

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

THYARA SCHERER DA CUNHA

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE
POLIPROPILENO, POLI (ESTIRENO-BUTADIENO-ESTIRENO) E
MONTMORILONITA**

Porto Alegre, dezembro de 2010.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

THYARA SCHERER DA CUNHA

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE
POLIPROPILENO, POLI (ESTIRENO-BUTADIENO-ESTIRENO) E
MONTMORILONITA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do Curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau de Químico Industrial.

Prof. Dr. Ricardo Vinícius Bof de Oliveira
Orientador

Porto Alegre, dezembro de 2010.

“Não há nenhum segredo para o sucesso.

Ele é o resultado de preparação, trabalho duro, e aprender com o fracasso.”

(Gen. Colin L. Powell)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, em primeiro lugar, que me proporcionou estar constantemente rodeada por pessoas especiais e que contribuíram, e muito, para essa realização.

Ao professor Ricardo Vinícius Bof de Oliveira pela orientação e confiança, por acreditar no meu empenho e capacidade.

Ao pessoal do laboratório K208A, em especial: André, Johnny, Gislene, Renam e Larissa. Apoio fundamental na realização deste trabalho.

À Diana Finkler, pela força, companhia e amizade. Por me ensinar que “o ótimo é inimigo do bom”.

Aos amigos queridos: Amanda Pereira, Juliana Izaguirre, Gustavo Luchin, Daniel Ribeiro, Marcus Fraga, Marcela Mantese, Caroline Saucier, Laiza Araújo e Tiago Weber.

Camilla Morandi, minha irmã de coração.

Aos bisas Nilza e Donário, vó Zilda e vô Rudy, tia Ângela e Gerson por me ensinarem o significado da palavra “família” e a importância que tem o churrasco de domingo.

Aos queridos Leandro, Ângela e Pedro por me adotarem. Pedro, meu maior e mais sincero amor.

À Tânia Scherer por aceitar ser minha mãe e cumprir esse papel com tanta dedicação e amor. Por me proporcionar estudar na Universidade Federal. Por estar na “primeira fila” em todos os momentos importantes da minha vida, torcendo e incentivando. E, principalmente, por não duvidar, em nenhum momento, do meu sucesso.

SUMÁRIO

1. APRESENTAÇÃO	1
2. ESTADO DA ARTE	3
2.1 Polipropileno	3
2.2 Poli (estireno-butadieno-estireno) [SBS].....	5
2.3 Blendas Poliméricas.....	7
2.3.2 Blendas de PP/SBS.....	8
2.4 Argilas Esmectíticas	8
2.4.2 Montmorilonita (MMT)	10
2.5 Nanotecnologia e Nanocompósitos	12
2.5.1 Nanocompósitos de PP/SBS/MMT	16
3. SITUAÇÃO ATUAL.....	17
3.1 Mercado	17
3.2 Lançamentos recentes	17
4. OBJETIVOS.....	19
5. PROPOSTA TECNOLÓGICA	20
6. MATERIAIS E MÉTODOS	21
6.1 Materiais	21
6.1.1 Polipropileno	21
6.1.2 Poli (estireno-butadieno-estireno).....	22
6.1.3 Argila Organofílica Modificada	22
6.2 Métodos	23
6.2.1 Extrusão.....	24
6.2.2 Injeção	24
6.2.3 Estudo da Morfologia	25
6.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC.....	26
6.2.5 Termogravimetria – TGA.....	27
6.2.6 Índice de Fluidez - MFI.....	27

6.2.7 Resistência à Tração.....	28
6.2.8 Resistência ao Impacto.....	29
7. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
7.1 Morfologia	30
7.2 Propriedades Térmicas	32
7.3 Índice de Fluidéz	36
7.4 Propriedades Mecânicas.....	37
8. CONCLUSÃO CRÍTICA.....	42
9. BIBLIOGRAFIA	43

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: (a) Fórmula estrutural química do propeno ou propileno e (b) representação tridimensional do mesmo.	3
Figura 2: Fórmula estrutural química: (a) do monômero para a obtenção de polipropileno de forma molecular (C ₃ H ₆) _x e (b) do polipropileno.	3
Figura 3: Representação da isomeria da fase elastomérica do poli (estireno-butadieno-estireno).	6
Figura 4: Esquema de obtenção do poli (estireno-butadieno-estireno) por polimerização aniônica.	7
Figura 5: Diagrama esquemático (A) de uma folha tetraédrica e (B) de uma folha octaédrica dos alumino-silicatos.	9
Figura 6: Montmorilonita	10
Figura 7: Estrutura da Montmorilonita Sódica.	11
Figura 8: Esquema de troca iônica possível na MMT.	11
Figura 9: As três figuras consecutivas em cada caso correspondem à morfologia imiscível, intercalada e miscível, respectivamente. (a) Ilustração dos diferentes graus de dispersão de argila em matriz polimérica. (b) Microscopia de Transmissão Eletrônica. (c) Gráfico esperado quando esses compostos são expostos a raios-X. Adaptado de Paul, 2008 ⁽⁵⁾	15
Figura 10: Estrutura da Argila Cloisite 10A, onde HT é hidrocarboneto hidrogenado (≈ 65% C ₁₈ , ≈ 30% C ₁₆ , ≈ 5% C ₁₄) e o ânion é cloreto.	23
Figura 11: (a) Extrusora utilizada e (b) extrudado.	24
Figura 12: (a) Dimensões dos corpos de prova conformados para os testes mecânicos. (b) Corpos de prova; sistemas 1, 2, 3 e 4 da Tabela 3.	25
Figura 13: Imagens obtidas da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura; aumento de 5.000 e 10.000 vezes nas colunas da esquerda e direita, respectivamente.	31
Figura 14: Curva obtida pelo aquecimento dos sistemas, evidenciando o pico característico da temperatura de fusão (T _m).	32

Figura 15: Curva obtida pelo resfriamento dos sistemas, evidenciando a temperatura de cristalização (T_c).....	33
Figura 16: Relação da perda de massa com o aumento de temperatura.....	34
Figura 17: Derivada da curva de variação de massa com o aumento da temperatura pelo aumento de temperatura.....	35
Figura 18: Variação da deformação do corpo de prova com o aumento de tensão.....	37
Figura 19: Dimensões médias dos corpos de prova utilizados para o Teste de Impacto segundo a Norma ASTM D256, ilustrando a seção transversal de ruptura.....	39
Figura 20: Resistência e Energia do impacto dos sistemas estudados.	39
Figura 21: Variação da tensão pelo tempo, segundo o ensaio de Resistência ao Impacto Instrumentado.	41

1. APRESENTAÇÃO

Nos polímeros, a utilização de cargas orgânicas ou inorgânicas se tornou comum. Estes compósitos são utilizados em larga escala, combinando propriedades dos polímeros com cargas como, por exemplo, argilas em dimensões microscópicas alterando suas características e propriedades mecânicas, densidade e custo tornando os compósitos, matérias que podem ter composições modificadas para atender diferentes necessidades de uso ⁽¹⁾.

O diferencial dos nanocompósitos em relação aos compósitos convencionais está na concentração de carga, normalmente, inferior a 5% conferindo um grande aumento nas propriedades finais do material quando comparado ao polímero puro ⁽²⁻³⁾. A adição de apenas uma pequena porcentagem de nanocargas inorgânicas pode aumentar a rigidez e resistência com uma perda de ductilidade e resistência ao impacto mínima, diminuir a permeabilidade e inchamento em solventes, melhorar a abrasão, resistência à chama e resistência térmica, com realce de condutividade elétrica e propriedades ópticas ⁽⁴⁾.

Diferentes nanocargas e matrizes poliméricas têm sido usadas na obtenção de nanocompósitos e, numerosos estudos podem ser encontrados na literatura, os quais utilizam técnicas de caracterização, insumos e composições variadas.

Os nanocompósitos são definidos como sendo materiais heterofásicos, nos quais uma das fases, normalmente a dispersa, apresenta-se com, pelo menos, uma das dimensões na ordem nanométrica (1-300nm). Nos sistemas poliméricos as nanopartículas fazem parte da fase dispersa do compósito, ou seja, a fase que está em menor quantidade, e a matriz é composta do material polimérico ^(2,3-5).

As argilas estudadas para a obtenção de nanocompósitos são os argilominerais esmectíticos em geral, contendo como argilominerais a montmorilonita, a hectorita ou a saponita ⁽¹⁾, sendo que neste trabalho foi utilizada uma argila esmectítica comercial.

O Polipropileno (PP) é um polímero excelente em relação ao seu desempenho, em particular, a sua fácil processabilidade e versatilidade. No entanto, sua aplicação como um termoplástico de engenharia é um pouco limitada por causa de sua força de

impacto relativamente pequena, especialmente a baixas temperaturas ⁽⁶⁾. A fim de melhorar a tenacidade ao impacto do PP, é comum prática de incorporar elastômeros, mas a sua rigidez e resistência à tração são, assim, simultaneamente reduzidos ⁽¹⁰⁾. Sabe-se que nanocompósitos normalmente apresentam grandes vantagens em relação ao polímero puro, como o aumento no módulo, por exemplo ⁽⁴⁾.

2. ESTADO DA ARTE

2.1 POLIPROPILENO

O polipropileno é um material termoplástico produzido pela polimerização do propeno, representado na Figura 1. Já na Figura 2 verifica-se a estrutura química do monômero e do polipropileno. Em seu estado natural, a resina é semi-translúcida e leitosa, podendo posteriormente ser aditivado ou pigmentado. Este produto é usado nos casos onde é necessária uma maior resistência química. A maioria dos polipropilenos é produzida por moldagens, por injeção, por sopro ou extrusão, a partir de compostos reforçados e sem reforços.

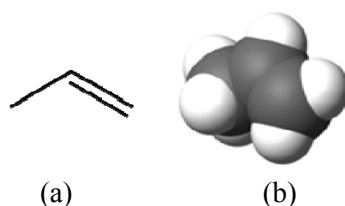


Figura 1: (a) Fórmula estrutural química do propeno ou propileno e (b) representação tridimensional do mesmo.

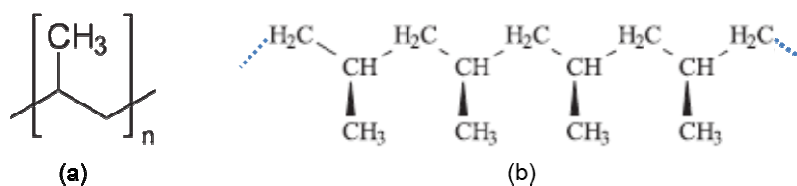


Figura 2: Fórmula estrutural química: (a) do monômero para a obtenção de polipropileno de forma molecular $(C_3H_6)_x$ e (b) do polipropileno.

As principais características deste polímero são: boa resistência química, baixa absorção de umidade, soldável e moldável, comprovadamente atóxico, baixo custo

dentre os plásticos, fácil usinagem, regular resistência ao atrito, boa estabilidade térmica, leveza, anti-aderência.

O polipropileno é uma resina de baixa densidade que oferece um bom equilíbrio de propriedades térmicas, químicas e elétricas, acompanhadas de resistência moderada. As propriedades de resistência podem ser significativamente aumentadas ou melhoradas através de reforços de fibra de vidro, por exemplo. A tenacidade pode ser melhorada através de cargas de reforços em gradações especiais de elevado peso molecular modificadas com borracha.

As resinas de polipropileno são inerentemente instáveis na presença de agentes oxidantes e na presença de raios ultravioleta. Embora algumas de suas gradações sejam estáveis até certo ponto, usam-se com frequência sistemas de estabilização destinados a adequar uma fórmula especial a determinadas situações ambientais particulares.

Os polipropilenos resistem a ataques químicos e não são afetados por soluções aquosas de sais inorgânicos ou ácidos e bases minerais, mesmo em altas temperaturas. Não são sofrem alteração pela maioria dos agentes químicos de natureza orgânica. Entretanto, eles são atacados por compostos halogenados, por ácido nítrico fumegante e por outros agentes oxidantes ativos, além de hidrocarbonetos aromáticos e cromados, em altas temperaturas.

Os polipropilenos não reforçados são utilizados em aplicações na área de embalagem, tais como recipientes farmacêuticos, além dos destinados a alimentos. Na forma de espuma são empregados em móveis e encostos de assentos de automóveis. Tanto os tipos reforçados como os não reforçados são aplicados a automóveis, aparelhos domésticos e elétricos, como carcaças de bateria, de lanterna, rotores de ventoinha, pás de ventiladores, e como suporte para peças elétricas condutoras de corrente, carretéis de bobinas, capas protetoras de cabo elétrico, jogos magnéticos de TV, cartuchos para fusíveis e como isoladores, entre outras aplicações.

No entanto, as aplicações são limitadas pela pouca resistência mecânica, pouca resistência à abrasão, ação prejudicial de raios ultravioletas e agentes oxidantes, resistência limitada a temperaturas – especialmente às baixas, menores que 0°C.

O Polipropileno não tem características ideais para ser considerado plástico de engenharia pelas suas limitações (resistências mecânicas, principalmente resistência ao impacto); sua grande característica é sua resistência química e ao entalhe; nas poliolefinas, o polipropileno é o mais estrutural, mais rígido; todas as indústrias que utilizam processos químicos são potencialmente consumidoras de polipropileno.

2.2 POLI (ESTIRENO-BUTADIENO-ESTIRENO) [SBS]

Os elastômeros termoplásticos (TPEs) são polímeros que apresentam propriedades físicas das borrachas, como maciez e flexibilidade e podem ser processados em extrusoras, injetoras e sopradoras como os termoplásticos. São materiais importantes para a indústria e pesquisa de polímeros, devido as suas propriedades mecânicas e a possibilidade de reutilização.

A capacidade de sofrer grandes deformações elásticas sob aplicação de forças relativamente baixas é a característica mais importante dos elastômeros. Eles podem alcançar elongações de 5 a 10 vezes maiores que seu comprimento inicial, não sofrendo deformação permanente.

Para que um elastômero termoplástico alcance esse desempenho, um sistema de duas fases deve ser gerado, composto por uma fração menor de um componente mais rígido e uma maior de um mais elástico. A escolha de monômeros, o comprimento dos blocos e as frações mássicas de cada componente são fundamentais para a observação das propriedades citadas. Somente arranjos sequenciais que contêm dois ou mais blocos rígidos por macromolécula são capazes de exibir comportamento elastomérico e termoplástico simultaneamente.

Copolímeros triblocos do tipo estireno-butadieno-estireno (SBS) são exemplos de elastômeros termoplásticos. Nesses copolímeros, os blocos de poli (estireno) ($T_g=100^\circ\text{C}$) são responsáveis pelo comportamento termoplástico do copolímero, e os blocos de poli(butadieno) ($T_g=-90^\circ\text{C}$) são responsáveis pelo comportamento elastomérico.

As borrachas termoplásticas estirênicas apresentam estrutura química em duas fases, onde a fase estirênica é dispersa na fase elastomérica. Essa apresenta duplas ligações reativas e limitam a estabilidade do produto frente à degradação por oxigênio, ozônio e radiação ultravioleta. No caso do SBS o seguimento elastomérico pode ser constituído de duplas *cis* e *trans* originadas da polimerização 1,4 do butadieno e de duplas vinílicas obtidas da polimerização 1,2, como representado na Figura 3.

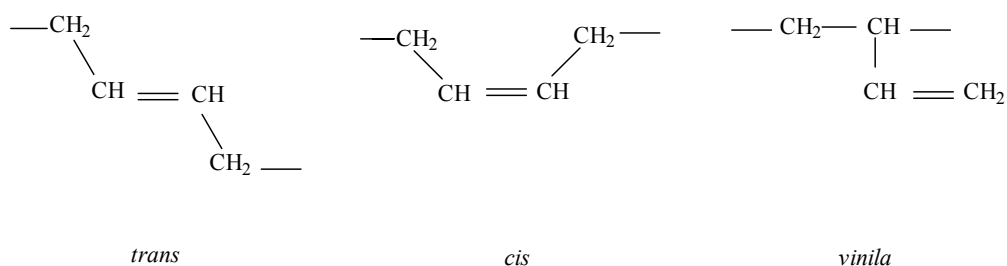


Figura 3: Representação da isomeria da fase elastomérica do poli (estireno-butadieno-estireno).

Os elastômeros termoplásticos SBS são obtidos por polimerização aniônica, esquematicamente representada na Figura 4. O poliestireno (PS) é obtido por polimerização em solução de estireno iniciada por iniciadores do tipo alquil lítio (RLi) [4 a] seguida da adição do monômero butadieno [4 b] e a conversão em copolímero em bloco [4 c]. A terminação da polimerização é feita pela adição de um álcool (ROH) [4 d] ou de um agente de acoplamento (organo halogenado). O polímero formado pode possuir estrutura linear, em bloco ou em estrela, dependendo do tipo de agente de acoplamento utilizado. O controle do peso molecular do polímero ou a relação entre os pesos moleculares dos blocos permite projetar materiais com propriedades aceitáveis ou necessárias para uma determinada aplicação do produto.

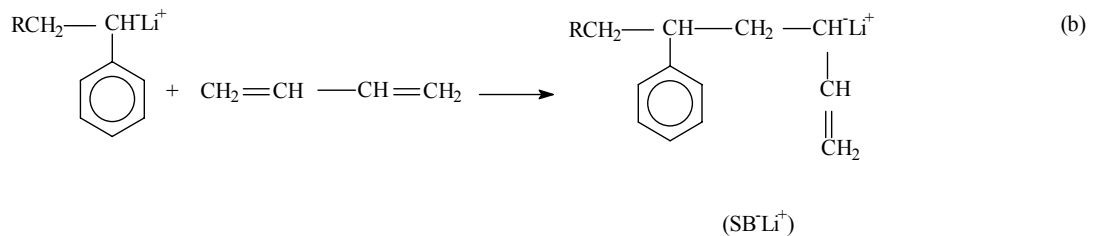
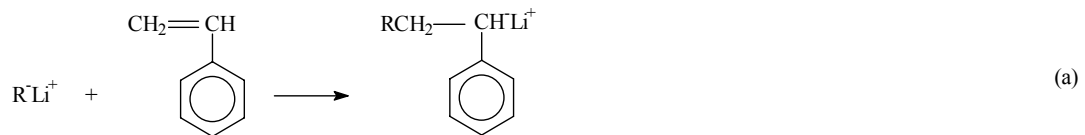


Figura 4: Esquema de obtenção do poli (estireno-butadieno-estireno) por polimerização aniônica.

2.3 BLENDA POLIMÉRICAS

O termo blenda polimérica se refere a uma mistura que contém ao menos 2% em peso de dois ou mais polímeros ou copolímeros. O processamento de blendas teve grande desenvolvimento a partir do desenvolvimento da tecnologia de extrusão em rosca dupla.

As blendas de polímeros com diferentes propriedades físicas permitem melhorar as propriedades do material por meio de uma combinação com sinergia de cada componente do sistema. Entre as vantagens das blendas pode-se citar a facilidade de ajustar as propriedades dos plásticos às necessidades de uso. A formação de blendas é, principalmente, importante para gerar propriedades mecânicas, químicas ou de barreira desejadas e melhorar a processabilidade de polímeros de alto desempenho ⁽¹⁾.

Uma blenda miscível é aquela onde os componentes formam uma única fase homogênea. As blendas de materiais não compatíveis podem ter um agente compatibilizante para ter interface e morfologia modificadas ⁽¹⁾.

2.3.2 BLENDA DE PP/SBS

O polipropileno, pela sua versatilidade, tem sido um dos materiais *commodities* mais amplamente utilizados. Entretanto, este polímero é um material pouco tenaz com relativamente baixa resistência ao impacto, sendo necessária, em algumas de suas aplicações, a adição de modificadores de impacto. A adição de elastômeros ao PP, gerando uma fase elastomérica neste, tem sido uma solução economicamente viável, com resultados altamente satisfatórios. Com o desenvolvimento de novas tecnologias e produção de novos polímeros elastoméricos, os elastômeros termoplásticos (TPEs) passaram a ser usados como tenacificadores ou agentes compatibilizantes em blendas com polipropileno ⁽¹¹⁾.

2.4 ARGILAS ESMECTÍICAS

As argilas são rochas constituídas por minerais finamente divididos, geralmente provenientes da decomposição de rochas feldspáticas num processo de milhões de anos e são abundantes na superfície da terra. As argilas geralmente adquirem plasticidade quando umedecidas em água, possuem capacidade de troca de cátions, são duras quando secas e se queimadas a temperaturas acima de 1000°C podem adquirir dureza comparável ao aço ⁽¹⁾.

Minerais, matéria orgânica ou impurezas podem estar contidos em uma argila. Os argilominerais são uma classe de minerais característicos, dentro do grupo das esmectitas, responsáveis pelas propriedades de interesse nas argilas. Segundo definição do AIPEA – ASSOCIATION INTERNACIONALE POUR L’ETUDE DE ARGILES – argilominerais são silicatos hidratados com a estrutura cristalina em camadas (filossilicatos) constituídos por folhas contínuas de tetraedros SiO₄, ordenados de forma

hexagonal, condensados em folhas octaédricas de hidróxidos de metais di e tri valentes⁽¹⁾.

As esmectitas são argilominerais, cuja estrutura cristalina é composta por dois planos de tetraedros de sílica com uma folha central de octaedros de alumina, conforme ilustrado na Figura 5, unida por oxigênios comuns às folhas. Estas três folhas formam uma camada, de cerca de 1nm, que são empilhadas umas sobre as outras com maior ou menor ordem dependendo do tipo de argilomineral. Suas dimensões laterais vão desde 30 nm até alguns micrômetros⁽¹⁾.

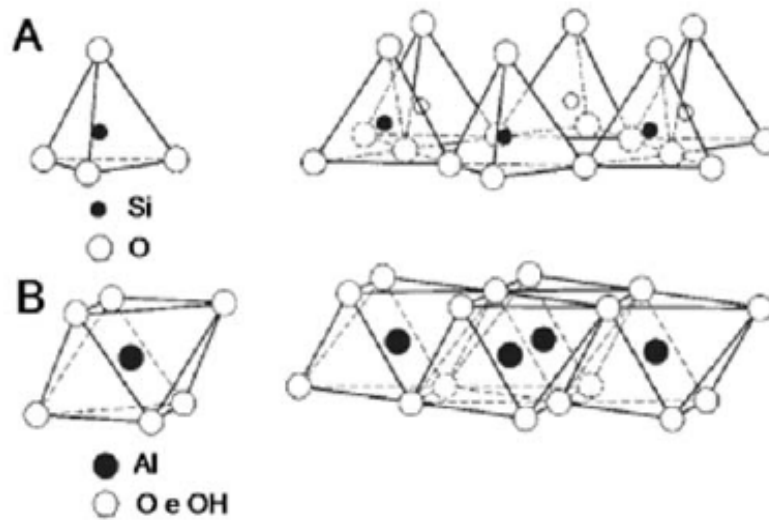


Figura 5: Diagrama esquemático (A) de uma folha tetraédrica e (B) de uma folha octaédrica dos alumino-silicatos.

As argilas são materiais utilizados pelo homem desde o início da sua história. Em dimensões micrométricas, têm sido utilizadas como carga em termoplásticos há décadas. Algumas propriedades mecânicas e de temperatura são melhoradas, com a adição de argilas a termoplásticos, em geral de 10-40%, mas devido ao baixo custo das argilas, a principal razão é a redução do custo final do material⁽¹⁾.

2.4.2 MONTMORILONITA (MMT)

Bentonita é o nome da argila que tem como argilomineral predominante a montmorilonita, e tem esse nome devido ao local em que foi encontrada pela primeira vez Benton Shale, em Wyoming, EUA. A montmorilonita, por sua vez, foi identificada por Knight em 1986 em Montmorilon, uma cidade na região de Poitou na França. Ela é o argilomineral mais abundante entre as esmectititas e sua fórmula química geral é ⁽¹⁾:

$0,33M_x(Al_xMg_x)Si_4O_{10}(OH)_2.nH_2O$, onde:

n = água dentro das camadas

M = cátion Ca^{2+} ou Na^+

x = grau de substituição isomorfa



Figura 6: Montmorilonita

A morfologia característica da MMT é em forma de folhas de 1nm de espessura e de 50 a 500 nm de largura. Além disso, apresenta alta capacidade de inchamento em água (cerca de 20 vezes seu volume inicial), propriedade de intercalação de outros componentes entre as camadas e resistência à temperatura e aos solventes.

Forças polares relativamente fracas e Forças de Van der Waals regem o empilhamento intercamadas e neste espaço existem lacunas denominadas galerias ou camadas intermediárias onde estão os cátions trocáveis, conforme Figura 7. Essas características permitem que moléculas polares como as da água possam penetrar entre as camadas produzindo o inchamento do argilomineral, isto é, o aumento da distância entre planos e, inclusive, a possibilidade de separá-los completamente.

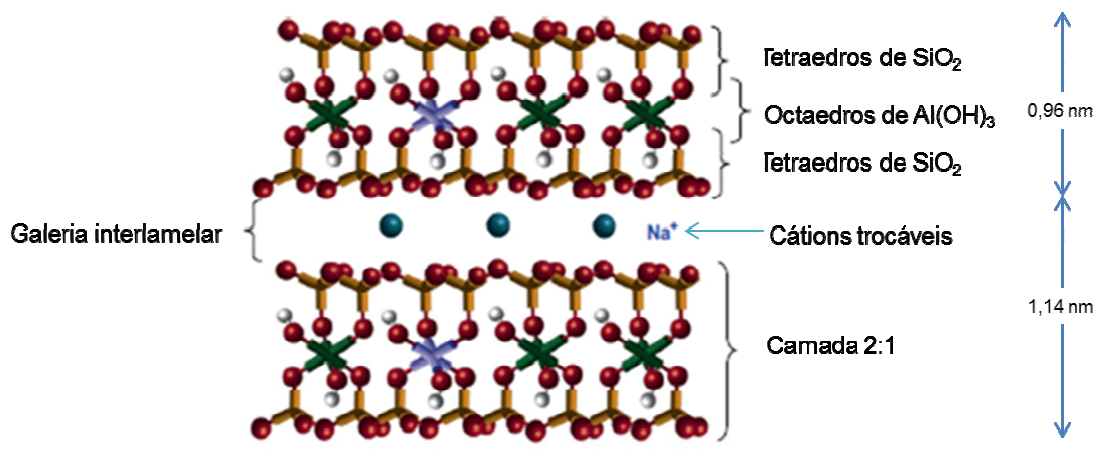


Figura 7: Estrutura da Montmorilonita Sódica.

Adaptado de Paul, 2008 ⁽⁵⁾.

Devido às substituições isomórficas como, por exemplo, Al^{3+} no lugar de Si^{4+} nas folhas tetraédricas ou Mg^{2+} por Al^{3+} nas folhas octaédricas, é gerado um desbalanceamento elétrico na superfície das camadas gerando, assim, cargas negativas na cela unitária. Essa carga negativa é equilibrada por cátions interlamelares hidratáveis incluindo Na^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ e Fe^{3+} , chamados de cátions trocáveis. No caso de MMT alguns cátions de Al^{3+} são substituídos por Mg^{2+} ⁽¹⁾. Os cátions neutralizantes não são fixados e podem ser trocados por outros cátions ⁽⁵⁾. A Figura 8 ilustra uma possibilidade de troca iônica da MMT.

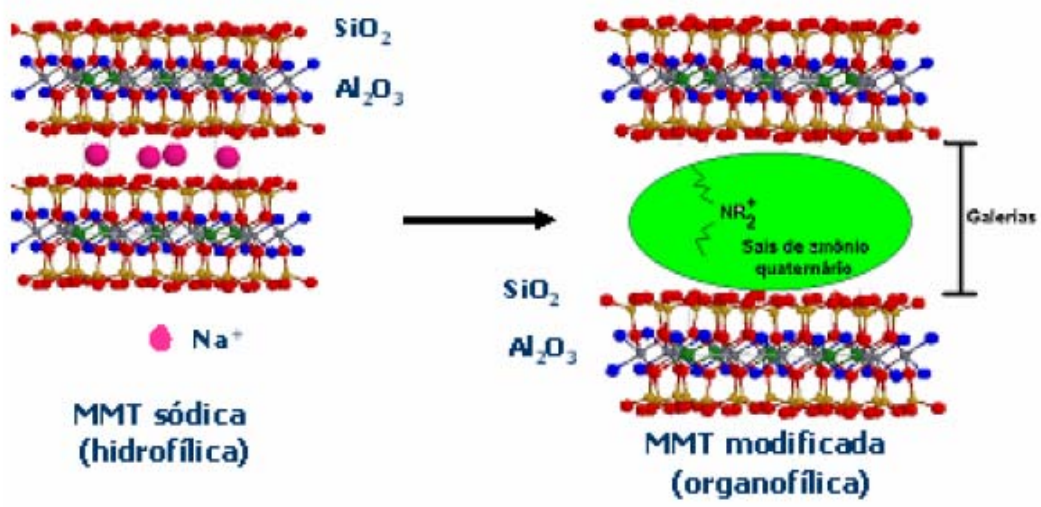


Figura 8: Esquema de troca iônica possível na MMT.

Quando em escala manométrica, as camadas do argilomineral possuem uma grande área superficial para um dado volume. Como muitas das propriedades químicas e físicas são determinadas pela superfície, os nanomateriais podem ter propriedades diferenciadas em relação ao mesmo material quando seu tamanho se encontra na escala de microns ⁽¹⁾.

Sua origem natural e seu baixo custo também tornam a montmorilonita uma nanocarga muito atraente.

2.5 NANOTECNOLOGIA E NANOCOMPÓSITOS

Na década de 20 as pesquisas de intercalação de moléculas orgânicas em argilas tiveram início, após a introdução da técnica de difração de raios X em 1913. Já os nanocompósitos de argila são conhecidos desde a década de 1950. Com a patente da Union Oil, em 1963, foram utilizadas técnicas ainda hoje importantes, como a mistura com o polímero fundido, máster batch, ou seja, o processo de se fazer um polímero com carga concentrada, para posterior mistura com polímero na proporção correta, e intercalação com solvente. Já a Unikita 1976, submeteu uma patente descrevendo a polimerização *in situ* de um nanocompósito com N6, mas pouco interesse atraiu até a década de 1990, quando o grupo de pesquisa Toyota em 1987 conseguiu demonstrar os benefícios para melhorias de propriedades do polímero por meio dos nanocompósitos onde a adição de 4,2% de argila ao N6, obteve o dobro de módulo e mais de 50% de aumento na resistência. Ainda obtiveram um aumento de 80°C na Temperatura de Deflexão Térmica (HDT), quando comparado a um polímero virgem ⁽¹⁾.

No atual estágio de desenvolvimento dos nanocompósitos, encontramos de um lado uma série de desafios tecnológicos e de outro um grande potencial de crescimento da utilização desses no nosso dia a dia. O desenvolvimento dos nanocompósitos significa para o homem um salto no desenvolvimento de materiais para uso nos mais diversos setores como aviação, espacial, automotivo e médico.

Os principais benefícios, que os nanocompósitos trazem sobre os polímeros são ⁽¹⁾:

- Retardamento de chama, melhoria da resistência à chama pela verificação por Calorimetria de Cone, redução da fumaça e aumento da carbonização;
- Aumento da reciclabilidade;
- Aumento do módulo elástico sob tração, com até 5% de carga pode ser aumentado o módulo dos termoplásticos, em comparação com 20% a 50% das cargas tradicionais;
- Melhoria das propriedades de barreira a gases, pois devido à esfoliação e distribuição aleatória as moléculas de gás precisam percorrer um caminho tortuoso dentro do polímero, melhorando essa propriedade;
- Aumento da estabilidade dimensional, devido às interfaces criadas entre o polímero e as folhas de argila;
- Transparência, devido à pequena carga em porcentagem de massa requerida e a esfoliação;
- Aumento da HDT (Temperatura de Distorção Térmica), devido à combinação das características da argila;
- Aumento da biodegradabilidade, possivelmente as folhas de argilomineral dispersas na matriz polimérica agem como catalisador no mecanismo de biodegradação, e pela criação de trincas que facilitam a mistura com o composto orgânico e aumenta a área de contato.

A preparação de nanocompósitos de argila/polímero pode ser realizada por intercalação do polímero ou pré-polímero a partir de uma solução com uso de solvente, intercalação com polimerização *in situ* ou processo de mistura mecânica a partir do fundido. O mecanismo de interação, que compreende miscibilidade entre polímero e argila, pontes de hidrogênio e coordenação eletroestática, depende de vários fatores, como polaridade, massa molar, hidrofobicidade, grupos reativos do polímero, tipo de argilomineral e solvente, se aplicável⁽¹⁾.

A polimerização *in situ* foi a primeira estratégia utilizada para produzir nanocompósitos poliméricos. Esse método parte de uma solução ou suspensão contendo

a nanocarga e o monômero na qual uma reação de polimerização é promovida a partir da adição de um iniciador ao meio reacional. Esse método facilita a dispersão da carga no polímero. Nanocompósitos de polietileno, poliamida 6 e poli(tereftalato de etileno) podem ser obtidos por esse método ⁽¹²⁾.

Genericamente, as nanopartículas da argila são dispersas em um monômero e o polímero é formado entre as suas camadas, facilitando a dispersão da carga na matriz polimérica. A polimerização *in situ* pode ser de duas maneiras ⁽¹⁰⁾:

- a) Inchamento com monômero – polimerização dentro das galerias
- b) Suporte com catalisadores dentro das galerias da argila

A nanocarga, no método Intercalação em Solução, é dispersa usando um solvente, no qual o polímero está solubilizado, com o objetivo de aumentar a distância interplanar das camadas, permitindo que as cadeias poliméricas difundam entre as camadas da argila. O polímero adsorve na superfície da carga e quando o solvente é evaporado o nanocompósito é obtido com estrutura intercalada ou esfoliada. Esse método utiliza quantidades grandes de solvente, o que configura sua maior desvantagem. Nanocompósitos de polímeros também são preparados por esta concepção, obtidos por uma emulsão, onde a nanocarga é dispersa na fase aquosa ⁽¹³⁻¹⁴⁾.

No processo de Intercalação no Fundido ocorre a mistura de um polímero termoplástico mecanicamente com a nanocarga utilizando temperaturas elevadas em equipamentos como extrusoras, injetoras e misturadores de câmara fechada, como reômetros de torque. Dessa maneira é esperada uma boa dispersão das nanopartículas na matriz polimérica devido à alta taxa de cisalhamento obtida nesses equipamentos de processo ⁽¹⁴⁾.

Dos três métodos apresentados, a formação de um nanocompósito por Intercalação no Estado Fundido além de ser o ambientalmente mais correto pela não utilização de solventes orgânicos, tem seus custos minimizados devido a sua compatibilidade com os processos de transformação de termoplásticos utilizados pela indústria. Esse método também permite a utilização de polímeros que anteriormente não eram adequados para polimerização *in situ* ou a partir de solvente.

Para a maioria das aplicações deseja-se a dispersão completa da argila na matriz polimérica. No entanto, essa morfologia ideal muitas vezes não é alcançada e diferentes graus de dispersão são comuns. Na literatura, comumente encontra-se três tipos de morfologia: imiscíveis (microcompósito), intercalados e miscíveis ou esfoliados. Trata-se do ilustrado esquematicamente na Figura 9 (a), juntamente com imagens de Microscopia de Transmissão Eletrônica (TEM), demonstrado em 9 (b) e gráfico esperado quando esses compostos são expostos a raios X, em 9 (c).

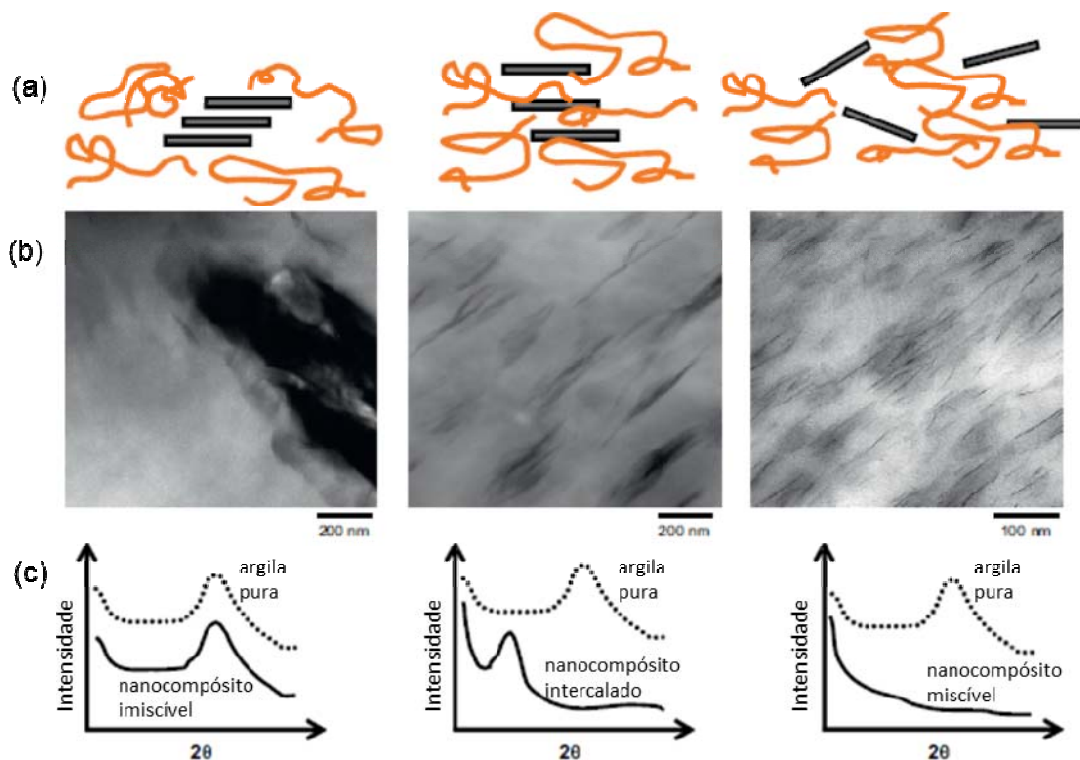


Figura 9: As três figuras consecutivas em cada caso correspondem à morfologia imiscível, intercalada e miscível, respectivamente. (a) Ilustração dos diferentes graus de dispersão de argila em matriz polimérica. (b) Microscopia de Transmissão Eletrônica. (c) Gráfico esperado quando esses compostos são expostos a raios X. Adaptado de Paul, 2008 ⁽⁵⁾.

O grande desafio de processamento da MMT e o polímero é obter a esfoliação, já que, geralmente, as melhores propriedades mecânicas são apresentadas nessa condição. Quando a camada individual da montmorilonita não exibe mais o pico característico, evidenciado na Figura 9 (c), ao analisar o nanocompósito por raios X, é sinal de que a esfoliação foi obtida. A inexistência deste pico indica que as camadas

estão, pelo menos, com 70 angstroms de separação, ou em completa desordem umas em relação às outras. Nesta condição a superfície máxima está exposta ⁽¹⁾.

2.5.1 NANOCOMPÓSITOS DE PP/SBS/MMT

Esse sistema específico, PP/SBS/MMT, não é dos sistemas mais conhecidos. Um dos poucos trabalhos publicados encontrados é, inclusive, do grupo UFRGS.

Patrícia Silva ⁽¹⁰⁾ pesquisou a tenacificação do polipropileno com argila montmorilonita dispersa previamente na borracha SBS. O nanocompósito formado teve suas características morfológicas, térmicas e propriedades mecânicas avaliadas. A fim de verificar um possível efeito compatibilizante, também foram preparados em um misturador interno nanocompósitos MMT/SBS epoxidado. Neste trabalho, mudanças no processo de cristalização do PP foram observadas na presença do nanocompósito e o uso de nanocargas combinada com o agente compatibilizante possibilitou o aumento da resistência ao impacto do PP em cerca de 60%, sem redução no módulo de elasticidade.

3. SITUAÇÃO ATUAL

3.1 MERCADO

Polipropileno é um dos plásticos mais usados mundialmente devido ao baixo custo, fácil processabilidade e boas propriedades mecânicas. Os produtos de PP são confeccionados através de diversos tipos de conversão. Atualmente está ocorrendo a substituição de outras resinas por polipropileno em peças injetadas, fibras, filmes, em materiais rígidos transparentes e em polímeros de engenharia com custo mais elevado. Devido à ampla gama de propriedades apresentadas pelos diferentes *grades* de polipropileno, as aplicações desse material são diversificadas.

Esse polímero passou por um grande crescimento no mundo todo no século XX. Nos anos 1960-1970 a taxa de crescimento de produção do PP foi de aproximadamente 25% ao ano; já no período dos anos 1980-2000, essa taxa apresentou um aumento no consumo entre 7-12% ao ano ⁽¹⁴⁾.

Entretanto, a aplicabilidade deste polímero é comprometida quando se trata de sua pouca resistência mecânica e à abrasão, ação prejudicial ao ser submetido a raios ultravioleta e agentes oxidantes e resistência limitada a baixas temperaturas. Essas características limitam as aplicações do PP quando se deseja plásticos utilizáveis na engenharia, por exemplo.

3.2 LANÇAMENTOS RECENTES

Na área de nanotecnologia, nanocompósitos de matriz polimérica têm gerado uma quantidade significativa de atenção na literatura recente. Esta área surgiu com o reconhecimento de que argilas esfoliadas poderiam trazer vantagens significativas de propriedades mecânicas como uma modificação de sistemas poliméricos ⁽⁵⁾.

Nos últimos anos, nanocompósitos híbridos orgânico-inorgânicos constituídos por uma matriz polimérica e um silicato em camadas inspiraram os cientistas a uma gama de potenciais aplicações. A matriz polimérica muitas vezes é composta por uma mistura de elastômeros a fim de obter propriedades físicas, processabilidade e custo desejáveis ⁽⁴⁾.

Os nanocompósitos poliméricos baseados em termoplásticos são muito utilizados na indústria automobilística onde estes produtos são usados em peças do tanque de combustível, interiores e exteriores dos automóveis. Esses materiais também são usados na indústria de embalagens (frascos, garrafas e recipientes), na indústria de tintas, e na indústria aeroespacial (partes do corpo do avião, e pintura da superfície externa) ⁽⁵⁾.

Apesar das muitas pesquisas nesse campo de tecnologia e de um grande potencial de utilização industrial do composto formado por PP/SBS/MMT, atualmente, no entanto, não há registros de que este nanocompósito seja produzido industrialmente.

4. OBJETIVOS

Este Projeto Tecnológico visa:

- ✚ o estudo do uso de uma borracha polar (poli (estireno-butadieno-estireno)) na formação de nanocompósitos bifásicos;
- ✚ a obtenção de nanocompósitos de PP/SBS/MMT fazendo uso de um processo que além de simples é constituído de uma única etapa: extrusão;
- ✚ verificação das propriedades térmicas do material obtido através da análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TGA), a fim de avaliar mudanças características na formação de um nanocompósito;
- ✚ avaliação das propriedades mecânicas do produto formado de modo a verificar a influência da adição de SBS e argila ao polipropileno quanto a sua resistência ao impacto e tração;
- ✚ a produção de um nanocompósito competitivo no mercado atual, uma vez que se espera produzir um nanocompósito de Polipropileno que apresente maior resistência ao impacto, quando comparado ao PP puro, sem que haja perda de rigidez.

5. PROPOSTA TECNOLÓGICA

O grande diferencial dos nanocompósitos em relação aos compósitos convencionais está na concentração de carga, normalmente, inferior a 10% conferindo um grande aumento nas propriedades finais do material quando comparado ao polímero puro ⁽²⁻³⁾. Diferentes nanocargas e matrizes poliméricas têm sido usadas na obtenção de nanocompósitos e, numerosos estudos podem ser encontrados na literatura, os quais utilizam técnicas de caracterização, insumos e composições variadas.

A preparação de nanocompósitos usando argila montimorilonita é o sistema mais estudado cientificamente e mais usado industrialmente ⁽⁸⁻⁹⁾. Este sistema tem apresentado grande sucesso no incremento das propriedades da matriz quando utiliza polímeros polares ou polimerizáveis, mas, no entanto, a baixa resistência ao impacto continua sendo desfavorável para muitas aplicações do composto formado. Por outro lado, sabe-se que a tenacidade do polipropileno é comumente melhorada pela incorporação de elastômeros ao mesmo ⁽¹⁰⁾.

Sendo assim, a proposta central desse trabalho é o estudo do uso de uma borracha polar (poli (estireno-butadieno-estireno)) na formação de nanocompósitos bifásicos, utilizando um processo que além de simples é constituído por uma única etapa. Dessa forma, espera-se melhorar algumas das propriedades do polipropileno, que embora já utilizado em larga escala, tem sua aplicação reduzida na engenharia por causa de sua resistência ao impacto relativamente pequena, especialmente a baixas temperaturas ⁽¹⁰⁾.

Espera-se, com isso, produzir um nanocompósito competitivo no mercado atual, uma vez que se busca obter propriedades mecânicas tais que este produto possa aumentar a aplicabilidade do PP puro, sem diminuir sua rigidez.

6. MATERIAIS E MÉTODOS

6.1 MATERIAIS

6.1.1 POLIPROPILENO

O PP utilizado foi fornecido pela Braskem, *grade* H503. Esta é uma resina de Polipropileno de baixo índice de fluidez, aditivada para uso geral. Indicada para moldagem por injeção, rafia, filmes bi-orientados e extrusão geral. Este polímero apresenta excelente processabilidade com boa estabilidade do fundido, bom balanço rigidez/impacto e baixa transferência de odor e sabor. Suas principais aplicações: tampas flip-top e com dobradiças integradas, peças de parede espessa, fundo de carpete, eletrodomésticos, sacarias, big bags, embalagens para alimentos e produtos têxteis, fitas adesivas, filmes para linhas de conversão, cerdas para vassouras e escovas ⁽¹⁸⁾. A Tabela 1 apresenta as principais propriedades do polipropileno utilizado.

Tabela 1 : Principais propriedades do polipropileno comercial utilizado ⁽¹⁸⁾.

Propriedades Típicas – PP	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de Fluidez (230°C; 2,16kg)	D-1238-L	g 10min ⁻¹	3,5
Densidade (23°C)	D-792A	g cm ⁻³	0,905
Módulo de Flexão	D-790	GPa	1,47
Resistência à Tração no Escoamento	D-638	MPa	35
Alongamento no Escoamento	D-638	%	12
Dureza Rockwell	D-785-A	Escala R	84
Resistência ao Impacto IZOD (23°C)	D-256-A	J m ⁻¹	36

6.1.2 POLI (ESTIRENO-BUTADIENO-ESTIRENO)

O SBS utilizado neste Projeto foi o de nome comercial Styroflex 2G66, elastômero termoplástico da BASF ⁽¹⁹⁾. Sua boa processabilidade e estabilidade térmica permitem que seja processado tanto por extrusão como por moldagem por injeção. A utilização do Styroflex em compostos com outros materiais abre mais um amplo espectro de aplicações. A Tabela 2 apresenta as principais propriedades deste TPE.

Tabela 2: Principais propriedades do poli (estireno-butadieno-estireno) comercial utilizado ⁽¹⁹⁾.

Propriedades Típicas – SBS (23°C)	Método ASTM	Unidades	Valores
Densidade	ISO 1183	kg m ⁻³	1000
Módulo de Flexão	ISO 178	MPa	140
Resistência à Tração	ISO 178	MPa	4
Dureza Shore A	ISO 868	-	84
Dureza Shore D	ISO 868	-	34
Resistência ao Impacto IZOD	ASTM 256	J m ⁻¹	N

6.1.3 ARGILA ORGANOFÍLICA MODIFICADA

Para o desenvolvimento do nanocompósito foi utilizada a argila Cloisite 10A, produto da empresa Southem Clay, montmorolinita natural, modificada com sal quaternário de amônio.

Na Figura 10 é mostrada a estrutura do cátion da argila Cloisite 10A.

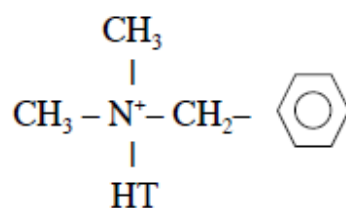


Figura 10: Estrutura do modificador orgânico da argila Cloisite 10A, onde HT é hidrocarboneto hidrogenado ($\approx 65\% \text{ C}_{18}$, $\approx 30\% \text{ C}_{16}$, $\approx 5\% \text{ C}_{14}$) e o ânion é cloreto.

6.2 MÉTODOS

Muitas técnicas existem e são utilizadas para a verificação da nanoestrutura de nanocompósitos entre argilas e polímero, incluindo microscopia de força atômica, ressonância, análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TGA) ⁽¹⁾. Neste trabalho as amostras foram avaliadas através de análises térmicas, mecânicas e estudo da morfologia.

Foram preparadas 5 amostras, conforme demonstrado na Tabela 3:

Tabela 3: Composição dos sistemas de PP/SBS/MMT.

Sistema	PP/SBS/MMT (m/m/m)
1 PP	100/0/0
2 PP/SBS	90/10/0
3 PP/SBS/MMT _{5%}	85,7/9,5/4,8 (90/10/5)
4 PP/SBS/MMT _{10%}	81,8/9,1/9,1 (90/10/10)

6.2.1 EXTRUSÃO – PREPARO DAS AMOSTRAS

A extrusão foi realizada em extrusora de dupla rosca Coperion ZSK 18 - L/D 44, do Instituto de Química da UFRGS; utilizou-se o perfil de temperatura de 165, 170, 175, 175, 180, 185, 190°C, velocidade de 150 rpm e dosagem de 3 kg/h. O torque ficou em aproximadamente 70%. A Figura 11 apresenta imagens da extrusora utilizada e do extrudado obtido.

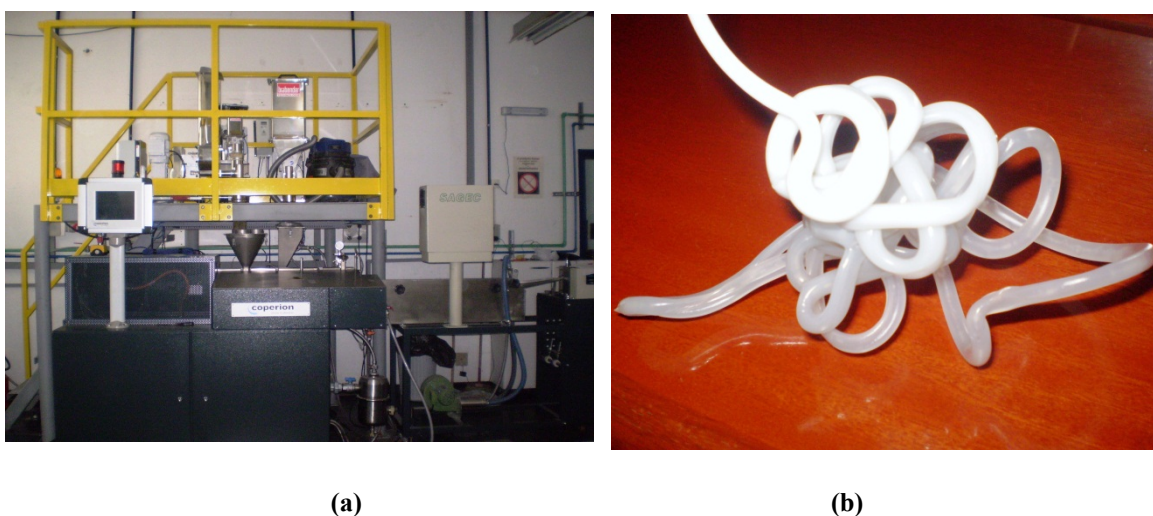


Figura 11: (a) Extrusora utilizada e (b) extrudado obtido.

6.2.2 INJEÇÃO

Os corpos de prova foram preparados em Injetora Battenfeld Plus 350 com perfil de temperatura de 220-230°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. A Figura 12 apresenta ilustração com as dimensões dos corpos de prova e imagem dos corpos de prova obtidos.

Foram conformados corpos de prova em “branco” (sem adição de SBS e/ou sem adição de argila) para fins de comparação no intuito de avaliar mudanças nas propriedades do polipropileno, conferidas pela adição da borracha e da nanoargila ao mesmo.

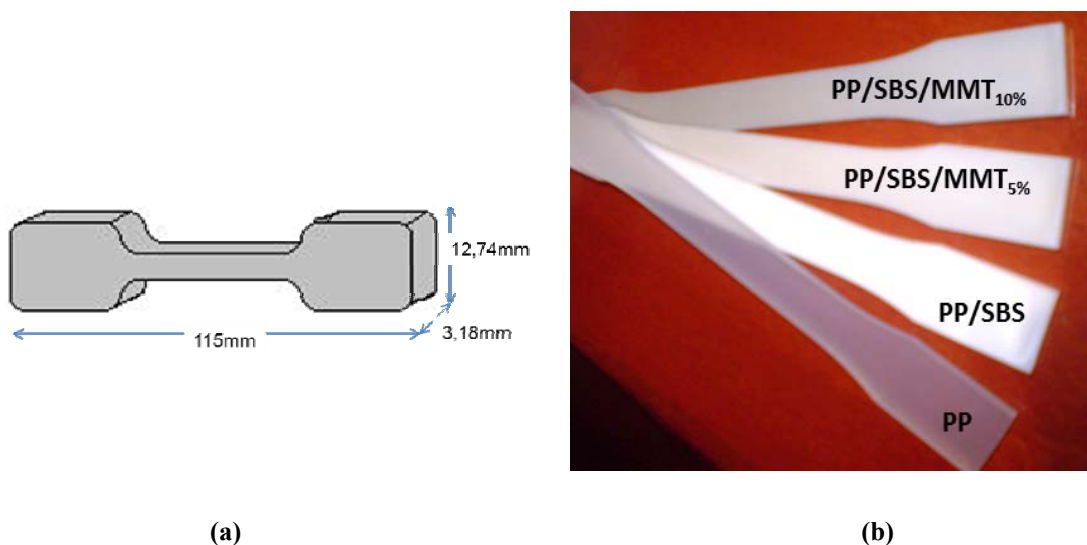


Figura 12: (a) Dimensões dos corpos de prova conformados para os testes mecânicos. (b) Corpos de prova; sistemas 1, 2, 3 e 4 da Tabela 3.

6.2.3 ESTUDO DA MORFOLOGIA

O microscópio eletrônico de varredura é, geralmente, usado para o estudo de estruturas superficiais ou subsuperficiais de amostras com dimensões relativamente grandes. As análises feitas por MEV têm alta profundidade de foco, o que significa ter diferentes relevos da amostra simultaneamente em foco. Alta resolução também é uma das principais características desta análise, que garante obter ampliação de detalhes próximos sem perda de nitidez.

A preparação das amostras e a obtenção das imagens são relativamente simples. Materiais não condutores, como a maioria dos polímeros, requerem, em geral, apenas revestimentos condutivos ou o uso de baixa voltagem de aceleração do feixe. A montagem da amostra é feita sobre suportes metálicos, utilizando adesivos condutivos, tais como fitas de carbono ou suspensões coloidais de prata ou carbono. O revestimento da amostra por um filme condutor tem o objetivo de evitar o acúmulo de carga negativa, no caso de a mesma ser formada por um material não condutor. A camada de metal deve ser suficientemente contínua e fina (< 20nm) para que a superfície da amostra não

seja mascarada, porém deve ser adequada para conduzir o excesso de carga negativa. Os metais mais utilizados são o ouro e platina, o alumínio e o carbono ⁽¹⁷⁾.

Este estudo foi realizado através de análise por Microscopia Eletrônica de Varredura, em equipamento MEV JSM 6060 no Centro de Microscopia Eletrônica – CME – da UFRGS. Os corpos de prova preparados foram submetidos à fratura criogênica e, depois de selecionada a superfície adequada para proceder à análise, a mesma foi metalizada com ouro.

6.2.4 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL – DSC

A análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC, do inglês Differential Scanning Calorimetry) acompanha a variação de energia entre a amostra e a referência. Neste experimento mede-se a variação de entalpia que ocorre entre a amostra e a referência durante o processo de aquecimento/resfriamento.

A técnica de DSC pode ser usada para investigar propriedades térmicas de uma variedade de materiais, sendo empregada para caracterizar materiais orgânicos, inorgânicos, biológicos, poliméricos, etc. Em amostras de polímeros entre inúmeras aplicações existentes para esta técnica podem ser destacadas as seguintes: reações de decomposição, diagramas de fase, cinética de reação, reações de desidratação, calor de adsorção, calor de reação e polimerização, calor de cristalização, fusão e sublimação, determinação de pureza, estabilidade térmica e resistência à oxidação, determinação de transição vítrea, determinação de calor específico, determinação de grau de cristalinidade e da cinética de cristalização.

Como o DSC permite determinações quantitativas, a área dos picos está relacionada com a energia envolvida no processo. Para tal, utilizam-se padrões para calibração do equipamento. Esses padrões apresentam variação de entalpia conhecida, normalmente de fusão, e a área do pico desse processo é comparada com a área do processo apresentada pela amostra ⁽¹⁵⁾.

Os experimentos de DSC foram realizados em equipamento TA Instruments DSC Q20, série 0020-5063 com variação de temperatura de 50°C a 200°C. As amostras

(10-13 mg) foram aquecidas e resfriadas a taxa de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera de nitrogênio (50mL min^{-1}) para evitar oxidação. Para calcular a cristalinidade do PP, um valor de entalpia de fusão de 190 J g^{-1} foi utilizado. Esse teste foi realizado segundo a norma ASTM D3417.

6.2.5 TERMOGRAVIMETRIA – TGA

A Termogravimetria permite medir a variação de massa de uma substância em função da temperatura ou do tempo. Sendo assim, é um sistema com vasto campo de aplicação na caracterização do comportamento térmico dos materiais.

O instrumental básico da Termogravimetria consiste numa balança de precisão acoplada a um forno que permite programar aumento de temperatura de forma linear com o tempo. A amostra é colocada em uma pequena plataforma acoplada à balança. Os dados de massa gerados são captados pela saída serial do microcomputador. Um pequeno forno elétrico envolve a plataforma, de maneira que a temperatura da amostra pode ser controlada variando-se a potência do forno.

Os resultados são apresentados sob forma de Curva Termogravimétrica (TG), na qual a variação de massa é registrada em função da temperatura ou do tempo. Pode-se, ainda, obter uma Curva Termogravimétrica Derivada (DTG) onde a primeira derivada da curva TG é plotada em relação à temperatura ou tempo. A termogravimetria diferencial é útil em algumas determinações complexas e qualquer mudança na velocidade de perda de peso pode ser prontamente identificada pelas inflexões que indicam reações consecutivas; portanto, mudanças de massa que ocorram a temperaturas próximas podem ser perfeitamente identificáveis ⁽¹⁶⁾.

Para a análise de TGA utilizou-se da norma ASTM D6370. O equipamento utilizado foi TA Instruments SDT Q600, módulo DSC-TGA Standart, série 0600-0586. A variação de temperatura foi de 21°C à 700°C , à taxa de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob atmosfera de nitrogênio a 50 ml min^{-1} .

6.2.6 ÍNDICE DE FLUIDEZ - MFI

O Índice de Fluidez (MFI) é um parâmetro de importância durante o processamento de polímeros e é definido como a massa extrudada em 10 minutos, à temperatura e pressão determinadas. O equipamento responsável por esse índice é o “plastômetro de extrusão”.

De acordo com a massa molecular o polímero terá maior ou menor facilidade de escoamento através do capilar. Se o polímero tem alta massa molecular, seu escoamento será mais lento e difícil, caso contrário, terá seu escoamento rápido e fácil.

Segundo ASTM D123-04C, o Índice de Fluidez foi avaliado em equipamento CEAST 6943. Utilizou-se temperatura de 230°C e peso de 2,16Kg, com pelo menos, 10 repetições de análise para cada sistema.

6.2.7 RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

O comportamento mecânico de um material reflete a relação entre a sua resposta ou deformação a uma carga ou força que esteja sendo aplicada ⁽¹⁷⁾. Existem vários modos de deformar um polímero de forma estática, dentre eles destacam-se: tração, compressão, flexão e cisalhamento. O ensaio de tração é o mais usual. Os principais parâmetros que quantificam a resistência mecânica dos polímeros em ensaios do tipo Tensão *versus* Deformação são: Módulo de Young ou de Elasticidade, Tensão Máxima, Tensão e Deformação na Ruptura.

O Alongamento ou Deformação é medido pelo deslocamento que ocorre entre duas marcas de referência no corpo de prova como resultado da aplicação de uma força. As deformações do ponto de escoamento e do ponto de ruptura definem o poder de escoamento das moléculas poliméricas durante o escoar.

O Módulo de Elasticidade sob Tração ou Módulo de Young (E) é a razão entre a tensão de tração nominal e a deformação correspondente, abaixo do limite de proporcionalidade do material.

O Teste de Tensão *versus* Deformação foi realizado em equipamento universal de ensaios Emic com célula de carga de 5000N, velocidade de 50 mm min⁻¹ e à temperatura ambiente, de acordo com a norma ASTM D638.

A análise foi realizada utilizando-se, pelo menos, cinco corpos de prova por sistema.

6.2.8 RESISTÊNCIA AO IMPACTO

O Teste de Resistência ao Impacto é regulamentado pela norma ASTM D256. Através desse, é possível a verificação do comportamento de iniciação da trinca, a forma de propagação da mesma pelo corpo de prova e a ruptura, propriamente dita, do mesmo. Além disso, o Teste proporciona a quantificação da energia necessária para que haja a ruptura e da resistência ao impacto que o material apresenta.

O Ensaio de Impacto Instrumentado foi realizado a 23°C utilizando equipamento Resilimpact e pêndulo de 2,75J, sendo os resultados obtidos representados como média e desvio padrão de, pelo menos, cinco ensaios.

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 MORFOLOGIA

A Figura 13 apresenta as imagens obtidas pela análise de Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV – dos sistemas em estudo. Esta Figura apresenta duas imagens para cada sistema avaliado, sendo a da esquerda obtida através de um aumento de 5.000 vezes e a da direita 10.000 vezes.

Por meio destas imagens é possível observar a topografia de todas as amostras e as fases formadas pela adição do SBS, 13(c) e (d), e das diferentes concentrações de argila: 5% em 13(e) e (f) e 10% em 13(g) e (h).

A Figura 13(a) apresenta a superfície do polipropileno puro, com aumento de 5.000 vezes sendo as diferenças encontradas na topografia, quando comparamos as Figuras (a) e (b), exclusivamente devido à quebra do corpo de prova, e não ao polímero. Por isso, essa característica é apresentada por todas as imagens que compõe a Figura 13.

Já em 13(c) é possível a observação dos domínios de SBS dispersos no polipropileno na forma de pequenas esferas que, devido à quebra, por vezes fazem-se presentes e por outras aparecem na forma de “vazios de arrancamento” evidenciados na Figura 13(d).

Em 13(e) e (f) a identificação da argila dispersa na blenda PP/SBS é possível. A argila é observada mais claramente na Figura 13(g), onde aparece em maior concentração. O tamanho médio da argila dispersa é igual à 1000nm x 200nm, segundo Figura 13(h), e na forma lamelar, como esperado. Os domínios de SBS parecem não sofrer mudanças significativas em seu tamanho com o incremento da montmorilonita encontrada dispersa na fase polipropileno.

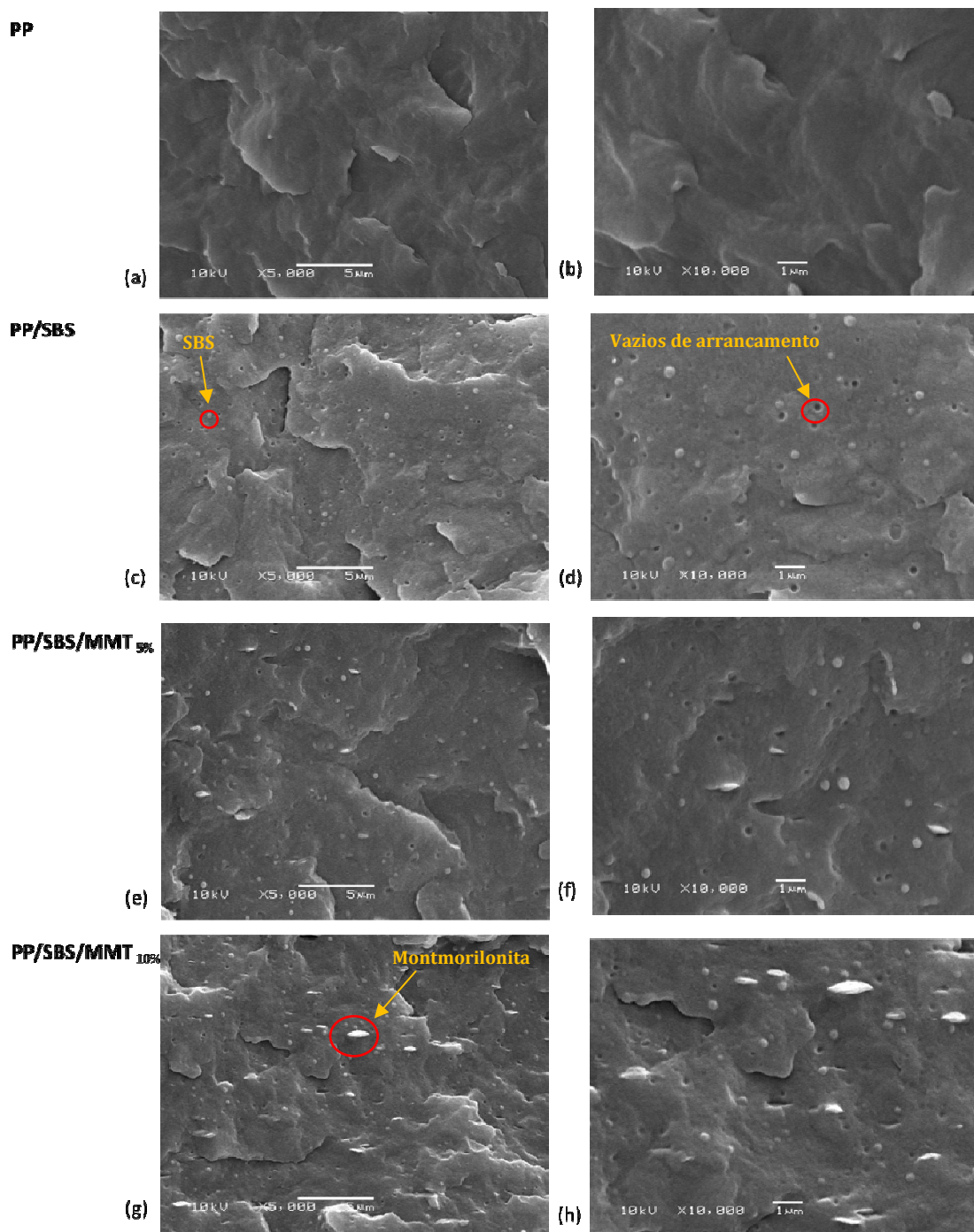


Figura 13: Imagens obtidas da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura; aumento de 5.000 e 10.000 vezes nas colunas da esquerda e direita, respectivamente.

7.2 PROPRIEDADES TÉRMICAS

A Figura 14 ilustra a variação do Fluxo de Calor (mW/°C) com o aumento da Temperatura (°C). Neste tipo de gráfico pode-se verificar a temperatura em que ocorre a mudança de fase do estado sólido para o estado fundido da amostra (T_m), caracterizada pelo pico que evidencia o efeito endotérmico, a absorção de calor pela amostra durante a mudança de fase.

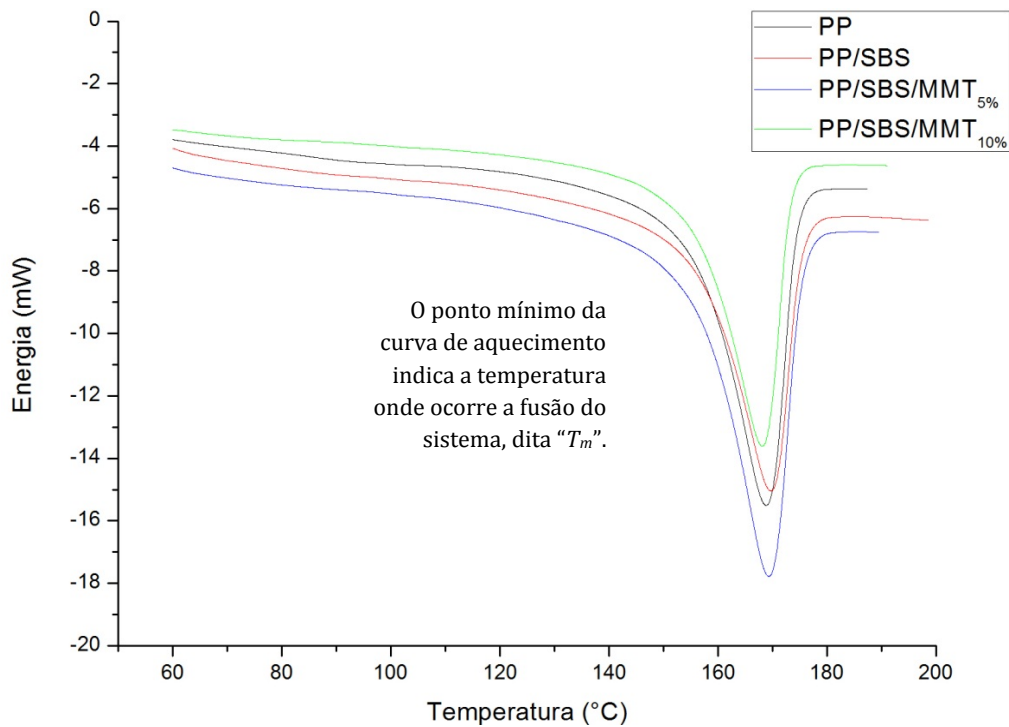


Figura 14: Curva obtida pelo aquecimento dos sistemas, evidenciando o pico característico da temperatura de fusão (T_m).

Dessa forma, através deste pico também é possível contabilizar a energia ΔH_f e a cristalinidade, segundo a Equação 1, dos sistemas em estudo quando comparados ao PP 100% cristalino ($\Delta H_f^0=190 \text{ J g}^{-1}$) e a fração mássica (ϕ).

$$X_c (\%) = \left(\frac{\Delta H_f^0}{\Delta H_f \phi} \right) \cdot 100\% \quad (\text{Equação 1})$$

Já a Figura 15, referente também a análise obtida do DSC, é relativa a variação do Fluxo de Calor ($mW/^\circ C$) quando a amostra é resfriada. Desde gráfico é possível a visualização da temperatura em que ocorre a cristalização da amostra, chamada T_c , caracterizada por ser um processo exotérmico, ocorrendo, portanto, com a liberação de calor.

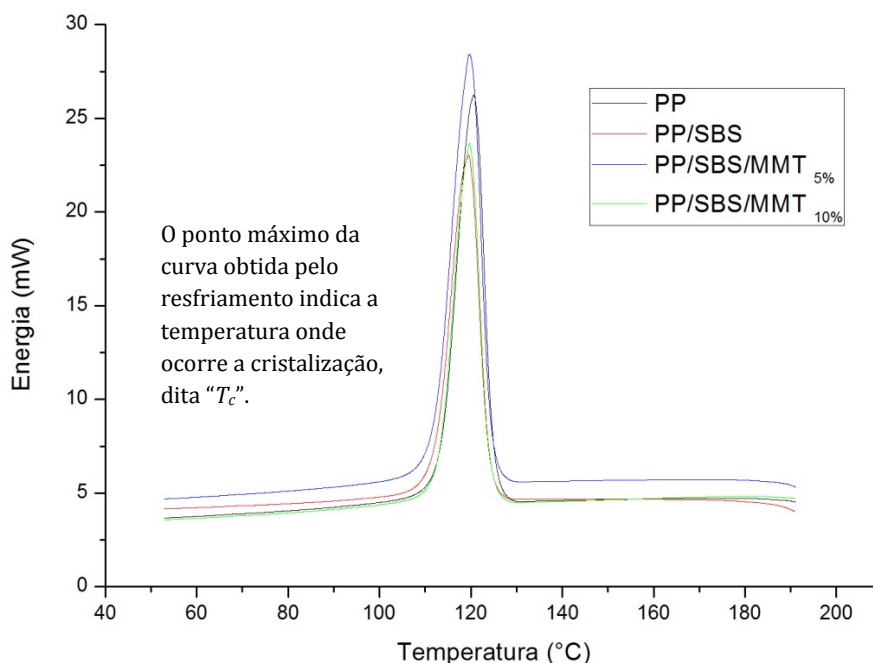


Figura 15: Curva obtida pelo resfriamento dos sistemas, evidenciando a temperatura de cristalização (T_c).

Com base nas Figuras 14 e 15, foi montada a Tabela 4 onde se observa que as Temperaturas T_m e T_c não sofreram variação significativa quando se adiciona SBS ou montmorilonita ao PP. A entalpia de fusão, ΔH_f , sofreu um pequeno declínio devido ao menor percentual de PP, que teve a sua cristalinidade mantida praticamente constante.

Tabela 4: Propriedades térmicas e de cristalização dos sistemas PP/SBS.

Sistema	T_c ($^\circ C$)	T_m ($^\circ C$)	ΔH_f ($J g^{-1}$)	X_c (%)
PP	121	169	82,9	44
PP/SBS	120	170	80,5	47
PP/SBS/MMT _{5%}	120	170	75,8	47
PP/SBS/MMT _{10%}	120	168	71,0	46

Análises Termogravimétricas foram realizadas para investigar o comportamento dos nanocompósitos durante o aquecimento sob atmosfera inerte. A degradação do PP nestas condições envolve reações de quebra da cadeia principal formando cadeias menores com radicais em suas extremidades, transferência intramolecular do radical formando radicais internos e em seguida cisão β , formando produtos voláteis e resíduos de polímero com terminações insaturadas⁽²²⁾. A Figura 16 apresenta as curvas obtidas quando as amostras extrudadas são submetidas ao Teste de Termogravimetria. Nesta, o percentual de perda de massa é medido durante o aumento de temperatura.

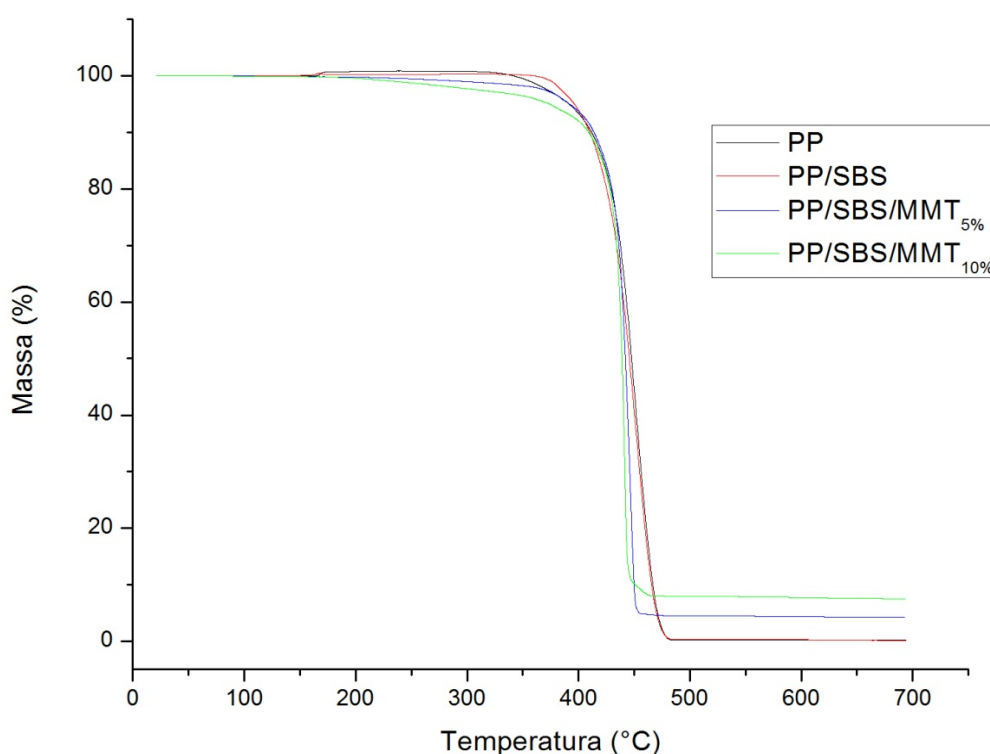


Figura 16: Relação da perda de massa com o aumento de temperatura.

Quando se obtém a primeira derivada da Curva Termogravimétrica (DTG), representada graficamente na Figura 17, onde a primeira derivada da curva Termogravimétrica é plotada em relação à temperatura, percebe-se uma grande diferença na cinética da reação de decomposição dos sistemas estudados. Os sistemas PP e PP/SBS apresentaram-se muito parecidos, mas, no entanto, o incremento de argila proporcionou um estreitamento da faixa de decomposição, caracterizando um material que será decomposto por igual em uma faixa de temperatura muito pequena.

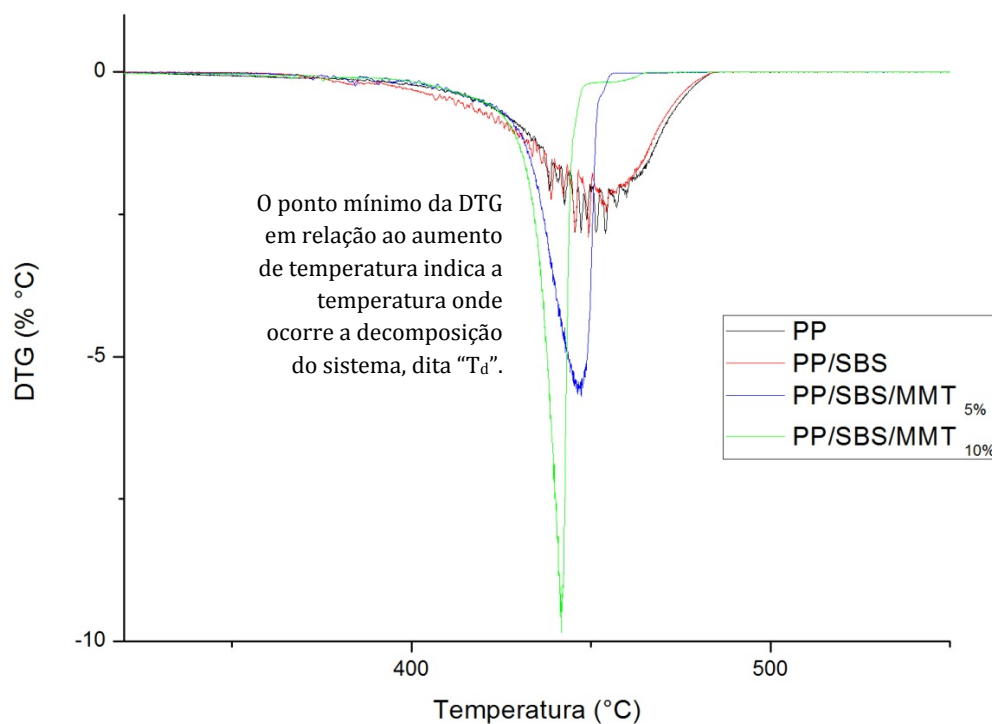


Figura 17: Derivada da curva de variação de massa com o aumento da temperatura pelo aumento de temperatura.

A partir desta análise pode-se determinar, ainda, a temperatura onde a decomposição do sistema teve início, chamada T_{onset} , e a temperatura de decomposição propriamente dita, T_d . A Tabela 5 apresenta os valores obtidos para os parâmetros avaliados por esta análise.

Tabela 5: Temperaturas de iniciação (T_{onset}) e de máxima decomposição (T_d) e percentual de perda de massa.

Sistema	T_{onset} (°C)	T_d (°C)	Perda de Massa (%)
PP	422	453	100
PP/SBS	423	452	100
PP/SBS/MMT _{5%}	430	447	96
PP/SBS/MMT _{10%}	434	441	92

Com relação à perda de massa, obteve-se o resultado esperado. Uma vez que os compostos inorgânicos não se decompõem, perde-se o percentual de massa relativo ao

sistema PP/SBS que diminui com a maior incorporação de argila. Sendo que acima de 500°C apenas a fração inorgânica da argila aparece como resíduo.

Tanto a Temperatura de Início da Decomposição como a própria Temperatura de Decomposição apresentam valores relativamente iguais para os sistemas PP e PP/SBS. Porém, a adição de argila provoca comportamentos distintos nestes dois parâmetros: enquanto a T_{onset} aumenta com a incorporação de argila, a T_d apresenta queda.

Zanetti e colaboradores ⁽²³⁾ verificam que o deslocamento da temperatura de início da degradação dos nanocompósitos de PP/MMT é, provavelmente, devido à adsorção físico-química dos produtos de degradação à superfície dos silicatos e pelo efeito de labirinto das lamelas de silicato dispersas no nanocompósito. A combinação destes efeitos retarda a volatilização dos produtos originados pela degradação térmica do PP. Entretanto, esses efeitos atuam apenas no início da degradação térmica visto que a Temperatura de Decomposição não obedece este mesmo deslocamento.

7.3 ÍNDICE DE FLUIDEZ

Na Tabela 6 estão representados os resultados obtidos através do teste de MFI. É possível verificar uma mudança na faixa de 0,2 – 0,6g 10min⁻¹ na fluidez dos sistemas analisados, sendo que esta variação é considerada não significativa no estudo em questão.

Tabela 6: Índice de Fluidez.

Sistema	g 10 ⁻¹ min ⁻¹
PP	3,8 ± 0,1
PP/SBS	3,8 ± 0,1
PP/SBS/MMT _{5%}	3,4 ± 0,2
PP/SBS/MMT _{10%}	3,2 ± 0,1

7.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS

A Figura 18 apresenta as curvas médias, Tensão *versus* Deformação, obtidas para cada sistema estudado. A partir dela foi possível extrair os valores de módulo elástico, tensão máxima e deformação na ruptura, valores estes que compõe a Tabela 7.

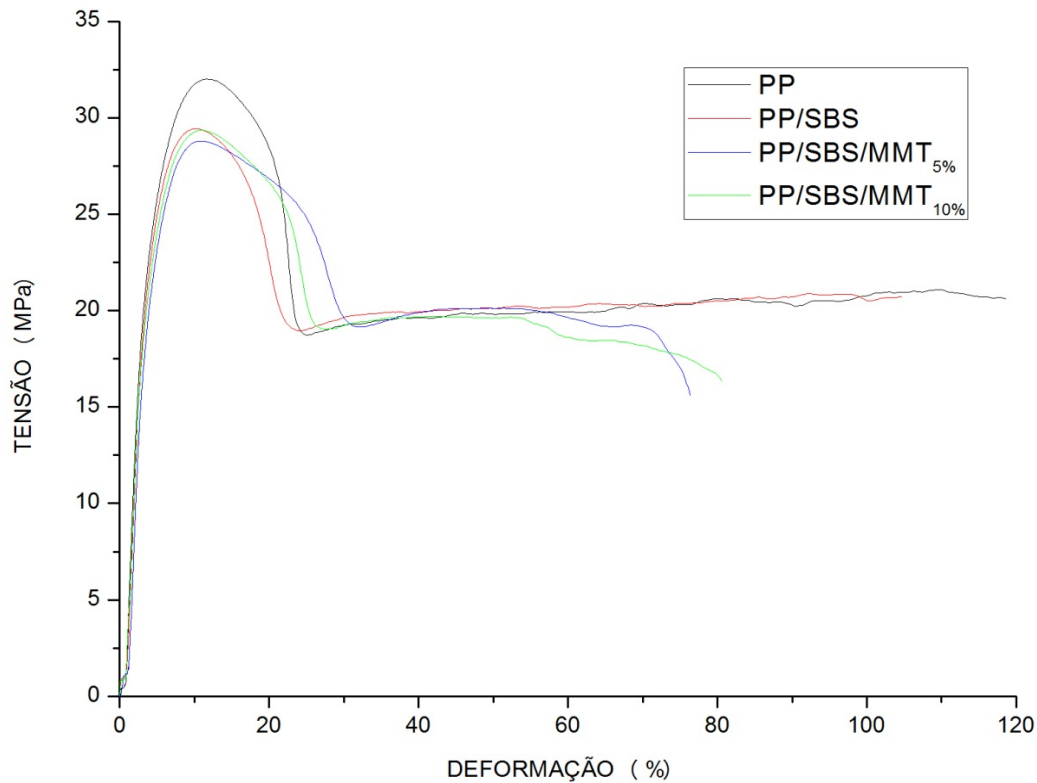


Figura 18: Variação da deformação do corpo de prova com o aumento de tensão.

O módulo elástico (E) é um parâmetro mecânico que proporciona uma medida da rigidez de um material sólido, a sua resistência à deformação. Este valor é obtido pela razão entre a tensão¹ exercida (σ , em MPa) e a deformação sofrida pelo material (ε , adimensional, uma vez que a deformação é a razão entre a diferença dos tamanhos final e inicial do corpo de prova ($\Delta \ell$) e o tamanho inicial do mesmo (ℓ_0)), ou seja:

$$\varepsilon = \frac{\Delta \ell}{\ell_0} \quad (\text{Equação 2})$$

¹ A tensão é definida como sendo a razão entre a força exercida (em N) ao corpo de prova e a área da seção transversal do mesmo (em mm²). Na Figura 16 é ilustrada a referida área.

Dessa forma, o módulo elástico é obtido através da inclinação da reta, obtida pelo ajuste linear da região que caracteriza a deformação elástica do material (região inicial da curva), de acordo com a Equação 3:

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} \quad (\text{Equação 3})$$

O pico do gráfico Tensão *versus* Deformação representa a tensão máxima ($\sigma_{m\acute{a}x}$), a maior força por unidade de área a que o corpo de prova resiste sem que haja ruptura. Depois deste ponto, ocorre uma queda na tensão que em seguida fica praticamente constante, sendo visualizada a maior deformação a que o corpo de prova resiste antes de romper, chamada “deformação na ruptura”.

Como esperado, a adição do SBS proporcionou uma queda no valor dos três parâmetros avaliados através deste teste, sendo os valores recuperados em parte com a adição de 5% de montmorilonita e praticamente retornando ao seu valor original quando o sistema possui 10% de argila.

O módulo elástico, dentre os parâmetros avaliados através deste teste, foi o que apresentou a mudança mais significativa. Ao agregarmos o SBS ao PP o compósito formado apresentou uma queda em sua rigidez devido ao fato de que o copolímero tri-bloco SBS possui rigidez menor que o polipropileno, levando o produto a ser menos rígido do que o PP puro. No entanto, o efeito contrário ocorreu quando se incorporou argila ao sistema. Essa, caracterizada por ser um material de origem mineral, extremamente rígido, quando agregada ao sistema PP/SBS conferiu a este maior rigidez, aumentando assim seu módulo elástico.

Tabela 7: Propriedades mecânicas dos sistemas quando submetidos à tração.

Sistema	Módulo Elástico (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	Deformação na Ruptura (%)
PP	1044 ± 43	32,3 ± 0,4	122 ± 15
PP/SBS	918 ± 25	28,8 ± 0,6	99 ± 15
PP/SBS/MMT _{5%}	938 ± 50	28,4 ± 0,4	77 ± 3
PP/SBS/MMT _{10%}	1058 ± 49	29,2 ± 0,5	82 ± 7

A Energia do Impacto é caracterizada como sendo a razão entre a energia aplicada ao corpo de prova e a área da seção transversal de ruptura. Já a Resistência ao Impacto é a razão entre essa mesma energia e a altura da seção transversal de ruptura do corpo de prova. As dimensões dos corpos de prova, segundo norma ASTM D256 são ilustradas através da Figura 19.

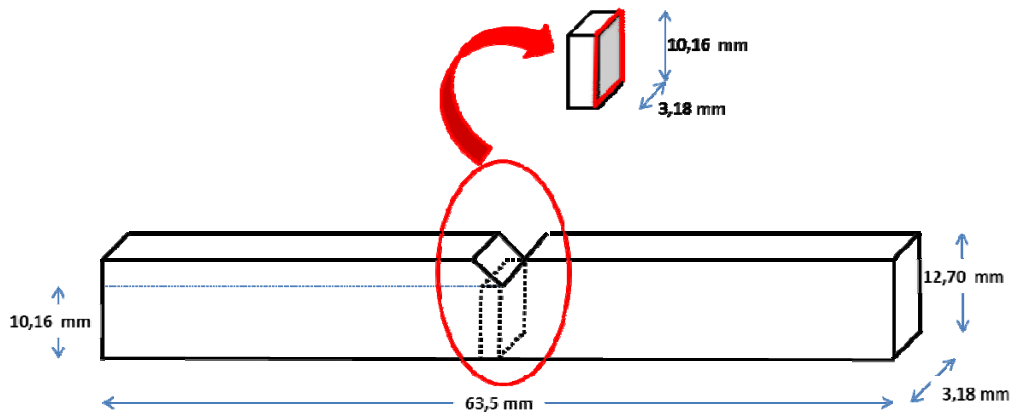


Figura 19: Dimensões médias dos corpos de prova utilizados para o Teste de Impacto segundo a Norma ASTM D256, ilustrando a seção transversal de ruptura.

A variação entre a Resistência ao Impacto e a Energia do Impacto entre os sistemas avaliados é representada através da Figura 20 que apresenta seus valores tabelados na Tabela 8.

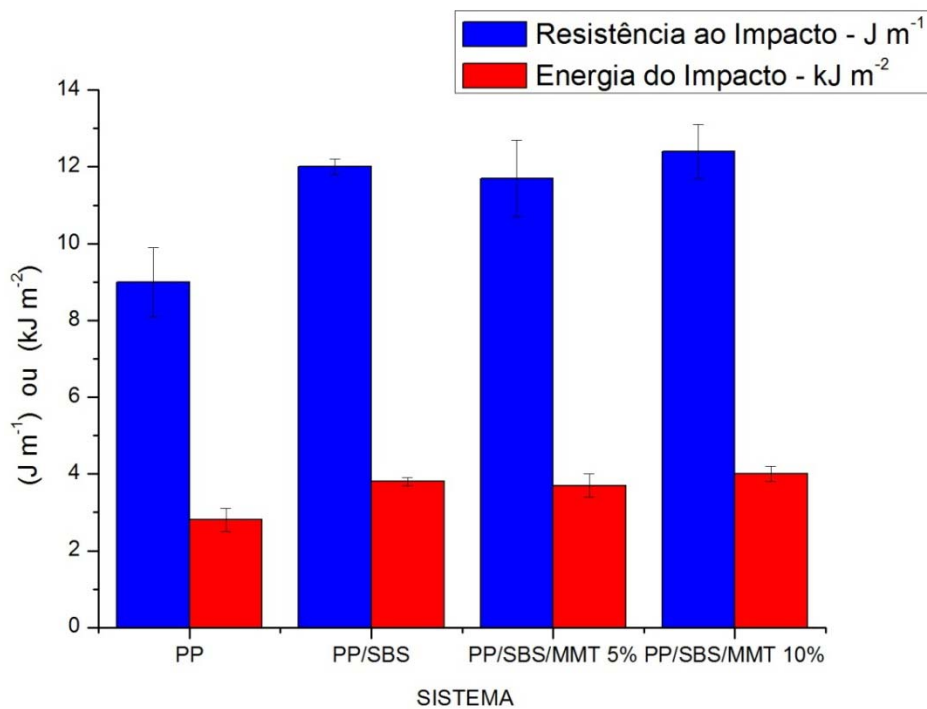


Figura 20: Resistência e Energia do impacto dos sistemas estudados.

É possível verificar que tanto a Resistência como a Energia de Impacto aumentaram com a adição de SBS ao PP. Resultado esperado, uma vez que as características de TPE do SBS proporcionaram maior elasticidade entre as cadeias fazendo com que o impacto seja melhor absorvido pelo material e, dessa forma, seja necessária uma maior quantidade de energia para que a ruptura ocorra.

Com a adição de 5% de argila os valores encontrados para os dois parâmetros avaliados apresentaram uma pequena queda, porém quando a composição da montmorilonita é aumentada para 10 % os valores voltaram a subir, inclusive tornando-se superiores aos encontrados para o sistema PP/SBS. No entanto, tanto a queda com a incorporação dos 5% de MMT como o aumento quando a proporção desta passa a 10% foram muito sutis e estão dentro do erro possível na análise. Sendo assim, a adição de SBS ao PP proporcionou ao material formado melhor desempenho quando esse foi submetido ao impacto. Porém, a adição de argila parece ter tido pouca influencia nesta propriedade.

Tabela 8: Propriedades mecânicas dos sistemas estudados quando submetidos ao teste de impacto.

Sistema	Resistência ao impacto (J m ⁻¹)	Energia de Impacto (kJ m ⁻²)
PP	9,0 ± 0,9	2,8 ± 0,3
PP/SBS	12,0 ± 0,2	3,8 ± 0,1
PP/SBS/MMT _{5%}	11,7 ± 1,0	3,7 ± 0,3
PP/SBS/MMT _{10%}	12,4 ± 0,7	4,0 ± 0,2

Por outro lado, a avaliação temporal do evento de ruptura pode trazer novas informações para esta discussão. Para tanto, experimentos de impacto instrumentado foram realizados, tendo como parâmetro de saída a força aplicada pelo corpo de prova ao martelo de impacto em função do tempo.

A razão entre esta força e a área da seção transversal de ruptura caracteriza a tensão sofrida pelo material. A Figura 21 demonstra essa variação de tensão em relação ao tempo. A partir desse é possível verificar que não houve mudança significativa no mecanismo de iniciação da trinca demonstrado pelo início similar das quatro curvas obtidas, a baixos tempos. Depois que a tensão atingiu os valores máximos, notou-se um

aumento na área das mesmas pela adição de borracha (representada pelos círculos abertos). Essa área geralmente é definida como sendo proporcional à energia gasta no processo impacto para a ruptura do corpo de prova. A adição de argila ao sistema estudado provocou ganho maior na Resistência ao Impacto, como já mencionado pelas medidas de impacto convencional, isso provavelmente se deve a mudanças na forma de propagação da trinca, representada pela parte da curva posterior a tensão máxima.

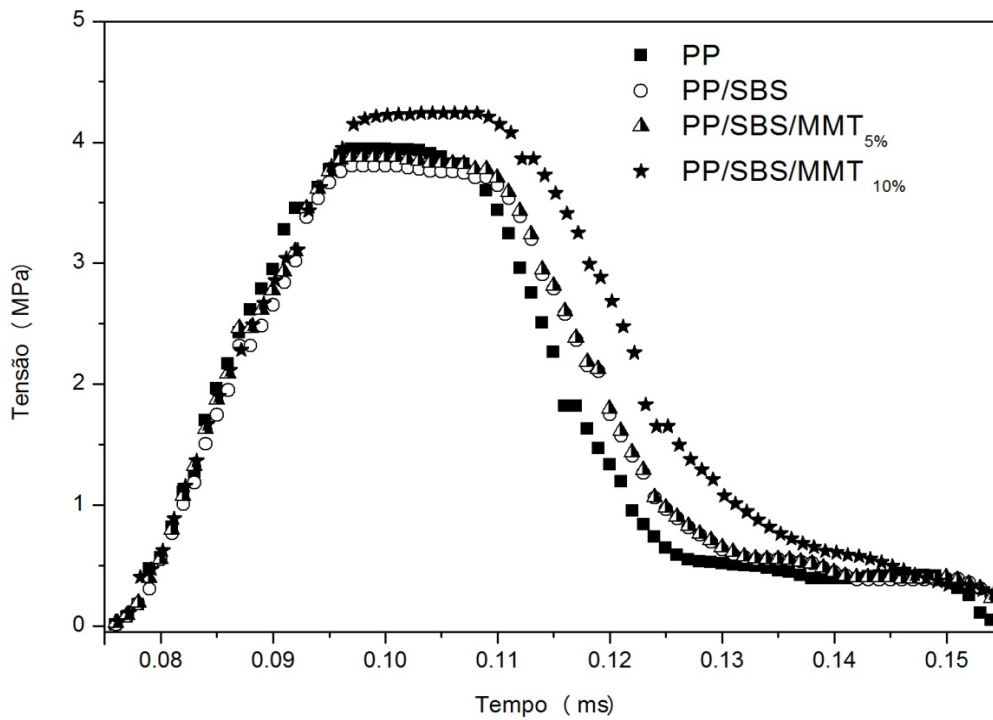


Figura 21: Variação da tensão pelo tempo, segundo o ensaio de Resistência ao Impacto Instrumentado.

Portanto as propriedades mecânicas de impacto são as que mais sofreram alterações neste projeto, como esperado. A adição de montmorilonita confere ao nanocompósito formado o aumento da rigidez, caracterizado pelo aumento do módulo de tração; já o acréscimo de SBS provoca um ganho considerável na Resistência ao Impacto do material. Estes resultados são expressivos e vem de encontro à proposta central do presente estudo.

8. CONCLUSÃO CRÍTICA

Neste Projeto Tecnológico foram produzidos nanocompósitos de polipropileno, poli(estireno-butadieno-estireno) e montmorilonita através de um método simples e único, extrusão.

A Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura evidenciou a argila dispersa na fase PP na forma de lamelas de aproximadamente 1000 por 200 nm e a constância do tamanho dos domínios de SBS, mesmo com o incremento da argila. As propriedades mecânicas dos materiais estudados foram avaliadas pelos Testes de Resistência à Tração e ao Impacto. Através do primeiro foi evidenciada a manutenção do módulo do PP com a adição do SBS e de 10% de argila. Pelo segundo constatou-se o aumento da resistência ao impacto com a adição do SBS. Pelos Testes de Calorimetria Diferencial de Varredura e Termogravimetria analisaram-se as propriedades térmicas dos quatro sistemas avaliados. O Teste de DSC revelou que não há mudanças significativas nas Temperaturas de Cristalização e Fusão, Entalpia ou Grau de Cristalização do PP. Já o TGA revelou grande mudança na cinética de reação de decomposição dos sistemas, embora não apresentem mudança significativa na Temperatura de Decomposição. O Índice de Fluides é outra propriedade de relevância para a comparação efetiva dentre os sistemas analisados. Neste caso, os resultados obtidos revelaram mudança insignificante do ponto de vista prático, em um processo industrial.

Desta forma, os objetivos deste Projeto foram atingidos sendo que o nanocompósito PP/SBS/MMT_{10%} possui uma resistência ao impacto 38% maior que o PP puro, sendo a sua rigidez mantida no mesmo nível do polímero sem modificação. Além disso, este nanocompósito apresenta propriedades térmicas e de fluides comparáveis ao PP puro, podendo ser aplicado sem restrições onde PP é atualmente utilizado.

9. BIBLIOGRAFIA

1. Vossen, C. A.; Nanocompósitos de ABS/PA e argilas organofílicas, Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2009.
2. Ashton, H. C.; The Incorporation of Nanomaterials into Polymer Media, *Polymer Nanocomposites Handbook*, Gupta, R. K.; Kennel, E.; Kim, K.-J., Eds. CRC Press: Boca Raton, 2008.
3. Jordan, J.; Jacob, K. I.; Tannenbaum, R.; Sharaf, M. A.; Jasiuk, I.; *Mater. Sci. Eng. A- Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.* 2005, 393, 1.
4. Arroyo, M; López-Manchado, M.A; Valentin, J.L; Carretero, J; *Composites Science and Technology*, 67, 2007, 1330-1139.
5. Paul, D.R; Robeson, L.M; *Polymer*, 49, 2008, 3187-3204.
6. Bao, S.P; Tjong, S.C; *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38, 2007, 378-387.
7. Bao, S.P; Tjong, S.C; *Composites Science and Technology*, 67, 2007, 314-323.
8. Balazs, A. C.; Emrick, T.; Russel, T. P.; *Science*. 2006, 304, 1107.
9. Powell, C. E.; Beall G. W.; *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 2006, 10, 73.
10. Silva P.A, Jacobi M.M, Schneider L.K, Barbosa R. V, Coutinho P.A, Oliveira R.V.B, Mauler R.S; *Polymer Bulletin*, 64,2010, 245-257.
11. Abreu, F. O. M. S.; Forte, M. M. C.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 16, nº 1, 2006, 71-78.
12. Wan, T.; Chen, L.; Chua, Y. C.; Lu, X. J., *Applied Polymer Science*, 2004, 94, 1381.

13. KICKELBICK, G.; *Progress Polymer Science*, 2003, 28, 83.
14. AHMADI, S. J.; HUANG, Y. D.; LI, W. J.; *Materials Science*, 2004, 39, 1919.
15. LEMOS, A. B.; *Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagem*, 15,1, 2005.
16. PEREIRA R.P; CARVALHO, G; CELLA, N.; *Estudo de Ensaio Termogravimétricos, CRE04-MT25*, 2004.
17. SILVA, P. A.; *Nanocompósitos de borrachas termoplásticas do tipo poli(estireno-b-butadieno-b-estireo) - SBS e poli(estireno-butadieno) - SSBR*, Dissertação de Mestrado, UFRGS, 2007.
18. <http://www.braskem.com.br/> consultada em outubro de 2010.
19. <http://www.basf.com.br/> consultada em outubro de 2010.
20. <http://www.aiepa.org/> consultado em outubro de 2010.
21. RAY, S.S; POULIOT,S; BOUSMINA,M; UTRACKI,L.A; *Polymer*, 45, 2004, 8403-8413.
22. CASTEL, C. D.; *Estudo sobre compatibilizantes em nanocompósitos de polipropileno-montmorilonita*, Dissertação de Mestrado, UFRGS, 2008.
23. ZANETTI, M.; CAMINO, G.; REICHERT, P.; MULHAUPT, R; *Macromolecular Rapid Polymer Physics*, 2003, 41, 3272.