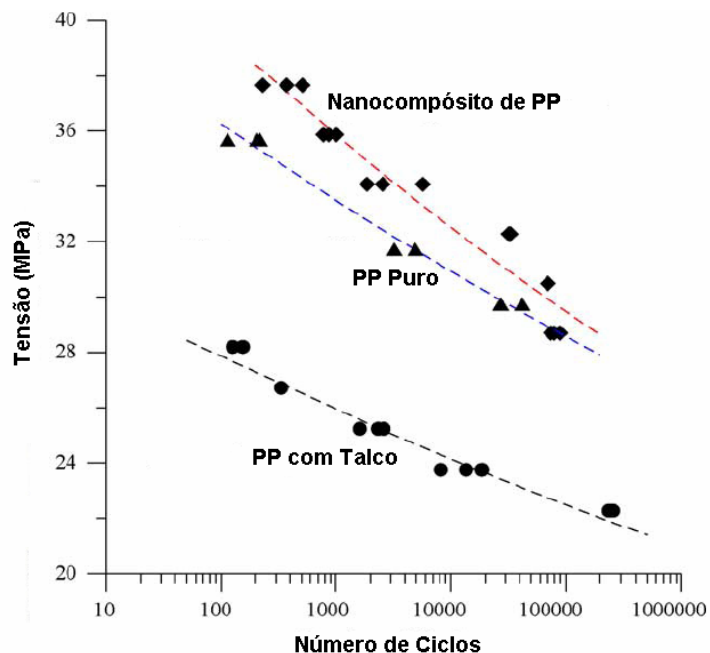
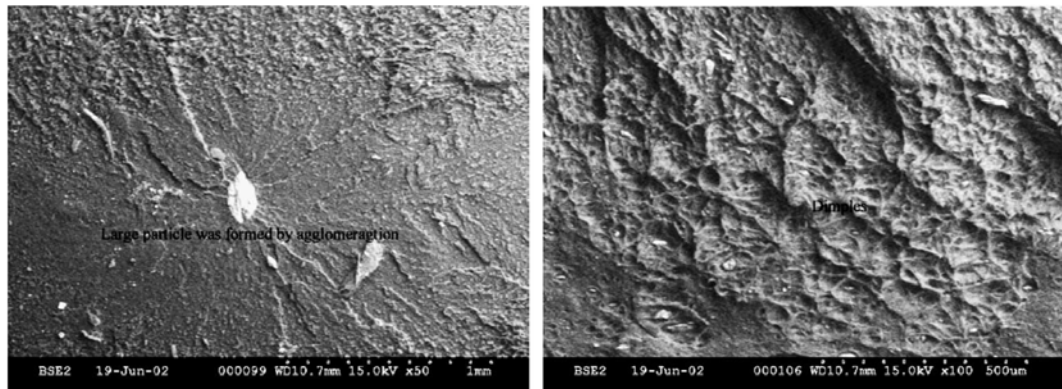


Figura 3. 5 Curva S-N de PP e seus compósitos [80]

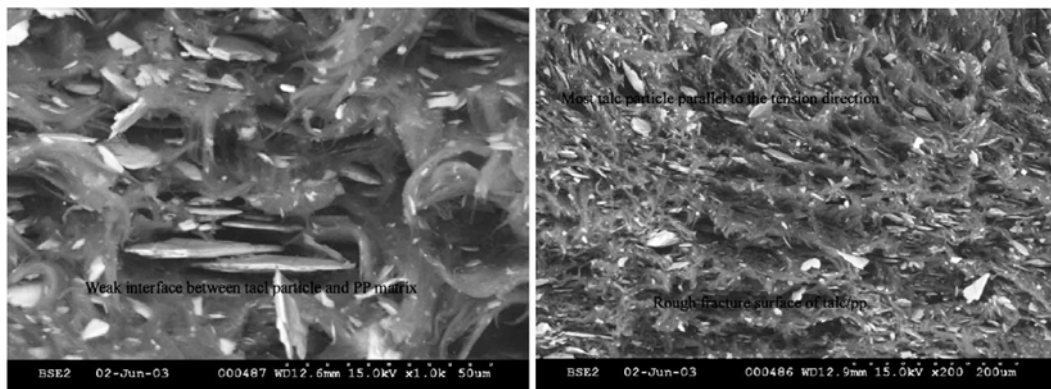
Análises das superfícies de fratura sob fadiga indicaram no caso dos nanocompósitos de PP que a falha teve início em um aglomerado de várias nanopartículas agindo como uma partícula grande. Na proximidade destes aglomerados de partículas a superfície de fratura mostrou-se lisa, enquanto esta mesma superfície mostrou-se bastante acidentada em áreas mais afastadas, conforme verificado na Figura 3.6 (i). No caso de PP com talco a superfície de fratura se mostrou irregular e partículas de talco se encontravam principalmente na direção paralela de fluxo. A falha se iniciou em regiões de elevada tensão, no final da partícula, como visto na Figura 3.6 (ii).

Apesar de não citado no artigo, pode-se observar nestas fratógrafias dos nanocompósitos, a presença de grandes aglomerados de partículas numa faixa acima de micron, indicando que não houve boa intercalação/esfoliação da nanoargila na matriz. Pode-se, portanto, dizer que esses aglomerados agiram

como microdefeitos e, conseqüentemente, que a simples comparação direta do desempenho mecânico sob fadiga entre os micro e nano compósitos deste trabalho não foi exatamente a mais adequada, por estar comparando materiais com módulo elástico e de comportamento de deformação de ruptura bastante distintos.



(i)



(ii)

Figura 3. 6 Superfícies de fratura sob fadiga dos compósitos de PP com (i) nanoargila (5%) e com (ii) talco (40%) [80]

Cruz, M.C.A. & Sousa, J.A. [88, 89] analisaram a influência do teor de compatibilizante PP-g-MAH nas propriedades de fadiga mecânica em compósitos de PP reforçados com 30% em peso de Fibras de vidro (FV) curtas, e buscou informações indicativas sobre o comportamento de resistência à



fadiga mecânica através de análises DMTA de compósitos pré-envelhecidos sob ciclagem mecânica em curto número de ciclos.

Foi usado PP isotático e variou-se a concentração do compatibilizante interfacial de PP-g-MAH em 0; 0,5; 1; 2 e 5%. Os ensaios de fadiga mecânica sob solitação cíclica senoidal em flexão quatro-pontos, foram conduzidos em modo de deformação controlada com frequência de 1 Hz e com ciclo completo reverso (tensão média nula, ou seja,  $R=-1$ ). Estes ensaios foram executados para todas as composições em um mesmo nível de deformação, correspondente a 70% da deflexão aparente de ruptura (medida no ponto de aplicação da carga no CP) do compósito de PP/30%FV sem compatibilizante interfacial, que funcionou como referencia para análise da influencia do grau de compatibilização interfacial na propriedade de fadiga. Alguns CP's das diversas composições do compósito de PP/PP-g-MAH/30%FV foram submetidos a curtos tempos de pré-envelhecimento sob ciclagem mecânica. Este procedimento teve como objetivo ampliar a resposta do amortecimento interfacial do compósito em função do grau de compatibilização interfacial, e assim, possibilitar através de análise DMTA a previsão mais acurada da efetiva vida útil sob fadiga ( $N_f$ ) dos compósitos. A Figura 3.7 ilustra a relação entre  $N_f$  e  $\tan \delta$  das amostras não envelhecidas e pré-envelhecidas.

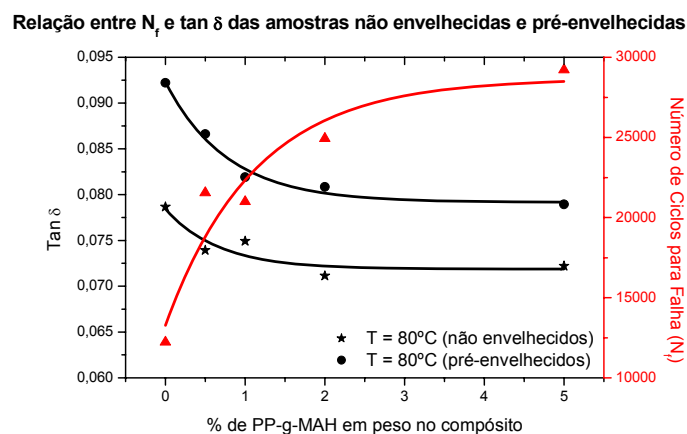


Figura 3. 7 Relação entre  $N_f$  e  $\tan \delta$  determinada na temperatura de 80 °C para os compósitos de PP/PP-g-MAH/FV não envelhecidos e pré-envelhecidos sob fadiga, em função do teor de PP-g-MAH no compósito [88]

Observou-se que a durabilidade sob fadiga dos compósitos, expressa em termos de número de ciclos para falha mecânica ( $N_f$ ), aumenta com o teor crescente do compatibilizante de PP-g-MAH no compósito. O compósito com maior teor de compatibilizante (5% de MAH) apresentou um tempo de vida útil ( $N_f = 3 \cdot 10^4$ ), aproximadamente 2,5 vezes superior ao do compósito sem compatibilizante ( $N_f = 1,2 \cdot 10^4$ ).

Através da análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) foi possível verificar que o valor de  $\tan \delta$  dos compósitos, propriedade que reflete no grau de adesão fibra-polímero, reduz com aumento no teor do compatibilizante interfacial; tendendo a nivelar as concentrações de aproximadamente 2% de PP-g-MAH. Esta concentração ótima é melhor identificada nas amostras pré-envelhecidas sob fadiga do que nas amostras sem envelhecimento.

Foi verificada uma boa correlação entre a propriedade de  $\tan \delta$ , determinada por DMTA, com a efetiva durabilidade sob fadiga dos compósitos. Esta correlação se apresentou lógica e inversamente proporcional em função do aumento do grau de compatibilização interfacial fibra-polímero. Ou seja, redução no  $\tan \delta$  proporcionando um aumento no número de ciclos até falha mecânica por propagação de trinca nos compósitos de PP em análise.

Kultural et al [81] estudaram o comportamento sob fadiga de corpos de prova de polipropileno homopolímero carregados com 3 porcentagens diferentes de  $\text{CaCO}_3$  (0%; 20% e 40%). O modo de falha e o efeito do carregamento na propriedade de longa duração também foram analisados em relação a frequências cíclicas elevadas.

As frequências aplicadas foram 23 e 50 Hz. Usou-se tensão controlada e tipo de carregamento tensão-tensão. Limite de endurecimento foi estabelecido entre  $10^6$  e  $10^7$  ciclos. Elongação na ruptura foi definida como valor limite ao final do teste. Todos os testes foram feitos à temperatura ambiente (23°C e 50% de umidade).

Em ensaios de curta duração, a resistência à tração diminuiu do PP Controle (PP0) ao PP com 40% (PP40) de  $\text{CaCO}_3$ , enquanto o módulo aumenta nessa mesma seqüência. Em propriedades de longa duração, ensaios realizados a 50 Hz geraram curvas S-N que exibiram comportamento clássico:

todos os materiais mostraram tempo de vida infinito abaixo de uma certa tensão. A resistência à fadiga do PP0 é melhor do que os demais, e o aumento de  $\text{CaCO}_3$  causa a redução na resistência a fadiga.

A 23 Hz, somente PP0 e PP40 foram testados para verificar o efeito do baixo nível de frequência e verificou-se que o PP0 apresentou melhor desempenho a fadiga mecânica. Pela figura 12, observou-se que o PP0 apresentou melhor desempenho em fadiga a 23 Hz quando comparado com 50 Hz, e a resistência à fadiga diminui com o aumento da quantidade de  $\text{CaCO}_3$ .

A Figura 3.8 ilustra as curvas S-N de todos os materiais a diferentes frequências cíclicas.

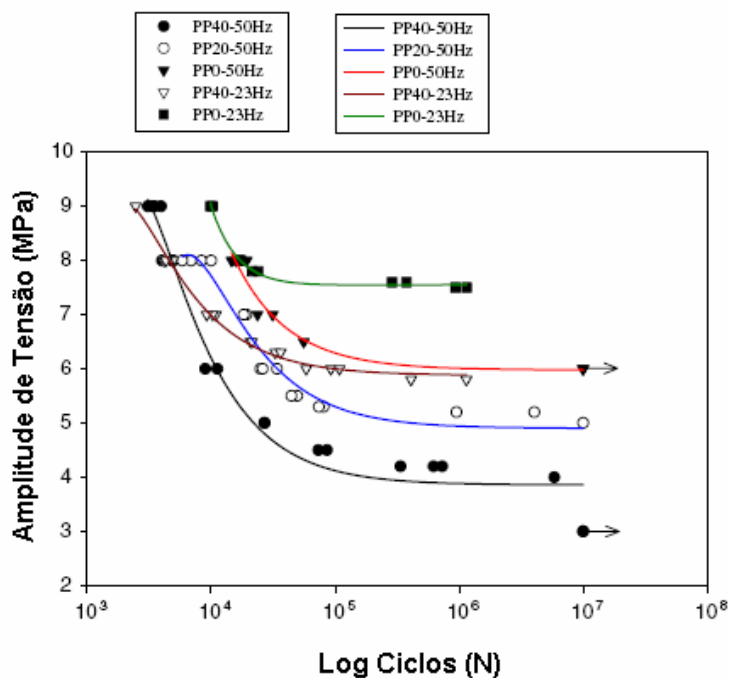


Figura 3. 8 Curvas S-N dos materiais a diferentes frequências. [81]

A elevadas frequências (a elevados níveis de amplitudes de tensão também), a geração excessiva de energia de histerese mecânica é muito mais efetiva e essa geração de energia acumula durante cada carregamento cíclico. Elevadas frequências reduz a vida de fadiga dos polímeros se a falha térmica dominar.

O aumento de temperatura é diferente entre as duas frequências cíclicas. A 50 Hz parece haver um aumento contínuo de temperatura sem um

ponto de estabilização. A 23 Hz, a temperatura aumenta em 3 etapas diferentes. O aumento de temperatura é significativo no início e final dos estágios de fadiga, especialmente quando a falha se aproxima. PP40 parece ser o mais suscetível ao aquecimento por histerese em relação aos demais na mesma frequência e amplitude de tensão. Esse comportamento pode explicar também a razão porque PP40 tem a menor resistência à fadiga dentre as outras composições, desde que a falha térmica domine.

Ramkumar e Gnanamoorthy [79] estudaram a variação do módulo elástico e da temperatura que ocorre durante carregamento cíclico na poliamida 6 (PA6) e nanocompósito de poliamida 6 (PA6NC) com 5% de argila do tipo hectorita. Foram realizados testes de tração a 1,5mm/min em temperatura ambiente e os testes de fadiga foram realizados sob modo de tensão controlada com onda senoidal na frequência de 0,2 a 2 Hz. Os testes foram conduzidos até  $10^5$  ciclos.

No ensaio de curta duração (tração) o autor obteve significativa melhoria de propriedades mecânicas, com aumento do módulo elástico do nanocompósito em torno de 260% em relação ao polímero controle. Essa melhoria está relacionada provavelmente a forte interação entre a nanoargila e matriz, o que resulta em uma transferência de tensão a nível nano.

Os estudos de fadiga mostraram menor queda do módulo e menor aumento da temperatura do PA6NC quando comparado com o material controle (PA6), embora ambos tenham suportado  $10^5$  ciclos em baixos níveis de tensão aplicada. A elevados níveis de tensão, as amostras de PA6 exibiram rápida queda de módulo, aumento instável de temperatura, formação de empescoamento e falha térmica. A adição de nanoargila evitou ocorrência de fadiga térmica e resultou em menor queda de módulo e de aquecimento do nanocompósito.

Wang et al [90] estudaram o comportamento de fadiga em nanocompósitos poliméricos com matrizes de epóxi e de PA6, onde os dois modos comuns de falha foram avaliados: (i) falha mecânica em nanocompósito epóxi e (ii) falha térmica em PA 6. Os reforços empregados foram sílica (~20nm), borracha (~100nm) e nanoargila. Estudos anteriores de polímeros

reforçados com microcargas, sugerem um aumento de vida sob fadiga em corpos de prova não entalhados e um aumento na taxa de propagação de trincas (fatigue crack propagation – FCP) [91, 92]. Entretanto em nanocompósitos poliméricos, os resultados nem sempre são unânimes.

- Partículas rígidas parecem aumentar a vida sob fadiga dos materiais, enquanto que partículas macias diminuem quando comparadas com epóxi controle. Para compósitos de epóxi, o ensaio de fadiga foi realizado sob modo de tensão controlada, tensão-compressão, com  $R = -1.0$  com onda senoidal e freqüência de 1 Hz. Para nanocompósitos de PA6, foi feito ensaio sob modo de tensão controlada também, mas por tensão-tensão sob tração com  $R = 0.1$ , com freqüência variando de 1 a 10Hz.

Para caracterização de falha mecânica, foi usada a equação de Basquin:

$$\sigma_a = \frac{\Delta\sigma}{2} = \sigma_f N_r^b \text{ e } N_r = 2(N_f - 1) \approx 2N_f, \text{ onde } \sigma_f \text{ é o coeficiente de}$$

resistência à fadiga e  $b$  é o expoente de resistência à fadiga. Todos os corpos de prova foram testados até sua falha.

O critério de falha para amolecimento térmico adotado pelo autor é dado pela equação:

$$\omega\sigma_a^2 \geq 2\beta\bar{h} \frac{E'(1 + \tan^2 \delta)}{\tan \delta} (Tg - T\infty)$$

onde,  $\omega$  é a freqüência,  $\beta$  é um fator de geometria da peça,  $h$  é a média de taxa de transferência de calor, que representa a troca entre ambiente e corpo de prova,  $E'$ ,  $\tan \delta$ ,  $Tg$  e  $T\infty$  representam módulo de armazenamento, tangente de perda, temperatura de transição vítrea e temperatura ambiente.

Nanocompósitos de epoxi carregados com sílica obtiveram maior vida sob fadiga do que resina pura em mesmos níveis de amplitude de tensão. Sob fadiga térmica, a temperatura na superfície foi homogênea ao longo de todo corpo de prova até próximo a  $Tg$ . Após alcançar  $Tg$ , ocorreu deformação local e o CP falhou em poucos ciclos em grande maioria das condições de ensaio. O compósito binário com sílica aumentou a vida sob fadiga do material mas o compósito com borracha diminuiu em mesma amplitude de tensão. Para nanocompósitos ternários com sílica e borracha, o comportamento sob fadiga

não é melhor quando comparado com a matriz epóxi pura. O nanocompósito de PA6 com nanoargila sofreu falha térmica quando a temperatura da superfície local se igualou ou excedeu a  $T_g$ .

### **3.5 Considerações Sobre a Revisão Bibliográfica.**

A realização da revisão bibliográfica foi de extrema importância e serviu como base para a escolha dos materiais utilizados, as condições de processamento dos compósitos e também serviu como um guia para as posteriores análises de resultados obtidos nos ensaios realizados neste trabalho.

O uso de compatibilizante em compósitos de PP reforçados mostrou pelos trabalhos descritos anteriormente que houve uma melhoria significativa das propriedades mecânicas devido a melhor interação interfacial reforço-matriz. Dentre os diversos compatibilizantes que existem no mercado, o Polybond 3200 foi o mais citado e o que apresentou melhor desempenho em relação aos demais estudados.

Com relação ao processamento de nanocompósitos foi visto que para haver intercalação/esfoliação eficiente da nanoargila na matriz, é necessário balancear perfil da rosca, tempo de residência e temperatura de processamento. Observou-se que alto cisalhamento e longos tempos de processamento favorecem a dispersão da O-MMT no polímero. A temperatura de processamento varia muito em função da escolha da matriz.

Para a realização dos ensaios de fadiga mecânica, a maioria dos trabalhos encontrados foram executados sob modo de tensão controlada por tração e  $R=0,1$  com onda senoidal. Diversos trabalhos variaram as frequências de teste e foi unânime que elevadas frequências levam ao aquecimento do CP e falha térmica. Como buscou-se privilegiar a falha mecânica neste trabalho, a frequência adotada foi de 1 Hz já que tanto a literatura (Fundamentos 2.5.1) como a revisão bibliográfica mostraram que esta é a melhor frequência para a realização dos ensaios de fadiga mecânica de compósitos de polipropileno.



## **4 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS**

### **4.1. Materiais**

#### **4.1.1. Polipropileno (PP)**

Foram utilizados como materiais poliméricos dois grades diferentes de polipropileno homopolímero isotático na forma de “pellet”, fabricados pela Quattor. A matriz é obtida pela mistura dos grades HP 648S (baixo peso molecular) e HP 550K (alto peso molecular), obtendo um bom índice de fluidez para compostagem com talco e nanoargila e com características superiores para aplicações técnicas de engenharia de PP.

O grade HP648S é homopolímero de altíssima fluidez, com elevada rigidez, nucleado e distribuição estreita de peso molecular e o HS550K é homopolímero média fluidez com aditivação adequada para o processo de moldagem por injeção e linhas de extrusão de rafia de alta velocidade com baixo arraste de água. Estes polímeros estão sujeitos à degradação oxidativa em temperaturas elevadas de processamento, mas a adição de pequenas quantidades de antioxidante pode estabilizá-lo. As propriedades de cada tipo de PP, HP 648S e HP550K estão descritas no Apêndice A.

#### **4.1.2. Compatibilizante interfacial PP-g-MAH**

Neste trabalho o agente compatibilizante que foi utilizado é o Polybond PB 3200 ( $M_n = 51,5 \cdot 10^3$  g/mol,  $M_w = 124 \cdot 10^3$  g/mol e % MAH<sub>nominal</sub> = 1,0), fornecido pela Uniroyal Química (Crompton) com denominação de “Polybond Modified Polyolefin”, indicado para aplicações de PP reforçado e em blendas poliméricas. A escolha deste compatibilizante de PP-g-MAH foi baseada nos



resultados obtidos em trabalhos anteriores [93-95], onde o compatibilizante de nome comercial PB3200 foi o que propiciou melhores propriedades aos compósitos estudados quando comparado aos compósitos com os demais tipos compatibilizantes de PP-g-MAH utilizados.

#### 4.1.3. Talco

O talco que será utilizado na pesquisa foi fornecido pela Magnesita S.A. sob os códigos GM-5 (talco fino), com  $d_{50}=1,2 \mu\text{m}$  e preparado através de moinhos a jato em espiral (*spiral jet mills*). Neste processo ocorre uma redução na razão de aspecto das lamelas de talco com aumento do processo de micronização durante a moagem do minério, conforme fornecido pelo fabricante da carga mineral.

#### 4.1.4 Argila Organofílica

A nanoargila usada no projeto é a Cloisite 20A, fornecida pela Southern Clay Company (Estados Unidos). Ela consiste de uma argila natural modificada com um sal de amônio quaternário formado por dois grupos metila e duas cadeias carbônicas dihidrogenadas (HT) cuja estrutura é: ~65% $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ ; ~30% $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ ; ~5% $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ . De acordo com o fornecedor a capacidade de troca de cátions do argilomineral é de 95meq/100g de argila, a taxa de umidade inferior a 2%, apresenta ~ 38% de perda de massa na queima, densidade de 1,77g/cm<sup>3</sup> e espaçamento basal de  $d_{001}=24,4 \text{ \AA}$  (determinada por DRX). Sua estrutura está representada na figura 4.1:

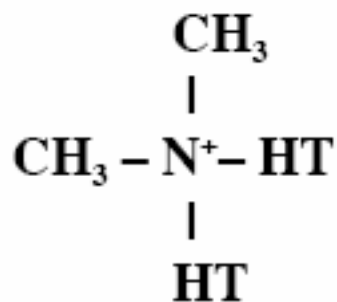


Figura 4. 1 Estrutura da argila Cloisite 20A

#### 4.1.5 Estabilizantes e Antioxidantes

Para evitar uma maior degradação do PP sob processamento em extrusão e moldagem por injeção e também para melhorar a resistência térmica do composto de PP em serviço, foi utilizada uma mistura de estabilizantes térmicos e antioxidantes, produtos que previnem a cisão de cadeias do PP, e, também, devido a resíduos de catálise, as oxidações no carbono terciário do PP nas altas tensões de cisalhamento, e à alta temperatura de processamento, evitando a degradação do PP durante o processamento. A proporção utilizada entre os estabilizantes Irganox 1010 (à base de fenóis que atuam como antioxidantes primários, interrompendo a reação de propagação em cadeia) e Irgafos 168 (à base de fosfitos, que agem como estabilizantes secundários, reagindo com hidroperóxidos por mecanismo iônico, formando produtos não-radicais) foi de 1:2, respectivamente (relação especificada por fornecedor como sendo a ideal). As principais propriedades do estabilizante e do oxidante estão descritas no Apêndice A.

## 4.2 Reômetria de Torque

O reômetro utilizado foi de Torque Haake e a Figura 4.2 mostra o esquema de um misturador interno com rotores giratórios. Neste tipo de câmara, os rotores giram em direção contrária um do outro e a razão de rotação nesse trabalho específico é 3:2. As amostras ensaiadas neste trabalho foram: PP do grade HP648S e HS501K, e as combinações de 1:1, 2:1 e 3:1 do polipropileno de alta fluidez e do polipropileno de baixa fluidez respectivamente.

A câmara do Haake deve estar com 70% da sua capacidade preenchida devido à dilatação do material quando aquecido. Para a realização do ensaio, pesou-se 50g de cada amostra e devido ao longo tempo de espera para estabilização da temperatura realizou-se a corrida de todas as amostras a 180°C, a seguir a 200°C e por fim a 220°C. Essas temperaturas foram escolhidas por estarem na faixa das condições de processamento dos compósitos. A rotação usada foi de 75 rpm e durante dez minutos realizou-se o monitoramento da temperatura da massa, torque e tempo, cujos dados foram armazenados posteriormente para análise.

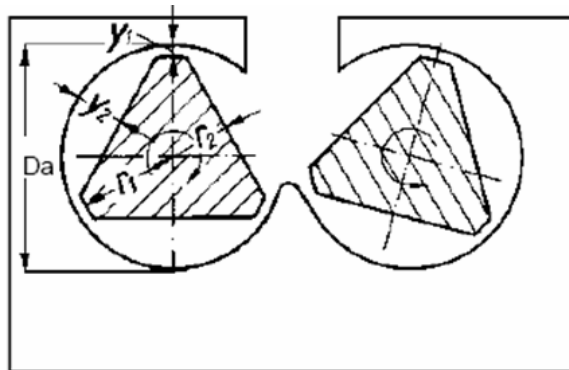


Figura 4. 2 Misturador interno com rotores giratórios

Através desse ensaio, foram obtidos gráficos de torque e temperatura versus tempo para todas as composições citadas anteriormente. Para todas as amostras, foi observado um pico na curva do torque, o qual representa o torque necessário para a compactação ou carregamento do material no estado sólido. Este pico ocorre juntamente com o pico de fusão, no qual observou-se o valor

máximo de torque. Para todas as amostras, nota-se que este valor diminui com o tempo devido à fusão total do material, gerando menor força necessária aos rotores para manter a rotação estabelecida. Dessa forma, após a fusão, tem-se um patamar mínimo na curva de torque que se mantém estável. Este efeito é causado devido ao aumento da energia vibracional das cadeias poliméricas que ganham mais mobilidade à medida que a massa ganha temperatura, havendo uma diminuição da intensidade de energia de interação entre as cadeias, as quais podem fluir com mais facilidade. Observou-se também que o aumento do torque é acompanhado por uma redução da temperatura. Isto ocorre porque a amostra, a temperatura ambiente, é colocada na câmara do reômetro, a qual se encontra a uma temperatura muito superior a temperatura da amostra. Após alguns instantes, transcorrido os fenômenos de troca térmica e aumento da temperatura da massa, a temperatura da câmara do reômetro é estabilizada à temperatura de teste. À medida que a temperatura do reômetro é aumentada, a fusão do polímero é favorecida e a resistência a sua compactação é diminuída. Assim, os torques máximos são atingidos mais rapidamente com o aumento da temperatura do ensaio.

A viscosidade pode ser calculada aproximadamente pela seguinte equação:

$$\eta = \frac{k_1}{K_2} \cdot \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{kT}{N} \quad (4.1)$$

Onde  $\tau$  é a tensão de cisalhamento em dynas/cm<sup>2</sup>,  $\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento em s<sup>-1</sup>, T é o torque em Nm e N é a velocidade das pás em rpm.  $k_1$ ,  $k_2$  e k são constantes geométricas que dependem das características do sistema (tipo de pás do misturador).

### 4.3 Índice de Fluidiez (MFI)

O índice de fluidiez (MFI) é um ensaio cuja medida fornece um indicativo do comportamento dos materiais sob condições de fluxo cisalhante

(obviamente a uma taxa de cisalhamento bem menor do a que ocorre na reometria capilar). Este ensaio é padronizado pela norma ASTM D1238. As medidas de índice de fluidez foram realizadas em um plastômetro manual no qual se mede a vazão mássica em um dado tempo de escoamento sob carga constante aplicada em um pistão. Foram testados os grades HP648S, HP550K e HS501K, e as composições de 3:1 do polipropileno de maior fluidez e o de menor fluidez respectivamente. O MFI foi realizado a 230°C, submetido a um peso de 2,16 Kg e o corte da amostra foi feito a cada 50s. Realizou-se de 3 a 5 pesagens e o ensaio foi repetido no mínimo 3 vezes para cada material.

#### 4.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Medidas de DSC foram realizadas em um calorímetro diferencial de varredura TA Instruments modelo Q 100, tendo sido utilizado nitrogênio líquido com vazão de 50ml/min como gás de purga. As amostras analisadas foram as matrizes de PP referências contendo 0; 1 e 2% de PP-g-MAH.

O grau de cristalinidade para cada amostra foi determinado mecanicamente através da inclusão do valor de calor de fusão hipotético do polipropileno 100% cristalino (209 J/g) [1] no software acoplado ao DSC, utilizando-se para isso a Equação a seguir:

$$\%W = \left( \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f (100\% \text{ cristalino})} \right) \cdot 100 \quad (4.2)$$

A Tabela 4.1 a seguir apresenta as condições de DCS utilizadas nas análises de todas as amostras verificadas.

Tabela 4. 1 Condições experimentais da análise térmica por DSC

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

#### 4.5 Preparação da Matriz Polimérica

A composição da matriz polimérica foi definida após ensaios no reômetro de torque, um equipamento em que há possibilidade de avaliar a processabilidade de um determinado polímero, blenda ou compósito. A amostra é inserida em uma câmara com temperatura controlada e duas pás giratórias se movem a uma velocidade pré-determinada. O torque gerado se relaciona com a viscosidade do material devido a sua resistência ao fluxo.

Foi feita uma mistura com dois tipos de PP's com diferentes índices de fluidez. O polipropileno de alto peso molecular (HS501K) foi escolhido para aumentar o PM do PP composto e conseqüentemente melhorar o desempenho mecânico de longa duração (resistência a fadiga). Por outro lado, a escolha do polipropileno de baixo peso molecular (HP648S) se deve principalmente a melhor processabilidade do compósito, pois este diminuirá a viscosidade da mistura final. Os dois grades de PP's foram misturados nas seguintes proporções (Tabela 4.2).

Tabela 4. 2 Proporções testadas de polipropileno de baixo e alto peso molecular

Baixo PM (HP648S)	Alto PM (HS501K)
3	1
2	1
1	1

Inicialmente foi usado o grade de PP HS501K, mas devido a pequena quantidade de material, este foi substituído pelo HP550K que possui as mesmas características que o anterior (Apêndice A).

Essas misturas e mais os PP controles foram ensaiados a 180°C, 200°C e 220°C.

Além do ensaio no reômetro torque, foram feitos também os MFI's das composições e DSC das matrizes poliméricas, variando a porcentagem de compatibilizante.

#### **4.6 Preparação dos Compósitos**

A preparação das composições foi realizada em uma extrusora dupla-rosca co-rotacional, interpenetrante, modelo ZSK-30, da Werner-Pfleiderer (D = 30 mm e L/D = 35), com um perfil de alto cisalhamento para mistura (o desenho das roscas utilizadas neste trabalho se encontra no Apêndice B), transformando o material em forma de grânulos (*pellets*) para posterior injeção dos corpos de prova. O barril desta extrusora possui onze segmentos, sendo que no último acopla-se o cabeçote, e neste encaixa-se a matriz para fiação. Existem seis zonas de aquecimento por resistência elétrica: zona 1 (2° e 3° segmentos do barril), zona 2 (4° e 5° segmentos do barril), zona 3 (6° e 7° segmentos do barril), zona 4 (8° e 9° segmentos do barril), zona 5 (10° e 11° segmentos do barril) e zona 6 (cabeçote).

A extrusora com rosca dupla co-rotacional permite uma maior ação de mistura ou homogeneização dos componentes durante o processo de extrusão, parâmetro esse fundamental para o processo de composição (compostagem) de termoplásticos com reforços, já que minimiza a formação de aglomerados de partículas da carga mineral de reforço a matriz polimérica.

#### 4.6.1 Preparação do Compósito de PP com Talco

A matriz de polipropileno foi estufada por duas horas a 90°C e o talco foi estufado por 4 horas a 100°C. O compatibilizante PP-g-MAH (Polybond) foi estufado a 120°C por 3 horas com vácuo.

O trabalho de preparação dos compósitos foi dividido em duas etapas: preparação de concentrados com 40% em peso de talco (melhorar mistura dispersiva e distributiva do reforço na matriz) em um perfil de rosca altamente cisalhante e uma segunda etapa de diluição dos talcos, cujo perfil de rosca foi menos cisalhante.

A alimentação dos componentes na extrusora foi feita através de dosadores gravimétricos. Na preparação dos concentrados o PP foi alimentado no primeiro barril e o talco foi alimentado através de um alimentador lateral forçado no quinto barril e no alimentador três para pó, já que o talco utilizado foi um pó ultrafino e com grande volume aparente. Para obtenção dos compósitos referenciais de PP com talco (diluição), tanto o PP quanto o concentrado foram alimentados no primeiro barril.

Ao concentrado foram adicionados 4% do concentrado de estabilizantes (Irganox1010 e Irgafos 168), ou seja, 1% em peso destes em relação ao da resina, para minimizar a degradação termo-oxidativa desse polímero e 5% em peso de PP-g-MAH em relação ao talco no concentrado para melhor a adesão entre reforço/matriz.

As condições de processamento utilizadas na preparação do concentrado de talco por extrusão foram:

- Perfil de temperatura:  
 $Z_1=250^\circ\text{C}$ ,  $Z_2=260^\circ\text{C}$ ,  $Z_3=250^\circ\text{C}$ ,  $Z_4=250^\circ\text{C}$ ,  $Z_5=250$ ,  $Z_6=250^\circ\text{C}$
- Rotação da rosca: 200rpm
- Vazão mássica: 6kgs/hr (3,6kgs/hr no primeiro alimentador, 1kg/hr no alimentador três e 1,4kgs/hr no alimentador lateral)
- Temperatura do fundido: 257°C
- Torque= 45



- Pressão: 30-40 psi e 100-110 psi no cabeçote

As condições de processamento utilizadas na preparação da diluição de talco por extrusão foram:

- Perfil de temperatura:  
 $Z_1=220^{\circ}\text{C}$ ,  $Z_2=225^{\circ}\text{C}$ ,  $Z_3=225^{\circ}\text{C}$ ,  $Z_4=225^{\circ}\text{C}$ ,  $Z_5=225$ ,  $Z_6=220^{\circ}\text{C}$
- Rotação da rosca: 200rpm
- Vazão mássica: 10kgs/hr
- Temperatura do fundido:  $227^{\circ}\text{C}$
- Torque= 50-60
- Pressão: 10-30 psi e 110 psi no cabeçote

#### 4.6.2 Preparação do Compósito de PP com Nanoargila

Antes da extrusão, a matriz de PP foi estufada por duas horas a  $90^{\circ}\text{C}$ , o PP-g-MAH foi estufado a  $120^{\circ}\text{C}$  por 3 horas com vácuo e a nanoargila foi estufada a  $120^{\circ}\text{C}$  por 6 horas com vácuo também.

Houve uma mistura prévia do PP com estabilizantes térmicos e antioxidantes. Foram adicionados 4% do concentrado de estabilizantes (Irganox1010 e Irgafos 168), ou seja, 1% em peso (em relação a matriz) destes para minimizar a degradação termo-oxidativa desse polímero.

Para preparação do concentrado, fez primeiramente a mistura de HP550K + Nanoargila CI20A + PB 3200, na proporção de: 3:1 (PB+HS501S/Nanoargila). Esse concentrado consiste em 20 partes de Nanoargila; 60 partes de PB; 20 partes de PP matriz (PPm).

Para garantir uma boa homogeneidade da mistura, crio-pulverizou-se os *pellets* de PB e PP (HP550K), sendo posteriormente misturados mecanicamente com a nanoargila, garantindo assim uma alimentação exclusivamente por pós no funil de alimentação três. A escolha pela resina de mais alto peso molecular deve-se ao fato de que a tensão cisalhamento

alcançada por esta é maior que para a resina HP648S, podendo auxiliar no processo de esfoliação da C20A.

A partir dos concentrados, iniciou-se a diluição para chegar nas formulações com 0.5 ,1, 2 e 5% em massa de MMT no compósito. Os *pellets* do concentrado foram pré-misturados mecanicamente com os *pellets* do PP<sub>m</sub> para só então serem levados ao funil de alimentação principal para a extrusão dos nanocompósitos.

- Perfil de temperatura (°C):

Z1= 195 Z2= 185 Z3= 185 Z4= 185 Z5= 180 Z6= 180

- Rotação da rosca: 150 rpm
- Vazão Mássica: 10kg/h
- Temperatura do fundido: 183°C
- Torque: 50 a 60%

#### **4.7 Monitoramento do Grau de Dispersão da Nanoargila**

O monitoramento “in line” foi usado para avaliar em tempo real (*in-line*) o processamento dos nanocompósitos de PP, acompanhando-se a turbidez do material em análise. Essas medidas de turbidez, obtidas com um detector ótico monitorando o extrudado fundido logo na saída da matriz da extrusora dupla-rosca ZSK-30, permitem analisar o grau de dispersão da nanoargila na matriz e observar se há grande quantidade de aglomerados de nanoargila. O sistema ótico de detecção utilizado para as medidas “in line” foi desenvolvido por Santos e Canevarolo [96]. O detector consiste das seguintes partes: matriz, fonte luminosa, fotocélula, fonte de alimentação, sistema condicionador de sinal, sistema de apresentação e dados.

A presença de nanoargila provoca o espalhamento da luz gerando sua extinção (turbidez) e um aspecto leitoso ao compósito fundido. Como a concentração de argila e seu tipo foram mantidos constantes a cada processamento, a turbidez será função exclusivamente do tamanho de

partícula. Sabe-se que efeito de interação com a luz desaparece quando o tamanho de partícula fica pequeno com relação ao comprimento de luz da radiação usada. Como foi usando luz visível, partículas abaixo de 200 nm não espalham luz e conseqüentemente não contribuem para com a turbidez. Ou seja, toda O-MMT intercalada/esfoliada não contribui para a turbidez. Com o aumento do grau de intercalação/esfoliação, tem-se uma redução da turbidez, levando o fundido do nanocompósito a apresentar um aspecto cada vez mais transparente. Este sinal da turbidez, obtido em termos de millivolts, foi monitorado em tempo real pelo detector e mostrado em tela de computador [97, 98].

O fluxo é composto pelo PP matriz e pelo “máster” da argila, variando-se a concentração de O-MMT em 0.5%, 1% e 3.1% em peso. Foi feita a mistura mecânica em saco plástico de pellets de PP e masterbatch e posteriormente adicionada ao alimentador, extrudado, resfriado e pelletizado (processo chamado de pellets virgens). Este composto foi re-extrudado uma segunda vez para melhorar a dispersão (processo chamado de reprocessado 1) e novamente repetiu-se o processo para verificar se maior estabilidade da curva era obtida (processo chamado de reprocessado 2). Em todos os casos, foi obtida primeiramente a linha base (matriz de PP controle) para posterior adição dos nanocompósitos.

O perfil de temperatura estabelecido foi o mesmo usado na preparação dos nanocompósitos, assim como a rotação. A vazão mássica foi de 2 kg/hr e os valores de torque ficaram no intervalo de 50 a 60%, tanto na diluição do concentrado com os pellets virgens como no reprocessamento. O transdutor de pressão acoplado ao 8º barril mediu pressões entre 140 e 150psi e as temperaturas de massa variaram entre 181 a 190°C.

#### **4.8 Preparação dos Corpos-de-Prova**

Os grânulos extrudados, devidamente secos, a 90°C durante duas horas, foram alimentados em uma injetora Arburg, modelo 270V, do tipo rosca

recíproca de diâmetro de 25mm. Obteve-se corpos de prova (CP's) para os ensaios mecânicos e térmicos dos compósitos em análise, por meio da conformação em processo de moldagem por injeção.

Para a preparação dos corpos de prova de tração e impacto foram utilizados molde com duas cavidades nos formatos especificados pelas respectivas normas e as condições de injeção foram:

Condições de injeção de PP com talco:

- Perfil de temperaturas (°C):  
 $Z_1=220^{\circ}\text{C}$ ,  $Z_2=230^{\circ}\text{C}$ ,  $Z_3=235^{\circ}\text{C}$ ,  $Z_4=245^{\circ}\text{C}$ ,  $Z_5=240^{\circ}\text{C}$
- Fechamento do molde: 280 KN
- Volume de dosagem na injeção:  $28,5\text{ cm}^3$
- Pressão de injeção: 340 bar
- Vazão volumétrica de injeção: 30cm/s
- Temperatura do molde:  $52^{\circ}\text{C}$
- Tempo de resfriamento: 30 seg
- Velocidade de rotação da rosca: 12 m/min
- Contra pressão: 60 bar

Condições de injeção de PP com nanoargila:

- Perfil de temperatura (°C):  
 $Z_1= 195$   $Z_2= 210$   $Z_3= 230$   $Z_4= 235$   $Z_5= 240$
- Fechamento do molde: 215 KN
- Volume de dosagem na injeção:  $29\text{cm}^3$
- Pressão de injeção: 332 bar
- Vazão volumétrica de injeção:  $30\text{ cm}^3 / \text{s}$
- Temperatura do molde:  $55^{\circ}\text{C}$
- Tempo de resfriamento: 32s
- Velocidade de rotação da rosca: 12m/min
- Contra pressão: 2 bar

#### 4.9 Determinação da Concentração do Reforço no Compósito

A determinação da porcentagem em peso do reforço nos compósitos de polipropileno injetados foi feita através da pirólise dos mesmos em um forno de alta temperatura, da marca CEM e modelo Air Wave 700 – Microwave Furnace, revestido internamente com refratário cerâmico, em atmosfera controlada com aquecimento por microondas programável.

Previamente à queima, os materiais foram colocados por 1 hora a 80°C para retirada da umidade e posto em dissecadores para resfriar. Pesou-se aproximadamente um grama, em balança com precisão de 1/1000 gramas, dos compósitos e esses foram queimados a 650°C por 25 minutos juntamente com os cadinhos. Durante a exposição do compósito a temperatura do ensaio, a parte orgânica composta pela matriz termoplástica se decompõe, restando apenas a parte inorgânica, referente ao talco e a nanoargila.

Após a queima, os cadinhos foram levados a um dissecador para resfriamento. A pesagem final possibilitou a obtenção do teor de cinzas para cada material. Foram realizadas aproximadamente seis queimas para cada material e a média dos resultados forneceu a porcentagem em peso da carga nos compósitos de polipropileno.

A fração volumétrica dos reforços foi calculado como mostra a equação (4.3) [99], com base na fração mássica e na densidade desses componentes, representados na equação pelo subscrito (f), e pela fração mássica e densidade da matriz polimérica, representada na equação pelo subscrito (m).

$$\phi_f = \frac{\frac{W_f}{\rho_f}}{\frac{W_f}{\rho_f} + \frac{W_m}{\rho_m}} \quad (4.3)$$

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

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é utilizada geralmente para observação de amostras espessas, ou seja, não transparentes ao feixe de elétrons. Por esta análise consegue-se uma alta resolução com uma grande profundidade de foco, resultando em imagens com aparência tridimensional. Neste trabalho, as análises fractográficas foram realizadas nos microscópicos eletrônicos de varredura da Zeiss, modelo DSM 940<sup>a</sup> e da Philips modelo XL 30 – TMP.

Superfícies fraturadas por fadiga foram analisadas por MEV para observar a disposição dos reforços na matriz polimérica, o mecanismo de fratura ocorrido e morfologia do polipropileno e da interfase quando o material é sujeitas as tensões dinâmicas e oscilantes.

Foram analisadas também, as superfícies crio-fraturadas das amostras moldadas por injeção que são originárias da parte central de corpos-de-prova (CPs) de ensaio de tração (mais representativa para a análise de transferência de tensão). As amostras em análise foram pré-deformadas por tração (pré-tensionamento) a 70% da tensão de ruptura de cada compósito analisado.

A preparação das amostras foi feita seguindo o seguinte procedimento: após o pré-tensionamento, a parte central dos CPs foi cuidadosamente cortada com a preparação de um entalhe próximo ao seu centro e imersa em nitrogênio líquido à aproximadamente  $-165^{\circ}\text{C}$  durante 2 horas. Após esse tempo, a amostra foi rapidamente removida e fraturada no entalhe através de um pêndulo de impacto, preservando ambas as faces da fratura para análise. O nitrogênio líquido é usado para se obter superfícies crio-fraturadas preferencialmente do que à fratura em temperatura ambiente, prevenindo qualquer escoamento local da matriz polimérica. Antes da fratura, certifica-se com cuidado que as superfícies das amostras estejam num plano normal à direção principal de preenchimento da cavidade de moldagem por injeção do CP.

A amostra crio-fraturada deve ser cuidadosamente manuseada e adequadamente protegida em um dissecador para evitar contaminação da

superfície com poeira e outros contaminantes. O CP foi montado em um suporte metálico, seguro por cola, proporcionando uma boa adesão

Por causa da natureza não-condutora dos materiais poliméricos, suas superfícies desenvolvem uma carga no espaço, devido ao acúmulo de elétrons do feixe eletrônico primário. Este efeito de carregamento da superfície afeta a emissão de elétrons secundários e produz imagens distorcidas no MEV.

Para prevenir este efeito, as superfícies das amostras são revestidas com uma fina camada contínua de um material condutor. Foi feita uma deposição de um elemento pesado (tipo ouro) por vácuo à alta temperatura, tomando-se o devido cuidado para produção da camada condutora. O revestimento das superfícies das amostras atua reduzindo os efeitos térmicos do feixe eletrônico, pois a baixa condutividade térmica dos plásticos leva a aumentos de temperatura, especialmente a altas resoluções de imagem no MEV.

O suporte metálico contendo a amostra foi colocado em um metalizador à vácuo, tomando-se o cuidado de proteger o CP de um sobreaquecimento durante a vaporização do metal. Com a superfície da amostra devidamente revestida, foi possível então realizar as observações no MEV.

O MEV foi usado nas condições de operação que envolve uma aceleração da voltagem do feixe de 5 a 15 kV e corrente de 100 a 200 microamperes, aproximadamente.

#### **4.11 Raio X**

Por meio de DRX estudando a posição, forma e intensidade das reflexões basais das camadas de silicato distribuídas foi possível saber se a nanocarga foi intercalada ou esfoliada. É importante lembrar que DRX é uma técnica para caracterização de estruturas que vai desde alguns nanômetros até dimensões das camadas cristalinas e parâmetros da célula unitária. Para o cálculo das distâncias interplanares ou intercamadas  $d_b$  utiliza-se a equação de

Bragg,  $n\lambda = 2 d_b \sin\theta$  onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação X e  $\theta$  o ângulo difratado.

Foi utilizado um difratômetro Rigaku Multiflex, com radiação de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,5458 \text{ \AA}$ ). Realizou-se a varredura na faixa de  $2\theta$  entre  $1,7^\circ$  a  $10^\circ$ , a uma taxa de  $1^\circ/\text{min}$ .

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

A técnica de raio-x não é uma técnica completa para caracterização de nanocompósitos pois a nanocarga pode não exibir picos de difração bem definidos; assim o decréscimo e alargamento do pico podem levar a interpretações erradas. Outro inconveniente deste método é que não permite visualizar o grau de distribuição espacial da nanocarga na matriz polimérica, a existência de aglomerados ou agregados de nanocarga, por exemplo. Assim, torna-se necessário fazer medidas de MET para estudar a distribuição espacial e homogeneidade do nanocomposito.

As amostras analisadas por MET foram retiradas da região central de corpos de prova de tração, com e sem pré-deformação. Em seguida essas amostras foram submetidas ao “trimming” (corte na forma de trapézio) e foram criogenicamente microtomadas (cryoultramicrotoming), ou seja, cortadas em seções ultrafinas de 50nm de espessura, com faca de diamante, em um micrótomo tipo Riechert-Jung Ultracut E, marca Leica, em torno de  $-60^\circ\text{C}$ . Foram utilizadas telas ou “grids” de cobre para coletar as amostras fatiadas. As amostras foram analisadas em microscópio eletrônico de transmissão modelo CM 120, fabricado pela Philips e operando a uma voltagem de aceleração de 120kV.



#### 4.13 Ensaio de Tração

Os ensaios de tração constituem a principal forma de avaliação das propriedades mecânicas de curta duração, com solicitações estáticas dos compósitos poliméricos. Os ensaios de tração foram realizados em uma Máquina Universal Instrumentada de Ensaio Instron, modelo 5569, com uma célula de carga de 50 KN (capacidade de carregamento máxima da máquina), acoplada a um computador contendo o *software* Merlin série IX, de acordo com a ASTM D 638M-96. A velocidade do ensaio foi 5 mm/min e foi utilizado o extensômetro de 25 mm.

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

#### 4.14. Ensaio de Impacto

O teste de impacto Izod mede a energia necessária para a propagação de uma pré-trinca (entalhe) sob condições de carregamento rápido. Os testes de impacto são uma das formas para se avaliar a tenacidade do material, isto é, a sua capacidade de absorver energia até a fratura. Assim, neste ensaio, a resistência ao impacto é quantificada em termos da energia absorvida por unidade de área ou de espessura na secção do plano à frente do entalhe para os corpos de prova entalhados.

O ensaio de Impacto Izod foi realizado em uma máquina CEAST, modelo 6545, segundo a norma ASTM D 256-93 (método A) utilizando-se um martelo de 2,0 Joules. As amostras foram precisamente entalhadas (com desvio de  $\pm 0,05$  mm) numa entalhadeira rotativa, sendo verificados por micrômetro apropriado e previamente calibrado. Embora a realização dos

ensaios de impacto seja relativamente simples, os resultados obtidos sofrem influencia devido a vários fatores. Este pode vir a minimizar a deformação plástica a frete da trinca induzida, se não for obedecido o valor máximo normalizado do raio e ângulo do entalhe.

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

#### **4.15. Análise Dinâmico Mecânica (DMTA)**

As medidas dinâmico mecânicas foram realizadas no laboratório de Caracterização Térmica da UFSCar, em um equipamento da TA Instruments, modelo DMA 800, utilizando suporte (“frame”) do tipo grande (devido a grande espessura da amostra – 3,2 mm e seu alto módulo elástico). Para a realização dos ensaios escolheu-se geometria “dual cantilever” ou bi-engastada, onde o corpo de prova em forma de barra é preso em suas extremidades e um dispositivo móvel preso ao centro do CP movimenta-se de forma cíclica. Neste ensaio foi utilizada a porção central do corpo de prova do ensaio de flexão, sendo seu comprimento um pouco reduzido para possibilitar sua fixação no suporte. Foi utilizado um intervalo de temperatura de – 30°C a 100°C, com taxa de aquecimento de 3°C/min e freqüência de 1 Hz.

A amostra usada para a varredura de deformação foi a PP/2MMT, e esta apresentou região de viscoelasticidade linear entre 40 e 60  $\mu\text{m}$ . Utilizou-se portanto 60  $\mu\text{m}$  de deformação, que ainda se encontra na região onde a tensão é diretamente proporcional à deformação, fornecendo assim um valor de módulo elástico ( $E = \sigma / \epsilon$ ) constante. Para garantir boa reprodutibilidade do equipamento e confiabilidade de resultados foi feita a repetição da amostra de PP controle, como mostra a Figura 4.3, e esta apresentou uma variação de sinais de em torno de 0,2°C de Tg (tan delta), e próximo de 0,001MPa de

intensidade de tan delta e 10MPa de módulo (módulo de perda). As amostras gastaram cerca de 10% do tanque de nitrogênio líquido por amostra, e não apresentaram maiores problemas. O torque utilizado para prender as amostras na garra foi de 10Lb.pol-1.

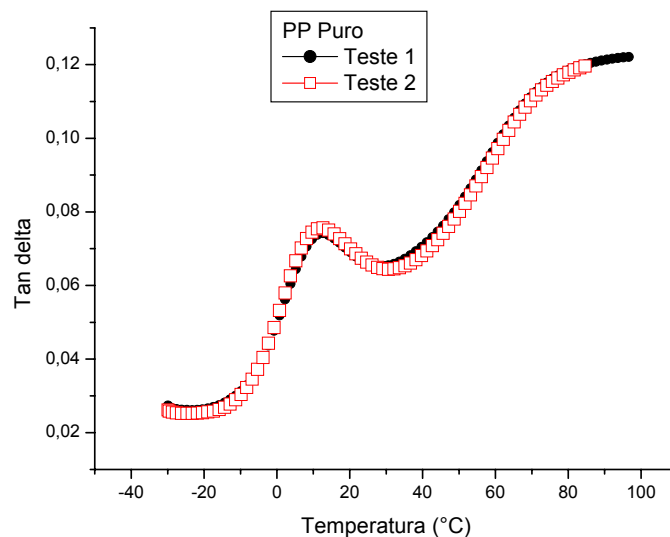


Figura 4. 3 Tan delta do PP controle ensaiado duas vezes.

#### 4.16 Ensaio de fadiga

A norma para testes em fadiga de materiais poliméricos é a ASTM – D 3479. Esse método se refere ao comportamento de fadiga de compósitos poliméricos sujeitos a um carregamento de tensão cíclica com corpos de prova não entalhados. Há dois procedimentos, com diferentes parâmetros de controles que podem ser realizados: sob tensão controlada, que foi usado nesse trabalho e sob deformação controlada. Inicialmente, o objetivo desse mestrado era testar os materiais sob os dois modos, tanto por tensão como por deformação controlada. Entretanto, devido a problemas de controle ambiental de temperatura e umidade, a grande quantidade de solicitações de uso do equipamento e principalmente a instabilidade da rede elétrica que levou a

constante queda de energia, não foi possível a realização dos dois tipos de ensaio.

No caso de ensaios realizados sob tensão controlada, o corpo de prova é ciclado entre uma carga mínima e uma máxima a uma determinada frequência. O número de ciclos em que a falha ocorre pode ser determinada por um corpo de prova sujeito a uma razão específica de tensão ou tensão máxima. Um mínimo de três diferentes níveis de tensões/deformação é recomendado para obter a curva S-N. É muito importante o controle das condições ambientais para esse ensaio de longa duração, sendo a temperatura recomendada de  $23 \pm 3^\circ\text{C}$  e umidade relativa de  $50 \pm 10\%$ .

Para a realização deste trabalho, fez ensaio de fadiga sob tração e utilizou-se o modo de tensão controlada, que nos fornece as tradicionais curvas de Wöhler. Os testes serão realizados na máquina universal de ensaios Instron modelo 8872, acoplada a um computador no qual está instalado o software FT Console – SAX, como ilustrado na Figura 4.4. Os ensaios foram feitos em duas máquinas com célula de carga de 5KN, que se diferenciavam somente pela garra, sendo uma pneumática e outra mecânica (Figura 4.5). Ambas os tipos de garra asseguraram boa fixação dos corpos de prova, não sendo observado o escorregamento nem a quebra dos materiais.

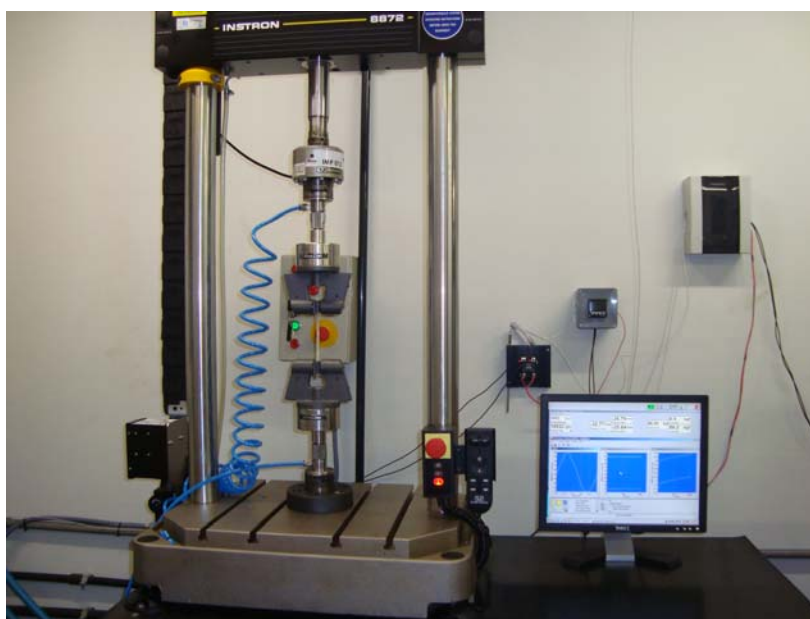


Figura 4. 4 Foto da máquina Instron 8872.

A temperatura do corpo de prova deve ser monitorada e a frequência deve ser mantida baixa o bastante para evitar variação significativa de temperatura. Em alguns materiais, a mudança em 10°C pode levar a degradação e alterar as propriedades do material.

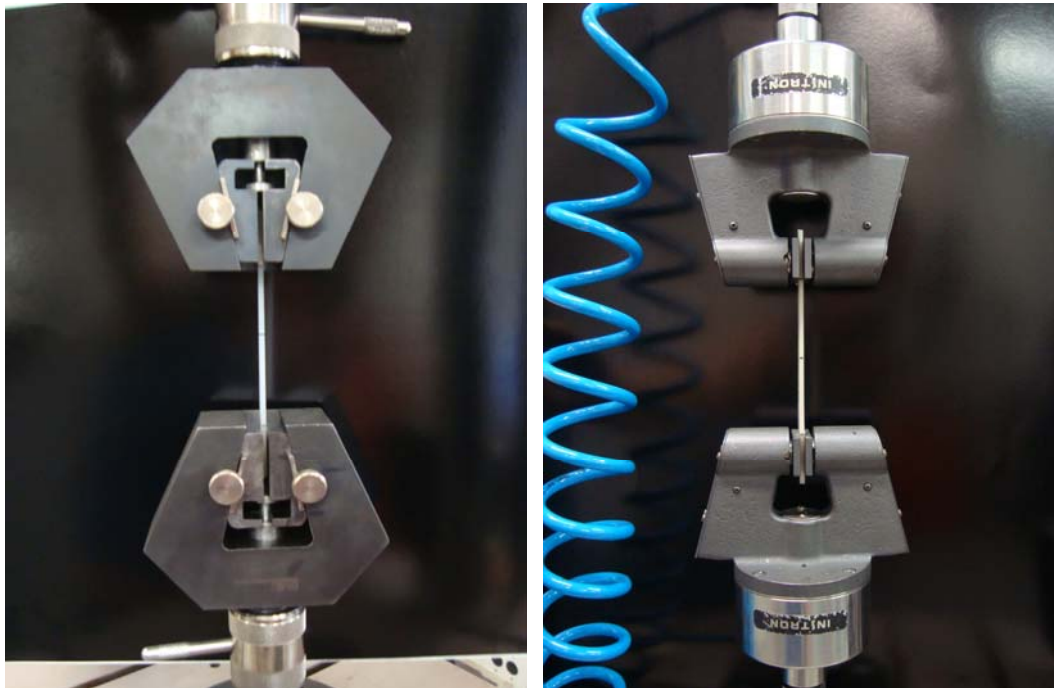


Figura 4.5. Fotos das garras usadas na máquina de fadiga (a) Mecânica  
(b) Pneumática

Registrar o número de ciclos em que ocorre fratura ou quando houver algum grau de falha no material. O compósito de matriz polimérica pode parecer estruturalmente intacto mesmo quando há danos presentes devido a fadiga. No caso de laminados unidirecionais onde a direção da fibra difere pouco, é recomendado que se leve ao ensaio de fadiga até a falha. Entretanto, é comum esses materiais superarem  $10^7$  ciclos. Ao invés de remover o corpo de prova a um determinado número de ciclos, é recomendável registrar o número de ciclos correspondente a uma determinada condição do corpo de prova. Deve-se reportar momentos em que o carregamento está acima ou abaixo de 2% da tensão estabelecida.

A norma E 739 se refere à análise estatística de fadiga de curvas S-N linearizadas. Para saber se houve uma boa replicação, usa-se a seguinte definição: % Replicação: 100 [número total de diferentes níveis de tensão usados em ensaio / número total de corpos de prova testados]. Um exemplo de boa replicação é quando 10 corpos de prova são usados em pesquisa para testar componentes, por exemplo. Se dois corpos de provas são testados para cada cinco níveis de tensão, isto quer dizer que tem-se 50% de replicação. .

Os principais parâmetros de ajuste da máquina foram: vazão da servo válvula, ganho proporcional, sendo este um valor de estimativa complexa, pois está relacionado à vários fatores como rigidez do material, tipo de ensaio (flexão, tração, e etc), tipo de controle (por carga ou posição) e condições de ensaio, como frequência.

Foi utilizada uma frequência fixa de  $f = 1\text{Hz}$  para minimizar o aquecimento de histerese e, conseqüentemente, falha térmica, com forma de onda senoidal (forma mais comumente utilizada) e R constante de 0,1. Um mínimo de quatro níveis de tensão foi usado para obtenção das curvas S-N e o número de ciclos para falha do material variou de 40 a 572051 no ensaio de fadiga. A temperatura dos corpos-de-prova foi monitorada para que o aquecimento seja quantificado, caracterizando ou não a falha mecânica, de principal interesse. A temperatura ambiente também foi controlada, mantendo-se em média a  $23,5^{\circ}\text{C}$  com umidade relativa de 42%.



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos segundo a metodologia experimental descrita no capítulo anterior e as discussões serão elaboradas buscando relacionar as propriedades térmicas, mecânicas e microestruturais dos dois tipos de compósitos de PP com os objetivos da proposta desta dissertação de mestrado fundamentada na teoria e revisão bibliográfica.

### 5.1. Caracterização da Matriz de Polipropileno

#### 5.1.1. Reômetria de Torque (Haake)

A Figura 5.1 ilustra um gráfico típico obtido por reômetria de torque, esse gráfico no caso, se refere a mistura de 3 HP648S:1 HP550K processada a 200°C e 75 rpm.

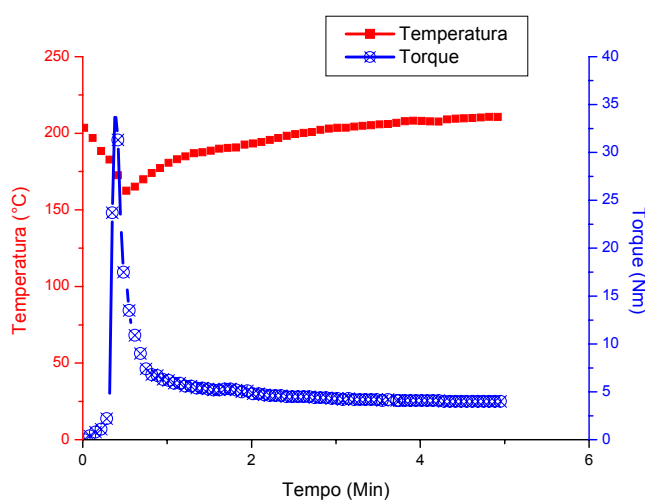


Figura 5. 1 Curvas de temperatura, tempo e torque da composição da composição de 3 HP648S:1 HP550K, a 200°C e 75 rpm



A Tabela 5.1 mostra os valores de viscosidade, calculados pela equação (4.1), dos PP's controles e respectivas misturas. Entretanto, a geometria complexa do sistema produz taxas de cisalhamento variáveis ao longo da superfície dos rotores, de forma que o cálculo da viscosidade é aproximado. Buscou-se com essas misturas de grades de polipropilenos com diferentes índices de fluidez, reduzir a viscosidade do PP de mais alto PM com proporções crescentes do grade de baixo PM, o suficiente para que a mesma chegasse num patamar de viscosidade adequada para o processamento de compósitos de PP com cargas minerais.

Tabela 5. 1 Valores de viscosidade para PPs controles e respectivas misturas em três composições distintas.

$\eta$ (Pa.s)	180°C	200°C	220°C
<b>HP648S</b>	1168,6	779,04	649,2
<b>HS501K</b>	3375,8	2726,6	2510,2
<b>1:1</b>	2164,0	1646,8	1341,7
<b>2:1</b>	1731,2	1428,2	1211,8
<b>3:1</b>	1644,6	1211,8	995,4

Pelos gráficos da Figura 5.2, podemos observar o comportamento da viscosidade em função da temperatura dos dois grades de polipropileno e das três misturas em diferentes proporções destes. Todas as curvas apresentaram comportamento similar, sendo que mistura de 3 HP648S:1 HP550K obteve viscosidade abaixo do que as demais composições em todas as temperaturas ensaiadas, como era de se esperar, O fato dessa composição possuir viscosidade baixa, facilitou a processabilidade dos compósitos, que no caso deste trabalho foram usados 2 tipos diferentes de reforços lamelares inorgânicos.

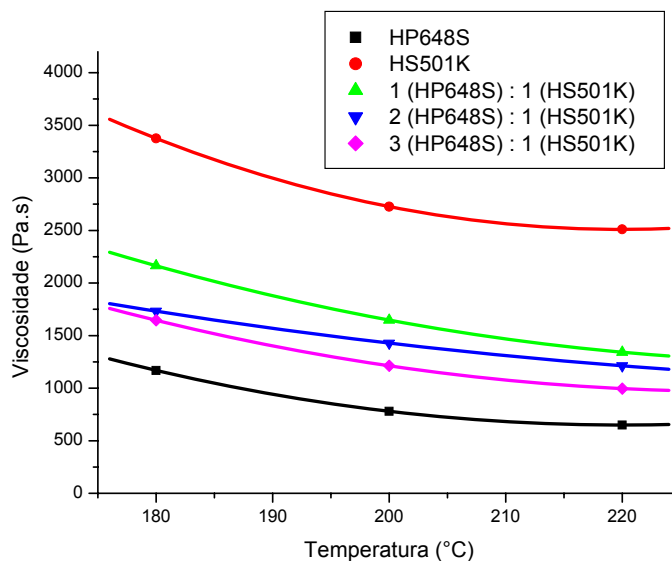


Figura 5. 2: Viscosidade dos diferentes grades de PP em função da temperatura.

### 5.1.2 Índice de Fluidez

Além de analisar as matrizes por reômetria de torque, foram feitos também os MFI's das composições, e pode-se concluir pelos resultados obtidos que a composição de 3(HP648S):1(HP550K) é a ideal para a preparação dos compósitos. Os resultados do índice de fluidez de todos os grades e combinações de PP testados se encontram na Tabela 5.2.

A combinação de um PP de elevada fluidez com outro PP de baixo MFI na proporção adequada, gerou a composição cujo índice de fluidez próximo de 20 g/10min melhor garante propriedades mecânicas semelhante a da resina VM6100K, PP homopolímero da Polibrasil (MFI = 20 g/10min). Esta resina foi amplamente utilizada em compósitos nos trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa [63, 88]. Por este não ser mais fabricado, foi necessário fazer tal

substituição e essa combinação de 3:1 das resinas com diferentes índices de fluidez forneceu valores ótimos em propriedades mecânicas.

Tabela 5. 2 Índice de fluidez dos diferentes grades de PP e da composição 3:1

Material	MFI (g / 10min)	
	Obtido	Nominal
HS501K	3,16 ± 0,2	3,5
HP550K	3,7 ± 0,1	3,5
HP648S	36,87 ± 1,4	40
3(HP648S):1(HS501K)	23,45 ± 0,7	x
3(HP648S):1(HP550K)	26,05 ± 0,9	x

### 5.1.3 Determinação da Cristalinidade da Matriz por DSC

A técnica DSC registrou as variações entálpicas (calor consumido) da amostra, comparados a uma referência, nos ciclos de aquecimento e resfriamento. Com os valores da entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) das amostras de PP e o valor teórico de entalpia de fusão do PP isotático 100% cristalino ( $PP_{100\%c}$ ) foi calculado o grau de cristalinidade (%C) presente na amostra. O valor de referência para a entalpia de fusão de um polipropileno isotático teoricamente 100% cristalino foi considerado o valor de 209 J/g [100] para a massa de um grama de PP totalmente cristalino.

A Tabela 5.3 mostra os valores obtidos do polipropileno controle e do polipropileno com 1% e 2% de compatibilizante.

Tabela 5. 3. Cristalinidade obtida do PP sem compatibilizante, com 1% e 2% de PP-g-MAH

Amostra	T fusão (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	Cristalinidade (%)
PP sem PP-g-MAH	152,2	79,01	38
PP com 1% PP-g-MAH	151,9	86,79	41
PP com 2% PP-g-MAH	150,9	82,15	39

Os dados do grau de cristalinidade obtidos por DSC dos materiais ensaiados (Tabela 5.3) indicam que não houve variação significativa desta propriedade do polipropileno com a adição de compatibilizante. Os termogramas da Figura 5.3 indicam todos os tipos de matrizes de PP ensaiados e pode-se observar que as curvas estão sobrepostas indicando que estas apresentam comportamentos muito semelhantes durante o aquecimento no ensaio de DSC. Conseqüentemente, não se espera que a presença do compatibilizante de PP-g-MAH possa ter influenciado significativamente as propriedades mecânicas dos compósitos analisados por outros motivos a não ser o da sua ação de compatibilização interfacial polímero-reforço.

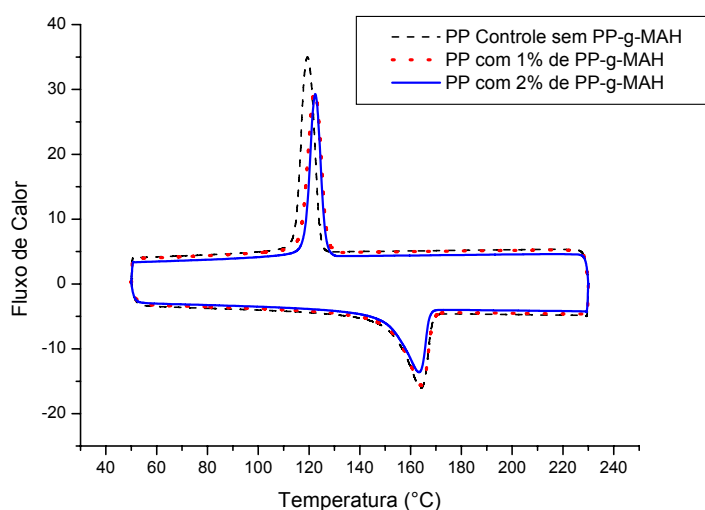


Figura 5. 3 Termogramas do PP controle sem compatibilizante e do PP controle com 1 e 2% de compatibilizante. .

## 5.2 Monitoramento do Grau de Dispersão da Nanoargila

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

O fluxo foi composto por PP matriz e pelo concentrado de nanoargila, variando-se a concentração de O-MMT em 0.5%, 1% e 3.1% em peso. Foi feita a mistura mecânica em saco plástico de pellets de PP e masterbatch e posteriormente adicionada ao alimentador, extrudado, resfriado e pelletizado (processo chamado de pellets virgens). Este composto foi re-extrudado uma segunda vez para melhorar a dispersão (processo chamado de reprocessado 1) e novamente repetiu-se o processo para verificar se maior estabilidade da curva era obtida (processo chamado de reprocessado 2). Em todos os casos, foi obtida primeiramente a linha base (matriz de PP controle) para posterior adição dos nanocompósitos.

Nos gráfico das Figuras 5.4 e 5.5, podemos observar que inicialmente foi processada a matriz pura e depois de estabilizada a linha base foram processados os nanocompósitos de PP com 0,5% e 1% em peso de argila respectivamente. Primeiramente foram monitorados as composições da mistura de resina virgem (matriz de PP) com os grânulos do concentrado “masterbatch” do nanocompósito (20% de O-MMT) e pode-se observar que houve uma variação do sinal de turbidez em ambos os casos. Essa variação, entretanto, é insignificante já que o sinal de turbidez obtido pelos “pellets virgens” está próximo dos valores de voltagem normalizada alcançado pelas outras curvas de reprocessado 1 e 2.

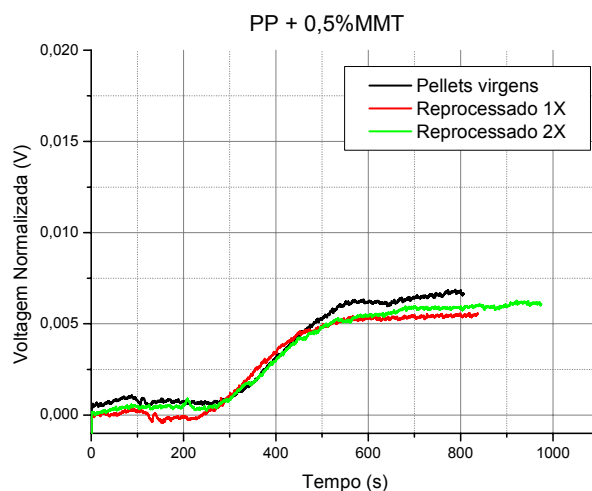


Figura 5. 4 Intensidade em (V) em função do tempo medida pelo detector ótico in-line durante extrusão do nanocompósito de PP/0,5MMT

Os reprocessado 1x e 2x apresentaram uma linha mais estável dos nanocompósitos, não sendo observado uma diferença significativa entre o resultado de reprocessado 1x e 2x. O valor obtido de intensidade do PP com 0,5% e 1% de O-MMT foi aproximadamente de 0,005 e 0,013V respectivamente.

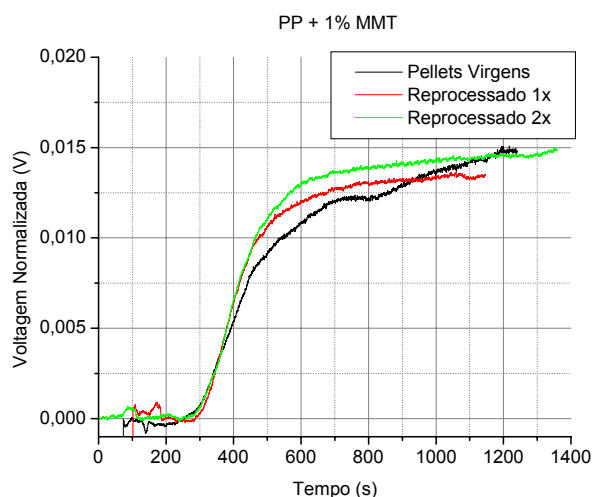


Figura 5. 5 Intensidade em (mV) em função do tempo medida pelo detector ótico in-line durante extrusão do nanocompósito de PP/1MMT

No reprocessado 1x foi feita à passagem de mais uma composição de 3,1% de argila e foi obtida uma curva estável de voltagem versus tempo, como mostra a Figura 5.6. A intensidade medida foi em torno de 0,035V, sendo coerente com os valores dos outros nanocompósitos testados.

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

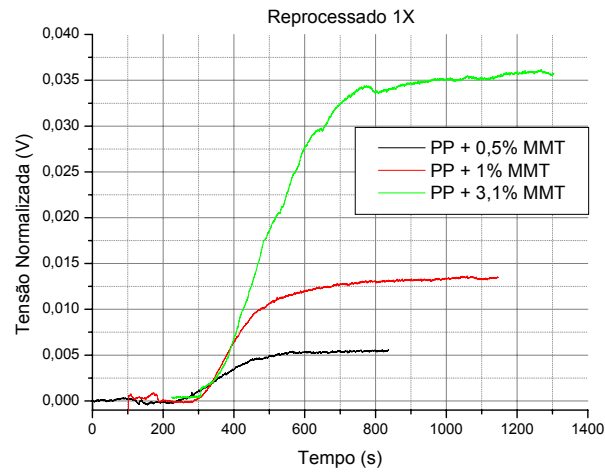


Figura 5. 6: Intensidade em (V) em função do tempo medida pelo detector ótico in-line durante extrusão dos nanocompósitos de PP/0,5MMT, PP/1MMT e PP/3,1MMT.

### 5.3. Concentração Real de Reforço nos Compósitos

As propriedades físicas e mecânicas de compósitos são altamente dependentes do teor real em volume da carga presente. A fim de verificar essa concentração, foram realizadas pirólises (perda ao fogo) dos compósitos injetados obtendo-se com isso o percentual real em massa da carga/reforço ( $w_f$ , % real). Os valores apresentados na Tabela 5.4 são as médias de seis queimas realizados em amostras coletadas de diferentes corpos de prova injetados.

Além da pirólise, foram realizadas análises termogravimétricas (TGA) para obtenção do teor de O-MMT nos nanocompósitos PP/0,5MMT, PP/1MMT e PP/2MMT. Foi usado o TGA ao invés da queima por este fornecer valores mais precisos, já que os teores de reforços eram muito baixos nesses compósitos analisados. Os termogramas obtidos se encontram no Apêndice D. Não foi colocado o erro nos percentuais reais dos PP/0,5MMT e PP/1MMT pois o TGA foi feito somente uma vez, e isso está indicado na tabela com um

asterisco (\*). O nanocompósito com 5% de O-MMT foi submetido à queima e ao TGA para confirmar o teor real de reforço.

Baseado nos dados das densidades dos componentes ( $\rho_{PP} = 0,905 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_{\text{talco}} = 2,8 \text{ g/cm}^3$  e  $\rho_{\text{argila}} = 1,77 \text{ g/cm}^3$ ) e também o teor real de cargas encontrado nos compósitos, foi calculada a fração volumétrica dos reforços nos compósitos, conforme a equação 4.3.

Tabela 5. 4 Concentração em massa e volume dos compósitos de PP com reforço de talco e nanoargila.

<b>Compósitos</b>	<b>wf (%) Nominal</b>	<b>wf (%) Real</b>	<b><math>\Phi_f</math></b>
PP/0,4% PP-g-MAH/8% Talco <b>PP/8Talco</b>	8	8,1 ± 0,06	0,028
PP/1,25% PP-g-MAH/25% Talco <b>PP/25Talco</b>	25	24,7 ± 0,6	0,096
PP/1,75% PP-g-MAH/35% Talco <b>PP/35Talco</b>	35	35,5 ± 0,3	0,15
PP/2,25% de PP-g-MAH/45% Talco <b>PP/45Talco</b>	45	45,5 ± 0,6	0,21
PP /27% Talco – Sem PP-g-MAH <b>PP/27Talco</b>	27	27,2 ± 0,3	0,11
PP/ 36% Talco - Sem PP-g-MAH <b>PP/36Talco</b>	36	36,3 ± 0,03	0,16
PP/47% Talco - Sem PP-g-MAH <b>PP/47Talco</b>	47	47,3 ± 1,6	0,22
PP/1,5% de PP-g-MAH /0,5% MMT <b>PP/0,5MMT</b>	0,5	0,77 ± 0 *	0,004
PP/3% de PP-g-MAH /1% MMT <b>PP/1MMT</b>	1	1,16 ± 0 *	0,006
PP/6% de PP-g-MAH /2% MMT <b>PP/2MMT</b>	2	2,06 ± 0,05	0,011
PP/15% de PP-g-MAH /5% MMT <b>PP/5MMT</b>	5	4,63 ± 0,08	0,024

#### 5.4. Análise Microestrutural dos Compósitos por MEV

Análises morfológicas por MEV da superfície criofaturada dos corpos de prova de tração de todos os materiais testados foram realizadas para auxiliar



nas discussões dos resultados e conclusões obtidos das propriedades mecânicas dos compósitos. Foi dada ênfase a morfologia da matriz, a dispersão das partículas de talco e de nanoargila e a possível presença de aglomerados de partículas dos dois tipos de reforços empregados. No caso do microcompósito, onde é possível a visualização do reforço, levou-se em conta também a análise do grau de adesão interfacial polímero-reforço alcançado, pois esta se correlaciona com as propriedades mecânicas finais dos compósitos em análise. Esta análise do grau de adesão interfacial polímero-reforço, infelizmente, não é possível no caso dos nanocompósitos, devido a limitação do grau de ampliação possível na técnica de MEV em relação a dimensão nanométrica do reforço da nanoargila.

Inicialmente, na Figura 5.7 (a) é mostrada a morfologia da superfície da matriz polimérica criofraturada na região central do CP de tração. Pode-se observar que a superfície do polipropileno é lisa e uniforme, sem a presença de defeitos ou concentradores de tensão visíveis. Os nanocompósitos por outro lado, apresentam superfície rugosa, conforme visto nas Figuras 5.7 (b) e (c). Dentre das limitações do microscópio eletrônico de varredura – TMP, toda a superfície vista foi uniforme e não foi possível observar a presença de aglomerados ou defeitos em toda a amostra analisada.

Quanto aos microcompósitos com talco na Figura 5.7 (c) e (d), é visível a presença e a dispersão uniforme do reforço na matriz. No caso do PP/25Talco, podemos observar que o reforço está mais orientado, em relação ao PP/8Talco, devido a maior viscosidade do compósito que leva ao maior alinhamento das lamelas do reforço na matriz.

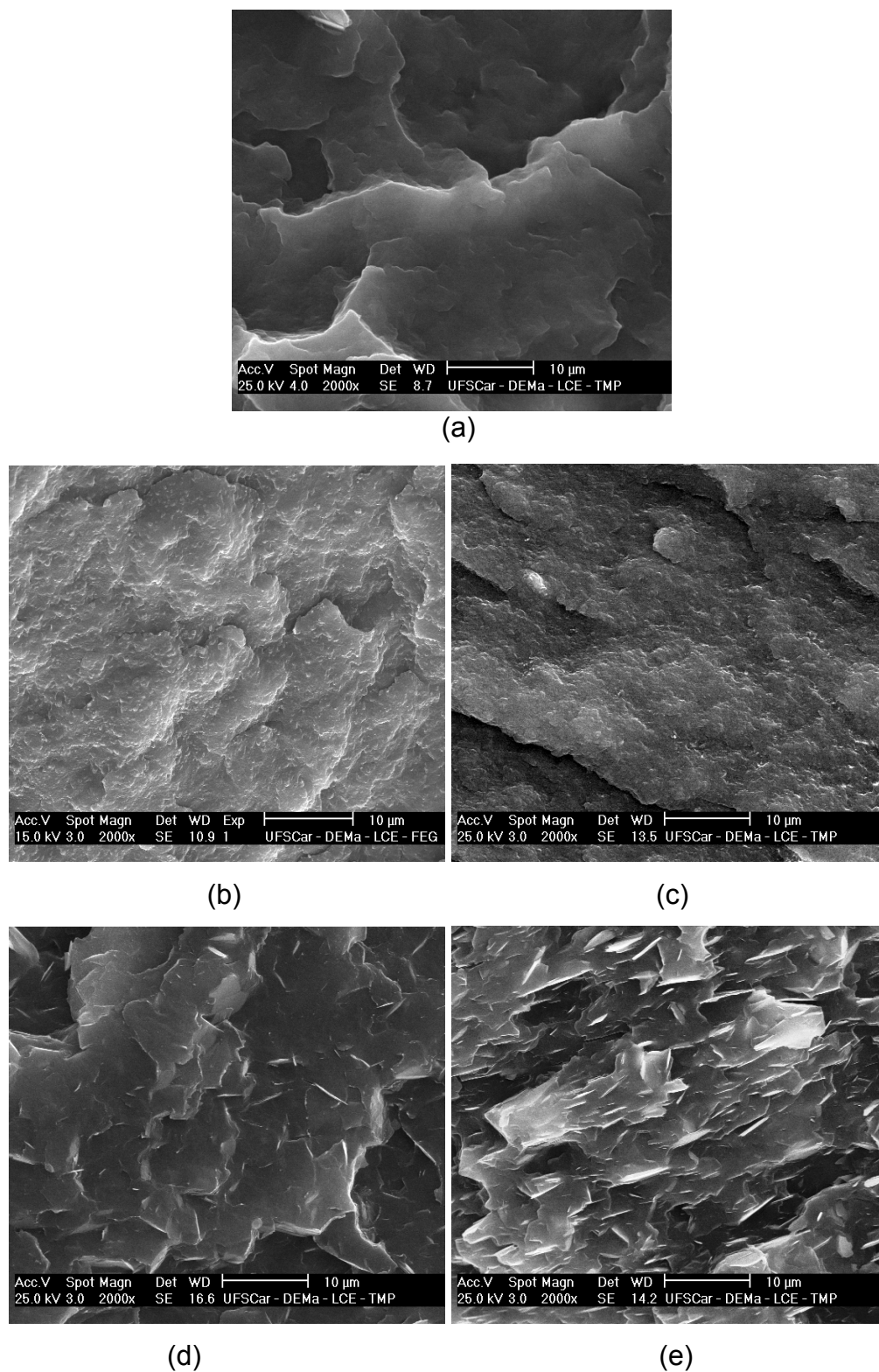


Figura 5. 7 Fotomicrografias de MEV de superfícies crioaturadas de compósitos de PP: (a) PP Controle (b) com 2% de O-MMT (c) com 5% de O-MMT (d) com 8% de Talco e (e) com 25% de Talco.

## 5.5 Grau de Intercalação/Esfoliação da Nanoargila

### 5.5.1. Técnica de Raio-X

Os picos de difração de interesse na caracterização de nanocompósitos são os que aparecem em regiões entre 2° a 3° da escala de  $2\theta$ , sendo este o ângulo de difração. Esses picos são referentes aos espaçamentos basais, ou seja, picos do plano (001) da argila. Em difratogramas de Raios-X de compósitos com argilas organofílicas podem aparecer múltiplos picos, que podem ser tanto de interferência ou da indicação da existência de várias populações com diferentes distâncias nos planos basais. Outra consideração de importância é com respeito à água adsorvida entre as galerias de argilas parcialmente organofílicas, o que também pode proporcionar separação das camadas e o aparecimento de novos picos [101].

Os picos que estão na região de 6° a 7° são considerados picos de segunda ordem, conforme relatado na literatura [102]. Segundo Santos [103], em cristalografia de raios-x, não é necessário considerar a reflexão do plano (002) como segunda ordem de (001), uma vez que os planos (002) do retículo são univocamente identificados tal como qualquer outro plano (hkl). Contudo, é comum encontrarem-se referências à reflexão dos planos (002) e (003), como sendo, respectivamente, segunda e terceira ordens do plano (001). Uma hipótese para os picos que se encontram na faixa entre 6 a 7° é que em uma parte da argila pode ter ocorrido escape do cátion orgânico das camadas de argila durante processamento ou quebra de ligações iônicas entre a superfície dos silicatos da argila e o sal quaternário de amônio devido ao efeito do cisalhamento durante o processamento em extrusora, diminuindo assim espaçamento basal entre as camadas de argila [75].

Os ângulos de difração e o espaçamento basal obtidos por Raios-X da O-MMT pura e de seus nanocompósitos se encontram na Tabela 5.5.

Tabela 5. 5 Valores dos ângulos de difração e espaçamento basal da Montmorilonita pura e de seus nanocompósitos.

<b>Material</b>	<b>Ângulo de difração (2<math>\theta</math>)</b>	<b>d001 (nm)</b>
<b>MMT</b>	3,74	2,37
<b>PP/20MMT</b>	3,22	2,75
	6,6	1,34
<b>PP/5MMT</b>	2,93	3,02
	6,54	1,35
<b>PP/2MMT</b>	2,33	3,8
<b>PP/1MMT</b>	6,42	1,38
<b>PP/0,5MMT</b>	6,42	1,38

O difratograma de Raios-X da Figura 5.8, mostra que a Montmorilonita Cloisite 20A apresentou um pico de difração a 3,74° que corresponde ao espaçamento basal de 2,37 nm. Após o processamento do concentrado “masterbatch” do nanocompósito de PP (20% O-MMT), os picos da argila sofreram um deslocamento para 3,22° com espaçamento basal de 2,75 nm, e 6,60°, com espaçamento de 1,34 nm, mostrando que ocorreu um certo grau de intercalação do polipropileno graftizado com anidrido maleico entre as camadas de argila, conforme relatado em literatura [75]. Para o nanocompósito contendo 5% de argila, foi obtida uma estrutura intercalada, onde os picos de difração foram de 2,93° com espaçamento basal de 3,02 nm, e o segundo pico a 6,54°, com espaçamento de 1,35 nm.

Com o nanocompósito contendo 2% de argila os picos de difração passaram para 2,33° com espaçamento basal de 3,8 nm, correspondendo a um aumento de 1,43 nm no espaçamento basal com relação a nanoargila O-MMT virgem.

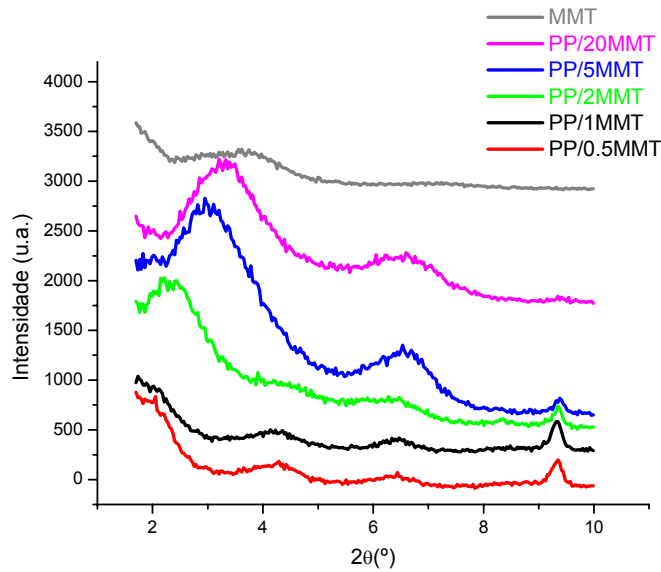


Figura 5. 8 Difratomogramas de Raios-X da O-MMT pura, do concentrado de nanoargila, do PP/0,5MMT, PP/1MMT, PP/2MMT e PP/5MMT

Os nanocompósitos contendo 0,5% e 1% de montmorilonita não apresentaram o primeiro pico de difração, mas o segundo pico foi observado a  $6,42^\circ$  com espaçamento de 1,38 nm. Este comportamento sugere que ocorreu um grau de esfoliação maior ainda da nanoargila. Alguns autores também observaram o desaparecimento do pico primário e a presença de picos secundários em nanocompósitos de polipropileno com nanoargila [75, 102], provavelmente em função do baixo teor de nanoargila presente. Conseqüentemente, o processo de diluição do concentrado “masterbatch”, tal como adotado neste trabalho, contribuiu para um grau maior de intercalação da nanoargila nos nanocompósitos de PP com 2 e 5% de O-MMT analisados nos ensaios de fadiga.

### 5.5.2 MET

O grau de dispersão das nanolamelas de argila na matriz polimérica de PP, conduzindo a formação dos nanocompósitos, foi detectada pelo grau de

intercalação evidenciado por DRX. Considerando que o grau de esfoliação da nanoargila no compósito é uma função direta do grau de intercalação da mesma, então através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET), o efetivo grau de intercalação e esfoliação da argila de O-MMT em nano compósitos de PP deste trabalho poderá ser visualizado através das imagens de MET em amostras crio-ultramicrotomadas destes materiais. No trabalho de Ton et al.[104], os autores atribuem que a difusão é favorecida pela presença de compatibilizantes no sistema.

As micrografias da Figura 5.9 mostram as amostras crio-ultramicrotomadas dos nanocompósitos de 2% e 5% de O-MMT em diversos aumentos. Em ambos os casos, houve uma dispersão homogênea de nanopartículas na matriz polimérica com um bom grau de intercalação e esfoliação parcial das lamelas. No caso do PP/5MMT, o reforço lamelar parece apresentar razões de aspecto menores em relação à do PP/2MMT. Em algumas micrografias, em especial as do nanocompósito PP/2MMT, ficou evidente a formação de tactóides e de algumas partículas dispersas. Os tactóides são constituídos de regiões escuras que representam lamelas de argila empilhadas. Apesar das dificuldades em precisar as dimensões dos tactóides de nanoargila, pode-se identificar que a espessura média dos mesmos tende a uma faixa de 2,8 a 12 nm, o que na realidade corresponde a um conjunto de 3 a 12 lamelas (lamela unitária de 1 nm) empilhadas na forma de tactóides. Mantida a mesma ressalva quanto as dificuldades para medir o comprimento destes tactóides, o comprimento médio identificado na fotomicrografia de PP/5%MMT (Figura 5.9 (f)) pode ser identificada em torno de 230 nm, resultando portanto em razões de aspecto na ordem de 20 a 82. Na análise comparativa de grau de orientação das lamelas apresentadas na Figura 5.9 (e), parece que o nanocompósito de PP/5%MMT se apresenta mais alinhado com a direção de fluxo, provavelmente devido a sua maior viscosidade.

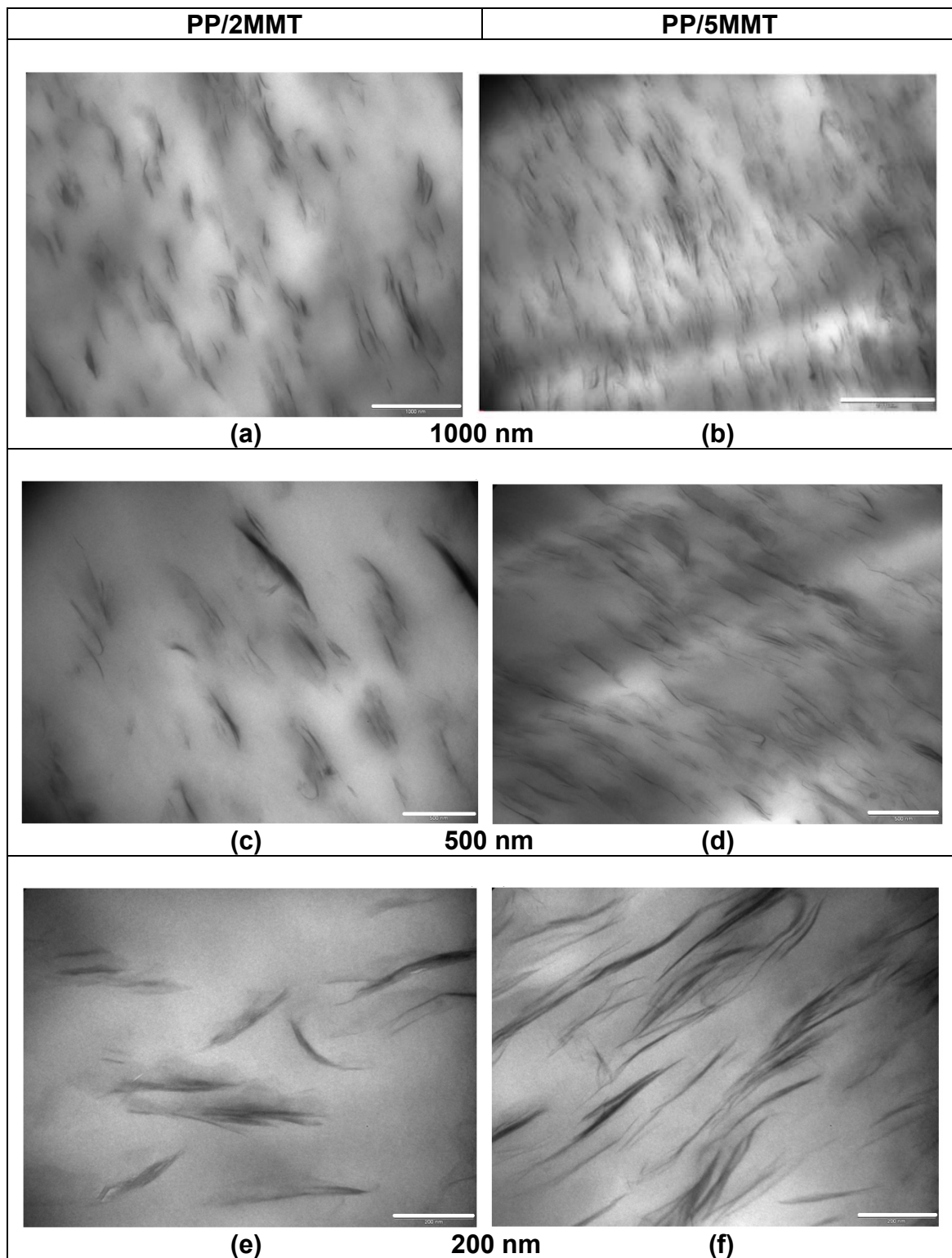


Figura 5. 9 Fotomicrografias de MET de PP/2MMT e PP/5MMT em diversos aumentos.

Analisando de forma geral o grau de intercalação e esfoliação dos nanocompósitos de PP com 2 e 5% de O-MMT, pode-se concluir que as condições de processamento por extrusão não promoveram suficiente ação de mistura cisalhante e nem tempo suficiente para maior difusão do intercalante de PP-g-MAH necessário para ocorrer uma completa esfoliação/delaminação das lamelas de argila.

Neste caso, segundo classificação de Ray & Okamoto [98], sugere-se que os nanocompósitos obtidos neste trabalho apresentaram uma estrutura parcialmente intercalada e esfoliada da nanoargila. Entretanto, este grau de intercalação/esfoliação alcançado pode ser considerado como sendo suficientemente eficiente em matrizes de polímeros apolares.

## **5.6. Propriedades Mecânicas em Tração**

Os ensaios de tração do PP Controle e dos seus compósitos reforçados com talco e nanoargila foram realizados em corpos de prova moldados por injeção, seguindo a norma ASTM D638M. Os valores obtidos do ensaio de tração se encontram nas Tabelas 5.6, 5.7, 5.8 e 5.9 a seguir e as curvas de obtidas dos materiais estão apresentadas nas Figuras de 5.10 a 5.15.

Primeiramente foi feita uma comparação entre os microcompósitos de Talco, com e sem compatibilizante. O PP-g-MAH foi adicionado com o objetivo de melhorar a interação interfacial (adesão) das bordas das lamelas de talco (polares) com a matriz de PP apolar. O resultado do ensaio de tração desses materiais se encontram na Tabela 5.6.



Tabela 5. 6: Dados de propriedades de tração dos microcompósitos de talco com e sem compatibilizante.

<b>Materiais</b>	<b><math>\sigma</math> escoam (MPa)</b>	<b><math>\epsilon</math> escoam (%)</b>	<b>Módulo (GPa)</b>	<b><math>\sigma</math> rupt (MPa)</b>	<b><math>\epsilon</math> rupt (%)</b>
<b>PP Controle</b>	$32,2 \pm 0,6$	$8,4 \pm 0,3$	$1,8 \pm 0,2$	X	> 393
<b>PP/27Talco</b>	$33,8 \pm 0,1$	$3,2 \pm 0,2$	$4,6 \pm 0,3$	$30,2 \pm 2,0$	$7,4 \pm 1,5$
<b>PP/36Talco</b>	$34,5 \pm 0,2$	$2,1 \pm 0,1$	$5,5 \pm 0,1$	$33,3 \pm 0,4$	$2,8 \pm 0,1$
<b>PP/47Talco</b>	$36,6 \pm 0,9$	$1,2 \pm 0,1$	$7,5 \pm 0,2$	$33,5 \pm 1,0$	$1,3 \pm 0,1$
<b>PP/25Talco</b>	$35,2 \pm 0,3$	$3,3 \pm 0,1$	$4,3 \pm 0,2$	$31,0 \pm 0,6$	$8,1 \pm 1,0$
<b>PP/35Talco</b>	$37,6 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,1$	$6,1 \pm 0,6$	$35,5 \pm 0,6$	$3,6 \pm 0,3$
<b>PP/45Talco</b>	$39,7 \pm 0,2$	$1,9 \pm 0,1$	$6,9 \pm 0,2$	$39,4 \pm 0,3$	$2 \pm 1,0$

Pelos dados obtidos, podemos observar que o compatibilizante melhorou as propriedades de tração do microcompósito. A melhor adesão entre as bordas do talco com a matriz polimérica promoveu melhores resultados de resistência à tração (RT), tensão no escoamento e na deformação na ruptura dos compósitos.

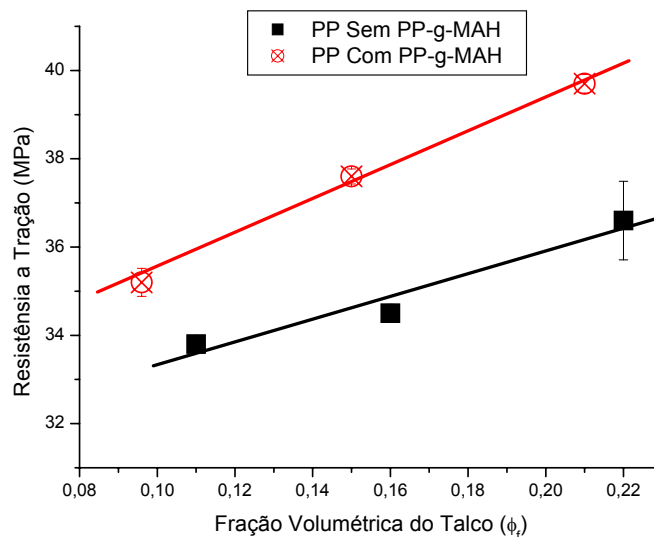


Figura 5. 10 Resistência a Tração (RT) dos microcompósitos de PP (com e sem compatibilizante), em função da fração volumétrica de talco.

Em linhas gerais, ao adicionarmos talco no PP, um grande efeito de reforço mecânico é obtido no módulo elástico (em tração e flexão) do

compósito, independentemente do uso ou não do compatibilizante, devido à excelente compatibilidade interfacial entre a matriz e o reforço [1, 2]. Quando adequadamente beneficiado o reforço do talco ultra-fino (GM-5) e o compósito de PP/talco também processado de forma otimizada à partir de um concentrado masterbatch, os módulo elástico deste microcompósito chega a alcançar valores bem próximos aos dos compósitos de PP com fibra de vidro (FV) tratada. [89, 94]. Entretanto, este efeito de reforço é bem mais modesto para a resistência à tração, devido a relativamente a baixa razão de aspecto das lamelas de talco (5 – 15), em relação a razão de aspecto superior da FV ( $l/d = 30 - 50$ ).

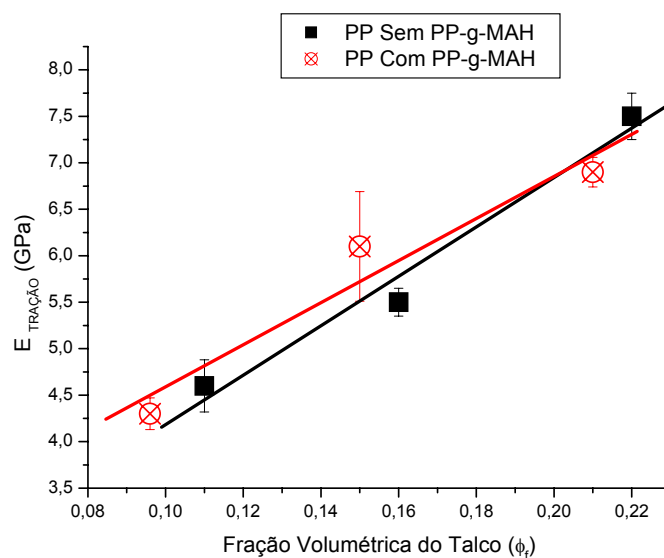


Figura 5. 11. Módulo elástico ( $E$ ) dos microcompósitos de PP (com e sem compatibilizante), em função da fração volumétrica de talco.

Observando o comportamento dos microcompósitos de talco, percebe-se que os valores obtidos para o  $E$  em tração e resistência a tração (RT) se ajustam de forma linear, ou seja, um aumento no teor da carga gera aumento proporcional na propriedade. Podemos observar que todos os compósitos de talco, na faixa de teor de reforço, se deformaram relativamente pouco antes da ruptura, apresentando comportamento tipicamente frágil.

Em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa de Sousa [60, 62], foi usado o talco GM 10 para preparação de compósitos. Podemos observar pela Tabela 5.7, que o talco GM-5, que é mais fino e possui menor razão de aspecto, apresentou melhor desempenho quando comparado com o talco de granulação maior. Tanto o módulo como tensão no escoamento exibiram melhores resultados, em relação ao compósito com GM-10.

Tabela 5. 7 Comparação de propriedades de módulo elástico e resistência à tração de microcompósitos de talco GM-10 (sem PP-g-MAH) e GM-5 (com PP-g-MAH)

<b> Materiais</b>	<b> Módulo (GPa)</b>	<b> <math>\sigma</math> máx (MPa)</b>
<b>GM-10</b>		
PP ref.	1,2 $\pm$ 0,1	27,3 $\pm$ 0,4
10% Talco	2,3 $\pm$ 0,1	31,9 $\pm$ 0,6
20% Talco	3 $\pm$ 0,1	31,9 $\pm$ 0,3
30% Talco	4,3 $\pm$ 0,1	34,1 $\pm$ 0,4
40% Talco	5,5 $\pm$ 0,2	35 $\pm$ 0,8
<b>GM-05</b>		
PP ref.	1,8 $\pm$ 0,2	32,2 $\pm$ 0,5
25% Talco	4,3 $\pm$ 0,2	35,2 $\pm$ 0,3
35% Talco	6,1 $\pm$ 0,6	37,6 $\pm$ 0,2
45% Talco	6,9 $\pm$ 0,2	39,7 $\pm$ 0,2

Nos gráficos da Figura 5.12 além dos módulos dos compósitos com GM-5 e GM-10 foi incluído também o dado do módulo elástico do microcompósito de PP/40% talco do artigo de Mallick et al (2005). Como já dito na revisão bibliográfica, esse pesquisador também apresentou uma análise comparativa das propriedades mecânicas de curta (tração) e longa duração (fadiga) de microcompósito de PP com 40% de talco e um nanocompósito com 5% de argila (O-MMT). Entretanto, os desempenhos mecânicos distintos verificados neste artigo e os resultados desta dissertação, estão relacionados ao uso de tipos/grades distintos dos mesmos constituintes do compósito s de PP/talco e também de processos de composição (compostagem) distintos utilizados no processamento dos compósitos. Podemos observar que o triângulo referente ao

microcompósito deste autor se encontra bem abaixo do compósito de PP com teor equivalente de talco GM-5, material usado neste trabalho.

Assim, a escolha dos microcompósitos de PP/Talco com desempenho mecânico superior com adição do compatibilizante de PP-g-MAH, foram objeto de análise comparativa com os nanocompósitos de PP/O-MMT, também compatibilizados com PP-g-MAH.

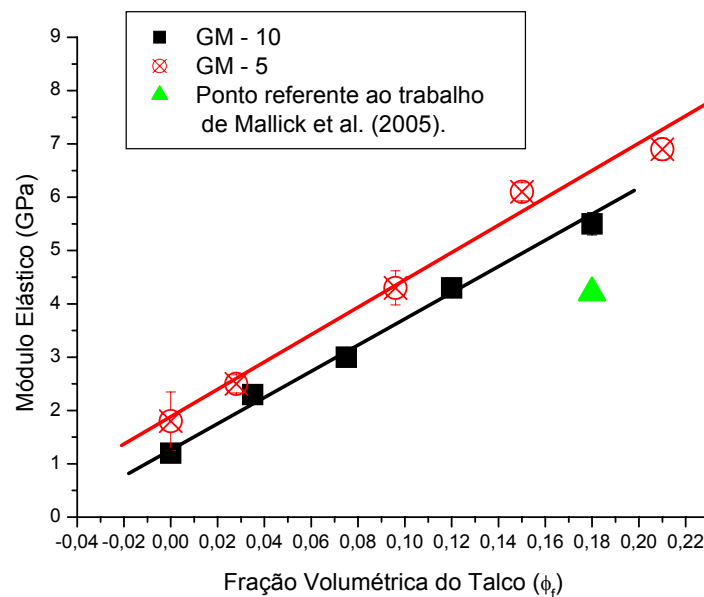


Figura 5. 12. Módulo elástico em função da fração volumétrica dos microcompósitos de PP com talco GM-10 e GM-5

Com relação aos nanocompósitos PP com nanoargila, podemos observar pelos dados obtidos, que a adição de 0,5%, 1% e 2% de O-MMT tem pouca influência nas propriedades de tração quando comparados com o PP controle. Entretanto, a adição de 5% de O-MMT levou a um incremento de 40% no módulo elástico e uma diminuição na deformação na ruptura, deixando o material com comportamento tipicamente frágil. Isso se deve, provavelmente, da capacidade do reforço em escala nanométrica em imobilizar a matriz e impedir que haja uma deformação plástica grande. Entretanto, nos outros nanocompósitos analisados, em que a quantidade de nanoargila não foi suficiente para imobilizar a matriz, o comportamento de falha foi tipicamente dúctil.

Tabela 5. 8 Dados do ensaio de tração dos nanocompósitos.

Material	$\sigma$ escoam. (MPa)	$\epsilon$ escoam. (%)	Módulo (GPa)	$\sigma$ rupt. (MPa)	$\sigma$ rupt. (Mpa)*	$\epsilon$ rupt. (%)	$\epsilon$ rupt. (%)*
<b>PP Controle</b>	32,2 ± 0,6	8,4 ± 0,3	1,8 ± 0,2	X	X	> 393	> 393
<b>PP/ 0,5MMT</b>	31,7 ± 0,2	7,9 ± 0,6	1,9 ± 0,1	X	16,0 ± 2,1	> 393	95 ± 10,4
<b>PP/ 1MMT</b>	32,4 ± 0,5	7,9 ± 0,2	1,9 ± 0,1	X	16,3 ± 2,5	> 393	97 ± 11,7
<b>PP/ 2MMT</b>	32,3 ± 0,3	7,9 ± 0,1	2,0 ± 0,2	X	16,51 ± 1,3	> 393	92 ± 8,0
<b>PP/ 5MMT</b>	34,5 ± 0,6	6,6 ± 0,1	2,5 ± 0,2	30,7 ± 0,7	X	10,7 ± 0,7	X

\* ensaios realizados a 5 mm/min inicialmente e depois de estabilizada a curva, houve aumento de velocidade de ensaio para 50 mm/min

Podemos observar pelos gráficos da Figura 5.13 e da Figura 5.14, que tanto o gráfico de RT como o gráfico de E, ambos em função do teor de O-MMT, existe uma pequena variação entre as propriedades analisadas até 2% de nanoargila, para depois a curva ter um crescimento acentuado até 5% de O-MMT. Nestes mesmos gráficos, além dos nanocompósitos estudados neste trabalho, foram plotados também os valores obtidos de RT e módulo elástico do PP matriz e do PP/5MMT obtido por Mallick (2005). Pelo resultado, podemos observar que ele não conseguiu grande incremento na resistência à tração, mas em compensação houve um aumento de aproximadamente 100% no módulo, em relação ao ganho de apenas 40% do nanocompósito de análise desta dissertação. Essa diferença nas propriedades mecânicas de curta duração tanto dos microcompósitos quanto dos nanocompósitos vai estar diretamente relacionada às diferenças nas propriedades de fadiga apresentadas adiante.

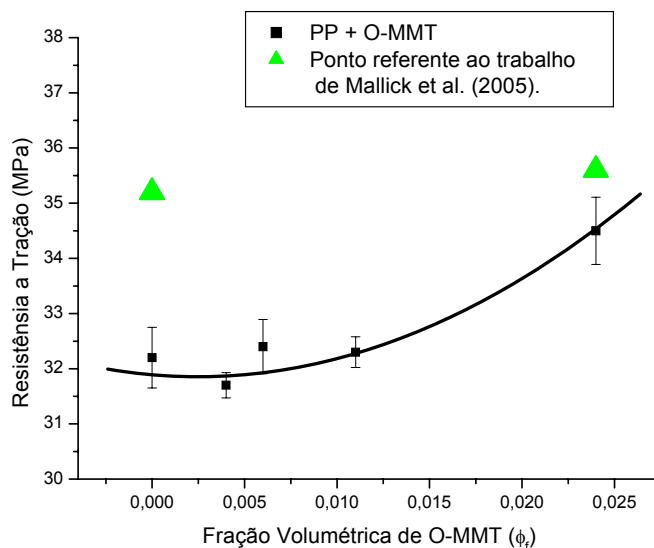


Figura 5. 13: Resistência à tração (RT) em função da fração volumétrica total de reforço dos diversos nanocompósitos de PP.

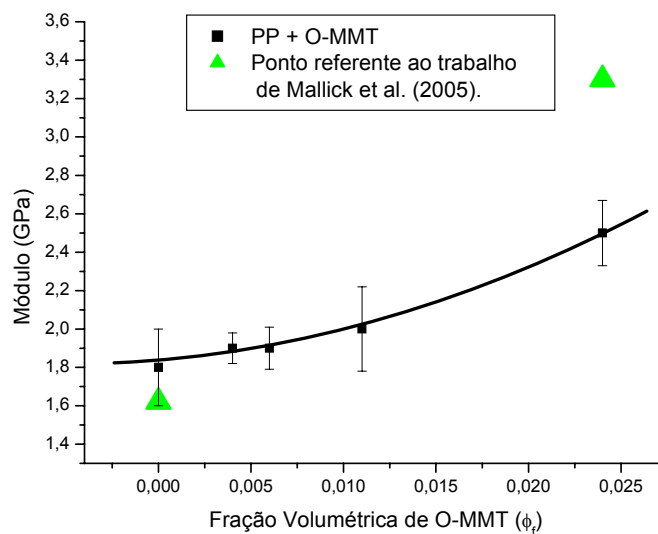


Figura 5. 14 Módulo (E) em função da fração volumétrica total de reforço dos diversos nanocompósitos de PP

A Tabela 5.9 exhibe todas as formulações escolhidas para serem testadas no ensaio de fadiga mecânica e podemos observar que os materiais analisados apresentam resistência à tração semelhante, entre 32 e 35 MPa. A

partir desses dados de tensão de escoamento que foram estabelecidos o nível inicial de tensão máxima empregada nos ensaios de fadiga.

Tabela 5. 9: Dados de propriedades de tração do PP Controle e dos compósitos de PP/2MMT, PP5MMT, PP/8Talco e PP/25Talco.

<b>Materiais</b>	<b><math>\sigma</math> escoam (MPa)</b>	<b><math>\epsilon</math> escoam (%)</b>	<b>Módulo (GPa)</b>	<b><math>\sigma</math> rupt (MPa)</b>	<b><math>\epsilon</math> rupt (%)</b>
<b>PP Controle</b>	32,2 ± 0,6	8,4 ± 0,3	1,8 ± 0,2	X	> 393
<b>PP/2MMT</b>	32,3 ± 0,3	7,9 ± 0,1	2,0 ± 0,2	X	> 393
<b>PP/5MMT</b>	34,5 ± 0,6	6,6 ± 0,1	2,5 ± 0,2	30,7 ± 0,7	10,7 ± 0,7
<b>PP/8Talco</b>	31,8 ± 0,6	6,0 ± 0,1	2,5 ± 0,1	22,6 ± 1,0	317
<b>PP/25Talco</b>	35,2 ± 0,3	3,3 ± 0,1	4,3 ± 0,2	31,0 ± 0,6	8,1 ± 1,0

Para a realização dos ensaios de longa duração, a formulação de 5% de O-MMT foi escolhida por esta apresentar maior módulo dentre os nanocompósitos testados. Além disso, essa porcentagem é a mais citada em artigos publicados sobre nanocompósitos de PP/O-MMT [80, 83]. O compósito com 8% de talco foi escolhido por possuir o mesmo módulo elástico do PP com 5% de nanoargila, sendo possível assim, comparar as propriedades mecânicas de curta (tração) e longa duração (fadiga) de um microcompósito com um nanocompósito de comportamento tensão-deformação na região elástica equivalente. Entretanto, estes mesmos dois compósitos possuem valores de deformação na ruptura distintos, onde o PP/5MMT é relativamente frágil ( $\epsilon = 10,7\%$ ) e o PP/8Talco é altamente dúctil ( $\epsilon > 300\%$ ). Este último com ductilidade equivalente a do nanocompósito com 2% de O-MMT e, portanto, objeto também de análise comparativa. Já o compósito PP/25Talco com compatibilizante foi testado por apresentar melhor desempenho mecânico nas propriedades de curta duração em comparação com compósitos sem PP-g-MAH e também por ser uma porcentagem bastante usada em diversos segmentos de indústrias, tais como eletrodomésticos, eletrônicos, e indústria automobilística em aplicações como painéis de instrumentos, laterais de porta, pára-choques, spoilers, caixas de ar entre outras. O PP controle com 2% de PP-g-MAH foi usado como referência.

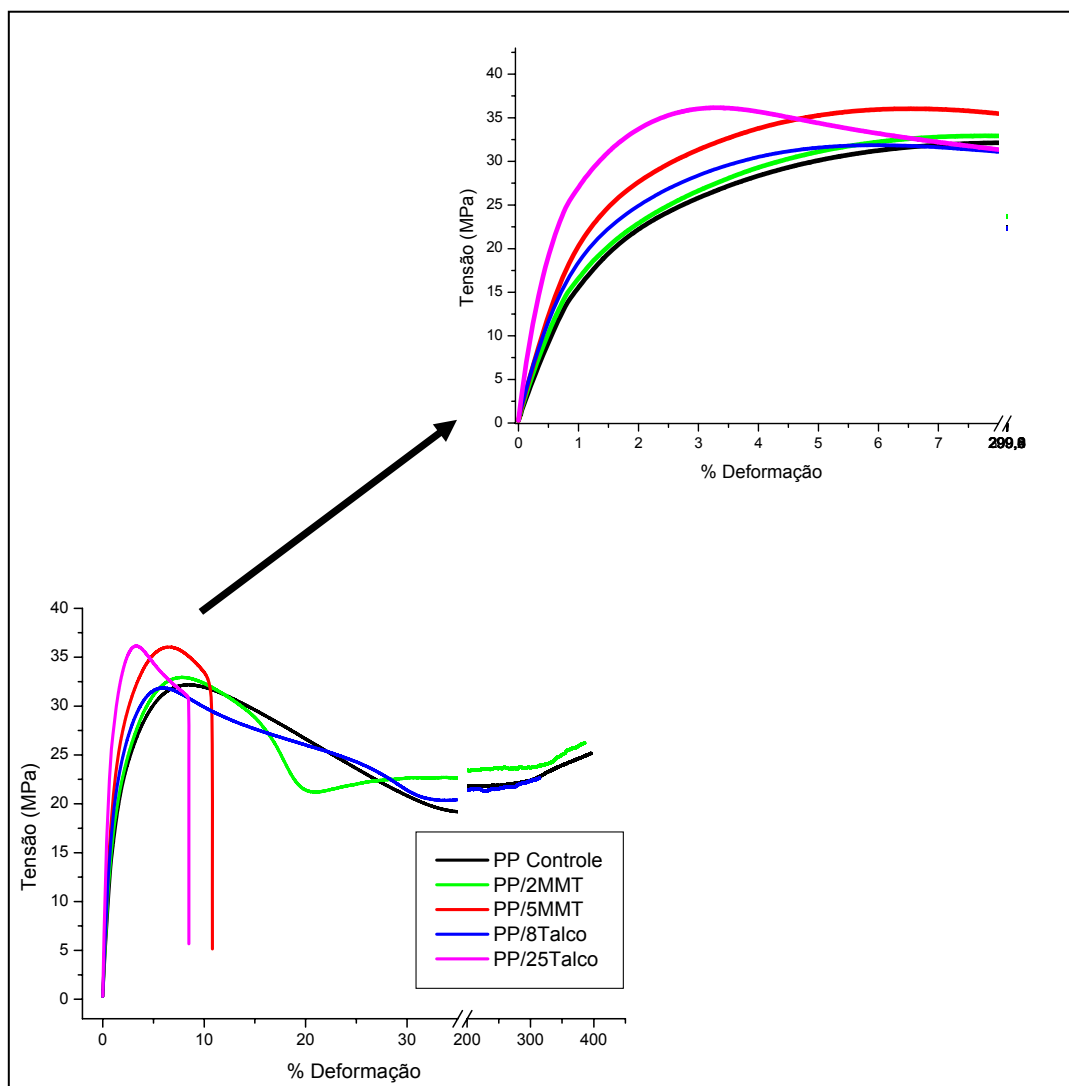


Figura 5. 15 Tensão versus deformação do PP Controle, PP/2MMT, PP/5MMT, PP/8Talco e PP/25Talco.

Os compósitos de PP/8Talco e o PP/5MMT apresentam frações volumétricas de reforços similares, entretanto, o comportamento deformacional dos dois são opostos. Além do volume de particulados e a adesão interfacial entre reforço e matriz, como visto no item 2.3, deve ser considerado também, a razão de aspecto do talco e da nanoargila. O O-MMT tem maior capacidade de imobilizar a matriz, entretanto, sua baixa interação interfacial com o polipropileno leva a uma falha relativamente frágil do material. Foram observados alguns aglomerados de nanoargila na superfície de fratura por



fadiga deste nanocompósito (Figura 5.16) que provavelmente agiram como concentradores de tensão contribuindo também para tal comportamento. O talco por outro lado, tem excelente compatibilidade com o polipropileno e apresenta dimensões superiores ao da nanoargila (inclusive dos aglomerados encontrados), levando este microcompósito a uma falha tipicamente dúctil.

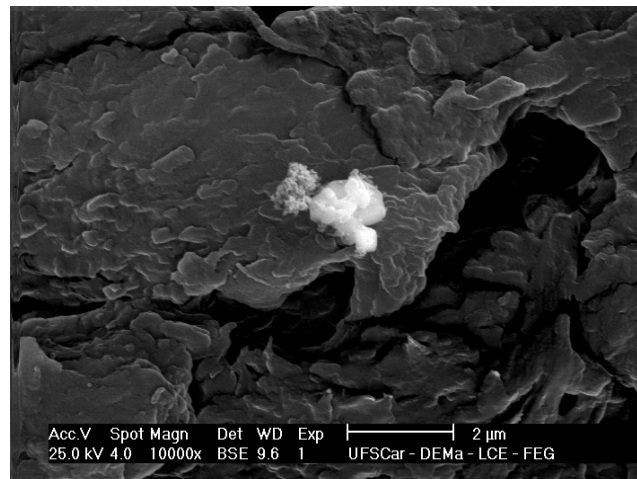


Figura 5. 16 Fotomicrografia de MEV da superfície de fratura por fadiga do nanocompósito de PP/5MMT

## 5.7 Propriedades de Resistência ao Impacto

A Tabela 5.10 apresenta o resultado do teste de resistência ao impacto pendular com geometria Izod de CP com entalhe padrão (raio do cume = 0,25 mm) feito para as diferentes composições.

Tabela 5. 10 Resistência ao impacto do PP controle e compósitos.

Material	Média (J/m)
PP Controle	26,8 ± 4,9
PP/2MMT	32,6 ± 3,4
PP/5MMT	25,4 ± 2,3
PP/8%Talco	33,1 ± 3,1
PP/25Talco	35,1 ± 3,2

A adição de talco e Montmorilonita ao PP referência levam a comportamentos distintos na resistência ao impacto (RI). A boa interação interfacial entre a matriz polimérica e as lamelas de talco faz com que as estas quando desacopladas da matriz em mais altos níveis de tensão ou deformação funcionem como concentradores de tensão, contribuindo para a propagação de trincas rápidas através da matriz enrijecida pelo reforço.

Tabela 5. 11 Resistência ao impacto de microcompósitos de talco com e sem compatibilizante.

<b>Material</b>	<b>Média (J/m)</b>
<b>PP Controle</b>	26,8 ± 4,9
<b>27% Talco Sem PP-g-MAH</b>	27,0 ± 2,4
<b>36% Talco Sem PP-g-MAH</b>	23,6 ± 2,4
<b>47% Talco Sem PP-g-MAH</b>	17,7 ± 2,5
<b>25% Talco Com PP-g-MAH</b>	35,1 ± 3,2
<b>35% Talco Com PP-g-MAH</b>	28,7 ± 2,3
<b>45% Talco Com PP-g-MAH</b>	25,9 ± 2,2

O resultado final é uma redução substancial na deformação de ruptura sob tração e a queda praticamente linear na RI com aumento no teor de reforço, como visto neste trabalho. No caso dos microcompósitos de talco, foi feita uma comparação entre formulações semelhantes com e sem o compatibilizante de PP-g-MAH. Podemos verificar que aqueles que possuíam PP-g-MAH na sua formulação obtiveram melhores resultados de RI, sendo que o compósito com 25% de talco exibiu melhores propriedades até em relação da própria matriz polimérica, conforme indicado na Tabela 5.11 e Figura 5.17.

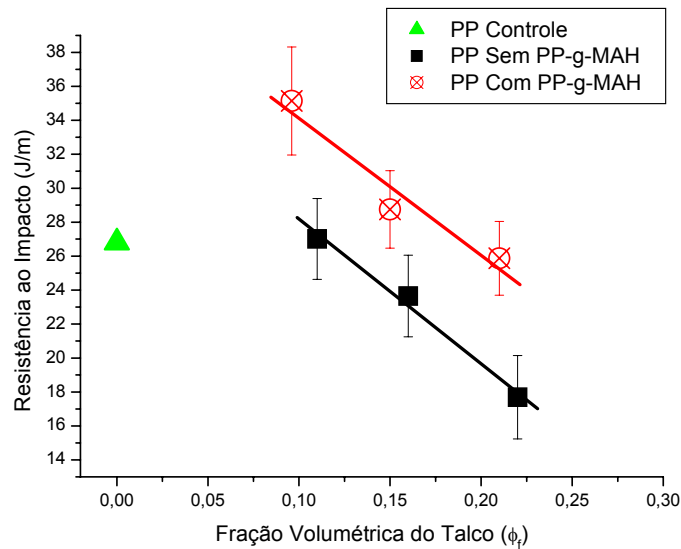


Figura 5. 17. Resistência ao Impacto (RI) em função da fração volumétrica dos microcompósitos de talco com e sem compatibilizante.

No caso dos nanocompósitos, foram testados corpos de prova entalhados e sem entalhe a fim de evitar a influência da sensibilidade ao entalhe sobre o comportamento de impacto do material. Obviamente, os CP's não entalhados exibiram a propriedade de resistência ao impacto (RI) bem superior ao material entalhado, assim como a variação de resultados.

Tabela 5. 12. Resistência ao impacto do PP controle e dos nanocompósitos com e sem entalhe.

	RI (J/m)	
	Com Entalhe	Sem Entalhe
<b>PP Controle</b>	26,8 ± 4,9	1187,1 ± 130,9
<b>PP/0,5MMT</b>	30,0 ± 4,9	711,4 ± 101,8
<b>PP/1MMT</b>	30,7 ± 4,5	761,2, ± 76,3
<b>PP/2MMT</b>	32,6 ± 3,4	688 ± 102,8
<b>PP/5MMT</b>	25,4 ± 2,3	427,3 ± 24,6

No caso do PP com Montmorilonita podemos observar que a curva de impacto convencional não segue uma relação linear e o aumento do teor de O-MMT provoca um aumento na RI até 2% de nanoargila para depois decair significativamente no compósito PP/5MMT (Figura 5.18). Neste tipo de ensaio

toda energia é usada para propagação de uma trinca pré-existente e o efeito de enrijecimento da matriz contribui para elevar a RI conforme se aumenta os teores de montmorilonita até 2% de O-MMT. No nanocompósito PP/5MMT, os aglomerados de argila agem como concentradores de tensão, diminuindo a energia necessária para propagação da trinca.

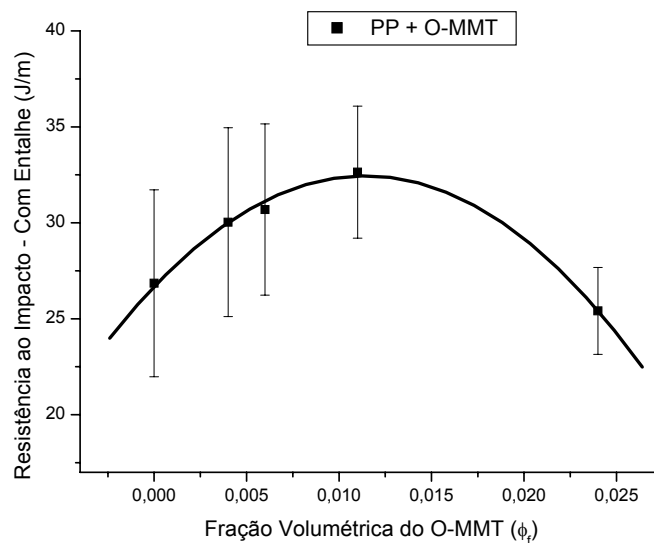


Figura 5. 18 Resistência ao Impacto (RI) com entalhe em função da fração volumétrica de O-MMT

No ensaio de impacto realizado nos materiais sem entalhe (Figura 5.19), podemos observar que a RI do PP puro foi bem superior quando comparada aos demais compósitos por este não apresentar nenhum reforço que agisse como defeito. Sendo assim, foi necessária uma maior energia para a iniciação da trinca do que para sua propagação e subsequente ruptura do material. Na ausência do entalhe, grande parte da energia de impacto é usada para iniciação de trinca e uma pequena parcela da energia é consumida para a propagação desta. Conforme a porcentagem de nanoargila é aumentada, podemos perceber que menor é a RI exatamente pela carga agir como um defeito e diminuir a energia para levar a falha do corpo de prova. A queda mais acentuada da RI na concentração de 5% de O-MMT pode ser devido a

presença de aglomerados maiores de nanopartículas, agindo como concentradores de tensão mais severos.

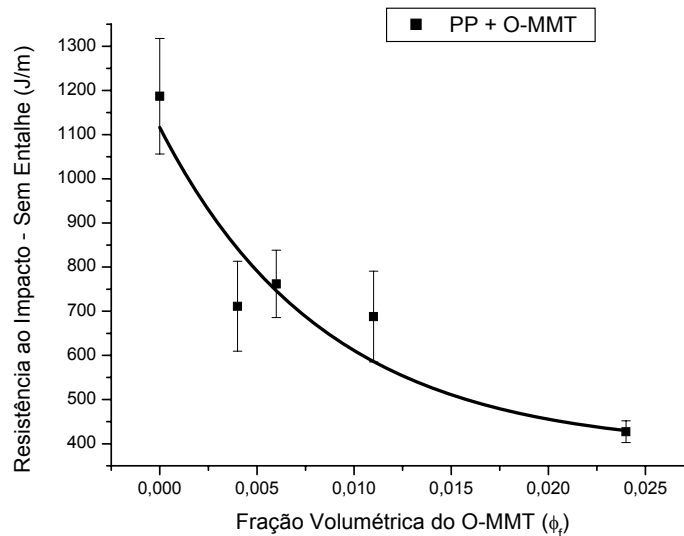


Figura 5. 19: Resistência ao Impacto (RI) sem entalhe em função da fração volumétrica de O-MMT

## 5.8 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

As propriedades de curta duração do PP controle e dos compósitos de PP com talco e com O-MMT foram avaliadas previamente por meio de ensaios mecânicos estáticos de curta duração de tração e impacto. Para se prever o comportamento mecânico de longo prazo, a viscoelasticidade inerente ao compósito polimérico deve ser também contemplada como uma resposta dinâmico mecânica aos esforços aplicados.

Neste sentido, a análise por DMTA permitiu observar o desempenho mecânico dos materiais, verificando suas propriedades características de módulo de armazenamento elástico ( $E'$ ), módulo de perda mecânica ( $E''$ ) e o amortecimento mecânico ( $\tan \delta$ ) e a partir da análise desta características identificar a influência do compatibilizante interfacial de PP-g-MAH na eficiência

de reforço mecânico dos compósitos; isto é, no grau de adesão interfacial reforço-polímero.

L.E. Nielsen [29] observou que conforme trincas são reveladas tem-se um aumento no atrito interno, principalmente próximo à interface, o que causa a geração de calor, ou aumento na temperatura, que não pode ser dissipado facilmente, já que o polímero é um mau condutor térmico. Isso faz com que a resistência do polímero e o módulo elástico diminuam, sendo que a falha catastrófica pode ocorrer rapidamente. Baseado em estudo realizado dentro do grupo de pesquisa de Sousa, espera-se que os ensaios dinâmicos-mecânicos possam ser considerados como uma técnica aplicável no monitoramento da fadiga nos materiais. [88]

Na Figura 5.20 estão apresentados os resultados obtidos dos módulos de armazenamento ( $E'$ ) dos materiais em análise como uma função da varredura de temperatura na faixa de  $-30$  a  $100^{\circ}\text{C}$ . No comportamento da rigidez (fase elástica) dos compósitos, como era esperado, houve um aumento progressivo nos valores de  $E'$  dos compósitos de PP contendo 2% O-MMT, 8% Talco, 5% O-MMT e 25% Talco em relação ao PP matriz, respectivamente.

Podemos observar que inicialmente, a temperaturas mais baixas, os compósitos PP/8Talco e PP/5MMT que apresentaram módulo semelhante em tração, seguem o mesmo comportamento em DMTA. Conforme a temperatura é aumentada e as tensões térmicas interfaciais, advindas do diferencial de coeficientes de contração térmica entre a matriz e as partículas de reforço, se dissipam, então, o grau de interação interfacial fica evidente e a curva do PP/5MMT se encontra mais próxima a do PP/2MMT e mesmo a do PP matriz.

As composições com talco têm desempenho superior, proporcional ao seu volume e maior grau de interação interfacial com a matriz, evidenciando o efeito reforçativo deste nos compósitos.

Percebe-se uma queda do módulo de armazenamento com aumento da temperatura, e que o início da queda mais acentuada, se encontra em torno de  $-10^{\circ}\text{C}$  a  $0^{\circ}\text{C}$ , correspondente à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) da fase amorfa da matriz de PP.

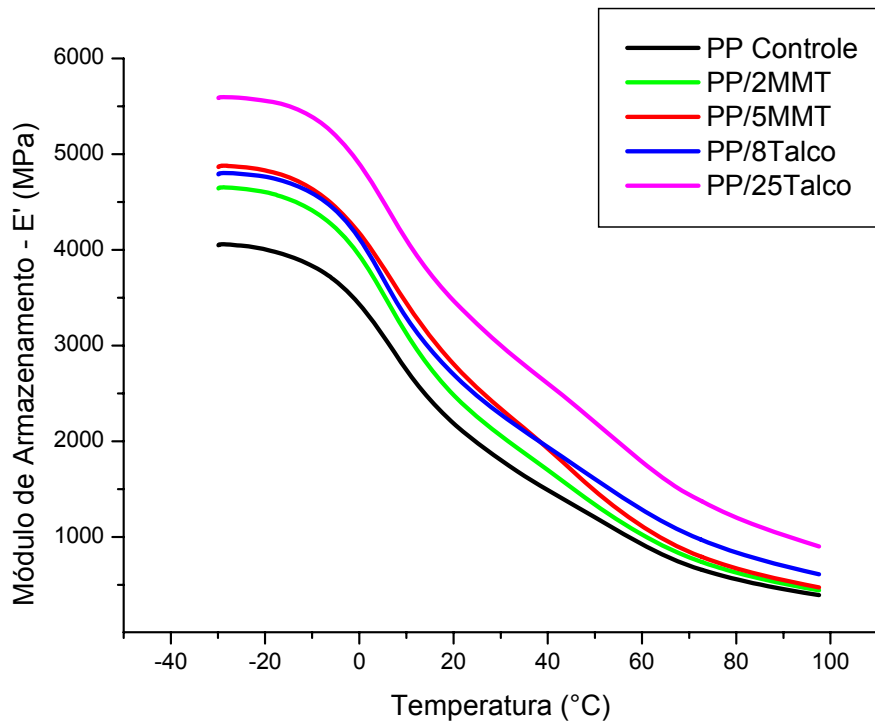


Figura 5. 20 Módulo de armazenamento ( $E'$ ) do PP controle e dos compósitos de PP/2MMT, PP/5MMT, PP/8Talco e PP/25Talco, em função da temperatura.

O gráfico da Figura 5.21 ilustra o módulo de perda ( $E''$ ) como função da temperatura e permite uma visualização clara das  $T_g$ 's dos materiais. Entretanto, o  $T_g$  é melhor definido pelo pico das curvas de Tan delta (mostrado mais a frente), pois é eliminado os possíveis erros de instrumentação e de operador por apresentar um valor normalizado de  $E''/E'$ .

Podemos observar que os valores obtidos de  $T_g$  foram muito próximos, não havendo variação significativa de valores.

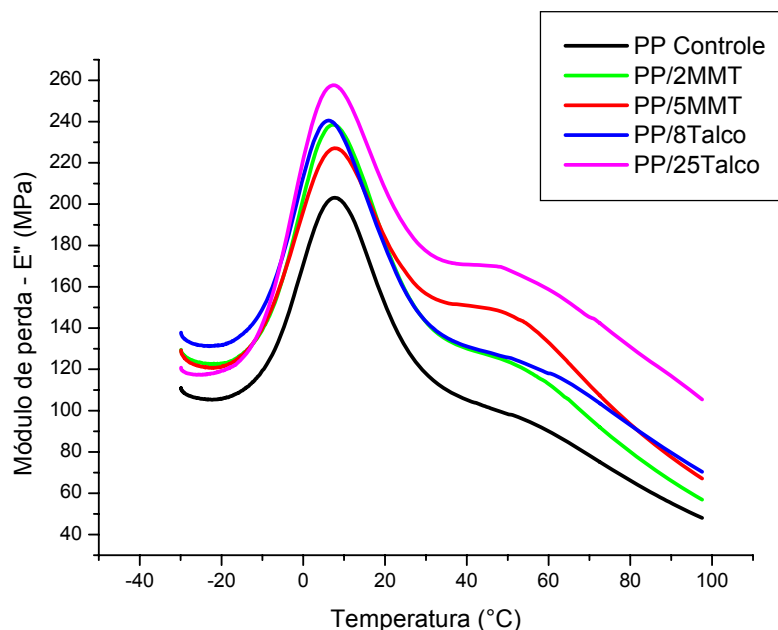


Figura 5. 21 Módulo de perda ( $E''$ ) do PP Controle, PP/2MMT, PP/5MMT, PP/8Talco e PP/25Talco, em função da temperatura

Para se obter quanto de aumento “efetivo” ocorreu na rigidez das amostras, deve-se fazer uma correlação do módulo do compósito com o módulo do PP puro, obtendo-se o módulo relativo ( $E'c/E'm$ ). Na Tabela 5.13, foram colocados valores de  $E'c/E'm$  de todas as amostras analisadas.

Tabela 5. 13 Dados da  $T_g$  e do módulo de armazenamento relativo ( $E'c/E'm$ ) dos compósitos de PP em várias temperaturas.

Amostras	Módulo Relativo ( $E'c/E'm$ )					Temperatura
	Estático	Dinâmico				
	23°C	23°C	40°C	60°C	80°C	$T_g(°C)^*$
<b>PP Controle - <math>E'</math> Valor absoluto- GPa</b>	1,80	2,06	1,48	0,92	0,56	12,3
<b>PP/2MMT</b>	1,11	1,14	1,15	1,11	1,13	13,18
<b>PP/5MMT</b>	1,39	1,29	1,30	1,21	1,20	12,9
<b>PP/8Talco</b>	1,39	1,24	1,31	1,39	1,50	10,9
<b>PP/25Talco</b>	2,39	1,61	1,76	1,93	2,14	11,5

\* Obtida das curvas de Tan delta



Na Figura 5.22 estão apresentadas às curvas tan delta dos compósitos, obtidos da relação dos módulos de perda ( $E''$ ) e armazenamento ( $E'$ ) destes materiais, mostrando a relação entre os dois componentes anteriormente discutidos em um só gráfico e eliminando desta maneira influencia de quaisquer fatores externos nestas propriedades individuais. O amortecimento mecânico indica o quão longe está o comportamento do material viscoelástico do comportamento puramente elástico

A análise de  $\tan \delta$  (tan delta) em função da varredura de temperatura na faixa de  $-30$  a  $100^\circ\text{C}$ . permite observar o efeito da substituição de parte da matriz, com propriedades viscoelásticas, por um material inorgânico como o talco e a nanoargila. Isso explica porque todos os compósitos, com exceção do PP/2MMT se encontram abaixo do PP matriz. É evidente que quanto maior a porcentagem em volume de reforço, maior é a diminuição no valor de tan delta do compósito em relação ao matriz pura. Isso se deve ao fato de que no PP não modificado (matriz), temos a presença de 100% de material viscoelástico, que possui material viscoso e elástico ao mesmo tempo, e nos compósitos, parte deste material viscoelástico foi substituído por material inorgânico, que quase não apresenta perda de energia viscosa durante a solitação. O valor de  $\tan \delta$  obtido do compósito de PP/2MMT se encontra um pouco acima do PP matriz, indicando que há mais fase amorfa que a própria matriz. Provavelmente, a presença de O-MMT nesta porcentagem específica depreciou o grau de cristalinidade do nanocompósito, aumentando o volume da fase amorfa da matriz de PP. Esse fato serve para explicar parcialmente, mais para frente na abordagem de comportamento sob fadiga mecânica, o porquê que o nanocompósito de PP/2MMT apresentou baixo número de ciclos até falha a elevadas tensões, já que maiores quantidades de fase amorfa leva a maior efeito de histerese mecânica e, conseqüentemente, a falha térmica mais cedo do material.

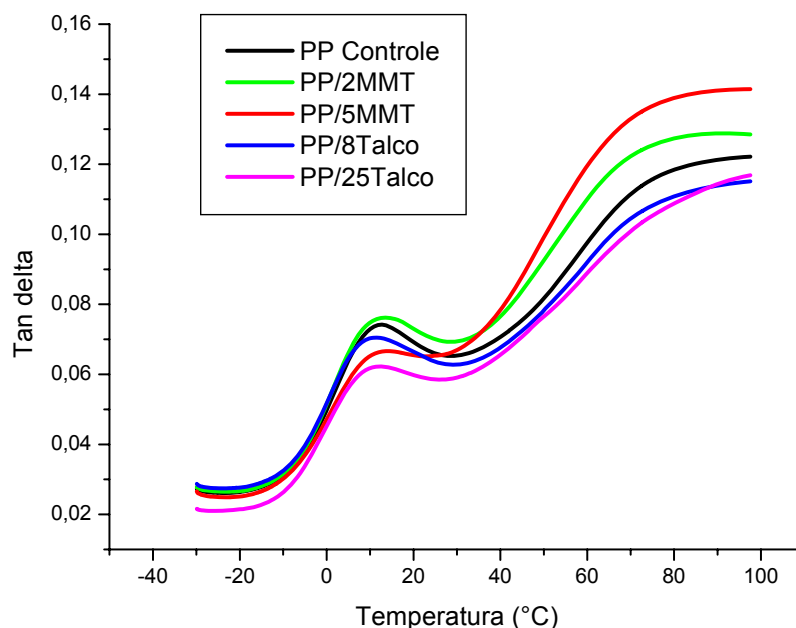


Figura 5. 22 Amortecimento mecânico (Tan delta), em função da temperatura, do PP controle e seus compósitos de PP/2MMT, PP/5MMT, PP/8Talco e PP/25Talco.

Analisando o comportamento de  $\tan \delta$  à temperaturas mais elevadas no intervalo de 60 a 100 °C, onde as tensões térmicas interfaciais são nulas [47, 65] foi possível analisar o grau de adesão interfacial entre reforço-polímero nos compósitos de PP deste estudo. Podemos observar na Figura 5.22 que ambos os nanocompósitos de O-MMT apresentaram crescimento mais acentuado da curva de  $\tan \delta$  com aumento da temperatura, acima das curvas correspondentes aos demais microcompósitos de talco ou mesmo em relação a própria matriz de PP. Esse aumento na intensidade de tan delta se deve a alta dissipação de energia viscosa advinda do atrito interfacial no compósito com movimentação das cadeias, na ausência de boa compatibilização interfacial nestes nanocompósitos. Desta maneira, a adesão interfacial reforço-polímero que influi diretamente na mobilidade molecular polimérica na região da interfase, levou também por consequência, a um maior amortecimento mecânico para os compósitos que não apresentaram boa compatibilização

interfacial. Isso se comprova com o PP/2MMT que se encontra abaixo do PP com 5% de O-MMT. Os microcompósitos de talco por outro lado, se encontram abaixo da matriz neste mesmo intervalo de temperaturas, demonstrando um grau de compatibilidade interfacial superior da matriz de PP com as partículas de talco do que as nanopartículas de O-MMT.

### **5.9. Ensaio de fadiga mecânica**

Como já dito anteriormente, o objetivo do ensaio de fadiga neste trabalho foi fazer uma análise comparativa entre microcompósitos de PP com talco e nanocompósitos de PP com argila de O-MMT, onde a interação reforço-polímero e o tamanho das partículas de ambos os reforços, apesar do mesmo formato lamelar, são reconhecidamente distintos. Foi estabelecida uma correlação entre parâmetros do material compósito (por exemplo, módulo elástico e características de ductilidade, como função da concentração de reforço) com a vida útil sob fadiga desses materiais. Todos os ensaios de fadiga realizados aqui foram conduzidos sob idênticas condições experimentais (tração uniaxial sob tensão-tensão com onda senoidal à frequência de 1 Hz e razão de tensões  $R = 0,1$  e no modo de tensão controlada), onde os corpos-de-prova foram testados até sua fratura, buscando sempre privilegiar a falha mecânica dos compósitos, visto que este tipo de falha está muito mais associada ao grau de interação interfacial polímero-reforço e ao tamanho da pré-trinca iniciada pelo desacoplamento da partícula de reforço, do que a falha térmica, que está mais associada às transições térmicas que controlam a rigidez da matriz e ao efeito de enrijecimento da matriz proporcionando pela presença do reforço [5, 29]. Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente e umidade controlada, com exceção do compósito de PP/25Talco cujo objetivo do ensaio era exatamente verificar a influência das condições ambientais no resultado dos ensaios de longa duração.

Primeiramente foi feito o ensaio de fadiga mecânica no microcompósito de PP com 25% de talco em um laboratório sem controle de temperatura e

umidade para ver a influencia das condições ambientais nos ensaios de longa duração. Foram obtidos valores de deslocamento mínimo e máximo a partir de valores de tensão pré-estipulados e também o número de ciclos até a ruptura do material. A partir desses dados foram plotados gráficos apresentando as curvas de tensão de falha (S – stress)\_versus números de ciclos até falha ( $N_f$ ), curva conhecida como curvas de Wöhler S-N. Foi testado também, a mesma composição em laboratório com controle de temperatura e umidade, ambas dentro das normas e plotada a curva S-N do material, como pode ser visto na Figura 5.23.

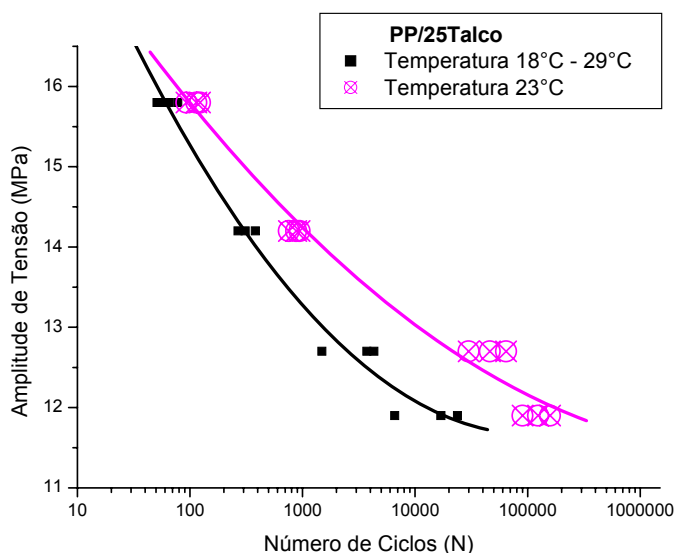


Figura 5. 23 Curva S-N de fadiga mecânica para o composto de PP/25Talco em condições ambientais distintas.

Através da Figura 5.23, é possível constatar que o microcompósito PP/25Talco ensaiado em ambiente sem controle de temperatura, apresentou a curva S-N significativamente abaixo do mesmo material ensaiado em condições laboratoriais controladas. O ensaio realizado sob tensão controlada com tensão média sempre positiva provavelmente levou o módulo do compósito testado no ambiente em que houve grande variação de temperaturas (mínimas de até 18 ° e máximas de até 29 °C) a cair de forma mais rápida e mais acentuadamente do que no microcompósito ensaiado a temperatura constante de 23°C.

Consequentemente, a tensão suportada pelo CP testado no ambiente não controlado foi menor e o material rompeu com um número menor de ciclos até falha. Desta forma, todas as curvas S-N dos compósitos de PP e sua matriz analisados neste item foram obtidas sob condições controladas do ambiente de ensaio.

A Figura 5.24 ilustra as curvas S-N de ciclagem mecânica até fadiga de todos os compósitos testados e também da matriz de polipropileno. Esse gráfico de amplitude de tensão versus número de ciclos (N) mostra uma visão geral do comportamento dos materiais testados sob fadiga, entretanto a grande quantidade de informação dificulta a análise crítica dos dados obtidos. Assim, as curvas foram separadas para facilitar a discussão de resultados.

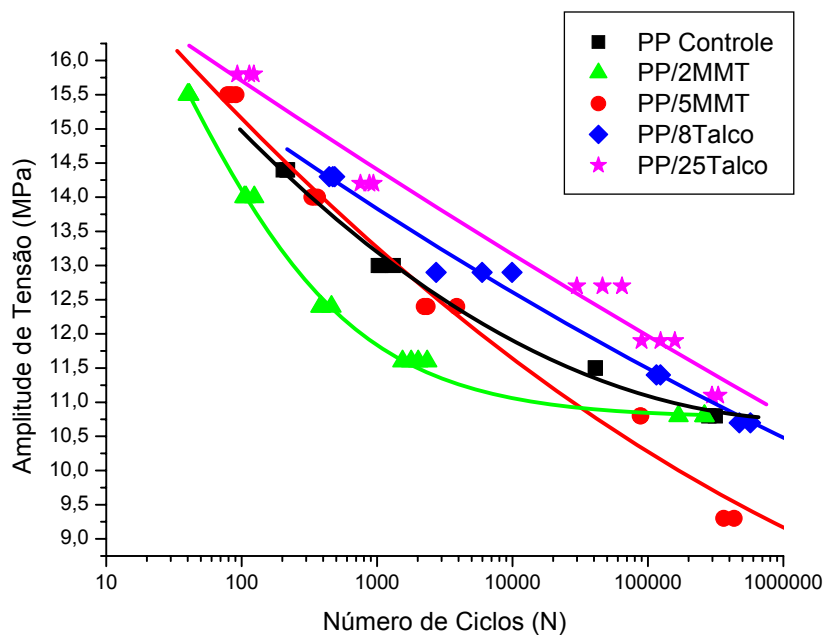


Figura 5. 24. Curvas S-N de PP controle e dos compósitos de PP/2MMT, PP/5MMT, PP/8Talco e PP/25Talco.

Primeiramente, analisando as curvas S-N dos nanocompósitos pode ser visto que a elevados níveis de tensão, o PP/2MMT apresentou menor número de ciclos para a falha (N), mesmo em relação a sua própria matriz polimérica. Entretanto, a baixos níveis de tensão, este nanocompósito indica um limite de endurecimento ( $N_f$ ) similar ao do PP puro. Por outro lado, apesar do seu elevado

módulo elástico sob tração, o nanocompósito PP/5MMT exibiu aproximadamente o mesmo valor de  $N$  quando comparado com a matriz a elevados níveis de tensão. Em baixos níveis de tensão, entretanto, este nanocompósito exibiu valor de  $N$  mais baixo, sem indicação de alcançar o  $N_f$ . Assim, o desempenho sob fadiga do PP/5MMT é inferior ao do PP/2MMT, provavelmente devido à presença de aglomerados de nanoargila na superfície de fratura sob fadiga do nanocompósito agindo como sítios de nucleação de trinca como visto Figura 5.16 e em outras mostradas mais adiante.

Através do ensaio dinâmico mecânico (DMTA), analisando a intensidade do pico da curva de  $\tan \delta$  na temperatura de  $T_g$  do nanocompósito PP/2MMT, foi observado que o valor de  $\tan \delta$  se encontra acima do correspondente pico da própria matriz, indicando que há mais fase amorfa que na própria matriz.

Provavelmente, a nanoargila nesta porcentagem específica alterou o grau de cristalinidade do material de modo negativo. Este fato é um indicativo do porque o PP/2MMT apresentou número menor de ciclos até falha que o da própria matriz de PP não-modificada, já que maior quantidade de fase amorfa deste nanocompósito levou ao maior efeito de histerese mecânica e, conseqüentemente, a falha térmica prematura em relação a sua matriz.

Sabe-se que devido a esse efeito de histerese mecânica nos polímeros e quando da aplicação de elevados níveis de tensão cíclica, a temperatura do corpo de prova polimérico tende a aumentar e quando esta temperatura supera a  $T_g$  do PP, o CP amolece e rompe antes de atingir o equilíbrio térmico. Tal comportamento de falha térmica por amolecimento foi observado no caso do PP controle não-modificado, do PP/2MMT e do PP/8Talco.

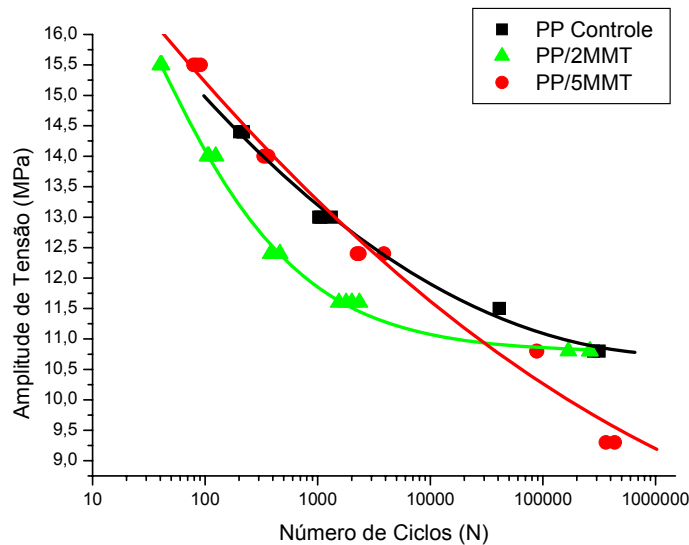


Figura 5. 25. Curva S-N do PP Controle, PP/2MMT e PP/5MMT.

As superfícies de fratura sob fadiga dos CP's ensaiados foram submetidas à análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para identificar o modo de falha - fratura frágil ou dúctil (análise fratográfica qualitativa) e também para identificar a presença de defeitos, a partir dos quais crescem as trincas. Na Figura 5.26 podemos ver a superfície de fratura por fadiga da matriz e dos nanocompósitos de 2% e 5% de O-MMT. Pode-se observar que o PP matriz (controle) apresenta superfície lisa e homogênea em toda a amostra analisada (Figura 5.26 - a). Os nanocompósitos por outro lado, apresentam superfície rugosa como pode ser visto na Figura 5.26 -b e c. O grau de dispersão de reforço alcançada em nanocompósitos foi razoavelmente bom, e nenhum aglomerado de particulados foi observado em PP/2MMT no MEV. Entretanto, no nanocompósito com 5% de argila foi observada a presença de alguns poucos pontos brancos na amostra (Figura 5.26 c e d). Sob esses aglomerados foi feito uma microanálise com o detector EDS (Figura 5.27) de elementos presentes por difração de raios-X para verificar sua composição, sendo acusados predominantemente picos de Si, Al e O. Isso indicou que os pontos brancos são na verdade aglomerados de nanoargila, com tamanho de aproximadamente 0,5  $\mu\text{m}$ . A presença desses aglomerados de O-MMT levou o nanocompósito de PP/5MMT apresentar desempenho de

fadiga mecânica abaixo do esperado quando comparado com o outro nanocompósito PP/2MMT e sua matriz polimérica.

Alguns trabalhos sobre propriedades mecânicas de nanocompósitos similares, tais como os de Mallick et al. (2003 e 2005) [80, 83] e Bellemare et al. (2004) [69], observaram que a falha sob fadiga foi iniciada em particulados relativamente grandes que agiam como concentradores de tensão levando o material a ruptura. Tal comportamento também foi observado neste trabalho, já que foi visto em micrografias de MEV (Figura 5.26 c e d) a presença de aglomerados de nanoargila na superfície de fratura do PP/5MMT agindo como defeito e contribuindo para o baixo desempenho deste nanocompósito.

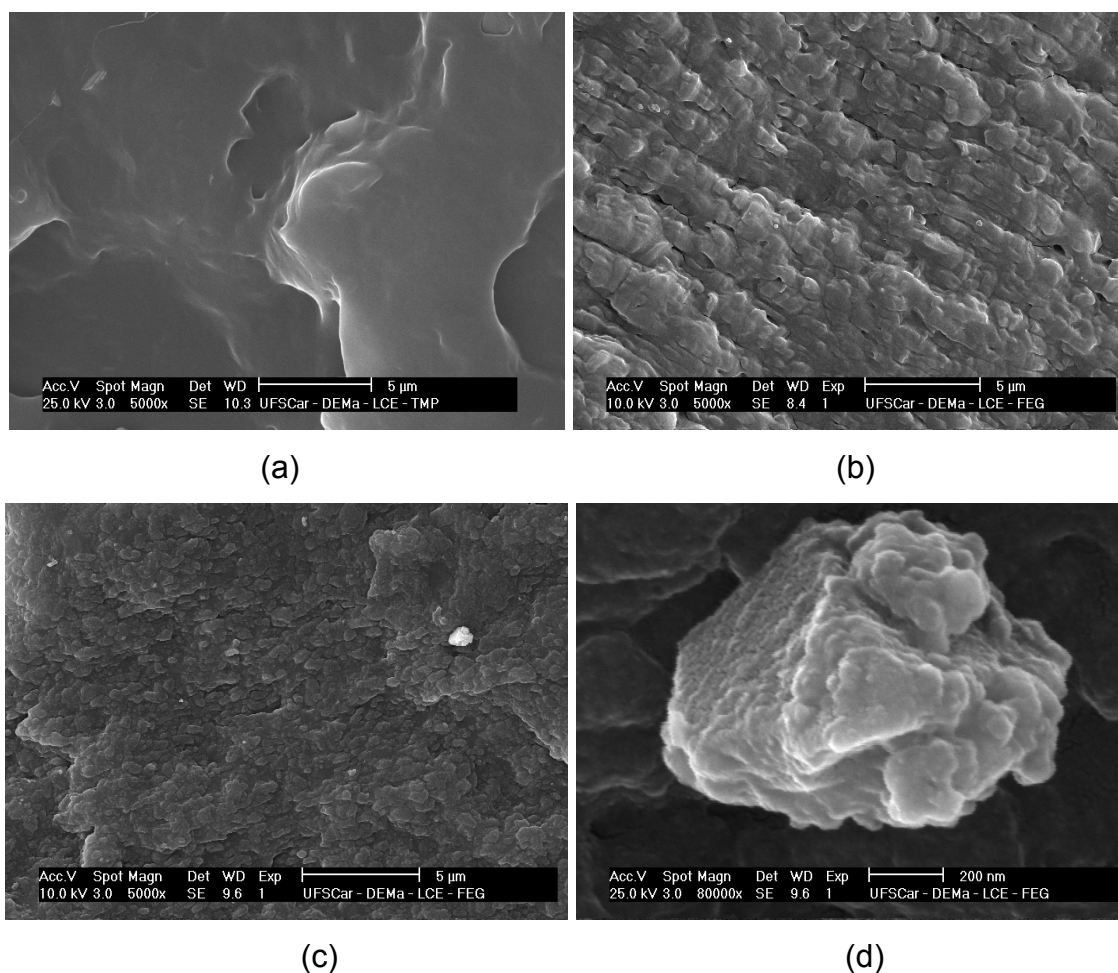


Figura 5. 26 Micrografia de nanocompósitos fraturados por fadiga (a) PP Controle (b) PP/2MMT (c) e (d) PP./5MMT.



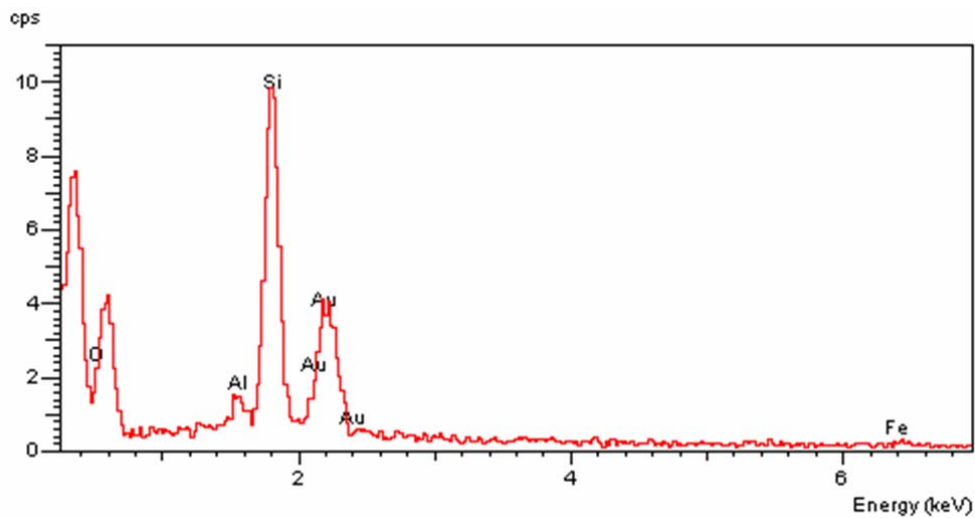


Figura 5. 27 Micro análise do PP/5MMT.

Na seqüência, analisando as curvas S-N dos microcompósitos de talco na Figura 5.28, pode ser visto novamente que tanto o PP/8Talco como o PP/25Talco, proporcionam um número maior de ciclos para a falha (N), a níveis mais elevados de tensão, em comparação com o PP controle.

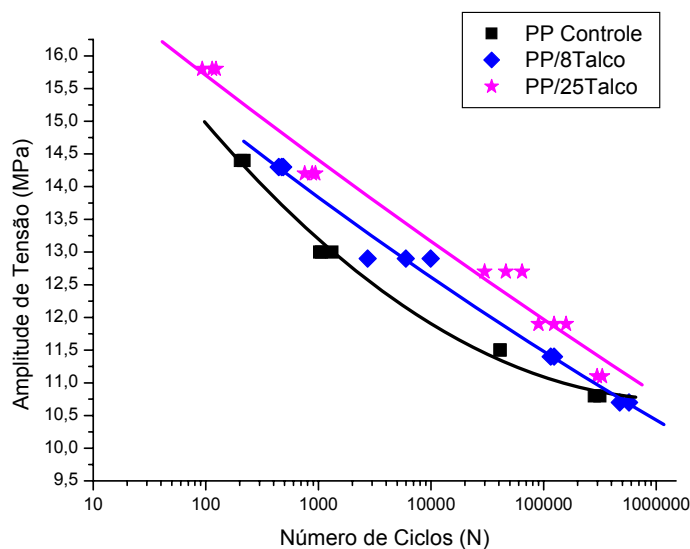


Figura 5. 28 Curvas S-N sob fadiga de PP controle e dos microcompósitos de PP/8Talco e PP/25Talco.

O comportamento apresentado pelos microcompósitos em análise se deve ao fato das partículas de talco com maior compatibilidade com a matriz de

PP, contribuírem para um enrijecimento maior da matriz na proporção de volume do reforço, tal com verificado tanto no módulo elástico de tração como no módulo de armazenamento em DMTA destes microcompósitos. Assim, a contribuição viscosa ( $E''$ ) menor destes compósitos com talco contribui para menor dissipação de calor da histerese mecânica e, conseqüentemente, em um mesmo nível de tensão cíclica aplicada, a falha térmica ocorre em um número maior de ciclos ( $N$ ), proporcional ao teor do reforço. Entretanto, a baixos níveis de tensão e, conseqüentemente, em longos tempos de ciclagem mecânica, suas curvas de S-N não indicam um valor limite de enduro ( $N_f$ ), dentro do limite de tempos de fadiga possíveis neste estudo (de até 7 dias, correspondendo até  $N_f = 1 \times 10^6$  ciclos) e, conseqüentemente, apresentam pior desempenho em comparação ao PP controle e ao nanocompósito PP/2MMT. No entanto, ambos microcompósitos apresentaram melhor desempenho sob fadiga em todos os níveis de tensão quando comparado com o PP/5MMT. Esse melhor comportamento dos microcompósitos de talco, em relação ao PP/5MMT, pode ser atribuído a forte interação interfacial talco-PP, apesar do tamanho médio das lamelas de talco serem muito maior que o dos aglomerados de nanoargila identificados em PP/5MMT, como mostrado na Figura 5.26

Trotignon et al (1992) [85], estudaram o comportamento sob fadiga de compósitos de PP com talco em baixas concentrações e concluíram que a presença de minerais levou a queda no tempo de vida útil do material no limite de enduro sob fadiga (“fatigue endurance”) por flexão e atribuiu isso diretamente a iniciação de trincas ou indiretamente a mudança de estrutura “casca-miolo” do compósito, resultado da nucleação cristalina induzida pelo talco. Mallick et al. (2005) [80, 82] também estudaram o comportamento sob fadiga em compósitos de PP com 40% de Talco e concluíram que a presença do reforço contribuiu para diminuição da vida sob fadiga do material. O mesmo pode ser verificado neste trabalho pela Figura 5.28, em que o PP matriz alcança limite de enduro em tensão mais elevada que ambos os microcompósitos de PP/8Talco e PP/25Talco.

A Figura 5.29 ilustra a superfície de fratura sob fadiga típica dos microcompósitos de PP com talco. A diferença entre o PP/8Talco e o PP/25Talco, é obviamente a quantidade de lamelas de talco visualizada na matriz. Ambos apresentam superfície lisa da matriz e é possível ver através de MEV, lamelas de talco expostas nesta superfície. Alguns vazios nesta fotomicrografia indicam o desacoplamento das lamelas do reforço e nas bordas da lamela do talco pode-se observar a presença do compatibilizante (melhor identifica na ampliação da mesma na Figura 5.31 - b).

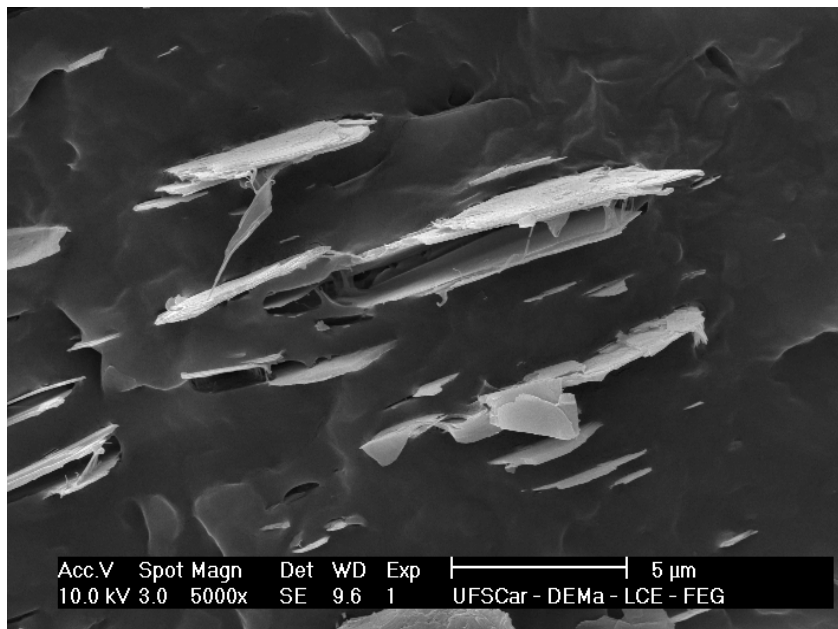


Figura 5. 29 Micrografia MEV da superfície de fratura por fadiga do compósito de PP com 8% de talco.

Comparando as curvas S-N dos compósitos com essencialmente mesmo módulo elástico (PP/5MMT versus PP/8Talco), pode ser visto que a elevados níveis de tensão cíclica aplicada, ambos exibem aproximadamente mesmo valor de N (Figura 5.30). Conforme o número de ciclos aumenta com o decréscimo dos níveis de tensão, a presença de aglomerados de nanoargila em PP/5MMT agem como potenciais sítios de nucleação de trincas, devido a baixa interação interfacial reforço-polímero do nanocompósito. Isso leva a uma queda mais acentuada na curva S-N do nanocompósito em comparação ao do microcompósito, apesar do tamanho médio das partículas do talco ser bem

superior ao tamanho médio dos aglomerados de nanoargila, ambos identificados por análise MEV e MET já relatada anteriormente. Este mesmo comportamento sob fadiga é também corroborado na análise da curva de Tensão versus Deformação sob tração, ilustrado anteriormente na Figura 5.15, onde se pode ver claramente que o PP/5MMT apresentou deformação na ruptura substancialmente menor que a verificada com o PP/8Talco.

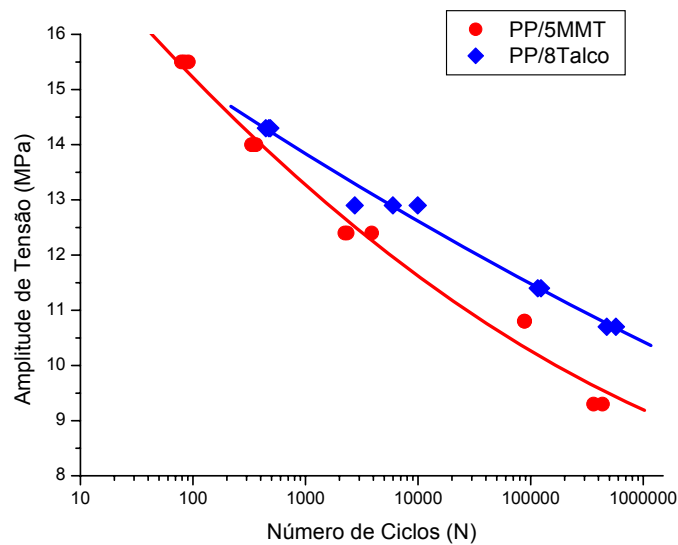


Figura 5. 30 Curva S-N de compósitos com mesmo módulo elástico, PP/5MMT e PP/8Talco.

A micrografia da Figura 5.31-a e b, ilustram as diferenças verificadas nas superfícies de fratura por fadiga dos compósitos de PP/5MMT e PP/8Talco. O nanocompósito apresenta superfície bastante rugosa, enquanto que a superfície do microcompósito é lisa (vide também a Figura 5.29 anterior). É possível ver claramente a presença de compatibilizante nas bordas das lamelas do talco nesta imagem, onde a interação polímero-reforço nesta região é atribuída a presença de grupos polares hidroxilas que podem reagira com os grupos correativos de anidrido maleico do PP-g-MAH. Note-se desta mesma imagem que o compatibilizante não está presente na superfície maior (apolar) da lamela de talco.

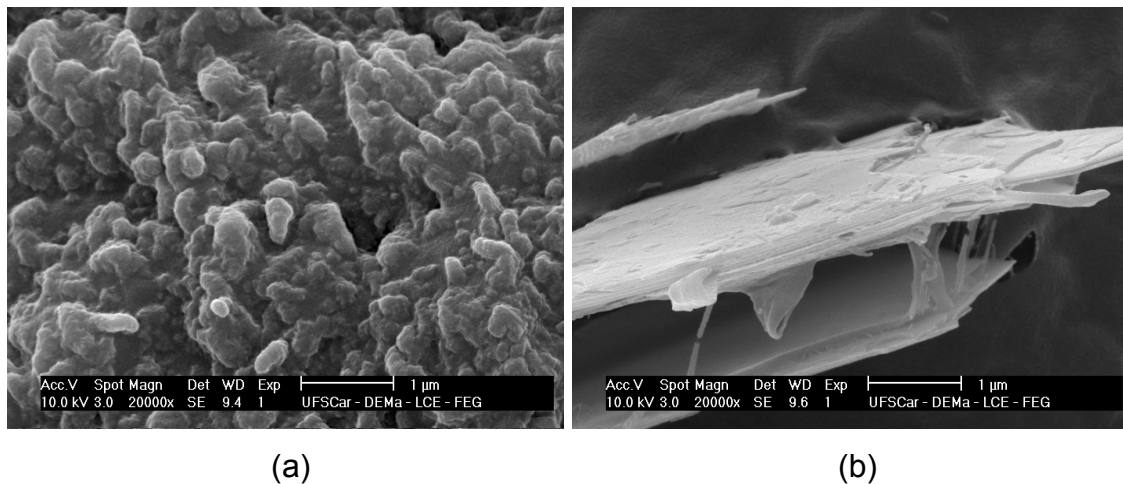


Figura 5. 31 Fotomicrografias MEV de superfícies fraturadas sob fadiga dos compósitos de (a) PP/5MMT e (b) PP/25Talco.

Agora, comparando as curvas S-N apresentadas na Figura 5.32 de um microcompósito e um nanocompósito com essencialmente o mesmo comportamento dúctil, evidenciado pela alta deformação nos ensaios de tração (PP/2MMT e PP/8Talco), podem ser verificados que a elevados níveis de tensão, ambos compósitos e a matriz polimérica exibiram falha térmica por empescoçamento do corpo de prova devido a efeitos do aquecimento de histerese mecânica. Esse comportamento é decorrente do atrito entre as moléculas que gera histerese, aquecendo a amostra e facilitando a deformação plástica da mesma. No entanto, sob menores amplitudes de tensão cíclica aplicada, esses mesmos materiais apresentaram falha mecânica por propagação de trincas, ou seja, fadiga mecânica.

Ramkumar et al. (2008) [79] estudaram a resistência à fadiga de poliamida 6 (PA-6) e o nanocompósito de PA-6 e concluíram que a matriz não-modificada, quando testada a mais baixa frequência de solitação cíclica, obteve melhor desempenho no ensaio de longa duração. Ele observou também a ocorrência de empescoçamento do CP e falha térmica dos materiais. Kultural & Eryurek (2007) [81] estudaram comportamento de fadiga de PP não-modificado e compósitos de polipropileno com  $\text{CaCO}_3$  em diferentes frequências. A falha térmica foi predominante em todas as frequências de ensaio e novamente o PP não carregado apresentou melhor desempenho sob fadiga.

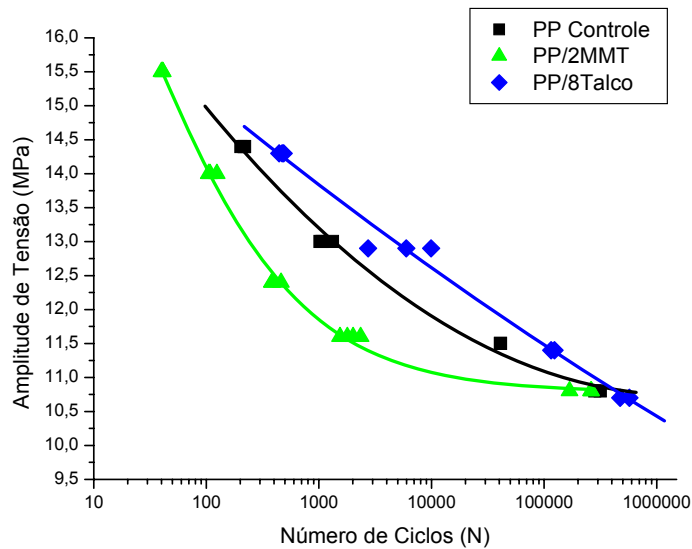


Figura 5. 32 Curvas S-N dos materiais de alta ductilidade sob ensaio de tração de curta duração - PP controle, PP/2MMT e PP/8Talco.

Sob essas condições de fadiga, o microcompósito de PP/8Talco com módulo elástico superior exibiu maiores valores de N, em níveis equivalentes de tensão cíclica aplicada, enquanto que o PP/2MMT apresentou pior desempenho devido a baixa adesão reforço-matriz e ao menor efeito de enrijecimento da matriz em comparação com o talco. No caso do PP puro, a total ausência de partículas concentradoras de tensão do reforço, contribuiu para o elevado valor de N em comparação com o PP/2MMT com módulo elástico similar. Entretanto, a baixos níveis de tensão ambos PP matriz e PP/2MMT exibiram limite de endurecimento ( $N_f$ ) equivalentes, em um nível de tensão superior aos demais compósitos analisados aqui. De modo geral, pode-se concluir que o PP matriz apresentou melhor desempenho sob fadiga quando comparado com os seus compósitos; este mesmo comportamento também observado pelos autores citados anteriormente.

Finalmente, fazendo uma comparação entre os compósitos de comportamento essencialmente frágil nos ensaios de tração de curta duração (PP/5MMT e PP/25Talco – Figura 5.33), verifica-se que o microcompósito com talco, em relação ao nanocompósito, apresentou um número maior de ciclos até falha em todos os níveis de tensão cíclica aplicada.

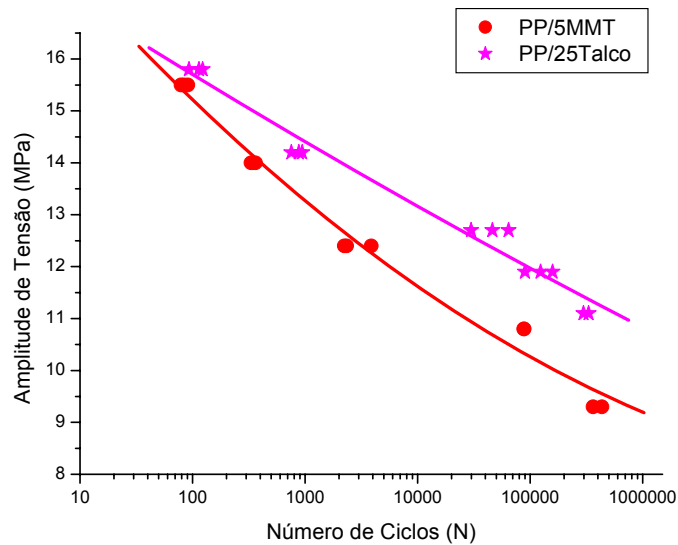


Figura 5. 33 Curvas S-N de compósitos de PP/%MMT e PP/25Talco com falha frágil.

Provavelmente, a presença de aglomerados de O-MMT, que agiram como concentradores de tensão a partir do seu desacoplamento da matriz devido ao seu baixo grau de adesão interfacial matriz-nanoargila, levaram a falha prematura do nanocompósito em comparação com o microcompósito, mesmo considerando que as partículas de talco são bem maiores. Esta constatação leva a afirmação que a maior compatibilidade interfacial do talco com a matriz de PP é o fator predominante no desempenho superior do microcompósito em relação ao nanocompósito.

Entretanto, um comportamento contrário foi observado no trabalho de Mallick et al (2005) [80] em que o nanocompósito de PP com 5% de O-MMT obteve melhor desempenho sob fadiga, seguido do PP puro e por último do microcompósito de PP com 40% de talco. Fazendo uma análise comparativa crítica, podemos ver que tal resultado deve ser provavelmente atribuído as diferenças de eficiência de reforço mecânico alcançado nos dois tipos de compósitos de PP desta análise comparativa. No caso do nanocompósito de Mallick, o aumento de módulo relativo ao da matriz foi muito superior (em torno de 100%), enquanto o do nanocompósito, objeto de análise desta dissertação, com o mesmo teor de O-MMT e foi bem mais modesto, em torno de

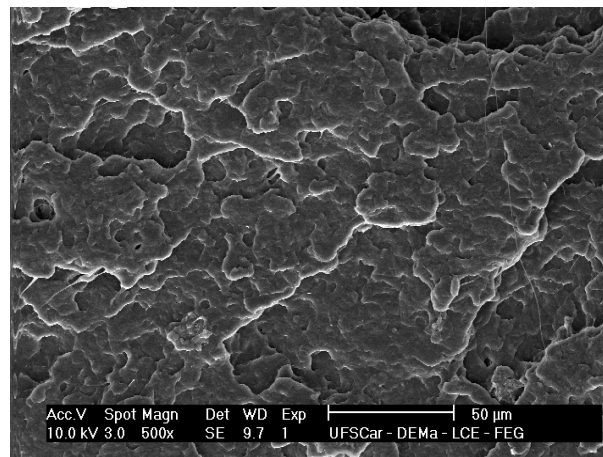
aproximadamente 40%. Entretanto, nas micrografias de MEV de superfícies fraturadas sob fadiga deste artigo pode-se observar a presença de grandes aglomerados de nanoargila, com dimensões em escala de até 1 mm. Isto indica que o processo de mistura e dispersão de nanoargila no trabalho de Mallick é questionável, pois tal como citado por Mallick e também por outros autores a presença de grandes partículas de aglomerados devem agir como defeitos concentradores de tensão, levando a falha prematura dos CPs sob fadiga.

Em relação aos microcompósitos de PP com talco, podemos afirmar tanto através dos dados de resistência e módulo sob tração e os dados de resistência à fadiga que o talco empregado neste estudo foi de melhor qualidade por ser ultrafino. Considerando que o compósito de PP com 40% de talco desenvolvido por Mallick contribuiu com um valor de módulo elástico relativo ( $E_c/E_m$ ) igual 2,6, contra o compósito de PP aqui testado com apenas 25% de talco resultando num módulo relativo de 2,4, chega-se a conclusão que o microcompósito aqui desenvolvido é de desempenho superior ao relatado no trabalho de Mallick. Conseqüentemente, é de se esperar que a resistência à fadiga sob ciclagem mecânica de longo prazo conflitante verificada nesta análise comparativa, seja justificada com o desempenho mecânico opostos dos dois tipos de compósitos de PP nos ensaios de curta duração sob tração.

Como complementação final é incluída uma análise fratográfica qualitativa das superfícies de fratura sob fadiga dos CPs ensaiados e visualizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para identificar o modo de falha - fratura frágil ou dúctil dos diferentes tipos de compósitos sob investigação neste trabalho.

As fotomicrografias apresentadas nas Figuras 5.34 e 5.35 dão uma visão geral da superfície de fratura por fadiga. Podemos verificar que em todas as superfícies de fratura podem-se visualizar regiões com tanto falha frágil como dúctil. De forma geral, foi verificado que a fratura frágil predominou e o pouco de deformação plástica vista foi essencialmente nas regiões de bordas dos CPs fraturados.

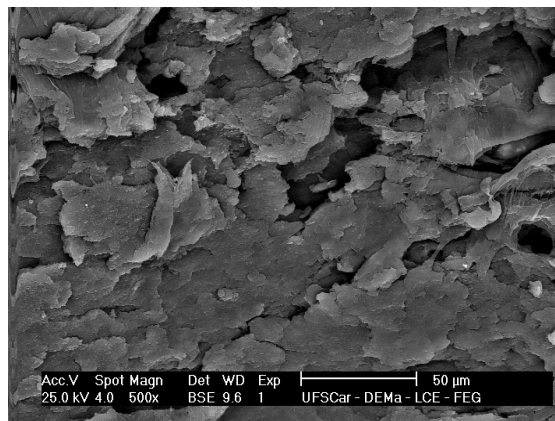




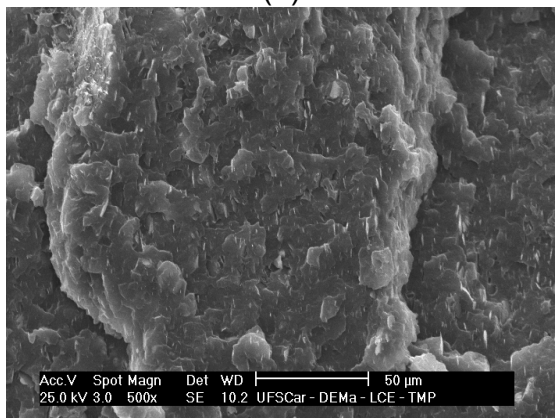
(a)



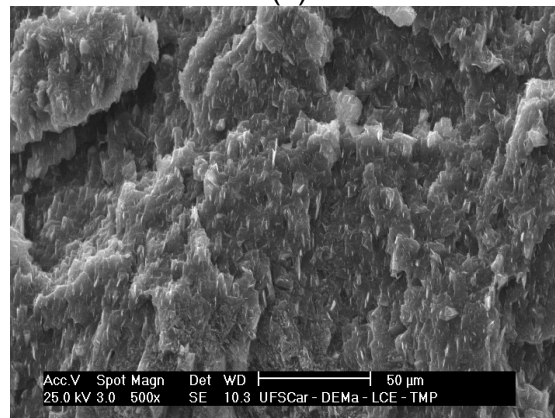
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 5. 34 Micrografias das superfícies fraturadas por fadiga, com regiões de falha frágil em CPs de (a) PP controle (b) PP/2MMT (c)PP/5MMT (d) PP/8Talco (e) PP/25Talco.

Observando as micrografias da Figura 5.35 dos diferentes compósitos, pode-se dizer que a densidade das regiões com deformação plástica na superfície de fratura aumenta com o teor de carga em ambos os tipos de

reforços de O-MMT e Talco. Polipropileno com 5% de MMT e PP com 25% de Talco apresentaram maior densidade de microfibrilação em relação ao compósito com 2% de O-MMT e 8% de Talco.

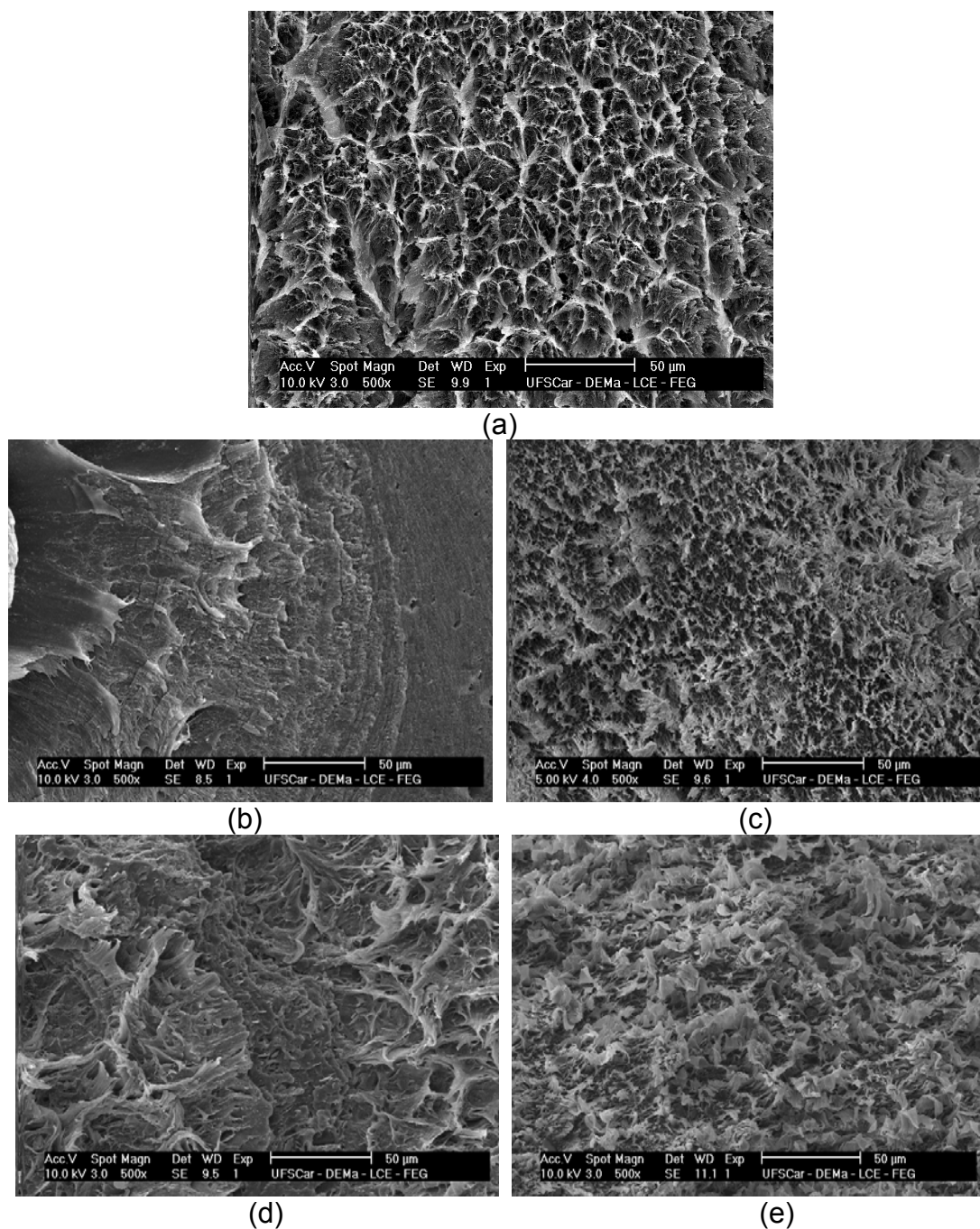


Figura 5. 35 Micrografias das superfícies fraturadas por fadiga, com regiões de falha dúctil em CPs de (a) PP puro (b) PP/2MMT (c) PP/5MMT (d) PP/8Talco (e) PP/25Talco.



## 6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, em que o objetivo principal foi fazer uma análise comparativa do comportamento de fadiga sob ciclagem mecânica de micro e nanocompósitos de PP com talco e com nanoargila (O-MMT) respectivamente, onde as interações interfacias reforço-polímero e o tamanho de partículas dos reforços são reconhecidamente distintos, as principais conclusões alcançadas neste trabalho foram:-

(i) De forma geral, foi verificado um alto grau de dispersão de ambos os reforços (talco e argila) na matriz de PP durante o processo de preparação dos compósitos numa extrusora dupla-rosca. O monitoramento da dispersão do reforço foi realizado através de microscopia MEV, que acusou a presença de aglomerados de O-MMT apenas no nanocompósito 5% de O-MMT. Através das técnicas de caracterização por MET e difração de Raios-X, pode-se observar um grau de intercalação/esfoliação apenas parcial da nanoargila na matriz. Apesar de ser satisfatório o grau de dispersão da nanoargila obtido neste trabalho, foi comprovado que ainda é muito difícil obter um nanocompósito com reforço completamente esfoliado numa matriz apolar como a de PP, devido à baixa compatibilidade interfacial polímero-reforço, mesmo com emprego do compatibilizante de PP-g-MAH. No caso dos microcompósitos com talco, foi comprovado por ensaios de curta duração (tração e impacto), que a adição do compatibilizante de PP-g-MAH melhorou as propriedades mecânicas dos compósitos devido a melhor interação interfacial entre as bordas da lamela do talco com o PP em comparação aos mesmos compósitos sem compatibilizante.

(ii) A compatibilidade da matriz com os dois tipos de reforços ficou claramente evidenciada na análise de DMTA. A análise de  $\tan \delta$  dos compósitos a temperaturas mais elevadas, em que as tensões térmicas interfaciais são nulas, permitiu analisar o grau de adesão interfacial entre polímero-reforço nos compósitos de PP deste estudo. As curvas dos nanocompósitos de O-MMT apresentaram crescimento mais acentuado da curva de  $\tan \delta$  com o aumento da temperatura, até mesmo superior da sua

própria matriz de PP, devido à alta dissipação de energia viscosa advinda do atrito interfacial no compósito com movimentação das cadeias, na ausência de boa compatibilização interfacial nestes nanocompósitos. Os microcompósitos de talco por outro lado, se encontram abaixo da matriz neste mesmo intervalo de temperaturas, demonstrando um grau de compatibilidade interfacial superior da matriz de PP com as partículas de talco do que com as nanopartículas de O-MMT.

(iii) A elevados níveis de tensão cíclica aplicada, onde aquecimento por histerese mecânica predomina, a matriz de PP e todos seus compósitos, com exceção do compósito de PP/25Talco, apresentaram falha térmica por empescoçamento. A níveis mais baixos de tensão, a falha foi essencialmente frágil por propagação de trincas, apesar da análise microscópica MEV de superfícies fraturada sob fadiga de todos os materiais indicar regiões de fratura frágil no miolo dos corpos-de-prova e com regiões de deformação plástica fibrilar nas bordas dos mesmos.

(iv) Análise comparativa das curvas S-N dos micro e nanocompósitos com módulo elástico similar (PP/8Talco e PP/5MMT), indicou que apesar de ambos apresentarem número de ciclos para falha próximos em altos níveis de tensão aplicada, as suas curvas divergiram em baixo níveis de tensão, tendo o nanocompósito de PP/5MMT apresentado o pior desempenho de todos os compósitos. A presença de aglomerados de nanopartículas de argila e a baixa compatibilidade com a matriz apolar de PP, provavelmente contribuíram para este baixo desempenho sob fadiga mecânica, muito abaixo do esperado, do nanocompósito de PP/5MMT. Isso indica que nesse estudo da resistência à fadiga sob tensão controlada, as fortes interações interfaciais polímero-reforço presentes nos microcompósitos de PP/Talco prevaleceram sobre o tamanho reduzido das nanopartículas de O-MMT.

(v) – Dentro do limite de tempos de ciclagem de até  $1 \times 10^6$  ciclos empregado neste estudo, apenas o nanocompósito de PP/2MMT e a matriz de PP controle apresentaram curvas de S-N com valores quase equivalentes de tensão limite de endurecimento. Este comportamento provavelmente se deve ao efeito nulo de enrijecimento da matriz com o baixo teor de nanoargila pouco esfoliada

empregada neste nanocompósito e também à alta ductilidade apresentado pelo mesmo no ensaio de tração, esta última característica atribuída à ausência de aglomerados de concentradores de tensão.

(vi) – Finalmente, os microcompósitos de PP com 8 e 25% de talco apresentaram desempenho sob fadiga superior em relação aos nanocompósitos de O-MMT e também com respeito a matriz de PP, sendo este proporcional ao teor crescente de reforço; entretanto, sem alcançar valores de tensão limite de endurecimento.



## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para dar continuidade ao trabalho aqui desenvolvido sobre análise comparativa de fadiga mecânica sob tensão controlada em compósitos de polipropileno com talco e com nanoargila, sugere-se:

1. Realizar ensaios de fadiga em modo de controle de deformação, visando obter um comparativo das diferentes técnicas e observar se os mesmos materiais analisados apresentaram mesmo comportamento.
2. Refinar a metodologia experimental empregada nos ensaios de fadiga mecânica, utilizando níveis de tensão mais baixos do que usado neste trabalho para obter o limite de endurecimento de todos os materiais. A obtenção desse valor de tensão no limite de endurecimento é de extrema importância já que ele é o indicativo do desempenho de fadiga mecânica do material.
3. Utilizar um medidor de temperatura mais adequado para melhor controle da temperatura dos corpos de prova quando submetidos a tensões mais elevadas sob fadiga. O medidor de temperatura infravermelho utilizado apresentou grande variação de temperatura, não sendo muito confiável.





## 8. BIBLIOGRAFIA

1. Karian, H.G. - **Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites**. 2<sup>a</sup> ed. Ed. Marcel Dekker. New York (2003).
2. Xanthos, M.- **Functional Fillers for Plastics**.Ed. Wiley-Vch. Germany (2005)
3. Lan, T., Kavirana, P.D.& Pinnavaia, T.J.- **On the nature of polyimide – clay hybrid composites**. Chemistry of Materials, v.6: Pg. 573 – 575. (1994)
4. Wang, Z., Lan, T & Pinnavaia, T. J. - **Hybrid organic – inorganic nanocomposites formed from an epoxy polymer and layered silicic acid(Magadiite)**. Chemistry of Materials v.8. (1996).
5. **Fatigue and Tribological Proprieties of Plastics and Elastomers**. PDL Handbook Series. (1995).
6. Mark, H.F. et al - **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. Ed. John Wiley and Sons. New York. (1990). .
7. Canevarolo, J.S.V. - **Ciência dos Polímeros - Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. Ed. Artliber. São Paulo (2004).
8. Samuels, R.J. - **Structured Polymer Properties: Identification, Interpretation and Application of Crystalline Polymer Structure**. Ed. John Wiley and Sons. New York (1974).
9. Santos, P.S. - **Tecnologia de Argilas, Aplicada às Argilas Brasileiras**, ed. E. Blücher. 1975, São Paulo.
10. Paul, D.R., Robeson L.M - **Polymer nanotechnology: Nanocomposites**. Polymer v.49 Pg 3187 - 3204 (2009).
11. Zilg, C., Diestche, F., Engelhardt, T. & Miilhaust, R - **Plástico Industrial**. p. 64 (2000):
12. Ramos, R.R. - **Estudo de Algumas Propriedades Reológicas e Teores de Carbonato e Bicarbonato Após Cura em Câmara Úmida e Autoclave de Três Argilas Esmectíticas Tratadas com Carbonato de Sódio da Localidade de Bravo, Distrito de Boa Vista, Município de Campina Grande, Paraíba**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba, Brasil (1985).
13. Santos, P.S - **Ciência e Tecnologia de Argilas**, ed. E. Blücher, São Paulo (1992).

14. Gomes, C.F. - **Argilas: o que são e para que servem**. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa. (1988).
15. Valenzuela-Díaz, F.R. - **Obtenção de Argilas Organofílicas Partindo-se de Argila Esmectítica e do Sal Quaternário de Amônio ARQUAD 2HT-75**, Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis - SC.(1999):
16. Valenzuela-Díaz, F.R. - **Preparação ao Nível de Laboratório de Algumas Argilas Esmectíticas Organofílicas**. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo: São Paulo. (1994)
17. Valenzuela-Díaz, F.R., - **Preparation of organophilic clays from a Brazilian smectitic clay**. Key Eng. Mat.. 189-191: p. 203-207. (2001)
18. Araújo, E.M., Mélo, T.J.A et al. - **The influence of organo-bentonite clay on the processing and mechanical properties of nylon 6 and polystyrene composites**. Mat. Sci. and Eng. B. v. 112. Pg. 175-178. (2004)
19. Vieira, C.L., Pinto, C. A.; Valenzuela-Díaz, F. R. & Buchler, P. M. - **Sintetização de Argilas Organofílicas Visando seu Uso no Controle Ambiental de Resíduos de Fenol**. 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica., São Paulo - SP. Pg. 1685. (2002).
20. Araújo, E.M., Mélo, T.J.A et al.- **Sinterização e Caracterização de Argilas Organofílicas a partir de Diferentes Sais Quaternários de Amônio visando sua Utilização em Nanocompósitos**. 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Curitiba - PR. Pg. 1 (2004):.
21. Sousa, J.A., Ciminelli, R.R.- **Plásticos carregados e reforçados**. Curso ABPol. (1992).
22. Katz, H., Milewski, J.V. - **Handbook of fillers for plastics**. Van Nostrand Reinhold, New York. (1987)
23. Alonso, M., Velasco, J.I.; Saja, J.A. **Constrained Crystallization and Activity of Filler in surface modified talc polypropylene composites**. Eur. Polym. J., v.33: Pg.. 255-262. (1997).
24. Santos, C.A.X.- **Caracterização de Alguns Talcos Industriais Brasileiros Itilizados como Carga em Polipropileno**. Mineração Metalurgia. v.540: p. 33-39. (1996)
25. Chawla, K.K. - **Composite Materials - Science and Engineering**, 2º ed. Springer. Verlag, N. Y. (1998)

26. Paul, D.R., Bucknall, C.B.- **Polymer Blends: Formulation and Performance**. Ed. John Wiley. Sons. New York (2000).
27. Papathansiou, T.D & Guell. D.C - **Flow-induced Alignment in Composite Materials**. Ed. Woodhead publishing limited. England (1997).
28. Bigg, D.M., - **Mechanical Properties of Particulate Filled Polymers. Polymer Composites**, v.8 Pg. 115-122 (1987).
29. Nielsen, L.E. - **Mechanical properties of polymer and composites**, Ed.Marcel Dekker. v.1 e 2. N.Y.(1974)
30. Abreu, S.F.- **Recursos Minerais do Brasil**, Ed. Blücher., São Paulo. (1973)
31. Kornmann, X. - **Synthesis and characterization of thermoset-clay nanocomposites: Introduction**. Lulea Tekniska Universite (1999)
32. Chavarria, F., Paul, D.R. - **Comparision of nanocomposites based on nylon 6 and nylon 66**. Polymer v.45: p. 8501-8515. (2004).
33. 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)..
34. Giannelis, E.P.- **Polymer-layered silicate nanocomposites: Synthesis, properties and applications**. Applied Organometallic Chemistry, 12. Pg. 675-680 (1998)
35. Ray, S.S & Okamoto, M. - **Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing**. Progress in Polymer Science, 28: Pag. 1539-1641. (2003)
36. Jordan, J., Jacob K.I et al. - **Experimental trends in polymer nanocomposites -a review**. Materials Science and Engineering A. v. 393,: p. 1-11. (2005)
37. Sinha Ray, S., Biswas M - **Recent progress in synthesis and evaluation of polymer-montmorillonite nanocomposites**. Advanced Polymer Science. v.155. Pg. 167-221 (2001)
38. Park, C.I, Kim, M.H, Park, O.O - **Thermal and mechanical properties of syndiotactic polystyrene/organoclay nanocomposites with different microstructures**. Journal of Polymer Science Part B, v.42. Pg 1685-1693 (2004)

39. Shelley, J., Mather, P.T & DeVries, K.L. - **Reinforcement and environmental degradation of nylon-6/clay nanocomposites.** Polymer v. 42 Pg. 5849-5858 (2001).
40. Park, C, Park, O.O., Lim, G.J., Kim, H.J.; - **The fabrication of syndiotactic polystyrene/organophilic clay nanocomposites and their properties.** Polymer. v.42. Pg. 7465-7475. (2001)
41. Ash, B.J., Schadler, L.S. & Siegel, R.W. - **Glass transition behavior of alumina/polymethylmethacrylate nanocomposites.** Mater. Lett., v.55: p. 83-87. (2002)
42. Murayama, T.- **Dynamic mechanical analysis of polymer materials,** Ed. Elsevier Scientific Publishing, p.231 Amsterdam. (1978).
43. Saha S.Jr - **Polipropileno reforçado com sistema híbrido fibro-particulado: fibra de vidro/carbonato de cálcio,** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.(1995)
44. Suh, C.H., White, J.L. - **Talc-thermoplastic compounds: particule orientation in flow and rheological properties.** Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, v.62: Pg. 175-206 (1996).
45. Rother, R. - **Particulate-filled polymer composites.** Ed. Logman. Scientific&Technical. (1995).
46. Canevarolo, S.V. - **Análise dinâmico-mecânica para sistemas poliméricos. Parte 1 - O amortecimento ( $\tan\delta$ ).** Boletim 6 ABPol, Pg. 36-40. (1991)
47. Kubát, J., Rigdhal, M.& Welander, M.- **Characterization of interfacial interaction in high density polyethylene filled with glass spheres using dynamic mechanical analysis.** Journal Applied. Polymer Science. v.39: Pg. 1527-1539. (1990)
48. Sousa, J.A. - **Apostila do Curso de Engenharia de polímeros - propriedades de engenharia dos termoplásticos.** UFSCar, São Carlos.
49. Callister, W.D - **Ciência e Engenharia de Materiais: Um Introdução.** 5ª ed. Editora LTC. (2000).
50. Progelhof, R.C., Throne, J. M .- **Polymer Engineering Principles: Properties, Processes, Tests for Design,** ed. Munich Hanser Publishing (1993)
51. Crawford, R.J. - **Plastics Engineering.** 3ªed. Ed. Pergamon Press, Oxford.(1998).

52. Trantina, G., Ninner, R. - **Structural Analysis of Thermoplastic Components**. Ed. Mc Graw Hill International Edition (1993):
53. Brown, R.P.- **Physical Testing of Rubber**. 2º ed. Elsevier Applied Science Publishing, London. (1987)
54. Ferreira, J.A.M., Costa J. D. M. & Richardson, M. O. W - **Analysis of Fatigue and Damage in Glass-Fibre-Reinforced Polypropylene Composite Materials**. Composites Science and Technology, v.59 Pg.. 1461-1467 (1999)
55. Gamstedt, E.K., Berglund L. A. & Peijs, T. - **Fatigue Mechanisms in Unidirectional Glass-Fibre-Reinforced Polypropylene**. Composites Part A 29A, Pg. 227-239.(1999):
56. Kissel, W.J. Han, J.H - **Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites. Chapter: Polypropylene: Structure, Properties, Manufacturing Processes, and Applications**. Ed. Marcel Dekker. N.Y (1999)
57. Broutman, J.L., Krock., R.H - **Modern Composite Materials**. Addison-Wesley Publishing Company. (1967).
58. Plueddemann, E.P.- **Silane Coupling Agents**.2º ed. Plenum Press, N.Y. (1991)
59. Branciforti, M.C., Oliveira, C.A; Sousa, J.A - **Molecular orientation, crystallinity, and flexural modulus correlations in injection molded polypropylene/talc composites**. Polymer Advanced Technologies. DOI: 10.1002/pat.1431 (2009).
60. Morelli C.L, Pouzada, A.S., Sousa J.A - **Influence of hybridization of glass fiber and talc on mechanical performance of polypropylene composites**. Journal of Applied Polymer Science, v.114: Pg 3592 - 3601. (2009)
61. Bruno, E.R. - **Interações Interfaciais em Compósitos de Polipropileno/Talco através de Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de São Carlos-UFSCar: (1996).
62. Amauri, C.O. - **"Anisotropia mecânica em moldados por injeção de compósitos de polipropileno com reforço híbrido de fibra de vidro e talco"**, Dissertação de mestrado Universidade Federal de São Carlos, UFSCar: São Carlos.(2005).

63. Morelli, C.L. - **Resistência de Linhas de Solda em Moldados por Injeção de Compósitos de Polipropileno com Fibra de Vidro, Talco e Reforço Híbrido de Fibra de Vidro/Talco** Dissertação de mestrado Universidade Federal de São Carlos, UFSCar: São Carlos.(2006)
64. Sena, A.R.N.- **Resistência de linha de solda em moldados por injeção de compósitos de polipropileno com talcos e fibra de vidro,** Dissertação de mestrado Universidade Federal de São Carlos, UFSCar: São Carlos.(2003)
65. Lopes, P.E., Sousa., J. A. - **Influence of PP-g-MAH Compatibilizer Characteristics on Interphase and Mechanical Properties of Glass Fiber Reinforced Polypropylene Composites.** Polymer Processing Society Annual Meeting - PPS18, Guimarães - Portugal. p.1- 9.(2002)
66. Garcia - López, D., Picazo, O., Merino, J.C ; Pastor, J.M - **Polypropylene - clay nanocomposites: effect of compatibilizing agents on clay dispersion.** European Polymer Journal v.39, Pg. 945-950. (2003)
67. Kim, H., Lee, B; Choi, S.; Kim, S; Kim, H - **The effect of types of maleic anhydride-grafted polypropylene (MAAP on the interfacial adhesion properties of bio-flour-filled polypropylene composites.** Composites v.38: Pg. 1473-1482 (2007).
68. Bikiaris D.N.; Vassiliou A., Pavlidou, E., .Karayannidis, G.P.- **Compatibilisation effect of PP-g-MA copolymer on iPP/SiO<sub>2</sub> nanocomposites prepared by melt mixing.** European Polymer Journal,v.41: Pg. 1965-78. (2005)
69. Bellemare S. C; Bureau M. N.; .Denault J, Dickson, J.I. - **Fatigue Crack Initiation and Propagation in Polyamide-6 and in Polyamide-6 Nanocomposites.** Polymer Composites v.25 Pg.433-441 (2004).
70. Chinellato, A.C.- **Preparação e Caracterização de Nanocompósitos de Polipropileno/Argila Organofílica,** Dissertação de doutorado Universidade Federal de São Carlos, UFSCar: São Carlos.(2005)
71. Dennis, H.R.et.al.- **Effect of melt processing conditions on the extend of exfoliation in organo clay based nanocompósitos.** Polymer,v.42: Pg. 9513-9522. (2001)
72. Fornes T.D., Yoon, .P.J., Keskkula H, Paul DR - **Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight.** Polymer v.42. Pg 09929-09940. (2001)

73. Kim S.W., Jo, W.H, Lee M.S., Ko MB, Jho JY - **Effects of shear on melt exfoliation of clay in preparation of nylon 6/organoclay nanocomposites.** *Polymer* v.34. Pg 103-111 (2002).
74. Sharma S.K., Nayak, S.K. - **Surface modified clay/polypropylene (PP) nanocomposites: Effect on physico-mechanical, thermal and morphological properties.** *Polymer Degradation and Stability* v.94, Pg. 132-138.(2009)
75. Paiva, L.B., Morales, A.R., Guimarães, T.R. - **Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia* v.16. Pg.136-140 (2006).
76. Yao, H.e.a., *Polym. Eng. and Sci*, 2002. 42: p. 1808- 1814
77. Gianelli, W., Ferrafa, G. et al. - **Effect Of Matrix Features On Polypropylene Layered Silicate Nanocomposites.** *Polymer* v.46, Pg. 7037-7046 (2005):
78. Wang, Y., Chen F.B, Li, Y.C., Wu, K.C. - **Melt Processing Of Polypropylene/Clay Nanocomposites Modified With Maleated Polypropylene Compatibilizers.** *Composites: Part B* 35: Pg. 111-124. (2004)
79. Gnanamorthy.R, Ramkumar, A. - **Axial fatigue behavior of polyamide-6 and polyamide-6 nanocomposites at room temperature.** *Composites Science and Technology* v. 68 Pg. 3401–3405, (2008):.
80. Zhou, Y., Rangari, V.; Mahfuz, H.; Jeelani, S and Mallick, P.K - **Experimental study on thermal and mechanical behavior of polypropylene, talc/polypropylene and polypropylene/clay nanocomposite.** *Materials Science and Engineering A* v.402. Pg. 109-117. (2005)
81. Kultural, S.E., Eryurek I.B.- **Fatigue behavior of calcium carbonate filled polypropylene under high frequency loading.** *Materials and Design* v.28. Pg. 816-823. (2007)
82. Zhou, Y., Mallick, P. K. - **Fatigue Performance of an Injection Molded Talc-Filled Polypropylene.** *Polymer Engineering and Science* v.45. Pg. 510-516 (2005).
83. Zhou, Y., Mallick, P.K - **Yield and fatigue behavior of polypropylene and polyamide-6 nanocomposites.** *Journal of materials science* v.38 Pg. 3183-3190 (2003).
84. Van Paepegem, W., De Geyter, K, Vanhooymissen, P. And Degrieck, J.- **Effect of Friction on the Hysteresis Loops from Three-Point**



- Bending Fatigue of Fiber-Reinforced Composites.** Composites Structures, (2004)
85. Trotignon, J.P., Demdoun, L.; Verdu J. - **Effect of mineral fillers in low concentration on the mechanical properties of polymeric materials. Part 1: Static and fatigue fracture of polypropylene, qualitative aspects.** Composites .v.23.Pg.313-318 (1992)
  86. Trotignon, J.P., Demdoun, L.; Verdu J., **International Conference on Advanced Composites Materials.** Wollongong,:Pg. 573. (1993)
  87. Wu, C.L., Zhang, M.Q., Rong, M.Z., Friedrich, .K. - **Tensile performance improvement of low nanoparticles filled-polypropylene composites.** Composites. Science and. Technology v. 62. Pg. 1327-1340 (2002)..
  88. Cruz, M.C.A. - **Correlações entre propriedades dinâmico mecânicas e durabilidade sob fadiga mecânica em compósitos de polipropileno/polipropileno maleificado/fibra de vidro.** , Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.(2006)
  89. Cruz, M.C.A., Sousa, J. A - **Correlations between Dynamic-Mechanical Properties and Fatigue Life of Glass Fiber-Reinforced Polypropylene Composites Compatibilized with Maleated Polypropylene.** Polymer Processing Society -PPS-24. Salerno, Itália. Pg. 01-04. (2008)
  90. Wang, G., Liu, H.; Saintier, N; Mai, Y. - **Cyclic Fatigue of Polymer Nanocomposites.** Engineering Failure Analysis v.16: Pg. 2635 - 2645. (2009).
  91. Karger-Kocsis, J. - **Effects of processing induced microstructure on the fatigue crack propagation of unfilled and short fibre reinforced PA.** Composites v.21 Pg. 243-54 (1990).
  92. Azimi H.R, Pearson,.R.A., Hertzberg, R.W - **Fatigue of rubber modified epoxies: effect of particle size and volume fraction.** Journal of Material Science, v.31: Pg. 3777-89 (1996).
  93. Lopes, P.E. - **Influência das Características do Compatibilizante de Polipropileno Maleificado nas Propriedades Mecânicas de Polipropileno Reforçado com Fibras de Vidro Curtas,** Dissertação de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.(2003)
  94. Lopes P. E., Sousa, .J.A - **Influence of PP-g-MAH Compatibilizer Characteristics on Interphase and Mechanical Properties of Glass**

- Fiber Reinforced Polypropylene Composites.** Polymer Processing Society Annual Meeting, 18 Guimarães – Portugal.Pg. 9.(2002)
95. Lopes P. E., Sousa, .J.A. - **Modificação nas Características da Interface/Interfase em Compósitos de Polipropileno/Fibras de Vidro com Compatibilizante PP-g-MAH e sua Influência nas Propriedades Mecânicas.** Polímeros. v.9 (1999).
  96. Mélo, T.J.A., Canevarolo, S.V - **In-line optical detection in the transient state of extrusion polymer blending and reactive processing.** Polymer Engineering and Science v.45: Pg. 11-19. (2005).
  97. Canevarolo, Jr.V., Bertolino, M.K.; Pinheiro, L.A.; Palermo, V.; Piccarolo, S.- **The use of in line quantitative analysis to follow polymer processing.** Macromol Symp v.279: Pg. 191-200 (2009).
  98. Bertolino, M.K., Canevarolo, S.V. - **Preparation of extruded melt-mixed polypropylene/montmorillonite nanocomposites with in line monitoring.** Polymer Engineering and Science. DOI 10.1002/pen.21542 (2010).
  99. American Society for Testing and Materials **ASTM D 5630 - 94** Standard Test Method for Ash Content in Thermoplastic. Annual Book of ASTM Standards.
  100. Brandrup, J., Immergut, E.H. - **Polymer Handbook.** Wiley Interscience, 2<sup>o</sup>ed. (1975).
  101. Pozsgay, A., Cráter, T., Százdí L, Muller, P., Sajó, I., Pukánszky, B. - **Gallery structure and exfoliation of organophilized montmorillonite: effect on composite properties.** European Polymer Journal, v.40 Pg.27-36 (2003).
  102. Lee, E.C., Mielewski, D.F.; Baird, R.J.- **Exfoliation and dispersion enhancement in polypropylene nanocomposites by in situ melt phase ultrasonication.** Polymer Engineering and Science, v.44. Pg. 1773-1782. (2004)
  103. Santos, P.S. - **Ciência e Tecnologia de Argilas**, ed. Edgard. Blucher, São Paulo. (1989)
  104. Ton, M., Perrin, S.F & Cole, C, K. - **Polyolefin Nanocomposite Formulation and development.** Polymer Engineering and Science v.44.Pg. 1212-1219 (2004)

.

## Apêndice A

### Características dos materiais utilizados

Tabela A. 1 Propriedades do PP HP550K:

PROPRIEDADES	VALOR <sup>(*)</sup>	UNIDADE	MÉTODO ASTM
<b>FÍSICAS</b>			
Índice de Fluidez (230°C/2,16kg)	3,5	g/10min	D-1238
Densidade (23°C)	0,905	g/cm <sup>3</sup>	D-792
<b>MECÂNICAS</b>			
Resistência à Tração no Escoamento (50mm/min.)	36	MPa	D-638
Alongamento no Escoamento (50mm/min.)	9	%	D-638
Módulo de Flexão (1,3mm/min.)	1550	MPa	D-790
Resistência ao Impacto Izod @ 23°C	45	J/m	D-256
Dureza Shore D (1s)	73	-	D-2240
<b>TÉRMICAS</b>			
Temperatura de Amolecimento Vicat (10N/Taxa A)	155	°C	D-1525
Temperatura de Distorção Térmica (0,45 MPa)	91	°C	D-648

(\*) Os valores mostrados são típicos, medidos nos laboratórios da Quattor de acordo com os métodos citados nas condições estabelecidas pela norma ASTM D-4101, os quais não devem ser entendidos como especificação do produto.

Tabela A. 2 Propriedades do PP HP648S

PROPRIEDADES	VALOR <sup>(*)</sup>	UNIDADE	MÉTODO ASTM
<b>FÍSICAS</b>			
Índice de Fluidez (230°C/2,16kg)	40	g/10min	D-1238
Densidade (23°C)	0,905	g/cm <sup>3</sup>	D-792
<b>MECÂNICAS</b>			
Resistência à Tração no Escoamento (50mm/min.)	34	MPa	D-638
Alongamento no Escoamento (50mm/min.)	9	%	D-638
Módulo de Flexão (1,3mm/min.)	1450	MPa	D-790
Resistência ao Impacto Izod @ 23°C	25	J/m	D-256
Dureza Shore D (1s)	73	-	D-2240
<b>TÉRMICAS</b>			
Temperatura de Amolecimento Vicat (10N/Taxa A)	155	°C	D-1525
Temperatura de Distorção Térmica (0,45 MPa)	102	°C	D-648

(\*) Os valores mostrados são típicos, medidos nos laboratórios da Quattor de acordo com os métodos citados nas condições estabelecidas pela norma ASTM D-4101, os quais não devem ser entendidos como especificação do produto.

Tabela A. 3 Propriedades do PP-g-MAH (Polybond 3200)

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

Tabela A. 4. Propriedades do Irganox 1010

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

Tabela A. 5. Propriedades do Irgafos 168

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

## Apêndice B

Figura B. 1 Perfil de rosca usado para preparação do concentrado de nanoargila:

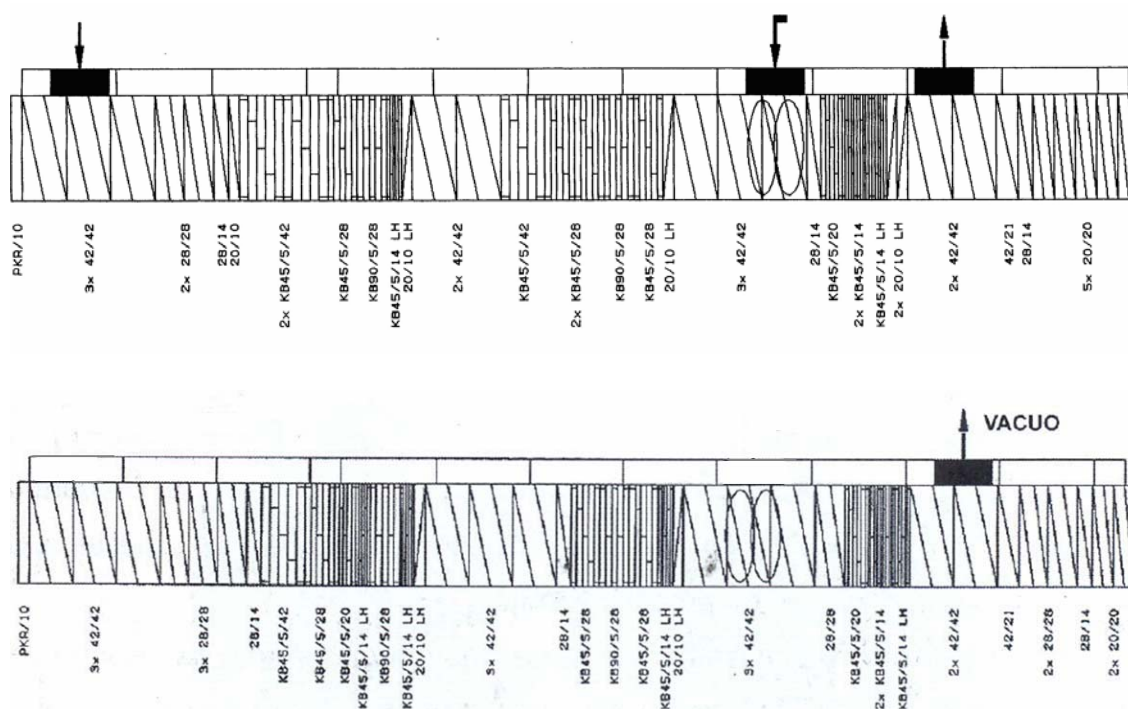


Figura B. 2 Perfil de rosca usado para preparação do concentrado de talco:

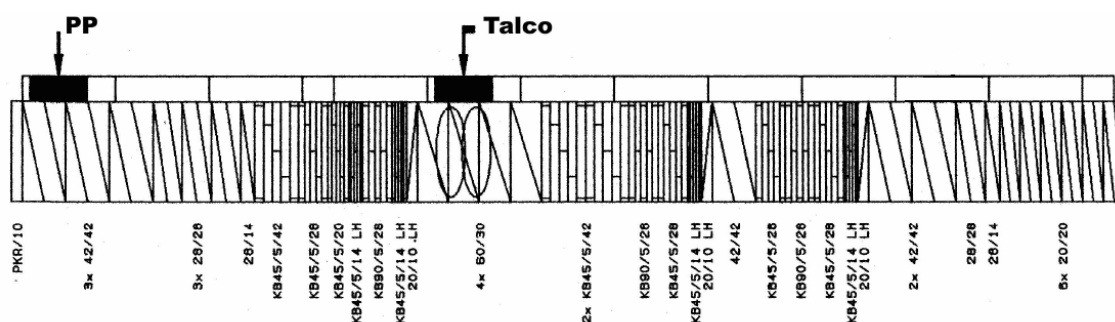
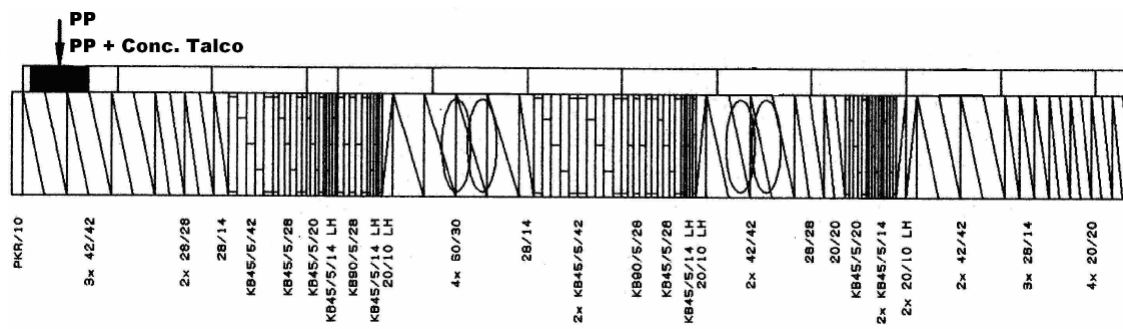


Figura B. 3 Perfil de rosca usado para diluição do de talco:



## APÊNDICE C

Para a obtenção da concentração da solução de PP-g-MAH em xileno, utilizou-se a equação que relaciona concentração e volume de duas soluções  $V_A \cdot N_A = V_B \cdot N_B$ , sendo  $V_B$  e  $N_B$  o volume e a normalidade da solução padronizada de KOH, respectivamente, e  $V_A$  e  $N_A$  o volume e a normalidade da solução de PP-g-MAH em xileno. Como a estequiometria de reação entre grupos básicos e grupos anidridos neste caso obedece à proporção de 2:1, ou seja, cada anidrido em presença de água gera dois grupos  $H^+$  e cada base gera um grupo  $OH^-$ , a concentração da solução de xileno deverá ser dividida por dois para se manter a estequiometria da reação entre ácido e base, ou

$$\text{seja, } N_{KOH} \cdot V_{KOH} = \frac{N_{xileno/MAH}}{2} V_{xileno/MAH} .$$

A Tabela C.1 apresenta os valores de concentração e volume obtidos por uma média de 3 titulações, já respeitando o fato da estequiometria da reação obedecer à proporção de 2:1.

Tabela C. 1 Obtenção da normalidade da solução de PP-g-MAH em xileno.

<b>V<sub>KOH</sub> (mL)</b>	<b>N<sub>KOH</sub></b>	<b>V<sub>xileno/MAH</sub> (mL)</b>	<b>N<sub>xileno/MAH</sub></b>
2,0	0,005	0,002	5,0

Pelas Equações (C.1) e (C.2) a seguir, tem-se que:

$$m = E_1 \cdot N \cdot V \quad (C.1)$$

$$E_1 = \frac{M}{n} \quad (C.2)$$

Onde  $m$  é a massa em gramas,  $E_1$  o equivalente em gramas (g/mol),  $N$  a normalidade,  $V$  o volume em litros,  $M$  a massa molar do material e  $n$  o número de hidroxilas ou hidrogênios ionizáveis.

Assim, para um volume adicionado de 150 mL de xileno teremos que a massa de MAH no xileno será de 0,01554g (para  $E_1 = 49,03$ ). Assim, lembrando que a massa inicial de PP-g-MAH que foi realmente dissolvida em 150 mL de xileno foi de 1,85 g, tem-se que em 1,85 g de PP-g-MAH tem



0,01554g de MAH. Portanto, em 20g de PP-g-MAH (massa inicial colocada para extração em acetona) teremos 0,168 g de MAH.

Assim, a porcentagem de MAH incorporado ao PP será:

$$\% MAH_{\text{incorporado}} = \frac{0,168}{20} \cdot 100 = 0,84\%$$

## APÊNDICE D

Figura D. 1. TGA do nanocompósito de PP com 0,5% de O-MMT.

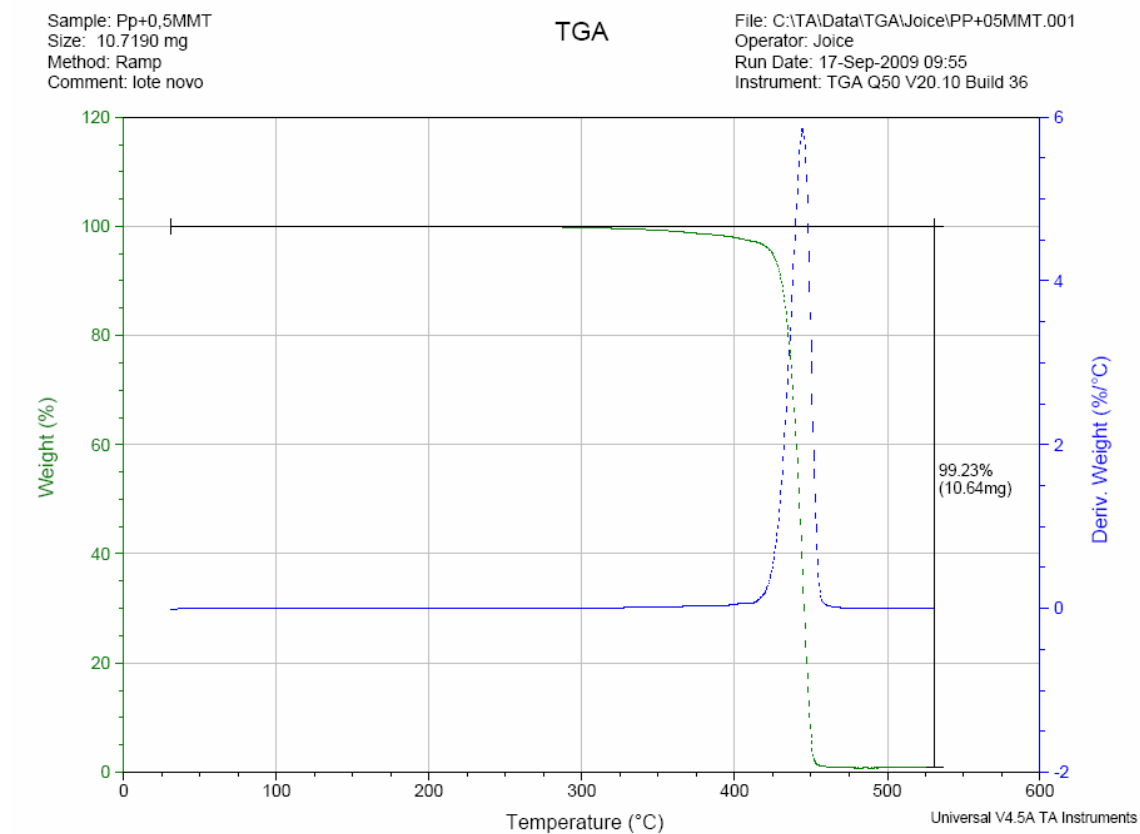


Figura D. 2. TGA do nanocompósito de PP com 1% de O-MMT.

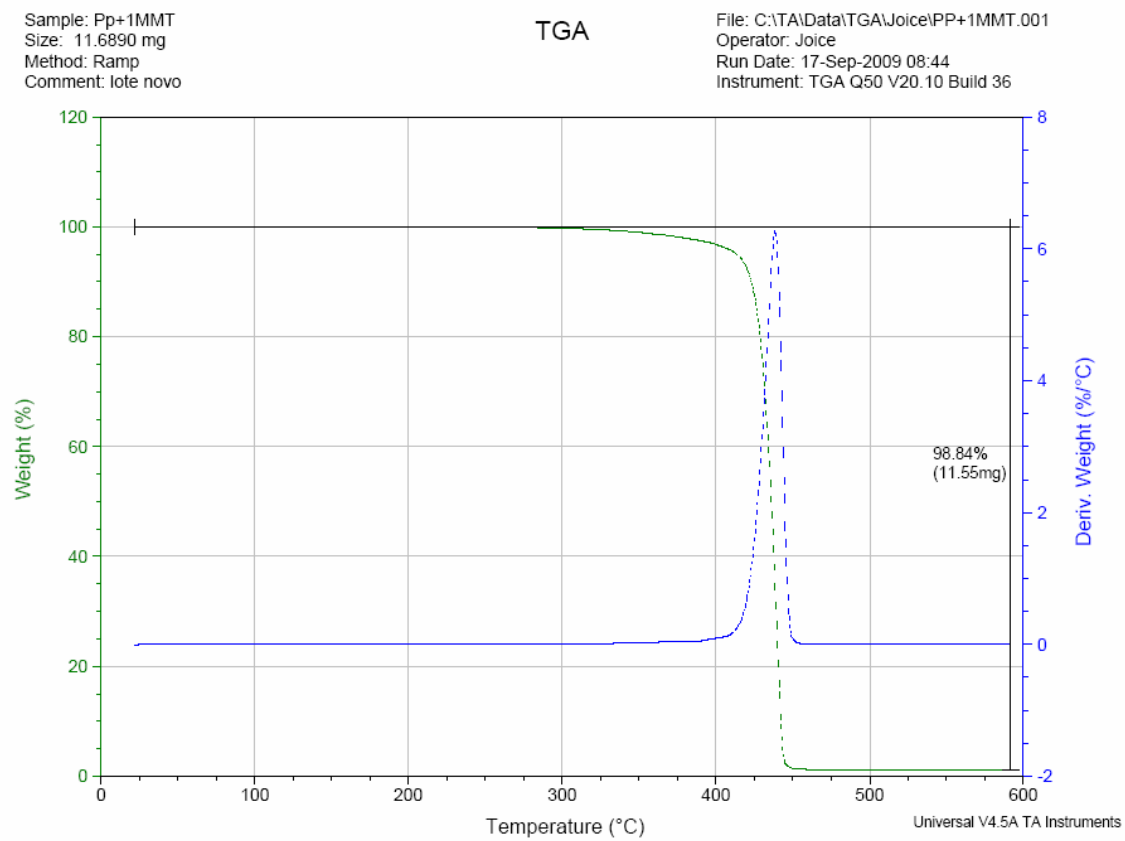


Figura D. 3. TGA do nanocompósito de PP com 2% de O-MMT.