CAMILA FERNANDA DE PAULA OLIVEIRA

**MELHORIA DA RESISTÊNCIA NO ESTADO FUNDIDO DO
POLIPROPILENO ATRAVÉS DA ADIÇÃO DE NANOARGILAS**

São Paulo

2010

CAMILA FERNANDA DE PAULA OLIVEIRA

**MELHORIA DA RESISTÊNCIA NO ESTADO FUNDIDO DO
POLIPROPILENO ATRAVÉS DA ADIÇÃO DE NANOARGILAS**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do título
de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração:
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientadora:
Prof^o Dra. Nicole Raymonde Demarquette

**São Paulo
2010**

CAMILA FERNANDA DE PAULA OLIVEIRA

**MELHORIA DA RESISTÊNCIA NO ESTADO FUNDIDO DO
POLIPROPILENO ATRAVÉS DA ADIÇÃO DE NANOARGILAS**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do título
de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração:
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientadora:
Prof^o Dra. Nicole Raymonde Demarquette

**São Paulo
2010**

Oliveira, Camila Fernanda de Paula

Melhoria da resistência no estado fundido do polipropileno através da adição de nanoargilas / C.F.P. Oliveira. – Ed. Rev. -- São Paulo, 2010.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Polipropileno 2.Nanocompósitos 3.Reologia 4.Viscosidade I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

DEDICATÓRIA

**A meus pais e minhas irmãs
que sempre me apoiaram
e me auxiliaram.**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, fonte de toda sabedoria, que me concede força, sabedoria, coragem, equilíbrio e discernimento em tudo que vivencio, e por permanecer ao meu lado em todo o percurso dessa caminhada. Agradeço pela vida e todas as bênçãos que me tem concedido

Aos meus pais, Edgard e Angela que sempre me apoiaram, auxiliaram e me incentivaram a nunca desistir. As minhas irmãs Carla e Carina pelo amor, carinho e compreensão, por me divertirem e claro me irritarem também. Sem eles nada disso seria possível. São minha base, meu alicerce. Ao meu cunhado Edson por me agüentar. A Luana, minha filha linda. A Luma, Lana e Bobby que são minha diversão.

A Prof. Nicole Demarquette por ter sido uma orientadora persistente e amiga, que com muita paciência, constante acompanhamento e incentivo me fez concluir esta empreitada.

Ao Prof. Guilhermino Fachine por ter me ensinado e ainda me ensinar muito, pela paciência, por ter me dado base e por fazer eu adorar trabalhar com polímeros.

As amigas Leice, Martinha pela convivência diária, conversas, auxílios, puxões de orelha, colo, por tudo. Aos amigos Marcus, Danilo, Vitor, e ao pessoal da FATEC. A Fernanda, Danis, Quel, Paty, pelo apoio, carinho, força, comidinhas, brigas, trapalhadas, baladinhas, risadas...por tudo.

Aos amigos do Laboratório Tici (pela paciência, ajuda, conversas), Márcio (pelos ensaios, discussões, puxões de orelha), Danilo (pelas conversas, plantão de dúvidas), Dri (pelas discussões), Paty (pelas conversas, discussões, auxílios, cafés), Rôzinha(uma flor), Cassinha (por me salvar várias vezes), Pedro(pelas conversas, dúvidas, cafés), Douglas(pelas discussões, FTIR, cafés), Rafael(pelas conversas), Fábio(pelas conversas), Kléber(pelo auxílio), Luan (pelas conversas e cortes).

Aos meus avós, tios, tias, primos, primas, que sempre estiveram ao meu lado.

Ao Professor Pessan, ao Daniel e a UFSCAR pelo uso do equipamento para os ensaios de ensaios de PVT e pelo auxílio na realização dos mesmos. .

Ao Marcelo da Faculdade de Medicina da USP pelas micrografias de transmissão.

A FATEC pelo uso dos equipamentos de TG e DSC.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para este projeto, nem que seja apenas pagando seus impostos.

A FAPESP, CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

Quanto mais aumenta nosso conhecimento,
mais evidente fica nossa ignorância.

(John F. Kennedy)

RESUMO

Neste trabalho foram obtidos nanocompósitos de polipropileno (PP) e argilas. Três tipos de PP com índices de fluidez de 1,5; 2,2 e 37,9 g/10min (230°C/216kg) foram utilizados. O PP com maior índice de fluidez é um produto modificado com peróxido. Essas amostras de PP foram misturadas ao masterbatch da Nanocor nanoMax®-PP. Concentrações de masterbatch variando de 3 a 12% em peso foram utilizadas. Os compósitos foram obtidos em uma extrusora dupla rosca e em um misturador. O Masterbatch foi caracterizado por fluorescência de raios X, difração de raios X (DRX) e por espectroscopia no infravermelho (FTIR). Os compósitos foram caracterizados por DRX, microscopia ótica (MO) e de transmissão (MET), e reologicamente. A caracterização reológica foi realizada conduzindo ensaios de varredura de tempo e ensaios de Cisalhamento Oscilatório de Pequena Amplitude (COPA) no regime de viscoelasticidade linear. Ensaio utilizando uma matriz cônica que permite a avaliação da viscosidade elongacional foram também conduzidos. Com essa matriz foi também possível a avaliação da viscosidade de cisalhamento dos compósitos para taxas de cisalhamento que correspondem a regime de viscoelasticidade linear. Os resultados da caracterização do Masterbatch mostraram que este consiste de uma mistura de polipropileno enxertado com anidrido maleico e uma argila do tipo esmectita, predominantemente montmorilonita (MMT). O espaçamento basal das argilas nos compósitos obtidos foi maior do que aquele da argila no masterbatch para todos os compósitos, diminuindo com o aumento da concentração de masterbatch no compósito. A viscosidade dos compostos obtidos aumentou com o tempo durante os ensaios de varredura de tempo devido a variações morfológicas. Essas variações foram mais importantes quando a frequência utilizada no ensaio era menor. Essas variações foram correlacionadas com a evolução da morfologia dos compostos em função do tempo. O módulo de armazenamento obtido nos ensaios de COPA a baixas frequências para os compósitos foi maior do que o módulo dos polímeros puros para concentrações de argila acima de 6%. Esse aumento do módulo foi muito mais intenso para o PP de maior índice de fluidez. Os ensaios de caracterização reológica utilizando a matriz cônica mostraram que os nanocompósitos não seguem a Regra de Cox-Merz e que para o PP de maior índice de fluidez a viscosidade elongacional aumenta com o aumento da concentração de masterbatch.

Palavras-chaves: polipropileno, nanocompósitos, reologia, viscosidade.

ABSTRACT

In this work nanocomposites of polypropylene (PP) were obtained. Three types of PP with melt flow rates of 1,5; 2,2 e 37,9 g/10min (230°C/216kg) were used. The PP with the largest melt flow rate is a product modified with peroxide. These samples were mixed with PP masterbatch Nanocor nanoMax ®-PP. Masterbatch in different concentrations ranging from 3 to 12 wt%. The composites were obtained using a twin screw extruder and internal mixer. The masterbatch was characterized by X-ray fluorescence, X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (FTIR). The composites were characterized by XRD, optical microscopy (OM) and transmission (TEM) and rheologically. The rheological characterization was made carrying out time sweep, small amplitude oscillatory shear (SAOS) tests in order to study the rheological behavior on the linear viscoelastic regime. Tests using a conical die with which it is possible to measure elongational viscosity were also conducted. The shear viscosity at high shear rates was evaluated using a slit die. The characterization results showed that the masterbatch is a mixture of polypropylene grafted with maleic anhydride and a smectite type clay, predominantly montmorillonite (MMT). The basal spacing of clay in the composites was greater than that of the clay within the masterbatch for every composites. It was shown to decrease with increasing concentration of masterbatch in the composite. The viscosity of composites increased during the time sweep experiments. This evolution of viscosity was attributed to changes of morphology of the composites. These variations were more important when the frequency used in the test was lower. The storage modulus obtained during COPA at low frequencies for composites was higher than the modulus of the pure polymers when the clay content was above 6%. This increase in modulus was greater for the lower melt flow index PP. The rheological tests performed using the slit die showed that Cox-Merz rule was not valid for the composites. The elongational viscosity was shown to increase with increasing concentration of masterbatch.

Keywords: polypropylene, nanocomposites, reology, viscosity.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	IV
LISTA DE TABELAS	VII
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	VIII
LISTA DE SÍMBOLOS	IV
Capítulo 1: Introdução.....	1
1.1 Generalidades.....	1
1.2 Objetivo	2
1.3 Organização do Trabalho	2
Capítulo 2: Revisão Bibliográfica	3
2.1 Polipropileno	3
2.2 Nanocompósitos	3
2.2.1 Generalidades	4
2.2.2 Argilominerais	5
2.2.3 Argila Organofílica.....	7
2.2.4 Tipos de Nanocompósitos	10
2.2.5 Nanocompósitos de PP	11
2.3 Reologia.....	20
2.3.1 Generalidades	20
2.3.2 Fluxos para avaliar o comportamento reológico de polímeros.....	22
a) Fluxo de cisalhamento	22
b) Fluxo Elongacional	23
2.3.3 Reômetros elongacionais.....	24
2.3.3.1 Matriz Elongacional	25
2.3.3.2 Sentmanat Extensional Rheometer (SER).....	28
2.3.4 Reologia de Nanocompósitos	31
Capítulo 3. Parte Experimental.....	35
3.1 Materiais	35
3.2 Processamento	36
3.3 Caracterização	37
3.3.1 Análise Química	37
3.3.2 Difração de Raio-X - DRX.....	37
3.3.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier	38

3.3.4 DSC	38
3.3.5 Termogravimetria TG.....	38
3.3.6 Pressão-Volume- Temperatura - PVT	39
3.3.7 Microscopia Óptica (MO)	40
3.3.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	40
3.3.9 Medidas Reológicas.....	41
3.3.9.1 Ensaios de Varredura de Deformação	41
3.3.9.2 Ensaios de Varredura de Tempo.....	42
3.3.9.3 Ensaios de Cisalhamento Oscilatório de Pequenas Amplitudes - COPA.....	43
3.3.9.4 Matriz Elongacional	43
Capítulo 4: Resultados	44
4.1 Estudo do Masterbatch	44
4.1.1 Análise Química	44
4.1.2 Difração de Raio-X (DRX)	45
4.1.3 Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier.....	47
4.1.4 Termogravimetria	48
4.2. Estudo do PP.....	49
4.2.1 Difração de Raio-X – DRX	49
4.3 Estudo dos Compósitos	50
4.3.1 Caracterização em função da Concentração de Masterbatch	50
4.3.1.1Difração de Raio-X – DRX	50
4.3.1.2 DSC	52
4.3.1.3 Pressão-Volume- Temperatura - PVT	53
4.3.1.4 Microscopia	55
4.3.2 Caracterização em função do Processamento.....	57
4.4 Caracterização Reológica em Cisalhamento	61
4.4.1 Ensaios de Varredura de Deformação	61
4.4.2 Ensaios de Cisalhamento Oscilatório de Pequenas Amplitudes – COPA.....	72
4.5 Caracterização Reológica em Elongacional	78
4.5.1 Matriz Elongacional	78
Capítulo 5: Conclusões.....	81
Capítulo 6: Sugestões para atividades futuras.....	83
Bibliografia.....	84
ANEXO A.....	87

ANEXO B.....88
ANEXO C.....91
ANEXO D.....94
ANEXO E.....97

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura do polipropileno.	3
Figura 2. Estrutura da montmorilonita	6
Figura 3. Esquema do procedimento de obtenção de argilas organofílicas. (a) Esquema de estrutura de argila policatiônica; (b) esquema de estrutura de argila monocatiônica; e (c) esquema de argila organofílica	7
Figura 4. Representação da hidratação da montmorilonita cálcica e da montmorilonita sódica	8
Figura 5. Modelos tradicionais de arranjo de surfactantes entre lamelas de silicatos: a) monocamada lateral, b) bicamada lateral, c) monocamada do tipo paranífico, d) bicamada do tipo paranífico	9
Figura 6. Modelos de arranjo de surfatantes entre lamelas de silicatos [22]: a) moléculas curtas, isoladas entre si, b) moléculas de comprimento intermediário, c) moléculas longas. Os círculos abertos representam segmentos CH_2	9
Figura 7. Estruturas dos Nanocompósitos	10
Figura 8. Ao ser aplicada uma força durante um tempo (a), como resposta o material pode se comportar como elástico (b), viscoso (c) e viscoelástico (d)	21
Figura 9. Fluxo de cisalhamento entre duas placas paralelas, sendo B a distância entre as placas, L o comprimento e τ a tensão de cisalhamento.	22
Figura 10. Geometrias dos fluxos elongacionais: a) uniaxial, b)biaxial e c)extensão planar	24
Figura 11. Matriz elongacional.Esquema da localização dos transdutores de pressão. Adaptado de Braun e Gleissle	26
Figura 12. Reômetro extensional SER. Lo= Distância entre os eixos, F= Força de tensão, Ω = Velocidade de rotação dos cilindros.....	28
Figura 13. Forças que atuam nos cilindros do SER	29
Figura 14. Gráfico η_E versus t, para LDPE fundido a 150°C com taxas de Hencky variando entre 0,003-30 s^{-1} , a linha preta é mostrado a LVE de 3η a partir de ensaio de cisalhamento constante com geometria cone placa	31
Figura 15. Representação esquemática da resposta reológica com o aumento do número de partículas por unidade de volume em nanocompósitos	33
Figura 16. Estrutura do modificador orgânico dialquil dimetil amônio. Fórmula: $[(\text{CH}_3)_2\text{R}_2\text{N}^+]\text{Cl}^-$;.....	36
Figura 17. Equipamento utilizado no ensaio de PVT.....	40
Figura 18. Imagem da parte inferior(a) e superior (b) do equipamento.	40
Figura 19. Amostra em disco, indicação das direções de análise (z análise da superfície, t análise tangencial da amostra e r análise radial da amostra)	41
Figura 20. Gráfico de um ensaio de varredura de deformação de uma amostra de PPA a 200°C	42
Figura 21. Análise de DRX para o MB queimado	46

Figura 22. Análise de DRX para o MB	46
Figura 23. Infravermelho das amostras do Masterbatch e do PPA	47
Figura 24. Gráfico de perda de massa em função da temperatura (a) e dTg em função da temperatura (b).	48
Figura 25. Análise de DRX para as amostras de PPA, PPB, PPC e MB	49
Figura 26. Análise de DRX para amostras de (a) PPA e seus compósitos, (b) PPB e seus compósitos e (c) PPC e seus compósitos com seus respectivos espaçamentos basais	51
Figura 27. Curvas obtidas no DSC segundo aquecimento (a) e resfriamento (b).	52
Figura 28. Ensaio de PVT comparando o masterbatch e os PP's (a), o PPA e seus compósitos(b), o PPB e seus compósitos(c) e o PPC e seus compósitos(d).	54
Figura 29. Micrografia do masterbatch.	55
Figura 30. Microscopia de transmissão do MB.....	55
Figura 31. Micrografia do PPA3(a), PPA12 (b), PPB3(c) e PPB12 (d).....	56
Figura 32. Microscopias do PPA12(a) e do PPB12(b).....	57
Figura 33. Análise de Infravermelho das amostras processada no mixer do PPA (a), e do PPB (b).	58
Figura 34. Ensaio de Varredura de Tempo para o PPA viscosidade complexa a 200°C com frequência de 0,1 rad/s com deformação de 4%.	61
Figura 35. Ensaio de Varredura de Tempo para o PPB viscosidade complexa a 200°C com frequência de 0,1 rad/s com 4% de deformação	62
Figura 36. Isotermas das amostras de PPA3, PPA12, PPB3 e PPB12 a 200°C.....	64
Figura 37. Análises de FTIR antes e após o ensaio de varredura de tempo a 200°C a uma frequência de 0,1rad/s e 4% de deformação para as amostras PPA(a), PPA12(b), PPB(c) e PPB12(d).	64
Figura 38. Amostras de microscopia de transmissão do PPA12 antes(a) e após(b) o ensaio de varredura de tempo a 200°C com frequência de 0,1rad/s e 4% de deformação.	66
Figura 39. Amostras de microscopia de transmissão do PPB12 antes e após o ensaio de varredura de tempo a 200°C com frequência de 0,1 rad/s e 4% de deformação.	67
Figura 40. Ensaio de varredura de tempo para o PPA12 realizado a 200°C, com 4% de deformação, durante 3h variando a frequência.....	68
Figura 41. Ensaio de varredura de tempo para o PPB12 realizado a 200°C, com 4% de deformação, durante 3h variando a frequência.....	68
Figura 42. Amostras de microscopia de transmissão do PPA12 após o ensaio de varredura de tempo com frequência de 0,1rad/s (a) e 0,01rad/s (b) a 200°C com 4% de deformação.....	70
Figura 43. Amostras de microscopia de transmissão do PPB12 após o ensaio de varredura de tempo com frequência de 10rad/s(a), 0,1rad/s(b) 0,01rad/s(c) a 200°C com 4% de deformação.	71
Figura 44. Ensaio de COPA do PPA viscosidade complexa a 190°C, com 4% de deformação.	72

Figura 45. Ensaio de COPA do PPB viscosidade complexa a 190°C com 5% de deformação.	73
Figura 46. Valores da inclinação dos platôs	74
Figura 47. Ensaio realizado em duas amostras diferentes, uma com a frequência variando de 0,01-300 rad/s e a outra de 300-0,01rad/s a 200°C	75
Figura 48. Superposição das curvas obtidas no ensaio de COPA a 200°C para frequência variando de 300-0,01rad/s e na curva de ida de 300-0,01rad/s / 0,01-300rad/s (a) e para frequência variando de 0,01-300rad/s e na curva de ida de 0,01-300rad/s / 300-0,01rad/s.	76
Figura 49. Ensaio realizado na mesma amostra, uma com a frequência variando de 0,01-300 rad/s indo e voltando a 200°C	76
Figura 50. Ensaio realizado na mesma amostra, uma com a frequência variando de 300-0,01 rad/s indo e voltando a 200°C	77
Figura 51. Ensaio COPA do PPB12 antes e após um delay de 3h a 200°C, com 4% de deformação e frequência de 0,01-300rad/s	77
Figura 52. Ensaio realizado com a matriz planar na amostra PPA e seus compósitos onde (a) é a viscosidade de cisalhamento e (b) a viscosidade elongacional a uma temperatura de 190°C	78
Figura 53. Ensaio realizado com a matriz planar na amostra PPB e seus compósitos onde (a) é a viscosidade de cisalhamento e (b) a viscosidade elongacional a uma temperatura de 190°C	79
Figura 54. Ensaio realizado com a matriz planar na amostra PPC e seus compósitos onde (a) é a viscosidade de cisalhamento e (b) a viscosidade elongacional a uma temperatura de 190°C	79
Figura 55. Comparação de η^* e η elongacional em ensaios de COPA e da matriz elongacional para o PPA	80
Figura 56. Comparação de η^* e η elongacional em ensaios de COPA e da matriz elongacional para o PPB	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resumo dos principais estudos de obtenção e caracterização de nanocompósitos de PP na literatura.	12
Tabela 2. Materiais utilizados.....	35
Tabela 3. Resultado do ensaio de fluorescência do masterbatch.....	45
Tabela 4. Principais picos observados no ensaio de DRX para as amostras de PPA, PPB, PPC e MB	50
Tabela 5. Valores dos espaçamentos basais para todos os compósitos	51
Tabela 6. Temperaturas de cristalização (Tc) e de fusão(Tm)	53
Tabela 7. Valores de teor de cristalinidade dos PPs e dos compósitos	53
Tabela 8. Valores obtidos pela lei das misturas e os erros percentuais dos valores experimentais e teóricos	54
Tabela 9. Condições de processamento utilizadas.....	57
Tabela 10. Principais resultados das mudanças de processamento	60
Tabela 11. Valores de viscosidade inicial e da porcentagem de alteração durante o ensaio de varredura de tempo a frequência a 0,1rad/s.	63
Tabela 12. Espaçamento basal obtido através da Lei de Bragg antes e após o ensaio de varredura de tempo a 200°C a frequência de 0,1 rad/s.	65
Tabela 13. Ensaios de DSC após ensaio de varredura de tempo para diferentes frequências a temperatura de 200°C	69
Tabela 14. Espaçamentos basais do PPA12 obtidos através do DRX.....	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A – Ampér	Na - sódio
Al - Alumínio	Ni - níquel
C - Carbono	nm - nanometros
Ca - Cálcio	O - oxigenio
Cl - Cloro	P - fósforo
COPA – Cisalhamento Oscilatório de Pequenas Amplitudes	Pa - Pascal
CTC – Capacidade de troca Catiônica	Pb – Chumbo
DMA -	PE - polietileno
DRX – Difração de Raio-X	PP - polipropileno
DSC – Dinamic Scatering Calorimetry	PP-g-HMA – polipropileno grafitizado com hexano tileodiamina
Fe - ferro	PP-g-MA – polipropileno grafitizado com anidrido maleico
FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier	PVT – pressão-volume-temperatura
H - hidrogênio	rad - radianos
K - potássio	rpm – rotações por minuto
MB - masterbatch	S - enxofre
MET – microscopia eletrônica de transmissão	s - segundos
MEV – microscopia eletrônica de varredura	SAXS – difração de Raio X a baixo angulo
Mg – magnésio	SER – Sentmant Extensional Rheometry
mg - miligrama	Si - silício
min - minutos	Sr - estrôncio
mm - milimetro	Tc – Temperatura de Cristalização
MMT - montmorilonita	TG- termogravimetria
Mn – massa molar numérica	Ti - Titanio
MO – microscopia óptica	Tm – Temperatura de fusão
Mw – massa molar em peso	V – volts
	Zn - zinco
	µm – micrometro

LISTA DE SÍMBOLOS

A – área	η_0 – viscosidade cisalhamento zero
A_0 – área inicial	η_e – viscosidade extensional
G' – módulo de armazenamento	γ – deformação
G'' – módulo de perda	γ_0 – deformação inicial
H – altura	$\dot{\gamma}$ - taxa de deformação
L – comprimento	σ – tensão
L_0 – comprimento inicial	σ_0 – tensão inicial
m – consistência da lei de potência	σ_{ext} – tensão extensional
n – índice da lei de potência	τ – tensão de cisalhamento
P – pressão	ω - frequência
Q - vazão	ε – deformação Hencky (extensional)
R – raio	$\dot{\varepsilon}$ - taxa de deformação de Hencky (extensional)
T – torque	ρ – densidade
t - tempo	Ω – velocidade de rotação
W – largura	
η - viscosidade	
η^* - viscosidade aparente	

Capítulo 1: Introdução

1.1 Generalidades

O polipropileno é o segundo termoplástico mais utilizado já que possui propriedades superiores a outros tipos de resinas, como baixa densidade, temperatura de fusão elevada, elevada rigidez, alta resistência mecânica e elevada resistência química [1]. Todavia, o polipropileno por ser linear, apresenta uso limitado em aplicações industriais, devido à sua baixa resistência no estado fundido [2]. A resistência no estado fundido ou *Melt Strenght* é definida como a força máxima de ruptura quando o material é submetido à elongação [3]. Essa resistência é caracterizada pela presença do endurecimento por deformação (*strain hardening*), que segundo Lagendijk et al. [4] é o aumento na viscosidade elongacional quando o material é submetido a uma deformação elongacional. Valores altos de *melt strenght* são desejáveis em processos que envolvem deformações elongacionais tais como sopro e termoformagem.

Para aumentar a resistência no fundido do PP são utilizados modificadores tais como peróxidos ou outros. Outra alternativa seria adicionar nanopartículas já que essas podem diminuir a mobilidade da cadeia polimérica obtendo assim nanocompósitos [5,6,7,8,9]. Os nanocompósitos são materiais nos quais partículas nanométricas são dispersas em uma matriz. Na sua obtenção a fase dispersa deve apresentar pelo menos uma dimensão de ordem nanométrica. A utilização de nanocargas como reforço permite a melhora das propriedades de barreira, estabilidades térmica e dimensional, retardância de chama e propriedades mecânicas com emprego de baixos teores de carga, diferente dos compósitos convencionais que usam grande porcentagem volumétrica de carga [10,11]. Um tipo de carga muito utilizado na obtenção de nanocompósitos são as argilas, que podem, quando devidamente tratadas, se dispersar na forma de folhas de silicatos na matriz polimérica. Muitos estudos já foram conduzidos sobre a obtenção de nanocompósitos de polipropileno com adição de argila. Todos esses estudos reportam a necessidade de aumentar a compatibilidade entre o polipropileno e a argila, o que frequentemente é obtido através da utilização de polipropileno grafitizado com anidrido maleico.

A fim de avaliar a eficiência, seja da modificação química, seja da adição de argila na resistência ao fundido do polipropileno, é necessário avaliar a viscosidade elongacional desse polímero. Entretanto, estudos reportando dados de viscosidade elongacional ainda são muito escassos devido a problemas experimentais enfrentados na sua avaliação.

1.2 Objetivo

Em função do que foi acima exposto, o trabalho tem como principais objetivos a obtenção de nanocompósitos de polipropileno com argilas organofílicas e o estudo das propriedades reológicas em fluxos de cisalhamento e elongacional. Assim será avaliado a possível influência da adição de argila no aumento da resistência ao fundido – melt strength - e o endurecimento por deformação – strain hardening.

1.3 Organização do Trabalho

O trabalho está dividido em 6 capítulos. No primeiro capítulo é feita uma pequena introdução ao trabalho. No segundo capítulo tem-se uma pequena revisão bibliográfica sobre nanocompósitos e reologia. Em seguida, no terceiro capítulo, é apresentada a parte experimental com os materiais utilizados, a descrição do processamento e das técnicas de caracterização. No quarto capítulo são expostos os resultados e as discussões sobre estes. No quinto capítulo tem-se a conclusão, um resumo das contribuições ao conhecimento deste trabalho e por fim no último capítulo tem-se uma lista de sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2: Revisão Bibliográfica

Será feita uma pequena revisão bibliográfica sobre os principais temas que são abordados neste trabalho. Primeiramente será feita uma pequena introdução sobre homopolímero de polipropileno, depois nanocompósitos e por fim será discutido um pouco sobre reologia.

2.1 Polipropileno

O polipropileno (PP) é o segundo termoplástico mais utilizado, apenas o polietileno (PE) é mais utilizado que o PP. O PP é um hidrocarboneto saturado sintetizado pela polimerização em cadeia do monômero propeno. Pode ser isotático, sindiotático ou atático.

Figura 1. Estrutura do polipropileno.

O PP não possui afinidade com a argila, logo é necessário o uso de modificadores quando se deseja obter nanocompósitos. Um dos modificadores mais utilizados é o anidrido maleico. Para obter cadeias de polipropileno com anidrido maleico utiliza-se um iniciador que se decompõe termicamente gerando radicais primários que vão abstrair hidrogênio das cadeias de PP, e estas se tornam macro-radicaís. O anidrido então irá reagir com estes macro-radicaís formando o polímero enxertado [12].

2.2 Nanocompósitos

Nanocompósitos são materiais compósitos contendo uma matriz e uma fase dispersa com pelo menos uma dimensão nanométrica. Os nanocompósitos podem ser poliméricos, neste caso há uma matriz polimérica e uma fase dispersa nanométrica, sendo as mais utilizadas argilominerais, negro de fumo, óxidos metálicos e grafitas. Os argilominerais

precisam ser tratados para se tornarem organofílicos. Em seguida são apresentados os tipos de nanocompósitos e os principais métodos de obtenção. Por fim serão discutidos os nanocompósitos de PP.

2.2.1 Generalidades

A relação entre tamanho de partículas e propriedades dos materiais é conhecida desde o século XIX, porém somente nos últimos anos a crescente necessidade do desenvolvimento de materiais com melhor desempenho gerou interesse pela manipulação das propriedades através do controle da dimensão das partículas [13].

Materiais nanoestruturados apresentam estruturas na ordem de dimensões nanométricas, geralmente entre 1 e 100 nm. Esses materiais costumam exibir propriedades físico-químicas diferenciadas em relação a outros materiais, devido à redução no seu tamanho. Esse efeito está relacionado diretamente com o tipo de ligação química no cristal e define algumas das propriedades diferenciadas dos materiais como: propriedades ópticas, variação da temperatura de fusão, calor específico, reatividade da superfície, propriedades magnéticas, catalítica e semicondutora.

Dentre esses materiais existem os nanocompósitos que são materiais modificados da mesma forma que os compósitos. Os nanocompósitos são compósitos nos quais a fase dispersa apresenta pelo menos uma dimensão de ordem nanométrica. Com isso, utilizando um baixo teor de carga, é possível melhorar as propriedades de barreira, estabilidades térmica e dimensional, retardância de chama e propriedades mecânicas [10,11,14]. Além disso diminuindo a quantidade de carga, menor será a densidade e o desgaste dos equipamentos. Vários tipos de cargas podem ser utilizados, os mais utilizados são os argilominerais, negro de fumo, óxidos metálicos e grafita.

Os nanocompósitos baseados em polímeros orgânicos e argilominerais inorgânicos constituídos de silicatos vêm representando importante área de pesquisa sobre compósitos poliméricos. No entanto, é necessário fazer um tratamento prévio na superfície das argilas com modificadores orgânicos, com isso a dispersão de carga é otimizada e a argila torna-se organofílica.

Quando as argilas organofílicas são incorporadas ao polímero, o caráter de reforço que as partículas da argila exercem ocorre devido às restrições da mobilidade das cadeias poliméricas em contato com as partículas de argila. Dessa forma, a melhoria nas propriedades nos nanocompósitos tem sido relacionada com a dispersão, o grau de delaminação, a forma da

argila e as interações interfaciais polímero-argila. Dentre as propriedades que podem ser melhoradas estão: resistência à tração e/ou compressão, fratura e módulo de Young. As propriedades térmicas, óticas, de resistência a chama e a solventes também podem ser melhoradas pela incorporação da argila ao polímero. A maior estabilidade térmica está relacionada com uma menor taxa de difusão das moléculas de oxigênio para o interior do nanocompósito devido à barreira formada pelas partículas da argila. Assim, sem o oxigênio, principal fator na deterioração do polímero, o nanocompósito é mais resistente à degradação oxidativa [15].

A seguir será descrito um pouco sobre nanocompósitos de matriz polimérica com adição de argilas esmectitas, desde a estrutura dos argilominerais, descrevendo a argila organofílica e como ocorre a troca catiônica, até os tipos de nanocompósitos, os métodos de obtenção, e um pouco sobre nanocompósitos de PP.

2.2.2 Argilominerais

Existem diferentes definições para os argilominerais. Segundo o Professor Souza-Santos [16] argilominerais são os minerais constituintes das argilas, que são silicatos hidratados que possuem estrutura em camadas constituídas por folhas contínuas formadas por tetraedros de silício (ou alumínio) e oxigênio, e folhas formadas por octaedros de alumínio e oxigênio e hidroxilas. Segundo a AIPEA (Association Internationale pour l'Étude des Argiles): argilominerais são minerais que pertencem à família dos filossilicatos; contém folhas tetraédricas bidimensionais contínuas com os tetraedros ligados por três vértices comuns e com o quarto vértice apontado para qualquer direção. As folhas tetraédricas estão ligadas à folhas octaédricas formando a unidade estrutural da argila.

Dessa forma pode-se dizer que os argilominerais são silicatos de alumínio, ferro e magnésio hidratados, com estruturas cristalinas em camadas (são filossilicatos), constituídos por folhas contínuas de tetraedros de SiO_4 , ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes; a maioria dos argilominerais é constituída essencialmente por partículas (cristais) com algumas dimensões geralmente abaixo de $2\mu\text{m}$. Os argilominerais são muitas vezes chamados de “silicatos em camadas” e “filossilicatos”. Alguns argilominerais podem conter uma fração com dimensões na faixa de 1 a 100 nm [17].

Os diferentes argilominerais são classificados em grupos com base nas semelhanças da composição química e na estrutura cristalina. As estruturas cristalinas são classificadas em 2

tipos: estruturas 1:1 e estruturas 2:1. Nas estruturas 1:1, estão os grupos: da caulinita; das serpentinas; dos argilominerais ferríferos. Nas estruturas 2:1 estão os grupos: do talco-pirofilita; das micas; das esmectitas; das vermiculitas; das cloritas; da paligorsquita (atapulgita) – sepiolita. Neste trabalho é utilizada a montmorilonita, do grupo das esmectitas.

A Figura 2 mostra a estrutura de uma montmorilonita. Sua composição química e a fórmula da célula unitária “teórica” é $(\text{Al}_{3,33}\text{Mg}_{0,67})\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot \text{M}^{+1} 0,67$, onde M^{+1} é um cátion monovalente. Essa fórmula mostra que a cela unitária tem carga elétrica negativa devido à substituição isomórfica do Al^{3+} por Mg^{2+} . O cátion M^{+} que balanceia a carga negativa é chamado cátion trocável, uma vez que pode ser trocado, de forma reversível, por outros cátions. O teor do cátion trocável, expresso em miliequivalentes do cátion por 100 g de argila, é chamado CTC – capacidade de troca de cátions [18].

O cátion M^{+} ocupa o espaço interplanar das camadas 2:1 e pode estar anidro ou hidratado. Conforme a dimensão do cátion anidro e o número de camadas de moléculas de água coordenadas ao cátion (portanto, também intercaladas), podem-se ter valores diferentes da distância interplanar basal.

Figura 2. Estrutura da montmorilonita [19]

2.2.3 Argila Organofílica

Para obter argilas compatíveis com as matrizes poliméricas, as mesmas devem ser modificadas para se tornarem organofílicas. Geralmente, isto pode ser feito através de reação de troca-iônica dos cátions trocáveis, presentes na superfície e no espaço interlamelar dos argilominerais, por cátions surfactantes do tipo alquilamônio primário, secundário, terciário ou quaternário.

As argilas organofílicas têm sido obtidas principalmente a partir da adição de sais quaternários de amônio (com pelo menos 12 ou mais átomos de carbono em sua cadeia) em dispersões aquosas de argilas esmectitas sódicas. Nessas dispersões aquosas as partículas elementares ou lamelas devem ser encontradas, em maior ou menor grau, umas separadas das outras, e não empilhadas, facilitando a introdução dos compostos orgânicos que irão torná-las organofílicas. Dessa forma, os cátions orgânicos do sal substituem os cátions da argila sódica, passando de hidrofílica para organofílica. Essa troca é importante não só para igualar a polaridade da superfície da argila com a polaridade do polímero, mas também para aumentar as distâncias entre as camadas (espaçamento basal). A quase totalidade dos compostos industriais de argilas com substâncias orgânicas foram sintetizados com bentonitas e sais quaternários de amônio. As argilas bentonitas são composta predominantemente pelo argilomineral esmectita. Como pode ser visto na Figura 3, um esquema de obtenção de argilas organofílicas de estrutura de argila policatiônica, de estrutura de argila monocatiônica e de argila organofílica [20].

Figura 3. Esquema do procedimento de obtenção de argilas organofílicas. (a) Esquema de estrutura de argila policatiônica; (b) esquema de estrutura de argila monocatiônica; e (c) esquema de argila organofílica [20]

Os cátions orgânicos que substituem os inorgânicos nas galerias dos filossilicatos, através da troca catiônica, agem como surfactantes, modificando as características superficiais das lamelas de argila para facilitar a penetração de polímeros. Eles apresentam uma cabeça

positiva que é atraída pela superfície da argila, e uma ou duas caudas de hidrocarboneto, podendo ter outros grupos orgânicos ligados que irão facilitar a interação com polímeros, monômeros ou solventes orgânicos. Estes surfactantes em geral são sais quaternários de amônio. A troca deve ser feita em ambiente aquoso, como mostra a Figura 4, com temperatura e pH controlados para entrar no espaço interlamelar e aumentar este espaço. A temperatura ideal para as trocas catiônicas é por volta de 60°C a 70°C, pois a taxa de troca aumenta com o aumento da temperatura [21]. Outros fatores que também influenciam o sucesso da troca são: a estrutura química da argila, o tamanho de partícula e a valência do íon metálico, pois estes parâmetros determinam a força da atração eletrostática entre camadas e a mobilidade dos cátions trocáveis.

Figura 4. Representação da hidratação da montmorilonita cálcica e da montmorilonita sódica [22].

Os cátions surfactantes podem se arranjar de diversas maneiras na camada interlamelar; os modelos mais tradicionais são baseados na conformação das caudas alquílicas serem retilíneas, tendo segmentos do tipo trans. A Figura 5 ilustra alguns desses modelos. Dependendo da densidade de empacotamento das moléculas, da temperatura, e do comprimento das cadeias, os surfactantes formariam mono ou bicamadas laterais, paralelas às lamelas de silicato, ou estruturas do tipo parafínico, também sob a forma de mono ou bicamadas. Os surfactantes apresentam também uma quantidade considerável de conformações tipo *gauche*, indicando que as caudas devem ter dobras aleatórias. Quanto maior o espaço livre entre as moléculas de surfactantes, maior a quantidade de ligações *gauche*, pois as moléculas têm maior mobilidade para mudarem a conformação [23]. Com o aumento do comprimento da cadeia, a quantidade de ligações *gauche* tende a diminuir. O aumento da temperatura tende a aumentar o número de ligações *gauche*, pois a mobilidade

das cadeias é maior [21]. Entretanto, através de análises de espectrofotometria de infravermelho, alguns estudos demonstraram que os surfactantes também apresentam quantidade considerável de conformações do tipo *gauche*, indicando que as caudas das moléculas devem ter dobras aleatórias aliadas à conformação *trans*, sugerindo estrutura de empacotamento randômica. Desse modo, após o estudo de argilas modificadas com surfactantes de diversos comprimentos de cadeia, foi sugerido um novo modelo de arranjo espacial das moléculas de acordo com a Figura 6.

Figura 5. Modelos tradicionais de arranjo de surfactantes entre lamelas de silicatos: a) monocamada lateral, b) bicamada lateral, c) monocamada do tipo parafínico, d) bicamada do tipo parafínico [23]

Figura 6. Modelos de arranjo de surfatantes entre lamelas de silicatos [23]: a) moléculas curtas, isoladas entre si, b) moléculas de comprimento intermediário, c) moléculas longas. Os círculos abertos representam segmentos CH_2 .

O tipo de arranjo que irá se formar depende diretamente da quantidade de carga da camada e do tamanho da cadeia alquílica. Íons alquilamônicos pequenos são arranjados em monocamadas, íons maiores são arranjados em bicamadas, com a cadeia alquílica paralela a camada de silicato. Quando a esmectita apresenta grande quantidade de carga estrutural e/ou surfactantes de cadeia longa encontram-se arranjos em tricamadas, na verdade as camadas estão emaranhadas e dão a impressão de possuírem três camadas, possui espaçamento basal de aproximadamente 2,2nm. Quando se tem um íon quaternário de amônio com pelo menos

duas cadeias alquílicas longas temos arranjo do tipo parafínico, e estes possuem um maior espaçamento basal. O tipo de arranjo irá determinar o aumento do espaço interlamelar e por fim a eficiência da troca e do sal quaternário utilizado no processo [24].

2.2.4 Tipos de Nanocompósitos

A microestrutura dos nanocompósitos irá depender do tipo de silicato, do cátion orgânico introduzido entre as camadas do polímero, bem como da intensidade das interações interfaciais entre os componentes (partículas da argila e matriz). Podem ser encontrado três tipos extremos de estrutura: Microcompósito, Nanocompósito intercalado e Nanocompósito Esfoliado esquematicamente representados Figura 7 [24].

Figura 7. Estruturas dos Nanocompósitos[25]

Quando há pouca ou nenhuma interação entre o polímero e a argila, ou seja, se não ocorre a penetração do polímero nas lamelas de argila, obtêm-se um microcompósito convencional, onde os tactóides de argila (cristais microscópicos) estão dispersos no polímero. Se há uma pequena interação e as moléculas do polímero penetram no espaço interlamelar aumentando um pouco o espaçamento tem-se um nanocompósito intercalado. E

se a interação for muito forte, chegando a separar as lamelas individualmente o nanocompósito é denominado esfoliado.

Normalmente, em um material não existe apenas um tipo de estrutura de nanocompósitos, há uma mistura de estruturas e temos então um tipo predominante. No caso de nanocompósitos com estrutura predominantemente intercalada, deve ser considerada também a organização espacial dos tactóides dispersos no polímero (aleatoriamente, alinhados, floculados).

Maiores detalhes sobre nanocompositos podem ser vistos em Dubois [24], Kickelbick [26], Demarquette et al [27].

2.2.5 Nanocompósitos de PP

Devido à importância comercial do polipropileno, numerosos estudos já tem sido publicados sobre: 1) os métodos de obtenção de nanocompósitos de polipropileno, 2) a influência da adição de argila na estrutura cristalina do polipropileno, 3) a melhoria das propriedades mecânicas como consequência da adição de argilas, 4) a melhoria das propriedades de resistência a chama entre outros. Todos os estudos concordam sobre a necessidade da modificação da poliolefina para melhorar a afinidade com a argila, devido ao caráter apolar da resina. O PP-g-MA interage com a argila através de pontes de hidrogênio entre seu grupo funcional polar e o grupo de oxigênio da argila.

Logo, quando certa quantidade de anidrido maleico (PP-g-MA) ou grupos hidroxílicos foram enxertados, foi observada a presença de estruturas predominantemente intercalada ou até mesmo esfoliada. Resultados experimentais mostraram que um PP-g-MA de maior viscosidade resultou em morfologias mais dispersas do que para PP-g-MA de menor viscosidade [28], enquanto o contrario foi observado para o PP[29]

Estudos mais recentes mostraram [6,30] que a presença da argila modifica de maneira importante o comportamento reológico da poliolefina e que talvez esta pode melhorar a resistência ao fundido do PP. A Tabela 1 apresenta um resumo dos principais estudos de obtenção e caracterização de nanocompósitos PP/argilaMMT reportados na literatura.

Tabela 1. Resumo dos principais estudos de obtenção e caracterização de nanocompósitos de PP na literatura.

Ref	Titulo, Revista e ano de publicação	Materiais	Caracterização	Principais resultados
31, 32	<p>“Effect of organoclay purity and degradation on nanocomposite performance, Part 1: Surfactant degradation”</p> <p>“Effect of organoclay purity and degradation on nanocomposite performance, Part 2: Morphology and properties of nanocomposites”</p> <p>Polymer 2008</p>	<p>O PP possui Índice de fluidez= 37g/10min (230 °C/2,16kg-L).</p> <p>A Argila utilizada foi a MMT: Cloisite 6A, 15A e 20A purificada.</p> <p>Foi utilizado PP-g-MA com 1%em peso de anidrido maleico</p>	<p>Os materiais foram processados em uma extrusora dupla rosca a 190 °C.</p> <p>Foram realizados ensaios de TG, SAXS, MET e propriedades mecânicas</p>	<p>Este estudo avaliou a degradação do surfactante utilizado para obter as argilas e a morfologia e propriedades dos nanocompósitos obtidos. Foi observado que:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) As argilas organofílicas possuem baixa estabilidade térmica devido a baixa estabilidade térmica dos surfactantes que contem. Para melhorar essa estabilidade as argilas podem ser lavadas com metanol. 2) Ao adicionar argila organofílica na matriz o espaçamento interlamelar aumentou. 3) A adição de argila organofílica na matriz polimérica aumentou o módulo de tração, mas, nem a purificação da argila organofílica nem a carga do surfactante influenciaram significativamente o módulo de ruptura dos nanocompósitos. 4) Conforme aumentou o teor de argila, a ductilidade diminui drasticamente para todos os nanocompósitos, e não houve diferenças óbvias entre os nanocompósitos com argilas organofílicas diferentes. 5) A resistência ao impacto diminui conforme a concentração de argila aumentou.
33	<p>“Morphological and structural characterization of polypropylene based Nanocomposites”</p> <p>Polymer 2005</p>	<p>Foram utilizados dois tipos de PP:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) índice de fluidez =3,2g/10min (230 °C/2,16kg-L) Mw=390000 2) índice de fluidez =12g/10min(230 °C/2,16kg-L) Mw=25 0000. <p>A argila utilizada foi a 15A. Foram utilizados dois tipos de agentes: 1)PP-g-MA (0,7% em peso de anidrido maleico) 2) Abrifilo 65 (baseado em um agente dispersante o monoesthanolstereamide)</p>	<p>Os materiais foram processados em uma extrusora de rosca simples utilizando três perfis: A (normal, usado para cargas de talco), B (eliminação dos anéis de restrição) e C (mistura os elementos reversivamente para aumentar a distribuição e o tempo de residência).</p> <p>Foram realizados ensaios de: DRX, SAXS, Propriedades mecânicas, MET</p>	<p>O trabalho estudou a influência dos parâmetros de processamento, presença de aditivos e peso molecular do polímero nas propriedades mecânicas dos compostos obtidos.</p> <p>1) Nas análises de DRX e MET foi visto que:</p> <ol style="list-style-type: none"> a) dependendo do aditivo utilizado o perfil de DRX foi diferente. As amostras com PPMA mostraram diferença no polimorfismo entre a superfície e o interior da amostra, provavelmente devido a gradiente de tensão de cisalhamento presente no molde de injeção. Já nas amostras produzidas com Abrifilo não houve diferença significativa no polimorfismo sempre foi obtida mistura de fases $\alpha+\beta$. b) O espaçamento basal foi afetado pelo: peso molecular do polímero, pela natureza do aditivo e pelas condições de processamento escolhidas para a preparação do nanocompósito. c) Ambos os PPs podem ser utilizados para obter um nanocompósito intercalado mas o uso do PPMA facilitou a esfoliação. d) Os nanocompósitos, em geral, estão intercalados com pilhas pequena de argila organofílica uniformemente dispersas no PP fundido. Em alguns casos foram obtidas estruturas bem intercaladas e parcialmente esfoliadas.

34	<p>“Experimental study on thermal and mechanical behavior of polypropylene, talc/polypropylene and polypropylene/clay nanocomposites” Materials Science and Engineering 2005</p>	Argila MMT e talco	Foram realizados ensaios de: TG, DSC, propriedades mecânicas	<p>O trabalho investigou propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos. Verificou-se que:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) As cargas (talc ou argila) não possuem qualquer efeito sobre a Tg ou sobre a Tf do polipropileno. 2) A presença de cargas aumentou a estabilidade térmica. 3) Todos os materiais são sensíveis a taxa de deformação aplicada. Os resultados experimentais mostraram que o módulo de elasticidade aumentou com o aumento da taxa de deformação. 4) No PP com talco o módulo aumentou, mas a elasticidade e a resistência a fadiga diminuíram. 5) No PP com argila o módulo, a elasticidade e a resistência à fadiga aumentaram.
35	<p>“ Effect of different modified clays on the thermal and physical properties of polypropylene-montmorillonite nanocomposites” Materials Letters 2006</p>	<p>PP com Índice de fluidez=12g/10 min(230 °C/2, 16kg-L). A argila utilizada foi a MMT da Nanocor I.30TC (íon octadecilamonio). Foi utilizado como agente PP-g-MA(1% em peso de anidrido maleico)</p>	<p>Depois de feita a troca catiônica na argila, a argila o PP e o PP-g-MA são processados no mixer a 205 °C.</p> <p>Foram realizados ensaios de: DSC, TGA, medidas de ângulo de contato</p>	<p>Foram avaliadas propriedades térmicas e físico-químicas e foi observado que:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) A temperatura de fusão aumentou conforme aumentou a quantidade de argila. Isto ocorre devido ao aumento no espaçamento interlamelar. A temperatura de fusão aumenta se as lamelas dos cristais de PP aumentarem. 2) A temperatura de cristalização dos nanocompósitos é maior do que a do PP. Isto indica que o MAPP e MMT tem um efeito de nucleação heterogênea na cristalização das cadeias de PP. Com o aumento da taxa de resfriamento a diferença entre os picos da temperatura de cristalização do PP e dos nanocompósitos diminui devido a alta condutividade térmica da amostra na presença das nanopartículas de argila. Para baixas taxas de resfriamento a amostra perde a energia térmica muito rapidamente na presença de nanopartículas, aumentando a cristalização para altas temperaturas, mas para altas taxas de resfriamento, o efeito é insignificante. 3) A adição de argila melhorou a estabilidade térmica. Isto ocorre devido ao efeito de difusão, que limita a emissão dos gases produzidos na degradação, resultando num aumento na estabilidade térmica, a argila age como barreira resultando numa queda da permeabilidade. Vale lembrar também que ao aumentar a quantidade de argila a quantidade de material com carbono diminui. 4) A adição do anidrido causou um aumento no valor da componente pol: devido aos grupo MAH. Maiores concentrações de argila aumentaram o valor da componente polar, isto pode ser explicado como resultado do tratamento da argila, pois esta contém aproximadamente 20% do modificador (alquilamonio) que deixa mais organofílica.

36	<p>“Strategies for Optimizing Polypropylene-Clay Nanocomposite Structure” Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002.</p>	<p>PP com Mw=280000 e Índice de Fluidez= 12g/10min (230 °C/2,16kg-L). A argila utilizada foi MMT sódica modificada com íons octadecilamonio. São utilizados três compatibilizantes E-43(AN=45;), G-3015(AN=15), G-3003(AN=8;). As concentrações de compatibilizantes variam mas são equivalentes entre os compatibilizantes de acordo com a razão de anidrido maleico. O AN significa <i>acid number</i> que é uma medida da quantidade de ácido carboxílico no composto, assim, é diretamente proporcional ao teor de anidrido presente no composto.</p>	<p>As misturas foram feitas no mixer a 180 °C. Foram realizados ensaios de: DRX, TEM, reologia</p>	<p>Este trabalho investigou o efeito de diferentes proporções de diferentes compatibilizantes de PPMA. Foi observado que: 1) Os nanocompositos obtidos possuíam uma morfologia híbrida de estruturas intercaladas e esfoliadas. 2) A estrutura esfoliada com a maior fração de partículas aleatoriamente alinhadas possuiu uma maior viscosidade em relação ao silicato contendo PP com a mesma proporção de PPMA. A viscosidade relativa segue a mesma tendência. 3) Ao aumentar muito a quantidade de compatibilizante, ocorreu uma queda na extensão da esfoliação e junto com isso houve um aumento acentuado na fração de partículas empilhadas. Isso pode ser causado por uma combinação de dois fatores: concentrações superiores a um limiar de compatibilizante e alta funcionalidade entre as plaquetas.</p>
37	<p>“Preparation and Characterization of Polypropylene/Clay Nanocomposites with Polypropylene-graft-Maleic Anhydride”, Journal of Applied Polymer Science, 2005</p>	<p>O PP possui Mw=185000. A argila utilizada foi Na-MMT purificada com etanolamine (EA), 2-(2-aminoethoxy)ethanol (AEE), 5-amino-1-naphtol (AN) e titanium (IV) butoxide. Foi utilizado o PP-g-MA (5% em peso de anidrido maleico)</p>	<p>O PP e o PP-g-MA/MMT foram misturados no Mixer a 200 °C. Foram realizados ensaios de: FTIR, DRX, TGA, DSC, Propriedades mecânicas, TEM</p>	<p>As propriedades foram avaliadas de acordo com o composto químico utilizado na purificação da argila e o que ocorreu ao adicionar o MA-g-PP 1) Nas análises por FTIR foi observado que ao adicionar a argila a quantidade de anidrido diminui devido a uma reação de esterificação entre os grupos de anidrido do MA-g-PP e da hidroxila presente na argila. 2) Ao adicionar MA-g-PP na mistura com MMT org, o espaçamento não variou para algumas misturas. Mas, para uma das misturas este espaçamento diminuiu, isto pode ter ocorrido pois as moléculas de MA-g-PP podem estar intercaladas dentro das camadas de argila, não ocorrendo a intercalação. Essa queda não exclui a possibilidade de reação química entre estes, assim a reação de esterificação pode pressionar as moléculas entre as camadas de argila, causando a queda do espaçamento interlamelar.</p>

				<p>3) A estabilidade térmica melhorou ao adicionar o PP-g-Ma indicando que este está molecularmente misturada com MMT.</p> <p>4) A temperatura de fusão diminui com o aumento da quantidade de argila, pois as partículas de argila e do surfactante podem se ligar quimicamente nas moléculas de MA-g-PP, reprimindo a cristalização.</p> <p>5) Ao adicionar o MA-g-PP o alongamento diminui, a resistência a tração tem um leve aumento e o módulo elástico tem um pequeno aumento.</p> <p>6) Nas imagens de TEM foi possível observar uma boa dispersão.</p>
38	<p>“Polypropylene- Clay Nanocomposites: Influence of Low Molecular Weight Polar Additives on Intercalation and Exfoliation Behavior” Polymer Engineering and Science, 2006.</p>	<p>2 PP's com Índice de Fluidez = 2g/10min(230 °C/2,16kg-L), sendo que um deles (PP2) possui agentes antiestáticos e de deslizamento.</p> <p>A argila utilizada foi MMT modificada com dimetil dihidrogenatedtalow quaternário de amônio. São utilizados dois tipos: 1)PP-g-MA (1% em peso de ácido maleico) 2)aditivo polar com baixo peso molecular amide-type slip aditive(AA). As amidas podem agir como agente nucleantes.</p>	<p>Os materiais foram misturados no mixer a 185 °C. Foram realizados ensaios de: DRX, TEM, ângulo de contato e MF</p>	<p>Foram avaliados os efeitos dos aditivos nos nanocompósitos.</p> <p>1) Todos os nanocompósitos tiveram um alto espaçamento interlamelar, mas o PP contendo os agentes antiestáticos de deslizamento possui um aumento do espaçamento mais significativo, devido a intercalação do aditivo de baixo peso molecular e do compatibilizante. Neste caso foi obtida uma melhor dispersão. A interação entre os grupos polares deste aditivo e as lamelas pode ser a força motriz para a intercalação dos aditivos dentro das galerias de argila, dessa forma a força entre as camadas de argila ficam fracas, reforçando a esfoliação das partículas de argila dentro das lamelas, durante o processamento.</p> <p>2) A alta concentração de aditivo polar (AA) não foi efetiva pois ocorreu migração do aditivo para a superfície, mas ele melhorou a dispersão na matriz, no entanto quando foi utilizado o PPMA uma dispersão mais homogênea foi obtida.</p> <p>3) Ao adicionar o aditivo polar ocorreu o aumento da molhabilidade da superfície, devido a migração do aditivo polar para a superfície. Entretanto ao adicionar argila o ângulo aumentou drasticamente.</p> <p>4) O índice de fluidez dos compósitos diminui devido a esfoliação da argila dentro das lamelas com a adição de PPMA e do aditivo polar, consequentemente a razão de aspecto aumentou e a área da superfície das partículas no nanocompósito também.</p>
39	<p>“Near surface deformation associated with the scratch in polypropylene-clay nanocomposite: A microscopic study” Materials Science and Engineering, 2006</p>	<p>O PP possui Índice de Fluidez = 12g/10min (230 °C/2,16kg-L). A argila utilizada foi: Nanomer I.44P (MMT modificada com dimetil dialquil amônio)</p>	<p>Os materiais foram processados em uma extrusora dupla rosca. Foram realizados ensaios de: DSC, DMA, TEM, testes de risco, MEV com emissão de campo</p>	<p>O objetivo deste estudo foi descrever a microestrutura e estudar a deformação plástica associada ao branqueamento provocado durante o risco.</p> <p>1) Ao adicionar argila no PP a temperatura de cristalização, a temperatura de fusão, o calor de fusão e a cristalinidade aumentaram, pois a argila se comporta como um agente de nucleação.</p> <p>2) Ao adicionar argila a cristalinidade aumentou, mas o tamanho do esferulito diminuiu, isto é explicado como tendo duas forças influenciando as propriedades: o reforço da argila e a influência da nucleação.</p> <p>3) Micrografias mostraram que a distribuição da argila foi uniforme.</p>

				<p>4) Com a adição de argila ocorreu um pequeno aumento na tensão de escoamento e no módulo. Também foi visto que isso proporcionou um aumento na temperatura de deflexão térmica.</p> <p>5) O reforço da argila tem um efeito positivo sobre o módulo de elasticidade enquanto o efeito de nucleação tem um efeito negativo.</p> <p>6) Nos testes de risco do PP puro, a deformação ocasionada formou uma ondulação periódica, que é uma consequência do tipo de ponta do penetrador e da superfície do material. Nos nanocompósitos a região deformada foi reduzida e com menor volume de partículas envolvidas. Para pequenos volumes de cargas houve apenas um arranhão superficial mas para maiores volumes formou-se pequenos sulcos. Os nanocompósitos são mais resistentes ao risco.</p>
40	<p>"Maleated polypropylene OMMT nanocomposite: Annealing, structural changes, exfoliated and migration"</p> <p>Polymer Degradation and Stability, 2007</p>	<p>O PP possui Índice de Fluidez =5g/10min (230 °C/2,16kg-L). A argila utilizada foi: Nanomer I.44P (MMT modificada com dimetil dialquil amônio). Foi utilizado o PP-g-MA (1,5% em peso de anidrido maleico).</p>	<p>Os materiais foram misturados no Mixer a 190 °C. Foram realizados ensaios de: FTIR-ATR, DRX, Microscópio eletrônico de alta resolução</p>	<p>O estudo abordou a influência do recozimento em amostras de MAPP com argilas. Este recozimento foi realizado a temperaturas acima da temperatura de fusão do MAPP.</p> <p>1) A argila era bem dispersa no MAPP.</p> <p>2) A influência positiva da presença do MAPP na dispersão da argila não aconteceu quando o compósito foi processado a temperaturas mais elevadas devido a decomposição térmica deste e da liberação do gás carbônico.</p> <p>3) Durante o recozimento ocorreu a migração da argila para superfície, com o aumento do percentual de MAPP a migração da argila aumentou.</p> <p>4) Quando uma atmosfera de oxigênio foi utilizada no recozimento das amostras a polaridade da matriz de PP aumentou, facilitando a intercalação do PP e posteriormente esfoliação das camadas que migraram para a superfície</p> <p>5) Para temperaturas acima de 250 °C a migração da argila para a superfície diminui e ocorreu uma mudança estrutural nos nanocompósitos: coexistindo microcompósitos e a forma esfoliada.</p> <p>6) Para temperaturas mais baixas a migração diminui conforme diminui a quantidade de MA, e para temperaturas elevadas diminui conforme aumenta a quantidade de MA, isso pode ocorrer devido a decomposição do MA, que aumenta com a temperatura.</p> <p>7) A taxa de decomposição aumentou com a temperatura. O gás carbônico produzido vai na direção oposta do oxigênio e impede a penetração e a difusão do oxigênio. As bolhas que estouram contribuem para o aumento de gás carbônico, e, dentro das lamelas gera-se gás dos grupos MA, aumentando a pressão, causando uma diminuição drástica na distância interlamelar.</p>

41	<p>"Micro- and nano-structure in polypropylene/clay nanocomposites"</p> <p>Polymer, 2005</p>	<p>O PP possui $M_w=250000$. Foram utilizadas as argilas MMT: Cloisite 15A e Cloisite 30B. Foram utilizados dois tipos de PP-g-MA : um com baixo peso molecular e alto teor de anidrido enxertado (3,8% em peso) e outro com alto peso molecular e baixo teor de anidrido enxertado (0,5% em peso)</p>	<p>Os materiais foram processados em uma extrusora dupla rosca a 200°C. Foram preparadas amostras misturando os três juntos e também com um masterbatch de PP e argila. Foram realizados ensaios de: FEG-MEV, MET, DRX, DSC.</p>	<p>Este estudo visou entender a influencia do MAPP.</p> <p>1) Observando a estrutura foi possível ver que ao adicionar argila o tamanho dos esferulitos diminuem, mas com a adição do MAPP isso não ocorreu. No entanto, nas amostras obtidas através do masterbatch essa redução foi observada.</p> <p>2) Em relação a intercalação, dependendo das características do MAPP foram obtidos diferentes graus de intercalação:</p> <p>a) o uso da MAPP com um baixo peso molecular (M_w) e alto teor de enxerto levou a uma boa dispersão e regularidade do espaçamento interlamelar, mas sem sinais de esfoliação, este pode interagir amplamente com partículas de argila e intercalar as plaquetas facilmente porém a falta de miscibilidade com a matriz de PP pode explicar por que um maior nível de intercalação não pode ser alcançado,</p> <p>b) o uso de MAPP com alto peso molecular e baixo nível de enxerto levou a intercalação mais heterogênea com uma gama mais ampla do espaçamento interlamelar da argila com alguns sinais de esfoliação, este pode interagir, em menor medida com argila, devido ao menor teor de enxerto limitando as intercalações, no entanto, sua maior e melhor miscibilidade com o PP permite um maior nível de intercalação e a esfoliação parcial pode ser alcançada.</p> <p>3) A dispersão de argila obtida na presença de MAPP levou a uma cristalização em temperaturas mais baixas e menor taxa, mas não afetou o nível de cristalinidade.</p> <p>4) A presença de argila, em função da sua dispersão, afetou: a morfologia do PP, o tamanho do esferulito e também induziu alguma orientação.</p> <p>5) O tipo de intercalante teve um efeito importante na dispersão, pois devido a degradação térmica deste as partículas de argila podem colapsar.</p>
42	<p>"Preparation and Characterization of PP/Clay Nanocomposites Based on Modified Polypropylene and Clay"</p> <p>Journal of Polymer Science – Part B – Polymer Physics, 2005</p>	<p>A argila utilizada foi MMT natural com troca catiônica do Na^+ pelo cetyl pyridinium chloride. Foi utilizado o PP-g-MA, modificado com HDMA (hexano tilenodiamina) em solução de xileno, obtendo assim o PP-g-HMA</p>	<p>As amostras foram processadas no Mixer com solução de xileno a 120°C, foram lavadas e secas, depois são prensadas entre dois vidros aquecidos a 200°C. Foram realizados ensaios de: FTIR, DRX, DSC, TEM, DMA, MO.</p>	<p>Este trabalho estudou o comportamento e a estrutura cristalina de nanocompósitos preparados com PP-g-HMA.</p> <p>1) Ao adicionar HMDA no PP-g-MA foi observada a abertura do anel cíclico do grupo anidrido, esta abertura indica que houve reação com os grupos funcionais amina do HMDA e o produto desta reação foram os grupos funcionais amida.</p> <p>2) Ao ser feita a troca catiônica foi verificado um aumento na distancia interplanar na argila e ao misturar no PP-g-HMA, os nanocompósitos obtidos possuíam estruturas esfoliadas.</p> <p>3) Ao adicionar 5% em peso de argila pode ocorrer nucleação, modificando o crescimento do esferulito, isso não ocorre para menor</p>

		<p>quantidade de argila.</p> <p>4) A adição de argila aumentou a temperatura de cristalização, pois a argila neste caso é um agente nucleante.</p> <p>5) A rigidez do material melhorou com a adição de argila. O módulo de elasticidade dos nanocompositos são mais altos do que a matriz pura.</p>
43	<p>“PP/Clay Nanocomposites: A Study of Crystallization and Dynamic Mechanical Behavior”</p> <p>Journal of Polymer Science - Part B: Polymer Physics, 2001</p>	<p>O PP possui Índice de Fluidez = 10g/10min(230 °C/2,16kg-L)</p> <p>Mw=150000.</p> <p>A argila utilizada foi uma MMT modificada com octadecilamina (ODA). Foi utilizada o PP-MAH</p>	<p>O processamento foi feito em uma extrusora de rosca simples com zonas de temperatura de 160 °C a 200 °C.</p> <p>Foram realizados ensaios de: DRX, TGA, DSC, MO, DMA.</p>	<p>O trabalho estudou os nanocompósitos de PP.</p> <p>1) Ao modificar a argila com octadecilamina, o espaçamento basal aumentou, indicando a presença de três camadas de ODA.</p> <p>2) Ao adicionar argila ocorreu uma melhora da estabilidade térmica, isso pode ocorrer devido à diminuição da permeabilidade do oxigênio, pois as plaquetas de argila funcionam como uma barreira física.</p> <p>3) A presença de argila acelerou a cristalização do PP.</p> <p>4) O PP apresentou estrutura de esferulito quando cristalizado, mas na presença de argila a cristalização ocorreu de uma forma diferente, mesmo em temperaturas elevadas elas apresentaram estrutura fibrosa que cresceram com o tempo, indicando que a argila agiu como um agente de nucleação, promovendo a cristalização do PP.</p> <p>5) Os nanocompósitos apresentaram um aumento no módulo de armazenamento e uma queda na intensidade do módulo de perda.</p>
44	<p>“Effect of processing conditions on morphology and mechanical properties of compatibilized polypropylene nanocomposites”</p> <p>Polymer, 2005</p>	<p>O PP possui Índice de Fluidez=12g/10min(230 °C /2,16kg-L).</p> <p>A argila utilizada foi uma MMT modificada com ditallow-dimetil-ammonium.</p> <p>Foi utilizado o PP-g-MA (1% em peso de anidrido maleico)</p>	<p>Os materiais foram processados em uma extrusora dupla rosca com dois perfis de temperatura, um mais elevado (70-210) e outro mais baixo(70-180) e foram utilizadas duas velocidades.</p> <p>Foram realizados ensaios de: propriedades mecânicas (dinamometro), MEV, DRX, TEM.</p>	<p>Este trabalho verificou as condições de processamento nas propriedades dos nanocompósitos.</p> <p>1) A distância interlamelar foi maior do que a da argila para todos os nanocompósitos.</p> <p>2) A cristalinidade do PP foi semelhante para todos os nanocompósitos.</p> <p>3) Para os nanocompósitos sem anidrido maleico foi observado uma distribuição não uniforme da argila, com grandes tactóides e um pequeno aumento do espaçamento basal. Já para as amostras com anidrido maleico a argila está dispersa uniformemente e o tamanho médio dos tactóides é menor, a intercalação é mais nítida e ocorre esfoliação em algumas partes.</p> <p>4) Para os nanocompósitos, a presença do compatibilizante causou o aumento do módulo de elasticidade devido a maior interação entre o polímero a argila, pois ocorreu uma transferência do stress da matriz para as partículas de argila. As amostras obtidas com maior velocidade da rosca e com perfil de temperatura mais baixo apresentaram um aumento no módulo de tensão (maior taxa de cisalhamento), isso também ocorre</p>

				<p>para o módulo de flexão.</p> <p>4) Nos nanocompósitos o alongamento diminuiu, pois a maior interação polímero-argila causou uma menor mobilidade da cadeia polimérica, outra consequência disto foi a queda no alongamento na ruptura.</p> <p>5) A resistência ao impacto melhorou para todos os nanocompósitos, sendo ainda melhor com o uso do compatibilizante a baixa temperatura e maior velocidade da rosca.</p>
45	<p>“Polypropylene/clay nanocomposites prepared with masterbatches of polypropylene ionomer and organoclay” Composites Interfaces, 2006</p>	<p>O PP possui Mw=85900. A argila utilizada foi a Cloisite 20A. Foi utilizado o PP-g-MA (1% em peso de anidrido maleico).</p>	<p>Ionômeros de PP com diversas porcentagens de neutralização. Extrusora dupla rosca (masterbatch-ionômeros PP + argila) a 220 °C. Foram realizados ensaios de: DRX, TEM, FTIR.</p>	<p>Foram preparados ionômeros de PP e MAPP através da neutralização de grupos anidrido maleico e foi verificado o efeito destes ionômeros nas propriedades dos nanocompósitos.</p> <p>1) Ao comparar com a argila pura, todos os nanocompósitos apresentaram um aumento do espaçamento interlamelar. Para o maior nível de neutralização foi obtido uma intercalação mais ampla.</p> <p>2) Foram observados grupos C=O de ácido carboxílico e de anidrido, que ao ser neutralizado com K⁺ observa-se uma nova banda devido ao estiramento assimétrico de grupos carboxilatos (1569cm⁻¹), ao adicionar argila este último é deslocado devido a formação de clusters iônicos.</p> <p>3) Aparentemente os ionômeros de PP são mais eficazes para a intercalação da argila organofílica que os nanocompósitos de PP preparados em uma etapa.</p> <p>4) Os nanocompósitos preparados com masterbatch possuem um maior espaçamento do que os preparados em apenas um passo, isso ocorre devido a um maior tempo de mistura.</p>
46	<p>“The Effect of clay types on the processing and properties of polypropylene nanocomposites” Composites Science and Technology, 2006,</p>	<p>O PP possui Índice de Fluidez=12g/10min(230 °C /2,16kg-L). Foram utilizadas as argilas Southern Clay: Cloisite 15A, 20A e 30B (modificadas com aquilamônio) e Nanocor:Nanomer I30E e I31PS (modificadas com alquilamina)</p>	<p>As amostras foram processadas em um mixer a 180°C. Foram realizados ensaios de: DSC, DMA, MEV.</p>	<p>Este trabalho estudou o efeito dos tipos de argila nas propriedades dos nanocompósitos.</p> <p>1) A presença de argila diminuiu a viscosidade dos compostos durante a mistura, isso é mais visível para as argilas da Nanocor, isso ocorreu devido a uma queda do peso molecular decorrente a oxidação ou degradação da matriz. Para este o torque diminuiu consideravelmente.</p> <p>2) A presença de argila aumentou significativamente a temperatura de cristalização, indicando o efeito nucleante da argila no PP.</p> <p>3) A Tm diminuiu para os compósitos, devido ao baixo peso molecular da superfície modificada. A Tg diminuiu para os compósitos, mas essa queda foi menor para as argilas Cloisite e bem mais alta para as da Nanocor, isso ocorreu devido ao sal utilizado.</p> <p>4) Os nanocompósitos possuem um maior módulo de armazenamento.</p>

2.3 Reologia

Nesta parte as principais características reológicas de materiais poliméricos que são pseudoplasticidade e viscoelasticidade são brevemente revistas.

Durante o processamento o material está sujeito a diferentes tipos de deformações, o que irá alterar a morfologia e as propriedades. Essas deformações se resumem a dois tipos de fluxos cisalhamento e extensional, suas cinemáticas são então apresentadas neste capítulo. Depois os princípios dos reômetros extensionais utilizados neste trabalho são mostrados. Por fim, essa parte acaba com uma apresentação das propriedades reológicas de nanocompósitos.

2.3.1 Generalidades

Polímeros são caracterizados pela pseudoplasticidade e pela viscoelasticidade. A viscosidade representa a resistência ao fluxo ou ao escoamento do material. Fluidos que possuem viscosidade constante, independente da taxa de cisalhamento e tempo de cisalhamento a uma determinada temperatura são chamados Fluidos Newtonianos. Esses materiais seguem a equação (1) e irão apresentar a mesma viscosidade independente das tensões ou taxas de deformação aplicadas em uma temperatura fixa. Como exemplo tem-se os líquidos de baixo peso molecular. Os que não apresentam viscosidade constante a uma determinada temperatura, e não seguem a equação (1), são os fluidos Não Newtonianos, que é o caso dos polímeros fundidos e em solução.

Assim, para os fluidos Não Newtonianos a viscosidade varia em função da taxa de deformação. Eles podem ser divididos em: independentes do tempo, dependentes do tempo ou viscoelásticos. Dentre os que são independentes do tempo pode-se ter fluidos pseudoplásticos ou dilatantes. Os materiais poliméricos são fluidos pseudoplásticos: para taxas de cisalhamento muito baixas o comportamento é de um fluido newtoniano e a viscosidade é chamada de viscosidade de cisalhamento zero η_0 ; para taxas intermediárias a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento, segundo a Equação (2) (Lei de Potência); para taxas altas a viscosidade passa a ser constante, independente da taxa de deformação, sendo denominada de viscosidade a taxa de cisalhamento infinito η_∞ .

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (1)$$

onde: σ é a tensão η é a viscosidade e $\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação

Na região entre η_0 e η_∞ a viscosidade pode ser representada pela Lei da Potência:

$$\eta = m \dot{\gamma}^{n-1} \quad (2)$$

onde: η é a viscosidade, $\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação n , m é consistência da Lei de Potência e n índice da Lei de Potência.

Os polímeros também são viscoelásticos, isto é, possuem um comportamento intermediário entre o comportamento de um sólido Hookeano e o comportamento de um fluido Newtoniano. Como pode ser visto na Figura 8, para o comportamento Hookeano, ao se aplicar uma força, a deformação elástica é instantânea, e com a liberação da força aplicada a deformação é totalmente recuperada. Para o comportamento Newtoniano a deformação é dependente do tempo e após a liberação da força a deformação não é recuperada; Para materiais viscoelásticos, ao ser aplicada uma força, há uma deformação elástica instantânea, e segue-se uma deformação dependente do tempo (viscosa).

Figura 8. Ao ser aplicada uma força durante um tempo (a), como resposta o material pode se comportar como elástico (b), viscoso (c) e viscoelástico (d) [47]

O comportamento viscoelástico de um material polimérico pode ser dividido em dois regimes: viscoelasticidade linear e viscoelasticidade não linear. O regime de viscoelasticidade linear corresponde a deformações lentas e pequenas, de modo que as moléculas do polímero não são removidas do seu estado de equilíbrio. Como as deformações são pequenas, esse comportamento permite a caracterização dos materiais a nível estrutural. O regime de viscoelasticidade não linear corresponde a deformações maiores e mais rápidas, permitindo haver correspondência com o processamento do material, já que essas deformações correspondem àquelas encontradas nos processos de transformação dos polímeros. Para ambos os casos pode-se ter dois tipos de deformações: deformação de cisalhamento e deformação elongacional, ambas encontradas no processamento de polímeros. Estes dois tipos de deformação são definidos abaixo.

2.3.2 Fluxos para avaliar o comportamento reológico de polímeros

a) Fluxo de cisalhamento

A deformação mais utilizada para o estudo da viscosidade é a de cisalhamento. Ela ocorre em razão do movimento de uma das superfícies em que o polímero está confinado. Como mostra a Figura 9, a placa de cima se movimenta e a de baixo fica parada, e, a força aplicada para que a placa se movimente é tangencial a área da placa de cima, e a velocidade desta é controlada pela viscosidade. A tensão de cisalhamento (τ) é a relação entre a força aplicada (F) e a área (A). E a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) é a mudança de velocidade (dv/dy) através da distância entre as placas.

Figura 9. Fluxo de cisalhamento entre duas placas paralelas, sendo B a distância entre as placas, L o comprimento e τ a tensão de cisalhamento.

Este tipo de fluxo está presente nos reômetros rotacionais de placa paralela e cone placa. Um reômetro rotacional pode ser de dois tipos: tensão ou deformação controlada. No de tensão controlada pode-se realizar ensaios de varredura de tempo, varredura de tensão, cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes e fluência. No de deformação controlada relaxação de tensão, cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes, varredura de tempo e varredura de tensão.

Um dos ensaios mais utilizados é o de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (COPA). Neste ensaio o material é submetido a uma deformação oscilatória ($\gamma(t)$) constante de amplitude constante (ou tensão ($\sigma(t)$)), e é feita uma varredura de frequências (ω). A deformação aplicada faz com que ocorra uma tensão ($\sigma(t)$) na amostra de amplitude ($\sigma_0(t)$). A deformação e a tensão estão defasadas de um ângulo δ , devido ao comportamento viscoelástico do polímero, como mostra a equação:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (3)$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (4)$$

onde: ω é a frequência.

A partir da avaliação da tensão, dois módulos podem ser inferidos:

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad (5)$$

onde: G' é o módulo de armazenamento.

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad (6)$$

onde: G'' é o módulo de perda.

Assim pode-se obter a viscosidade aparente (η^*):

$$|\eta^*| = \frac{\sqrt{(G')^2 + (G'')^2}}{\omega} \quad (7)$$

Antes de se fazer esse ensaio é necessário determinar a região de viscoelasticidade linear. Para tanto é feito um ensaio de varredura de tensão ou de deformação dinâmica para duas frequências diferentes, uma alta (100rad/s) e uma baixa (0,01rad/s) a temperatura constante. Como a região de viscoelasticidade linear é caracterizada pelo comportamento independente do módulo de armazenamento ($G'(\omega)$) e do módulo de perda ($G''(\omega)$), em relação à tensão de cisalhamento ou a deformação de cisalhamento, quando estes polímeros são solicitados mecanicamente em fluxos de cisalhamento oscilatório de baixas amplitudes, é necessário apenas encontrar esta região. As duas frequências são necessárias para maior confiabilidade, e a região de viscoelasticidade linear é encontrada nos patamares das duas curvas.

b) Fluxo Elongacional

No fluxo elongacional o material sofre uma aceleração em direção ao fluxo, e a resistência ao fluxo denomina-se viscosidade elongacional. Pode-se ter três tipos de fluxos elongacionais dependendo do tipo de deformação elongacional que o material está sofrendo, como mostra a Figura 10:

- uniaxial: quando ocorre uma deformação e um esforço resultante na direção do eixo de simetria;
- biaxial: ocorre uma compressão na direção do eixo de simetria e por isso apresenta deformação na direção radial ao fluxo;
- elongacional plana: ocorre quando a velocidade em uma das direções cartesianas é zero.

Figura 10. Geometrias dos fluxos elongacionais: a) uniaxial, b)biaxial e c)extensão planar [48]

Se a viscosidade elongacional não variar com a taxa de elongação, o fluido é chamado troutoniano. A relação entre a viscosidade elongacional Troutoniana e a viscosidade Newtoniana é dada por:

$$\eta_e = 3\eta \quad (8)$$

A deformação elongacional é medida pela deformação de Hencky (ϵ), e a taxa de deformação de Hencky ($\dot{\epsilon}$) é utilizada para descrever o comportamento em extensão simples.

$$\epsilon = \ln\left(\frac{L}{L_0}\right) \quad (9)$$

sendo: L o comprimento final e L_0 o comprimento inicial

$$\dot{\epsilon} = \frac{d \ln(L)}{dt} \quad (10)$$

2.3.3 Reômetros elongacionais

O fluxo elongacional em regime permanente é muito difícil de ser obtido experimentalmente, devido a limitações experimentais, no entanto este fluxo está presente na maioria dos processamentos de polímeros (extrusão, injeção, termoformagem, fiação). Existem basicamente seis tipos de métodos que podem ser utilizados para obter a viscosidade elongacional [49]:

- Aplicação de uma tensão de elongação a uma amostra cilíndrica presa entre duas garras, por meio de um peso, (geometria de Mündstedt).
- Alongamento da amostra por meio de dois conjuntos de rotores girando à mesma velocidade, mas em direções opostas, (geometria de Meissner).
- Aplicação da tensão de elongação a uma amostra presa entre duas garras, uma fixa e a outra se movimentando, a uma dada velocidade.
- Fiação de um fundido através de um capilar, utilizando um pistão e uma polia giratória, em que a força vertical pode ser medida, geometria de Meissner, princípio do Reômetro Goetfaerth.
- Utilização de geometrias especiais que podem ser acopladas a reometria rotacional (SER)
- Estudo do fluxo do polímero através de uma matriz cônica (elongacional).

Nos três primeiros casos, a amostra fica imersa dentro de um banho de óleo de silicone e a taxa de extensão máxima que pode ser alcançada é muito pequena (máximo de 1s^{-1}). Nos três últimos casos, existem várias teorias que podem ser utilizadas para avaliar a viscosidade elongacional.

No presente trabalho será utilizada a matriz elongacional. O princípio deste tipo de reometro está revisto a seguir. Também será explicado o Sentmanat Extensional Rheometer (SER)

2.3.3.1 Matriz Elongacional

A matriz elongacional é uma geometria que pode ser acoplada a uma extrusora seja ela de dupla rosca ou de rosca simples. Ela possui três zonas, como mostra a Figura 11. As zonas 1 e 3 são fendas onde o polímero sofre apenas fluxo de cisalhamento e a zona 2 é uma seção cônica na qual o polímero sofre fluxo de cisalhamento e fluxo de extensão. A temperatura em cada zona é controlada separadamente para se ter uma temperatura homogênea ao longo da matriz. Cada seção de cisalhamento possui dois transdutores de pressão, temos então quatro sensores de pressão P_1 a P_4 .

Figura 11. Matriz elongacional. Esquema da localização dos transdutores de pressão. Adaptado de Braun e Gleissle

Utilizando as quedas de pressões (ΔP) e a vazão do material (Q) pode-se avaliar as tensões de cisalhamento e de extensão de acordo com o Modelo de Cogswell [50]. Este modelo assume as seguintes hipóteses:

- fluido incompressível;
- fluxo unidirecional no canal;
- o esforço de cisalhamento está relacionado com a taxa de cisalhamento de acordo com a Lei de Potência;
- as quedas de pressões devido ao cisalhamento e a extensão podem ser calculadas separadamente, e a soma delas corresponde a queda de pressão total;
- a inércia é desprezível;
- não há efeitos de elasticidade.

Assim, podem ser avaliadas a taxa, a tensão e a viscosidade de cisalhamento de acordo com:

$$\dot{\gamma}_{1,3} = \left(\frac{2n+1}{3n} \right) \left(\frac{6Q}{WH_{1,3}^2} \right) \quad (11)$$

onde: $\dot{\gamma}_{1,3}$ é a taxa de cisalhamento nas zonas 1 e 3 em (s^{-1}), Q é a vazão do material (m^3/s), $H_{1,3}$ é a altura da zona 1 e das zona 3 (m), W é a largura do canal (m) e n é o índice da lei de potência.

A tensão de cisalhamento ($\tau_{1,3}$) nas zonas 1 e 3 é calculada por:

$$\tau_{1,3} = \frac{\Delta p_{1,3} H_{1,3}}{2dl_{1,3}} \quad (12)$$

onde: $\Delta p_{1,3}$ é a variação de pressão das zonas 1 e 3 (Pa), d a densidade (g/cm³) e $l_{1,3}$ é comprimento da zona 1 e da zona 3.

Na equação (11) o fator $\left(\frac{2n+1}{3n}\right)$ é a correção de Rabinowitch para seções planares, esta correção foi adicionada ao modelo [51].

Para calcular a viscosidade de cisalhamento nas zonas 1 e 3:

$$\eta_{1,3} = \frac{\tau_{1,3}}{\dot{\gamma}_{1,3}} \quad (13)$$

Utilizando essa matriz podem ser calculadas também as taxas de extensão dada por:

$$\dot{\epsilon} = \frac{Q}{Wdl_2} \left(\frac{1}{H_3} - \frac{1}{H_1} \right) \quad (14)$$

A tensão elongacional σ_{ext} corresponde a queda de pressão devido ao fluxo elongacional dp_{2ext} .

A pressão total nessa equivale a:

$$dp_{total} = dp_{2cisalhamento} + dp_{2extensional} \quad (15)$$

A tensão elongacional (σ_{ext}) corresponde a queda de pressão devido a extensão dp_{2ext} .

Segundo Pabendiskas et al [52] pode-se calcular a queda de pressão devido ao fluxo de cisalhamento na zona de contração através da equação:

$$dp_{cisalhamento} = m \cdot \frac{2 \cdot dl_2}{H_1 - H_3} \left(\frac{2Q}{W} \frac{2n+1}{n} \right)^n \left(\frac{1}{2n} \left(\frac{1}{H_3^{2n}} - \frac{1}{H_1^{2n}} \right) + \frac{1}{W \cdot (2n-1)} \left(\frac{1}{H_3^{2n-1}} - \frac{1}{H_1^{2n-1}} \right) \right) \quad (16)$$

onde m e n são respectivamente, a consistência e o índice da Lei de Potência, que relacionam a tensão com a taxa de cisalhamento.

A tensão extensional ($\sigma_{ext} = dp_{extensional}$) é dada por:

$$dp_{extensional} = dp_{2total} - dp_{2cisalhamento} \quad (17)$$

A viscosidade elongacional é então dada por:

$$\eta_{ext} = \frac{\sigma}{\dot{\varepsilon}} \quad (18)$$

2.3.3.2 Sentmanat Extensional Rheometer (SER)

O SER consiste em uma geometria de dois cilindros, um mestre e outro escravo, que giram em direções opostas, produzindo uma deformação elongacional uniforme na amostra, conforme mostra a Figura 12. Esta geometria está acoplada em um reômetro rotacional. Têm-se uma força tangencial que atua nos dois cilindros resultado da elongação do material. Através da razão da força tangencial pela taxa de deformação calcula-se a viscosidade elongacional.

Figura 12. Reômetro extensional SER. L_0 = Distância entre os eixos, F = Força de tensão, Ω = Velocidade angular de rotação dos cilindros.

Para uma velocidade angular de rotação dos cilindros constante (Ω), a taxa de deformação de Hencky ($\dot{\varepsilon}$) pode ser descrita por:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{2\Omega R}{L_0} \quad (19)$$

onde: R é o raio de cada cilindro e L_0 é a distância entre os eixos.

A resistência do material a deformação elongacional é dada pela Força Tangencial (F) agindo sobre ambos os cilindros. A força que age sobre o cilindro mestre é suportada pela haste e posteriormente pelo transdutor. Assim a força tangencial que atua no cilindro também é transmitida para a haste. Logo o torque T medido pelo transdutor do reômetro é uma função da força tangencial resultante do alongamento da amostra em cada tambor como mostra a Figura 13.

Figura 13. Forças que atuam nos cilindros do SER [53]

A força tangencial (F) no cilindro é contrabalançada pela força (F') que atua no ponto de contato das engrenagens entre os dois cilindros. Isso pode ser resolvido a partir da somatória de momentos sobre o cilindro, que resulta na expressão:

$$F' = \frac{(F + F_F)R}{L_0/2} \quad (20)$$

onde: F_F é qualquer atrito que pode existir entre engrenagens e rolamentos.

A força tangencial que atua sobre o cilindro mestre em si também resulta em uma torção sobre o eixo de transmissão e, portanto, um somatório de momentos no eixo resulta na seguinte expressão:

$$T = \frac{F' L_0}{2 + (F + F_F)R} \quad (21)$$

Substituindo F' tem-se:

$$T = 2(F + F_F)R \quad (22)$$

Como o atrito entre os rolamentos e engrenagens (F_F) é normalmente menor que 2% da força de elongação F , esse termo pode ser negligenciado e a expressão do torque pode ser simplificada:

$$T = 2FR \quad (23)$$

Se não houver um desvio entre as taxas nominais e reais, a área da seção transversal instantânea ($A(t)$), muda exponencialmente com o tempo (t), para uma taxa de Hencky constante, tem-se que:

$$A(t) = A_0 \exp(-\dot{\epsilon} t) \quad (24)$$

onde: A_0 é a área inicial.

Para polímeros após a fusão ocorre uma queda da densidade, que se manifesta com um aumento volumétrico da amostra. Levando isto em consideração, para polímeros fundidos pode ser utilizada a expressão:

$$A(t) = A_0 \left(\frac{\rho_s}{\rho_m} \right)^{2/3} \exp(-\dot{\epsilon} t) \quad (25)$$

onde: A_0 é a área do polímero no estado sólido, ρ_s a densidade do polímero no estado sólido e ρ_m a densidade do polímero no estado fundido.

Para uma taxa de deformação de Hencky constante a força de tração cresce com a função $+\eta_E(t)$, a amostra tensionada pode ser expressa por:

$$\eta_E(t) = \frac{F(t)}{\dot{\epsilon} A(t)} \quad (26)$$

Para elastômeros e polímeros fundidos em extensão constante tem-se:

$$\eta_E(t) = \frac{\sigma}{\dot{\epsilon}} = \frac{(T - T_{offset})}{2R \dot{\epsilon} A_0 \left(\frac{\rho_s}{\rho_0} \right)^{2/3} \exp[-\dot{\epsilon}(t - t_{offset})]} \quad (27)$$

onde T_{offset} é o valor da variação do torque e t_{offset} é o valor da variação da temperatura.

Pode ser visto na expressão 27 que a viscosidade elongacional depende da densidade do polímero no estado fundido. Portanto é necessária a avaliação desse parâmetro, para avaliação da viscosidade elongacional.

Quando se realiza um ensaio de cisalhamento simples a curva obtida é viscosidade em função do tempo. Ao realizar um ensaio no SER a curva obtida é η_E versus t em escala log-log, como mostra a Figura 14. Nota-se que a taxa de Hencky no ensaio de SER varia de 0,003 a 30 s^{-1} . Conforme a taxa aumenta, maior a viscosidade elongacional alcançada. Comparando o ensaio de cisalhamento simples com o ensaio de SER pode-se notar que $\eta_E = 3\eta^*$, como mostra a Figura 14.

Figura 14. Gráfico η_E versus t , para LDPE fundido a 150°C com taxas de Hencky variando entre 0,003- 30 s^{-1} , a linha preta é mostrado a LVE de 3η a partir de ensaio de cisalhamento constante com geometria cone placa [53]

2.3.4 Reologia de Nanocompósitos

A adição de cargas nanométricas altera o comportamento viscoelástico dos polímeros. O módulo de armazenamento e de perda dos homopolímeros apresentam inclinações terminais características iguais a 2 e a 1, respectivamente, em escala logarítmica. Entretanto, ao adicionar argila no polímero ocorre um desvio desse comportamento, assim a inclinação dos módulos tende a diminuir gradualmente, formando quase um patamar (platô), principalmente no caso do G' . Este comportamento já foi observado para nanocompósitos esfoliados e intercalados [54].

Isso pode ser explicado pelo: confinamento das cadeias poliméricas entre as camadas de silicato, formação de uma rede de partículas que se tocam, rotação da partícula devido ao movimento Browniano e energia de ativação do fluxo, sendo que os dois últimos também contribuem para o aumento da viscosidade do sistema. A viscosidade complexa (η^*) também pode apresentar comportamento não terminal. Para nanocompósitos com estrutura intercalada pôde-se observar que à medida que se aumenta a concentração de argila o início da região de pseudoplasticidade se desloca para frequências cada vez menores, até o limite em que não se pode observar o patamar da região linear para nenhuma frequência. Nos materiais esfoliados a anisotropia das lamelas é maior, e estes efeitos são mais consideráveis.

Segundo Morgan [55] a resposta reológica dos nanocompósitos irá variar de acordo com o número de partículas de argila dispersas na matriz polimérica por unidade de volume. Como mostra a Figura 15. Dessa forma, com uma pequena quantidade de partículas tem-se um comportamento típico de homopolímeros, com uma pequena variação na η^* e nos valores de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$, e a estrutura é típica de um microcompósito (a). Aumentando um pouco o número de partículas e a dispersão destas ocorre um aumento na η^* , o que faz com que ocorra uma mudança da inclinação de $G'(\omega)$, que antes possuía valor 2 passa a apresentar valores próximos a 1, tem-se uma microestrutura de um nanocompósito intercalado (b). Aumentando ainda mais o número de partículas e a afinidade polímero/argila, os valores das inclinações de G' e G'' tendem a zero, resultando na resposta pseudosólida, e a microestrutura predominante é a de um nanocompósito esfoliado ou interlacado com alto grau de dispersão das partículas de argila (c). A dispersão e a afinidade polímero/argila é aumentada, $G'(\omega)$ será maior que $G''(\omega)$ para todas as frequências, o que indica uma rede de percolação. resultando em um maior número de partículas de argila por unidade de volume (d).

Figura 15. Representação esquemática da resposta reológica com o aumento do número de partículas por unidade de volume em nanocompósitos [55]

Quando nanocompósitos são testados em Relaxação de Tensão, que consiste em aplicar uma deformação e medir a tensão no regime de viscoelasticidade linear, foi visto que os nanocompósitos relaxam mais lentamente do que o material puro.

Ren et al [56,57] observou que a viscosidade de nanocompósitos medida por cisalhamento oscilatório de grandes amplitudes, é maior do que a viscosidade medida por cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes. Se o compósito é submetido a uma grande deformação, seguido de um ensaio de COPA, a viscosidade neste segundo ensaio de COPA é menor do que a obtida no primeiro ensaio de COPA devido a alinhamento da argila. Vários estudos mostraram que a tensão resultante de um cisalhamento oscilatório de nanocompósitos apresenta um pico de tensão (*stress overshoot*) cuja magnitude irá diminuir se a estrutura argilosa foi previamente alinhada. [54,58,59,60,61,62].

Baseado nestes estudos, Treece e Oberhauser [63] mostraram que o comportamento reológico dos nanocompósitos evolui com o tempo. Após a aplicação de cisalhamento, a estrutura de lamelas se orienta, mas essa orientação não se mantém por muito tempo, desorientando rapidamente. Isto não depende apenas do movimento browniano das moléculas poliméricas. Quando submetidos ao cisalhamento, os nanocompósitos ficam fora do seu estado de equilíbrio, as lamelas ficam orientadas. Quando mantidos a temperatura constante,

durante um intervalo de tempo, observa-se que a viscosidade complexa aumenta com o tempo, pois as lamelas tendem a voltar ao estado de equilíbrio, a desorientação.

Polímeros em geral seguem a Regra de Cox-Merz, onde a $\eta^*(\omega) = \eta(\dot{\gamma})$ para $\omega = \dot{\gamma}$, no caso de nanocompósitos ela geralmente não é seguida [58].

Quando nanocompósitos polímero/argila são submetidos a fluxos elongacionais foi observado que as lamelas tendem a se alinhar de maneira perpendicular ao fluxo. A viscosidade elongacional aumenta conforme a concentração de argila aumenta. Para Okamoto et al [64], o endurecimento pode ocorrer devido a orientação das plaquetas, quando alinhadas. Já Gupta et al [65] atribui o endurecimento ao estiramento das cadeias devido a aproximação das plaquetas de argila.

Capítulo 3. Parte Experimental

Esta parte foi dividida em três tópicos. Primeiramente são listados os materiais utilizados. Após são descritas as condições de processamento e por último são descritas as caracterizações realizadas neste trabalho.

3.1 Materiais

O polímero utilizado neste trabalho é o polipropileno (PP). Estão sendo utilizados três tipos de homopolímeros de PP. Estes foram doados pela empresa Quattor. Na Tabela 2 são apresentadas as principais propriedades e a nomenclatura utilizada.

Tabela 2. Materiais utilizados

Nome Comercial	Nome da Amostra	índice de fluidez - 230°C/216kg (g/10min)	densidade - 23°C (g/cm ³)	$\bar{M}_w$ (*)	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$ (*)
HP502H	PPA	2,2	0,905	569.000	6,3
HP648S	PPB	37,9	0,905	351.800	2,3
HP500G	PPC	1,5	0,905	370.000	5,5

O PPA é utilizado para termoformagem, o PPB é um produto utilizado para injeção e é nucleado com talco e é peroxidado, o PPC é utilizado para sopro, por isso possui uma alta polidispersão.

Os valores de $\bar{M}_w$ e da polidispersão ($\bar{M}_w/\bar{M}_n$) foram obtidos por Vasquez [51] por cromatografia de permeação em gel na temperatura de 140°C e como solvente foi utilizado 1,2,4; triclorobenzeno estabilizado com anti-oxidante.

Esses polímeros foram escolhidos pois o PPA e o PPC possuem valores de polidispersão parecidos mas com valores de $\bar{M}_w$ muito distintos. Já o PPB e o PPC possuem $\bar{M}_w$ parecidos mas valores de polidispersão bem diferentes.

Para a obtenção do nanocompósito, foi utilizado o masterbatch da Nanocor nanoMax®-PP. As informações deste material foram fornecidas pelo fabricante. O fornecedor indicou que o mesmo possui 50% da argila I.44P da Nanocor, sendo esta uma montmorilonita que possui 60% de argila e 40% do modificador orgânico de diaquil dimetil amônio [40]. A estrutura do surfactante é mostrada na Figura 16.

Figura 16. Estrutura do modificador orgânico dialquil dimetil amônio. Fórmula: $[(CH_3)_2R_2 N^+] Cl^-$;
 $R = \sim 70\% \text{ C12 e } \sim 30\% \text{ C14}$ [66]

3.2 Processamento

As amostras foram extrudadas em uma extrusora dupla rosca da Haake, modelo Rheomix PTM16/25D com L/D 26, com temperatura de 190°C em todas as zonas de temperatura, e foram colocadas 4 diferentes porcentagens em peso do masterbatch nos polipropilenos (3, 6, 9 e 12). A velocidade da rosca foi de 70rpm e do alimentador de 17rpm. A amostra ao sair da matriz passa por uma banheira com água a temperatura ambiente onde é resfriada e depois por um granulador, onde a amostra é peletizada. O tempo de residência na extrusora dos compósitos foi de 85s, e a taxa de cisalhamento foi calculada de acordo com a equação (28) e obteve-se $100s^{-1}$.

$$\dot{\gamma} = \frac{\pi DN}{60h} \quad (28) [67]$$

onde $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento, D é o diâmetro da rosca (16mm), N é a velocidade da rosca (70rpm) e h é a espessura da rosca (0,6mm)

Compósitos de PPA e de PPB ambos com 12% de masterbatch foram também obtidos utilizando-se reômetro de torque afim de avaliar o efeito do tempo de residência e da taxa de deformação na morfologia dos compósitos obtidos. As amostras foram preparadas a 190°C por 20min e por 12min. A rotação foi de 25rpm, 50rpm, 100rpm e 200rpm. A taxa de cisalhamento foi calculada através da equação 29.

$$\dot{\gamma} = \frac{2\pi N}{\ln \beta} \quad (29) [68]$$

onde N é a velocidade de rotação dos rotores e $\beta = \frac{Re}{Ri}$ onde Re é o raio da câmara de mistura, que é de 19,7mm e Ri é o raio ocupado pela amostra, neste caso foi considerado 18mm.

As amostras processadas foram prensadas a 190°C na forma de discos com 25mm de diâmetro e 1mm de espessura para os ensaios. As amostras são colocadas no molde, para fundir o material elas ficam por 5 minutos, após é colocada uma pressão de 175 kgf/cm² onde ficam por mais 10 minutos, na metade do tempo a pressão é aliviada e logo se coloca novamente a pressão, isto é feito no intuito de retirar possíveis bolhas de ar.

3.3 Caracterização

3.3.1 Análise Química

O masterbatch foi analisado por espectroscopia por fluorescência de raio-x semiquantitativa e normalizado a 100% com o intuito de saber sua composição, e assim verificar qual o tipo de argila utilizada na sua preparação. Esta análise foi realizada em um aparelho Philips modelo PW2400 no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT), localizado no Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

3.3.2 Difração de Raio-X - DRX

Foi feita a análise do masterbatch para verificar qual o tipo de argila utilizada no masterbatch e dos polipropilenos. Também foi obtido o espaçamento basal nos compósitos. As análises foram feitas na superfície do disco. Foi utilizado um difratômetro de raios-x da PANalytical, modelo X'Pert PRO com detector X'Celerator. A fonte geradora de raios-x foi de cobre, com radiação K α (comprimento de onda 1,54 Å). Foi utilizada uma potência de 45kV e uma corrente de 40mA. As configurações do ensaio foram passo 0,05 e tempo por passo 100s. O valor de 2 θ variou de 1,17° a 90° para as análises das composições e de 1,17° a 10° para verificar o espaçamento basal dos compósitos. O ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização Estrutural no Departamento de Engenharia de Minas da Universidade de São Paulo.

3.3.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

Para verificar os possíveis componentes do masterbatch foi feita a Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier. As amostras foram prensadas até 190°C, formando um filme fino de aproximadamente 150µm. Esse filme é colocado num equipamento Nicolet Magna 560 onde ocorre a varredura com número de onda variando de 400 cm⁻¹ a 4000cm⁻¹. A coleta é feita por transmissão.

Este ensaio foi utilizado para verificar a degradação das amostras durante o ensaio de varredura de deformação, verificando se houve aumento do índice de carbonila.

3.3.4 DSC

As análises de DSC foram feitas para verificar as temperaturas de fusão T_m e de cristalização T_c dos PP's e dos compósitos. Primeiramente foi feito um aquecimento de -60°C a 200°C a uma taxa de 10°C/min para apagar o histórico térmico. Depois é feito um resfriamento a uma taxa de 50°C/min de 200°C a -60°C. Por fim é feito um segundo aquecimento de -60°C a 200°C a uma taxa de 10°C/min. Foi utilizada atmosfera de nitrogênio com fluxo de 10ml/min. O ensaio foi realizado em um equipamento DSC 60 da Shimadzu no Laboratório de Materiais da Faculdade de Tecnologia de São Paulo (FATEC-SP).

O cálculo da cristalinidade foi realizado através da eq.(29):

$$X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_{100\%}} \quad (29)$$

onde: ΔH é a entalpia de fusão medida para uma dada amostra, e $\Delta H_{100\%}$ é a entalpia de fusão do material 100% cristalino (para o PP = 209 J/g)

3.3.5 Termogravimetria TG

As análises de TG foram feitas para verificar o teor de sal e de argila do masterbatch. Foi utilizada aproximadamente 50mg de amostra. Este ensaio foi realizado em duas etapas, na primeira a amostra foi de 20°C até 90°C a 10°C/min e permaneceu por 40min em 90°C, isto para garantir que não houvesse água na amostra. A segunda etapa as amostras foram de 90°C até 1000°C a 2°C/min. Também foram realizadas isotermas a 200°C para verificar a estabilidade térmica, também em duas etapas para garantir que as amostras não possuíam água. Foi utilizada atmosfera de argônio com fluxo de 40ml/min. As análises foram realizadas

em um equipamento TGA/DTA/DSC simultâneo, modelo Labsys EVO, da empresa Setaram. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM), localizado na Faculdade de Tecnologia de São Paulo (Fatec-SP).

3.3.6 Pressão-Volume- Temperatura - PVT

O ensaio de PVT proporciona uma relação entre o volume específico (cm^3/g) e a temperatura em diferentes pressões. A partir dos resultados obtidos calcula-se a densidade do material que é o inverso do volume específico. Esse dado é necessário para avaliar a viscosidade elongacional como visto nas equações acima.

O ensaio foi feito apenas a pressão atmosférica, e nas temperaturas de 170°C, 180°C, 190°C e 200°C. O ensaio foi realizado com um acessório de PVT acoplado a um reometro capilar. Os ensaios foram realizados utilizando um equipamento Smart Rheo da CEAST, mostrado na Figura 17, no Laboratório de Permeação e Sorção no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos.

A Figura 18a mostra a imagem da parte inferior do equipamento, por onde é inserida a matriz PVT ($d=15\text{mm}$ e $l=60\text{mm}$) (com a estrutura aberta para vazar o material).

O princípio do equipamento consiste em colocar uma quantidade conhecida ($\sim 6\text{g}$) de material no barril (orifício superior –Figura 18b). O material é compactado pelo operador com auxílio de um pistão e aquecido até a temperatura máxima do ensaio, que no caso foi de 200°C (e o material fica na coluna, e espera aquecer até 200°C). O excesso de material é expurgado de forma a manter no barril um volume de material que foi pré-determinado quando se fixou uma altura inicial no início do ensaio (35mm) (jogado pra fora e a estrutura é fechada). Depois de fechada a saída da matriz PVT o ensaio é iniciado. Para compactar o material é aplicada uma pequena pressão inicial (5MPa), e no momento de medir o valor do volume específico o equipamento libera esta pressão até que ela atinja a pressão atmosférica, que no caso é a pressão 0 do equipamento, e calcula a altura do pistão no momento em que esta pressão é atingida. O volume específico é calculado pelo equipamento dividindo o volume pela massa inicial. As medidas são realizadas em cada temperatura pré-estabelecida partindo da temperatura mais alta. Assim, depois de realizada a medida na temperatura de 200°C o equipamento é resfriado (resfriamento natural pelo contato com o ar) até a temperatura de 190°C, a temperatura é estabilizada e um novo valor de volume é medido. Este

procedimento de resfriamento é repetido até que os valores de volume para cada temperatura tenham sido medidos.

Figura 17. Equipamento utilizado no ensaio de PVT

Figura 18. Imagem da parte inferior(a) e superior (b) do equipamento.

3.3.7 Microscopia Óptica (MO)

A avaliação da dispersão da argila no material numa escala micrométrica foi realizada utilizando-se microscopia óptica. Foi utilizado um microscópio Olympus BX50 com auxílio de um estágio a quente Mettler Toledo FP-82 HT. As amostras foram prensadas até 190°C, formando um filme fino de aproximadamente 150µm e assim possibilitando a observação da microestrutura. As fotos foram tiradas com uma câmera CCd acoplada ao microscópio.

3.3.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises MET foram realizadas para observar a dispersão da argila na matriz polimérica. As amostras foram cortadas pela técnica de ultramicrotomia criogênica, e o

equipamento utilizado foi um ultramicrotomo criogênico Leica EM-UC6, as amostras foram cortadas à temperatura de -60°C com lâminas de diamante Diatome, e sua espessura varia entre 50 e 70 nm.

Algumas microscopias foram obtidas após a realização dos ensaios reológicos, estas foram congeladas com o jato de ar comprimido. As amostras possuem geometria discoidal, e são indicadas três direções, z que indica a superfície da amostra, t a direção tangencial e r a direção radial, como mostra a Figura 19. Os cortes foram feitos na direção radial r do corpo de prova.

Figura 19. Amostra em disco, indicação das direções de análise (z análise da superfície, t análise tangencial da amostra e r análise radial da amostra)

O microscópio utilizado foi o TECNAI 10 operado a 80kV e com corrente de emissão de $5\mu\text{A}$, localizado no Laboratório de Patologia no Instituto do Coração.

3.3.9 Medidas Reológicas

As caracterizações reológicas foram realizadas no regime de viscoelasticidade linear e não linear. Foram utilizados dois reômetros rotacionais: o *Anton Paar* MCR501 de tensão e/ou deformação controlada e o ARES-LSII (TA *instruments*) de deformação controlada, localizados no Laboratório de Análise e Reologia de Materiais Poliméricos no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Para os ensaios de viscoelasticidade linear foi utilizada a geometria placa-placa e atmosfera de nitrogênio. As placas possuem um diâmetro de 25mm e o espaço entre elas durante o ensaio é de 0,9mm. Vários ensaios foram realizados e estão descritos a seguir:

3.3.9.1 Ensaios de Varredura de Deformação

Os ensaios foram realizados no reômetro *Anton Paar* MCR501 utilizando a geometria de placas paralelas e atmosfera de nitrogênio. Com este ensaio foram determinadas faixas de deformação de cisalhamento numa frequência fixa, nas quais o polímero possui um comportamento correspondente ao de viscoelasticidade linear. Para isso são utilizadas duas

frequências: uma baixa (0,1 rad/s) e uma alta (100rad/s) ambas com deformação que varia de 0,1 a 30% a em duas temperaturas 190°C e 200°C. A Figura 20 mostra um exemplo típico de determinação de região de viscoelasticidade linear. É importante também verificar se o $\tan \delta$ também é linear. O $\tan \delta$ é a razão entre G' e G'' .

Figura 20. Gráfico de um ensaio de varredura de deformação de uma amostra de PPA a 200°C

3.3.9.2 Ensaios de Varredura de Tempo

Os Ensaios de Varredura de Tempo foram realizados no reômetro ARES-LSII. Com este ensaio é possível verificar a estabilidade térmica dos materiais durante o ensaio de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes. O ensaio é realizado aplicando uma deformação e uma frequência (ω) fixas e monitorando a viscosidade complexa (η^*), G' e G'' . Se a variação da viscosidade for maior que 10% do valor inicial pode-se considerar que o material degradou ou que a sua morfologia evoluiu, no caso dos nanocompósitos, pois pode-se formar uma rede tridimensional durante a realização do ensaio devido a deformação imposta. Foram utilizados os seguintes parâmetros: 4% de deformação, frequência 0,1rad/s a 190°C e a 200°C por 3h. Apenas para o PPB e seus compósitos na temperatura de 190°C foi utilizada deformação de 5%.

Para o PPB12 foram realizados ensaios em diferentes frequências (0,01rad/s; 1 rad/s e 10rad/s), e para o PPA foi realizado ensaio a frequência de 0,01rad/s. Estes foram realizados por 3 horas a uma temperatura de 200° C. Neste caso a deformação utilizada foi de 4%.

3.3.9.3 Ensaios de Cisalhamento Oscilatório de Pequenas Amplitudes - COPA

Os ensaios foram realizados no reômetro *Anton Paar* MCR501. Com isso pode-se determinar o módulo de armazenamento (G'), o módulo de perda (G'') e viscosidade complexa (η^*) em função da frequência de oscilação. A varredura de frequência foi subdividida em duas regiões: altas frequências (300 a 0,1 rad/s) e baixas frequências (0,1 à 0,01 rad/s), sendo que para cada região, deformação de cisalhamento aplicada corresponde a região de viscoelasticidade linear encontrada no ensaio de varredura de deformação. E as temperaturas utilizadas foram de 190°C e 200°C.

Foram realizados sequências de ensaios de COPA do PPB12 de 300 a 0,01 e de 0,01 até 300 rad/s em amostras diferentes e na mesma amostra, para se avaliar a histerese dos ensaios.

3.3.9.4 Matriz Elongacional

Os ensaios foram realizados utilizando uma matriz planar, acoplada a uma extrusora de dupla rosca da Haake, modelo Rheomix PTM16/25D, a uma bomba de fundido (para estabilizar o fluxo) e a um anel de aquecimento (para ajudar a manter a temperatura do polímero fundido constante durante o trajeto entre a matriz elongacional e a bomba de fundido). A matriz planar é constituída de duas zonas de cisalhamento conectadas através de um canal de contração abrupta, na qual existe fluxo de cisalhamento e extensão. Cada seção de cisalhamento possui dois transdutores de pressão e duas zonas de aquecimento. Como visto na Figura 11. A temperatura utilizada foi de 190°C.

Capítulo 4: Resultados

Nesta parte são apresentados e discutidos os principais resultados obtidos. Primeiro é feito um estudo do masterbatch utilizado e depois dos nanocompósitos.

4.1 Estudo do Masterbatch

4.1.1 Análise Química

Foram analisadas duas amostras de *masterbatch*, uma das quais peletizada como recebida da empresa e outra que foi queimada a 700°C por 6h. A Tabela 3 apresenta o resultado da análise por fluorescência do *masterbatch*. A análise foi feita através dos óxidos dos componentes. A argila é uma rocha constituída por argilomineral e minerais acessórios tais como sílica. A argila montmorilonita é um silicato de alumínio magnésio, com cátions mono e bivalentes adsorvidos no espaço interlamelar.

A análise química mostra que o *masterbatch* possui Al, Si e Mg, como esperado. Pode-se observar a existência dos cátions monovalentes Na e K e do bivalente Ca. O Cl vem da troca do cátion metálico Na (cátion predominante) por cátion orgânico (cloreto de dialquil dimetil amônio) por isto só aparece no masterbatch. O Fe advém da substituição isomórfica de Al e Mg pelo Fe.

Dessa forma, os principais elementos químicos de uma argila estão presentes na Fluorescência.

Para analisar melhor a argila do masterbatch foi realizada uma análise de DRX, o resultado é mostrado a seguir.

Tabela 3: Resultado do ensaio de fluorescência do masterbatch.

	MB (%)	MBqueimado(%)
Na₂O	-	0,14
MgO	0,63	2,49
Al₂O₃	15,61	20,73
SiO₂	70,43	73,73
P₂O₅	-	0,05
SO₃	-	0,12
Cl	0,30	-
K₂O	-	0,07
CaO	-	0,09
TiO₂	0,33	0,11
Fe₂O₃	12,52	2,49
ZnO	0,10	0,01
SrO	0,03	-
ZrO₂	0,07	-
PbO	0,03	-
NiO	-	0,01

Na Tabela 3 é possível observar que o teor de ferro diminui significativamente do MB para o MB queimado. Essa análise foi repetida dando os mesmos resultados. Todavia é pouco provável que o ferro “saiu” da amostra durante a queima. Portanto o resultado obtido deve ser resultante de uma limitação da técnica.

4.1.2 Difração de Raio-X (DRX)

A Figura 21 mostra a análise de DRX do masterbatch queimado. O masterbatch foi levado ao forno por 6h a 700°C para queimar todo o polímero e restar apenas a argila. Os principais picos referentes ao argilomineral montmorilonita estão identificados na difratograma como MMT, na Figura 18, em 2 theta = 9,206°; 19,206°; 35,052°; 54,602°; 61,622°; 73,114°. Outro pico presente nas curvas de difração refere-se ao quartzo, referenciado na Figura 21 pela nomenclatura Q (em 2 theta = 22,05°; 26,75° e 51,53°), mineral acessório frequentemente encontrado em argilas naturais[69].

A análise química mostra que o masterbatch possui os elementos químicos presentes na argila e o DRX mostra que o masterbatch possui todos os planos cristalográficos característicos de uma argila montmorilonita.

Figura 21. Análise de DRX para o MB queimado

A Figura 22 mostra a análise do masterbatch antes de ser queimado. O pico em que 2 theta é igual a 3,642° indica o espaçamento basal da argila e o pico em 7,122° é o pico secundário. Utilizando a Lei de Bragg ($\lambda=2d\sin\theta$) tem-se que a distância interlamelar d_{001} é 2,423nm, isto indica que o polímero penetrou nas lamelas de argila, podendo já se ter um nanocompósito intercalado.

Figura 22. Análise de DRX para o MB

São observados ainda os picos em 2 theta igual a: 14,198; 17,006; 18,67; 21,166 e 21,998 que correspondem aos planos (110), (040), (130), (111) e (041) da fase cristalina α , forma monoclinica do PP [70]. Lembrando que o polipropileno isotático é um material

polimórfico e apresenta diferentes formas cristalinas, com a monoclinica α , hexagonal β e triclínica γ .

4.1.3 Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier

A Figura 23 mostra o resultado da análise por espectroscopia no infravermelho do MB e do PPA puro. Os picos em 3629cm^{-1} , 1039cm^{-1} , 600cm^{-1} e 400cm^{-1} estão relacionadas com as vibrações Si-OH, Si-O e Al-O presentes na argila. Existem ainda picos na região de 1540cm^{-1} a 1870cm^{-1} , que podem ocorrer devido as vibrações de deformação axial de C=O, esta faixa pode ser encontrada em cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos, lactonas, halogenos de acila, anidridos de ácidos, amidas e lactanos [71].

Sclavons [72] sugere três picos para o anidrido maleico, em 1792cm^{-1} é a absorvância do estiramento simétrico C=O do anidrido succínico, 1784cm^{-1} é a absorvância do estiramento simétrico do poli(anidrido maleico) e 1715cm^{-1} é a absorvância do estiramento simétrico C=O do ácido carboxílico. O pico em 1792cm^{-1} é obtido com o material bem seco, e o de 1715cm^{-1} é obtido quando o material ainda está um pouco úmido, isso faz com que o anel abra e forme ligações OH.

Na Figura 23 observa-se o pico em 1715cm^{-1} , o que pode indicar que o material possua anidrido maleico em sua composição.

Figura 23. Infravermelho das amostras do Masterbatch e do PPA

4.1.4 Termogravimetria

Para verificar a quantidade de sal e de argila presente no MB foi realizado a termogravimetria do MB, da argila da Nanocor I.44P, que é a argila contida na MB, do surfactante praepagem que é um cloreto de dioctadecil dimetil amônio que possui 2 cadeias de metil e 2 alquilicas, logo é parecido com o surfactante da argila como mostra a Figura 24.

Analizando a perda de massa da argila pode-se observar que 37,5% de massa foi queimada, este valor indica a quantidade de sal quaternário presente na argila. Já para o MB restou apenas 31,4% da massa inicial, indicando a quantidade de argila presente na mistura, pois o polímero, o sal e aditivos foram queimados.

Segundo o fabricante o MB possui 50% de argila. Sabendo que a argila possui 37,5% de sal, em 50% de argila teremos 18,75% de sal. Somando este teor de sal com a quantidade que restou de argila no MB, tem-se 50,15% de argila+sal, o que corrobora com a informação do fabricante.

Analizando a dTg verifica-se que a argila tem dois picos: em 300,19°C e 362,55°C. O MB também possui dois picos: em 312,75°C e em 393,13°C. O sal possui dois picos em 203,6°C e 354,43°C.

O primeiro a começar a perder massa é o sal, depois a argila e o MB começam quase juntas, mas ao aumentar um pouco a temperatura a massa do MB decresce mais rapidamente devido a presença do polipropileno.

Figura 24. Gráfico de perda de massa em função da temperatura (a) e dTg em função da temperatura (b).

Desta forma pode-se dizer que o MB é composto por 50% de argila+sal e 50% de polímero e outros aditivos. Dentre estes aditivos encontra-se o anidrido maleico, que ajuda o PP a ter afinidade com a argila. A argila adicionada é uma montmorilonita.

4.2. Estudo do PP

4.2.1 Difração de Raio-X – DRX

A Figura 25 mostra as análises de DRX feitas para os PPs puro e para o masterbatch com 2theta variando de 1,17° a 90°. A Tabela 4 mostra os principais picos encontrados nestes materiais. Os picos do MB 2theta=3,64° e 7,12°, como explicado anteriormente, são os picos do espaçamento basal da argila. Os picos em **negrito** correspondem aos planos (110) (040) (130) (111) e (041) da fase α do PP.

Outros picos também são comuns aos PPs, no entanto para o PPB existem dois picos que não são observados para os outros PP's. Estes picos são 2theta= 2,03° e 9,62°. Estes picos indicam que o PPB é nucleado com talco e é peroxidado.

Figura 25. Análise de DRX para as amostras de PPA, PPB, PPC e MB

Tabela 4: Principais picos observados no ensaio de DRX para as amostras de PPA, PPB, PPC e MB

PPA	PPB	PPC	MB
	2,03		
			3,64
			7,12
	9,62		
14,15	14,20	14,15	14,20
16,95	17,00	16,95	17,01
18,57	18,67	18,57	18,67
21,22	21,27	21,27	21,17
21,84	21,95	21,84	21,99
25,48	25,53	25,48	24,55
			26,73
28,50	28,76	28,50	
29,12	29,15	29,12	
42,85	43,00	42,90	

4.3 Estudo dos Compósitos

4.3.1 Caracterização em função da Concentração de Masterbatch

4.3.1.1 Difração de Raio-X – DRX

A Figura 26 mostra as análises de DRX para o PPA e seus respectivos compósitos. A Tabela 5 mostra o espaçamento basal de todos os compósitos, calculado utilizando a Lei de Bragg correspondente ao plano 001. Como anteriormente já mostrado o masterbatch possui um espaçamento basal de 2,4nm. Todas as misturas apresentaram um espaçamento maior do que o masterbatch, isto pode indicar que o PP entrou nas camadas de argila.

A Tabela 5 mostra que o espaçamento entre as lamelas diminui com o aumento da concentração de MB para todos os tipos de PP, uma possível explicação é a saturação das amostras.

Figura 26. Análise de DRX para amostras de (a) PPA e seus compósitos, (b) PPB e seus compósitos e (c) PPC e seus compósitos com seus respectivos espaçamentos basais

Tabela 5. Valores dos espaçamentos basais para todos os compósitos

	2theta(°)	d (nm)
PPA3	3,07	2,87
PPA6	3,42	2,58
PPA9	3,47	2,54
PPA12	3,53	2,50
PPB3	2,54	3,47
PPB6	2,79	3,17
PPB9	2,96	2,98
PPB12	3,11	2,84
PPC3	3,11	2,84
PPC6	3,37	2,62
PPC9	3,47	2,54
PPC12	3,42	2,58

Observa-se que para os compósitos de PPB o espaçamento é maior, isto pode ocorrer pois o PPB é menos viscoso. Vaia [73] avaliou 4 diferentes massas molares de PS utilizando fluorhectorita organofílica e Koo [74] estudou MAgPP com massas molares diferentes e foram observados que materiais intercalados/esfoliados são mais facilmente obtidos quando se utilizam polímeros menos viscosos. Há outros estudos que dizem o oposto: Fornes [75] estudou PA6 com três diferentes viscosidades e Kim [76] estudou PP com diferentes viscosidades e constatou que quanto maior a viscosidade do polímero maior a facilidade de obtenção da estrutura esfoliada, pois ocorre uma transferência maior de força ou energia que

promove a separação das camadas. Já para Okamoto [77] não importa a matriz, o espaçamento final é sempre parecido (aproximadamente 3nm) devido a atração interfacial entre as lamelas.

4.3.1.2 DSC

A Figura 27 mostra as curvas obtidas durante o segundo aquecimento e o resfriamento da amostra de PPB. É possível observar um pequeno deslocamento dos picos para temperaturas mais elevadas conforme aumenta o teor de masterbatch.

Figura 27. Curvas obtidas no DSC segundo aquecimento (a) e resfriamento (b).

A Tabela 6 mostra os valores das temperaturas de cristalização e de fusão para o PPA, PPB e alguns dos seus compósitos. Para o PPC não foi realizado, pois este possui características semelhantes com o PPA. Para ambos ao adicionar argila ocorre um aumento da temperatura de cristalização, indicando que o masterbatch tem um efeito de nucleação nas cadeias do PP, este efeito deve ser oriundo da presença da argila presente no masterbatch.

Tabela 6. Temperaturas de cristalização (Tc) e de fusão(Tm)

	Tc (°C)	Tm (°C)
PPA	107	162
PPA3	108	162
PPA12	110	161
PPB	112	161
PPB3	115	162
PPB12	117	162

Para verificar o teor de cristalinidade dos PPs e dos compósitos foi feito o cálculo da cristalinidade. Como esperado conforme aumenta a quantidade de masterbatch, o teor de cristalinidade também aumenta devido ao efeito nucleante.

Comparando o teor de cristalinidade do PPA e do PPB verifica-se que o PPB possui um maior teor de cristalinidade, pois este possui talco que atua também como um agente nucleante.

Tabela 7. Valores de teor de cristalinidade dos PPs e dos compósitos

Material	Teor de Cristalinidade (%)
PPA	32,0
PPA3	39,6
PPA12	42,2
PPB	42,9
PPB3	45,0
PPB12	51,1

4.3.1.3 Pressão-Volume- Temperatura - PVT

A Figura 28 mostra as análises de PVT para os polímeros e seus respectivos compósitos. Na Figura 28a é possível verificar que o PPB, possui uma menor densidade que os demais para todas as temperaturas utilizadas. De maneira geral (Figura 28b, c e d) pode ser visto que a densidade cresce de maneira continua conforme a concentração de masterbatch aumenta.

Figura 28. Ensaio de PVT comparando o masterbatch e os PP's (a), o PPA e seus compósitos(b), o PPB e seus compósitos(c) e o PPC e seus compósitos(d).

Para verificar os resultados foi feita uma lei de misturas. Na Tabela 8 são comparados os valores teóricos (lei de misturas) e experimentais dos compósitos de PPA3 e PPB12. É possível verificar que os erros percentuais obtidos são menores que 5% para todos os compósitos (anexo A), dessa forma pode-se dizer que os resultados estão dentro do esperado, e a medida corrobora com o teórico. Resultados similares foram obtidos para todos os compósitos.

Tabela 8. Valores obtidos pela lei das misturas e os erros percentuais dos valores experimentais e teóricos

Temperatura (°C)	PPA3			PPB12		
	experimental	Teórico	erro percentual(%)	experimental	teórico	erro percentual(%)
200	0,750	0,735	1,991	0,736	0,722	1,885
190	0,755	0,741	1,899	0,749	0,737	1,564
180	0,760	0,746	1,846	0,755	0,743	1,646
170	0,765	0,751	1,864	0,762	0,749	1,710

4.3.1.4 Microscopia

A Figura 29, mostra a micrografia ótica do masterbatch. É possível verificar que o masterbatch está bem disperso, mas possui partículas de argila grandes.

Figura 29. Micrografia ótica do masterbatch.

A Figura 30 mostra a microscopia de transmissão do MB. É possível verificar que há uma grande quantidade de argila, formando aglomerados.

Figura 30. Microscopia de transmissão do MB.

A Figura 31, mostra as micrografias óticas dos compósitos do PPA3, PPA12, PPB3 e PPB12, pode-se observar que a quantidade de argila aumenta conforme aumenta a

porcentagem de masterbatch, no entanto, o número de aglomerados também aumenta. Isso também é observado para os compósitos do PPC (as micrografias para esses compostos são apresentadas no anexo B).

Figura 31. Micrografia ótica do PPA3(a), PPA12 (b), PPB3(c) e PPB12 (d).

A Figura 32 mostra as microscopias eletrônicas de transmissão para o PPA12 e para o PPB12. Ambos possuem estrutura intercalada, mas para o PPB as lamelas estão mais dispersas. Isso pode ocorrer, pois o PPB é menos viscoso, o que pode facilitar a entrada do polímero entre as camadas de argila.

Figura 32. Microscopias do PPA12(a) e do PPB12(b).

4.3.2 Caracterização em função do Processamento

Para verificar o efeito do processamento foram realizados diversos processamentos no reômetro de torque. Estes estão descritos na Tabela 9.

Tabela 9. Condições de processamento utilizadas

Descrição	Mixer 25rpm	Mixer 50rpm	Mixer 100rpm	Mixer 200rpm	Mixer 25rpm	Mixer 50rpm	Mixer 100rpm	Mixer 200rpm	Extrusora 70rpm
Tempo de Residência (min)	9	9	9	9	20	20	20	20	1,417
Taxa de Cisalhamento (s^{-1})	29,01	58,02	116,02	232,07	29,01	58,02	116,02	232,07	100
Condição	1	2	3	4	5	6	7	8	9

Durante o processamento foi observado que ao aumentar a taxa de cisalhamento ou o tempo de processamento ocorre degradação do polímero. Para verificar foi feito FTIR, este resultado é mostrado na Figura 33. Pode ser visto que nas amostras do PPA apenas as amostras com 20 minutos de processamento apresentam o pico da carbonila (aproximadamente 1720 cm^{-1}). Já para o PPB todas as amostras possuem o pico da carbonila, isto indica que houve uma pequena degradação durante o processamento mesmo utilizando

estabilizante térmico. Esta análise é apenas qualitativa. Portanto a degradação não pode ser quantificada mesmo se notando que as amostras processadas por 20 minutos tiveram uma maior degradação.

Figura 33. Análise de Infravermelho das amostras processada no mixer do PPA (a), e do PPB (b).

A Tabela 10 mostra os principais resultados obtidos para todas as amostras nas diferentes condições.

Os resultados de microscopia ótica indicam que as amostras obtidas com a extrusora são mais homogêneas. As micrografias das amostras obtidas no misturador parecem indicar que para um tempo de residência constante e uma taxa de cisalhamento crescente a dispersão da argila melhora. Todavia esse efeito parece se reverter para as taxas de cisalhamento mais elevadas. Comparando as amostras 3 e 7 que avaliam o efeito do tempo de mistura parece que um tempo de mistura maior resulta em uma pior dispersão. Todavia seria necessário haver resultados de microscopia eletrônica de transmissão para estudar mais profundamente o efeito da taxa de cisalhamento e tempo de residência..

De acordo com as análises de DSC, pode-se observar que: As temperaturas de fusão não são alteradas e que a temperatura de cristalização aumenta ligeiramente com o aumento da taxa de cisalhamento para o mesmo tempo de processamento indicando um efeito mais e mais nucleante das argilas conforme a taxa de cisalhamento aumenta. O aumento do tempo de processamento para fluxos equivalentes (amostras 3 e 7) parece também resultar num aumento da temperatura de cristalização apesar deste aumento estar dentro erro experimental para a amostras o PPA12.

De acordo com o resultado de DRX pode ser visto que:

- Para o PPA12 os valores de espaçamento basal das amostras obtidas no misturador sempre foram maiores do que o valor do espaçamento basal da amostra obtida na extrusora. No caso do PPB, isto aconteceu para tempo de residência de 20 minutos e para velocidade de rotor acima de 100 rpm no caso de um tempo de residência de 9 minutos.
- Para o PPA a velocidade maior dos rotores para um tempo de residência constante não pareceu afetar o espaçamento basal. No caso do PPB a velocidade maior dos rotores para um tempo de residência de 9min resultou num maior espaçamento basal, mas no caso do tempo de residência de 20min, o espaçamento basal diminui, isso pode ter ocorrido devido a maior degradação deste polímero com este tempo.
- Ao aumentar o tempo de residência (vide amostras 3,7) o espaçamento basal para o PPA12 ficou constante. No caso do PPB12 se a taxa de cisalhamento for baixa, o espaçamento interlamelar aumenta, mas se a taxa de cisalhamento aumenta o espaçamento interlamelar diminui, isso pode ocorrer devido a maior degradação.

Tabela 10. Principais resultados das mudanças de processamento

Condição	DRX (nm) PPA12	MO PPA12	Tm(°C) PPA12	Tc(°C) PPA12	DRX (nm) PPB12	MO PPB12	Tm(°C) PPB12	Tc(°C) PPB12
1	2,75		161	106	2,70		162	114
2	2,75		-	-	2,89		-	-
3	2,70		162	110	2,94		162	116
4	2,66		161	110	3,04		162	118
5	2,70		162	110	2,94		162	113
6	2,84		-	-	2,89		-	-
7	2,70		161	111	2,70		162	116
8	2,75		161	111	2,66		162	116
9	2,50		161	110	2,838		162,09	117

4.4 Caracterização Reológica em Cisalhamento

4.4.1 Ensaios de Varredura de Deformação

A Figura 34 mostra o ensaio de varredura de tempo para a amostra de PPA e seus compósitos na temperatura de 200°C. A Tabela 11 apresenta os valores de viscosidade inicial e o percentual de alteração da viscosidade durante o ensaio de varredura de tempo. Analisando a Tabela 11 com a Figura 34 pode ser visto que:

- 1) a viscosidade do PPA no início do ensaio é maior do que a viscosidade dos compósitos contendo 3,6 e 9% de argila no início do ensaio;
- 2) que o PPA puro e PPA contendo 3 e 6 % de masterbatch são estáveis termicamente apresentando variação de viscosidade de menos do que 10%;
- 3) para o PPA, no caso das amostras contendo 9 e 12 % de masterbatch pode ser observado um aumento da viscosidade com o tempo. Isso pode ser devido a uma mudança de morfologia dos compósitos durante o ensaio embora este seja conduzido na região de viscoelasticidade linear;
- 4) a temperatura de 200°C observa-se um maior aumento do PPA contendo 9 e 12% de masterbatch, e com 3 horas a viscosidade continua aumentando, indicando que a morfologia ainda não está estável.

O PPC e seus compósitos possuem um comportamento parecido aos do PPA. No entanto foi possível verificar que com 3h de ensaio todos eles parecem atingir uma morfologia estável. Os resultados de todos os compósitos nas temperaturas de 190°C e 200°C são apresentados no anexo C.

Figura 34. Ensaio de Varredura de Tempo para o PPA viscosidade complexa a 200°C, com frequência de 0,1 rad/s e com deformação de 4%.

A Figura 35 mostra o ensaio de varredura de tempo para a amostra de PPB e seus compósitos. Analisando a Figura 35 com os dados apresentados na Tabela 11 pode ser visto que:

- 1) para todos os compósitos a viscosidade é mais elevada do que a do PP;
- 2) o PP encontra-se termicamente estável pois mostra uma queda de viscosidade de menos do que 5%;
- 3) a viscosidade dos compósitos aumenta com o tempo podendo indicar uma mudança de morfologia. Possivelmente as argilas se desorientam com o tempo. Essa hipótese será confirmada com análises morfológicas (vide a seguir);

Figura 35. Ensaio de Varredura de Tempo para o PPB viscosidade complexa a 200°C, com frequência de 0,1 rad/s e com 4% de deformação

Tabela 11. Valores de viscosidade inicial e da porcentagem de alteração durante o ensaio de varredura de tempo a frequência a 0,1rad/s.

	Viscosidade aparente inicial		Porcentagem de alteração	
	190°C	200°C	190°C	200°C
PPA	15.900 Pa.s	13.800 Pa.s	Queda 1,2%	Queda 1,1%
PPA3	13.100 Pa.s	11.300 Pa.s	Queda 2,9%	Queda 0,6%
PPA6	14.000 Pa.s	11.700 Pa.s	Queda 7,9%	Queda 4,6%
PPA9	15.300 Pa.s	12.200 Pa.s	Aumento 4,5%	Aumento 13,5%
PPA12	17.000 Pa.s	13.700 Pa.s	Aumento 10,4%	Aumento 17,4%
PPB	670 Pa.s	530 Pa.s	Queda 3,3%	Queda 1,6%
PPB3	780Pa.s	600 Pa.s	Aumento 7,5%	Aumento 6,3%
PPB6	910 Pa.s	790 Pa.s	Aumento 18,4%	Aumento 23,1%
PPB9	1.500 Pa.s	1.000 Pa.s	Aumento 39,7%	Aumento 51,9%
PPB12	2.900 Pa.s	3.000 Pa.s	Aumento 65,9%	Aumento 76,9%
PPC	24.000 Pa.s	19.600 Pa.s	Queda 1,3%	Queda 1,1%
PPC3	16.900 Pa.s	15.000 Pa.s	Queda 7,8%	Queda 2,4%
PPC6	18.100 Pa.s	15.600 Pa.s	Queda 6,9%	Queda 10,6%
PPC9	24.500 Pa.s	17.500 Pa.s	Aumento 12,3%	Aumento 9,7%
PPC12	24.700 Pa.s	21.300 Pa.s	Aumento 10,6%	Aumento 13,6%

Essas alterações na viscosidade podem estar ocorrendo devido a:

1) Degradação do surfactante:

A Figura 36 mostra as isotermas a 200°C das amostras de PPA3, PPA12, PPB3 e PPB12. Todas as amostras apresentam estabilidade térmica, não indicando degradação do surfactante.

Figura 36. Isotermas das amostras de PPA3, PPA12, PPB3 e PPB12 a 200°C.

2) Degradação por oxidação do PP:

A Figura 37 mostra as análises de infravermelho para as amostras de PPA, PPA12, PPB e PPB12. Para todas as amostras o pico da carbonila (aproximadamente 1720cm^{-1}) não aparece, indicando que não houve degradação do material durante o ensaio;

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 37. Análises de FTIR antes e após o ensaio de varredura de tempo a 200°C a uma frequência de 0,1rad/s e 4% de deformação para as amostras PPA(a), PPA12(b), PPB(c) e PPB12(d).

- 3) Mudanças morfológicas: foram feitas análises de DRX e MET, o resultado encontra-se abaixo.

A Tabela 12 mostra os valores encontrados dos espaçamentos basais nos ensaios de DRX comparando as amostras antes e após o ensaio de varredura de tempo na temperatura de 200°C. Foram escolhidas quatro amostras de acordo com os resultados obtidos no ensaio de varredura de tempo, o PPA com 6 e com 12% de masterbatch e o PPB com 3 e com 12% de masterbatch. Verifica-se que para o PPA, no compósito com 6% e com 12% de masterbatch o espaçamento basal fica praticamente constante. Já para o PPB3 e PPB12 a distância interlamelar diminuiu o que pode indicar que as lamelas estão se aproximando.

Tabela 12. Espaçamento basal obtido através da Lei de Bragg antes e após o ensaio de varredura de tempo a 200°C a frequência de 0,1 rad/s.

	Antes			Após		
	2 theta(°)	d(nm)	η^* (Pa.s)	2 theta(°)	d(nm)	η^* (Pa.s)
PPA6	3,42	2,58	11600	3,32	2,66	11000
PPA12	3,56	2,50	13700	3,68	2,40	16100
PPB3	2,54	3,47	600	2,86	3,09	640
PPB12	3,11	2,84	3000	3,73	2,36	5300
MB	3,63	2,43	-	-	-	-

A Figura 38 mostra as microscopias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão do PPA12 antes, (estas já foram mostradas na Figura 32. Microscopias do PPA12(a) e do PPB12(b). e foram colocadas para efeito de comparação) e após o ensaio de varredura de tempo na temperatura a 200°C. Após o ensaio as lamelas de argila parecem estar melhor distribuídas. O comprimento das lamelas diminuiu, isso pode ter ocorrido devido ao cisalhamento e a temperatura, como o polímero está fundido, ele se movimenta entre as lamelas.

Figura 38. Amostras de microscopia de transmissão do PPA12 antes(a) e após(b) o ensaio de varredura de tempo a 200°C com frequência de 0,1rad/s e 4% de deformação.

A Figura 39 mostra as microscopias do PPB12 antes, (estas já foram mostradas na Figura 32b e foram colocadas para efeito de comparação), e após o ensaio de varredura de tempo na temperatura de 200°C. É possível verificar que após o ensaio a estrutura parece estar formando uma rede, tipo castelo de cartas. Quando submetidas ao cisalhamento as lamelas são orientadas e saem do seu estado de equilíbrio, durante o tempo de ensaio a temperatura constante as lamelas tendem ao voltar ao seu estado de equilíbrio, por isso a viscosidade aumenta durante o ensaio.

Figura 39. Amostras de microscopia de transmissão do PPB12 antes e após o ensaio de varredura de tempo a 200°C com frequência de 0,1 rad/s e 4% de deformação.

A fim de entender o efeito do tempo na evolução da morfologia durante um ensaio com frequência constante, ensaios de varredura de tempo a várias frequências foram conduzidos a 200°C com 4% de deformação durante 3h para o PPA12 e o PPB12.

As Figuras 40 e 41 mostram os resultados obtidos para PPA12 e PPB 12 respectivamente. Pode ser visto que para ambos materiais que quando a frequência diminui o aumento da viscosidade é maior.

Uma possível explicação desses resultados é dada a seguir: ao ser cisalhado as lamelas saem do seu estado de equilíbrio (ficam orientadas), mas elas tendem a voltar para o estado de equilíbrio, e quanto menor frequência, maior o aumento da viscosidade, pois quanto menor a

freqüência as lamelas possuem mais tempo para relaxar e voltar ao estado não orientado. Entretanto os aumentos de viscosidade para o PPB são bem maiores.

Figura 40. Ensaio de varredura de tempo para o PPA12 realizado a 200°C, com 4% de deformação, durante 3h variando a freqüência.

Figura 41. Ensaio de varredura de tempo para o PPB12 realizado a 200°C, com 4% de deformação, durante 3h variando a freqüência.

A Tabela 13 mostra as T_c , T_m das amostras do PPB12 após o ensaio de varredura de tempo a 200°C por 3h. Pode ser visto que a T_c e a T_m não sofreram alteração após o ensaio para todas as frequências utilizadas, pois os resultados estão dentro do erro indicando que durante esses ensaios não deve ter ocorrido degradação térmica.

A Tabela 14 mostra os valores dos espaçamentos basais obtidos através das análises de DRX. Pode ser visto que o espaçamento basal diminui para todas as amostras durante o ensaio de varredura de frequência. Essa queda foi maior para as amostras cisalhadas a baixas frequências para as quais se observou o maior aumento de viscosidade. Para analisar a morfologia de uma melhor forma foi realizado MET.

Tabela 13. Ensaios de DSC após ensaio de varredura de tempo para diferentes frequências a temperatura de 200°C

	Tc(°C)	Tm(°C)
PPB12	117	162
PPB12 - TS0,01 rad/s	115	162
PPB12 - TS0,1 rad/s	116	162
PPB12 - TS1 rad/s	116	162
PPB12 - TS10 rad/s	115	162

Tabela 14. Espaçamentos basais do PPA12 obtidos através do DRX

	DRX d(nm)
PPA12	2,50
PPA12 - TS0,01 rad/s	2,40
PPB12 - TS0,1 rad/s	2,30
PPB12	2,84
PPB12 - TS0,01 rad/s	2,21
PPB12 - TS0,1 rad/s	2,33
PPB12 - TS1 rad/s	2,36
PPB12 - TS10 rad/s	2,41

A Figura 42 mostra as microscopias de transmissão do PPA12 após o ensaio de varredura de tempo com frequência de 0,1rad/s (esta já foi mostrada, apenas para efeito de comparação) e de 0,01rad/s. Nota-se que ao diminuir a frequência as lamelas parecem estar mais dispersas com algumas partes formando uma estrutura castelo de cartas, mas a estrutura permanece alinhada.

A Figura 43 mostra as microscopias de transmissão após o ensaio de varredura de tempo com frequência de 10rad/s, 0,1rad/s (já mostrada antes Figura 39b mas mostrada de novo para efeito comparativo) e 0,01 rad/s. Os resultados parecem indicar que quando a frequência utilizada diminui, as lamelas estão mais dispersas, e a estrutura de castelo de cartas é mais visível podendo explicar os resultados reológicos observados. Afim de estudar esse efeito de maneira mais quantitativa, análises de

morfologias quantitativas como aquelas apresentados por Carastan et al [78] ou análises de SAXS deveriam ser conduzidas.

Figura 42. Amostras de microscopia de transmissão do PPA12 após o ensaio de varredura de tempo com frequência de 0,1rad/s (a) e 0,01rad/s (b) a 200°C com 4% de deformação.

Figura 43. Amostras de microscopia de transmissão do PPB12 após o ensaio de varredura de tempo com frequência de 10rad/s(a), 0,1rad/s(b) 0,01rad/s(c) a 200°C com 4% de deformação.

4.4.2 Ensaio de Cisalhamento Oscilatório de Pequenas Amplitudes – COPA

A Figura 44 mostra as análises de COPA para o PPA e seus compósitos nas temperaturas de 190°C. No caso da Figura 44b são apenas apresentados os resultados de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ para o PPA puro e para os compósitos com 3% e 12% de masterbatch para fim de clareza da Figura. Pode-se observar que em baixas frequências, os compósitos contendo pequenas concentrações de masterbatch (3% e 6%) possuem uma viscosidade menor, e para concentrações mais altas (9% e 12%) a viscosidade é maior. Uma possível explicação pode estar relacionada pela presença de dois efeitos diferentes concorrentes:

1) a mistura do PP com anidrido maleico pode provocar uma diminuição da viscosidade, resultando em um efeito de plastificante;

2) a adição de argila proporciona um aumento da viscosidade devido a formação de uma estrutura tridimensional. Pode-se observar que em altas frequências os nanocompósitos apresentam viscosidade muito próxima ao do polímero puro, isto se deve ao fato do alinhamento preferencial das camadas de argila e das moléculas do polímero.

O PPC e seus compósitos seguem a mesma tendência do PPA. Todas as análises dos compósitos a 190°C e a 200°C podem ser vistos no anexo D.

Figura 44. Ensaio de COPA do PPA viscosidade complexa a 190°C, com 4% de deformação.

A Figura 45 apresenta as análises de COPA para o PPB e seus compósitos na temperatura de 190°C. No caso da Figura 10 b são apenas apresentados os resultados de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ para o PPB puro e para os compósitos com 3% e 12% de masterbatch para fim de clareza da Figura. Pode-se observar um grande aumento da viscosidade para seus

nanocompósitos. Também é possível verificar uma tendência de deslocamento do início da região de pseudoplasticidade para frequências menores, caracterizando uma estrutura intercalada. A altas frequências os nanocompósitos apresentam comportamento próximo ao do polímero puro, devido ao alinhamento das lamelas de argila e das moléculas poliméricas. A possível estrutura mais dispersa da argila no PPB pode ser oriunda da menor viscosidade do PPB.

No gráfico de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ versus frequência, para baixos valores de frequência, verifica-se a formação de um patamar. Este patamar é o resultado da resposta pseudosólida, que caracteriza uma microestrutura predominante de nanocompósito esfoliado e/ou interlacado, com alto grau de dispersão de partículas de argila na matriz polimérica. Ainda em baixas frequências, para a amostra com mais *masterbatch*, os valores de $G'(\omega)$ ultrapassam os valores de $G''(\omega)$, este comportamento, de pseudosólido, indica que a dispersão das partículas de argila foi aumentada, tendo maior número de partículas de argila por unidade de volume.

Figura 45. Ensaio de COPA do PPB viscosidade complexa a 190°C com 5% de deformação.

A Figura 46 mostra os valores da inclinação da curva $G'(\omega)$ dos PPs e seus compósitos. Para obter o valor dos platôs foi feita a inclinação da reta utilizando os últimos cinco pontos a frequências baixas. Ao adicionar argila a inclinação diminui para todos os compósitos conforma aumenta a quantidade de MB. O platô formado para $G'(\omega)$ é mais notável nos compósitos de PPB. Isso pode ocorrer porque o PPB é bem mais fluido do que o PPA, e, com isso é mais fácil das lamelas se movimentarem formando uma rede tridimensional. Este resultado é característico de nanocompósitos. O platô do PPC é mais notável na temperatura de 200°C. Isso pode ocorrer porque o PPC é um pouco mais viscoso e

a uma temperatura mais alta as cadeias poliméricas conseguem se movimentar um pouco mais.

Figura 46. Valores da inclinação dos platôs

Para um melhor entendimento dos resultados obtidos foram realizados ensaios de COPA da frequência maior para menor e da frequência menor para frequência maior. Os resultados são mostrados abaixo.

Os ensaios de COPA foram realizados em 4 amostras do PPB12 com 4% de deformação, a uma temperatura de 200°C com a frequência variando de:

- 0,01 a 300rad/s
- 300 a 0,01rad/s
- 0,01 a 300rad/s seguido de 300 a 0,01 rad/s
- 300 a 0,01rad/s seguido de 0,01 a 300 rad/s

A Figura 47 mostra o ensaio COPA realizado em duas amostras diferentes, uma com a frequência variando de 0,01-300 rad/s e a outra de 300-0,01rad/s. No gráfico que apresenta a viscosidade complexa em função da frequência é mostrado também o tempo necessário para medida a uma certa frequência ser realizada. Para frequências mais baixas a viscosidade é mais alta no ensaio de 0,01-300 rad/s. Também para o ensaio realizado aumentando a frequência, $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ também cruzam para frequência maiores. No caso do ensaio realizado com frequências aumentando, a viscosidade a 0,01 rad/s foi medida após cerca de

2070s de cisalhamento a 0,01rad/s. No caso do ensaio realizado diminuindo a frequência, a viscosidade a 0,01rad/s foi medida após cerca de 5550 s de cisalhamento a com frequências diminuindo de 300-0,01rad/s. Neste caso quando a viscosidade é medida para uma frequência de 0,01rad/s, a amostra foi cisalhada a várias frequências por varias durações de tempo (6s a 300rad/s, 27s a 190rad/s, 28s a 11 rad/s, 76,4s a 11rad/s, 172s a 1rad/s e assim por diante). Portanto, durante os primeiros 172s iniciais de ensaio que correspondem ao tempo necessário para o material ser cisalhado a 0,1rad/s a estrutura do material foi alinhada. Os 4839s para a frequência diminuir de 0,1rad/s a 0,01rad/s não foram suficientes para o material ter tempo de movimentar as lamelas de forma tão completa e assim formar a estrutura em castelo de carta.

Figura 47. Ensaio realizado em duas amostras de PPB12 diferentes, uma com a frequência variando de 0,01-300 rad/s e a outra de 300-0,01rad/s a 200°C.

A Figura 49 mostra o comportamento reológico do PPB12 a 200° C submetido a uma varredura de frequência de 0,01-300rad/s seguida de uma segunda varredura de frequência de 300-0,01 rad/s e a Figura 50 mostra uma amostra de PPB12 submetida a uma primeira varredura de frequência de 300-0,01rad/s seguida de uma segunda varredura de frequência de 0,01-300 rad/s.

A Figura 48a mostra a superposição da frequência de 300-0,01rad/s da Figura 47 com a primeira sequência com esta mesma variação de frequência da Figura 50. A Figura 48b mostra a superposição da frequência de 0,01-300rad/s da Figura 47 com a primeira sequência da Figura 49 com a mesma variação de frequência. Pode ser visto na Figura 48 que os dados corroboram nos dois casos indicando que os dados são reprodutíveis.

Figura 48. Superposição das curvas obtidas no ensaio de COPA a 200°C para frequência variando de 300-0,01rad/s e na curva de ida de 300-0,01rad/s / 0,01-300rad/s (a) e para frequência variando de 0,01-300rad/s e na curva de ida de 0,01-300rad/s / 300-0,01rad/s para amostra de PPB12.

Pode ser visto da Figura 48 e da Figura 49 que existe uma histerese nas curvas o que indica uma possível evolução da morfologia durante o ensaio reológico. Esta histerese é diferente nos dois casos indicando a importância de se estudar o efeito do tempo de ensaio durante um ensaio de COPA. No caso da Figura 49 pode ser visto que a curva para frequência de 300-0,01 rad/s (volta) apenas para frequências muito baixas ocorre uma diferença da viscosidade, e o $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ se cruzam praticamente na mesma frequência na ida e na volta.

Na Figura 50 para frequência de 0,01-300rad/s (volta) se encontra acima da curva de frequência de 300rad/s até 0,01rad/s. Provavelmente, enquanto a amostra estava cisalhada a 0,01rad/s (por 1940s) a argila ficou mais dispersa. O cruzamento de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ neste caso ocorre antes.

Figura 49. Ensaio realizado na mesma amostra, uma com a frequência variando de 0,01-300 rad/s indo e voltando a 200°C para amostra de PPB12.

Figura 50. Ensaio realizado na mesma amostra, uma com a frequência variando de 300-0,01 rad/s indo e voltando a 200°C para amostra de PPB12.

Para verificar o efeito do tempo foi realizado um ensaio de COPA após um delay de 3h com frequência de 0,01-300 rad/s (Figura 51). Como esperado após 3h a η^* é mais alta em baixas frequências após este delay.

Figura 51. Ensaio COPA do PPB12 antes e após um delay de 3h a 200°C, com 4% de deformação e frequência de 0,01-300rad/s.

4.5 Caracterização Reológica em Elongacional

4.5.1 Matriz Elongacional

A Figura 52 mostra a viscosidade de cisalhamento e de extensão para as várias amostras de polipropileno obtidas utilizando a matriz elongacional para o PPA com seus respectivos compósitos. Taxas de cisalhamento mais altas são obtidas para zona três devido a sua menor espessura, mas como é de se esperar os resultados obtidos na zona 1 e 3 corroboram. Os resultados reportados na Figura 52b indicam que a adição de argila parece aumentar a viscosidade elongacional, mas isso não é muito significativo

Figura 52. Ensaio realizado com a matriz planar na amostra PPA e seus compósitos onde (a) é a viscosidade de cisalhamento e (b) a viscosidade elongacional a uma temperatura de 190°C.

A Figura 53 mostra os resultados para o PPB e seus compósitos. Os resultados obtidos nas zonas 1 e 3 não corroboram, isso pode ocorrer porque o PPB é um material que possui o índice de fluidez muito alto, logo, ele é não indicado para o processo de extrusão e pode não preencher corretamente a matriz. Na Figura 53b é muito notável o aumento da viscosidade elongacional conforme aumenta a quantidade de argila no polímero.

Figura 53. Ensaio realizado com a matriz planar na amostra PPB e seus compósitos onde (a) é a viscosidade de cisalhamento e (b) a viscosidade elongacional a uma temperatura de 190°C.

A Figura 54 mostra o resultado para o PPC, os valores obtidos na zona 1 corroboram com os obtidos na zona 3. Com a adição de argila a viscosidade elongacional diminui. Isto pode ocorrer porque este PP é muito viscoso, e como a taxa de cisalhamento é muito alta, a argila não tem tempo para dispersar, com isso forma-se tactóides de argila que facilitam a vazão, diminuindo a viscosidade.

Figura 54. Ensaio realizado com a matriz planar na amostra PPC e seus compósitos onde (a) é a viscosidade de cisalhamento e (b) a viscosidade elongacional a uma temperatura de 190°C.

As Figura 55 e 56 apresentam uma comparação dos dados reológicos obtidos por reometria rotacional e utilizando a matriz elongacional para o PPA e PPB respectivamente. A Figura 55a apresenta a comparação para o PPA (comportamento similar tem sido obtido para os compósitos com 3 e 6 % em peso de masterbatch) e a Figura 55b apresenta a comparação dos dados reológicos para o PPA com 12 % em peso de masterbatch (comportamento similar

foi obtido para 9% em peso). Pode ser visto na Figura 55a que para $\omega = \dot{\gamma}$ $\eta^*(\omega) = \eta(\dot{\gamma})$ indicando que o PPA segue a Regra de Cox-Merz. No caso do PP com 12 % em peso de *masterbatch* os resultados ficaram diferentes. Isto se deve provavelmente ao alinhamento das argilas na matriz. Comportamento similar já foi visto por outros pesquisadores que mostraram que para nanocompositos a Regra de Cox Merz não é seguida. Os resultados obtidos mostraram que conforme a quantidade de argila aumenta, maior a diferença de $\eta^*(\omega)$ em relação a $\eta(\dot{\gamma})$. Mesmo tipo de comportamento foi observado para o PPC. As análises de todos os compósitos pode ser vista no anexo E.

Figura 55. Comparação de η^* e η longacional em ensaios de COPA e da matriz elongacional para o PPA

Já para o PPB (Figura 56) nem o PPB e nem os nanocompósitos seguem a Regra de Cox-Merz;. Isto pode ser devido ao fato do material não ser apropriado para processo de extrusão.

Figura 56. Comparação de η^* e η longacional em ensaios de COPA e da matriz elongacional para o PPB

Capítulo 5: Conclusões

Neste trabalho, foram obtidas misturas de três tipos de polipropileno com índices de fluidez 1,5; 2,2 e 37,9 g/10min (230°C/216kg) com um masterbatch de PP comercial da Nanocor, o nanoMax®-PP. As concentrações do masterbatch variaram de 3 a 12%. A influencia de várias condições de processamento foi avaliada na morfologia dos materiais obtidos. Os diferentes compostos obtidos foram caracterizados reologicamente no regime de viscoelasticidade linear e regime em fluxos de cisalhamento e de viscoelasticidade não linear em fluxo elongacional.

A análise do masterbatch indicou que esse consiste de uma mistura de PP enxertado com anidrido maleico e uma argila esmectita predominantemente montmorilonita. O masterbatch possui 50% de argila, sendo que desses 37,5% é do surfactante. A análise dos PP indicou que o PP com maior índice de fluidez é nucleado com talco e é peroxidado.

Para todas as amostras de compósitos, a argila estava bem dispersa e um aumento do espaçamento basal foi observado quando comparado aquele do Masterbatch indicando que o PP entrou nas camadas de argila formando uma estrutura intercalada. O espaçamento entre as lamelas diminuiu com o aumento da concentração de MB para todos os tipos de PP possivelmente devido a saturação das amostras. Os resultados de DSC indicaram que o masterbatch possui um efeito nucleante que deve ser oriundo da presença da argila.

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que tempos de processamento longos demais resultaram na degradação dos materiais. Mostraram também que para o caso dos materiais obtidos neste trabalho amostras obtidas em reometria de torque possuem morfologia mais dispersa.

A caracterização reológica mostrou que:

- 1) A viscosidade dos compósitos contendo 3 ou 6% em peso de masterbatch era menor do que a viscosidade dos PP e que a viscosidade dos compostos contendo 9 ou 12 % em peso de masterbatch era maior que a viscosidade dos PP para os dois polímeros com menor índice de fluidez. No caso do material de mais alto índice de fluidez a viscosidade dos compósitos era sempre maior do que aquela do material puro. Esses resultados podem resultar de dois efeitos concorrentes: a presença de anidrido maleico e de argila.
- 2) A viscosidade dos compósitos (para o PP de maior índice de fluidez ou menor viscosidade) aumentou com o tempo devido a evolução da morfologia. Durante o ensaio

de varredura de tempo a argila se dispersou na amostra de PP. Este efeito foi maior quando a frequência de cisalhamento era menor.

- 3) O módulo de armazenamento nos ensaios de COPA a baixas frequências foi maior nos compósitos de PP com baixo índice de fluidez para concentrações de masterbatch acima de 6% do que no PP puro. Para o PP com alto índice de fluidez esse aumento é muito mais significativo e ocorre para todos os compósitos. Para as altas concentrações de masterbatch no polímero ocorreu uma tendência de formação de platô, mais notável no PP de índice de fluidez mais alto.
- 4) O tempo de ensaio pode haver uma influencia muito importante na resposta de um compósito a cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes.
- 5) Os compósitos obtidos neste trabalho não seguem a Regra de Cox-Merz.
- 6) A viscosidade elongacional parece aumentar com a adição de argilas.

Capítulo 6: Sugestões para atividades futuras

Algumas sugestões para trabalhos futuros são dadas a seguir:

- Estudo mais aprofundado do efeito do tempo de residência e tensão de cisalhamento na morfologia dos nanocompósitos obtidos
- Estudo mais aprofundado do efeito do tempo de cisalhamento em ensaios de SAOS
- Estudo do comportamento reológico dos compósitos obtidos em regime de viscoelasticidade não linear.
- Avaliação da viscosidade elongacional dos compósitos utilizando outros métodos experimentais.

Bibliografia

1. Moore, Jr. E. P. Polypropylene Handbook, Hanser/Gardner publications. Munich, 1996
2. Gotsis, A.D.; Zeevenhoven, B.L.F.; Tsenoglou, C; "Effect of long-chain on the rheology of polypropylene", *Journal of Rheology*, v.48 (4), p.895-914, 2004.
3. Claus, G.; Münstedt, H.; "Influence of long-chain branches in polyethylenes on linear viscoelastic flow properties in shear", *Rheological Acta*, v.41, p.232-244, 2002.
4. Langendijk, R.P.; Hogt, A.H.; Buitjenhuijs, A.; Gotsis A. D; "Peroxydicarbonate modification of polypropylene and extensional flow properties", *Polymer*, v.4, p. 10035-10043, 2001.
5. Lee S.H, Cho ENR, Youn JR: "Rheological behavior of polypropylene/Layered Silicate Nanocomposites Prepared by Melt Compounding in Shear and Elongational Flows," *Journal of Applied Polymer Science*, v.103, p.3506-3515, 2007.
6. Galgali G., Ramesh C., Lele, A.; "A rheological study on the kinetics of hybrid formation in polypropylene nanocomposites", *Macromolecules*, v.34, p.852-858, 2001.
7. Botta, L; Scaffaro, R.; Mantia F.P.; Gintcheva N.T. "Effect of Different Matrices and Nanofillers on the Rheological Behavior of Polymer-Clay Nanocomposites", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v. 48, p.344-355, 2010.
8. Laske S.; Kracalik M.; Gschweidl M.; Feuchter M.; Maier G.; Pinter G.; Thomann R.; Friesenbichler W.; Langecker G.R.; "Estimation of Reinforcement in Compatibilized Polypropylene Nanocomposites by Extensional Rheology", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 111, p. 2253-2259, 2009.
9. Koo C.M.; Kim J.H.; Wang K.H.; Chung I.J.; "Melt-Extensional Properties and Orientation Behaviors of Polypropylene-Layered Silicate Nanocomposites", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v. 43, p.158-167, 2005.
10. Souza M. A., Pessan L.A., Rodolfo A. – "Nanocompósitos de Poli(Cloreto de Vinila) (PVC)/argilas organofílicas" *Polímeros: Ciência e Tecnologia*; v. 16, nº 4, p. 257-262, 2006.
11. Rodrigues A. W.; Brasileiro M.I.; Araújo W.D.; Araújo E.M.; Neves G.A.; Melo T.J.A.. – "Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/argila bentonita brasileira: I tratamento da argila e influência de compatibilizantes polares nas propriedades mecânicas" - *Polímeros: Ciência e Tecnologia*; v. 17, nº 3, p. 219-227, 2007.
12. Pan, B., "Photoinitiated grafting of maleic anhydride onto polypropylene", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer chemistry*, v. 42, pp. 1953-1962, 2004.
13. Garcia, M. C. S; "Estudo Teórico de Filme Fino de SnO₂ para Sensoriamento de Gases"; Trabalho de Conclusão de Curso para Título de Tecnóloga em Materiais, Processos e Componentes Eletrônicos - FATEC-SP; São Paulo – SP, 2008.
14. Botelho, K. T; "Síntese de Argilas Organofílicas e sua Incorporação em Polimerização in situ para Obtenção de Nanocompósitos Antichamas de Poliestireno"; Dissertação para Título de Mestre em Engenharia Química – Universidade Federal de Santa Catarina; Florianópolis – SC, 2006.
15. Barbosa, R. Araujo, E.M. Melo, T.J.A. Ito, E.N. – "Preparação de Argilas Organofílicas e Desenvolvimento de Nanocompósitos de Polietileno. Parte 2: Comportamento de Inflamabilidade" – *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.17, nº2, p. 104-112, 2007.
16. Santos P. S. *Ciência e Tecnologia de Argilas*, 2ª Ed., Edgar Blucher, São Paulo, 1989; vol2.
17. Coelho, A. C.V. Santos, P.S. Santos, H.S. – "Argilas Especiais: O que são, preparação e propriedades" - *Química Nova*, v. 30, nº. 1, p.146-152, 2007.
18. Coelho, A. C.V. Santos, P.S. Santos, H.S. – "Argilas Especiais: Argilas Quimicamente Modificadas- Uma Revisão" - *Química Nova*, v. 30, nº 5, p.1282-1294, 2007.
19. Valera T., Carastan D.J. - *Curso ABPol 2008*.
20. Pereira, K. R. O.; Rodrigues, M.G.F.; Días, F.R.V., "Síntese e Caracterização de Argilas Organofílicas: Comparação no uso de Dois Métodos" *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.2, p. 01-08, 2007.

-
21. Carastan, D.J. "Obtenção e caracterização reológica de nanocompósitos de polímeros estirênicos" – Tese de Doutorado apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2007.
22. Silva, A. R. V. e Ferreira, H. C. "Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais" *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.3.2 (2008) 26-35.
23. Vaia, R.A.; Teukolsky, R.K.; Giannelis, E.P. – "Interlayer Structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates" – *Chemistry of Materials*, v. 6, p.1017-1022, 1994.
24. Alexandre, M; Dubois, P. "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials" - *Materials Science and Engineering: R: Reports.*, v.28, p. 1-63, 2000.
25. Liang, Y.; Qian, J.; Cho, J.W.; Psihogios, V.; Lan, T. *Applications of Plastic Nanocomposites*; Additives 2002, Clearwater Beach, FL USA (março 24-27, 2002)
26. Kickelbick, G. "Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale" - *Program Polymer Science*, v. 28, p. 83–114, 2003.
27. Demarquette, N.R.; Carastan, D.J.; Valera, T.S. *Clay containing styrenic compounds*. In *Polymer Nanocomposite: Research Advances*, Thomas, S.; Zaikov, G. Ed., Nova Science Publishers, New York, 2008, 327-378.
28. Kaempfer, D.; Thomann, R; Mulhaupt, R – "Melt compounding of syndiotactic polypropylene nanocompósitos containing organophilic layered silicates and in situ formed core/shell nanopartículas" - *Polymer*, v.43, p. 2909-2916, 2002.
29. Kim, K.N.; Kim, H; Lee, J.W; "Effect of Interlayer Structure, Matrix Viscosity and Composition of a Functionalized Polymer on the Phase Structure of Polypropylene-Montmorillonite Nanocomposites" - *Polymer Engineering and Science*, v.41, nº11, p.1963-1969, 2001.
30. Lee S.H, Cho ENR, Youn JR: "Rheological behavior of polypropylene/Layered Silicate Nanocomposites Prepared by Melt Compounding in Shear and Elongational Flows," *Journal of Applied Polymer Science*, v.103, p.3506-3515, 2007.
31. Cui L.; Khramov D.M.; Bielawski C.W.; Hunter D.L.; Yoon P.J.; Paul D.R.; "Effect of organoclay purity and degradation on nanocomposite performance, Part 1: Surfactant degradation" *Polymer*, v.49, p. 3751-3761, 2008.
32. Cui L.; Hunter D.L.; Yoon P.J.; Paul D.R.; "Effect of organoclay purity and degradation on nanocomposite performance, Part 2: Morphology and properties of nanocomposites", *Polymer*, v.49, p.3762-3769, 2008.
33. Benettia E.M Causina V.; Marega C.; Antonio Marigoa A.; Ferrara G.; Ferraro A.; Consalvi M.; Fantinel F.; "Morphological and structural characterization of polypropylene based Nanocomposites", *Polymer*, v.46, p.8275-8285, 2005.
34. Zhoua Y.; Rangari V.; Mahfuza H.; Jeelani S.; Mallick P.K.; "Experimental study on thermal and mechanical behavior of polypropylene, talc/polypropylene and polypropylene/clay nanocomposites", *Materials Science and Engineering A*, v. 402, p.109-117, 2005.
35. Krump H.; Luyt A.A.S.; Hudec I., "Effect of different modified clays on the thermal and physical properties of polypropylene-montmorillonite nanocomposites" *Materials Letters*, v.60, p.2877-2880, 2006.
36. Marchant D.; Jayaraman K., "Strategies for Optimizing Polypropylene-Clay Nanocomposite Structure", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.41, pp.6402-6408, 2002.
37. Jang L.W.; Kim E.S.; Kim H.S.; Yoon J.S., "Preparation and Characterization of Polypropylene/Clay Nanocomposites with Polypropylene-graft-Maleic Anhydride", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 98, p.1229–1234, 2005.
38. Ratnayake, U.N.; Haworth, B. "Polypropylene- Clay Nanocomposites: Influence of Low Molecular Weight Polar Additives on Intercalation and Exfoliation Behavior", *Polymer Engineering and Science* p.1008-1015, 2006.
39. Thridandapani R.R; Mudaliar A.; Yuana Q.; Misra R.D.K., "Near surface deformation associated with the scratch in polypropylene–clay nanocomposite: A microscopic study", *Materials Science and Engineering A*, v. 418, p.292-302, 2006.

-
40. Tang Y.; Lewin M., "Maleated polypropylene OMMT nanocomposite: Annealing, structural changes, exfoliated and migration", *Polymer Degradation and Stability*, v.92, p.53-60, 2007.
41. Perrin-Sarazin F.; Ton-That M.T.; Bureau M.N.; Denault J., "Micro- and nano-structure in polypropylene/clay nanocomposites", *Polymer*, v.46, p.11624-11634, 2005.
42. Wu J.Y.; Wu T.M.; Chen W.Y.; Tsai S.J.; Kuo W.F.; Chang G.Y., "Preparation and Characterization of PP/Clay Nanocomposites Based on Modified Polypropylene and Clay", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v. 43, p.3242-3254, 2005.
43. Hambir S.; Bulakh N., Kodgire P.; Kalgoankar R.; Jog J.P., "PP/Clay Nanocomposites: A Study of Crystallization and Dynamic Mechanical Behavior", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v. 39, p.446-450, 2001.
44. Modesti M.; Lorenzetti A.; Bon D.; Besco S., "Effect of processing conditions on morphology and mechanical properties of compatibilized polypropylene nanocomposites", *Polymer*, v. 46, p.10237-10245, 2005.
45. Nguyen V.K.; Jin S.H.; Lee S.H.; Lee D.S.; Choe S. "Polypropylene/clay nanocomposites prepared with masterbatches of polypropylene ionomer and organoclay", *Composites Interfaces*, v.13, n.2-3, pp. 299-310, 2006.
46. Lei S.G.; Hoa S.V.; Ton M.T., "That Effect of clay types on the processing and properties of polypropylene nanocomposites", *Composites Science and Technology*, v.66, p.1274-1279, 2006.
47. Callister Jr, W.D. – "Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Introdução". 5ª Edição – Rio de Janeiro - Ed. LTC, 2002.
48. Dealy, J; Wissbrun, K.F. – "Melt Rheology and its role in plastics processing: Theory and Applications", New York, 1999.
49. Macosko C.W. "Rheology, principles, measurements and applications", Wiley VCH, New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, 1994.
50. Cogswell, F.N. – "Converging flow of polymer melts in extrusion dies" – *Polymer Engineering and Science*, v.12, p.64-73, 1973.
51. Vasquez, A.M.A. – "Estudo das Propriedades Reológicas de polipropilenos em fluxos de cisalhamento e fluxos elongacionais" – Dissertação de Mestrado apresentada na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2007.
52. Pabendiskas, A.; Cluett, W. – "Process control for PP degradation during reactive extrusion" – *Polymer Engineering and Science*, v.29, 2001.
53. Manual SER
54. Ren, J.; Silva, A.S.; Krishnamoorti, R. "Linear Viscoelasticity of Disordered Polystyrene-Polyisoprene Block Copolymer Based Layered-Silicate Nanocomposites", *Macromolecules*, v. 33, p.3739-3746, 2000.
55. Morgan, A.B.; Zhao, J.; Harris, J.D. "Rheological characterization of polystyrene-clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion" *Polymer* v.46, p. 8641-8660, 2005.
- 56 Ren, J.; Krishnamoorti, R. *Macromolecules*, 36:4443-4451, 2003.
- 57 Ren, J.; Casanueva, B. F.; Mitchell, C. A.; Krishnamoorti, R. *Macromolecules*, 36:4188-4194, 2003
58. Fornes, T.P.; Yoon, P.J.; Keskkula, H.; Paul, D.R. – "Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight", *Polymer*, v.42, p.9929-9940, 2001.
59. Krishnamoorti, R.; Giannelis, E.P. "Rheology of End-Tethered Polymer Layered Silicate Nanocomposites", *Macromolecules* v.30, p.4097-4106, 1997
60. Solomon, M.J.; Almusallam, A.S.; Seefeldt, K; Somwangthanaroj, A.; Varadan, P. "Rheology of polypropylene/clay hybrid materials" *Macromolecules*, v. 34, p.1864-1872, 2001.
61. Carastan, D.J.; Demarquette, N.R.; Vermogen, A.; Masenelli-Varlot, K. "Linear viscoelasticity of styrenic block copolymers-clay nanocomposites", *Rheologica Acta* v. 47, p.521-536, 2008.
62. Zhao, J.; Mangnem A.M.; Harris, J.D. "Rheological characterization of polystyrene-clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion" *Polymer* v.46, p.8641-8660, 2005.

-
63. Treece, M.A.; Oberhauser, J.P. *Macromolecules*, 40:571-582, 2007.
64. Okamoto, M.; Nam, P.H.; Manti, P.; Kotaka, T.; Hasegawa, N.; Usuki, A. "A House of Cards Structure in Polypropylene/Clay Nanocomposites under Elongational Flow", *Nano Letters* v.1, p.285, 2001.
65. Gupta, R.K.; Pasanovic-Zuyo, V.; Bhattacharya, S.N., "Shear and extensional rheology of EVA/layered silicate-nanocomposites", *Journal Non Newtonian Fluid Mechanical* v.128, p.116-125, 2005
66. Delbem, M.F.; Valera, T.S.; Diaz, F.R.V.; Demarquette, N.R., "Modification of a Brazilian smectite clay with different quaternary ammonium salts", *Química Nova* v.33, p.309-315, 2010.
67. GILES, HAROLD F. JR.; WAGNER, JOHN R. JR.; MOUNT, ELDRIDGE, M. EXTRUSION - The Definitive Processing Guide and Handbook. 2005. William Andrew Publishing/Plastics Design Library
68. Valera, T.S; Demarquette, D.R.; Toffoli S.S., "Effect of Filling Factor on the Determination of Shear Rate and Viscosity from Batch Mixer", *Journal of Polymer Engineering* v.24, p.409-433, 2004.
69. Fichas catalográficas do equipamento de DRX
70. Kojima, M. "Morphology of polypropylene crystals. III. Lamellar crystals of thermally decomposed polypropylene", *Journal of Polymer Science: Part A-2*, v.6, p.1255-1271, 1968.
71. Silverstein, R.M.; Webster, F.X.; Kiemle, D.J. "Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos", 7. Ed, Rio de Janeiro, LTC, 2007.
72. Slavovs M.; Carlier V.; Roover B.; Franquinet P.; Devaux J.; Lecras R. "The Anhydride Content of Some Commercial PP-g-MA: FTIR and Titration", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 62, p.1205-1210, 1996.
73. Vaia R.A.; Jandt K.D.; Kramer E.J.; Giannelis E.P. "Kinetics of Polymer Melt Intercalation", *Macromolecules*, v.28, p.8080-8085, 1995.
74. Koo C.M.; Kim M.J.; Choi M.H.; Kim S.O.; Chung I.J., "Mechanical and Rheological Properties of the Maleated Polypropylene-Layered Silicate Nanocomposites with Different Morphology", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 88, p.1526-1535, 2003.
75. Fornes, T.D.; Yoon, P.J.; Keskkula, H.; Paul, D.R. "Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular Weight", *Polymer*, v. 42, p. 9929-9940, 2001.
76. Kim, K.N.; Kim, H.; Lee J.W., "Effect of Interlayer Structure, Matrix Viscosity and Composition of a Functionalized Polymer on the Phase Structure of Polypropylene – Montmorillonite Nanocomposites", *Polymer Engineering and Science*, v.41, p.1963-1969, 2001.
77. Saito T.; Okamoto M.; Hiroi R.; Yamamoto M; Shiroy T., "Poly(p-phenylenesulfide)-based nanocomposite formation: Delamination of organically modified layered filler via solid-state processing", *Polymer*, v. 48, p.4143-4151, 2007.
78. Carastan, D.J ; Vermogen, A. ; Masenelli-Varlot, K. ; Demarquette, N. R. "Quantification of Clay Dispersion in Nanocomposites of Styrenic Polymers" - *Polymer Engineering and Science*, v. 50, p. 257-267, 2010.

ANEXO A

Lei das misturas

	PPA3			PPB3			PPC3		
Temperatura (°C)	experimental	teórico	erro percentual(%)	experimental	teórico	erro percentual(%)	experimental	teórico	erro percentual(%)
200	0,750	0,735	1,991	0,710	0,699	1,552	0,754	0,749	0,737
190	0,755	0,741	1,899	0,722	0,714	1,189	0,759	0,754	0,646
180	0,760	0,746	1,846	0,728	0,720	1,217	0,764	0,760	0,498
170	0,765	0,751	1,864	0,735	0,725	1,314	0,769	0,765	0,507
	PPA6			PPB6			PPC6		
Temperatura (°C)	experimental	teórico	erro percentual(%)	experimental	teórico	erro percentual(%)	experimental	teórico	erro percentual(%)
200	0,760	0,742	2,456	0,724	0,707	2,470	0,755	0,755	0,021
190	0,765	0,748	2,260	0,734	0,721	1,710	0,759	0,760	0,223
180	0,770	0,753	2,297	0,740	0,727	1,758	0,764	0,767	0,364
170	0,776	0,758	2,325	0,746	0,733	1,799	0,770	0,772	0,279
	PPA9			PPB9			PPC9		
Temperatura (°C)	experimental	teórico	erro percentual(%)	experimental	teórico	erro percentual(%)	experimental	teórico	erro percentual(%)
200	0,773	0,748	3,270	0,735	0,714	2,842	0,781	0,761	2,644
190	0,779	0,755	3,209	0,743	0,729	1,965	0,786	0,767	2,420
180	0,786	0,760	3,344	0,749	0,735	1,805	0,790	0,773	2,145
170	0,792	0,765	3,468	0,754	0,741	1,782	0,796	0,779	2,259
	PPA12			PPB12			PPC12		
Temperatura (°C)	experimental	teórico	erro percentual(%)	experimental	teórico	erro percentual(%)	experimental	teórico	erro percentual(%)
200	0,791	0,755	4,703	0,736	0,722	1,885	0,742	0,767	3,255
190	0,796	0,762	4,459	0,749	0,737	1,564	0,748	0,774	3,312
180	0,801	0,767	4,450	0,755	0,743	1,646	0,754	0,780	3,373
170	0,807	0,772	4,507	0,762	0,749	1,710	0,759	0,785	3,373

ANEXO B

Micrografia Ótica do PPA3(a), PPA6 (b), PPA9(c) e PPA12 (d).

(a)

(b)

(c)

(d)

Micrografia Otica do PPB3(a), PPB6 (b), PPB9(c) e PPB12 (d).

(a)

(b)

(c)

(d)

Micrografia Ótica do PPC3(a), PPC6 (b), PPC9(c) e PPC12 (d).

ANEXO C

(a)

(b)

(c)

(d)

Ensaio de Varredura de Tempo para o PPA viscosidade complexa a 190°C (a) e a 200°C(c), e G' e G'' a 190°C (b) e a 200°C (d).

(a)

(b)

(c)

(d)

Ensaio de Varredura de Tempo para o PPB viscosidade complexa a 190°C (a) e a 200°C(b), e G' e G'' a 190°C (c) e a 200°C (d).

(a)

(b)

(c)

(d)

Ensaio de Varredura de Tempo para o PPC viscosidade complexa a 190°C (a) e a 200°C(b), e G' e G'' a 190°C (c) e a 200°C (d).

ANEXO D

(a)

(b)

(c)

(d)

Ensaio de COPA do PPA viscosidade complexa a 190°C (a) e a 200°C (c) e para o G' e G'' a 190°C (b) e a 200°C(d).

(a)

(b)

(c)

(d)

Ensaio de COPA do PPB viscosidade complexa a 190°C (a) e a 200°C (b) e para o G' e G'' a 190°C (c) e a 200°C(d).

(a)

(b)

(c)

(d)

Ensaio de COPA do PPC viscosidade complexa a 190°C (a) e a 200°C (c) e para o G' e G'' a 190°C (b) e a 200°C(d).

ANEXO E

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

Comparação de n^* e η em ensaios de COPA e da matriz alongacional para o PPA(a), PPA3(b), PPA6(c), PPA9(d) e PPA12(e).

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

Comparação de η^* e nelongacional em ensaios de COPA e da matriz elongacional para o PPB(a), PPB3(b), PPB6(c), PPB9(d) e PPB12(e).

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

Comparação de η^* e $\eta_{\text{elongacional}}$ em ensaios de COPA e da matriz elongacional para o PPC(a), PPC3(b), PPC6(c), PPC9(d) e PPC12(e).