UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FINAIS DOS NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO COM DIFERENTES ARGILAS ORGANOFÍLICAS

Kelly Silva dos Santos

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Porto Alegre
2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Kelly Silva dos Santos

Dissertação apresentada como requisito parcial
para a obtenção do grau de Mestre em Química

Profª. Drª. Raquel dos Santos Mauler
Orientador

Porto Alegre, outubro de 2007.

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, no período compreendido entre abril/ 2006 e setembro/2007, sob orientação da Profª Drª. Raquel Santos Mauler.

Comissão Examinadora

Esta dissertação foi considerada adequada para obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte comissão examinadora:

Dr. Fabio Fernandes Mota

Prof. Dr. Osvaldo L.Casagrande Jr.

Profª. Drª. Sônia Marli Bohrz Nachtigall

Dedicado, primeiramente, a Deus,

aos meus pais e ao meu grande amor Robson

AGRADECIMENTOS

- À Profª. Dra. Raquel Santos Mauler pela orientação, amizade e oportunidade de desenvolver meus conhecimentos na área polimérica.

- À Braskem S.A, pelos materiais fornecidos e análises. Gostaria de agradecer também ao Sr. Mauro Oviedo e a Sra. Susana Liberman pelo suporte à pesquisa.

- Aos professores da banca examinadora: Dr. Fabio Fernandes Mota, Dr. Osvaldo Casagrande Jr. e a Dra Sônia Marli Bohrz Nachtigall pelo apoio e incentivo à pesquisa e também, pelas dicas durante a apresentação de qualificação deste trabalho.

- Aos meus pais Magali e Celir e ao meu amor Robson por tornarem possível a realização deste sonho.

- À todos os colegas e aos amigos do laboratório K-212, pela amizade, ajuda e companheirismo durante todo este período.

- À CAPES pela bolsa de mestrado.

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSO

Resultados parciais deste trabalho foram apresentados nos seguintes eventos:

- 23rd Annual Meeting – The Polymer Processing Society - PPS, realizado em Salvador – Brasil/2007. Título do trabalho: The effect of the compatibilizer agent in the dispersion of the PP/clay nanocomposites.

- 5th Brazilian MRS Meeting- SBPMat, realizado em Florianópolis – SC – Brasil/2006. Título do trabalho: Polypropylene Nanocomposite: The influence of the compatibilizer agent.

- XI Internacional Macromolecular Colloquium, realizado em Gramado – RS – Brasil/2007. Título do trabalho: Polypropylene/Clay Nanocomposites: Compatibilizer effect on mechanical properties.

SUMÁRIO

Trabalhos apresentados em congresso.....vi
Sumário.....vii
Lista de Figuras.....x
Lista de Tabelas.....xiii
Lista de Equações.....xiv
Lista de abreviaturas e símbolos.....xv
Resumo.....xvii
Abstract.....xviii

1. Introdução.....1
1.1 Considerações iniciais.....1
1.2 Objetivos.....2

2. Revisão Bibliográfica.....3
2.1. Polipropileno Isotático.....3
2.1.1 Introdução.....3
2.1.2 Estrutura, Morfologia e Propriedades.....4
2.1.3 Degradação do Polipropileno.....5
2.2. Os Nanocompósitos.....6
2.2.1 A Montmorillonita.....10
2.2.1.1 Sais de Amônio Quaternário.....14
2.2.2 Agentes Compatibilizantes.....16
2.2.2.1 Polipropileno Funcionalizado.....17
2.2.2.1.1 Polipropileno Funcionalizado com Anidrido Maleico.....17
2.2.3 Propriedades dos Nanocompósitos.....20
2.2.3.1 Propriedades Mecânicas.....20
2.2.3.2 Propriedades Térmicas.....21
2.2.3.3 Propriedades de Barreira.....21

2.2.3.4 Resistência a Chamas.....22
2.3 Técnicas de Caracterização.....22
2.3.1 Difração de Raios-X.....22
2.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....24
2.3.3 Análise Mecânico Dinâmica (DMA).....24

3. **Parte Experimental**.....26
3.1 Materiais 26
3.2 Obtenção dos Nanocompósitos de Polipropileno.....28
3.3 Técnicas de Caracterização Utilizadas.....29
3.3.1 Difração de Raios-X.....29
3.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....30
3.3.3 Termogravimetria (TGA).....30
3.3.4 Análise Térmica por Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC).....31
3.3.5 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT).....32
3.3.6 Análise Mecânico Dinâmica (DMA).....32
3.3.7 Propriedades Mecânicas.....32
3.3.7.1 Ensaio de Flexão.....32
3.3.7.2 Impacto Izod (23°C).....34

4. **Resultados e Discussões**.....34
4.1 Caracterização das Montmorilonitas Organofílicas.....34
4.1.1 Análise Estrutural das MMTs Organofílicas por Difração e Fluorescência de Raios-X e Termogravimetria 35
4.2 Caracterização dos Nanocompósitos de PP.....37
4.2.1 Propriedades Térmicas.....37
4.2.1.1 Efeito do Tipo e Concentração das MMTs e o Uso de PP-g-MA 38
4.2.2 Estabilidade Térmica 42
4.2.3 Relação entre Morfologia e Propriedades Mecânicas e Mecânico Dinâmicas (DMA).....47
4.2.3.1 Morfologia dos Nanocompósitos.....47

4.2.3.1.1 Influência da Natureza e Quantidade das MMTs.....62
4.2.3.1.2 Influência da Quantidade de PP-g-MA.....63
4.2.3.1.3 Influência do Tipo de Plastificante.....64
4.2.3.2 Propriedades Morfológicas *Versus* Propriedades Mecânicas e Mecânico Dinâmicas.....65
4.2.3.2.1 Influência do Tipo de Plastificante.....73
4.2.3.2.2 Influência da Natureza e Quantidade das MMTs.....75
4.2.3.2.3 Influência da Quantidade de PP-g-MA.....77
4.3 Caracterização dos Nanocompósitos de PP com uma Mistura C-15A/C-20A (1:1).....80
4.3.1 Propriedades Térmicas.....80
4.3.2 Estabilidade Térmica 81
4.3.3 Propriedades Morfológicas *Versus* Propriedades Mecânicas e Mecânico Dinâmicas.....82

5. **Conclusões**.....86
5.1. Proposta de Trabalhos Futuros.....88

6. **Referências Bibliográficas**.....89

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática da polimerização do polipropileno.....3

Figura 2 - Taticidade do polipropileno.....4

Figura 3 - Conformação da cadeia do polipropileno isotático..... 4

Figura 4 - Razão de aspecto da MMT.....7

Figura 5 - Morfologia dos Nanocompósitos.....9

Figura 6 - Tamanhos e formas da Motmorilonita.....11

Figura 7 - Estrutura da Motmorilonita.....11

Figura 8 - Modificação química da MMT..... 12

Figura 9 - Orientação da argila dentro da matriz polimérica 13

Figura 10 - Diferentes tipos de sais de amônio quaternário utilizados comercialmente.....14

Figura 11 - Modelo de arranjo espacial de sais de amônio quaternário.....15

Figura 12 - Mecanismo de decomposição dos sais de amônio quaternário.....16

Figura 13 - Estrutura química do anidrido maleico.....18

Figura 14 - Mecanismo de funcionalização do PP com MA.....19

Figura 15 - Mecanismo de reação entre argila/PP-g-MA/ PP.....20

Figura 16 - Representação esquemática da difusão de um gás na matriz polimérica.....21

Figura 17 - Combustão da resina pura e de um nanocompósito 22

Figura 18 - Espectros de RX das diferentes estruturas das argilas numa matriz.....23

Figura 19 - Esquema do processamento de nanocompósitos de PP.....29

Figura 20 - Dimensões de um corpo de prova do tipo gravata e a curva tensão-deformação obtida em um ensaio de flexão.....33

Figura 21 - Representação esquemática das dimensões do corpo de prova para polipropileno 34

Figura 22 - Raios-X das MMTs organofílicas 35

Figura 23 - Estrutura química dos sais de amônio quaternário das MMTs organofílicas: (a) C-15A, C-20A, ED e I44P; (b) Nanofil 5.....36

Figura 24 - Fluorescência de Raios-X das MMTs organofílicas.....37

Figura 25 - A influência da quantidade de MMT na HDT.....41

Figura 26 - A influência do tipo de plastificante na HDT.....41

Figura 27 - Curvas de perda de massa pela variação da temperatura dos nanocompósitos: PP/C-15A.....43

Figura 28 - Curvas de perda de massa pela variação da temperatura dos nanocompósitos: PP/ED.....44

Figura 29 - Curvas de perda de massa pela variação da temperatura dos nanocompósitos: PP/I44P.....44

Figura 30 - Curvas de perda de massa pela variação da temperatura dos nanocompósitos: PP/C-20A.....45

Figura 31 - Curvas de perda de massa pela variação da temperatura dos nanocompósitos: PP/Nanofil 5.....45

Figura 32 - Raios-X dos nanocompósitos de PP/C-20A.....48

Figura 33 - Raios-X do PP puro e PP/C-20A.....49

Figura 34 - Micrografia de MET: 5%C-15A sem PP-g-MA.....49

Figura 35 - Micrografia de MET: 5%Nanofil 5 sem PP-g-MA.....50

Figura 36 - Micrografia de MET: 5%I44P sem PP-g-MA.....50

Figura 37 - Micrografia de MET: C-15A sem PP-g-MA.....51

Figura 38 - Micrografia de MET: C-20A sem PP-g-MA.....52

Figura 39 - Micrografia de MET: ED sem PP-g-MA.....53

Figura 40 - Micrografia de MET: I44P sem PPg-MA.....54

Figura 41 - Micrografia de MET: Nanofil 5 sem PP-g-MA.....55

Figura 42 - Micrografia de MET: C-15A com PP-g-MA (1:1).....56

Figura 43 - Micrografia de MET: C-20A com PP-g-MA (1:1).....56

Figura 44 - Micrografia de MET: ED com PP-g-MA (1:1).....57

Figura 45 - Micrografia de MET: I44P com PP-g-MA (1:1).....58

Figura 46 - Micrografia de MET: Nanofil 5 com PP-g-MA (1:1).....59

Figura 47 - Micrografia de MET: C-15A com PP-g-MA (1:2 e 1:2,5).....60

Figura 48 - Micrografia de MET: C-20A com PP-g-MA (1:2 e 1:2,5).....61

Figura 49 - Micrografia de MET: Nanofil 5 com PP-g-MA (1:2,5).....62

Figura 50 - Representação dos tipos de interações possíveis entre argila-modificador-polímero.....63

Figura 51 - Estrutura química dos plastificantes: (a) EMCA e (b) PPG.....65

Figura 52 - Módulo de armazenamento (a) e tan delta (b) dos nanocompósitos: PP/C-15A.....68

Figura 53 - Módulo de armazenamento (a) e tan delta (b) dos nanocompósitos: PP/C-ED.....69

Figura 54 - Módulo de armazenamento (a) e tan delta (b) dos nanocompósitos: PP/C-I44P.....70

Figura 55 - Módulo de armazenamento (a) e tan delta (b) dos nanocompósitos: PP/C-20A.....71

Figura 56 - Módulo de armazenamento (a) e tan delta (b) dos nanocompósitos: PP/C-Nanofil 5.....72

Figura 57 - Módulo (a) e impacto (b) dos nanocompósitos de PP versus tipo de plastificante.....74

Figura 58 - Módulo (a) e impacto (b) dos nanocompósitos de PP versus quantidade de MMT.....76

Figura 59 - Módulo de flexão (a) e impacto (b) dos nanocompósitos de PP com 5%MMT+1%EMCA: sem PP-g-MA e com 5%PP-g-MA.....78

Figura 60 - Módulo de flexão (a) e impacto (b) dos nanocompósitos de PP com 2%MMT+1%PPG: sem PP-g-MA e com 2%PP-g-MA.....79

Figura 61 - Curvas de perda de massa pela variação da temperatura da mistura 1:1 C-20A/C-15A.....81

Figura 62 - Micrografia de MET: Mistura 1:1 5% C-20A/C-15A.....82

Figura 63: Micrografia de MET: Mistura 1:1 2% C-20A/C-15A.....83

Figura 64 - Módulo de armazenamento e tan delta da mistura 1:1.....84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Argilas Montmorilonita organicamente modificadas.....27

Tabela 2: Cálculo das distâncias interplanares e dos resíduos orgânicos e inorgânicos das argilas organofílicas.....35

Tabela 3: Propriedades térmicas dos brancos e dos nanocompósitos de PP com 5% de argila organofílica.....38

Tabela 4: Propriedades térmicas dos brancos e dos nanocompósitos de PP com 2% de argila organofílica.....39

Tabela 5: Faixa de temperatura de degradação dos nanocompósitos.....42

Tabela 6: Temperaturas de degradação dos brancos e dos nanocompósitos a 10% e 50% de perda de massa.....46

Tabela 7: Propriedades mecânicas e mecânico dinâmicas dos brancos e dos nanocompósitos de PP com 2% de argila organofílica.....66

Tabela 8: Propriedades mecânicas e mecânico dinâmicas dos brancos e dos nanocompósitos de PP com 5% de argila organofílica.....67

Tabela 9: Propriedades térmicas dos brancos e dos nanocompósitos de PP com 1:1 C-20A/C-15A.....80

Tabela 10: Temperaturas de degradação dos brancos e da mistura 1:1 a 10% e 50% de perda de massa.....81

Tabela 11: Propriedades mecânicas e mecânico dinâmicas dos brancos e da mistura 1:1.....85

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: Equação da energia livre de Gibbs.....10
Equação 2: Lei de Bragg.....23
Equação 3: Equação do módulo de armazenamento.....25
Equação 4: Equação do módulo de perda.....25
Equação 5: Equação do calor dissipado, por ciclo.....25
Equação 6: Equação tanδ.....26
Equação 7: Relação do grau de cristalinidade.....31

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Al – Alumínio

DMA - Análise mecânico dinâmica

θ – Ângulo de difração

MA – Anidrido maleico

Ca – Cálcio

DSC – Calorimetria diferencial de varredura

CEC – Capacidade de troca catiônica

$CaCO_3$ – Carbonato de cálcio

λ – Comprimento de onda da radiação incidente

d_{001} – Distância interplanar

Fe – Ferro

FRX – Fluorescência de Raios-X

Xc – Grau de cristalinidade

Li – Lítio

Mg – Magnésio

MEK- Metil etil cetona

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

E' – Módulo de armazenamento

E'' – Módulo de perda

MMT - Montmorilonita

Mw – Peso molecular médio

PP – Polipropileno

PPG – Polipropileno glicol

PP-g-MA – Polipropileno graftizado com anidrido maleico

Si – Silício

Na – Sódio

T – Temperatura

Tc – Temperatura de cristalização

HDT – Temperatura de Deflexão Térmica

Tm - Temperatura de fusão

Tg – Temperatura de transição vítrea

TGA – Termogravimetria

ΔG_s – Variação molar de energia livre do sistema

ΔH_s - Variação molar de entalpia do sistema

ΔS_s – Variação molar de entropia do sistema

RESUMO

Neste trabalho foram obtidos nanocompósitos de PP a partir de cinco diferentes montmorilonitas organicamente modificadas (MMT), através do método de intercalação do fundido, com a adição da argila em solução, para obtenção de um novo produto com boas propriedades mecânicas e térmicas. Foram utilizados alguns aditivos para alcançar propriedades finais superiores nos nanocompósitos formados, tais como o uso de PP-g-MA para aumentar a força de adesão entre a argila e a matriz termoplástica e também, o uso dos plastificantes: EMCA e PPG para auxiliar na dispersão da nanocarga na matriz de PP.

A adição de argila nos sistemas proporcionou um aumento nas propriedades térmicas e mecânicas do PP, principalmente quando o grau máximo de esfoliação e orientação foram alcançados (com a adição de 1:1 PP-g-MA:MMT e pelo uso de PPG). As argilas com menor quantidade de sal de amônio apresentaram melhor modulo (C-20A e Nanofil 5), pois estas possuem uma boa capacidade de intercalação e esfoliação, já as argilas com maior capacidade de deslizar suas camadas uma sobre as outras apresentaram melhor resistência ao impacto (I44P, C-15A e Nanofil 5).

Para finalizar o trabalho foi avaliado o efeito das misturas de duas argilas (uma argila com alto valor de módulo e outra com alto valor de impacto - 1:1 C-20A/C-15A) com o objetivo de unir a sinergia dessas duas argilas na obtenção de significativos ganhos de módulo de flexão e impacto em um sistema único e este objetivo foi alcançado principalmente com o sistema 2% de mistura C-15A/C-20A + 5% PP-g-MA +1% PPG, o qual apresentou uma melhoria no módulo de flexão e um acentuado aumento de impacto (aproximadamente quatro vezes mais que o PP puro).

ABSTRACT

PP nanocomposites were obtained with five different organically modified montmorillonites, through the melt intercalation method with the addition of the clay in solution for obtaining of a new product with good mechanical and thermal properties. Some additive were used to reach superior final properties in the formed nanocomposites, such as the use of PP-g-MA to increase the force of adhesion between the clay and the thermoplastic matrix and also, the use of the plasticizer: EMCA and PPG to aid in the dispersion of the nanofillers in the PP matrix.

The clay addition in the systems provided an increase in the thermal and mechanical properties of the PP matrix, mainly when the maximum degree of exfoliation and orientation were reached (with the addition of 1:1 PP-g-MA:MMT and for the use of PPG). The clays with smaller amount of salt of ammonium presented better flexural modulus (C-20A and Nanofil 5), because they possess a good intercalation and exfoliation capacity, while the clays with larger capacity of layer sliding presented better resistance to the impact (I44P, C-15A and Nanofil 5).

To conclude the work the effect of the mixtures of two clays was evaluated (a clay with high value of modulus and another with high impact value - 1:1 C-20A/C-15A) with the objective of searching a synergism among those two clays in the obtaining of significant increase of flexural modulus and impact in only one system and this objective was reached mainly with the system 2% of mixture C-15A/C-20A + 5% PP-g-MA +1% PPG, which presented an improvement in the flexural modulus and an accentuated impact increase (approximately four times more than pure PP).

1. INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

As poliolefinas são termoplásticos convencionais com baixo custo e uma gama enorme de propriedades e aplicabilidades. No entanto, elas apresentam propriedades mecânicas muito inferiores aos termoplásticos de engenharia, não podendo ser aplicadas na confecção de materiais que exigem maior qualidade. Em vista disso, a adição de cargas (minerais, metálicas ou fibrosas) é uma alternativa para contornar essas limitações [1,2].

Com a evolução das técnicas de síntese e com possibilidade de caracterização de materiais em escala atômica, tornou-se possível a mistura da resina plástica com partículas em dimensões nanométricas (10^{-9}m). A incorporação de pequenas quantidades de cargas inorgânicas, tais como a Montmorilonita, a qual apresenta estrutura em multicamadas e possui elevada razão de aspecto, vem sendo utilizada para melhorar significantemente as propriedades da resina base tornando-a materiais com maior resistência mecânica, maior estabilidade térmica ou com propriedades ópticas, magnéticas ou elétricas superiores, além de melhorar significativamente a resistência à chama e propriedades de barreira. Adicionalmente, a preparação de nanocompósitos de matriz polimérica permite em muitos casos encontrar um compromisso entre um baixo custo, devido à utilização de menor quantidade de carga, a um elevado nível de desempenho que pode resultar da sinergia entre os componentes [3].

Contudo, a afinidade química entre as cargas inorgânicas (natureza hidrofílica) e os polímeros apolares (predominantemente hidrofóbico) é bastante reduzida. Para promover uma melhor compatibilidade é necessário modificar quimicamente a carga inorgânica, inserindo cátions de caráter organofílico, e também a matriz, inserindo grupos polares ao longo de suas cadeias. A dispersão (intercalada e/ou esfoliada) da carga na matriz esta diretamente relacionada com a afinidade química entre matriz/carga [4].

As propriedades finais dos nanocompósitos de PP com MMT modificadas organofilicamente são influenciadas pelo grau de pureza da carga, pelo tipo e quantidade de sal de amônio utilizado na modificação, pelo uso de um agente de acoplamento e também pelo uso de um plastificante. Avaliando esses fatores é possível produzir

nanocompósitos com determinada morfologia (intercalada/esfoliada) e assim obter propriedades mecânicas e térmicas superiores.

Este trabalho tem como objetivo avaliar as propriedades morfológicas, mecânicas e térmicas dos nanocompósitos de PP utilizando cinco diferentes MMT modificadas organofilicamente, PP-g-MA, além de plastificantes.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é a obtenção de nanocompósitos de PP a partir de diferentes argilas organofílicas através do método de intercalação do fundido com a adição da argila em solução para obtenção de um novo produto com boas propriedades mecânicas e térmicas. Outro objetivo é avaliar a influência do tipo e quantidade do modificador orgânico das argilas organofílicas, bem como o uso de plastificantes e um agente de compatibilização nas propriedades finais dos nanocompósitos.

Para que estes objetivos sejam atingidos, foram definidos alguns objetivos específicos:

- Avaliar o efeito do tipo e quantidade de argila na obtenção dos nanocompósitos.
- Verificar o efeito do uso de agente de compatibilização nas propriedades dos nanocompósitos, tais como PP graftizado com anidrido maleico.
- Avaliar o efeito do uso de plastificantes na obtenção dos nanocompósitos.
- Caracterizar as propriedades mecânicas, mecânico-dinâmicas, térmicas e morfológicas dos nanocompósitos obtidos.
- Correlacionar a morfologia dos nanocompósitos com as respostas mecânicas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLIPROPILENO ISOTÁTICO

2.1.1 INTRODUÇÃO

O polipropileno (PP) é um dos mais importantes termoplásticos comerciais por apresentar excelente versatilidade de processamento e reciclagem, com um bom balanço rigidez/impacto e baixa transferência de odor e sabor, além de possuir boas propriedades intrínsecas como alta temperatura de fusão (Tm ≅160°C), alta resistência química e baixa densidade (0.9g/cm^3) [5].

O PP é preparado a partir do monômero propileno em reação de poliadição com catalisadores do tipo Ziegler-Natta ou metalocênico (figura 1), os quais tornaram possível a sua produção em grande escala e com estreita distribuição de massa molar, maior cristalinidade, entre outras características. No Brasil, o PP normalmente comercializado é o isotático, sintetizado pelas petroquímicas Braskem, Suzano (Polibrasil), Petrobrás e Ipiranga através dos sistemas catalíticos Ziegler-Natta de segunda, terceira ou quarta geração [6].

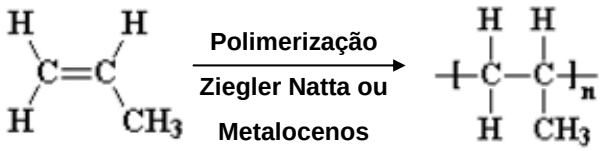


Figura 1: Representação esquemática da polimerização do polipropileno.

O polipropileno pode apresentar-se em dois tipos, conforme a realização de sua polimerização: homopolímero, o qual possui somente unidades do monômero propeno ou copolímero, onde é adicionado ao propeno um segundo monômero (normalmente eteno).

O PP é normalmente utilizado em aplicações como recipientes para embalagem, sacaria, pisos tipo carpete, seringas de injeção descartáveis, peças automotivas, carcaças de eletrodomésticos; brinquedos; tubos para cargas de caneta esferográficas; bocal de pistolas para aplicação de aerossóis; material hospitalar [6].

2.1.2 ESTRUTURA, MORFOLOGIA E PROPRIEDADES

Durante a polimerização do PP seus monômeros podem apresentar dois arranjos estereorregulares, um onde os centros (pseudo) quirais têm a mesma configuração (os grupos metila se situam no mesmo lado do plano da cadeia principal) – polipropileno isotático, e outro com configuração oposta – polipropileno sindiotático, ou ainda não apresentar nenhuma estereorregularidade ao longo de suas cadeias - polipropileno atático (figura 2) [7].

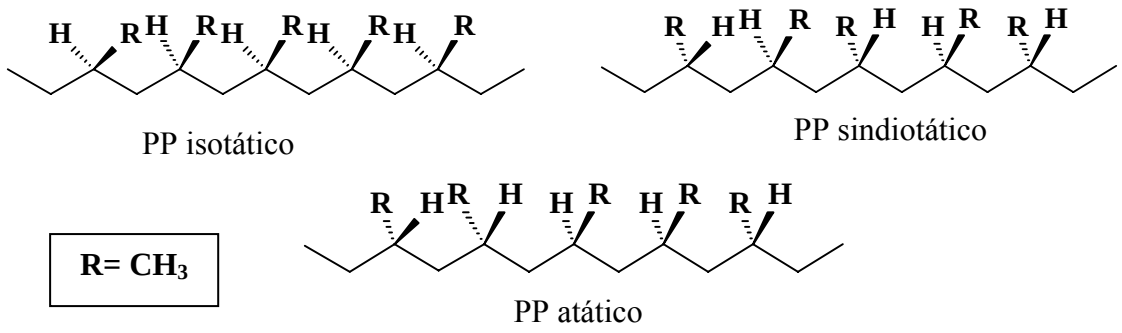


Figura 2: Taticidade do polipropileno.

Estes diferentes tipos de arranjos das cadeias do PP afetam fortemente suas propriedades mecânicas, sendo que a estrutura que apresenta melhores propriedades é a configuração do tipo isotática. Porém, as reações de polimerização não permitem a obtenção de cadeias 100% isotáticas, e sim frações na ordem de 90 a 99%. Quanto maior sua taticidade (regularidade) maior será o seu grau de cristalinidade, ou seja, maior será sua rigidez, resistência mecânica e densidade e menor será seu impacto, tenacidade e ductibilidade [8].

Devido ao impedimento estérico dos grupos metila o PP isotático assume a conformação helicoidal e simetria ternária, ou seja, três unidades de repetição são necessárias para completar uma volta da hélice (figura 3) [6].

Figura 3: Conformação da cadeia do polipropileno isotático [6].

As macromoléculas dobram repetidamente sobre elas mesmas (devido a interações intermoleculares) em uma ordem tridimensional, formando lamelas. Quando maiores graus de ordem são atingidos há a formação da forma esferulítica. O tamanho e a quantidade de esferulitos formados dependem principalmente da temperatura de resfriamento e da presença de agentes nucleantes [6].

O PP pode existir em quatro diferentes formas cristalinas (polimorfismo) [9]. A estrutura cristalina polimórfica mais comum é a forma α ou monoclínica, a qual se organiza em diferentes microestruturas lamelares e esferulíticas. A forma β, ou hexagonal, é encontrada após cristalização sob gradientes de temperaturas, condições de resfriamento brusco ou pela adição de um agente nucleante específico. Esta forma cristalográfica é metaestável e sob condições apropriadas de aquecimento, a forma β pode se converter para a forma α, além de possuir maior tenacidade na ruptura que a forma α. A forma γ ou triclínica é similar à forma α e aparece sob condições de baixo peso molecular e altas pressões, ou seja, relativamente incomum para amostras de PP isotático em condições típicas de processamento [10,11]. A esmectita (Sm) ou mesomórfica é uma forma intermediária entre o estado amorfo e cristalino e aparece quando o material é resfriado bruscamente.

As regiões cristalinas do PP são ligadas pelas regiões amorfas e influenciam fortemente as propriedades mecânicas. As propriedades mecânicas típicas do polipropileno incluem um módulo de Young entre 1,25 e 2,40 GPa e resistência à tensão de 33 MPa. No entanto, estes valores podem ser alterados devido às características do polipropileno específico e suas condições de processamento. Além disso, possui massa molar entre 80.000 e 500.000, Tg entre -15 e 15°C e é solúvel apenas a temperaturas elevadas (superior a 80°C) [7].

2.1.3 DEGRADAÇÃO DO POLIPROPILENO

O PP é um polímero altamente susceptível à fotodegradação quando exposto ao tempo. A energia absorvida por influência de calor, luz e tensões mecânicas, causa ruptura das ligações C-H do carbono terciário, que possui ligações mais fracas que a dos demais carbonos, gerando assim radicais livres estáveis. Esses radicais são capazes de

reagir com o oxigênio e formar peróxidos e hidroperóxidos, que por sua vez produzem mais radicais livres ocasionando a cisão das cadeias e a formação de grupos carbonila e produtos de oxidação como ésteres e álcoois. As alterações nas propriedades do polímero em decorrência da fotodegradação resultam em um material com baixas propriedades mecânicas, além de alterações nas propriedades físicas, como o amarelamento e perda de transparência [12].

Mudanças nas propriedades do PP podem ser originadas através de mudanças químicas no material por pós-cristalização, degradação térmica durante processamento ou por envelhecimento físico. Até mesmo as características geométricas da rosca da extrusora podem acelerar o processo de degradação do polímero. Em contraste com outras poliolefinas, a cisão de cadeias afeta preferencialmente as maiores macromoléculas do PP, reduzindo o tamanho médio de suas cadeias. Esse fenômeno conduz à redução da distribuição de massa molar e pode ser usado na degradação controlada do polímero em processo de extrusão reativa na presença de peróxidos orgânicos para a geração de radicais livres. A conseqüência usual do envelhecimento do PP é a sua fragilização e perda significativa de tenacidade. A influência de mudanças químicas nas propriedades do polímero pode ser minimizada pela adição de sistemas estabilizadores, como o $CaCO_3$ e compostos fenólicos em diferentes concentrações, que protegem do calor, irradiação ultravioleta e da exposição a diversos meios [13].

2.2 OS NANOCOMPÓSITOS

O uso de polímeros reforçados com intuito de melhorar as propriedades mecânicas e estruturais tem crescido muito nas últimas décadas. Os materiais de reforço devem ser inertes e podem estar em diversas formas, dependendo da aplicação desejada. Dentre matrizes termoplásticas, o polipropileno (PP) é a mais utilizada devido à sua alta estabilidade térmica e facilidade de processamento [14].

Como uma nova alternativa, está sendo cada vez mais pesquisada a obtenção de nanocompósitos de poliolefinas, os quais são materiais híbridos em que pelo menos um dos componentes tem dimensões nanométricas. Tal como acontece nos compósitos tradicionais, um dos componentes serve de matriz, na qual as partículas do segundo material se encontram dispersas. Os componentes de um nanocompósito podem ser de

natureza inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica ou ainda orgânica/orgânica [3]. O componente que se apresenta em escala nanométrica é chamado de nanocarga e este pode possuir as três dimensões na ordem de nanômetros, o qual terá a forma esférica, ou apresentar duas dimensões (largura e espessura) em escala nanométrica, então possuirá a forma fibrosa ou ainda possuir somente uma dimensão (espessura) em nanômetros, então resultará em um sistema de multicamadas. As nanocargas mais utilizadas são os filossilicatos (principalmente a Montmorilonita), nanotubos de carbono ou aditivos químicos como sílica ou carbonato de cálcio. A grande área superficial e alta razão de aspecto são responsáveis pela maior interação nanocarga/matriz e consequentemente melhores propriedades finais dos nanocompósitos. Outros fatores importantes são a concentração e a homogeneidade da distribuição da nanopartícula na matriz polimérica [15].

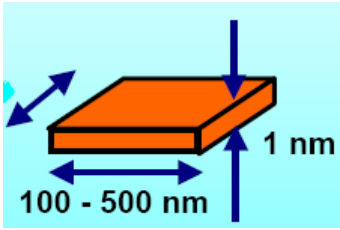


Figura 4: Razão de aspecto da MMT

A incorporação de cargas inorgânicas, tais como a Montmorilonita, em polímeros origina materiais com maior resistência mecânica, maior estabilidade térmica ou com propriedades ópticas, magnéticas ou elétricas superiores, além de melhorar significativamente a resistência à chama e propriedades de barreira. Adicionalmente, a preparação de nanocompósitos de matriz polimérica permite em muitos casos encontrar um compromisso entre um baixo custo, devido à utilização de menor quantidade de carga (MMT são formadas por multicamadas com alta razão de aspecto), e um elevado nível de desempenho, que pode resultar da sinergia entre os componentes [3].

Os primeiros nanocompósitos foram desenvolvidos por Blumstein em 1961, o qual polimerizou monômeros vinílicos na presença da Montmorilonita [16], porém somente em 1990, o Toyota central R&D Laboratories divulgou sua tecnologia de obtenção de uma nanoestrutura a partir da poliamida 6 e da argila Montmorilonita (4%), comprovando ganhos significativos nas propriedades mecânicas de barreira e na

resistência térmica em relação ao polímero puro [17-19]. Atualmente, as principais pesquisas e aplicações comerciais de nanocompósitos são na área automobilística e de embalagem. No primeiro caso o enfoque é na melhoria de propriedades mecânicas e de resistência à chama, sem comprometimento do custo e permitindo a redução de peso do produto. Na área de embalagem, o principal motivo é a melhoria de propriedades de barreira a gases de filmes ou de embalagens rígidas. Outra aplicação que merece destaque é a utilização de nanocompósitos para redução da carga estática, de interesse na área de embalagens para produtos inflamáveis [20].

A obtenção dos nanocompósitos pode ser conseguida através de três métodos básicos tais como [21]:

- Polimerização "in situ": as moléculas de monômero polimerizam entre as camadas de argila contendo ou não um catalisador suportado em suas camadas [22], ou seja, antes da polimerização a argila é inchada com o monômero líquido de tal forma que a polimerização ocorra entre as camadas intercaladas. A obtenção de nanocompósitos de nylon 6, de polietileno, de polipropileno e de PET pode ser realizada por este método.
- Intercalação em solução: a argila é inchada em um solvente com o objetivo de aumentar a distância interplanar de suas camadas e então, é dispersa em uma solução do polímero, permitindo que as cadeias poliméricas difundam entre suas camadas. Ao evaporar o solvente, o nanocompósito é obtido com estrutura intercalada ou esfoliada. A limitação desta técnica é a necessidade do uso de grandes quantidades de solventes para garantir uma boa dispersão da argila e a necessidade da utilização de polímeros solúveis em solventes convencionais.
- Intercalação no estado fundido: a argila é misturada com a matriz de polímero no estado fundido. O polímero pode penetrar nos espaços entre as camadas formando um nanocompósito intercalado ou esfoliado. As vantagens de formar nanocompósitos por este método são: a não necessidade de uso de solventes orgânicos diminuindo o impacto ambiental e também pela minimização de custos devido a sua compatibilidade com os processos de transformação de termoplásticos utilizados pela indústria [23].

A dispersão (morfologia) da argila nos nanocompósitos formados depende principalmente da termodinâmica do sistema. Assim, três tipos básicos de morfologia são possíveis (Fig.5):

1. Microcompósito: Há a formação de aglomerados (separação de fase), o polímero não penetra entre as camadas da argila e as suas propriedades são semelhantes à dos compósitos tradicionais. Esses aglomerados podem ainda ser divididos, com o auxílio de uma força externa, em aglomerados menores, chamados de agregados.
2. Nanocompósito intercalado: A cadeia polimérica é intercalada nas camadas da argila, formando uma estrutura de multicamadas bem ordenada.
3. Nanocompósito esfoliado: As camadas de silicatos são separadas e dispersas completamente na matriz polimérica.
Quando a intensidade de difusão das cadeias poliméricas entre as camadas da MMT é maximizada ocorre uma diminuição na interação camada-camada e a esfoliação é alcançada, ou seja, a intercalação ocorre primeiro para depois haver a separação das camadas em platelets individuias (esfoliação).

Os nanocompósitos podem apresentar uma mistura dessas três morfologias em sua estrutura [24].

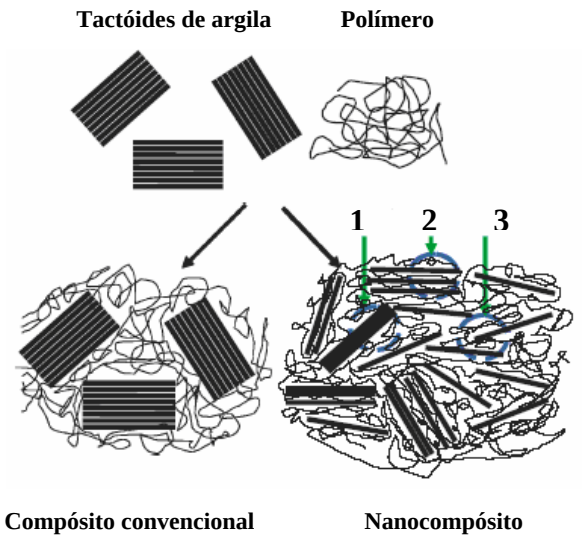


Figura 5: Morfologia dos Nanocompósitos: 1) agregados, 2) intercalada e 3) esfoliada [25].

Assim, para que ocorra a intercalação e/ou esfoliação é necessário que a variação da energia livre do sistema seja negativa, ou seja, $\Delta G_m < 0$, quando esta condição não é satisfeita, ocorre somente à formação de microcompósito (separação entre a fase orgânica (matriz) e inorgânica (argila)) [25].

A variação de energia livre do sistema é influenciada por dois fatores termodinâmicos: os fatores entrópicos e entálpicos, além da temperatura, conforme a equação (1):

$$\Delta G_s = \Delta H_s - T\Delta S_s \qquad (1)$$

Onde ΔG_s é a variação molar de energia livre do sistema, ΔH_s é a variação molar de entalpia do sistema, T é a temperatura absoluta e ΔS_s é a variação molar de entropia do sistema.

Num sistema matriz polimérica /argila ΔS_s é praticamente nula, pois ao mesmo tempo em que há uma diminuição de entropia devido ao confinamento das cadeias do polímero entre as camadas da argila, há um aumento de entropia causado pela maior liberdade conformacional das cadeias do modificador orgânico (presentes nas MMT organofílicas) devido ao aumento da distância entre as camadas da argila pela penetração das cadeias poliméricas. Assim, o fator entálpico (interações entre matriz-modificador-argila) determinará a morfologia do nanocompósito formado. A variação molar entálpica do sistema será favorável quando as interações Polímero/MMT são mais favoráveis que as interações Modificador/MMT, mas quando as interações matriz/MMT são fracas (Van der Walls) pode ocorrer separação de fase, pois a matriz polimérica e o modificador são semelhantes quimicamente e isto não promove um excesso entálpico favorável no sistema, para isso torna-se necessário a adição de grupos polares na matriz [26].

Para nanocompósitos de polipropileno faz-se necessário o uso de grupos polares (em pequenas quantidades) como anidrido maleico ou matrizes poliméricas polares, para obter as morfologias intercaladas e parcialmente esfoliadas [27], ou pelo método da intercalação do fundido ou através da polimerização "in situ" com catalisadores (Ziegler Natta ou metalocênico) suportados na MMT [28]. Estes apresentaram propriedades mecânicas, térmicas e de barreira superiores à resina pura, além de proporcionar maior resistência às chamas.

2.2.1 A MONTMORILONITA

A montmorilonita pertence à família das esmectitas com a estrutura do cristal constituída de camadas com espessura nanométrica de duas folhas de silício tetraédricas

com uma folha central octaédrica de alumínio, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas. As suas folhas adjacentes estão unidas por interações fracas do tipo Van der Walls formando uma estrutura de multicamadas. Além disso, o tamanho e a forma de suas camadas são variados (fig.6) [29].

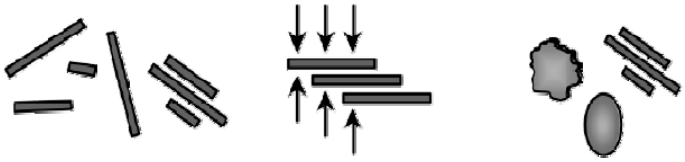


Figura 6: Tamanhos e formas da Motmorilonita [29].

Nas posições tetraédricas o cátion Si^{+4} pode sofrer substituição isomórfica por Al^{+3}, e nas posições octaédricas o cátion Al^{+3} pode ser substituído por Mg^{+2}, Fe^{+2} ou outro íon gerando uma carga negativa, a qual é contrabalanceada por cátions metálicos (Na, Ca, Mg, Fe, Li) trocáveis residindo no espaço basal ou galeria (Fig.7). Essa capacidade de troca catiônica (CEC) é expressa em mequiv/100g argila [25].

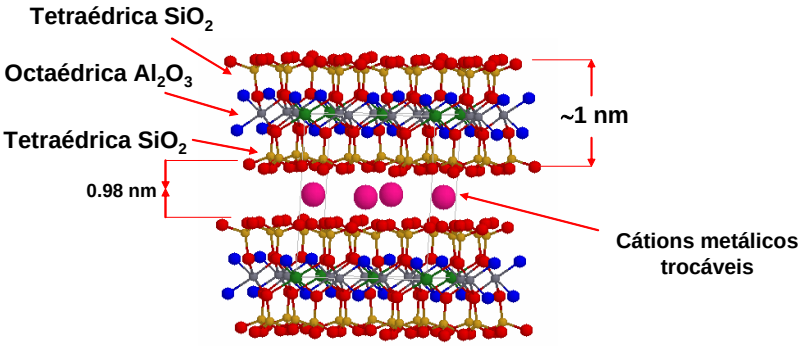


Figura 7: Estrutura da Motmorilonita.

As principais razões que levaram à popularização do emprego da MMT na obtenção de nanocompósitos são: sua origem natural (originária da alteração das cinzas vulcânicas), elevada razão de aspecto (10-1000), grande poder de inchamento, capacidade de troca catiônica (60 a 170 meq/100g), plasticidade, boa resistência mecânica (módulo de Young: 178 GPa) e boa capacidade de delaminação (separação das camadas de argila) [30].

A Montmorilonita antes de ser usada como carga para a síntese de nanocompósitos deve ser purificada, pois apresenta resíduos de cristobalita, zeólito,

biotita, quartzo, feldspato, zircônio e outros minerais normalmente encontrados em rochas vulcânicas, os quais agem como concentradores de tensão permitindo baixa qualidade nas propriedades finais [18,31,32]. Além disso, por apresentar um caráter hidrofílico, as argilas são incompatíveis com polímeros apolares (caráter hidrofóbico) e quando misturados geram aglomerados de argila (separação de fase). Assim, é necessário realizar uma modificação em sua superfície para torná-las mais organofílicas.

A modificação mais comum para argilas é a troca iônica dos cátions presentes dentro das galerias por cátions orgânicos (organofilização) de amônio, fosfônio, imidazol, fluoro, anilina, além de líquidos iônicos e oligômeros. Essa modificação pode ser ainda através da graftização de hidrocarbonetos por plasma e reações químicas com silanos ou por adsorção em sua superfície de molélulas menores que podem modificá-la quimicamente [33-38].

Na organifilização, o volume e a quantidade de cátion orgânico utilizado têm efeito direto na interação polímero-modificador-argila, no balanço organofílico-hidrofílico, além de expandir o espaço interlamelar da argila diminuindo a interação entre as folhas facilitando assim, a difusão e acomodação do polímero. O cátion orgânico mais utilizado é o sal de amônio quaternário que possui até dois grupos substituintes de cadeias alquílicas longas [39].

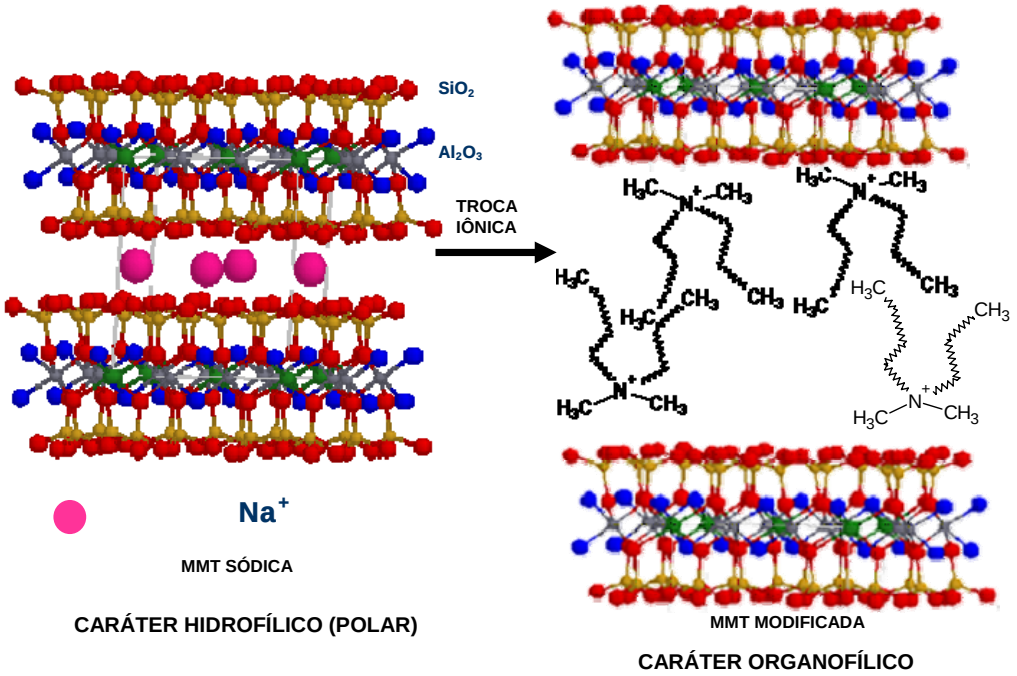


Figura 8: Modificação química da MMT

A argila possui a habilidade de ser orientada conforme o fluxo aplicado [40], devido a sua elevada razão de aspecto. Esta orientação é fundamental na eficiência do reforço, visto que o reforço da carga diminui com o número de aglomerados (menor razão de aspecto) e com o aumento do espaçamento entre as folhas (uniformidade e orientação). A maximização da eficiência de reforço da argila na matriz é alcançada somente quando há maior esfoliação com orientação paralela (uniformidade), porém quando os platelets estão frente a frente ou lado a lado tendem a interagir entre si podendo agregar-se novamente por isso é necessário haver uma boa aderência da carga com a matriz. Assim, quanto menor a quantidade de argila mais fácil será sua dispersão individual e uniformidade na matriz minimizando a ocorrência de aglomerados [41-43].

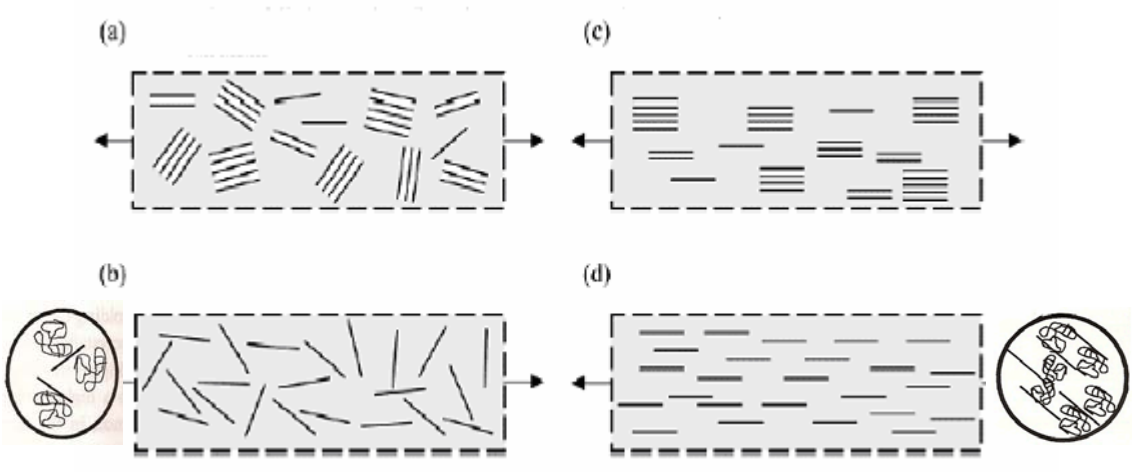


Figura 9 (a-d): Orientação da argila dentro da matriz polimérica, (a) estrutura intercalada, dispersão não ordenada; (b) estrutura esfoliada, dispersão não ordenada; (c) estrutura intercalada, dispersão ordenada e (d) estrutura esfoliada, dispersão ordenada [44].

As condições de processamento são fatores importantes na dispersão da argila na matriz, visto que a difusão das cadeias do polímero entre as camadas de argila depende da temperatura, do tempo de residência e do perfil de cisalhamento da rosca. Além disso, a estrutura do polímero, o tipo e concentração do modificador e a área superficial da argila são outros fatores a serem considerados [45]. Assim para promover uma melhor dispersão é necessário ter um tempo de residência intermediário, baixa temperatura de processo e taxas médias de cisalhamento, pois altas taxas de cisalhamento podem fragmentar as folhas individuais (platelets) da argila durante o processo diminuindo sua razão de aspecto e consequentemente, as propriedades finais dos nanocompósitos formados [46-49].

2.2.1.1 SAIS DE AMÔNIO QUATERNÁRIO

Sais quaternários de amônio são cátions orgânicos em que um ou mais grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa estão ligados diretamente ao átomo de nitrogênio. Esses compostos são biodegradáveis, pois possuem propriedades de tensoativos ou surfactantes, mas não são tóxicos. Os métodos de preparação de sais quaternários de amônio são muitos e variados dependendo da estrutura do composto final. A reação mais utilizada industrialmente é entre aminas e agentes alquilizantes. As aminas de cadeia longa são produzidas industrialmente a partir de ácidos graxos, os quais são misturas de ácidos com comprimentos diferentes de cadeia alquílica; por tratamento com amônia, seguida de hidrogenação catalítica do nitrilo obtido, podendo conter hidrogênio, hidroxilas ou somente hidrocarbonetos como substituintes. Dada a variabilidade dos possíveis radicais ligados ao nitrogênio pode-se obter um grande número de sais quaternários de amônio (fig.10) e sua solubilidade em água dependerá da polaridade destes substituintes [50]. Os sais de amônio que contêm hidrogênios livres possuem maior reatividade sobre os que não contêm [51].

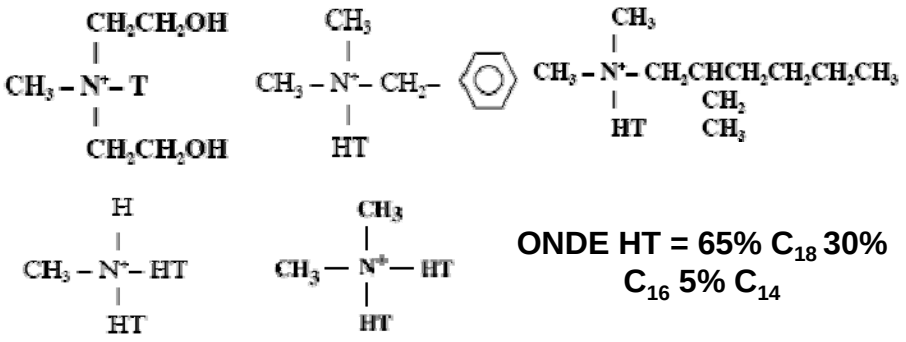


Figura 10: Diferentes tipos de sais de amônio quaternário utilizados comercialmente.

O arranjo espacial das cadeias do surfactante entre as camadas da argila depende da densidade iônica da argila, da temperatura e do comprimento de sua cadeia alquílica [52], gerando um ângulo entre a superfície da argila, podendo estar mais paralelo ou mais inclinado à superfície (fig 11) [53,54]. À medida que aumenta a temperatura do sistema o modificador funde gradualmente inchando a argila [55].

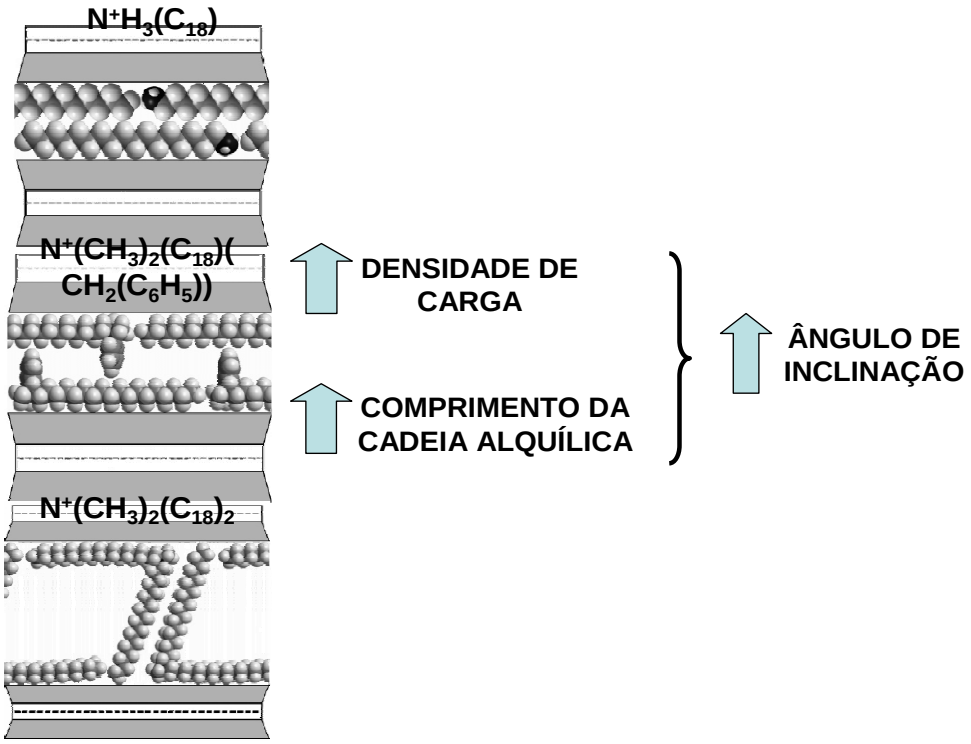


Figura 11: Modelo de arranjo espacial de sais de amônio quaternário [39].

O surfactante ao mesmo tempo em que torna a argila mais organofílica e estabiliza suas folhas delaminadas (evita o enrolamento, visto que sua folhas são bastante flexíveis) [56], impede a interação das cadeias poliméricas ou dos agentes de compatibilização com os sítios polares da superfície da argila, por isso seu tamanho e sua quantidade determinam a intensidade dessas interações [57]. Quanto maior o tamanho e quantidade de modificador maior serão as interações entre polímero-modificador e argila-modificador, porém, menor será a interação polímero-argila [58].

Os sais de amônio quaternário apresentam baixa estabilidade térmica comparado com os demais cátions orgânicos [59,60], podendo sofrer degradações via eliminação de Hoffman, produzindo α-olefinas e aminas, entre outras espécies orgânicas. Estes produtos de degradação podem atuar como pró-degradantes da matriz induzindo o aparecimento de cor e a utilização de um excesso desse modificador pode ocasionar o comprometimento da estabilidade térmica e propriedades finais dos nanocompósitos [34,61].

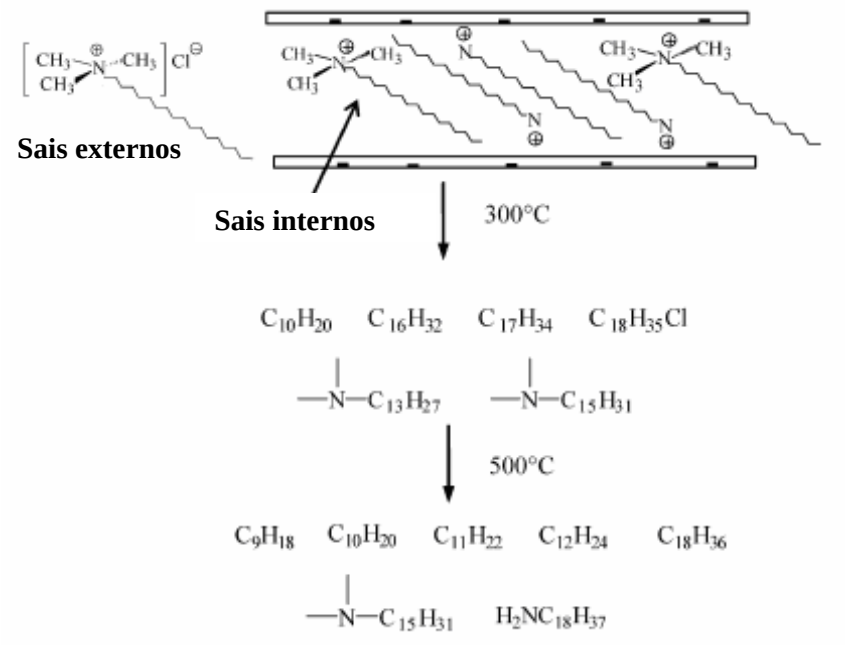


Figura 12: Mecanismo de decomposição dos sais de amônio quaternário [34].

2.2.2 AGENTES COMPATIBILIZANTES

A melhor interação entre carga e matriz está centrada nas características da interface entre eles. A principal função da interface é permitir uma transferência eficiente de tensão da matriz para o reforço. Um dos efeitos que contribuem para a adesão na interface é a atração física entre os átomos da matriz e da superfície inorgânica. A interação química entre as superfícies permite que as tensões mecânicas sofridas pelo material sejam transferidas com mais eficiência da matriz para a carga, conferindo melhores propriedades mecânicas ao material [62]. Visando melhorar a aderência interfacial polímero-argila, às vezes, torná-se necessário o uso de macromoléculas que possuem miscibilidade ao mesmo tempo com a carga e a matriz.

Os agentes compatibilizantes são macromoléculas que deverão atuar na região interfacial em misturas poliméricas heterogêneas. Usualmente, as cadeias do agente interfacial têm uma estrutura em bloco ou graftizada, com um bloco constituído por um dos componentes (matriz) e um segundo bloco ou grupo similar ou miscível com ou outro componente da mistura (carga) [63-67].

Para alcançar a melhor adesão interfacial é importante que a estrutura do compatibilizante penetre nas fases correspondentes a uma profundidade suficiente para garantir o entrelaçamento das cadeias constituintes do polímero e do compatibilizante e promova uma ligação ou interação forte com a carga.

2.2.2.1 POLIPROPILENO FUNCIONALIZADO

O confinamento das cadeias de PP entre as camadas de argila (fator entrópico) e a baixa polaridade (fator entálpico) estabelece interações moleculares desfavoráveis com as cargas inorgânicas de caráter polar. Assim, é necessária a introdução de uma pequena quantidade de grupos polares ou polarizáveis na cadeia do polímero antes da mistura com a argila para se atingir a sua dispersão em escala nanométrica [16].

A funcionalização do PP pode ser terminal ou lateral e tem sido feita com sucesso por meio de reações em solução, no estado fundido e no estado sólido [68]. Em geral, as reações são feitas utilizando-se peróxidos (que geram radicais livres) ou catalisadores para adicionar moléculas com grupos polares na cadeia polimérica [69]. Os agentes de acoplamento mais empregados são os silanos, anidrido maleico e alquilmaleatos, ácido acrílico, ácido itacônico, maleato de etila, acetato de vinila, metacrilato de glicidila e outras moléculas orgânicas tais como aminas e clorosulfonado, além do uso de copolímeros aleatórios ou em bloco [70-73]. Muitos fatores sobre as condições dos monômeros devem ser considerados para a realização dos experimentos, tais como, concentração solubilidade, volatilidade, reatividade e susceptibilidade em homopolimerizar [68,74]. O monômero mais utilizado na funcionalização do PP é o anidrido maleico, pois este tem se mostrado um excelente agente compatibilizante, o qual diminui a tensão interfacial, melhorando a adesão entre as fases e a dispersão das partículas do componente em menor proporção na matriz contínua [75].

Estudos recentes têm mostrado ainda que a utilização de moléculas de baixo peso molecular (plastificantes) e o uso de antioxidantes em conjunto com a funcionalização da matriz melhora ainda mais a compatibilidade da matriz com a carga [76,77].

2.2.2.1.1 POLIPROPILENO FUNCIONALIZADO COM ANIDRIDO MALEICO

A estrutura do monômero anidrido maleico (MA) apresenta ligações conjugadas C=C e C=O que podem participar de reações químicas juntas ou separadamente e são susceptíveis a reações de abertura de anel e de adição na dupla ligação. Quando dissolvido em água, o MA hidrolisa rapidamente, formando ácido maleico [75].

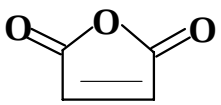


Figura 13: Estrutura química do anidrido maleico.

O mecanismo de graftização do PP com MA inicia com a decomposição térmica do iniciador, geralmente um peróxido. Os radicais livres gerados são capazes de abstrair átomos de hidrogênio das moléculas da cadeia do PP, gerando macrorradicais. Os macrorradicais gerados são altamente reativos e reagem com o monômero (MA) existente no sistema, formando outra espécie reativa. Esta espécie também pode capturar átomos de hidrogênio das moléculas de PP, formando o PP funcionalizado com MA (PPg-MA) e assim, gerando novos macrorradicais que continuam a reação. Porém durante a reação, os macrorradicais formados podem sofrer quebra de cadeia, causada pela cisão β, passando a existir então, a competição entre a funcionalização do monômero na cadeia de PP e a cisão β das moléculas. A importância destes dois processos depende da concentração local de MA e da temperatura da reação [75,78].

O PP pode sofrer reticulação durante a reação de modificação em algumas circunstâncias, entretanto, a reação secundária mais importante é a degradação causada pela cisão β. Este fenômeno pode ocorrer pela alta instabilidade dos macrorradicais terciários formados, fazendo com que o processo de degradação seja extremamente rápido a altas temperaturas. Por isso, para se obter um alto grau de funcionalização é necessário uma baixa incidência de reações indesejadas [75].

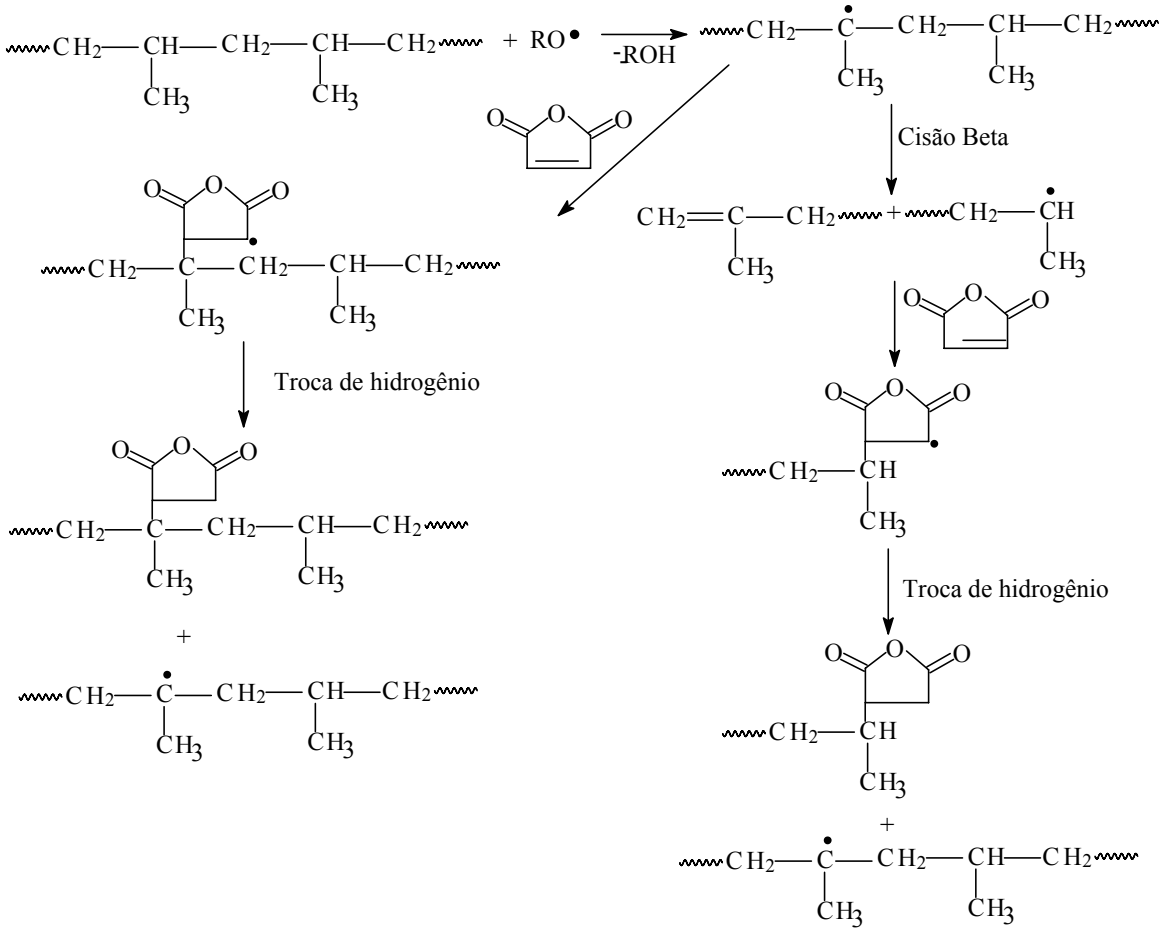


Figura 14: Mecanismo de funcionalização do PP com MA.

O PP-g-MA é o agente compatibilizante mais usado na obtenção de nanocompósitos de PP com MMT organofílicas. Estudos mostram que para promover uma maior dispersão da argila na matriz é necessária uma grande concentração deste compatibilizante: uma mistura 3:1 (em massa) de PP-g-MA: MMT. Porém o PP-g-MA reduz as propriedades finais dos nanocompósitos, além de diminuir o tamanho das partículas originais da argila (reduz a razão de aspecto da argila) [42,79].

Um balanço entre massa molar e o percentual em peso de grupos MA graftizados se faz necessária para compreender o mecanismo de dispersão resultante, já que os grupos polares do PP-g-MA formam ligações de hidrogênio com os grupos hidroxilas (-OH) da superfície da argila, porém esses grupos polares são imiscíveis com a matriz apolar. A ligação imida também poderá ser formada com o sal de amônio [48,80]. Quanto maior %MA e menor for M_w do PP-g-MA maior será a interação com a MMT e menor será a interação com a matriz (pois os grupos MA são imiscíveis com a matriz apolar). A morfologia produzida será intercalada (mais fácil a difusão do PP-g-MA entre

as camadas da MMT), porém quando ocorre o contrário a morfologia será intercalada (em menor quantidade pois mais difícil a difusão) mas ocorrerá esfoliação parcial, pois aumenta a interação (maior entrelaçamentos) com as cadeias do PP. Assim, para maximizar as interações com a carga e com a matriz é necessário que o PP-g-MA apresente uma quantidade intermediária de grupos MA e um peso molecular semelhante ao da matriz para que não haja incompatibilidade com a matriz mas que possua também, compatibilidade com a carga [81,82].

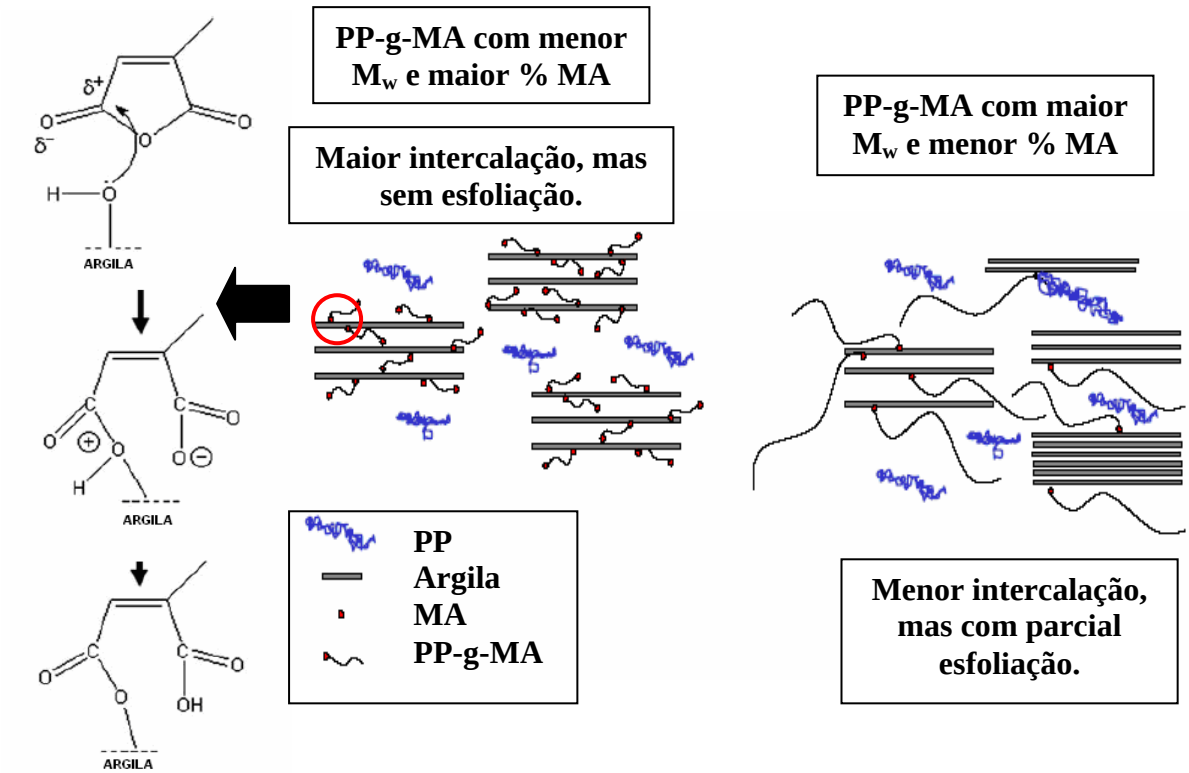


Figura 15: Mecanismo de reação entre argila/PP-g-MA/ PP [81,83].

2.2.3 PROPRIEDADES DOS NANOCOMPÓSITOS

Os nanocompósitos têm apresentado melhorias nas propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e auxiliam na retardação às chamas. Estas melhorias estão diretamente relacionadas com o tipo de morfologia adotada pela carga na matriz.

2.2.3.1 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Os nanocompósitos apresentam um aumento no modulo e na resistência à tensão sem perder o alongamento [52], porém a eficiência deste aumento depende principalmente do grau de esfoliação (máxima interação entre argila-matriz), sua

homogeneidade, além de sua orientação [43]. Quanto maior a esfoliação e orientação ordenada (platelets lado a lado com a mínima distância entre eles) maior será sua capacidade de reforço e também maior será a resistência ao impacto, reduzindo a propagação de microfissuras [84,85].

2.2.3.2 PROPRIEDADES TÉRMICAS

Os nanocompósitos em geral têm apresentado um aumento em sua temperatura de cristalização, pois a argila proporciona na matriz uma nucleação heterogênea, onde há um aumento no número de núcleos (proporcional à concentração de argila) modificando assim, a morfologia dos esferulitos tornando-os menores. O efeito nucleante da argila pode diminuir a cristalinidade da matriz, pois esta leva a uma diminuição do grau de perfeição dos cristalitos [86].

Além disso, os nanocompósitos têm mostrado um aumento bastante significativo de sua temperatura de deflexão térmica (HDT) em relação à resina pura, este efeito está relacionado com o ganho de estabilidade mecânica e térmica devido ao aumento de módulo a temperaturas mais elevadas [40].

2.2.3.3 PROPRIEDADES DE BARREIRA

A capacidade de reduzir a permeabilidade a gases torna a aplicação dos nanocompósitos possíveis em diferentes setores industriais, principalmente no ramo alimentício. Essa propriedade depende da dispersão da argila na matriz (maior razão de aspecto e orientação resultará em menor permeabilidade) [87], da origem e concentração da MMT, além das forças de interação carga-matriz [52,88].

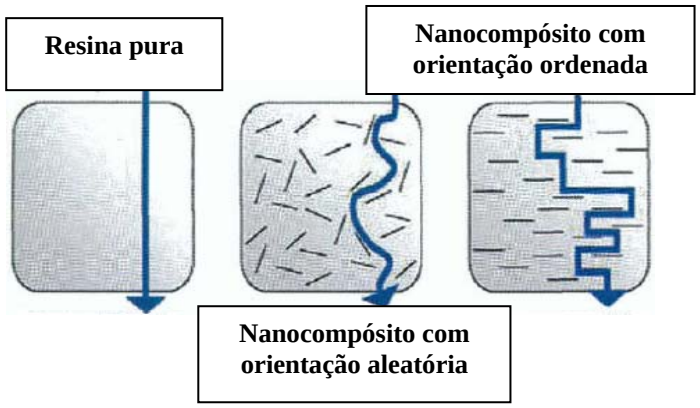


Figura 16: Representação esquemática da difusão de um gás na matriz polimérica.

2.2.3.4 RESISTÊNCIA À CHAMA

A MMT auxilia na redução da chama e propagação do fogo, além de diminuir a incidência de novos focos de incêndio (o material não escoa) [89]. Estudos revelam que esta propriedade é alcançada devido uma possível migração da MMT para a superfície da matriz, inicialmente estruturas esfoliadas, mas com a elevação da temperatura e com a difusão de oxigênio (oxida as cadeias da matriz aumentando sua polaridade), as estruturas intercaladas tornam-se esfoliadas e estas por sua vez migram também para a superfície aumentando a concentração de argila, a qual forma uma camada de cinza protetora. Esta camada na superfície da matriz com alta concentração de argila proporciona um ótimo poder isolante e também atua como barreira para o transporte de massa reduzindo a velocidade de combustão. Além disso, os íons ferro presentes na MMT podem agir como capturadores de radiais livres auxiliando também na resistência à chama [78,90]. Essa migração depende da temperatura, pois a altas temperaturas (250-400°C) a migração diminui e o nanocompósito sofre uma mudança estrutural (torna-se um microcompósito, pois o modificador orgânico é decomposto), além da evolução de gases e bolhas [78].

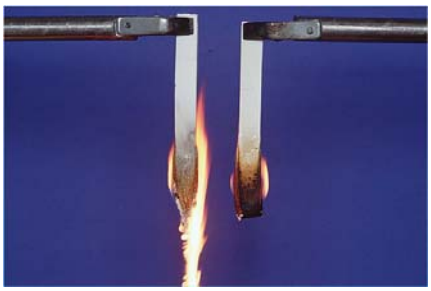


Figura 17: Combustão da resina pura (esquerda) e de um nanocompósito (direita).

2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A difração de Raios-X utiliza o espalhamento coerente da radiação X, por estruturas organizadas (cristais), permitindo realizar estudos morfológicos em materiais, determinando sua estrutura cristalina e sua fração (percentual) cristalina [91].

Com o auxílio desta técnica é possível calcular a distância entre as camadas da argila (d_{001}) nos nanocompósitos através da presença de um pico de reflexão característico (pois a argila é um sólido cristalino organizado em multicamadas) na faixa de $1° < 2\theta < 10°$ e também identificar a distribuição da argila na matriz polimérica, através da lei de Bragg:

$$d = \frac{\lambda . n}{2 . \text{sen}\, \theta} \qquad (2)$$

Onde n corresponde à ordem de difração, λ ao comprimento de onda da radiação incidente, d corresponde ao espaço interplanar do cristal e θ ao ângulo de difração.

Assim, conhecendo a distância (d), obtida da equação (2), é possível avaliar o tipo de morfologia da argila na matriz polimérica, ou seja, quando as cadeias do polímero não penetram entre as camadas da argila, ocorre a formação de um microcompósito (sistema imiscível) e a d_{001} não é alterada, mas quando ocorre o contrário, há uma mudança no pico (d_{001}) para valores menores de 2θ, isto ocorre devido à difusão das cadeias poliméricas entre as camadas da argila promovendo uma expansão em suas intergalerias, porém quando ainda há forte atração entre as camadas da argila (mantêm ainda o seu ordenamento) a morfologia resultante será intercalada, mas quando este ordenamento é totalmente perdido pela penetração das cadeias poliméricas a morfologia resultante será esfoliada e o pico (d_{001}) desaparecerá (fig. 18).

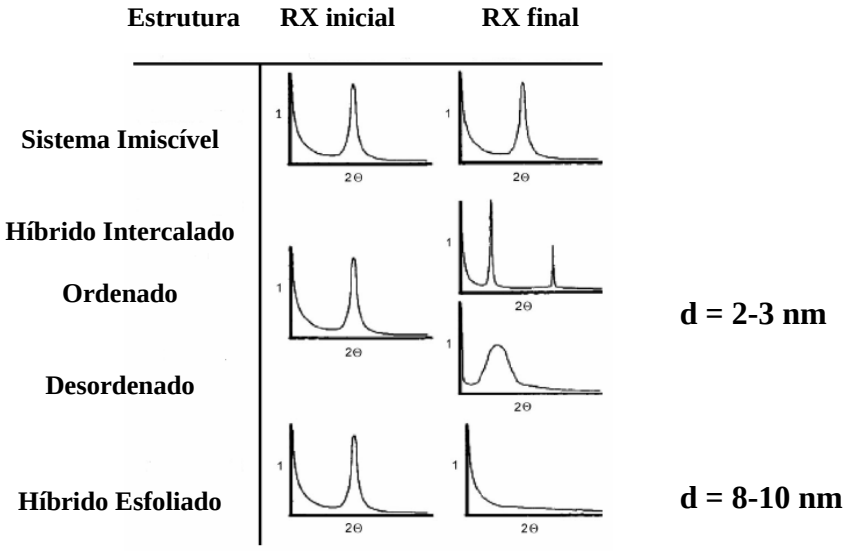


Figura 18: Espectros de RX das diferentes estruturas das argilas numa matriz [92].

Além disso, pode-se determinar também a proporção entre os estados cristalinos e amorfos da matriz polimérica a ângulos maiores e também alterações na estrutura cristalina do polímero ocasionada pela adição da argila, pois esta pode favorecer a formação de uma fase cristalina metaestável, como por exemplo, a fase β e/ou γ (ao invés da fase α) na porção cristalina do polipropileno.

2.3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

Na microscopia eletrônica de transmissão um feixe de elétrons incide sobre a superfície da amostra (com espessura na faixa de 70 a 100 nm) e a parcela de elétrons transmitidos é projetada sobre uma tela fosforescente ou filme fotográfico, onde a imagem pode ser visualizada, o contraste entre a matriz e a carga resulta de variações na espessura, abertura da lente objetiva e mudanças locais de composição entre os constituintes da amostra [93,94]. Assim, a principal exigência para o sucesso da análise é o contraste e a transparência do filme ao feixe de elétrons, ou seja, os elétrons devem atravessar a amostra sem provocar alterações microestruturais, ou danos na amostra decorrentes de dosagem excessiva de radiação.

A MET pode detectar partículas com dimensões na ordem de 0,1 mm a 0,3 nm fornecendo assim, informações em nível superficial ou atômico da microestrutura dos materiais, como por exemplo, as dimensões e os tipos de estruturas lamelares nos polímeros, a dispersão, a orientação e o tamanho da argila na matriz (nanocompósitos).

2.3.3 ANÁLISE MECÂNICO DINÂMICA (DMA)

A análise mecânico-dinâmica (DMA) tem como um dos principais objetivos relacionar as propriedades macroscópicas, tais como as propriedades mecânicas, às relaxações moleculares associadas a mudanças conformacionais e a deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares [98].

A análise mecânico-dinâmica consiste, de modo geral, em se aplicar uma tensão ou deformação mecânica oscilatória, normalmente senoidal, de baixa amplitude a um sólido ou líquido viscoso, medindo-se a deformação sofrida por este ou a tensão

resultante, respectivamente, sob variação de freqüência ou de temperatura. O comportamento mecânico ou dinâmico-mecânico de um material será governado por sua viscoelasticidade, que será função do tipo de ensaio e de solicitação aplicados. Dependendo da resposta ao estímulo mecânico, o material pode ser classificado como elástico ou viscoso [99].

Materiais poliméricos apresentam comportamento mecânico intermediário ao elástico e ao viscoso, sendo denominados viscoelásticos. A contribuição elástica e viscosa para o comportamento mecânico do polímero depende da temperatura e da escala de tempo do experimento [99]. Este tipo de análise permite a separação da contribuição elástica (módulo de armazenamento) e viscosa (módulo de perda) em materiais viscoelásticos, em função tanto da temperatura como do tempo:

$$E' = E^* \cos \delta \qquad (3)$$

Onde $E = (\sigma_0/\varepsilon_0)$ σ_0 = tensão inicial e ε_0 = deformação inicial e δ = ângulo de defasagem

O módulo de armazenamento (E') é uma medida da energia mecânica que o material é capaz de armazenar, em determinadas condições experimentais, na forma de energia potencial ou elástica. A razão entre a amplitude da componente da tensão fora de fase em relação à deformação pela amplitude da deformação é definida como módulo de perda (E'').

$$E'' = E * \text{sen}\, \delta \qquad (4)$$

O módulo de perda é diretamente proporcional ao calor dissipado (H) por ciclo, de acordo com a equação:

$$H = \pi E'' \varepsilon_m^2 \qquad (5)$$

onde, ε_m é o valor máximo da deformação durante o ciclo.

Esta dissipação de calor é atribuída, por exemplo, ao movimento de longos segmentos da cadeia principal, como ocorre na transição vítrea ou a relaxações de

segmentos laterais resultantes, por exemplo, de rotações em torno de ligações químicas [98].

Dividindo-se a equação (4) pela equação (3) tem-se:

$$E''/E' = (E^* \text{sen}\delta) / (E^* \cos\delta) = \tan\delta \qquad (6)$$

Onde tan δ é denominada fator de perda ou "damping" [98]. A razão adimensional entre a energia perdida por ciclo (normalmente dissipada na forma de calor) pela energia máxima estocada por ciclo (e, portanto, totalmente recuperável) é dito amortecimento, atrito interno ou tangente de perda (tanδ) [91].

Quando há uma variação de freqüência ou de temperatura os materiais poliméricos podem sofrer mudanças em seu comportamento dinâmico-mecânico: 1) a baixas temperaturas ou altas freqüências o polímero comporta-se como um material vítreo e, portanto, rígido, devido aos altos tempos de relaxação comparativamente à escala de tempo do experimento. Sob estas condições o módulo de armazenamento é alto e o de perda é baixo; 2) a altas temperaturas ou baixas freqüências, os movimentos internos respondem à tensão aplicada. Dessa forma, tanto o módulo de armazenamento como o de perda são baixos, correspondendo ao comportamento viscoso; 3) quando a freqüência do experimento é comparável à freqüência dos movimentos internos do material na temperatura na qual é feita a medida, o módulo de armazenamento diminui com o aumento da temperatura ou com a diminuição da freqüência, e o módulo de perda exibe um máximo, correspondendo ao comportamento viscoelástico [98].

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

Para a realização deste trabalho foram utilizados os seguintes reagentes e solventes:

Tabela 1: Argilas Montmorilonita organicamente modificadas.

Nome	*CEC (meq/100g)*	*Tipo e quantidade de Modificador orgânico**	*Umidade máx. (%)*	*d_{001} (Å) Fornecedor*	*d_{001} (Å) Calculado*	*Fornecedor*
Cloisite 15A	125	$(CH_3)_2(HT)_2N^+$ 42,2% em peso	2	31,5	33,9	Southern Clay
Cloisite 20A	95	$(CH_3)_2(HT)_2N^+$ 37,0% em peso	2	24,2	26,8	Southern Clay
Viscogel ED	-	$(CH_3)_2(HT)_2N^+$ 39,6% em peso	3	-	29,4	Bentec
Nanomer I44P	-	$(CH_3)_2(HT)_2N^+$ 37,0% em peso	-	-	27,6	Nanocor
Nanofil 5	-	$(CH_3)_2(C_{18})_2N^+$ 34,7% em peso	3	28	33,9	Süd-Chemie

***HT = grupamento graxo hidrogenado (≅ 65% C_{18}, ≅30% C_{16}, ≅5% C_{14}) e contra íon = Cl^-**

*** % calculada por TGA referente à região de decomposição térmica do sal de amônio (200-500°C) [105]**

- Homopolímero de polipropileno comercializado pela Braskem S/A sob o nome H-503, na forma de esferas sem adição de aditivos, com índice de fluidez de 3,5g/10min (230°C/2,16kg) e densidade de 0,905 g/cm^3.
- Polipropileno funcionalizado comercializado pela Crompton sob o nome Polybond 3002, com 0,2% em peso de anidrido maleico e com índice de fluidez de 7,0g/10min (230°C/2,16kg).
- Polipropileno glicol com peso molecular de 1000g/mol, viscosidade de 190cP, densidade de 1,005g/ cm^3 e temperatura inicial de solidificação de -36°C.
- Óleo mineral comercializado pela Empresa Carioca de Produtos Químicos S.A sob o nome EMCA 350, composto por uma mistura de hidrocarbonetos saturados parafínicos e naftênicos obtidos a partir de hidrogenação catalítica a alta pressão de destilados de petróleo, com viscosidade de 145cP e densidade de 0,865 g/cm^3.
- Estearato de cálcio como lubrificante. São obtidos a partir da estearina vegetal ou animal, constituído de duas ligações da estearina com o metal. Fórmula geral: Ca $(C_{18}H_{35}O_2)_2$.
- MEK – Metil Etil Cetona: comercializado pela Nuclear, grau de pureza PA, com ponto de ebulição de 79,6°C e densidade de 0,806 g/cm^3.

- Antioxidante comercializado pela Ciba sob o nome Irganox B-215, contendo uma mistura 2:1 de um fosfito (Irgafos 168) e de um antioxidante fenólico (Irganox 1010).

3.2 OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO

Todos os nanocompósitos produzidos neste trabalho foram processados em extrusora Haake Modelo Rheomex PTW16/25 de duplo parafuso co-rotatórios com L/D = 25. Esta extrusora é dotada de cinco zonas de aquecimento com funções distintas, tais como, zona de alimentação (dotada de um dosador de sólidos); zona de alimentação secundária (dotada de um dosador de líquidos); zona intermediária de mistura; zona de degasagem e zona de compressão contra a matriz. A matriz tem a forma cilíndrica com 20 mm de comprimento e 1 mm de diâmetro. O perfil de temperatura utilizado foi de 170/175/175/180/185/190 nas respectivas zonas, a velocidade da rosca foi de 80 rpm e a taxa de alimentação foi aproximadamente 10g/min. A configuração da rosca apresenta um perfil cisalhante intermediário, pois altas taxas de cisalhamento e longos tempos de mistura podem levar a uma menor esfoliação e diminuição da razão de aspecto da MMT [46].

Primeiramente, a argila (2 ou 5% em peso) foi inchada com solvente (MEK) sob agitação mecânica (liquidificador industrial Metvisa) por cinco minutos, após este tempo foi adicionado 1% em peso de EMCA ou PPG 1000 à suspensão e voltou-se a agitar por mais dez minutos. A quantidade de solvente variou em torno de 200ml (2% de argila) e 400ml (5% argila) para um total de 700g de material processado. Esta mistura foi dosada com o auxílio de uma bomba peristáltica na zona secundária de alimentação.

O homopolímero foi previamente misturado a um antioxidante IB215 (2000 ppm), a um lubrificante estearato de cálcio (500 ppm) e a um agente compatibilizante (0, 2, 5 ou 10% em peso). Esta composição foi alimentada com o auxílio de um dosador de sólido na zona de alimentação primária.

Depois de processado, os nanocompósitos foram granulados, deixados em repouso na capela ou na estufa à vácuo (Napco modelo 5830) por 4 horas a 40°C e então, injetados em uma injetora (Battenfeld Plus 350) com perfil de temperatura de 180-190°C

e temperatura do molde de 60°C, segundo norma ASTM D 4101-55b, na forma de gravata, conforme a norma ASTM D638-03 tipo I.

O processo utilizado foi patenteado através de uma parceria Braskem/UFRGS e está representado na figura 19:

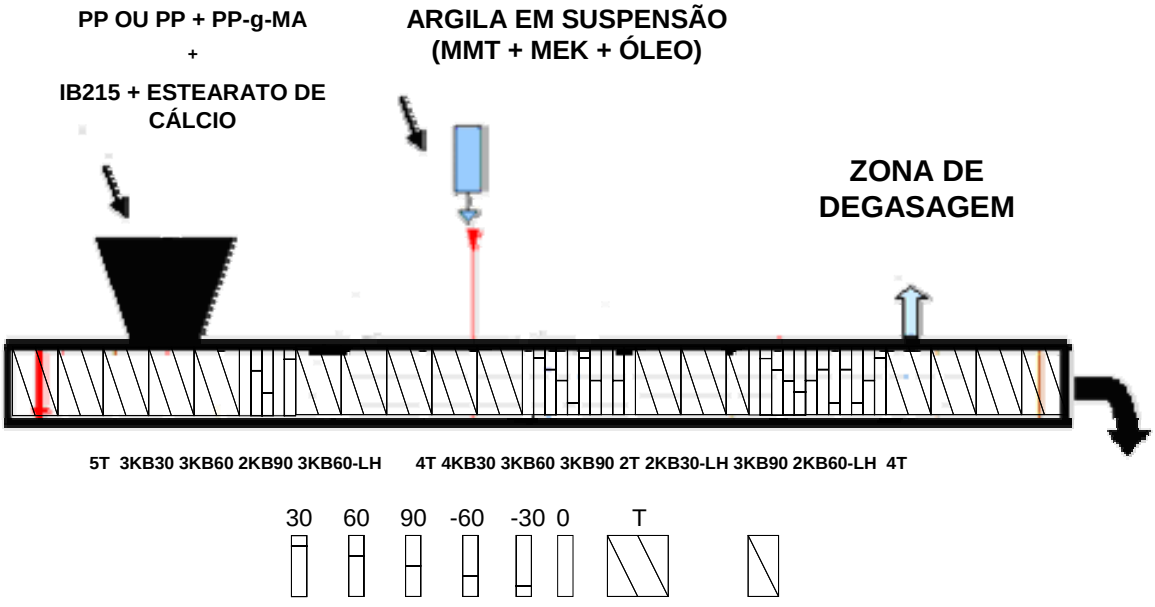


Figura 19: Esquema do processamento de nanocompósitos de PP.

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS

3.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A difração de Raios-X foi utilizada para determinar a distância interplanar (d_{001}) entre as camadas da argila, isto é feito medindo a posição dos picos máximos característicos das argilas, que são detectados a baixo ângulo e através destes foi calculada a d_{001} utilizando-se a lei de Bragg.

As amostras das argilas foram analisadas na forma de pó e as amostras dos nanocompósitos de PP na forma de filmes finos, prensados em prensa hidráulica (Carver, série Monarch, modelo 3710) a 190°C por cinco minutos utilizando pressão de 6lbf.

As medidas de raios-X foram realizadas em radiação de CuK_α com filtro de comprimento de onda de λ = 1,541 Å em um Difratômetro Siemens D-500. As condições de análise utilizadas foram: ângulo inicial = 2°, ângulo final = 30°, passo = 0,05° e tempo por ponto = 2 s.

3.3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

Esta técnica possibilita a avaliação da dispersabilidade da argila na matriz polimérica (morfologia exata), como também determina as dimensões da argila na matriz.

Para obtenção dos cortes dos nanocompósitos (cortados perpendicularmente ao fluxo do corpo de prova injetado – porção mediana) foi utilizada uma câmara criogênica acoplada ao ultramicrótomo Leica Ultracut UCT e esta foi mantida na temperatura de -80ºC. Posteriormente, com o auxílio de uma lâmina de vidro, obtiveram-se cortes ultrafinos com espessura de aproximadamente 80nm, que foram coletados em telas de cobre de 300 mesh. Todas as amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de transmissão (JEOL JEM-1200 Ex II) com tensão de aceleração de 80kV.

3.3.3 TERMOGRAVIMETRIA (TGA)

A termogravimetria é uma técnica que permite a determinação de variações de massa de um material em função de sua temperatura e das condições ambientais a que este é submetido. Esta técnica á amplamente utilizada nos estudos e pesquisas de materiais poliméricos. A instrumentação consiste em uma microbalança acoplada a um forno com temperatura programável e controle da atmosfera permitindo determinar a temperatura de uma transformação química e medir a variação de massa envolvida na reação, realizar estudo de composição química em materiais compostos ou combinados de materiais orgânicos e minerais e também, determinar parâmetros e condições de estabilidade térmica dos materiais [95].

Esta técnica foi realizado em um aparelho T.A modelo Q A 50 e utilizada para a obtenção dos seguintes parâmetros:

- Resíduo inorgânico e orgânico das argilas;
- Perfil de decomposição das argilas, resina pura, branco (PP+MEK) e dos nanocompósitos;
- Resíduo inorgânico final dos nanocompósitos.

Para a realização das análises foram utilizadas em torno de 10,0 ± 0,3 mg de amostra (em forma de filme). As amostras foram submetidas a aquecimento de 80°C (equilíbrio por 5 minutos) até 900°C a uma velocidade de aquecimento de 20°C/min sob atmosfera de nitrogênio.

3.3.4 ANÁLISE TÉRMICA POR CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL (DSC)

A cristalização da matriz polimérica e os efeitos térmicos que a carga proporciona podem ser monitorada por diversas técnicas e entre as mais utilizadas esta a calorimetria diferencial de varredura (DSC). Esta técnica baseia-se na variação de entalpia de uma amostra em função da temperatura ou tempo. Esta técnica fornece os valores de temperaturas de fusão (T_m) e de cristalização (T_c), temperatura de transição vítrea (Tg), da variação de entalpia de fusão (ΔH_m) e do grau de cristalinidade (X_c) das amostras. Além, de poder avaliar a cinética de cristalização de termoplásticos, acompanhar as reações de cura de termorrígidos, determinar o calor específico e homogeneidade de misturas poliméricas, entre outras aplicações [96].

As análises térmicas por calorimetria diferencial de varredura foram realizadas em DSC Thermal Analyst 2100/TA Instruments.

O grau de cristalinidade foi determinado a partir da seguinte relação:

$$X_C = \frac{\Delta H_m}{w.\Delta H_m^0} \cdot 100 \qquad (7)$$

Onde: ΔH_m é o calor de fusão da substância pura com 100% de cristalinidade; w é a fração em peso do PP e PPg-MA encontrado no nanocompósito. O valor de ΔH_m^0 para o PP foi de 190 J/g [116].

Para a realização das análises foram utilizadas em torno de 7,0 ± 0,3 mg de amostra (em forma de filme). As amostras foram submetidas a aquecimento de 50°C até 200°C a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min. Na temperatura desejada, foi mantida por 5 minutos e resfriadas até 30°C, na mesma taxa, sob atmosfera de nitrogênio. O ciclo foi repetido e os valores de Tm, Tc, Xc foram obtidos no segundo ciclo.

3.3.5 TEMPERATURA DE DEFLEXÃO TÉRMICA (HDT)

Este ensaio mostra a temperatura na qual uma quantidade arbitrária de deflexão ocorre sob efeito de uma carga pré-escolhida. No teste uma barra de seção transversal retangular é ensaiada como se fosse uma viga, no centro da qual é aplicada uma força. A temperatura de deflexão térmica é aquela na qual o corpo de prova sofre uma deflexão de 0,25 mm [97].

A temperatura de deflexão térmica dos nanocompósitos, da resina pura e do branco foram realizadas em um aparelho T.A modelo Q A 800 operando em modo de "three point bending" com dimensões aproximadas de 50,00 x 3,2 x 12,77 mm e com uma força de 0,79 N. As medidas foram realizadas a 1Hz. As amostras foram mantidas em isoterma de 30°C por 10 minutos e aquecidas sob uma taxa de 2°C/min até 120°C. A temperatura de deflexão térmica foi obtida quando o corpo de prova (injetado) sofreu uma deflexão de 0,25 mm.

3.3.6 ANÁLISE MECÂNICO DINÂMICA (DMA)

As análises mecânico-dinâmicas (DMA) foram realizadas em um aparelho T.A modelo Q A 800 operando em modo de "single cantillever" com dimensões aproximadas de 17,80 x 3,16 x 12,75mm. As medidas foram realizadas a 1Hz. As amostras, obtidas a partir de corpos de prova injetados, foram analisadas em perfil de temperaturas de -30ºC até 130ºC com taxa de aquecimento de 3ºC/min.

3.3.7 PROPRIEDADES MECÂNICAS

3.3.7.1 ENSAIO DE FLEXÃO

O comportamento mecânico de um material reflete a relação entre a sua resposta ou deformação a uma carga ou força que esteja sendo aplicada. Dentre os fatores a serem considerados incluem-se a natureza da carga aplicada e a duração da sua aplicação, bem como as condições ambientais [100].

O ensaio de flexão mede a força necessária para deformar (envergar) um corpo de prova e assim com este teste obtém-se o módulo de flexão, que é uma indicação da rigidez do material. Os valores obtidos com esta técnica dependerão da forma de preparação do corpo de prova, da velocidade de realização do ensaio e do ambiente no qual o teste é realizado.

Para submeter o corpo de prova a um esforço de flexão utiliza-se um dispositivo de carga de três pontos: dois pontos de apoio e um ponto central de aplicação de força. Através do teste se obtém uma curva tensão-deformação que permite o cálculo de elasticidade do material (referente à porção linear da curva), conforme fig.20. Geralmente os corpos de prova têm o formato em forma de gravata e tamanho conforme a ASTM D638. Para o polipropileno, por exemplo, é do tipo I com largura interna de 13 mm, largura externa de 19 mm, comprimento total de 165 mm e espessura de 3,2 mm.

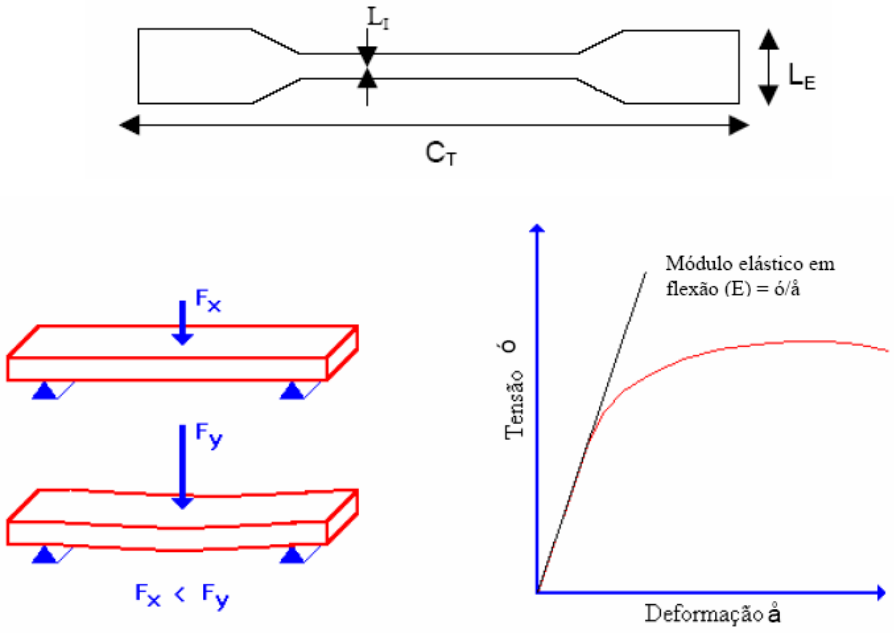


Figura 20: Dimensões de um corpo de prova do tipo gravata e a curva tensão-deformação obtida em um ensaio de flexão [97].

Os corpos de prova do tipo gravata foram ambientados por 24 horas à 23°C ± 2 com umidade de 50% ± 5 para a realização do ensaio em Máquina de Ensaios Universal Instron, modelo 4466 à uma velocidade de 13 mm/min, conforme norma ASTM D 790.

3.3.7.2 IMPACTO IZOD (23°C)

A principal aplicação desse ensaio refere-se á caracterização do comportamento dos materiais, na transição da propriedade dúctil para a frágil como função da temperatura. Assim, a resistência ao impacto dependerá da velocidade de aplicação da carga, do ambiente térmico e químico e das propriedades do material, como comprimento, empacotamento, taticidade e alinhamento das cadeias e das forças de ligação [101].

Com o auxílio de uma Máquina de impacto CEAST modelo 6545, os corpos de prova, em forma de barra com espessura (fig. 21) de 3,2 mm e largura de 10 mm com entalhe, foram presos verticalmente pela parte inferior sofrendo um impacto 4 J de energia de um martelo em forma de pêndulo. Os testes de impacto Izod foram realizados segundo norma ASTM D 256-97 a 23°C após 40 horas de sua injeção e sob uma velocidade de impacto de 3,46 m/s.

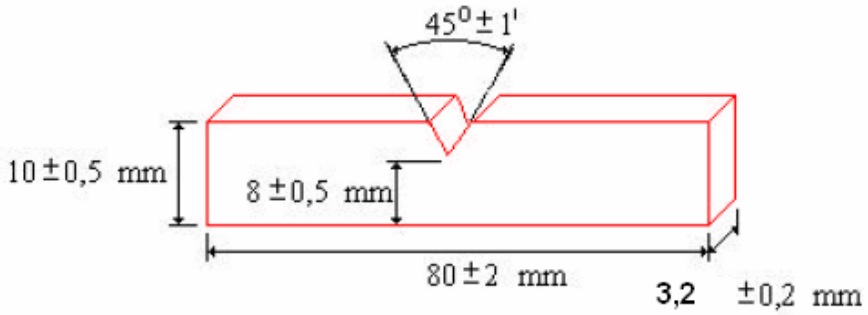


Figura 21: Representação esquemática das dimensões do corpo de prova para polipropileno [97].

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MONTMORILONITAS ORGANOFÍLICAS

4.1.1 Análise Estrutural das MMTs Organofílicas por Difração e Fluorescência de Raios-X e Termogravimetria

A distância interplanar é característica de cada argila e esta distância varia principalmente com a quantidade e estrutura do cátion orgânico presentes entre sua camadas, além de sua densidade de carga iônica e temperatura. Na figura 22 e tabela 2 estão representadas as distância interplanares das cinco MMT organofílica utilizadas neste trabalho.

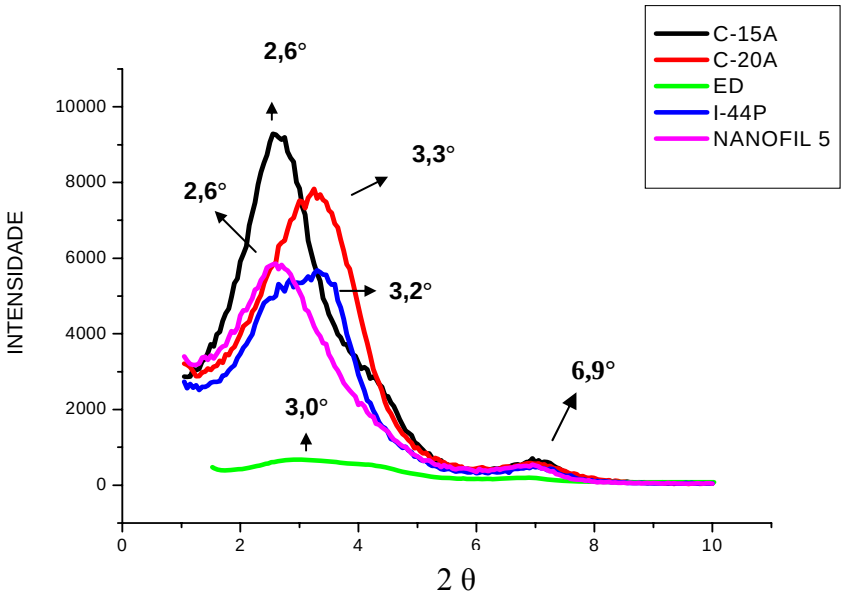


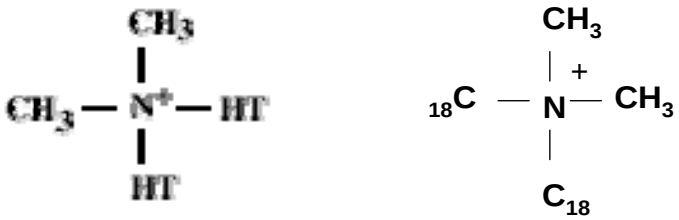
Figura 22: Raios-X das MMTs organofílicas.

Tabela 2: Cálculo das distâncias interplanares e dos resíduos orgânicos e inorgânicos das argilas organofílicas.

Argila	*2 θ (1º pico)*	*2 θ (2º pico)*	*d_{001} (nm)*	*d_{002} (nm)*	*Resíduo Orgânico (% em peso)*	*Resíduo Inorgânico (% em peso)*
C-15 A	2,6	6,9	3,39	1,3	42,2	56,31
ED	3,0	6,9	2,94	1,3	39,6	59,00
I44-P	3,2	6,9	2,76	1,3	37,0	61,95
C-20 A	3,3	6,9	2,68	1,3	37,0	62,52
Nanofil 5	2,6	6,9	3,39	1,3	34,7	63,55

Essas argilas apresentam distâncias similares entre si, sendo duas com maiores distâncias (C-15A e Nanofil 5), uma intermediária (ED) e duas com menores distâncias (C-20A e I44P) entre suas camadas. As argilas C15A, C-20A, ED e I44P possuem a mesma estrutura do sal de amônio, assim pode-se observar que as quatro argilas variam sua distância (d_{001}) conforme a sua quantidade de resíduo orgânico, ou seja, à medida que aumenta a quantidade de modificador (resíduo orgânico) aumenta a distância entre suas camadas, dessa forma a C-15A têm a maior distância e a C-20A têm a menor distância entre suas camadas. Já a Nanofil 5 possui a menor quantidade de resíduo orgânico (34,7%) que as demais, porém apresenta a mesma distância que a C-15A (que possui a maior quantidade de modificador- 42,2% e a maior distância que as demais argilas), isto se deve à diferença na estrutura do seu modificador orgânico, pois este possui duas cadeias alquílicas com 18 carbonos cada, enquanto que as demais possuem duas cadeias de ácido graxo com menores comprimentos (aproximadamente 65% C_{18}, 30% C_{16}, 5% C_{14} cada). A estrutura química dos sais de amônio quaternário das argilas está representada na fig. 23.

.



(a) (b)

Figura 23: Estrutura química dos sais de amônio quaternário das MMTs organofílicas: (a) C-15A, C-20A, ED e I44P; (b) Nanofil 5.

O pico em 6,9° sugere que uma pequena porcentagem da argila não foi modificada pelo sal de amônio quaternário, pois esse pico corresponde ao da argila sódica.

A distância entre as camadas da argila e a quantidade de modificador são alguns dos fatores que influenciam na dispersão da carga na matriz e consequentemente nas propriedades finais dos nanocompósitos.

Outro fator que influencia nas propriedades dos nanocompósitos é a pureza da MMT [31]. Através da fluorescência de raios-X podemos identificar os metais presentes em sua estrutura. Alguns destes metais podem agir como impurezas, modificando sua cor, agindo como concentradores de tensões prejudicando nas propriedades mecânicas, dificultando a esfoliação da MMT na matriz, diminuindo assim, sua razão de aspecto e consequentemente suas propriedades de barreira, além destes metais agirem como catalisadores na degradação do nanocompósito, diminuindo sua estabilidade térmica [31,117]. Na figura 24 pode-se observar que todas as argilas possuem uma quantidade de cátions metálicos trocáveis de sódio e cálcio e os ânions cloro para contrabalancear a carga na sua superfície, além dos metais alumínio e silício constituintes de suas folhas e os metais magnésio e ferro resultantes da substituição isomórfica da argila. A argila pode adsorver moléculas orgânicas em sua superfície, por isso um excesso de sal de amônio, ou outras moléculas e metais presentes, podem agir como impurezas. A presença de ferro ou outros metais podem potencializar ainda mais essas moléculas como impurezas indesejáveis [36]. A argila I44P apresenta a maior quantidade de elementos inorgânicos (alumínio-silício) enquanto que a ED apresenta a menor quantidade de porção inorgânica em relação às demais argilas.

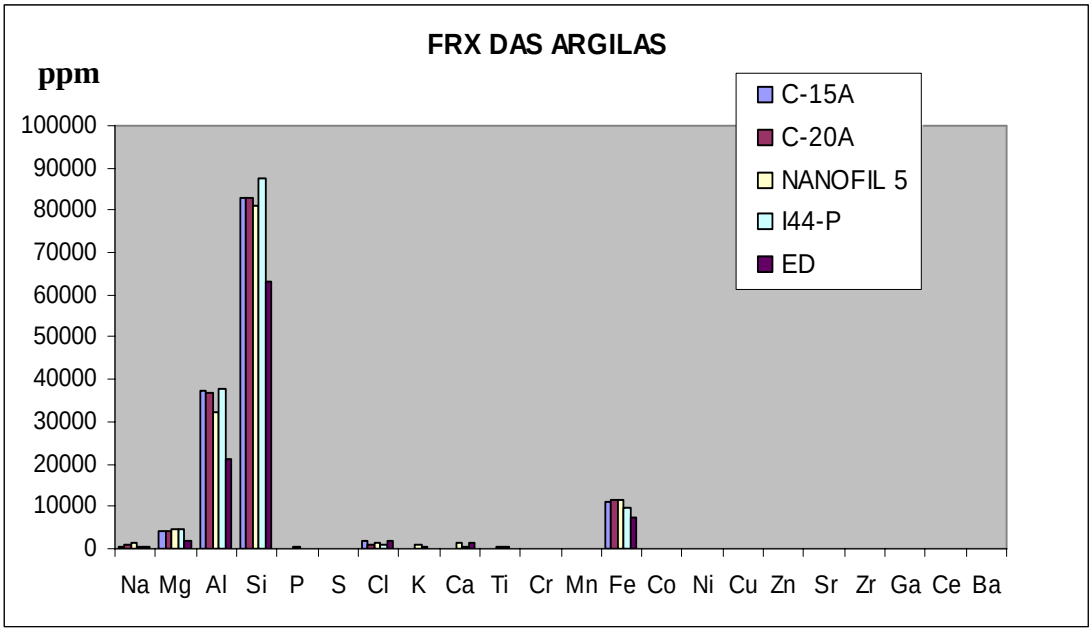


Figura 24: Fluorescência de Raios-X das MMTs organofílicas.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DE PP

4.2.1 PROPRIEDADES TÉRMICAS

As nanocargas podem mudar o grau de cristalinidade, a taxa de cristalização e/ou suprimir a formação de uma fase cristalina termodinamicamente estável e estabilizar uma fase metaestável na matriz polimérica [52].

A adição de plastificantes como EMCA ou PPG ou o uso de PP-g-MA e MEK não influenciam nas propriedades térmicas dos nanocompósitos, tais como Tm, Tc e Xc (conforme dados das tabelas 3 e 4).

4.2.1.1 Efeito do Tipo e Concentração das MMTs

Tabela 3: Propriedades térmicas dos brancos e dos nanocompósitos de PP com 5% de argila organofílica.

Amostra (% peso) 5%MMT	Resíduo Inorgânico (%)*	Tm (°C)	Tc (°C)	Xc (%)	HDT (°C)
		Brancos			
PP PURO	-	164	113	53	86
PP+MEK	-	163	113	57	83
		1% EMCA			
C-15A	4,3	163	116	55	93
C-20A	5,3	164	118	50	98
ED	5,1	163	118	59	94
I44P	4,0	164	118	53	91
NANOFIL 5	4,9	163	119	48	96
		1% PPG			
C-15A	4,4	163	115	54	101
C-20A	5,0	165	114	58	112
ED	4,1	163	115	60	103
I44P	4,5	163	116	56	111
NANOFIL 5	5,0	163	117	58	101
		5% PP-g-MA + 1% EMCA			
C-15A	3,4	163	119	54	92
C-20A	5,4	164	117	48	98
ED	3,2	163	116	52	94
I44P	4,2	164	119	51	97
NANOFIL 5	4,9	163	116	47	97
		10% PP-g-MA + 1% EMCA			
C-15A	5,9	163	120	55	92
C-20A	4,3	163	117	58	100
ED	5,0	164	118	58	95
I44P	5,2	163	119	51	101
NANOFIL 5	5,5	163	119	47	102

***** Calculado por TGA conforme o percentual inorgânico de cada tipo de argila.

Tabela 4: Propriedades térmicas dos brancos e dos nanocompósitos de PP com 2% de argila organofílica.

Amostra (% peso) 2%MMT+1%PPG	Resíduo Inorgânico (%)*	Tm (°C)	Tc (°C)	Xc (%)	HDT (°C)
		Brancos			
PP PURO	-	164	113	53	86
PP+MEK	-	163	113	57	83
		SEM PP-g-MA			
C-15A	3,0	163	113	53	107
C-20A	1,8	164	113	56	92
ED	2,2	164	113	55	95
I44P	2,4	163	114	57	101
NANOFIL 5	2,2	164	114	56	98
		2% PP-g-MA			
C-15A	2,0	163	114	55	111
C-20A	2,2	164	114	48	97
ED	2,9	163	114	52	106
I44P	2,1	165	114	49	90
NANOFIL 5	2,7	163	116	57	103
		5% PP-g-MA			
C-15A	2,3	163	115	54	94
C-20A	2,1	163	115	55	103
ED	2,9	166	115	48	94
I44P	2,9	163	115	55	97
NANOFIL 5	2,8	162	115	55	106

***** Calculado por TGA conforme o percentual inorgânico de cada tipo de argila.

Todos os sistemas apresentaram uma pequena variação do resíduo inorgânico final (porcentagem de argila real no sistema) que não proporcionou mudanças nas propriedades térmicas dos nanocompósitos.

De um modo geral, a temperatura de fusão de um material está relacionada com a espessura da lamela dos cristalitos e a perfeição cristalina [83,102]. Quanto maior a espessura da lamela e a perfeição dos cristalitos, maior é a temperatura de fusão. Baseado neste conceito, o pico de fusão em temperatura maior estaria relacionado com os cristalitos termodinamicamente mais estáveis e o pico de fusão à temperatura mais baixa estaria relacionado com os cristalitos menos estáveis. Podemos observar nas tabelas 3 e 4 que a adição de argila ou qualquer outro aditivo não modificou a Tm do polipropileno.

O efeito nucleante da argila depende de sua origem e do tratamento sofrido para sua obtenção, além de sua concentração e dispersão na matriz [40]. Assim, a argila age como núcleos de cristalização na matriz proporcionando um aumento em sua Tc, ou seja, quanto maior sua concentração e melhor dispersão na matriz maior serão os números de núcleos e consequentemente maior será a Tc do nanocompósito [103]. Este aumento de núcleos na matriz diminui o tamanho dos esferulitos formados podendo ocasionar também uma diminuição na sua cristalinidade devido à imperfeição dos cristalitos gerada pela rápida velocidade de crescimento desses núcleos (menor tempo para o empacotamento das cadeias poliméricas), porém a cristalinidade dos nanocompósitos é semelhante à resina pura.

A presença de 5% MMT nos sistemas favoreceu o comportamento nucleante da argila aumentando a Tc dos sistemas. Este efeito pode ser comprovado nas tabelas 3 e 4. Na tabela 4 onde a concentração de argila é menor (2%), o efeito nucleante da argila praticamente não existe, pois é necessária uma concentração crítica para que este efeito ocorra, mas à medida que aumenta a polaridade do sistema (adição de PP-g-MA) torná-se um pouco evidente, mas não conclusivo este efeito.

A presença de MEK promoveu uma pequena diminuição na HDT da resina base (de 86°C para 83°C), mas a adição de argila na matriz de polipropileno proporcionou um aumento significativo (entre 4° a 26°C) em sua temperatura de deflexão térmica (conforme os dados das Tab. 3 e 4). Esta variação no aumento da HDT é controlada principalmente pela presença de modificador orgânico entre as camadas da argila, isto é, as argilas que apresentam menor quantidade de modificador (Nanofil 5, C-20A e I44P) apresentam maior HDT, pois o sal de amônio diminui a estabilidade térmica dos nanocompósitos, facilitando sua degrabilidade e diminuindo assim, sua HDT. Além disso, esta propriedade pode ser influenciada (em menor proporção) pela quantidade de argila e também pela presença do PPG (plastificante) conforme as figuras 25 e 26, mas o uso de PP-g-MA não é capaz de modificá-la.

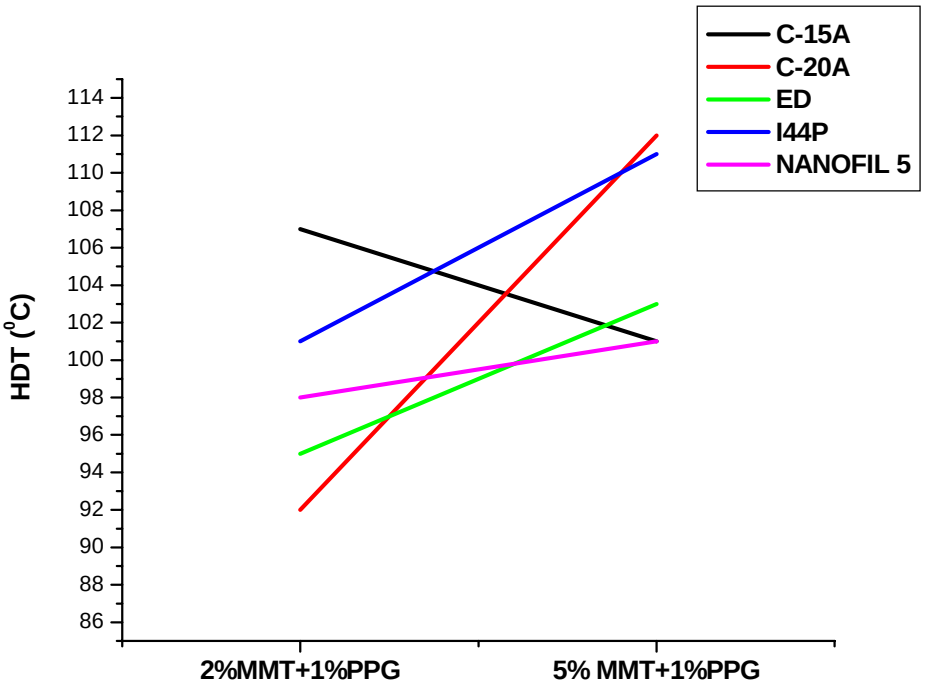


Figura 25: A influência da quantidade de MMT na HDT.

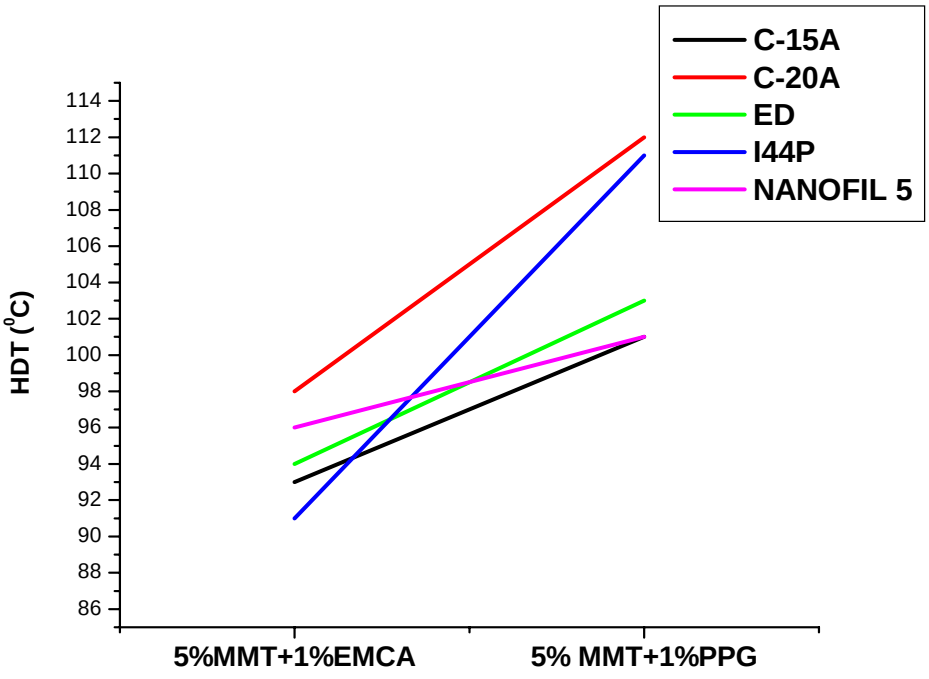


Figura 26: A influência do tipo de plastificante na HDT.

Uma maior quantidade de carga proporciona um aumento na estabilidade térmica e mecânica (aumento na resistência) dos nanocompósitos de PP favorecendo um ganho

na HDT. A adição de PPG auxilia na estabilidade mecânica da argila na matriz, pois este tipo de plastificante tem ação encapsulante, o qual promove a lubrificação da carga na matriz melhorando sua homogeneidade, contribuindo dessa maneira, ainda mais no aumento de HDT. A argila C-15A possui diminuição em sua temperatura de deflexão térmica com o aumento da quantidade de MMT, pois quanto mais argila com maior quantidade de modificador orgânico menor será a estabilidade térmica resultante (o modificador possuir menor estabilidade térmica).

4.2.2 ESTABILIDADE TÉRMICA

As nanopartículas podem inibir ou melhorar a degradação da matriz polimérica [52], pois quanto maior a intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas de argila maior será sua razão de aspecto e a estabilidade térmica é melhorada. Além disso, a argila possui a capacidade de adsorver moléculas pequenas em sua superfície, tais como as moléculas de antioxidantes, e isso torna a matriz mais suscetível a degradar (o efeito do antioxidante adicionado a matriz é suprimido) [104].

De um modo geral os nanocompósitos de argilas organofílicas apresentam uma faixa de temperatura de degradação conforme a tabela 5 [105]:

Tabela 5: Faixa de temperatura de degradação dos nanocompósitos.

FAIXA DE TEMPERATURA (°C)	MATERIAL DECOMPOSTO
Até 200°C	Água, solventes orgânicos presentes e desagregação das moléculas do sal de amônio quaternário.
250-300°C	Decomposição do PP-g-MA.
210-410°C	Decomposição do sal de amônio quaternário (primeiro as frações em excesso, depois a fração que está entre as camadas de argila).
500-700°C	Dehidroxilação das camadas de argila.
700-1000°C	Decomposição de material carbonáceo formado.

Estão representados nas figuras 27-31 e tabela 6 os melhores resultados de estabilidade térmica dos nanocompósitos de PP com diferentes argilas organofílicas, os quais permitem observar qualquer tipo de efeito sobre a estabilidade térmica dos sistemas, devido ao uso de maior quantidade de argila ou solvente e/ou pela adição de um plastificante ou um agente compatibilizante.

Os sistemas apresentaram uma pequena variação do resíduo inorgânico final (porcentagem de argila real no sistema) que não proporcionou mudanças na estabilidade térmica dos nanocompósitos.

O MEK diminui a estabilidade térmica da matriz polimérica, devido ao seu efeito plastificante, aumentando a mobilidade das cadeias de PP e como gerador de radicais livres capazes de atacar suas cadeias, ocasionando assim, uma maior rapidez na decomposição inicial e final do polipropileno.

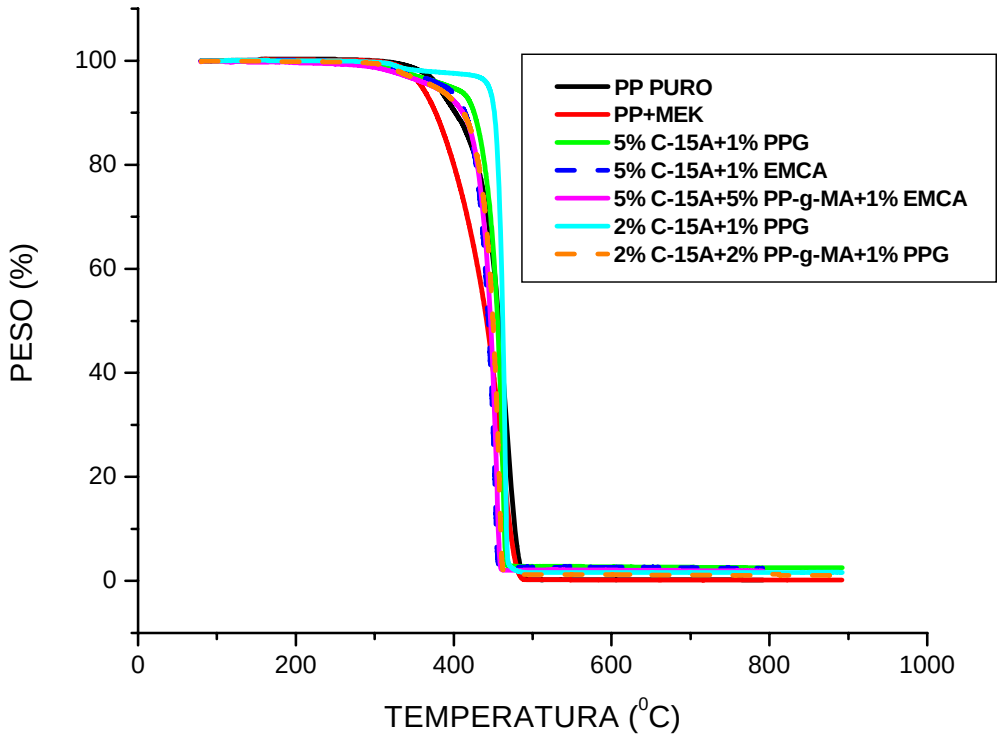


Figura 27: Curvas de perda de massa pela variação da temperatura dos nanocompósitos: PP/C-15A.

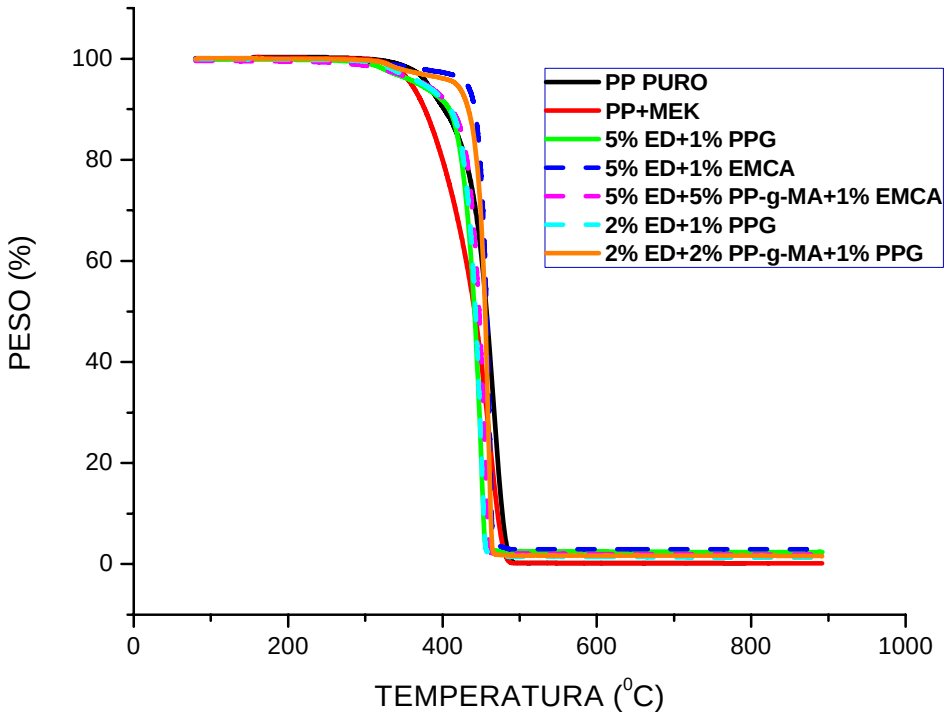


Figura 28: Curvas de perda de massa pela variação da temperatura dos nanocompósitos: PP/ED.

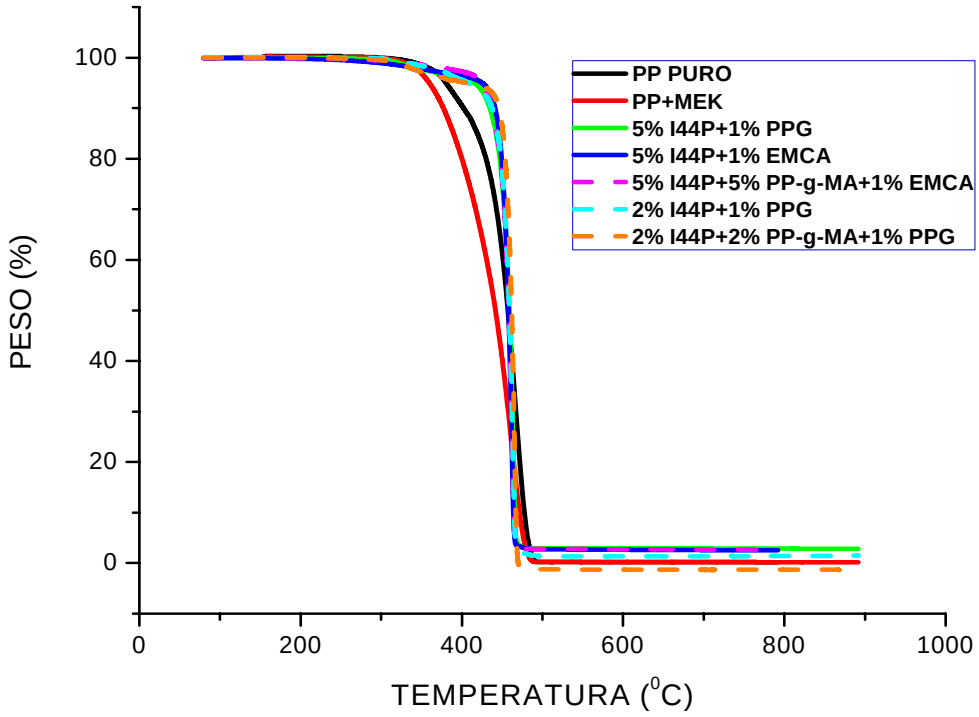


Figura 29: Curvas de perda de massa pela variação da temperatura dos nanocompósitos: PP/I44P.

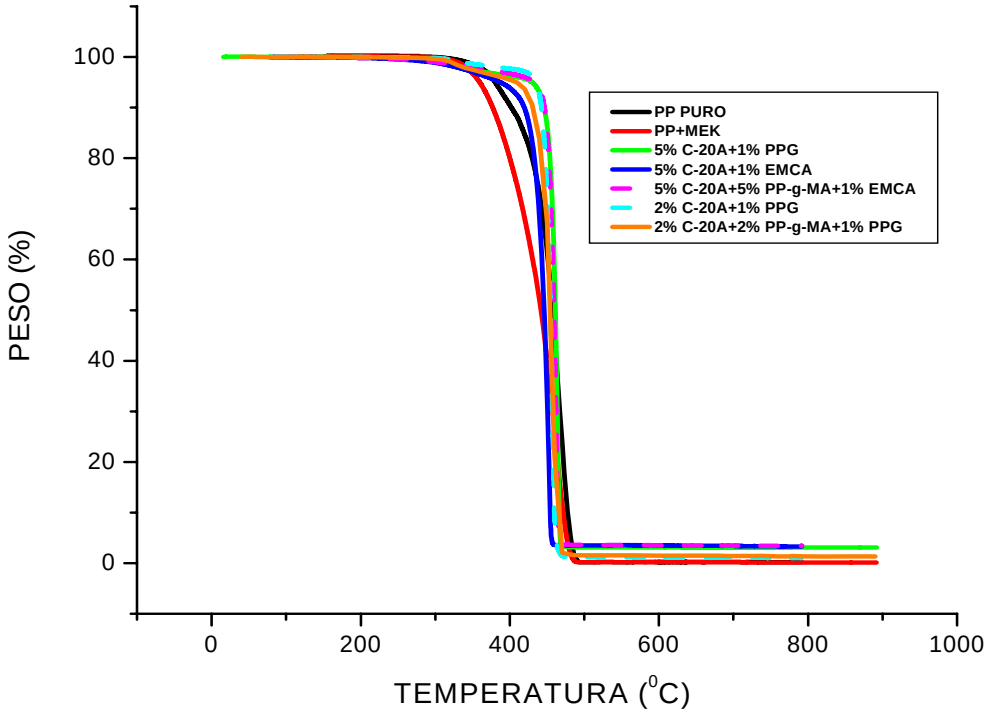


Figura 30: Curvas de perda de massa pela variação da temperatura dos nanocompósitos: PP/C-20A.

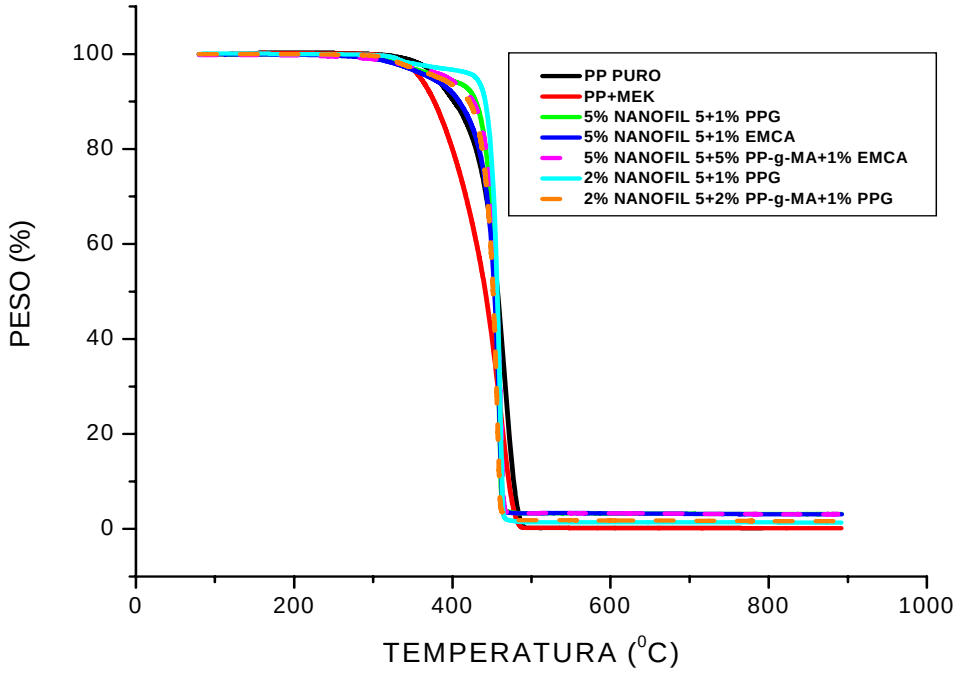


Figura 31: Curvas de perda de massa pela variação da temperatura dos nanocompósitos: PP/Nanofil 5.

Tabela 6: Temperaturas de degradação dos brancos e dos nanocompósitos a 10% e 50% de perda de massa.

Amostra	Resíduo Inorgânico (% em peso)*	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)
Brancos			
PP PURO	-	401	457
PP+MEK	-	377	442
C-15A			
5%/1%PPG	4,4	427	456
5%/1%EMCA	4,3	416	444
5%/5%PP-g-MA/1%EMCA	3,4	414	447
2%/1%PPG	3,0	452	462
2%/2%PP-g-MA/1%PPG	2,0	414	449
C-20A			
5%/1%PPG	5,0	448	462
5%/1%EMCA	5,3	421	447
5%/5%PP-g-MA/1%EMCA	5,4	447	460
2%/1%PPG	1,8	443	454
2%/2%PP-g-MA/1%PPG	2,2	432	455
ED			
5%/1%PPG	4,1	411	442
5%/1%EMCA	5,1	442	458
5%/5%PP-g-MA/1%EMCA	3,2	414	448
2%/1%PPG	2,2	412	444
2%/2%PP-g-MA/1%PPG	2,9	434	456
I44P			
5%/1%PPG	4,5	435	459
5%/1%EMCA	4,0	444	470
5%/5%PP-g-MA/1%EMCA	4,2	439	458
2%/1%PPG	2,4	438	459
2%/2%PP-g-MA/1%PPG	2,1	446	462
NANOFIL 5			
5%/1%PPG	5,0	431	455
5%/1%EMCA	4,9	410	453
5%/5%PP-g-MA/1%EMCA	4,9	428	456
2%/1%PPG	2,2	442	458
2%/2%PP-g-MA/1%PPG	2,7	422	452

***** Calculado por TGA conforme o percentual inorgânico de cada tipo de argila.

Todos os nanocompósitos apresentaram melhor estabilidade térmica inicial ($T_{10\%}$) que o PP puro, mas a $T_{50\%}$ (decomposição final) comportaram-se semelhantemente a resina base e tiveram uma decomposição final mais rápida (curva com perda mais acentuada verticalmente) [106], isto se deve a degradação do sal de amônio (210-410°C) presente nas camadas da argila e também pela presença de aglomerados e agregados em sua morfologia final (figuras 34-49).

A adição de PP-g-MA melhorou sutilmente o processo de degradação do PP em alguns sistemas (os sistemas com as argilas que possuem menor quantidade de modificador), isto é, o PP-g-MA aumentou a polaridade da mistura melhorando a adesão argila-polímero provocando parcial esfoliação dos platelets da argila na matriz e isso torna os sistemas mais estáveis termicamente, mesmo que o PP-g-MA possua uma faixa de degradação bem inferior ao PP puro. Os plastificantes EMCA ou PPG e o aumento na quantidade de argila (de 2% para 5%) não mostraram influência significativa na estabilidade térmica dos nanocompósitos.

As argilas que possuem maior quantidade de sal de amônio apresentaram menor estabilidade térmica (devido sua degradação) que as demais e dentre estas o melhor sistema foi com a argila I44P, a qual possui maior fração de alumínio-silicato (figura 24).

4.2.3 RELAÇÃO ENTRE MORFOLOGIA E PROPRIEDADES MECÂNICAS E MECÂNICO DINÂMICAS (DMA)

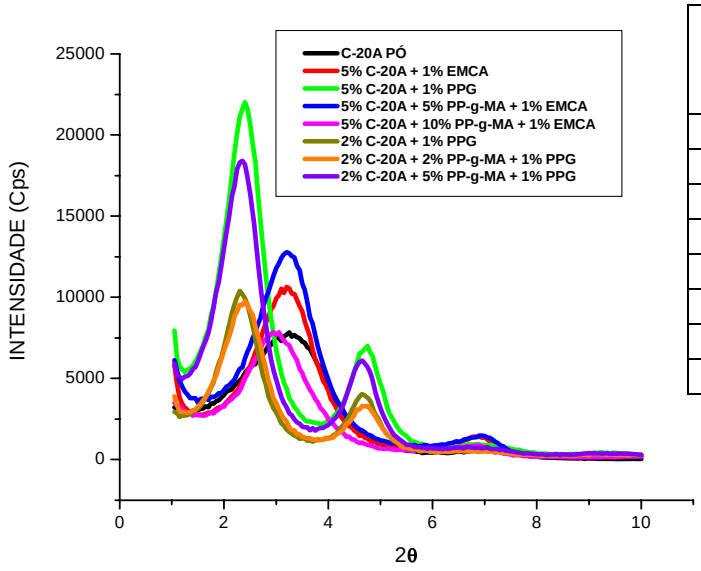
A morfologia dos nanocompósitos está diretamente relacionada às suas propriedades finais principalmente aquelas que dizem respeito à resistência e força do material. A morfologia dos nanocompósitos de PP foi estudada através das técnicas de Raios-X e MET.

4.2.3.1 Morfologia dos Nanocompósitos

A técnica de Raios-X torná-se muitas vezes, inconclusiva quanto à morfologia do nanocompósito. Os difratogramas fornecem um indicativo de intercalação-esfoliação, porém a presença de estruturas aglomeradas e/ou agregadas pode mascarar este indicativo. Dessa forma, a técnica de Raios-X será usada somente para exemplificar um

dos sistemas, pois todos os demais apresentaram difratogramas semelhantes a este. Esta técnica serviu também para monitorar a fase cristalina e amorfa do PP.

As imagens de Raios-X (figura 32) mostram que todas as amostras apresentaram morfologia intercalada (os picos d_{001} dos nanocompósitos foram deslocados para ângulos menores). O pico correspondente à distância interplanar d_{002} representa um pico de deflexão de segunda ordem (metade de d_{001}) [107] enquanto que o sistema com 10% de PP-g-MA apresentou um alargamento no seu pico d_{001} e uma diminuição em sua intensidade possivelmente caracterizando uma estrutura parcialmente esfoliada [108].



AMOSTRA (PP/MMT/PP-g-MA/EMCA ou PPG)	d_{001} (nm)	d_{002} (nm)
C20A	2,68	-
94/5/0/1	2,76	-
94/5/0/1	3,68	1,85
89/5/5/1	2,76	-
84/5/10/1	2,96	-
97/2/0/1	3,71	1,90
95/2/2/1	3,71	1,90
92/2/5/1	3,77	1,93

O d_{003} =1,3 nm corresponde à fração da argila não substituída pelo sal de amônio quaternário.

Figura 32: Raios-X dos nanocompósitos de PP/C-20A.

As formas cristalinas (α e β) e a parte amorfa (caracterizada no difratograma de Raios-X por um pico largo e sem definição) do polipropileno isotático são detectáveis a ângulos maiores (2θ entre 11° e 26°) na técnica de Raios-X. A forma β (2θ= 16°) é metaestável e sob condições apropriadas de aquecimento, pode se converter para a forma α (forma estável temodinamicamente).

Todos os nanocompósitos de PP não apresentaram nenhuma variação significativa na forma cristalina do PP. Na figura 33 podemos observar que no sistema 5%C-20A+1%EMCA a forma β (2θ= 16°) se faz presente, porém este foi o único sistema que apresentou esta forma em sua estrutura final.

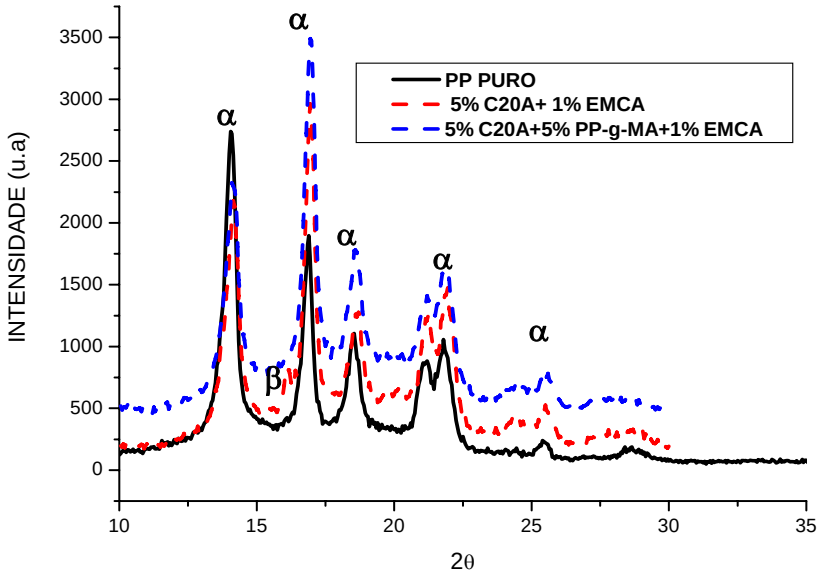
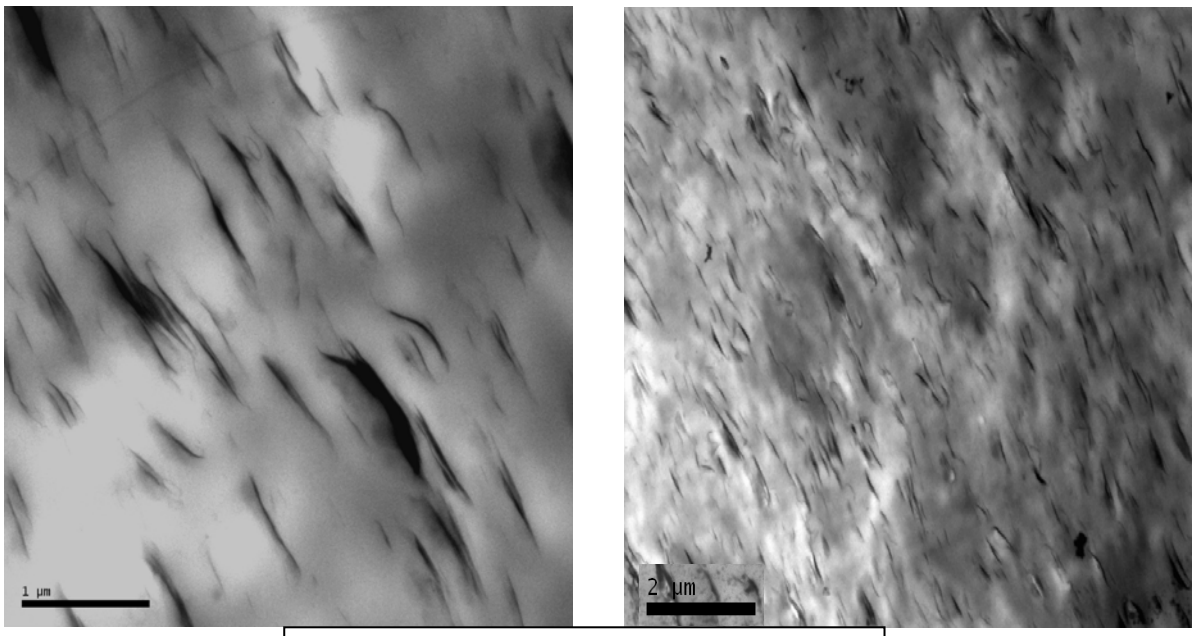


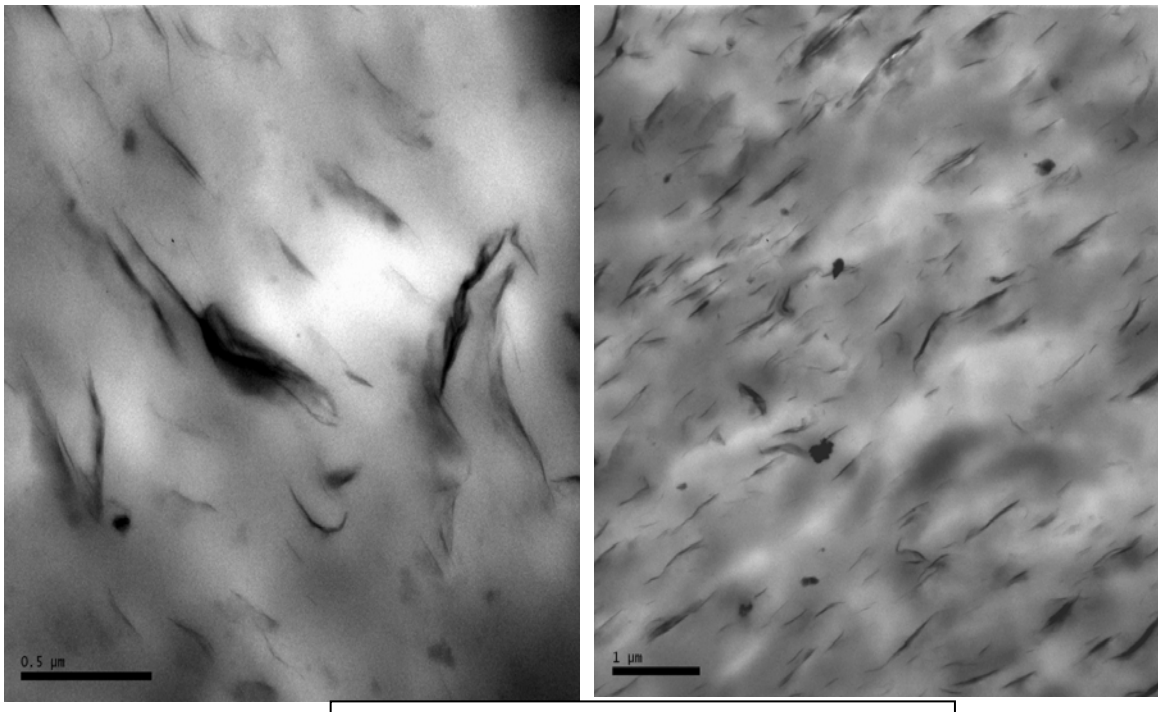
Figura 33: Raios-X do PP puro e PP/C-20A.

As imagens de MET (fig. 34-49) mostram as três diferentes morfologias existentes nos nanocompósitos de PP. Esta técnica permitiu correlacionar a morfologia dos nanocompósitos com as respostas mecânicas e dinâmico mecânicas destes. A influência da quantidade e natureza da argila, bem como o efeito da concentração de PP-g-MA e o uso de um plastificante (EMCA ou PPG) tornaram-se bem evidentes nas imagens de MET dos nanocompósitos de PP com diferentes argilas organofílicas.



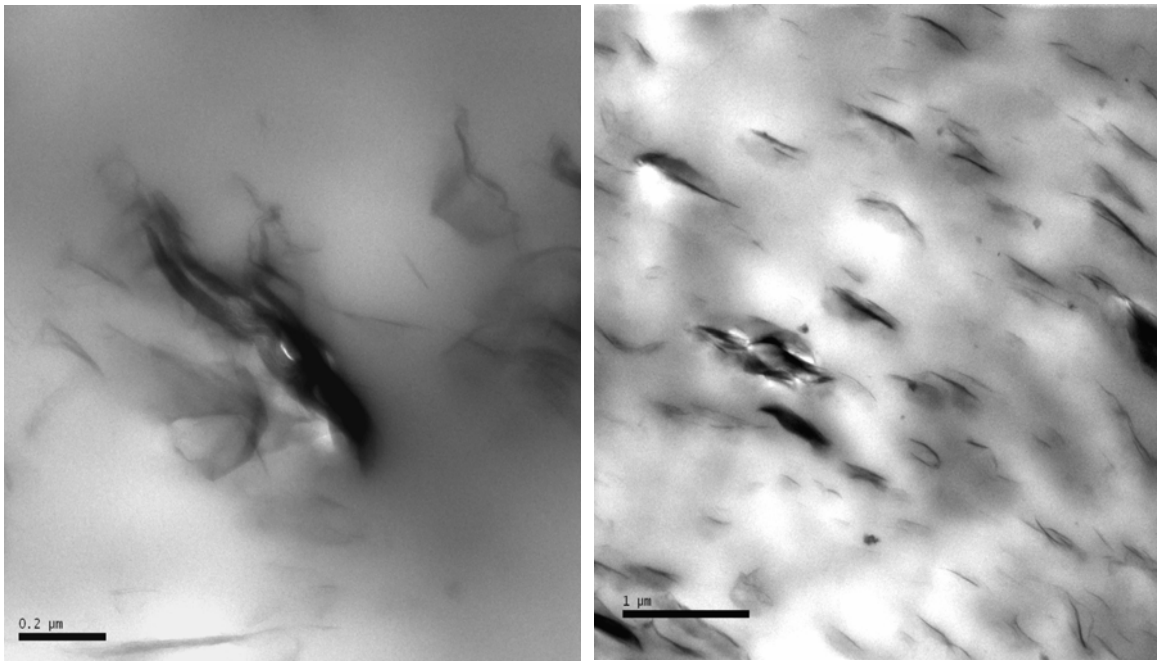
5% C-15A +1%PPG

Figura 34: Micrografia de MET: 5%C-15A sem PP-g-MA.



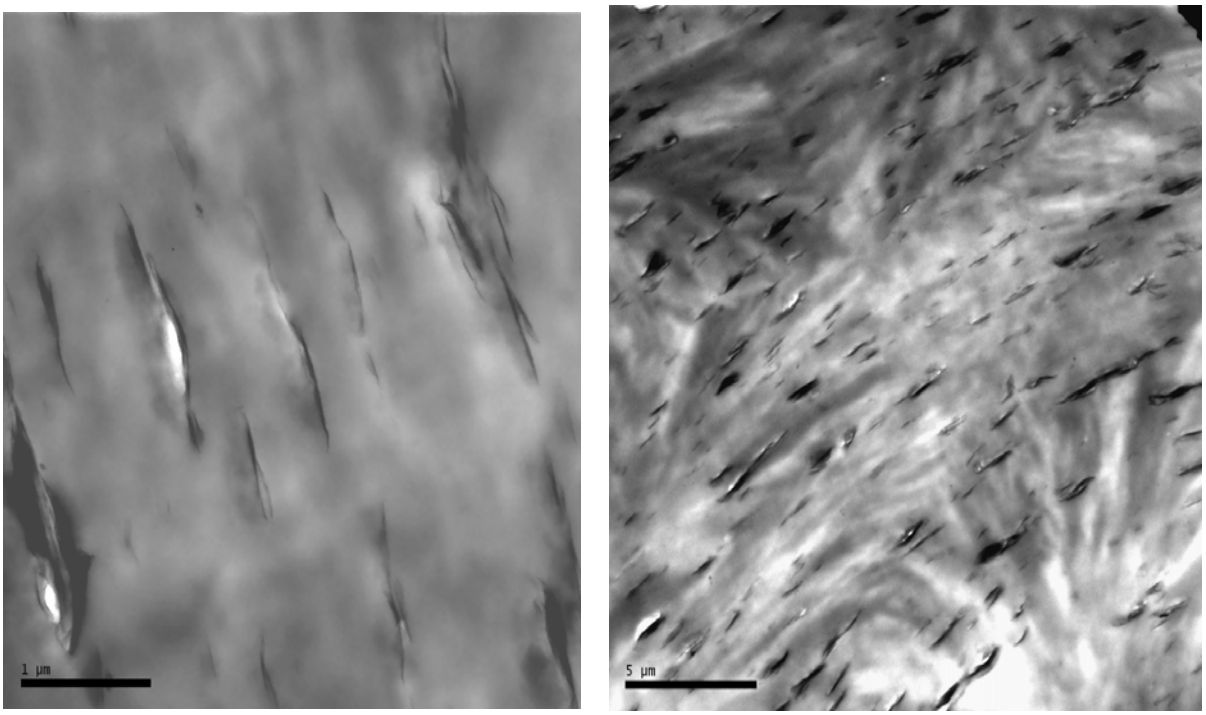
5% Nanofil 5 +1%PPG

Figura 35: Micrografia de MET: 5%Nanofil 5 sem PP-g-MA.

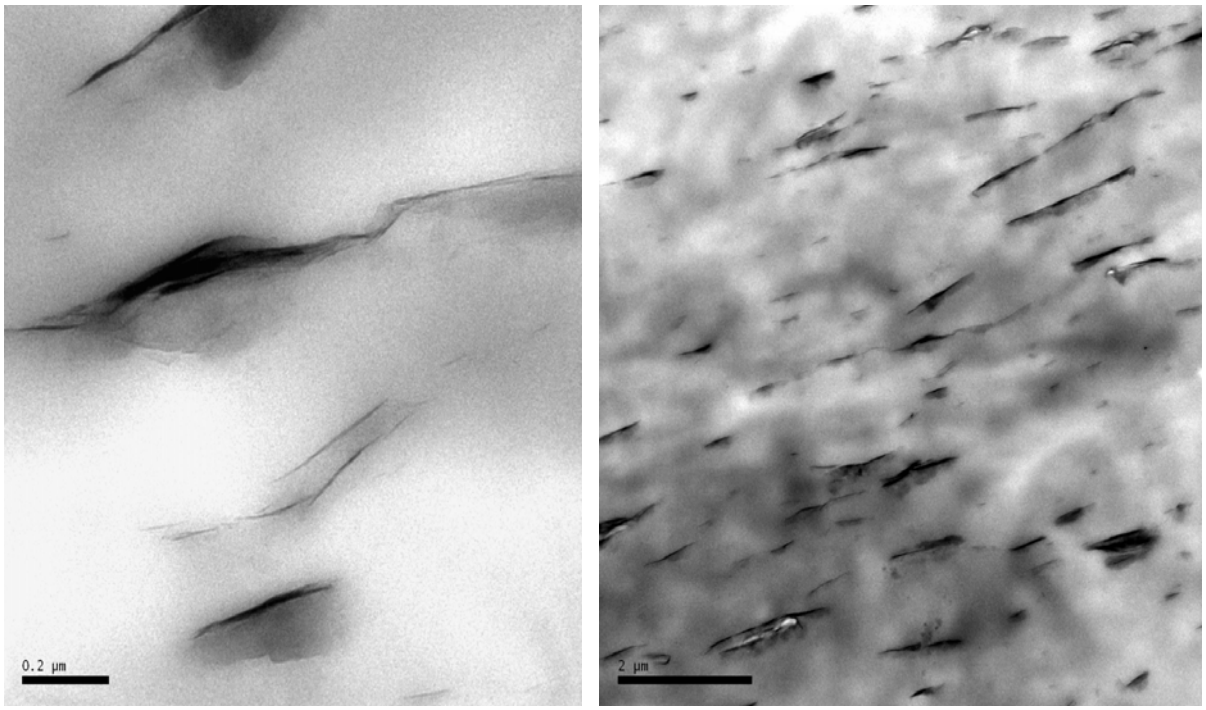


5% I44P +1%PPG

Figura 36: Micrografia de MET: 5%I44P sem PP-g-MA.

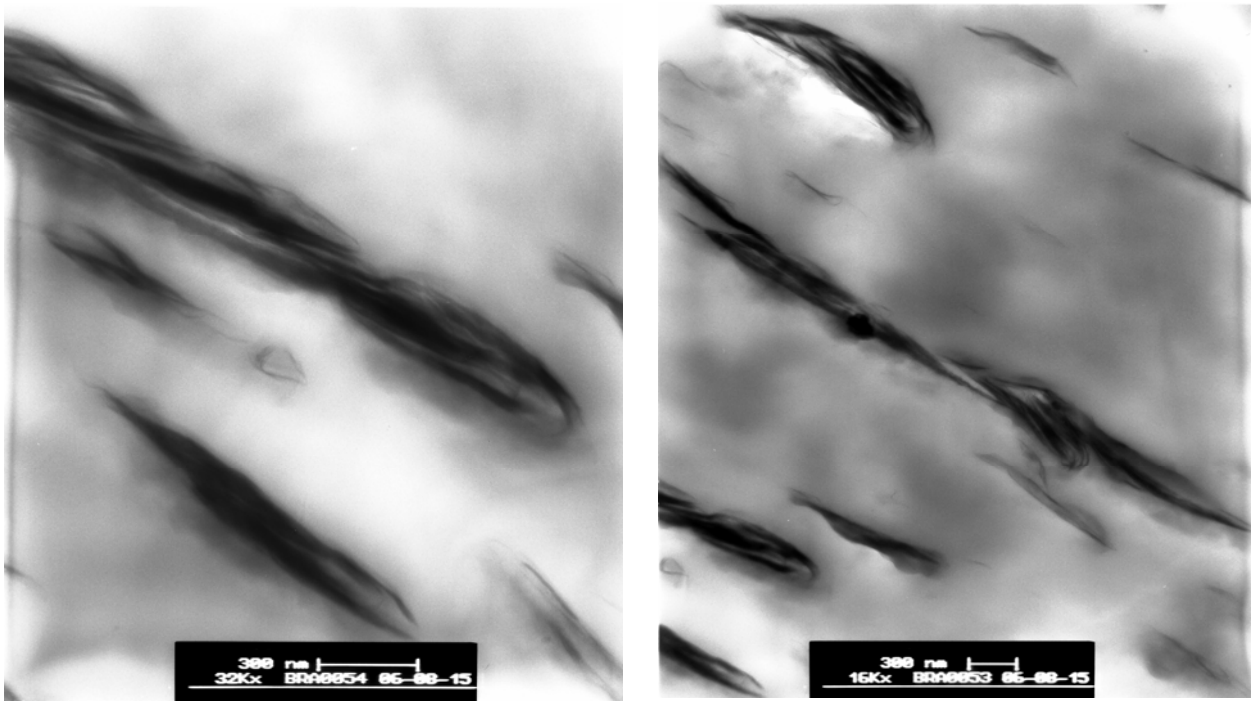


5% C-15A+1%EMCA

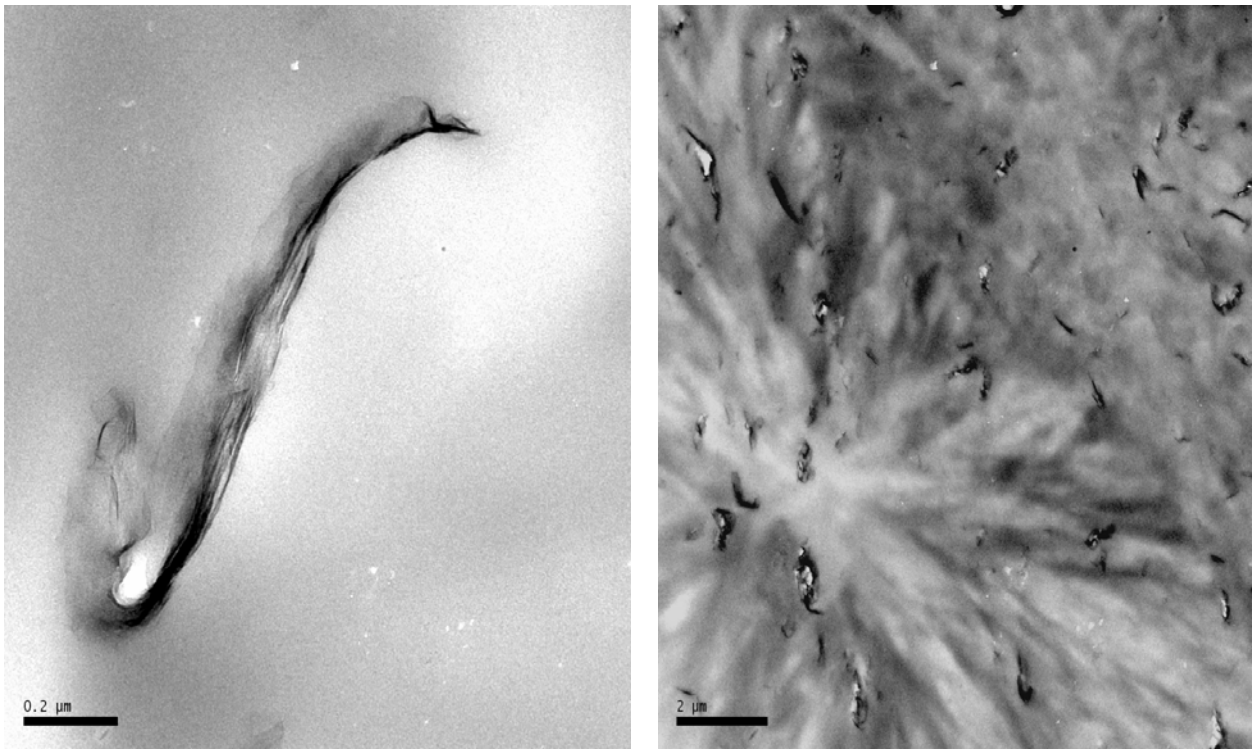


2% C-15A+1%PPG

Figura 37: Micrografia de MET: C-15A sem PP-g-MA.

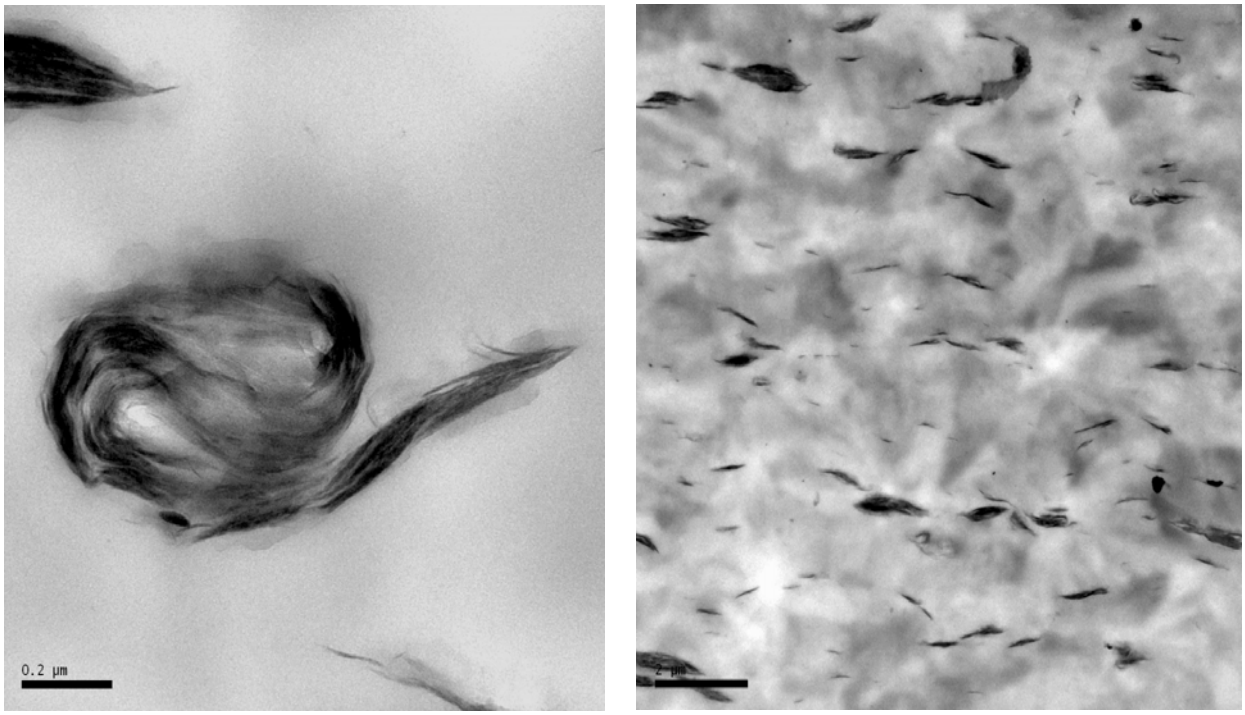


5% C-20A+1%EMCA

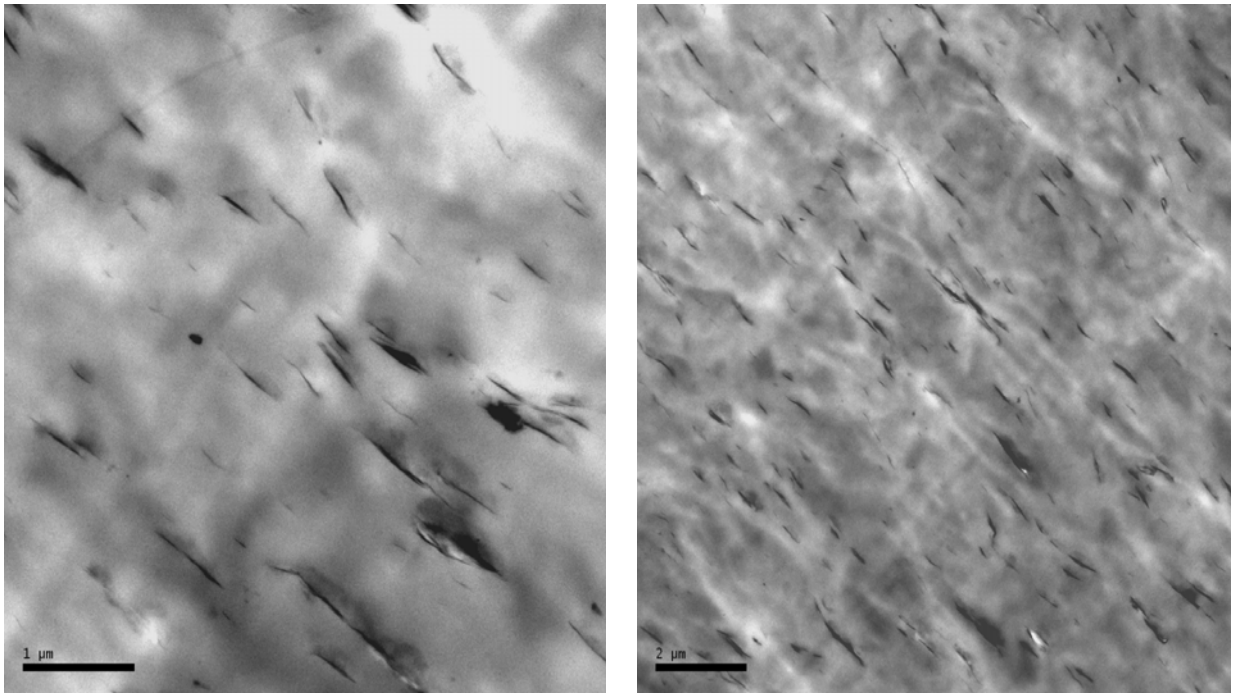


2% C-20A+1%PPG

Figura 38: Micrografia de MET: C-20A sem PP-g-MA.

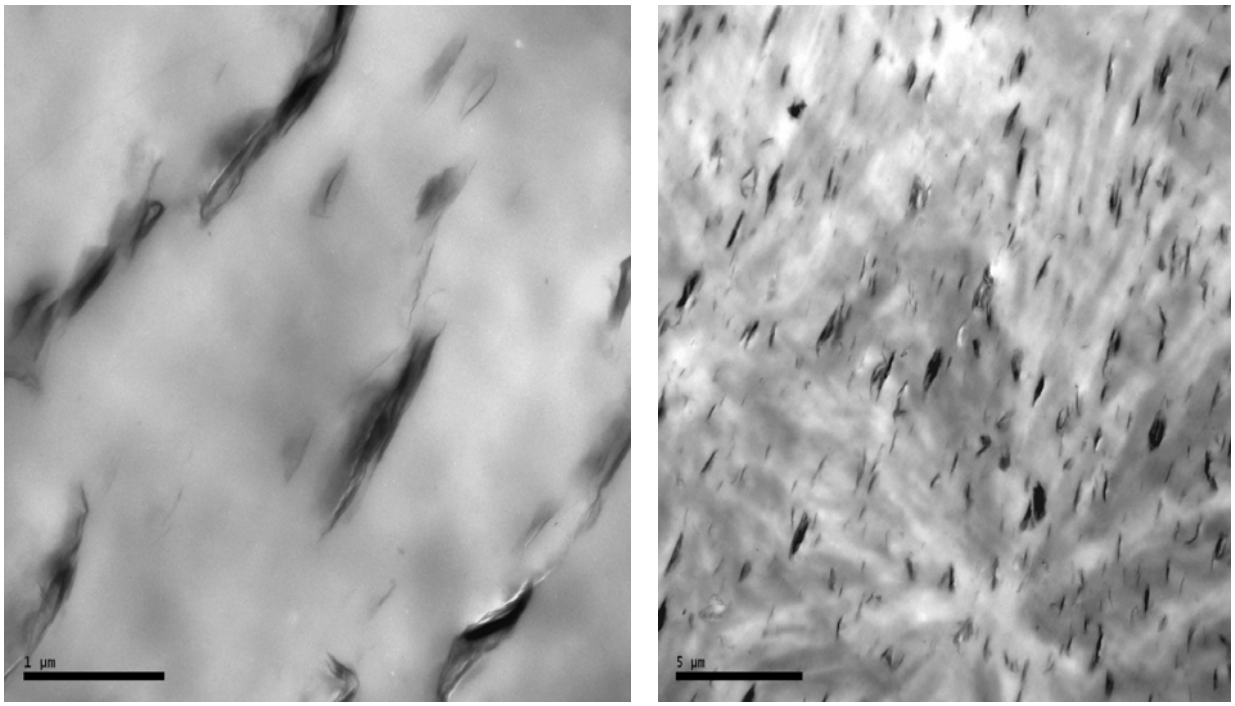


5% ED+1%EMCA

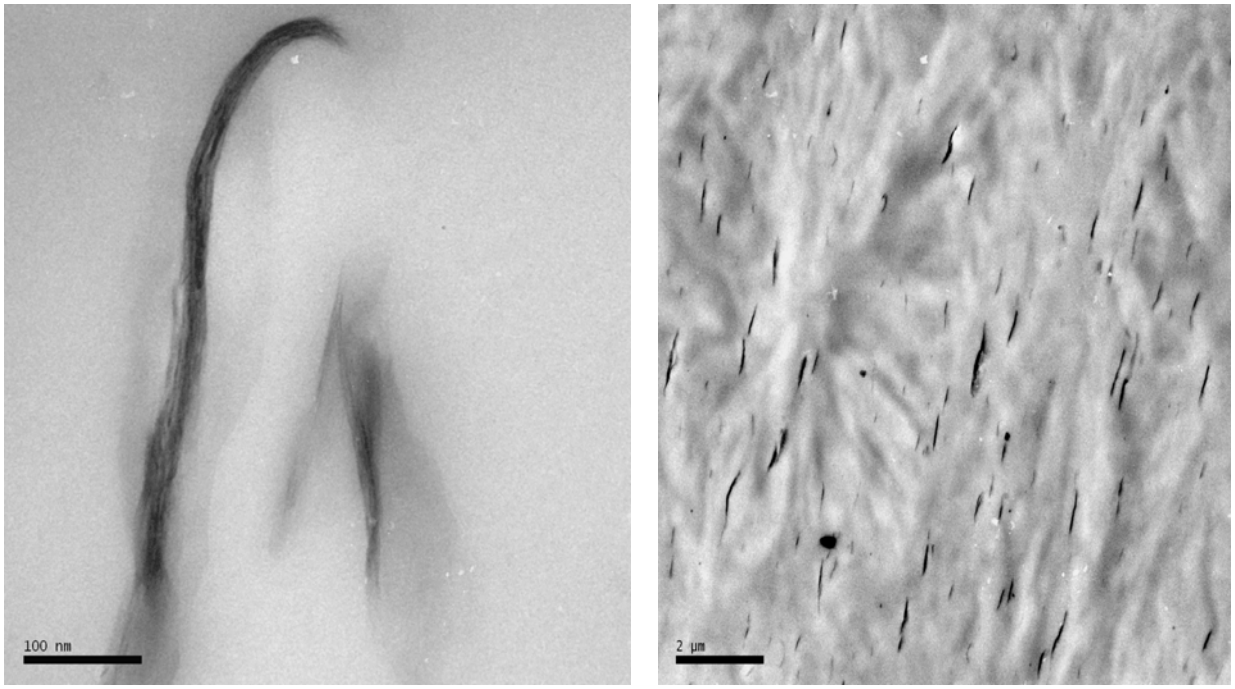


2% ED+1%PPG

Figura 39: Micrografia de MET: ED sem PP-g-MA.

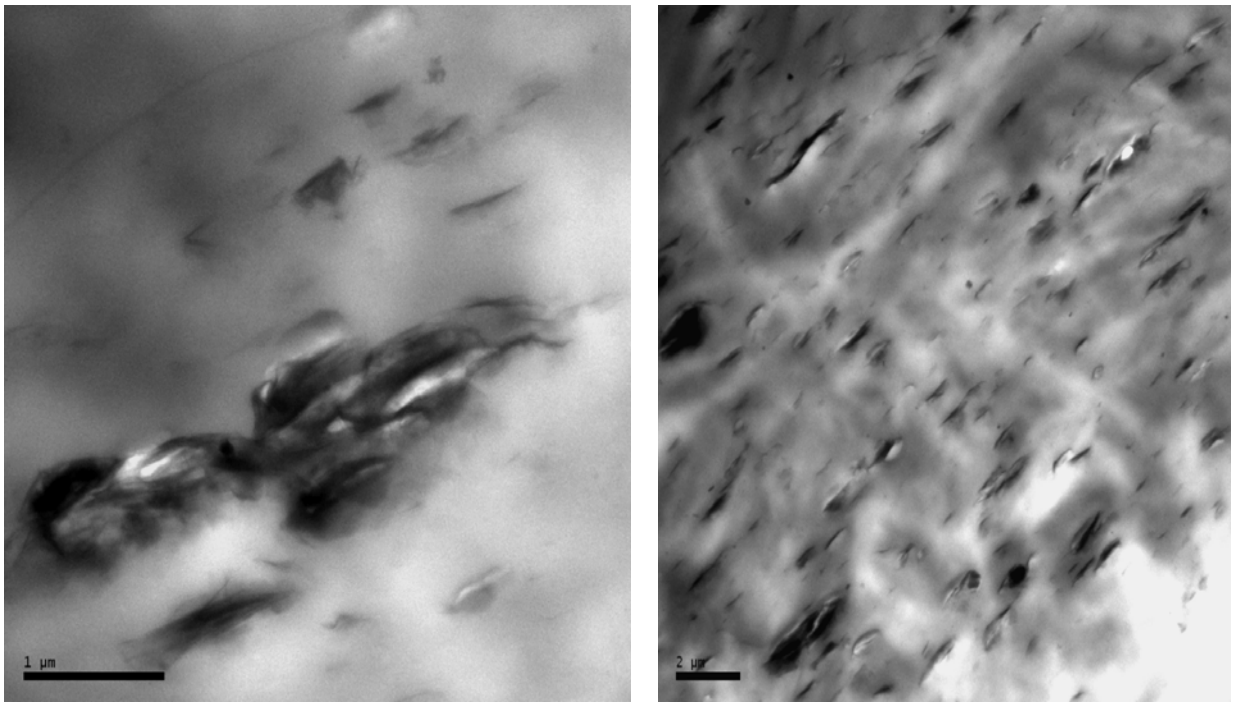


5% I44P+1%EMCA

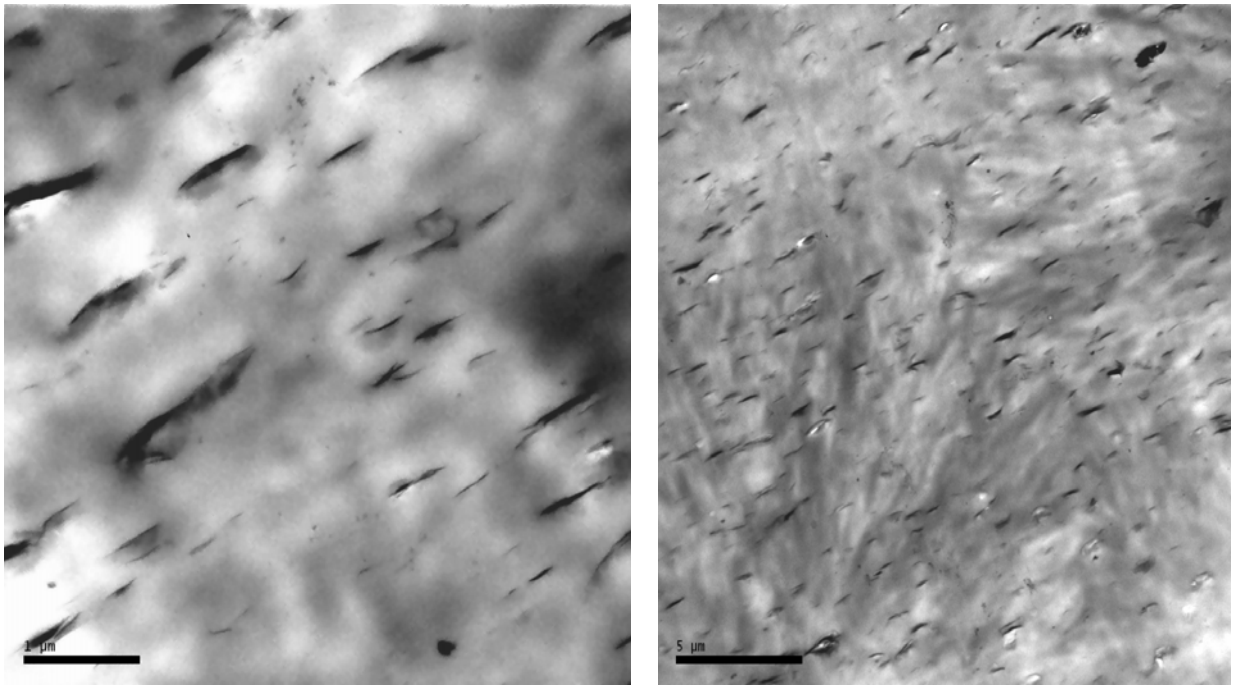


2% I44P+1%PPG

Figura 40: Micrografia de MET: I44P sem PP-g-MA.

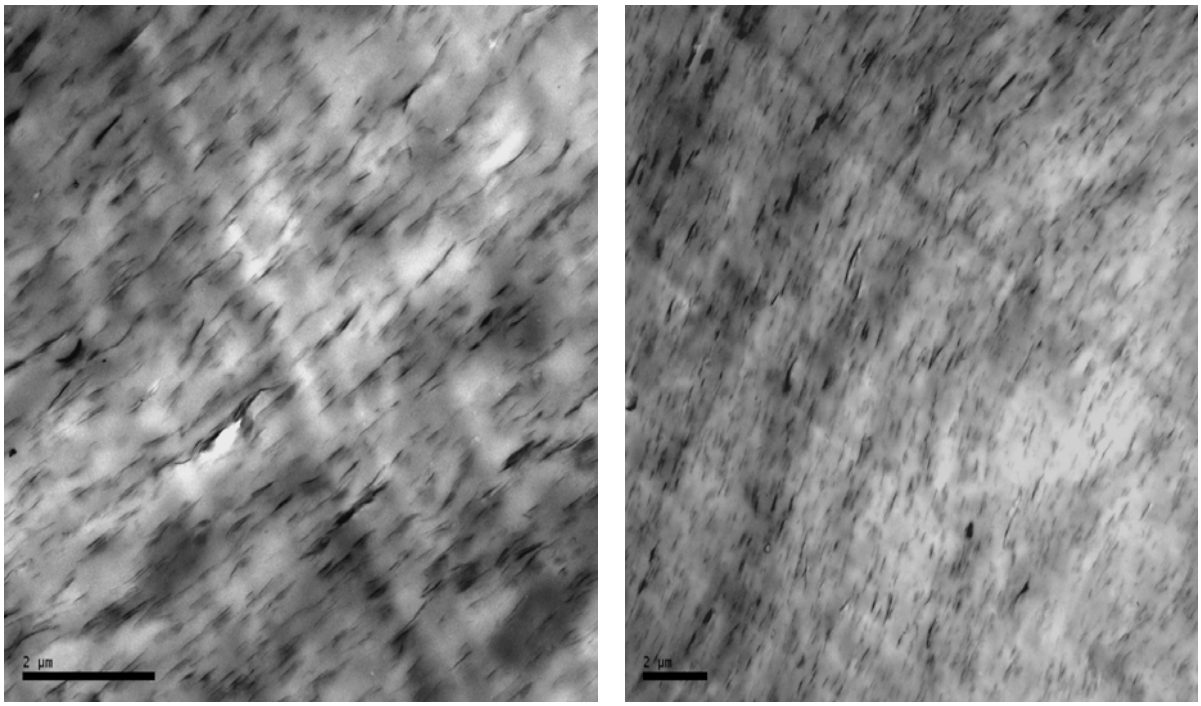


5% Nanofil 5 +1%EMCA



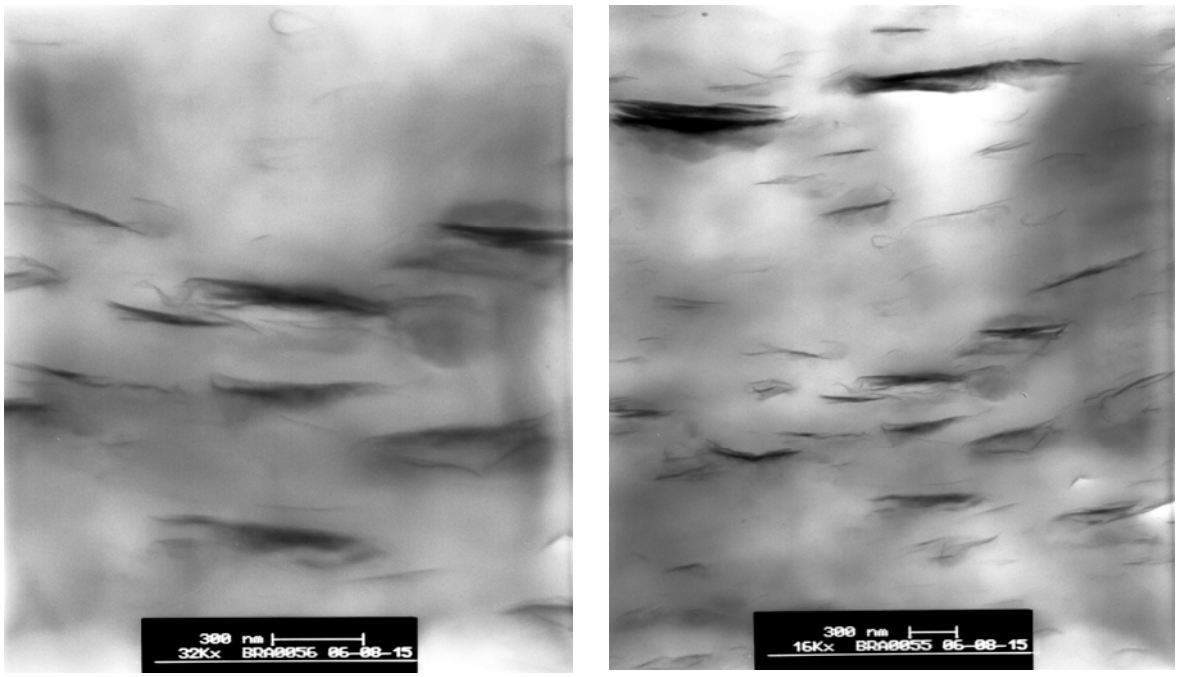
2% Nanofil 5+1%PPG

Figura 41: Micrografia de MET: Nanofil 5 sem PP-g-MA.



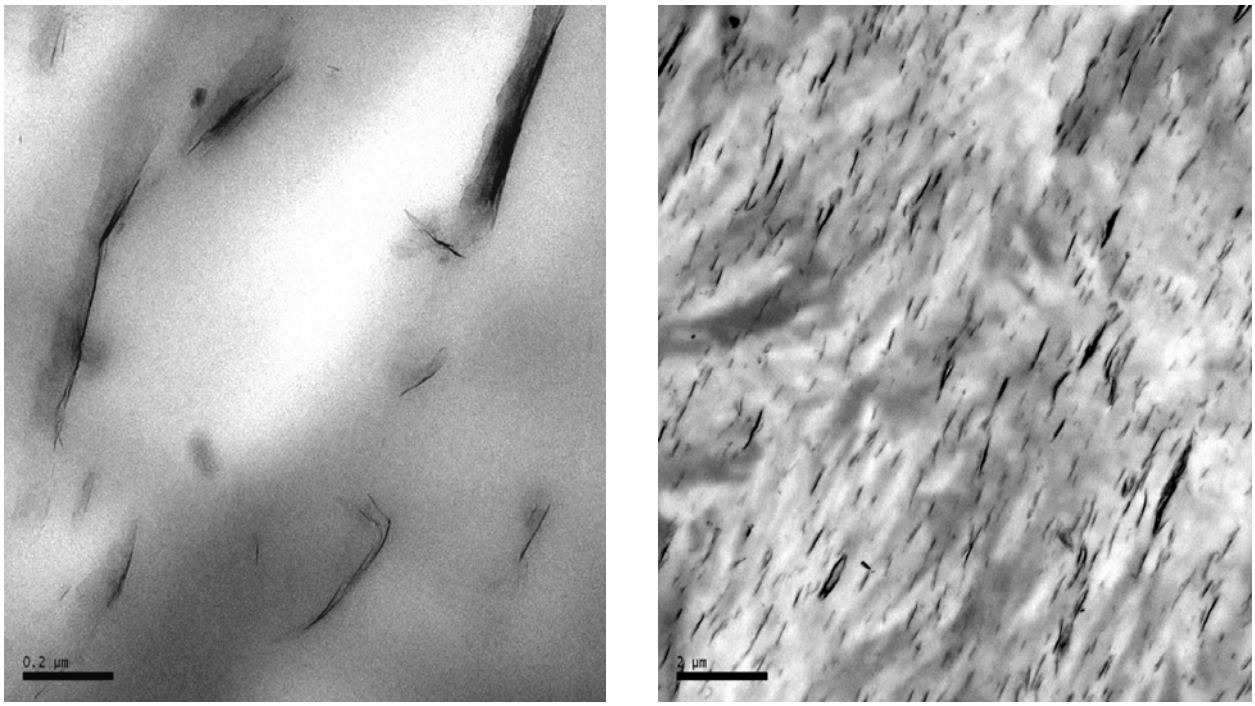
5% C15A+5%PP-g-MA+1%EMCA

Figura 42: Micrografia de MET: C-15A com PP-g-MA (1:1).

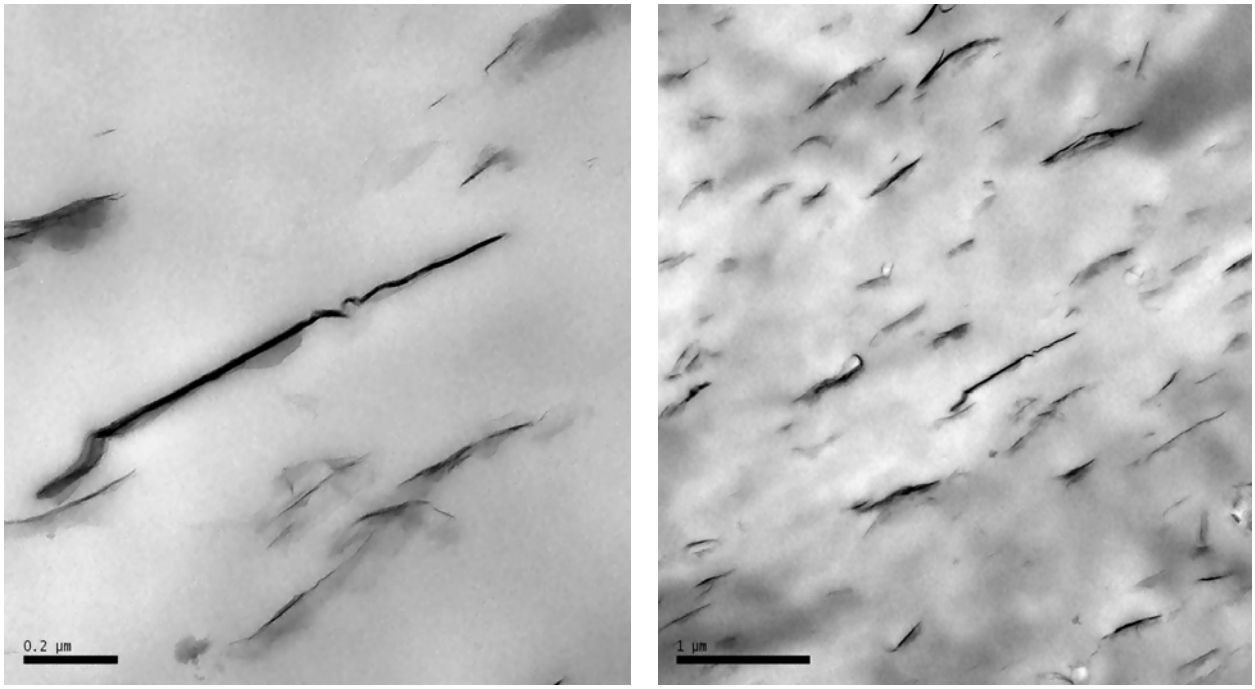


5% C20A+5%PP-g-MA+1%EMCA

Figura 43: Micrografia de MET: C-20A com PP-g-MA (1:1).

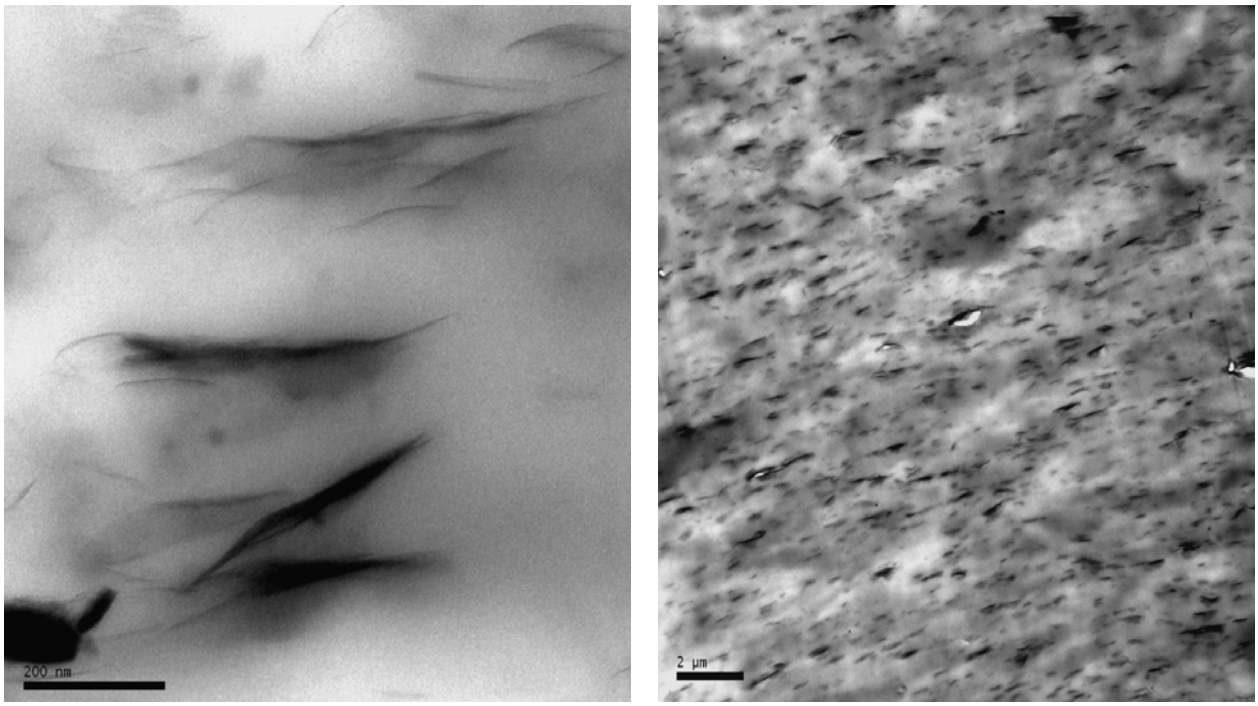


5% ED+5%PP-g-MA+1%EMCA

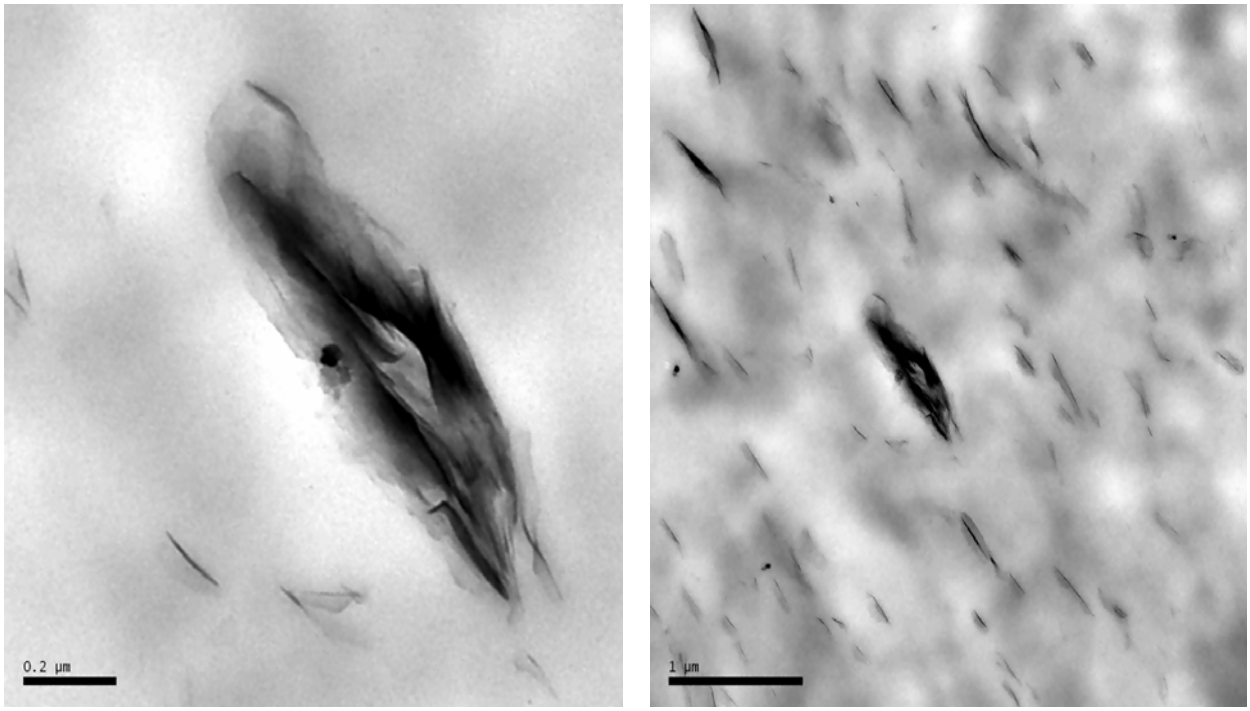


2% ED+2%PP-g-MA+1%PPG

Figura 44: Micrografia de MET: ED com PP-g-MA (1:1).

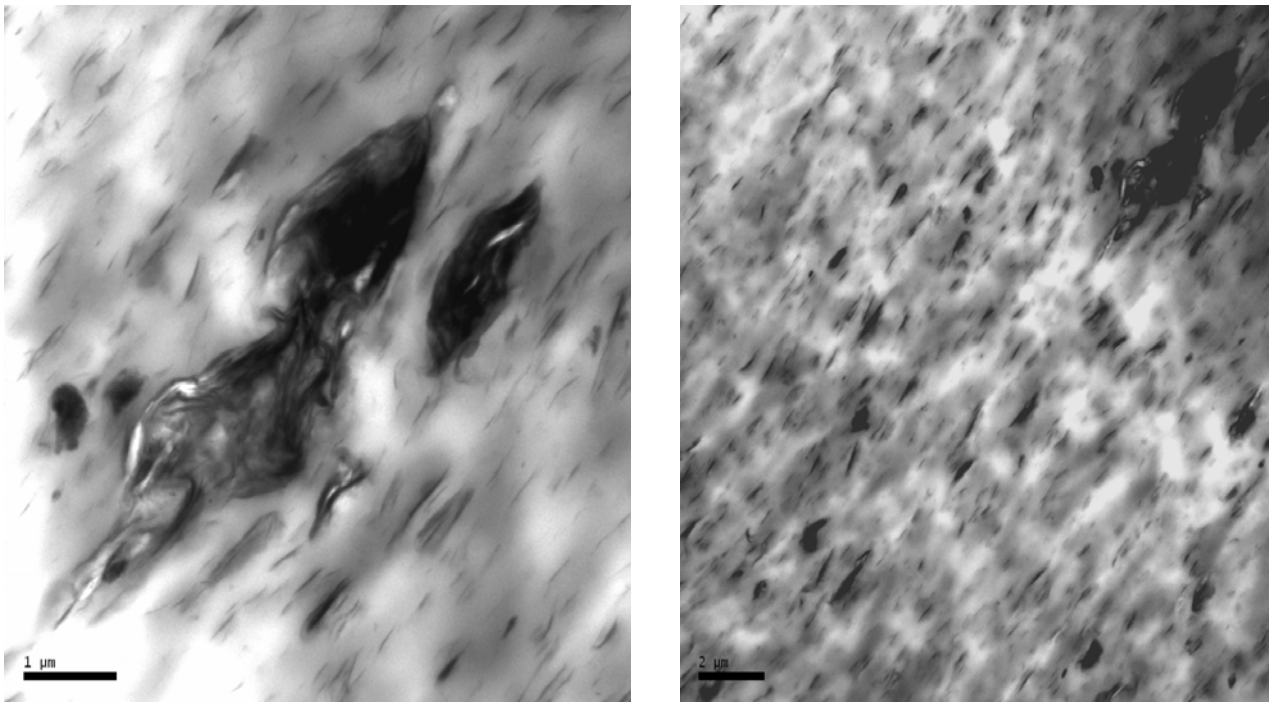


5% I44P+5%PP-g-MA+1%EMCA

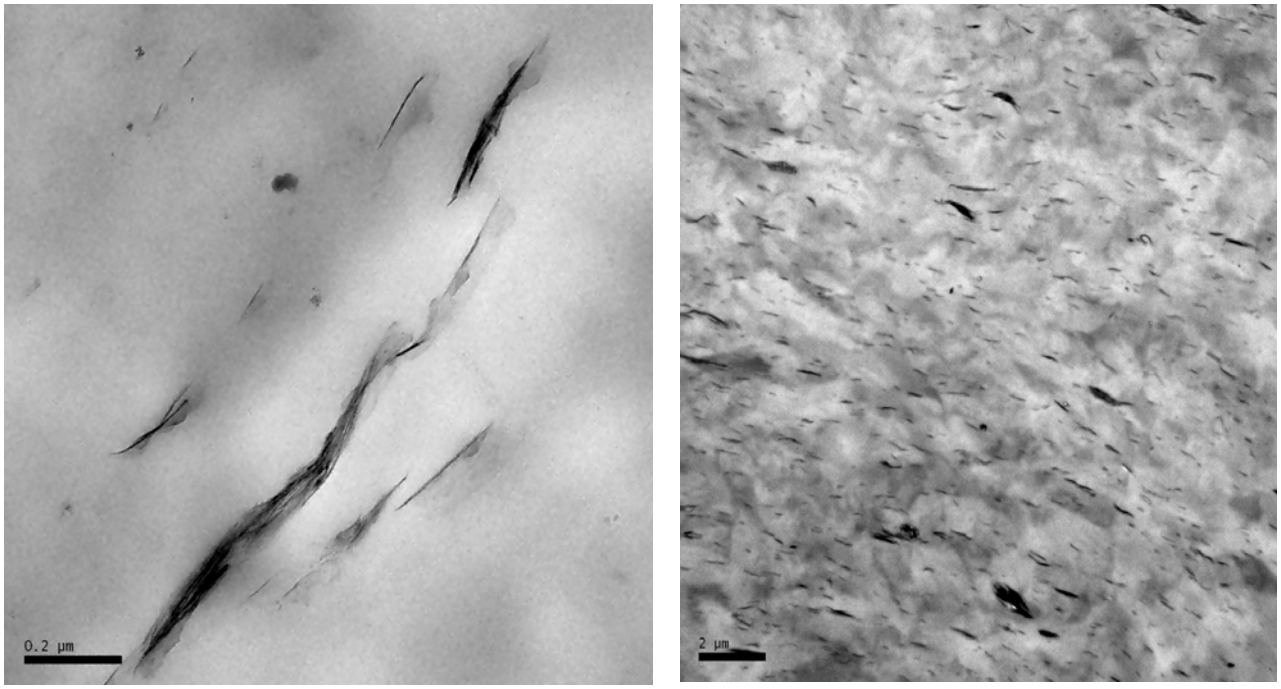


2% I44P+2%PP-g-MA+1%PPG

Figura 45: Micrografia de MET: I44P com PP-g-MA (1:1).

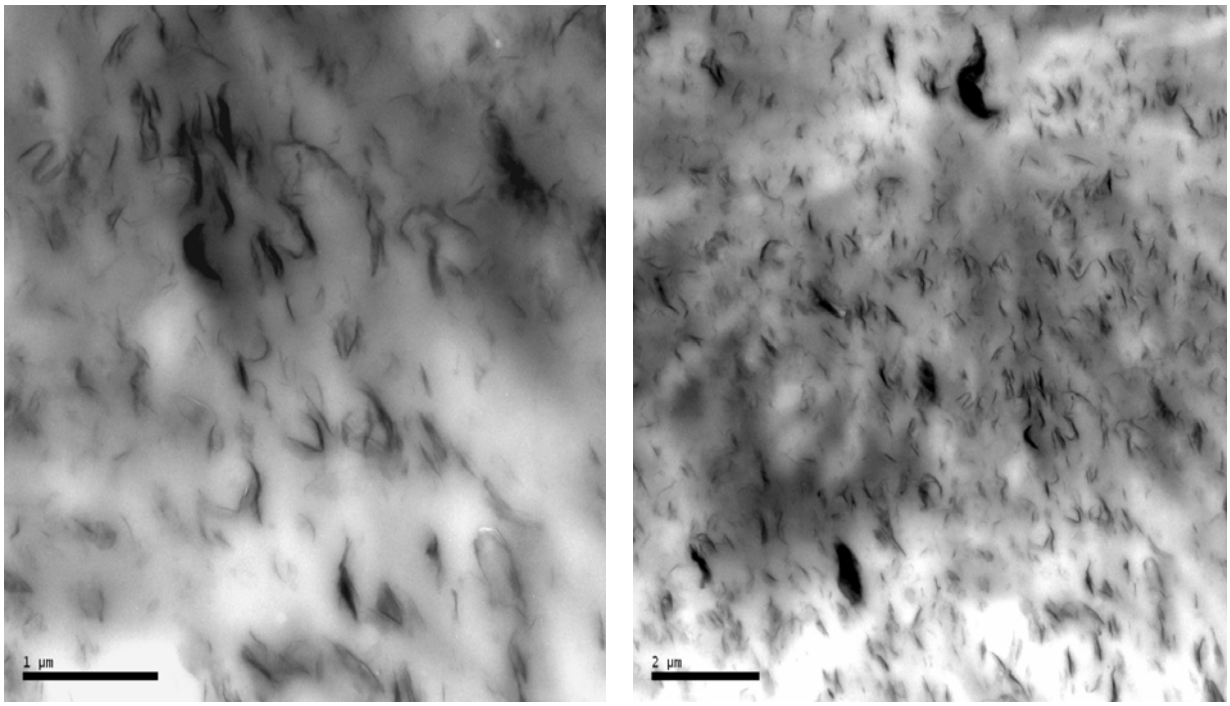


5% Nanofil 5 +5%PP-g-MA+1%EMCA

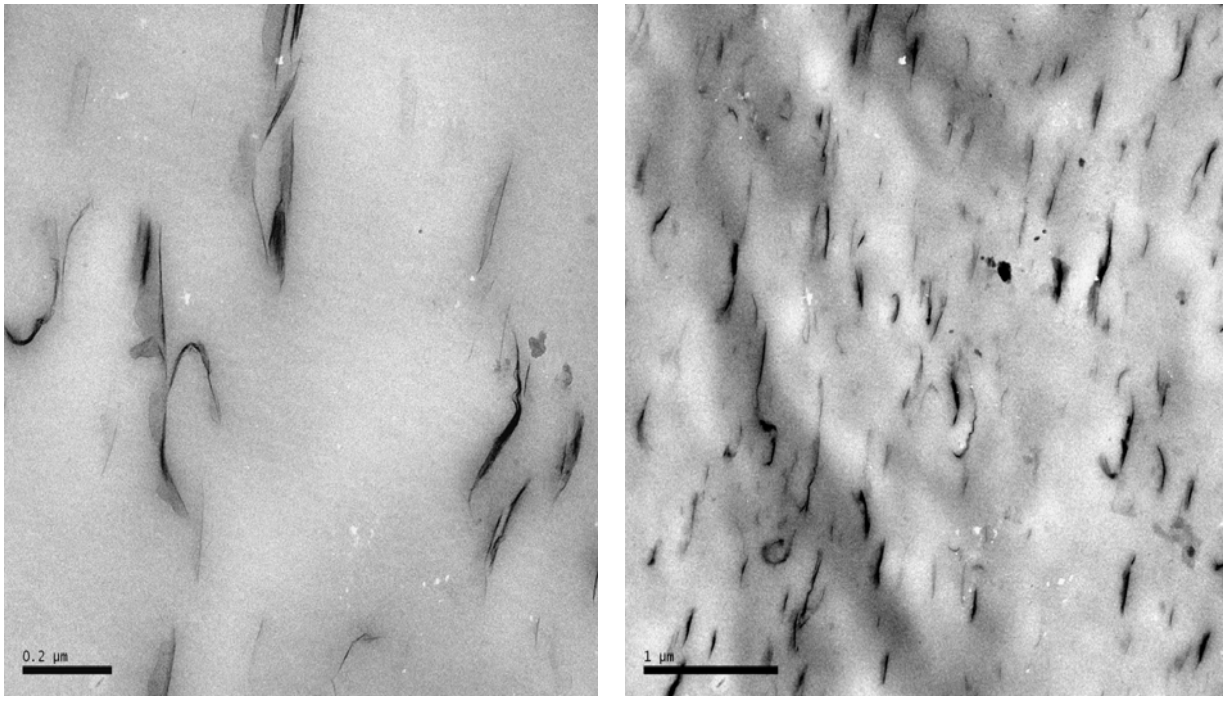


2% Nanofil 5+2%PP-g-MA+1%PPG

Figura 46: Micrografia de MET: Nanofil 5 com PP-g-MA (1:1).

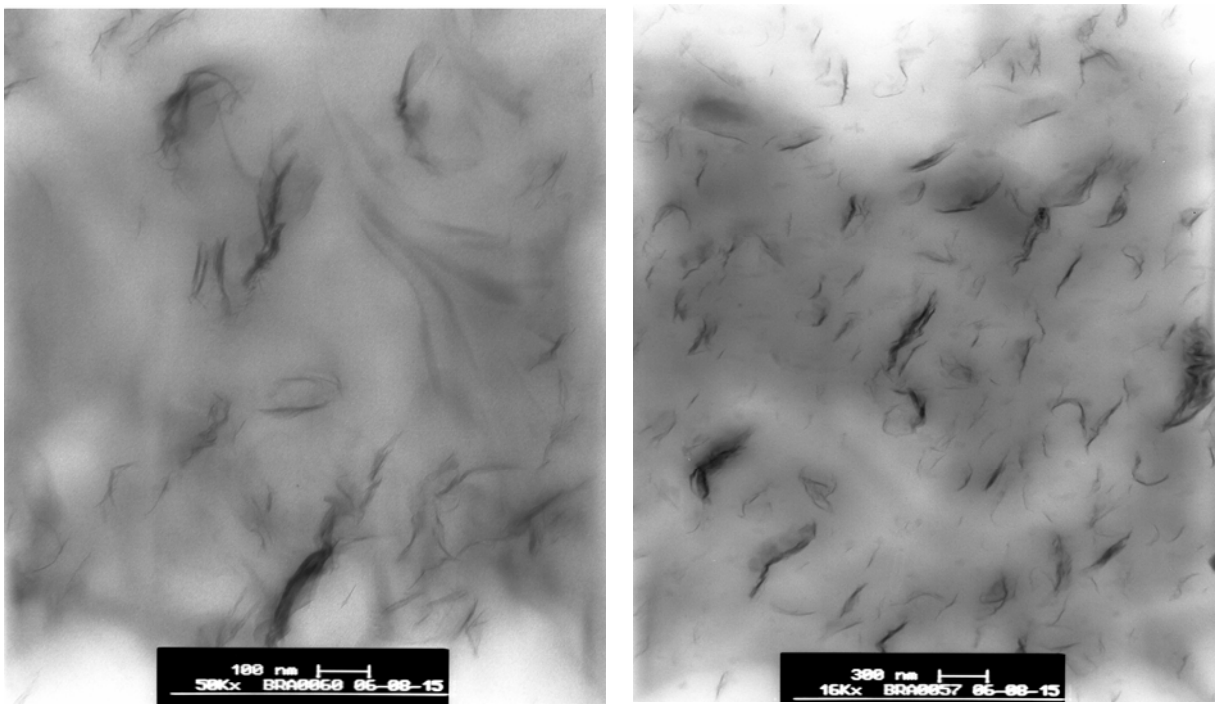


5% C-15A+10%PP-g-MA+1%EMCA

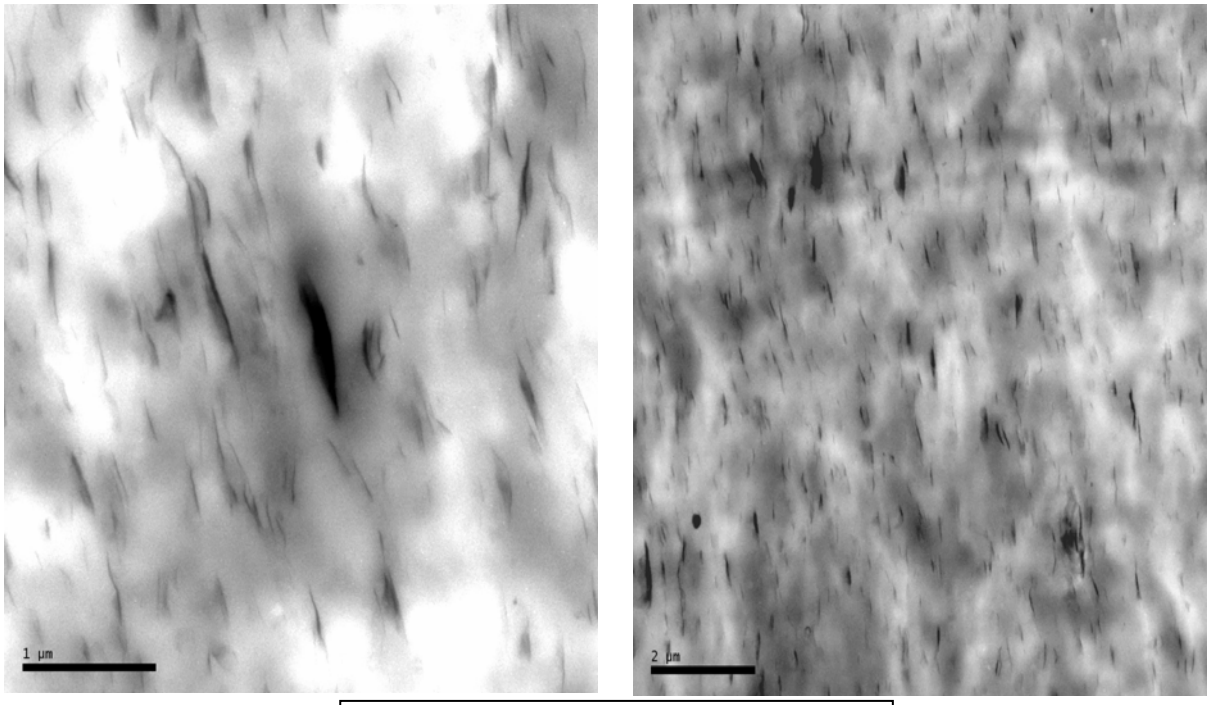


2% C-15A+5%PP-g-MA+1%PPG

Figura 47: Micrografia de MET: C-15A com PP-g-MA (1:2 e 1:2,5).

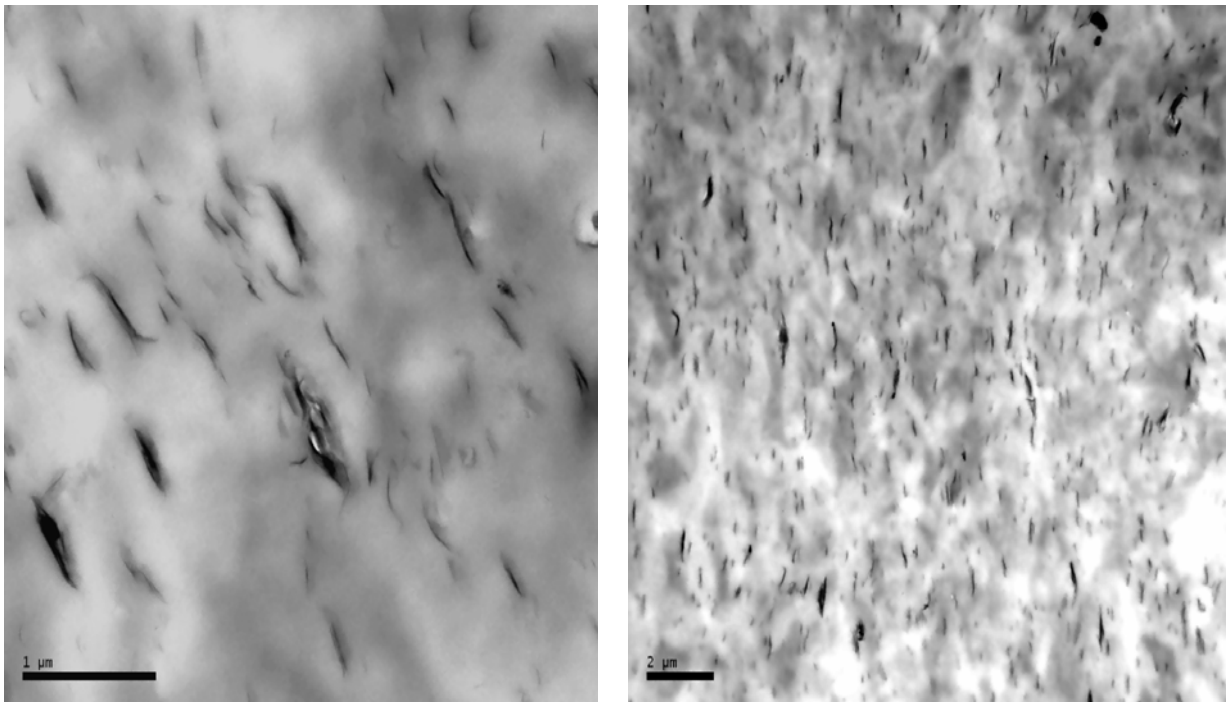


5% C-20A+10%PP-g-MA+1%EMCA



2% C-20A+5%PP-g-MA+1%PPG

Figura 48: Micrografia de MET: C-20A com PP-g-MA (1:2 e 1:2,5).



2% Nanofil 5 +5%PP-g-MA+1%PPG

Figura 49: Micrografia de MET: Nanofil 5 com PP-g-MA (1:2,5).

4.2.3.1.1 Influência da Natureza e Concentração de MMT

Cada argila possui características particulares no que diz respeito a sua capacidade de delaminar, sua razão de aspecto, sua capacidade de adsorver moléculas em sua superfície, sua capacidade de troca catiônica (CEC), seu modificador orgânico, sua distância interplanar (d_{001}), sua força de interação com as camadas adjacentes, entre outras características. Essas características intrínsecas estão diretamente ligadas à forma de interação das suas camadas com a matriz e com outros aditivos (solvente, agente compatibilizante, óleos), assim cada tipo de argila se comportará de maneira única, conforme suas características.

As argilas com menor quantidade de modificador orgânico (Nanofil 5, C-20A e I44P) possuem maior capacidade de adsorver e inchar na presença de MEK e também de interagir com os grupos polares do PP-g-MA, pois suas superfícies estão menos impedidas pela presença do sal de amônio. Os tipos de interações possíveis entre argila e polímero estão representados na figura 50.

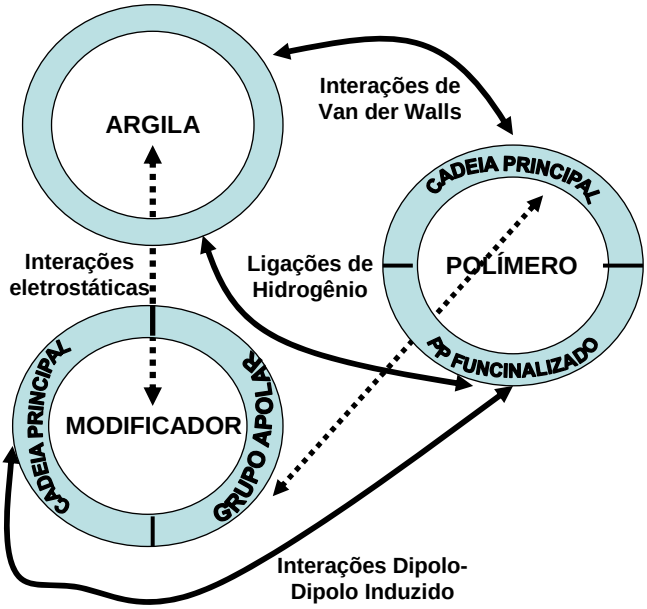


Figura 50: Representação dos tipos de interações possíveis entre argila-modificador-polímero.

A quantidade de argila influencia em sua capacidade de delaminação e uniformidade de dispersão na matriz, ou seja, quanto maior a quantidade de argila maior será o número de aglomerados, porém maior será a viscosidade do meio aumentando as forças cisalhantes e assim, maior a esfoliação dos platelets da argila na matriz. Os sistemas com 5% MMT apresentaram maior homogeneidade que os sistemas com 2% MMT, pois quanto maior a quantidade de carga melhor sua distribuição na matriz (maior volume de carga por área) (figuras 34-49) [109,110].

4.2.3.1.2 Influência da Quantidade de PP-g-MA

O PP-g-MA dependendo do seu peso molecular e do número de grupos polares anidrido em sua estrutura pode melhorar a força de adesão entre a argila e a matriz de PP [111]. Os grupos MA interagem com os grupos hidroxila (ligação de hidrogênio) da superfície da argila penetrando entre suas camadas e assim promovendo sua delaminação em platelets individuais ou reduzindo o número de camadas dos aglomerados e/ou agregados, porém à medida que aumenta a sua concentração aumenta a esfoliação da argila de forma aleatória, fazendo com que os platelets percam sua orientação ao longo do fluxo, principalmente nos sistemas sem PPG. Um exemplo deste efeito pode ser

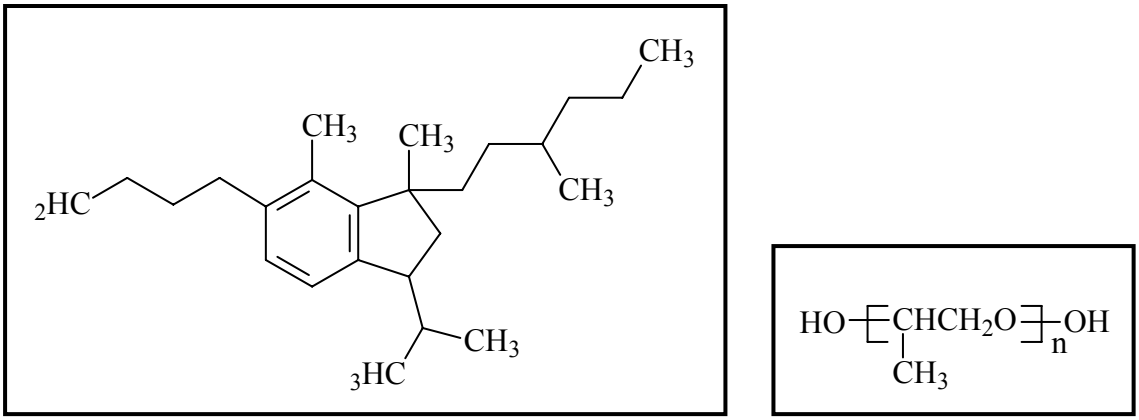
observado no sistema com a argila C-20A, no qual a adição de 1:1 (PP-g-MA:MMT) proporcionou uma morfologia parcialmente esfoliada com orientação dos platelets, porém quando se aumentou a quantidade de PP-g-MA no sistema (2:1) aumentou a esfoliação mas a orientação dos platelets foi perdida (conforme figuras 43 e 48). Este efeito tem correlação direta com a diminuição das propriedades finais dos nanocompósitos (conforme tabelas 7 e 8) visto que o PP-g-MA apresenta propriedades inferiores à resina base (age como um plastificante). Dessa forma, é necessário utilizar uma quantidade de PP-g-MA em que este efeito é minimizado. Os sistemas sem PP-g-MA apresentaram uma grande quantidade de estruturas aglomeradas e agregadas com praticamente ausência de esfoliação (fig. 34-41).

4.2.3.1.3 Influência do Tipo de Plastificante

Existem diferentes tipos de plastificantes com diferentes funções, mas basicamente o plastificante atuará na matriz ou na carga.

O EMCA é um óleo do tipo parafínico o qual possui uma ação solvatante, ou seja, penetra nos espaços vazios intermoleculares da matriz provocando uma diminuição entre as forças de atração entre as cadeias poliméricas de PP, promovendo assim, um deslizamento de suas cadeias tornando-as mais ativas para interagir com a carga e melhor dispersá-la [112].

Já o PPG é um óleo do tipo polimérico o qual possui ação encapsulante (homogeneizante), ou seja, penetra nos espaços vazios da carga provocando uma diminuição das forças de atração entre as camadas da argila, promovendo assim, o deslizamento de suas camadas tornando-as mais ativas para interagir com a matriz melhorando assim, sua dispersão. A figura 51 mostra as estruturas químicas dos dois plastificantes, o EMCA com caráter mais apolar e o PPG com um caráter mais polar [112].



(a) (b)

Figura 51: Estrutura química dos plastificantes: (a) EMCA e (b) PPG.

O efeito de deslizamento das camadas das argilas com o óleo PPG é mostrado nas figuras 34-49, a argila C-15A já apresentava essa característica de deslizamento mesmo na presença de EMCA (figura 37), porém a argila C-20A foi a única que não apresentou o deslizamento de suas cadeias na presença de PPG (figuras 38 e 48). Este efeito será melhor discutido no item 4.2.3.2.1.

4.2.3.2 Propriedades Morfológicas *versus* Propriedades Mecânicas e Mecânico Dinâmicas

Nas tabelas 7 e 8 são mostrados os valores de módulo de armazenamento a 23°C e a Tg dos nanocompósitos, do PP com MEK e da resina pura, e nas figuras 52-56 estão representadas suas respectivas curvas de E' e tan δ.

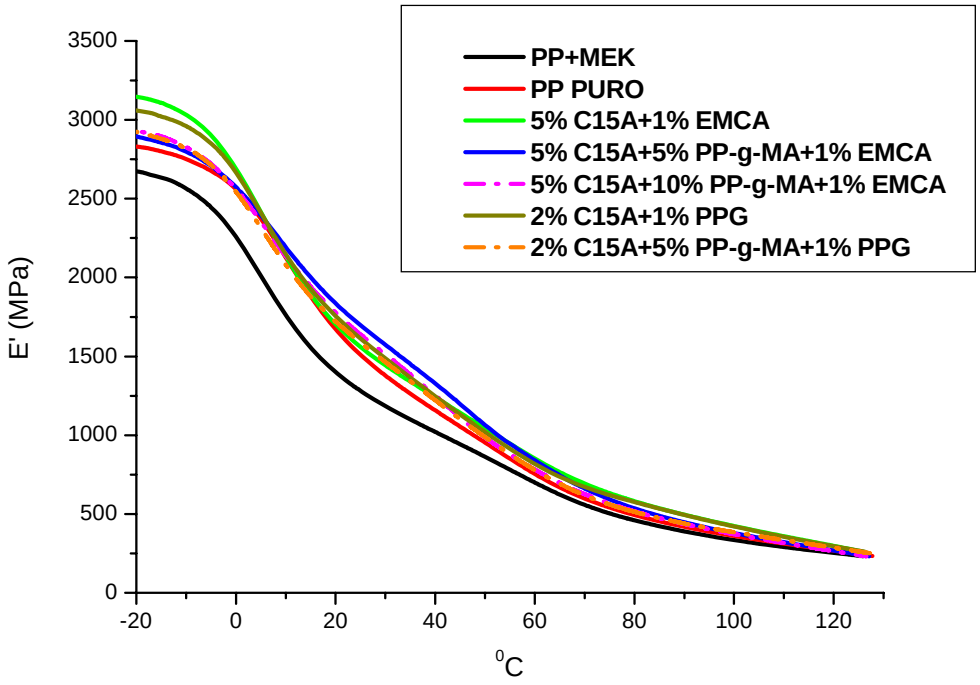
O PP com solvente apresentou seu E' diminuído devido a maior mobilidade de suas cadeias provocada pela presença do MEK (efeito plastificante). Este efeito foi suprimido e até melhorado com a presença de argila (superou os valores de E' do PP puro), pois o modulo de armazenamento dos nanocompósitos de PP aumentou tanto a temperaturas mais baixas quanto a temperaturas mais altas indicando que a incorporação de argila na matriz de PP melhorou sua rigidez e promoveu um bom efeito reforçante. A adição de PP-g-MA resultou em um efeito plastificante diminuindo a rigidez da resina base, principalmente a temperaturas inferiores [113].

Tabela 7: Propriedades mecânicas e mecânico dinâmicas dos brancos e dos nanocompósitos de PP com 2% de argila organofílica.

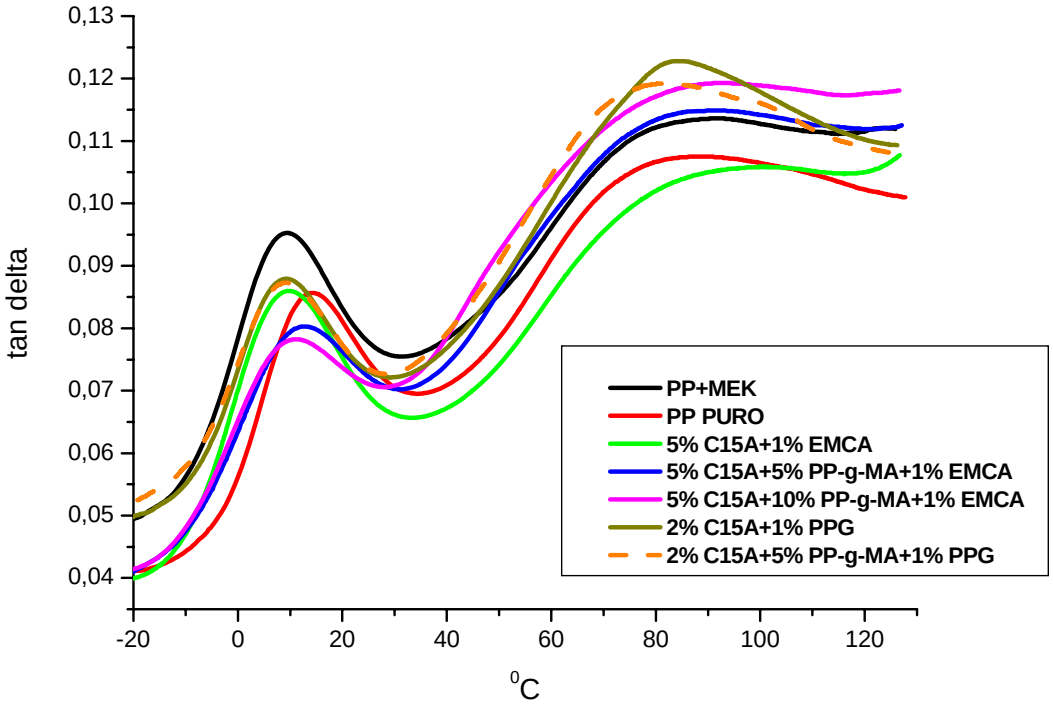
Amostra (% peso) 2%MMT+1%PPG	Modulo de flexão (MPa)	Impacto Izod 23°C (J/m)	Modulo de Armazenamento E'a 23°C (MPa)	Transição β Tg (°C)	Transição α (°C)
Brancos					
PP PURO	1416±17	34±2	1565	14	86
PP+MEK	1251±28	51±6	1324	10	86
PP+MEK+EMCA	1258±8	56±5	-	-	-
PP+MEK+PPG	1459±5	49±7	-	-	-
SEM PP-g-MA					
C-15A	1474±20	92±7	1666	9	84
C-20A	1482±20	68±9	1864	12	84
ED	1497±24	85±5	1728	11	85
I44P	1474±24	74±7	1728	11	85
NANOFIL 5	1529±12	70±7	1630	9	89
2% PP-g-MA					
C-15A	1420±17	86±5	-	-	-
C-20A	1443±27	70±6	-	-	-
ED	1557±45	85±4	1814	11	82
I44P	1585±31	117±6	1753	12	84
NANOFIL 5	1622±21	103±7	1715	10	78
5% PP-g-MA					
C-15A	1390±14	95±12	1630	9	83
C-20A	1512±37	73±10	1728	10	85
ED	1415±29	69±6	-	-	-
I44P	1635±25	85±7	-	-	-
NANOFIL 5	1612±13	92±5	1876	12	78

Tabela 8: Propriedades mecânicas e mecânico dinâmicas dos brancos e dos nanocompósitos de PP com 5% de argila organofílica.

Amostra (% peso) 5%MMT	Modulo de flexão (MPa)	Impacto Izod 23°C (J/m)	Modulo de Armazenamento E'a 23°C (MPa)	Transição β Tg (°C)	Transição α (°C)
Brancos					
PP PURO	1416±17	34±2	1565	14	86
PP+MEK	1251±28	51±6	1324	10	86
PP+MEK+EMCA	1258±8	56±5	-	-	-
PP+MEK+PPG	1459±5	49±7	-	-	-
SEM PP-g-MA + 1% EMCA					
C-15A	1401±21	62±3	1616	10	93
C-20A	1650±21	72±10	1753	9	95
ED	1483±17	41±4	1630	11	91
I44P	1346±23	51±1	1593	11	86
NANOFIL 5	1378±26	68±2	1765	11	86
SEM PP-g-MA + 1% PPG					
C-15A	1349±23	70±4	-	-	-
C-20A	1502±29	66±6	1728	10	85
ED	1519±27	74±5	1726	9	81
I44P	1585±18	102±17	1732	11	79
NANOFIL 5	1606±16	79±6	1913	12	80
5% PP-g-MA + 1% EMCA					
C-15A	1583±23	75±6	1751	13	87
C-20A	1758±26	62±2	1765	11	94
ED	1457±7	54±4	1777	12	86
I44P	1676±20	48±4	1751	10	86
NANOFIL 5	1434±21	79±7	1740	11	86
10% PP-g-MA + 1% EMCA					
C-15A	1402±24	63±4	1695	11	88
C-20A	1519±34	59±2	1790	13	94
ED	1485±8	69±7	-	-	-
I44P	1519±27	51±2	1802	11	87
NANOFIL 5	1393±34	62±4	-	-	-

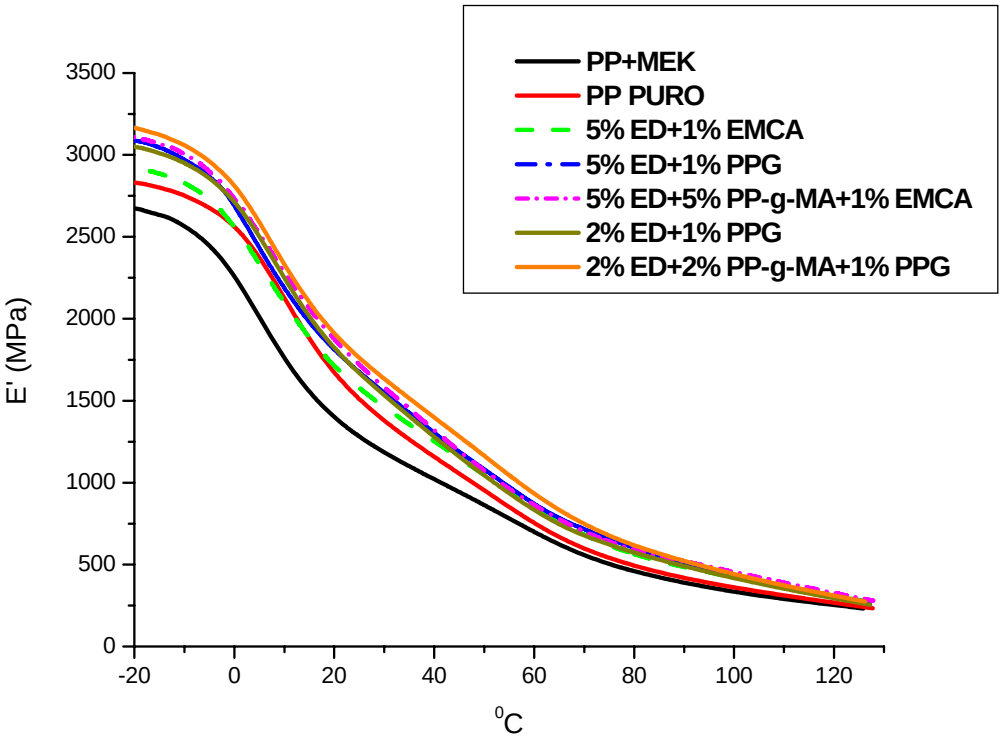


(a)

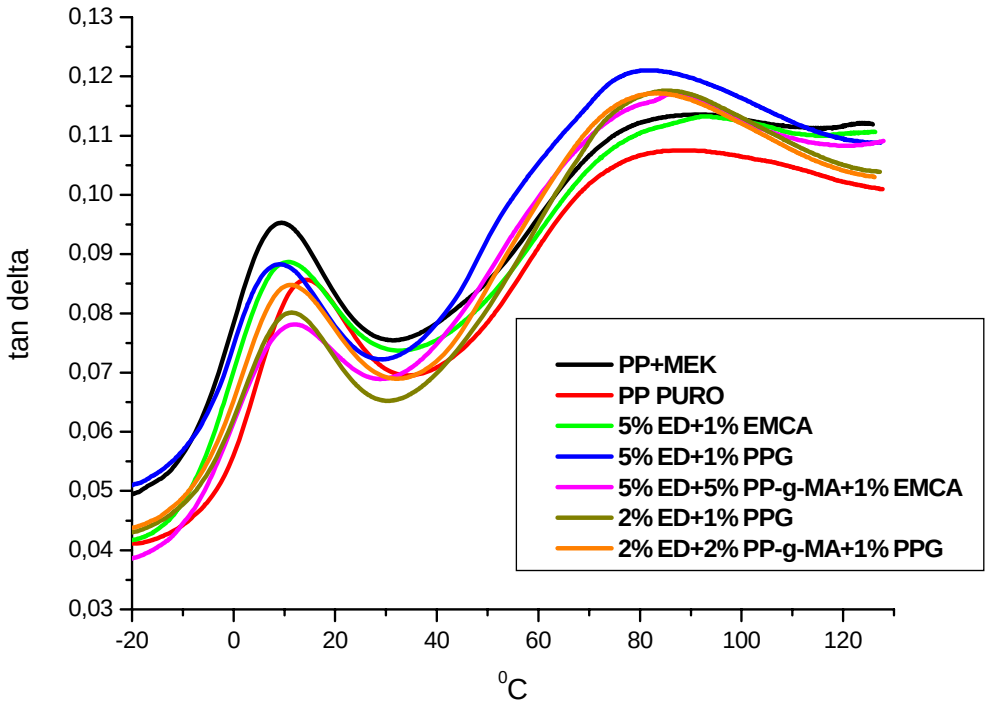


(b)

Figura 52: Módulo de armazenamento (a) e tan delta (b) dos nanocompósitos: PP/C-15A.

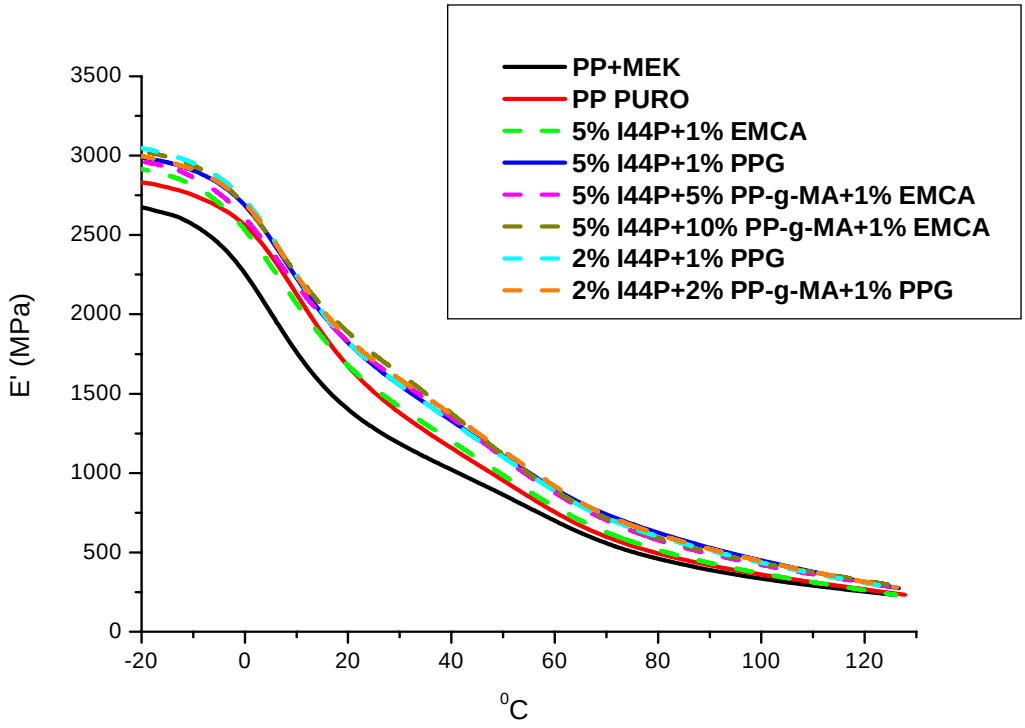


(a)

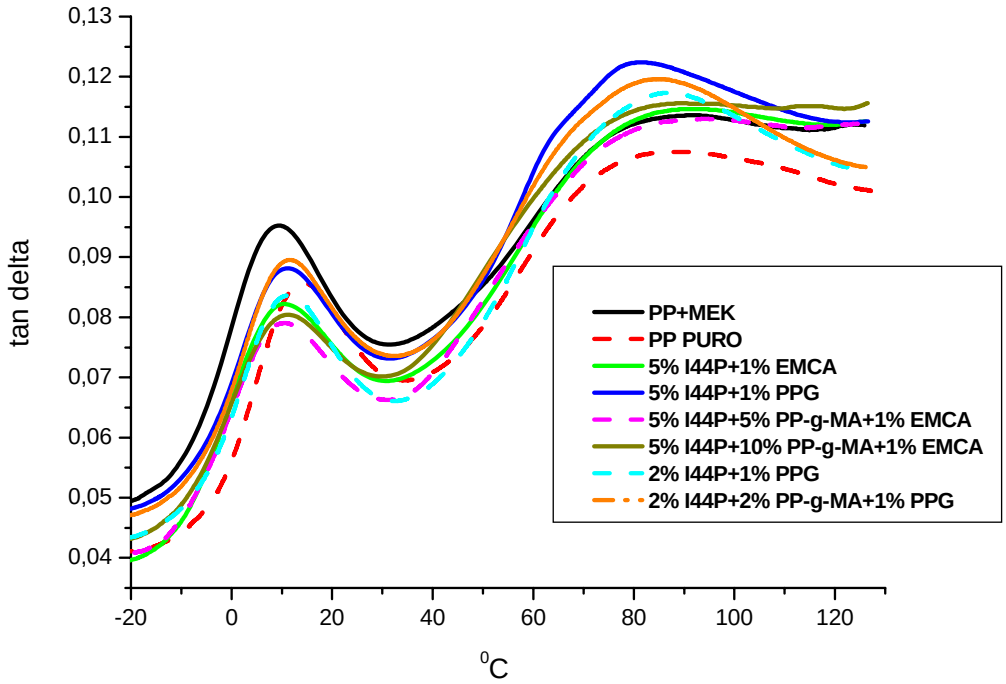


(b)

Figura 53: Módulo de armazenamento (a) e tan delta (b) dos nanocompósitos: PP/ED.

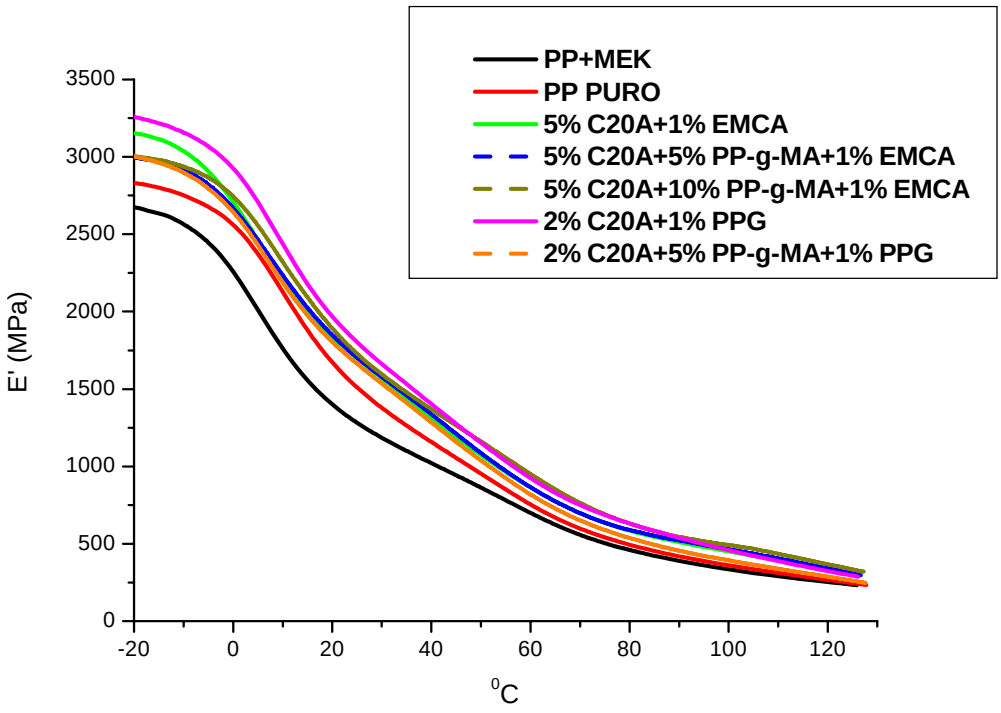


(a)

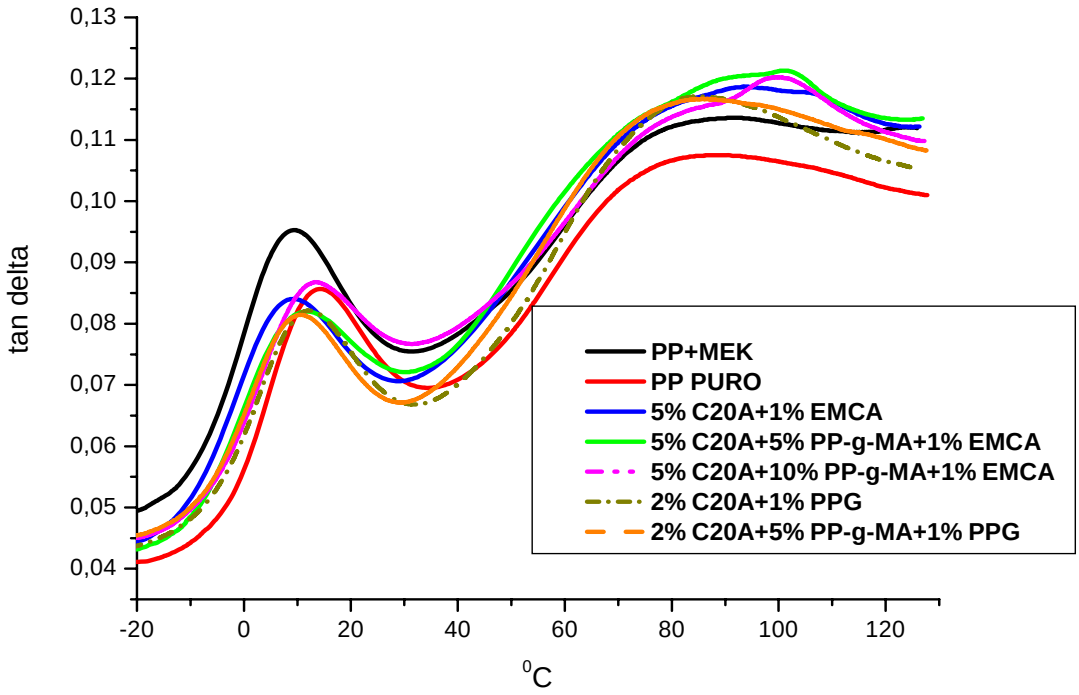


(b)

Figura 54: Módulo de armazenamento (a) e tan delta (b) dos nanocompósitos: PP/I44P.

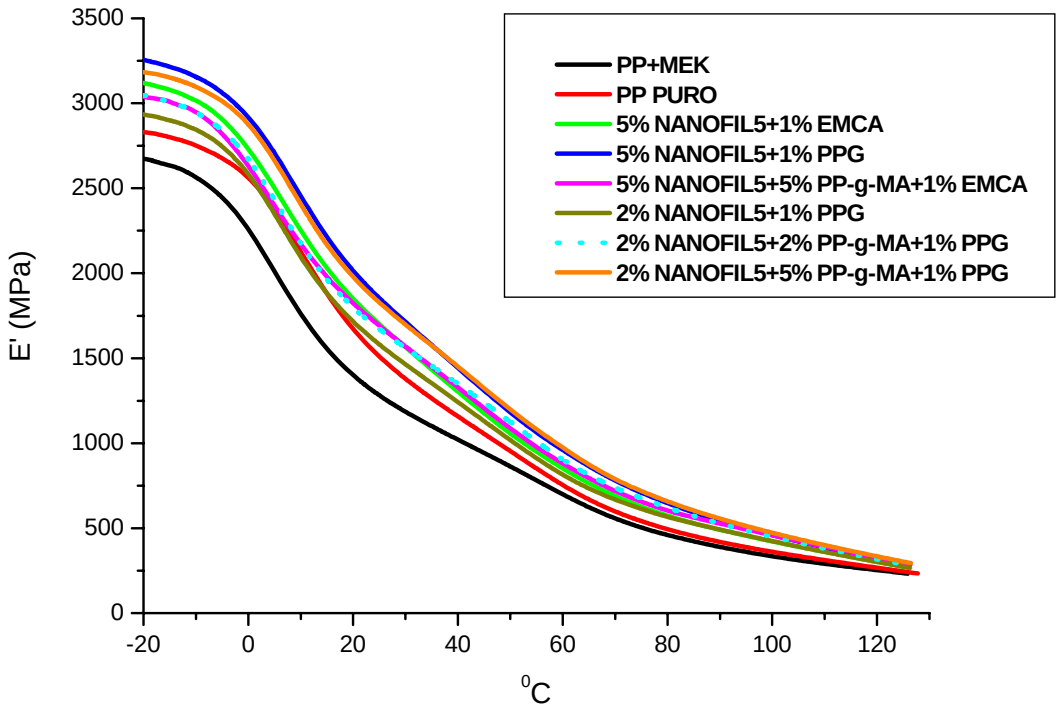


(a)

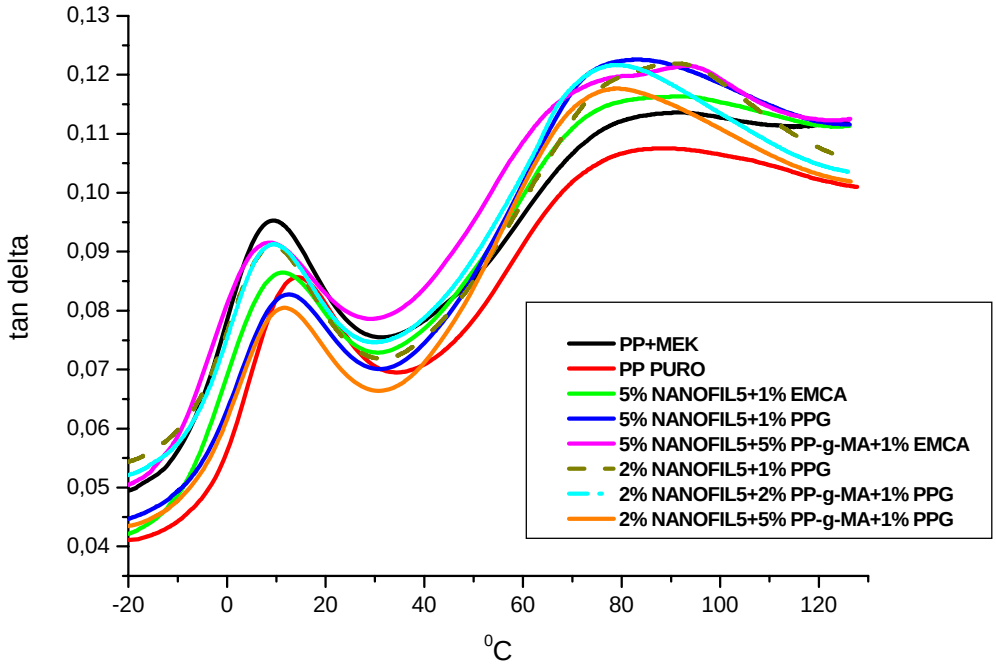


(b)

Figura 55: Módulo de armazenamento (a) e tan delta (b) dos nanocompósitos: PP/C-20A.



(a)



(b)

Figura 56: Módulo de armazenamento (a) e tan delta (b) dos nanocompósitos: PP/Nanofil 5.

A Tg dos nanocompósitos apresentou valores entre a Tg do PP puro e do PP com MEK, indicando que o efeito plastificante do solvente prevaleceu, não podendo assim, relacioná-la com a morfologia (intercalada e/ou esfoliada) dos nanocompósitos.

A intensidade dos picos de tan δ dos nanocompósitos ficou menor que o pico do PP com MEK, mas em alguns sistemas sua intensidade foi maior que a do PP puro indicando interações mais fracas argila-polímero. Os sistemas que apresentaram intensidade menor que o da resina base foram principalmente os com PP-g-MA provando que este realmente melhora a força de adesão carga-matriz. A argila C-20A se mostrou com maior força de interação argila-PP, pois todos os seus sistemas apresentaram menor intensidade no pico tan δ em relação à resina base. A diminuição de intensidade no pico de tan δ indica que o número de segmentos amorfo em movimento é menor, pois há maior interação argila – PP, a qual restringe o movimento desses segmentos.

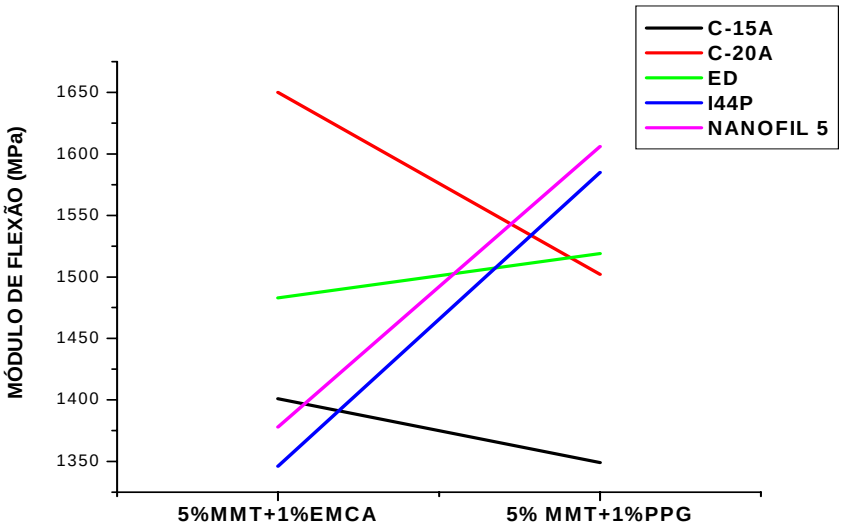
Em tan δ existe ainda uma transição α, em torno de 86°C relacionado ao movimento das cadeias amorfas intracristalinas do PP [114]. Este valor não foi afetado pela presença do solvente, mas pela quantidade de MMT, pois quanto maior a quantidade de MMT maior o seu valor, principalmente para as argilas Cloisites 15 e 20A. O aumento na intensidade do pico característico da transição α sugere que os cristais tornaram-se menos perfeitos, pois o número de segmentos amorfos no cristal foi aumentado, exceção somente com o sistema 5% C-15A+1%EMCA.

As propriedades mecânicas estáticas também são apresentadas nas tabelas 7 e 8 e mostram serem influenciadas pela natureza e quantidade de MMT, pelo uso de PP-g-MA e de um plastificante, os quais estão diretamente ligados a morfologia final do nanocompósito formado.

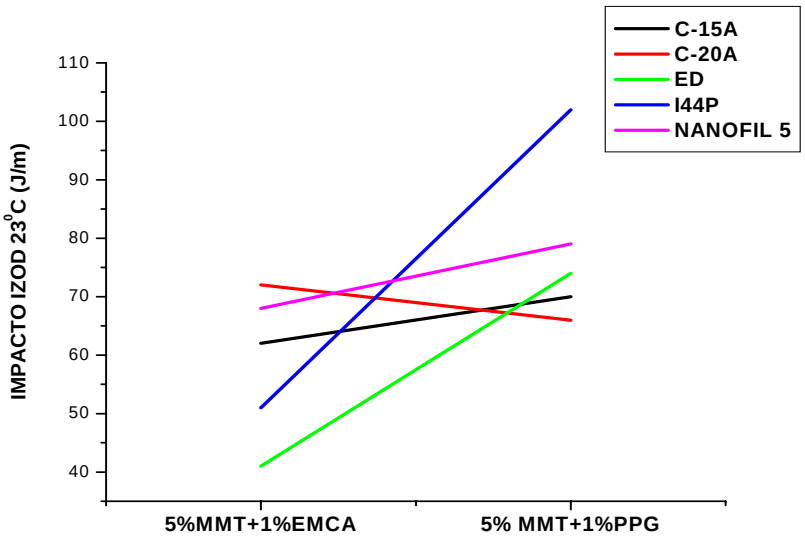
4.2.3.2.1 Influência do Tipo de Plastificante

Os plastificantes diminuem a viscosidade da mistura melhorando assim, a dispersibilidade e a incorporação da carga na matriz. Além disso, eles melhoram a resistência à propagação de trincas, pois a energia é dissipada por fricção mecânica. A influência da natureza dos plastificantes nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PP pode ser observada nas tabelas 7 e 8 ou através da figura 57.

Nos sistema PP+MEK o solvente agiu como plastificante aumentando o volume livre entre as cadeias do PP e isto fez com que diminuísse a interação entre elas diminuindo assim seu módulo (1251 MPa), já o impacto foi aumentado (51 J/m), pois o MEK promoveu o deslizamento das cadeias poliméricas uma sobre as outras dissipando energia por fricção mecânica. O plastificante EMCA apresentou comportamento semelhante ao MEK visto que também modifica as cadeias poliméricas (tem estrutura química similar). Já o PPG suprimiu o efeito do MEK e este estabeleceu interações mais fortes entre as cadeias poliméricas, aumentando o módulo (1459 MPa) do PP e mantendo o ganho em impacto.



(a)



(b)

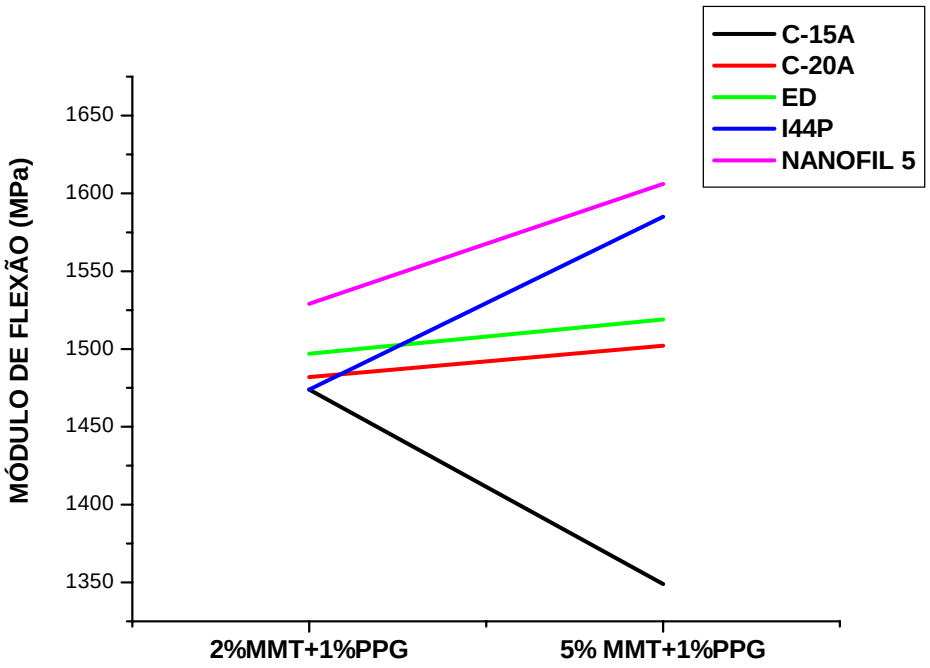
Figura 57: Módulo (a) e impacto (b) dos nanocompósitos de PP versus tipo de plastificante.

Nos sistemas com argila o PPG aumentou o módulo indicando que melhorou a interação carga-matriz e aumentou consideravelmente o impacto dos sistemas em relação ao EMCA isto se deve ao fato deste plastificante interagir com a carga e promover o deslizamento de suas folhas uma sobre as outras aumentando sua razão de aspecto (principalmente com as argilas Nanofil 5 e I44P, pois estas têm menor quantidade de modificador). A única exceção foi o sistema que utilizou a argila C-20A, pois esta argila possui menor distância entre suas camadas, ou seja, possui maior interação camada-camada e não estabeleceu uma boa interação com o PPG fazendo com que a carga ficasse na forma agregada, diminuindo seu módulo e impacto (pois não proveu o deslizamento de suas camadas).

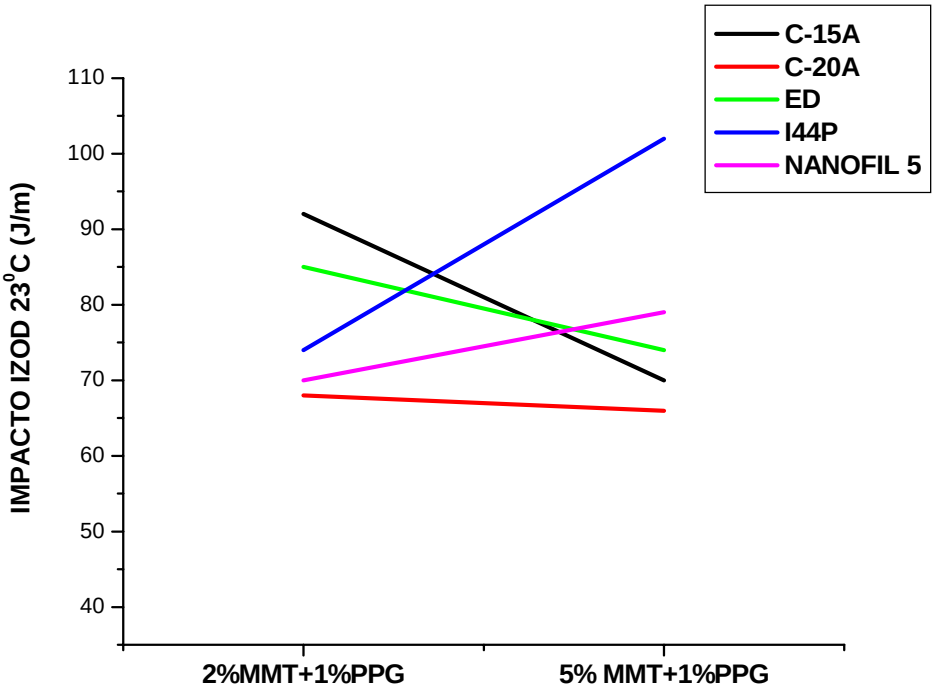
4.2.3.2.2 Influência da Natureza e Quantidade das MMTs

A influência do tipo de argila organofílica e sua quantidade nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos estão representadas na figura 58, na qual se pode observar que à medida que aumenta a quantidade de argila maior é o valor do módulo de flexão, este fato esta de acordo com a literatura [115], pois quanto mais carga maior será o seu efeito reforçante, exceção para os sistemas com a argila C-15A. Isto se deve ao fato desta apresentar maior quantidade de sal de amônio que é responsável pela diminuição da capacidade de reforço da carga e por apresentar menor estabilidade mecânica. Assim, quanto maior a quantidade desta argila maior será a quantidade de sal presente.

Os valores de impacto também são maiores à medida que a quantidade de carga aumenta (pois haverá um número maior de camadas deslizadas), exceção para os sistemas com as argilas C-15A e ED, pois estas argilas possuem maior quantidade de modificador impedindo sua superfície polar de interagir com o PPG diminuindo a capacidade do PPG em deslizar suas cadeias. Assim quanto maior a concentração desta argila, o PPG estará em menor proporção e mais difícil será em promover o deslizamento de suas camadas.



(a)



(b)

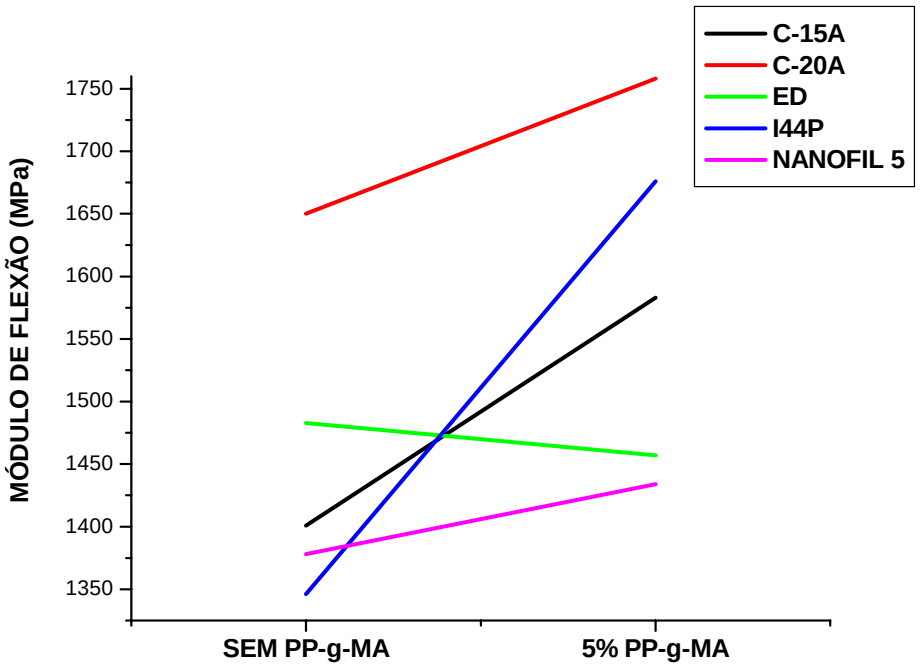
Figura 58: Módulo (a) e impacto (b) dos nanocompósitos de PP versus quantidade de MMT.

4.2.3.2.3 Influência da Quantidade de PP-g-MA

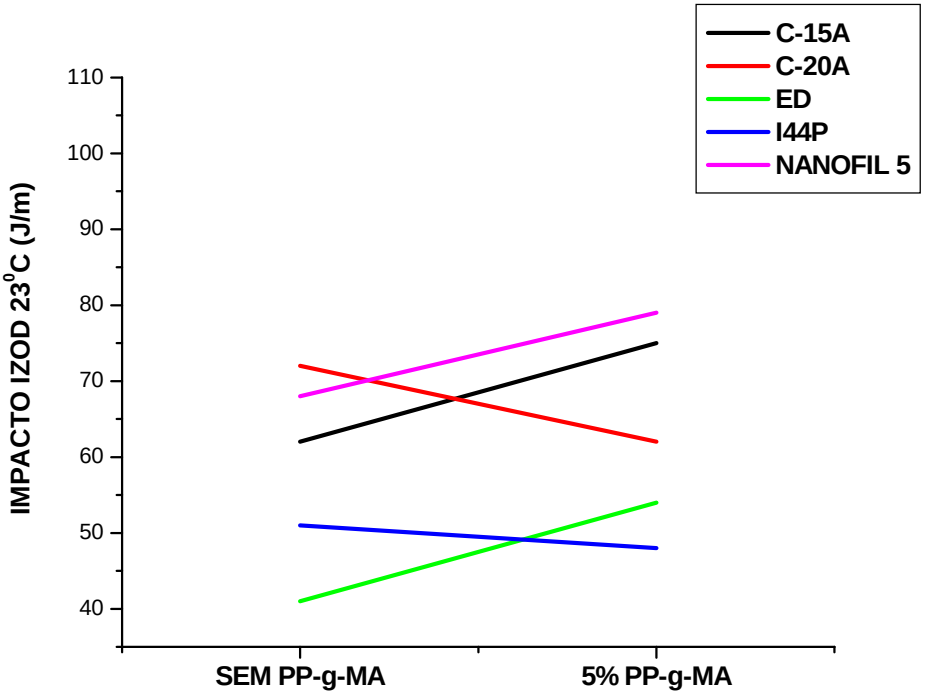
A transferência das tensões (deformação e fricção entre o polímero e a carga) acontece justamente na região onde o polímero faz contato com a carga, ou seja, na região de interface polímero / carga.

A força adesiva é substancialmente influenciada tanto pelas características físico-químicas das cargas, como: natureza química, pureza, área superficial, tamanho das partículas, atividade superficial específica, entre outras; como também, pela constituição da matriz polimérica: natureza química, conformação molecular, eletronegatividade, viscosidade, distribuição do peso molecular. Além disso, deve ocorrer uma perfeita incorporação e dispersão das cargas no polímero, pois, torná-se de primordial importância o total molhamento das partículas da carga pela matriz polimérica de forma a se conseguir o mais amplo contato superficial possível, polímero-carga [7].

A adição de uma quantidade 1:1 (PP-g-MA:MMT) aumentou o módulo tanto para os sistemas que utilizaram EMCA quanto para os com PPG, isto mostra que o PP-g-MA melhorou a força de adesão argila-polímero, principalmente nos sistemas com maior quantidade de argila (5%) e com as argilas que possuem menor quantidade de modificador (maior interação do PP-g-MA com a superfície polar mais livre da argila), conforme as figuras 59 e 60 e tabelas 7 e 8 [114]. Essa adição promoveu um aumento na esfoliação (reduziu o número de aglomerados e/ou agregados) da argila na matriz, melhorando sua distribuição e mantendo sua orientação (principalmente nos sistemas com PPG, pois este auxilia na manutenção da orientação da argila na matriz), mas à medida que se aumentou essa quantidade para 2:1 a esfoliação em platelets individuais aumentou, porém sua orientação foi perdida, diminuindo assim as propriedades finais dos nanocompósitos. Já as propriedades de impacto não são influenciadas pela presença de PP-g-MA e sim pelo uso do plastificante (principalmente o PPG).

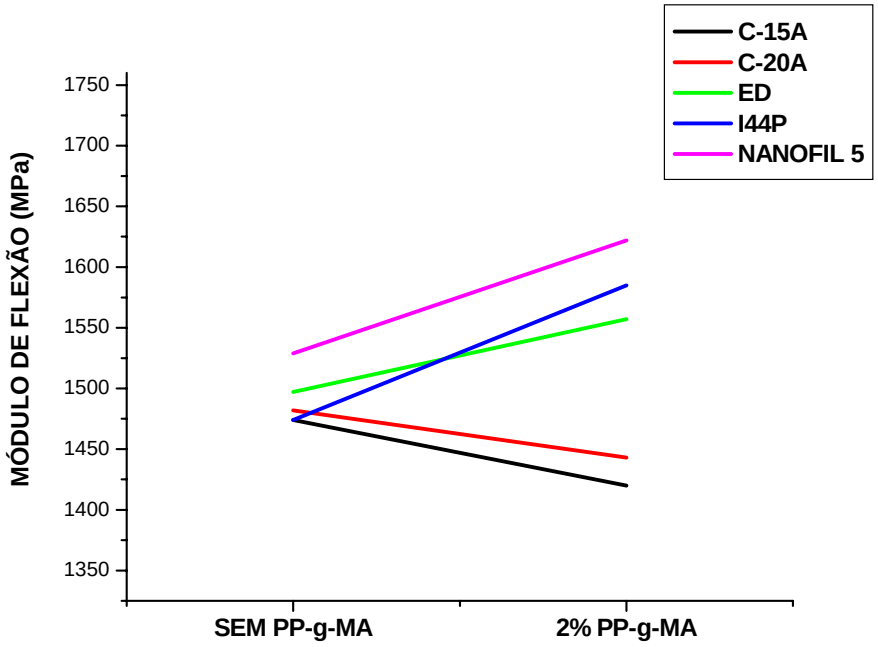


(a)

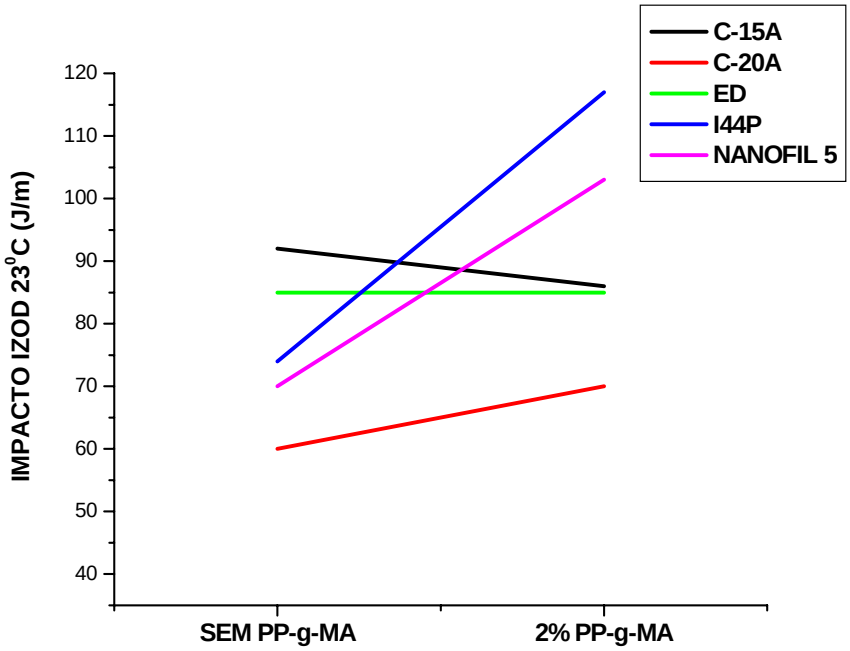


(b)

Figura 59: Módulo de flexão (a) e impacto (b) dos nanocompósitos de PP com 5%MMT+1%EMCA: sem PP-g-MA e com 5%PP-g-MA.



(a)



(b)

Figura 60: Módulo de flexão (a) e impacto (b) dos nanocompósitos de PP com 2%MMT+1%PPG: sem PP-g-MA e com 2%PP-g-MA.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DE PP COM UMA MISTURA C-15A/C-20A (1:1)

Os sistemas com a argila C-20A apresentaram ganhos de aproximadamente 20% em módulo de flexão enquanto que os sistemas com a C-15A mostraram um aumento de três vezes nas propriedades de impacto em relação ao PP puro. Dessa forma resolveu-se unir a sinergia de propriedades dessas duas argilas visando à obtenção de significativos ganhos de módulo de flexão e impacto em um sistema único.

4.3.1 PROPRIEDADES TÉRMICAS

A tabela 9 apresenta os resultados das propriedades térmicas dos nanocompósitos obtidos com essa mistura de argilas e se pode observar um comportamento semelhante aos sistemas apresentados no item 4.2.1.

Tabela 9: Propriedades térmicas dos brancos e dos nanocompósitos de PP com 1:1 C-20A/C-15A.

Amostra (% peso) 1:1 C-20A:C-15A+1%PPG	Resíduo Inorgânico (%)*	Tm (°C)	Tc (°C)	Xc (%)	HDT (°C)
Brancos					
PP PURO	-	164	113	53	86
PP+MEK	-	163	113	57	83
2%C-15A+1%PPG	3,0	163	113	53	107
2%C-20A+1%PPG	1,8	164	113	56	92
2%C-15A+5%PP-g-MA+1%PPG	2,3	163	115	54	94
2%C-20A+5%PP-g-MA+1%PPG	2,1	163	115	55	103
5%C-15A+1%EMCA	4,3	163	116	55	93
5%C-20A+1%EMCA	5,3	164	118	50	98
5%C-15A+5%PP-g-MA+1%EMCA	3,4	163	119	54	92
5%C-20A+5%PP-g-MA+1%EMCA	5,4	164	117	48	98
SEM PP-g-MA					
2,5% C-15A+2,5%C-20A	4,7	163	113	55	107
1% C-15A+1%C-20A	2,2	162	113	57	86
5% PP-g-MA					
2,5% C-15A+2,5%C-20A	4,5	163	116	56	107
1% C-15A+1%C-20A	2,4	164	115	57	88

***** Calculado por TGA conforme o percentual inorgânico de cada tipo de argila.

4.3.2 ESTABILIDADE TÉRMICA

Na figura 61 e na tabela 10 estão representados o comportamento térmico dos nanocompósitos obtidos com a mistura 1:1. A estabilidade térmica da mistura C-20A/C-15A foi semelhante aos nanocompósitos de PP apresentados anteriormente (item 4.2.2).

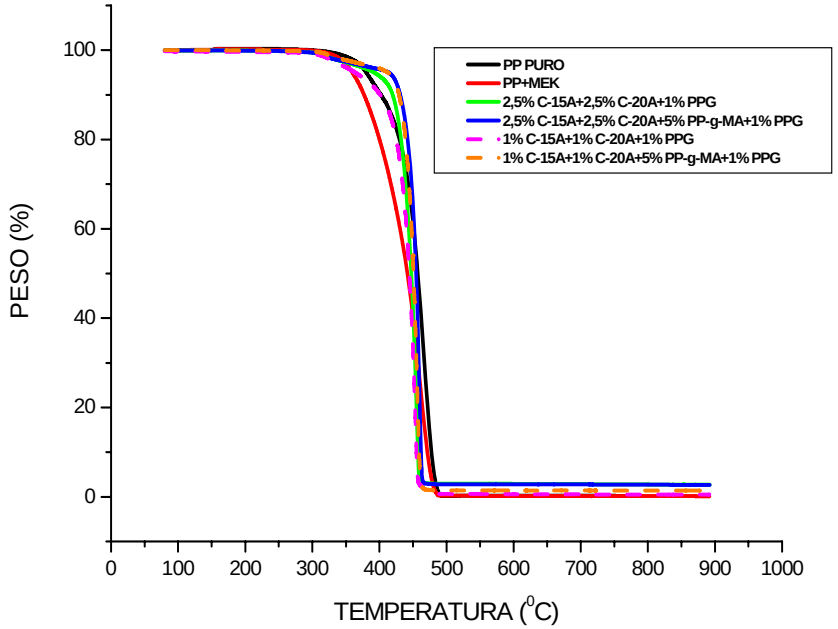


Figura 61: Curvas de perda de massa pela variação da temperatura da mistura 1:1 C-20A/C-15A.

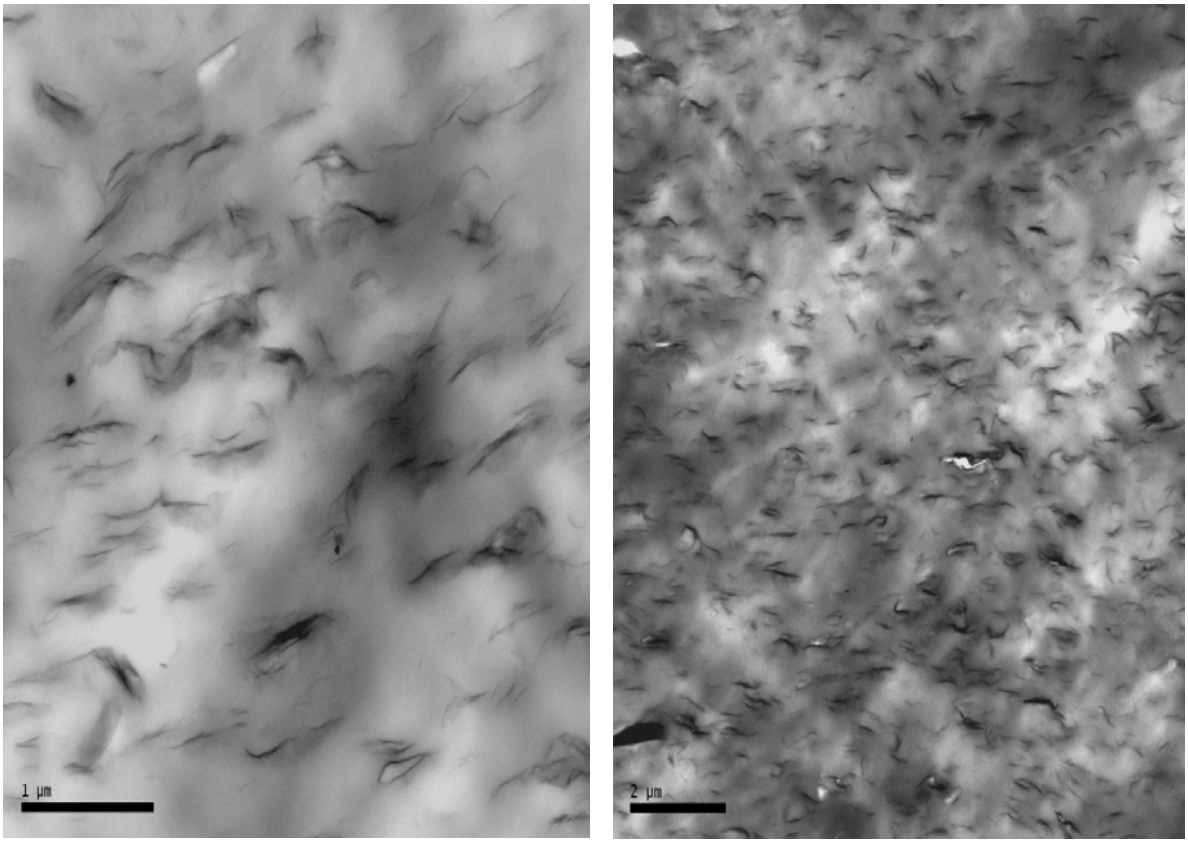
Tabela 10: Temperaturas de degradação dos brancos e da mistura 1:1 a 10% e 50% de perda de massa.

Amostra	Resíduo Inorgânico (% em peso)*	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)
Brancos			
PP PURO	-	401	457
PP+MEK	-	377	442
Mistura 1:1 (C-15A:C-20A)			
5%/1%PPG	4,7	421	448
5%/5%PP-g-MA/1%PPG	4,5	432	455
2%/1%PPG	2,2	404	445
2%/5%PP-g-MA/1%PPG	2,4	431	451

* Calculado por TGA conforme o percentual inorgânico de cada tipo de argila.

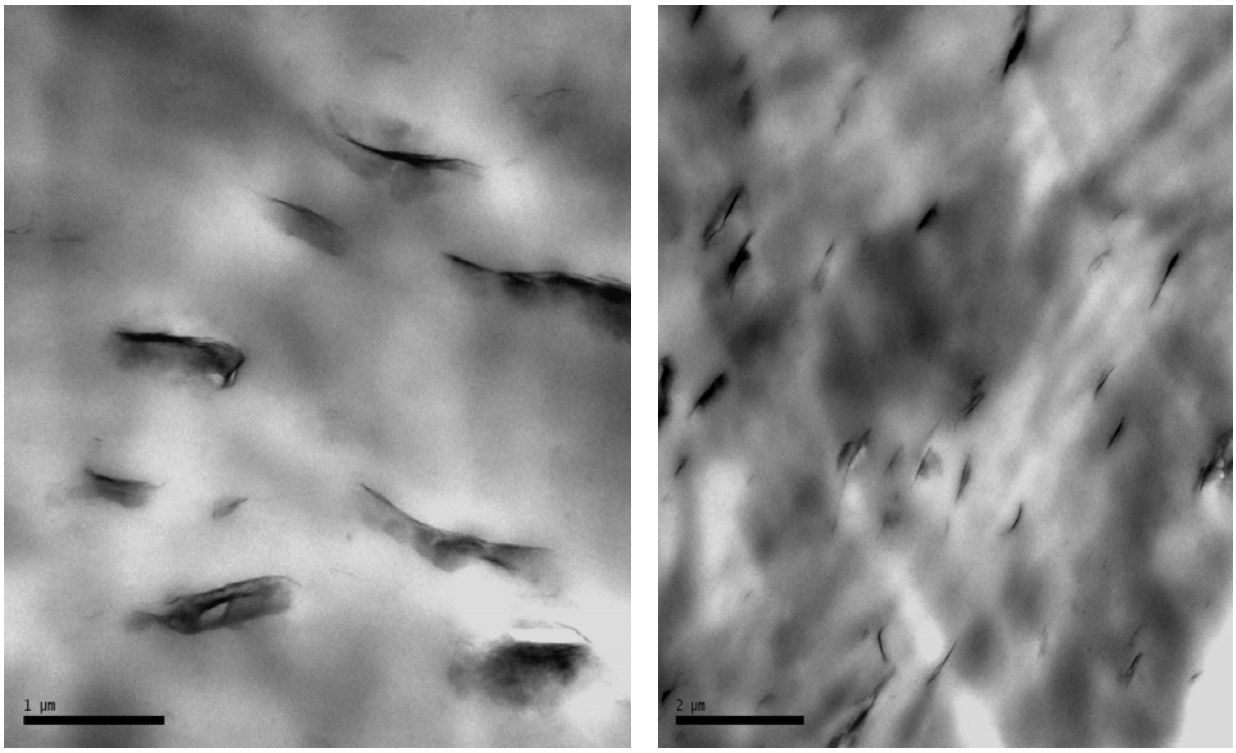
4.3.3 PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS *VERSUS* PROPRIEDADES MECÂNICAS E MECÂNICO DINÂMICAS

As imagens de MET (figuras 62 e 63) mostram que todas as misturas 1:1 apresentaram uma morfologia intercalada. Além disso, quando se adicionou PP-g-MA, a morfologia se apresentou parcialmente esfoliada e quanto maior a quantidade de carga adicionada mais aleatória sua dispersão na matriz. Essa influência do PP-g-MA na dispersão da argila na matriz também foi revelada nos sistemas individuais de PP/ C-15A e PP/C-20A. O PPG promoveu o deslizamento das camadas de argila (possivelmente das camadas de C-15A, visto que não interage com a C-20A).

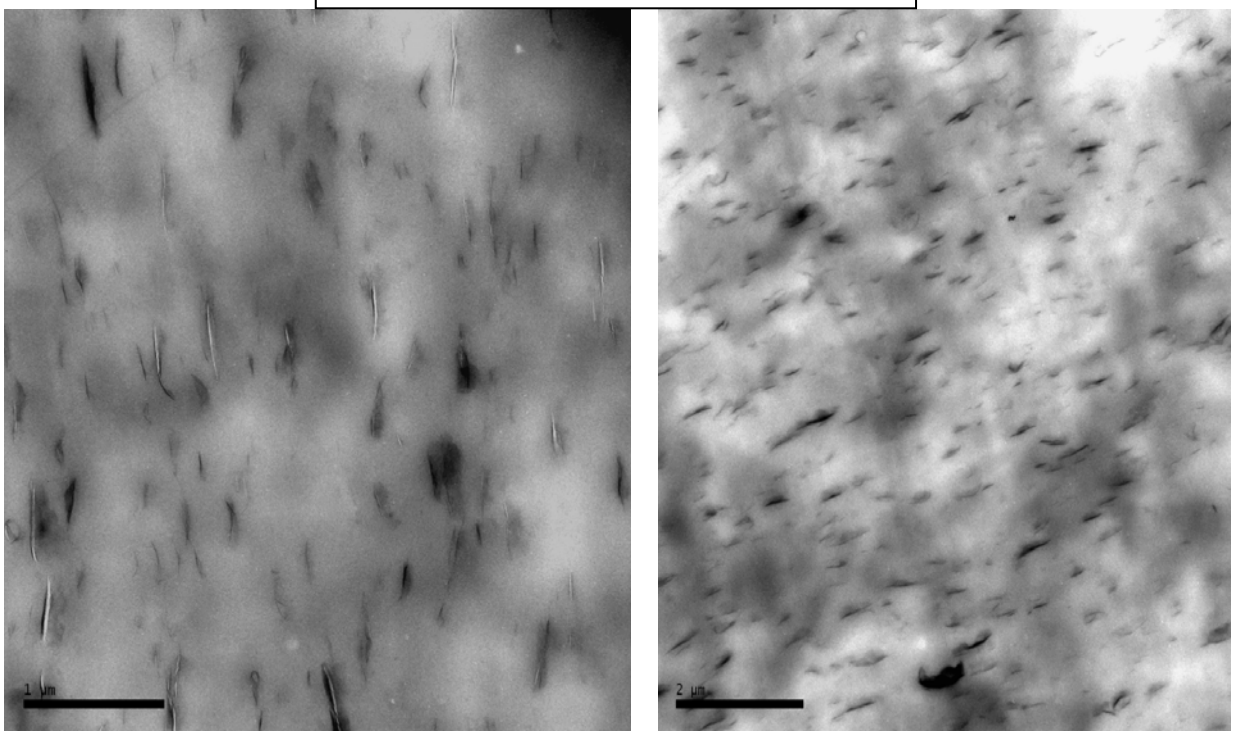


2,5% C-15A +2,5% C-20A+5%PP-g-MA+1%PPG

Figura 62: Micrografia de MET: Mistura 1:1 5% C-20A/C-15A.



1% C-15A +1% C-20A+1%PPG



1% C-15A +1% C-20A+5%PP-g-MA+1%PPG

Figura 63: Micrografia de MET: Mistura 1:1 2% C-20A/C-15A.

As propriedades mecânico dinâmicas da mistura 1:1 (conforme figura 64 e tabela 11) apresentaram comportamento semelhante aos nanocompósitos apresentados no item 4.2.3.2.

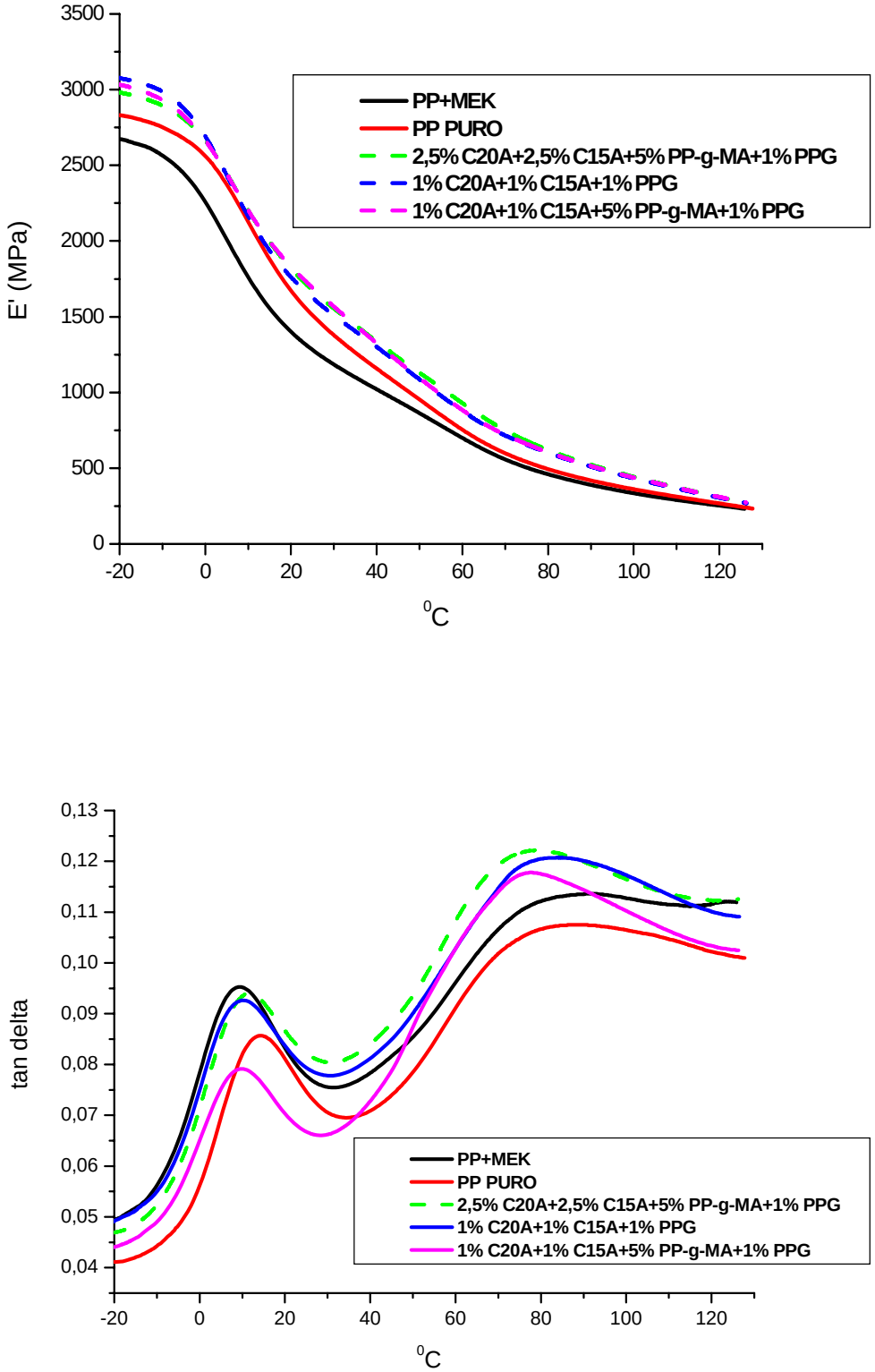


Figura 64: Módulo de armazenamento e tan delta da mistura 1:1.

Tabela 11: Propriedades mecânicas e mecânico dinâmicas dos brancos e da mistura 1:1.

Amostra (% peso) 1:1 C-20A:C-15A+1%PPG	Modulo de flexão (MPa)	Impacto Izod 23°C (J/m)	Modulo de Armazenamento E'a 23°C (MPa)	Transição β Tg (°C)	Transição α (°C)
Brancos					
PP PURO	1416±17	34±2	1565	14	86
PP+MEK	1251±28	51±6	1324	10	86
PP+MEK+PPG	1459±5	49±7	-	-	-
2%C-15A+1%PPG	1474±20	92±7	1666	9	84
2%C-20A+1%PPG	1482±20	68±9	1864	12	84
2%C-15A+5%PP-g-MA+1%PPG	1390±14	95±12	1630	9	83
2%C-20A+5%PP-g-MA+1%PPG	1512±37	73±10	1728	10	85
5%C-15A+1%EMCA	1401±21	62±3	1616	10	93
5%C-20A+1%EMCA	1650±21	72±10	1753	9	95
5%C-15A+5%PP-g-MA+1%EMCA	1583±23	75±6	1751	13	87
5%C-20A+5%PP-g-MA+1%EMCA	1758±26	62±2	1765	11	94
SEM PP-g-MA					
2,5% C-15A+2,5%C-20A	1530±13	89±4	-	-	-
1% C-15A+1%C-20A	1526±10	100±4	1678	10	81
5% PP-g-MA					
2,5% C-15A+2,5%C-20A	1538±24	115±5	1732	12	78
1% C-15A+1%C-20A	1580±29	164±22	1753	10	77

As propriedades mecânicas das misturas 1:1 (conforme tabela 11) mostraram que a adição das duas argilas simultaneamente apresentou um aumento sinergético no módulo de flexão e impacto. Quando se utilizou 5% PP-g-MA neste sistema, pode se observar o mesmo efeito que daqueles que usavam as argilas individualmente, porém foi alcançado um aumento significativo em ambas as propriedades mecânicas. A melhor sinergia de propriedades mecânicas obtidas foi quando se utilizou menor quantidade de nanocarga (2% de mistura C-15A/C-20A) proporcionando uma melhoria de módulo de flexão e um acentuado aumento de impacto (aproximadamente quatro vezes mais que o PP puro).

5. CONCLUSÕES

- ✓ Através das análises de MET das misturas verificou-se em todos os casos, que houve a presença das três morfologias (agregada, intercalada e esfoliada) simultaneamente nos sistemas.

- ✓ O tipo de plastificante e o solvente (MEK) não modificaram a Tm, Tc e Xc dos nanocompósitos. Uma quantidade maior de argila e o aumento na esfoliação de seus platelets na matriz (com a adição de 1:1 de PP-g-MA) aumentou a Tc dos nanocompósitos de PP (maior o número de núcleos de cristalização).

- ✓ A adição de argila aumentou a HDT da matriz de PP, principalmente quando foram adicionadas as argilas com menor quantidade de modificador orgânico, pois este diminui a estabilidade térmica dos nanocompósitos formados.

- ✓ A estabilidade térmica (curvas obtidas por TGA) do PP é diminuída pela presença do MEK (este acelera a degradação das cadeias poliméricas), porém com a adição de argila sua estabilidade térmica é aumentada, principalmente quando há maior esfoliação dos platelets da argila na matriz pela adição do PP-g-MA. Os nanocompósitos de PP com as argilas com maior quantidade de sal de amônio apresentam menor estabilidade térmica.

- ✓ A Tg dos nanocompósitos ficou entre a Tg do PP puro e do PP com MEK, prevalecendo o efeito plastificante do solvente nas cadeias da resina.

- ✓ Nos resultados de DMA foi verificado que a adição de 1:1 PP-g-MA:argila aumentou a força de adesão carga-matriz.

- ✓ As propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PP são influenciadas pela quantidade de argila (quanto mais carga maior é sua capacidade de reforço e consequentemente maior é o seu modulo e impacto), pela quantidade de PP-g-MA (uma quantidade 1:1 aumenta a intercalação e posterior esfoliação da argila

na matriz intensificando a força de adesão carga-matriz aumentando o modulo principalmente dos sistemas com argilas que possuem menor quantidade de modificador, porém uma quantidade maior promove uma maior esfoliação com perda de orientação diminuindo as propriedades finais) e pelo tipo de plastificante (o PPG promove os deslizamento das camadas da argila aumentando sua razão de aspecto e mantêm a orientação dos platelets da argila na matriz contribuindo no ganho de modulo e principalmente de resistência ao impacto). As argilas com menor quantidade de sal de amônio apresentaram melhor modulo (C-20A e Nanofil 5), pois estas possuem uma boa capacidade de intercalação e esfoliação, já às argilas com maior capacidade de deslizar suas camadas uma sobre as outras apresentaram melhor resistência ao impacto (I44P, C-15A e Nanofil 5).

- ✓ As misturas 1:1 C-20A/C-15A apresentaram ganhos significativos de modulo e impacto em um sistema único, superior aos sistemas das argilas em separado.

5.1. PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar outros tipos de mistura entre as argilas, tais como Nanofil 5 e I44P ou C-20A e Nanofil 5.

- Utilizar uma MMT modificada com um sal de amônio que tenha um hidrogênio livre, pois este hidrogênio torna-se ativo para interagir com o PP-g-MA.

- Avaliar outros tipos de agentes compatibilizantes (organosilanos).

- Estudar a influência na cristalização e morfologia dos cristalitos do PP pela adição de argila e dos plastificantes EMCA e PPG1000, através da microscopia ótica e difração de Raios-X.

- Utilizar outro método de obtenção dos nanocompósitos com grau de esfoliação sem a utilização de solvente (provocar a dispersão da argila na matriz no estado sólido utilizando pressão e aquecimento e/ou pelo processo "foam").

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Sinha Ray, S.; Okamoto, M.; *Prog. Polym.. Sci.* **2003,** 28, 1539–1641.

2. Hussain, F.; Hojjati, M.; Okamoto, M.; Gorga, R.; *J. Comp. Mater.* **2006**, 40, 17.

3. Esteves, A. C. C.; Timmons, A. B.; Trindade, T; *Quím. Nova* **2004,** 27, 5, 798 – 806.

4. Ton-That, M.T.; Perrin-Sarazin, F.; Cole, K.C.; Bureau, M.N.; Denault, J.; *Polym. Eng. Sci.* **2004**, 44, 7, 1212-1219.

5. Garcia, E. E. C.; *Informativo CETEA*, **2002**, 15, 1, 2-5.

6.Trombini, C.R.; Desenvolvimento e caracterização de composições de polipropileno/cargas retardantes de chama; Dissertação de doutorado, UFSCar, 2004.

7. Desenvolvimento de Compósitos de Polipropileno com Sisal – PP-SISAL, CIMATEC – SENAI/BA, 2005.

8. Lieberman, R. B.; Barbe, P. C.; *Propylene Polymers in Encyclopedia of Polymer Science & Engineering*; John Willey & Sons: Nova Iorque, 1988, p 531.

9. Bao,S.P.; Tjong, S.C.; *Comp.: Part A.* **2007**, 38, 378–387.

10. Phillips, R. A.; *Structure and Morphology. In: Moore, E.P. Polypropylene Handbook. Polimerization, Characterization, Properties, Processing, Applications*; Hanser Publishers: Nova Iorque, 1996, p.113-170.

11. Machado, G.; Denardin, E.L.G.; Kinast, E.J.; Gonçalves, M.C.; de Luca, M.A.; Teixeira, S.R.; Samios, D.; *Europ. Polym. J.* **2005**, 41, 129–138.

12. Morlat, S.; Mailhot, B.; Gonzalez, D.; Gardette, J-L.; *Chem. Mater.* **2004,** 16, 377-383.

13. Strapasson, R.; Valorização do polipropileno através de sua mistura e reciclagem; Dissertação de mestrado, UFPR, 2004.

14. Hamada, H.; Fujihara, K.; Harada, A.; *Comp. Part A.* **2000**, 31, 979-990.

15. Alexandre, M; Dubois, P.; *Mater. Sci. Eng.* **2000,** 28, 1-63.

16. Kim, B.; Lee, S.; Lee,D.; Ha, B.; Park, J.; Char, K.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43, 6082-6089.

17. Paiva, L.B.; Morales, A.R.. *Polímeros Ciência e Tecnologia*, **2006**, 16, 2, 136.

18. Garcia, E.E.C.;*Revista Pack.* **2003**, 70, 52.

19. Varghese, S; Kocsis, K.; *Polymer* **2003,** 44, 4921-4927.

20. Patil, N. V.; *Adv. Mater. & Proc.* **2005**, 12.

21. Toth, R.; Coslanich, A.; Ferrone, M.; Fermeglia, M.; Pricl, S.; Miertus, S.; Chiellini E.; *Polymer* **2004**, 45, 8075-8083.

22. Moncada, E.; Quijada, R.; Retuert, J.; *J. Appl. Polym. Sci*. **2007**, 103, 698–706.

23. Souza, M. A.; Pessan, L. A.; Júnior, A.R.; *Polímeros : Ciência e Tecnologia.* **2006**, 16, 4, 257-262.

24. Wald, A. T.;Oliver, M-M.; Manfred, P.; Hentschel, P.; Schartel, B.*; Polym. Degrad. Stability*. **2003**, 82, 1, 133-140.

25. Zeng, Q.H.; Yu, A.B.; Lu, G.Q.; Paul, D.R.; *J. Nanosci. Nanotech. 5*. **2005**, 1574–1592.

26. Meneghetti, P.; Qutubuddin, S.; *J. Colloid and Interface Sci*. **2005**, 288, 2 , 387-389.

27. Shi, D.; et al.; *Eur. Polym. J*. **2007**.

28. Hwu, J.; Jiang, G.; *J. Appl. Polym. Sci*. **2005**, 95, 1228-1236.

29. Fornes,T.D.; Paul, D.R.; *Polymer* **2003**, 44, 4993–5013.

30. Kim, Y.; White, J.L.; *J. Appl. Polym. Sci*. **2006**, 101, 1657-1663.

31. Bellucci, F.; Camino, G.; Frache, A.; Ristori, V.; Sorrentino, L.; Iannace, S.; Bian, X.; Guardasole, M.; Vaccaro, S.; *e-Polymers* **2006**, 14.

32. Garcıa-Lopez, D.; Picazo, O.; Merino, J.C.; Pastor, J.M.; *Eur. Polym. J*. **2003**, 39, 945–950.

33. Celini, N.; Bergaya, F.; Poncin-Epaillard, F.; *Polymer* **2007**, 48, 58-67.

34. Leszczynska, A.; Njuguna, J.; Pielichowski, K.; Banerjee, J.R.; *Thermochim. Acta* **2007**, 453, 75–96.

35. Yoshimoto, S.; Ohashib, F.; Kameyama, T.; *Solid State Commun*. **2005**, 136, 251–256.

36. Kim, N.H.; Malhotra, S. V.; Xanthos, M.; *Microp. and Mesop. Mater*. **2006**, 96, 29–

37. Hrachová, J.; Komadel, P.; Fajnor, V.S.; *Mater. Letters* **2006**.

38. Liu, X.; Wu, Q.; *Polymer* **2002**, 42, 10013-10019.

39. Kadar, F.; Szazdi, L.; Fekete, E.; Pukanszky, B.; *Langmuir* **2006**, 22, 7848-7854.

40. Mirabella, F. M. Jr.; *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* 3015-3030.

41. Kanny, K.; Moodley, V.K.; *J. Eng. Mater. Techn*. **2007**, 129, 105-112.

42. Százdi, L.; Abranyi, A.; Pukánszky Jr., B.; Vancso, J.G.; Pukánszky, B.; *Macromol. Mater. Eng*. **2006**, 291, 858-868.

43. Galgali, G.; Agarwal, S.; Lele, A.; *Polymer* **2004**, 45, 6059-6069.

44. Hussan, F.; Hossati, M.; Okamoto, M.;Gorga, R.E.; review article: *Polymer-matrix nanocomposite, processing, manufacturing and applications.*

45. Zhu, L.; Xanthos, M.; *J. Appl. Polym. Sci*. **2004**, 93, 1891-1899.

46. Lertwimolnun, W.; Vergnes, B.; *Polymer* **2005**, 46, 3462–3471.

47. López-Quintanilla, M. L.; Sánchez-Valdés, S.; Ramos de Valle, L. F.; Miranda, R.G.; *Polymer Bulletin* **2006**, 57, 385–393.

48. Modesti, A.; Lorenzetti, D.; Besco, B. S.; *Polymer* **2005**, 46, 10237–10245.

49. Michail K.; Dolgovskija, P. D.; Fasulob, F. L.; Macoskoa, C. W.; Ottavianib, R. A.; Rodgersb, W. R.; *ANTEC* **2003**, 2255-2259.

50. Botelho, K. T; Síntese de argilas organofílicas e sua incorporação em polimerização in situ para a obtenção de nanocompósitos antichamas de poliestireno; Dissertação de mestrado,UFSC, 2006.

51. Gatos, K. G.; Karger-Kocsis, J.; *Polymer* **2005**, 46, 3069–3076.

52. Ajayan, M.; Schadler, L.S.; Braun, P.V.; *Nanocomposites Science and Technology*; Wiley-VCH: Verlag, 2003.

53. Yoshida, O.; Okamoto, M.; *Macromol. Rapid Commun*. **2006**, 27, 751-757.

54. Yoshida, O.; Okamoto, M.; *J. Polym. Eng*. **2006**, 26, 8-9, 919-939.

55. Schleidt, S.; Spiess, H. W.; Jeschke, G.; *Colloid Polym. Sci*. **2006**, 284, 1211–1219.

56. Calcagno, C.I.W.; Mariani, C.M.; Teixeira, S.R.; Mauler, R.S.; *Polymer* **2007**, 48, 966-974.

57. Zhao, Z.; Tang, T.; Qin, Y.; Huang, B.; *Langmuir* **2003,** 19*,* 7157-7159.

58. Sikdar, D.; Katti, D. R.; Katti, K. S.; Bhowmik, R.; *Polymer* **2006**, 47, 5196–5205.

59. Patel, H. A.; Somani, R. S.; Bajaj, H. C.; Jasra, R. V.; *Appl. Clay Sci*. **2006**.

60. Langat, J.; Bellayer, S.; Hudrlik, P.; Hudrlik, A.; Maupin, P.H.; Gilman Sr, J.W.; Raghavan, D.; *Polymer* **2006**, 47, 6698-6709.

61. Huaili, Q.; Zhanga, S.; Liua, H.; Xie, S.; Yanga, M.; Shen, D.; *Polymer* **2005**, 46, 3149–3156.

62. Plueddeman, E.P.; Silane Coupling Agents; Plenum Press: Nova Iorque,1982.

63. Paul, D. R.; Newman, S.; P*olymers Blends*; v.1; Academic Press: Nova Iorque: 1978.

64. Krey, P.F; - Obtenção de polipropileno modificado com metacrilato de glicila e anidrido maleico e sua aplicação na compatibilização de blendas de polipropileno/poli(tereftalato de etileno); Dissertação de mestrado, UFRGS, 2002.

65. Galli, P.;Haylock, J.; Denicola, A.; *Macromol.Symp*. **1995**, 100, 95-100.

66. Markham, R.L.; *Advances in Polym. Technol*. **1990**, 10, 3, 231-236.

67. Nakason, C; Saiwari, S; Kaesaman, A; *Polymer Testing* **2006**, 25, 413-4123.

68. Hong, H.; He, H.; Jia, Z.; Ding, C.; Jia, D.; *J. Appl. Polym. Sci*. **2006**, 102, 3889-3899.

69. Wang, Z.M.; Nakajima, H.; Manias, E.; Chung, T. C.; *Macromol*. **2003**, 36, 8919-8922.

70. Toro, P.; Quijada, R.; Peralta, R.; Yazdani-Pedram, M.; *J. Appl. Polym. Sci*. **2007**, 103, 2343–2350.

71. Kotek, J.; Kelnar, I.; Studenovsky, M.; Baldrian, J.; *Polymer* **2005**, 46, 4876–4881.

72. Cui, L.; Paul, D.R.; *Polymer* **2007**, 48, 1632 -1640.

73. Osman, M.A.; Rupp, J. E.; Suter, P. U. W.; *Polymer* **2005**, 46, 8202–8209.

74. Moad G.; *Prog. Polym.Sci*. **1999**, 24, 81.

75. Jannerfeldt G., Boogh, L., Manson J.A.E.; *Polymer* **2000**, 41, 7627.

76. Ratnayake, U.N.; Haworth, B.; *Polym. Eng. Sci*. **2006**, 1008-1015.

77. Kima, J.H.; Koob, C.M.; Choic, Y.S.; Wangd, K. H.; Chung, I. J.; *Polymer* **2004**, 45, 7719–7727.

78. Tang, Y.; Lewin, M.; *Polym. Degrad. Stabil*. **2007**, 92, 53-60.

79. Wanga, Y.; Chena, F-B.; Lib, Y-C.; Wu, K-C.; *Composites: Part B* **2004**, 35, 111–124.

80. Lópes-Quintanilla, M.L.; Sánchez-Valdés, S.; Ramos de Valle, L.f.; Medellén-Rodriguez, F.J.; *J. Appl. Polym. Sci*. **2006**, 100, 4748-4756.

81. Perrin-Sarazin, F.; Ton-That, M.-T.; Bureau, M.N.; Denault, J.; *Polymer* **2005**, 46, 11624–11634.

82. Hong, C.H.; Lee, Y.B.; Bae, W.; Jho, J.Y.; Nam, B.U.; Hwang, T.W.; *J. Ind. Eng. Chem*. **2005**, 11, 2, 293-296.

83. Dumont, M.-J.; Reyna-Valencia, A.; Emond, J.-P.; Bousmina, M.; *J. Appl. Polym. Sci*. **2007**, 103, 618–625.

84. Yuan, Q.; Misra, R.D.K.; *Polymer* **2006**, 47, 4421–4433.

85. Bureau, M.N.; Ton-That, M-T.; Perrin-Sarazin, F.; *Eng. Fracture Mechanics* **2006**, 73, 2360–2374.

86. Maiti, P.; Nam, P. H.; Okamoto, M.; *Macromol.* **2002,** 35, 2042-2049.

87. Sarazin, F.P.; Douville, G.D.; Cole, K.C.; *Polymeric Mater. Sci. Eng*. **2005**, 92, 75-76.

88. Kim, Y.; White, J.L.; *J. Appl. Polym. Sci*. **2006**, 101, 1657-1663.

89. Tang, T.; Chen, X.; Chen, H.; Meng, X.; Jiang, Z.; Bi, W.; *Chem. Mater.* **2005,** 17, 2799-2802.

90. Zhang, S.; Horrocks, A.R.; *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 1517–1538.

91. Júnior, S.V.C; *Técnicas de Caracterização de Polímeros*; Artliber: São Paulo, 2004.

92. Tjong, S.C.; *Mater. Sci. Eng*. **2006**, 53, 73–197.

93. Sawyer L.C.; Grubb, D.T.; *Polymer Microscopy*; Chapman & Hall, 1987.

94. Goldstein, J.I.; et al.; *Scanning Electron Microscopy an X-Ray Microanalysis – A Textbook for Biologist, Materials Scientists and Geologists*; Plenum Press: Nova Iorque, 1994.

95. Oliveira, S.M.; Estudo de interatividade de cargas de látex para uso em material de linha viva; Dissertação de mestrado, CEFET-PR, 2004.

96. Neto, C.P - Epoxidação de borrachas SBR: obtenção e avaliação de propriedades; Dissertação de mestrado,IQ, UFRGS, 1999.

97. Ipiranga Petroquímica S.A; Medição de propriedades: HDT, Modulo de flexão e Impacto Izod; 2004.

98. Cassu, S.N; Felisberti, M.I; *Química Nova,* **2005,** 28, 2, 255-263.

99. Wunderlich, B.; *Thermal characterization of polymer materials*; Academic Press Inc.: Nova Iorque, 1, 305, 1997.

100. Callister Jr., W.D; *Propriedades Mecânicas dos Metais*. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. LTC: Rio de Janeiro, 79-97, 2002.

101. Perkins W.G.; *Pol Eng Sci*, **1999,** 39, 12, 2445.

102. Thridandapani, R.R.; Mudaliar, Yuan, A.; Misra, Q.;R.D.K.; *Mater. Sci. Eng* **2006**, 418, 1-2 , 292-302.

103. Krump, H.; Luyt, A.S.; Hudec, I.; *Mater. Letters* **2006**, 60, 2877–2880.

104. Nowicki, A.; Przybytniak, G.; Kornacka, E.; Mirkowski, K.; Zimek, Z.; *Radiation Physics and Chemistry* **2007**, 76, 893–900.

105. Lewin, M.; Pearce, M.E.; Levon, K.; Mey-Marom, A.; Zammarano, M.; Wilkie, C.A.; Jang, B.N.; *Polym. Adv. Technol*. **2006**, 17, 226-234.

106. Zhang, Y-Q.; Lee, J-H.; Rhee, J.M.; Rhee, K.Y.; *Composites Sci. Technol*. **2004**, 64, 1383–1389.

107. Lee, E. C.; Mielewski, D. F.; Baird, R. J.; *Polym. Eng. Sci.* **2004**, 44, 9, 1773-1782.

108. Lei, S.G.; Ton-That, M.T.; Hoa, S.V.; Cole, K.C.; Pesneau, I.; *Canadian Metallurgical Quarterly* **2005**, 44, 1, 33-40.

109. Wong, S-C.; Lee, H.; Qu, S.; Mall, S.; Chen, L.; *Polymer* **2006**, 47, 7477-7484.

110. Wenyi, W.; Xiaofei, Z.; Guoquan, W.; Jianfeng, C.; *J. Appl. Polym. Sci*. **2006**, 100, 2875-2880.

111. Kawasumi, M.; Hasegawa, N.; Kato, M.; Usuki, A.; Okada, A.; *Macromol.* **1997,** 30, 6333-6338.

112. Santos, P.A.C.; Borracha Atual; Óleos de processo-matéria técnica; 32-36.

113. Kim, D.H.; Fasulo, P.D.; Rodgers, W.R.; Paul, D.R.; *Polymer* **2007**.

114. Lim, J.W.; Hassan, A.; Rahmat, A.R.; Wahit, M.U.; *Polym. Int*. **2006**, 55, 204-215.

115. Yu, S.; Liu, S.; Zhao, J.; Xie, H.; Yong, M.S.; *Polymers e Polymer Composites* **2006**, 14, 3, 271-279.

116. Amash, A; Zugenmaier, P.; *J. Apll. Polym. Sci*. **1997**, 63, 1143.

117. Lackham, F.P.; Rossi, S.; *Adv. Colloid Interface Sci*. **1999**, 82, 43-92.