HAL
open science

Etude d'un procédé d'élaboration et caractérisation de nanocomposites à base de polypropylène et de montmorillonite :

Anne Cristine Chinellato

To cite this version:

Anne Cristine Chinellato. Etude d'un procédé d'élaboration et caractérisation de nanocomposites à base de polypropylène et de montmorillonite :. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2005. Français. NNT : 2005INPL093N . tel-01752519

HAL Id: tel-01752519

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752519

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Ecole **N**ationale **S**upérieure des **I**ndustries **C**himiques

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Laboratoire des **S**ciences du **G**énie **C**himique

Thèse

présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR

DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **G**énie des **P**rocédés et des Produits

par

Anne Cristine CHINELLATO

Etude d'un procédé d'élaboration et caractérisation de nanocomposites à base de polypropylène et de montmorillonite

Soutenue publiquement le 10 novembre 2005 devant le jury

Rapporteurs :	Luc AVÉROUS	Ecole Européenne de Chimie, Polymères, Matériaux de Strasbourg ECPM/LIPHT
	Rosario E. S. BRETAS	Universidade Federal de São Carlos - DEMa/UFSCar
Examinateurs :	Luiz A. PESSAN	Universidade Federal de São Carlos - DEMa/UFSCar
	Guo-Hua HU	Institut National Polytechnique de Lorraine- LSGC/ENSIC/GRC
Invité :	Elias HAGE JR	Universidade Federal de São Carlos - DEMa/UFSCar

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Laboratoire des Sciences du Génie Chimique

École Nationale Supérieure des Industries Chimiques

THÈSE GÉNIE DES PROCÉDÉS ET DES PRODUITS

Etude d'un procédé d'élaboration et caractérisation de nanocomposites à base de polypropylène et de montmorillonite

Anne Cristine CHINELLATO, Thèse en cotutelle.
Professeur Guo-Hua HU, Directeur de thèse, LSGC, Groupe GRC
Professeur Luiz A. PESSAN, Co-Directeur de thèse, PPG-CEM/UFSCar

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

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLIPROPILENO/ARGILA ORGANOFÍLICA

Anne Cristine Chinellato

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

Orientador: Dr. Luiz Antonio Pessan
Co-Orientador: Dr. Guo-Hua Hu
Agência Financiadora: CAPES

São Carlos
2005

RÉSUMÉ

Ce travail concerne l'élaboration de nanocomposites à base de polypropylène/montmorillonite organophile (PP/o-MMT). Son but premier a été d'étudier l'efficacité d'un PP greffé acide acrylique (PP-g-AA) en tant qu'agent compatibilisant pour promouvoir l'intercalation et/ou l'exfoliation de l'o-MMT dans le PP, d'une part ; et les structures et les propriétés des composites obtenus, d'autre part. Deux sortes de PP-g-AA contenant la même quantité d'acide acrylique (6 % poids) mais ayant des masses molaires différentes ont été utilisés. La quantité de l'o-MMT utilisée a été de 0, 1 ou 5 % en poids et le rapport PP-g-AA/o-MMT de 0:1, 1:1, 2:1 ou 5:1 en poids. Les analyses aux rayons-X et par microscopie électronique à transmission ont montré qu'en l'absence de PP-g-AA, la structure du PP/o-MMT était similaire à celle d'un microcomposite conventionnel. Par contre, l'adition de PP-g-AA a rendu possible la formation des nanocomposites intercalés. Par rapport au PP pur, les PP/o-MMT ont montré une augmentation de la stabilité thermique d'environ 40°C ainsi qu'une augmentation en module élastique d'environ 30%. Cependant, cette augmentation a toujours été accompagnée d'une diminution de la résistance au choc des nanocomposites. L'incorporation de l'o-MMT dans le PP a toujours permis de diminuer sa perméabilité au CO_2 et l'addition du PP-g-AA a renforcé cet effet. Une diminution de 50% a été réalisée. Ces résultats ont permis de conclure que le PP-g-AA était un agent compatibilisant efficace pour promouvoir l'intercalation et/ou exfoliation de l'o-MMT dans le PP. Les deux PP-g-AA semblaient avoir une efficacité similaire. De manière générale, les composites contenant une plus grande quantité de PP-g-AA présentaient de meilleures propriétés.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYPROPYLENE/MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES

ABSTRACT

This work dealt with polypropylene/organically modified montmorillonite (PP/o-MMT) nanocomposites. The main objective was to study the efficiency of using an acrylic acid modified PP (PP-g-AA) as a compatibilizer to promote the intercalation and/or exfoliation of the o-MMT in the PP, on the one hand; and the structures and properties of the resulting composites, on the other hand. Two kinds of PP-g-AA having the same acrylic acid content (6 wt.%) and differing in molar mass were used. The o-MMT content was 0, 1, or 5 wt.% and the PP-g-AA/o-MMT mass ratio was 0:1, 1:1, 2:1 or 5:1. X-ray diffraction and transmission electronic microscopy showed that without PP-g-AA, the structure of the PP/o-MMT was like that of a conventional micro-composite. With PP-g-AA, the o-MMT was intercalated. Compared to the neat PP, the PP/o-MMT showed an increase in thermal stability of up to 40°C and 30% in elastic modulus. However this increase was concomitant to a decrease in impact strength as the compatibilizer/montmorilonite mass ratio increased. Incorporation of the o-MMT in the PP always led to a decrease in CO_2 permeability and the degree of decrease was more significant for compatibilized PP/o-MMT composites (better intercalation/exfoliation) reaching up to 50% with respect to the virgin PP. Based on the above results, it was concluded that the PP-g-AA was efficient to promote the intercalation/exfoliation of the o-MMT in the PP. However, there seemed no significant differences between the two PP-g-AA compatibilizers. Overall, for both PP-g-AA, better properties were obtained for higher PP-g-AA/o-MMT mass ratio.

RESUMO

Este trabalho de pesquisa teve como objetivo a preparação e estudo de nanocompósitos polipropileno/argila organofílica utilizando polipropileno funcionalizado com ácido acrílico (PP-g-AA) com agente compatibilizante. Para tanto, (nano)compósitos PP/argila organofílica foram preparados por intercalação no estado fundido em uma extrusora de rosca dupla, nas concentrações de 1% e 5% em massa de argila organofílica. Foram utilizados dois tipos de compatibilizantes (PP-g-AA) que possuem em sua estrutura a mesma quantidade de ácido acrílico (6% em massa) e diferem entre si somente em relação à massa molar do polipropileno base. A relação compatibilizante/argila organofílica utilizada foi de 1:1, 2:1 e 5:1. Os (nano)compósitos obtidos foram caracterizados em relação à sua morfologia e estrutura, propriedades térmicas, mecânicas, reológicas e de permeabilidade a CO_2. As análises de raios-x mostram que o espaçamento intercamadas da argila aumentou para todas as composições estudadas, sendo este efeito mais pronunciado nas amostras preparadas com a maior proporção compatibilizante/ argila organofílica. As micrografias de MET mostram a formação de nanocompósitos com estrutura intercalada para as amostras compatibilizadas e de um microcompósito convencional para a amostra contendo 5% de argila não compatibilizada. As análises de TGA mostraram um aumento da estabilidade térmica dos nanocompósitos em relação ao PP puro e também que este efeito é mais pronunciado com a incorporação do compatibilizante. As amostras compatibilizadas apresentaram 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 aos valores apresentados pelo PP puro. A permeabilidade ao CO_2 diminuiu para todas as amostras, sendo este efeito mais acentuado para as amostras compatibilizadas (estrutura mais intercalada/esfoliada de acordo com resultados de MET e raios-x) chegando-se a até 50% de redução em relação ao PP puro. De uma maneira geral pôde-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.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

RÉSUMÉ i
ABSTRACT iii
RESUMO v
ÍNDICE DE ASSUNTOS vii
ÍNDICE DE TABELAS ix
ÍNDICE DE FIGURAS xi
SÍMBOLOS E ABREVIAÇÕES xix

1. INTRODUÇÃO 1
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS 5
   2.1 Polipropileno 5
   2.2 Argila 11
   2.3 Compósitos 14
   2.4 Nanocompósitos 19
   2.5 Permeação 26
      Teoria do Estado Ativado 33
      Cristalinidade 35
      Cargas reforçantes 37
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 39
4. MATERIAIS E MÉTODOS 51
   4.1 Materiais 51
   4.2 Preparação dos nanocompósitos 53
   4.3 Preparação dos filmes 56
   4.4 Determinação da densidade dos filmes 56
   4.5 Preparação dos corpos de prova injetados 57
   4.6 Espalhamento de raios-X a altos ângulos (WAXS) 57
   4.7 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) 58
   4.8 Análises termogravimétricas (TGA) 58
   4.9 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) 59
   4.10 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) 59
   4.11 Propriedades mecânicas 60

4.12 Propriedades reológicas 61
4.13 Permeação ao dióxido de carbono (CO_2) 61
5. RESULTADOS E DISCUSSÂO 65
5.1 Espalhamento de raios X a altos ângulos (WAXS). 65
5.2 Microscopia eletrônica de transmissão – MET 74
5.3 Análise termogravimétrica - TGA 85
5.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) 91
5.5 Análise térmica dinâmico- mecânica (DMTA) 101
5.6 Propriedades mecânicas 111
5.7 Propriedades reológicas 120
5.8 Permeação ao dióxido de carbono (CO_2) 131
5.9 Densidade e aspecto físico dos nanocompósitos. 137
6. CONCLUSÕES 141
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 145
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 147

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1.1: Capacidade instalada para a produção de polipropileno no Brasil 5
Tabela 2.1.2: Parâmetros de solubilidade do PP e dos compatibilizantes 11
Tabela 2.2.1: Estrutura química dos 2:1 filossilicatos mais comuns 12
Tabela 4.1.1: Propriedades gerais do PPC 5660 51
Tabela 4.1.2: Propriedades do Polybond® AA1001 52
Tabela 4.1.3: Propriedades do Polybond® AA1002 52
Tabela 4.2.1: Perfis de rosca e temperatura usados neste trabalho 54
Tabela 4.2.2: Composição das amostras preparadas 55
Tabela 5.1.1: Distância do plano basal (001) da argila organofílica obtida por WAXS para diversos materiais analisados neste trabalho 70
Tabela 5.3.1: Valores obtidos por análise termogravimétrica para a argila organofílica, o polipropileno e os nanocompósitos preparados neste trabalho 86
Tabela 5.4.1: Dados obtidos a partir dos termogramas de DSC para as amostras de PP e PP (nano)compósitos com 1% em massa de argila organofílica preparados com os compatibilizantes AA1001 e AA1002 94
Tabela 5.4.2: Índices de cristalinidade (Xc) obtidos para o primeiro e segundo aquecimentos das amostras preparadas com 1% em massa de argila organofílica e os compatibilizantes AA1001 e AA1002 95
Tabela 5.4.3: Dados obtidos a partir dos termogramas de DSC para o PP e para os (nano)compósitos preparados com 5% em massa de argila organofílica e os compatibilizantes AA1001 e AA1002 99
Tabela 5.4.4: Índices de cristalinidade (Xc) obtidos para o primeiro e segundo aquecimentos das amostras preparadas com 5% em massa de argila organofílica e os compatibilizantes AA1001 e AA1002 101
Tabela 5.5.1: Módulo elástico (E') a várias temperaturas, temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de distorção térmica (HDT) para os (nano)compósitos preparados com 1% em massa de argila organofílica ... 106

Tabela 5.5.2: Módulo elástico (E') a várias temperaturas, temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de distorção térmica (HDT) para os (nano)compósitos preparados com 5% em massa de argila organofílica... 110
Tabela 5.6.1: Valores das propriedades mecânicas obtidas para filmes dos (nano)compósitos preparados com 1 e 5 % em massa de argila organofílica e os diferentes compatibilizantes..... 112
Tabela 5.6.2: Valores das propriedades mecânicas obtidas para corpos de prova injetados dos (nano)compósitos preparados com 1 e 5 % em massa de argila organofílica e os diferentes compatibilizantes 117
Tabela 5.6.3: Valores de resistência ao impacto Izod entalhado obtidos para os (nano)compósitos preparados neste trabalho..... 119
Tabela 5.8.1: Permeabilidade ao CO2 a 35°C a diferentes pressões do permeante para os (nano)compósitos preparados com 1% em massa de argila organofílica..... 132
Tabela 5.8.2: Permeação ao CO_2 a 35°C para os (nano)compósitos preparados com 5% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1002..... 135
Tabela 5.9.1: Valores de densidade obtidos por picnometria para filmes dos (nano)compósitos preparados neste trabalho 138

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1.1: Esquema da polimerização do polipropileno 5
Figura 2.1.2: Divisão no mercado de resinas plásticas no Brasil 6
Figura 2.1.3: Configurações do polipropileno segundo sua taticidade: a) isotático, b) sindiotático, c) atático 6
Figura 2.1.4: Estrutura química do polipropileno funcionalizado (a) com anidrido maleico (b) com ácido acrílico 10
Figura 2.2.1: Estrutura da montmorilonit 13
Figura 2.3.1: Cargas do tipo fibra e do tipo placa e os esferóides que as representam 18
Figura 2.4.1: Processo de intercalação no estado fundido 20
Figura 2.4.2 Tipos de estrutura possíveis em (nano)compósitos polímero-argila 22
Figura 2.4.3: Detalhe do cálculo da espessura de uma camada de argila e da espessura de um agregado com várias camadas oriundas de uma montmorilonita organofílica 24
Figura 2.4.4: Gráfico de HDT versus porcentagem de argila obtido no trabalho de Paul e Fornes 25
Figura 2.5.1: Esquema do processo de permeação através de membranas densas 26
Figura 2.5.2: Permeação através de um filme em função do tempo 29
Figura 2.5.3: Formação do estado ativado no salto difusional 33
Figura 2.5.4: Comparação do caminho difusional de um penetrante através de a) um compósito e de b) um nanocompósito 38
Figura 4.1.1: Estrutura do modificador orgânico da argila Cloisite 20A 53
Figura 4.2.1: Tipos de elemento utilizados para a montagem do perfil de roscautilizado para a preparação do concentrado e dos nanocompósitos 54
Figura 4.3.1: Esquema da termoprensagem 56
Figura 4.7.1: Esquema do corte das amostras utilizadas analisadas por MET 58

Figura 4.13.1: Representação esquemática do sistema de permeabilidade a gás 62
Figura 4.13.2: Representação esquemática da célula de permeação 63
Figura 5.1.1: Curvas de WAXS a) da argila organofílica Cloisite 20A completa b) detalhe a menores ângulos 65
Figura 5.1.2: Curva de WAXS do polipropileno utilizado neste trabalho 66
Figura 5.1.3: Curvas de WAXS do polipropileno, argila organofílica e misturas contendo 1 e 5% em massa de argila 66
Figura 5.1.4: Curvas de WAXS obtidas para a argila organofílica Cloisite 20 A, mistura PP+5% em massa de argila organofílica, e misturas PP+ 5% em massa de argila organofílica compatibilizadas com AA1001 67
Figura 5.1.5: Curvas de WAXS obtidas para a argila organofílica Cloisite 20 A, mistura PP+5% em massa de argila organofílica, e misturas PP+ 5% em massa de argila organofílica compatibilizadas com AA1001: detalhe da região do plano 001 da argila 68
Figura 5.1.6: Curvas de WAXS obtidas para a argila organofílica Cloisite 20 A, mistura PP+5% em massa de argila organofílica, e misturas PP+ 5% em massa de argila organofílica compatibilizadas com AA1001: detalhe da região cristalina do PP 68
Figura 5.1.7: Curvas de WAXS obtidas para a argila organofílica Cloisite 20 A, mistura PP+5% em massa de argila organofílica, e misturas PP+ 5% em massa de argila organofílica compatibilizadas com AA1002 69
Figura 5.1.8: Curvas de WAXS obtidas para a argila organofílica Cloisite 20 A, mistura PP+5% em massa de argila organofílica, e misturas PP+ 5% em massa de argila organofílica compatibilizadas com AA1002: detalhe da região do plano 001 da argila 69
Figura 5.1.9: Curvas de WAXS obtidas para a argila organofílica Cloisite 20 A, mistura PP+5% em massa de argila organofílica, e misturas PP+ 5% em massa de argila organofílica compatibilizadas com AA1002: detalhe da região cristalina do PP 70
Figura 5.1.10: Curvas de WAXS na faixa de 2θ= 12 -24° 72
Figura 5.1.11: Espectro de raio-x da fase cristalina γ para o PP isotático 73

Figura 5.2.1: Micrografia da amostra PP+5% em massa de argila organofílica sem compatibilizante: a) detalhe de um agregado b) detalhe de uma região intercalada 75
Figura 5.2.2: Micrografia da amostra AA1001- 5A5: a) agregados b) detalhe de uma região intercalada 76
Figura 5.2.3: Micrografia da amostra AA1002- 5A5: a) agregados b) detalhe de uma região intercalada 77
Figura 5.2.4: Micrografias da amostra AA1001- 10A5: a) agregados com partículas maiores e maior concentração b) agregados com menor concentração e tamanho 78
Figura 5.2.5: Micrografias da amostra AA1001- 10A5: a) partículas pequenas com esfoliação b) detalhe de uma região intercalada 79
Figura 5.2.6: Micrografias da amostra AA1002- 10A5: a) agregados b) região intercalada 80
Figura 5.2.7: Micrografias da amostra AA1002- 10A5: ampliação de uma região intercalada 81
Figura 5.2.8: Micrografias da amostra AA1001- 25A5: agregados 81
Figura 5.2.9: Micrografias da amostra AA1001- 25A5: detalhe de uma região intercalada 82
Figura 5.2.10: Micrografias da amostra AA1002- 25A5: agregados 82
Figura 5.2.11: Micrografias da amostra AA1002- 25A5: detalhe de regiões intercaladas 83
Figura 5.3.1: Curvas de TGA comparativas para a argila organofílica, o polipropileno e misturas de polipropileno com 1 e 5 % em massa de argila 85
Figura 5.3.2: Curvas de TGA comparativas para o polipropileno e os (nano)compósitos preparados com 1% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1001 87
Figura 5.3.3: Curvas de TGA comparativas para o polipropileno e os (nano)compósitos preparados com 5 % em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1001 87

Figura 5.3.4: Curvas de TGA comparativas para o polipropileno e os (nano)compósitos preparados com 1% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1002 88
Figura 5.3.5: Curvas de TGA comparativas para o polipropileno e os (nano)compósitos preparados com 5% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1002 88
Figura 5.4.1: Termogramas de DSC para amostras de PP e PP (nano)compósitos com 1% em massa de argila organofílica preparados com o compatibilizante AA1001: a) aquecimento b) resfriamento 91
Figura 5.4.2: Termogramas de 2º aquecimento para amostras de PP e PP (nano)compósitos com 1% em massa de argila organofílica preparados com o compatibilizante AA1001 92
Figura 5.4.3: Termogramas de aquecimento para amostras de PP e PP (nano)compósitos com 1% em massa de argila organofílica preparados com o compatibilizante AA1002 92
Figura 5.4.4: Termogramas de DSC para amostras de PP e PP (nano)compósitos com 1% em massa de argila organofílica preparados com o compatibilizante AA1002: a) resfriamento b) 2º aquecimento 93
Figura 5.4.5: Termogramas de DSC para amostras de PP e PP (nano)compósitos com 5% em massa de argila organofílica preparados com o compatibilizante AA1001: a) aquecimento b) resfriamento 96
Figura 5.4.6: Termogramas de 2º aquecimento para amostras de PP e PP (nano)compósitos com 5% em massa de argila organofílica preparados com o compatibilizante AA1001 97
Figura 5.4.7: Termogramas de aquecimento para amostras de PP e PP (nano)compósitos com 5% em massa de argila organofílica preparados com o compatibilizante AA1002 97
Figura 5.4.8: Termogramas de DSC para amostras de PP e PP (nano)compósitos com 5% em massa de argila organofílica preparados com o compatibilizante AA1002: a) resfriamento b) 2º aquecimento 98

Figura 5.5.1: Espectros de relaxação dinâmico-mecânico dos (nano)compósitos preparados com 1% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1001: a) módulo elástico (E') b) módulo de perda (E") 102
Figura 5.5.2: Curva da tangente de perda (tan δ) dos (nano)compósitos preparados com 1% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1001 103
Figura 5.5.3: Curva do módulo elástico (E') dos (nano)compósitos preparados com 1% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1002 103
Figura 5.5.4: Espectros de relaxação dinâmico-mecânico dos (nano)compósitos preparados com 1% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1002: a) módulo de perda (E'') b) tangente de perda (tan δ) 104
Figura 5.5.5: Curva do módulo elástico (E') dos (nano)compósitos preparados com 5% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1001 107
Figura 5.5.6: Espectros de relaxação dinâmico-mecânico dos (nano)compósitos preparados com 5% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1001: a) módulo de perda (E") b) tangente de perda (tan δ) 108
Figura 5.5.7: Espectros de relaxação dinâmico-mecânico dos (nano)compósitos preparados com 5% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1002: a) módulo elástico (E') b) módulo de perda (E") 109
Figura 5.5.8: Curva da tangente de perda (tan δ) dos (nano)compósitos preparados com 5% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1002. 110
Figura 5.6.1: Curvas de tensão deformação obtidas nos ensaios de tração dos corpos de prova injetados dos (nano)compósitos contendo 1% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1001. As curvas estão deslocadas no eixo x 114

Figura 5.6.2: Curvas de tensão deformação obtidas nos ensaios de tração dos corpos de prova injetados dos (nano)compósitos contendo 1% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1002. As curvas estão deslocadas no eixo x 114
Figura 5.6.3: Curvas de tensão deformação obtidas nos ensaios de tração dos corpos de prova injetados dos (nano)compósitos contendo 5% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1001. As curvas estão deslocadas no eixo x 115
Figura 5.6.4: Curvas de tensão deformação obtidas nos ensaios de tração dos corpos de prova injetados dos (nano)compósitos contendo 5% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1002. As curvas estão deslocadas no eixo x 115
Figura 5.7.1: Gráfico da viscosidade complexa (η*) por freqüência para o PP, os compatibilizantes AA1001 e AA1002 puros e as amostras preparadas com 1 e 5 % em massa de argila organofílica 122
Figura 5.7.2: Gráfico de G' por freqüência para o PP, os compatibilizantes AA1001 e AA1002 puros e as amostras preparadas com 1 e 5 % em massa de argila organofílica. Detalhe da inclinação de cada uma das curvas na região de 0,02 a 0,1 rad/s 123
Figura 5.7.3: Gráfico da viscosidade complexa (η*) por freqüência para o PP, e as amostras preparadas com 1% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1001 124
Figura 5.7.4: Gráfico da viscosidade complexa (η*) por freqüência para o PP, e as amostras preparadas com 1% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1002 124
Figura 5.7.5: Gráfico de G' por freqüência para o PP, as amostras preparadas com 1% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1001. Detalhe da inclinação de cada uma das curvas na região de 0,02 a 0,1 rad/s 125

Figura 5.7.6: Gráfico de G' por freqüência para o PP, as amostras preparadas com 1% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1002. Detalhe da inclinação de cada uma das curvas na região de 0,02 a 0,1 rad/s 126
Figura 5.7.7: a) Gráfico da viscosidade complexa (η*) por freqüência para o PP, as amostras preparadas com 5% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1001 b) detalhe da região de baixas freqüências... 127
Figura 5.7.8: a) Gráfico da viscosidade complexa (η*) por freqüência para o PP, as amostras preparadas com 5% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1002 b) detalhe da região de baixas freqüências... 128
Figura 5.7.9: Gráfico de G' por freqüência para o PP, as amostras preparadas com 5% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1001. Detalhe da inclinação de cada uma das curvas na região de 0,01 a 0,1 rad/s 130
Figura 5.7.10: Gráfico de G' por freqüência para o PP, as amostras preparadas com 5% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1001. Detalhe da inclinação de cada uma das curvas na região de 0,01 a 0,1 rad/s 130
Figura 5.8.1: Permeação ao CO_2 a 35^oC para os (nano)compósitos preparados com 1% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1001 133
Figura 5.8.2: Permeação ao CO_2 a 35^oC para os (nano)compósitos preparados com 1% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1002 133
Figura 5.8.3: Permeação ao CO_2 a 35^oC para os (nano)compósitos preparados com 5% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1001 135
Figura 5.8.4: Permeação ao CO_2 a 35^oC para os (nano)compósitos preparados com 5% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1002 136

Figura 5.8.5: Permeação ao CO_2 a 35^oC para os (nano)compósitos preparados com 5% em massa de compatibilizante 137
Figura 5.9.1: Aspecto dos (nano)compósitos preparados neste trabalho..... 139

SÍMBOLOS E ABREVIAÇÕES

λ = comprimento do salto difusional

ρ = densidade (g/cm^3)

μ = espaço livre disponível para difusão do permeante

η = fator de alinhamento da carga

τ = fator de tortuosidade

ϕ = fração volumétrica

ω = frequência

ζ = parâmetro de reforço

θ = tempo de indução para permeação ou “time lag”

η^* = viscosidade complexa em cisalhamento

β' = parâmetro relacionado com a restrição ao inchamento e à sorção causada pela ação dos cristalitos

ν_0 = coeficiente de Poisson da matriz

ϕ_a = fração de fase amorfa

ϕ_f = fração volumétrica da carga

ΔHc = entalpia de cristalização

$\Delta H_{f100\%}$ = entalpia de fusão do material 100% cristalino

ΔH_f = entalpia de fusão

$\tilde{V}$ = volume molar (cm^3/mol)

μ = caminho médio disponível por onde o penetrante poderá difundir

σ'_m = tensão da matriz na deformação máxima da fibra

σ_c = resistência a tração do compósito

σ_f = resistência a tração da fibra

τ_c = resistência ao cisalhamento

^{13}C-RMN = ressonância magnética nuclear de carbono

^{15}N-NMR = ressonância magnética nuclear de nitrogênio

Å = ângstron

A = área de permeação

AA1001 = polipropileno funcionalizado com ácido acrílico (MFI = 40g/10min)

AA1002 = polipropileno funcionalizado com ácido acrílico (MFI = 20g/10min)

Al = alumínio

ASTM = American Standards for Testing of Materials

b_A = constante de afinidade de Langmuir

Barrer = unidade de medida de permeabilidade $(cm^3.cm)/(s.cm^2.cmHg)\ x10^{-10}$

c = concentração

C'_{HA} = capacidade de Langmuir

C_D = concentração de moléculas do penetrante dissolvidas na matriz polimérica

CEC = capacidade de troca iônica

C_H = concentração de moléculas do penetrante dissolvidas nos vazios da matriz polimérica

CNTP = condições normais de temperatura e pressão

CO_2 = dióxido de carbono

D = coeficiente de difusão (cm^2/s)

d = distância

d' = distância a ser percorrida pelo penetrante com a camada do silicato

D_0 = coeficiente de difusão na concentração zero

d_{001}= distância do plano basal (001) da argila organofílica

D_{DA} = coeficiente de difusão característico das populações de gás sorvidas na matriz polimérica referentes à lei de Henry

DEC = densidade de energia coesiva

D_{HA} = coeficiente de difusão característico das populações de gás sorvidas na matriz polimérica referentes à lei de Langmuir

DMTA = análises termo-dinâmico-mecânicas

DRX = difração de raios-X

DSC = calorimetria exploratória diferencial

DTGA = derivada da curva de TGA

E' = módulo de armazenamento elástico

E'' = módulo de perda

E_{11} = módulo elástico na região longitudinal

E_{22} = módulo elástico na região transversal

E_c = módulo do compósito

E_d = energia de ativação do processo de difusão

E_f = módulo da carga

E_m = módulo da matriz

EPR = borracha eteno - propileno

EVA = Copolímero etileno - acetato de vinila

G’ = módulo de armazenamento em cisalhamento

G’’ = módulo de perda em cisalhamento

HDT = temperatura de distorção térmica

HT = cadeia carbônica do modificador orgânico da argila

J = fluxo do permeante

k_d = coeficiente de solubilidade de Henry

k_{DA} = coeficiente de sorção do penetrante nas regiões densificadas da matriz polimérica

l = comprimento

L = espessura

l/W = fator de forma da carga

l_c = comprimento crítico da fibra

M = massa molar

meq = miliequivalente

MET = microscopia eletrônica de transmissão

MFI = índice de fluidez

Mg = magnésio

MMT = montmorilonita

M_w = massa molar ponderal média

N = fluxo normalizado pela diferença de pressão parcial e pela espessura

n = número de moles

P = coeficiente de permeabilidade

p = pressão parcial

p_1 = pressão parcial do penetrante anterior a uma membrana

p_2 = pressão parcial do penetrante posterior a uma membrana

PA = poliamida

p_A = pressão parcial do penetrante

PA-6 = poliamida-6

PC = policarbonato

p_c = propriedade do compósito

PCL = policaprolactama

PE = polietileno

PEAB = polietileno de alta densidade

PEBD = polietileno de baixa densidade

PEBDL = polietileno de baixa densidade linear

PET = poli(tereftalato de etileno)

p_f = propriedade da fibra

p_m = propriedade da matriz

PMMA = poli(metacrilato de metila)

P_{NC} = permeabilidade relativa do nanocompósito

P_P = permeabilidade relativa do polímero puro

PP = polipropileno isotático

PP-g-AA = polipropileno funcionalizado com ácido acrílico

PP-*g*-AM = polipropileno funcionallizado com anidrido maleico

PP-*g*-DEM = polipropileno funcionallizado com DEM (dietil maleato)

P_r = permeabilidade relativa

PS = poliestireno

PU = poliuretana

Q = quantidade total de permeante (cm^3)

Q_t = quantidade de permeante que atravessa o material com o tempo

R = constante dos gases

S = coeficiente de solubilidade

S_a = solubilidade do material 100% amorfo

SiO_4 = sílica

sPP = polipropileno sindiotático

T = temperatura

t = tempo

tanδ = coeficiente de amortecimento

T_c = temperatura de cristalização durante o resfriamento (ºC)

TEM = transmission electronic microscopy

T_f = temperatura de fusão cristalina (ºC)

T_g = temperatura de transição vítrea (ºC)

TGA = análise termogravimétrica

U = velocidade molecular média do penetrante

V = volume

V_f = fração volumétrica da fibra

W = espessura das camadas de argila

WAXS = espalhamento de raios-X a altos ângulos

Xc_1 = índice de cristalinidade relativo calculado com os dados do primeiro aquecimento

Xc_2 = índice de cristalinidade relativo calculado com os dados do segundo aquecimento

z = fator de compressibilidade para gases não ideais

1. INTRODUÇÃO

A utilização de materiais poliméricos vem crescendo em importância e quantidade no mundo todo devido a características a eles pertinentes tais como: baixo peso, transparência, processabilidade, possibilidade de moldagem nas mais diferentes formas, resistência ao estilhaçamento e baixo custo, tornando-se competitivos frente aos materiais tradicionais como vidros e metais. Este conjunto de novas aplicações requer, necessariamente, um novo conjunto de propriedades não intrínsecas aos polímeros puros. Desse modo, técnicas de tratamentos químicos e superficiais, fabricação de blendas poliméricas e materiais multicamadas, incorporação de cargas, fibras e aditivos, têm sido utilizados visando adequar as características do material às necessidades da aplicação desejada. Entretanto, paralelamente às melhorias obtidas, algumas desvantagens podem também ocorrer na obtenção destes novos materiais tais como aumento do numero de etapas do processo produtivo, incorporação de componentes tóxicos no polímero, diminuição da possibilidade e da facilidade de reciclagem dos resíduos. Portanto, novos processos e tecnologias que visam conferir aos polímeros melhores propriedades, sem apresentar ou minimizando as desvantagens, são continuamente pesquisados.

A nanotecnologia vem recebendo atenção especial nos meios acadêmico, industrial e estratégico do Brasil e do mundo, sendo apontada como um dos setores mais promissores para novas conquistas e descobertas que certamente provocarão profundas transformações no desenvolvimento e entendimento do conhecimento cientifico, bem como nos produtos e mercados da industria em geral. Neste contexto ganhou uma atenção maior, no começo da década de 90, uma nova família de materiais conhecida como nanocompósitos.

Os nanocompósitos são materiais compósitos nos quais a fase dispersa apresenta pelo menos uma das suas dimensões em escala nanométrica. Em sua ampla revisão sobre o assunto Komarneni [1] dividiu os nanocompósitos em cinco grandes grupos: a) nanocompósitos sol-gel, b) nanocompósitos intercalados, c) nanocompósitos do tipo “entrapment”, d) nanocompósitos de

cerâmicas eletrônicas e e) nanocompósitos cerâmicos estruturais. Tratando-se especificamente de matriz polimérica, os nanocompósitos podem conter, como fase dispersa, óxidos de Si ou mistos Si-Ti sintetizados pelo processo sol-gel [2,3], pérolas de sílica [4], zeólitas [5], dispersões coloidais de polímeros rígidos [6] e outros materiais.

Dentre os nanocompósitos intercalados, uma família alvo de interesse por parte de inúmeros grupos de pesquisa de universidades e empresas é a dos nanocompósitos de matriz polimérica com fase inorgânica argilosa. Muitos polímeros têm sido estudados com a finalidade de produzir nanocompósitos com argila, sendo a poliamida e as poliolefinas alguns dos mais utilizados para esse objetivo, visando principalmente substituir metais e termoplásticos de engenharia em aplicações automotivas. Os nanocompósitos poliméricos normalmente apresentam uma grande melhoria em propriedades quando comparados à matriz de polímero puro e aos micro e macro compósitos convencionais. Além disso, ao contrário dos compósitos convencionais, os nanocompósitos poliméricos oferecem a vantagem de não afetar consideravelmente a transparência, peso e processabilidade da matriz polimérica e ainda podem ser processados em equipamentos convencionais de transformação de polímeros sem provocar dano ou desgaste adicional. Desta forma, o domínio científico e tecnológico sobre o desenvolvimento de nanocompósitos formados a partir de polímeros existentes e de técnicas de processamento convencionais no estado fundido (extrusão, moldagem por injeção, moldagem a sopro, filmes planos, filmes tubulares, etc), pode ampliar de forma bastante positiva o mercado de aplicações dos materiais poliméricos e enriquecer o conhecimento das relações estrutura-propriedade em polímeros.

Neste trabalho foram preparados nanocompósitos de polipropileno e argila organofílica através da intercalação no estado fundido com o objetivo de promover melhorias nas propriedades mecânicas e diminuição na permeabilidade a gases deste material. A escolha do polipropileno (PP) se fez devido à sua importância em termos de volume de material produzido, diversidade de aplicações, disponibilidade e baixo preço no mercado, além da fácil processabilidade.

Para a obtenção de nanocompósitos é necessária a formação de interações entre a argila e o polímero, o que é bastante difícil para as moléculas apolares do PP. A solução encontrada para aumentar esta interação e assim otimizar as propriedades dos nanocompósitos preparados, foi a utilização de polipropilenos funcionalizados com grupos polares. Com este objetivo, dois tipos de polipropileno funcionalizados com ácido acrílico foram utilizados como agente compatibilizante do sistema, sendo uma alternativa para a produção de nanocompósitos polipropileno-argila organofílica.

A escolha do PP-g-AA como compatibilizante se deve ao fato de este tipo de material já ser utilizado na compatibilização de compostos de polipropileno; por apresentar maior grau de funcionalização (~6% em massa de ácido acrílico) em relação aos compatibilizantes de polipropileno mais comumente utilizados para esta finalidade, funcionalizados com anidrido maleico (~1% em massa de anidrido maleico) e por não ter até o presente momento sido estudado para a compatibilização de nanocompósitos polímero/ argila organofílica. Um outro fator a ser considerado foi a possibilidade de estudar a diferença existente entre a utilização de um compatibilizante com maior (AA1002) ou menor (AA1001) massa molar e a mesma quantidade e tipo de grupos funcionais.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Polipropileno

O polipropileno é uma resina termoplástica linear, apolar obtida através da polimerização do propeno com o uso de catalisadores estereoespecíficos.

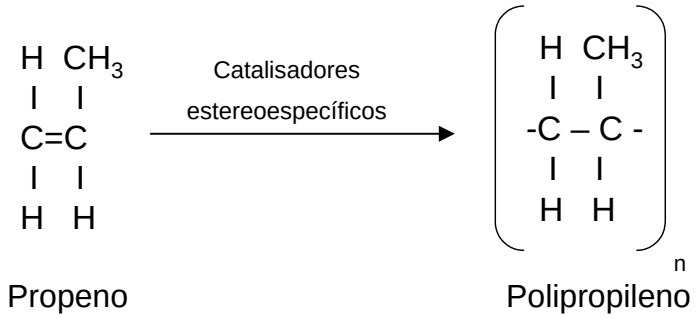


Figura 2.1.1: Esquema da polimerização do polipropileno.

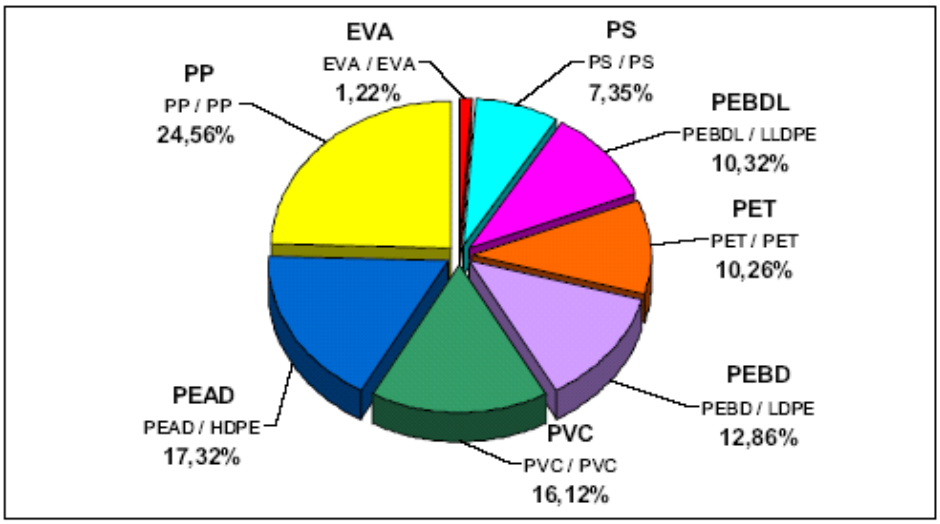
Sua produção industrial começou em 1957 por Montecatini, três anos após sua descoberta por Natta. Hoje em dia é uma das resinas poliolefínicas que mais tem crescido em importância a nível mundial. Este desempenho se deve ao progresso no desenvolvimento de sistemas catalíticos Ziegler-Natta e sua tecnologia de produção e aos novos catalisadores metalocênicos. O crescimento da demanda de polipropileno no mercado se deve também a sua versatilidade, e entre outros benefícios, fácil processabilidade, baixo custo e reciclabilidade.

No Brasil o Polipropileno é produzido desde a década de 70 e possui hoje uma capacidade instalada de 1.425.000 toneladas anuais.

Tabela 2.1.1: Capacidade instalada para a produção de polipropileno no Brasil.

Produto	Empresa	Localização	Capacidade Instalada (ton/ano)
PP	Braskem	RS	650.000
	Ipiranga Petroquímica	RS	150.000
	Polibrasil Resinas	BA/RJ/SP	625.000
	TOTAL		**1.425.000**

Fonte: Guia da Indústria Quimica Brasileira – ABIQUIM - Jan/2005



Fonte: Produção - ABIQUIM; Importação e Exportação - Sistema ALICE Jan/2005 - MDIC

Figura 2.1.2: Divisão no mercado de resinas plásticas no Brasil.

Dependendo do iniciador e do processo de polimerização, o polipropileno pode apresentar diferentes configurações: isotática, atática e sindiotática. No polipropileno isotático a cadeia principal apresenta conformação zigue-zague planar com os grupos metila localizados do mesmo lado em relação ao plano da cadeia principal. No polipropileno sindiotático os grupos metila se encontram alternados e no atático estes estão distribuídos aleatoriamente, como mostrado na Figura 2.1.3.

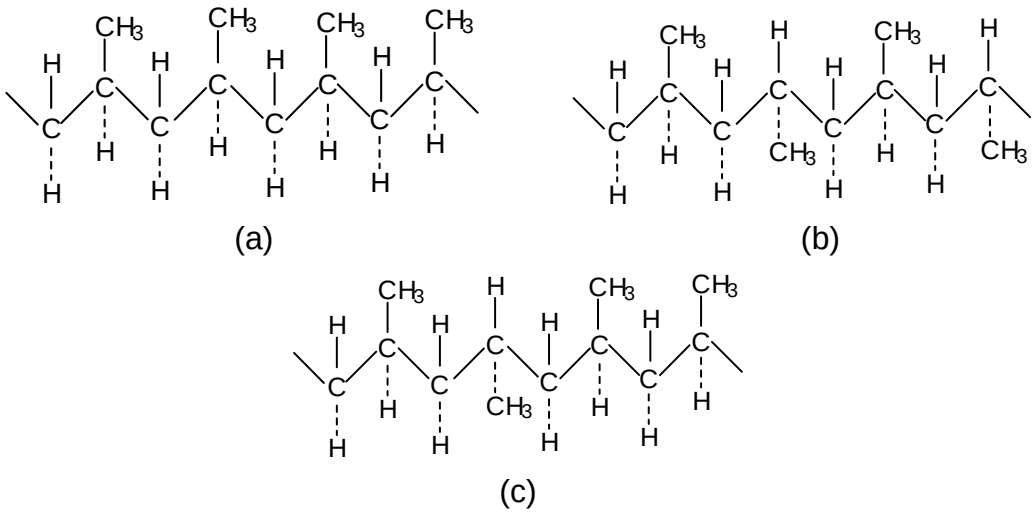


Figura 2.1.3: Configurações do polipropileno segundo sua taticidade: a) isotático, b) sindiotático, c) atático.

Devido ao impedimento estéreo dos grupos metila, o polipropileno isotático assume a conformação helicoidal e simetria ternária, ou seja, três unidades monoméricas são necessárias para completar uma volta da hélice. Um segundo grau de ordem estrutural se deve às interações espaciais das macromoléculas, sindiotáticas ou isotáticas, ou de diferentes segmentos da mesma molécula dobrados sobre si mesmos, podendo criar uma ordem tridimensional e então um retículo cristalino real.

O polipropileno isotático é um material polimórfico que pode apresentar diferentes formas cristalinas, tais como: monoclínica (α), hexagonal (β) e triclínica (γ). A ocorrência destas formas é dependente de vários fatores, entre eles: o tratamento térmico a que são submetidas às amostras, a massa molar e o grau de isotaticidade [7].

Na cristalização do PP forma-se essencialmente a forma monoclínica (α), que pode ser acompanhada por uma menor ou maior quantidade de forma (β) em um super-resfriamento mais intenso. A forma (γ) pode ser obtida em polipropilenos de baixa massa molar, degradados ou em amostras cristalizadas sob alta pressão [8]. Atualmente alguns autores apresentaram a possibilidade de obtenção de fase (γ) cristalina em nanocompósitos PP/argila [9].

No polipropileno cristalino as moléculas se dobram repetidamente sobre elas mesmas formando lamelas, cujo tamanho (10-50nm) é função das condições de cristalização. A formação de agregados cristalinos com maiores graus de ordem dá origem aos chamados esferulitos. Quatro tipos de esferulitos diferentes podem ser encontrados em polipropilenos. Esta classificação é feita segundo as diferentes propriedades óticas destes esferulitos quando observados sob luz polarizada. Os esferulitos I e II apresentam a formação de uma estrutura Cruz de Malta bem definida e podem ser diferenciados por birrefringência, que para o primeiro caso é positiva e para o segundo é levemente negativa.Os esferulitos que apresentam birrefringência negativa são os do tipo III. A birrefringência dos esferulitos do tipo IV é mais intensa em seu valor negativo. A forma cristalina (α) é encontrada nos esferulitos chamados de tipo I e II. A forma (β) é encontrada nos tipos III e IV [8].

A taxa de resfriamento imposta ao polipropileno isotático afeta o número e tamanho de seus esferulitos, assim sendo, em resfriamento lento é formada uma pequena quantidade de núcleos, resultando em uma pequena quantidade de grandes esferulitos. Por outro lado em resfriamento rápido é formada uma grande quantidade de núcleos resultando em muitos esferulitos de tamanho reduzido.

De acordo com Frank [10] a presença dos grupos metila no polipropileno confere um certo enrijecimento da cadeia, limitando o movimento destas e, por isso, a cristalização raramente excede 65-75%, mesmo quando o material possui isotaticidade de 95-97%. Assim sendo o polipropileno isotático é um material que apresenta cristalinidade enquanto que o polipropileno atático é praticamente amorfo. O valor de entalpia de fusão do polipropileno isotático referente à amostra 100% cristalina é de 165 ± 18 J/g (39,4 ± 4 cal/g) [11].

A influência da massa molar nas propriedades do polipropileno, segundo Brydson [12] é freqüentemente o oposto do verificado em outros termoplásticos. Embora um aumento na massa molar conduza a um aumento na viscosidade do fundido e na resistência ao impacto, isto também causa uma diminuição na resistência à tração, no escoamento, dureza, rigidez e temperatura de amolecimento. Este comportamento pode ser atribuído ao fato de as cadeias com maior massa molar não se cristalizarem tão facilmente quanto cadeias menores, conduzindo a um menor grau de cristalinidade.

As propriedades mecânicas do PP isotático são fortemente influenciadas por sua cristalinidade. Devido a sua temperatura de fusão cristalina ser relativamente alta, quando em comparação com outros polímeros, sua fase cristalina lhe confere uma certa resistência mecânica até altas temperaturas. Porém a utilização do polipropileno é limitada por sua fragilidade na faixa de transição vítrea. Ainda devido à sua cristalinidade, o PP isotático é solúvel apenas a temperaturas elevadas (acima de 80°C) em xileno, tetralina, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos clorados [10].

Além dos homopolímeros, existe também uma vasta gama de copolímeros e terpolímeros de polipropileno. Estes copolímeros podem ser: copolímeros aleatórios ou copolímeros em bloco.

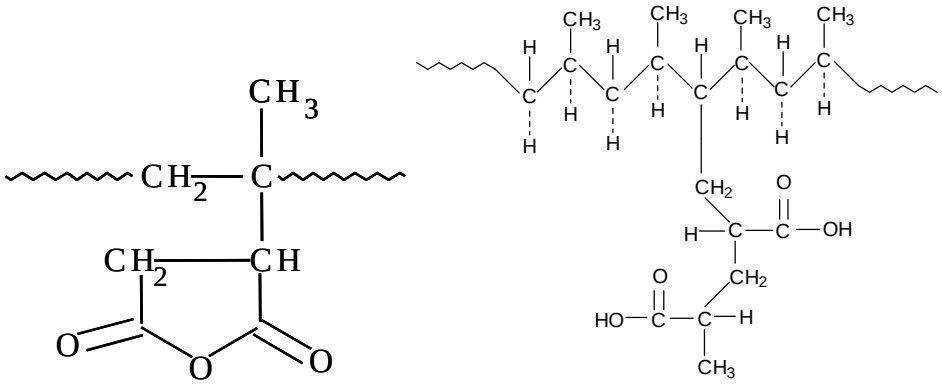
Copolímeros aleatórios geralmente contêm até 6% em massa de etileno ou outros comonômeros, o que reduz a cristalinidade e o ponto de fusão do PP pela inclusão de irregularidades na cadeia. Estes materiais são usados em aplicações onde são desejados materiais com menor módulo, menor ponto de fusão ou com melhores propriedades óticas. Copolímeros heterofásicos, também conhecidos como copolímeros em bloco ou de impacto, contém normalmente até 40% em massa de borracha etileno-propileno (EPR) intimamente dispersos em uma matriz de PP, formada geralmente por um homopolímero. Os EPRs, de uma maneira geral, contém 50% de etileno, o que fornece um total de 20% de etileno no produto (neste caso). Como já diz o nome os copolímeros de impacto são utilizados onde a resistência ao impacto é importante, especialmente a baixas temperaturas. A composição, massa molar, quantidade e morfologia da fase dispersa (EPR) e da fase contínua (PP) são cruciais para a obtenção de copolímeros com efetiva propriedade de resistência ao impacto. Estes materiais são sintetizados a partir de uma polimerização seqüencial em duas etapas. Na maioria das vezes um polipropileno homopolímero é sintetizado na primeira etapa e em seguida uma mistura de propileno e etileno são copolimerizados com o mesmo sistema catalítico, obtendo-se então um sistema heterofásico consistindo de uma matriz semi-cristalina e de uma fase dispersa elastomérica quase que totalmente amorfa.[8]

Porém, as aplicações em potencial do polipropileno como matriz de materiais reforçados, de blendas e mais atualmente de nanocompósitos polímero-argila tem sido dificultadas por sua natureza apolar e por sua falta de sítios reativos que o tornam incompatível com metais, cargas inorgânicas e polímeros polares. Para melhorar a adesão interfacial entre o PP e outros polímeros polares ou cargas é necessário funcionalizar o polímero ou adicionar agentes dispersantes como aditivos que modificam a tensão superficial e propiciam a acoplagem interfacial.

A modificação através da enxertia oferece meios eficientes para introduzir estas propriedades ao polipropileno sem afetar a natureza de sua cadeia principal. A funcionalização produzida através do processo de extrusão

reativa pela introdução de monômeros funcionais, tais como o ácido acrílico e o anidrido maleico, confere ao polipropileno a polaridade e os sítios reativos necessários para que este possa ser utilizado de maneira mais satisfatória na produção de blendas, compósitos e também nanocompósitos.

A estrutura química do polipropileno funcionalizado com ácido acrílico (PP-g-AA) é essencialmente uma cadeia muito longa de polipropileno ligada a uma cadeia curta contendo grupos polares ácido carboxílico, a estrutura química do polipropileno funcionalizado com anidrido maleico (PP-g-MA) segue o mesmo padrão. A representação destas estruturas está ilustrada na Figura 2.1.4.



(a) (b)

Figura 2.1.4: Estrutura química do polipropileno funcionalizado (a) com anidrido maleico (b) com ácido acrílico.

Para ter uma estimativa da solubilidade dos compatibilizantes no polipropileno, foram calculados os parâmetros de solubilidade (δ) considerando as forças de dipolo, de dispersão e ligações de hidrogênio, de cada um dos compatibilizantes e do PP. Os parâmetros de solubilidade foram estimados através do método de Hoy de contribuição de grupos químicos obtidos pela equação 2.1.1 [13]. Os valores de $\Delta\delta$ das misturas polímero-compatibilizante estão mostrados na Tabela 2.1.2. Assim quanto menor a diferença entre os δ maior a interação entre o compatibilizante e a matriz polimérica. Para uma boa solubilidade o $\Delta\delta$ entre polímero e compatibilizante deve ser ≤ 5.

Tabela 2.1.2: Parâmetros de solubilidade do PP e dos compatibilizantes.

	δ_H*	δ_P*	δ_D*	δ*	$\Delta\delta$*
PP	0	0	16,69	16,69	-
PPAA	1,49	9,51	16,06	18,72	3,89
PPAM	8,85	13,65	14,40	21,72	4,07

*δ $(J/cm^3)^{1/2}$

$$\Delta\delta = \left[\left((\delta_{Hp}\cdot\phi_p)-(\delta_{Ha}\cdot\phi_a)\right)^2+\left((\delta_{Dp}\cdot\phi_p)-(\delta_{Da}\cdot\phi_a)\right)^2+\left((\delta_{Pp}\cdot\phi_p)-(\delta_{Pa}\cdot\phi_a)\right)^2\right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.1.1)$$

onde: p = polímero

a = compatibilizante

ϕ = fração volumétrica do PP ou do aditivo

Assim sendo, segundo os valores de $\Delta\delta$ obtidos para ambos os compatibilizantes, pode-se dizer que estes são solúveis na matriz de PP.

2.2 Argila

Argilas são materiais naturais terrosos de granulação fina formadas quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. As diferentes argilas são constituídas por partículas de um número restrito de minerais conhecidos como “argilominerais”. Uma argila pode ser composta por um único argilomineral ou por uma mistura de vários deles [14]. Os principais fatores que controlam as propriedades das argilas são a composição mineralógica dos argilominerais e dos não-argilominerais e as distribuições granulométricas das suas partículas, teor em eletrólitos dos cátions trocáveis e sais solúveis, natureza e teor de componentes orgânicos e características texturais da argila.

Os argilominerais podem possuir um reticulado de estrutura fibrosa ou em camadas (lamelar). A maior parte se enquadra no segundo caso e são, por isso, chamados de filossilicatos. Cada camada é composta por uma ou mais folhas tetraedrais de sílica e octaedrais de hidróxido de alumínio (ou outro metal) e a quantidade de folhas por camada divide os argilominerais em dois

grupos: difórmicos (camadas 1:1, ou seja, cada camada do argilomineral é composta de uma folha tetraedral ligada a uma folha octaedral) ou trifórmicos (camadas 2:1, ou seja, duas folhas tetraedrais envolvendo uma folha octaedral). Assim, a distância interplanar basal (distância entre uma camada e outra) será função do grupo ao qual pertence o argilomineral.

O empilhamento destas camadas é feito através de fracas forças de dipolo ou de van der Waals e leva à existência de galerias entre as camadas. Substituições isomórficas de Si^{4+} para Al^{3+} na rede tetraédrica e de Al^{3+} para Mg^{2+} na camada octaédrica causam um excesso de carga negativa entre as camadas da argila. Estas cargas negativas são contrabalançadas por cátions como Ca^{2+} e Na^{+} que se situam nestas galerias, entre as camadas (Figura 2.2.1). [15,16]. Dentre os diversos tipos de argilominerais os mais utilizados na produção de nanocompósitos pertencem à família dos 2:1 filossilicatos.

Além da classificação exposta anteriormente, os argilominerais também podem ser divididos quanto a distância interplanar basal, o grau de substituição na camada octaédrica da célula unitária, a possibilidade de as camadas basais se expandirem pela introdução de moléculas polares e o tipo de arranjo ao longo dos eixos cristalográficos [14]. De acordo com essas divisões os argilominerais podem ser classificados nos seguintes grupos principais: caolinitas, esmectitas, vermiculitas, micas hidratadas, cloritas e argilominerais de camadas mistas.

As estruturas químicas de alguns deles são apresentadas na Tabela 2.2.1.

Tabela 2.2.1: Estrutura química dos 2:1 filossilicatos mais comuns [15].

2:1 Filossilicatos	**Fórmula geral**
Montmorilonita	$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Fluorohectorita	$Li_{1.12}(Mg_{4.88}Li_{1.12})[Si_8O_{20}]F_4$
Saponita	$M_xMg_6\ (Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$

M = cátion monovalente, x = grau de substituição isomórfica (entre 0,5 e 1,3)

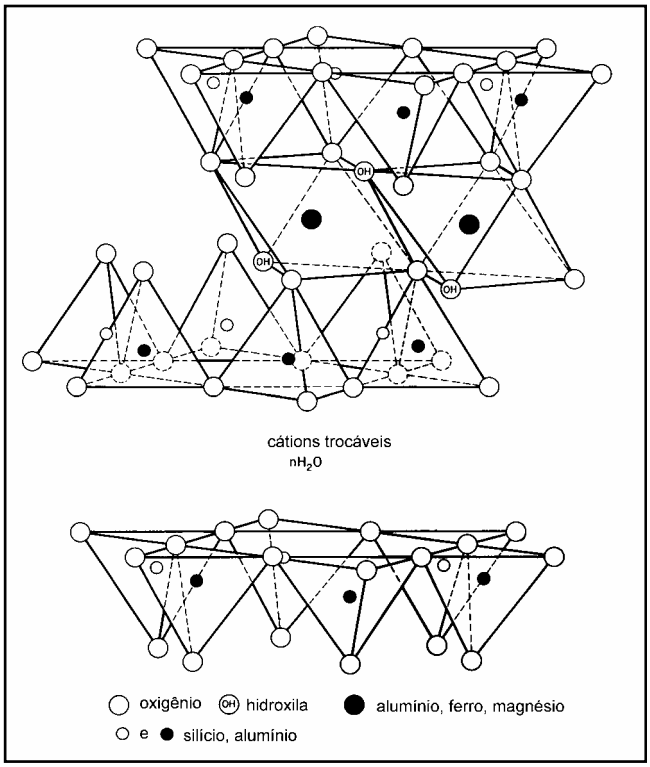


Figura 2.2.1: Estrutura da montmorilonita

Um importante argilomineral do grupo das esmectitas é a montmorilonita, um argilomineral dioctaédrico, onde um em cada seis alumínios octaédricos é substituído por magnésio e é o principal constituinte das bentonitas (argilas formadas principalmente por esmectitas). Sua estrutura está representada na Figura 2.2.1.

De acordo com o tipo de cátion trocável essas argilas podem ser divididas em bentonitas que expandem (aumentam em até vinte vezes o volume da argila seca quando em solução aquosa; nesse caso, o cátion trocável predominante é o sódio) e bentonitas que não expandem (cujo cátion trocável predominante é o cálcio ou o magnésio). Nas bentonitas que expandem, o cátion sódio se hidrata causando adsorção contínua de água e aumentando a distância interplanar basal; nessas condições ele é susceptível de ser trocado reversívelmente por outros cátions, inclusive orgânicos. Esta troca iônica possibilita a formação de um complexo organo-montmorilonítico hidrofóbico, tornando-se facilmente disperso em meios orgânicos como borrachas, plásticos e óleos [14]. Esta característica é uma das principais

razões pela qual este argilomineral tem sido o mais utilizado para a produção de nanocompósitos polímero-argila.

A quantidade de cátions que podem ser trocados em uma determinada argila é constante e conhecida como “capacidade de troca iônica (ou CEC)”, ela pode ser medida em miliequivalentes por grama (meq/g) ou mais comumente miliequivalentes por 100g (meq/100g). A CEC da montmorilonita varia de 80 a 150 meq/100g [16,14].

Interações polímero-argila foram muito estudadas durante os anos 60 e 70, mas somente a partir de estudos realizados pelo grupo de pesquisadores da Toyota no início dos anos 90 foi descoberta a possibilidade de se preparar materiais nanoestruturados utilizando polímeros e argilas organofílicas [17 apud 16].

2.3 Compósitos

Compósitos são materiais que apresentam dois ou mais constituintes distintos, existindo entre eles interfaces bem definidas. Assim sendo são materiais formados por uma fase contínua (matriz) e uma ou mais fases descontinuas (reforços). Geralmente as propriedades mecânicas e morfológicas das três fases distintas encontradas em compósitos: matriz, carga de reforço e interface matriz-reforço, são responsáveis pelas propriedades mecânicas do compósito. [18]

As propriedades destes materiais são influenciadas pelas propriedades de seus materiais constituintes, sua distribuição e pela interação entre eles.
Desta maneira, as características do reforço como forma geométrica e tamanho, as distribuições de concentração, tamanho e forma, além da orientação destes nos materiais tem influência direta nas propriedades finais do compósito. A interface polímero-reforço 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 interfaces ou próximas a elas e dependendo da natureza das interações na interface estas tensões podem funcionar como um ponto para a falha prematura do material. Portanto a interface deve, necessariamente,

apresentar características físicas e químicas adequadas para promover a transferência de tensões da matriz para o reforço de uma forma eficiente.

A incorporação de materiais de reforço em matrizes poliméricas se faz principalmente com o intuito de aumentar o módulo elástico (rigidez) e a resistência do polímero. Em geral as fibras são mais eficientes que as partículas na melhoria das propriedades mecânicas de matrizes poliméricas. Normalmente as fibras de diâmetro pequeno proporcionam menor probabilidade de apresentar defeitos e assim sendo uma maior fração da resistência teórica do material pode ser atingida, além disso, seu elevado fator de forma (relação comprimento/ diâmetro) permite que uma grande fração da carga aplicada ao compósito seja transferida para a fibra [18].

O tratamento teórico mais simplificado do reforço em compósitos fibrosos é baseado na simples “Regra de Mistura” onde numa primeira aproximação o módulo longitudinal e a resistência à tração do compósito, na direção paralela às fibras são dados por:

$$E_c = E_f \cdot V_f + E_m \cdot (1 - V_f) \qquad (2.3.1)$$

$$\sigma_c = \sigma_f \cdot V_f + \sigma'_m \cdot (1 - V_f) \qquad (2.3.2)$$

onde E_c, E_f e E_m são respectivamente os módulos do compósito, da fibra e da matriz polimérica; σ_c, σ_f são as resistências a tração do compósito e fibra enquanto que σ'_m é a tensão da matriz na deformação máxima da fibra e V_f é a fração volumétrica da fibra.

As equações acima são válidas para fibras longas (ou contínuas) alinhadas na mesma direção do ensaio. Porém na prática as fibras nem sempre estão totalmente alinhadas ou não são necessariamente solicitadas na direção do alinhamento. Introduzindo-se então um fator de alinhamento η as equações se transformam em:

$$E_c = E_f \cdot V_f \eta + E_m \cdot (1 - V_f) \qquad (2.3.3)$$

$$\sigma_c = \sigma_f \cdot V_f \eta + \sigma'_m \cdot (1 - V_f) \qquad (2.3.4)$$

Quando η=1 as fibras estão totalmente alinhadas e testadas na direção de alinhamento. Para η<1 ocorre a redução de E_c e σ_c e o reforço das fibras é menos eficiente. Outros valores de η são estipulados na literatura [18]:

η = 1/6, fibras totalmente aleatórias

η = 1/3 fibras aleatórias em um plano

η < 1/6 fibras alinhadas em uma direção e testadas a um angulo de 90° em relação ao alinhamento das fibras

No caso de fibras curtas a tensão é transferida da matriz para a fibra através do efeito de atrito e cisalhamento na interface polímero-fibra, tornando o comprimento real da fibra e a adesão interfacial polímero-fibra fatores de primeira importância. Pode-se verificar que com aumento da relação comprimento /diâmetro da fibra (isto é o fator de forma) a tensão na região central da fibra curta será igual àquela da fibra contínua, porém existem partes nas extremidades da fibra onde as tensões de tração são inferiores a tensão verificada na fibra contínua. Esta região é chamada de “comprimento ineficaz” da fibra. A tensão de cisalhamento na interface atinge um valor máximo nas extremidades da fibra. A completa transferência de tensão da matriz para a fibra é dada pela equação de Kelly e Tyson:

$$\left(\frac{l}{d}\right)_c = \frac{\sigma_f}{2\tau_c} \qquad (2.3.5)$$

onde σ_f é a tensão na fibra, $(l/d)_c$ = fator de forma crítica e τ_c é a resistência ao cisalhamento na interface polímero-fibra ou a resistência ao cisalhamento da matriz polimérica, onde o menor valor de qualquer uma das duas resistências define o comprimento crítico.

Desta forma a equação 2.3.5 pode ser re-escrita da seguinte forma:

$$\sigma_c = \sigma_f \cdot V_f\left(1 - {l_c}/{2l}\right) + \sigma'_m \cdot (1 - V_f) \qquad (2.3.6)$$

onde l = comprimento real da fibra, l_c = comprimento crítico da fibra.

Diversas equações empíricas foram propostas a fim de prever as propriedades mecânicas de compósitos com fibras. Dentre estas, o modelo de Halpin –Tsai é usado para calcular o reforço (stiffness) de materiais reforçados com fibras curtas de alto módulo. A vantagem deste modelo é a possibilidade de prever as constantes elásticas de compósitos sobre uma vasta faixa de frações volumétricas de carga. Uma expressão geral é dada pela equação abaixo:

$$\frac{p_c}{p_m} = \frac{1 + \xi\eta\phi_f}{1 - \eta\phi_f} \qquad (2.3.7)$$

A função η é inserida na equação 2.3.7 para satisfazer condições extremas, ou seja, quando a fração volumétrica de fibras é igual a zero p_c=p_m ou no caso contrário onde a fração volumétrica de fibras é igual a unidade e p_c=p_f.

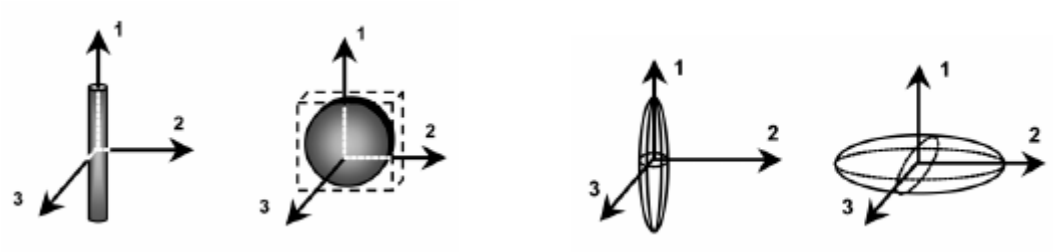
A função η é dada por:

$$\eta = \frac{\left(\frac{p_f}{p_m}\right) - 1}{\left(\frac{p_f}{p_m}\right) + \xi} \qquad (2.3.8)$$

onde o parâmetro ξ é um parâmetro de reforço que assume diferentes valores conforme a propriedade que está sendo calculada, a geometria e distribuição das fibras e as condições da solicitação do compósito.

Entretanto, o modelo de Halpin–Tsai prevê comportamentos similares para cargas com formas diferentes, como fibras cilíndricas e cargas lamelares.
O modelo de Mori-Tanaka [19] é um modelo teórico derivado do modelo de inclusão de Eshelby que prevê o campo de tensão elástica em torno de uma partícula esferoidal em uma matriz infinita [20]. Este modelo, ao contrário do de Eshelby, leva em consideração compósitos não-diluídos formados por esferóides idênticos que fazem com que a matriz sofra uma tensão diferente daquela que foi aplicada ao compósito.

Tandon e Weng [21] propuseram um modelo para o cálculo do reforço em materiais carregados com partículas esferoidais isotrópicas alinhadas em uma matriz isotrópica. Esta teoria é uma combinação das teorias de Mori-Tanaka e Eshelby que utilizando esferóides do tipo fibra e do tipo placa foram capazes de diferenciar o comportamento de cargas com formato de fibras, esferas e placas como reforço em compósitos.



fibra placa (camadas) esferóide tipo fibra esferóide tipo placa

Figura 2.3.1: Cargas do tipo fibra e do tipo placa e os esferóides que as representam.

Os resultados então obtidos para o módulo elástico nas regiões longitudinal (E_{11}) e transversal (E_{22}) são:

$$\frac{E_{11}}{E_m} = \frac{A}{A + \phi_f\left(A_1 + 2\upsilon_m A_2\right)} \qquad (2.3.9)$$

$$\frac{E_{22}}{E_m} = \frac{2A}{2A + \phi_f\left[-2\upsilon_0 A_3 + (1-\upsilon_m)A_4 + (1+\upsilon_m)A_5 A\right]} \qquad (2.3.10)$$

onde ϕ_f é a fração volumétrica da carga, ν_0 é o coeficiente de Poisson da matriz e A_1, A_2, A_3, A_4 e A_5 e A são funções do tensor de Eshelby e das propriedades da matriz e da carga, especialmente do módulo de Young, da razão de Poisson e da concentração e fator de forma da carga.

Embora estes modelos sejam muito úteis na descrição do comportamento de propriedades mecânicas de compósitos ainda se faz necessário incluir algumas adaptações para que eles sejam usados também para prever o comportamento mecânico de nanocompósitos. Vários fatores são responsáveis pela discrepância entre os modelos usados para compósitos e aqueles cuja interpretação seja adequada para os nanocompósitos. Entre eles pode-se destacar: a morfologia da matriz (muitas argilas apresentam efeito nucleante, modificando não somente a taxa de cristalização da matriz polimérica como também a cristalinidade e o tipo de cristal formado [9], o efeito de confinamento imposto pelas camadas de argila às cadeias da matriz, o fato de as camadas de argila estarem esfoliadas ou intercaladas, o efeito que uma partícula de argila causa em uma outra partícula de argila vizinha (neste caso não podemos considerar o compósito como diluído), a região de interface polímero-argila, o alinhamento aleatório da carga entre outros.

2.4 Nanocompósitos

Em nanocompósitos de polímero-argila a fase dispersa (argila) está presente sob a forma de lamelas de aproximadamente 10Å de espessura e vários mícrons de largura e comprimento possuindo, portanto, fator de forma elevadíssimo.

A preparação de nanocompósitos polímero-argila pode ser realizada por diferentes formas, entre elas: polimerização in situ, intercalação a partir de uma solução e intercalação a partir do estado fundido. Sendo esta última a alternativa tecnológica mais viável uma vez que não é requerido o uso de

solvente, e os equipamentos utilizados para tal (extrusoras, etc) são aqueles que já se encontram disponíveis em linhas de produção industrial [15].

Na intercalação a partir do estado fundido, o polímero é misturado à argila organofílica e processado no estado fundido possibilitando a intercalação de suas cadeias entre as camadas da argila.

O processo de preparação de nanocompósitos via intercalação no estado fundido foi primeiramente reportado por Vaia e colaboradores em 1993 [22]. Nesta oportunidade os autores prepararam nanocompósitos através da intercalação direta de poliestireno (PS) em uma montmorilonita modificada com alquilamônio. A estratégia consistiu da mistura do termoplástico, no estado fundido, com a argila organofílica seguida por tratamento térmico acima da T_g do polímero por várias horas. A intercalação foi monitorada por difração de raios-x e mostrou que o pico referente ao plano basal da argila (001) foi sendo deslocado para valores de 2θ menores com o aumento do tempo de tratamento térmico. Fato este que demonstra o aumento da distância interplanar da argila, indicando a ocorrência de intercalação. A Figura 2.4.1 representa o processo de intercalação no estado fundido.

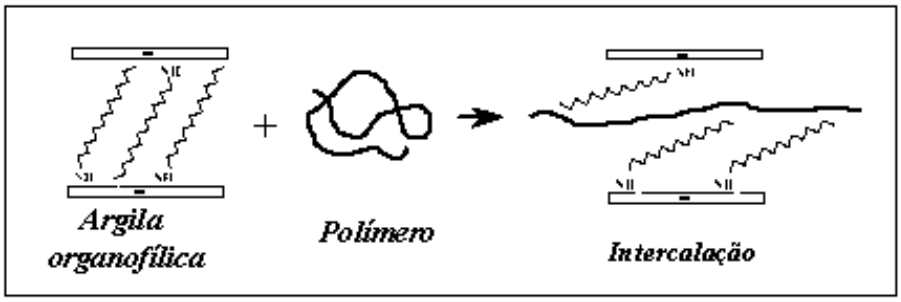


Figura 2.4.1: Processo de intercalação no estado fundido [16].

Como demonstrado na Figura 2.4.1, as cadeias poliméricas sofrem uma grande perda de entropia conformacional durante o processo de intercalação. Segundo Vaia e colaboradores [22] a força motriz para o processo de intercalação a partir do fundido é a grande contribuição entálpica das interações polímero/argila durante os processos de mistura e tratamento térmico.

Alguns anos mais tarde, este mesmo grupo de pesquisadores propôs um modelo [23] que explicaria o balanço entre fatores energéticos e entrópicos na intercalação de polímeros no estado fundido entre as camadas da argila organofílica. De acordo com este modelo o impedimento entrópico do confinamento polimérico seria compensado pelo aumento da energia livre conformacional das cadeias do surfactante devido ao afastamento das camadas de argila. Quando a mudança entrópica total é pequena, pequenas mudanças na energia interna do sistema irão determinar se a intercalação é termodinamicamente possível. A separação eficiente das camadas de argila depende então do estabelecimento de interações favoráveis, polímero-argila organofílica, de modo a superar a barreira entrópica imposta pelo confinamento. Em relação à cinética do processo [24], a formação do nanocompósito é limitada pelo transporte de massa para dentro das partículas primárias de silicato e não pela difusão das cadeias poliméricas dentro das galerias, pois a difusividade das cadeias dentro das galerias é comparável à sua difusividade no fundido. Desta forma a formação do híbrido não requer tempo adicional de processamento além daquele oferecido pelas técnicas convencionais de processamento, como a extrusão.

Dependendo da natureza dos componentes utilizados (silicato, cátion orgânico, matriz polimérica e compatibilizantes) e do modo de preparação, três diferentes estruturas de (nano)compósitos polímero-argila podem ser formadas [15]:

- Compósito convencional: (a argila terá o comportamento de uma carga convencional) isto ocorre quando o polímero não é capaz de intercalar entre as camadas de argila, proporcionando pouca ou nenhuma melhoria de propriedades. Nesse caso não há formação de um nanocompósito verdadeiro.
- Nanocompósito intercalado: a segunda estrutura possível é formada quando poucas cadeias poliméricas intercalam entre as lamelas da argila organofílica aumentando a separação basal da mesma sem destruir o empilhamento natural da argila, mantido por fracas ligações de van der Waals de longo alcance. Nesse caso uma estrutura multicamadas com algum grau de

ordem é obtido, na qual as camadas alternadas de polímero e argila possuem distância repetitiva de alguns nanômetros.

- Nanocompósito delaminado ou esfoliado: a terceira estrutura é formada quando a quantidade de cadeias poliméricas intercalando nas galerias da argila é suficiente para aumentar sua distância interplanar a ponto de anular o efeito das forças atrativas entre as lamelas. Nessa situação as camadas passam a se comportar como partículas isoladas umas das outras e são homogeneamente dispersas na matriz polimérica orientadas aleatoriamente e podem estar separadas por dezenas de nanômetros. O sistema não apresenta mais qualquer ordenamento.

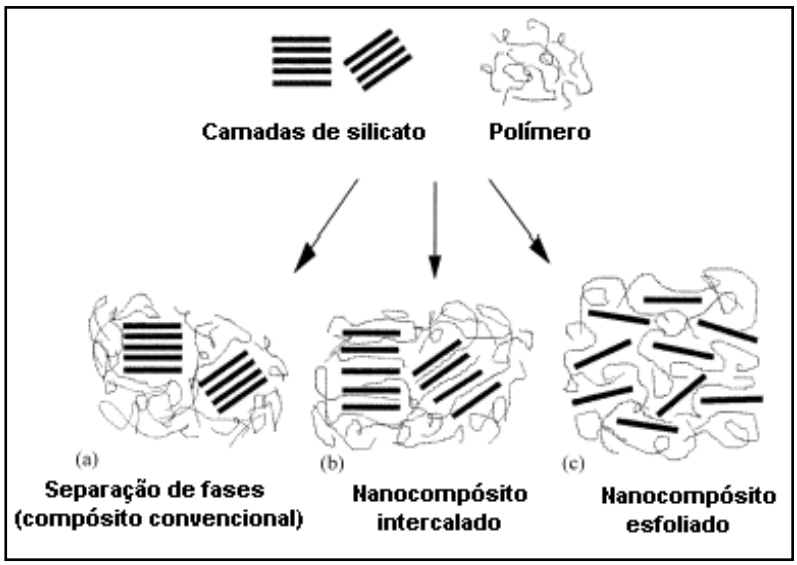


Figura 2.4.2 Tipos de estrutura possíveis em (nano)compósitos polímero-argila.

Apenas a formação dos nanocompósitos não é suficiente para garantir a melhoria de propriedades desejadas, sendo necessária, principalmente, para melhorias nas propriedades de barreira a gases do material, a obtenção de nanocompósitos delaminados. Além disso, a delaminação promove modificações drásticas nas propriedades mecânicas, físicas e químicas da matriz [16].

Alguns estudos estão sendo realizados no sentido de interpretar o comportamento micro-mecânico de nanocompósitos através de modelos

usados para compósitos. Daniel e Luo [25] utilizaram o modelo de Mori-Tanaka para calcular o módulo elástico de nanocompósitos em função da concentração de argila e das propriedades geométricas e de morfologia da micro/nanoestrutura. Estes pesquisadores observaram que para uma orientação aleatória, um alto grau de dispersão produz compósitos com elevados valores de módulo elástico. A eficiência de reforço do compósito foi atribuída à fração de material esfoliado, isto porque o fator de forma da carga se torna extremamente elevada nos nanocompósitos esfoliados. Porém este mesmo efeito pode atuar no sentido de restringir a delaminação de outras camadas da argila que poderiam ser esfoliadas, mas que ainda se encontram na forma de agregados. Desta maneira, a intercalação parcial também pode ser um fator que contribui positivamente no aumento do módulo elástico, uma vez que uma maior concentração de argila pode estar intercalada e, portanto, se apresentar na estrutura do material com razões de aspecto suficientemente elevadas. Assim, o elevado fator de forma, tanto das partículas de carga esfoliadas quanto dos agregados intercalados, são desejáveis para o reforço em nanocompósitos. Os autores observaram ainda que matrizes com menores valores de módulo elástico (como por exemplo, polímeros no estado elastomérico) apresentam um aumento relativo do módulo mais intenso devido à restrição imposta pelas camadas de argila. Resumindo, este modelo trata de fatores importantes no que diz respeito ao reforço causado pelas camadas de argila intercaladas e esfoliadas e também à distribuição aleatória tanto dos agregados quanto das partículas isoladas. Porém, segundo estes autores a região da matriz polimérica que se encontra na região próxima a carga e restrita entre suas camadas teria as mesmas propriedades da matriz que não se encontra sob a influência da carga.

Sheng e colaboradores [26] propuseram um modelo micro-mecânico para calcular o módulo elástico de nanocompósitos formados tanto por matrizes amorfas como semicristalinas, estudando a dependência das propriedades da matriz e da argila bem como dos parâmetros estruturais da argila. Este modelo prevê maiores aumentos do módulo elástico para nanocompósitos preparados a partir de matrizes elastoméricas quando

comparados àqueles obtidos para matrizes vítreas e semicristalinas. No caso de matrizes semicristalinas o modelo leva em conta o efeito da transcristalinidade da matriz, que gera grande anisotropia de propriedades ao redor das camadas de argila. Corroborando com os resultados de Daniel e Luo, não foram encontradas grandes diferenças no módulo elástico, entre nanocompósitos esfoliados e os similares intercalados contendo mesma fração mássica de carga. Segundo Sheng e colaboradores isto se dá principalmente porque no nanocompósito real as camadas de argila que se encontram isoladas normalmente sofrem uma curvatura (no modelo estas camadas são consideradas totalmente planas) o que pode gerar uma queda na eficiência do reforço.

O estudo de Paul e Fornes [27] também utiliza os modelos de Halpin–Tsai e Mori-Tanaka para o modelamento das propriedades de nanocompósitos. Estes autores mostraram que quanto maior o espaçamento entre camadas de um agregado e quanto maior o número de camadas pertencentes a um mesmo agregado menor a eficiência do reforço. Isto seria o resultado da redução do fator de forma e do módulo elástico efetivos da carga. A Figura 2.4.3 detalha esta diferença.

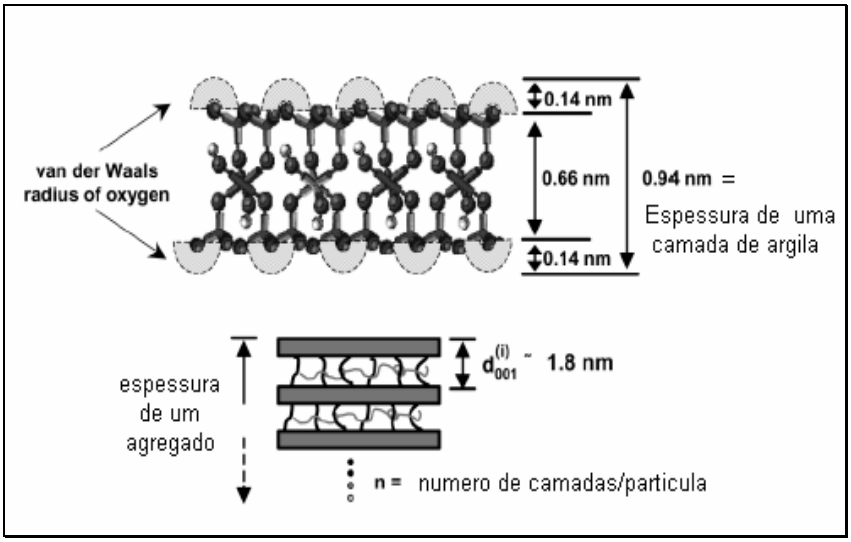


Figura 2.4.3: Detalhe do cálculo da espessura de uma camada de argila e da espessura de um agregado com várias camadas oriundas de uma montmorilonita organofílica [27].

Paul e Fornes observaram uma boa adequação dos modelos por eles utilizados para descrever as propriedades de HDT dos nanocompósitos em comparação aos valores experimentais obtidos por DMTA e concluíram que as melhores propriedades dos nanocompósitos em relação aos compósitos preparados com fibra de vidro são decorrentes, principalmente, do alto módulo e do elevado fator de forma da carga, e não de possíveis mudanças na matriz polimérica que teriam sido geradas pela presença das camadas de argila. Porém, embora o formato da curva teórica seja muito semelhante ao experimental, seus valores excedem os experimentais, como se pode observar na Figura 2.4.4.

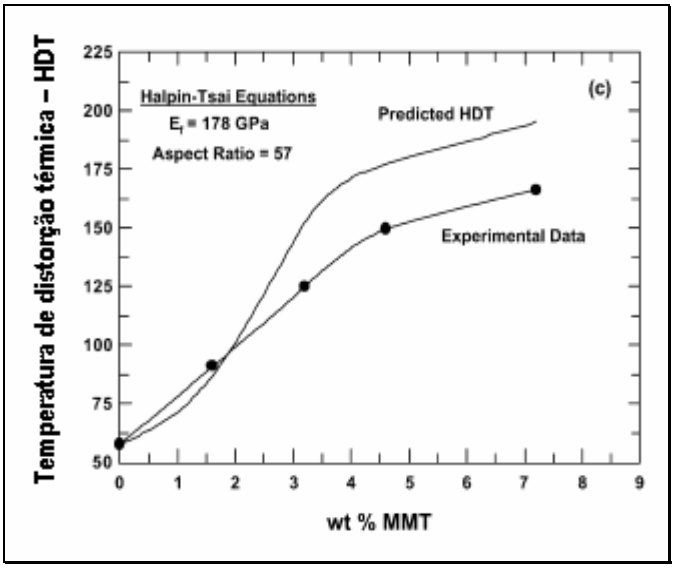


Figura 2.4.4: Gráfico de HDT versus porcentagem de argila obtido no trabalho de Paul e Fornes [27].

Esta diferença pode ser entendida uma vez que as equações de Halpin-Tsai descrevem sistemas com alinhamento unidimensionais da carga, porém o fator mais importante pode estar relacionado à morfologia cristalina da matriz, e interações partícula-partícula.

Analisando-se então os trabalhos acima e outros trabalhos que tratam de modelamento de propriedades mecânicas de nanocompósitos [28] pode-se concluir que os modelos tradicionalmente usados para compósitos que utilizam

as equações de Halpin-Tsai e Mori-Tanaka podem simular resultados experimentais com uma certa segurança, sendo ainda problemático o uso destes modelos nos casos de grandes frações volumétricas e altas razões de aspecto.

2.5 Permeação

O processo pelo qual moléculas de penetrantes atravessam uma amostra de um dado material é chamado de permeação.

Em um polímero de espessura L a permeação de penetrantes através da membrana polimérica é descrita matematicamente através do coeficiente de permeabilidade (P) como na Equação 2.5.1 [29]:

$$P = \frac{N}{(p_2 - p_1)/L} \qquad (2.5.1)$$

onde (p_2-p_1) é a diferença de pressão parcial do gás penetrante através da amostra e N o fluxo do gás no estado estacionário para uma difusão Fickiana em uma dimensão [30].

Na ausência de defeitos como poros e trincas, o transporte de penetrantes em polímeros normalmente ocorre através de processos de solução-difusão onde o gás ou vapor solubiliza-se nas camadas superficiais do polímero, migra para a superfície oposta sob um gradiente de concentração e evapora desta superfície para o ambiente. [31]

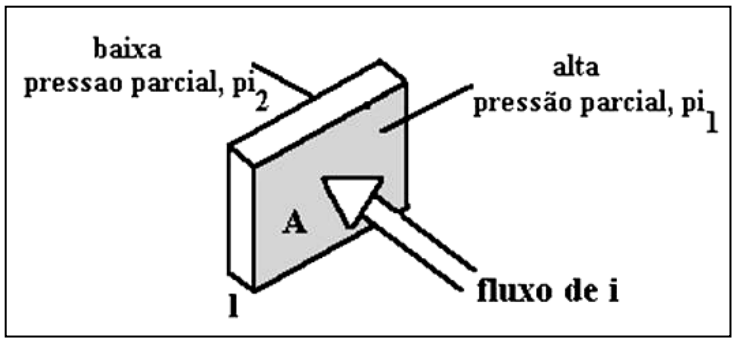


Figura 2.5.1: Esquema do processo de permeação através de membranas densas.

No caso da difusão no estado estacionário (fluxo constante), o fluxo de penetrante através do polímero pode ser relacionado com seu gradiente de concentração.

Utilizando como analogia o transporte de calor por condução, Fick demonstrou que a taxa de transferência de massa por difusão é proporcional a um gradiente de concentração (pressão), normal à seção através da qual a matéria se difunde, sendo:

$$F = -D\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right) \qquad (2.5.2)$$

onde F é a taxa de transferência de massa por unidade de área da seção transversal, C é a concentração da substância que difunde, X é a distância normal à seção e D é o coeficiente de difusão [29, 32].

A taxa de difusão controla o processo de difusão fickiana de gases e vapores em polímeros. As condições para que ela ocorra são que o penetrante tenha dimensões muito menores que os segmentos de cadeia do polímero e que a interação termodinâmica entre eles seja pequena. [33]

Analogamente aos gases ideais pode-se assumir que D é diretamente proporcional à velocidade molecular média (U) do penetrante e ao caminho médio disponível por onde elas poderão difundir (μ).

$$D \propto U.\mu \qquad (2.5.3)$$

A trajetória dessas moléculas é considerada totalmente aleatória. O espaço disponível (μ) para difusão do penetrante é inversamente proporcional à área da seção transversal (A) de suas moléculas e à quantidade de moléculas por volume de polímero (p). Assim sendo, quanto maiores as moléculas e maior for a concentração do penetrante, menor será μ. Por sua vez, U é diretamente proporcional à temperatura (T) e inversamente proporcional à massa molar (M). Portanto, o coeficiente D está diretamente

correlacionado com todos esses parâmetros, como mostra a relação a seguir [34]:

$$D \propto \left(\frac{T}{M}\right)^{0,5} \frac{T}{p.A} \qquad (2.5.4)$$

Para muitos sistemas o coeficiente de difusão, *D*, não é constante, podendo depender da concentração do penetrante (plastificação), do tempo do experimento (relacionado às relaxações estruturais em escala de tempo iguais ou maiores que o tempo de difusão) ou da direção de difusão (frente a gradientes de concentração, temperatura etc) [31].

Para gases ou outras moléculas de solubilidade muito limitada pode–se considerar que o coeficiente de difusão é uma constante independente da concentração do penetrante, entretanto para vapores ou líquidos que tenham possibilidade de se dissolver na matriz polimérica em quantidades significativas esta consideração não é válida.

A plastificação é a condição na qual a adição de grandes quantidades de pequenas moléculas pode alterar o ambiente molecular e promover maior mobilidade dos segmentos das macromoléculas, sendo a difusão das moléculas de penetrante facilitada, ou seja, obtém-se um maior coeficiente de difusão *D*. Assim tem-se que a relação entre *D* e a concentração é geralmente exponencial [31].

$$D = D_{c=0} \exp(\xi C) \qquad (2.5.5)$$

onde ξ = constante da equação

Com a variação da concentração em relação ao tempo aplica-se a 2ª lei de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D \frac{\partial C}{\partial x}\right) \qquad (2.5.6)$$

A solução da equação 2.5.6 para o caso de uma membrana com fluxo transiente, ou seja, onde o gradiente de concentração na membrana não é constante, pode ser dada pela relação:

$$\frac{Q}{LC_1} = \frac{Dt}{L^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n}{n^2}\exp\left(\frac{-Dn^2\pi^2 t}{L^2}\right) \qquad (2.5.7)$$

onde: Q= quantidade de gás que atravessa a membrana

C_1= concentração de penetrante na face adjacente à câmara de maior pressão

L= espessura da membrana

A Figura 2.5.2 mostra o gráfico correspondente a equação 2.5.7. Observa-se que uma relação linear ocorre quando $t \to \infty$, nesta situação pode-se simplificar a equação acima para:

$$Q = \frac{DC_1}{L}\left(t - \frac{L^2}{6D}\right) \qquad (2.5.8)$$

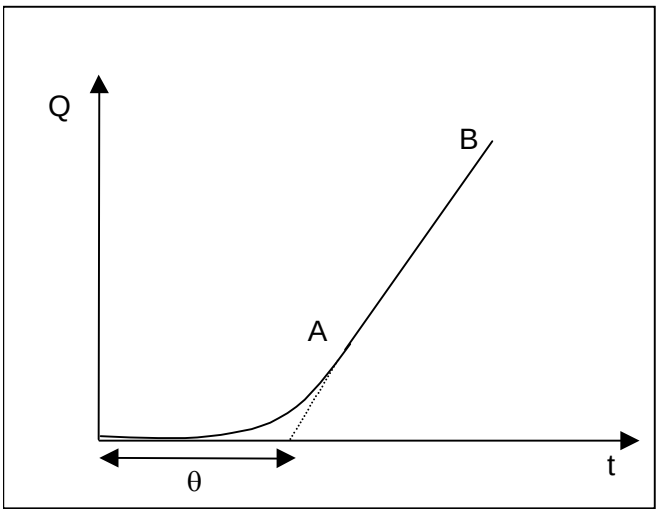


Figura 2.5.2: Permeação através de um filme em função do tempo.

O intercepto observado no eixo t da Figura 2.5.2 é conhecido como "***time lag***" (θ). Com este parâmetro pode-se obter o valor do coeficiente de difusão, D:

$$\theta = \frac{L^2}{6D} \tag{2.5.9}$$

O coeficiente de permeabilidade pode também ser expresso como produto dos coeficientes de difusão e solubilidade [30]:

$$P = D \cdot S \tag{2.5.10}$$

Na equação 2.5.10, o coeficiente de difusão D é o termo cinético governado pela energia necessária para um dado penetrante executar um salto difusional através do polímero estando relacionado com o diâmetro molecular efetivo da molécula do gás penetrante. O coeficiente de solubilidade S é um termo de natureza termodinâmica que depende de fatores como a condensabilidade do penetrante, as interações polímero – penetrante, e no caso de polímeros vítreos a fração de volumes livres presentes no material [30,35].

A constante de solubilidade, para gases comuns, segue a lei de Henry ($S=K_{D.}\ p$) para polímeros no estado elastomérico. Gases como He, H_2, N_2, O_2 também seguem a lei de Henry para polímeros vítreos. E aqueles como CO_2, CH_4, e hidrocarbonetos maiores, entretanto, desviam da lei de Henry e seguem o modelo de sorção em modo duplo [35]. Este modelo fornece um embasamento para o mecanismo de sorção e é empregado como um modelo descritivo [36]. A permeação de gases nos polímeros de barreira ocorre por este mecanismo [37].

O modelo de sorção em modo duplo assume que as moléculas do penetrante constituem duas populações distintas, a primeira, dissolvida na matriz polimérica, é representada pela Lei de Henry. A outra, sorvida nos volumes livres da matriz polimérica, é representada por uma isoterma do tipo Langmuir, como conseqüência do estado vítreo do polímero, onde os volumes livres existentes servem como locais para sorção [36]. Este modelo pode então ser escrito em termos da soma das expressões da lei de Henry para a concentração de moléculas do penetrante dissolvidas na matriz polimérica C_D e

da lei de Langmuir para a concentração de moléculas de penetrantes nos vazios da matriz polimérica C_H. Deste modo, para um penetrante A [37]:

$$C_A = C_{DA} + C_{DH} \tag{2.5.11}$$

$$C_A = k_{DA} p_A + \left(\frac{C'_{HA}\, b_A p_A}{1 + b_A p_A} \right) \tag{2.5.12}$$

onde k_{DA} é o coeficiente que caracteriza a sorção do penetrante nas regiões densificadas da matriz polimérica e p_A é a pressão parcial do penetrante. Os parâmetros b_A e C'_{HA} são, respectivamente, as constantes de afinidade e capacidade de Langmuir.

Como uma extensão do modelo de sorção em modo duplo pode-se tratar a permeabilidade de um gás puro como uma soma de seus dois termos característicos, ou seja, das duas populações de penetrantes sorvidos (C_D e C_H). Considerando uma expressão em termos do gradiente de atividade termodinâmica do gás sorvido para o caso onde exista vácuo na parte posterior à membrana e uma pressão p_{A2} do penetrante A do outro lado tem-se [37]:

$$P_A = k_{DA} D_{DA} + \left(\frac{C'_{HA}\, D_{HA}}{p_{A2}} \right) \ln\left(1 + b_A p_{A2}\right) \tag{2.5.13}$$

onde D_{DA} e D_{HA} são os coeficientes de difusão característicos das populações de gás sorvidas na matriz polimérica referentes a lei de Henry e de Langmuir respectivamente.

Considerando-se o fluxo do gás A em termos de gradientes de concentração ao invés de gradientes de potencial químico obtém-se:

$$J_A = -D_{DA} \frac{dC_{DA}}{dx} - D_{HA} \frac{dC_{HA}}{dx} \tag{2.5.14}$$

Substituindo a equação 2.5.13 na equação 2.5.14, a expressão de fluxo pode ser integrada analiticamente para as condições impostas para estas equações de modo que:

$$P_A = k_{DA} D_{DA} \left(1 + \frac{F_A K_A}{1 + b_A p_{A2}} \right) \tag{2.5.15}$$

onde $F_A = D_{HA}/D_{DA}$, $K_A = C'_{HA} b_A / k_{DA}$, e p_{A2} é a pressão do componente A puro.

Existem vários termos encontrados na literatura que descrevem a permeação no estado estacionário de moléculas através de filmes poliméricos de área *A* e espessura *L.* Os termos a seguir são definidos para caracterizar o processo de permeação sendo *q* a quantidade permeada durante um tempo *t* e $\Delta p = p_2 - p_1$ [38].

Taxa de transmissão do permeante (F):

$$F = \frac{q}{At} \tag{2.5.16}$$

Este termo também é chamado de taxa de transmissão de gás ou taxa de transmissão de vapor de água (WVTR) para o caso de permeação, respectivamente, de gases ou vapor d' água.

Permeância (R):

$$R = \frac{q}{At\Delta p} \tag{2.5.17}$$

Fluxo normalizado pela espessura (N):

$$N = \frac{qL}{At} \tag{2.5.18}$$

Constante de permeabilidade (P):

$$P = \frac{qL}{At\Delta p} \tag{2.5.19}$$

Teoria do Estado Ativado

O processo de difusão de pequenas moléculas em uma matriz polimérica pode ser considerado como uma passagem aleatória do penetrante através de seus segmentos. A teoria do estado ativado assume que vazios de diferentes volumes podem ser continuamente criados e destruídos na matriz polimérica devido a flutuações térmicas e que a taxa de difusão depende da concentração destes vazios transientes que sejam suficientemente grandes para permitir a difusão das moléculas do penetrante.

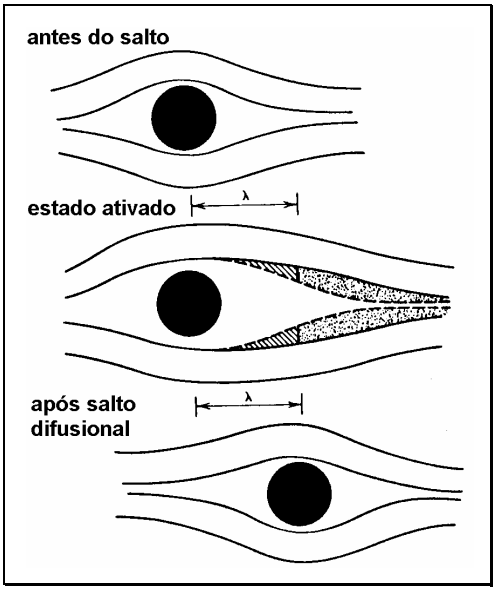


Figura 2.5.3: Formação do estado ativado no salto difusional [37].

Assumindo-se a distribuição de Boltzmann, a concentração de um dado tamanho de vazios decai exponencialmente em relação ao aumento da energia de ativação associada a sua formação. A dependência do coeficiente de difusão com relação à temperatura na teoria do estado ativado pode ser descrita como [37]:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \qquad (2.5.20)$$

onde D_0 é o fator pré-exponencial, E_d é a energia de ativação do processo de difusão, T é a temperatura e R é a constante dos gases.

A maior parte da energia de ativação para a execução de um salto difusional é usada para produzir uma abertura transiente de tamanho suficiente, entre segmentos de macromoléculas adjacentes, para permitir o movimento do penetrante no comprimento de um salto difusional, λ , portanto, o tamanho do penetrante tem grande influência no valor da energia de ativação.

Modelos moleculares tentam relacionar o coeficiente de difusão às interações específicas polímero-penetrante e à mobilidade das cadeias poliméricas. O valor de energia de ativação em termos do produto de densidade de energia coesiva (DEC) e do volume de um mol de cavidades cilíndricas tendo comprimento λ e raio d igual ao raio da molécula que está difundindo pode ser escrito como [37]:

$$E_d = (DEC) \cdot d^2 \pi \cdot \lambda / 4 \qquad (2.5.21)$$

O processo de difusão no estado vítreo mostra, geralmente, uma maior dependência do tamanho e formato da molécula de penetrante do que no estado borrachoso. Isto pode ser atribuído à mudança no processo de mistura polímero-penetrante, ou seja, acima de T_g este processo é controlado pela geração de vazios devido à flutuação térmica e abaixo de T_g pelo preenchimento efetivo dos vazios pré-existentes, controlados pela distribuição de volume livre em excesso no polímero vítreo.

O fator pré-exponencial pode ser descrito em termos da teoria de estado ativado como [37]:

$$D_o = \kappa \lambda^2 \frac{k\,T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S_D}{R}\right) \qquad (2.5.22)$$

O fator κ é igual a 1/6 para um meio isotrópico, e deve ser o mesmo para polímeros vítreos e borrachosos. Os menores valores de D_o no estado vítreo, entretanto, podem ocorrer devido a uma grande redução no comprimento do salto difusional (λ) ou a uma significante diminuição do valor da variação de entropia de ativação (ΔS_D), associada à formação do estado ativado no material vítreo, em comparação com o material elastomérico.

A maioria dos resultados experimentais obtidos para processos difusionais mostra que, apesar de ser possível uma diminuição do comprimento do salto difusional em polímeros vítreos em comparação com borrachosos, este parâmetro é aproximadamente da mesma ordem de grandeza em ambos os meios, situando-se entre os valores de um a três diâmetros de colisão do penetrante. Desse modo, a grande diferença entre os fatores pré-exponenciais nos estados, vítreo e elastomérico, deve-se principalmente aos valores significativamente menores de entropia de ativação no estado vítreo [37].

Uma alteração no modelamento inicial do estado ativado propõe que a molécula em difusão pode se mover através do polímero por dois meios: i) por escorregamento longitudinal ao longo dos canais formados pelas cadeias poliméricas ou ii) salto da molécula em ângulo reto entre as cadeias adjacentes quando estas estão suficientemente separadas, o que ocorre quando estas cadeias possuem uma mobilidade segmental mínima. Devido à maior energia de ativação deste segundo processo, é ele que determina a taxa de difusão.

Então, segundo este modelo, a energia de ativação para difusão, E_d, é a energia mínima necessária para produzir uma separação simétrica das cadeias suficiente para permitir a passagem da molécula de penetrante [37].

Cristalinidade

O transporte em polímeros semi-cristalinos é tratado por um modelo de duas fases, a região amorfa: fase permeável e a cristalina: impermeável [39].

As regiões cristalinas de um material, exceto para moléculas de gases muito pequenas como hélio e hidrogênio, são impenetráveis por moléculas gasosas e então sua permeabilidade relativa às regiões não cristalinas pode ser desconsiderada. Sendo assim, a presença de cristalitos diminui o volume

disponível para a sorção e também aumenta o caminho de difusão que o permeante tem que percorrer para atravessar o material (tortuosidade). Nos casos de gases muito solúveis ou vapores condensáveis, o efeito de restrição aos movimentos da fase amorfa, provocado pela presença dos cristalitos, também afeta as características de solubilidade do material [40]. Para esses materiais o coeficiente de solubilidade tem a seguinte relação:

$$S = \frac{S_a \phi_a}{\beta'} \qquad (2.5.23)$$

em que S_a é a solubilidade do material 100% amorfo, ϕ_a é a fração de fase amorfa e β' é um parâmetro relacionado com a restrição ao inchamento e à sorção causada pela ação dos cristalitos.

Para gases e vapores não condensáveis, esse efeito de imobilização das cadeias da fase amorfa não causa mudanças em S ($\beta' \cong 1$), tornando a equação anterior:

$$S = S_a \phi_a \qquad (2.5.24)$$

Em materiais que sofrem um processo de cristalização secundária, ou seja, que são reaquecidos após terem sido resfriados bruscamente a partir do estado fundido, ocorre geralmente a formação de vazios e defeitos entre os esferulitos, já que esses não conseguem se acomodar e se adequar às mudanças sofridas na morfologia. Nesses materiais a solubilidade encontrada será maior do que aquela predita baseada na quantidade de fase amorfa.

Por sua vez, a coeficiente de difusão D não irá depender apenas da quantidade de fase cristalina presente no polímero. Por ser um parâmetro cinético, ele estará relacionado com a forma com que esses cristalitos estarão distribuídos no material e com o nível de restrições aos movimentos moleculares que estarão impondo à fase amorfa. Considerando a restrição aos movimentos moleculares da fase amorfa pela presença dos cristalitos, o coeficiente D pode ser descrito da seguinte forma:

$$D = \frac{D_a}{\tau\beta} \qquad (2.5.25)$$

Nessa equação τ está relacionado com a geometria e com a maneira que os cristalitos encontram-se no material, ou seja, com a tortuosidade imposta por eles ao caminho do permeante. Já o parâmetro β representa o fator de imobilização das cadeias, que está diretamente relacionado ao tamanho das moléculas do permeante e com a porcentagem de fase cristalina [40].

O efeito global da presença da fase cristalina na permeabilidade, entretanto, não é simples. Enquanto poder-se-ia pensar que um aumento do tamanho do penetrante reduziria D por uma maior capacidade de imobilização pelo material (maior β), quanto maior for esse penetrante, maior a capacidade do polímero em sorvê-lo e, portanto, maior a chance de ocorrer plastificação, reduzindo β. Ao mesmo tempo, pode haver um aumento em β' devido a restrições ao inchamento e ao alcance do equilíbrio de sorção. Portanto, o efeito que irá dominar o processo de permeação dependerá de outros fatores, como a natureza do penetrante e suas interações com o polímero e o estado em que ele se encontra (acima ou abaixo de T_g).

Cargas reforçantes

Cargas com alto fator de forma exercem efeito similar ao da cristalinidade, pois também são impermeáveis e o penetrante precisará desviar do obstáculo, tornando a difusão um processo mais lento.

Este aumento no caminho total percorrido pelo gás e/ou vapor pode ser representado pela expressão desenvolvida por Nielsen [41]:

$$P_r = P_c / P_p = 1/\tau \qquad (2.5.26)$$

onde P_p, P_c e P_r são os coeficientes de permeabilidade da matriz polimérica, do compósito e relativa, respectivamente, e τ é o fator de tortuosidade dado por

$\tau=1+(l/2W)V_f$, onde l, W e V_f são respectivamente o comprimento, espessura e fração volumétrica da carga adicionada.

Conseqüentemente, cargas com elevado fator de forma (l/W) introduzirão um fator de tortuosidade alto e a permeabilidade do compósito será bastante inferior à do polímero puro [16].

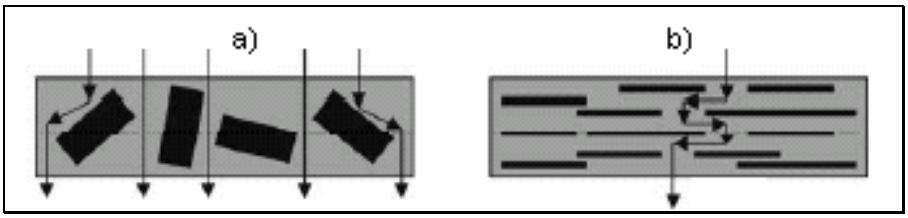


Figura 2.5.4: Comparação do caminho difusional de um penetrante através de a) um compósito e de b) um nanocompósito.

Outros autores vêm propondo modelos a fim de complementar este de Nielsen e adequá-lo na interpretação de nanocompósitos. Um exemplo é o modelo proposto por Beall [42], baseado na suposição da existência de 4 fases distintas em um nanocompósito. Estas fases incluem uma fase da argila, a fase da superfície modificada, a fase do polímero preso entre as lamelas de argila e a fase de polímero semelhante ao polímero puro. Desta forma a permeabilidade pode ser maior ou menor que aquela encontrada através do modelo de caminho difusional proposto por Nielsen dependendo do coeficiente de difusão relativo a cada uma das fases, pode também ser diferente para diferentes tipos de permeantes e mostra que fases nemáticas serão predominantes em nanocompósitos com 5% de argila ou mais para a maioria dos polímeros. Um outro modelo, proposto por Bharadwaj [43], tenta complementar o de caminho difusional por incluir os efeitos do tamanho das camadas de argila, concentração, orientação e grau de delaminação da argila, porém não considera as observações feitas anteriormente por Beall.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Um grande número de trabalhos vem sendo publicado recentemente na área de nanocompósitos tanto em congressos como em periódicos especializados. Em geral o objetivo principal destes trabalhos é o desenvolvimento de nanocompósitos com diferentes matrizes poliméricas, visando a melhoria de propriedades mecânicas, térmicas, reológicas, de barreira a gases e aromas e inflamabilidade em relação aos polímeros sem modificação e também em relação a sistemas poliméricos existentes com base nas matrizes utilizadas. Desta maneira, o que será apresentado a seguir é um panorama geral voltado para a área de nanocompósitos poliméricos, dando ênfase à utilização de argilas organofílicas como fase inorgânica no sistema polimérico, bem como, a preparação destes materiais a partir do processamento no estado fundido.

Muitos anos antes de se pensar na preparação de nanocompósitos polímero-argila **Jordan** [44] investigou alguns fatores envolvidos na conversão dos argilominerais naturais para argilas organofílicas (ou hidrofóbicas) pela troca de cátions e observou que o argilomineral somente torna-se organofílico quando 50% da área de suas lamelas for coberta por substâncias orgânicas, fato possível com sais de amônio primários com uma cadeia linear contendo pelo menos 10 carbonos. Os líquidos orgânicos que apresentaram os maiores inchamentos foram aqueles com fortes características polares e organofílicas ao mesmo tempo.

A tecnologia dos nanocompósitos poliméricos foi estimulada pelo grupo de pesquisa da Toyota através da divulgação de um estudo envolvendo o processo de polimerização *in situ* para produzir nanocompósitos de poliamida-6/argila [45,46]. Desde então, estratégias químicas similares foram descritas para muitos polímeros termoplásticos e termorrígidos. Quanto à matriz, muitos materiais já foram utilizados para a síntese de nanocompósitos: resinas epóxi, resinas de poliéster insaturado, PU, borracha de silicone, PA, PEO, PMMA, PS,

poliimida, PET, PCL, PP, entre outros. Várias também foram as modificações feitas nas argilas a fim de torná-las organofílicas.

Yano et al. [47] produziram a síntese de híbridos poliimida-argila com o intuito de diminuir o coeficiente de expansão térmica da poliimida e proceder a utilização deste em sistemas eletrônicos. Através de medidas de espalhamento dinâmico de luz os autores descobriram que a utilização de compostos orgânicos contendo de 10 a 12 carbonos (sal de amônio de dodecilamina) seria mais apropriada para a obtenção de dispersão, sendo compostos de cadeias carbônicas maiores muito hidrofóbicos para os propósitos do experimento. O nanocompósito formado com a adição de somente 2% em massa da carga continuou transparente, proporcionou queda de mais da 50% em permeabilidade ao O_2 em relação ao polímero puro e diminuiu consideravelmente o coeficiente de expansão térmica do material. Isto ocorreu, segundo os autores, devido à dispersão em nível molecular e à geometria de lamelas finas de argila, que geram uma elevada área interfacial entre ela e a matriz.

Usuki e Okada [48], do mesmo grupo de pesquisa do trabalho anterior [47], apresentaram uma avaliação de híbridos de poliamida-6/argila em relação às suas reações de intercalação. O híbrido (NCC) foi, primeiramente, preparado através da mistura mecânica de 6 (policaprolactama) e montmorilonita (MMT) em uma extrusora de rosca dupla. Porém desta forma foi obtido somente um compósito convencional. Foi realizada então a tentativa da polimerização da $\in$-caprolactona entre as camadas da montmorilonita a fim de dispersar o silicato na matriz da poliamida-6 em nível molecular formando o híbrido NCH. Corpos de prova dos híbridos NCC-5%mmt e NCH-5%mmt foram moldados por injeção e comparados à poliamida-6. Micrografias de TEM revelaram fragmentos de 1 nm de espessura dispersos na matriz polimérica e também um aumento de 1 para mais de 15 nm na distancia da unidade repetitiva dos materiais intercalados em relação aos híbridos convencionais. O nanocompósito, ou híbrido NCH apresentou valores de tensão sob tração, módulo elástico e barreira à água superiores à poliamida-6 e ao NCC. Porém o efeito mais proeminente observado foi o de temperatura de distorção térmica

(HDT) que sofreu um aumento de 87^0C em relação a HDT da poliamida-6. O teste de impacto apresentou resultados muito semelhantes para os três materiais. O compósito NCC não apresentou modificação significativa nestes testes em relação à poliamida-6. A melhoria substancial das propriedades do nanocompósito foi atribuída à presença de um grande número de ligações iônicas do silicato com terminações $-NH_3^+$ das moléculas da poliamida-6, o que acaba por restringir o movimento das cadeias deste no nanocompósito. A confirmação desta afirmação foi realizada através razão de aspecto do estudo de ressonância magnética nuclear de nitrogênio (^{15}N-NMR).

Vaia e colaboradores [49,50,51] foram os primeiros a estudar os mecanismos envolvidos na preparação de nanocompósitos polímero /argila no estado fundido. Segundo os autores, a estrutura do nanocompósito formada durante o processamento é determinada pela somatória dos fatores entrópicos e entálpicos do sistema. Com o aumento da separação intercamadas da argila, a cadeia orgânica do agente de acoplagem (modificador orgânico da argila) adquire liberdade conformacional, aumentando a entropia do sistema, compensando assim a diminuição de entropia associada ao confinamento das cadeias poliméricas. Porém existe uma separação crítica das camadas da argila acima da qual a entropia do sistema diminui, uma vez que a perda entrópica relacionada com o confinamento do polímero supera a entropia gerada pela mobilidade das cadeias do modificador orgânico, tornando entropicamente desfavorável a formação do nanocompósito. Portanto, para que o processo de intercalação continue a ser energeticamente favorável, é necessária a existência de interações entre o polímero e a argila, fazendo com que o processo de intercalação seja determinado por fatores entálpicos. Normalmente essas interações são maximizadas com a escolha de um modificador orgânico da argila que aumente o número de sítios superficiais capazes de interagir com o polímero, ou então utilizando-se um compatibilizante que favoreça as interações polímero/argila. Conseqüentemente, nanocompósitos intercalados foram obtidos em sistemas que apresentavam fracas interações entre o polímero e a argila, ao passo que

nanocompósitos esfoliados foram produzidos em sistemas que apresentavam fortes interações entre o polímero-argila gerando a delaminação das camadas.

Paul, Keskkula e Fornes [52] prepararam nanocompósitos de argila organofílica por intercalação a partir do estado fundido, baseados em três diferentes tipos de poliamida-6 com massas molares diferentes, usando uma extrusora de rosca dupla. Propriedades mecânicas, MET, DRX e medidas reológicas foram usadas para caracterizar os três tipos de compósitos formados. O módulo elástico e a resistência ao escoamento foram determinados e aumentaram com o aumento da concentração de argila, enquanto a elongação na ruptura decresce. A resistência ao impacto foi relativamente independentemente do teor de argila para os compósitos de massas molares mais altas, entretanto, houve um leve decréscimo com o aumento do teor de argila para poliamida com massa molar mais baixa. Em geral, os nanocompósitos baseados em poliamidas com massas molares mais altas apresentaram propriedades superiores, tendo alto grau de esfoliação da argila, maior rigidez e maiores valores de resistência ao escoamento com uma perda não significativa de ductilidade quando comparada a nanocompósitos baseados em poliamidas de baixa massa molar. Diferenças nas propriedades entre os três tipos de compósitos foram atribuídas às diferenças na reologia do fundido.

Paul e colaboradores [53] estudaram também a influência do tipo de extrusora e do perfil de rosca na estrutura 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 são aliados um certo de grau de cisalhamento inicial, para a quebra dos agregados de argila e um tempo de residência relativamente longo sob baixo ou médio cisalhamento para que o polímero possa se inserir entre as galerias da argila e por fim separá-las efetivamente em camadas isoladas.

A viabilização da síntese de nanocompósitos poliolefínicos vem sendo reportada desde 1996, porém a incompatibilidade existente entre os grupos

polares da argila e as poliolefinas (apolares) exigem a utilização de compatibilizantes.

Kato e colaboradores [54] sintetizaram compostos intercalados utilizando oligômeros de PP-argila. Para tanto foram utilizados três tipos de PP e uma argila organofílica. O primeiro tipo, PP-MA-1010 é um polipropileno modificado com anidrido maleico comercial cujo valor ácido (indicativo do grau de funcionalização) é de 52mg KOH g^{-1} e M_w de 30.000 g/mol, o segundo tipo, PP-MA-110TS também um oligômero de PP modificado com anidrido maleico tendo valor ácido de 7mg KOH g^{-1} e M_w de 12.000 g/mol. O terceiro tipo, PP-OH-1210, um oligômero hidroxi-modificado de polipropileno com valor de OH igual a 54mg KOH g^{-1} e M_w de 20.000 g/mol. A argila utilizada foi a montmorilonita sódica modificada com solução aquosa de octadecil amina e ácido clorídrico que resultou na argila organofílica de montmorilonita intercalada denominada C18-Mt.

A síntese dos nanocompósitos foi realizada através da mistura no estado fundido dos PP-MAs e PP-OH com a argila C18-Mt. Os compostos sintetizados a partir de PP-MA 1010 foram preparados nas proporções, em massa, de 1:3 e 3:1 em relação a C18-Mt os outros foram preparados na proporção de 1:1. As amostras PP-MA-1010/C18-Mt 1:1 e PP-OH-1210/C18-Mt indicaram, respectivamente, valores de espaçamento basal de 38,2 Å e 44,0 Å, indicando a ocorrência de intercalação. Já a amostra PP-MA-110TS-C18-Mt demonstrou somente um ligeiro aumento na distância do plano basal da argila para 22,9 Å, indicando baixa capacidade de intercalação. Estes fatos mostraram que a capacidade de intercalação não está relacionada, por exemplo, com a massa molar do oligômero, uma vez que o PP-MA-110TS tem massa molar menor que as outras amostras. O que é relevante na capacidade de intercalação, segundo os autores, é a quantidade de grupos funcionais presentes, por unidade molecular polimérica. Estes grupos são fundamentais para a formação de ligações de hidrogênio com os silicatos, o que possibilita a intercalação. Portanto as amostras PP-MA-1010/C18-Mt e PP-OH-1210/C18-Mt, que têm, segundo cálculos dos autores, em média uma unidade de grupo funcional para cada 25 unidades do polímero teria maior capacidade de intercalação que a

amostra PP-MA-110TS/C18-Mt, que tem um grupo carboxílico a cada 190 unidades repetitivas de polímero, justificando os resultados obtidos.

Hasegawa e colaboradores [55] prepararam híbridos de polipropileno-argila utilizando oligômeros de PP modificado com anidrido maleico (PP-MA) como compatibilizante e estudaram a dispersividade da argila e as propriedades mecânicas dos híbridos obtidos. A argila organofílica (C18-Mt) foi preparada utilizando montmorilonita sódica, estearil amina e HCL concentrado.

O processo de preparação dos “intercalados” foi a mistura no estado fundido do PP-MA com a argila organofílica C18-Mt a 200^0C em uma extrusora de rosca dupla, para a obtenção do chamado C18-Mt/PP-MA. A preparação dos híbridos (PPCHs) foi efetuada também em uma extrusora de rosca dupla através da mistura no estado fundido de grânulos de PP e C18-Mt/PP-MA na faixa de 200 a 230^0C. A dispersão do silicato nos PPCHs foi avaliada utilizando-se difração de raios-x e microscopia eletrônica de transmissão sendo que as partículas se tornaram menores e estavam mais dispersas nas amostras conforme maior a quantidade de PP-MA em relação à argila, por outro lado amostras preparadas sem o PP-MA demonstraram a formação de agregados micrométricos. Assim sendo ficou aparente que o PP-MA auxilia a dispersão da argila nos híbridos. Os resultados obtidos por difração de raios-x não mostraram diferença do híbrido para os “intercalados”, indicando que o PP não intercala no C18-Mt/PP-MA durante a extrusão.

Os estudos de propriedades mecânicas foram realizados em corpos de prova injetados dos PPCH. O módulo elástico dos híbridos se tornou maior conforme se aumentava a quantidade de PP-MA. Porém os híbridos apresentaram menores valores de elongação na ruptura e características de fratura frágil. De forma geral com o aumento da dispersão da argila maior o efeito de reforço observado no híbrido.

Nam e colaboradores [9] desenvolveram nanocompósitos intercalados de polipropileno/argila (PPCNs). Para tal foram utilizados: polipropileno modificado com anidrido maleico (PP-g-AM) e argila organofílica, sintetizada através de reação de troca iônica entre montmorilonita sódica e cloreto de estearil amônio. Os nanocompósitos foram preparados utilizando-se uma

extrusora de rosca dupla. Em seguida os materiais foram moldados em forma de filme e submetidos a tratamento térmico a 80^0C por 1 hora a fim de sofrerem cristalização isotérmica. A caracterização dos filmes demonstrou a existência de uma estrutura hierárquica de PPCNs intercalados vista em escala a partir da estrutura das cadeias de PP-g-AM confinadas no espaço das galerias do silicato, ou sítios de intercalação que se apresentaram na faixa de 2-3nm para lamelas cristalinas de 7-15nm de espessura e textura esferulítica de 10μm de diâmetro. Com o aumento na proporção de argila, ou seja, o aumento de sítios de intercalação há uma limitação da esfoliação frente às camadas individuais de silicato. Após a cristalização os PPCNs formados apresentaram uma estrutura inter-fibrilar com a formação de cristalitos de fase-γ provenientes, provavelmente, da redução na mobilidade das cadeias do PP-g-AM devida ao seu confinamento entre as galerias do silicato e ao espaço reduzido pela presença de fragmentos de argila ao redor. Assim foi verificada a possibilidade de orientação e/ou cristalização do intercalado. O estudo das propriedades dinâmico–mecânicas mostrou um aumento no módulo elástico para os PPCNs. Segundo os autores este aumento é dependente do grau de intercalação das cadeias de PP-g-AM e do fator de forma das partículas de argila dispersas.

Liu e Wu [56] obtiveram nanocompósitos PP/argila a partir de um diferente método de co-intercalação utilizando uma argila organofílica com maior espaçamento intercamadas que as argilas convencionalmente modificadas com alquil amônio. A preparação dos nanocompósitos foi realizada a partir de montmorilonita modificada com alquil amônio e em seguida tratada com brometo de hexadecil trimetil amônio. A argila organofílica obtida foi designada de C16-MMT. A co-intercalação consistiu na mistura desta argila com epoxipropil metacrilato adicionado ao iniciador da reação de enxertia, peróxido de dibenzoíla (BPO), em um misturador de torque. O produto obtido foi chamado de (EM-MMT). Finalmente, a preparação dos nanocompósitos (PPCNs) foi feita em uma extrusora de rosca dupla. Os grânulos previamente secos foram injetados em forma de corpos de prova. Segundo os autores, o maior espaçamento intercamadas e a forte interação causada pela enxertia puderam aumentar o efeito de dispersão das camadas do silicato na matriz de

PP, os resultados obtidos através das técnicas de XRD e TEM vem de encontro a estas conclusões. As propriedades mecânicas dos PPCNs apresentaram melhora, a resistência a tração aumentou consideravelmente nas amostras com até 5% em massa de argila, porém uma porcentagem ainda maior (7%em massa) não apresentou alta tão considerável. Em relação ao PP o PPCN com 7% em massa de argila apresentou aumento de 27% na resistencia a tração e o módulo elástico aumentou em 42%. Testes de impacto não demonstraram mudança significativa para qualquer uma das amostras em relação ao PP. A incorporação de argila conferiu aos nanocompósitos um aumento considerável no módulo elástico e uma diminuição no valor de tan δ. A temperatura de transição vítrea (T_g) diminui na presença do silicato. A estrutura cristalina do PP não foi alterada nos nanocompósitos, mas a taxa de cristalização foi bastante aumentada, indicando que o silicato age como um agente nucleante efetivo para o PP.

Kaempfer, Thomann e Mülhaupt [57] estudaram a influência da modificação do silicato e da adição de polipropileno isotático funcionalizado com anidrido maleico (PP-g-AM) na obtenção de nanocompósitos de polipropileno sindiotático (sPP)/argila organofílica preparados por extrusão. A argila organofílica foi preparada utilizando-se uma solução ácida de octadecilamina para a expansão da fluorohectorita sintética (ME). A preparação do compósito consistiu da mistura prévia de sPP em pó e argila organofílica em um misturador rotatório juntamente com um estabilizante (Irganox). Esta mistura foi então submetida à extrusão juntamente com o PP-g-AM, utilizado como compatibilizante. Foram utilizados dois tipos de PP-g-AM, o chamado HC com massa molar de 7200g/mol e o AR cuja massa molar é igual a 2900g/mol. Somente as amostras compatibilizadas demonstraram esfoliação e dispersão das camadas individuais do silicato, encapsuladas em PP-g-AM na matriz polimérica. A distância intercamadas da argila aumentou com o aumento da quantidade e massa molar do compatibilizante.

Tidjani e Wilkie [58] estudaram os efeitos da foto-oxidação na estabilidade térmica e na propriedade de retardância a chamas em nanocompósitos de polipropileno funcionalizado com anidrido maleico (PP-g-

AM)/argila organofílica e polipropileno (PP)/argila organofílica. A primeira série de nanocompósitos foi preparada através da mistura no estado fundido do PP-g-AM com a argila organofílica em um misturador Brabender. O material resultante foi então prensado a quente e tratado termicamente em uma estufa a vácuo. Outra série de nanocompósitos foi preparada através da mistura em solução. A argila organofílica, o catalisador 2,2-azobis(isobutironitrila) (AIBN) e a diacetona acrylamida (DAAM) foram dissolvidos em tolueno e misturados ao PP-g-MA também dissolvido em tolueno. A mistura preparada por este método foi então adicionada ao polipropileno para a formação do nanocompósito. Estudos de difração de raios-x demonstraram o aumento do espaçamento inter galerias da montmorilonita de 17Å para até 43Å nos nanocompósitos. Os nanocompósitos PP/ argila mostraram um aumento significativo de estabilidade térmica em relação ao PP puro e ao PP-g-MA. Porém, conforme observado pela ausência do período de indução, os nanocompósitos sofreram degradação muito mais rapidamente que o PP puro. Os estudos de calorimetria de cone mostraram maior redução no pico da taxa de perda de calor para os nanocompósitos preparados no estado fundido em comparação aos preparados em solução.

Ainda **Wilkie e colaboradores** [59] mostraram que nanocompósitos PP-argila preparados com a presença de aditivos anti-chama halogenados convencionais apresentam um sinergismo de propriedades que não são observadas nem no polímero puro aditivado nem no nanocompósito sem o aditivo anti-chamas. Além disso, a quantidade de aditivo necessária no nanocompósito pode ser extremamente reduzida, fato que pode significar uma menor agressão ao meio ambiente. Porém estes compostos, ainda que de maneira reduzida, emitem gases tóxicos em condições de combustão.

Pastor e colaboradores [60] estudaram o efeito do agente compatibilizante na dispersão de argila em nanocompósitos PP/argila organofílica preparados via intercalação no estado fundido. Foram utilizados PP-g-AM e PP-g-DEM (DEM = dietil maleato) como agentes compatibilizantes. O primeiro servindo como um referencial devido ao grande número de trabalhos realizados com este material e o segundo sendo testado por conter

propriedades como alta estabilidade térmica, elevado ponto de ebulição e boa compatibilização com poliolefinas quando comparado a outros compatibilizantes. Foram também utilizados dois tipos de argila, uma argila organofílica comercial e uma bentonita tratada com octadecilamônio. Os autores observaram que embora a argila comercial supere a outra em melhoria das propriedades mecânicas, a diferença não é considerável quando se usa o PP-g-DEM como compatibilizante. Já a dispersão e adesão interfacial foram fortemente afetadas pelo tipo de modificação na matriz. O PP-g-DEM possui menor polaridade que o PP-g-AM fornecendo então uma menor interação com os componentes polares da argila e conseqüentemente os nanocompósitos PP-g-DEM/argila apresentaram propriedades mecânicas inferiores aos nanocompósitos de PP-g-AM/argila.

A diminuição da permeabilidade em nanocompósitos é uma das vantagens atraentes desta classe de materiais e vem sendo estudada. **Messersmith e Giannelis** [61] obtiveram bons resultados na diminuição de permeabilidade com a produção de nanocompósitos via polimerização *in situ*. Foram observadas reduções de até 80% na permeabilidade ao vapor d'água para nanocompósitos de poli(ε-caprolactona) com 5% em massa de argila frente ao polímero puro.

Em nosso grupo de pesquisa **Boesel** [62] desenvolveu nanocompósitos de PET/ argila, via intercalação no estado fundido. Foram preparados vários sistemas consistindo do polímero e de diversas concentrações de argilas organofílicas, obtidas por troca iônica com cátions orgânicos (sistemas CN e VG) ou expansão térmica (sistema VM). Os sistemas foram processados em um reômetro de torque. Apesar do baixo grau de exfoliação, foram observadas reduções de até 25% na permeabilidade ao vapor d'água para o nanocompósito do sistema VG frente ao polímero puro, fato não observado para os outros dois sistemas. Este fato foi atribuído à importância do cátion orgânico como agente de compatibilização entre as fases orgânica e inorgânica, permitindo a intercalação do polímero entre as camadas da argila, e a influência da estrutura interlamelar na possibilidade de formação de nanocompósitos, tendo o sistema com estrutura mais empacotada (CN) originado apenas um compósito convencional.

Ainda em nosso grupo de pesquisa, **Vidotti, Chinellato e colaboradores** [63] prepararam nanocompósitos de PET argila organofílica por

intercalação no estado fundido com diferentes quantidades de argila (3, 5, 8 e 16% em massa). A argila organofílica utilizada foi a IT (Inpaltone). Os resultados de DRX não mostraram pico de difração para os materiais, indicando a formação de nanocompósitos esfoliados. As análises de MET confirmaram a estrutura esfoliada dos nanocompósitos. Os nanocompósitos apresentaram uma significativa redução na permeabilidade ao vapor d’água de até 50% em comparação ao PET puro.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

O polipropileno utilizado neste trabalho foi o PPC 5660/ antigo APPRYL 3060MN5 da Atofina. Este material é um copolímero heterofásico com teor de 6,8% de etileno (medidos por C^{13}RMN). Suas propriedades, segundo o fabricante, estão representadas na Tabela 4.1.1.

Tabela 4.1.1: Propriedades gerais do PPC 5660.

Propriedade	Condições	Valor
Propriedades Reológicas		
Índice de fluidez	230°C/ 2,16kg	7g/ 10min
Propriedades Mecânicas		
Tensão no escoamento		25MPa
Deformação no escoamento		6%
Módulo elástico		1300 MPa
Módulo sob flexão		1200 MPa
Resistência ao impacto (Izod) entalhado	23°C	10 KJ/m^2
Resistência ao impacto (Charpy)	23°C	13 KJ/m^2
Dureza Rockwell	escala-R	85
Propriedades Térmicas		
Ponto de fusão		165°C
Ponto de amolecimento Vicat	50N-50 °C por hora	65°C
	10N-50 °C por hora	135°C
HDT	1,8 MPa- 120 °C /h	50°C
	0,45 MPa- 120 °C /h	92°C
Outras propriedades		
Densidade		0,905 g/cm^3
Forma física		grânulos

Ficha técnica da Total Petrochemicals

Os polipropilenos funcionalizados com ácido acrílico Polybond® AA1001 e Polybond® 1002 da empresa Crompton Chemical foram utilizados como compatibilizantes na preparação dos nanocompósitos. Estes materiais variam somente em relação ao índice de fluidez (menor massa molar do polipropileno base). Suas características principais estão descritas nas Tabela 4.1.2 e Tabela 4.1.3.

Tabela 4.1.2: Propriedades do Polybond® AA1001.

Propriedades	Valor	Método
Forma física	Grânulos	
Índice de Fluidez (230°C/ 2.16Kg)	40 g/10 min	ASTM D1238
Densidade a 23°C:	0,91 g/cm^3	ASTM D792
Quantidade de ácido acrílico	6 % em massa	
Ponto de fusão	160-170°C	(DSC)

Tabela 4.1.3: Propriedades do Polybond® AA1002.

Propriedades	Valor	Método
Forma física	Grânulos	
Índice de Fluidez (230°C/ 2.16Kg)	20 g/10 min	ASTM D1238
Densidade a 23°C:	0,91 g/cm^3	ASTM D792
Quantidade de ácido acrílico	6 % em massa	
Ponto de fusão	160-170°C	(DSC)

A argila organofílica utilizada neste trabalho foi a montmorilonita comercial chamada 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% C18H37; ~30% C16H33; ~5%C14 H29. De acordo com o fornecedor a capacidade de troca de cátions do argilomineral é de 95 meq/100g de argila, taxa de umidade inferior a 2%, apresenta ~38% de perda de massa na queima, densidade de 1,77 g/cm^3 e espaçamento basal de d_{001}= 24,2Å (determinado por DRX). Sua estrutura está representada na Figura 4.1.1.

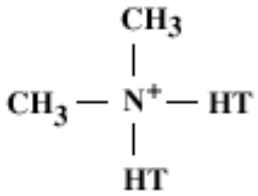


Figura 4.1.1: Estrutura do modificador orgânico da argila Cloisite 20A.

4.2 Preparação dos nanocompósitos

Todos os materiais foram utilizados sem qualquer tratamento prévio. Por razões de viabilidade de processamento foram preparados concentrados de polipropileno com 20% em massa de argila organofílica. Em seguida este material foi misturado mecanicamente ao compatibilizante e ao polipropileno puro e então processados a fim de se obter os nanocompósitos nas concentrações desejadas.

Para a obtenção do concentrado, o polipropileno e a argila organofílica foram processados em uma extrusora de rosca dupla co-rotacional *BC21 da Clextral,* com diâmetro de 25mm, comprimento de 900 mm e com 12 zonas (Z1 a Z12) de aquecimento. Por estarem em formas físicas diferentes, o polipropileno em grânulos e a argila em pó, estes materiais foram alimentados na extrusora por dois alimentadores independentes. A extrusora foi operada de modo que a velocidade de alimentação total (argila + polímero) fosse de 3kg/h, utilizando rotação da rosca de 100rpm. O perfil de rosca e o perfil de temperatura (dividido por zonas) utilizados estão representados na Tabela 4.2.1.

Tabela 4.2.1: Perfis de rosca e temperatura usados neste trabalho.

Perfil de temperatura	Z_1= 20°C, Z_2 e Z_3= 240°C, Z_4 e Z_5= 230°C, Z_6=240°C, Z_7 – Z_{12}=220°C
Perfil de rosca	**33,3/50 (2) +** 33,3/50(1) + 25/50(1) **+ 90/25(1) + 45/25(1) + i25/25(1) +** 25/50(1) + 16,66/25(1) + tb10(1) + 45/25(1) **+ 25/50(1) + 16,66/25(1) + 90/25(1) +** i25/25(1) + 25/50(1) + 90/25(1) **+ i25/25(1) + 25/50(1) + 16,66/25(1) +** tb10(1) + i45/25(1) + 25/50(1) **+ 25/50(1) + 25/25(1) + 16,66/50(1) = 895 mm**

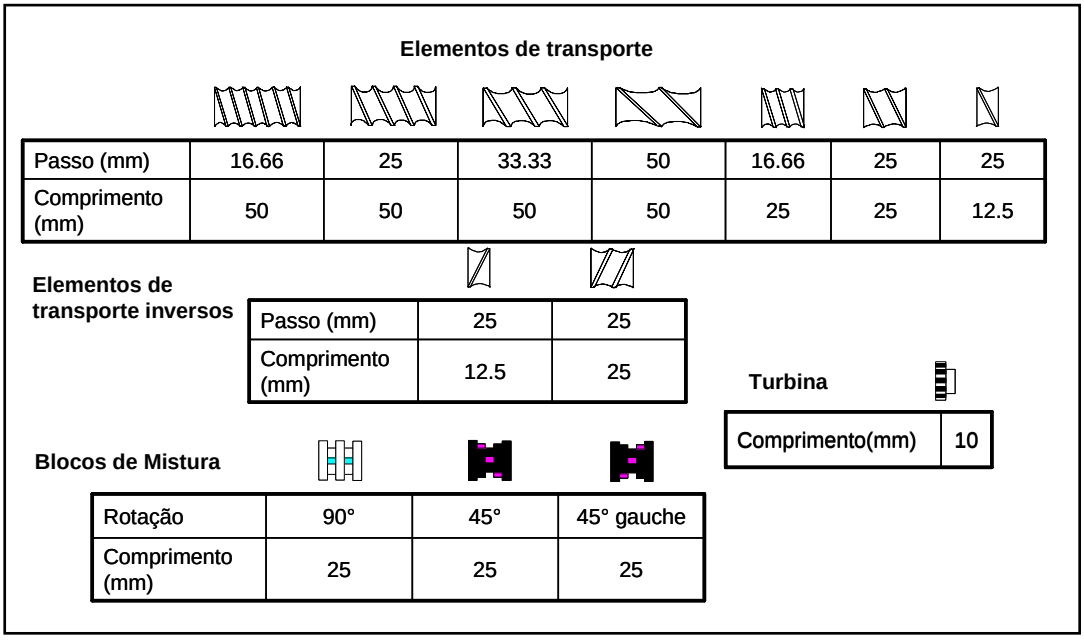


Figura 4.2.1: Tipos de elemento utilizados para a montagem do perfil de roscautilizado para a preparação do concentrado e dos nanocompósitos.

Misturas entre concentrado/compatibilizante/PP foram preparadas de forma que fossem obtidas 15 amostras com diferentes concentrações dos componentes de acordo com a Tabela 4.2.2. Estas amostras foram processadas nas mesmas condições descritas anteriormente para a preparação dos concentrados.

Tabela 4.2.2: Composição das amostras preparadas.

Nome da amostra	**Quantidade do compatibilizante (% massa)**	**Quantidade de argila (% massa)**
PP	0	0
PP+1%A	0	1
PP+5%A	0	5
	Polybond AA1001	
AA1001-1A1	1	1
AA1001-2A1	2	1
AA1001-5A1	5	1
AA1001-5A5	5	5
AA1001-10A5	10	5
AA1001-25A5	25	5
	Polybond AA1002	
AA1002-1A1	1	1
AA1002-2A1	2	1
AA1002-5A1	5	1
AA1002-5A5	5	5
AA1002-10A5	10	5
AA1002-25A5	25	5

A seguir as misturas foram prensadas na forma de filmes para a utilização nos ensaios de densidade, tração, MET, DSC, DMTA e permeação ao CO_2.

4.3 Preparação dos filmes

Os filmes foram confeccionados sob fusão em uma termoprensa *SCHWING SIWA 15t* aquecida até a temperatura de 200°C em meio a duas folhas de filme de poliimida (Kapton). Os grânulos dos nanocompósitos permaneceram na termoprensa por um minuto sem pressão e por mais um minuto sob pressão de 2,5 ton sendo em seguida resfriados em banho de gelo. Foram obtidos filmes de aproximadamente 60μm.

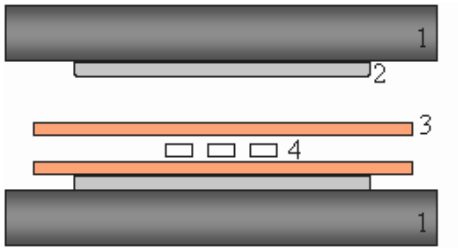


Figura 4.3.1: Esquema da termoprensagem (1) Placas superior e inferior da prensa (2) Placas de aço inox polidas (3) Filmes de poliimida (Kapton) (4) grânulos dos nanocompósitos.

Para os ensaios de difração de raios-x foram preparados corpos de prova na forma de discos prensados com aproximadamente 2mm de espessura, nas mesmas condições anteriores. Para isto foi utilizado um molde metálico que foi colocado entre as folhas do filme de poliimida.

4.4 Determinação da densidade dos filmes

A medida de densidade por picnometria baseia-se na quantidade de líquido deslocado ao ser introduzida uma amostra sólida em um picnômetro contendo um líquido de densidade conhecida, que apresente boa molhabilidade da amostra, sem dissolvê-la ou provocar inchamento.

Para os propósitos deste trabalho esta medida foi realizada em quintuplicata com aproximadamente 1 grama de amostras em forma de filmes termoprensados, na temperatura de 23°C, conforme a norma ASTM D 792-86 [64]. O líquido (não solvente) utilizado foi o metanol.

Primeiramente determinou-se a densidade do metanol através da equação 4.4.1 obtendo-se o valor de 0,789.

$$d_{Metanol} = \frac{\left(M_{pic+metanol} - M_{pic}\right)}{\left(M_{pic+água} - M_{pic}\right)} \qquad (4.4.1)$$

onde: $M_{pic+metanol}$= massa do picnômetro com metanol, M_{pic}= massa do picnômetro vazio, $M_{pic+\ água}$ = massa do picnômetro com água.

A densidade das amostras (d_A) foi então determinada através da equação 4.4.2:

$$d_A = \left(\frac{M_A}{M_A + M_{pic+metanol} - M_{A+pic+metanol}}\right) * d_{metanol} \qquad (4.4.2)$$

onde: M_A= massa da amostra e $M_{A+\ pic\ +\ metanol}$ = massa do picnômetro com metanol e amostra.

4.5 Preparação dos corpos de prova injetados

Os corpos de prova para ensaios mecânicos de resistência a tração e resistência ao impacto Izod foram preparados em uma injetora *ARBURG 270V* de acordo com as dimensões estabeleciadas nas respectivas normas ASTM.

Utilizou-se uma vazão de injeção de 40cm^3/s, pressão de injeção de 700bar, contra pressão de 180bar e pressão de recalque de 500bar/14s. O tempo de resfriamento foi de 32s e a temperatura do molde foi mantida a 60^{0}C. O perfil de temperatura de injeção foi de 210, 225, 235, 250 e 250^{0}C e a velocidade da rosca de 14m/min.

4.6 Espalhamento de raios-X a altos ângulos (WAXS)

A técnica de espalhamento de raios-x foi utilizada para determinar a separação basal da argila organofílica no material a fim de identificar o tipo de estrutura formada nos diferentes (nano)compósitos.

Foram utilizadas amostras em forma de discos prensados com aproximadamente 2mm de espessura, como descrito no item 4.3. Foi utilizado um equipamento com processador *INEL* e detector curvo (ϕ=1900) com filtro de grafite operado a uma tensão de 40kV, corrente de 30mA e velocidade de 10.000s. As amostras foram colocadas a uma distância de 75 mm do detector e submetidas a radiação de Kα do Cu no intervalo de 2θ=0,5º a 50º.

4.7 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Transmissão *Jeol* modelo *100CX* operado com uma tensão de 100kV a fim de visualizar a dispersão das camadas de argila, seu tamanho e fator de forma. Foram utilizadas amostras na forma de filmes finos embutidos em resina epoxi, cortados a -100^{0}C em um ultramicrotomo *Reichert Ultracut S50* fabricado pela empresa *Leica* de forma a permitir a análise no sentido da espessura dos filmes termoprensados. O esquema do corte destas amostras está representado na Figura 4.7.1.

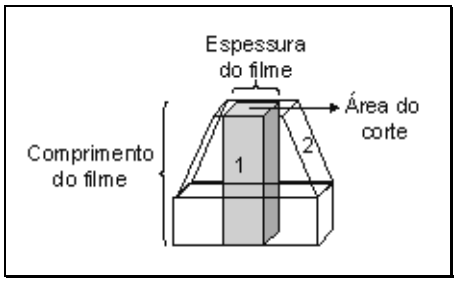


Figura 4.7.1: Esquema do corte das amostras utilizadas analisadas por MET.

4.8 Análises termogravimétricas (TGA)

Os ensaios de TGA foram realizados com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica dos materiais preparados. Foi utilizado um equipamento *NETZSCH STA 409C*. Os ensaios foram realizados com os grânulos obtidos após a extrusão dos (nano)compósitos. As amostras foram aquecidas de 25 a 800°C, com uma taxa de 10°C/min sob atmosfera inerte. A temperatura de degradação térmica (DTGA) dos materiais foi obtida a partir do pico da 1ª derivada das curvas de % de perda de massa por temperatura.

4.9 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises de calorimetria exploratória diferencial foram realizadas em um equipamento *Perkin Elmer DSC Pyris 1* com o objetivo de determinar as temperaturas de fusão cristalina (Tf) e de cristalização (Tc) dos (nano)compósitos, bem como o grau de cristalinidade das amostras. Para tanto foram empregadas as seguintes condições: aquecimento de 50 a 200°C com taxa de 10°C/min, isoterma de 1min a 200^{0}C, resfriamento para 50°C a 10°C/min e reaquecimento até 200°C a 10°C/min.

O índice de cristalinidade das amostras foi calculado a partir dos resultados de entalpia de fusão do primeiro (Xc_1) e segundo (Xc_2) aquecimentos obtidos a partir da área sob a curva de DSC, entre os limites, inferior e superior, de 90 e 180°C, feitos de modo a levar em conta a influência da pequena contribuição do pico de fusão do polietileno, conforme procedimento realizado por Viana [65].

Foi utilizado um valor teórico de entalpia de fusão para o PP 100% cristalino de $\Delta H_{f100\%}$=165J/g [11] e para o PE 100% cristalino de ΔH_{f100}=296J/g [66] como referência. Os valores de Xc foram calculados a partir de equação 4.9.1 assumindo-se que existe: 94% de PP nos compatibilizantes AA1001 e AA1002, e no copolímero 93,8% de PP e 6,8% de etileno. As frações mássicas totais foram calculadas assumindo-se uma regra de misturas linear.

$$\%\text{cristalinidade} = \frac{(\Delta H_f)}{\left(\Delta H^{PP}_{f100\%} \cdot \phi_{PP}\right) + \left(\Delta H^{PE}_{f100\%} \cdot \phi_{PE}\right)} \cdot 100 \qquad 4.9.1$$

onde ϕ_{PP} e ϕ_{PE} são, respectivamente, a fração mássica do PP e do PE no material.

4.10 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)

As medidas de DMTA foram realizadas em um equipamento *Rheometric Scientific DMTA IV*, com geometria de tração. Foram ensaiados filmes de 6mm de largura com comprimento útil de 8mm e aproximadamente 60μm de

espessura. A freqüência utilizada foi de 1Hz, a deformação de 0,02%, faixa de temperatura de -100 a 130°C e taxa de aquecimento de 3ºC/ min.

Com esta técnica foi obtido o módulo elástico E' (ou módulo de armazenamento), o módulo de perda E'' e o fator de perda (ou de amortecimento) tan δ.

E' caracteriza a natureza elástica do material e mede a quantidade de deformação induzida por uma dada força aplicada ciclicamente, com uma certa freqüência. O valor de E' é proporcional à quantidade de energia armazenada pelo material em cada ciclo.

E'' caracteriza a natureza viscosa do material, e é proporcional à quantidade de energia dissipada pelo material em cada ciclo.

A razão adimensional entre a energia perdida por ciclo e a energia potencial máxima estocada por ciclo é denominada de amortecimento ou fator de perda (tan δ) e pode ser definida como a razão, (E'')/(E'), entre os módulos de perda e de armazenamento.

4.11 Propriedades mecânicas

Ensaios mecânicos de tração foram feitos em corpos de prova na forma de filmes com ~60 μm de espessura segundo a norma ASTM D882-00 [67] e também em corpos de prova injetados segundo a norma ASTM D638-01 [68]. Os ensaios foram realizados em um equipamento *INSTRON modelo 5569*, com célula de carga de 500N, velocidade de deformação de 5mm/ min e distância entre garras de 30mm para os corpos de prova em forma de filmes.

Para os corpos de prova injetados foi utilizada uma célula de carga de 50KN. A velocidade de travessa foi de 50mm/ min e distância entre garras de 115mm. Foi utilizado um extênsometro de contato para o cálculo do módulo elástico sendo removido durante o teste após uma deformação de 2%. Os corpos de prova com geometria tipo I possuem 115mm de tamanho, largura de 19,95mm e espessura de 3,2mm.

Para ambos os testes foram ensaiados 8 corpos de prova por amostra.

Foram também realizados ensaios de impacto Izod em corpos de prova entalhados segundo a norma ASTM D256-00 [69]. Utilizou-se um pêndulo *CEAST RESIL 25* com energia máxima de 2J. Os testes foram realizados em corpos de prova entalhados a temperatura de 23^0C.

Nestes testes foram ensaiados 10 corpos de prova por amostra.

4.12 Propriedades reológicas

Os ensaios reológicos foram realizados em um *Reômetro oscilatório SR 200* de tensão controlada utilizando os grânulos obtidos na preparação dos (nano)compósitos. Foi utilizada a geometria de placas paralelas (d= 25mm e espaçamento = 1mm).

Foi realizado inicialmente um ensaio no regime viscoelástico linear a fim de se determinar a tensão a ser utilizada nos ensaios em regime oscilatório. As condições do ensaio no regime viscoelástico linear foram: freqüência de oscilação de 1rad/s, temperatura de 200^oC e faixa de tensão de 10 a 500Pa. O valor da região de linearidade da curva, ou seja, G'//G'' obtido foi de 100 Pa e não variou entre as diferentes amostras. Os ensaios em regime oscilatório foram realizados com freqüência de varredura entre 0,01 a 100rad/s, tensão de 100Pa e temperatura de 200^oC. Todos os ensaios foram feitos em atmosfera inerte (N_2). Foram determinados os valores de G', G'' e viscosidade complexa.

4.13 Permeação ao dióxido de carbono (CO_2)

As medidas de permeabilidade foram realizadas em um sistema de permeação construído no Laboratório de Permeação e Sorção (DEMa/UFSCar) conforme o esquema mostrado nas Figura 4.13.1 e Figura 4.13.2.

O princípio de funcionamento deste equipamento é baseado no método do volume variável, onde uma pressão de gás constante é aplicada de um lado da membrana e o gás permeante difunde em direção ao outro lado, região de baixa pressão (vácuo). A variação da pressão (Δp) na câmara inferior é então convenientemente medida em um transdutor de pressão como função do tempo (Δt). Através inclinação da curva obtida no gráfico de $\Delta p/\Delta t$ e da equação 4.13.1 têm-se os valores da taxa de permeação (m_i) em psi/s.

$$m_I = \frac{dp}{dt} = J \cdot A \qquad (4.13.1)$$

onde J= fluxo e A = área do filme.

Em seguida, m_I (psi/s) foi convertido em m_{II} (moles/s) utilizando-se o valor do volume da câmara inferior (V_C).

$$m_{II} = m_I . \frac{V_C}{RT} \qquad (4.13.2)$$

onde A = área do filme, T= temperatura do ensaio e R = constante dos gases.

O coeficiente de permeabilidade foi então calculado utilizando-se os valores de espessura (l), área do filme (A), pressão da câmara superior (p_1), volume molar $\tilde{v}$ e fatores de conversão. Desta forma foram obtidos valores de P em Barrer [(cm^3 (CNTP) cm/(s.cm^2.cmHg) x 10^{-10}].

$$P = \frac{m_{II}.l.\tilde{V}}{A.(p_1)} \cdot \frac{10^{10}}{5.171493} \qquad (4.13.3)$$

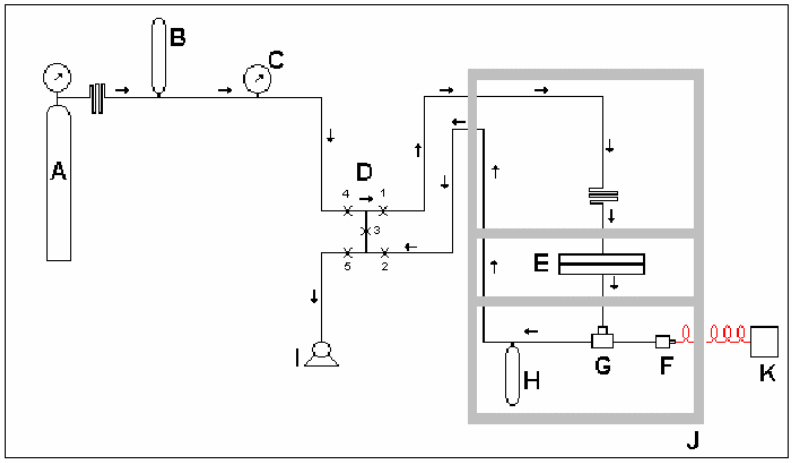


Figura 4.13.1: Representação esquemática do sistema de permeabilidade a gás. Onde: (A) Cilindro de gás. (B) Reservatório de gás (500 ml). (C) Manômetro. (D) Conjunto de válvulas. (E) Célula de permeação. (F) Transdutor de pressão. (G) Válvula de alívio com disco de ruptura. (H) Reservatório de gás (1000 ml). (I) Bomba de vácuo. (J) Estufa com temperatura controlada. (K) Registrador de pressão.

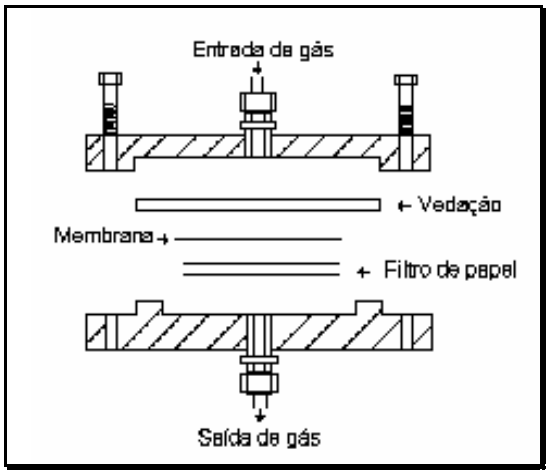


Figura 4.13.2: Representação esquemática da célula de permeação.

As medidas de permeabilidade foram realizadas utilizando o dióxido de carbono analítico 2.8, da empresa *White Martins*.

5. RESULTADOS E DISCUSSÂO

Caracterização Morfológica

5.1 Espalhamento de raios X a altos ângulos (WAXS).

As curvas de raios-X apresentadas neste trabalho foram obtidas em um equipamento *Inel* com monocromador em grafite com detector curvo ϕ=190°, radiação CuKα (λ=1,54178Å) funcionando a 40kV e 30mA. As amostras foram varridas com um tempo de aquisição de 10000s na faixa de 2θ=0,5 a 50° sob e a uma distância de 75 mm do detector.

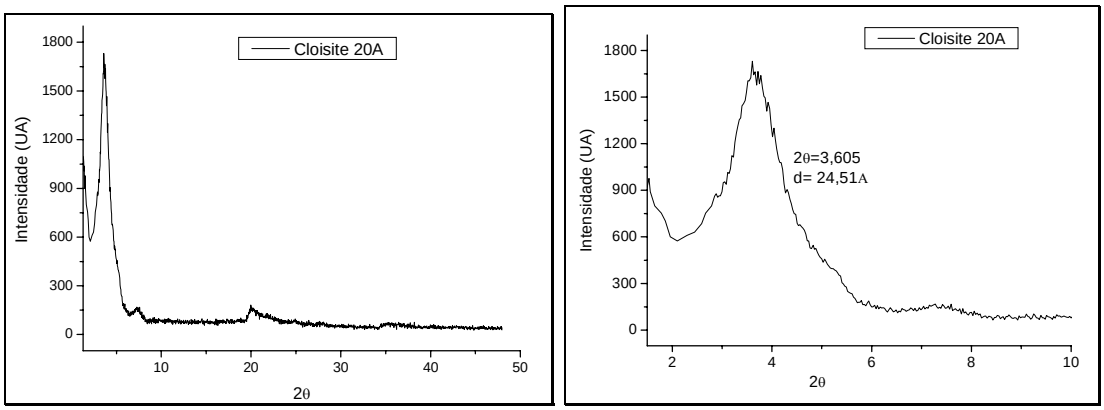


Figura 5.1.1: Curvas de WAXS a) da argila organofílica Cloisite 20A completa b) detalhe a menores ângulos.

De acordo com as curvas de WAXS mostradas na Figura 5.1.1 a distância basal entre os planos 001 (d_{001}) da argila organofílica montmorilonita Cloisite 20A é de d_{001} = 24,51 Å, ou seja 2θ = 3,6.

A Figura 5.1.2 mostra o perfil de espalhamento de raios-x do polipropileno utilizado neste trabalho. Os picos em 2θ = 14,2, 16,9, 18,6 e [21,1 + 21,9] são atribuídos à fase α-cristalina do polipropileno correspondendo respectivamente aos planos (110), (040), (130) e (111) + [(041) + (131)] [9, 70, 71].

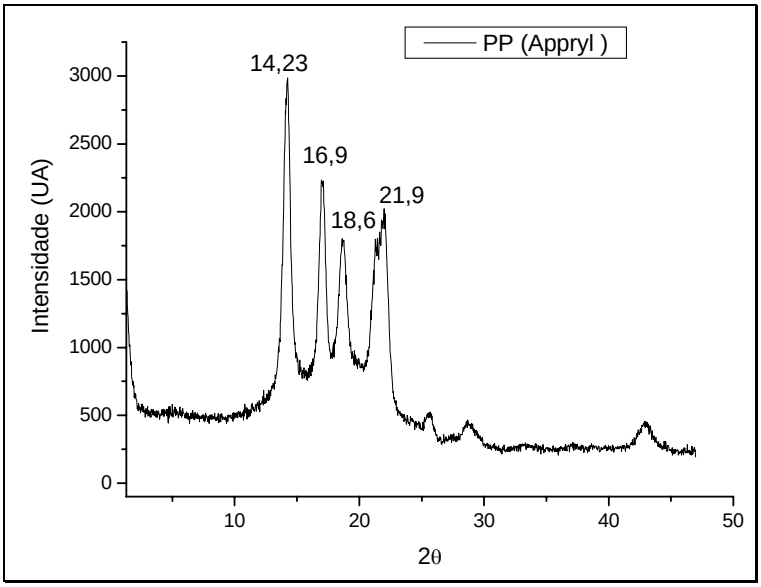


Figura 5.1.2: Curva de WAXS do polipropileno utilizado neste trabalho.

A Figura 5.1.3 compara as curvas de WAXS obtidas para o polipropileno puro, a argila organofílica e misturas de polipropileno e argila.

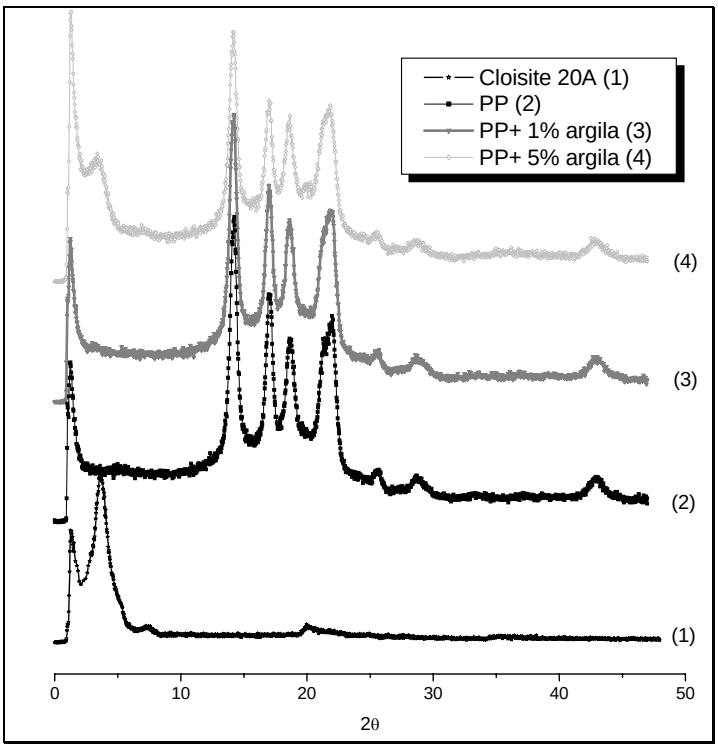


Figura 5.1.3: Curvas de WAXS do polipropileno, argila organofílica e misturas contendo 1 e 5% em massa de argila.

A Figura 5.1.3 mostra que para a amostra com 1% de argila não foi observado o pico referente à distância $d_{(001)}$ da argila, este fato pode ser atribuído à baixa quantidade da carga adicionada. Portanto, em função deste fato não foram realizadas as análises de espalhamento de raios-x para as outras amostras contendo 1% em massa de argila.

As Figura 5.1.4 a Figura 5.1.9 mostram a comparação das curvas de WAXS obtidas para o PP com 5% em massa de argila e aquelas dos (nano)compósitos obtidos com os compatibilizantes AA1001 e AA1002.

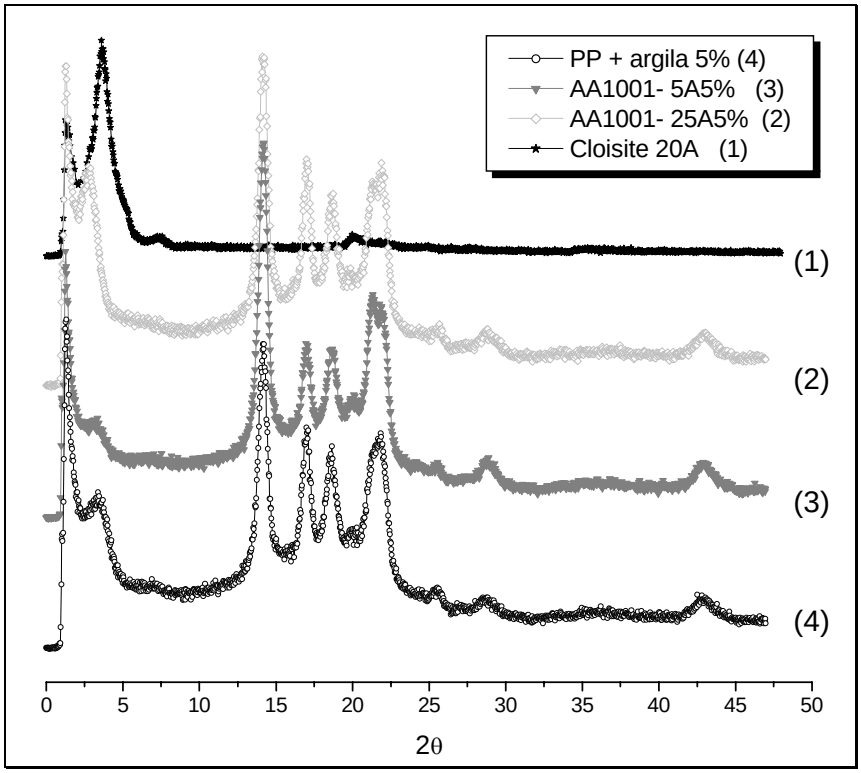


Figura 5.1.4: Curvas de WAXS obtidas para a argila organofílica Cloisite 20 A, mistura PP+5% em massa de argila organofílica, e misturas PP+ 5% em massa de argila organofílica compatibilizadas com AA1001.

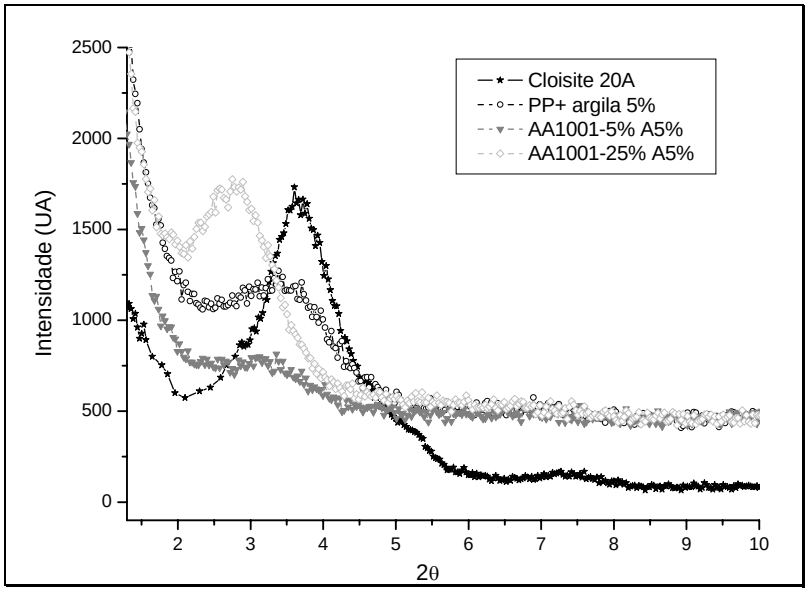


Figura 5.1.5: Curvas de WAXS obtidas para a argila organofílica Cloisite 20 A, mistura PP+5% em massa de argila organofílica, e misturas PP+ 5% em massa de argila organofílica compatibilizadas com AA1001: detalhe da região do plano 001 da argila.

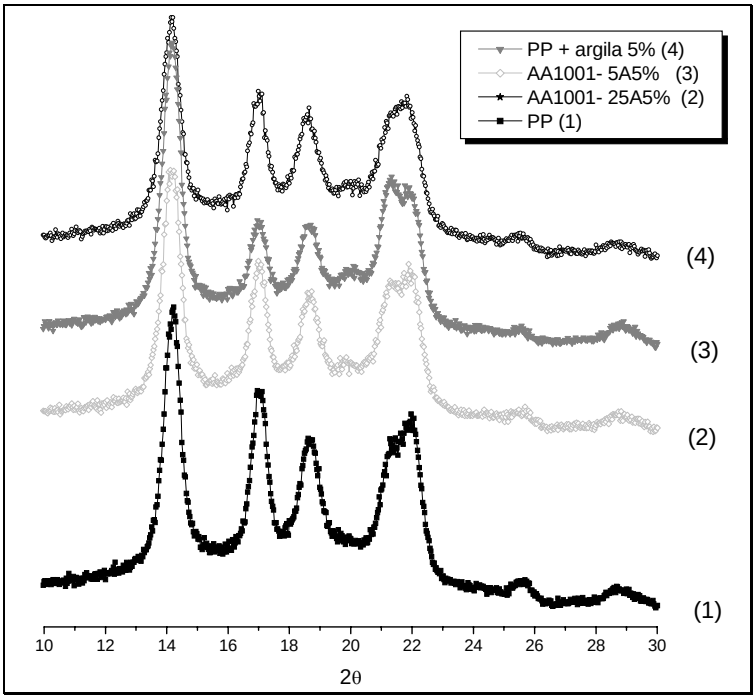


Figura 5.1.6: Curvas de WAXS obtidas para a argila organofílica Cloisite 20 A, mistura PP+5% em massa de argila organofílica, e misturas PP+ 5% em massa de argila organofílica compatibilizadas com AA1001: detalhe da região cristalina do PP.

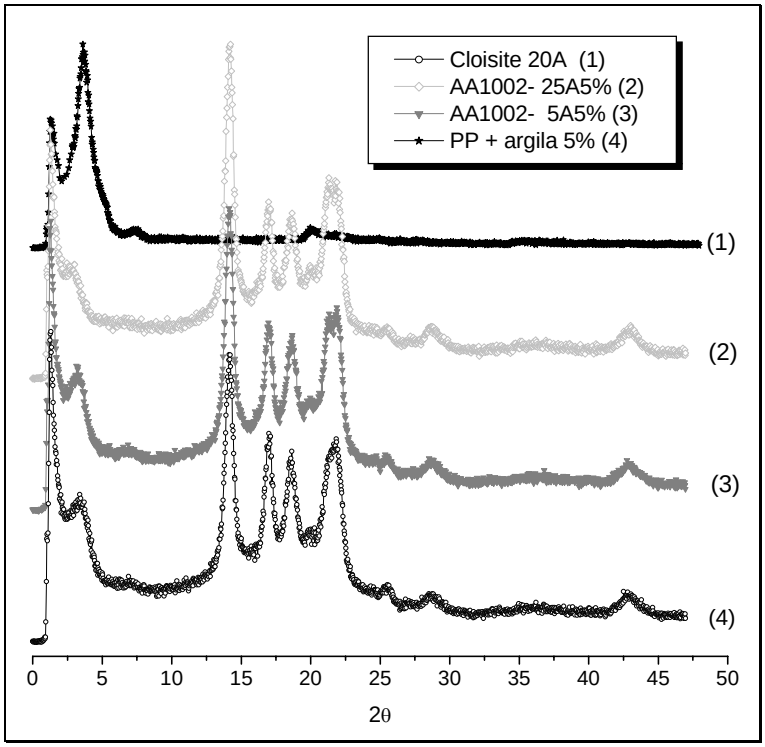


Figura 5.1.7: Curvas de WAXS obtidas para a argila organofílica Cloisite 20 A, mistura PP+5% em massa de argila organofílica, e misturas PP+ 5% em massa de argila organofílica compatibilizadas com AA1002.

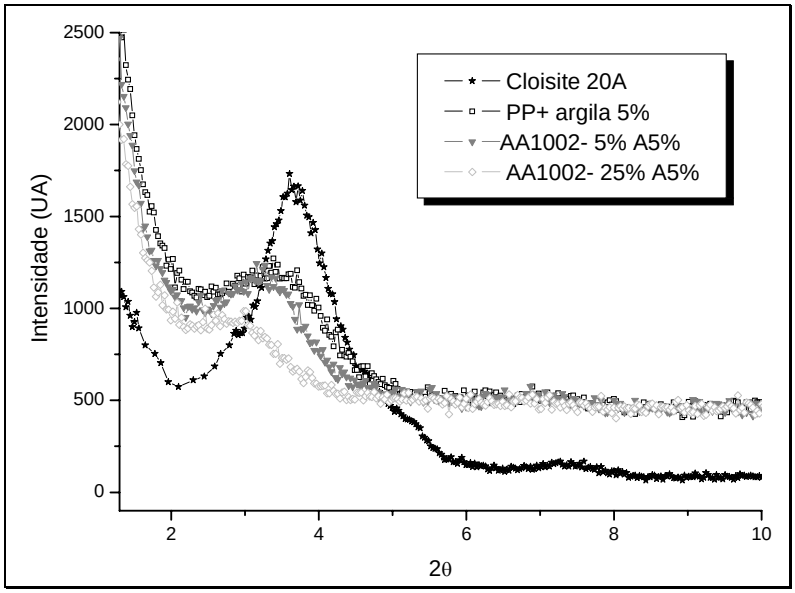


Figura 5.1.8: Curvas de WAXS obtidas para a argila organofílica Cloisite 20 A, mistura PP+5% em massa de argila organofílica, e misturas PP+ 5% em massa de argila organofílica compatibilizadas com AA1002: detalhe da região do plano 001 da argila.

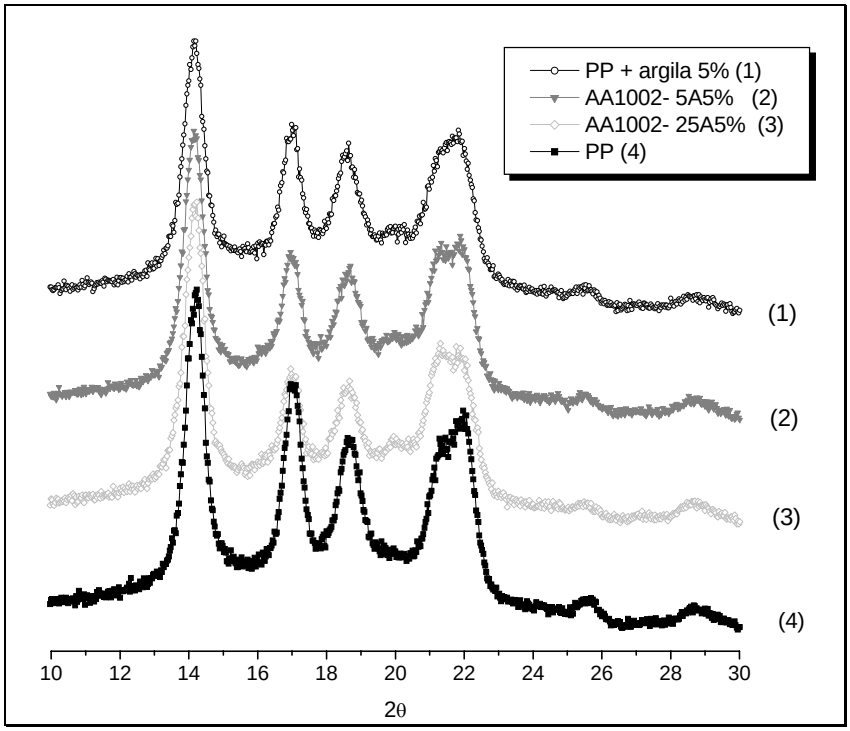


Figura 5.1.9: Curvas de WAXS obtidas para a argila organofílica Cloisite 20 A, mistura PP+5% em massa de argila organofílica, e misturas PP+ 5% em massa de argila organofílica compatibilizadas com AA1002: detalhe da região cristalina do PP.

A Tabela 5.1.1 apresenta os valores de 2θ (^{o}) e d (Å) do plano basal (001) da argila, obtidos a partir das curvas de WAXS mostradas anteriormente.

Tabela 5.1.1: Distância do plano basal (001) da argila organofílica obtida por WAXS para diversos materiais analisados neste trabalho.

Amostra	**2θ**	**d (Å)**
Cloisite 20A	3,61	24,51
PP + argila 5%	3,39	26,08
AA1001-5% A5%	3,36	26,30
AA1001-25% A5%	2,75	32,13
AA1002-5% A5%	3,16	27,99
AA1002-25% A5%	2,81	31,55

Pode-se observar na Tabela 5.1.1 que o espaçamento intercamadas da argila aumenta para todas as composições estudadas, sendo este efeito mais pronunciado nas amostras preparadas com a maior proporção compatibilizante/ argila organofílica. Entre os dois tipos diferentes de compatibilizante utilizados, não foram observadas diferenças significativas no espaçamento intercamadas da argila.

Observa-se também que a amostra AA1001- 5A5 apesar de não apresentar um grande deslocamento do pico de 2θ sofre uma grande diminuição em intensidade, quando comparada as outras amostra preparadas com 5% de argila. A amostra AA1002- 25A5 apesar de apresentar o pico de 2θ numa região proxima àquele da amostra AA1001- 25A5 também apresenta uma menor intensidade. Por hora a discussão em torno de influência real da diminuição em intensidade nos espectros de raios-x ainda é controversa, porém as diferentes amostras usadas para as análises de raios-x deste trabalho tendo sido preparadas exatamente da mesma maneira e a análise tendo sido feita exatamente nas mesmas condições pode-se supor que a diminuição em intensidade está relacionada com um menor número de partículas da argila intercaladas. Sendo as quantidades de argila destas amostras igual a das outras mostradas na Tabela 5.1.1 acredita-se então que existam nestas amostras algumas partículas de argila que estejam esfoliadas ou então intercaladas com um maior espaçamento basal, não detectável por WAXS. As micrografias de MET mostradas no capítulo 5.2 corroboram com esta afirmação.

A Figura 5.1.10 mostra os espectros de raios-x na região de 2θ = 12 -25° para os (nano)compósitos contendo 5% de argila nas diferentes composições preparadas neste trabalho. Observa-se nesta figura a presença de um pico na região de 2θ= 19,98^o que poderia ser atribuído ao espalhamento de raios-x do plano (117) de alguns cristais na fase-γ do PP ou então à interferência do pico referente ao plano (020) da argila.

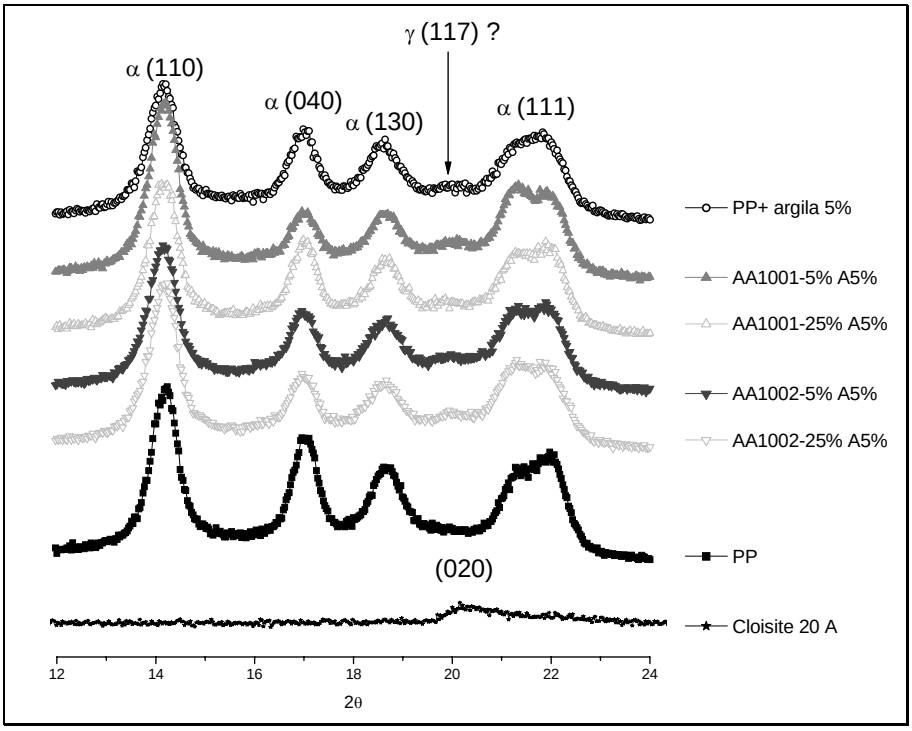


Figura 5.1.10: Curvas de WAXS na faixa de 2θ= 12 -24°.

Kim e colaboradores [70] também discutiram a presença deste pico em seus nanocompósitos de PP-g-AM e argila. Porém de acordo com estes autores a formação da fase cristalina γ deveria ser acompanhada pela presença de outros picos característicos a esta fase, como por exemplo: (111) com 2θ= 13,9, (008) com 2θ= 17,0 e o pico referente ao plano (113) com 2θ= 15,1^o. Os dois primeiros picos se encontram em uma região muito próxima à região dos planos (110) e (040) da fase cristalina α o que dificulta sua identificação, porém o pico referente ao plano (113) poderia ser a confirmação da existência desta fase. Este pico não é observado no trabalho de Kim e portanto os autores concluem que o pico na fixa de 2θ ~ 19° pode ser atribuído ao plano (020) da argila. Vale ressaltar que este pico tem normalmente intensidade muito baixa e que apenas a ausência dele não poderia confirmar ou excluir a possibilidade da co-existência desta outra fase cristalina.

Existem na literatura alguns trabalhos, entre os quais o de Zhang e colaboradores [71], que associam a formação da fase cristalina γ com a heterogeneidade das cadeias de polipropilenos causada pela copolimerização.

Segundo estes trabalhos esta fase se desenvolveria a partir das curtas seqüências de polipropileno isotático do copolímero. As curvas de WAXS obtidas por Zhang não mostram o aparecimento do pico referente ao plano (113) da fase γ, mas mostram uma diferença do pico α (110) diminuindo em relação ao pico α (040). Ainda no trabalho de Zhang são encontrados aproximadamente 6 picos (obtidos a partir de deconvolução de picos) nas endotermas de fusão das curvas de DSC na região de 110 a 145°C, os quais os autores atribuíram a fusão de cristais da fase cristalina γ.

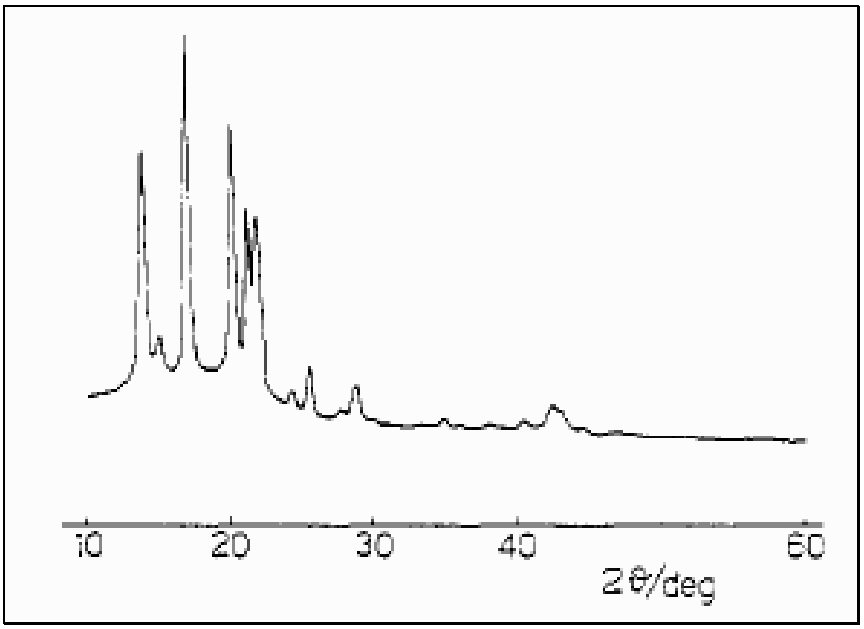


Figura 5.1.11: Espectro de raio-x da fase cristalina γ para o PP isotático [72].

No trabalho onde Nam e colaboradores [9] estudaram a estrutura cristalina de nanocompósitos PP-g- AM /argila preparados por intercalação no estado fundido também foi observada a presença de um pico em torno desta região (2θ= 19,3^{o}) que, de acordo com os autores, seria referente à difração do plano (117) da fase-γ cristalina do polipropileno. Segundo estes autores a presença das camadas de argila dispersas na matriz de PP bem como a intercalação do polipropileno entre as camadas de argila podem reduzir a mobilidade das cadeias do polímero levando à formação de cristalitos menores e menos ordenados e viabilizar não somente a formação de cristais na forma α mas também na forma γ. Uma vez que o pico referente à fase cristalina γ

coincide também com a região do pico referente ao plano (020) da argila utilizada no estudo (neste caso 2θ= 19,7^o), os autores justificaram que a quantidade de argila utilizada (até 7,5% em massa) seria muito baixa para ser detectada nessa região do difratograma de raios-X.

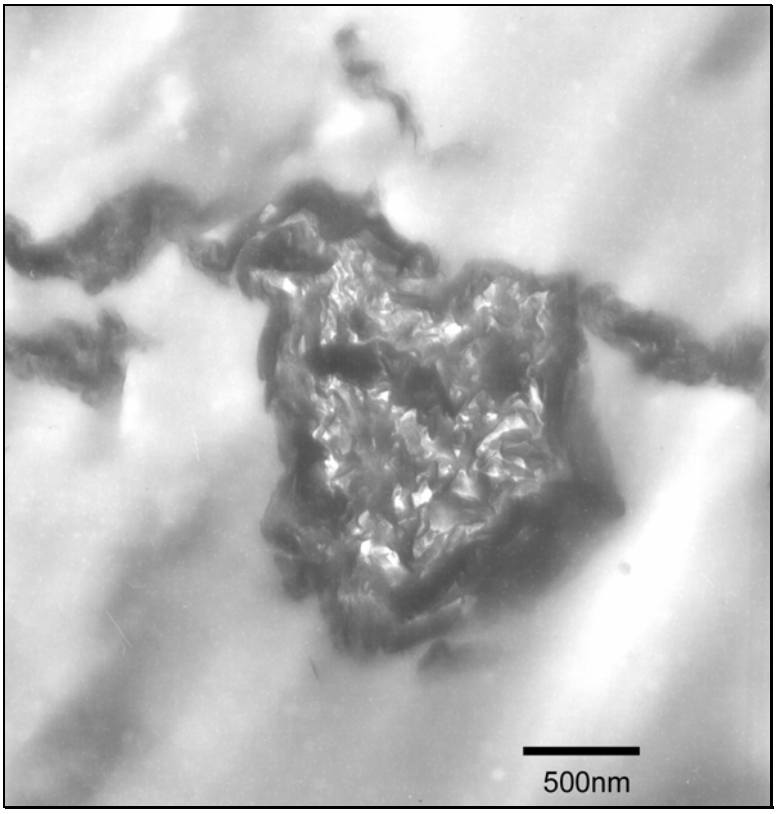
Baseado nos trabalhos anteriormente descritos e nos resultados de WAXS e DSC (capítulo 5.4) obtidos não se pode afirmar que o pico encontrado na região de 2θ= 19° encontrado neste trabalho é proveniente da argila ou da fase cristalina γ do PP.

Observa-se também na Figura 5.1.10 que os picos referentes aos planos (040) e (130) dos (nano)compósitos sofrem uma diminuição em relação ao pico referente ao plano (110) quando comparados ao WAXS do polipropileno puro, enquanto que os picos na região de 2θ= 21° – 22º parecem definir melhor a diferença dos picos (111) e [(041)+(131)]. Nas amostras compatibilizadas o pico (111) se torna até mesmo mais intenso que o [(041)+(131)]. Pelo fato de as amostras utilizadas para a obtenção das curvas de WAXS terem sido resfriadas rapidamente em banho de gelo, estas diferenças podem estar relacionadas a defeitos provocados por uma cristalização incompleta ou então estariam relacionadas às possíveis diferenças de tamanho e tipo de cristal formado devido às diferentes estruturas dos (nano)compósitos preparados.

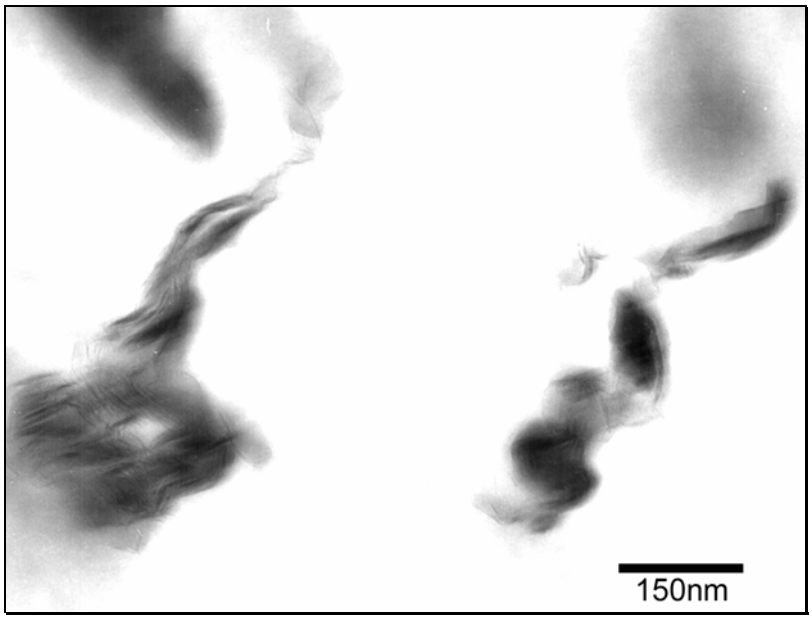
5.2 Microscopia eletrônica de transmissão – MET

As micrografias apresentadas nesta seção são representativas das microestruturas observadas para os (nano)compósitos preparados neste trabalho, tendo sido escolhidas pelo aspecto global encontrado para cada uma das amostras observadas em várias regiões.

De acordo com as micrografias de MET apresentadas a seguir, pode-se notar que a amostra preparada com 5% em massa de argila organofílica sem qualquer compatibilizante tem uma estrutura de compósito convencional, apresentando prioritariamente agregados de argila com tamanhos em torno de 2x1,5 mícrons. A Figura 5.2.1 mostra um agregado deste tipo em detalhe e algumas partículas menores que também são encontradas na estrutura destes materiais ainda que em quantidade muito pequena.



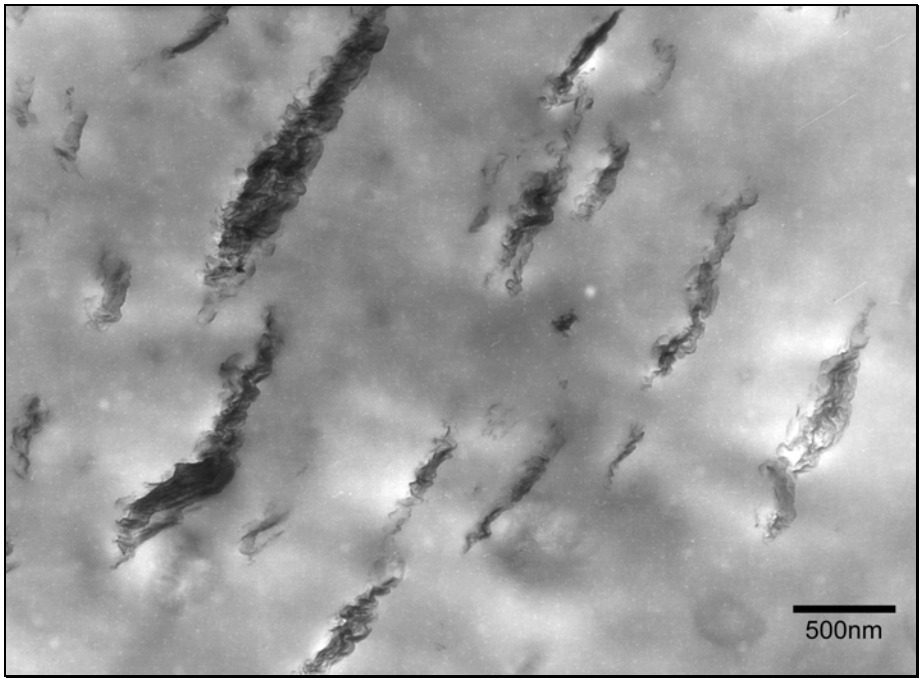
a)



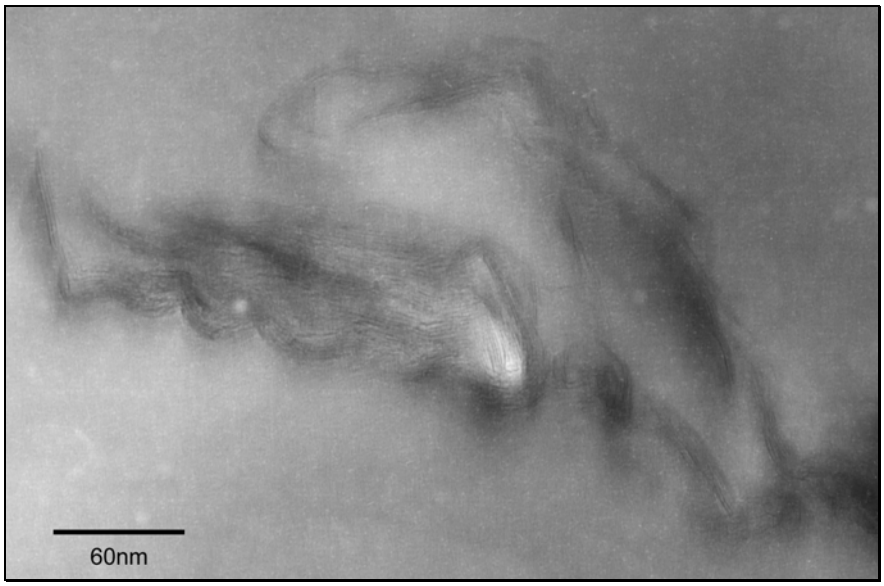
b)

Figura 5.2.1: Micrografia da amostra PP+5% em massa de argila organofílica sem compatibilizante: a) detalhe de um agregado b) detalhe de uma região intercalada.

As Figuras de 5.2.2 até 5.2.11 mostram as micrografias de MET para as amostras compatibilizadas tanto com o compatibilizante AA1001 quanto com o compatibilizante AA1002. Pode-se notar que o uso do compatibilizante altera bastante a dispersão da argila na matriz bem como o tamanho das partículas.

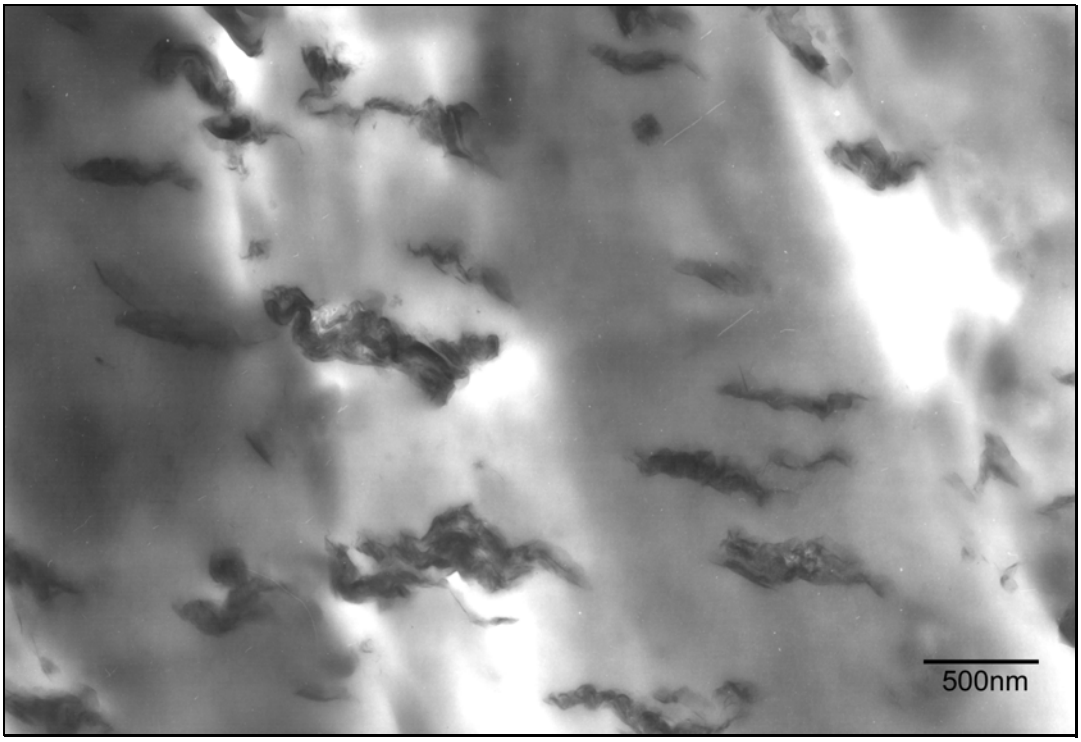


a)

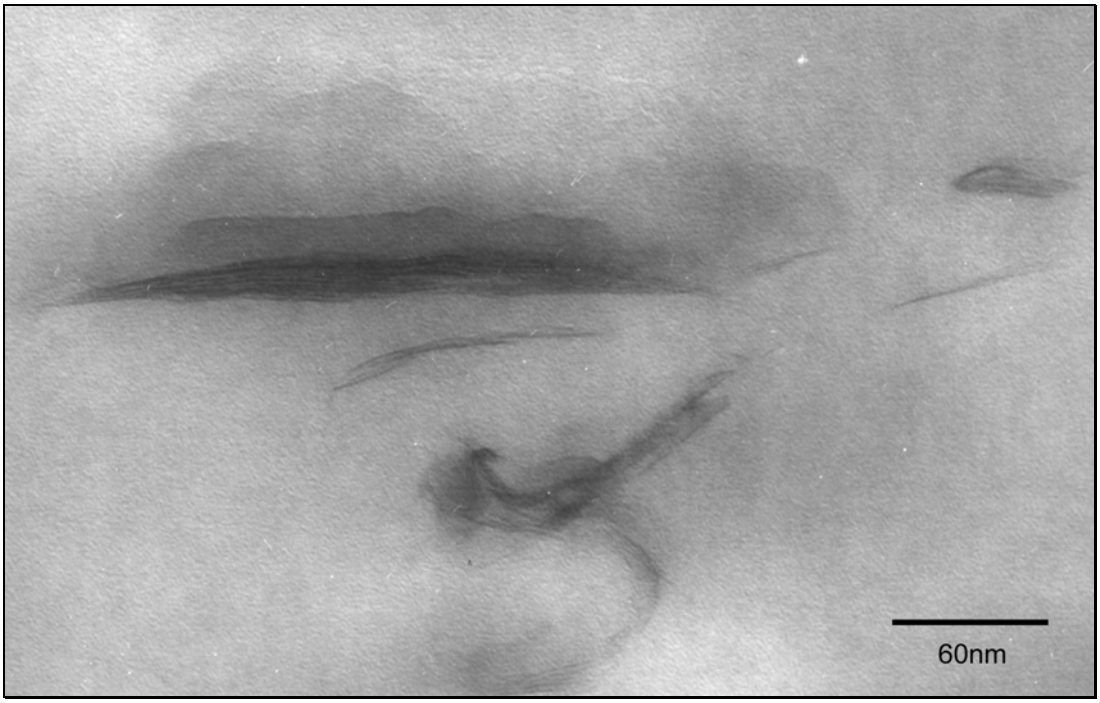


b)

Figura 5.2.2: Micrografia da amostra AA1001- 5A5: a) agregados b) detalhe de uma região intercalada.

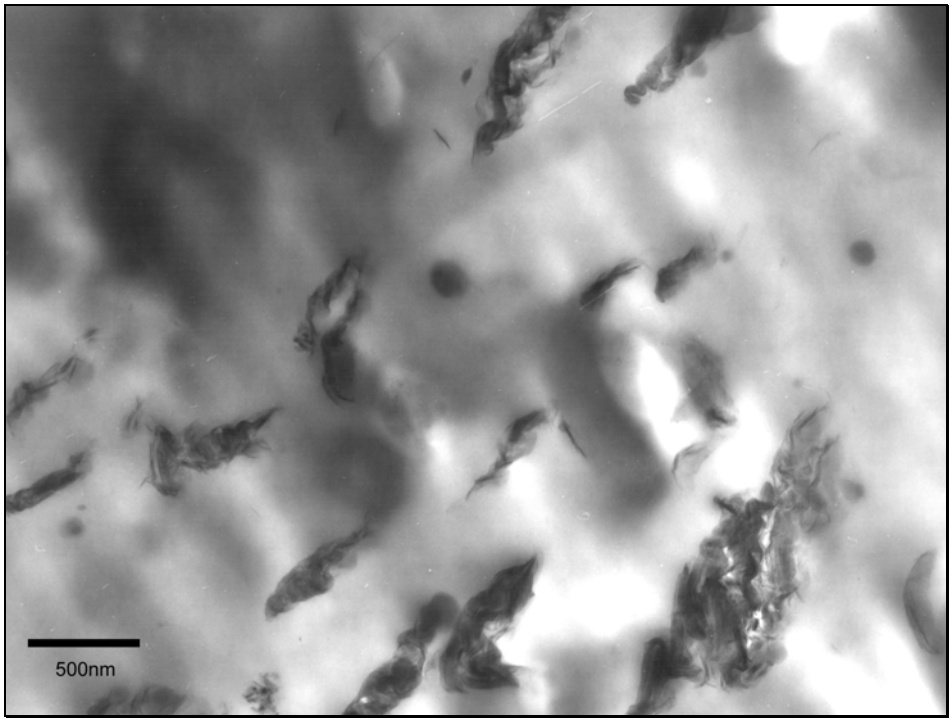


a)

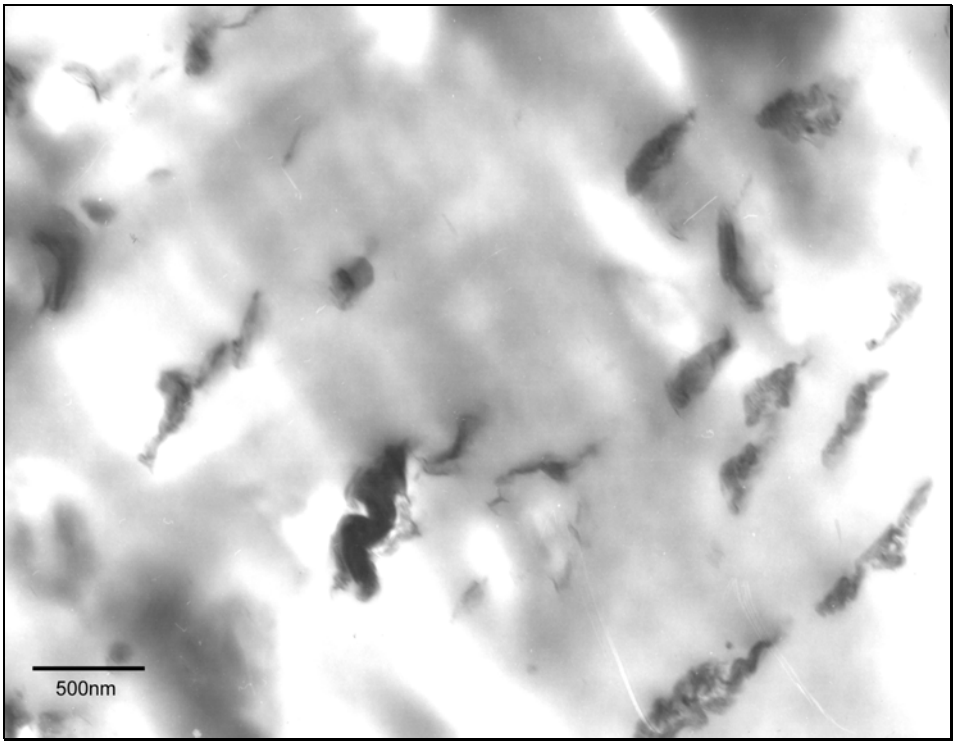


b)

Figura 5.2.3: Micrografia da amostra AA1002- 5A5: a) agregados b) detalhe de uma região intercalada.



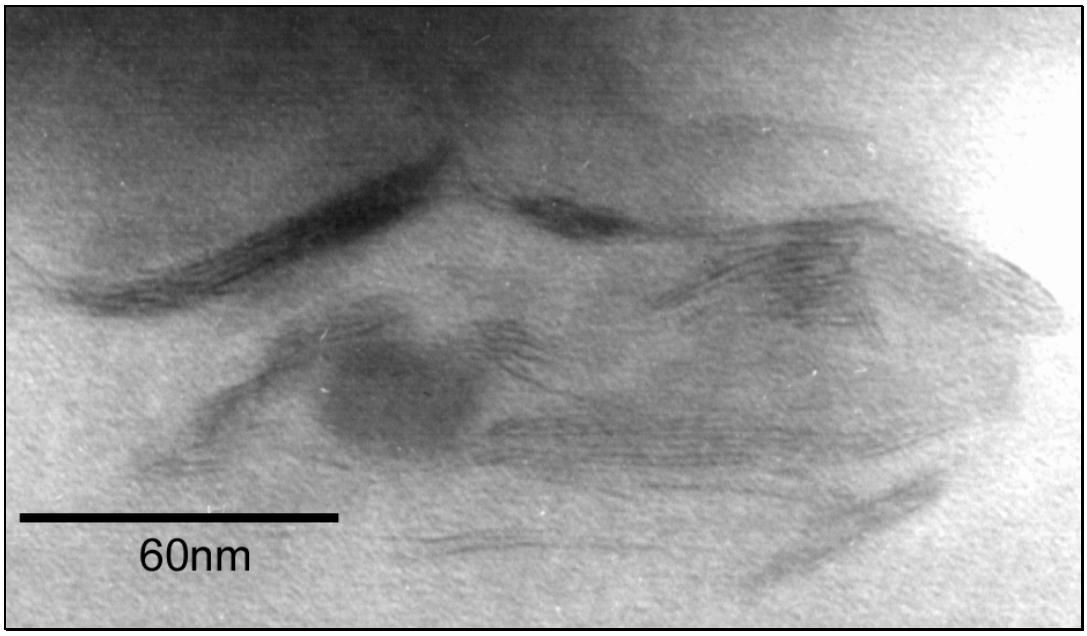
a)



b)

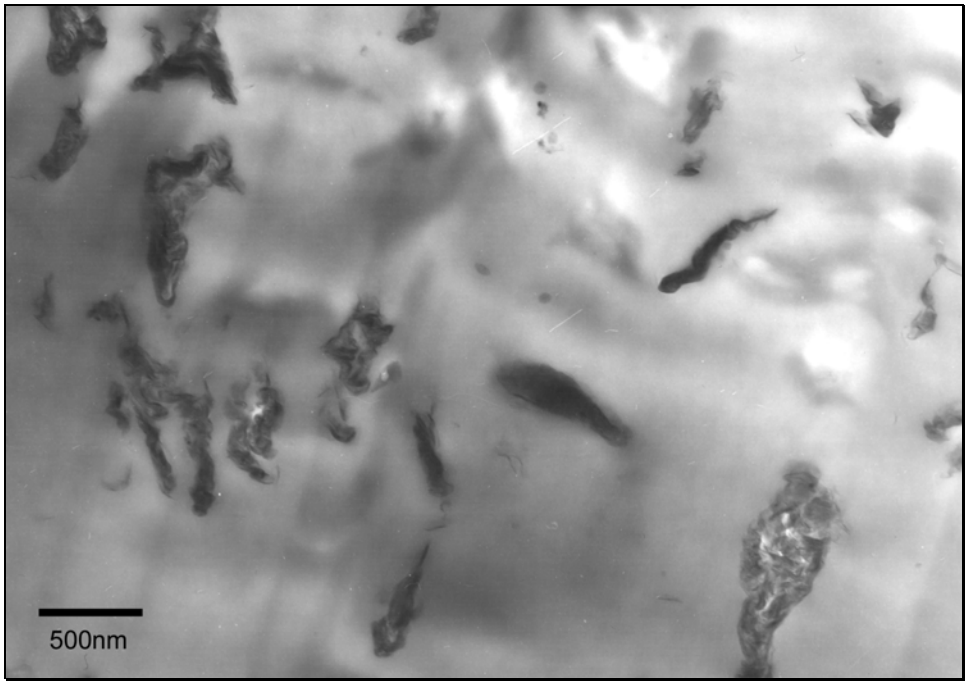
Figura 5.2.4: Micrografias da amostra AA1001- 10A5: a) agregados com partículas maiores e maior concentração b) agregados com menor concentração e tamanho.

a)

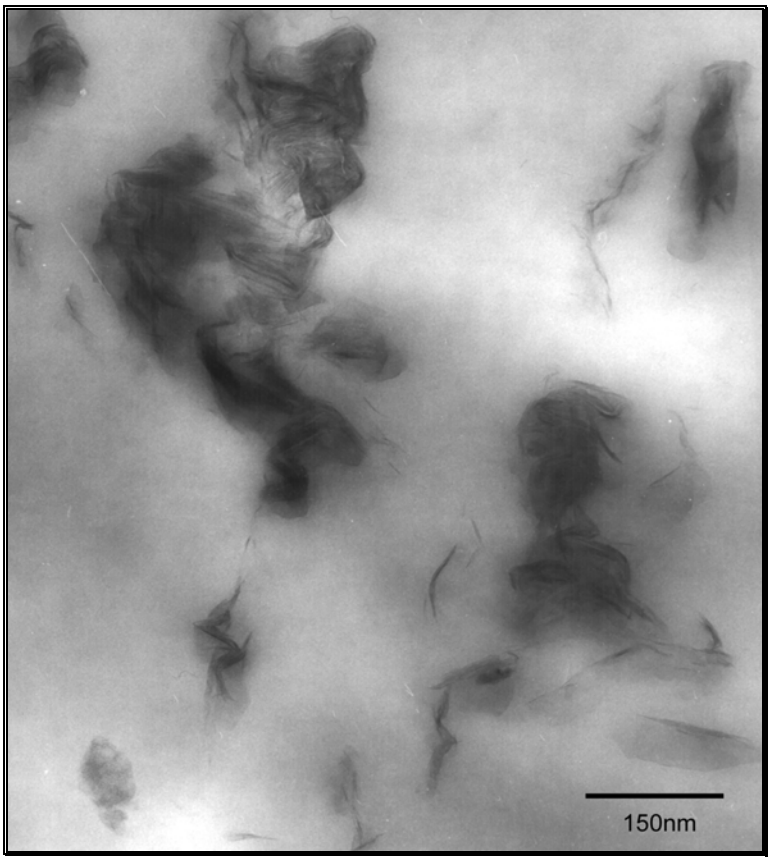


b)

Figura 5.2.5: Micrografias da amostra AA1001- 10A5: a) partículas pequenas com esfoliação b) detalhe de uma região intercalada.



a)



b)

Figura 5.2.6: Micrografias da amostra AA1002- 10A5: a) agregados b) região intercalada.

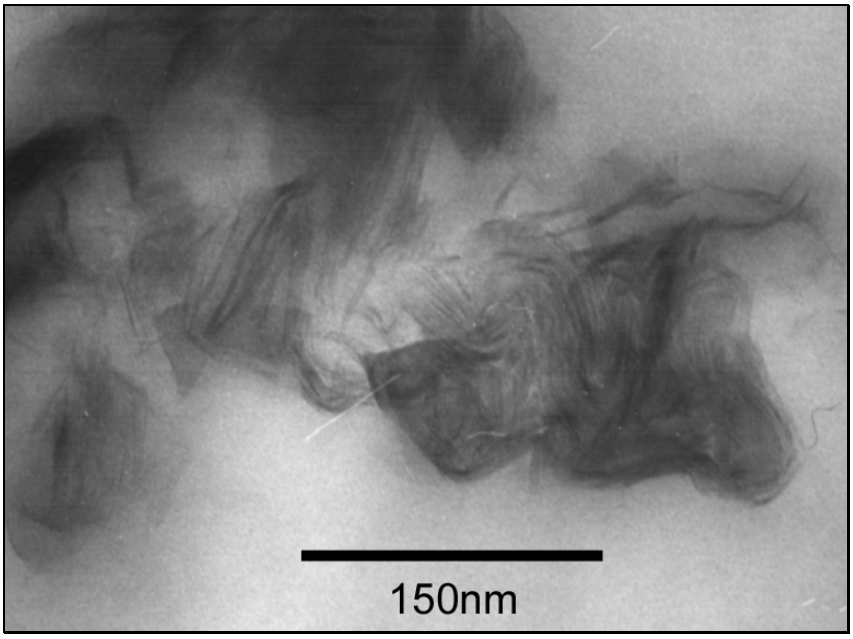


Figura 5.2.7: Micrografias da amostra AA1002- 10A5: ampliação de uma região intercalada.

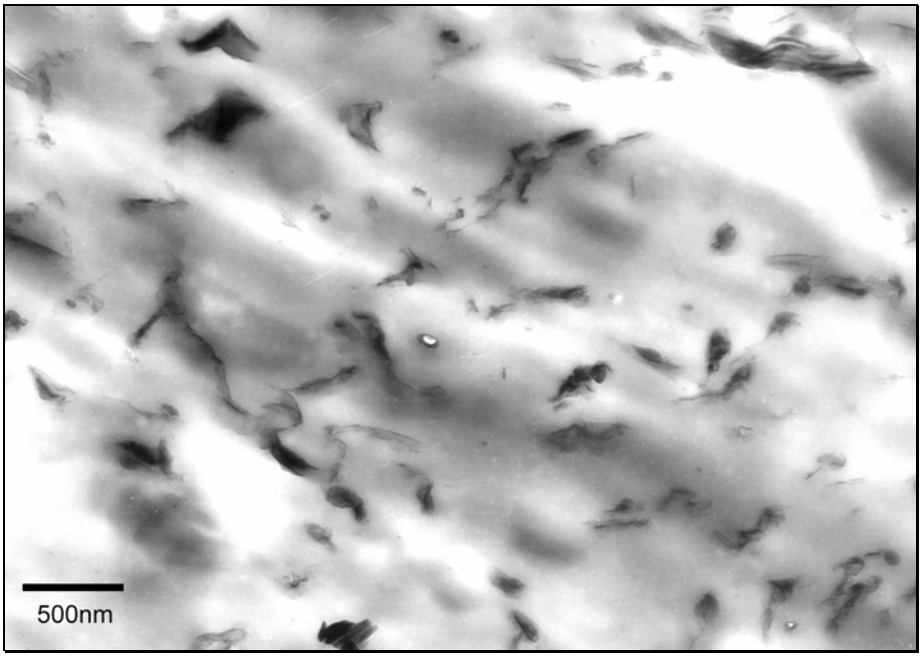


Figura 5.2.8: Micrografias da amostra AA1001- 25A5: agregados.

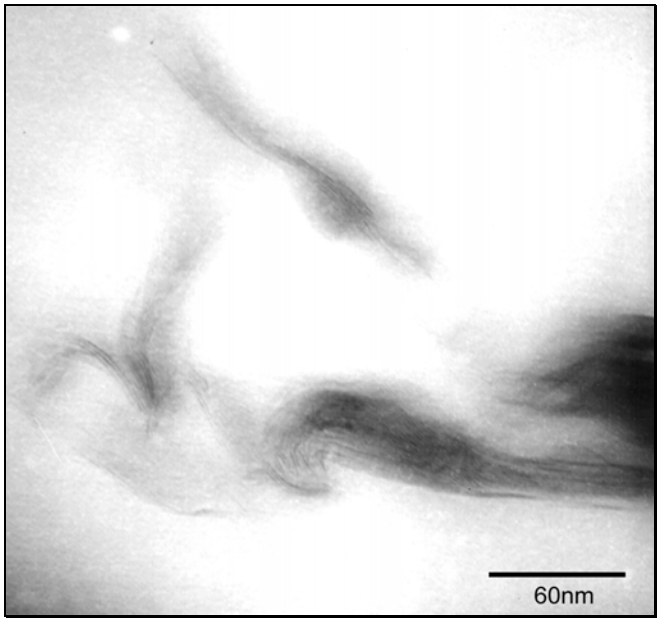


Figura 5.2.9: Micrografias da amostra AA1001- 25A5: detalhe de uma região intercalada.

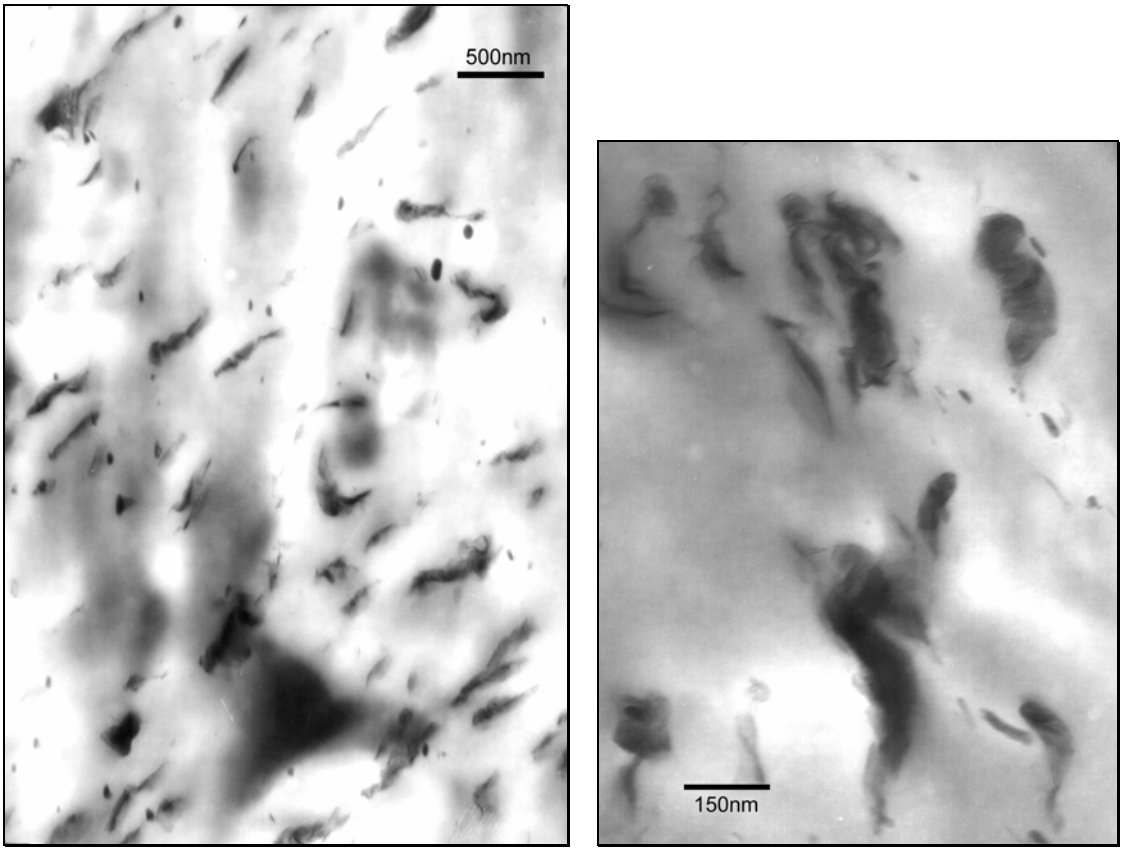
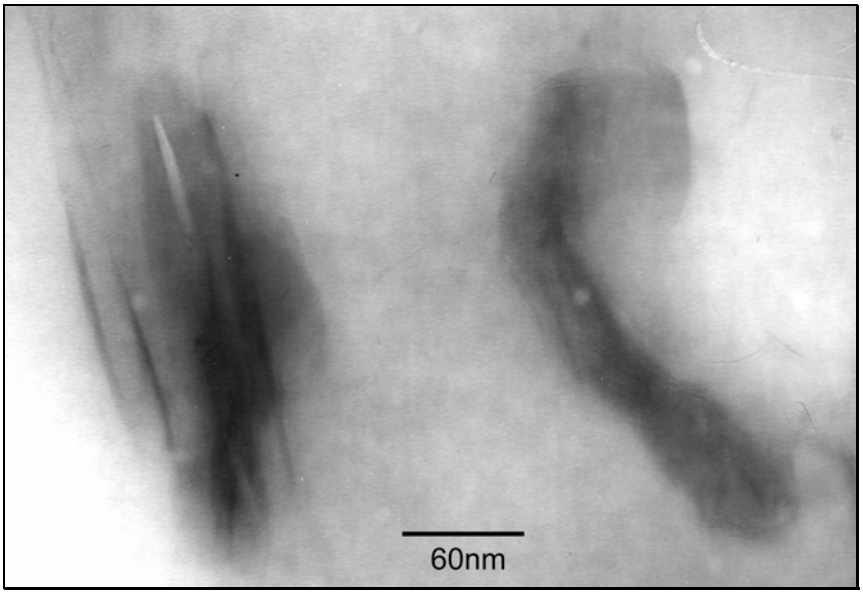


Figura 5.2.10: Micrografias da amostra AA1002- 25A5: agregados.



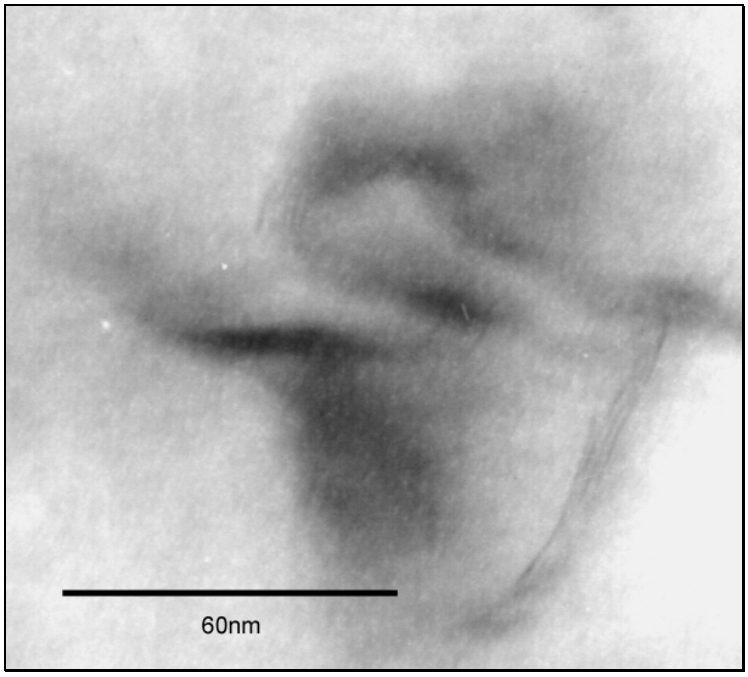


Figura 5.2.11: Micrografias da amostra AA1002- 25A5: detalhe de regiões intercaladas.

As micrografias de MET apresentadas acima mostram que apenas o processamento não é capaz de quebrar e distribuir satisfatoriamente a carga na matriz. A presença do compatibilizante, por outro lado, atuou de maneira eficiente neste sentido. Além de ajudar a dispersar a carga na matriz os

(nano)compósitos preparados com quantidades elevadas de compatibillizante apresentaram mais regiões com partículas pequenas compostas por poucas camadas de argila, cuja estrutura se encontra intercalada pelo polímero.

As amostras preparadas com 5% em massa do compatibilizante AA1001 mostraram uma melhor dispersão da carga e menores partículas que a amostra preparada sem compatibilizante. O aumento de 5 para 10% em massa deste compatibilizante criou uma dispersão de partículas menos homogênea, apresentando áreas com maior densidade de partículas grandes e algumas áreas com menor densidade de partículas, que em geral apresentavam partículas menores. Com 25% em massa de compatibilizante as amostras se encontravam mais distribuídas e bem menores, com muitas regiões onde se encontravam partículas pequenas formadas por apenas algumas lamelas de argila com alto grau de intercalação.

Para as amostras preparadas com o compatibilizante AA1002 os efeitos foram similares, porém nestas amostras foi encontrada uma maior diferença no tamanho das partículas de um modo geral. Nas amostras com 5% em massa de compatibilizante foram observadas partículas bem pequenas e intercaladas (menores que as encontradas para as amostras preparadas com o compatibilizante AA1001). Com o aumento da quantidade de compatibilizante as partículas foram se tornando mais dispersas e menores.

Caracterização Térmica

5.3 Análise termogravimétrica - TGA

As Figura 5.3.1 a Figura 5.3.5 apresentam os gráficos de TGA obtidos para os (nano)compósitos preparados neste trabalho. Pode-se notar que a simples presença da argila já atua no sentido de melhorar a estabilidade térmica dos materiais, aumentando em 11°C a temperatura referente ao máximo de degradação térmica do material (DTGA), com a adição de apenas 1% em massa de argila e 13°C com a adição de 5%. A DTGA é calculada a partir da derivada primeira da curva de TGA.

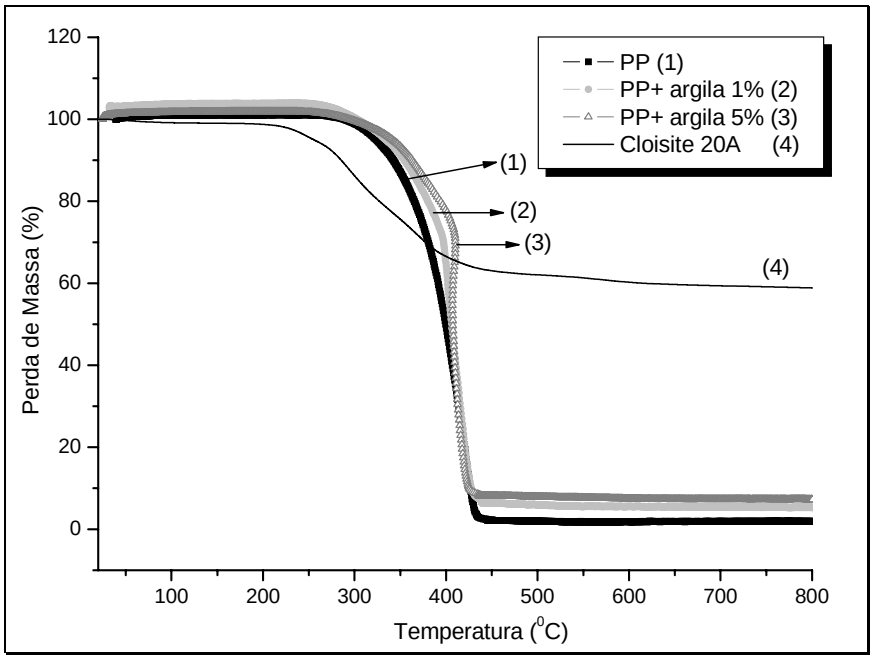


Figura 5.3.1: Curvas de TGA comparativas para a argila organofílica, o polipropileno e misturas de polipropileno com 1 e 5 % em massa de argila.

A argila organofílica Cloisite 20A apresenta três picos referentes referente ao máximo de degradação térmica do material (DTGA), em 250°C, 294°C e 370°C. Este fato se deve provavelmente a presença de cadeias carbônicas do modificador orgânico com diferentes tamanhos. De acordo com o fabricante da argila o modificador orgânico da mesma é formado por ~65% de cadeias C_{18}, ~30% de cadeias C_{16} e ~5% de C_{14}.

A temperatura em que os (nano)compósitos foram preparados foi menor que as DTGAs da argila, indicado que esta não sofreu degradação de seu modificador orgânico durante o processamento, fato muito importante para garantir a compatibilidade argila organofílica-polímero.

A Tabela 5.3.1 apresenta valores obtidos por TGA para os (nano)compósitos preparados neste trabalho. São apresentados valores de temperatura a 10% e 50% de degradação ($T_{10\%}$ e $T_{50\%}$), o valor obtido para a temperatura correspondente à máxima taxa de degradação dos materiais, calculado a partir da derivada primeira da curva de TGA (DTGA) e a fração de resíduo não volátil a 800°C.

Tabela 5.3.1: Valores obtidos por análise termogravimétrica para a argila organofílica, o polipropileno e os nanocompósitos preparados neste trabalho.

Amostra	**$T_{10\%}$ (^{0}C)**	**$T_{50\%}$ (^{0}C)**	**DTGA (^{0}C)**	**Resíduo a 800^{0}C**
Cloisite 20A	285	-	250/294/370	58,9
PP	341	399	402	1,89
PP+ argila1%	354	406	413	5,25
PP+ argila5%	362	407	415	7,22
AA1001-1A1	384	429	441	3,74
AA1001-2A1	388	430	441	4,59
AA1001-5A1	388	430	438	3,71
AA1002-1A1	384	431	440	4,46
AA1002-2A1	388	429	438	5,62
AA1002-5A1	388	431	440	3,86
AA1001-5A5	363	413	424	5,52
AA1001-10A5	377	418	431	7,78
AA1001-25A5	379	430	442	5,31
AA1002-5A5	352	430	445	6,72
AA1002-10A5	380	420	436	4,87
AA1002-25A5	379	429	442	6,41

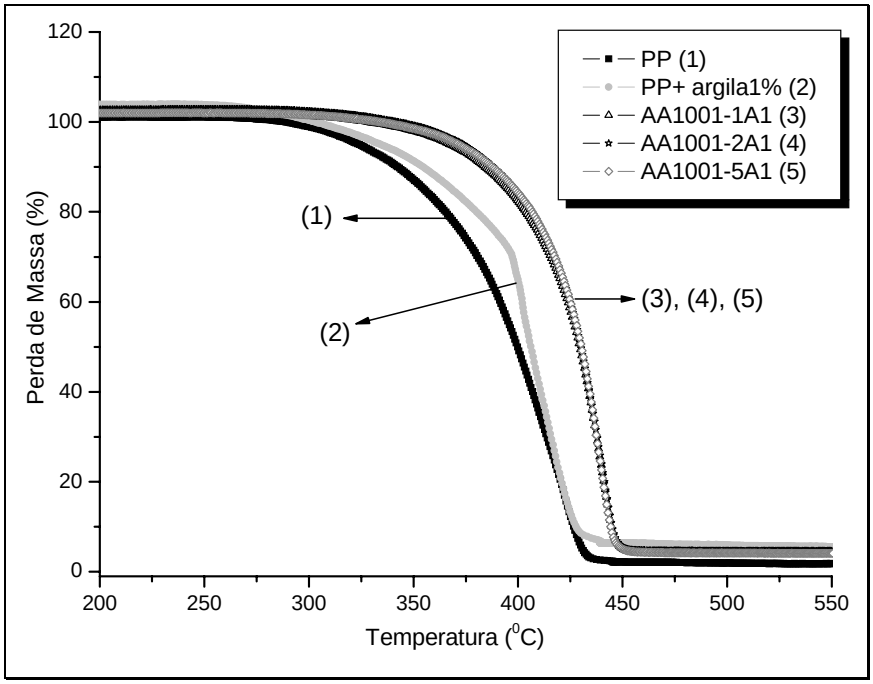


Figura 5.3.2: Curvas de TGA comparativas para o polipropileno e os (nano)compósitos preparados com 1% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1001.

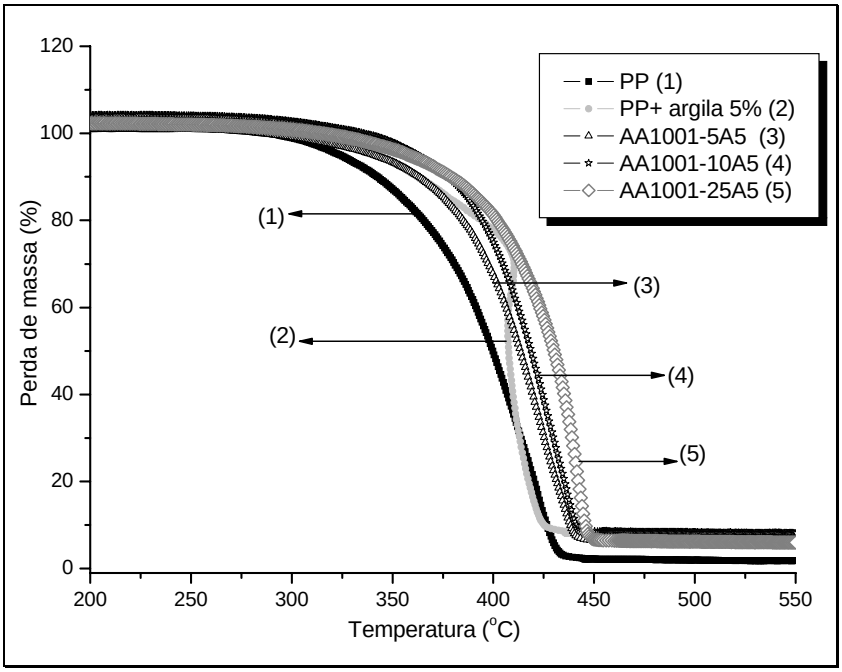


Figura 5.3.3: Curvas de TGA comparativas para o polipropileno e os (nano)compósitos preparados com 5 % em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1001.

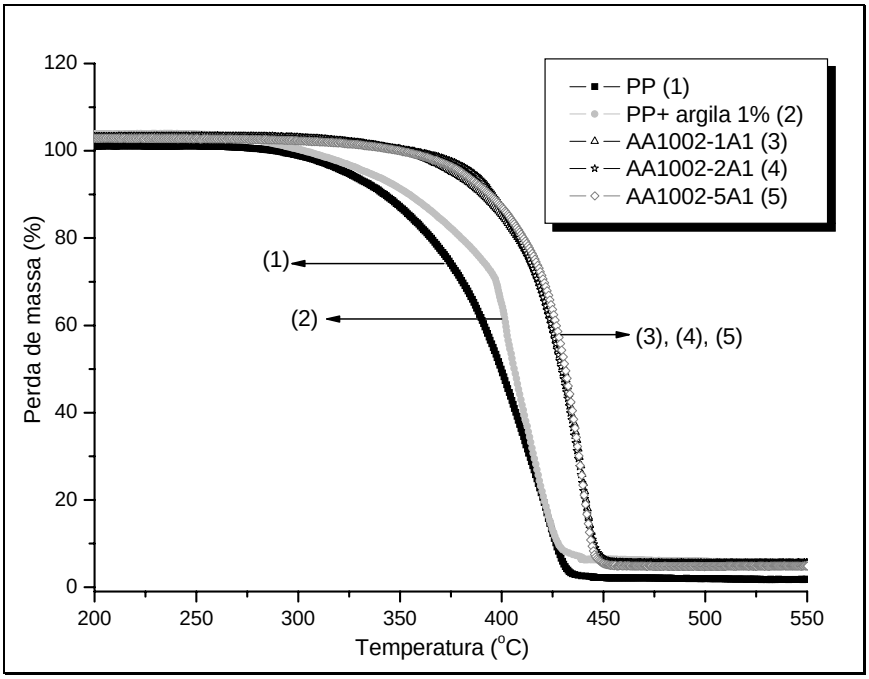


Figura 5.3.4: Curvas de TGA comparativas para o polipropileno e os (nano)compósitos preparados com 1% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1002.

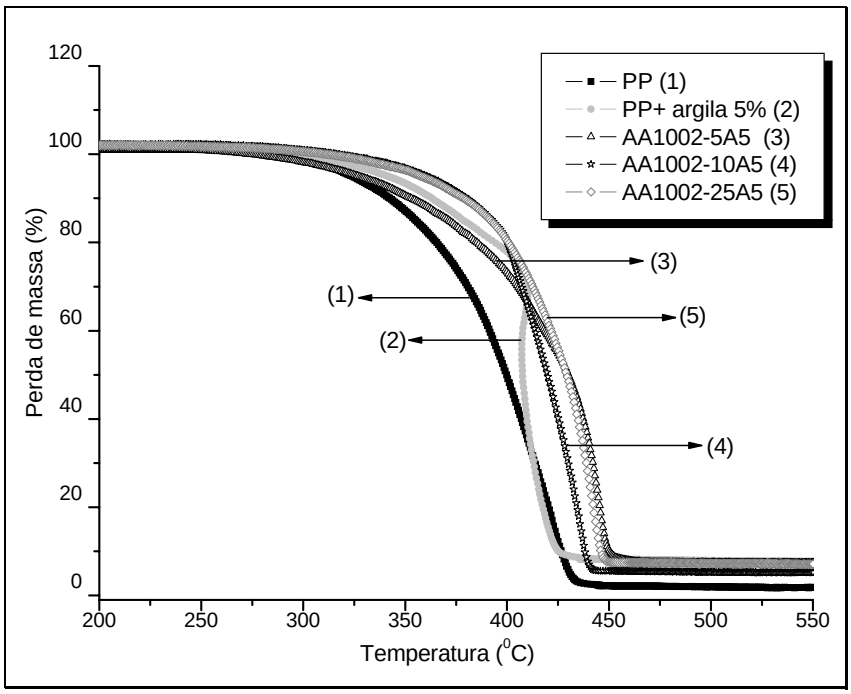


Figura 5.3.5: Curvas de TGA comparativas para o polipropileno e os (nano)compósitos preparados com 5% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1002.

Analisando-se a Tabela 5.3.1, observa-se um aumento na temperatura referente a 10% de degradação de até 47°C para as amostras compatibilizadas contendo 1% em massa de argila. Vale ressaltar que os valores obtidos para o polipropileno se referem ao valor do polímero não processado, provavelmente esta diferença seria ainda maior se tivéssemos obtido a TGA do polímero extrusado. Quando a quantidade de argila aumenta para 5% em massa e a quantidade de compatibilizante se mantém constante ocorre uma redução de 25°C dos valores de $T_{10\%}$ para a amostra AA1001-5A5 em relação à amostra AA1001-5A1 e de 36°C para a amostra AA1002-5A5 em relação à amostra AA1002-5A1. Este fato pode ser atribuído ao maior número de unidades carbônicas do modificador da argila, que degradam a temperaturas mais baixas que a matriz. Com maior quantidade de compatibilizante e 5% em massa de argila esta diferença tende a diminuir, provavelmente devido à maior dispersão da argila na matriz polimérica. Para a temperatura referente a 50% de degradação observa-se um aumento de até 32°C para as amostras compatibilizadas em relação a matriz de PP. Nos dois casos não foram observadas diferenças significativas entre as amostras preparadas com 1% em massa de argila e os diferentes tipos de compatibilizante. Para as amostras com 5% em massa de argila organofílica, não foram encontradas diferenças significativas para a $T_{10\%}$ porém as amostras preparadas com o compatibilisante AA1002 apresentaram maiores valores de $T_{50\%}$.

A taxa máxima de degradação (DTGA) apresentou um aumento de até 43°C para as amostras compatibilizadas em relação ao polímero puro e como no caso anterior os maiores valores foram obtidos para as amostras preparadas com o compatibilizante AA1002 (para as amostras preparadas com 5% em massa de argila).

Como observado na Tabela 5.3.1 todos os valores obtidos a partir das curvas de TGA para as amostras compatibilizadas contendo tanto 1% quanto com 5% em massa de argila foram muito próximos.

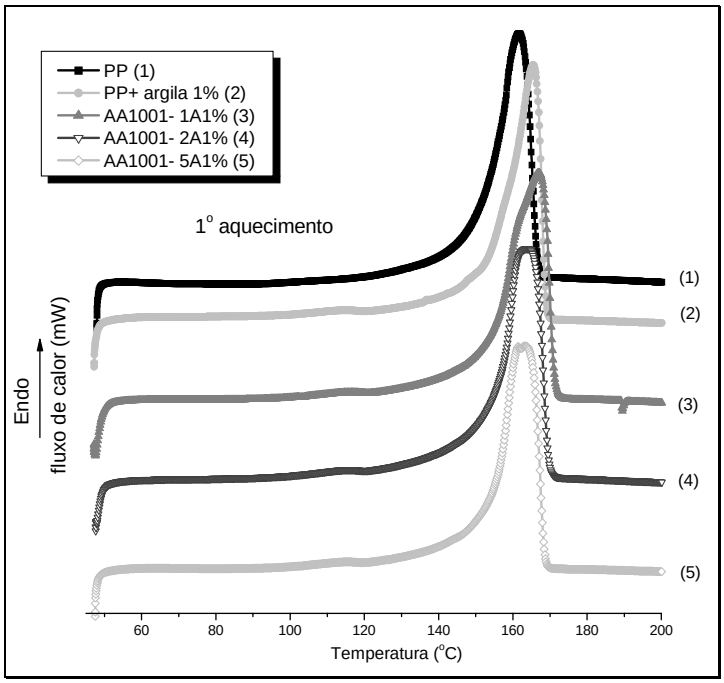
Estudos de degradação em nanocompósitos mostram que as camadas de argila podem funcionar como barreira diminuindo a taxa de difusão dos produtos de degradação do polímero, bem como a difusão do oxigênio para

alimentar a combustão. Além disso, muitos autores mostram que, em geral, os nanocompósitos apresentam uma considerável redução no pico da taxa de perda de calor (PHRR), mudanças na estrutura final de materiais carbonizados com aumento da formação cinzas (char), e diminuição na taxa de perda de massa durante a combustão em ensaios de calorimetria de cone [73,74,75,76,77.78,79,80,81]. Porém quando avaliados outros testes como o índice limite de oxigênio (LOI), e o teste de queima vertical (UL94) os resultados apresentados pela literatura [82,83] demonstram que os nanocompósitos não apresentam melhorias em relação aos polímeros puros, ou em relação aos polímeros carregados. Recentemente, em trabalhos como o de Kashiwagi e colaboradores [84] e o de Lewin [85], tem sido sugerido que o modo de ação dos nanocompósitos frente a situações de queima está baseado no princípio de migração das camadas de argila. Isto acontece pois a modificação organofílica da argila sofre decomposição na faixa de 250°C, ou seja, mesmo antes da temperatura de pirólise e combustão da matriz. Desta forma, as camadas de argila ficam livres para migrar para a superfície. A migração é estimulada pela diferença de tensão superficial da argila em relação a matriz polimérica, pela temperatura, por gradientes de viscosidade e também por serem “empurradas” por bolhas, geradas na decomposição dos modificadores orgânicos da argila e também na decomposição da matriz polimérica, que se formam e estouram promovendo o deslocamento das camadas de argila. Quando na superfície, estas camadas de argila atuam como uma barreira contra a combustão, aumentando a proteção da matriz polimérica e assim a porção de resíduo de material após a queima (cinzas). O que é visto através da redução no pico de perda de calor (PHRR), aumento de resíduo em TGAs etc.

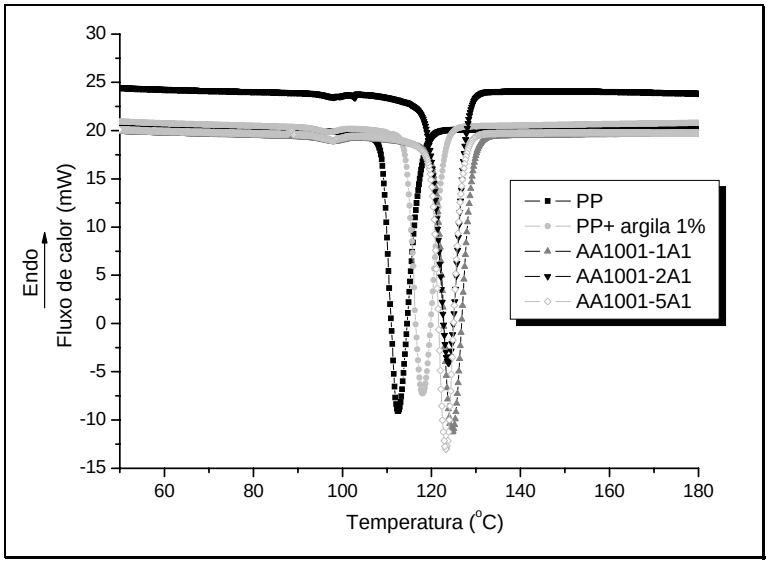
Assumindo que as amostras estudadas tem a quantidade de argila previamente definida, a quantidade de resíduo encontrado a 800°C para a amostra PP+1%A deveria ser 2,46% e para a amostra PP+5%A de 4,74%, porém, esta quantidade é de respectivamente 5,25% e 7,22%. Indicando a possível confirmação da teoria de migração das camadas de argila para a proteção dos (nano)compósitos frente à combustão.

5.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As Figura 5.4.1 a Figura 5.4.4 apresentam os termogramas de aquecimento, resfriamento e reaquecimento para as amostras de nanocompósito contendo 1% em massa de argila organofílica e os compatibilizantes AA1001 e AA1002.



a)



b)

Figura 5.4.1: Termogramas de DSC para amostras de PP e PP (nano)compósitos com 1% em massa de argila organofílica preparados com o compatibilizante AA1001: a) aquecimento b) resfriamento.

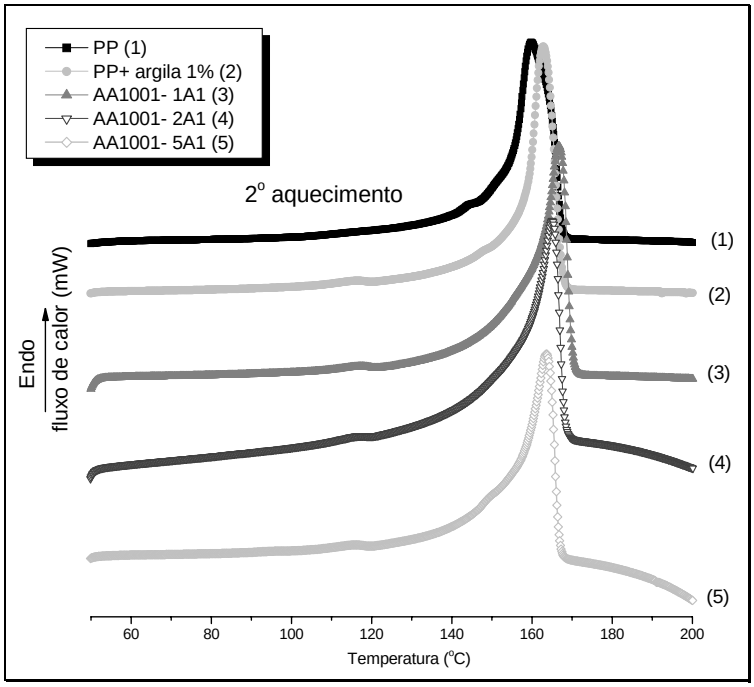


Figura 5.4.2: Termogramas de 2º aquecimento para amostras de PP e PP (nano)compósitos com 1% em massa de argila organofílica preparados com o compatibilizante AA1001.

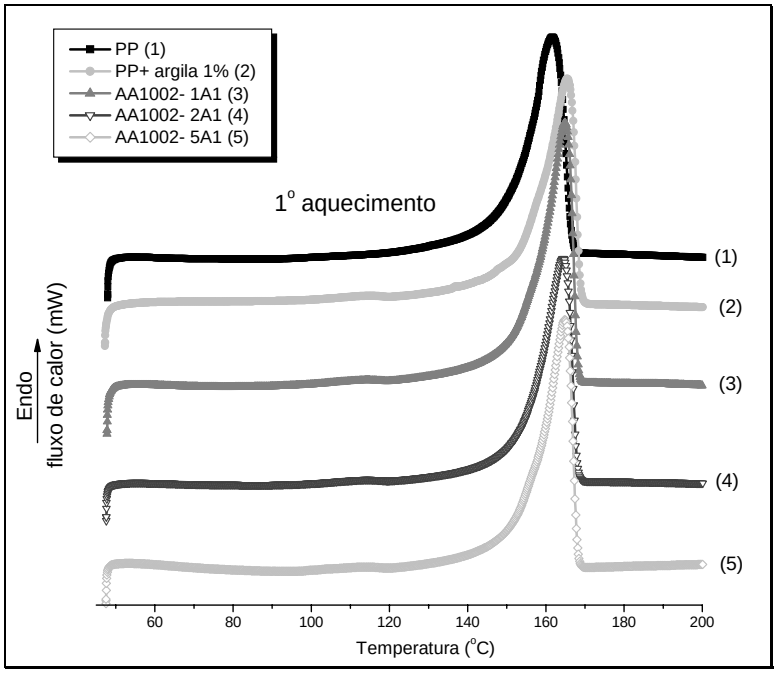
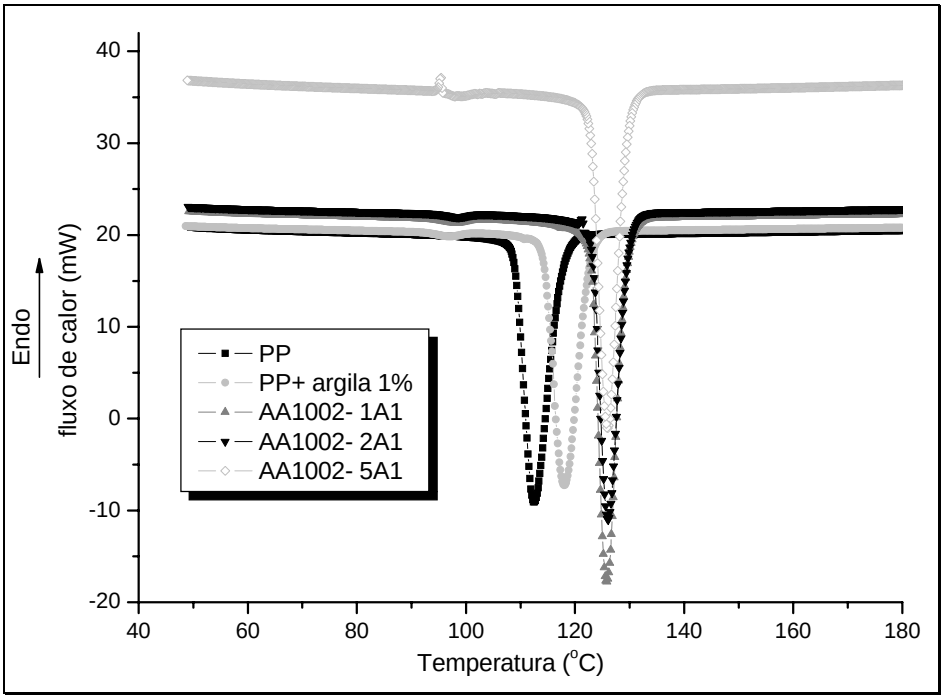
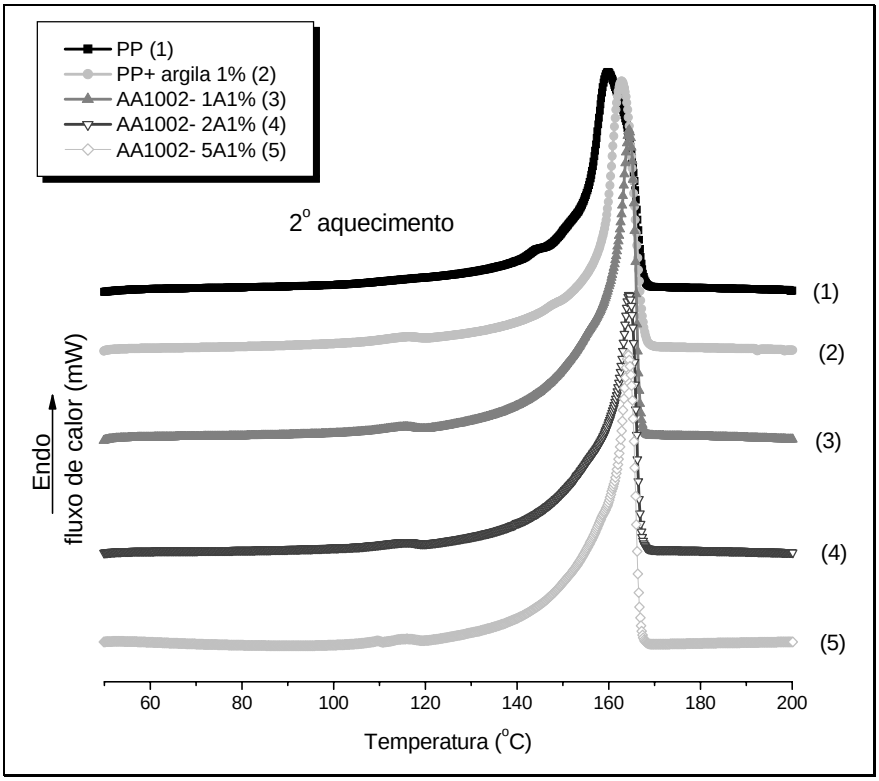


Figura 5.4.3: Termogramas de aquecimento para amostras de PP e PP (nano)compósitos com 1% em massa de argila organofílica preparados com o compatibilizante AA1002.



a)



b)

Figura 5.4.4: Termogramas de DSC para amostras de PP e PP (nano)compósitos com 1% em massa de argila organofílica preparados com o compatibilizante AA1002: a) resfriamento b) 2º aquecimento.

A Tabela 5.4.1 apresenta os resultados referentes à entalpia de fusão (ΔH_f) e cristalização (ΔH_c) referentes respectivamente aos picos de fusão do PP durante o primeiro e segundo aquecimentos e de cristalização no resfriamento aos quais foram submetidos os (nano)compósitos preparados com 1% em massa de argila organofílica e com os compatibilizantes AA1001 e AA1002.

Tabela 5.4.1: Dados obtidos a partir dos termogramas de DSC para as amostras de PP e PP (nano)compósitos com 1% em massa de argila organofílica preparados com os compatibilizantes AA1001 e AA1002.

Amostra	**1° aquecimento**		**resfriamento**		**2° aquecimento**	
	ΔHf (J/g)	T_f (°C)	ΔHc (J/g)	T_c (°C)	ΔHf(J/g)	T_f (°C)
PP	73,773	164	83,63	113	85,007	163
PP+ argila1%	74,584	166	84,195	118	79,174	163
AA1001_1%A1%	75,455	167	86,838	125	79,951	167
AA1001_2%A1%	73,301	164	81,154	124	84,89	165
AA1001_5%A1%	78,835	163	87,393	123	88,978	164
AA1002_1%A1%	75,98	165	86,661	126	81,442	164
AA1002_2%A1%	78,451	164	89,337	126	83,069	164
AA1002_5%A1%	75,969	165	90,087	126	81,308	164

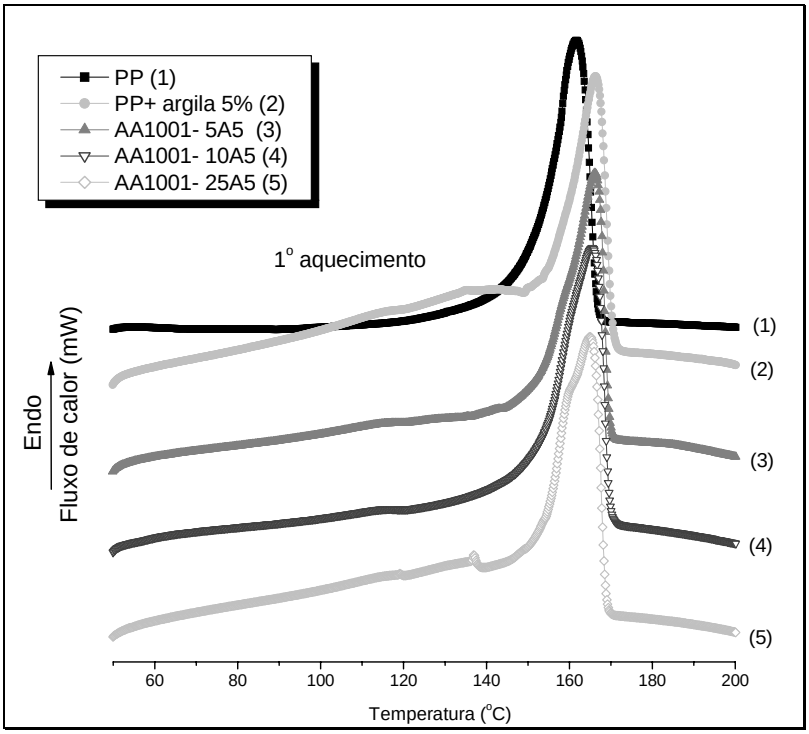
Analisando-se as Figura 5.4.1 a Figura 5.4.4 e a Tabela 5.4.1 pode-se perceber que a argila atua como um nucleante do polipropileno. Este fato é evidenciado através do aumento da temperatura de cristalização (T_c) durante o resfriamento observado para todas as amostras contendo 1% em massa de argila. Este aumento é ainda mais expressivo para as amostras compatibilizadas devido provavelmente a maior dispersão da argila (confirmado por MET). O formato dos picos mais estreitos e a maior temperatura de cristalização dos (nano)compósitos preparados com o compatibilizante AA1002 indicam que este ocasiona a formação de cristais mais perfeitos. Este fato se deve, provavelmente, à estrutura do polipropileno base utilizado na preparação deste compatibilizante. Porém, o índice de cristalinidade (X_c) calculado

levando-se em conta somente a fração mássica de polipropileno existente em cada amostra, apresenta resultados muito próximos aos obtidos para a amostra de polipropileno puro. Estes resultados podem ser entendidos como uma competição entre o efeito nucleante da argila e o efeito da restrição imposta por suas lamelas à movimentação das cadeias poliméricas durante o processo de rearranjo para a cristalização bem como à restrição física ao crescimento destes cristais. Os resultados de índice de cristalinidade obtidos para o primeiro e segundo aquecimentos das amostras preparadas com 1% de argila e os compatibilizantes AA1001 e AA1002 estão apresentados na Tabela 5.4.2.

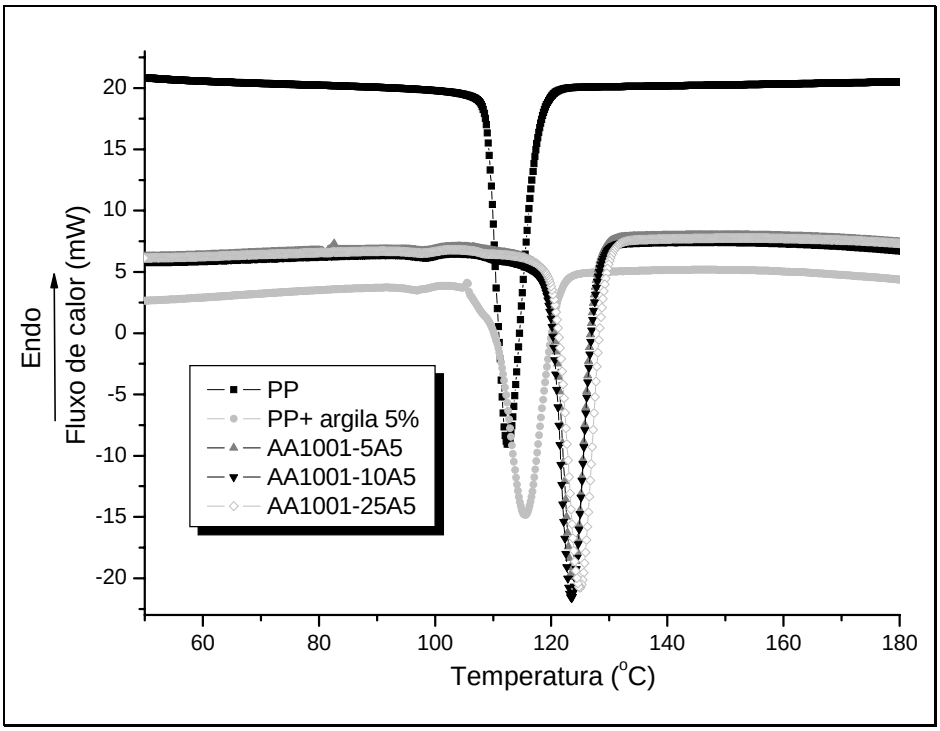
Tabela 5.4.2: Índices de cristalinidade (Xc) obtidos para o primeiro e segundo aquecimentos das amostras preparadas com 1% em massa de argila organofílica e os compatibilizantes AA1001 e AA1002.

Amostra	**%Xc 1° aquecimento**	**%Xc 2° aquecimento**
PP	42,4	48,9
PP+ argila1%	43,3	46,0
AA1001_1%A1%	43,9	46,5
AA1001_2%A1%	42,7	49,4
AA1001_5%A1%	46,0	52,0
AA1002_1%A1%	44,2	47,4
AA1002_2%A1%	45,7	48,4
AA1002_5%A1%	44,4	47,5

As Figura 5.4.1 a Figura 5.4.8 apresentam os termogramas de aquecimento, resfriamento e reaquecimento para as amostras de nanocompósito contendo 5% em massa de argila e os compatibilizantes AA1001 e AA1002.



a)



b)

Figura 5.4.5: Termogramas de DSC para amostras de PP e PP (nano)compósitos com 5% em massa de argila organofílica preparados com o compatibilizante AA1001: a) aquecimento b) resfriamento.

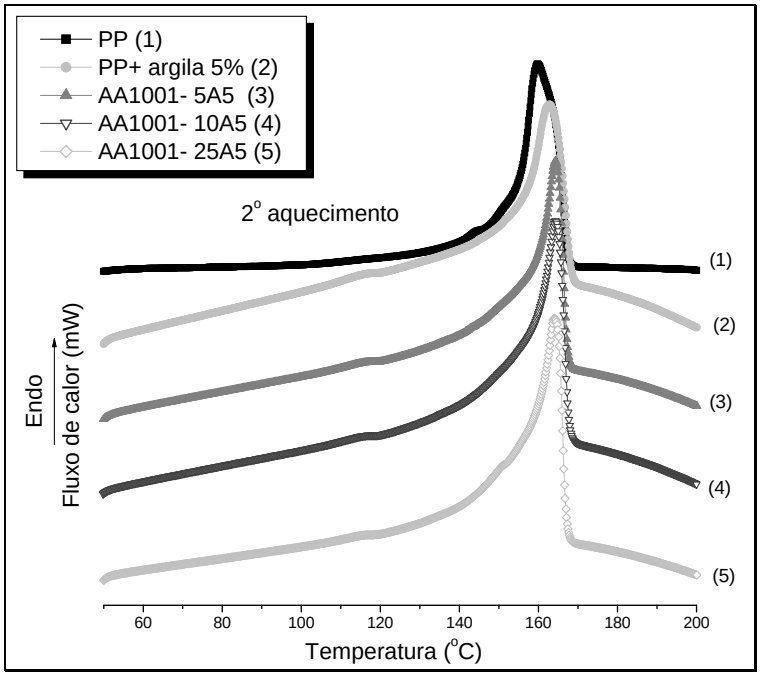


Figura 5.4.6: Termogramas de 2º aquecimento para amostras de PP e PP (nano)compósitos com 5% em massa de argila organofílica preparados com o compatibilizante AA1001.

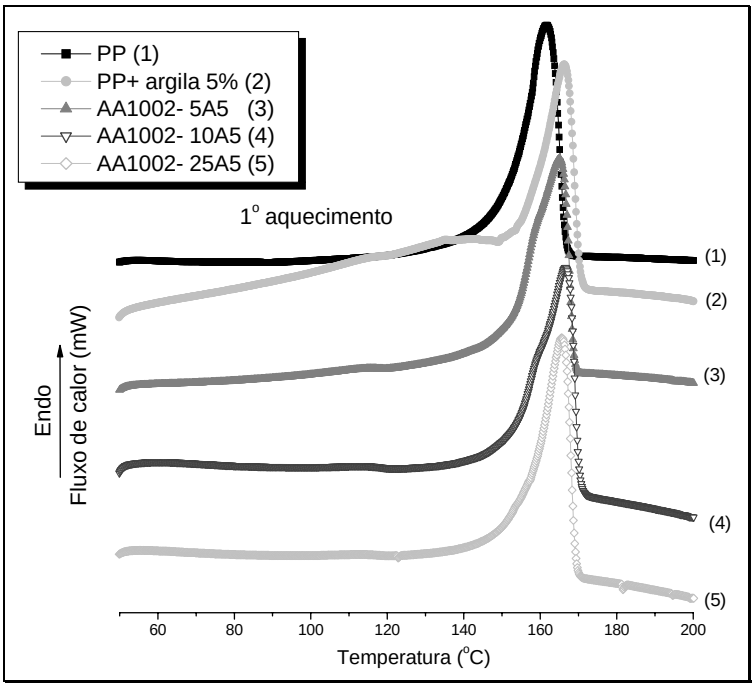
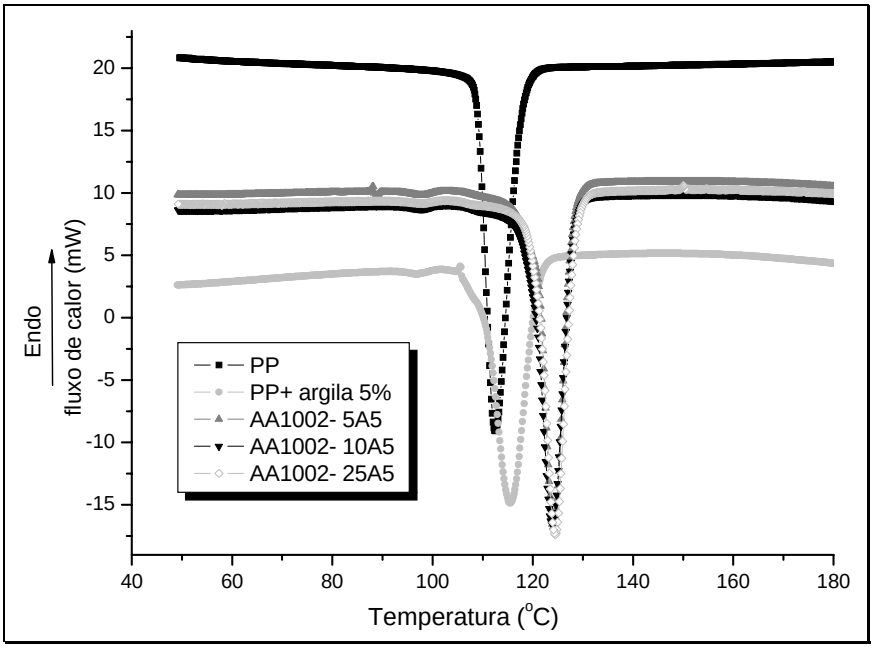
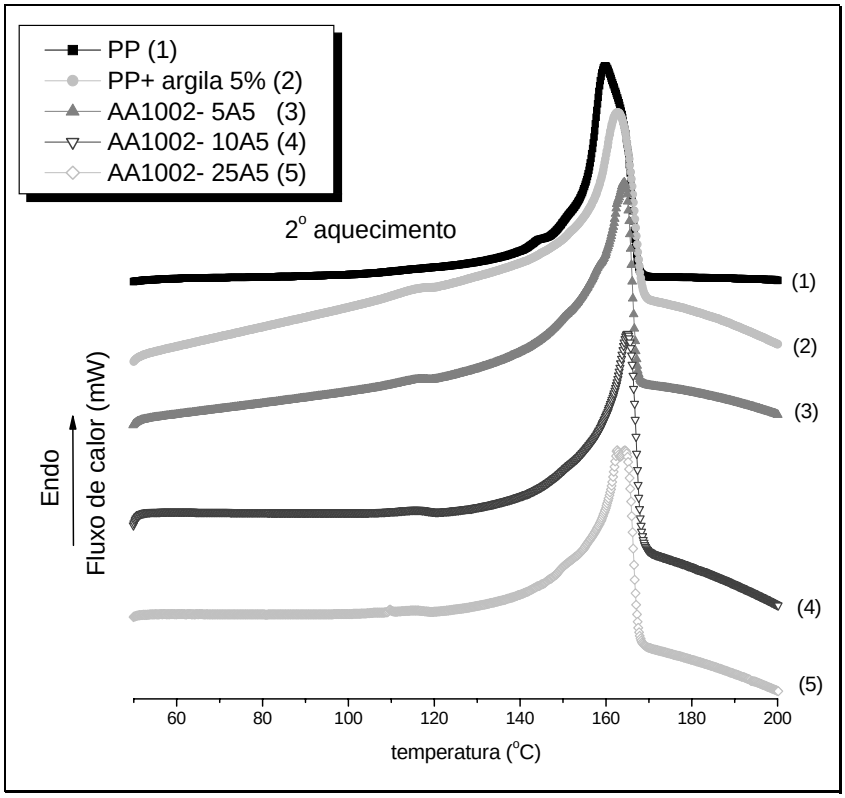


Figura 5.4.7: Termogramas de aquecimento para amostras de PP e PP (nano)compósitos com 5% em massa de argila organofílica preparados com o compatibilizante AA1002.



a)



b)

Figura 5.4.8: Termogramas de DSC para amostras de PP e PP (nano)compósitos com 5% em massa de argila organofílica preparados com o compatibilizante AA1002: a) resfriamento b) 2º aquecimento.

A Tabela 5.4.3 apresenta os resultados referentes à entalpia de fusão (ΔH_f) e cristalização (ΔH_c) referentes respectivamente aos picos de fusão do PP durante o primeiro e segundo aquecimentos e de cristalização no resfriamento aos quais foram submetidos os (nano)compósitos preparados com 5% em massa de argila organofílica e com os compatibilizantes AA1001 e AA1002. A Tabela 5.4.4 apresenta os índices de cristalinidade destas amostras obtidos a partir de seus termogramas de primeiro e segundo aquecimentos.

Tabela 5.4.3: Dados obtidos a partir dos termogramas de DSC para o PP e para os (nano)compósitos preparados com 5% em massa de argila organofílica e os compatibilizantes AA1001 e AA1002.

Amostra	**1° aquecimento**		**resfriamento**		**2° aquecimento**	
	ΔHf (J/g)	T_f (°C)	ΔHc (J/g)	T_c (°C)	ΔHf(J/g)	T_f (°C)
PP	73,773	164	83,63	113	85,007	163
PP+ argila 5%	53,461	166	72,971	116	81,124	163
AA1001_5%A5%	69,486	166	79,715	124	65,284	164
AA1001_10%A5%	75,143	166	80,916	124	83,285	164
AA1001_25%A5%	65,142	165	83,039	125	89,696	164
AA1002_5%A5%	71,327	165	79,58	124	78,205	164
AA1002_10%A5%	71,291	167	79,014	124	84,835	165
AA1002_25%A5%	74,555	166	82,153	125	82,725	165

Os (nano)compósitos preparados com 5% em massa de argila organofílica mostraram comportamento semelhante àqueles preparados com 1% de argila. A temperatura de cristalização no resfriamento também foi deslocada para temperaturas em torno de 125°C para as amostras compatibilizadas, demonstrando que as camadas de argila podem atuar como nucleantes. É interessante notar que a presença da argila sem o compatibilizante deslocou a temperatura de cristalização de 113 para 118°C na amostra com 1% de argila e para 116°C na amostra com 5% de argila e para valores de aproximadamente 125 ^{o}C para as amostras compatibilizadas. Desta

maneira, estas observações podem sugerir que a dispersão da argila na matriz é o maior responsável pelo efeito nucleante, uma vez que além de atuar efetivamente na intercalação do polímero entre as camadas de argila o compatibilizante atuou de forma a distribuir a argila de uma maneira uniforme na matriz polimérica (conforme previamente demonstrado através das micrografias de transmissão). Assim, apenas o aumento da quantidade de argila (sem o uso do compatibilizante) não é capaz de gerar mais núcleos para a cristalização, ao contrário, isto gera uma maior tendência à formação de agregados.

Já no caso da comparação entre as amostras compatibilizadas com 1 ou 5% em massa de argila pode-se notar que as amostras com 1% de argila cristalizam de uma maneira mais uniforme, apresentando picos de fusão mais estreitos. Os termogramas de primeiro aquecimento das amostras preparadas com 5% de argila apresentam os picos de fusão mais largos.

Sendo os sistemas estudados compostos de muitos componentes (iPP do copolímero e dos compatibilizantes, unidades etileno-propileno, PP-g-AA, e provavelmente até mesmo pequenas cadeias ácido acrílico enxertadas no polipropileno) fica difícil uma interpretação mais precisa de um outro pico com baixíssima intensidade encontrado na faixa de 115°C dos endotermas de aquecimento das amostras. Existe a possibilidade deste pequeno pico se referir aos grupos polares da argila, porém esta hipótese pode ser descartada, pois no caso da amostra com 1% em massa de argila a contribuição destes grupos no todo da amostra seria muito pequena para ser perceptível por DSC. Uma outra possibilidade é que este pico seja devido à fusão de cristais dos grupos etileno do copolímero uma vez que foi encontrado um pico de cristalização na faixa de 98°C nos termogramas de resfriamento de todas as amostras.

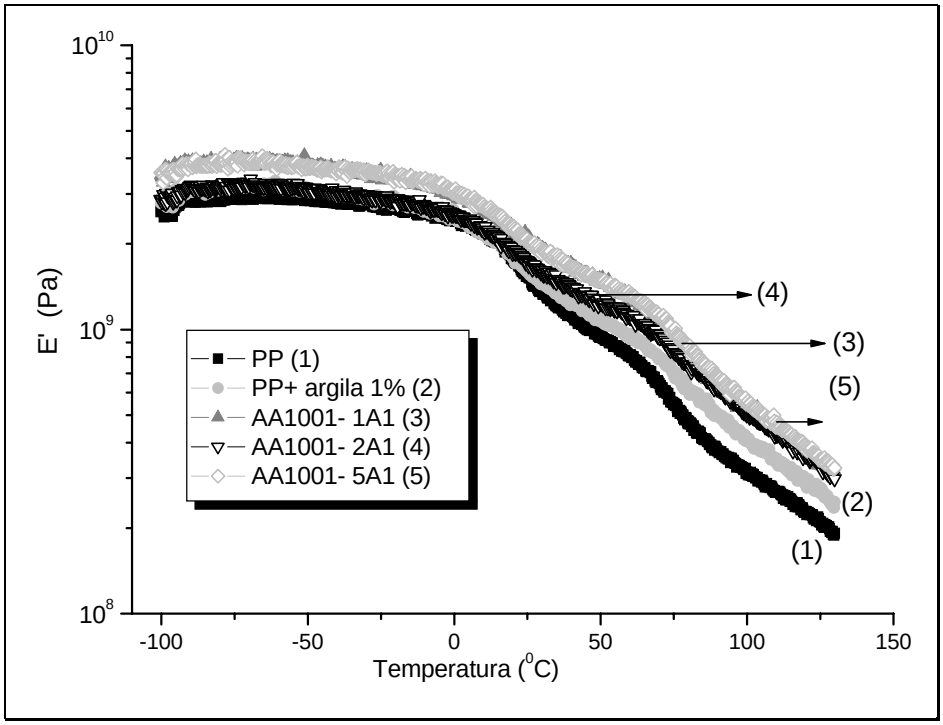
As amostras contendo 5% em massa de argila apresentaram uma ligeira alta no índice de cristalinidade conforme o aumento da quantidade de compatibilizante, isto se deve, provavelmente, a maior dispersão e conseqüentemente, o maior número de pontos de nucleação. Os resultados obtidos para estas amostras estão apresentados na Tabela 5.4.4.

Tabela 5.4.4: Índices de cristalinidade (Xc) obtidos para o primeiro e segundo aquecimentos das amostras preparadas com 5% em massa de argila organofílica e os compatibilizantes AA1001 e AA1002.

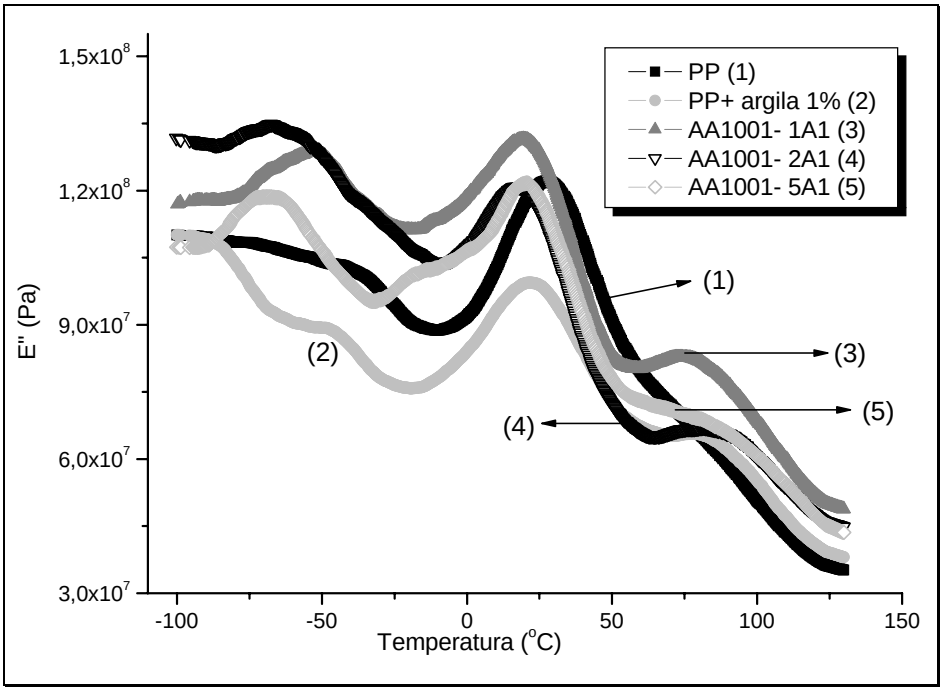
Amostra	**%Xc 1° aquecimento**	**%Xc 2° aquecimento**
PP	42,4	48,9
PP+ argila 5%	32,4	49,1
AA1001_5%A5%	42,3	39,7
AA1001_10%A5%	46,0	51,0
AA1001_25%A5%	40,6	55,9
AA1002_5%A5%	43,4	47,6
AA1002_10%A5%	43,6	51,9
AA1002_25%A5%	46,4	51,5

5.5 Análise térmica dinâmico- mecânica (DMTA)

As Figura 5.5.1 a Figura 5.5.4 mostram a influência da temperatura nos valores de módulo elástico (E'), módulo de perda (E"), e tan δ para os (nano)compósitos preparados com 1% em massa de argila organofílica.



a)



b)

Figura 5.5.1: Espectros de relaxação dinâmico-mecânico dos (nano)compósitos preparados com 1% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1001: a) módulo elástico (E') b) módulo de perda (E").

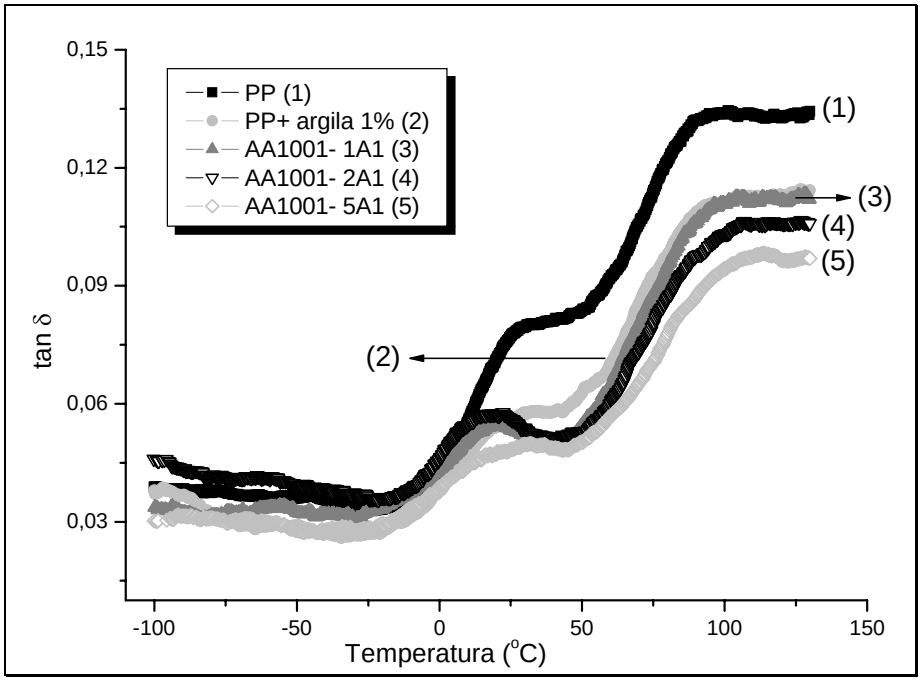


Figura 5.5.2: Curva da tangente de perda (tan δ) dos (nano)compósitos preparados com 1% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1001.

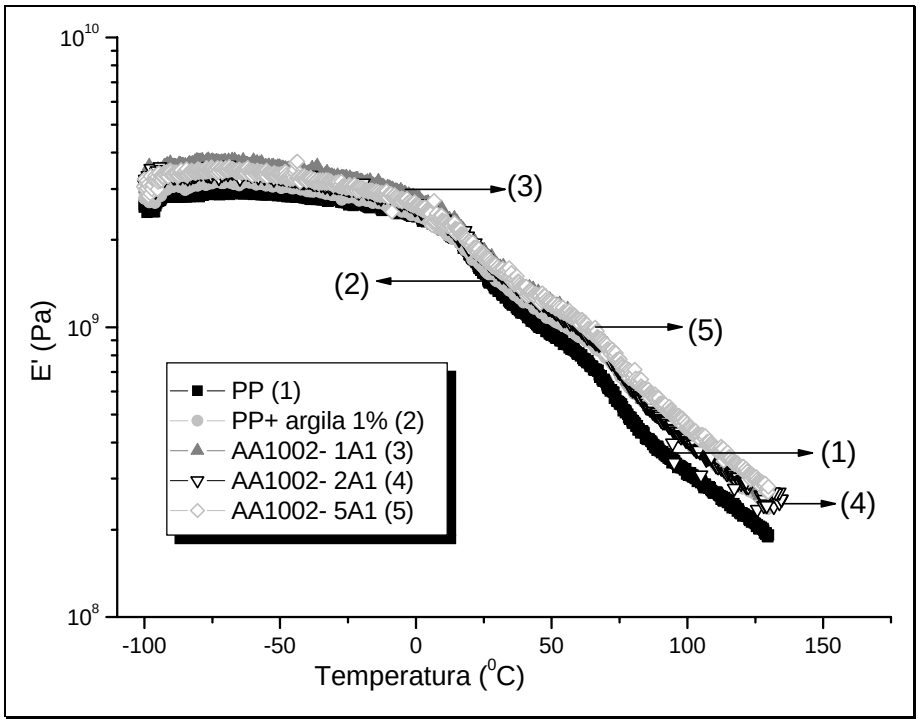
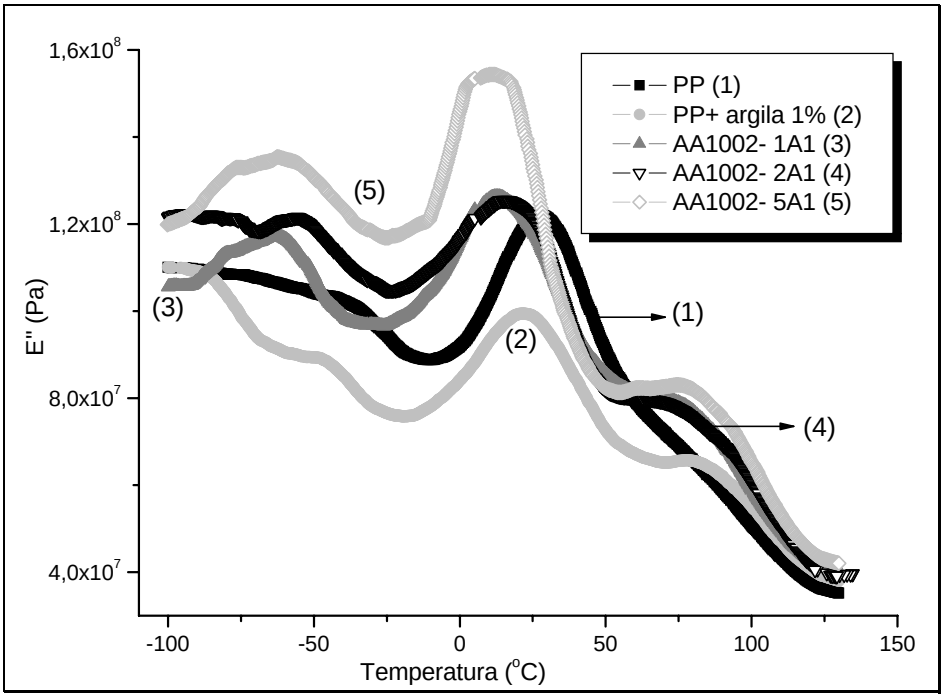
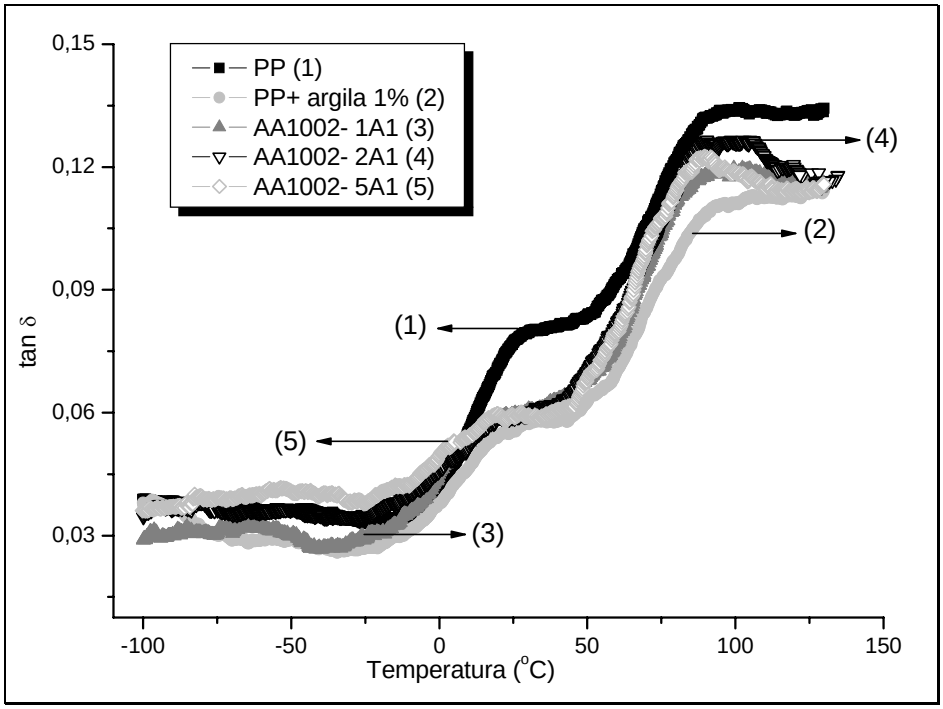


Figura 5.5.3: Curva do módulo elástico (E') dos (nano)compósitos preparados com 1% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1002.



a)



b)

Figura 5.5.4: Espectros de relaxação dinâmico-mecânico dos (nano)compósitos preparados com 1% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1002: a) módulo de perda (E'') b) tangente de perda (tan δ).

McCrum e colaboradores [86 apud 56] demonstraram que a curva de tanδ do PP exibe três relaxações. Segundo os autores a relaxação mais proeminente é localizada na região de 10°C e se refere à temperatura de transição vítrea da porção amorfa do material (T_g). As outras duas relaxações de menor intensidade encontradas nas regiões de -80°C e 100°C se referem respectivamente a transição (γ) e (α_c).

A curva de tanδ para o polipropileno utilizado neste trabalho, no entanto, exibe duas relaxações em forma de ombro. A primeira referente a transição vítrea do material e a segunda referente a transição α cristalina (α_c). O valor da T_g (27°C) pode ser melhor visualizado na curva do módulo de perda E''. Porém, a curva de E'' do PP apresenta uma outra transição na região de -42°C, que é provavelmente a T_g da fase etileno-propileno. O valor da transição α cristalina encontrado é de 89°C e seria proveniente do começo da fusão de cristais menores e menos perfeitos existente nas amostras.

As curvas de E'' dos (nano)compósitos preparados com 1% em massa de argila organofílica e os dois diferentes compatibilizantes também apresentam três relaxações nas curvas de DMTA. A adição da argila e do compatibilizante tendem a aumentar a intensidade destas transições ao mesmo tempo em que as desloca para temperaturas menores, sendo que estes efeitos são mais pronunciados para as amostras preparadas com o compatibilizante AA1002. A Tabela 5.5.1 apresenta valores de módulo elástico (E') a várias temperaturas diferentes, o valor da T_g obtido a partir da curva de E" e a temperatura de distorção térmica dos materiais (HDT) obtida calculando-se o valor de temperatura no qual o módulo E' cai para 25% do valor do módulo do material na temperatura ambiente (25°C) [87, 88].

Tabela 5.5.1: Módulo elástico (E') a várias temperaturas, temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de distorção térmica (HDT) para os (nano)compósitos preparados com 1% em massa de argila organofílica.

Amostra	Módulo E' (Pa)				Tg	HDT
	-50°C	25 °C	75 °C	125 °C	(°C)	(°C)
PP	2,87 x10^{+9}	1,55 x10^{+9}	5,50 x10^{+8}	2,10 x10^{+8}	27,1	89,2
PP-A1%	3,14 x10^{+9}	1,63 x10^{+9}	6,84 x10^{+8}	2,77 x10^{+8}	21,7	99,9
AA1001- 1%A1%	3,83 x10^{+9}	2,05 x10^{+9}	8,91 x10^{+8}	3,37 x10^{+8}	19,4	99,9
AA1001- 2%A1%	3,15 x10^{+9}	1,74 x10^{+9}	8,30 x10^{+8}	3,38 x10^{+8}	17,4	109,9
AA1001- 5%A1%	2,78 x10^{+9}	2,02 x10^{+9}	9,78 x10^{+8}	3,48 x10^{+8}	20,9	105,2
AA1002- 1%A1%	3,51 x10^{+9}	1,84 x10^{+9}	7,40 x10^{+8}	2,79 x10^{+8}	12,7	94,6
AA1002- 2%A1%	3,39 x10^{+9}	1,77 x10^{+9}	6,98 x10^{+8}	2,35 x10^{+8}	15,7	95,2
AA1002- 5%A1%	3,32 x10^{+9}	1,78 x10^{+9}	7,73 x10^{+8}	2,98 x10^{+8}	11,4	101,8

Analisando-se a tabela acima pode-se notar que o módulo elástico dos (nano)compósitos sofrem um aumento importante em relação ao módulo elástico do polímero puro. A baixas temperaturas (-50°C), mesmo a amostra não compatibilizada apresenta um aumento de quase 20% no valor do módulo elástico. Observa-se que a utilização de uma pequena quantidade de compatibilizante atua de forma a maximizar este aumento, devido provavelmente à maior dispersão da argila na matriz polimérica, porém o aumento da quantidade de compatibilizante faz com que o valor do módulo elástico diminua, chegando até mesmo a um valor inferior aquele obtido para a amostra não compatibilizada (amostra AA1001-5A1). Isto se deve provavelmente ao maior número de cadeias mais curtas do compatibilizante que conseguem relaxar em temperaturas mais baixas que o PP.

Porém a temperaturas mais altas, 75°C, tem-se um aumento do módulo elástico que chega a 50% para as amostras compatibilizadas com AA1001 e 30% para aquelas compatibilizadas com AA1002. A maior quantidade de compatibilizante faz com que as amostras apresentem maiores módulos elásticos. Este efeito se deve provavelmente a melhor dispersão da argila e, portanto ao maior número de cadeias poliméricas que se encontram confinadas

entre suas camadas e que teriam a capacidade de movimentação diminuída, o fato da amostra não compatibilizada apresentar propriedades inferiores às compatibilizadas corrobora com esta hipótese. Um outro fator que poderia influenciar no aumento do módulo elástico dos materiais é a cristalinidade. No entanto, como observado nas Tabelas 5.4.2 e 5.4.4, a cristalinidade das amostras apresentou pouca variação e, portanto, possivelmente não é o fator responsável pela diferença nos valores de módulo elástico observada.

Pode-se observar que apenas a adição da argila aumenta o valor de HDT em 12% em comparação ao valor obtido para o PP puro. Nas amostras preparadas com o compatibilizante AA1002 conseguiu-se atingir um aumento de até 14% e para aquelas preparadas com o compatibilizante AA1001 o aumento observado foi de 23%.

As Figura 5.5.5 a Figura 5.5.8 mostram a influência da temperatura nos valores de módulo elástico (E'), módulo de perda (E"), e tan δ para os (nano)compósitos preparados com 5% em massa de argila organofílica.

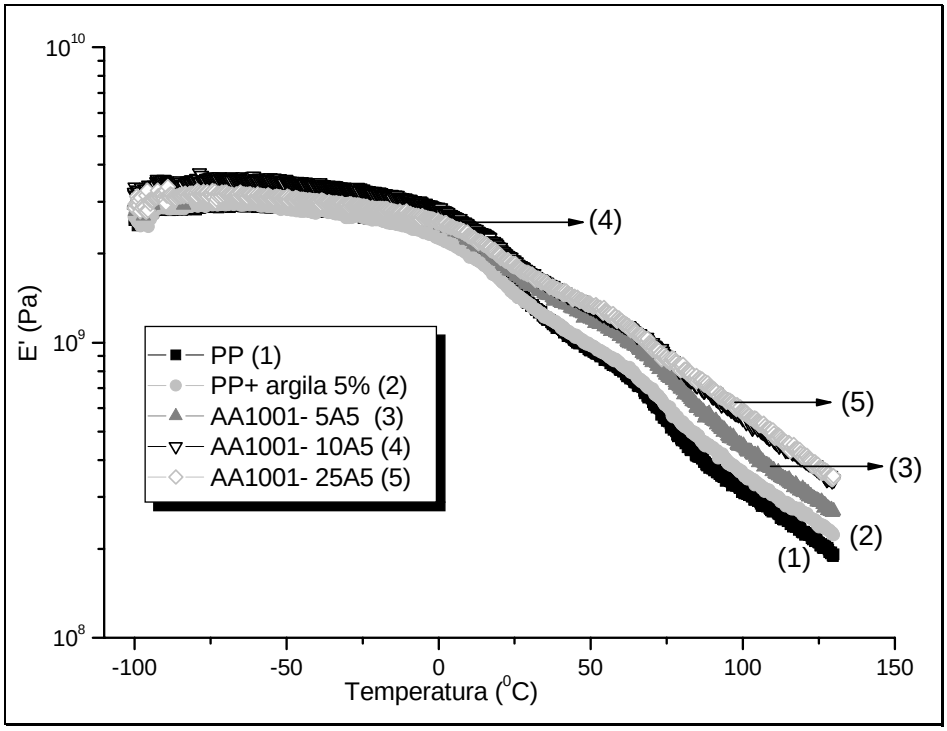
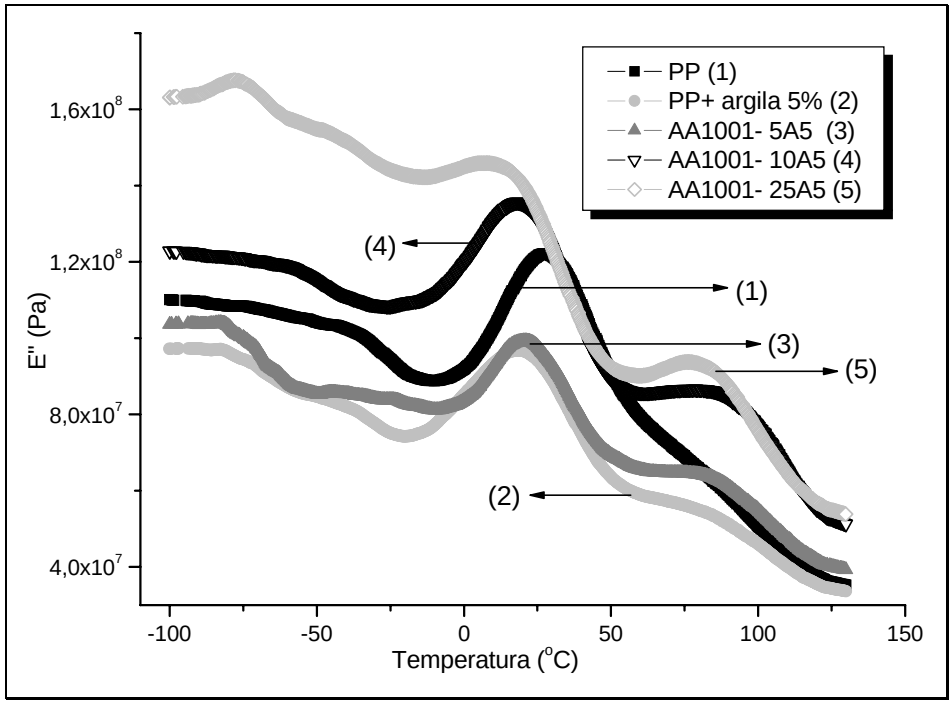
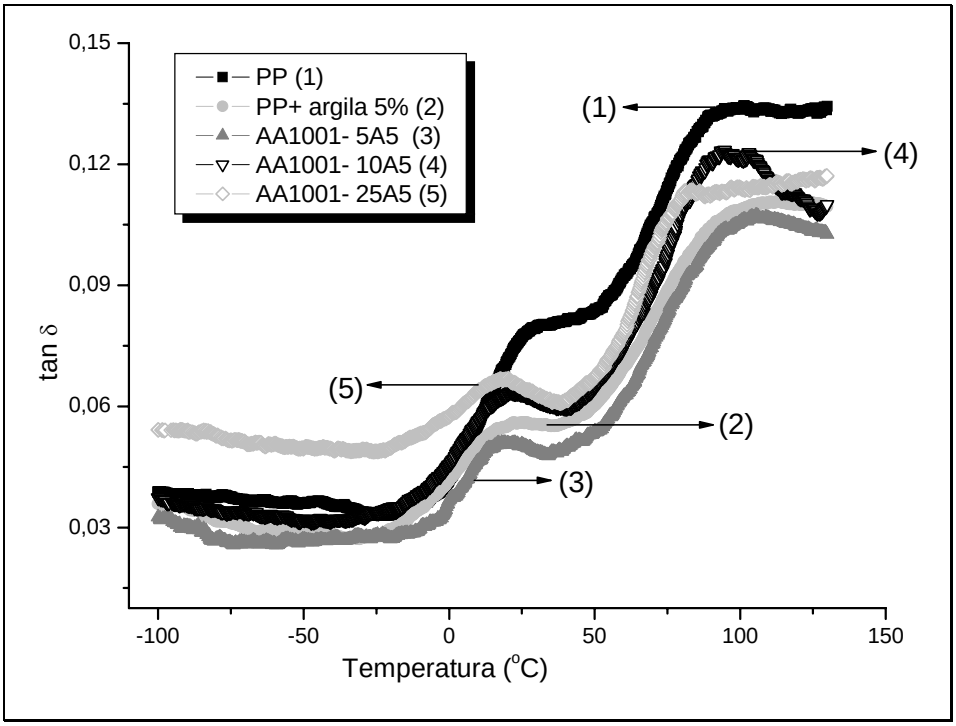


Figura 5.5.5: Curva do módulo elástico (E') dos (nano)compósitos preparados com 5% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1001.

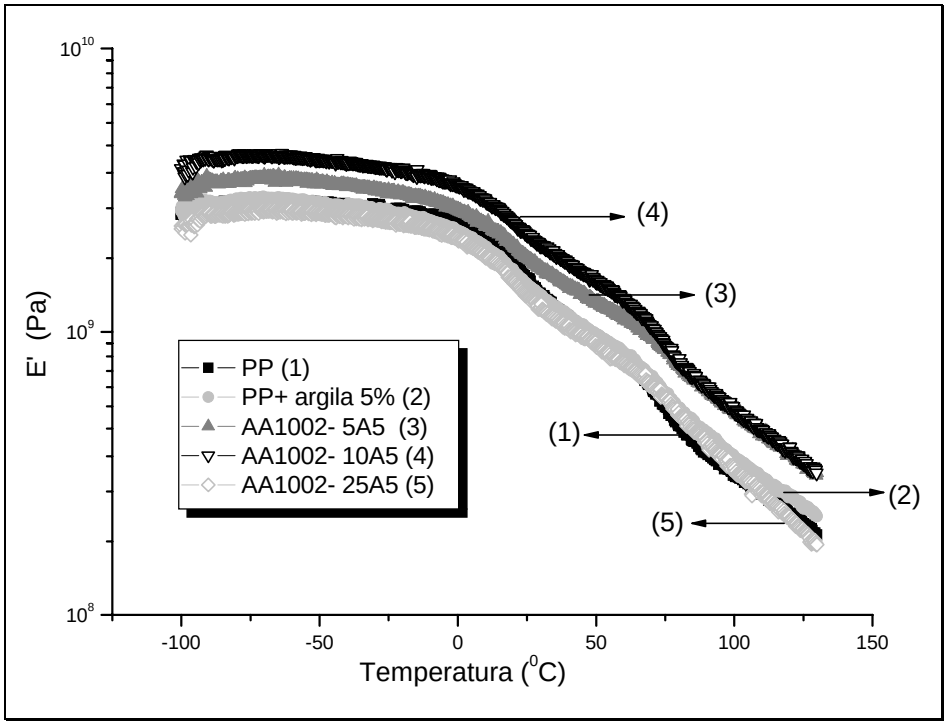


a)

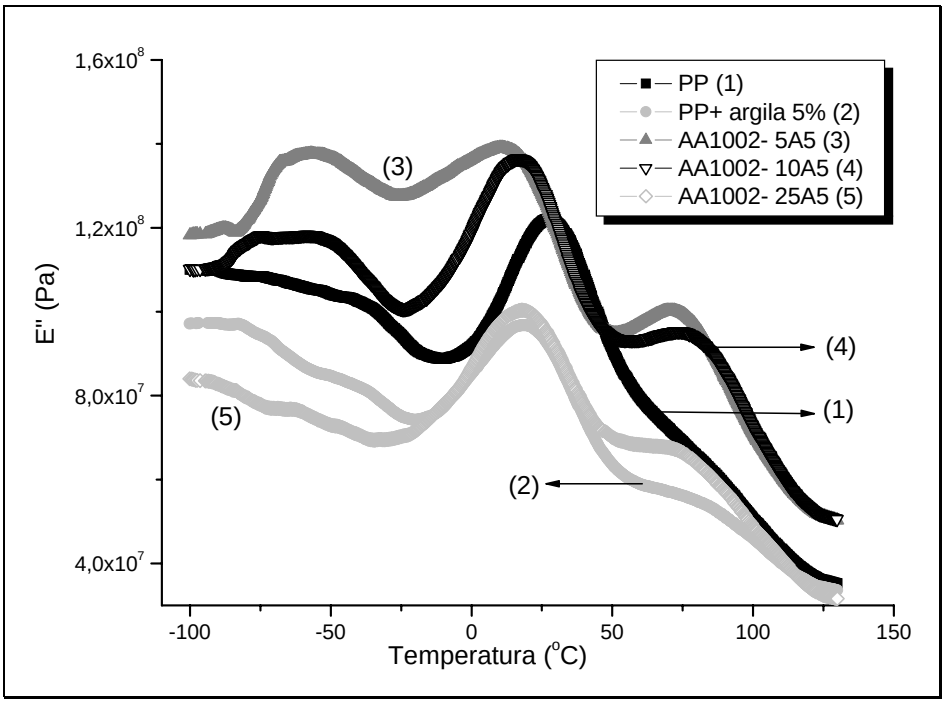


b)

Figura 5.5.6: Espectros de relaxação dinâmico-mecânico dos (nano)compósitos preparados com 5% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1001: a) módulo de perda (E”) b) tangente de perda (tan δ).



a)



b)

Figura 5.5.7: Espectros de relaxação dinâmico-mecânico dos (nano)compósitos preparados com 5% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1002: a) módulo elástico (E') b) módulo de perda (E").

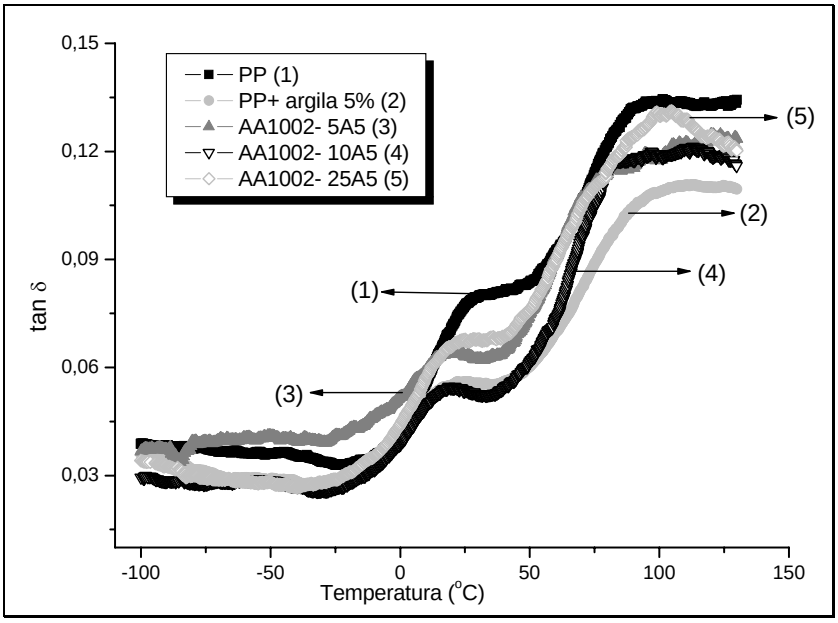


Figura 5.5.8: Curva da tangente de perda (tan δ) dos (nano)compósitos preparados com 5% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1002.

A Tabela 5.5.2 apresenta os valores de módulo elástico (E'), T_g e (HDT) para os (nano)compósitos preparados com 5% em massa de argila organofílica.

Tabela 5.5.2: Módulo elástico (E') a várias temperaturas, temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de distorção térmica (HDT) para os (nano)compósitos preparados com 5% em massa de argila organofílica.

Amostra	Módulo elástico E' (Pa)				T_g	HDT
	-50°C	25 °C	75 °C	125 °C	(°C)	(°C)
PP	2,87 x10^9	1,55 x10^9	5,50 x10^8	2,10 x10^8	27,1	89,2
PP - A5%	2,85 x10^9	1,46 x10^9	6,11 x10^8	2,37 x10^8	18,9	99,9
AA1001- 5%A5%	3,24 x10^9	1,74 x10^9	7,74 x10^8	2,88 x10^8	20,7	100,9
AA1001-10%A5%	3,56 x10^9	1,87 x10^9	8,89 x10^8	3,65 x10^8	18,1	110,2
AA1001-25%A5%	3,05 x10^9	1,85 x10^9	8,69 x10^8	3,74 x10^8	9,2	113,3
AA1002- 5%A5%	3,32 x10^9	1,83 x10^9	8,76 x10^8	3,40 x10^8	10,6	107,1
AA1002-10%A5%	4,05 x10^9	2,19 x10^9	8,94 x10^8	3,47 x10^8	16,4	99,1
AA1002-25%A5%	2,62 x10^9	1,34 x10^9	5,86 x10^8	1,97 x10^8	17,9	99,7

As amostras preparadas com 5% em massa de argila organofílica apresentam curvas de DMTA muito parecidas com as curvas das amostras preparadas com 1% de argila. Comparando-se as amostras AA1001-5A1 e AA1001-5A5 e as amostras AA1002-5A1 e AA1002-5A5, podemos notar que a simples adição de maior quantidade de argila não promove aumento considerável no valor do módulo elástico, ou outra modificação notável em T_g ou HDT.

Pode-se notar através da Tabela 5.5.2 que existe uma tendência do aumento do modulo elástico com o aumento da quantidade de compatibilizante. Porém este aumento se dá somente até a adição de 10% em massa de compatibilizante. Em quantidades maiores de compatibilizante é observado o efeito contrário. Embora estas mudanças sejam mais pronunciadas nas amostras preparadas com o compatibilizante AA1002, elas também podem ser vistas para as amostras preparadas com o AA1001. A amostra AA1002 -10A5 apresenta o valor de módulo elástico a baixas temperaturas 40% maior que o valor obtido para o polímero puro, enquanto que a amostra AA1002- 25A5 apresenta o valor de módulo elástico menor que o do polímero puro. Na temperatura ambiente são observadas praticamente as mesmas proporções de mudança do módulo elástico para as amostras em relação ao polímero puro. Em temperaturas mais altas (75°C), o efeito de aumento do módulo é mais pronunciado para todas as amostras compatibilizadas, sendo de até 65% para a amostra AA1002- 10A5 e superando a tendência de queda do módulo elástico da amostra AA1002- 25A5 em relação ao módulo do polímero puro. Em relação às temperaturas de HDT foram observados aumentos de 10 a 30% para as amostras com argila em relação ao HDT do polímero puro.

5.6 Propriedades mecânicas

Ensaios de Tração

A Tabela 5.6.1 apresenta os dados de propriedades mecânicas obtidos para filmes finos dos nanocompósitos preparados com 1 e 5% em massa de argila organofílica e os compatibilizantes AA1001 e AA1002. Estão

apresentados os valores do módulo elástico, porcentagem de deformação no escoamento e tensão no escoamento. Os resultados de porcentagem de deformação na ruptura e tensão na ruptura não serão apresentados, pois apresentaram uma variação muito grande entre as amostras de mesma composição. Este fato pode ser atribuído à dificuldade de proceder aos testes em filmes, uma vez que a preparação das amostras pode gerar defeitos de borda nos filmes e desta maneira comprometer estas medidas.

Tabela 5.6.1: Valores das propriedades mecânicas obtidas para filmes dos (nano)compósitos preparados com 1 e 5 % em massa de argila organofílica e os diferentes compatibilizantes.

Amostra	Módulo (GPa)	% deformação no escoamento	Tensão no escoamento (MPa)
PP	1,24± 0,27	5,44± 1,54	15,54± 0,05
1%Argila	0,97± 0,02	3,85± 0,04	14,91± 1,44
AA1001-1A1%	1,09± 0,02	5,20± 0,11	16,65± 0,31
AA1001-2A1%	1,00± 0,06	5,83± 0,89	16,41± 1,76
AA1001-5A1%	1,00± 0,20	5,19± 0,92	17,79± 4,79
AA1002-1A1%	1,03± 0,02	5,79± 0,67	16,43± 0,45
AA1002-2A1%	1,00± 0,12	6,23± 0,47	16,79± 2,25
AA1002-5A1%	1,00± 0,05	5,96± 0,75	15,21± 0,86
5%Argila	0,86± 0,11	4,56± 0,41	14,91± 1,44
AA1001-5A5%	1,03± 0,09	4,52± 0,65	15,18± 1,97
AA1001-10A5%	1,31± 0,08	4,60± 0,32	21,32± 1,20
AA1001-25A5%	1,18± 0,09	4,57± 1,27	16,56± 1,62
AA1002-5A5%	1,19± 0,22	5,70± 0,24	14,28± 1,79
AA1002-10A5%	1,24± 0,11	5,92± 0,77	17,44± 3,30
AA1002-25A5%	1,38± 0,09	5,24± 0,15	20,06± 1,69

Os resultados dos ensaios de tração para os corpos de prova em forma de filmes, embora muito próximos, se considerarmos os erros da medida, demonstram que a adição da argila organofílica sem a presença do compatibilizante age de forma a diminuir o valor do módulo elástico. A adição dos compatibilizantes, por outro lado faz com que o módulo elástico aumente, atingindo valores muito próximos aos do PP puro para as amostras com 5% em massa de argila. A porcentagem de deformação no escoamento e os valores de tensão no escoamento também seguem esta tendência, porém os valores de tensão no escoamento das amostras compatibilizadas tanto com o compatibilizante AA1001 quanto com o compatibilizante AA1002 apresentam um aumento real em relação aos obtidos para a matriz de PP puro e também para as amostras não compatibilizadas preparadas com 1 e 5 % em massa de argila.

Com o intuito de confirmar estes resultados e diminuir o erro encontrado nas medidas de tração foram realizados também testes em corpos de prova injetados. Os resultados estão mostrados na Tabela 5.6.2. Porém, as diferenças entre as propriedades mecânicas das amostras injetadas e das amostras em filme podem ocorrer devido a alguns fatores, entre os quais a cristalinidade baixa para os filmes preparados com resfriamento rápido, a orientação da argila na direção do fluxo para as amostras injetadas etc. Desta forma uma comparação entre estas amostras pode ser feita somente de uma maneira geral, observando a tendência apresentada de acordo com a composição do (nano)compósito.

As Figura 5.6.1 a 5.6.4 mostram as curvas de tensão deformação obtidas nos ensaios de tração dos corpos de prova injetados dos (nano)compósitos preparados neste trabalho. As curvas são representativas e se encontram deslocadas no eixo x para melhor ilustrar o comportamento dos materiais.

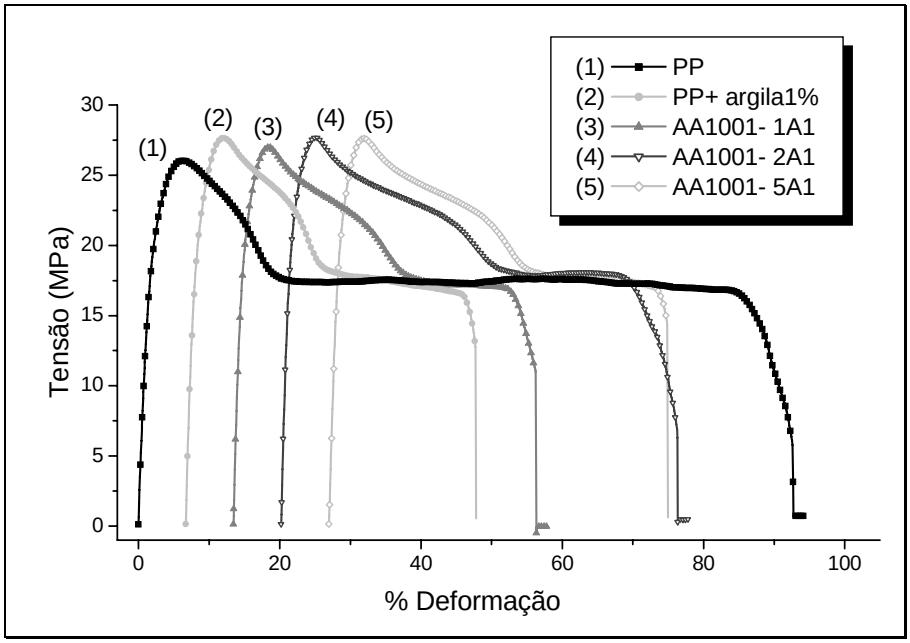


Figura 5.6.1: Curvas de tensão deformação obtidas nos ensaios de tração dos corpos de prova injetados dos (nano)compósitos contendo 1% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1001. As curvas estão deslocadas no eixo x.

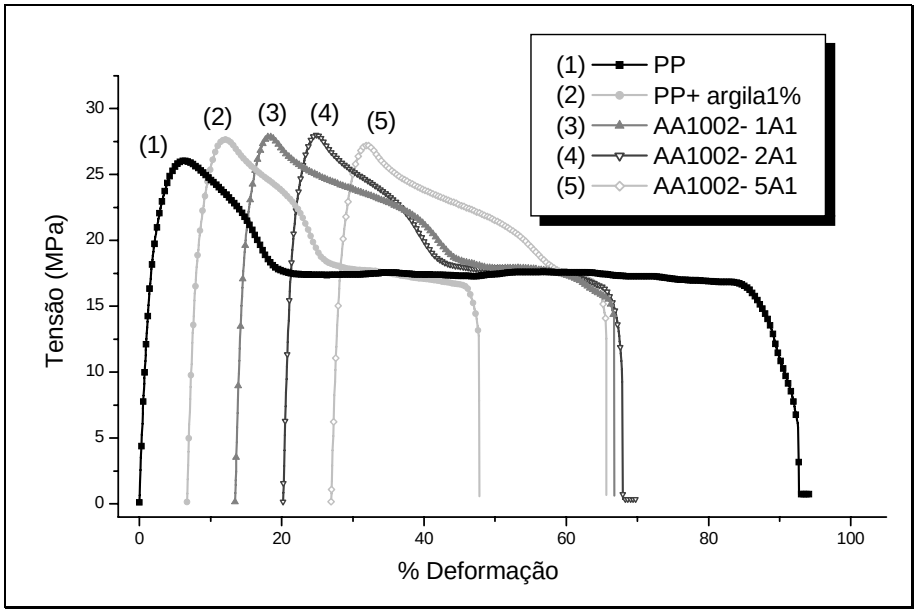


Figura 5.6.2: Curvas de tensão deformação obtidas nos ensaios de tração dos corpos de prova injetados dos (nano)compósitos contendo 1% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1002. As curvas estão deslocadas no eixo x.

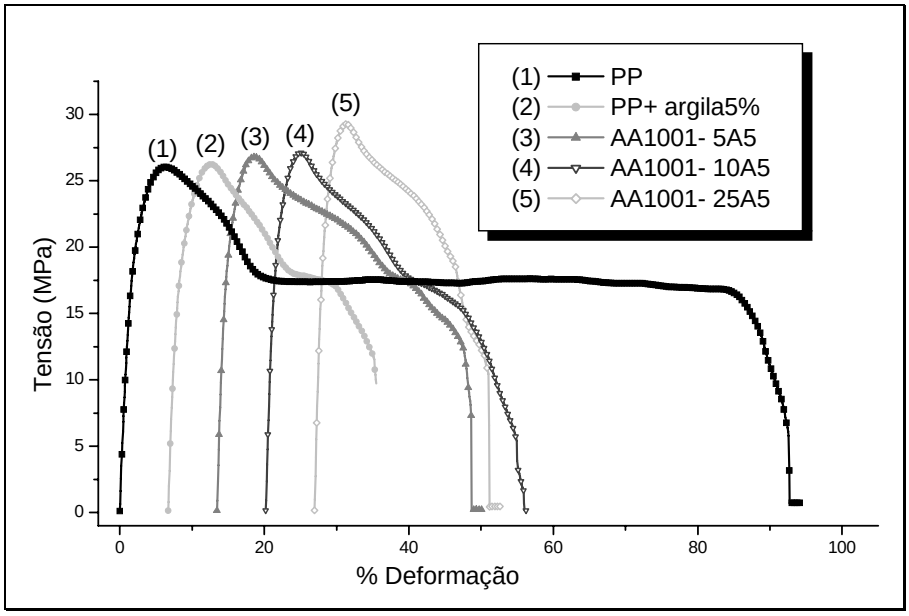


Figura 5.6.3: Curvas de tensão deformação obtidas nos ensaios de tração dos corpos de prova injetados dos (nano)compósitos contendo 5% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1001. As curvas estão deslocadas no eixo x.

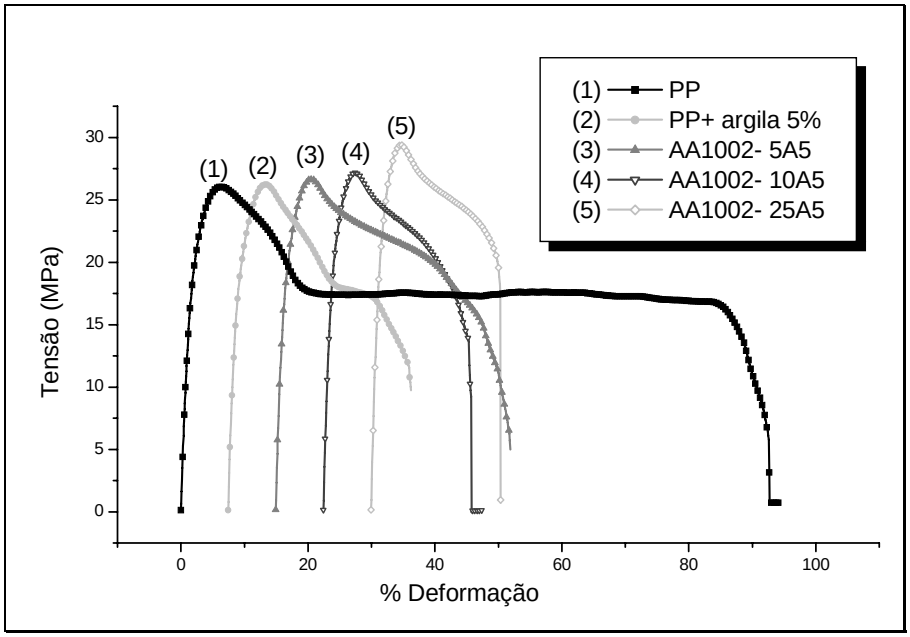


Figura 5.6.4: Curvas de tensão deformação obtidas nos ensaios de tração dos corpos de prova injetados dos (nano)compósitos contendo 5% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1002. As curvas estão deslocadas no eixo x.

No caso das amostras injetadas foi observado um aumento do módulo elástico para todas as amostras em relação à amostra de PP puro. A adição de 1 ou 5% em massa de argila organofílica não apresentou, neste caso, queda nos valores do módulo elástico como nas amostras preparadas em forma de filme. Não foram observadas diferenças significativas entre os valores de módulo elástico destas amostras, estando eles em torno de 20% maiores que o do PP puro.

As amostras compatibilizadas apresentaram aumento médio de 30% nos valores de módulo elástico quando comparadas à amostra de PP puro e não foram encontradas diferenças importantes entre as amostras preparadas com os diferentes compatibilizantes. Quando comparadas as amostras com 5% em massa de compatibilizante e 1% em massa de argila com aquelas preparadas com 5% em massa de compatibilizante e 5% em massa de argila nota-se que a adição de argila isoladamente não é capaz de introduzir qualquer aumento no valor do módulo elástico (todas as amostras, AA1001-5A1%, AA1002-5A1%, AA1001-5A5% e AA1002-5A5% apresentam valores de módulo em torno de 1,86GPa), sendo para isto necessária a introdução de maior quantidade de compatibilizante.

As amostras compatibilizadas apresentaram valores de módulo elástico em torno de 40% maiores que o do PP puro para as amostras com 10 e 25% em massa de qualquer um dos compatibilizante. Apenas a amostra AA1001-25A5 se destacou e apresentou um aumento de mais de 50%. Estes resultados vão de encontro com aqueles observados anteriormente, ou seja, a introdução do compatibilizante é fundamental para a melhor dispersão da argila organofílica resultando em melhores propriedades, porém não existe diferença significativa entre o uso preferencial de qualquer um dos compatibilizantes. Também podemos destacar que a utilização de 1% em massa de argila e 5% em massa de compatibilizante provê resultados semelhantes aos obtidos para amostras com 5% em massa de compatibilizante e argila, desta forma pode-se concluir que quando busca-se uma determinada propriedade para uma dada aplicação é sempre interessante estudar a relação compatibilizante/argila organofílica para a otimização da formulação do nanocompósito.

Tabela 5.6.2: Valores das propriedades mecânicas obtidas para corpos de prova injetados dos (nano)compósitos preparados com 1 e 5 % em massa de argila organofílica e os diferentes compatibilizantes.

Amostra	Módulo (GPa)	% deformação no escoamento	Tensão no escoamento (MPa)	% deformação na ruptura	Tensão na ruptura (MPa)
PP	1,45±0,06	6,27±0,08	25,67±0,26	93,44±22,62	16,43±0,59
1%Argila	1,79±0,12	5,46±0,11	27,68±0,20	42,01±8,93	16,60±057
AA1001-1A1%	1,90±0,09	4,98±0,11	27,53±0,27	41,09±5,39	16,89±0,78
AA1001-2A1%	1,90±0,06	4,96±0,07	27,62±0,30	50,92±15,56	16,84±0,32
AA1001-5A1%	1,78±0,16	4,97±0,07	27,63±0,18	45,01±10,57	16,89±0,79
AA1002-1A1%	1,79±0,14	4,80±0,12	27,94±0,19	57,32±16,78	16,53±0,80
AA1002-2A1%	2,01±0,08	4,71±0,03	28,03±0,09	50,69±19,05	17,40±1,98
AA1002-5A1%	1,86±0,06	4,91±0,06	27,73±0,31	38,62±8,51	17,01±0,64
5%Argila	1,78±0,05	6,05±0,13	25,83±0,26	27,69±5,48	16,98±0,40
AA1001-5A5%	1,86±0,07	5,15±0,16	26,78±0,12	38,77±31,61	17,24±0,21
AA1001-10A5%	2,04±0,11	4,84±0,06	27,57±0,40	38,17±19,33	16,34±1,55
AA1001-25A5%	2,22±0,13	4,47±0,08	29,11±0,25	25,19±6,86	17,83±1,93
AA1002-5A5%	1,87±0,06	5,46±0,08	26,89±0,19	33,25±14,08	17,72±1,07
AA1002-10A5%	2,03±0,03	5,05±0,06	27,48±0,20	25,59±6,05	16,38±1,52
AA1002-25A5%	2,02±0,05	4,76±0,06	29,26±0,46	21,59±10,13	21,99±2,37

Para todas as amostras estudadas foi observada uma queda, já esperada, da porcentagem de deformação na ruptura em relação à do PP puro. Esta queda foi mais acentuada para a amostra preparada com 5% de argila sem compatibilizante e para as amostras compatibilizadas com excesso do compatibilizante AA1002, porém a medida apresentou erro muito grande para que seja possível fazer uma análise mais criteriosa da influência deste compatibilizante nesta propriedade.

Os valores de tensão no escoamento mostram que a amostra preparada com somente com 1% em massa de argila organofílica e aquelas preparadas

com argila e compatibilizante nas diferentes proporções suportam maior tensão antes de começar a escoar indicando mudanças na resistência interfacial entre a matriz e a argila. Normalmente a resistência ao escoamento tem comportamento similar ao do módulo elástico, que aumenta com o aumento da rigidez dos materiais, porém a amostra não compatibilizada preparada com 5% de argila apresentou valor de módulo elástico maior que o do PP puro, mas valor de tensão no escoamento menor. Isto pode ser relacionado ao fato de que os valores de tensão no escoamento estão correlacionados com a adesão interfacial enquanto que o módulo elástico é menos afetado pela natureza da interface. De acordo com as microscopias de transmissão as amostras compatibilizadas preparadas com 5% em massa de argila apresentaram melhor dispersão da carga na matriz conforme foi sendo aumentada a quantidade de compatibilizante. As medidas de tração para estas amostras mostram que uma tendência similar é encontrada em relação à tensão no escoamento, indicando portando que além de melhorar a dispersão da carga o compatibilizante também atua de forma a melhorar a adesão interfacial argila organofílica/matriz. Para as amostras com 1% de argila não foi verificado este efeito, sendo o valor da amostra não compatibilizada equivalente aos das amostras contendo compatibillizantes nas diferentes concentrações. Mais uma vez não foi possível notar qualquer diferença significativa entre os nanocompósitos preparados com os diferentes compatibilizantes.

Os resultados de deformação no escoamento seguem a tendência oposta, sofrendo reduções consecutivas para as amostras mais bem dispersas e com melhor adesão interfacial. Isto ocorre provavelmente devido ao maior enrijecimento da matriz que vai sendo atingido conforme melhora a dispersão e compatibilização das amostras.

Ensaios de resistência ao impacto

A Tabela 5.6.3 mostra os resultados obtidos nos ensaios de resistência ao impacto Izod entalhado obtidos neste trabalho. Estes resultados representam o resultado médio obtido para 10 amostras de cada uma das composições estudadas.

Tabela 5.6.3: Valores de resistência ao impacto Izod entalhado obtidos para os (nano)compósitos preparados neste trabalho.

Amostra	Resistência ao impacto (KJ/m^2)
PP	8,77± 0,39
1%Argila	8,04± 0,48
AA1001-1A1%	7,74± 0,48
AA1001-2A1%	7,20± 0,55
AA1001-5A1%	7,83± 0,47
AA1002-1A1%	7,61± 0,43
AA1002-2A1%	7,81± 0,43
AA1002-5A1%	8,87± 0,65
5%Argila	7,61± 0,46
AA1001-5A5%	7,11± 0,77
AA1001-10A5%	6,71± 0,47
AA1001-25A5%	6,27± 1,02
AA1002-5A5%	7,37± 0,74
AA1002-10A5%	6,31± 0,67
AA1002-25A5%	5,43± 0,30

Normalmente a adição de cargas em polímeros gera uma queda das propriedades de resistência ao impacto. Em nanocompósitos observa-se que esta queda pode não ser tão acentuada ou até mesmo em alguns caso inexistente [89]. Das amostras estudadas as únicas que apresentaram valores de resistência ao impacto equivalentes ao da matriz de PP puro foram a amostra AA1002- 5A1 e a amostra preparada com 1% em massa de argila sem o compatibilizante, porém a amostra AA1002- 5A1 apresentou uma ligeira tendência de aumento deste valor. Para as amostras com 5% em massa de argila foram observadas quedas progressivas na resistência ao impacto com a incorporação de maiores quantidades de compatibilizante, sendo este efeito mais pronunciado para as amostras preparadas com o compatibilizante AA1002. Já as amostras com 1% em massa de argila mostraram tendência contrária.

Alguns fatores são responsáveis pela mudança em valores de resistência ao impacto para materiais poliméricos, entre eles está a temperatura, que no caso deste trabalho foi mantida constante a 23^0C, a massa molar, e a cristalinidade do material. Desta forma, no caso das amostras estudadas, os resultados podem ser influenciados pela quantidade e o tipo de compatibilizante, presença da argila, dispersão da argila na matriz e adesão superficial argila organofílica/matriz. Portanto, não é óbvia a interpretação destes resultados. A adição de apenas 1% em massa da argila organofílica na matriz, sem o uso do compatibilizante, não causou mudança significativa no valor de resistência ao impacto. Porém quando analisadas as outras propriedades obtidas para esta amostra pode-se notar que a presença desta baixa quantidade de argila pode sim estar influenciando a estrutura geral desta amostra. Desta forma o fato de esta amostra não apresentar queda nos valores de resistência ao impacto se deve provavelmente à boa dispersão da argila na matriz gerada pelo processamento.

A adição de uma maior quantidade de argila (5% em massa) apresenta queda de aproximadamente 13% no valor de resistência ao impacto. A adição do compatibilizante também atuou de forma a reduzir estes valores atingindo uma diminuição de até 37% para a amostra AA1002- 25A5 em comparação ao valor encontrado para o PP puro. Mais uma vez o erro experimental não permite que se obtenham resultados significativamente diferentes para os nanocompósitos preparados com qualquer um dos dois diferentes tipos de compatibilizante.

5.7 Propriedades reológicas

Os polímeros no estado fundido são materiais que exibem comportamento reológico tanto de sólidos elásticos como de fluidos viscosos (comportamento viscoelástico). Uma das formas utilizadas para se analisar quantitativamente esse tipo de comportamento é através de ensaios dinâmicos em cisalhamento oscilatório. Neste caso é possível separar a contribuição elástica (na forma de G’) da contribuição viscosa (na forma de G’’) na propriedade total do polímero em relação ao tempo, ou freqüência. No entanto,

para que a análise dos resultados seja válida, os testes devem ser realizados dentro do regime viscoelástico linear, ou seja, utilizando amplitude das tensões (ou deformações) suficientemente pequenas, de forma que a resposta (tensão ou deformação) tenha a mesma forma que a solicitação. A determinação do regime viscoelástico linear de um material a uma dada temperatura é feita fazendo-se uma varredura de tensão (ou deformação, no caso de um reômetro de deformação controlada) a uma freqüência constante. A faixa de regime viscoelástico linear é aquela onde as propriedades viscoelásticas (η*, G', G'', etc...) não variam com a tensão ou a deformação.

As propriedades viscoelásticas (η*, G', G''), nesse caso, como são obtidas em regime oscilatório de pequena amplitude, são sensíveis a pequenas alterações na matriz polimérica, como por exemplo variações na massa molar e na distribuição de massa molar, bem como a alterações ocasionadas pela incorporação de cargas inorgânicas (nanocompósitos). No caso dos nanocompósitos, o estudo das propriedades viscoelásticas tem sido utilizado para analisar mudanças na morfologia da matriz com a incorporação da argila, bem como avaliar o nível de intercalação e/ou esfoliação da argila nos mesmos. Como exemplo de mudança do comportamento viscoelástico dos nanocompósitos pode-se destacar a variação na inclinação das curvas de G' e G'' x ω (a baixas frequências), que passam de comportamento de líquido para polímeros não carregados (G'α ω^2 e G''α ω^1) para o comportamento de sólido para os nanocompósitos (G'e G''α ω^0) [52, 90]. Ou seja, G' e G'' tornam-se independentes da frequência na região de baixas frequências, o que é característico de materiais que apresentam o comportamento de sólido. As diferenças nas inclinações das curvas de G' e G'' x ω podem ser atribuídas a diferenças na extensão de intercalação e/ou esfoliação dos materiais, ou seja, quanto menor a inclinação, maior o grau de intercalação e/ou esfoliação dos mesmos, resultando em um comportamento de sólido mais acentuado dos materiais, devido ao aumento no número de interações partícula-polímero. Essas mudanças observadas no comportamento reológico dos nanocompósitos em relação à matriz podem também ser atribuídas à formação

de uma estrutura percolada (rede interconectada) formada pelas camadas da argila e os segmentos da cadeia polimérica [91].

As Figura 5.7.1 e Figura 5.7.2 mostram as curvas de viscosidade complexa e de G' por freqüência obtidas a partir dos ensaios reológicos a 200°C e tensão de 100Pa para as amostras de PP, dos compatibilizantes puros e dos (nano)compósitos preparados sem compatibilizante nas concentrações de 1% e 5% em massa de argila organofílica.

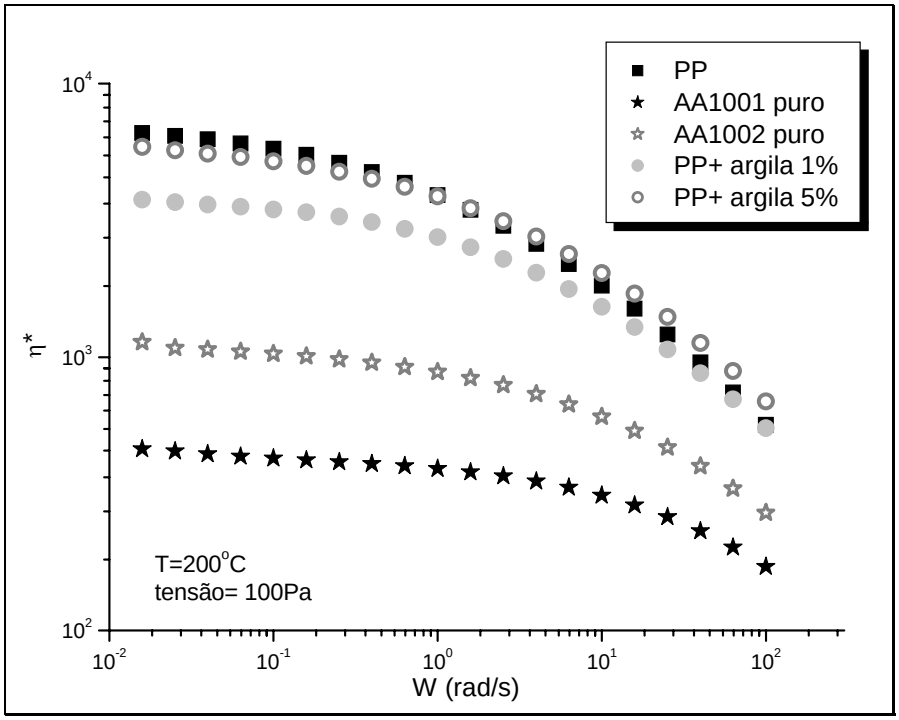


Figura 5.7.1: Gráfico da viscosidade complexa (η*) por freqüência para o PP, os compatibilizantes AA1001 e AA1002 puros e as amostras preparadas com 1 e 5 % em massa de argila organofílica.

Pode-se notar pela Figura 5.7.1 que a diferença de viscosidade entre o polipropileno utilizado como matriz dos (nano)compósitos preparados neste trabalho e as viscosidades dos compatibilizantes é muito grande. Assim sendo, é esperada uma queda da viscosidade geral dos materiais preparados com a adição destes compatibilizantes. Considera-se que existe uma boa miscibilidade entre os compatibilizantes e a matriz de polipropileno e que,

portanto, não existe qualquer efeito diferente de um efeito de “diluição” no módulo de armazenamento (G’) e na viscosidade complexa (η*) das amostras em relação ao módulo armazenamento do polipropileno puro, causado pela adição dos compatibilizantes. Assim sendo, as mudanças observadas são a soma do efeito da adição da argila e o efeito da dispersão desta na matriz polimérica.

Pode–se notar que a baixas freqüências há uma queda no valor da viscosidade complexa dos (nano)compósitos preparados com 1 e 5% em massa de argila organofílica em relação à viscosidade da matriz, sendo este efeito mais pronunciado na amostra com a menor quantidade de argila. Acredita-se que a argila possa estar atuando de forma a plastificar a matriz de polipropileno, fato também observado através da diminuição da T_g das misturas (DMTA).

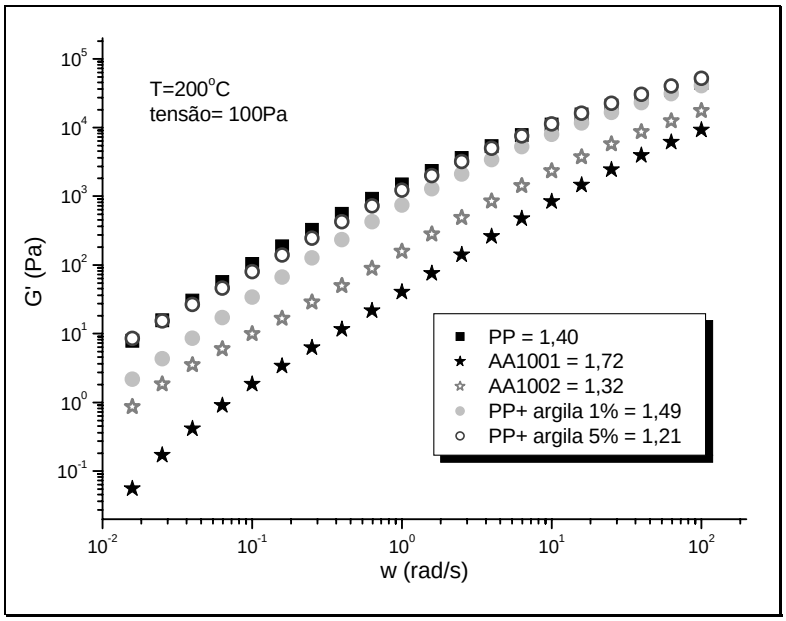


Figura 5.7.2: Gráfico de G’ por freqüência para o PP, os compatibilizantes AA1001 e AA1002 puros e as amostras preparadas com 1 e 5 % em massa de argila organofílica. Detalhe da inclinação de cada uma das curvas na região de 0,02 a 0,1 rad/s.

As Figura 5.7.3 e Figura 5.7.4 mostram os gráficos de viscosidade complexa (η*) por freqüência para o PP e para as amostras preparadas com

1% em massa de argila organofílica e os compatibilizante AA1001 e AA1002 respectivamente.

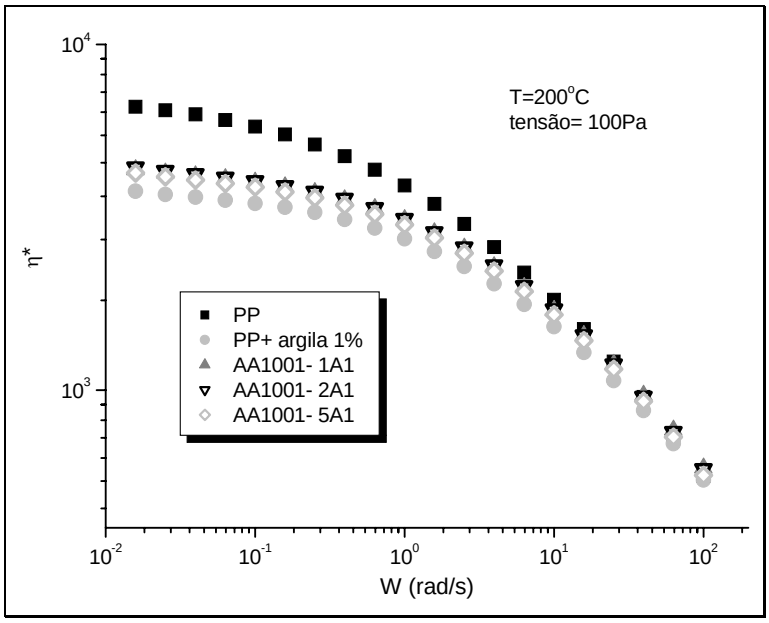


Figura 5.7.3: Gráfico da viscosidade complexa (η*) por freqüência para o PP, e as amostras preparadas com 1% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1001.

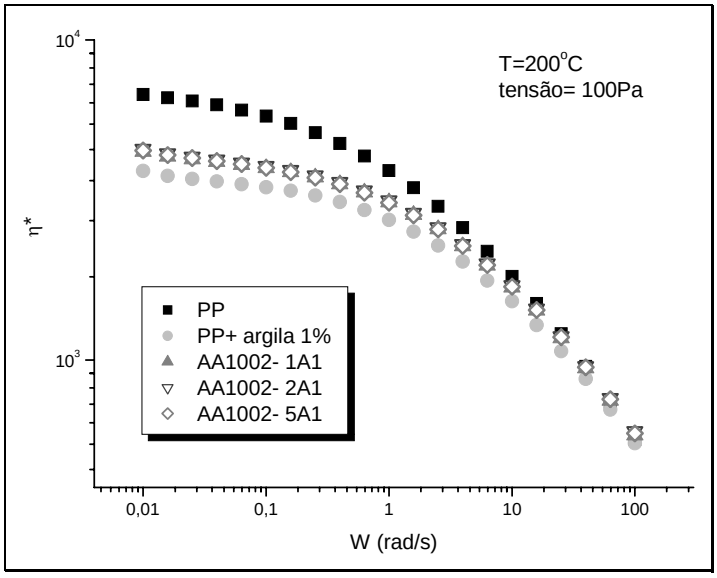


Figura 5.7.4: Gráfico da viscosidade complexa (η*) por freqüência para o PP, e as amostras preparadas com 1% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1002.

A viscosidade complexa dos (nano)compósitos na faixa de 0,01 até 1 rad/s é menor para a amostra que contém somente argila. Com a adição do compatibilizante o valor de viscosidade complexa aumenta, indicando uma provável melhoria na distribuição da argila na matriz de PP. As amostras preparadas com o compatibilizante AA1002 apresentam valores ligeiramente maiores devido, provavelmente, às características intrínsecas deste compatibilizante. Porém não há diferença significativa entre as amostras compatibilizadas e todas elas apresentam viscosidade complexa menor que a do polipropileno puro.

As Figura 5.7.5 e Figura 5.7.6 apresentam os gráfico de G' por freqüência para o PP e as amostras preparadas com 1% em massa de argila organofílica com os compatibilizantes AA1001 e AA1002 respectivamente.

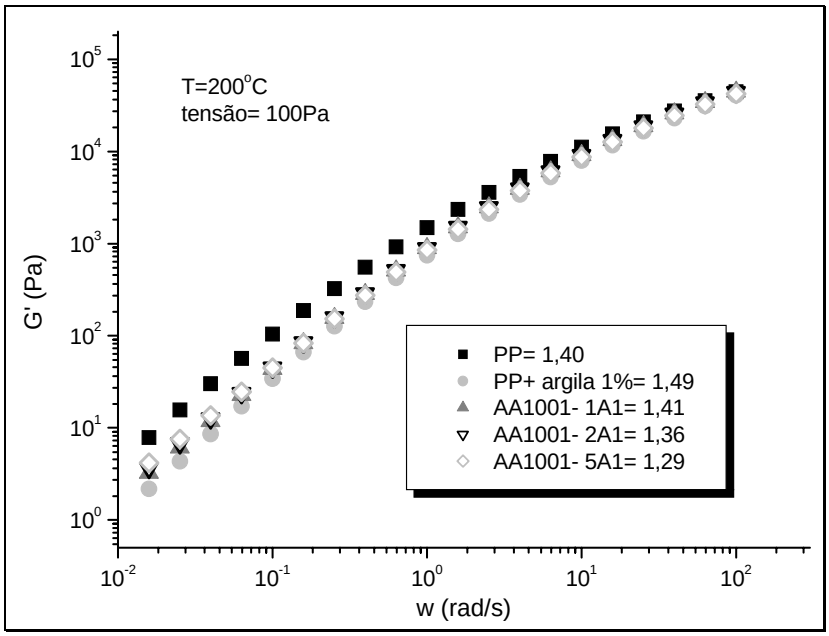


Figura 5.7.5: Gráfico de G' por freqüência para o PP, as amostras preparadas com 1% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1001. Detalhe da inclinação de cada uma das curvas na região de 0,02 a 0,1 rad/s.

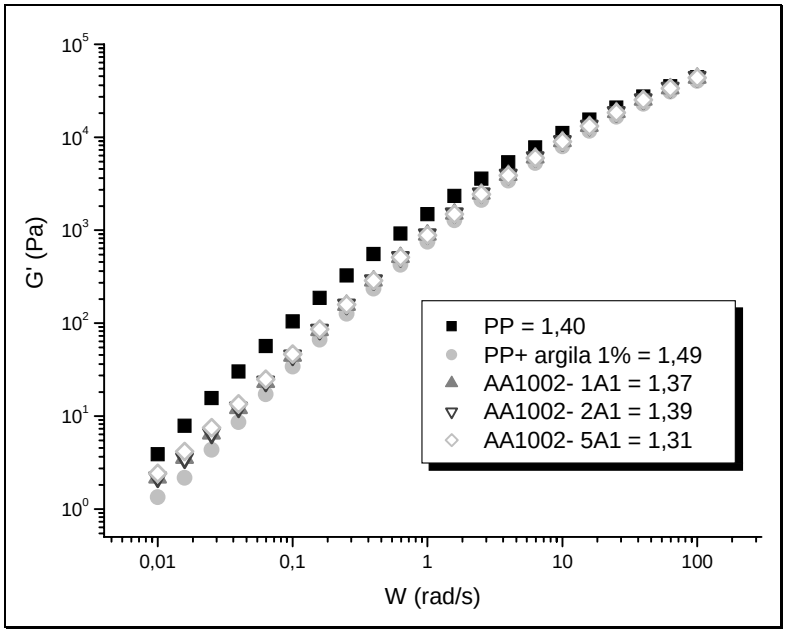
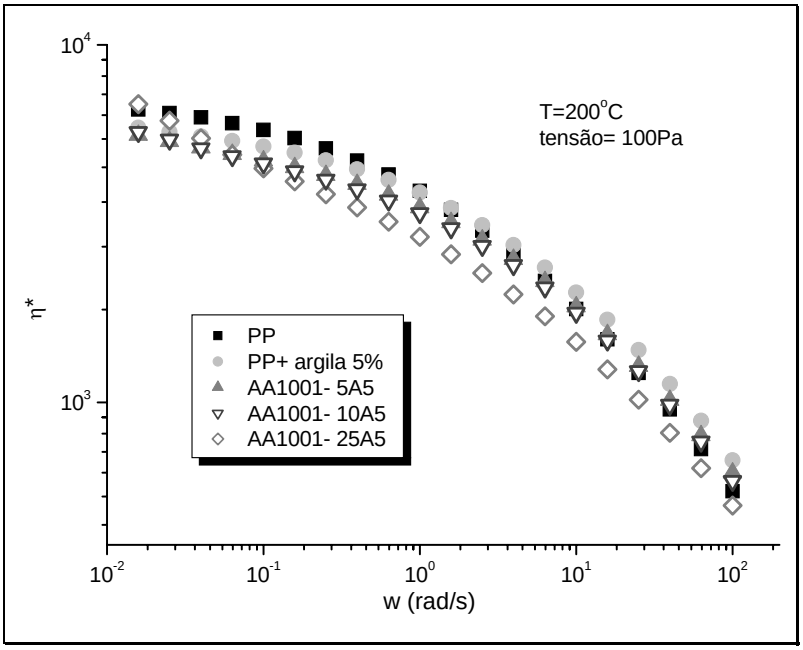


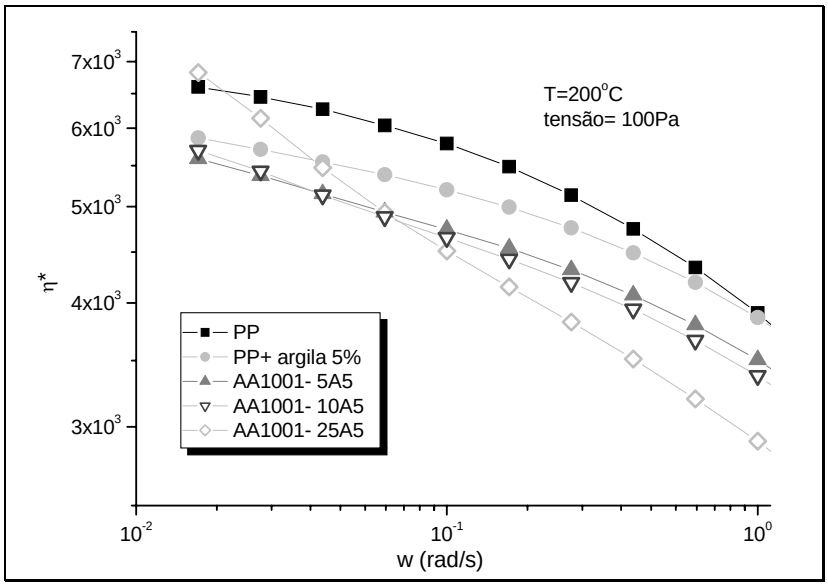
Figura 5.7.6: Gráfico de G' por freqüência para o PP, as amostras preparadas com 1% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1002. Detalhe da inclinação de cada uma das curvas na região de 0,02 a 0,1 rad/s.

Através das Figura 5.7.5 e Figura 5.7.6 pode-se notar que o módulo de armazenamento a baixas freqüências de todas as amostras preparadas com 1% em massa de argila apresentam uma queda em relação ao módulo do polímero puro. A introdução do compatibilizante faz com que o G' a baixas freqüências tenda a subir, porém, a diferença entre as amostras é muito pequena. Os valores da inclinação da curva de G' por freqüência, de 0,02 a 0,1 rad/s mostrados nas legendas destas figuras foram calculados com o intuito de verificar se houve alguma modificação no comportamento das amostras em relação ao polipropileno puro. Em casos onde ocorre um aumento destes valores, levando a uma diminuição da inclinação da curva nesta região, o material passa de um comportamento típico de líquidos para um comportamento típico de sólido. Vários artigos da literatura [90, 91, 92, 93] mostram que este tipo de comportamento ocorre em nanocompósitos polímero-argila que apresentam uma boa dispersão da argila de modo que formem uma estrutura percolada. Porém não foram verificadas mudanças com as amostras contendo 1% em massa de argila, que justificassem uma maior atenção.

As Figura 5.7.7 e Figura 5.7.8 mostram os gráficos da viscosidade complexa (η*) por freqüência para o PP e as amostras preparadas com 5% em massa de argila organofílica e os compatibilizante AA1001 e AA1002 respectivamente.

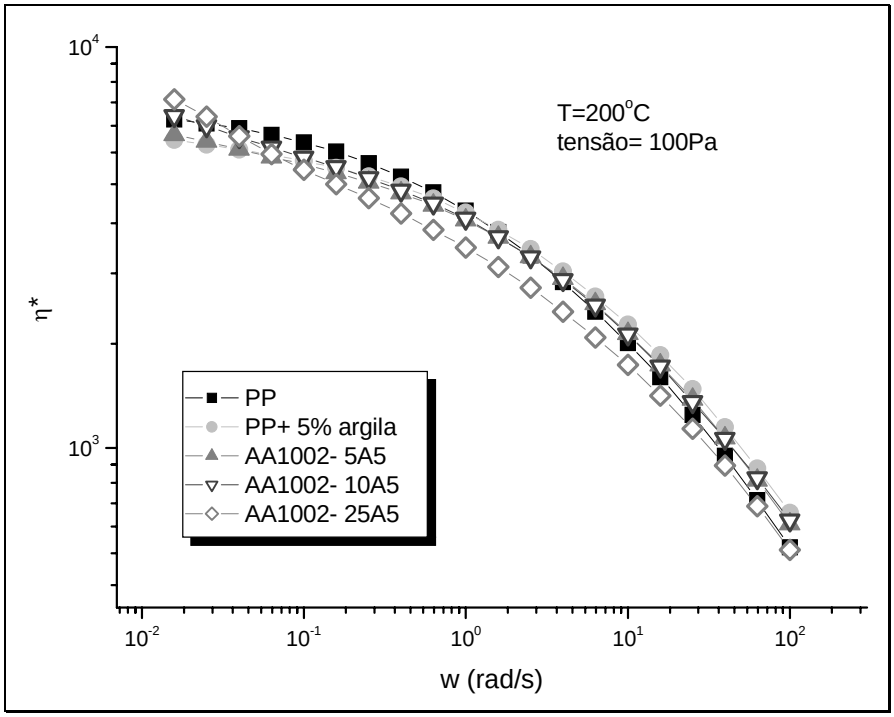


a)

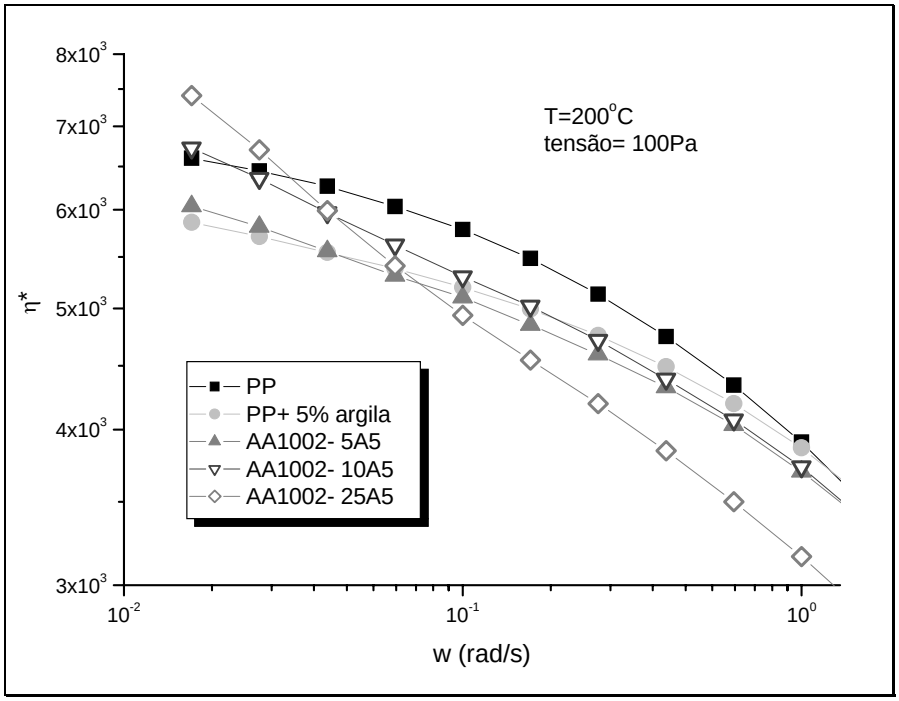


b)

Figura 5.7.7: a) Gráfico da viscosidade complexa (η*) por freqüência para o PP, as amostras preparadas com 5% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1001 b) detalhe da região de baixas freqüências.



a)



b)

Figura 5.7.8: a) Gráfico da viscosidade complexa (η*) por freqüência para o PP, as amostras preparadas com 5% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1002 b) detalhe da região de baixas freqüências.

A baixas freqüências pode-se observar um aumento da viscosidade complexa das amostras preparadas com 5% em massa de argila e o compatibilizante AA1002, principalmente se comparada à viscosidade complexa da amostra preparada com 5% de argila sem o compatibilizante. Este efeito pode ser entendido como uma melhor interação da argila com a matriz polimérica e também como uma melhor dispersão desta na matriz. O aumento da quantidade de compatibilizante faz com que este efeito seja cada vez maior. Pode-se notar uma diferença muito pequena das amostras preparadas com o compatibilizante AA1001 em relação ao compatibilizante AA1002. Neste caso, como esperado, o compatibilizante AA1002, que possui viscosidade complexa maior, apresenta (nano)compósitos com maior viscosidade em relação aos preparados com AA1001. Porém com 25% em massa do compatibilizante AA1001 a viscosidade complexa também tende a aumentar consideravelmente. Este comportamento é típico de materiais que exibem tensão de escoamento (yield stress). No caso dos (nano)compósitos preparados neste trabalho, este comportamento pode ser entendido como a formação de um reticulado, que estaria introduzindo nos materiais uma certa resistência ao escoamento por causa das interações polímero-argila organofílica. Assim sendo, pode-se dizer que o compatibilizante realmente é eficaz, porém não é possível afirmar, através dos sistemas estudados neste trabalho, se a massa molar do compatibilizante realmente tem um papel importante no processo de compatibilização /intercalação. Com o aumento da freqüência o valor da viscosidade cai para todas as amostras e principalmente para as amostras com maiores quantidades de compatibilizante. Isto ocorre porque nestas condições as diferenças de viscosidade matriz / compatibilizante começam a ser mais importantes que a interação carga matriz. As viscosidades complexas para as amostras preparadas com 25% em massa de ambos os compatibilizantes apresentaram quedas muito abruptas, indicando que nesta concentração o compatibilizante pode estar plastificando a matriz de PP.

As Figura 5.7.9 e Figura 5.7.10 mostram as curvas de G’ para as amostras preparadas com 5% em massa de argila organofílica e os compatibilizantes AA1001 e AA1002 respectivamente.

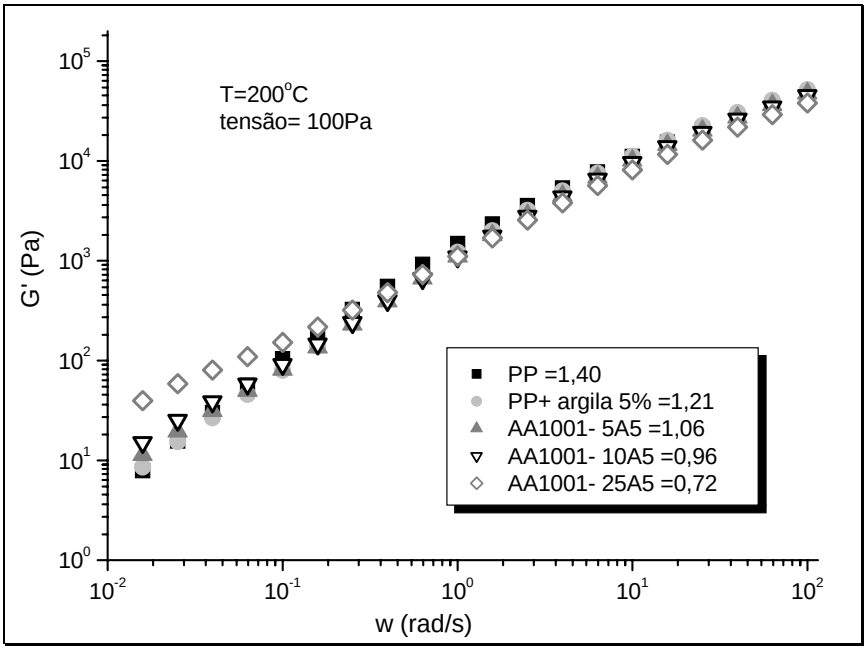


Figura 5.7.9: Gráfico de G' por freqüência para o PP, as amostras preparadas com 5% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1001. Detalhe da inclinação de cada uma das curvas na região de 0,01 a 0,1 rad/s.

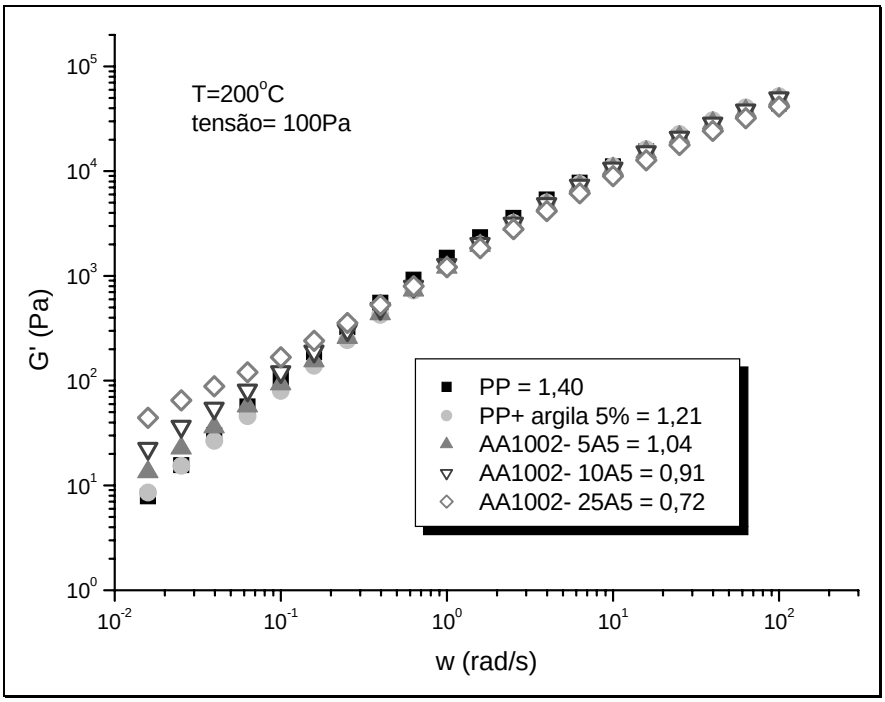


Figura 5.7.10: Gráfico de G' por freqüência para o PP, as amostras preparadas com 5% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1001. Detalhe da inclinação de cada uma das curvas na região de 0,01 a 0,1 rad/s.

A baixas freqüências pode-se observar um aumento do G' das amostras preparadas com 5% em massa de argila organofílica com os dois compatibilizantes. Este efeito vem de encontro com as observações encontradas na literatura para sistemas de nanocompósitos que apresentam estrutura intercalada/ esfoliada e pode ser entendido como uma melhor interação da argila com a matriz polimérica e também como uma melhor dispersão da argila na matriz. O aumento da quantidade de compatibilizante faz com que este efeito seja cada vez maior. Pode-se notar uma pequena diferença das amostras preparadas com o compatibilizante AA1001 em relação ao compatibilizante AA1002. Comparando-se as amostras com 10% em massa de cada um dos compatibilizantes e 5% em massa de argila tem-se um maior valor de G' para a amostra preparada com o AA1002. Porém quando aumentamos a quantidade destes para 25% em massa os valores de G' para as amostras preparadas com os dois diferentes tipos de compatibilizantes tem praticamente o mesmo valor. A mudança de comportamento das amostras na região de baixas freqüências pode ser melhor visualizada comparando-se os valores da inclinação das curvas de G' na região de freqüência de 0,02 a 0,1rad/s mostradas nas legendas das Figura 5.7.9 e Figura 5.7.10. A diminuição destes valores indica que os (nano)compósitos começam a se comportar como sólido. Este tipo de comportamento é descrito para nanocompósitos com estrutura intercalada e ou esfoliada, confirmando também o tipo de estrutura encontrada (WAXS, MET) para os (nano)compósitos preparados neste trabalho.

5.8 Permeação ao dióxido de carbono (CO_2)

As propriedades de permeação ao CO_2 de filmes termoprensados dos (nano)compósitos foram estudadas em função da pressão. Foram utilizadas pressões de 2, 5 e 10 atm, ou seja, 29,4, 73,5 e 147,1 psi. Os dados dos coeficientes de permeabiidade (P) , para todas as composições e pressões estudadas, encontram-se nas Tabela 5.8.1 e Tabela 5.8.2.

Tabela 5.8.1: Permeabilidade ao CO2 a 35°C a diferentes pressões do permeante para os (nano)compósitos preparados com 1% em massa de argila organofílica.

Amostra	**P (Barrer)**		
	2atm	**5atm**	**10atm**
PP	10,68	8,79	8,83
PP-1%A	10,19	8,53	8,17
AA1001_1%A1%	9,41	7,77	7,76
AA1001_2%A1%	8,94	7,38	7,27
AA1001_5%A1%	8,86	9,35	9,86
AA1002_1%A1%	8,49	7,05	7,08
AA1002_2%A1%	9,19	8,63	9,21
AA1002_5%A1%	8,39	7,17	7,22

Primeiramente será analisado o efeito da composição na permeação dos (nano)compósitos. Os (nano)compósitos preparados com os diferentes compatibilizantes e 1% em massa de argila apresentaram valores de permeabilidade relativamente próximos entre si mas com uma queda significativa quando comparados ao valor da permeabilidade do PP puro ou das amostras preparadas sem o compatibilizante. O aumento da quantidade de argila levou a uma diminuição da permeabilidade, porém como podemos observar na Tabela 5.8.1 apenas a presença da argila não é suficiente para que esta atue eficientemente na diminuição da permeabilidade dos (nano)compósitos. Uma boa dispersão da carga é extremamente importante para a melhoria das propriedades de “barreira” dos (nano)compósitos.

A adição de 1% em massa de argila pode levar a quedas de até 20% na permeabilidade dos (nano)compósitos em relação a matriz de PP. A baixas pressões de penetrante e 1% em massa de argila os (nano)compósitos preparados com o compatibilizante AA1002 apresentaram melhores resultados. Este fato pode estar relacionado à melhor dispersão da argila nestes materiais. O maior MFI do compatibilizante AA1002 gera uma maior viscosidade do fundido nos materiais com ele preparados e, portanto, pode apresentar um

comportamento diferente, em relação a cisalhamento e tempo de residência durante o processamento, em comparação ao compatibilizante que tem menor MFI. Porém também vale ressaltar que as quantidades de compatibilizante utilizadas nas composições preparadas com 1% de argila são bastante baixas.

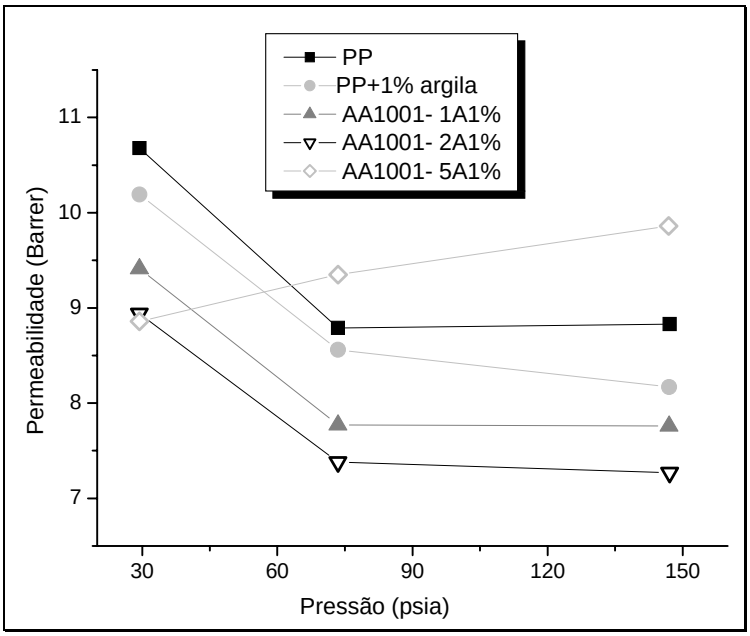


Figura 5.8.1: Permeação ao CO_2 a 35°C para os (nano)compósitos preparados com 1% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1001.

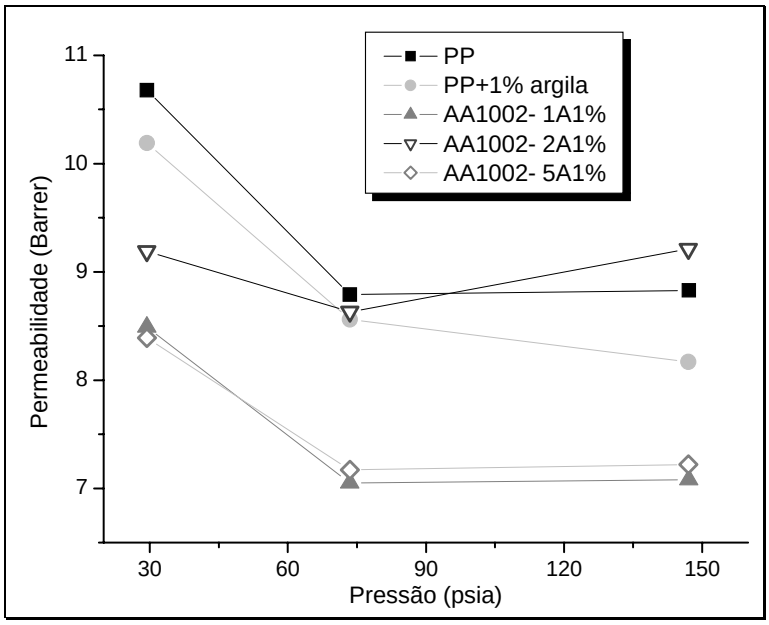


Figura 5.8.2: Permeação ao CO_2 a 35°C para os (nano)compósitos preparados com 1% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1002.

Como descrito anteriormente, a permeabilidade de membranas densas é afetada por vários fatores e entre eles está a solubilidade do permeante na matriz. Assim, quando se insere um compatibilizante que contém grupos polares, como é o caso do polipropileno funcionalizado com ácido acrílico, em uma matriz apolar, como é o caso do PP, pode-se conferir um grau de polaridade no material final que deve ser considerado na análise da mudança no comportamento de permeabilidade a permeantes polares, como o CO_2. Pode-se notar pelas Figura 5.8.1 e Figura 5.8.2 que a altas pressões algumas amostras apresentam indícios de plastificação.

O fenômeno de plastificação pode ocorrer a altas pressões onde o aumento de concentração local do penetrante no polímero produz um aumento de volume livre e facilita os movimentos segmentais do polímero. Com isso a facilidade das moléculas de penetrantes se locomoverem na matriz é aumentada. Por ter elevada temperatura crítica (31^0C) o gás CO_2 tem alta condensabilidade no polímero e conseqüentemente atinge maior solubilidade, fazendo com que tenha condições de plastificá-lo.

Este efeito pode ser percebido nas amostras preparadas com os dois tipos de compatibilizante, sendo que no caso do AA1002 este efeito foi mais pronunciado.

A Tabela 5.8.2 mostra os resultados de permeação ao CO_2 para os (nano)compósitos contendo 5% em massa de argila organofílica. Nestes (nano)compósitos a queda de permeabilidade a baixas pressões em relação ao polipropileno puro foi bastante significativa variando entre 20 e 47% de redução. Analogamente às amostras preparadas com 1% em massa de argila, aquelas preparadas com 5% em massa de argila e o compatibilizante AA1002 obtiveram maiores quedas de permeabilidade. Também aqui o aumento da concentração dos compatibilizantes levou a melhores propriedades de “barreira”. A redução da permeabilidade das amostras compatibilizadas em relação à amostra com 5% de argila sem compatibilizante mostra a importância de se escolher um bom compatibilizante para se chegar a propriedades interessantes.

Tabela 5.8.2: Permeação ao CO_2 a 35°C para os (nano)compósitos preparados com 5% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1002.

Amostra	P (Barrer)		
	2atm	5atm	10atm
PP	10,68	8,79	8,83
PP-5%A	10,06	8,26	8,03
AA1001_5%A5%	8,53	7,07	7,08
AA1001_10%A5%	7,31	6,09	6,06
AA1001_25%A5%	7,08	5,79	5,9
AA1002_5%A5%	8,5	7,34	7,49
AA1002_10%A5%	6,88	7,18	7,9
AA1002_25%A5%	5,67	6,00	6,25

As Figura 5.8.3 e Figura 5.8.4 mostram as curvas de permeabilidade por pressão para as amostras preparadas com 5% em massa de argila organofílica e os compatibilizantes AA1001 e AA1002 respectivamente.

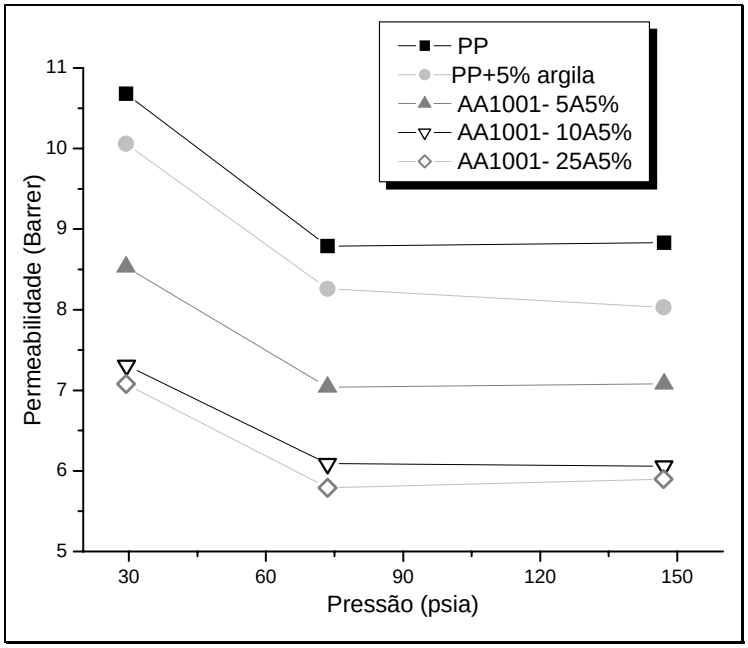


Figura 5.8.3: Permeação ao CO_2 a 35°C para os (nano)compósitos preparados com 5% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1001.

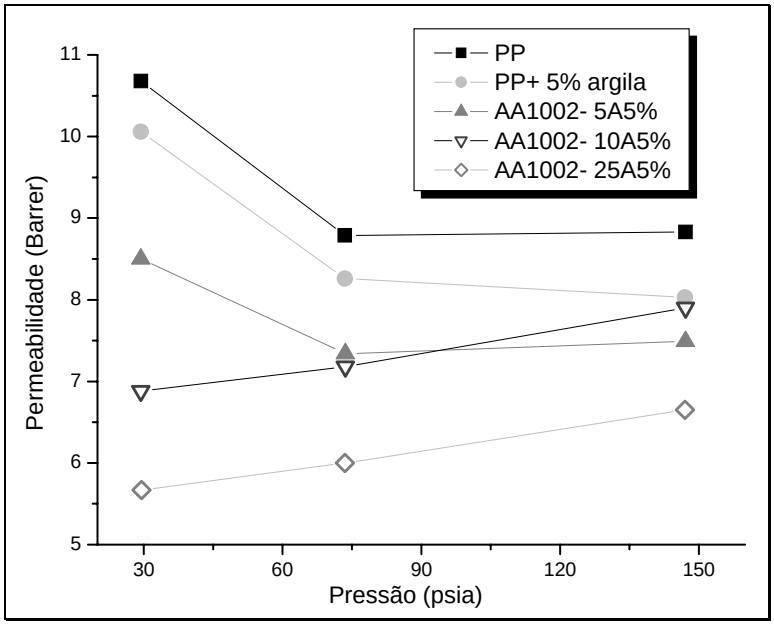


Figura 5.8.4: Permeação ao CO_2 a 35^oC para os (nano)compósitos preparados com 5% em massa de argila organofílica e o compatibilizante AA1002.

Observando-se as Figura 5.8.3 e Figura 5.8.4 fica clara a tendência dos (nano)compósitos preparados com o compatibilizante AA1002 de sofrerem plastificação pelo CO_2.

Nos (nano)compósitos preparados com o compatibilizante AA1001 não foi observado o fenômeno de plastificação do polímero. Em todas as amostras, ao contrário, observou-se uma tendência de diminuição da permeabilidade com o aumento da pressão de CO_2, esta tendência pode ser atribuída à compressão hidrostática da matriz polimérica ou ainda ao fenômeno de saturação desta pelas moléculas do penetrante. Esta diminuição, entretanto atinge um patamar devido provavelmente à “disponibilidade” de compressão da matriz e/ou à concentração de saturação da matriz.

A Figura 5.8.5 mostra os (nano)compósitos preparados com 5% em massa de compatibilizante.

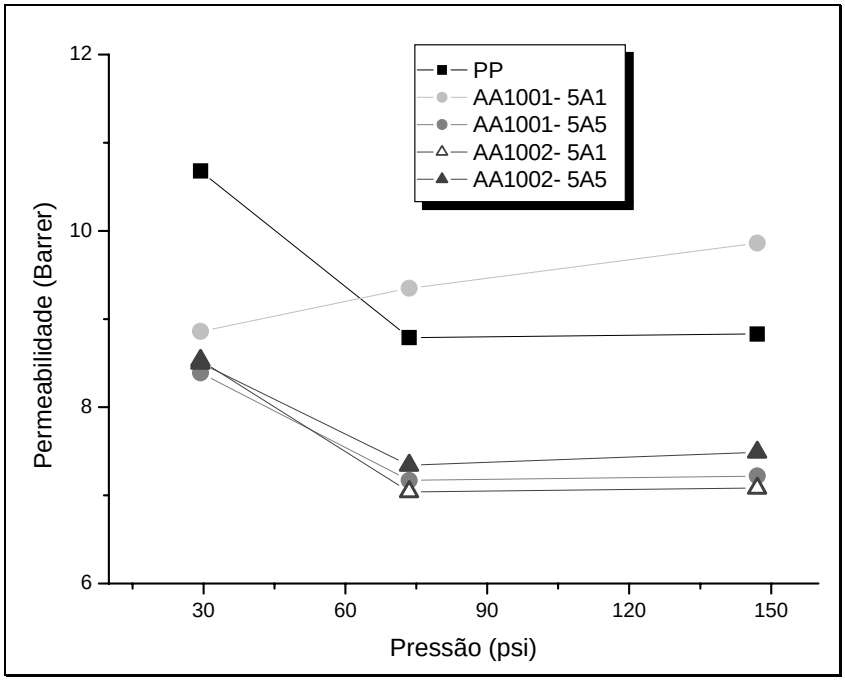


Figura 5.8.5: Permeação ao CO_2 a 35°C para os (nano)compósitos preparados com 5% em massa de compatibilizante.

A comparação da permeabilidade das diferentes amostras preparadas com 5% em massa de compatibilizante corrobora com os resultados obtidos anteriormente. A excelente queda em permeabilidade observada para a amostra AA1002- 5A1 e o indício de plastificação da amostra AA1001 -5A1 mostram que a melhor dispersão da amostra preparada com o compatibilizante AA1002 leva a uma proteção da matriz contra a plastificação. O aumento na quantidade de argila não acompanhado por queda na permeabilidade indica que com a quantidade adequada de compatibilizante podem-se obter melhorias importantes em propriedades e que o uso da argila organofílica em excesso de nada adianta.

5.9 Densidade e aspecto físico dos nanocompósitos.

A densidade dos filmes dos nanocompósitos preparados neste trabalho estão mostradas na Tabela 5.9.1.

Tabela 5.9.1: Valores de densidade obtidos por picnometria para filmes dos (nano)compósitos preparados neste trabalho.

Amostra	d
PP	0,897
PP-1%A	0,902
AA1001_1%A1%	0,909
AA1001_2%A1%	0,908
AA1001_5%A1%	0,911
AA1002_1%A1%	0,914
AA1002_2%A1%	0,906
AA1002_5%A1%	0,905

Amostra	d
PP	0,897
PP-5%A	0,902
AA1001_5%A5%	0,915
AA1001_10%A5%	0,926
AA1001_25%A5%	0,942
AA1002_5%A5%	0,929
AA1002_10%A5%	0,927
AA1002_25%A5%	0,939

Como esperado, os valores de densidade das amostras apresentaram um ligeiro aumento com a adição da argila organofílica. Porém este aumento em densidade é muito baixo quando comparado àqueles gerados pela adição de grandes quantidades de cargas convencionais tais como talco ou fibra de vidro, necessárias para a obtenção de alguma melhoria em propriedade.

A Figura 5.9.1 mostra a aparência dos (nano)compósitos obtidos neste trabalho. São mostrados os filmes utilizados nos ensaios de densidade, tração, MET, DSC, DMTA e permeação ao CO_2 e os corpos de prova injetados utilizados nos testes de resistência ao impacto.

Os filmes de todas as amostras preparadas (~60µm) mantiveram a transparência com a incorporação da argila, com um pequeno amarelecimento conforme maior a quantidade de argila. Os corpos de prova injetados

demonstraram mais fortemente a mudança de cor dos materiais. Não é possível fazer um paralelo entre a coloração das amostras e o nível de dispersão da argila, apenas em relação à quantidade dela incorporada na matriz.

Figura 5.9.1: Aspecto dos (nano)compósitos preparados neste trabalho.

6. CONCLUSÕES

As análises de raios-x mostraram que o espaçamento intercamadas da argila organofílica aumentou para todas as composições estudadas, sendo este efeito mais pronunciado nas amostras preparadas com a maior proporção compatibilizante/argila organofílica.

Entre os dois tipos diferentes de compatibilizante utilizados, não foram observadas diferenças significativas no espaçamento intercamadas da argila. A amostra AA1001- 5A5 apesar de não apresentar um grande deslocamento do pico de 2θ mostrou uma grande diminuição em intensidade, quando comparada as outras amostras preparadas com 5% em massa de argila. A amostra AA1002- 25A5 apesar de apresentar o pico de 2θ numa região proxima àquele da amostra AA1001- 25A5 também apresenta uma menor intensidade. Assim pode-se supor que a diminuição em intensidade destas amostras esteja relacionada com um menor número de partículas da argila intercaladas com o mesmo espaçamento basal, e que existam algumas partículas de argila que estejam esfoliadas ou então intercaladas com um maior espaçamento basal, não detectável por WAXS. As micrografias de MET corroboram com esta afirmação.

As micrografias de MET mostraram que apenas o processamento não foi capaz de quebrar e distribuir satisfatoriamente a argila organofílica na matriz. A presença do compatibilizante, por outro lado, atuou de maneira eficiente neste sentido. Além de ajudar a dispersar a argila organofílica na matriz, os (nano)compósitos preparados com quantidades elevadas de compatibillizante apresentaram mais regiões com partículas menores (compostas por poucas camadas de argila). Portanto, para todas as amostras compatibilizadas, foi observada a formação de nanocompósitos com estrutura intercalada e pequena extensão de esfoliação.

As análises de TGA mostraram um aumento da estabilidade térmica dos nanocompósitos em relação ao PP puro e também que este efeito é mais pronunciado com a incorporação do compatibilizante. Porém não foram

encontrados aumentos significativos para as amostras contendo 5% em massa de argila organofílica em relação àquelas contendo 1%.

Pôde-se perceber por DSC que a argila organofílica atuou como agente nucleante do polipropileno. Este fato é evidenciado através do aumento da temperatura de cristalização durante o resfriamento observado para todas as amostras. Este aumento é ainda mais expressivo para as amostras compatibilizadas devido, provavelmente, à maior dispersão da argila (confirmado por MET). Porém o índice de cristalinidade (X_c), calculado levando-se em conta a fração mássica de polipropileno existente em cada amostra, apresenta resultados muito próximos aos obtidos para a amostra de polipropileno puro. Estes resultados podem ser entendidos como uma competição entre o efeito nucleante da argila e a restrição imposta por suas lamelas à movimentação das cadeias poliméricas durante o processo de rearranjo para a cristalização, bem como à restrição física ao crescimento destes cristais.

A diminuição na T_g observada por DMTA indica que tanto o compatibilizante quanto a argila organofílica podem estar atuando como plastificantes da matriz de PP, fato que corrobora com os resultados de reologia.

Nos ensaios reológicos, observa-se que, a baixas freqüências, a incorporação de argila organofílica e do compatibilizante faz com que os nanocompósitos apresentem tensão de escoamento. Quanto mais argila e mais compatibilizante maior este efeito, devido a maior dispersão da argila e também a maior intercalação/esfoliação desta na matriz. Porém com excesso de compatibilizante observa-se também o fenômeno de plastificação da matriz (diminuição acentuada da viscosidade a altas frequências).

Os resultados dos ensaios de tração para os corpos de prova em forma de filmes, embora muito próximos se considerarmos os erros da medida, demonstram que a adição da argila organofílica sem a presença do compatibilizante age diminuindo o módulo elástico, em concordância com os resultados anteriores que indicam que a argila atua como um plastificante da matriz de PP. A adição dos compatibilizantes, por outro lado, faz com que os

valores de módulo elástico das amostras se aproximem dos valores do PP puro, atingindo valores máximos para as amostras com maiores concentrações de compatibilizante. Não puderam ser notadas diferenças entre os nanocompósitos preparados com os diferentes tipos de compatibilizante.

No caso das amostras injetadas foi observado um aumento do módulo elástico para todas as amostras em relação ao PP puro. Não foram observadas diferenças significativas entre os valores de módulo elástico das amostras com 1 e 5% em massa de argila sem compatibilizante, estando eles em torno de 20% maiores que o do PP puro.

As amostras compatibilizadas apresentaram aumento médio de 30% no módulo elástico quando comparadas à amostra de PP puro e não foram encontradas diferenças importantes entre as amostras preparadas com os diferentes compatibilizantes.

Os valores de resistência ao impacto com a incorporação de 1% em massa de argila organofílica apresentaram-se próximos ao do PP puro. No entanto, com adição de uma maior quantidade de argila (5%) e com o aumento da concentração de compatibilizante nas misturas, foi observada uma diminuição nos valores de resistência ao impacto de até 37% em comparação com o PP puro. Novamente, não foram observadas diferenças significativas entre a utilização de um ou outro tipo de compatibilizante.

A permeabilidade ao CO_2 diminuiu para todas as amostras, sendo que aquelas que possuem estrutura mais intercalada/esfolida (segundo MET e raios-x) apresentaram maiores quedas em permeabilidade (AA1001- 25A5 e AA1002- 25A5 a 2atm). Foram observadas reduções significativas na permeabilidade ao CO_2 destas amostras, atingindo-se reduções de até 50%. Neste ensaio também foram encontrados indícios da plastificação da matriz de PP, desta vez pelo gás carbônico.

A densidade dos filmes dos nanocompósitos mostrou-se ligeiramente superior à do PP puro. Os filmes de todas as amostras preparadas (~60 µm) mantiveram a transparência com a incorporação da argila organofílica, com um pequeno amarelecimento conforme maior a quantidade de argila. Os corpos de prova injetados demonstram mais fortemente a mudança de cor dos materiais.

Não foi possível fazer um paralelo entre a coloração das amostras e o nível de dispersão da argila, e sim em relação à quantidade dela incorporada na matriz.

Assim sendo, de maneira geral, pode-se concluir que o polipropileno funcionalizado com ácido acrílico pode ser utilizado com sucesso como agente compatibilizante para nanocompósitos polipropileno/argila organofílica, a exemplo de polipropilenos funcionalizados com anidrido maleico. A quantidade ótima de compatibilizante varia com a quantidade desejada de carga, sendo que as amostras preparadas na proporção 5:1 compatibilizante/argila organofílica apresentaram melhores propriedades de um modo geral. Não foi possível verificar neste trabalho qualquer relação entre a massa molar do compatibilizante e a melhoria em compatibilização e nas propriedades gerais dos nanocompósitos preparados.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Estudar a influência da argila na estrutura lamelar das cadeias de polipropileno nos nanocompósitos (SAXS).

- ✓ Estudar as propriedades anti-chamas dos materiais preparados.

- ✓ Estudar a permeabilidade dos materiais preparados a solventes, combustíveis e outros gases como o oxigênio.

- ✓ Comparar os resultados obtidos para os nanocompósitos preparados com o compatibilizante PP-g-AA com nanocompósitos preparados nas mesmas condições experimentais com o compatibillizante PP-g-AM a fim de avaliar a melhor eficiência entre os dois tipos diferentes de funcionalização para a obtenção de melhores propriedades gerais nos nanocompósitos PP/argila organofílica.

- ✓ Obter filmes soprados dos materiais e estudar a influência da orientação nas propriedades de permeabilidade dos nanocompósitos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1- KOMARNENI, S. Nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, v.2, p.1219-1230, 1992.

2- MOTOMATSU, M. et al. Microstructure study of acrylic polymer silica nanocomposite surface by scannig force microscopy. **Polymer**, v.38, p.177-182, 1997.

3- WEN, J.; MARK, J. E. Precipitation of silica-titania mixed oxide fillers into poly(dimethylsiloxane) networks. **Rubber Chemistry & Technology**, v.67, p.806-819, 1994.

4- PU, Z. et al. Mechanical properties of a poly(methyl acrylate) nanocomposite contaning regularly-arranged silica particles. **Polymer Bulletin**, v.37, p.545-551, 1996.

5- FRISCH, H. L.; MARK, E. J. Nanocomposites prepared by threading polymer chains through zeolites, mesoporous silica, or silica nanotubes. **Chemistry of Materials**, v.8, p.1735-1738, 1996.

6- RUCKENSTEIN, E.; YUAN, Y. Nanocomposites of rigid polyamide dispersed in flexible vinyl polymer. **Polymer**, v.38, p.3855-3860, 1997.

7- VITTORIA, V. Properties of isotatic polypropylene. In: CHEREMISINOFF, N.P. **Handbook of polymer science and technology.** New York: Marcel Dekker, 1989. p.507-555.

8- PHILLIPS, R. A.; WOLKWICZ, M. D. Structure and Morphology. In: MOORE JR, E. P. **Polypropylene handbook.** New York: Carl Hanser Verlag, 1996. p.113-176.

9- NAM, P. H. et al. A Hierarchical structure and properties of intercaleted polyporpylene/clay nanocomposites. **Polymer,** v.42, p.9633-9640, 2001.

10- FRANK, H. P. **Polypropylene**. London: MacDonald Technical & Scientífic, 1969.

11- LIEBERMAN, R. B., BARBE, P. C. Polypropylene polymers. In: MARK, H. F. et al. **Encyclopedia of polymer science and engeneering.** 2.ed. New York: Jonh Wiley and Sons, 1989. v.13, p.464-531.

12- BRYDSON, J. A. **Plastics materials,** p.218-233, 1975.

13- VAN KREVELEN, D. W. **Properties of polymers:** correlation with chemical structure. Amsterdam: Elsevier Publishing, 1990.

14- SANTOS, P.S. **Ciência e tecnologia de argilas**: fundamentos. 2.ed. São Paulo: Edgar Blücher, 1989. v. 1.

15- 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.

16- KORNMANN, X. **Synthesis and characterisation of thermoset-clay nanocomposites**: introduction. Luleå: Luleå Tekniska Universitet, 2000.

Disponível em:

http://www.mb.luth.se/a_mpp/mpp_staff/Xavier.Kornmann/introduction.pdf. Acesso em: 20 ago. 2000.

17- OKADA, A. et al. Nylon 6-clay hybrid. **Material Research Society Proceedings,** v.171, p.45-50, 1990.

18- CINTRA, J. S.; SOUZA, J. A. **Compósitos de termoplásticos**. São Carlos: UFSCar, 2004. Apostila de curso.

19- MORI, T.; TANAKA K. Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. **Acta Metallurgica,** v.21, p.571-574, 1973.

20- ESHELBY J. D. The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion and related problems. **Proceedings of Royal Society**, v.A241, p.376-396, 1957.

21- TANDON G. P; WENG G. J. The effect of aspect ratio of inclusions on the elastic properties of unidirectionally aligned composites. **Polymer Composites**, v.5, n.4, p.327–333, 1984.

22- VAIA, A. R.; ISHII, H.; GIANNELIS, E. P. Two –dimensional nanostrutures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. **Chemistry of Materials**, v.5, p.1694-1696, 1993.

23- VAIA, A. R.; GIANNELIS, E. P. Lattice model of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates. **Macromolecules**, v.30, p.7990-7999, 1997.

24- VAIA, A. R. et al. Kinetics of polymer melt intercalation. **Macromolecules**, v.28, p.8080-8085, 1995.

25- LUO, J. J.; DANIEL, I. M. Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v.63, p.1607-1316, 2003.

26- SHENG, N. et al. Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle. **Polymer,** v.45, p.487–506, 2004.

27- FORNES T.D.; PAUL D.R. Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories. **Polymer,** v.44, p.4993–5013, 2003.

28- VAN ES, M. A. **Polymer-clay nanocomposites the importance of particles dimensions.** 2001. Tese (Doutorado) - Technische Universiteit Delft, Amsterdam.

29- STEINGISER, S; NEMPHOS, S. P.; SALAME, M. Barrier polymers. In: KIRK, O. **Encyclopedia of chemical technology.** New York: John Willey & Sons, 1978.

30- SALAME, M. The use of low permeation termoplastics in food and beverage packing. In: BIKALES, N. M. **Polymer science and technology.** New York: Plenum Press, v.6, 1974.

31- COMYN, J. **Polymer permeability.** London: Elsevier Applied Science, 1988.

32- CRANK, J. **The mathematics of diffusion**. 2.ed. New York: Oxford, 1992.

33- CARVALHO, G. M. **Correlação entre cristalinidade, propriedades de transporte e algumas bandas do espectro de infravermelho do politereftalato de etileno**. 1995. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos,1995.

34- HINES, A. L.; MADDOX, R. N. **Mass transfer fundamentals and applications**. New Jersey: Prentice-Hall, 1985.

35- COSTELLO, L. M.; KOROS, W. J. Thermally stable polyimide isomers for membrane-based gas separations at elevated temperatures. **Journal of Applied Polymer Science,** part B: polymer physics, v.33, p.135-146, 1995.

36- JORDAN, S. S.; KOROS,W. J. A free volume distribution model of gas sorption and dilatation in glassy polymers. **Macromolecules,** v.28, n.7, p.2228-2235, 1995.

37- KOROS, W. J.; HELLUMS, M. W. Transport properties. In: JEZL, J. L.; HONEYCUTT, E. M. **Encyclopedia of polymer science and engineering**: supplement volume. 2.ed. New York: John Wiley & Sons, 1989.

38- **The Wiley encyclopedia of packaging technology:** permeability of aromas and solvents in polymeric packaging materials. 2.ed. New York: John Wiley & Sons, 1997.

39- KOROS, W. J.; MOADDEB, M. Gas barrier polymer. In: SALAMONE, J. C. **Polymeric materials encyclopedia**, New York: CRC Press, 1996, v.4, p.2697-2717.

40- FOX, D.; LATES, M.; WEISSBYES, M. Physics and chemistry of the organic solid state. In: ROGERS, C. E.: **Solubility and diffusivity**. New York: Interscience Publishers, 1965.

41- YANO, K.; USUKI, A.; OKADA, A. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films. **Journal of Polymer Science:** part A: Polymer Chemistry, v.35, p.2289-2294, 1997.

42- BEALL, G. W. A new model for interpreting nanocomposites behavior. In: ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE, 57, 2000, New York. **Proceedings…** New York: Society of Plastics Engineering, 2000. 1CD.

43- BHARADWAJ, R. K. Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites. **Macromolecules**, v.34, p.9189-9192, 2001.

44- JORDAN, J. W. Organophilic bentonites I: swelling in organic liquids. **Jornal of Physical Chemistry**, v.53, p.294-306, 1949.

45- USUKI, A. et al. Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for ω-amino acids by ε-caprolactam. **Journal of Materials Research**, v.8, p.1174-1178, 1993.

46- USUKI, A. et al. Synthesis of nylon 6-clay hybrid. **Journal of Materials Research**, v.8, p.1179-1184, 1993.

47- YANO, K. et al. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid. **Journal of Polymer Science:** part A: polymer chemistry, v.31, p.2493-2498, 1993.

48- OKADA, A.; USUKI, A. The chemistry of polymer-clay hybrids. **Materials Science and Engineering**, v.3, p.109-115, 1995.

49- VAIA, R. A. *et al*. Kinetics of polymer melt intercalation. **Macromolecules**, v.28, p.8080-8085, 1995.

50- VAIA, R. A.; GIANNELIS, E. P. Lattice model of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates. **Macromolecules**, v.30, p.7990-7999, 1997.

51- VAIA, R. A.; GIANNELIS, E. P. Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates: model predictions and experiment. **Macromolecules**, v.30, p.8000-8009, 1997.

52- FORNES, T.D. et al. Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight. **Polymer,** v.42, p.9929-9940, 2001.

53- DENNIS, H. R. et al. Effect of melt processing conditions on the extend of exfoliation in organo-clay based nanocomposites. **Polymer**, v.42, p.9513-9522, 2001.

54- KATO, M.; USUKI, A.; OKADA, A. Synthesis of polypropylene oligomer-clay intercalation compounds. **Journal of Applied Polymer Science,** v.66, n.9, p.1781-1785, 1997.

55- HASEGAWA, N. et al. Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids using a maleic anhydride polypropylene oligomer. **Journal of Applied Polymer Science,** v. 67, p.87-92, 1998.

56- LIU, X.; WU, Q. PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation. **Polymer**, v.42, p.10013-10019, 2001.

57- KAEMPFER,D.; THOMANN,R.; MÜLHAUPT, R. Melt compounding of syndiotactic polypropylene nanocomposites containing organophilic layered silicates and in situ formed core/shell nanoparticles. **Polymer**, v.43, p.2909-2916, 2002.

58- TIDJANI, A.; WILKIE, C. A. Photo-oxidation of polymeric-inorganic nanocomposites: chemical, thermal stability and fire retardancy investigations. **Polymer Degradation and Stability,** v.74, p.33-37, 2001.

59- ZANETTI, M. et al. Fire retardant halogen-antimony-clay synergism in polypropylene layered silicate nanocomposites. **Chemistry of. Materials,** v.14, p.189, 2002.

60- GARCÍA-LOPEZ, D. et al. Polypropylene-clay nanocomposites: effect of compatibilizing agents on clay disprsion. **European Polymer Journal,** v.39, p.945-950, 2003.

61- MESSERSMITH, P. B.; GIANNELIS, E. P. Synthesis and barrier properties of poly(ε-caprolactone)-layered silicate nanocomposites. **Journal of Polymer Science:** part A: polymer chemistry**,** v. 33, p.1047-1057, 1995.

62- BOESEL, L.F.. **Nanocompósitos de poli(tereftalato de etileno) e argila.** 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2001.

63- VIDOTTI, S.E. et al. Poly (ethylene terephthalate)-organoclay nacomposites: morphological, termal and brrier properties. **Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials**, v.22, p.57-64, 2004.

64- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D-792-86:** standard test methods for specific gravity (relative density) and density of plastics by displacement, 1986.

65- VIANA, J.C.; CUNHA, A.M.; BILLON, N. The thermomechanical environment and microstructure of an injection moulded polypropylene copolymer. **Polymer,** v.43, p.4185-4196, 2002.

66- MANDELKERN, L.; ALAMO, R. G. In: MARK J. E., EDITOR. **Physical properties of polymers handbook.** New York: American Institute of Physics, 1996.

67- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D882-00:** standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting, 2000.

68- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D638-01:** standard test method for tensile properties of plastics, 2001.

69- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 256-00:** standard test methods for determining the izod pendulum impact resistance of plastics, 2000.

70- KIM, B. et al. Cristallization kinetics of maleated polypropylene/clay hybrids **Industrial & Engineering Chemistry Research,** v.43, n. 19, p.6082-6089, 2004.

71- ZHANG, F.; GONG, Y.; HE, T. Multiple melting of isotatic polypropylene and poly(propylene-co-ethylene) after stepwise isothermal crystallization. **European Polymer Journal,** v.39, p. 2315-2322, 2003.

72- MEILLE, S.; BRUCKNER, S.; PORZIO, W. γ-Isotactic polypropylene: a structure with nonparallel chain axes. **Macromolecules,** v.23, p.4114, 1990.

73- HU, Y. et al. Preparation and combustion properties of flame retardant nylon 6/montmorillonite nanocomposite. **Macromolecular Material Engineering,** v.288, p.272-276, 2003;

74- BOURBIGOT, S. et al. PA-6 clay nanocomposite hybrid as char forming agent in intumescent formulations. **Fire Materials**, v.24, p.201-208, 2000.

75- BOURBIGOT, S.; DEVAUX, E.; FLAMBARD, X. Flammability of polyamide-6/clay hybrid nanocomposite textiles. **Polymer Degradation Stability**, v.75, p.397-402, 2002.

76- ZHU, J.; WILKIE, C.A. Thermal and fire studies on polystyrene-clay nanocomposites. **Polymer International,** v. 49, p.1158-1163, 2000.

77- GILMAN, J.W. et al. Flammability properties of polymer-layered-silicate nanocomposites. polypropylene and polystyrene nanocomposites. **Chemistry of. Materials,** v.12, p.1866-1873, 2000.

78- HARTWIG, A. et al. Combustion Behaviour of Epoxide Based Nanocomposites with Ammonium and Phosphonium Bentonites. **Macromolecular Chemistry and Physics**; v.204, p.2247-2257, 2003.

79- WANG, S.F. et al. Flammability and phase-transition studies of nylon 6/montmorillonite nanocomposites. **Colloids Polymer Science**; v.281, p.951-956, 2003.

80- ZANETTI, M. et al. Fire Retardant Halogen-Antimony-Clay Synergism in Polypropylene Layered Silicate Nanocomposites. **Chemistry of. Materials,** v.14, p.189, 2002.

81- TANG, Y. et al. Intumescent flame retardant-montmorillonite synergism in polypropylene-layered silicate nanocomposites. **Polymer International,** v.52, p.1396-1400, 2003.

82- ZHU, J.; UHL, F. M.; WILKIE, C. A. In **Fire & Polymers:** Materials and solution for hazard evaluation. Oxford: Oxford University Press: in press (2005).

83- TROMBINI, R.C. **Desenvolvimento e caracterização de composições polipropileno/cargas retardantes de chama.** 2004, Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFSCar, São Carlos, 2004.

84- KASHIWAGI, T. et al. Flame retardant mechanism of polyamide 6–clay nanocomposites. **Polymer,** v.45, p.881, 2004.

85- Lewin, M. Unsolved problems and unanswered questions in flame retardance of polymers. **Polymer Degradation and Stability,** v. 88, p.13-19, 2005.

86- McCRUM, N. G.; READ, B. E.; WILLIAM, G. **Anelastic and dielectric effecys in polymer solids.** London: Wiley, 1967.

87- SEPE, M. P. Dynamic mechanical analysis pinpoints plastics temperature limits. **Advanced Materials & Processes**, v.4, p.32-41, 1992.

88- SHELLEY, J. S.; MATHER, P. T.; DeVRIES, K. L. Reinforcement and enviromental degradation of nylon-6/clay nanocomposites. **Polymer,** v.42, p.5849-5858, 2001.

89- GIANELLI, W. et al. Effect of matrix features on polypropylene layered silicate nanocomposites. **Polymer,** in press (2005).

90- LEE, K. M.; HAN, C. D. Rheology of organoclay nanocomposites: effects of polymer matrix/organoclay compatibility and the distance of organoclay. **Macromolecules**, v.36, p.7165-7178, 2003.

91- SHEN, L. et al. Preparation and rheology of polyamide-6/attapulgide nanocomposites and studies on their percolated structure. **Polymer**, v.46, p.5758-5766, 2005.

92- ZHAO, J.; MORGAN, A. B.; HARRIS, J. D. Rheological characterisation of polystyrene-clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion. **Polymer,** v.46, p.8641-8660, 2005.

93- LERTWIMOLNUN, W.; VERGNES, B. Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispertion of nanoclay in polypropylene matrix. **Polymer,** v.46, p.3462-3471, 2005.