

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,  
METALÚRGICA E MATERIAIS (PPGE3M)**

***GIORDANO PIEROZAN BERNARDES***

**AVALIAÇÃO DE AGENTE DE ACOPLAMENTO POLIMÉRICO NO  
COMPORTAMENTO TÉRMICO DE COMPOSTOS PP/FV**

**Porto Alegre  
2016**

**GIORDANO PIEROZAN BERNARDES**

**AVALIAÇÃO DE AGENTE DE ACOPLAMENTO POLIMÉRICO NO  
COMPORTAMENTO TÉRMICO DE COMPOSTOS PP/FV**

**Dissertação submetida ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia de Minas, Metalúrgica e  
Materiais da Universidade Federal do  
Rio Grande do Sul, como requisito  
parcial à obtenção do título de Mestre em  
Engenharia, modalidade Acadêmica.**

***Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dra. Maria Madalena de Camargo Forte***

**Porto Alegre  
2016**

Bernardes, Giordano Pierozan  
AVALIAÇÃO DE AGENTE DE ACOPLAMENTO POLIMÉRICO NO  
COMPORTAMENTO TÉRMICO DE COMPOSTOS PP/FV - Giordano  
Pierozan Bernardes – 2016

97 f.

Orientadora: Maria Madalena de Camargo Forte.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul,  
Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2016.

1. POLIPROPILENO. 2. FIBRA DE VIDRO. 3. AGENTE DE  
ACOPLAMENTO. 4. ANIDRIDO MALEICO

I. de Camargo Forte, Maria Madalena, orient. II. Título.

**GIORDANO PIEROZAN BERNARDES**

**AVALIAÇÃO DE AGENTE DE ACOPLAMENTO POLIMÉRICO NO  
COMPORTAMENTO TÉRMICO DE COMPOSTOS PP/FV**

**Esta dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais e aprovado em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.**

---

**Prof<sup>a</sup> Dra. Maria Madalena de Camargo Forte**

---

**Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann  
Coordenador do PPG3EM**

**Aprovado em: \_\_/\_\_/\_\_**

**BANCA EXAMINADORA**

**Prof. Dr. Matheus Poletto – UCS/CENT/Bento Gonçalves, RS**

**Prof<sup>a</sup>. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana – UFRGS/PPGE3M**

**Dra. Adriane Gomes Simanke – Braskem S.A/Triunfo, RS**

## TRABALHOS PUBLICADOS

- 1) BERNARDES, G.P and FORTE, M.M.C. *Coupling agent effect on the crystallization of PP/GF compounds*. XI Simposio Argentino de Polímeros (SAP), Santa Fe, Argentina, Novembro 2015.
  
- 2) BERNARDES, G.P e FORTE, M.M.C. **Efeito do agente de acoplamento na cristalização de polipropileno reforçado com fibra de vidro**. 13° Congresso Brasileiro de Polímeros (13° CBPOL), Natal, Brasil, Novembro 2015.
  
- 3) BERNARDES, G.P., SAKAHARA, R.M. and FORTE, M.M.C. **EPDM-g-MA influence on thermomechanical properties of PP/GF compounds**. Brazilian Conference on Composite Materials 3 (BCCM 3), Gramado, Brasil, Agosto 2016 (aceito).

Dedico este trabalho a Deus, minha família João Carlos, Elisete e Guilherme Bernardes, meus padrinhos Eliane Bernardes e Ricardo Maestri por sempre me suprirem com tanta energia e incentivo para vencer mais este desafio.

## AGRADECIMENTOS

- A Deus, pela presença em minha vida e guia para que as ferramentas certas não me faltassem durante a realização deste trabalho.
- Aos meus pais, Elisete e João Carlos, pelo incentivo incondicional e paciência, sobretudo neste período. Ao meu irmão Guilherme, pelo companheirismo e compreensão.
- À Rejane Kraemer Kirchner, pela paciência e amizade.
- À Professora Dra. Maria Madalena de Camargo Forte, meu imenso carinho e admiração durante toda esta jornada. Pelas correções, sugestões e conselhos na vida pessoal e profissional.
- Às doutorandas Paula Cristina Dartora e Elaine Marczynski, pelas contribuições e sugestões ao trabalho e pelo apoio no microscópio óptico, respectivamente.
- Às bolsistas Ana Kelly Cattelan e Alessandra Konrath pelas análises térmicas.
- À empresa Braskem pelo programa de estágio, em especial ao Eng<sup>o</sup> Fábio Lamon e aos pesquisadores Ana Paula de Azeredo e Antônio Carlos Quental pelas orientações muito significativas para o início deste trabalho.
- Ao grande amigo Rogério Sakahara, pelo apoio, discussões e incentivo durante o mestrado e eterna amizade.
- Aos amigos Mara Fernanda Parisoto, Alex Sandre Killian, Iara Kraemer Kirchner, Andreas Campos Wegermann, Bruno Wartchow Laidens, Vicente Froés Moritz e Carlos Henrique Michellin Beraldo pelo incentivo durante este trabalho.
- Aos membros da banca, Dr<sup>a</sup> Adriane Simanke, Prof<sup>a</sup> Ruth Santana e Prof. Matheus Poletto pelas contribuições e sugestões de forma a enriquecer este trabalho.
- A todos os envolvidos do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGE3M) por todo apoio para me viabilizarem esta oportunidade de realizar este trabalho em minha área de atuação.
- E a todos que, direta ou indiretamente, auxiliaram a vencer mais esta etapa na minha vida.

*“A warrior does not give up what he loves, he finds the love in what he does.” (Dan Millman, Way of the Peaceful Warrior: A Book that Changes Lives).*



## RESUMO

Polipropileno (PP) é um termoplástico com ótimo balanço de propriedades, baixo custo e largo espectro de aplicações. Seu uso como material de engenharia é limitado pelos seus valores relativamente baixos de propriedades mecânicas. A adição de reforço ao PP melhora suas propriedades termomecânicas, tornando-o adequado para fabricação de peças de engenharia como composto termoplástico. Fibra de vidro (FV) é o reforço mais empregado em compostos de PP devido a maior resistência mecânica específica gerada no PP e por atuar como agente nucleante. Devido à diferença entre as naturezas das ligações secundárias, há pouca afinidade química entre PP-FV, sendo necessária a modificação interfacial através de agentes de acoplamento poliméricos (AA) para melhorar o desempenho termomecânico deste composto. Averiguou-se neste trabalho a influência de dois AA, um à base de PP e outro à base de EPDM, ambos graftizados com anidrido maleico (PAM e EAM, respectivamente), no comportamento térmico do composto PP/FV. Os compostos PP30FV-AA foram preparados em extrusora dupla rosca ZSK 26, e posteriormente injetados em uma injetora Airburg para obtenção de corpos de prova utilizando teor fixo de 30% FV e teores de 0,5/1,0/2,0% AA. O PP e seus compostos foram caracterizados via microscopia óptica acoplada à placa *Hot Stage*, cristalização isotérmica e não isotérmica por calorimetria (DSC), resistência à deflexão térmica (HDT), morfologia da fratura (MEV) e comportamento viscoelástico (DMA) para analisar a influência do AA e da FV. Os resultados obtidos foram avaliados estatisticamente via metodologia ANOVA (*Analysis of Variance*). O efeito sinérgico FV-AA na cristalização isotérmica do PP foi dependente da combinação temperatura-natureza-teor de AA, sendo a temperatura o fator preponderante. A interação interfacial entre a matriz- reforço foi substancialmente favorecida pelo PAM. O uso de EAM retardou a cristalização do PP, enquanto que o PAM favoreceu este processo. Constatou-se que o AA teve pouca influência no tempo de meia-vida de cristalização nas menores isoterms e, para isoterms mais próximas à fusão do PP, o PAM apresentou menores valores deste parâmetro. Os valores de deflexão térmica foram semelhantes para todas as formulações contendo PAM, enquanto que a adição de EAM decresceu esta propriedade. Em temperaturas inferiores à transição vítrea ( $T_g$ ) do PP, todos os compostos com AA apresentaram menor módulo elástico em relação ao composto puro; em temperaturas superiores à  $T_g$ , o PAM favoreceu aumentou esta propriedade na faixa de temperatura em que o composto usualmente é utilizado.

**Palavras-chave:** polipropileno, fibra de vidro, agente de acoplamento, anidrido maleico.

## **ABSTRACT**

*Polypropylene (PP) features by its properties balance, price and large array of applications. However, its use as engineering component is limited by relative low mechanical properties. PP reinforcement improves its thermomechanical properties, turning it into suitable to produce engineering components as a reinforced thermoplastic composite. Glass fiber (GF) is the most usual reinforce utilized in PP due to its great specific mechanical strength elastic modulus and nucleation capability. In reason of different secondary bonds between PP and GF, it is mandatory to modify the interface between these domains through polymeric coupling agents (CA) to improve thermomechanical performance. It was evaluated the influence of two CA based on PP and EPDM grafted with maleic anhydride (PAM and EAM) on thermal behavior of PP/GF composite. PP30GF-CA composites were prepared in a twin screw extruder ZSK 26 and injected in an injector Airburg with fixed GF content (30%) and different CA contents (0.5/1.0/2.0%). PP and PP composites were analyzed by optical microscopy with Hot Stage, isothermal and non-isothermal crystallization (DSC), as well as viscoelastic behavior. The results were statistically evaluated by ANOVA (Analysis of Variance) methodology. The synergic role between GF/CA in PP crystallization was dependent on temperature-nature-CA content, mainly influenced by temperature. Interfacial adhesion was mainly favored by PAM. The results pointed a possible PP isotherm crystallization retardant by EAM, whereas PAM significantly favored this same process. CA presence in PP30GF composite did not influence crystallization half-life time values in lower isotherms, while in isotherms near PP melting temperature, PAM considerably decreased this parameter. Deflection thermal values were not affected by PAM, while EAM decreased this property in whole formulations. CA did not improve PP/GF elastic modulus below PP glass transition ( $T_g$ ), while in temperatures above  $T_g$ , PAM improved PP-GF this same parameter.*

**Keywords:** polypropylene, glass fiber, coupling agent, maleic anhydride.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1.</b> Relação entre a barreira termodinâmica e o raio do núcleo. ....	25
<b>Figura 2.</b> Formação de cristalitos a partir de lamelas em polímeros semicristalinos. ....	26
<b>Figura 3.</b> Efeito da temperatura na taxa de nucleação homogênea e heterogênea. ....	27
<b>Figura 4.</b> Representação da temperatura de cristalização no parâmetro G.....	28
<b>Figura 5.</b> Tipos de configurações da cadeia do PP.....	31
<b>Figura 6.</b> Tipos de cargas de reforço e orientação em compósitos.....	38
<b>Figura 7.</b> Fluxograma esquemático do processo de produção de compósito termoplástico da Empresa Celanese.....	39
<b>Figura 8.</b> Desenho esquemático do grânulo de composto versus o de compósito termoplástico segundo a tecnologia Celanese.....	39
<b>Figura 9.</b> Fluxograma da preparação dos compostos de PP/FV/AA. ....	42
<b>Figura 10.</b> Fluxograma de caracterização do PP e compostos PP/FV/AA. ....	44
<b>Figura 11.</b> Programação de temperatura na análise de DSC do PP e compostos PP/FV/AA. ....	45
<b>Figura 12.</b> Programação de temperatura na CI do PP e compostos PP/FV/AA. ....	46
<b>Figura 13.</b> Representação da medição de tamanho de cristalito ( $r$ ) em polipropileno a 144°C. ....	47
<b>Figura 14.</b> Programação de temperatura para a determinação de G dos compostos PP/FV. ....	48
<b>Figura 15.</b> Representação da tabela ANOVA com uma variável.....	49
<b>Figura 16.</b> Esquema proposto da interação química entre a matriz de iPP e a interface da FV. ....	50
<b>Figura 17.</b> Micrografias de MEV da superfície de fratura dos compostos de PP30FV-PAM com diferentes teores de AA (150x).....	52
<b>Figura 18.</b> Micrografias de MEV da superfície de fratura dos compostos de PP30FV-PAM com diferentes teores de AA (500x).....	53
<b>Figura 19.</b> Micrografias de MEV da superfície de fratura dos compostos de PP30FV-EAM com diferentes teores de AA (150x).....	54
<b>Figura 20.</b> Micrografias de MEV da superfície de fratura dos compostos de PP30FV-EAM com diferentes teores de AA (500x).....	55
<b>Figura 21.</b> Curvas endotérmicas de DSC do PP puro e do composto PP30FV.....	57
<b>Figura 22.</b> Curvas exotérmicas de DSC do PP e composto PP30FV. ....	57
<b>Figura 23.</b> Curvas endotérmicas de DSC dos compostos PP30FV-PAM. ....	58
<b>Figura 24.</b> Curvas exotérmicas de DSC dos compostos PP30FV-PAM. ....	59
<b>Figura 25.</b> Curvas endotérmicas de DSC dos compostos PP30FV-EAM.....	59
<b>Figura 26.</b> Curvas exotérmicas de DSC dos compostos PP30FV-EAM.....	60
<b>Figura 27.</b> Influência da isoterma no $t_{1/2}$ do PP e compostos PP30FV-PAM.....	62
<b>Figura 28.</b> Influência da isoterma no $t_{1/2}$ do PP e compostos PP30FV-EAM. ....	63

<b>Figura 29.</b> Representação de ANOVA para $t_{1/2}$ dos compostos PP30FV-AA.....	65
<b>Figura 30.</b> Curvas de fluxo de calor vs tempo de cristalização do PP e composto PP30FV.....	66
<b>Figura 31.</b> Curvas de fluxo de calor vs tempo de cristalização para compostos PP30FV-PAM. ....	67
<b>Figura 32.</b> Curvas de fluxo de calor vs tempo de cristalização para compostos PP30FV-EAM. ....	68
<b>Figura 33.</b> Influência da temperatura no parâmetro G dos compostos de PP30FV-PAM. ....	70
<b>Figura 34.</b> Influência da temperatura no parâmetro G dos compostos de PP30FV-EAM. ....	71
<b>Figura 35.</b> Influência da FV e do AA no crescimento dos cristalitos a 144°C no PP puro e compostos PP30FV-20AA (t= 0 min) (10x; escala: 100 $\mu\text{m}$ ). ....	72
<b>Figura 36.</b> Influência da FV e do AA no crescimento dos cristalitos a 144°C no PP puro e compostos PP30FV-20AA (t= 5 min) (10x; escala: 100 $\mu\text{m}$ ). ....	73
<b>Figura 37.</b> Representação de ANOVA para o parâmetro G dos compostos de PP30FV-AA. ....	75
<b>Figura 38.</b> Temperatura de deflexão térmica HDT do PP e compostos PP/FV/PAM.....	76
<b>Figura 39.</b> Temperatura de deflexão térmica HDT do PP e compostos PP/FV/EAM. ....	77
<b>Figura 40.</b> Representação de ANOVA para compostos PP30FV-AA. ....	78
<b>Figura 41.</b> Módulo E' vs temperatura em função do %AA de compostos PP30FV-PAM. ....	80
<b>Figura 42.</b> Módulo E'' vs temperatura em função do %AA dos compostos PP30FV-PAM. ....	81
<b>Figura 43.</b> Módulo E' vs temperatura em função do %AA dos compostos PP30FV-EAM. ....	82
<b>Figura 44.</b> Módulo E'' vs temperatura em função %AA dos compostos PP30FV-EAM.....	83

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Propriedades mecânicas de PP reforçado por carga mineral. ....	34
<b>Tabela 2.</b> Comparação das propriedades termomecânicas de compostos/compósitos de PP. ....	37
<b>Tabela 3.</b> Influência do comprimento da FV em composto/compósito de PP/FV .....	40
<b>Tabela 4.</b> Relação dos materiais empregados para a preparação dos compostos PP/FV/AA....	42
<b>Tabela 5.</b> Formulação dos compostos de PP/FV/AA e temperaturas de processamento. ....	43
<b>Tabela 6.</b> Condições de injeção do PP e compostos PP/FV/AA. ....	43
<b>Tabela 7.</b> Principais variáveis utilizadas na ANOVA e respectivas variáveis-respostas. ....	49
<b>Tabela 8.</b> Valores das principais transições térmicas no PP e compostos PP30FV-AA. ....	61
<b>Tabela 9.</b> Valores de ANOVA para a $t_{1/2}$ dos compostos PP/FV/AA. ....	64
<b>Tabela 10.</b> Parâmetros termodinâmicos do PP e PP/FV/AA em diferentes isotermas.....	69
<b>Tabela 11.</b> Resultados de ANOVA para parâmetro G para compostos de PP30FV-AA. ....	74
<b>Tabela 12.</b> Resultados de ANOVA para HDT dos compostos PP30FV-AA. ....	77
<b>Tabela 13.</b> Relação de $E'$ , $E''$ e $T_g$ para PP e compostos PP30FV-AA. ....	84

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AA	Agente de acoplamento
AAc	Ácido acrílico
AB	Interação dupla entre os fatores A e B
ABC	Interação tripla entre os fatores A, B e C)
ABS	Copolímero acrilonitrila-butadieno-estireno
AC	Interação dupla entre os fatores A e C
AN	Agente de nucleação
ANOVA	<i>Analysis of Variance</i>
aPP	Polipropileno atático
AR	<i>Aspect Ratio</i>
BC	Interação dupla entre os fatores B e C
BSE	<i>Backscattered electrons</i> - Elétrons retroespalhados
CA	<i>Coupling agent</i>
CI	Cristalização Isotérmica
DBS	1,3:2,4-dibenzilideno sorbitol
DMA	<i>Dynamic Mechanical Analysis</i>
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
EAM	Etileno-propileno monômero dieno grafitizado com anidrido maleico
EPR	Borracha etileno-propileno
Fcalc	Parâmetro de Fischer calculado
Ftab	Parâmetro de Fischer tabelado
FV	Fibra de Vidro
FVC	Fibra de vidro curta
FVL	Fibra de vidro longa
GDL	Grau de liberdade
GF	<i>Glass fiber</i>
HDT	<i>Heat Deflection Temperature</i>
HECO	Polipropileno copolímero heterofásico
HHPA-Li	Hexahidroftalato de dilítio
HOMO	Polipropileno homopolímero
iPP	Polipropileno isotático
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFR	Taxa de fluidez do fundido
MOHS	Microscopia óptica com Hot Stage acoplado
MQ	Média quadrática
NA11	Sódio 2,2'-metileno-bis-(4,6-di-t-butilfenileno) fosfato
NBR	Copolímero acrilonitrila-butadieno
NR	Borracha natural
OS	Organossilano
PA	Poliamida
PAEK	Poli(aril-éter-cetona)
PAM	Polipropileno grafitizado com anidrido maleico

PBT	Politereftalato de butileno
PC	Policarbonato
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PE-g-Aac	Polietileno graftizado com ácido acrílico
PE-g-AM	Polietileno graftizado com anidrido maleico
PET	Politereftalato de etileno
PLA	Poli(ácido láctico)
PMMA	Polimetacrilato de metila
PP	Polipropileno
PPS	Poli(p-sulfeto de fenileno)
PPTA	Poli(p-fenileno teraftlamida)
PP-g-AAc	Polipropileno graftizado com ácido acrílico
PS	Poliestireno
PTFE	Politetrafluoretileno
PVAL	Polivinilálcool
RACO	Polipropileno copolímero randômico
SAN	Copolímero estireno-acrilonitrila
SBR	Copolímero estireno-butadieno
SEBS-g-AM	Copolímero estireno-etileno-butadieno-estireno graftizado com anidrido maleico
sPP	Polipropileno sindiotático
sPS	Poliestireno sindiotático
SQ	Soma dos quadrados
TPO	Elastômero termoplástico olefínico
TPU	Elastômero termoplástico de poliuretano
X	Grupamento polar do organossilano
Y	Grupamento apolar do organossilano

## LISTA DE SÍMBOLOS

$D_f$	Diâmetro da fibra
$E$	Módulo elástico
$E'$	Módulo de armazenamento
$E''$	Módulo de perda
$G$	Velocidade de crescimento dos cristalitos
$k$	Constante de Avrami
$k$	Número de níveis de um fator na metodologia ANOVA
$L/D$	Razão comprimento por diâmetro
$L_f$	Comprimento da fibra
$m/m$	Razão massa por massa
$N$	Número total de observações na metodologia ANOVA
$N^*$	Taxa de nucleação
$N_{\text{heterogênea}}$	Taxa de nucleação heterogênea
$n$	Expoente de Avrami
$p$	Teste estatístico $p$
$r$	Raio do cristalito
$r^*$	Raio crítico
$T$	Temperatura
$t$	Tempo
$t_{1/2}$	Tempo de meia-vida de cristalização
$\tan \delta$	Relação entre módulo de perda e armazenamento
$T_c$	Temperatura de cristalização
$T_{\text{endset}}$	Temperatura de término
$T_f$	Temperatura de fusão cristalina
$T_{f1}$	Primeira medida da temperatura de fusão cristalina
$T_g$	Temperatura de transição vítrea
$T_{\text{onset}}$	Temperatura de início
$v/v$	Razão volume por volume
$v_{\text{crist}}$	Velocidade de cristalização
$w$	Percentual mássico de PP nos compostos PP/FV/AA
$X_c$	Percentual de cristalinidade
$\alpha$	Estrutura cristalográfica $\alpha$ do PP
$\alpha$	Intervalo de confiança na metodologia ANOVA
$\beta$	Estrutura cristalográfica $\beta$ do PP
$\Delta C_p$	Varição da capacidade calorífica molar
$\Delta G$	Varição da energia livre de Gibbs molar
$\Delta G^*$	Barreira energética para a nucleação
$\Delta G_c$	Varição da energia livre de Gibbs molar na cristalização



$\Delta G_f$	Varição da energia livre de Gibbs molar na fusão
$\Delta G_N$	Varição da energia livre de Gibbs molar de nucleação
$\Delta G_s$	Varição da energia livre de Gibbs molar de superfície
$\Delta G_v$	Varição da energia livre de Gibbs molar de <i>bulk</i>
$\Delta H$	Varição da entalpia molar
$\Delta H_c$	Varição da entalpia de cristalização molar
$\Delta H_f$	Varição da entalpia de fusão molar
$\Delta H_f^{100\%}$	Varição da entalpia molar de amostra 100% cristalina
$\Delta S$	Varição da entropia molar
$\Delta S_c$	Varição da entropia de cristalização molar
$\Delta S_f$	Varição da entropia de fusão molar
$\Delta T$	Super-resfriamento
$\varepsilon_r$	Deformação na ruptura

## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b> .....	<b>9</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>10</b>
<b>LISTA DE ILUSTRAÇÕES</b> .....	<b>11</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>13</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS</b> .....	<b>14</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS</b> .....	<b>16</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>19</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>21</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>22</b>
3.1 Polímeros semicristalinos .....	22
<b>3.1.1 Cristalização em polímeros</b> .....	<b>25</b>
<b>3.1.2 Agentes de nucleação</b> .....	<b>29</b>
3.2 Polipropileno e seus compostos.....	30
<b>3.2.1 PP reforçado com carga mineral</b> .....	<b>33</b>
<b>3.2.2 PP reforçado de alto desempenho</b> .....	<b>35</b>
3.3 Compostos e compósitos termoplásticos.....	37
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>42</b>
4.1 Materiais .....	42
4.2 Metodologia.....	42
<b>4.2.1 Preparação dos compostos de PP reforçados com fibra de vidro (PP/FV)</b> .....	<b>42</b>
<b>4.2.2 Injeção dos corpos de prova dos compostos de PP</b> .....	<b>43</b>
<b>4.2.3 Preparação de filmes dos compostos por prensagem</b> .....	<b>43</b>
4.3 Caracterizações dos compostos de PP/FV .....	44
<b>4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b> .....	<b>44</b>
<b>4.3.2 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)</b> .....	<b>44</b>
<b>4.3.2.1 Determinação das transições térmicas do PP e compostos PP/FV/AA</b> .....	<b>45</b>
<b>4.3.2.2 Cristalização isotérmica (CI)</b> .....	<b>46</b>
<b>4.3.3 Microscopia óptica acoplada à placa de Hot Stage (MOHS)</b> .....	<b>47</b>
<b>4.3.4 Análise da resistência à deflexão térmica (HDT)</b> .....	<b>48</b>
<b>4.3.5 Análise Dinâmico-Mecânica por Varredura de Temperatura (DMA)</b> .....	<b>48</b>
4.4. Análise de dados pela metodologia ANOVA ( <i>Analysis of Variance</i> ).....	48
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>50</b>
5.1 Morfologia dos compostos de PP/FV .....	51
5.2 Avaliação do comportamento térmico dos compostos PP/FV/AA .....	56
5.3 Avaliação da cristalização isotérmica (CI) dos compostos PP/FV .....	61
5.4 Influência da temperatura de cristalização nas curvas de fluxo de calor.....	65
5.5 Efeito da natureza do AA no crescimento dos cristalitos de PP.....	69
5.6 Resistência à deflexão térmica dos compostos PP/FV/AA.....	75
5.7 Avaliação do comportamento viscoelástico dos compostos PP/FV/AA .....	79
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	<b>85</b>
<b>7. SUGESTÕES DE TRABALHO FUTUROS</b> .....	<b>87</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>88</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O polipropileno (PP) é um polímero termoplástico ou *commoditie* de ampla aplicação, utilizado principalmente em artefatos de uso cotidiano em função do baixo custo e conjunto de propriedades, como baixa densidade, boas propriedades mecânicas, resistência química a diferentes solventes (1), fácil processabilidade e boa estabilidade dimensional (2). Contudo, devido à baixa resistência ao impacto do PP (3), sua aplicação como material de engenharia (como para-choques de automóvel) torna a sua empregabilidade limitada. Assim, as propriedades do PP são comumente modificadas através da copolimerização de propileno com outros monômeros olefínicos (ex.: copolímero PP-PE), mistura ou blenda com elastômeros (ex.: PP/EPDM), ou adição de carga de reforço, principalmente por fibra de vidro (FV) e carbonato de cálcio, a fim de atender às exigências de projeto. Obtém-se, com estas modificações, um material com melhor resistência ao impacto e tenacidade, assim como maior módulo elástico. O uso de composto de PP como material de engenharia tem grande apelo comercial, dado seu menor custo se comparado com polímeros de engenharia de uso geral ou *commodities*, como as poliamidas e poliésteres.

A adição de FV à matriz de PP, em virtude da rigidez da fibra, melhora consideravelmente as propriedades mecânicas de compósitos de PP como módulo, à custa da resistência mecânica e tenacidade (4). Entretanto, as diferenças entre as naturezas químicas da matriz apolar do PP (forças de Van der Waals) e o reforço polar da FV (forças dipolo-dipolo e ligação de hidrogênio) levam a um desempenho mecânico pouco satisfatório do composto PP/FV, em virtude da fraca afinidade entre estes domínios. A melhoria interfacial do composto PP/FV tem é obtida, inicialmente, pelo tratamento superficial da FV por encimagem (*sizing*) durante sua obtenção, o que favorece a interação química matriz-reforço. Para melhor modificação do desempenho dos compostos PP/FV e visando diminuir a incompatibilidade química entre matriz-reforço, se utiliza agentes de acoplamentos (AA) poliméricos, os quais favorecem a interação química entre grupamentos apolares da matriz e grupamentos polares do reforço. A maioria dos AA são compostos à base de silanos, que tem excelente afinidade química com a FV; no entanto não apresentam boa ou igual interação com a matrizes apolares, como PP. Agentes de acoplamento à base de silano não foram objeto de estudo neste trabalho. Em alguns compostos de PP, tem sido utilizados agentes de acoplamento poliméricos, utilizando-se resinas de polipropileno (PE) graftizados com anidrido maleico (PP-g-AM) (5), e o terpolímero etileno-propileno-dieno (EPDM) graftizado com anidrido maleico (EPDM-g-AM).

A maioria dos trabalhos descritos na literatura avalia o efeito do tipo de reforço nas propriedades mecânicas de compostos de PP. Por outro lado, o efeito e tipo de interação do agente de acoplamento no reforço ou matriz de PP tem sido pouco discutidos. Assim, neste trabalho foi investigada a interação de agentes de acoplamento do tipo acima mencionados, ou seja, de natureza polimérica com função éster, sendo investigado principalmente o efeito deste na cristalização e comportamento térmico do PP. Para avaliar o efeito do polímero-base do agente de acoplamento polimérico, foram utilizados um AA à base de polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-AM), e outro elastomérico à base de olefínica, um elastômero de etileno-propileno-dieno também graftizado com anidrido maleico (EPDM-g-AM).

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Avaliar a influência do tipo e teor de agente de acoplamento polimérico na cristalização do polipropileno de compostos PP reforçado com fibra.

### **2.2 Objetivos específicos**

- a) Avaliar se há ou não sinergismo entre o AA, FV e temperatura na cristalização do PP;
- b) Correlacionar a velocidade de crescimento dos núcleos com o tipo de AA empregado;
- c) Avaliar a influência do tipo de AA na interface PP-FV com o mecanismo de fratura por impacto dos compostos PP/FV/AA;
- d) Verificar se o AA modifica de forma significativa o comportamento viscoelástico de compostos PP/FV;
- e) Avaliar a relação entre tipo do AA e a resistência à deflexão térmica dos compostos PP/FV.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão bibliográfica faz uma abordagem sobre polímeros semicristalinos com relação ao comportamento térmico e cristalização destes, e sobre compostos e compósitos termoplásticos, principalmente de polipropileno, uma vez que o estudo desenvolvido nesta dissertação de mestrado é sobre composto de PP com fibra de vidro.

#### 3.1 Polímeros semicristalinos

Um dos critérios utilizados para separar materiais poliméricos por categorias é quanto à sua cristalinidade. Baseado neste critério, os polímeros podem ser do tipo amorfo ou semicristalino. Esta última classe é caracterizada pela presença de domínios cristalinos regulares ao longo de sua estrutura macromolecular, apresentando morfologia heterogênea (domínios cristalinos e amorfos). Em contrapartida, polímeros amorfos, cuja morfologia é homogênea, apresentam estrutura macromolecular a qual desfavorece e/ou inviabiliza a formação de arranjos regulares, fazendo com que suas cadeias fiquem entrelaçadas aleatoriamente no espaço.

A temperatura, entre outros fatores, influencia significativamente o comportamento termomecânico de polímeros amorfos e, especialmente, de polímeros semicristalinos. Durante a etapa de projeto de um componente polímero, a determinação de suas transições térmicas é de vital importância para a predição de possíveis mudanças no comportamento do material durante o uso. Baseado no tipo de mudança gerada na estrutura interna do polímero, as transições são divididas em 1ª ordem, a qual corresponde às temperaturas de fusão cristalina ( $T_f$ ) e cristalização ( $T_c$ ) (referente somente para polímeros semicristalinos) e 2ª ordem, corresponde à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) (para todos os polímeros) (6) e à variação da capacidade calorífica do material ( $\Delta C_p$ ).

A transição vítrea ( $T_g$ ) é caracterizada pelo marco inicial do movimento coordenado das macromoléculas por ativação térmica. Em temperaturas inferiores à  $T_g$ , as cadeias se encontram com mobilidade mínima e/ou nula, tornando o material rígido e com resposta mecânica semelhante a um vidro. Em termoplásticos amorfos, como o polimetacrilato de metila (PMMA), policarbonato (PC) ou poliestireno (PS), a  $T_g$  delimita a temperatura de uso acima da qual o material diminui sua rigidez, inviabilizando o uso como polímero estrutural, enquanto que para elastômeros, esta mesma temperatura representa o início da faixa de aplicação como material.

O pico de fusão cristalina ( $T_f$ ) indica a temperatura a partir da qual o polímero diminui mais significativamente sua viscosidade, aproximando-se gradativamente do regime viscoso e aumentando o escoamento. Visto que o nível do empacotamento das cadeias gera uma distribuição da homogeneidade dos cristalitos, o calor necessário para fundi-los (isso é, desfazer a estrutura cristalina) é influenciado. Portanto, quando se menciona fusão ou cristalização em polímeros, trata-se de um intervalo onde ocorre a destruição (acarretando no aumento da mobilidade da fração amorfa e do seu percentual) ou formação do domínio cristalino (diminuição do volume livre). Entre diversos fatores que influenciam o processo de fusão dos cristalitos, destacam-se principalmente a) a presença de grupamentos polares na estrutura da cadeia principal e b) o tamanho do cristalito.

a) Presença de grupamentos polares na cadeia: a flexibilidade da cadeia e a intensidade das forças de interação são fatores que influem na faixa da temperatura de fusão do polímero. A equação da variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) (Equação 1) ilustra esta relação entre flexibilidade-intensidade das forças de interação do ponto de vista termodinâmico.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad \text{Equação 1}$$

Uma vez que o polímero semicristalino atinja a região amorfa viscosa, há uma significativa fusão da população de cristalitos. Na fusão ( $T_f$ ), os termos  $\Delta H$  (variação entálpica) e  $\Delta S$  (variação entrópica) assumem os valores de  $\Delta H_f$  (variação entálpica na fusão) e  $\Delta S_f$  (variação entrópica na fusão), correspondendo à intensidade das forças de interação, polaridade e grau de cristalinidade e da flexibilidade das cadeias, respectivamente. Dessa forma, espera-se que polímeros com alto momento de dipolo e grande densidade de forças de interação apresentem valores de  $T_f$  grandes, enquanto que polímeros com cadeia principal flexível apresentem baixa  $T_f$  (7).

b) Tamanho do cristalito: de acordo com Cowie (8) o intervalo da fusão cristalina de um polímero é um reflexo da perfeição e tamanho dos seus cristalitos. Cristalizações em baixas temperaturas, ainda que promovam alta taxa de nucleação, apresentam baixa velocidade segmental (aumentando a probabilidade de produção de cristalitos de menor perfeição) e, por sua vez, geram um intervalo de fusão grande; em contrapartida, altas temperaturas de cristalização promovem o efeito oposto, produzindo um intervalo de fusão estreito. Cristalitos com tamanho pequeno apresentam maior energia livre interfacial  $\Delta G_s$  (em virtude da desordem provocada pelas terminações das cadeias dos cristalitos), o que implica em menor temperatura necessária para provocar desfazer a estrutura regular. Em contrapartida, cristalitos grandes, por

sua vez, apresentam menor energia livre interfacial e, portanto, maior “resistência térmica”, implicando em maior temperatura de fusão.

Após o resfriamento a partir do estado amorfo fundido, um polímero, caso apresente estrutura regular em suas cadeias, pode organizar suas macromoléculas de forma a gerar estruturas cristalinas (9). Esta transformação de fase é marcada pelo pico de cristalização (ou  $T_c$ ), temperatura onde a taxa de cristalização é máxima.

Há, basicamente, dois critérios significativos que influenciam a formação do domínio cristalino, a saber: I) estrutura regular das cadeias e II) Taxa de resfriamento a partir do estado amorfo fundido.

I) Estrutura regular da cadeia: Um polímero apresenta a capacidade de cristalizar se sua cadeia principal apresentar uma estrutura regular, propiciando a geração de cristais. Embora este requisito não seja absoluto para determinar se um polímero pode ou não apresentar domínios cristalinos, ele pode ser atendido pelos seguintes fatores:

- a) Os grupamentos na cadeia lateral são simétricos em relação a um plano longitudinal imaginário. Exemplos: PE e PTFE;
- b) Os grupamentos na cadeia lateral apresentam pequeno volume específico, o que favorece o seu empacotamento na estrutura cristalina. Exemplos: polivinilálcool (PVAL) e policlorotetrafluoretileno (PCTFE);
- c) Arranjo regular estereoespecífico dos grupamentos laterais. Exemplos: polímeros com estrutura isotática e sindiotática, como iPP e sPS (poliestireno sindiotático).

II) Taxa de resfriamento a partir do estado amorfo fundido: O início deste processo depende da capacidade do polímero ultrapassar a barreira energética de cristalização e da taxa de resfriamento. Taxas lentas favorecem o crescimento de cristaltos grandes e em menor população, aumentando a fração cristalina. Em contrapartida, taxas rápidas podem favorecer o crescimento de cristaltos pequenos em maior população.

O termo  $\Delta G$  da equação de energia livre de Gibbs pode ser utilizado para avaliar a espontaneidade do sistema quanto ao processo de cristalização (Equação 2). Se este termo apresentar valor abaixo de zero, isso é, se o termo  $\Delta H_c$  sobrepujar  $T_c \cdot \Delta S_c$ , o sistema tenderá a cristalizar.

$$\Delta G_c = \Delta H_c - T_c \cdot \Delta S_c \quad \text{Equação 2}$$

O termo  $\Delta H_c$  se refere à entalpia de cristalização, enquanto que  $T_c$  e  $\Delta S_c$  se tratam, respectivamente, da temperatura de cristalização e da entropia de cristalização. O componente

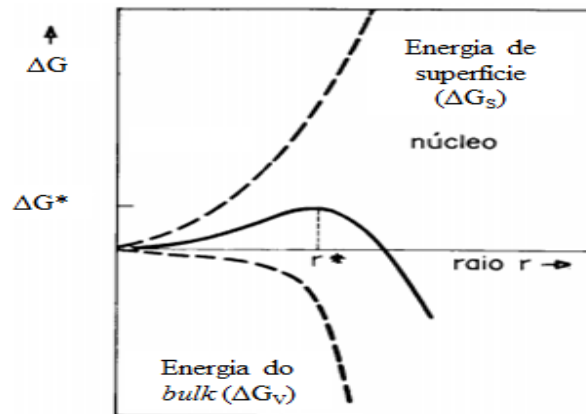


entálpico na Equação 2 se refere às forças de interação entre os domínios amorfo e cristalino e implica na quantidade de energia necessária para que se forme o domínio cristalino; em contrapartida, o termo entrópico se trata da desordem no sistema, ou seja, na oposição à formação de domínios regulares pelas cadeias.

### 3.1.1 Cristalização em polímeros

A cristalização, fenômeno dependente principalmente da temperatura e do tempo, permanece como um dos desafios a ser compreendida por cientistas e engenheiros na área de polímeros em vista da grande influência nas propriedades e aplicações dos mesmos, de acordo com Celli *et al* (10). Baseado na influência do parâmetro temperatura, a cristalização pode ocorrer em condições isotérmicas ou não isotérmicas (mais próximo das condições de processamento). Em ambas as condições, este processo é oriundo de duas etapas inter-relacionadas envolvendo a formação de núcleos estáveis a partir do polímero no estado amorfo fundido (processo de nucleação) e o crescimento dos núcleos (processo de crescimento). De acordo com Ma *et al* (11), o processo de nucleação é consequência do balanço energético entre a energia de superfície ( $\Delta G_S$ ) e energia do *bulk* ( $\Delta G_V$ ), como ilustrado na Figura 1.

**Figura 1.** Relação entre a barreira termodinâmica e o raio do núcleo.

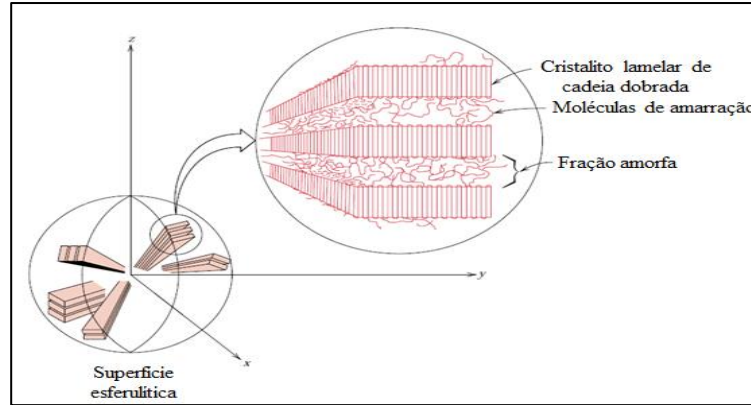


Modificado de: (12).

A etapa nucleação compreende a gênese dos primeiros núcleos estáveis do polímero (quando o tamanho do raio do núcleo é maior ou igual ao valor do raio crítico  $r^*$ ). Para tanto, há o alinhamento de segmentos de átomos da cadeia principal que permanecem estáveis, a partir dos quais segmentos de cadeia das macromoléculas iniciam o processo de dobramento e justaposição destas, ocorrendo o empacotamento das cadeias do polímero com consequente diminuição do volume específico da fração amorfa fundida. O resultado deste processo é a

formação das primeiras estruturas lamelares (ou, simplesmente, lamelas). A expansão tridimensional das lamelas, e justaposição a partir de um núcleo leva a formação da estrutura esferulítica (ou esferulitos), como ilustrado na Figura 2.

**Figura 2.** Formação de cristalitos a partir de lamelas em polímeros semicristalinos.



Modificado de: (13).

Baseado no tipo do sítio de nucleação (isso é, a vizinhança entre as macromoléculas), este processo se divide ainda em nucleação homogênea e heterogênea, a saber:

a) Nucleação homogênea: ocorre em condições onde não haja a presença de partículas exógenas, ou seja, contaminações, aditivos, reforços, fases imiscíveis ou resíduos catalíticos, sendo de difícil ocorrência. Destacam-se como principais características deste processo a inexistência de sítios preferenciais para o início da formação dos núcleos e a maior barreira energética ( $\Delta G_N$ ) para o processo de nucleação.

b) Nucleação heterogênea: substâncias como aditivos (ex.: agentes nucleantes), reforços (fibras ou partículas), impurezas ou fases imiscíveis podem atuar como iniciadores do processo de nucleação. Visto que estas substâncias são exógenas na matriz polimérica, a taxa de nucleação aumenta e, concomitantemente, a barreira energética de nucleação ( $\Delta G_N$ ) diminui. Uma consequência importante da mudança no valor de  $\Delta G_N$  é a maior “resistência térmica” que os núcleos de PP apresentam, podendo ser formados em temperaturas mais próximas à  $T_f$ , ao contrário do observado na nucleação homogênea.

A influência da microestrutura no processo de nucleação é, também, objeto de estudo de cientistas no campo de polímeros. Wang *et al* (14) investigaram a estrutura cristalina e o comportamento na fusão para um *grade* de iPP e um de PP copolímero heterofásico (PP HECO) em diferentes condições de *annealing* (tratamento térmico na qual a temperatura é mantida constante por um intervalo de tempo). Os resultados apontaram que em altas temperaturas os segmentos de etileno na estrutura do PP HECO atuaram como nucleantes para o iPP, aumentando o valor da taxa de nucleação. A menor taxa de fluidez do fundido (MFR) do

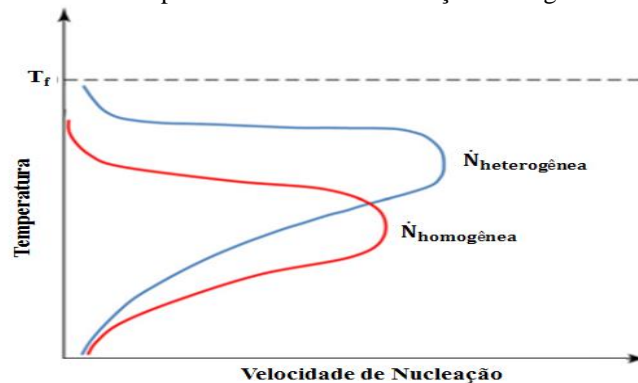
iPP, comparada à apresentada pelo PP HECO, influenciou a formação dos cristalitos em virtude da maior mobilidade apresentada pelas macromoléculas, aumentando a velocidade de nucleação e de crescimento dos cristalitos de PP.

A presença de uma segunda fase na matriz polimérica pode influenciar o processo de nucleação do polímero. Abreu, Forte e Liberman (15) afirmaram que a presença de TPE (elastômeros termoplásticos) estirênicos como segunda fase na matriz de iPP induziram a formação dos núcleos de PP, atuando como agentes de nucleação. Segundo as autoras, a razão se deveu a maior rigidez apresentada pelos blocos de estireno em comparação aos segmentos de cadeia do polipropileno na temperatura de cristalização deste, o que induziria a formação de núcleos de PP, deslocando, assim, o pico de cristalização para temperaturas superiores.

A atuação combinada entre cadeias de um comonômero e um agente nucleante foi alvo de estudo de Ruiyun *et al* (16). Segundo os autores, a combinação entre a fração de etileno do copolímero PP HECO com AN aumentou consideravelmente a taxa de nucleação heterogênea ( $\dot{N}_{\text{heterogênea}}^*$ ) do PP, gerando maior percentual da estrutura cristalográfica  $\alpha$  do PP. Consequentemente, os cristalitos formados foram menores e mais irregulares.

A influência da temperatura na taxa de nucleação de cristalitos em polímeros semicristalinos é ilustrada na Figura 3. Infere-se que nos extremos de temperatura, seja próximo à  $T_f$  ou próximo à  $T_g$ , a velocidade (ou taxa) de nucleação  $\dot{N}$  ocorra a baixíssimas taxas.

**Figura 3.** Efeito da temperatura na taxa de nucleação homogênea e heterogênea.



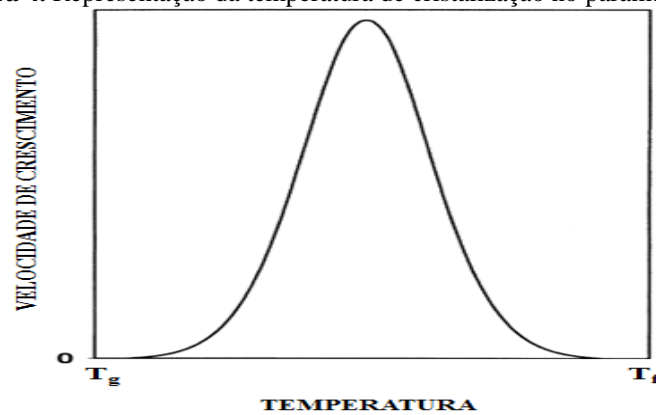
Modificado de: (17)

Em temperaturas próximas à  $T_f$ , o excesso de mobilidade das cadeias compromete o dobramento (*fold*ing) das mesmas, diminuindo a eficiência na formação de núcleos estáveis; em contrapartida, quando a temperatura se aproxima da transição vítrea, o aumento significativo da viscosidade diminui a mobilidade das macromoléculas, diminuindo a energia necessária para o pregueamento destas. A presença de substâncias exógenas no polímero

(agentes nucleantes, fibras sintéticas, nanotubos de carbono ou outros reforços particulados) desloca a temperatura inicial de cristalização ( $T_{onset}^{cristalização}$ ) para temperaturas superiores, em vista da diminuição da barreira energética crítica ( $\Delta G^*$ ) necessária para a nucleação, como sugerido por Park, Lee e Kim (18) ao investigarem a influência do teor de nanotubos de carbono no comportamento térmico de compósitos PLA/nanotubos de carbono.

Contrastando com o processo de nucleação, o crescimento dos cristalitos é favorecido pelo aumento de temperatura dado o aumento da mobilidade das cadeias, em virtude da diminuição da viscosidade, como ilustrado na Figura 4.

**Figura 4.** Representação da temperatura de cristalização no parâmetro G.



Modificado de: (19)

O crescimento dos cristalitos envolve a expansão das lamelas nas três dimensões espaciais de forma linear com o tempo (mantendo a temperatura constante), formando a estrutura esferulítica (ou esferulito). A velocidade (ou taxa) de cristalização (G), entretanto, não apresenta dependência linear com a temperatura. Nota-se que, tanto em baixas quanto em altas temperaturas menores valores deste parâmetro. Este fato está atrelado ao comportamento viscoelástico do polímero. Em menores temperaturas, a viscosidade intermolecular é maior, dificultando o crescimento dos esferulitos; em contrapartida, para grandes temperaturas, as cadeias apresentam altíssima mobilidade, dificultando a estabilização dos núcleos críticos formados.

A influência do tipo e o teor de carga/reforço na velocidade de crescimento dos cristalitos do PP foram objeto de estudo por diferentes pesquisadores. Nitta *et al* (20) constatou uma relação inversa entre o aumento do percentual de sílica na matriz de PP e o parâmetro G. Em contrapartida, Lopez-Machado e Avalos (21) apontaram que a adição de FV curta aumentou a taxa de crescimento dos cristalitos de PP. Tais exemplos ilustraram, portanto, que a

adição de reforço na matriz termoplástica não necessariamente implica no aumento do parâmetro  $G$  e, por consequência, no aumento do percentual de cristalinidade.

Portanto, a velocidade de cristalização ( $v_{\text{crist}}$ ) pode ser expressa pela soma das contribuições da velocidade de nucleação ( $\dot{N}^*$ ) e da velocidade de crescimento ( $G$ ), conforme mostrado na Equação 3. Em baixas temperaturas (ou seja, maior  $\Delta T$ ), o termo  $\dot{N}^*$  sobrepuja o termo  $G$ , ao passo que em maiores temperaturas (menor  $\Delta T$ ), o termo  $G$  influencia mais o processo em comparação ao termo  $\dot{N}^*$ . Logo, conclui-se que a otimização da velocidade de cristalização ocorrerá em um intervalo intermediário entre a  $T_g$  e a  $T_f$ .

$$v_{\text{crist}} = \dot{N}^* + G \quad \text{Equação 3}$$

### 3.1.2 Agentes de nucleação

Agentes de nucleação (AN) são substâncias orgânicas de baixa massa molecular, com tamanho de partícula muito pequeno, sendo adicionados à massa polimérica fundida a fim de aumentar a taxa de nucleação ( $\dot{N}$ ). Sua presença na matriz polimérica diminui a energia livre de ( $\Delta G_N$ ) devido à alteração do mecanismo de nucleação (nucleação homogênea para heterogênea) e pelo aumento da quantidade de sítios preferenciais para a nucleação. De acordo com Tang *et al* (22), os agentes de nucleação podem ser divididos em duas classes, baseado na sua origem: naturais ou sintéticos (mais empregado). Dentre os AN sintéticos destacam-se principalmente ésteres, como o sorbitol (23), a fibra de vidro (24) e o talco, utilizado como AN para o PLA (poli(ácido láctico)) (25) e o PP.

Segundo Patil *et al* (26), a presença de agentes nucleantes oferecem excepcionais propriedades mecânicas e ópticas para polímeros semicristalinos. Por sua vez, Androsch, Monami e Kucera (27) afirmam que a adição de nucleantes heterogêneos aumenta a quantidade de sítios de nucleação, levando à maior taxa de cristalização.

Em termos de avaliação da eficiência do AN na modificação das propriedades térmicas, usualmente são contrastados os valores de  $T_c$  e o  $t_{1/2}$  do polímero puro com o polímero contendo NA (25). A atuação do AN, por modificar o processo de nucleação de homogêneo para heterogêneo, induz a cristalização em menor intervalo de super-resfriamento (isso é,  $T_f - T_c$ ) (22). Conseqüentemente, o ciclo de um processo de transformação de um polímero para uma peça também é reduzido.

A presença de AN matriz termoplástica influencia o valor do pico de cristalização do termoplástico, assim como no percentual de cristalinidade final do polímero. Quan, Li e Yan

(28) investigaram a influência de  $\alpha$ -nucleantes na cristalização do compósito PP reforçado com fibras de PP. A adição de DBS e NA11 (ambos AN orgânicos) deslocou o pico de cristalização ( $T_c$ ) do iPP para temperaturas superiores (de 108,54 para 119,71°C, no caso do DBS e 121,15°C, na presença de NA11). A presença das fibras de PP aumentou significativamente a população de núcleos de PP da matriz formados, indicando atuação como agente de nucleação heterogêneo.

Li e Dou (29) investigaram a atuação do hexahidroftalato de dilítio (HHPA-Li) como AN na cinética de cristalização do poli(ácido láctico) (PLA). A presença deste éster deslocou o pico de cristalização do PLA puro (próximo a 95 °C) para 116,9 °C com a adição de 0,5% m/m. Outro resultado que corroborou com o potencial do HHPA-Li como AN foi a redução do tempo de meia-vida de cristalização do PLA, sugerindo que o aumento deste AN diminua gradativamente esta propriedade.

Os resultados de Wang *et al* (30) apontaram ação nucleante do talco na matriz de PP. Como consequências, o pico de cristalização do PP puro foi deslocado de 115,6°C para até 127,1°C (20% m/m de talco). Os autores atribuíram o significativo deslocamento na temperatura de cristalização pela ação nucleante do talco, a qual aumentou a quantidade de esferulitos formados. O teor de cristalinidade do PP foi discretamente aumentado por este mesmo teor de talco, de 49,2% (PP) para 51,2 % (PP/20% talco).

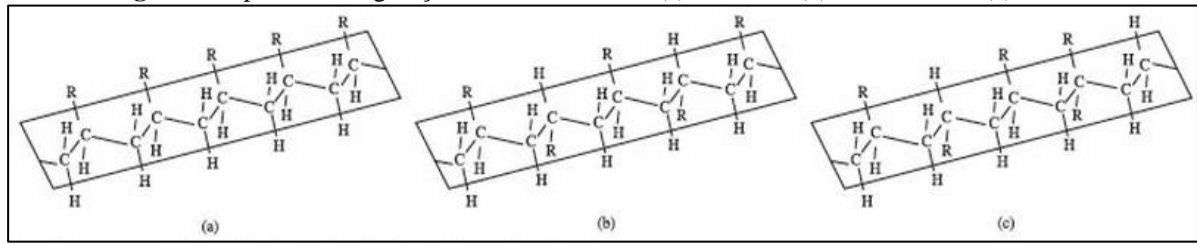
O efeito nucleante de uma segunda fase dispersa também foi relatado por Wang, Huang e Wang (31). Os autores investigaram a influência do copolímero estireno-acrilonitrila (SAN) na cristalização do PP. A presença das microfibras de SAN induziu a formação de cristais de polipropileno com estrutura cristalográfica  $\beta$ .

Wang e Liu (32) estudaram a eficiência nucleante de diferentes fibras poliméricas (Kevlar, PET, PTFE e fibra de carbono) na cristalização de PP. De acordo com os autores, a diferença de energia de superfície entre PP-fibra influenciou significativamente a capacidade nucleante de cada fibra. Dentre as avaliadas, as fibras de PTFE possuíram maior capacidade nucleante, em virtude da baixa energia de superfície deste polímero.

### **3.2 Polipropileno e seus compostos**

Polipropileno isotático (iPP) é um polímero semicristalino termoplástico da classe das poliolefinas, tendo na cadeia somente átomos de carbono e hidrogênio, e um substituinte metila. Em virtude do posicionamento da metila no plano em relação à cadeia principal da macromolécula, o PP apresenta três possíveis configurações, ilustradas na Figura 5.

**Figura 5.** Tipos de configurações da cadeia do PP. (a) Isotática, (b) sindiotática e (c) atática.



Modificado de: (33)

A configuração isotática (iPP) apresenta a metila ( $-\text{CH}_3$ ) no mesmo lado do plano imaginário ao longo da cadeia polimérica. Na configuração sindiotática (sPP), o substituinte está disposto de forma alternada, e na configuração atática (aPP) não há ordem ou posição preferencial do substituinte no plano longitudinal à cadeia polimérica. Como tal, somente o polipropileno isotático apresenta significativa importância comercial.

O iPP se destaca entre os *commodities* pela ampla aplicação na fabricação de produtos do dia-a-dia, como sacolas, embalagens plásticas, potes plásticos, copos descartáveis, seringas, não tecido, entre outros, além de outros como material de engenharia, como para-choque de carros (na forma de blendas com EPR (borracha etileno-propileno) (34), mesas e cadeiras, peças técnicas, entre outros. O largo uso se deve a sua boa fluidez e fácil processamento e conjunto de propriedades físicas (baixa densidade e baixa o ponto de fusão), químicas (resistência química a solventes polares) e mecânicas (35).

A copolimerização do PP com etileno e outras  $\alpha$  olefinas permite diferentes aplicações deste polímero pela modificação significativa das propriedades mecânicas e térmicas. Dessa forma, os tipos de PP produzidos se dividem em:

a) PP homopolímero (HOMO): ou seja, ausência de comonômeros. Também é conhecido como iPP. Apresenta maior grau de cristalinidade e maior rigidez comparada aos demais. Consequentemente, é aplicado onde maior resistência mecânica e menor fluência são exigidas, com boa resistência ao impacto (ex: cadeiras de praia). A temperatura de fusão máxima é da ordem de 160 a 170°C.

b) PP copolímero heterofásico (HECO): consiste de uma matriz de iPP e uma fase dispersa do copolímero de etileno-propileno (EPR) (36), conhecido também como “blenda de reator”. A inserção de eteno na cadeia do PP causa diminuição da cristalinidade devido à menor sequência regular da cadeia de propileno. Em decorrência da redução do teor de cristalinidade do PP, há maior resistência ao impacto (37), aumento do alongamento na ruptura e ganho em transparência (pelo aumento da fração amorfa). A temperatura de fusão máxima do PP HECO é da ordem de 165 °C.

c) PP copolímero randômico (RACO): consiste de sequência aleatória de blocos de propileno tendo inserido aleatoriamente moléculas de etileno. As propriedades desta classe de PP são dependentes do teor de eteno incorporado (38). A inserção de cadeias de eteno na cadeia principal diminui de forma mais drástica a cristalinidade do PP, e, portanto, a sua resistência mecânica. A temperatura do pico de fusão deste tipo de PP é próximo a 140°C segundo estudos de Li *et al* (39). Segundo Papageorgiou *et al* (40), a presença de segmentos de etileno reduz tanto a cristalinidade quanto o ponto de fusão do PP em virtude de aumento da irregularidade na cadeia principal. Entre as principais propriedades dessa classe de PP, destacam-se maior transparência e menor temperatura de selagem (40). Entre suas aplicações, destacam-se componentes automotivos e mobiliários (41).

A adição de cargas, mistura com outros polímeros na obtenção de blendas poliméricas, ou a adição de aditivos modificam o comportamento termomecânico do iPP e seus copolímeros. Dessa forma, tanto as propriedades mecânicas (especialmente impacto, flexão e tração) são aprimoradas conforme a aplicação, bem como há variação de custo de produção (35). De uma forma geral o polipropileno isotático e seus copolímeros também são aplicados como:

a) Blendas de PP: usualmente são feitas com elastômeros a fim de aprimorar a resistência ao impacto e à tenacidade. Exemplos: terpolímero etileno-propileno dieno (EPDM) e borracha natural (NR) (42), assim como copolímero estireno-butadieno (SBR).

b) Elastômeros termoplásticos de PP: envolvem a copolimerização de propeno com elastômero. Há redução da cristalinidade do PP, aumento na deformação elástica e diminuição do módulo. Principal exemplo: copolímero PP-EPDM.

c) Compostos e compósitos de polipropileno: os compostos de PP são reforçados com cargas minerais (mica, feldspato, wollastonita, carbonato de cálcio) ou fibras curtas (naturais: curuá, juta, bananeira; sintéticas: vidro, aramida, carbono). O módulo elástico do PP é razoavelmente aumentado em detrimento da diminuição da deformação total do material, assim como melhora na tenacidade da matriz; há, inclusive, melhora na resistência à deflexão térmica do polímero. Os compósitos de PP são reforçados com fibras curtas longas (sintéticas: vidro, aramida, carbono) ou nanocargas minerais (nanotubos de carbono e nanocarbonato de cálcio), nos quais o módulo elástico do PP é drasticamente aumentado em comparação aos compostos de PP, assim como a tenacidade e o HDT (PP reforçado com FV longa, e PP com nanotubos de carbono).

d) PP retardante de chama: adição de  $SbO_3$  (óxido de antimônio) e composto organohalogenado visando a melhoria na resistência à propagação da chama de compostos de PP.



### 3.2.1 PP reforçado com carga mineral

A adição de carga mineral no PP, inicialmente, como carga de enchimento, conferiu ao composto de PP ganhos em termos de performance e flexibilidade na fabricação de perfis por extrusão, na extrusão convencional de artefatos, e na termoformagem. O uso destas cargas torna possível atingir um patamar superior em certas propriedades termomecânicas. Contudo o seu uso em altos teores implicam em difícil dispersão no interior da matriz de PP, o que acarreta na geração de componentes com propriedades mecânicas inferiores. Destacam-se como carga de enchimento, principalmente as cargas minerais de talco e carbonato de cálcio.

O talco, segundo Rotzinger (43), é o principal reforço empregado no PP. Esta substância é responsável pela melhoria da temperatura de deflexão térmica e o módulo de elástico do polipropileno. Em virtude dessa melhoria na rigidez do PP, torna-se possível a aplicação deste composto em aplicações automotivas e elétricas, de acordo com Azuma *et al* (44)

Wang *et al* (30) estudaram a influência do número de ciclos de reprocessamento por extrusão nas propriedades mecânicas de PP e composto de PP+talco. A análise do comportamento viscoelástico por DMA apontou que o reprocessamento do composto PP+talco aumentou a componente elástica em todas as formulações com talco, resultado corroborado pelo aumento de módulo elástico e resistência ao escoamento. De acordo com os autores, estas modificações nas propriedades se deveram à fragmentação das partículas de talco pelo maior número de ciclos.

Premalal, Ismail e Baharain (45) investigaram a influência da inserção de casca de arroz em composto de PP carregado com talco. A adição de 20% de talco aumentou, aproximadamente, de 30 para 33,5 MPa a resistência ao escoamento do PP, enquanto que a adição de 20% de casca de arroz ao composto PP+talco decresceu esta propriedade (30 para 27,5 MPa, aproximadamente). Segundo os autores, a justificativa para o decréscimo nesta propriedade é atribuída devido à maior formação de aglomerados de casca de arroz em relação ao talco. Tais aglomerados são tidos como defeitos, os quais geram vazios entre o reforço e a matriz, resultando no decréscimo da propriedade.

Qiu *et al* (46) investigaram o efeito da orientação do talco nas propriedades termomecânicas de composto PP reforçado com talco. A adição não direcional de talco aumentou linearmente o módulo elástico (E) do PP de 1,2 GPa para 2,0 GPa na formulação PP+10% talco, reduzindo a deformação na ruptura ( $\epsilon_r$ ) de 210 pra 175% (aproximadamente). Este aumento nos valores de E também foi encontrado na formulação contendo 64 camadas intercaladas de PP/PP+10% talco; contudo, a  $\epsilon_r$  foi muito inferior (210 no PP puro para,

aproximadamente, 160%), sugerindo que o aumento na quantidade de camadas decresceu mais significativamente esta propriedade.

Gafur *et al* (47) analisaram as propriedades termomecânicas de compostos PP + talco. A adição crescente de talco, como esperado, provocou aumento nos valores do módulo de Young devido a maior rigidez das partículas inorgânicas. Esta mesma tendência também foi observada nos valores de microdureza Vickers.

Outro reforço mineral de uso frequente em compostos de PP é o carbonato de cálcio, principal carga utilizada para este polímero. Este reforço oferece mais opções de aplicações frente ao talco. Os teores utilizados geralmente ficam em torno de 20 a 40% em massa no composto. A aplicação de  $\text{CaCO}_3$  permite que o PP possa ser utilizado para produção de canos de esgoto e itens para jardinagem, por exemplo. Ressalta-se como principal diferença maior valor de tenacidade ao impacto e pouco decréscimo do módulo do PP+ $\text{CaCO}_3$  em relação ao PP+talco (35).

Na Tabela 1 encontram-se os valores de algumas propriedades de PP reforçados com talco e com carbonato de cálcio, onde é se verifica a influência destas cargas nas propriedades físicas, mecânicas e térmicas dos mesmos.

**Tabela 1.** Propriedades mecânicas de PP reforçado por carga mineral.

Material	Reforço (%)	Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )	Módulo de flexão (MPa)	Resistência à tração (MPa)	Resistência ao impacto Izod 23°C (J/m)	HDT 0,445 MPa (°C)	Dureza Rockwell R
PP	0	0,9	1650	35	43	97	99
PP + talco	40	1,24	2900	29	27	127	99
PP + $\text{CaCO}_3$	40	1,24	2200	26	32	105	94

Modificado de: (35)

Gonzáles *et al* (48) investigaram o efeito de AA nas propriedades mecânicas de blendas de PP/PEAD reforçadas com diferentes  $\text{CaCO}_3$ . De acordo com os autores, a redução do tamanho de partícula de carbonato de cálcio (de 3,0 para 1,8  $\mu\text{m}$ ) aumentou o módulo elástico, a resistência ao impacto e a deformação na ruptura do PP, à custa da tensão na ruptura. A adição de 0,7% de AA, em ambos os tamanhos de partícula, melhorou todas estas propriedades; em contrapartida, teores superiores deste AA decresceram consideravelmente todas as propriedades, à exceção da resistência ao impacto.

Kotek *et al* (49) investigaram o efeito do tratamento superficial de  $\text{CaCO}_3$  e da presença de AN no comportamento mecânico do PP. A influência do tratamento da carga e da presença

combinada com AN tiveram pouca influência para teores de  $\text{CaCO}_3$  superiores a 20% m/m no módulo elástico do PP. Em contrapartida, os resultados encontrados apontaram que a formulação contendo com 10% m/m apresentou maior módulo elástico na ausência de modificador de superfície na carga e de NA comparado às amostras com maiores teores de modificador de superfície.

McGenity *et al* (50) avaliaram a influência de cargas minerais ( $\text{CaCO}_3$  e talco) na resistência ao impacto do polipropileno. O tratamento superficial das partículas de  $\text{CaCO}_3$ , de acordo com os resultados, melhorou progressivamente a resistência ao impacto Charpy do PP até teores próximos a 50% m/m desta carga. Segundo os autores, a dispersão das partículas ao longo da matriz polimérica é essencial para assegurar boas propriedades mecânicas; do contrário, a resistência ao impacto, por exemplo, apresentará baixos valores. A utilização de cargas não nucleantes aumentam consideravelmente a resistência ao impacto, sobretudo se estes induzirem a formação da estrutura cristalográfica  $\beta$  do PP.

### 3.2.2 PP reforçado de alto desempenho

Compostos de PP de alto desempenho são reforçados principalmente com fibra de vidro curta e mica. O maior diferencial deste tipo de composto de polipropileno reside no fato do espectro de propriedades mecânicas serem muito superiores a do PP carregado com talco ou carbonato de cálcio.

A fibra de vidro (FV) se destaca como principal reforço utilizado em compostos e compósitos de PP e em demais matrizes termoplásticas. As razões se devem às altas rigidez e resistência mecânica específicas, assim como alta capacidade de absorção de impacto (51). Dentre os diferentes tipos de FV utilizadas, o tipo E é o mais difundido, devido ao maior alongamento na ruptura (comparado com classes de FV), tempo de vida em fadiga e resistência à corrosão (2).

Schoßig *et al* (52) avaliaram o comportamento mecânico de compostos PP reforçado com diferentes teores de FV sob altas taxas de deformação. A adição de 20% em massa de FV, por exemplo, aumentou o módulo elástico do PP de 1763 para 4945 MPa, ao passo que a resistência mecânica aumentou de 37,5 para 79,9 MPa. Segundo os autores, a melhora na resistência mecânica do PP foi devida ao aumento do teor de FV e/ou da taxa de deformação. A modificação das propriedades mecânicas do PP pela presença de FV também foi objeto de investigação de Pegoretti e Riccò (53), os quais analisaram a resistência à fadiga de compostos de PP-FV, assim como a resistência à tração.

Fu *et al* (54) analisaram a relação entre comprimento e volume de FV na matriz de PP e como esta relação influenciou as propriedades mecânicas. Constatou-se uma relação inversa entre o comprimento médio da FV e o teor de FV empregado. Esta relação refletiu-se na resistência à tração do composto PP/FV, na qual a adição de 25% v/v FV aumentou consideravelmente o módulo elástico do PP à custa da redução da deformação na ruptura, enquanto que a formulação contendo 8% v/v apresentou maior deformação na ruptura.

Hartikainen *et al* (55) investigaram as propriedades mecânicas de compósitos de PP reforçados com FV longa (FVL) e com CaCO<sub>3</sub>. Segundo os autores, a utilização de FVL ao invés de FVC (considerando iguais diâmetros) é devido a superior rigidez acrescida ao PP, assim como resistência mecânica e tenacidade. A adição de 3,7% v/v FV ao PP aumentou a resistência mecânica de 38 para 64 MPa (aproximadamente 100% de aumento), ao passo que o módulo elástico foi aumentado de 1,68 para 3,34 GPa. Em contrapartida, a adição de 7,7% v/v de CaCO<sub>3</sub> decresceu a resistência mecânica do PP de 38 para 27 MPa, apontando superioridade da FVL na melhoria das resistência à tração do PP.

O reforço mica é uma designação genérica para agregados minerais à base de aluminossilicato de potássio hidratados. Em termos morfológicos, seu aspecto pode ser laminar ou também na forma de chapas muito delgadas, possuindo razão de aspecto no intervalo de 50 a 100. Sua vasta aplicação como reforço para polímeros (principalmente para poliésteres, poliamidas, epóxis e poliuretanas) reside nas excelentes propriedades mecânicas, elétricas e térmicas. Seu uso no PP aumenta o valor de HDT em quase 100% se comparado à matriz de polipropileno pura. Este incremento permite que *grades* de PP reforçados com mica sejam utilizados na indústria automotiva em componentes como baterias e suporte para ventoinhas.

Segundo Omar, Akil e Ahmad (56) a adição de 20% de mica melhorou significativamente a tensão de escoamento na compressão do PP puro de 75,60 MPa para 94,47 MPa a uma taxa de deformação de 1136 s<sup>-1</sup>. A razão, segundo os autores, é atribuída a uma maior oposição à deformação pela presença da mica.

Gan *et al* (57) investigaram as propriedades mecânicas de compósitos ternários PAEK (Poli(aril-éter-cetona))/FV/mica. O teor de FV foi mantido constante (30% m/m) nas formulações contendo mica. Os resultados apontaram que à medida que a FV foi sendo substituída por mica, o módulo do PP também foi acrescido. Os autores destacaram, dentre todas as amostras, a que possuía 50% FV substituída por mica, em virtude de apresentar os maiores valores de resistência mecânica e alongamento máximo.

Souza, Andrade e Dias (58) investigaram a influência da mica em nanocompósitos PLA/mica sintética. De acordo com os autores, o maior teor de mica aumentou a viscosidade do

fundido e o comportamento elástico do PLA, especialmente em baixas frequências. De acordo com os autores, a presença de mica influenciou significativamente o comportamento do PLA demonstrado nas curvas de viscosidade complexa vs frequência, corroborado pelos maiores valores (em módulo) do expoente de cisalhamento.

A Tabela 2 apresenta valores de módulo elástico, resistência à tração e ao impacto, e temperatura HDT de compostos de polipropileno com mica (PP/mica), e compostos e compósitos de polipropileno reforçados com 30% de FV curta (FVC) e longa (FVL). Verifica-se que o compósito de PP apresenta valores de resistência a tração e ao impacto significativamente superior.

**Tabela 2.** Comparação das propriedades termomecânicas de compostos/compósitos de PP.

Material	Módulo elástico (MPa)	Resistência à tração (MPa)	Impacto Izod 23°C (J/m)	HDT 1,820 MPa (°C)
PP <sup>(a)</sup>	1500	32	31	56
PP/mica <sup>(a)</sup>	7600	43	35	108
PP/30% FVC <sup>(59)</sup>	6206	76	107	141
PP/30% FVL <sup>(60)</sup>	6895	107	214	149

(a): Modificado de (35).

### 3.3 Compostos e compósitos termoplásticos

A necessidade da modificação das propriedades de polímeros termoplásticos para aplicações de engenharia se deve aos baixos valores das propriedades mecânicas, sobretudo módulo elástico, resistência ao impacto e à deflexão térmica. Para melhorar a limitação destes polímeros, são feitas modificações do polímero *in situ* ou durante a polimerização, através de copolimerização ou terpolimerização do monômero com outros comonômeros, ou adicionado a estes outros polímeros, cargas e/ou aditivos.

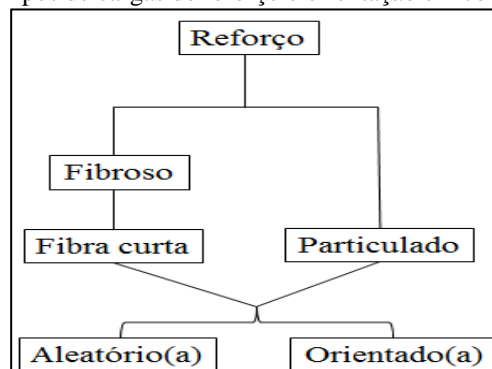
Nos polímeros semicristalinos, a adição de cargas ou reforços, na forma particulada, *whiskers*, fibras curtas ou nanopartículas em polímeros semicristalinos gera modificações significativas no composto, aumentando consideravelmente o módulo elástico e podendo aumentar a resistência ao impacto e a tenacidade, visto que tanto carga quanto reforço permanecem na fração amorfa do polímero. Cargas como fibra de vidro (61), negro de fumo (62), talco (63), fibras de carbono (64), e naturais (65), são usualmente empregadas na preparação de compostos e compósitos termoplásticos. A diferença entre composto e compósito

termoplástico reside no tipo de reforço (dimensões e finalidade), composição e preparação destes.

Compostos termoplásticos são materiais heterofásicos com domínios imiscíveis, à base de polímeros termoplásticos modificados com cargas e ou outros polímeros, principalmente elastômeros. Esta classe de materiais resulta da combinação de dois ou mais materiais, e apresentam propriedades as quais os componentes individualmente não apresentariam. As cargas utilizadas podem ser de enchimento, as quais são normalmente empregadas para reduzir custo, como as cargas minerais de  $\text{CaCO}_3$ , talco, mica, wollastonita, ou de reforço, normalmente fibras curtas (comprimento da ordem de 1 mm, segundo Fatemi e Mortazavian (66)), como a FV curta. Os polímeros normalmente utilizados na forma de composto são o polipropileno (30), as poliamidas (67) e poli(cloreto de vinila) (68), entre outros.

Compósitos termoplásticos, por sua vez, são polímeros reforçados com fibras que se diferenciam de um composto termoplástico quanto ao comprimento, processo de incorporação e orientação da fibra na matriz termoplástica, como, por exemplo, fibra de carbono (69). Segundo Franco-Marquéz *et al* (70), a aplicação de materiais compósitos cada vez mais tem crescido a fim de atender as necessidades da sociedade, como em transportes ou utensílios domésticos. Aplicações como aeronáutica, automotiva (como compósitos de elastômero olefínico termoplástico (TPO) reforçados com manta de fibra de vidro (71)), cascos de barco (à base de PP) (72), próteses, e até mesmo bens de uso doméstico tem empregado esta classe de material. Para a produção de componentes ou estruturas longas é preferível a utilização de compósitos à base de matriz termorrígida e/ou reforçados com fibra longa (73). O reforço em compósito pode ser classificado de acordo com o tipo de reforço utilizado, e forma como se encontram distribuídas na matriz polimérica termoplástica, conforme mostrado no fluxograma da Figura 6.

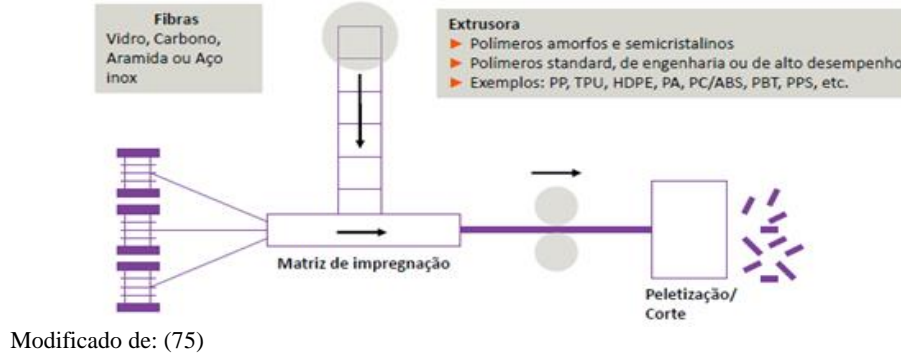
**Figura 6.** Tipos de cargas de reforço e orientação em compósitos.



Modificado de: (74).

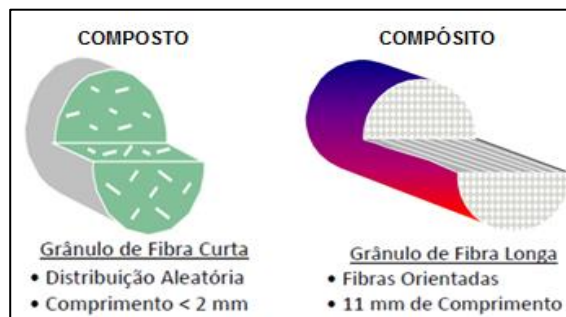
As fibras em um compósito termoplástico são fibras longas com comprimento em torno de 2 cm, superior ao comprimento usual da fibra curta de 1 mm (66). Segundo a tecnologia da empresa Celanese são fabricados compósitos termoplásticos de polímeros semicristalinos (PP, PEAD, PA, PBT, etc.) e amorfos (TPU, PC/ABS, PPS, etc.) com fibras longas, por um processo de pultrusão, cujo fluxograma esquemático é apresentado na Figura 7 (75).

**Figura 7.** Fluxograma esquemático do processo de produção de compósito termoplástico da Empresa Celanese.



A Figura 8 apresenta um desenho comparativo entre a morfologia de um grânulo de composto e compósito termoplástico, no qual é possível observar o tipo de distribuição e orientação da fibra na matriz termoplástica. No composto a fibra está distribuída de forma aleatória e sem orientação preferencial. Enquanto que no compósito as fibras estão uniformemente distribuídas e orientadas uniaxialmente. A maior orientação das fibras no compósito justifica os maiores valores de propriedades mecânicas encontradas em compósitos termoplásticos.

**Figura 8.** Desenho esquemático do grânulo de composto versus o de compósito termoplástico segundo a tecnologia Celanese.



A Tabela 3 ilustra a diferença gerada nas propriedades mecânicas de um composto e de um compósito de PP reforçados com o mesmo percentual de FV de tamanhos diferentes. Como esperado, o aumento no comprimento da fibra modificou consideravelmente as propriedades mecânicas, sobretudo a resistência ao impacto.

**Tabela 3.** Influência do comprimento da FV em composto/compósito de PP/FV. (Tecnologia Celanese).

Propriedade	Unidade	PP sGF30 (Fibra curta)	Celstran PP GF30-02 (Fibra longa)	Diferença nas propriedades
Densidade	g/cm <sup>3</sup>	1,21	1,21	=
Resistência à tração	MPa	85	140	± 65%
Módulo Elástico	GPa	6,5	9,8	± 50%
Resistência ao impacto Charpy com entalhe	kJ/m <sup>2</sup>	6,0	31	5 x

Modificado de: (75).

A fibra de vidro (FV) é o principal reforço sintético utilizado na fabricação de compostos e compósitos termoplásticos (69), bem como em compósitos com resinas termorrígidas, como por exemplo, poliuretano (PU) ou epóxi reforçado com FV (76). As principais razões são devidas ao baixo custo, alta resistência à tração, boa resistência química e propriedades mecânicas razoáveis. Sua composição química é majoritariamente sílica (SiO<sub>2</sub>) com frações secundárias de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de cálcio (CaO) e, em menor proporção, óxidos de sódio (Na<sub>2</sub>O), de potássio (K<sub>2</sub>O) e de boro (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

A classificação do tamanho de fibra é dada pela relação entre o comprimento da fibra ( $L_f$ ) e o seu diâmetro ( $D_f$ ), conhecida como razão de aspecto (*Aspect Ratio*) (AR), calculado conforme a Equação 4. Fibras com AR entre 20-60 são consideradas fibras curtas (ou descontínuas), possuindo comprimento entre 0,2 a 25 mm, enquanto fibras com AR entre 200-500 são consideradas fibras longas ou contínuas.

$$AR = \frac{L_f}{D_f} \quad \text{Equação 4}$$

Em função da aplicação, a FV é categorizada em quatro principais tipos, a saber (77):

- a) *A-glass*: semelhante à composição química do vidro de janela;
- b) *C-glass*: tipo de FV que melhor apresenta resistência ao impacto;
- c) *E-glass*: combina as características da fibra do tipo *C-glass* e alta resistência elétrica;
- d) *AE-glass*: apresenta resistência a substâncias alcalis.

Em virtude da diferença na afinidade química entre FV e a matriz polimérica, a interface matriz-reforço é muito fraca e frágil. Consequentemente, as propriedades mecânicas, como resistência à flexão e ao impacto são inferiores a um composto termoplástico com AA, fazendo com que o material rompa por descolamento das fibras da matriz (*pull-out*), como relatado por Qiu *et al* (78). A fim de atenuar este problema de afinidade química, normalmente as FV, após a etapa de fiação, são recobertas com *sizing* e com agentes de acoplamento (AA),



substâncias responsáveis por modificar a interface matriz-reforço e melhorar a transferência de esforços, como o organossilano.

Os organossilanos (OS) são os AA mais comumente empregados na melhoria da adesão interfacial em compostos e compósitos reforçados com FV devido à formação de ligação estável entre o polímero e o reforço (79). Consequentemente, a interação entre os domínios é melhorada (80). A representação da estrutura genérica de um OS é dada por  $Y-Si-X_3$ , na qual os grupamentos Y são responsáveis por interagir com a matriz polimérica e os X com a FV. A hidrolização de compostos OS ( $Y-Si(OR)_3 + 3 H_2O \rightarrow Y-Si(OH)_3 + 3OH^-$ ) gera os grupamentos silanóis (-SiOH) através da condensação de grupamentos químicos localizados na posição X, como metóxi (-OCH<sub>3</sub>) e etóxi (-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

A relação de materiais empregados para a caracterização dos com postos PP/FV/AA se encontra na Tabela 4.

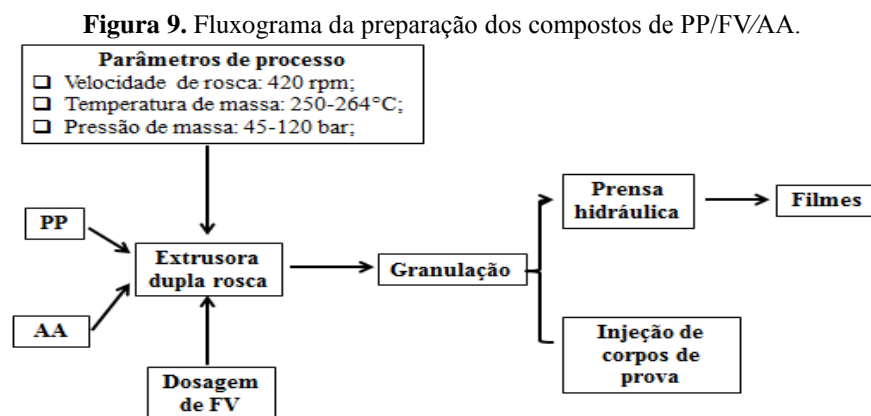
**Tabela 4.** Relação dos materiais empregados para a preparação dos compostos PP/FV/AA.

Material	Especificação	Empresa	T <sub>g</sub>	T <sub>f</sub>	Densidade (23°C)	Outros
PP	Homopolímero isotático	Braskem	5°C	165°C	0,92 g/cm <sup>3</sup>	-
FV	<i>E-glass</i>	CPIC	-	-	2,54 g/cm <sup>3</sup>	Comprimento inicial (mm): 4,5 Diâmetro inicial (µm): 13
PP-g-AM	Agente de acoplamento	Chemtura Brasil	6°C	158°C	0,91 g/cm <sup>3</sup>	-
EPDM-g-AM	Agente de acoplamento	Chemtura Brasil	-37°C	120°C	0,87 g/cm <sup>3</sup>	-

### 4.2 Metodologia

#### 4.2.1 Preparação dos compostos de PP reforçados com fibra de vidro (PP/FV)

A Figura 9 mostra o fluxograma de preparação dos compostos de PP reforçados com FV com agente de acoplamento (AA). Os compostos foram misturados em extrusora dupla rosca ZSK 26 corrotante, O diâmetro da rosca utilizado foi 26 mm, com razão comprimento/diâmetro (L/D) igual a 40.



O tipo e composição dos compostos de PP com fibra de vidro e agente de acoplamento, bem como as temperaturas utilizadas no processamento destes se encontram na Tabela 5. O

teor de FV foi mantido constante em todas as formulações e foi igual a 30% em massa (m/m) (medido em balança analítica).

**Tabela 5.** Formulação dos compostos de PP/FV/AA e temperaturas de processamento.

Amostra (Nomenclatura)	Teor (%)/ Tipo de AA	Temperatura (°C)		
		Rosca*	Matriz	Massa Fundido
PP30FV	-----			253/261
PP30FV-05PAM	0,5/PP-g-AM			250/264
PP30FV-10PAM	1,0/PP-g-AM	195/215/225		254/264
PP30FV-20PAM	2,0/PP-g-AM	230/235/240	285	253/262
PP30FV-05EAM	0,5/EPDM-g-AM	245/245/250		256/264
PP30FV-10EAM	1,0/EPDM-g-AM			258/264
PP30FV-20EAM	2,0/EPDM-g-AM			258/264

\* Os valores apresentados na temperatura de rosca são referentes a todas as formulações processadas.

#### 4.2.2 Injeção dos corpos de prova dos compostos de PP

Após a granulação dos compostos de PP, os grânulos foram injetados em uma injetora Airburg para a obtenção dos corpos de prova segundo normas ASTM D3641-12 (81) e D4101-10 (82), segundo os parâmetros listados na Tabela 6.

**Tabela 6.** Condições de injeção do PP e compostos PP/FV/AA.

Parâmetro	Valor	Unidade
Colchão	2,5	cm <sup>3</sup>
Comutação	6	cm <sup>3</sup>
Pressão de injeção	540-580	bar
Pressão de recalque	340-380	bar
Tempo de injeção	1,8	s
Tempo de recalque	15	s
Volume de dosagem	32,5	cm <sup>3</sup>
Vazão	17	cm <sup>3</sup> /s
Temperatura de massa	220	°C
Temperatura do molde	60	°C

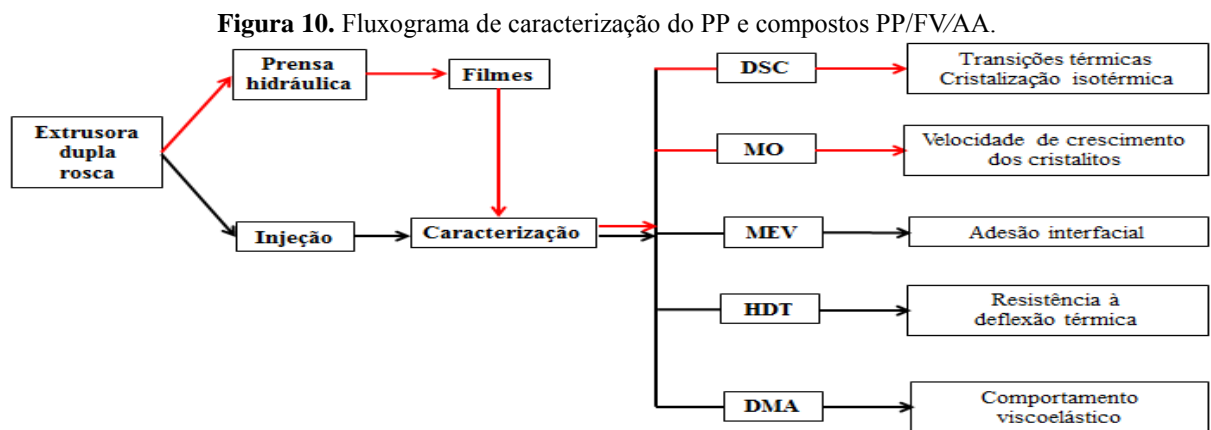
#### 4.2.3 Preparação de filmes dos compostos por prensagem

Para avaliação da cristalinidade, temperatura e entalpia das transições térmicas, assim como os estudos sobre a cinética de cristalização as amostras foram utilizadas na forma de filmes. Para tanto foram preparados filmes das amostras a partir dos *pellets*. Os filmes dos

compostos de PP foram preparados entre dois filmes de *myler*, por prensagem em um prensa hidráulica com aquecimento marca Solab SL 11, a 200°C sob pressão de 2 bar por 2 minutos.

### 4.3 Caracterizações dos compostos de PP/FV

Os compostos de PP foram caracterizados segundo suas características físicas, térmicas, morfológica e viscoelásticas conforme ilustrado no fluxograma da Figura 10.



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

A avaliação da interação interfacial entre fibra e matriz foi investigada através da superfície de fratura de amostras submetidas ao ensaio de impacto Izod (temperatura: 23°C; energia do martelo: 4 J). A superfície de fratura foi inspecionada em um MEV modelo Hitachi TM-1000 (tensão de aceleração: 15 keV) com detector BSE (*Back Scattering Electrons* – Elétrons Retroespalhados) sem aplicação de revestimento na amostra. A observação foi feita na região de fratura oposta ao entalhe do corpo de prova. As magnificações utilizadas foram 150x e 500x, por permitirem melhor visualização da superfície de fratura e do descolamento das fibras da matriz, respectivamente.

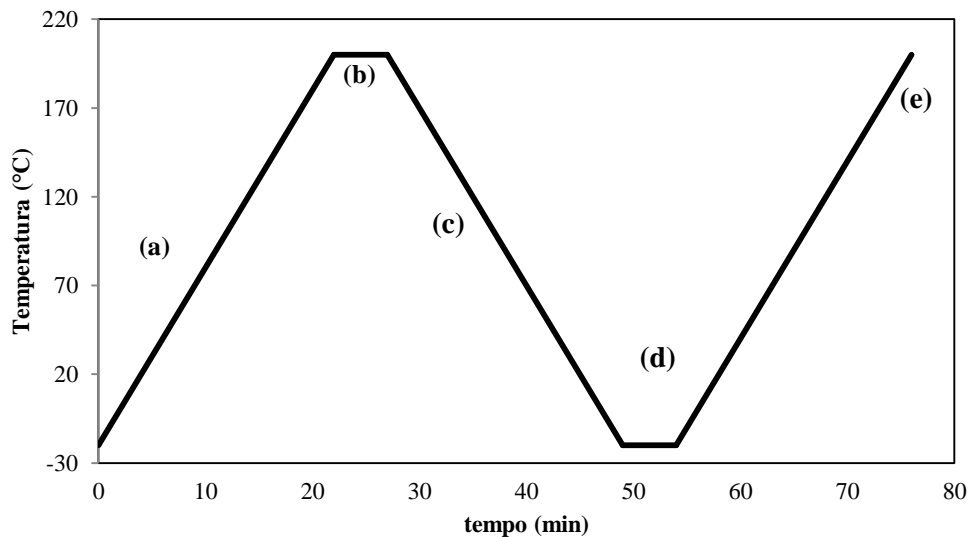
#### 4.3.2 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

O polipropileno puro e seus compostos foram avaliados em um calorímetro Q1000 com *software* Universal 4.5A da empresa TA Instruments. Todas as análises foram realizadas em porta-amostra padrão de alumínio (panelinhas), segundo as normas ASTM D3418-12 (83), E794-06 (84), e E793-06 (85). Durante as análises o forno de DSC foi selado com gás nitrogênio.

#### 4.3.2.1 Determinação das transições térmicas do PP e compostos PP/FV/AA

Para determinação das temperaturas de fusão ( $T_f$ ), e cristalização ( $T_c$ ), bem como as respectivas entalpias ( $\Delta H_f$  e  $\Delta H_c$ ), foram utilizadas de 5 a 7 mg de amostra. O aquecimento e resfriamento das amostras foram feitos segundo programação de temperatura versus tempo mostrada na Figura 11, onde: (a) representa o 1º aquecimento da amostra sob taxa de 10°C/min até 200°C para determinação da  $T_{f1}$ , (b) é referente à isoterma a 200°C por 5 min para eliminação da história térmica da amostra, (c) representa o resfriamento da amostra sob taxa de 10°C/min até -20°C para determinação da  $T_c$ , (d) representa a isoterma a -20°C para novo aquecimento (e) representa o 2º aquecimento da amostra sob taxa de 10°C/min até 200 °C para determinação da  $T_f$ .

**Figura 11.** Programação de temperatura na análise de DSC do PP e compostos PP/FV/AA.



As determinações das entalpias de fusão molar  $\Delta H_f$  e de cristalização molar  $\Delta H_c$  de todas as amostras foram feitas através da integração do fluxo de calor ( $\frac{dH}{dT}$ ) pela temperatura (T), conforme visto nas Equações 5 e 6.

$$\Delta H_f = \int_{T_{\text{onset of melting}}}^{T_{\text{endset of melting}}} \left(\frac{dH}{dT}\right) dT \quad \text{Equação 5}$$

$$\Delta H_c = \int_{T_{\text{onset of crystallization}}}^{T_{\text{endset of crystallization}}} \left(\frac{dH}{dT}\right) dT \quad \text{Equação 6}$$

A obtenção do percentual de cristalinidade do polipropileno foi realizada através da razão entre entalpia de fusão da amostra ( $\Delta H_f$ ) analisada e da entalpia da amostra 100% cristalina ( $\Delta H_f^{100\%}$ ) (igual a 190 J/g) (86) através da Equação 7, onde  $X_c$  se refere ao percentual

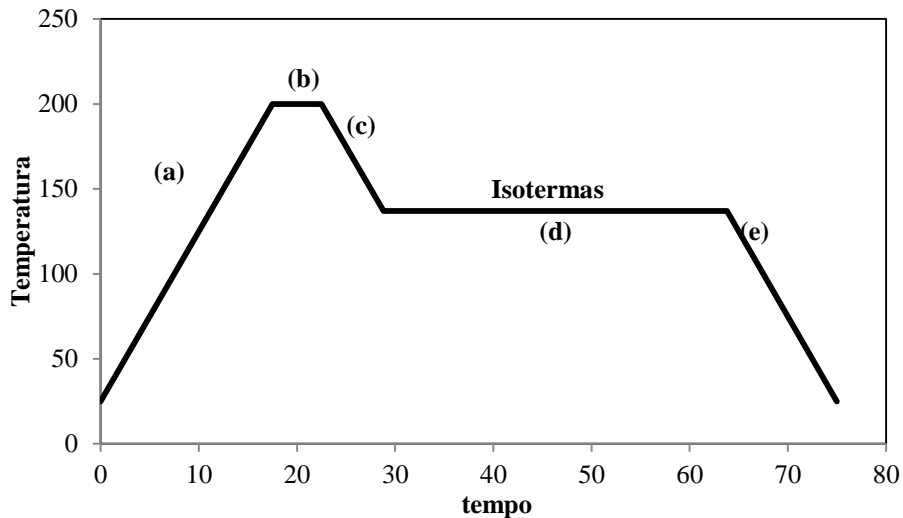
de cristalinidade, e “w” é a fração mássica de PP no composto, descontando o percentual de FV utilizado.

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{w * \Delta H_{f(100\%)}} \quad \text{Equação 7}$$

#### 4.3.2.2 Cristalização Isotérmica (CI)

Para a avaliação da cristalização isotérmica (CI) do PP e compostos, utilizaram-se entre 5 a 7 mg de amostra. O aquecimento das amostras foi feito segundo a programação de temperatura na Figura 12, onde: (a) aquecimento até 200°C à taxa de 10°C/, (b) isoterma a 200°C por 5 min para eliminar história térmica da amostra, (c) resfriamento da amostra sob taxa de 10°C/min até a isoterma de cristalização; (d) isotermas utilizadas para a CI (134/136/138/140°C) e (e) representa o resfriamento sob taxa de 10°C/min até temperatura ambiente.

**Figura 12.** Programação de temperatura na CI do PP e compostos PP/FV/AA.



A utilização do modelo macrocinético de Avrami (Equação 8) para avaliar a cristalização isotérmica levou em consideração os fatores citados por Malék (87). Entre eles, destacam-se que o processo de cristalização deve ser em condições isotérmicas, nucleações homo e heterogêneas devem ocorrer aleatoriamente na segunda fase e a taxa de crescimento deve ser apenas termodependente.

$$X(t) = 1 - \exp(-k \cdot t^n) \quad \text{Equação 8}$$

Onde “n” é o expoente de Avrami (associado ao modo de nucleação, geometria do crescimento do cristal e tipo de crescimento), “k” é a constante de Avrami (relacionada à taxa de cristalização e é influenciado pela natureza da nucleação – homogênea ou heterogênea) e X(t) é a cristalinidade relativa (88). Através da Equação 8 e considerando X(t) = 0,5, o tempo de meia-vida de cristalização ( $t_{1/2}$ ) foi determinado pela Equação 9:

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{k}\right)^{\frac{1}{n}} \quad \text{Equação 9}$$

### 4.3.3 Microscopia óptica acoplada à placa de *Hot Stage* (MOHS)

As micrografias de MO foram obtidas em microscópio óptico de luz polarizada Scope A1 da Zeiss tendo acoplado a este uma câmara fotográfica QIMAGING QICAM Fast 1394 e placa de *Hot Stage* (Linkam). O controle da temperatura, o aquecimento e resfriamento da placa de *hot stage* foram controlados utilizando-se os acessórios placa de aquecimento, bomba de nitrogênio líquido e circulador de água, igualmente da Linkam. Todos os componentes estavam conectados em um computador, e o gerenciamento do sistema e captura de imagens foram feitos com o uso dos softwares Linksys 32 e QCapturePro7. As análises foram realizadas utilizando-se uma lente com aumento de 10x. Avaliou-se a velocidade de crescimento dos cristalitos (G) de PP no polímero puro e nos compostos PP/FV/AA através da medida do tamanho do cristalito, como ilustrado na Figura 13.

**Figura 13.** Representação da medição de tamanho de cristalito (r) em polipropileno a 144°C.

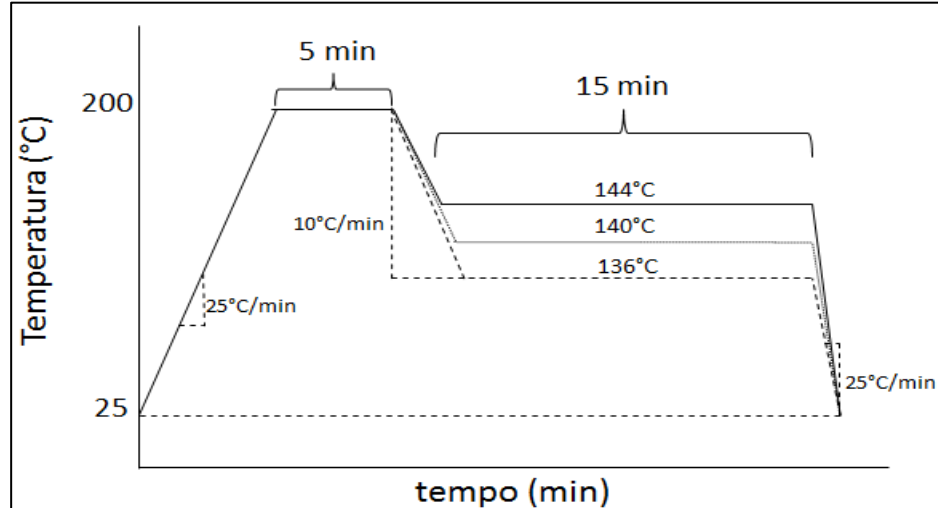


A velocidade de crescimento dos cristalitos (G) pode ser obtida da inclinação (derivada) da reta na curva raio do cristalito (r) versus tempo (t), assumindo cristalização isotérmica, conforme Equação 10.

$$G \text{ (}\mu\text{m/min)} = \left(\frac{\partial r(t)}{\partial t}\right)_T \quad \text{Equação 10}$$

A programação de temperatura utilizada nos ensaios de cristalização do PP nos compostos PP/FV está representada na Figura 14.

**Figura 14.** Programação de temperatura para a determinação de G dos compostos PP/FV.



#### 4.3.4 Análise da resistência à deflexão térmica (HDT)

A temperatura de deflexão térmica serve como parâmetro de estabilidade e resistência à deformação pela ação conjunta de esforço mecânico e temperatura (89). A obtenção da temperatura de deflexão é feita através de um aparelho HDT 3000 Ceast com óleo de silicone no banho sob taxa de aquecimento de 2°C/min. As dimensões dos corpos de prova foram 127 x 12,60 x 3,16 mm, seguindo a ASTM D648 (90).

#### 4.3.5 Análise Dinâmico-Mecânica por Varredura de Temperatura (DMA)

As determinações dos módulos de armazenamento e de perda ( $E'$  e  $E''$ ) assim como a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) (via pico de  $E''$ ) foram feitas via Análise Dinâmico-Mecânica por Varredura de Temperatura (*Dynamic Mechanic Analysis by Temperature Sweeping*, ou DMA) utilizando um equipamento DMA Q800. A obtenção do espectro de DMA foi realizada com frequência de 1 Hz e taxa de aquecimento de 2°C/min na faixa de temperatura de -50 a 100°C utilizando corpos de prova de dimensões de 18,07 x 12,91 x 3,15 mm, seguindo as ASTM E1640-13, D4092-07 e D4065-12 (91-93).

#### 4.4. Análise de dados pela metodologia ANOVA (*Analysis of Variance*)

A metodologia ANOVA (*Analysis of Variance*, ou Análise de Variância) é uma ferramenta estatística que visa a comparação de diferentes médias de vários grupos e a significância destas diferenças. Para tanto, ela baseia-se no uso da variância apresentada por



cada grupo para critério de significância e assume-se que o erro aleatório segue a distribuição normal (94).

Usualmente neste tipo de ferramenta é empregada a tabela ANOVA, como apresentado na Figura 15, a fim de determinar a significância de uma variável.

**Figura 15.** Representação da tabela ANOVA com uma variável.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados (SQ)	Graus de Liberdade (GDL)	Média dos quadrados (MQ)	Teste F (Fischer)	Ftabelado
Entre Grupos (Fator)	SQG	K-1	MQG	MQG/MQR	F( $\alpha$ ; k-1; N-k)
Dentro dos Grupos (Erro)	SQR	N-K	MQR		
Total	SQT	N-1			

**k:** número de níveis do fator; **N:** total de observações;  **$\alpha$ :** 0,95 (intervalo de confiança);

O valor apresentado pelo Teste F serve como critério de significância para um determinado fator investigado para o caso onde Teste F (razão entre a média dos quadrados do grupo em relação à média dos quadrados do erro) é maior que  $F_{\text{tabelado}}$ . Devido à grande quantidade de cálculos envolvidos nesta metodologia, geralmente são empregados *softwares* de estatística, como SPSS, SAS, Minitab, ou Excel (95).

Para compreender a influência dos fatores teor de agente de acoplamento (%AA), natureza do AA (PAM ou EAM), temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e pressão (referente ao HDT) e como estes influenciaram a variável-resposta, empregou-se a metodologia *Analysis of Variance General Linear Mode* através dos softwares estatísticos Minitab 17 e Excel 2010, utilizando intervalo de confiança igual a 95% e a metodologia de Duncan para otimização dos resultados. A Tabela 7 ilustra as variáveis independentes utilizadas na ANOVA, os níveis destas variáveis e com quais variáveis-respostas estavam correlacionadas.

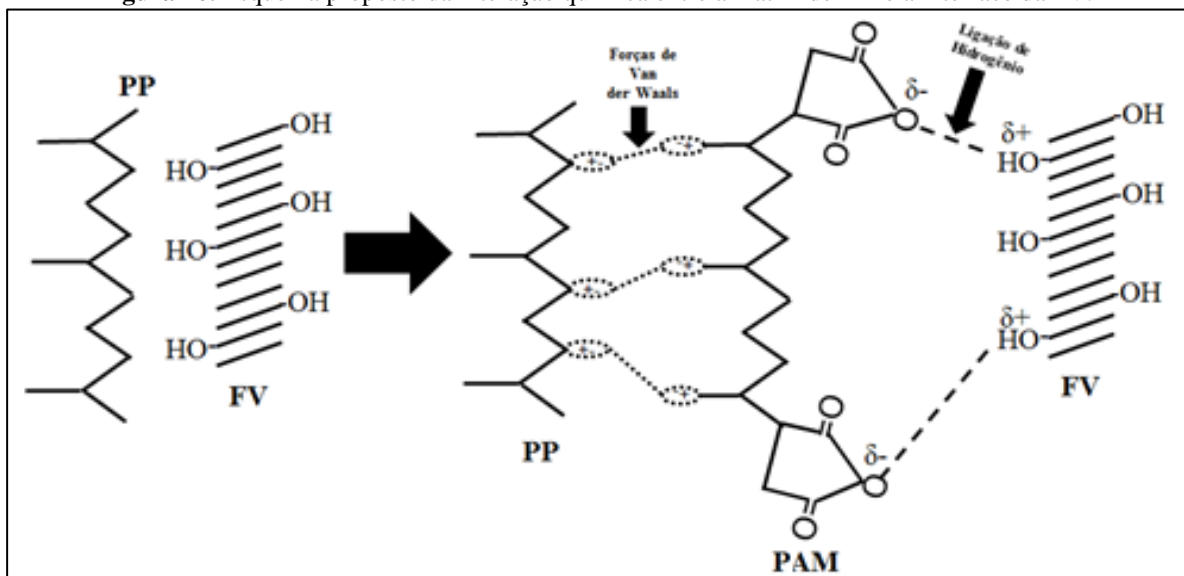
**Tabela 7.** Principais variáveis utilizadas na ANOVA e respectivas variáveis-respostas.

Variável Independente	Níveis (k)	Relação com a Variável-Resposta (VR)		
		$t_{1/2}$	Parâmetro G	HDT
%AA (A)	4	Sim	Sim	Sim
Tipo de AA (B)	2	Sim	Sim	Sim
$T_c$ (°C) (C)	3 (Parâmetro G) 4 ( $t_{1/2}$ )	Sim	Sim	Não
Pressão (MPa) (D)	2	Não	Não	Sim

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O agente de acoplamento tem a função de atuar como uma “ponte” entre a matriz do polímero e a superfície da fibra. Essa capacidade do AA é possível devido à sua natureza química, tendo segmentos na sua molécula apolar capazes de interagir com as cadeias do PP, e grupos polares capazes de interagir com os grupos hidroxilas da fibra de vidro, conforme pode ser visualizado no esquema proposto na Figura 16. Nesse, os grupos anidridos do agente de acoplamento de PP-g-AA (PAM) interagem com as hidroxilas da FV através de ligações de Hidrogênio, enquanto as sequências de PP interagem com a matriz de iPP por ter mesmo tipo de forças de interação Van der Waals. Desta forma, a presença do AA aumenta a interação entre a matriz polimérica e a carga inorgânica fibrosa dispersa nesta.

**Figura 16.** Esquema proposto da interação química entre a matriz de iPP e a interface da FV.



A literatura mostra quantidade expressiva de trabalhos que apontam o efeito da FV como agente de nucleação para o PP (21, 96-98), confirmado pelo deslocamento do pico de cristalização ( $T_c$ ) para temperaturas superiores, promovendo um processo de nucleação heterogêneo, preferencialmente ao processo homogêneo. Entretanto, na pesquisa realizada para este trabalho foram encontrados pouquíssimos trabalhos que discutam ou levem em consideração a presença do agente de acoplamento em compostos de PP/FV. Presume-se que a presença de um agente de acoplamento possa afetar cristalização do polipropileno, as propriedades térmicas e resistência à deflexão térmica, bem como o comportamento viscoelástico de compostos de PP/FV/AA. Assim, a contribuição deste estudo se concentra em

averiguar o efeito de um agente de acoplamento nas características acima citadas nos compostos de PP/FV/AA.

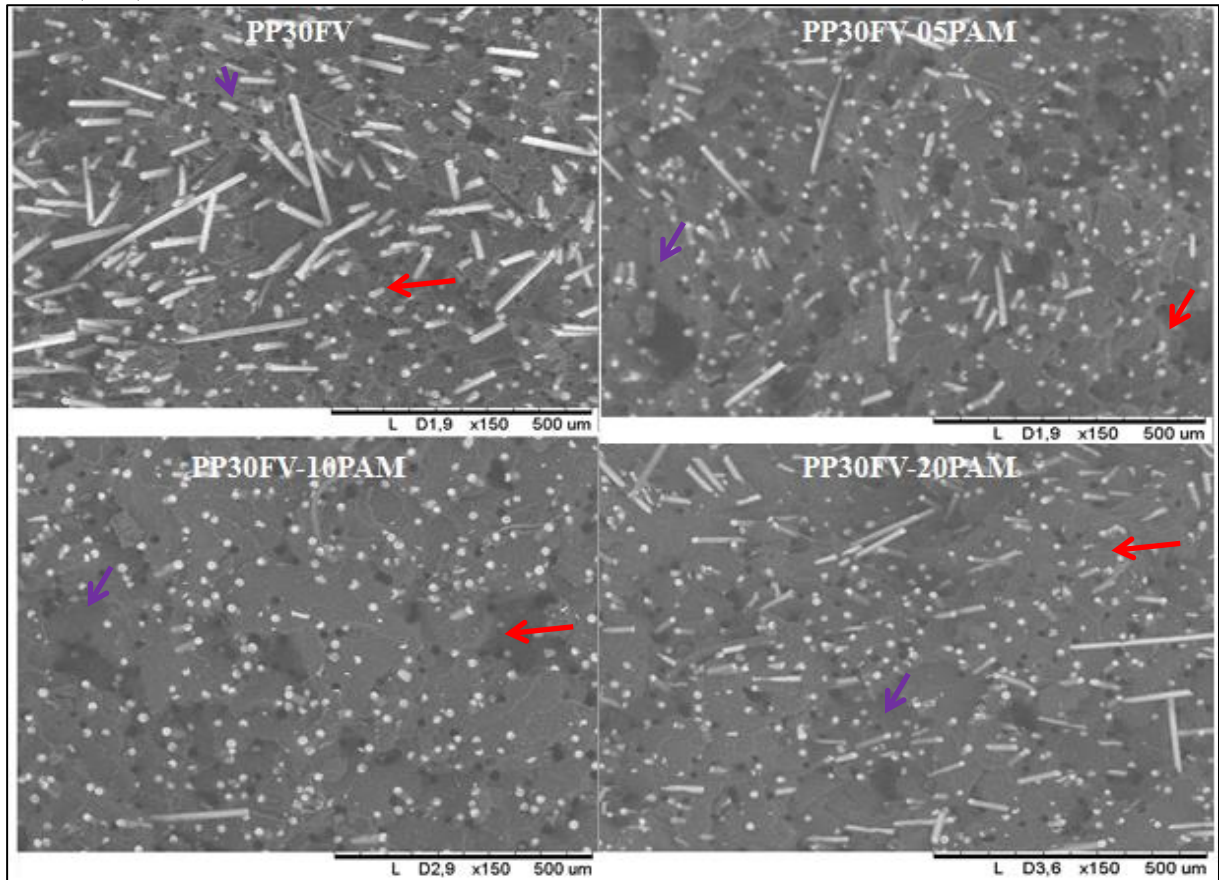
Os resultados estão discutidos tendo como referência um composto de PP/FV sem agente de acoplamento, e estão apresentados segundo a morfologia (5.1), pela análise de MEV da superfície de fratura de corpos de prova injetados dos compostos de PP; comportamento térmico (5.2), pela análise dos termogramas de DSC; cinética de cristalização isotérmica (5.3), em condições isotérmicas por medidas calorimétricas no DSC; avaliação da influência da isoterma de cristalização nas curvas de fluxo de calor exotérmico (5.4), obtidas por DSC; efeito da natureza do AA no crescimento dos cristalitos (5.5), avaliado por microscopia ótica; resistência à deflexão térmica (5.6) e avaliação do comportamento viscoelástico dos compostos de PP/FV/AA (5.7).

### **5.1 Morfologia dos compostos de PP/FV**

A análise morfológica permite a compreensão de informações relevantes para o desenvolvimento de novos materiais, como dispersão e eficiência da incorporação de reforços na matriz e a distribuição de fases resultantes desta modificação estrutural. Assim sendo, esta técnica permite avaliar e inferir o comportamento mecânico de materiais de interesse tecnológico, podendo ser utilizada como parâmetro de controle de qualidade no desenvolvimento dos mesmos.

Na Figura 17 são mostradas as micrografias de MEV da superfície de fratura dos compostos PP30FV-PAM com magnificação de 150x, destacando a influência do teor de PAM no deslocamento e recobrimento das fibras pela matriz, assim como o aspecto morfológico da matriz após a ruptura. Na micrografia referente ao composto puro (PP30FV), constatou-se um baixo nível de recobrimento das fibras por parte da matriz, assim como um nível alto de desprendimento de fibras da matriz. Tais indícios apontaram a existência de um baixo nível de aderência entre estas duas fases, possivelmente devida à fraca interação interfacial entre PP e FV por conta da diferença da natureza das forças secundárias. Dessa forma, pode-se conjecturar que a fratura das fibras foi facilitada com base nos referidos fatores acima e corroborado, também pelo baixo nível de deformação plástica na matriz (característica de fratura frágil). Além dos fatores supracitados, Gan et al (57), ao investigarem as propriedades mecânicas e morfológicas de compósitos poli(aril-éter-cetona)/FV/mica, constataram que as propriedades e distribuição dos reforços, assim como a natureza da interface entre os domínios também afetam as propriedades de compósitos poliméricos.

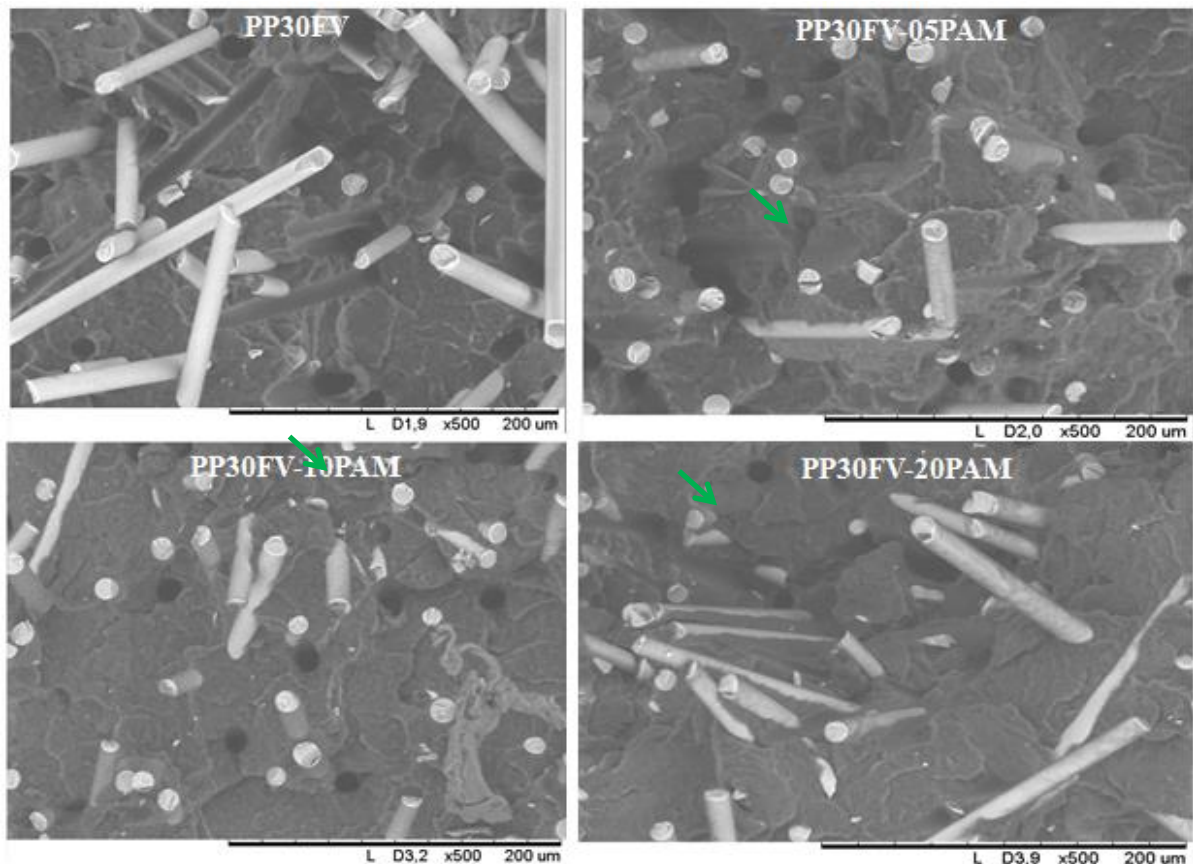
**Figura 17.** Micrografias de MEV da superfície de fratura dos compostos de PP30FV-PAM com diferentes teores de AA (150x).



Nas micrografias dos demais compostos PP30FV com PAM, observou-se menor percentual de FV expostas na matriz comparado ao apresentado na micrografia do composto puro. Esta diminuição foi relacionada à interação interfacial mais forte promovida pelo aumento progressivo de anidrido maleico oriundo do PAM, resultado este esperado pela eficiência do PP-g-MA como compatibilizante em PP reforçado, segundo Painatescu *et al* (99). Desta forma, supôs-se que devido à ação deste grupamento polar, a matriz recobriu mais eficientemente a matriz e diminuiu o descolamento das fibras, efeito esperado pela compatibilização gerada por este AA. Este último dado foi corroborado pelo maior aumento de pontos brancos nas micrografias (setas vermelhas), os quais indicaram que a fibra se manteve coesa com a matriz independente de sua ruptura. Concomitantemente, observou-se uma quantidade maior de regiões escuras profundas (setas roxas), sugerindo possíveis campos de deformação plástica ao longo da matriz (característica de fratura dúctil), confirmando maior interação interfacial, sobretudo na formulação PP30FV-20PAM.

Na Figura 18 se verificou de forma mais pronunciada a relação entre o teor de PAM e o fenômeno de *pullout* através das micrografias de MEV da superfície de fratura dos compostos de PP30FV-PAM.

**Figura 18.** Micrografias de MEV da superfície de fratura dos compostos de PP30FV-PAM com diferentes teores de AA (500x).



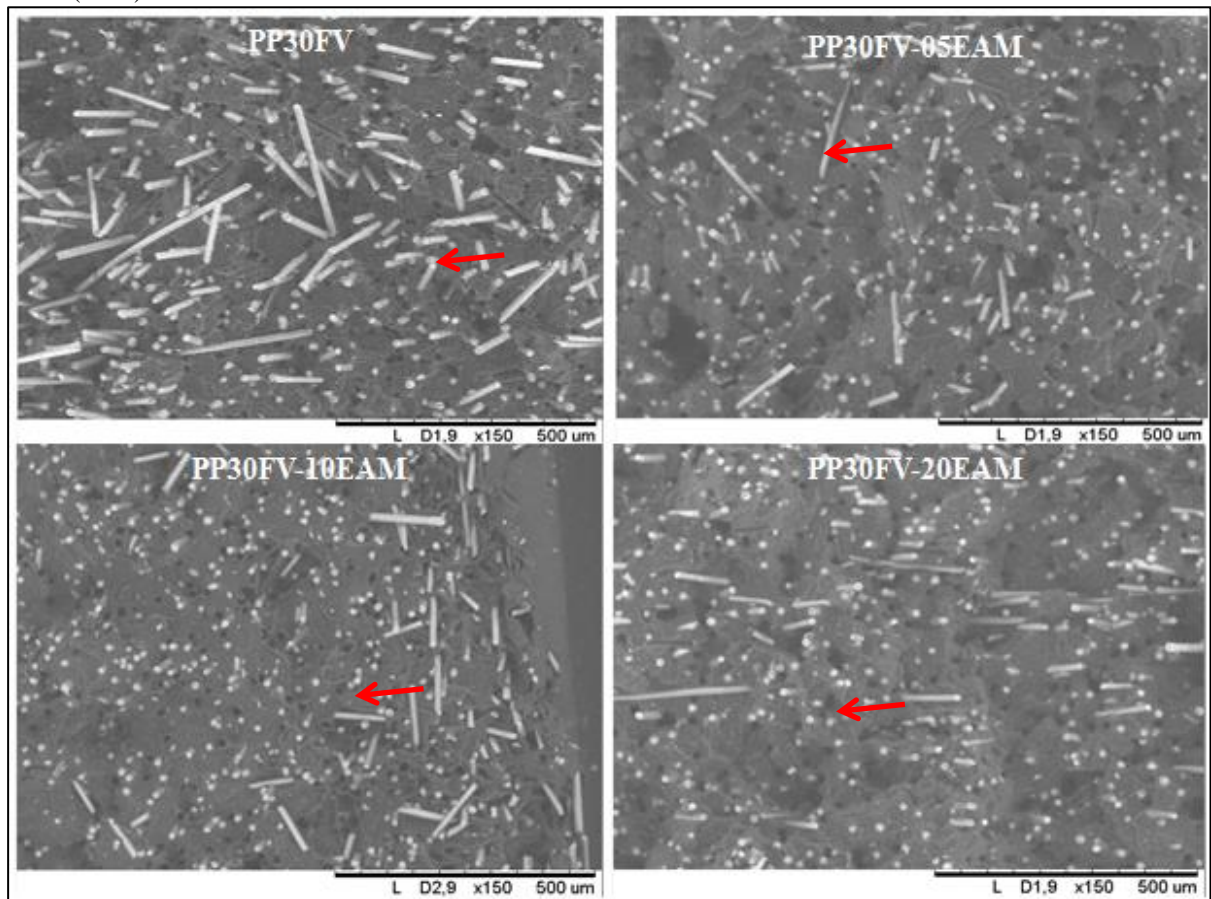
Observou-se que o composto puro (PP30FV) apresentou baixa aderência entre as fases, comprovado pelo baixo recobrimento das fibras pela matriz de PP e pelo maior descolamento delas da matriz. À medida que o percentual de PAM foi acrescido, o teor de vazios nas micrografias foi reduzido e, concomitantemente, mais fibras foram recobertas pela matriz, indicando melhor adesão entre matriz e reforço (setas verdes). Estes resultados puderam ser explicados pela similaridade na estrutura química da matriz e do AA, aumentando o entrelaçamento entre as cadeias da matriz e do agente de acoplamento, confirmado pelo maior recobrimento na micrografia do composto PP30FV-20PAM.

Assim, pode-se supor baseado nos resultados apresentados pelas micrografias, que maiores teores do PAM devam aumentar o desempenho nas resistências à tração, flexão e/ou impacto de compostos e compósitos PP reforçados com FV. Hristov *et al* (100) em seu trabalho sobre compósitos de PP-madeira em pó, entretanto, afirma que há um teor ótimo de anidrido maleico a ser empregado. Os autores afirmam, ainda, que em baixos percentuais de anidrido maleico ocorreu a formação de finas camadas interfaciais, as quais propiciaram maior absorção de impacto pela matriz; em contrapartida, altas concentrações deste grupamento polar

favoreceram a fratura frágil caracterizada por falha coesiva entre PP-partículas de pó de madeira.

Na Figura 19 é mostrada a influência do teor de EAM na morfologia da fratura dos compostos PP30FV-EAM pelas micrografias de MEV. Contrastando com a influência do PAM ilustrada nas Figuras 17 e 18, observou-se uma relação inversa entre teor de EAM e aderência das FV pela matriz. No composto PP30FV-05 EAM, em comparação com o composto puro e compostos contendo maior teor de AA, notaram-se diminuição do teor de vazios (destacados pela seta vermelha), em conjunto com maior recobrimento das FV pela matriz. Em contrapartida, à medida que o teor de EAM aumentou, a matriz foi menos eficiente em manter as fibras aderidas a si, resultando em maior teor de vazios (vermelha) acompanhado de menor recobrimento das FV pela matriz.

**Figura 19.** Micrografias de MEV da superfície de fratura dos compostos de PP30FV-EAM com diferentes teores de AA (150x).

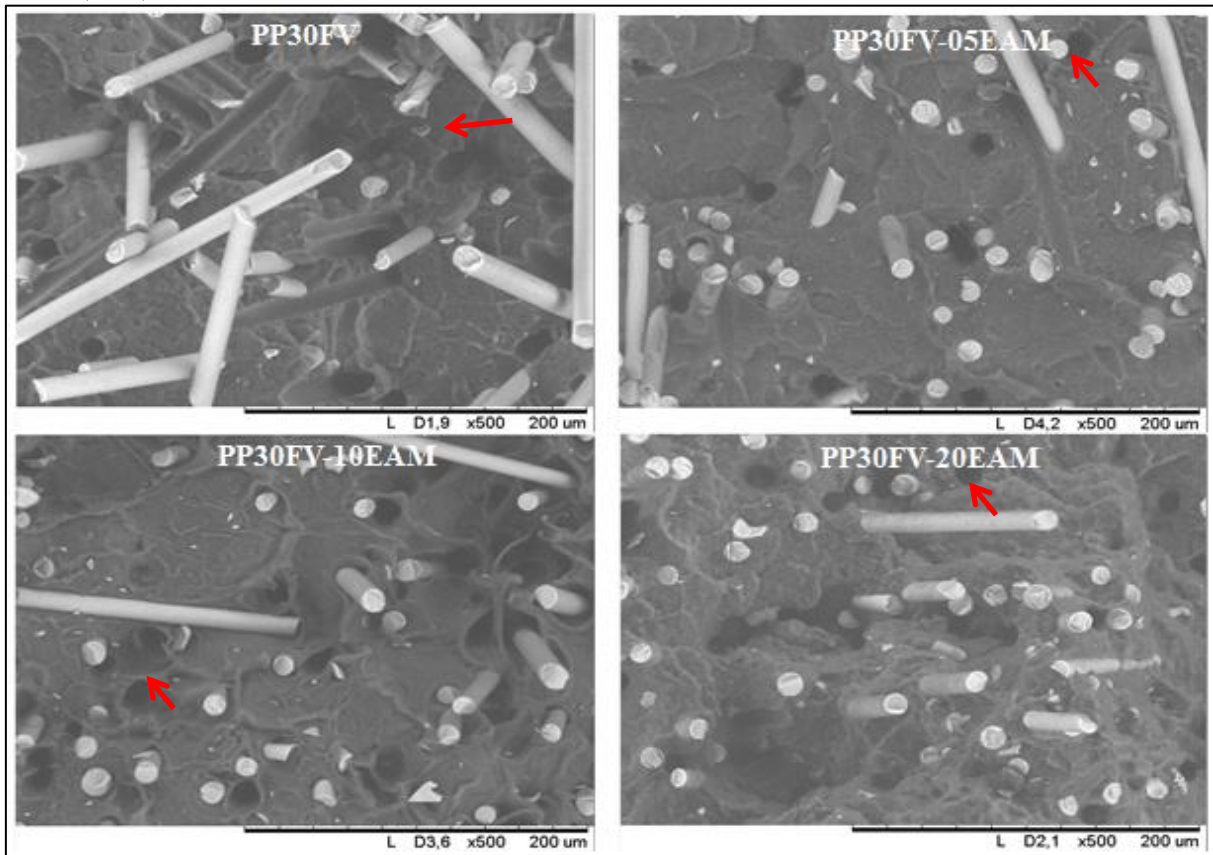


A Figura 20 ilustra a influência do teor de EAM na aderência da FV pela matriz. Constatou-se no composto PP30FV um baixo nível de recobrimento das fibras pela matriz, em conjunto com uma grande quantidade de vazios gerados pelo arrancamento das FV. Tais

resultados sugerem que o mecanismo de adesão que manteve as FV coesas na matriz foi do tipo ancoragem mecânica, o qual é conhecido por ser o mais fraco mecanismo existente.

Como ilustrado na Figura 19, entre as formulações contendo EAM, somente a formulação PP30FV-05EAM apresentou razoável recobrimento das fibras pela matriz (seta verde) e um baixo número de vazios oriundos do fenômeno de *pullout* (seta vermelha). À medida que o teor do EAM foi acrescido, notou-se um aumento na quantidade de vazios gerados pelo deslocamento das fibras, assim como menor recobrimento destas, sobretudo na formulação PP30FV-20EAM.

**Figura 20.** Micrografias de MEV da superfície de fratura dos compostos de PP30FV-EAM com diferentes teores de AA (500x).



Uma conjectura para estes resultados apresentados nas Figuras 19 e 20 foi atribuída à incompatibilidade intrínseca entre PP e EPDM. Devido à diferença de conformação – PP apresenta conformação helicoidal, enquanto que EAM é do tipo zigzague aleatório –, o entrelaçamento entre estes dois polímeros é favorecido se comparado ao existente entre PP-PAM. Consequentemente, o efeito na modificação interfacial entre PP-FV pelo EAM foi menor e, portanto, a matriz foi menos eficiente em manter a coesão das fibras no seu entorno. Esta hipótese foi sugerida, analogamente, por Li e Matuana (101) em seu trabalho sobre a influência

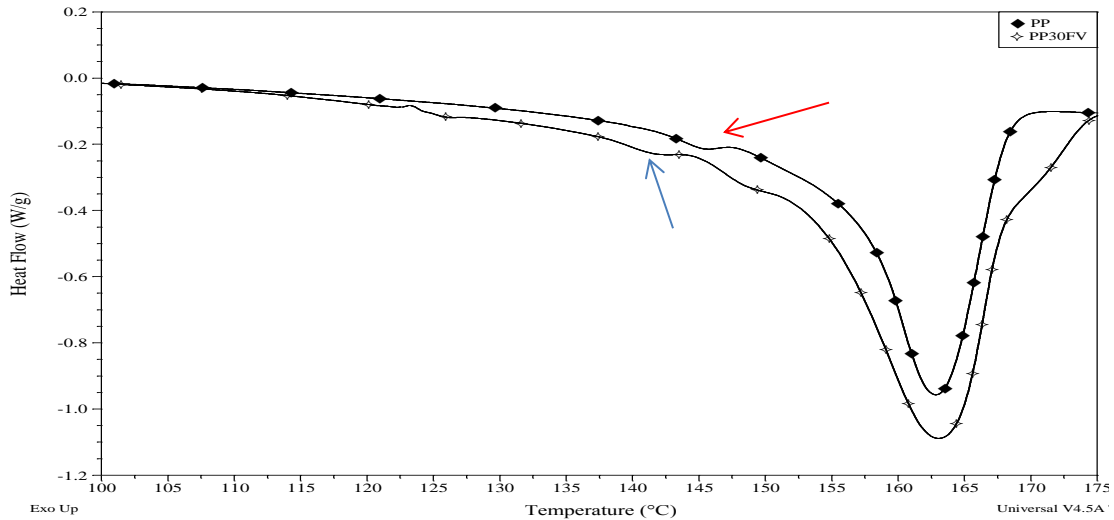
de AA em compósitos PEAD-madeira em pó. Os autores investigaram, também, a influência da natureza do AA na interface matriz-reforço. Seus resultados apontaram que ao se utilizar um AA graftizado com anidrido maleico e com polímero-base igual ao da matriz, as propriedades mecânicas apresentaram melhora significativa em comparação ao compósito puro. Em contrapartida, o uso de AA com polímero-base diferente da matriz resultaram em desempenho mecânico inferior, possivelmente devido a questões de diferença de compatibilidade entre a matriz e o AA.

## 5.2 Avaliação do comportamento térmico dos compostos PP/FV/AA

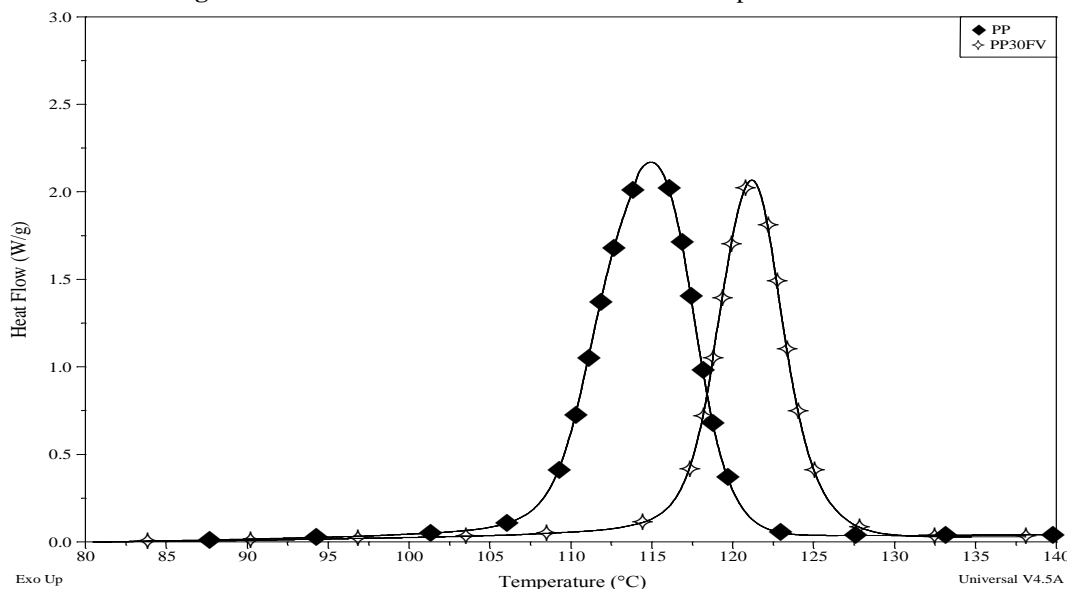
A determinação das transições térmicas em polímeros é de vital importância para o seu processamento e para o conhecimento do limite da temperatura de uso destes materiais. Portanto, a análise térmica é uma ferramenta usual para determinação das transições térmicas em polímeros, como as temperaturas de fusão ( $T_f$ ) e cristalização ( $T_c$ ) (e suas respectivas entalpias,  $\Delta H_f$  e  $\Delta H_c$ ), assim como a determinação do percentual de fração cristalina (%  $X_c$ ). A adição de qualquer tipo de reforço (como, por exemplo, FV) a uma matriz polimérica fará com que o mesmo seja distribuído ao longo da fração amorfa, em virtude do maior volume livre apresentado por esta fração. Dessa forma, é esperado que a fração cristalina seja minimamente afetada pela presença da FV, inalterando, portanto, os valores de cristalinidade e temperatura de fusão do polipropileno.

De acordo com a Figura 21, observou-se que a FV não alterou a área abaixo da curva (referente à entalpia de fusão) no composto PP30FV comparativamente à área apresentada pelo PP, tampouco deslocou o pico de fusão do polímero. Dessa forma, não são esperadas significativas variações nos valores de %  $X_c$  e  $T_f$  do PP. Contudo, pode-se observar um estreitamento do pico de fusão do PP em virtude da presença de FV (composto PP30FV). A modificação no formato da curva pode ser devido à diminuição do tamanho dos cristalitos pela atuação da FV como agente nucleante, como sugere Ning *et al* ao afirmar que os reforços em matrizes semicristalinas podem atuar como nucleantes (102). Esta constatação foi corroborada pelo deslocamento de microcurvas localizadas nas curvas endotérmicas localizados na Figura 21 (em destaque pelas setas azul e vermelha) referentes à fusão de uma população de cristalitos com menor tamanho. Observa-se que a localização da microcurva no PP (seta azul) foi deslocada para temperaturas maiores pela presença de FV (seta vermelha), suportando a hipótese de que a resistência ao calor dos cristalitos de PP foi aumentada.



**Figura 21.** Curvas endotérmicas de DSC do PP puro e do composto PP30FV.

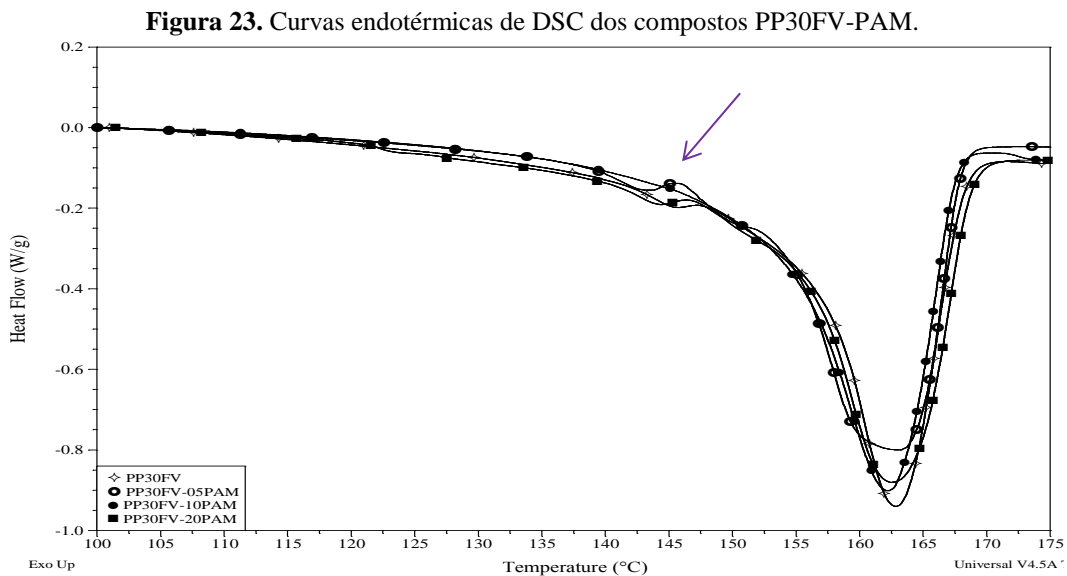
A Figura 22 ilustra a influência da fibra de vidro na cristalização do polipropileno através das curvas exotérmicas de DSC. Ao contrário do comportamento apresentado pelo PP pela presença de FV na Figura 21, observou-se que o processo de cristalização deste polímero foi modificado pela presença da fibra de vidro. Esta modificação foi visualizada pelo estreitamento do pico de cristalização do PP e, concomitantemente, pela alteração dos valores de início (*onset*) e fim (*endset*) do processo de cristalização do PP, como dispostos na Tabela 8.

**Figura 22.** Curvas exotérmicas de DSC do PP e composto PP30FV.

Esta mudança na faixa de cristalização foi atribuída, possivelmente, ao mecanismo de nucleação heterogêneo e à maior homogeneidade no tamanho e na população de cristalitos de PP gerados (96), comprovado pelo deslocamento da  $T_c$  do PP para maiores temperaturas

(115 para 120°C na amostra PP30FV). A área abaixo das curvas de cristalização (referente às entalpias de cristalização) se manteve praticamente constante, sugerindo que a presença de FV não alterou significativamente os valores de entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ) do PP, como verificado na Tabela 8.

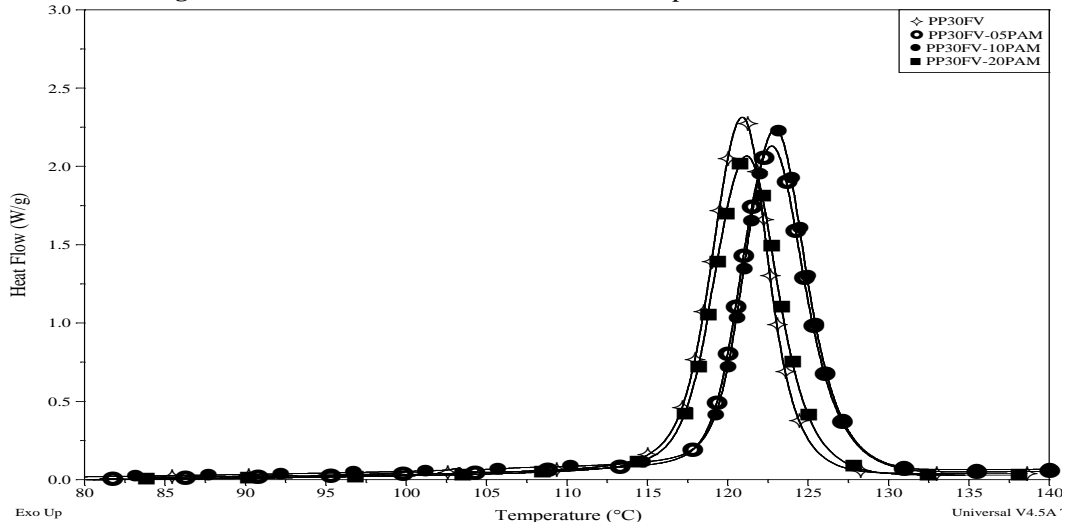
A presença de PAM, independente do teor empregado, não modificou consideravelmente o formato das curvas de fusão do composto PP30FV, como ilustrado na Figura 23. Este dado foi verificado pela localização fixa dos picos de fusão cristalina ( $T_f$ ), assim como o formato aproximadamente constante das curvas endotérmicas. Semelhante ao apresentado na Figura 21 pelas setas azul e vermelha, a presença de PAM não modificou a área das microcurvas, tampouco sua localização, sugerindo que este AA não tenha aumentado a resistência ao calor de pequenos cristalitos (seta roxa). O início do processo de fusão, representado pela  $T_{onset}$ , foi deslocado para maiores temperaturas pela presença de PAM, indicando que este AA, ainda que não tenha afetado o tamanho dos cristalitos formados, aumentou a resistência ao calor dos mesmos.



A influência do teor de PAM na cristalização do PP é ilustrada na Figura 24. Constatou-se um deslocamento do pico de cristalização ( $T_c$ ) do composto puro para temperaturas superiores em virtude da presença de PAM, mas sem alterar as temperaturas de início e fim do processo. Este deslocamento foi dependente do teor empregado; para os compostos PP30FV contendo 05 e 10 PAM, este deslocamento foi de 121°C para 123°C, enquanto que a amostra PP30FV-20PAM teve sua  $T_c$  deslocada até 122°C. Nas três formulações, este deslocamento do pico de cristalização indicou sinergia promovida pela ação da FV e do PAM no mecanismo de

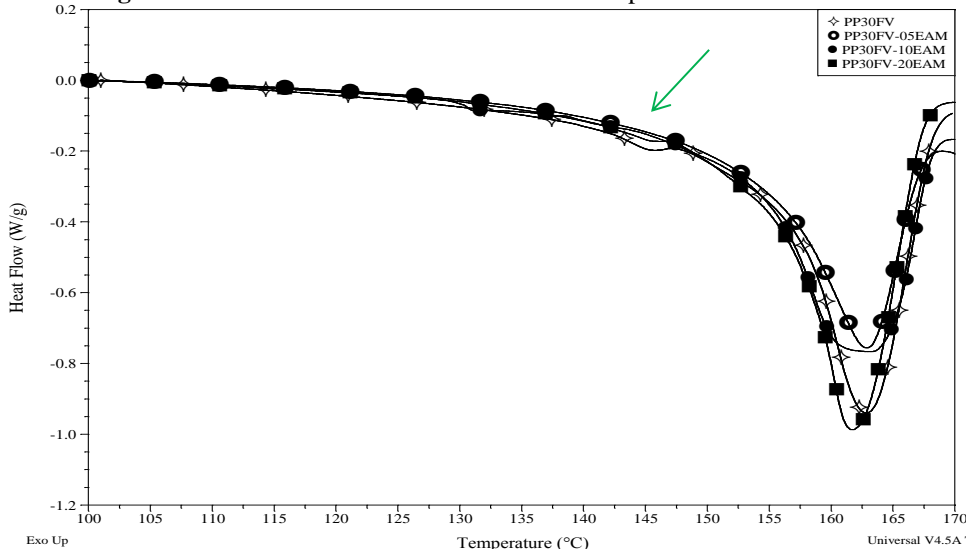
cristalização do PP. Este deslocamento da  $T_c$  pelo uso de PAM vai de encontro com os resultados apresentados por Morales *et al* (103), os quais apontaram que a presença de PAM não afetou o processo de cristalização do PP quando usado em compósitos PP-Montmorilonita.

**Figura 24.** Curvas exotérmicas de DSC dos compostos PP30FV-PAM.



A Figura 25 apresenta as curvas endotérmicas de DSC dos compostos PP30FV-EAM. A presença de EAM no composto PP30FV não alterou a localização do pico de fusão ( $T_f$ ) ou a área abaixo da curva (e, conseqüentemente, o percentual de cristalinidade do PP). A área das microcurvas referentes à fusão de pequenos cristalitos (seta verde) (em contraste com a Figura 23), diminuiu, sugerindo que a presença de EAM possa ter diminuído a resistência ao calor dos cristalitos de PP.

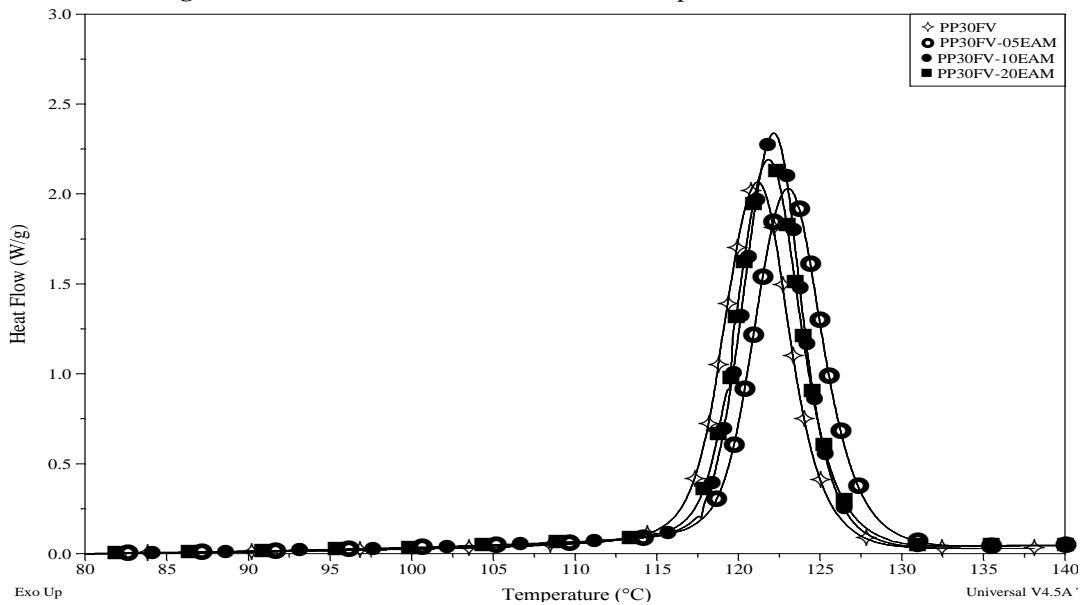
**Figura 25.** Curvas endotérmicas de DSC dos compostos PP30FV-EAM.



As curvas exotérmicas de DSC dos compostos PP30FV-EAM, mostradas na Figura 26, apontaram que a presença de EAM deslocou a  $T_c$  do composto PP30FV para temperaturas

superiores. Este efeito, semelhante ao ao apresentado pelo PAM, sugeriu que o AA elastomérico também tenha apresentado efeito sinérgico junto à FV na cristalização do PP. O intervalo de cristalização do PP não foi modificado pela presença e pelo teor de EAM utilizado no composto de PP30FV, efeito semelhante ao apresentado pelo uso de PAM.

**Figura 26.** Curvas exotérmicas de DSC dos compostos PP30FV-EAM.



A influência do EAM na temperatura de cristalização de polímeros também foi alvo de estudo por alguns autores. Chiu, Yen e Chen (104) analisaram o efeito de EAM como compatibilizante em compósitos PP/PEAD/nanoargila e a influência da presença deste AA na cristalização. Jiang, Zhang e Zhang (105) reportaram em estudo sobre a cura dinâmica de blendas de PP/EPDM-g-AM/epóxi que este AA elastomérico também atuou como agente de nucleação para o PP, deslocando o pico de cristalização do PP puro de 113,1°C para 118,5 °C (PP/25%EAM).

A Tabela 8 apresenta os valores das principais transições térmicas de PP e compostos PP30FV-PAM. A presença de FV e AA não alteraram a entalpia de fusão, e da localização do pico de fusão. Em contrapartida, a presença de FV deslocou a temperatura média de cristalização em torno de 6 °C, elevando de 115 °C para 121 °C, devido ao fato de atuar como agente de nucleação.

A presença de PAM no composto PP30FV atuou sinérgicamente com a FV, independente do teor, deslocando a  $T_c$  para temperaturas superiores e mantendo constante o valor da entalpia de cristalização. A presença de EAM no composto PP30FV apresentou efeito

análogo ao do PAM, indicando que na cristalização não isotérmica do composto PP30FV, tanto a natureza quanto o %AA não tiveram influência significativa, somente a presença do AA.

**Tabela 8.** Valores das principais transições térmicas no PP e compostos PP30FV-AA.

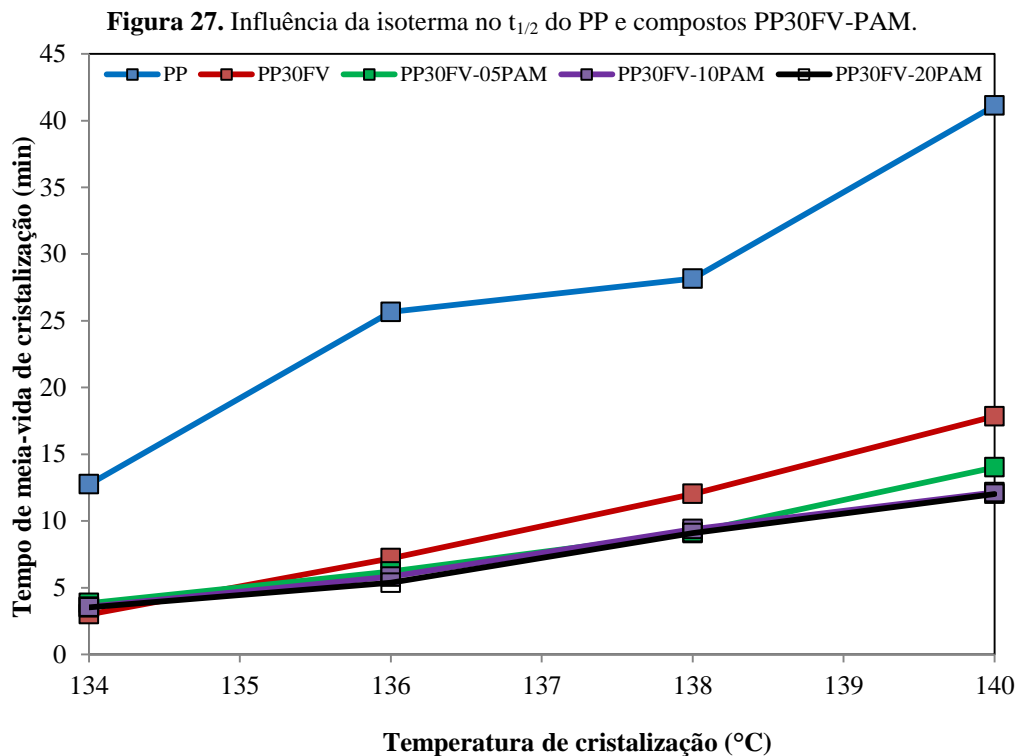
Amostra	Cristalização				Fusão				
	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>endset</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>endset</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	X <sub>c</sub> (%)
PP	140	115	80	97	85	163	182	104	55
PP30FV	145	121	92	100	86	162	185	107	57
PP30FV-05PAM	143	123	93	102	98	163	184	106	56
PP30FV-10PAM	144	123	92	101	98	162	186	105	56
PP30FV-20PAM	145	122	90	101	94	162	184	107	57
PP30FV-05EAM	145	123	90	101	98	163	182	105	56
PP30FV-10EAM	148	122	86	102	90	162	185	104	55
PP30FV-20EAM	140	122	89	104	93	163	184	105	55

### 5.3 Avaliação da cristalização isotérmica (CI) dos compostos PP/FV

Como mencionado na seção 3.1.1, tempo e temperatura estão entre os principais fatores que regem o fenômeno da cristalinidade. Logo, a isoterma empregada para a cristalização isotérmica de um polímero pode, por exemplo, retardar ou acelerar o tempo necessário para completar a transformação de fase. Em aplicações práticas, como na injeção de uma peça termoplástica, a seleção de uma isoterma em temperaturas bem abaixo do pico de fusão poderia gerar a rápida consolidação da peça, o que causaria danos à injetora pelo entupimento desta. Dessa forma faz-se necessário a utilização de um parâmetro que mensure o tempo de cristalização para buscar balancear as temperaturas empregadas na produção de componentes poliméricos com o tempo necessário para esta produção. Em ambos os tipos de cristalização, seja isotérmica ou não isotérmica, a equação de Avrami é uma das principais ferramentas que atua na determinação do tempo do processo. Entretanto, a fim de utilizar um parâmetro mais simples, cientistas e engenheiros adaptam esta equação para utilizar o tempo de meia-vida de cristalização ( $t_{1/2}$ ) (ou seja, tempo no qual metade do processo de cristalização já transcorreu) para ajustar temperatura e tempo de processo.

As Figuras 27 e 28 ilustram a relação entre a isoterma e o tempo de meia-vida de cristalização do PP e nos compostos PP30FV com PAM e EAM, respectivamente. A curva azul, referente ao PP, indicou que um menor  $\Delta T$  ( $T_f - T_c$ ) aumentou o parâmetro  $t_{1/2}$  em virtude da maior energia térmica no sistema. Este excesso de energia diminuiu a taxa de nucleação  $\dot{N}$  visto a maior mobilidade apresentada pelas macromoléculas. Em contrapartida, a maior  $\Delta T$  favoreceu a formação dos cristalitos, resultando em menor  $t_{1/2}$ . O efeito de nucleação

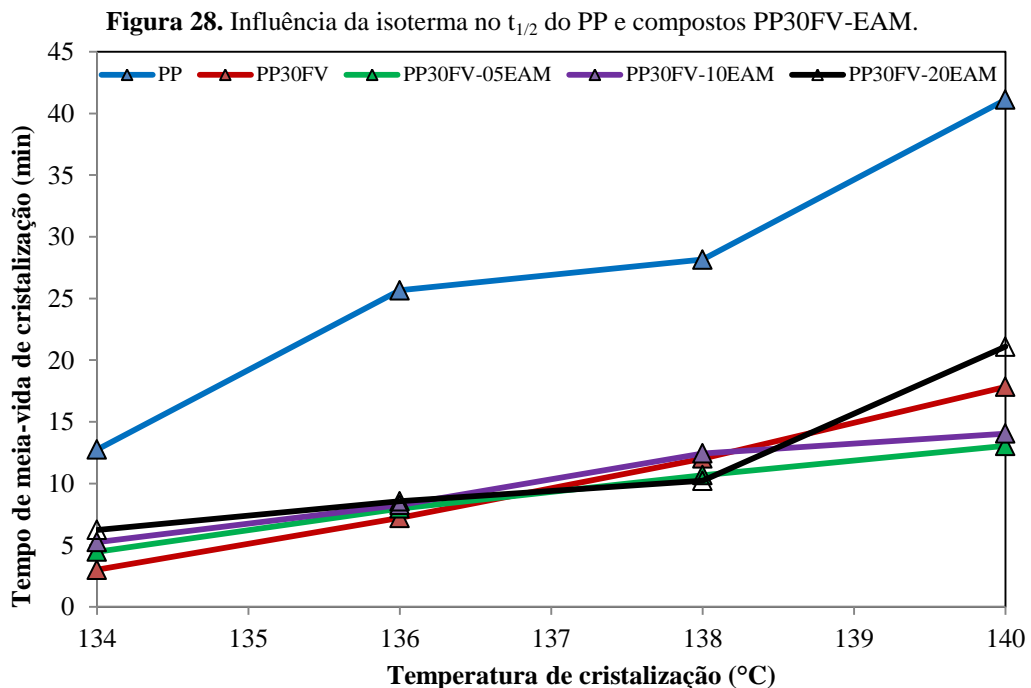
heterogênea da FV no PP pode ser observado ao longo de toda a faixa de temperatura, onde o  $t_{1/2}$  do PP30FV em comparação com o do PP foi reduzido em até 76% (134°C). Pode-se constatar que mesmo nas maiores isotermas, onde supostamente a cristalização é mais lenta e com menor taxa de nucleação ( $\dot{N}$ ), a FV favoreceu o processo com até 57% de redução na isoterma de 140°C.



De acordo com os resultados do tempo de meia-vida de cristalização, a influência da temperatura no  $t_{1/2}$  dos compostos PP30FV-PAM foi semelhante ao composto puro PP30FV à medida que a temperatura decresceu, não apresentando diferença significativa para o teor de PAM empregado na isoterma de 134°C. Desta forma, inferiu-se que houve uma relação inversa entre sinergia FV-PAM com o valor de  $\Delta T$ . Uma conjectura para estes resultados é o tipo de comportamento que este agente de acoplamento apresenta com a temperatura. Em altas temperaturas, as macromoléculas do PAM possuem maior mobilidade em comparação com as cadeias da matriz de PP. Conseqüentemente, a interação FV-PAM é maior e o surgimento dos núcleos de PP em torno da FV é favorecido pelo aumento do teor de PAM (visto a maior quantidade de sítios de interação PP-PAM-FV), o que decresceu  $t_{1/2}$  comparado ao valor do composto puro. Em contrapartida, a diminuição da energia térmica do sistema reduziu a mobilidade das cadeias de PAM. Em virtude disto, a interação deste AA na interface com a FV também foi reduzida, o que explicaria a redução na diferença entre o  $t_{1/2}^{\text{PP30FV}}$  e  $t_{1/2}^{\text{PP30FV-PAM}}$ , indicando menor sinergia entre FV-PAM.

A Figura 28 ilustra a influência do EAM no tempo de meia-vida de cristalização do PP para diferentes isotermas. Contrastando do efeito promovido pelo PAM neste mesmo parâmetro, o AA elastomérico e o teor empregado apresentaram respostas distintas nas isotermas de cristalização do PP.

Na isoterma de 140°C, os menores teores de EAM (05 e 10) promoveram a redução no parâmetro de  $t_{1/2}$  comparado ao composto puro, em contraste com a amostra PP30FV-20PAM, a qual apresentou o maior  $t_{1/2}$  dentre todas as amostras avaliadas. Uma explicação para a influência do teor de EAM pode ser atribuída à associação entre a maior flexibilidade das macromoléculas elastoméricas (em comparação com as de PAM) e a formação de domínios entre EPDM e PP (107). Durante o surgimento dos núcleos de PP, as cadeias de EAM, por apresentarem maior mobilidade do que as cadeias de PP, interagem mais rapidamente com a FV. Entretanto, devido à diferença de conformação entre as cadeias da matriz e deste AA, o efeito sinérgico é inferior se comparado ao apresentado por PP-FV-PAM, o que reflete nas diferenças de  $t_{1/2}$  entre os compostos de PP30FV-PAM e PP30FV-EAM.



Diferentemente da influência da temperatura de cristalização nos compostos com PAM, a redução da  $T_c$  reduziu bruscamente o efeito de EAM no tempo de meia-vida de cristalização. Em 138°C, por exemplo, não há diferença significativa entre o valor deste parâmetro para o composto puro e os compostos com EAM, indicando redução abrupta de sinergia com a FV. Uma justificativa para isso seria que a redução de temperatura torna este AA somente um

aditivo, não influenciando na cristalização isotérmica do PP. A fim de analisar a influência dos fatores teor de AA (%) (A), tipo do AA (B) e  $T_c$  (°C) (C) no tempo de meia-vida de cristalização dos compostos PP/FV/AA, utilizou-se a ferramenta ANOVA.

Os valores e interação entre as variáveis independentes, teor e tipo de agente de acoplamento e isoterma de cristalização podem ser verificados na Tabela 9. Os principais fatores que influenciaram o tempo de meia-vida de cristalização dos compostos PP30FV-AA foram o tipo de AA utilizado e a isoterma de cristalização, assim como a interação dupla entre teor-tipo de AA.

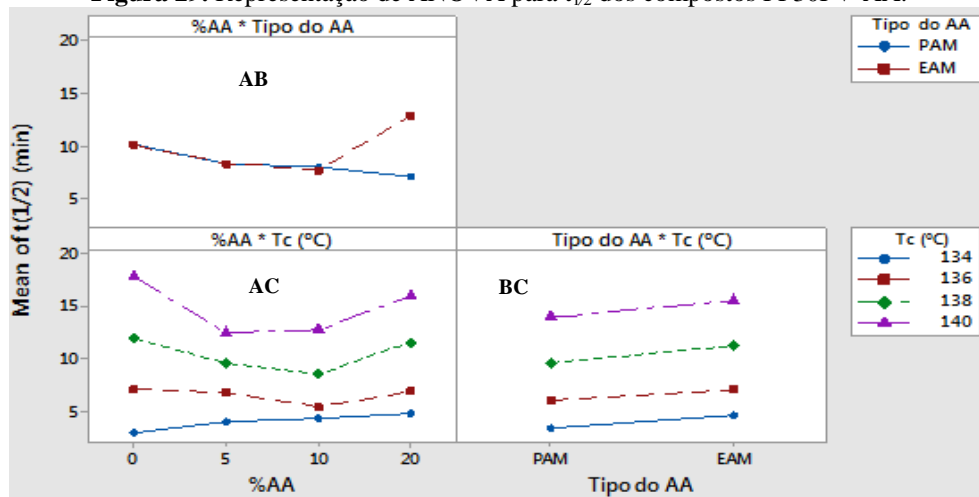
**Tabela 9.** Valores de ANOVA para a  $t_{1/2}$  dos compostos PP/FV/AA.

<b>Fator</b>	<b>GDL</b>	<b>SQ</b>	<b>MQ</b>	<b>F<sub>calc</sub></b>	<b>F<sub>tab</sub></b>
AA (%) (A)	3	29,3	9,8	3,3	3,9
Tipo do AA (B)	1	15,0	15,0	5,1	5,1
$T_c$ (°C) (C)	3	523,3	174,4	59,6	3,9
AB	3	51,9	17,3	5,9	3,9
AC	9	33,6	3,7	1,3	3,2
BC	3	0,6	0,2	0,1	3,9
<b>Erro (ABC)</b>	9	26,3	2,9	-	-
Total	31	680,0	-	-	-

**GDL:** Graus de Liberdade; **SQ:** Soma dos Quadrados;  
**MQ:** Médias dos Quadrados; **F<sub>calc</sub>:** Parâmetro de Fischer calculado;  
**F<sub>tab</sub>:** Parâmetro de Fischer tabelado;

A Figura 29 ilustra as interações entre teor-tipo de AA (AB), teor de AA-  $T_c$  (AC) e tipo de AA- $T_c$  (BC) e suas influências no tempo de meia-vida de cristalização ( $t_{1/2}$ ). Visto que as interações AC e BC não foram significativas ( $F_{tab} > F_{calc}$ ), elas não serão alvo de discussão neste trabalho. Em relação à interação AB, verificou-se que não houve diferença significativa na faixa de 0 a 10 para os teores de ambos os AA. Nos compostos PP30FV-20AA, observou-se que o composto contendo EAM aumentou o tempo de meia-vida de cristalização, resultado este correspondente ao encontrado na Figura 29. De forma análoga, o composto PP30FV-20PAM apresentou o menor valor de  $t_{1/2}$ , dado este comprovado em todas as isotermas de cristalização.



**Figura 29.** Representação de ANOVA para  $t_{1/2}$  dos compostos PP30FV-AA.

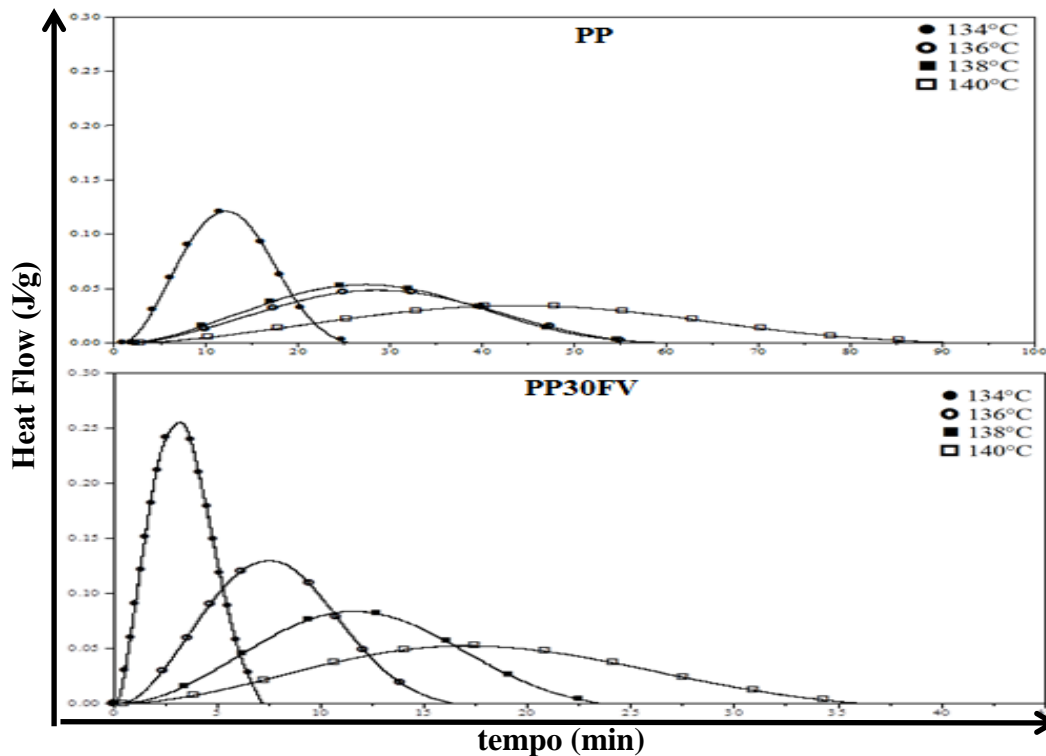
Assim, conclui-se que dentre todas as formulações avaliadas, a formulação PP30FV-20PAM foi a que apresentou melhor resultado sinérgico junto à FV em todas as isotermas de cristalização avaliadas. Estas informações confirmaram as tendências apresentadas nas Figuras 27 e 28, as quais ilustraram que nas isotermas de menor temperatura, a diferença entre os teores empregados não foi significativa.

#### 5.4 Influência da temperatura de cristalização nas curvas de fluxo de calor

Conforme mencionado na seção 3.1.1, a cristalização é um processo tempo e termodependente. À medida que a isoterma de cristalização se aproxima do pico de fusão cristalina ( $T_f$ ), a velocidade do processo diminui consideravelmente, aumentando o tempo necessário para completá-lo. Dessa forma, constata-se a existência de uma relação inversa entre tempo e isoterma de cristalização.

A Figura 30 ilustra a supracitada relação entre tempo e temperatura para PP e composto PP30FV. Pode-se observar que em todas as isotermas avaliadas, o tempo de cristalização do PP foi sempre mais extenso em comparação com as demais amostras em virtude do mecanismo de nucleação ser do tipo homogêneo. A maior duração do processo de cristalização na isoterma de 140°C foi corroborada pelas curvas endotérmicas e exotérmicas de DSC do PP puro e composto PP30FV (Fig. 21 e 22). Nestas curvas, observando o início (*onset*) e fim (*endset*) dos processos de fusão e cristalização, constatou-se que um intervalo de temperatura comum a ambos os processos. Em virtude disso, os cristalitos foram submetidos a um equilíbrio dinâmico entre fusão e cristalização, o que supostamente estenderia o tempo necessário para a cristalização do PP.

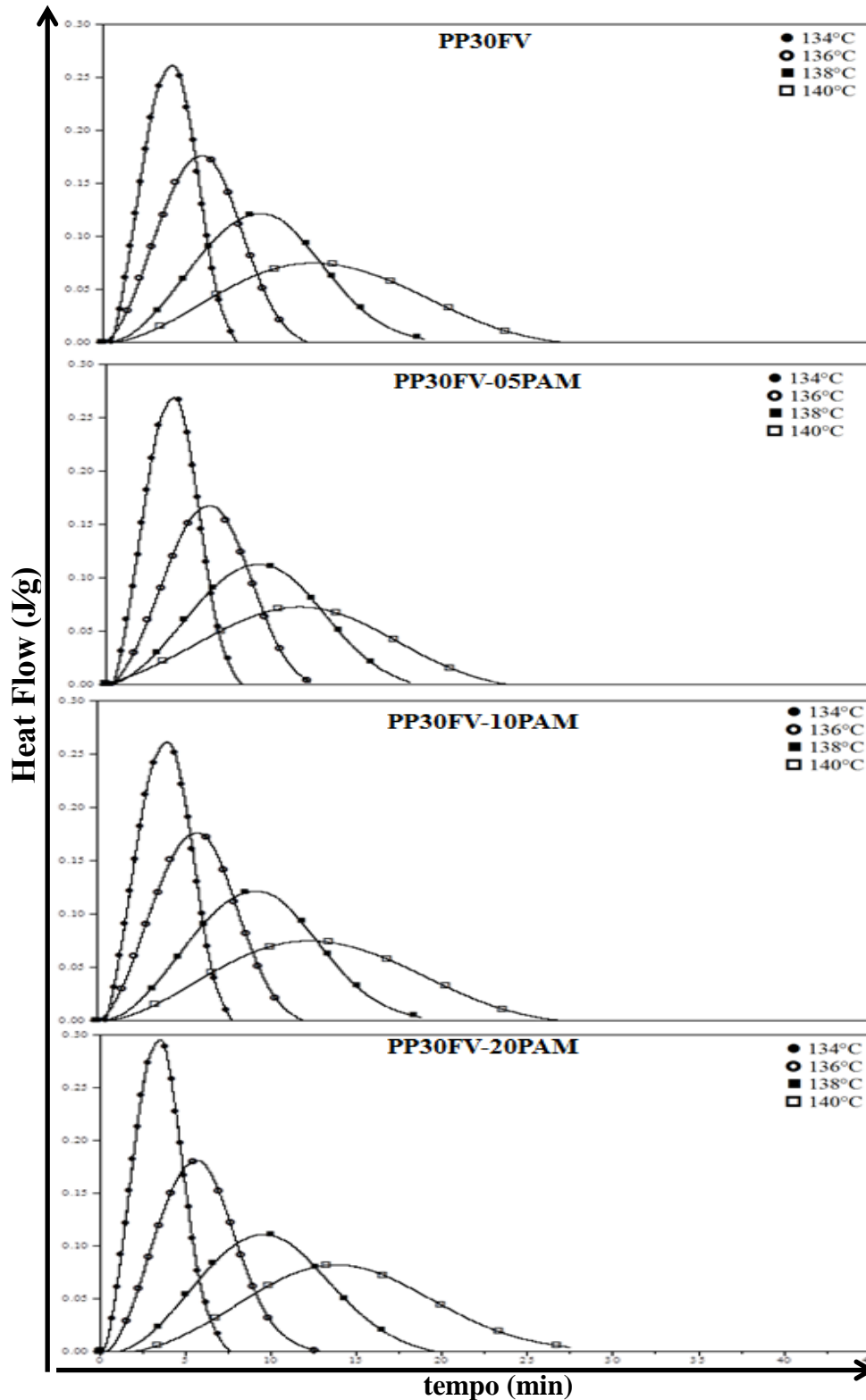
**Figura 30.** Curvas de fluxo de calor vs tempo de cristalização do PP puro e composto PP30FV.



Em contraste ao comportamento do PP puro, a presença de FV na matriz de PP reduziu consideravelmente o tempo de cristalização para todas as isotermas avaliadas, sobretudo na isoterma de 140°C (92 min para 37 min). Este comportamento era esperado, em vista da função da modificação do processo de nucleação do PP por este reforço (de homogêneo para heterogêneo). Entretanto, a entalpia de cristalização isotérmica do composto PP30FV não foi significativamente alterada, como apontado na Tabela 10.

A Figura 31 ilustra a influência do PAM no tempo de cristalização do PP para diferentes isotermas dos compostos PP30FV-PAM. A adição deste agente de acoplamento termoplástico reduziu, em todos os teores avaliados, o tempo total de cristalização do polipropileno. Esta redução no tempo do processo de cristalização indicou a existência de possível sinergia entre a fibra de vidro e o PAM. Tal sinergia, dada a mudança na duração do processo, afetou os mecanismos de nucleação e crescimento dos cristalitos de PP, o que justificaria o aumento da velocidade de cristalização do PP. Entretanto, esta relação sinérgica envolvendo reforço e o agente de acoplamento foi, principalmente, influenciada pela isoterma de cristalização utilizada. Na isoterma de 134°C, por exemplo, este efeito foi pouquíssimo representativo (independente do teor utilizado), enquanto que na isoterma de 140°C, este efeito foi mais perceptível, em especial para a formulação PP30FV-20PAM.

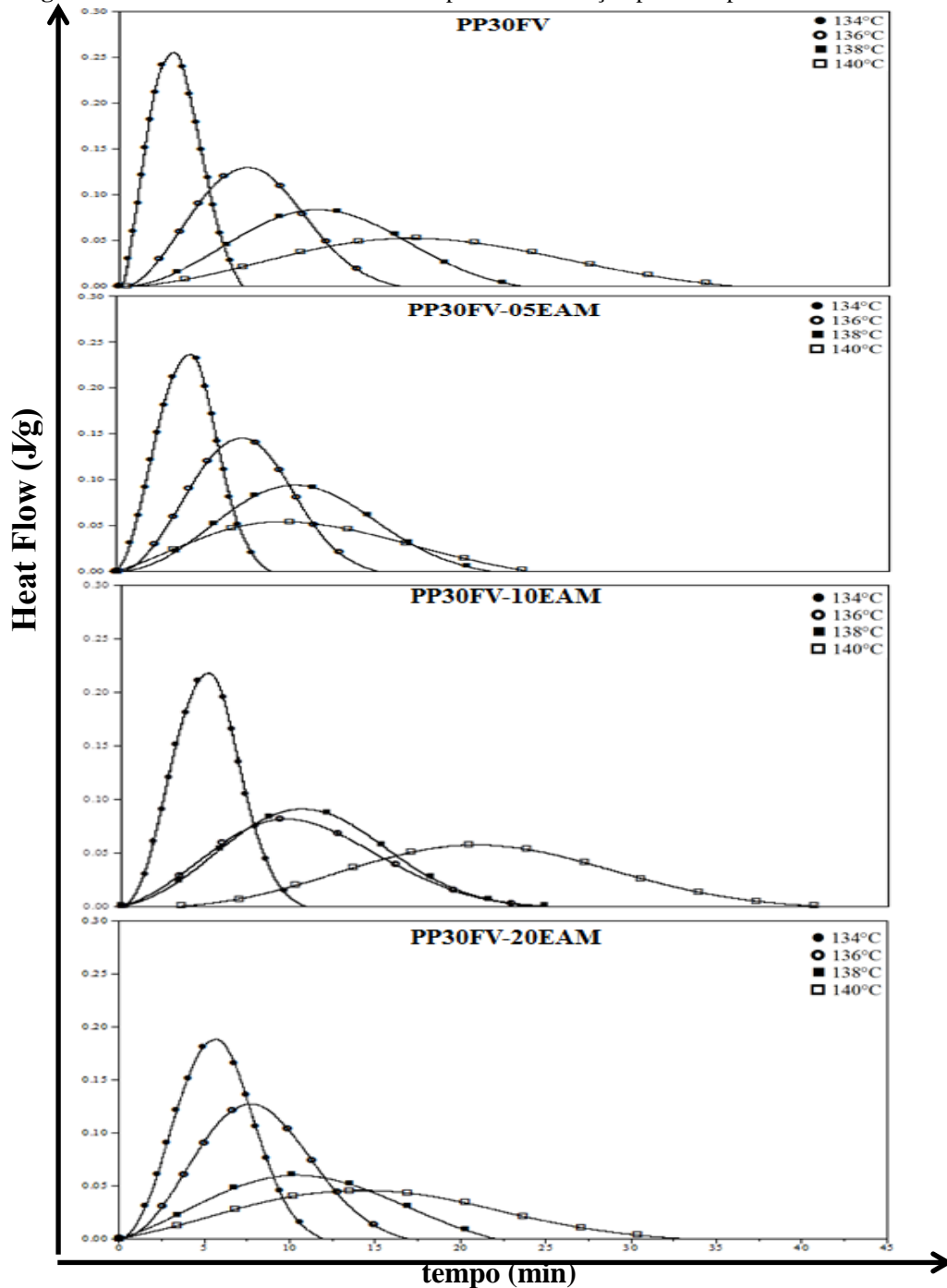
Figura 31. Curvas de fluxo de calor vs tempo de cristalização para compostos PP30FV-PAM.



A Figura 32 mostra a influência do agente de acoplamento EAM na cristalização isotérmica do PP para diferentes isotermas dos compostos PP30FV-EAM. Observou-se uma correlação direta envolvendo o teor de EAM no composto PP30FV com o tempo necessário para completar a cristalização do PP. À medida que o teor de EAM aumentou, o tempo total do

processo também foi acrescido, especialmente na formulação PP30FV-20EAM. Contrastando com os resultados apresentados pela influência do PAM na cristalização isotérmica do PP (Figura 31) para os compostos PP30FV-PAM, a presença de EAM nas cadeias de PP pode ter atuado como um diluente, diminuindo a velocidade do processo por impedimento estérico. Dessa forma, a cristalização do PP nos compostos PP30FV-EAM foi conduzida em períodos maiores de tempo em comparação com os resultados apresentados pelo compostos contendo PAM.

Figura 32. Curvas de fluxo de calor vs tempo de cristalização para compostos PP30FV-EAM.



A Tabela 10 ilustra a relação entre a isoterma de cristalização, entalpia e entropia de cristalização ( $\Delta H_c$  e  $\Delta S_c$ , respectivamente) para PP e compostos PP30FV-AA. Observou-se que a presença de FV e de AA praticamente mantiveram constantes os valores de entalpia e entropia em todas as temperaturas avaliadas. Estes dados indicaram que mesmo que haja sinergia positiva (PAM) ou negativa (EAM) com a FV, estas não foram fortes o suficiente para alterar os referidos parâmetros termodinâmicos da cristalização.

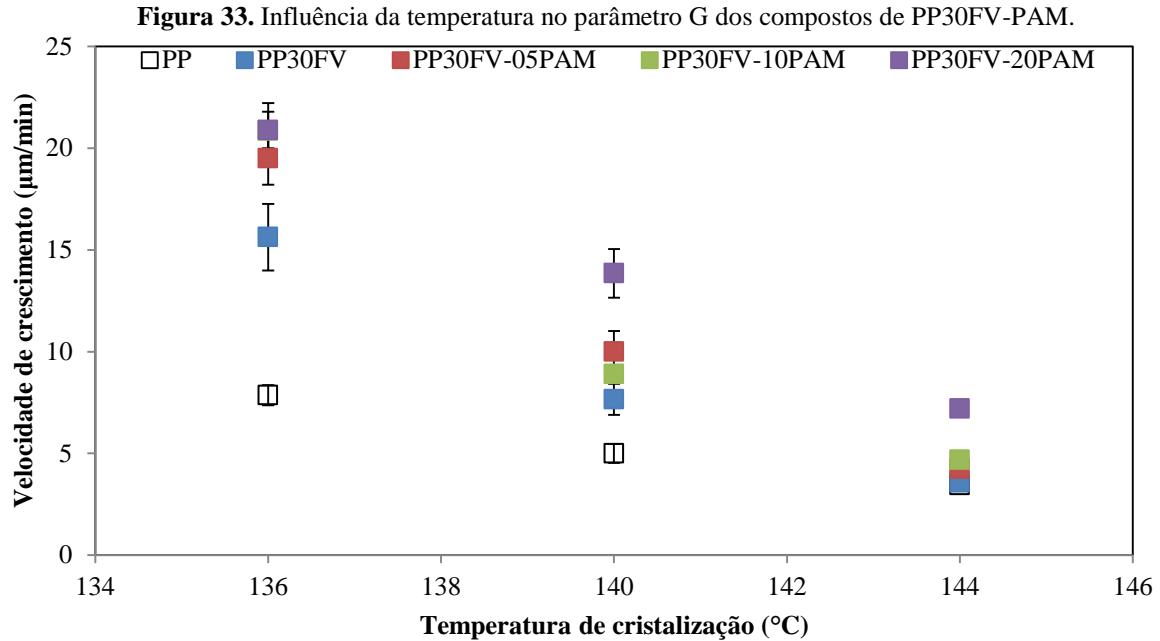
**Tabela 10.** Parâmetros termodinâmicos do PP e PP/FV/AA em diferentes isotermas.

Isoterma	134°C		136°C		138°C		140°C	
Amostra	$\Delta H_c$ (J/g)	$\Delta S_c$ (J/K)	$\Delta H_c$ (J/g)	$\Delta S_c$ (J/K)	$\Delta H_c$ (J/g)	$\Delta S_c$ (J/K)	$\Delta H_c$ (J/g)	$\Delta S_c$ (J/K)
PP	87,3	0,21	90,3	0,21	91,3	0,23	86,3	0,21
PP30FV	92,7	0,23	90,6	0,23	91,7	0,23	77,0	0,19
PP30FV-05PAM	87,9	0,21	91,0	0,23	92,9	0,23	88,7	0,21
PP30FV-10PAM	92,1	0,23	85,6	0,21	90,4	0,21	89,3	0,21
PP30FV-20PAM	91,1	0,23	93,3	0,23	88,1	0,21	72,3	0,17
PP30FV-05EAM	92,3	0,23	88,6	0,21	90,7	0,21	97,1	0,23
PP30FV-10EAM	93,0	0,23	91,4	0,23	75,7	0,19	87,9	0,21
PP30FV-20EAM	87,3	0,21	90,3	0,21	91,3	0,23	86,3	0,21

### 5.5 Efeito da natureza do AA no crescimento dos cristalitos de PP

As curvas de velocidade de crescimento (G) (ou parâmetro G) dos cristalitos permitem a estimativa da isoterma na qual a matriz polimérica cristalizaria em menor tempo e, paralelamente, permitem prever e qualificar a eficiência de nucleantes adicionados ao polímero. Dessa forma, o parâmetro G atua como uma ferramenta adicional ao tempo de meia-vida de cristalização para o estudo de cristalização em polímeros.

Nas Figuras 33 e 34 são ilustradas a influência conjunta da natureza do AA e da FV na velocidade de crescimento dos cristalitos de PP em diferentes temperaturas. À medida que a temperatura aumentou (sobretudo nas isotermas de 140 e 144°C), constatou-se diminuição na eficiência da FV como nucleante para o PP, resultando em menores valores do parâmetro G. Este fenômeno pode ser atribuído a menor eficiência do PP em manter os núcleos estáveis em maiores temperaturas, mesmo em presença da FV, devido a maior mobilidade das macromoléculas.

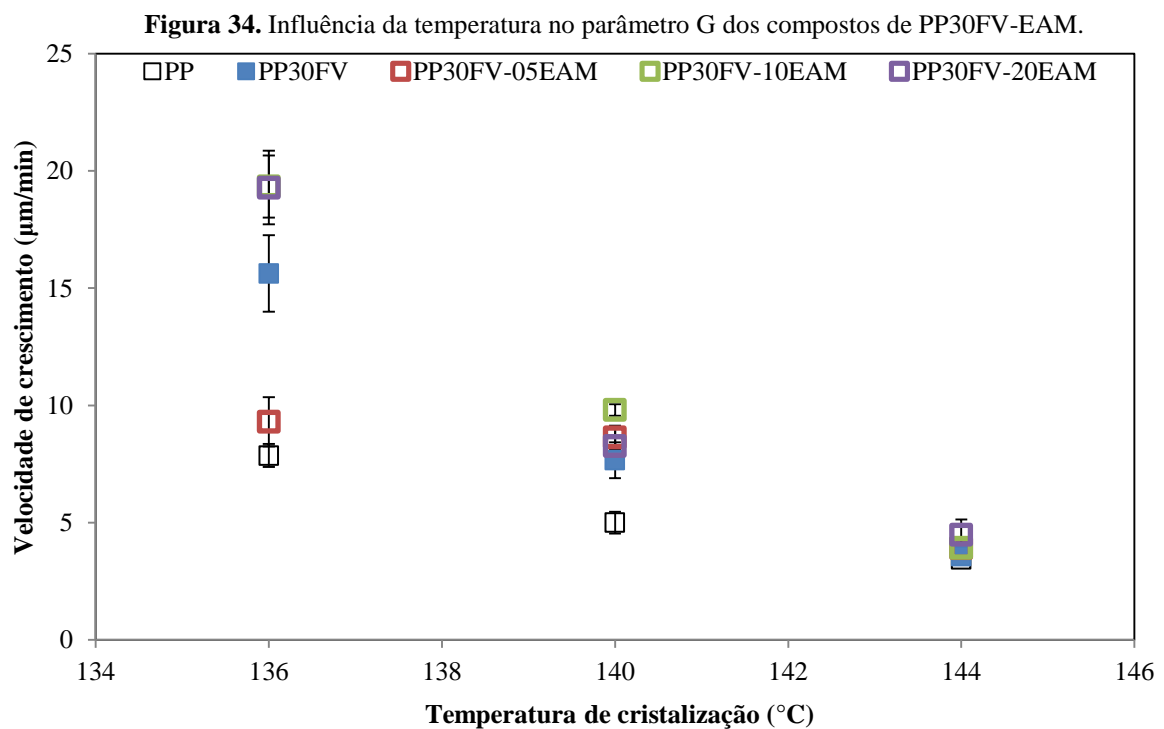


A atuação sinérgica do PAM e a FV, ilustrada na Figura 33, mostrou ser dependente tanto do teor do AA quando da isoterma avaliada. Nas maiores isotermas, as formulações PP30FV-05/10PAM apresentaram diferenças pouco representativas nos valores do parâmetro G; em contrapartida, a formulação PP30FV-20PAM, independente da isoterma, apresentou as maiores velocidade de crescimento. A baixa velocidade apresentada nas maiores isotermas foi corroborada pelo comportamento na fusão dos compostos PP30FV-PAM na Figura 23, a qual apontou que em temperaturas superiores a 140°C houve um percentual significativo de cristalitos de PP fundidos. Dessa forma, inferiu-se que a fusão e crescimento dos cristalitos sejam concorrentes e concomitantes e, aumentando, portanto, o tempo necessário de cristalização do PP.

Wang *et al* (107) apontaram em seu trabalho que a presença de PP-g-AM pode atuar como ponte entre matriz-reforço. Considerando que a interface PP-FV influencie na formação dos esferulitos de PP, pode-se esperar, portanto, que o PP-g-AM possa afetar a formação de esferulitos. Baixos teores de PAM (05 e 10) tiveram atuação pouco expressiva nas isotermas de 140 e 144°C, sugerindo um efeito de diluição na matriz de polipropileno, o que explicaria a pequena diferença apresentada entre os valores de G do composto puro e destes compostos. Ao contrário dos efeitos apresentados pelas formulações com 05 e 10PAM, o composto PP30FV-20PAM em todas as isotermas avaliadas apresentou maior velocidade de crescimento, indicando maior sinergia entre AA-FV no processo de cristalização. Uma possível explicação reside na menor diluição deste teor de AA entre as cadeias de PP, o que implicaria em maior atração entre as cadeias de PP (matriz) – PP (agente de acoplamento) e maior atração entre os

grupos anidrido maleico do PAM-FV, o que facilitaria o surgimento dos núcleos de PP sobre a fibra de vidro.

A Figura 34 ilustra o efeito do EAM em conjunto com a FV na velocidade de crescimentos dos cristalitos de PP em diferentes isotermas. Contrastando com os resultados apresentados na Figura 33, o nível de sinergia entre o agente de acoplamento elastomérico com a fibra de vidro foi inferior em maiores temperaturas, independente do teor de AA empregado; em contrapartida, na menor isoterma (134°C), os maiores valores de parâmetro G foram encontrados pelas amostras PP30FV-10/20EAM.

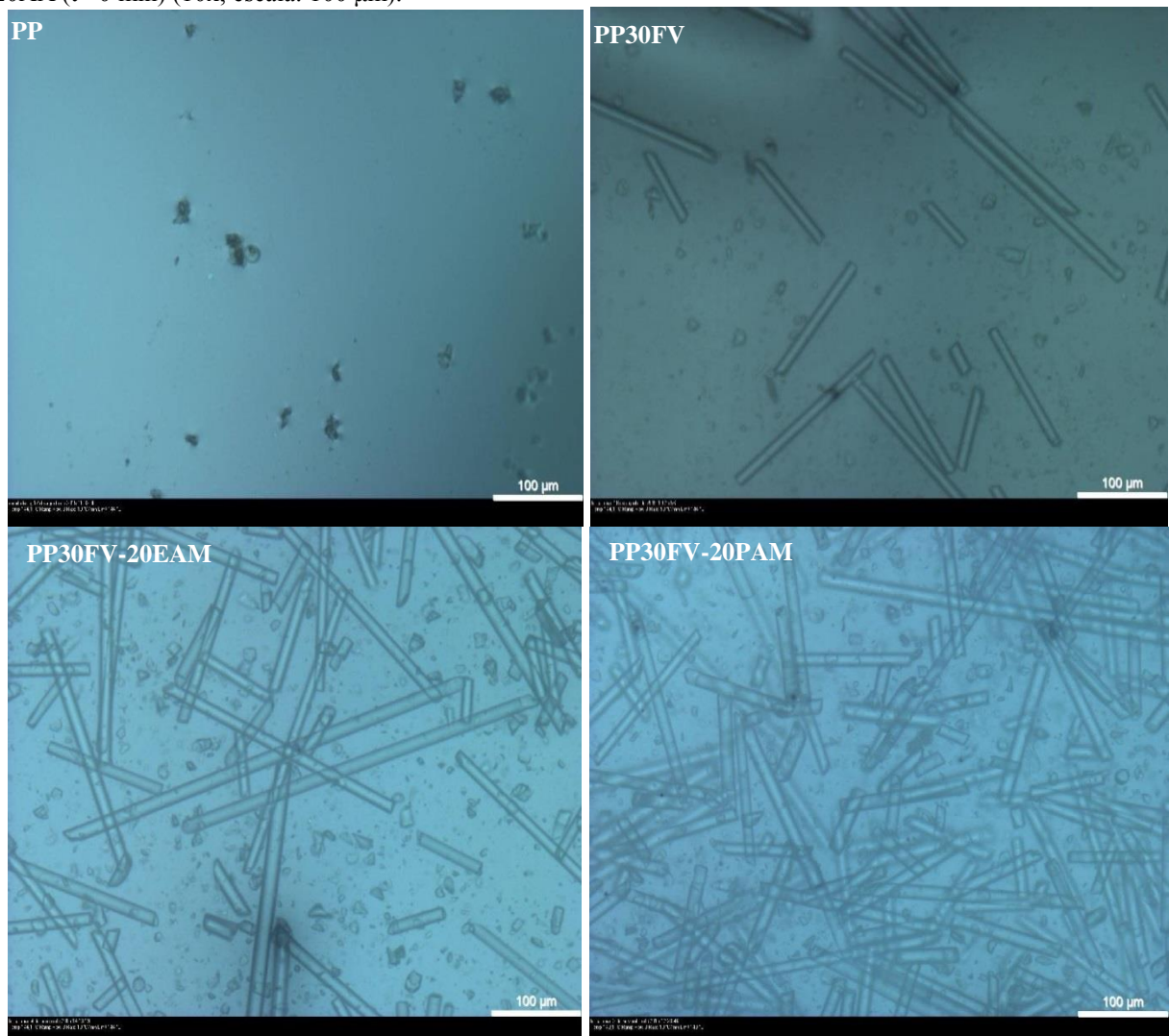


Uma possível justificativa para influência da temperatura se encontraria no efeito combinado entre a incompatibilidade de PP- EAM com a isoterma de cristalização. Em maiores temperaturas, a flexibilidade das cadeias elastoméricas foi muito superior às das cadeias da matriz, o que dificultou o processo de preguamento e ordenação para formação dos núcleos estáveis de PP. Arroyo, Zitzumbo e Avalos (108), em contrapartida, constaram que em baixos teores de EPDM (inferior a 20% m/m), este elastômero favorece maior percentual de cristalinidade para o PP, diminuindo o tempo de meia-vida de cristalização em relação ao PP puro. Em contrapartida, a redução da temperatura atenuou o efeito diluente do EAM na matriz de PP, permitindo que a estabilização dos núcleos de PP fosse alcançada mais rapidamente. Dessa forma, a velocidade de crescimento do PP foi menor em maiores temperaturas em

virtude da maior flexibilidade destas cadeias elastoméricas e da maior dificuldade em arranjar ordenamente as cadeias de PP.

As imagens de MO apresentadas na Figura 35 ilustram a influência da FV e do AA na isoterma de 144°C no início e durante a cristalização. Pode-se notar que a presença de FV induziu a formação de uma baixa população de cristalitos com tamanho pequeno. A presença de AA aumentou esta população, sobretudo pela presença de PP-g-AM. Uma possível explicação foi atribuída a maior afinidade entre a matriz e este AA, o que favoreceria uma maior taxa de nucleação de PP.

**Figura 35.** Influência da FV e do AA no crescimento dos cristalitos a 144°C no PP puro e compostos PP30FV-20AA (t= 0 min) (10x; escala: 100 µm).

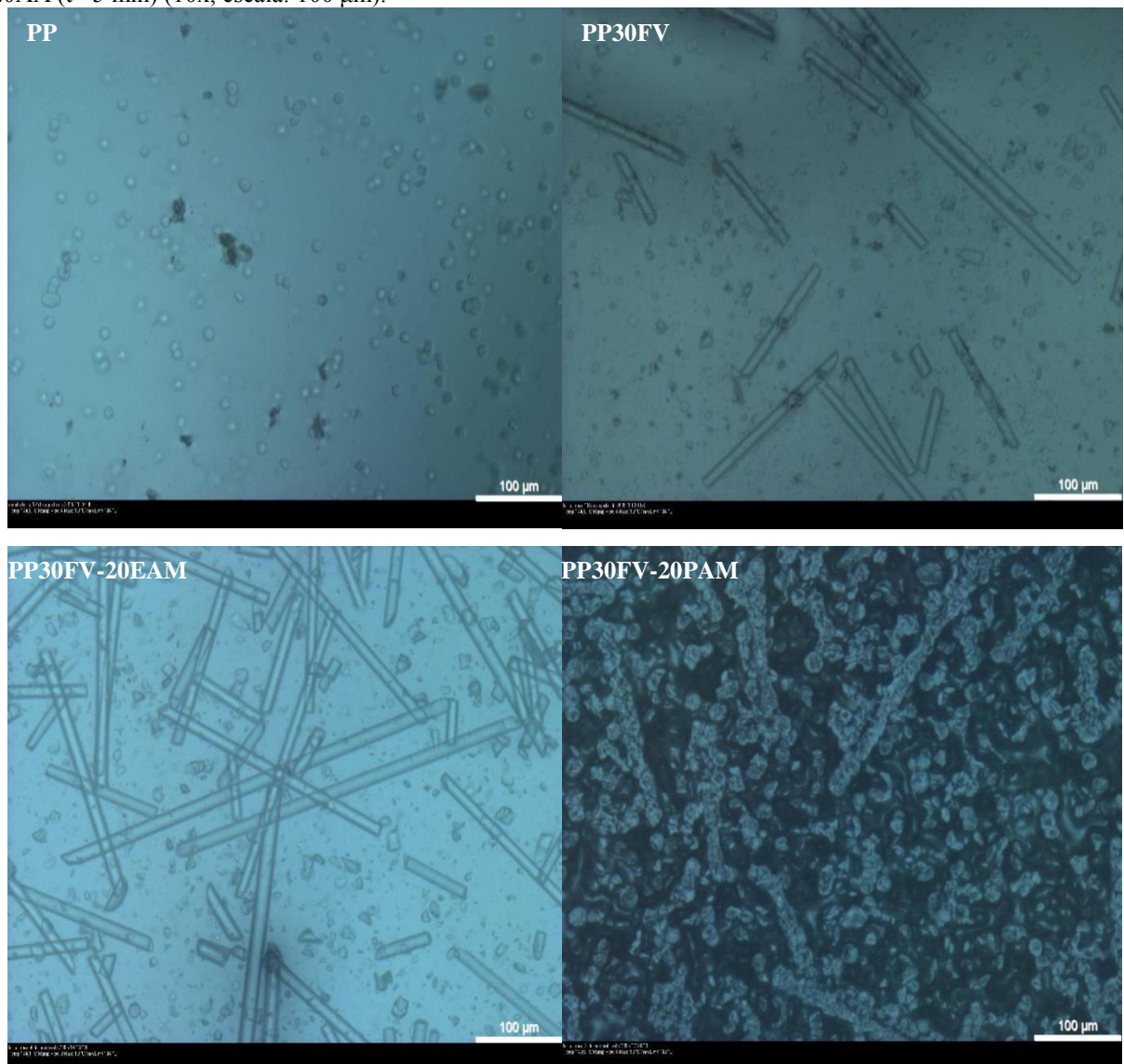


A Figura 36 ilustra o mesmo conjunto de amostras submetidas a um período de 5 minutos a 144°C. Constatou-se que a presença de FV produziu uma quantidade maior de cristalitos de PP com tamanho menor, devido à capacidade de refino de cristalito desta



substância. A presença de EPDM-g-AM retardou a cristalização do PP em comparação ao composto puro, comprovado pela menor população de cristalitos formados no mesmo período de tempo. Em contrapartida, observou-se que o PP-g-AM aumentou significativamente a quantidade de cristalitos formados, dado o maior recobrimento das fibras. Esta informação é corroborada pelos valores apresentados na Figura 33 e 34, os quais apontaram que a formulação PP30FV-20PAM apresentou maior parâmetro G do que as demais.

**Figura 36.** Influência da FV e do AA no crescimento dos cristalitos a 144°C no PP puro e compostos PP30FV-20AA (t= 5 min) (10x; escala: 100 µm).



A fim de analisar a influência das interações entre os fatores teor de AA (%) (A), tipo de AA (B) e  $T_c$  (°C) (C) na velocidade média de crescimento dos cristalitos (G) para os compostos de PP/FV/AA, utilizou-se a ferramenta ANOVA, como ilustrado na Tabela 11. Os fatores simples (A, B e C) apresentaram maior influência no parâmetro G quando comparados com as

interações dupla e tripla destes, através da comparação dos valores do parâmetro de Fischer calculado ( $F_{\text{calc}}$ ). Dentre os fatores simples, como esperado, a temperatura de cristalização exerceu maior influência na variável-resposta. Em relação às interações dupla e tripla, a interação AB (teor-tipo de AA) apresentou-se como a mais influente na velocidade de crescimento dos cristalitos.

**Tabela 11.** Resultados de ANOVA para parâmetro G para compostos de PP30FV-AA.

Fator	GDL	SQ	MQ	$F_{\text{calc}}$	$F_{\text{tab}}$
AA (%) (A)	3	527,1	175,7	142,7	2,7
Tipo de AA (B)	1	302,4	302,4	245,5	3,9
$T_c$ (°C) (C)	2	3421,3	1710,6	1389,1	3,1
AB	3	233,3	77,8	63,2	2,7
AC	6	181,2	30,2	24,5	2,2
BC	2	19,7	9,8	8,0	3,1
ABC	6	180,6	30,1	24,4	2,2
Erro	96	118,2	1,2		
Total	119	4983,6			

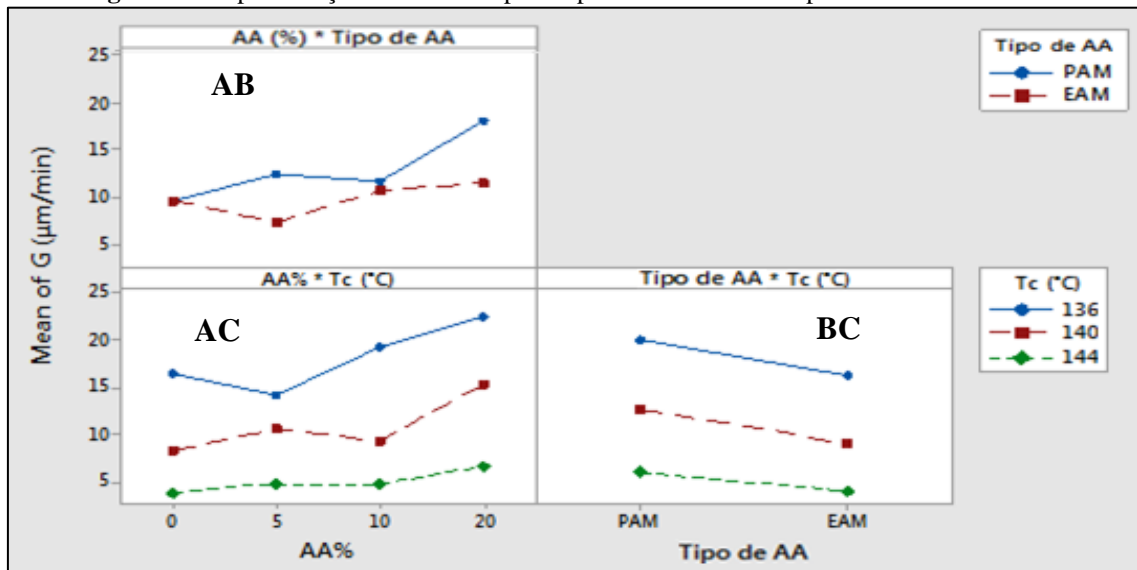
**GDL:** Graus de Liberdade; **SQ:** Soma dos Quadrados; **MQ:** Médias dos Quadrados;  **$F_{\text{calc}}$ :** Parâmetro de Fischer calculado;  **$F_{\text{tab}}$ :** Parâmetro de Fischer tabelado;

A Figura 37 mostra as representações das interações duplas e a relação destas com a velocidade de crescimento dos cristalitos de PP. De acordo com a representação da interação teor-natureza do AA (AB), o agente de acoplamento PAM foi apresentado melhor interação destas duas variáveis no intervalo avaliado, sobretudo para a formulação PP30FV-20PAM. Os compostos PP30FV-05/10PAM não apresentaram diferença significativa na velocidade de crescimento média para a interação AB, sugerindo que estatisticamente, ambas as formulações produziram o mesmo resultado. Em contrapartida, observou-se que os compostos com EAM apresentaram menores valores de G comparados aos apresentados pelos compostos PP30FV-PAM, à exceção do composto PP30FV-10EAM. Notou-se que não houve diferença significativa entre os compostos PP30FV-10/20 EAM.

A interação entre teor de AA-isoterma de cristalização (AC) apresentou uma relação linear para o parâmetro G à medida que o teor de AA aumentou, com as maiores velocidades de crescimento na isoterma de 136°C. Estes resultados foram corroborados pelos comportamentos apresentados nas Figuras 33 e 34 os quais apontaram que nesta mesma isoterma, independente da natureza do AA, as velocidades de crescimento foram as maiores possíveis.

A representação da interação entre natureza do AA-isoterma de cristalização (BC) ilustrou a influência do tipo de AA na velocidade de crescimento média  $G$  para os compostos PP/FV/AA. Em todas as isotermas avaliadas, o agente de acoplamento PAM mostrou-se como a melhor opção para maximizar o parâmetro  $G$ . Esta informação é corroborada pelos resultados apresentados na Figura 33 e 34, os quais apontaram que em todas as isotermas e teores avaliados, os compostos contendo PAM apresentaram maior magnitude no parâmetro  $G$ .

**Figura 37.** Representação de ANOVA para o parâmetro  $G$  dos compostos de PP30FV-AA.



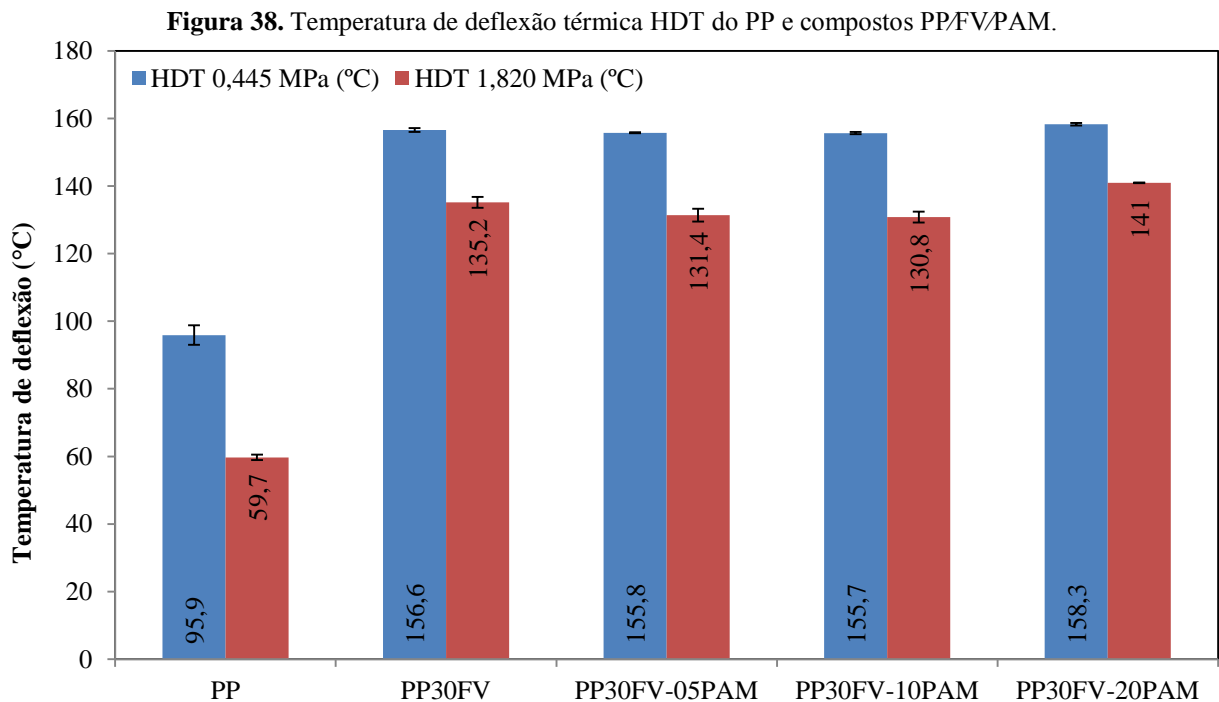
Concluiu-se, para esta análise, que a formulação PP30FV-20PAM foi a que deteve maior efeito sinérgico junto à fibra de vidro, especialmente na menor isoterma avaliada ( $136^\circ\text{C}$ ). O agente de acoplamento elastomérico mostrou-se pouco eficiente como par sinérgico com a FV nas maiores temperaturas, decrescendo o valor do parâmetro  $G$ .

## 5.6 Resistência à deflexão térmica dos compostos PP/FV/AA

A resistência à deflexão térmica (*Heat Deflection Temperature - HDT*) é uma propriedade muito utilizada em projetos de componentes que ficarão sujeitos a esforços mecânicos em altas temperaturas por longos períodos (89). Esta propriedade é dependente da microestrutura do polímero. Em polímeros amorfos (como PS e PC), seu valor máximo é próximo ao da  $T_g$ , enquanto que para polímeros semicristalinos, este valor se aproxima da  $T_f$  (como PA e PE). É esperado que a presença de uma fase dispersa na matriz (isso é, a fase reforço) de um polímero termoplástico semicristalino tenda a aumentar esta propriedade, visto que o reforço dificulta o desentrelaçamento das cadeias e o posterior escoamento destas. Estas

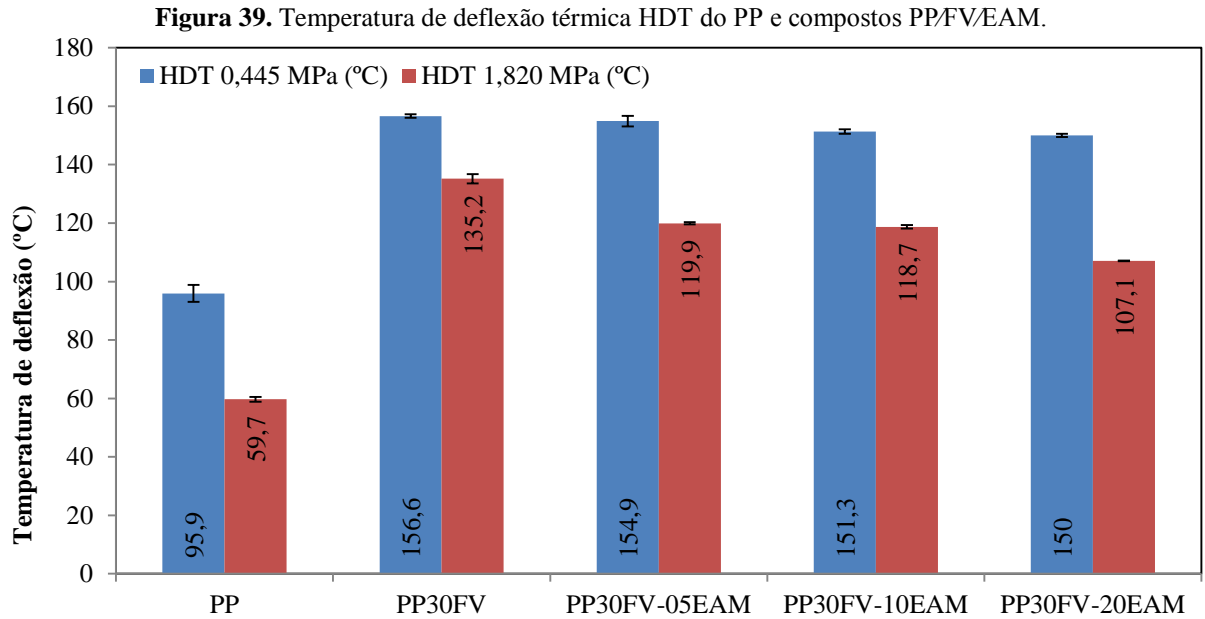
suposições são corroboradas por Luise e Sauer (109), os quais afirma que o HDT é influenciado pelos valores de  $T_g$  e cristalinidade, assim como pela presença de reforços.

A Figura 38 mostra os valores de temperatura de deflexão térmica ou HDT dos compostos de PP30FV/PAM em função do teor do agente de acoplamento em diferentes pressões de deflexão. Observou-se que a adição da FV à matriz de PP aumentou a resistência do material nas duas condições de pressão avaliadas (63% em 0,445 MPa e 126% em 1,820 MPa). Saha, Basu e Banerjee (110) também reportam, em seu trabalho sobre HDT em compósitos laminados de PE/FV/PMMA, aumento nesta propriedade com a presença de FV. A afinidade entre PAM com o PP fez com que este AA atuasse de maneira eficaz na interface PP-FV, mesmo em altas temperaturas, implicando em pouca variação dos valores da temperatura de HDT dos compostos PP30FV-PAM (condição 0,445 MPa). Observou-se que apenas na formulação PP30FV-20PAM houve um pequeno acréscimo no valor de HDT comparado às demais formulações dos compostos PP30FV-PAM, supostamente devido à maior afinidade entre PP-FV promovida pelo aumento do teor de anidrido maleico na formulação do composto.



A Figura 39 mostra os valores de temperatura de deflexão térmica ou HDT dos compostos de PP30FV/EAM em função do teor do agente de acoplamento EAM em diferentes pressões de deflexão. Contrastando com os resultados apresentado na Figura 38, a simples presença de EAM no composto PP30FV fez com que os valores de HDT decrescessem de forma aproximadamente linear. Esta diminuição foi suave na condição 0,445 MPa (-0,3°C%AA), ao passo que na condição 1,820 MPa foi cerca de 3,8 vezes maior

(-1,2°C%AA). Uma justificativa plausível para este aumento se deveu à maior flexibilidade das cadeias elastoméricas em altas temperaturas, as quais afetaram a atuação deste AA na interface PP-FV. Dessa forma, inferiu-se devido à incompatibilidade entre PP e EAM, a presença deste AA tenha favorecido o escoamento das cadeias do PP em alta temperatura e diminuído a eficiência da FV na modificação do HDT do PP, o que justificaria o decréscimo dos valores desta propriedade.



A análise da influência dos fatores teor do AA (A), tipo de AA (B) e pressão (D) na resistência à deflexão térmica dos compostos PP/FV/AA foi feita através do uso da ferramenta ANOVA, cujos valores se encontram na Tabela 12 e na Figura 40.

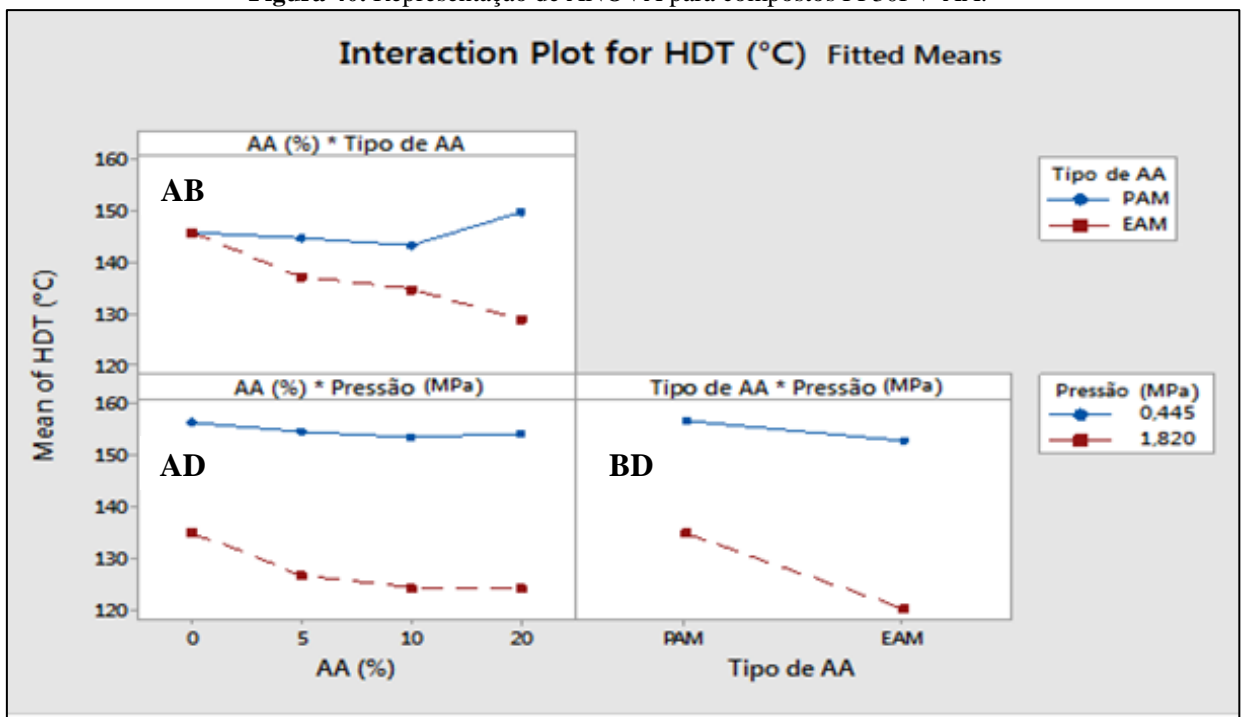
**Tabela 12.** Resultados de ANOVA para HDT dos compostos PP30FV-AA.

Fator	GDL	SQ	MQ	F <sub>calc</sub>	F <sub>tab</sub>
AA (%) (A)	3	361	120,2	169	2,8
Tipo de AA (B)	1	1011	1011,2	1426	4,0
Pressão (MPa) (D)	1	8848	8848,2	12480	4,0
AB	3	660	220,0	310	2,8
AD	3	136	45,2	64	2,8
BD	1	353	352,6	497	4,0
ABD	3	253	84,5	119	2,8
Erro	32	23	0,71		
Total	47	11644			

**GDL:** Graus de Liberdade; **SQ:** Soma dos Quadrados; **MQ:** Médias dos Quadrados; **F<sub>calc</sub>:** Parâmetro de Fischer calculado; **F<sub>tab</sub>:** Parâmetro de Fischer tabelado;

O principal fator que influenciou na resistência à deflexão térmica dos compostos foi o nível de pressão aplicado (D), seguido do tipo de AA (B) (observado através do valor de  $F_{\text{calc}}$ ). Notou-se que a interação dupla entre tipo de AA e pressão (BD) se mostrou mais significativa do que o encontrado para o percentual de AA empregado ( $F_{\text{calc BD}} > F_{\text{calc A}}$ ), apontando que o tipo de AA foi mais relevante para esta propriedade do que o teor deste. A determinação da formulação que otimizou o valor de HDT foi feita através da análise das interações duplas dos fatores de acordo com a metodologia ANOVA. Na Figura 40 são ilustradas as representações gráficas entre as interações dos fatores AB, AD e BD.

**Figura 40.** Representação de ANOVA para compostos PP30FV-AA.



Observou-se que para a interação AB, tanto para o PAM quanto para o EAM, houve um decréscimo no valor da propriedade à medida que o teor de AA foi acrescido. Entretanto, para as formulações com os teores 005/10PAM, não houve diferença significativa (dada à pequena variação entre cada um dos valores), diferentemente da formulação PP30FV-20PAM. Em contrapartida, os compostos com EAM apresentaram decréscimo no valor de HDT em todos os teores, sendo que os teores 05/10EAM não apresentaram diferença significativa.

De acordo com a representação gráfica da interação AC, notou-se que não houve diferença significativa no valor de HDT entre as formulações dos compostos PP30FV-PAM. Contudo, comparando a interação AD para os compostos com EAM, verificou-se uma queda progressiva quando da presença deste AA (diminuição de 135°C na formulação sem EAM para

127°C na formulação PP30FV-05EAM). Em relação à interação BD, constatou-se que a diminuição na resistência à deflexão térmica devido à influência do tipo de AA foi mais suave na condição de 0,445 MPa se comparada à condição de 1,820 MPa.

Concluiu-se, então, que a formulação que aumentou significativamente a resistência à deflexão térmica foi a PP30FV-20PAM. Em relação aos fatores que influenciam esta propriedade, a pressão aplicada apresentou-se como a mais influente; em contrapartida, a interação entre teor de agente de acoplamento empregado (A) e pressão aplicada (D) se mostrou a menos significativa entre todas.

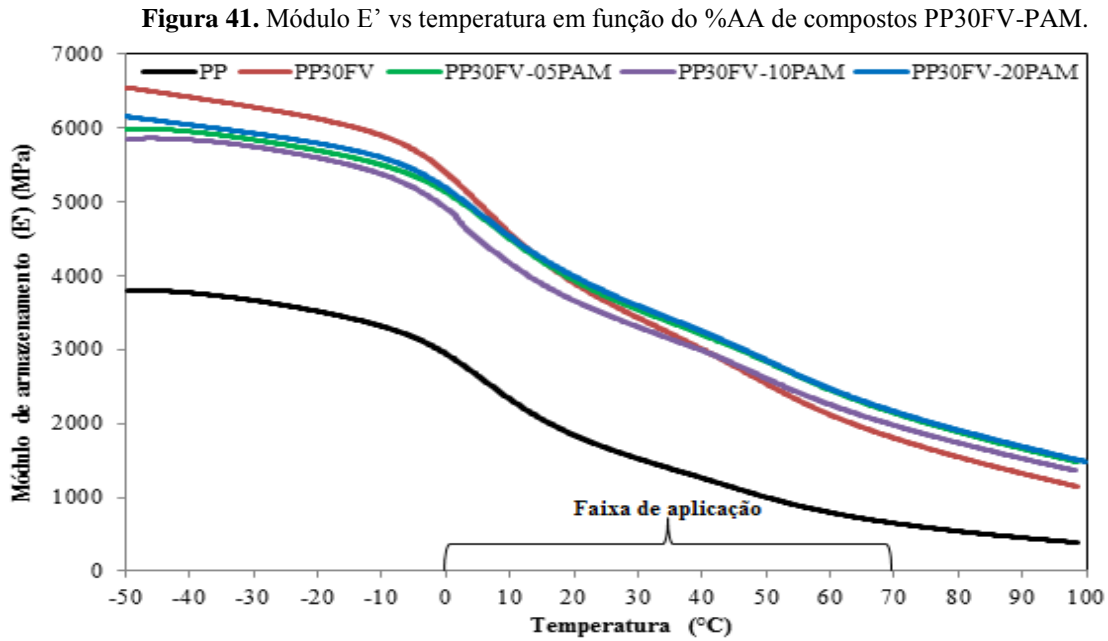
### **5.7 Avaliação do comportamento viscoelástico dos compostos PP/FV/AA**

A viscoelasticidade em materiais poliméricos influencia de forma significativa o seu comportamento mecânico, especialmente em propriedades como a fluência e o escoamento. Em temperaturas inferiores à  $T_g$ , as cadeias portam-se como uma mola rígida, apresentando deformação puramente elástica; em contrapartida, em temperaturas superiores à  $T_f$ , a resposta viscoelástica é semelhante à apresentada por um fluido não-Newtoniano, isso é, deformação inelástica. No intervalo de temperatura entre a  $T_g$  e  $T_f$ , as cadeias apresentam comportamento viscoelástico.

Considerando que o agente de acoplamento tem a função de aprimorar a interação interfacial entre a matriz de PP e FV, é esperado que a atuação conjunta com a FV modifique o comportamento viscoelástico do PP ao longo com a temperatura. A presença do AA tem implicação no comportamento viscoelástico do composto de PP/FV uma vez que este pode modificar ou não a interação entre a matriz e o reforço fibroso (116). Dessa forma, é esperado que o módulo de perda ( $E''$ ) se acentue, em virtude da mobilidade das macromoléculas de PP na fração amorfa estar mais restringida pela ação conjunta de FV-AA, e, da mesma forma, que a resposta elástica ( $E'$ ) aumente, devido à maior rigidez da fibra.

Os compostos PP/FV/AA e o PP foram avaliados no intervalo de temperatura de -50°C até 100°C, faixa de temperatura na qual estão usualmente sujeitos a esforços durante a aplicação. A Figura 41 apresenta a variação do módulo de armazenamento ( $E'$ ) dos compostos de PP30FV-PAM com a temperatura. A presença da FV causou um aumento considerável do módulo de armazenamento ( $E'$ ) devido à alta rigidez da FV comparativamente a do PP sem reforço (linha preta) em toda a faixa de temperatura avaliada, sobretudo abaixo da  $T_g$ . Esta modificação da magnitude de  $E'$  pode ser atribuído à diminuição do volume livre das macromoléculas de PP pela presença do reforço, acarretando decréscimo na mobilidade das

suas cadeias. Segundo Varatharajan *et al* (111), a queda nos valores de  $E'$  do PP é atribuída ao amolecimento da matriz devido ao aumento da mobilidade dos segmentos com a temperatura. A adição de FV ao PP retarda parcialmente esta diminuição devido à rigidez da fibra e a interação desta com a matriz, observação esta relatada por Rahman *et al* (112).



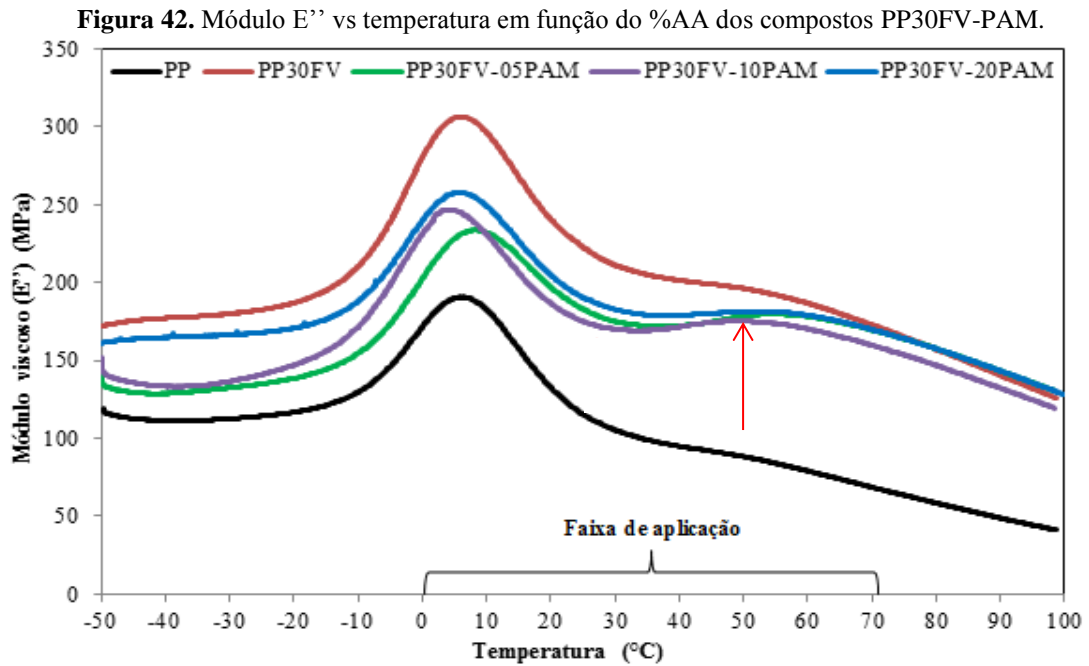
Observou-se que o efeito da modificação do agente de acoplamento PAM no comportamento viscoelástico do composto PP30FV foi dependente da temperatura. Para intervalos de temperatura à esquerda da  $T_g^{PP}$ , constatou-se ineficiência na melhora do módulo de armazenamento. Uma possível causa para esta inibição do PAM pode ser atribuída ao polímero-base deste AA (também um polipropileno), o que explicaria a imobilidade das cadeias no referido intervalo de temperatura. Em contrapartida, acima da  $T_g^{PP}$ , tanto o composto puro quanto os compostos PP30FV-PAM apresentaram decréscimo gradativo de  $E'$  com o aumento da temperatura. A justificativa deste efeito residiria no par conjugado aumento da mobilidade das cadeias de PP (proveniente da maior energia térmica disponível) e decréscimo das forças de interação fortes, as quais diminuiriam o escoamento das macromoléculas e aumentariam o valor de  $E'$ .

Na faixa de aplicação, intervalo compreendido entre 0 a 70°C, a presença de PAM aproximou os valores de  $E'$  dos compostos PP30FV-PAM aos apresentados pelo composto PP30FV (como ilustrado na Tabela 13), indicando pouca influência na modificação no comportamento elástico do PP. Estes resultados apontaram que a presença de PAM,



independente do teor, retardou o decréscimo de  $E'$  com a temperatura, indicando atuação sinérgica com a FV.

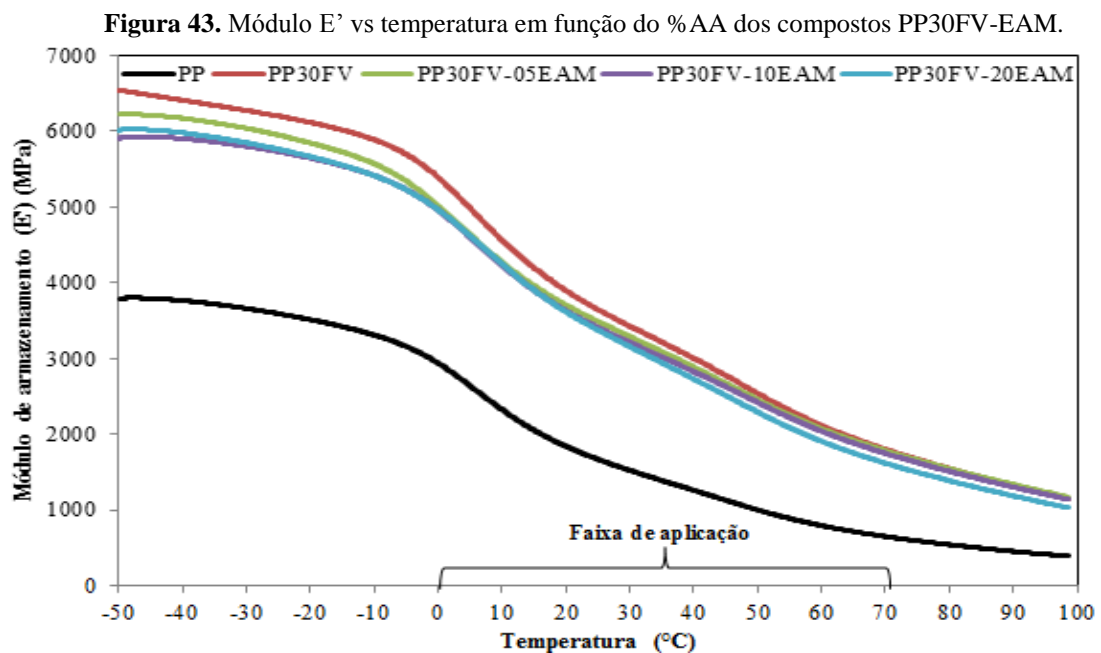
A Figura 42 apresenta a variação do módulo viscoso ( $E''$ ) dos compostos de PP30FV-PAM com a temperatura. Notou-se que a presença de FV ou de PAM não alterou a temperatura de transição vítrea do PP (correspondente ao pico de  $E''$ ), verificado através da localização dos picos de  $E''$ .



A adição de FV ao PP aumentou o efeito viscoso do polímero ao longo da temperatura, em virtude do decréscimo da mobilidade das cadeias poliméricas. De forma análoga, a presença de PAM também aumentou este efeito (em relação ao PP), mas decresceu os valores de  $E''$  em relação ao composto puro. Uma possível explicação para esta mudança de comportamento dos compostos PP30FV-PAM em relação ao composto puro seria a “diluição” por parte do PAM, semelhante à promovida por um plastificante, o que justificaria a redução dos valores de  $E''$  pelo aumento da mobilidade das cadeias de PP. Entretanto, este efeito de ‘diluição’ foi termodependente. Para temperaturas inferiores à  $T_g^{PP}$ , observou-se uma relação direta entre teor de PAM e acréscimo nos valores de  $E''$ , possivelmente devido à maior interação entre FV e este AA. Em contrapartida, para temperaturas superiores à  $T_g^{PP}$ , o teor de PAM pouco influenciou esta propriedade, verificado através da sobreposição das curvas. Este último comportamento, por sua vez, foi semelhante ao encontrado na Figura 41 para o mesmo intervalo de temperatura, indicando que a atuação deste AA no comportamento viscoelástico do PP foi dependente da temperatura.

Na faixa de temperatura compreendida entre 50 a 60°C, a presença de FV e, sobretudo, PAM, evidenciaram a presença de um pico, destacando pela seta em vermelho, sugerindo a presença de algum processo de relaxação ou transição secundária do PP. Enquanto a presença de FV tornou pouco nítido este pico (comparativamente ao PP), a presença de PAM delineou melhor esta transição, independente do teor empregado. Esta região e o formato da curva próximo a 60°C, segundo Ettati *et al* (113), indicaram um processo de relaxação restrita da fase cristalina do PP (transição  $\alpha$ ). Esta transição, segundo os autores, é referente ao movimento molecular de rotação de cadeias na fase cristalina.

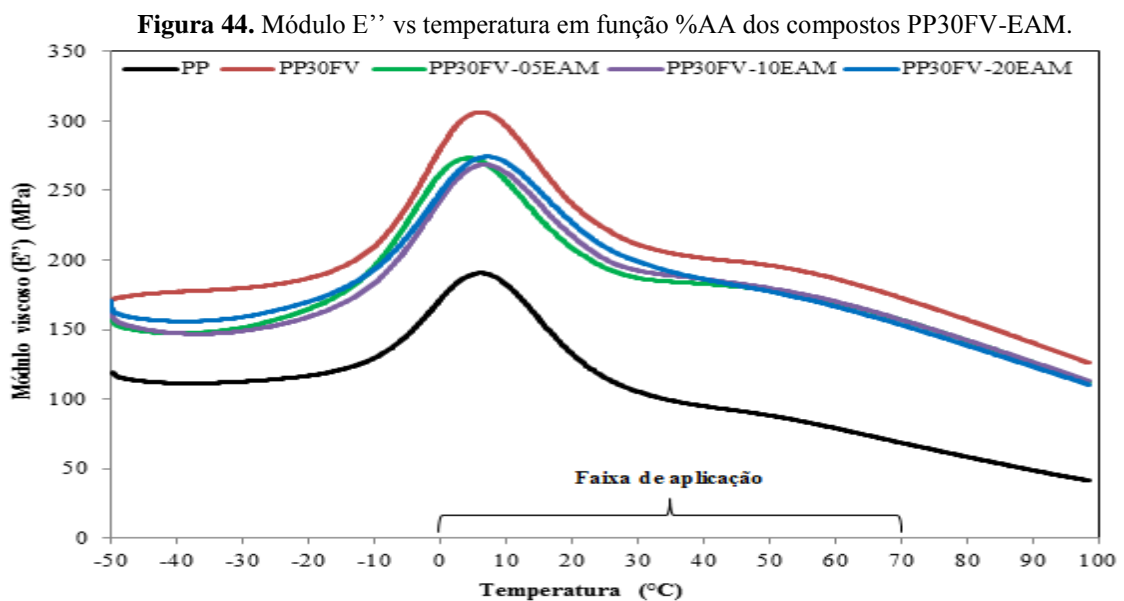
A Figura 43 ilustra a influência do EAM no comportamento elástico de compostos PP30FV-EAM ao longo da faixa de temperatura avaliada. Assim como no caso da Figura 41, a qual apontou que o PAM atua de forma distinta com a temperatura, na Figura 43 pode-se constatar o efeito semelhante para o AA elastomérico.



Para o intervalo de temperatura à esquerda da  $T_g^{PP}$ , os valores de  $E'$  dos compostos contendo EAM foram maiores se comparados aos apresentados pelos compostos com PAM. A explicação para esta diferença foi atribuída à mobilidade existente nas macromoléculas elastoméricas neste intervalo de temperatura, o que permitiria que o AA atuasse na interface PP-FV e aumentasse a resposta elástica do composto PP30FV. Como o PAM se encontra abaixo de sua  $T_g$ , seu movimento macromolecular é menor do que o EAM, o que resultaria em menor eficiência na modificação interfacial PP-FV e, conseqüentemente, menores valores de  $E'$ .

Dentre as formulações avaliadas, constatou-se que o teor de 05EAM apresentou maior resposta elástica entre as amostras de PP30FV-EAM, enquanto que os compostos com 10 e 20EAM apresentaram os menores valores desta propriedade. Uma explicação para tal fenômeno poderia ser atribuída a dois efeitos e à conjugação deles: a incompatibilidade entre os domínios de PP e de EPDM (114) e uma maior interação entre a fibra e este AA. O primeiro efeito está relacionado à formação de domínios imiscíveis entre o PP e o EPDM, devido à diferença na conformação macromolecular destes polímeros (PP possui conformação helicoidal, enquanto que o EPDM possui conformação zigzague aleatória). Dessa forma, à medida que o teor de EPDM graftizado foi adicionado na matriz de PP, o módulo foi decaindo, mesmo em baixos teores. O segundo efeito, por sua vez, foi oriundo do baixo entrelaçamento entre as cadeias da matriz e deste AA. O grupo polar anidrido maleico, contido no EPDM, tenderia a interagir mais com os grupos polares contidos na fibra de vidro se comparado à interação entre as cadeias de EPDM e de PP. Por consequência, a interface PP-FV foi prejudicada, decrescendo os valores da resposta elástica. Estas conjecturas foram confirmadas pelo aspecto das micrografias de fratura dos compostos PP30FV-EAM, as quais apontam que a simples presença de EPDM graftizado no composto puro favoreceu o maior *pull-out* das fibras e o menor recobrimento destas.

A Figura 44 ilustra a influência do EAM no comportamento viscoso de compostos PP30FV-EAM ao longo da faixa de temperatura avaliada. Ao contrário do comportamento termodependente e da influência do teor de AA apresentado por PAM (Figura 42) no módulo viscoso do composto PP30FV, a temperatura e o teor de EAM não influenciaram significativamente os valores de  $E''$ .



Entretanto, em função do AA elastomérico estar acima de sua  $T_g$  ao longo de todo o intervalo de temperatura analisado, suas cadeias apresentaram maior mobilidade em comparação com as de PAM. Esta diferença é perceptível em virtude dos maiores valores apresentados pelos compostos PP30FV-EAM em relação aos compostos com PAM em toda a faixa de temperatura (como apontado, inclusive, na Tabela 13).

Observou-se, também no intervalo entre 50 e 60°C, comportamento semelhante ao encontrado na Figura 42 em termos de transições secundárias do PP (no caso, transição  $\alpha$ ). A presença de EAM tornou ligeiramente mais nítida esta transição em contraste ao composto PP30FV. Entretanto, ao contrário do fenômeno ocorrido na Figura 42, na qual a presença de PAM delineou mais claramente esta transição, a presença de EAM no composto evidenciou ligeiramente melhor a presença desta transição em comparação ao mesmo sem AA. Uma possível justificativa para isso se deva à maior afinidade existente entre PP e PAM (em virtude do polímero-base ser o mesmo da matriz) em comparação à afinidade entre PP-EAM, o que explicaria a diferença nas magnitudes destes picos.

A Tabela 13 resume as principais propriedades viscoelásticas do PP e compostos de PP30FV-AA em diferentes temperaturas. Notou-se que a  $T_g$  da matriz permaneceu praticamente constante, não sendo afetada pela presença de fibra de vidro na fração amorfa do PP, tampouco pela presença dos agentes de acoplamento. Dentre as formulações dos compostos de PP30FV, concluiu-se que as formulações contendo PAM apresentaram menores valores de  $E''$  e maiores valores de  $E'$ , comparadas às amostras com EAM, para temperaturas superiores à  $T_g^{PP}$ . A amostra PP30FV-20PAM apresentou a maior resposta elástica, dado corroborado ao longo de toda faixa de temperatura avaliada e pelas micrografias de fratura.

**Tabela 13.** Relação de  $E'$ ,  $E''$  e  $T_g$  para PP e compostos PP30FV-AA.

Amostra	$E'$ (MPa)			$E''$ (MPa)			$T_g$ (°C)
	-23°C	5°C	23°C	-23°C	5°C	23°C	
PP	3562	2640	1735	115,1	190	121,3	6,0
PP30FV	6168	4986	3742	183,9	306	228,9	5,8
PP30FV-05PAM	5736	5347	3801	136,1	173	187,7	8,2
PP30FV-10PAM	5638	4489	3544	143,1	246	178,6	4,4
PP30FV-20PAM	5829	4856	3859	168,7	257	195,6	5,6
PP30FV-05EAM	5911	4636	3574	159,7	273	199,6	5,2
PP30FV-10EAM	5700	4604	3497	155,1	267	206,3	6,3
PP30FV-20EAM	5726	4617	3470	166,1	272	215,5	7,4

## 6. CONCLUSÕES

Os resultados de MEV apontaram que o tipo e o teor do AA influenciaram significativamente o nível de adesão e de recobrimento da fibra na matriz de PP. Observou-se nas duas magnificações que o composto PP30FV teve significativo descolamento das fibras da matriz, assim como desprendimento de fragmentos de PP. A presença de PAM melhorou substancialmente o recobrimento das fibras pela matriz, sobretudo na formulação PP30FV-20PAM. Em contrapartida, a adição gradual de EAM no composto PP30FV prejudicou a aderência do reforço na matriz, sugerindo que a incompatibilidade entre a matriz-EAM controlou o nível de adesão da fibra na matriz de PP para os compostos PP-FV-EAM.

O percentual de cristalinidade do PP se manteve constante com a presença de FV e de AA; contudo, houve modificações no intervalo de cristalização e de fusão do polímero. A FV deslocou o pico de cristalização do PP para temperaturas superiores, indicando atuação como agente de nucleação para o polipropileno. A presença de AA, independente da natureza ou teor, deslocou o pico de cristalização do composto puro, indicando suposta atuação sinérgica na cristalização da matriz.

O efeito sinérgico promovido pelo AA junto à FV foi termodependente na cristalização isotérmica (CI) do PP. Em relação à CI, à medida que a isoterma de cristalização decresceu, o efeito sinérgico promovido pelo AA, independente da natureza, também foi decrescido. Em contrapartida, à medida que a isoterma se aproximava da  $T_f^{PP}$  o efeito sinérgico foi mais pronunciado, sobretudo na formulação PP30FV-20PAM. O aumento do teor de EAM no composto puro implicou em acréscimo nos valores de  $t_{1/2}$ , especialmente na formulação PP30FV-20EAM.

Semelhante ao efeito descrito na CI, o efeito do AA na velocidade de crescimento dos cristalitos (G) para os compostos PP-FV-AA foi termodependente. Na isoterma mais próxima à  $T_f^{PP}$ , a sinergia entre FV-AA foi pequena, sugerindo um efeito de “diluição” por parte do AA. Entretanto, à medida que a temperatura decresceu, o efeito sinérgico foi mais pronunciado, especialmente para os compostos com PAM e a formulação PP30FV-20PAM. Em relação aos compostos com EAM, os valores de G foram menores do que os encontrados nos compostos PP30FV-PAM, indicando, portanto, menor sinergia entre FV-EAM.

A resposta do PP à deflexão térmica foi alterada pelas presenças de FV e AA. Observou-se que na condição de 0,445 MPa, os valores de HDT para os compostos PP30FV-PAM foram próximos ao do composto puro, indicando que a sinergia entre FV e PAM permitiu que em altas temperaturas a deflexão fosse a mesma. Em contrapartida, a adição de

EAM diminuiu gradativamente os valores de HDT, na condição de baixa pressão, à medida que o teor aumentou. De acordo com os resultados da análise por ANOVA, o fator que mais influenciou os valores de HDT dos compostos PP30FV-AA foi a pressão aplicada, seguido da natureza do AA e da interação entre natureza do AA-pressão aplicada.

Em relação ao comportamento viscoelástico do PP e compostos PP/FV/AA, constatou-se que a presença de FV aumentou os valores do módulo elástico ( $E'$ ) e viscoso ( $E''$ ) do PP puro. A adição de AA aumentou o valor de  $E''$  do composto puro. O AA PAM aumentou suavemente os valores de  $E''$  à medida que o teor aumentou, ao passo que o EAM apresentou valores muito próximos independente do teor. Os valores da  $T_g$  não foram influenciados pela presença de FV, tampouco pelo tipo e teor de AA utilizados. O efeito do AA nos valores de  $E'$  foram influenciados pela temperatura; abaixo da  $T_g^{PP}$ , a presença de AA pouco influenciou os valores de  $E'$  do composto puro, ao passo que acima desta temperatura, a presença de PAM (sobretudo na formulação PP30FV-20PAM), apresentou maior efeito na resposta elástica.

Concluiu-se, portanto, que o agente de acoplamento PAM foi mais efetivo em modificar as propriedades térmicas e viscoelásticas do composto PP30FV, assim como promover maior recobrimento das fibras pela matriz. Dentre as amostras avaliadas, a formulação PP30FV-20PAM apresentou-se, em termos gerais, como a melhor alternativa neste estudo.

## 7. SUGESTÕES DE TRABALHO FUTUROS

- Através das medidas de tamanho de cristalito pela microscopia óptica com *Hot Stage* e de regressão múltipla, extrapolar o parâmetro G (velocidade de crescimento dos cristalitos) para qualquer teor de PP-g-AM e EPDM-g-AM em compostos PP reforçados com FV;
- Avaliar a influência da FV e do tipo/teor do AA na cinética de degradação do PP via termogravimetria (TGA);
- Investigar a influência da FV e do tipo/teor do AA nos parâmetros 'k' e 'n' de Avrami;

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) KRYLOVA, V.; MILBRAT, A.; EMBRECHTS, A. and BALTRUSAITIS, J. **Ag<sub>2</sub>S deposited on oxidized polypropylene as composite material for solar light absorption.** Applied Surface Science, v. 301, p. 134-141, 2014;
- 2) SHUBHRA, Q.T.H. and ALAM, A.K.M.M. **Effect of gamma radiation on the mechanical properties of natural silk fiber and synthetic E-glass fiber reinforced polypropylene composites: A comparative study.** Radiation Physics and Chemistry, v. 80, n. 11, p. 1228-1232, 2011;
- 3) COSTA, H.M.; RAMOS, V.D.; DA SILVA, W.S. and SIRQUEIRA, A.S. **Analysis and optimization of polypropylene (PP)/ethylene-propylene-diene monomer (EPDM)/scrap rubber tire (SRT) mixtures using RSM methodology.** Polymer Testing, v. 29, n. 5, p. 572-578, 2010;
- 4) RAHMAN, N.A.; HASSAN, A.; YAHYA, R. and LAFIA-ARAGA, R.A. **Glass Fiber and Nanoclay Reinforced Polypropylene Composites: Morphological, Thermal and Mechanical Properties.** Sains Malaysiana, v. 42, n. 4, p. 537-546, 2013;
- 5) CHOW, W.S.; BAKAR, A.A.; ISHAK, Z.A.M.; KARGER-KOCSIS, J. and ISHIAKU, U.S. **Effect of maleic anhydride-grafted ethylene-propylene rubber on the mechanical, rheological and morphological properties of organoclay reinforced polyamide 6/polypropylene nanocomposites.** European Polymer Journal, v. 41, n. 4, p. 687-696, 2005;
- 6) SABA, N.; JAWAID, M.; ALOTHMAN, O.Y. and PARIDAH, M.T. **A review on dynamic mechanical properties of natural fibre reinforced polymer composites.** Construction and Building Materials, v. 106, p. 149-159, 2016;
- 7) BELFIORE, L.A. **Physical Properties of Macromolecules.** Wiley, 2010, EUA;
- 8) COWIE, J.M.G. and ARRIGHI, V. **Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials.** 3rd ed. CRC Press, 2007;
- 9) VAN DER VEGT, A. K. **From polymer to plastics.** Netherlands, DUP Blue Print, 2002;
- 10) CELLI, A.; ZANOTTO, E.D and AVRAMOV, I. **Primary Crystal Nucleation and Growth Regime Transition in Isotactic Polypropylene.** Journal of Macromolecular Science, v.42, n.2, p. 387-401, 2003;
- 11) MA, Z.; BALZANO, L.; PORTALE, G. and PETERS, G.W.M. **Flow induced crystallization in isotactic polypropylene during and after flow.** Polymer, v. 55, p. 6140-6151, 2014;
- 12) MANRICH, S.; ZANOTTO, E.D. e HAGE JR, E. **Aplicabilidade da Teoria Clássica de Nucleação Modificada (CO-CNT) à Cristalização de Polímeros.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, p. 15-20, 1992;
- 13) CALLISTER, W.D. **Materials Science and Engineering: An Introduction.** 4th ed. New York, Wiley and Sons, 1997;



- 14) WANG, S.; ZHANG, J.; CHEN, S. and ZHU, H. **Crystal structure and melting behavior of homo-polypropylene and heterophasic ethylene–propylene copolymer after long time heat treatment.** *Journal of Crystal Growth*, v. 335, p. 151-158, 2012;
- 15) ABREU, F.O.M.S, FORTE, M.M.C and LIBERMAN, A. **SBS and SEBS Block Copolymers as Impact Modifiers for Polypropylene Compounds.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 95, p. 254-263, 2005;
- 16) RUIYUN, Z.; XIAOLIE, L.; QUNHUA, W. and DEZHU, M. **Melting behavior of low ethylene content polypropylene copolymers with and without nucleating agents.** *Chinese Journal of Polymer Science*, v. 12, n° 3, 1994;
- 17) SHRESTHA, S.C.; XIE, K.Y.; ZHU, C.; RINGER, S.P.; KILLMORE, C.; CARPENTER, K.; KAUL, H.; WILLIAMS, J.G. and CAIRNEY, J.M. **Cluster strengthening of Nb-microalloyed ultra-thin cast strip steels produced by the CASTRIP® process.** *Materials Science & Engineering A*, v. 568, p. 88-95, 2013;
- 18) PARK, S.H.; LEE, S.G. and KIM, S.H. **Isothermal crystallization behavior and mechanical properties of polylactide/carbon nanotube nanocomposites.** *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 46, p. 11-18, 2013;
- 19) DI LORENZO, M.L. and SILVESTRE, C. **Non-isothermal crystallization of polymers.** *Progress in Polymer Science*, v. 24, p. 917-950, 1999;
- 20) NITTA, K.-h.; ASUKA, K.; LIU, Q. and TERANO, M. **The effect of the addition of silica particles on linear spherulite growth rate of isotactic polypropylene and its explanation by lamellar cluster model.** *Polymer*, v. 47, p.6457-6463, 2006;
- 21) ARROYO, M.; LOPEZ-MACHADO, M.A. and AVALOS, F. **Crystallization kinetics of polypropylene: II. Effect of the addition of short glass fibres.** *Polymer*, v. 38, n° 22, p. 5587-5893, 1997;
- 22) TANG, J.; WANG, Y.; LIU, H. and BELFIORE, L.A. **Effects of organic nucleating agents and zinc oxide nanoparticles on isotactic polypropylene crystallization.** *Polymer*, v. 45, p. 2081-2091, 2004;
- 23) HUAN, Q.; ZHU, S.; MA, Y.; ZHANG, J.; ZHANG, S.; FENG, X.; HAN, K. and YU, M. **Markedly improving mechanical properties for isotactic polypropylene with large-size spherulites by pressure-induced flow processing.** *Polymer*, v. 54, p. 1177-1183, 2013;
- 24) BOGOEVA-GACEVA, G.; JANEVSKI, A. and MADER, E. **Nucleation activity of glass fibers towards iPP evaluated by DSC and polarizing light microscopy.** *Polymer*, v. 42, p. 4409-4416, 2001;
- 25) BAI, H.; HUANG, C.; XIU, H.; ZHANG, Q. and FU, Q. **Enhancing mechanical performance of polylactide by tailoring crystal morphology and lamellae orientation with the aid of nucleating agent.** *Polymer*, v. 55, p. 6924-6934, 2014;

- 26) PATIL, N.; INVIGORITO, C.; GAHLEITNER, M. and RASTOGI, S. **Influence of a particulate nucleating agent on the quiescent and flow-induced crystallization of isotactic polypropylene.** *Polymer*, v. 54, p. 5883-5891, 2013;
- 27) ANDROSCH, R.; MONAMI, A. and KUCERA, J. **Effect of an alpha-phase nucleating agent on the crystallization kinetics of a propylene/ethylene random copolymer at largely different supercooling.** *Journal of Crystal Growth*, 408, p. 91-96, 2014;
- 28) QUAN, Y.; LI, H. and YAN, S. **Comparison Study on the Heterogeneous Nucleation of Isotactic Polypropylene by Its Own Fiber and  $\alpha$  Nucleating Agents.** *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 52, p. 4772-4778, 2013;
- 29) LI, Q. and DOU, Q. **Non-isothermal crystallization kinetics and spherulitic morphology of nucleated poly(lactic acid): Effect of dilithium hexahydrophthalate as a novel nucleating agent.** *Thermochimica Acta*, v. 594, p. 31-38, 2014;
- 30) WANG, K.; BAHLOULI, N.; ADDIEGO, F.; AHZI, S.; RÉMOND, Y.; RUCH, D. and MULLER, R. **Effect of talc content on the degradation of re-extruded polypropylene/talc composites.** *Polymer Degradation and Stability*, v. 98, p. 1275-1286, 2013;
- 31) WANG, B.; HUANG, H.-X. and WANG, Z.-Y. **In situ fibrillation of polymeric nucleating agents in polypropylene and subsequent transcrystallization propelled by high-pressure water penetration during water-assisted injection molding.** *Composites: Part B*, v. 51, p. 215-223, 2013;
- 32) WANG, C. and LIU, C.-R. **Transcrystallization of polypropylene composites: nucleating ability of fibres.** *Polymer*, v. 40, p. 289-298, 1999;
- 33) ROSARIO, F.; PACHEKOSKI, W.M.; SILVEIRA, A.P.J.; DOS SANTOS, S.F.; JÚNIOR, H.S. e CASARIN, S.A. **Resíduos de sisal como reforço em compósitos de polipropileno virgem e reciclado.** *Polímeros*, v. 21, n. 2, p. 90-97, 2011;
- 34) GRESTENBERGER, G.; POTTER, G.D. and GREING, C. **Polypropylene/ethylene-propylene rubber (PP/EPR) blends for the automotive industry: Basic correlations between EPR-design and shrinkage.** *eXPRESS Polymer Letters*, v. 8, n° 4, p.282-292, 2014;
- 35) PASQUINI, N. **Polypropylene Handbook.** 2nd ed. USA: Hanser, 2005;
- 36) DOSHEV, P.; LACH, R.; LOHSE, G.; HEUVELSLAND, A.; GRELLMANN, W. and RADUSCH, H.-J. **Fracture characteristics and deformation behavior of heterophasic ethylene-propylene copolymers as a function of the dispersed phase composition.** *Polymer*, v. 46, p. 9441-9422, 2005;
- 37) BOTHA, L. and VAN REENEN, A.J. **The effect of in-process ethylene incorporation on the evolution of particle morphology and molecular characteristics of commercial heterophasic ethylene propylene copolymers (HEPCs).** *European Polymer Journal*, v. 49, n° 8, p. 2202-2213, 2013;
- 38) ERNÁNDEZ, A.; EXPÓSITO, M.T.; PEÑA, B.; BERGER, R.; SHU, J.; GRAF, R.; SPIESS, H.W and GARCÍA-MUÑOZ, R.A. **Molecular structure and local dynamic in**

**impact polypropylene copolymers studied by preparative TREF, solid state NMR spectroscopy, and SFM microscopy.** *Polymer*, v. 61, p. 87-98, 2015;

39) LUO, F.; ZHU, Y.; WANG, K.; DENG, H.; CHEN, F.; ZHANG, Q. and FU, Q. **Enhancement of  $\beta$ -nucleated crystallization in polypropylene random copolymer via adding isotactic polypropylene.** *Polymer*, v. 53, n° 12, p. 4861-4870, 2012;

40) PAPAGEORGIOU, D. G.; PAPAGEORGIOU, G. Z.; BIKIARIS, D. N. and CHRISSAFIS, K. **Crystallization and melting of propylene-ethylene random copolymers. Homogeneous nucleation and  $\beta$ -nucleating agents.** *European Polymer Journal*, v. 49, n° 6, p. 1577-1590, 2013;

41) YU, L.; WU, T.; CHEN, T.; YANG, F. and XIANG, M. **Polypropylene random copolymer in pipe application: Performance improvement with controlled molecular weight distribution.** *Thermochimica Acta*, v. 578, p. 43-52, 2014;

42) XIAO, J. and CHEN, Y. **New micro-structure designs of a polypropylene (PP) composite with improved impact property.** *Materials Letters*, v. 152, p. 210-212, 2015;

43) ROTZINGER, B. **Talc-filled PP: A new concept to maintain long term heat stability.** *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, p. 2884-2887, 2006;

44) AZUMA, Y.; TAKEDA, H.; WATANABE, S. and NAKATANI, H. **Outdoor and accelerated weathering tests for polypropylene and polypropylene/talc composites: A comparative study of their weathering behavior.** *Polymer Degradation and Stability*, v. 94, p. 2267-2274, 2009;

45) PREMALAL, H.G.B.; ISMAIL, H. and BAHARIN, A. **Comparison of the mechanical properties of rice husk powder filled polypropylene composites with talc filled polypropylene composites.** *Polymer Testing*, v. 21, p. 833-839, 2002;

46) QIU, F.; WANG, M.; HAO, Y. and GUO, S. **The effect of talc orientation and transcrystallization on mechanical properties and thermal stability of the polypropylene/talc composites.** *Composites: Part A*, v. 58, p. 7-15, 2014;

47) GAFUR, MD. A.; NASRIN, R.; MINA, MD.F.; BHUIYAN, MD.A.H.; TAMBA, Y. and ASANO, T. **Structures and properties of the compression-molded isotactic-polypropylene/talc composites: Effect of cooling and rolling.** *Polymer Degradation and Stability*, v. 95, p. 1818-1825, 2010;

48) GONZÁLES, J.; ALBANO, C.; ICHAZO, M. and DÍAZ, B. **Effects of coupling agents on mechanical and morphological behavior of the PP/HDPE blend with two different  $\text{CaCO}_3$ .** *European Polymer Journal*, v. 38, p. 2465-2475, 2002;

49) KOTEK, J.; KELNAR, I.; BALDRIAN, J. and RAAB, M. **Tensile behaviour of isotactic polypropylene modified by specific nucleation and active fillers.** *European Polymer Journal*, v. 40, p. 679-684, 2004;

- 50) McGENITY, P.M.; HOOPER, J.J.; PAYNTER, C.D.; RILEY, A.M.; NUTBEEM, C.; ELTON, N.J. and ADAMS, J.M. **Nucleation and crystallization of polypropylene by mineral fillers: relationship to impact strength.** *Polymer*, v. 33, n° 24, p. 5215-5224, 1992;
- 51) KIM, D.-H.; KIM, H.-G and KIM, H.-S. **Design optimization and manufacture of hybrid glass/carbon fiber reinforced composite bumper beam for automobile vehicle.** *Composite Structures*, v. 131, p. 742-752, 2015;
- 52) SCHOßIG, M.; BIEROGEL, C.; GRELLMANN, W. and MECKLENBURG, T. **Mechanical behavior of glass-fiber reinforced thermoplastic materials under high strain rates.** *Polymer Testing*, v. 27, p. 893-900, 2008;
- 53) PEGORETTI, A. and RICCÒ, T. **Fatigue crack propagation in polypropylene reinforced with short glass fibres.** *Composites Science and Technology*, v. 59, p. 1055-1062, 1999;
- 54) FU, S.-Y.; LAUKE, B.; MADER, E.; YUE, C.-Y and HU, X. **Tensile properties of short-glass-fiber and short-carbon-fiber-reinforced polypropylene composites.** *Composites: Part A*, v. 31, p. 1117-1125, 2000;
- 55) HARTIKAINEN, J.; HINE, P.; SZABO, J.S.; LINDNER, M.; HARMIA T.; DUCKETT, R.A. and FRIEDRICH, K. **Polypropylene hybrid composites reinforced with long glass fibres and particulate filler.** *Composites Science and Technology*, v. 65, p. 257-267, 2005;
- 56) OMAR, M.F.; AKIL, H.M. and AHMAD, Z.A. **Static and dynamic compressive properties of mica/polypropylene composites.** *Materials Science and Engineering A*, v. 528, p. 1567-1576, 2011;
- 57) GAN, D.; LU, S.; SONG, C. and WANG, Z. **Mechanical properties and frictional behavior of a mica-filled poly(aryl ether ketone) composite.** *European Polymer Journal*, v. 37, p. 1359-1365, 2001;
- 58) SOUZA, D.H.S.; ANDRADE, C.T. and DIAS, M.L. **Rheological behavior of poly(lactic acid)/synthetic mica nanocomposites.** *Materials Science and Engineering C*, v. 33, p. 1795-1799, 2013;
- 59) RTP COMPANY. **RTP 105 CC Polypropylene (PP) Glass Fiber Chemically Coupled.** Disponível em: <<http://web.rtpcompany.com/info/data/0100/RTP105CC.htm>>. Acesso em: 11 janeiro 2016;
- 60) RTP COMPANY. **VLF 80105 CC Polypropylene (PP) Long Glass Fiber Chemically Coupled.** Disponível em: <<http://web.rtpcompany.com/info/data/long/VLF80105CC.htm>>. Acesso em: 11 janeiro 2016;
- 61) AURREKOETXEA, J.; SARRIONANDIA, M.; MATEOS, M. and ARETXABALETA, L. **Repeated low energy impact behaviour of self-reinforced polypropylene composites.** *Polymer Testing*, v. 30, p.216-221, 2011;

- 62) ZHAO, Y.-H.; ZHANG, Y.-F.; WU, Z.-K. and BAI, S.-L. **Synergic enhancement of thermal properties of polymer composites by graphene foam and carbon black.** *Composites Part B: Engineering*, v. 84, p. 52-58, 2016;
- 63) YOUSFI, M.; LIVI, S.; DUMAS, A.; LE ROUX, C.; CRÉPIN-LEBLOND, J.; GREENHILL-HOOPER, M. and DUCHET-RUMEAU, J. **Use of new synthetic talc as reinforced nanofillers for polypropylene and polyamide 6 systems: Thermal and mechanical properties.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 403, p. 29-42, 2013;
- 64) BRUNNER, A.J.; STELZER, S.; PINTER, G. and TERRASI, G.P. **Cyclic fatigue delamination of carbon fiber-reinforced polymer-matrix composites: Data analysis and design considerations.** *International Journal of Fatigue*, v. 83, p. 293-299, 2016;
- 65) THAKUR, V.K. and THAKUR, M.K. **Processing and characterization of natural cellulose fibers/thermoset polymer composites.** *Carbohydrate Polymers*, v. 109, p. 102-117, 2014;
- 66) MORTAZAVIAN, S. and FATEMI, A. **Fatigue behavior and modeling of short fiber reinforced polymer composites: A literature review.** *International Journal of Fatigue*, v. 70, p. 297-321, 2015;
- 67) BEUGUEL, Q.; VILLE, J.; CREPIN-LEBLOND, J.; MEDERIC, P. and AUBRY, T. **Comparative study of the structural and rheological properties of PA 6 and PA 12 based synthetic talc nanocomposites.** *Polymer*, v. 62, p. 109-117, 2015;
- 68) ZHAO, L.; ZHANG, Y.; MIAO, Y. and NIE, L. **Controlled synthesis, characterization and application of hydrophobic calcium carbonate nanoparticles in PVC.** *Powder Technology*, v. 288, p. 184-190, 2016;
- 69) UNTERWEGER, C.; DUCHOSLAV, J.; STIFTER, D. and FURST, C. **Characterization of carbon fiber surfaces and their impact on the mechanical properties of short carbon fiber reinforced polypropylene composites.** *Composites Science and Technology*, v. 108, p. 41-47, 2015;
- 70) FRANCO-MARQUÈS, E.; MÉNDEZ, J.A.; PÈLACH, M.A.; VILASECA, F.; BAYER, J. and MUTJÉ, P. **Influence of coupling agents in the preparation of polypropylene composites reinforced with recycled fibers.** *Chemical Engineering Journal*, v. 166, n. 3, p. 1170-1178, 2011;
- 71) NING, H.; PILLAY, S. and VAIDYA, U.K. **Design and development of thermoplastic composite roof door for mass transit bus.** *Materials Design*, v. 30, p. 983-991, 2009;
- 72) OTHEGUY, M.E.; GIBSON, A.G.; FINDON, E.; CRIPPS, R.M.; MENDOZA, A.O. and CASTRO, M.T.A. **Recycling of end-of-life thermoplastic composite boats.** *Plastic, Rubber and Composites*, v. 38, p. 406-411, 2009;
- 73) BALEY, C.; KERVOELEN, A.; LAN, M.; CARTIÉ, D.; LE DUIGON, A.; BOURMAUD, A. and DAVIES, P. **Flax/PP manufacture by automated fibre placement (AFP).** *Materials & Design*, v. 94, p. 207-213, 2016;

- 74) NETO, F.L. e PARDINI, L.C. **Compósitos Estruturais: Ciência e Tecnologia**. 1a. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2006;
- 75) CELANESE. Disponível em: <[www.celanese.com](http://www.celanese.com)>. Acesso em: 10 janeiro 2016;
- 76) LI, Z.; GHOSH, S.; GETINET, N. and O'BRIEN, D.J. **Micromechanical modeling and characterization of damage evolution in glass fiber epoxy matrix composites**. *Mechanics of Materials*, v. 99, p. 37-52, 2016.
- 77) TEXTIL LEARNER. **Introduction of Glass Fiber| Types of Glass Fiber| Properties of Glass Fiber| Manufacturing Processes of Glass Fiber| Uses of Glass Fiber or Glass Yarn**. Disponível em: <[textilelearner.blogspot.com.br/2011/08/glass-fiber-types-of-glass-fiber\\_3834.html](http://textilelearner.blogspot.com.br/2011/08/glass-fiber-types-of-glass-fiber_3834.html)>. Acesso em: 15 fevereiro 2016;
- 78) QIU, W.; MAI, K. and ZENG, H. **Effect of Macromolecular Coupling Agent on the Property of PP/GF Composites**. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 71, 1537-1542, 1999;
- 79) CHAWLA, K.K. **Composite Materials: Science and Engineering**. 3rd ed. London: Springer – Verlag, 2013;
- 80) RIJSDIJK, H.A.; CONTANT, M. and PEIJIS, A.A.J.M. **Continuous glass-fibre-reinforced polypropylene composites: I. Influence of maleic-anhydride-modified polypropylene on mechanical properties**. *Composites Science and Technology*, v.48, n. 1, p. 161-172, 1993;
- 81) American Society Testing Materials. **ASTM D3641-12: Standard Practice for Injection Molding Test Specimens of Thermoplastic Molding and Extrusion Materials**;
- 82) American Society Testing Materials. **ASTM D4101-10: Standard Specification for Polypropylene Injection and Extrusion Materials**;
- 83) American Society Testing Materials. **ASTM D3418-12: Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry**;
- 84) American Society Testing Materials. **ASTM E794-06: Standard Test Method for Melting And Crystallization Temperatures By Thermal Analysis**;
- 85) American Society Testing Materials. **ASTM E793-06: Standard Test Method for Enthalpies of Fusion and Crystallization by Differential Scanning Calorimetry**;
- 86) PANAITESCU, D.M.; VULUGA, Z.; RADOVICI, C. and NICOLAE, C. **Morphological investigation of PP/nanosilica composites containing SEBS**. *Polymer Testing*, v.31, p. 335-365, 2012;
- 87) MALÉK, J. **Kinectic analysis of crystallization processes in amorphous materials**. *Thermochimica Acta*, v. 355, p. 239-253, 2000;

- 88) WENG, M. and QIU, Z. **Effect of cyanuric acid on the crystallization kinetics and morphology of biodegradable poly(l-lactide) as an efficient nucleating agent.** *Thermochimica Acta*, v. 577, p. 41-45, 2014;
- 89) WONG, A.C.-Y. **Heat deflection characteristics of polypropylene and polypropylene/polyethylene binary systems.** *Composites: Part B*, v.34, p. 199-208, 2003;
- 90) American Society Testing Materials. **ASTM D648-01:** Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position;
- 91) American Society Testing Materials. **ASTM E1640-13:** Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperature By Dynamic Mechanical Analysis;
- 92) American Society Testing Materials. **ASTM D4092-07:** Standard Terminology for Plastics: Dynamic Mechanical Properties;
- 93) American Society Testing Materials. **ASTM D4065-12:** Standard Practice for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: Determination and Report of Procedures;
- 94) OSTERTAGOVA, E. and OSTERTAG, O. **Methodology and Application of One-way ANOVA.** *American Journal of Mechanical Engineering*, v. 1, n. 7, p. 256-261, 2013;
- 95) MONASH UNIVERSITY. **Analysis of Variance (ANOVA)** Disponível em: <<http://www.csse.monash.edu.au/~smarkham/resources/anova.htm>>. Acesso em: 20 fevereiro 2016;
- 96) IROH, J. and BERRY, J.P. **Mechanical properties of nucleated polypropylene and short glass fiber-polypropylene composites.** *European Polymer Journal*, v. 32, p. 1425-1429, 1996;
- 97) WANG, K.; GUO, M.; ZHAO, D.; ZHANG, Q.; DU, R.; FU, Q.; DONG, X. and HAN, C.C. **Facilitating transcrystallization of polypropylene/glass fiber composites by imposed shear during injection molding.** *Polymer*, v. 47, p. 8374-8379, 2006;
- 98) LI, Q.; ZHENG, G.; DAI, K.; XIE, M.; LIU, C.; LIU, B.; ZHANG, X.; WANG, B.; CHEN, J.; SHEN, C.; LI, Q. and PENG, X.  **$\beta$ -transcrystallinity developed from the novel ringed nuclei in the glass fiber/isotactic polypropylene composite.** *Materials Letters*, v. 65, p. 2274-2277, 2011;
- 99) PAINATESCU, D.M.; VULUGA, Z.; RADOVICI, C. and NICOLAE, C. **Morphological investigation of PP/nanosilica composites containing SEBS.** *Polymer Testing*, v. 31, p. 355-365, 2012;
- 100) HRISTOV, V.N.; KRUMOVA, M.; VASILEVA, St. and MICHLER, G.H. **Modified Polypropylene Wood Flour Composites. II. Fracture, Deformation, and Mechanical Properties.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 92, p. 1286-1292, 2004;
- 101) LI, Q. and MATUANA, L.M. **Effectiveness of Maleated and Acrylic Acid-Functionalized Polyolefin Coupling Agents for HDPE–Wood-Flour Composites.** *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, v. 16, p. 551-564, 2003;

- 102) NING, N.; FU, S.; ZHANG, W.; CHEN, F.; WANG, K.; DENG, H.; ZHANG, Q. and FU, Q. **Realizing the enhancement of interfacial interaction in semicrystalline polymer/filler composites via interfacial crystallization.** Progress in Polymer Science, v. 37, p. 1425-1455, 2012;
- 103) MORALES, A.R.; DE PAIVA, L.B.; ZATTARELLI, D. and GUIMARÃES, T.R. **Morphology, Structure and Mechanical Properties of Polypropylene Modified with Organophilic Montmorillonite.** Polímeros, v. 22, n° 1, p. 54-60, 2012;
- 104) CHIU, F.-C.; YEN, H.-Z. and CHEN, C.-C. **Phase morphology and physical properties of PP/HDPE/organoclay (nano) composites with and without a maleated EPDM as a compatibilizer.** Polymer Testing, v. 29, p. 706-716, 2010;
- 105) JIANG, X.; ZHANG, Y and ZHANG, Y. **Study of dynamically cured PP/MAH-g-EPDM/epoxy blends.** Polymer Testing, v. 23, p. 259-266, 2004;
- 106) BOUCHART, V.; BHATNAGAR, N.; BRIEU, M.; GHOSH, A.K. and KONDO, D. **Study of EPDM/PP polymeric blends: mechanical behavior and effects of compatibilization.** C.R. Mecanique, v. 336, p. 714-721, 2008;
- 107) WANG, N.; GAO, N.; JIANG, S.; FANG, Q. and CHEN, E. **Effect of different structure MCM-41 fillers with PP-g-MA on mechanical and crystallization performances of polypropylene.** Composites: Part B, v. 42, p. 1571-1577, 2011;
- 108) ARROYO, M.; ZITZUMBO, R. and AVALOS, F. **Composites based on PP/EPDM blends and aramid short fibres. Morphology/behaviour relationship.** Polymer, v. 41, p. 6351-6359, 2000;
- 109) LUISE, R. R. and SAUER, B. B. **Frictional wear in high temperature thermotropic liquid crystalline polymers: correlation with glass transitions.** Polymer, v. 44, p. 1095-1101, 2003;
- 110) SAHA, N.; BASU, D. and BANERJEE, A. N. **Heat-Distortion Temperature of Unidirectional Polyethylene-Glass Fiber-PMMA Hybrid Composite Laminates.** Journal of Applied Polymer Science, v. 71, p. 541-555, 1999;
- 111) VARATHARAJAN, R.; MALHOTRA, S.K.; VIJAYARAGHAVAN, L. and KRISHNAMURTHY, R. **Mechanical and machining characteristics of GF/PP and GF/Polyester composites.** Materials Science and Engineering B, v. 132, p. 134-137, 2006;
- 112) RAHMAN, N.A.; HASSAN, A.; YAHYA, R.; LAFIA-ARAGA, R.A. **Impact Properties of Glass-fiber/Polypropylene Composites: The Influence of Fiber Loading, Specimen Geometry and Test Temperature.** Fibers and Polymers, v. 14, n° 11, p. 1877-1885, 2013;
- 113) ETAATI, A.; PATHER, S.; FANG, Z. and WANG, H. **The study of fibre/matrix bond strength in short hemp polypropylene composites from dynamic mechanical analysis.** Composites: Part B, v. 62, p. 19-28, 2014;



114) EZZATI, P.; GHASEMI, I.; KARRABI, M. and AZIZI, H. **Rheological Behavior of PP/EPDM Blend: The Effect of Compatibilization**. Iranian Polymer Journal, v. 17, n. 9, p. 669-679, 2008;