

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e
de Materiais – PPGE3M

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E DA CINÉTICA DE
CRISTALIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO COM
GRAFITE E NEGRO DE FUMO**

André Luis Almeida Prevedello

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2014

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e
de Materiais – PPGE3M

ESTUDO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E DA CINÉTICA DE
CRISTALIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO COM
GRAFITE E NEGRO DE FUMO

André Luis Almeida Prevedello

Engenheiro Químico

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira e apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Porto Alegre

2014

“Conviction, it turns out, is a luxury of those on the sidelines”

“Happiness is only real when shared”

AGRADECIMENTOS

A meus pais Celestino Prevedello e Maria Catarina Almeida por todo o amor, carinho, dedicação, apoio constante as minhas decisões e principalmente ensinamentos que contribuíram para a minha formação pessoal e que irei repassar adiante.

Ao meu irmão Alex Almeida Prevedello pelo companheirismo e amizade.

Ao amor da minha vida, Juliana Miranda Andrade, pela excepcional pessoa que é, exemplo de amor, companheirismo, dedicação, apoio incondicional a todas minhas escolhas, e que me deu o maior presente de nossa vida, nosso filho amado Bernardo.

Ao Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira pela orientação e confiança neste trabalho.

A todos os professores que contribuíram e passaram por minha vida desde a pré-escola até a pós-graduação.

Aos meus amigos de infância, faculdade, colegas de engenharia e todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL/UFRGS), Instituto de Química (UFRGS), Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER/UFRGS), ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME/UFRGS) e Instituto de Física (UFRGS), em especial ao Prof. Dr. Flavio Horowitz.

Ao Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas do Departamento de Engenharia Mecânica (UFSC), em especial ao Professor Saulo Guths.

Ao Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul (UCS).

A CAPES pela bolsa de mestrado.

TRABALHO ACEITO EM CONGRESSOS

“CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO ISOTÉRMICA DE COMPÓSITO DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE/GRAFITE”; A. L. A. Prevedello*; C. A. Ferreira; J. M. Andrade; S. G. Borges; F. Horowitz; 19º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (2010).

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xi
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Materiais Compósitos	4
2.2 Matrizes Termoplásticas	5
2.2.1 Polipropileno (PP)	7
2.3 Reforços particulados (cargas)	9
2.3.1 Negro de Fumo	9
2.3.2 Grafite	11
2.4 Propriedades Térmicas	11
2.4.1 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)	11
2.4.2 Temperatura de Transição Vítreia (T_g)	12
2.4.3 Temperatura de Fusão (T_f)	13
2.4.4 Condutividade Térmica (K)	14
2.5 Compósitos Poliméricos Condutores Térmicos	15
2.5.1 Modelos teóricos para predição da condutividade térmica	21
2.6 Cristalização de Polímeros	23
2.6.1 Cinética de Cristalização Isotérmica	26
3. EXPERIMENTAL	28
3.1 Materiais e Métodos	28
3.1.1 Polipropileno	28
3.1.2 Negro de Fumo	29
3.1.3 Grafites	29
3.2 Preparação dos corpos de prova	30
3.2.1 Extrusão	30
3.2.2 Injeção dos corpos de prova	31
3.3 Caracterização Física	34
3.3.1 Distribuição Granulométrica	34

3.3.2 <i>Análise da Densidade Real</i>	34
3.4. Caracterização Térmica.....	34
3.4.1 <i>Condutividade Térmica (K)</i>	34
3.4.2 <i>Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)</i>	36
3.4.3 <i>Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</i>	36
3.4.4 <i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	37
3.5. Caracterização Morfológica.....	37
3.5.1 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	37
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
4.1 Distribuição Granulométrica.....	38
4.2 <i>Análise da Densidade Real</i>	41
4.3 <i>Condutividade Térmica (K)</i>	41
4.3.1 <i>Modelos teóricos para predição da condutividade térmica</i>	44
4.4 <i>Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)</i>	46
4.5 <i>Cinética de Cristalização Isotérmica</i>	47
4.6 <i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	56
4.7 <i>Análise Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	58
5. CONCLUSÕES	63
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	65
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Classificação de materiais compósitos [2].	4
Figura 2. Regiões amorfas e cristalinas de um polímero [2].	6
Figura 3. Polimerização do propeno via catalisadores Ziegler-Natta [30].	8
Figura 4. Esquema da estrutura do negro de fumo [38].	10
Figura 5. Condutividade térmica em função da fração volumétrica de grafite [19].	16
Figura 6. Influência do tamanho da partícula de PEAD na condutividade térmica [49].	18
Figura 7. Condutividade térmica de compósitos PP/Cu em função da fração volumétrica de carga [18].	19
Figura 8. Condutividade térmica de compósitos Poliamida/Cu em função da fração volumétrica de carga [50].	20
Figura 9. Energia livre (ΔG) de um núcleo esférico em função de seu raio, mostrando o raio crítico r^* [54].	25
Figura 10. Grau de cristalinidade em função do tempo de cristalização [54].	25
Figura 11. Negro de Fumo em pó.	29
Figura 12. MICROGRAF 99505UJ e MICROGRAF 9930.	29
Figura 13. GRAFLAKE 99580.	30
Figura 14. Extrusora dupla rosca Coperion ZSK 18.	31
Figura 15. Injetora ROMI modelo Primax 65R.	31
Figura 16. Molde e corpo de prova injetado para análise de condutividade térmica.	32
Figura 17. Corpos de prova tipo gravata para obtenção dos corpos de prova para análise da temperatura de deflexão térmica.	32
Figura 18. Princípio do método de medição da resistência térmica.	35
Figura 19. Histograma de distribuição granulométrica das partículas do negro de fumo.	38
Figura 20. Histograma de distribuição granulométrica das partículas da amostra MICROGRAF 99505UJ (grafite 1).	39

Figura 21. Histograma de distribuição granulométrica das partículas da amostra MICROGRAF 9930 (grafite 2).	39
Figura 22. Histograma de distribuição granulométrica das partículas da amostra GRAFLAKE 99580 (grafite 3).	40
Figura 23. Condutividade térmica em função da fração volumétrica de carga: (a) PPNF; (b) PPGR1; (c) PPGR2 e (d) PPGR3.....	42
Figura 24. Condutividade térmica em função da fração volumétrica de carga: (a) PPNF; (b) PPGR1; (c) PPGR2 e (d) PPGR3 e modelos teóricos de Maxwell, Nielsen e Nielsen modificado.	45
Figura 25. Isotermas de DSC a 127°C para os compósitos PPNF (a); PPGR1 (b); PPGR2 (c) e PPGR3 (d) em três frações volumétricas: 1, 5 e 10%.	47
Figura 26. Linearização da equação de Avrami para os compósitos isotermicamente cristalizados a temperatura de 127°C: PPNF (a), PPGR1 (b), PPGR2 (c) e PPGR3 (d).	48
Figura 27. Cristalinidade relativa em função do tempo para os compósitos isotermicamente cristalizados a temperatura de 127°C: PPNF (a), PPGR1 (b), PPGR2 (c) e PPGR3 (d).	50
Figura 28. Isotermas de DCS a 123, 125 e 127°C para os compósitos PPNF em três frações volumétricas: 1, 5 e 10%.	51
Figura 29. Isotermas de DCS a 123, 125 e 127°C para os compósitos PPGR1 em três frações volumétricas, 1, 5 e 10%.	52
Figura 30. Isotermas de DCS a 123, 125 e 127°C para os compósitos PPGR2 em três frações volumétricas, 1, 5 e 10%.	52
Figura 31. Isotermas de DCS a 123, 125 e 127°C para os compósitos PPGR3 em três frações volumétricas, 1, 5 e 10%.	52
Figura 32. Termograma de aquecimento para o PP e compósitos PPNF, PPGR1, PPGR2 e PPGR3.	56
Figura 33. Comportamento termogravimétrico do PP e compósitos PPNF (a), PPGR1 (b), PPGR2 (c) e PPGR3 (d).	57
Figura 34. Microscopia eletrônica de varredura para o compósito PPGR1 ₁₀ (tamanho médio de partícula de 4,64 μm).	59
Figura 35. Microscopia eletrônica de varredura para o compósito PPGR1 ₁₀ (tamanho médio de partícula de 4,64 μm)-.....	59
Figura 36. Microscopia eletrônica de varredura para o compósito PPGR2 ₁₀ (tamanho médio de partícula de 26,02 μm).	60

Figura 37. Microscopia eletrônica de varredura para o compósito PPGR3_5 (tamanho médio de partícula de 83,08 μm).....	60
Figura 38. Microscopia eletrônica de varredura para o compósito PPNF_5 (tamanho médio de partícula de 6,81 μm).....	61
Figura 39. Microscopia eletrônica de varredura para o compósito PPGR1_1 (tamanho médio de partícula de 4,65 μm).....	61
Figura 40. Microscopia eletrônica de varredura para o compósito PPGR2_5 (tamanho médio de partícula de 26,02 μm).....	62
Figura 41. Microscopia eletrônica de varredura para o compósito PPGR3_5 (tamanho médio de partícula de 83,08 μm).....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Temperaturas de transição vítrea de alguns materiais poliméricos [2].	12
Tabela 2. Temperaturas de fusão de alguns materiais poliméricos [2].	13
Tabela 3. Parâmetro A do modelo de Lewis e Nielsen.	22
Tabela 4. Máxima fração volumétrica de empacotamento da carga para o modelo de Lewis e Nielsen.	22
Tabela 5. Expoentes de Avrami para várias geometrias de crescimento de cristal [67].	27
Tabela 6. Propriedades polipropileno CP 141 – Braskem S.A.	28
Tabela 7. Perfil de temperatura de processamento no processo de extrusão.	30
Tabela 8. Identificações dos compósitos processados.	33
Tabela 9. Diâmetro médio das partículas das cargas.	40
Tabela 10. Densidade real das cargas.	41
Tabela 11. Condutividade térmica dos compósitos.	43
Tabela 12. Temperatura de deflexão térmica.	46
Tabela 13. Expoente de Avrami (n), $t_{1/2}$ e taxa de cristalização isotérmica (K_c) a 127°C.	49
Tabela 14. Expoente de Avrami (n), $t_{1/2}$ e taxa de cristalização (K_c) a 123, 125 e 127°C para PP e PPNF.	53
Tabela 15. Expoente de Avrami (n), $t_{1/2}$ e taxa de cristalização (K_c) a 123, 125 e 127°C para PPGR1, PPGR2 e PPGR3.	54
Tabela 16. Temperatura de degradação no ponto médio e percentual de resíduo para o PP, PPNF, PPGR1, PPGR2 e PPGR3 nas três frações volumétricas estudadas.	58

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

SÍMBOLO	DESCRIÇÃO	UNIDADE
K	Condutividade Térmica	W/m.K
HDT	Temperatura de Deflexão Térmica	°C
T_g	Temperatura de Transição Vítreas	°C
T_f	Temperatura de Fusão	°C
T_c	Temperatura de Cristalização	°C
k_c	Taxa de Cristalização	min ⁻¹
ASTM	American Society for Testing and Materials	-
PP	Polipropileno	-
PEAD	Poliétileno de Alta Densidade	-
PEBD	Poliétileno de Baixa Densidade	-
PE	Poliétileno	-
PS	Poliestireno	-
SBS	Copolímero de estireno-butadieno-estireno	-
PEEL	Poliéter-éster-elastômero	-
PET	Poli(tereftalato de etileno)	-
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura	-
Q	Fluxo de calor	W/m ²
dT/dx	Gradiente de Temperatura	-
Cu	Cobre	-
G	Energia Livre – Gibbs	J
ΔG	Variação da Energia Livre – Gibbs	-
ΔH	Variação da Entalpia	-
ΔS	Variação da Entropia	-
X_t	Cristalinidade Relativa	-
N	Expoente de Avrami	-
T	Tempo	s
t_{1/2}	Tempo de Meia Cristalização	s

SÍMBOLO	DESCRIÇÃO	UNIDADE
	<i>Standard Test Method for Steady-State Heat Flux Measurements and Thermal Transmission Properties by Means of the Heat Flow Meter Apparatus</i>	-
ISO 8301- 1991		
	<i>Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position</i>	-
ASTM D 648		
PPNF_1	Compósito PP - 99% / Negro de Fumo - 1%	-
PPNF_5	Compósito PP - 95% / Negro de Fumo - 5%	-
PPNF_10	Compósito PP - 90% / Negro de Fumo - 10%	-
PPGR1_1	Compósito PP - 99% / Grafite 1 - 1%	-
PPGR1_5	Compósito PP - 95% / Grafite 1 - 5%	-
PPGR1_10	Compósito PP - 90% / Grafite 1 - 10%	-
PPGR2_1	Compósito PP - 99% / Grafite 2 - 1%	-
PPGR2_5	Compósito PP - 95% / Grafite 2 - 5%	-
PPGR2_10	Compósito PP - 90% / Grafite 2 - 10%	-
PPGR3_1	Compósito PP - 99% / Grafite 3 - 1%	-
PPGR3_5	Compósito PP - 95% / Grafite 3 - 5%	-
PPGR3_10	Compósito PP - 90% / Grafite 3 - 10%	-
TGA	Termogravimetria	-
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura	-
R	Resistência Térmica	m ² .K/W
L	Espessura	m
T_{MP}	Temperatura de degradação térmica no ponto médio	°C
φ	Máxima fração volumétrica de empacotamento do <i>filler</i>	-
A	Parâmetro do modelo de Lewis e Nielsen	-

RESUMO

O desenvolvimento de materiais compósitos e tecnologias relacionadas ao design e fabricação tem possibilitado a introdução destes materiais em áreas pouco viáveis anteriormente. Compósitos são materiais multifuncionais com propriedades físicas e mecânicas sem precedentes que podem ser adaptados de modo a satisfazer as exigências de uma aplicação específica. Atualmente, há um crescente número de aplicações nas quais as propriedades físicas de compósitos são de extrema importância. Por exemplo, a alta condutividade térmica e baixo coeficiente de expansão térmica de alguns compósitos poliméricos de matriz termoplástica têm possibilitado sua utilização em áreas como microeletrônica, trocadores de calor e energia renovável, e em aplicações como o desenvolvimento de coletores solares poliméricos. Materiais condutores térmicos de alto desempenho são desenvolvidos através da combinação de matrizes poliméricas e materiais particulados de elevada condutividade térmica, tais como, particulados metálicos, particulados cerâmicos, grafite e negro de fumo.

Neste trabalho foi analisada a influência da incorporação de grafite e negro de fumo nas propriedades térmicas e na cinética de cristalização isotérmica no polipropileno. Foram empregados teores de grafite e negro de fumo entre 1 e 10% (em volume) e três granulometrias diferentes de grafite. Ensaio morfológicos e térmicos foram realizados nos compósitos processados para avaliação da dispersão e da influência das cargas em propriedades como: condutividade térmica, temperatura de deflexão térmica e temperatura de fusão, além do comportamento cinético de cristalização.

A incorporação das cargas influenciou significativamente as propriedades térmicas do sistema e a cinética de cristalização isotérmica. Foi observado um incremento de aproximadamente 50% na condutividade térmica em relação ao polímero puro. O aumento da temperatura de deflexão térmica foi da ordem de 20%, enquanto que não foi constatada influência significativa na temperatura de fusão. Foi observado que a incorporação de grafite e negro de fumo influencia a cinética de cristalização isotérmica provocando aumento da taxa de cristalização e, conseqüentemente, diminuindo o tempo para que a cristalização ocorra na maioria dos compósitos analisados.

ABSTRACT

Composite materials development and related technologies in design and manufacturing has enabled the introduction of these materials in areas not previously viable. Composites are multifunctional materials with unprecedented physical and mechanical properties that can be tailored to meet the requirements of a particular application. Currently, the physical properties of composites are becoming very important in a large range of applications. For example, high thermal conductivity and low thermal expansion coefficient of thermoplastic composites have enabled their application in areas such as microelectronics, heat exchangers and renewable energy by the development of polymeric solar collectors. Composites materials with high thermal performance are developed by combining polymer matrices and high thermal conductivity materials, such as metal particles, ceramic particles, graphite and carbon black.

In this study was analyzed the influence of graphite and carbon black incorporation on the thermal properties and isothermal crystallization kinetics of the polypropylene matrix. Graphite (in three different particle size) and carbon black content between 1 and 10% by volume were incorporated in the PP matrix. Morphological tests and thermal analyzes were performed on the composites to evaluate the dispersion and the filler's influence in properties such as thermal conductivity, heat deflection temperature and melting temperature, and also on the crystallization kinetic behavior.

The thermal properties and the isothermal crystallization kinetics were significantly affected by the incorporation of graphite and carbon black. It was observed an increase of approximately 50% in the thermal conductivity while the heat deflection temperature has increased around 20%. At the same time no significant influence was observed in the melting point temperature. Regarding to isothermal crystallization kinetics, the incorporation of graphite and carbon black increased the crystallization rate and hence the crystallization time was reduced for most composites analyzed.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais compósitos e tecnologias relacionadas ao design e fabricação é um dos mais importantes avanços na história dos materiais. Compósitos são materiais multifuncionais com propriedades físicas e mecânicas sem precedentes que podem ser adaptados de modo a satisfazer as exigências de uma aplicação específica [1].

Segundo Callister [2], de uma maneira geral, pode-se considerar um compósito como sendo um material multifásico que exiba uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, matriz e reforço, de tal modo que é obtida uma melhor combinação de propriedades.

O material da matriz proporciona a forma final do compósito e governa os parâmetros do processo de manufatura e é responsável pela transferência e distribuição da tensão ao reforço [3]. Já o reforço, ou fase dispersa, é responsável por suportar os carregamentos mecânicos no compósito ou conferir uma melhora numa determinada propriedade física, e pode ser na forma de partículas (partículas grandes ou reforçados por dispersão), fibras (contínuas ou descontínuas) ou estrutural (laminados ou painéis tipo sanduíche) [2].

Compósitos obtidos a partir de reforços contínuos (fibras de vidro, carbono, aramida, etc.) em matrizes poliméricas termorrígidas e termoplásticas, apresentam um excelente desempenho estrutural e tem aplicações relevantes em áreas tais como aeronáutica, aeroespacial, petroquímica, naval, automobilística, construção civil, artigos esportivos, entre outras [4].

Entretanto, há um crescente número de aplicações nas quais as propriedades físicas de compósitos são considerações fundamentais. Por exemplo, a alta condutividade térmica e baixo coeficiente de expansão térmico de alguns compósitos poliméricos de matriz termoplástica têm aumentado seu uso em áreas como microeletrônica e trocadores de calor [5,6,7].

Outro campo de aplicação importante é o de energias renováveis, com o desenvolvimento de coletores solares poliméricos [8,9]. Embora a tecnologia tradicional de coletores solares à base de placas de cobre esteja bem estabelecida, seu uso tem sido restringido pelo alto custo inicial, geralmente necessitando cinco ou mais anos para o retorno do investimento [10].

Atualmente, grandes esforços estão sendo realizados para tornar a tecnologia de coletores solares poliméricos, principalmente para aquecimento de água, viável e economicamente competitiva. Entre eles, está o desenvolvimento de materiais poliméricos com alta condutividade térmica, inovação em design e que possibilitem altas taxas de produção. A associação destes fatores acarreta a uma drástica redução no custo do produto final, tornando-o viável economicamente [11, 12].

Na área de microeletrônica, com a crescente miniaturização e aumento de potência dos dispositivos, a dissipação do calor tornou-se crucial para o desempenho e confiabilidade dos equipamentos. Uma diferença de temperaturas de funcionamento na ordem de 10°C pode resultar em uma redução de duas vezes na vida útil de um dispositivo [5]. Portanto, materiais compósitos poliméricos para a microeletrônica requerem alta condutividade térmica para dissipar o calor gerado pelos dispositivos eletrônicos, especialmente durante o acionamento e o desligamento dos mesmos [13,14].

Materiais condutores térmicos de alto desempenho são desenvolvidos através da combinação de matrizes poliméricas e materiais particulados de elevada condutividade térmica, tais como, particulados metálicos, particulados cerâmicos, grafite e negro de fumo [15,16]. A combinação das propriedades dos componentes do compósito é o que permite a entrada destes materiais nos campos de aplicação mencionados anteriormente.

As matrizes, resinas termoplásticas como o polipropileno, apresentam grande flexibilidade de design, baixa densidade e processabilidade facilitada à produção em larga escala, o que diminui o custo do produto final [17]. No que diz respeito a coletores solares, mesmo sendo a condutividade térmica dos compósitos poliméricos mais baixa em relação à condutividade do cobre, a diferença em fluxo de calor para o aquecimento da água pode ser minorada por uma maior área de contato, o que aumenta a troca térmica. Tudo isso devido a maior flexibilidade de projeto e processo das resinas termoplásticas frente a materiais metálicos.

Reforços particulados (cargas) de alta condutividade térmica como, por exemplo, o grafite e o negro de fumo, quando adicionados a matrizes poliméricas alteram significativamente as propriedades térmicas do produto final, como a condutividade térmica (K), a temperatura de deflexão térmica (HDT), a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de fusão (T_f), entre outras. O comportamento cinético de cristalização da matriz polimérica também é alterado, além de serem

obtidas melhorias significativas nas propriedades mecânicas e na estabilidade dimensional do compósito formado [5,18,19].

A condutividade térmica destes compósitos é fortemente dependente de vários fatores, como a concentração de particulado, o tamanho e o formato das partículas dispersas na matriz polimérica, o processo de fabricação e as interações da matriz e particulado [18,20].

Já o estudo do comportamento cinético dos materiais poliméricos é de suma importância sob dois aspectos: Primeiro, devido ao fato das propriedades físicas dos materiais poliméricos dependerem fortemente de sua microestrutura e cristalinidade. Sendo assim, a determinação da cristalinidade do polímero auxilia no entendimento e até mesmo no controle das propriedades final do material. Segundo, tange à otimização do tempo de processamento destes materiais, visto que em processos como moldagem por injeção, o tempo de resfriamento e cristalização representa em geral 50% do tempo total do ciclo de processamento. Desse modo, torna-se fundamental a obtenção dos parâmetros que descrevem a cristalização do polímero em condições mais próximas possíveis daquelas que ocorrerem durante o processamento real, como a determinação da temperatura de cristalização (T_c) e da taxa de cristalização (K_c) do material. Com essas informações é possível a otimização do tempo de resfriamento e, conseqüentemente, do tempo total de ciclo [21, 22, 23].

Neste trabalho foram estudadas propriedades térmicas e a cinética de cristalização isotérmica de compósitos de polipropileno com grafite e negro de fumo. Foram empregados teores de grafite e negro de fumo entre 1 e 10% em volume e três granulometrias diferentes de grafite. Ensaio morfológicos e térmicos foram realizados para avaliação da dispersão e da influência do grafite e negro de fumo nas propriedades térmicas do sistema, sendo elas: condutividade térmica, temperatura de deflexão térmica e temperatura de fusão, além da influência no comportamento cinético de cristalização. Com relação à condutividade térmica, foi realizada uma comparação dos resultados experimentais obtidos com alguns modelos teóricos conhecidos. Os compósitos foram preparados por extrusão direta em extrusora dupla rosca e posteriormente moldados por injeção para obtenção dos corpos de prova.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais Compósitos

O conceito de compósito é amplo e constitui uma denominação empregada para os mais diversos materiais desenvolvidos pelo homem. A origem desta importante classe de materiais remonta a incontáveis milhares de anos, uma vez que as madeiras, os ossos e os tecidos musculares são exemplos notáveis de materiais compósitos [4].

Segunda a ASTM [24], compósito é uma combinação de dois ou mais materiais a fim de formar um novo material útil na engenharia com propriedades diferentes dos componentes puros, podendo ser obtidos por combinação de metais, cerâmicos ou polímeros entre si.

O fator importante em um compósito é o efeito sinérgico entre as propriedades de cada componente no sistema, onde as propriedades finais são melhores do que as propriedades de seus componentes individualmente. Callister classifica os materiais compósitos em três grupos em função do material do reforço: compósitos reforçados com partículas, compósitos reforçados com fibras e compósitos estruturais, conforme figura 1 [2].



Figura 1. Classificação de materiais compósitos [2].

Bittencourt [25] classifica compósitos bifásicos em três grandes categorias dependendo do tipo, geometria, e orientação do reforço, como:

- *Compósitos Granulares*: são formados por partículas de vários tamanhos e formas, dispersos aleatoriamente na matriz. Devido a essa aleatoriedade, tais compósitos, podem ser considerados quase homogêneos e quase isotrópicos, se examinados numa escala maior que o tamanho das partículas.
- *Compósitos de Fibras Descontínuas*: apresentam como reforço pequenas fibras. Estas fibras, consideradas largas quando o comprimento é comparado com seu diâmetro, podem ser dispostas aleatoriamente ou ao longo de uma direção. No primeiro caso, o compósito pode ser considerado quase isotrópico, e no segundo, tende a ser anisotrópico ou, mais especificamente ortotrópico.
- *Compósitos de Fibras Contínuas*: são reforçados por longas fibras contínuas e são mais eficientes do ponto de vista de rigidez e resistência mecânica. As fibras podem ser todas paralelas (unidirecional), dispostas perpendicularmente (bidirecional) ou orientadas em diversos ângulos (multidirecional).

Além dos tipos discutidos acima, existem os Compósitos laminados, constituídos de finas camadas de diferentes materiais agrupados, como os bimetais, compensados e fórmica.

2.2 Matrizes Termoplásticas

Dentre as resinas termoplásticas utilizadas como matriz em compósitos poliméricos, o grupo de maior expressão é o das poliolefinas (polipropileno e polietileno), seguido de nylon, poliestireno, poliésteres termoplásticos e policarbonato. A escolha da matriz termoplástica é feita em função do tipo de aplicação, do ambiente a que será exposta e custo [26].

As propriedades dos termoplásticos podem ser modificadas de modo a satisfazer necessidades específicas, variando a composição atômica da estrutura repetida, o peso molecular e sua distribuição e o grau de cristalinidade.

Polímeros termoplásticos podem ser amorfos ou semicristalinos. As áreas de cristalinidade são compostas por cadeias emparelhadas de 10 a 20 nm de espessura e cerca de 10 μm de comprimento e mantidas próximas por forças secundárias. Entre as áreas cristalinas, em polímeros semicristalinos, encontram-se áreas amorfas, como ilustra a figura 2 [2]. A quantidade de regiões cristalinas em um polímero depende de vários fatores. Entre eles estão o tamanho e a regularidade dos substituintes, forças de atração e/ou interações como pontes de hidrogênio. Outro parâmetro que influencia a cristalinidade é a taxa de resfriamento do polímero a partir de sua temperatura de fusão: resfriamento lento favorece a cristalização, uma vez que possibilita que as regiões cristalinas se organizem, enquanto ainda ocorre movimento relativo entre as cadeias.

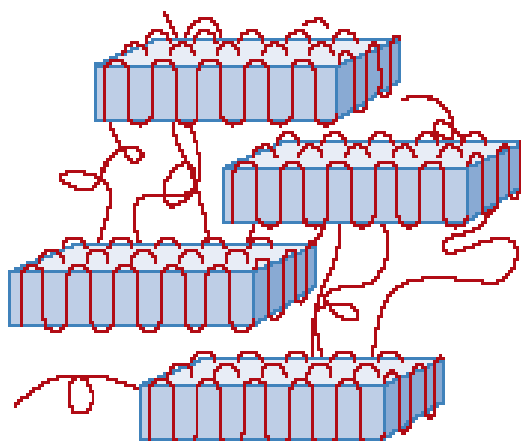


Figura 2. Regiões amorfas e cristalinas de um polímero [2].

Além dos fatores mencionados acima, o grau de cristalinidade também pode ser afetado pela orientação transmitida ao termoplástico durante o processamento, por reações de copolimerização, por mistura com outros termoplásticos (blendas) e através da incorporação de uma enorme gama de aditivos como cargas, fibras, plastificantes e estabilizantes [1].

Segundo Whelan e Goff [27], as resinas termoplásticas podem ser classificadas da seguinte maneira:

- *Termoplásticos de uso geral:* Engloba a maioria das resinas termoplásticas utilizadas na atualidade, entre elas estão o polipropileno (PP), polietileno (PE) e poliestireno (PS). São materiais de baixo custo e de propriedades modestas, porém podem ser melhoradas com a adição de reforços, cargas e aditivos, tornando-os mais competitivos com outras classes de termoplásticos.
- *Termoplásticos de engenharia:* Possuem uma combinação de propriedades de interesse, como alto módulo e resistência, tenacidade, resistência ao desgaste, ao ataque químico e ao calor. São bastante empregados em substituição a peças metálicas, sendo os mais importantes desta categoria as poliamidas, poliacetais, policarbonatos, poliésteres termoplásticos e poli(óxido de fenileno) modificado.
- *Termoplásticos elastoméricos:* Classe de materiais que exhibe propriedades combinadas entre as normalmente associadas com elastômeros tradicionais e a facilidade e rapidez de processamento de termoplásticos, podendo, inclusive, ser reprocessado. São polímeros especificamente fabricados, por exemplo, copolímero em bloco de estireno e butadieno (SBS) ou poliéster-elastômero (PEEL) ou baseados em blendas de elastômeros e plásticos.
- *Blendas ou misturas:* Geralmente utilizadas para a formação de materiais incomuns, com a finalidade de melhorar de uma propriedade requerida, ou até mesmo para redução de custo associado ao desenvolvimento de novos materiais.

2.2.1 Polipropileno (PP)

Poucos são os materiais compatíveis com tantas técnicas de processamento ou são usados em tantas aplicações comerciais como o polipropileno. É encontrado desde embalagens flexíveis e rígidas até fibras e grandes peças moldadas para o setor automotivo e produtos de consumo.

Embora muito semelhante ao polietileno de alta densidade (PEAD), o PP tem uma densidade mais baixa ($0,90 \text{ g/cm}^3$) e uma maior temperatura de transição vítrea, o que lhe permite resistir a muitas operações de esterilização a altas temperaturas. No entanto, devido à presença de átomos de carbono terciário na cadeia, o PP é suscetível às radiações UV e oxidação a temperaturas elevadas, porém melhorias substanciais podem ser feitas através da inclusão de antioxidantes e aditivos [28, 29].

O polipropileno é um termoplástico semicristalino obtido pela polimerização do propeno, figura 3, e normalmente produzido com elevada massa molecular (de 200.000 a 700.000 g/mol). A sua T_g e T_f estão em torno de -18°C e 165°C , respectivamente.

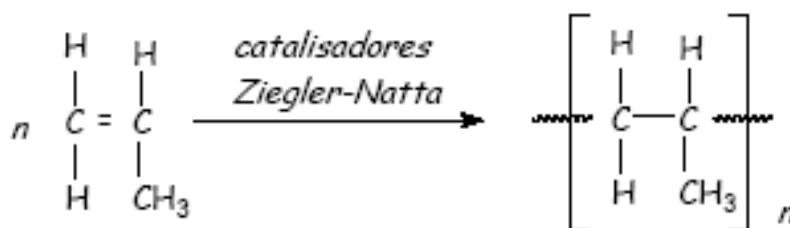


Figura 3. Polimerização do propeno via catalisadores Ziegler-Natta [30].

Com cristalinidade elevada, em torno de 60 a 70%, o PP possui relativamente boa resistência mecânica e dureza. O módulo de elasticidade, a resistência à tração, resistência ao escoamento e o alongamento estão em torno de 1.14 - 1.55 GPa, 31.0 - 41.4 MPa, 31.0 - 37.2 MPa e 100 - 600%, respectivamente [2].

Os fatores que mais influenciam na cristalinidade do PP são fixados durante sua síntese. Assim, o tipo de catalisador Ziegler-Natta é o que irá determinar a massa molar e sua distribuição, a regularidade da cadeia (estereorregularidade) e a morfologia do PP. A morfologia cristalina desenvolvida durante o processo de moldagem, também influencia nas propriedades de polímeros semicristalinos. As regiões semicristalinas do PP são ligadas pelas regiões amorfas, como ilustrado na figura 2, e também influenciam fortemente as propriedades mecânicas e físicas do mesmo [31].

2.3 Reforços particulados (cargas)

A utilização do termo carga, pode conferir um significado pouco importante, significado este que pode ser interpretado como apenas pela substituição ou preenchimento de algum material.

Existem várias definições sobre o termo carga. O dicionário técnico de polímeros, diz que cargas são materiais adicionados a polímeros de forma a reduzir custos e/ou, para melhorar o processamento e/ou, para modificar propriedades do produto final [32]. Já para o *Handbook of Fillers*, carga é um material sólido capaz de mudar as propriedades físicas e químicas dos materiais pela interação ou falta de interação entre as superfícies em contato e pelas suas características físicas próprias [33].

Notadamente, uma das primeiras aplicações das cargas foi a adição em materiais poliméricos unicamente para reduzir seu custo [33]. No entanto, além de redução de custos, a adição de carga em matrizes poliméricas pode produzir um desejável número de efeitos, por exemplo, aumento de rigidez, redução no coeficiente de expansão térmica, melhora na resistência à fluência e na tenacidade fratura [34], além de uma melhora significativa em propriedades físicas como condutividade térmica e elétrica [35].

Atualmente, a extensa gama de reforços particulados (cargas) utilizados indica a importância que estes materiais têm atingido [28].

2.3.1 Negro de Fumo

Negro de fumo é um termo genérico para uma importante família de produtos utilizados principalmente como reforços para melhora de propriedades mecânicas, elétricas e térmicas [36,37]. O negro de fumo, que também é usado com pigmento negro, é um pó de extrema finura e de grande área superficial composto essencialmente de carbono [38].

Um exemplo extremamente importante é o uso de negro de fumo na borracha. As borrachas seriam de pouco valor na indústria moderna se não fosse pelo fato de que a adição de negro de fumo melhora suas propriedades mecânicas, como:

resistência à tração, rigidez e resistência à abrasão. O negro de fumo também transmite uma excelente resistência à radiação UV [33].

A estrutura do negro de fumo é mostrada esquematicamente na figura 4. A primeira unidade dispersa do negro de fumo é referida como um "agregado" coloidal. O agregado é composto de esferas que são chamadas de partículas primárias ou nódulos, e estes nódulos são compostos de finas camadas de grafite sobrepostas [38].

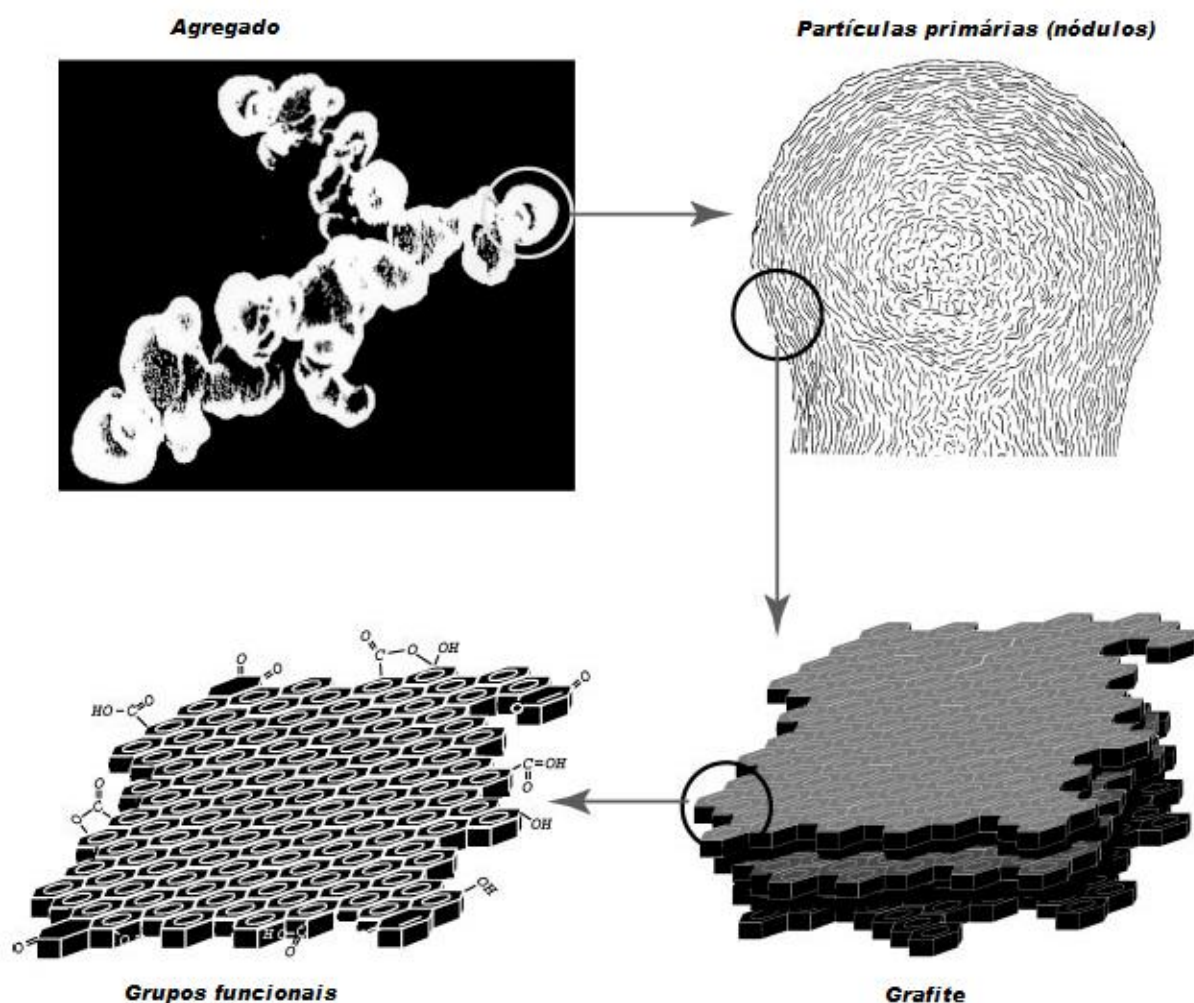


Figura 4. Esquema da estrutura do negro de fumo [38].

2.3.2 Grafite

O grafite corresponde a uma das três formas alotrópicas do carbono, as outras são o carbono amorfo e o diamante. É um material abundante que pode ser encontrado na natureza ou sintetizado industrialmente com uso de altas temperaturas e pressão a partir de matérias primas como o coque de petróleo.

O grafite tem influência significativa sobre a condutividade elétrica e térmica de materiais, bem como nas propriedades mecânicas. Por estas razões é frequentemente usada para melhoria destas propriedades em polímeros termoplásticos [19, 39].

2.4 Propriedades Térmicas

2.4.1 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

Nesta temperatura, sob carregamento, o polímero se torna muito flexível com facilidade, o que o impede de desempenhar sua função estrutural. Este ensaio é de fundamental importância, pois revela a temperatura na qual o polímero ou compósito cede sob calor a uma determinada tensão. É útil na comparação do comportamento de vários materiais, sendo muito usado para o controle e desenvolvimento de materiais poliméricos [40].

A cristalinidade, anéis aromáticos, densidade de ligações cruzadas e ligações cruzadas podem aumentar a temperatura de deflexão térmica, visto que dificultam as distorções das cadeias poliméricas.

Um ensaio de deflexão sob carregamento em temperatura (ASTM D 648) pode ser usado para determinação desta temperatura. Para algumas aplicações, no entanto, a temperatura máxima em serviço deve ser menor do que a HDT devido à fluência dos materiais poliméricos. Polímeros com alta fluência podem distorcer com o passar do tempo, mesmo em condições moderadas de temperatura ou até mesmo a temperatura ambiente [41].

2.4.2 Temperatura de Transição Vítreia (T_g)

Como visto anteriormente, polímeros semicristalinos possuem regiões cristalinas e amorfas. As regiões amorfas podem estar no estado vítreo ou elástico, de acordo com a temperatura. A temperatura na qual a transição do estado vítreo (rígido) para o elástico (flexível) acontece, apenas na região amorfa, é chamada temperatura de transição vítrea. A T_g está associada à natureza amorfa dos polímeros, sendo mensurável apenas nas regiões amorfas, a região cristalina não sofre nenhuma alteração durante a transição vítrea. Quanto mais cristalino o polímero, menor o efeito da T_g sobre suas propriedades. É uma transição de segunda ordem termodinâmica, pois não ocorre mudança de fase [40].

Sob aquecimento, ao atingir a T_g , moléculas localizadas na região amorfa podem começar a se movimentar, fazendo com que o polímero torne-se flexível e maleável [42]. Um polímero não tem um valor único de T_g , já que este valor depende de vários fatores, entre eles: massa molecular, presença de radicais volumosos, grupos aromáticos, átomos laterais polares, de sua história térmica, método de medida e taxa de aquecimento ou resfriamento [2].

O método mais importante para a medida da T_g é a calorimetria diferencial de varredura (DSC). Através deste ensaio, é possível medir a quantidade de calor absorvido por uma amostra quando esta passa pela sua T_g [2, 41]. A tabela 1 mostra algumas temperaturas de transição vítrea de polímeros.

Tabela 1. Temperaturas de transição vítrea de alguns materiais poliméricos [2].

Polímero	Temperatura de Transição Vítreia (°C)
Polietileno de baixa densidade	-110
Politetrafluoroetileno	-97
Polietileno de alta densidade	-90
Polipropileno	-18
Náilon 6,6	57
Poliéster (PET)	69
Poliestireno	100
Policarbonato	150

2.4.3 Temperatura de Fusão (T_f)

Em primeiro lugar, a fusão de polímeros semicristalinos, ocorre ao longo de uma faixa estreita de temperatura. Durante a fusão de um polímero irá necessariamente ocorrer um rearranjo das moléculas na transformação de um estado molecular ordenado para um estado molecular desordenado.

O processo de fusão de um polímero semicristalino acontece da seguinte maneira: inicialmente, a região amorfa se liquefaz e, em seguida, ocorre a fusão dos cristais menos ordenados até que todo o sólido esteja no estado líquido.

Alguns fatores que influenciam esta temperatura são os pesos moleculares, forças interatômicas e mobilidade molecular. Por exemplo, a presença de ligações duplas, bem como de grupos aromáticos, diminuem a flexibilidade da cadeia e causa um aumento no valor da T_f [2, 42]. A tabela 2 mostra exemplos de temperaturas de fusão de alguns polímeros.

Tabela 2. Temperaturas de fusão de alguns materiais poliméricos [2].

Polímero	Temperatura de Fusão (°C)
Polietileno de baixa densidade	115
Politetrafluoroetileno	327
Polietileno de alta densidade	137
Polipropileno	175
Náilon 6,6	265
Poliéster (PET)	265
Poliestireno	240
Policarbonato	265

Observam-se menores temperaturas de fusão em polímeros com menores regularidades estruturais (ramificações volumosas) e maiores flexibilidade da cadeia, seguido por polímeros com maior rigidez estrutural, como o PET e maiores interações intermoleculares como o náilon 6,6.

2.4.4 Condutividade Térmica (K)

A condução térmica é um fenômeno segundo o qual o calor é transportado das regiões de alta temperatura para as regiões de baixa temperatura em uma substância. A propriedade que caracteriza essa habilidade de um material em transferir calor é a condutividade térmica (K) e pode ser melhor definida em termos da expressão abaixo:

$$q = -K \left(\frac{dT}{dX} \right) \quad (\text{Equação 1})$$

Onde q representa o fluxo de calor, ou escoamento de calor, por unidade de tempo e por unidade de área (sendo a área tomada como aquela perpendicular à direção do escoamento), K é a condutividade térmica e dT/dx é o gradiente de temperatura através do meio de condução.

Em muitas aplicações, a capacidade de transferência de calor de um material é muito importante, por isso deve ser levada em consideração em projetos novos e existentes. A transferência de calor ocorre através de três mecanismos: radiação, convecção e condução.

Em sólidos, a transferência de calor se dá principalmente por dois mecanismos: transferência de elétrons e fônons. Em metais, observam-se os dois mecanismos de transporte, embora a transferência por elétrons seja dominante. Já em materiais dielétricos, como polímeros, a transferência de energia é realizada através da vibração e da rotação das moléculas da cadeia, ou seja, o mecanismo dominante de transferência de calor é por fônons e a magnitude da condutividade térmica depende do grau de cristalinidade. Um polímero com uma estrutura altamente cristalina e ordenada possuirá uma maior condutividade do que o material amorfo equivalente. Grafite e negro de fumo são eletricamente condutivos, mas suas condutividades térmicas são resultantes essencialmente do transporte por fônons [43, 44].

Assim como a condutividade elétrica, a condutividade térmica em compósitos de matriz polimérica com grafite ou negro de fumo é caminho dependente, porém em menor intensidade. Agari [45, 46] observou que a condutividade térmica aumenta continuamente com o aumento de concentração da carga, ao passo que a

condutividade elétrica aumenta por até 10 ordens de magnitude ao longo de um pequeno intervalo de concentração comumente conhecido como limiar de percolação. No limiar de percolação, as partículas da carga encontram-se próximas o suficiente para conduzir a corrente elétrica com pouca resistência. A condutividade térmica não mostra um salto repentino no mesmo intervalo, demonstrando que a proximidade das partículas da carga não é tão significativa na condução térmica quanto na elétrica.

2.5 Compósitos Poliméricos Condutores Térmicos

I. Krupa et al. [19] estudaram o comportamento físico (condutividade térmica) e mecânico (alongamento na ruptura, resistência à ruptura e módulo de elasticidade) de PEAD e PEBD reforçados com partículas de grafite sintético. As condutividades térmicas dos compósitos PEBD/grafite e PEAD/grafite em diferentes frações volumétricas de grafite encontram-se na figura 5. Foi observado um aumento não linear na condutividade térmica dos compósitos com um aumento do teor de grafite, com a condutividade térmica do compósito PEAD/grafite mais elevada do que a do compósito PEBD/grafite devido ao maior grau de cristalinidade do PEAD em comparação ao PEBD. Com relação às propriedades mecânicas, com o aumento do teor de grafite nos compósitos, foram observados aumentos da resistência à ruptura e do módulo de elasticidade e diminuição no alongamento na ruptura.

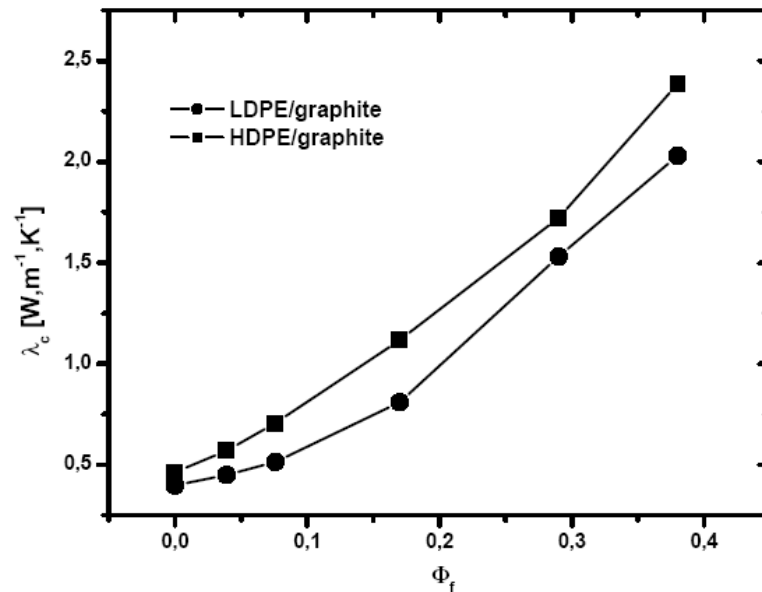


Figura 5. Condutividade térmica em função da fração volumétrica de grafite [19].

Em outro trabalho, I. Kupra et al. [47] avaliaram a condutividade térmica e a difusividade térmica de compósitos PEAD e PS reforçados com diferentes tipos de grafite com diferentes distribuições de tamanho de partícula, denominados de grafite KS (partículas menores) e grafite EG (partículas maiores). Observou-se, tanto para compósitos PEAD/grafite como PS/grafite, um aumento da condutividade térmica com o aumento da fração volumétrica de grafite e, para a mesma fração volumétrica, compósitos reforçados com grafite KS apresentaram condutividades térmicas mais elevadas do que os reforçados com grafite EG. Este fato é, devido a maior aglomeração das partículas de grafite KS facilitando a formação de caminhos condutores e maior área superficial para troca térmica.

Um ponto muito importante, com relação à condutividade térmica de compósitos, é a dispersão da carga na matriz termoplástica, já que um dos fatores que ditam a magnitude da condutividade térmica é a possibilidade de formação de caminhos condutores na matriz pela carga. Portanto, diferentes métodos de processamento geram diferentes dispersões de carga, afetando, por consequência, a condutividade térmica do compósito.

Agari et al. [48] analisaram a condutividade térmica de compósitos PEAD/grafite utilizando quatro métodos de dispersão na preparação dos compósitos:

- (a) *Mistura a frio*: PEAD em pó e grafite misturados à temperatura ambiente.
- (b) *Mistura em solução*: Grafite disperso no PEAD dissolvido em tolueno.
- (c) *Mistura por laminação*: Grafite disperso, por laminação, em PEAD fundido.
- (d) *Mistura a quente*: Grafite e PEAD homogeneizados em um misturador a quente, onde ocorre a fusão do PEAD.

A condutividade térmica, para uma dada fração volumétrica de grafite, dos compósitos produzidos, é classificada em ordem decrescente conforme o método de mistura: mistura a frio, mistura em solução, mistura por laminação e mistura a quente. Os resultados obtidos mostraram-se favoráveis para a mistura a frio, devido a maior facilidade de formação de caminhos condutores, já que neste tipo de mistura as partículas de carga envolvem as partículas da matriz antes de ocorrer a fusão da mesma. No outro extremo, na mistura a quente, ocorreu uma melhor homogeneização das partículas da matriz e da carga, o que dificultou a formação dos caminhos condutores.

O estudo da condutividade térmica de compósitos de PEAD/nitreto de boro foi realizado por Wenying Zhou et al. [49], utilizando variáveis como: fração volumétrica de carga, tamanho da partícula da matriz utilizada na preparação do compósito e temperatura. Com relação à fração volumétrica de carga, a condutividade térmica mostrou-se diretamente proporcional ao aumento do teor de nitreto de boro, o que era esperado devido a maior condutividade térmica do nitreto de boro em comparação com a da matriz polimérica.

Mostrando convergência com o estudo realizado por Suzhu Yu et al. [13] quanto à influência do tamanho da partícula da matriz na condutividade térmica, Wenying Zhou et al., registraram um aumento da condutividade térmica quando utilizadas partículas maiores de PEAD, como mostra a figura 6.

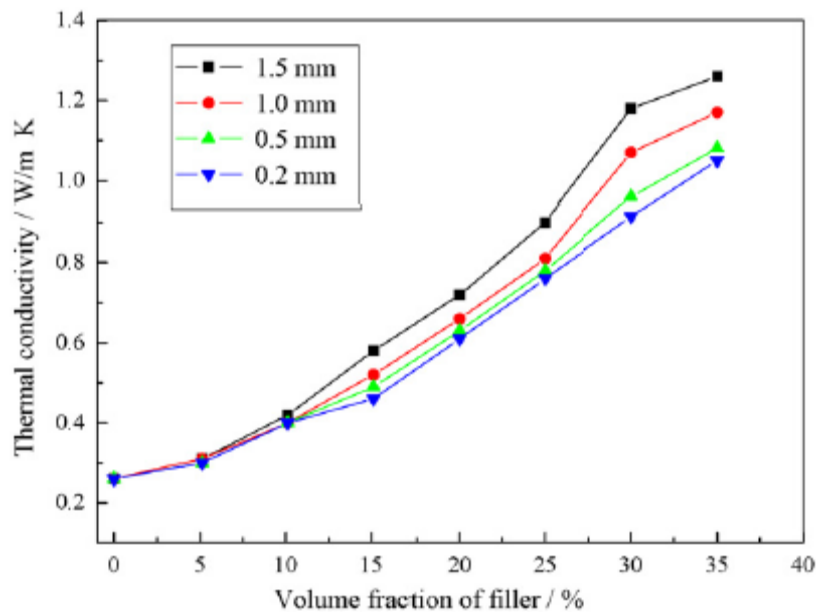


Figura 6. Influência do tamanho da partícula de PEAD na condutividade térmica [49].

Foi observado que na fração volumétrica de 30% de nitreto de boro, a condutividade térmica dos compósitos de PEAD, mostrados no gráfico acima, são 1,18; 1,07; 0,96 e 0,91 W/m.K, na ordem decrescente de tamanho de partícula respectivamente.

Foi observado um leve declínio da condutividade com o aumento da temperatura, provocado pelo aumento do volume do polímero com a temperatura, interrompendo, assim, caminhos condutores formados pelo reforço. Notou-se também que o declínio foi maior para compósitos com maiores frações volumétricas de nitreto de boro.

A condutividade térmica de compósitos de polipropileno (PP) reforçados com partículas de cobre (Cu) foi analisada por A. Boudenne et al. [18]. Duas amostras com diferentes distribuições granulométricas de cobre foram utilizadas, Cu_a partículas menores e Cu_b partículas maiores. Os resultados mostraram-se análogos aos de I. Kupra et al. [47], que analisaram compósitos termoplásticos reforçados com grafite de diferentes tamanhos de partículas, ou seja, compósitos de PP/Cu_a apresentaram maior capacidade de transporte de calor do que os compósitos de PP/Cu_b , conforme figura 7.

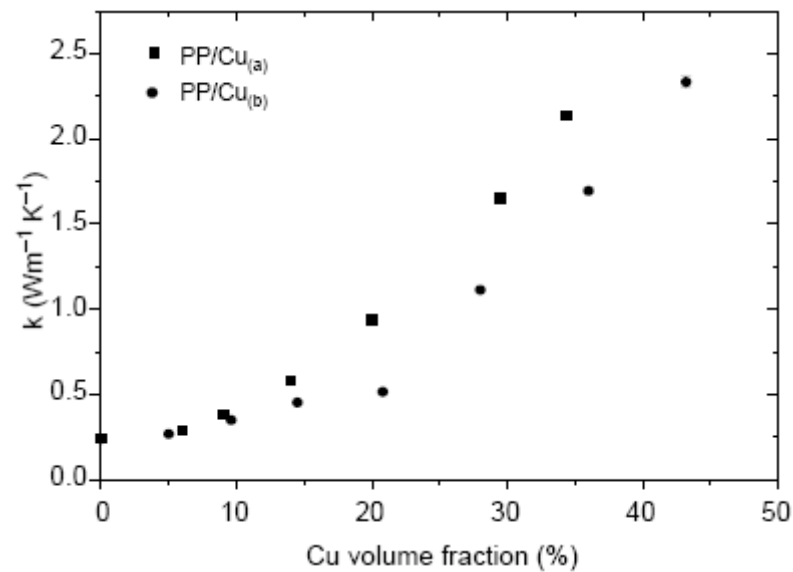


Figura 7. Condutividade térmica de compósitos PP/Cu em função da fração volumétrica de carga [18].

Foi observado também um comportamento não linear da condutividade térmica com o aumento da fração volumétrica de cobre, e a diferença entre as condutividades dos compósitos, a uma dada fração volumétrica, é mais significativa quanto maior for o teor de cobre no compósito.

Já H. Serkan et al. [50] estudaram a condutividade térmica de compósitos de poliamida e cobre em diferentes tamanhos e formatos de partícula – esferas (45 μm), lamelas (50 μm) e fibras curtas (600 μm). Na direção oposta de I. Kupra et al. e A. Boudenne et al., que observaram que quanto menor o tamanho da partícula da carga, maior a condutividade térmica do compósito, H. Serkan observou que quanto maior o tamanho da carga, maior a condutividade térmica do compósito, como pode ser visto na figura 8 abaixo.

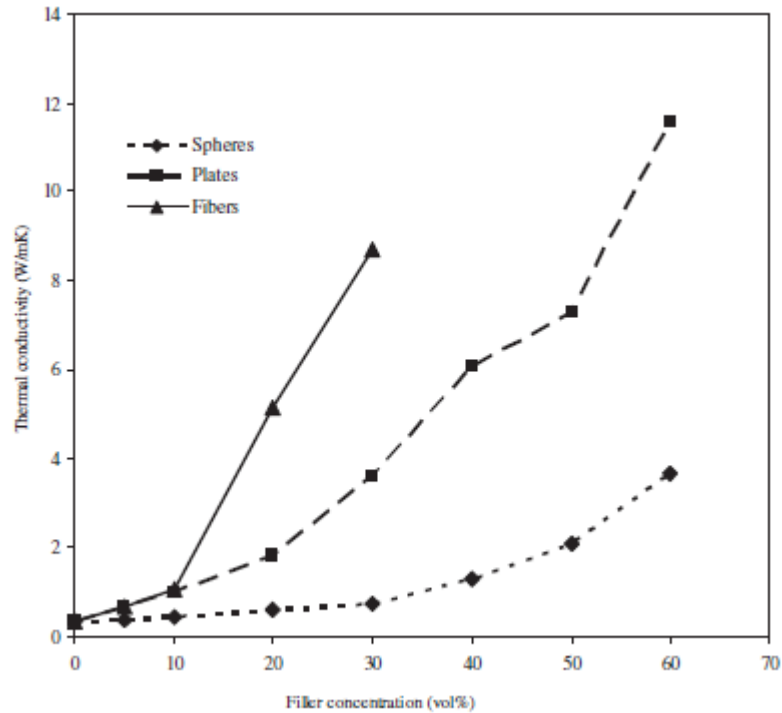


Figura 8. Condutividade térmica de compósitos Poliamida/Cu em função da fração volumétrica de carga [50].

Esta observação pode ser entendida pelo fato do processamento do compósito também influenciar na sua condutividade térmica, conforme comprovou Agari et al. [48].

I. Kupra [47] e A. Boudenne [18] utilizaram métodos para preparação dos corpos de prova diferentes dos utilizados por H. Serkan [50]. Os dois primeiros utilizaram misturador com rotores tipo *Haake* e posteriormente moldagem por compressão, enquanto o segundo utilizou extrusora dupla-rosca seguida de moldagem por injeção. A extrusão por dupla-rosca seguida de injeção oferece uma melhor homogeneização da carga na matriz polimérica, dificultando assim o contato entre as partículas menores que tendem a ficarem envolvidas pelo polímero e, conseqüentemente, dificultando a formação de caminhos condutores.

2.5.1 Modelos teóricos para predição da condutividade térmica

Muitos modelos teóricos têm sido propostos para a predição da condutividade térmica, o modelo de Maxwell é a base para muitos deles. O modelo de Maxwell, equação 2, é proposto para sistemas de partículas esféricas, sem interações entre si e dispersas aleatoriamente em uma matriz polimérica contínua [51].

$$K_c = \left[\frac{K_f + 2K_m + 2V_f(K_f - K_m)}{K_f + 2K_m - V_f(K_f - K_m)} \right] \quad (\text{Equação 2})$$

Onde,

K_c é a condutividade térmica do compósito, K_m a condutividade térmica da matriz polimérica, K_f a condutividade térmica da carga e V_f a fração volumétrica da carga.

Lewis e Nielsen [52] incluíram fatores como o tipo de carga e o formato de suas partículas no modelo teórico. A equação 3 apresenta o modelo de Lewis e Nielsen.

$$K_c = K_m \left[\frac{1 + ABV_f}{1 - BV_f\phi} \right] \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

$$B = \frac{(K_f/K_m) - 1}{(K_f/K_m) + A} \quad \phi = 1 + \left(\frac{1 - \phi}{\phi^2} \right) V_f \quad (\text{Equações 4 e 5})$$

Sendo,

K_c a condutividade térmica do compósito, K_m a condutividade térmica da matriz polimérica, K_f a condutividade térmica da carga, V_f a fração volumétrica da carga, o parâmetro A leva em conta a geometria da carga e pode ser encontrado tabela 3, já o termo ϕ representa a máxima fração volumétrica de empacotamento da carga e é apresentado na tabela 4.

Lewis e Nielsen também propuseram uma modificação no parâmetro ϕ , incluindo a fração volumétrica do polímero no cálculo, como pode ser visto na equação 6.

$$\phi = 1 + \frac{V_m}{\phi} [\phi V_f + (1 - \phi) V_m]$$

(Equação 6)

Tabela 3. Parâmetro A do modelo de Lewis e Nielsen.

Tipo de carga	Razão de aspecto	A
Cubo	1	2,00
Esfera	1	1,50
Fibras orientadas aleatoriamente	2	1,58
Fibras orientadas aleatoriamente	4	2,08
Fibras orientadas aleatoriamente	6	2,80
Fibras orientadas aleatoriamente	10	4,93

Tabela 4. Máxima fração volumétrica de empacotamento da carga para o modelo de Lewis e Nielsen.

Formato das partículas	Empacotamento	ϕ
Esferas	Cúbica de face centrada	0,7405
Esferas	Cúbica de corpo centrado	0,600
Esferas	Cúbica simples	0,524
Esferas	Randômico	0,637
Irregular	Randômico	0,637
Fibras	Tridimensional randômica	0,520
Fibras	Uniaxial randômica	0,820

2.6 Cristalização de Polímeros

A possibilidade de organização estrutural e a formação de regiões cristalinas em materiais poliméricos com alguma regularidade estrutural, é bastante considerável dependendo das condições aplicadas. Em condições adequadas (resfriamento lento ou tempo prolongado em determinadas temperaturas), as cadeias poliméricas se organizam em uma estrutura regular tridimensional [53].

A cristalização de polímeros controla a estrutura macroscópica e determina as propriedades finais do produto. As condições de cristalização e o mecanismo estabelecido na cinética de cristalização definem características importantes como o grau de cristalinidade do polímero, dimensão e forma dos cristais e, portanto, a morfologia do polímero. Como resultado, as propriedades térmicas, físicas e mecânicas de um polímero semicristalino variam consideravelmente afetando sua aplicação industrial.

A cristalização pode ser dividida em dois processos básicos: a nucleação ou iniciação e o crescimento dos cristais. Primeiramente, na nucleação, moléculas dispersas começam a se agrupar (escala nanométrica) e estes agrupamentos tornam-se estáveis ao atingirem uma dimensão crítica, formando os núcleos, a partir dos quais crescerá todo o cristal. A dimensão crítica de estabilidade do núcleo é ditada por condições de processamento, como por exemplo, temperatura e taxa de resfriamento.

A nucleação pode ser considerada homogênea ou heterogênea. Na nucleação homogênea ocorre o alinhamento ocasional das cadeias do polímero que é resultante de um processo aleatório. Na nucleação heterogênea a nucleação é iniciada pela presença de impurezas ou heterogeneidades. Na etapa subsequente, ocorre o crescimento dos cristais e conseqüentemente a formação das regiões cristalinas [54, 55, 56]. A principal forma morfológica dos polímeros é a formação esferulítica (tridimensional), entretanto, podem cristalizar também sob a forma de disco (bidimensional) e bastonetes (unidimensional).

O processo de cristalização pode ser estudado por várias técnicas, entre elas estão a calorimetria diferencial de varredura (DSC) e a microscopia ótica de luz polarizada. Na cristalização ocorre a variação do calor latente, sendo assim possível avaliar o processo através de métodos calorimétricos, como por exemplo, o DSC. Através deste método, o nível de cristalinidade de um material polimérico, também

chamado de grau de cristalinidade, pode ser determinado resfriando a amostra fundida em diferentes taxas de resfriamento (cristalização não isotérmica) ou resfriando-a rapidamente até uma temperatura desejada (cristalização isotérmica) [54, 57].

Para que a nucleação aconteça espontaneamente, a variação da energia livre deve ser menor que zero ($\Delta G < 0$), ou seja [53, 54, 55]:

$$\Delta G_{\text{cristalização}} = G_{\text{cristal}} - G_{\text{fundido}} = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad (\text{Equação 7})$$

A variação da energia livre total do sistema para a formação de núcleos é:

$$\Delta G_{\text{formação dos núcleos}} = \Delta G_v + \Delta G_s + \Delta G_d \quad (\text{Equação 8})$$

Sendo:

ΔG_v = energia livre para a formação do volume cristalino;

ΔG_s = energia livre para a formação da superfície de contato cristal/fundido;

ΔG_d = energia livre para a deformação elástica das moléculas (\cong zero).

Admitindo que o volume ocupado pelo núcleo é esférico, por considerações geométricas tem-se que:

$$\Delta G = (4/3)\pi r^3 \Delta g_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (\text{Equação 9})$$

Sendo:

r = raio do núcleo;

$\Delta g_v = \Delta G/V < 0$;

γ = energia livre de superfície/área.

Deste modo, a variação de energia livre ΔG em função do raio do núcleo é uma equação de terceiro grau, mostrada na figura 9 abaixo.

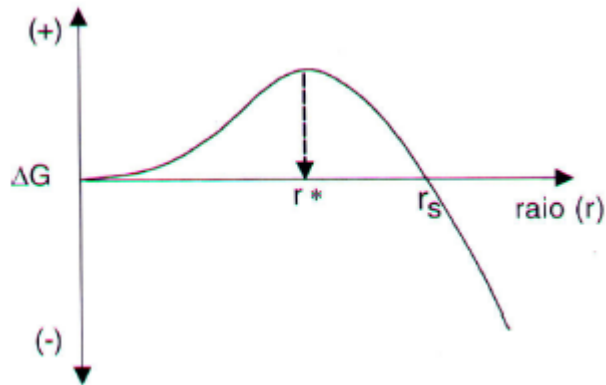


Figura 9. Energia livre (ΔG) de um núcleo esférico em função de seu raio, mostrando o raio crítico r^* [54].

A partir do momento em que uma massa polimérica com capacidade de cristalização é rapidamente resfriada, partindo do estado fundido totalmente amorfo até uma dada temperatura de cristalização isotérmica T_c (entre a T_g e a T_f), e mantida constante por um período de tempo, o processo de cristalização se iniciará. Se a temperatura de cristalização estiver bem próxima da temperatura de fusão, a nucleação é muito baixa e apenas algumas estruturas cristalinas maiores irão se desenvolver. A temperaturas baixas, a nucleação ocorre rapidamente e um grande número de pequenas estruturas cristalinas se forma. A formação e o crescimento dos núcleos acontecerão com taxa constante e a curva de cristalização é mostrada na figura 10 [54, 58, 59].

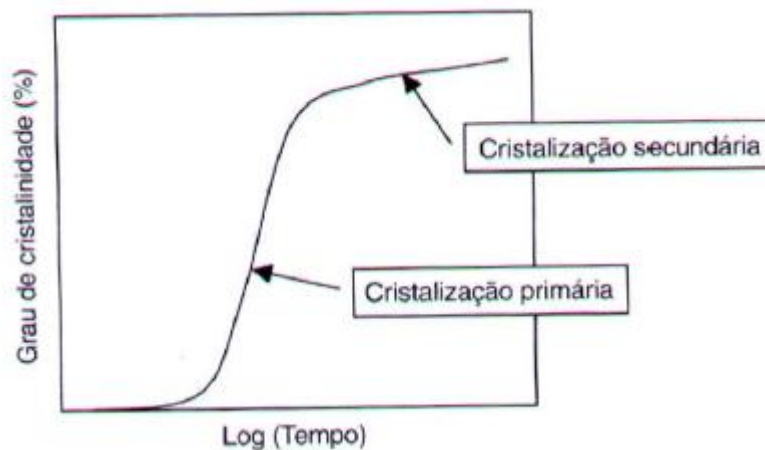


Figura 10. Grau de cristalinidade em função do tempo de cristalização [54].

Com a escala do tempo apresentada de forma logarítmica, a cristalinidade que inicialmente é zero tende a crescer lentamente nos primeiros momentos da cristalização, logo após aumenta rapidamente (cristalização primária), e no final tende a se manter constante ou crescer lentamente (cristalização secundária). A

cristalização secundária se caracteriza pela formação de pequenos e imperfeitos cristais próximos às lamelas ou, até mesmo, dentro da fase amorfa do polímero [55].

2.6.1 Cinética de Cristalização Isotérmica

Para descrever a cinética de cristalização isotérmica de polímeros, a equação mais usada é a de Avrami [60-63], segundo a qual a fração a cristalizar é uma exponencial do tempo:

$$(1 - X_t) = \exp(-K_c t^n) \quad (\text{Equação 10})$$

Onde:

X_t é a cristalinidade relativa;

K_c é taxa de cristalização isotérmica;

t é o tempo;

n é o expoente de Avrami.

Alternativamente, a linearização da equação 10 gera um gráfico de $\log(-\ln(1 - X_t))$ versus $\log(t)$, o qual fornece os valores de n e K_c , respectivamente, pela declividade e intercepto da reta gerada. Também é possível calcular o valor de $t_{1/2}$, que é o tempo em que 50% da fração cristalizável está cristalizada e fornece uma ideia da velocidade da cristalização do polímero [64, 65].

As constantes K_c e n são típicas de uma determinada morfologia cristalina e de um tipo de nucleação. K_c é a constante da taxa de cristalização e depende da temperatura, sendo seu valor influenciado pelas taxas de nucleação e crescimento. Já o n é conhecido como expoente de Avrami e está relacionado com os processos de nucleação e crescimento dos cristais, sendo influenciado pelo tipo de nucleação, morfologia dos cristais e ocorrência de cristalização secundária, ou seja, a variação deste valor está relacionada à mudança no mecanismo que governa o processo de cristalização [54, 55]. A interpretação do valor de n não é única e sua determinação pode ser complicada por fatores como a variação de volume durante a cristalização, cristalização incompleta, “*annealing*”, taxas de crescimento não lineares ou quando a

concentração de impurezas é alta. Estes fatores podem dar origem a valores fracionários de n [66].

Com base na suposição original da teoria, um resumo sobre os possíveis valores de n são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5. Expoentes de Avrami para várias geometrias de crescimento de cristal [67].

Forma de Crescimento	Expoente de Avrami para nucleação homogênea	Expoente de Avrami para nucleação heterogênea
Tridimensional	4	$3 < n < 4$
Bidimensional	3	$2 < n < 3$
Unidimensional	2	$1 < n < 2$

Em virtude de simplificações introduzidas na equação de Avrami, detalhes do crescimento geométrico e do tipo de nucleação são frequentemente de difícil elucidação a partir do valor de n obtido da isoterma. Porém, a análise de todo o processo de cristalização, tem demonstrado boa fidelidade a essa equação para a parte inicial do processo de cristalização [66]. Portanto, a aplicação da teoria de Avrami exige cuidado, mas tem sido tradicionalmente utilizada para se estudar a cinética de cristalização isotérmica de polímeros puros, carregados e blendas poliméricas [68-75, 79].

3. EXPERIMENTAL

Neste capítulo, são descritos os materiais e as técnicas utilizadas para a análise das propriedades térmicas e da cinética de cristalização isotérmica dos compósitos de polipropileno com grafite e negro de fumo.

3.1 Materiais e Métodos

3.1.1 Polipropileno

O polímero utilizado foi um copolímero heterofásico (CP 141) de propeno e eteno com alto índice de fluidez, excelente processabilidade, ótimo balanço rigidez/impacto e boa resistência ao impacto em baixas temperaturas. A amostra foi fornecida pela Braskem S.A. A tabela abaixo mostra as principais características do polímero.

Tabela 6. Propriedades polipropileno CP 141 – Braskem S.A.

Propriedade	Valor
Densidade (g/cm ³)	0,90
Índice de Fluidez (g/10min)	43
Módulo de Flexão Secante a 1% (GPa)	1,30
Resistência à Tração no escoamento (MPa)	26
Dureza Rockwell (Escala R)	83
Resistência ao Impacto Izod a 23°C (J/m)	90
Temperatura de Amolecimento Vicat a 10 N (°C)	149

3.1.2 Negro de Fumo

O Negro de fumo em pó MONARCH[®] 570 foi fornecido pela Focus Química e fabricado pela Cabot Corporation (Fig. 11).



Figura 11. Negro de Fumo em pó.

3.1.3 Grafites

Foram utilizados três tipos de grafite, todos fornecidos pela Nacional de Grafite (Fig. 12), diferindo entre eles pelo tamanho de partícula. Pela ordem crescente de tamanho de partícula seguem identificações comerciais: MICROGRAF 99505UJ, MICROGRAF 9930 e GRAFLAKE 99580.



Figura 12. MICROGRAF 99505UJ e MICROGRAF 9930.

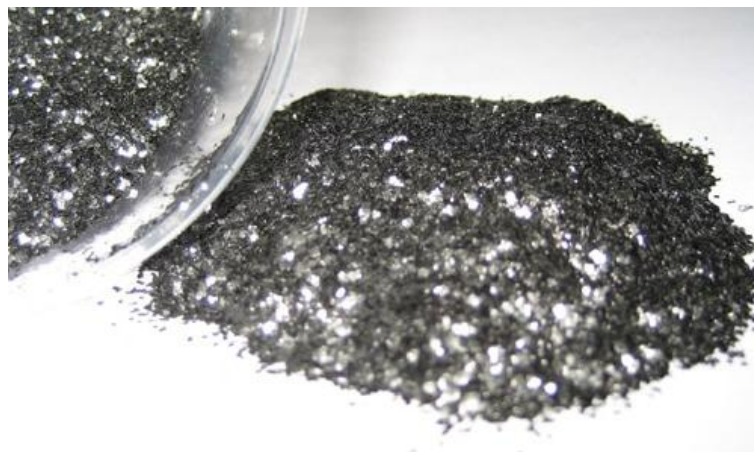


Figura 13. GRAFLAKE 99580.

Nota-se que entre o MICROGRAF 99505UJ e o MICROGRAF 9930 a diferença visual no tamanho da partícula é imperceptível, enquanto na GRAFLAKE 99580 (Fig. 13) pode-se notar visualmente o maior tamanho de partícula.

3.2 Preparação dos corpos de prova

3.2.1 Extrusão

Após uma prévia mistura física, os compósitos de PP com negro de fumo e grafite passaram pelo processo de extrusão em uma extrusora dupla rosca Coperion ZSK 18 L/D 44 do Instituto de Química da UFRGS. O perfil de temperatura utilizado é apresentado na tabela 7, sendo que a rotação de rosca foi mantida constante a 195 rpm para cada um dos compósitos processados. Depois de extrudado, o compósito passou por um cortador de lâmina simples, sendo assim, transformado em *pellets* para posterior injeção. A figura 14 apresenta a extrusora utilizada.

Tabela 7. Perfil de temperatura de processamento no processo de extrusão.

Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Zona 6	Zona 7
160°C	170°C	175°C	180°C	185°C	190°C	190°C



Figura 14. Extrusora dupla rosca Coperion ZSK 18.

3.2.2. Injeção dos corpos de prova

Os corpos de prova foram injetados em uma Injetora ROMI modelo Primax 65R, também do Instituto de Química da UFRGS, com perfil de temperatura de 220-230°C. A pressão de injeção, pressão que se refere à pressão reinante no material plastificado localizado imediatamente na ponta da rosca da injetora, variou de 500 a 700 bar, dependendo da viscosidade do compósito. A figura 15 ilustra a injetora ROMI modelo Primax 65R.



Figura 15. Injetora ROMI modelo Primax 65R.

Um molde em alumínio de dimensões 110 x 55 x 0,8 mm foi projetado e fabricado a fim de produzir corpos de prova para a análise da condutividade térmica, seguindo os procedimentos da Norma Técnica ISO 8301-1991. Já para a análise da temperatura de deflexão térmica, utilizou-se um molde tipo gravata para obtenção de corpos de prova de acordo com a norma ASTM D 648.

A figura 16 representa o molde para produção de corpo de prova para análise de condutividade térmica e a figura 17 representa os corpos de provas tipo gravata que deram origem aos corpos de prova para análise da temperatura de deflexão térmica.



Figura 16. Molde e corpo de prova injetado para análise de condutividade térmica.



Figura 17. Corpos de prova tipo gravata para obtenção dos corpos de prova para análise da temperatura de deflexão térmica.

Foram extrudados e injetados compósitos de PP com negro de fumo e com grafite - três tipos, com diferentes tamanhos de partícula - em diferentes frações volumétricas de carga. Na tabela abaixo são apresentadas as identificações de cada compósito processado.

Tabela 8. Identificações dos compósitos processados.

Identificação Compósitos	Polímero	Carga	Carga Comercial	Fração Volumétrica (%) Polímero/Carga
PP	PP	-	-	100/0
PPNF_1	PP	Negro de Fumo	MONARCH® 570	99/1
PPNF_5	PP	Negro de Fumo	MONARCH® 570	95/5
PPNF_10	PP	Negro de Fumo	MONARCH® 570	90/10
PPGR1_1	PP	Grafite 1	MICROGRAF 99505UJ	99/1
PPGR1_5	PP	Grafite 1	MICROGRAF 99505UJ	95/5
PPGR1_10	PP	Grafite 1	MICROGRAF 99505UJ	90/10
PPGR2_1	PP	Grafite 2	MICROGRAF 9930	99/1
PPGR2_5	PP	Grafite 2	MICROGRAF 9930	95/5
PPGR2_10	PP	Grafite 2	MICROGRAF 9930	90/10
PPGR3_1	PP	Grafite 3	GRAFLAKE 99580	99/1
PPGR3_5	PP	Grafite 3	GRAFLAKE 99580	95/5
PPGR3_10	PP	Grafite 3	GRAFLAKE 99580	90/10

A ordem crescente do tamanho de partícula dos diferentes tipos de grafite é: Grafite 1 (MICROGRAF 99505UJ), Grafite 2 (MICROGRAF 9930) e Grafite 3 (GRAFLAKE 99580).

3.3. Caracterização Física

3.3.1 Distribuição Granulométrica

A análise granulométrica das cargas foi realizada com o auxílio de um equipamento de distribuição granulométrica por difração a laser, da marca CILAS® modelo 1180, do Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da UFRGS.

3.3.2 Análise da Densidade Real

As densidades reais das cargas foram determinadas através de picnometria a gás, utilizando um multi-picnômetro de marca QUANTACHROME modelo MVP1, do Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da UFRGS. A picnometria a gás permite a determinação do verdadeiro volume de um sólido pela variação da pressão do gás numa câmara com o volume conhecido. O gás normalmente utilizado é o hélio, que é um gás inerte [76] devido ao pequeno tamanho de seus átomos ele penetra com facilidade nos poros acessíveis da amostra, permitindo assim a determinação assim o volume do sólido com exatidão.

3.4. Caracterização Térmica

3.4.1 Condutividade Térmica (K)

Os ensaios para avaliação da condutividade térmica foram realizados no Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), no equipamento Condutímetro Fluximétrico e seguindo os procedimentos da Norma Técnica ISO 8301-1991: "*Standart Test Method for Steady-State Heat Flux Measurements and Thermal Transmission Properties by Means of the Heat Flow Meter Apparatus*", mostrado esquematicamente na figura 18.

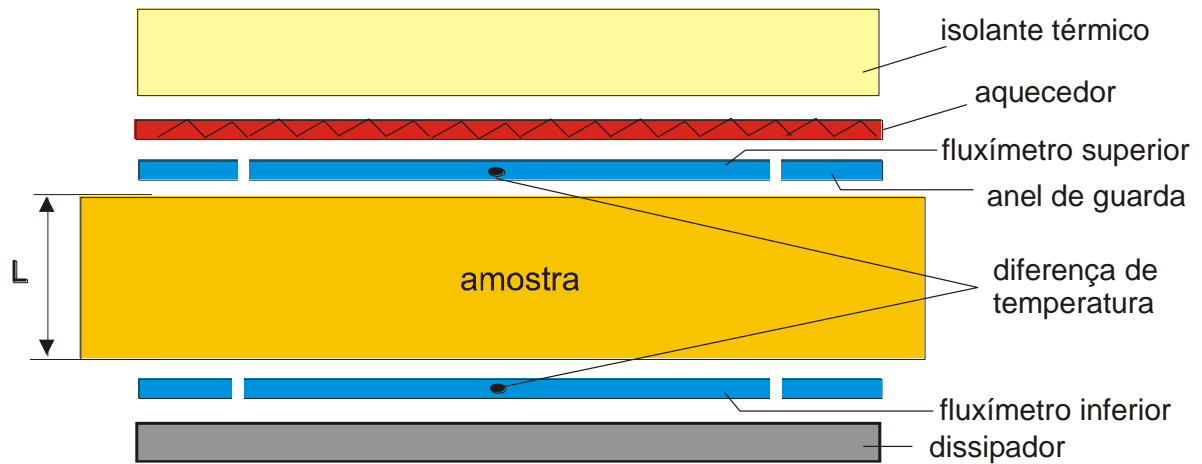


Figura 18. Princípio do método de medição da resistência térmica.

A resistência térmica é determinada a partir da lei de Fourier:

$$R = \frac{T_1 - T_2}{\left(\frac{q_1 + q_2}{2}\right)}$$

(Equação 11)

Onde R é a resistência térmica ($m^2.K/W$), q_1 e q_2 a densidade de fluxo de calor (W/m^2) medido pelos fluxímetros 1 e 2 e T_1 e T_2 as temperaturas nas superfícies da amostra medidas por termopares dispostos em arranjo diferencial. Considerando que a amostra é homogênea, é possível determinar a condutividade térmica do material (K):

$$K = L/R$$

(Equação 12)

Onde,

K é a condutividade térmica ($W/m.K$) e L é a espessura da amostra (m).

3.4.2 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

O ensaio de temperatura de deflexão térmica foi realizado utilizando um equipamento da marca *CEAST* modelo *HDT 6/Vicat* do Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul (UCS) e conforme ASTM D648. Durante o ensaio, o corpo de prova de secção transversal retangular de dimensões 127 x 12,7 x 3,0 mm é ensaiado como se fosse uma viga, no centro da qual foi aplicada uma carga de 0,45 MPa e submetida a um banho térmico em óleo de silicone com velocidade de aquecimento igual a 2°C/min iniciando a temperatura ambiente. A temperatura do meio é medida quando o corpo de prova sofre uma deflexão igual a 0,25 mm. Esta temperatura é definida como sendo a Temperatura de Deflexão Térmica da amostra.

3.4.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

O comportamento térmico dos compósitos foi analisado utilizando o equipamento da *TA Instruments* - modelo DSC 2010 V4.4E *Differential Scanning Calorimeter*, do Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) da UFRGS. Cada amostra foi aquecida a uma taxa de aquecimento de 10°C/min da temperatura ambiente até 190°C, onde permaneceram por 2 min a fim de eliminar a anisotropia residual. Subsequentemente, cada amostra foi resfriada rapidamente até a temperatura de cristalização isotérmica (T_c) de interesse, neste caso três: 127, 125 e 123°C. A taxa de resfriamento utilizada foi a máxima possível proporcionada pelo equipamento para que não houvesse cristalização durante o resfriamento. As amostras permaneceram na T_c desejada para o completo processo de cristalização até a estabilização do fluxo de calor. A temperatura de isoterma foi definida escolhendo-se uma temperatura intermediária entre a temperatura de cristalização e temperatura de fusão.

Todos os cálculos e gráficos gerados a partir dos dados obtidos na calorimetria diferencial de varredura e através da equação de Avrami foram realizados utilizando um *plug-in* para o *software* Origin[®] desenvolvido e distribuído gratuitamente pelo Departamento de Ciência dos Materiais da Universidade Simon Bolívar – Caracas/Venezuela [60]. Este *plug-in* foi projetado para analisar as isotermas geradas pelo DSC, estabelecer as linhas de base, calcular integrais e realizar ajustes lineares de acordo com a equação de Avrami.

3.4.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é usada para caracterizar a decomposição e a estabilidade térmica de materiais sob várias condições, ou seja, a variação da massa da amostra é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a condições controladas de temperatura [54].

As análises termogravimétricas foram realizadas com auxílio de um equipamento TGA 2050 da *Thermogravometric Analyzer Instruments*, do Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) da UFRGS. Cerca de 20 mg de amostra de cada compósito PPNF e PPGR foram utilizadas, e submetidas a uma taxa de aquecimento de 20°C/min de 0 a 1000°C sob atmosfera de nitrogênio. O software *Thermal Advantage* foi utilizado para o tratamento dos dados.

3.5. Caracterização Morfológica

3.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras para análise da dispersão das cargas na matriz polimérica e suas respectivas estruturas internas foram obtidas a partir dos corpos de prova moldados por injeção e submetidas a fraturas criogênicas utilizando nitrogênio líquido. As superfícies fraturadas foram recobertas com uma fina camada de ouro para torná-las condutoras. As microscopias foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura JSM 6060 do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS, com uma voltagem de aceleração do feixe de elétrons de 15 kV.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Distribuição Granulométrica

Abaixo se encontram os histogramas de distribuição granulométrica de cada carga.

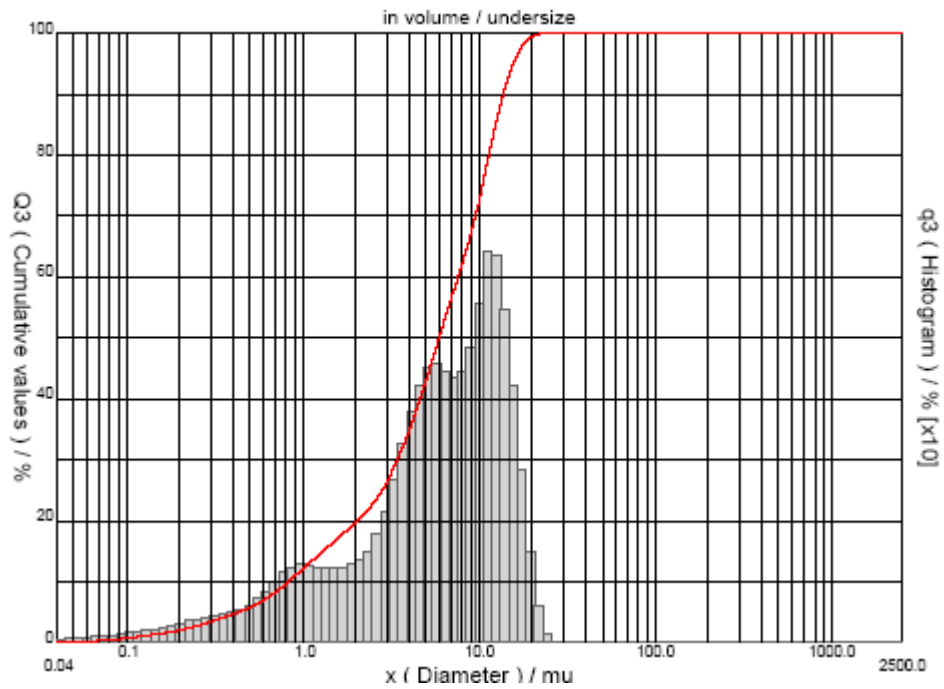


Figura 19. Histograma de distribuição granulométrica das partículas do negro de fumo.

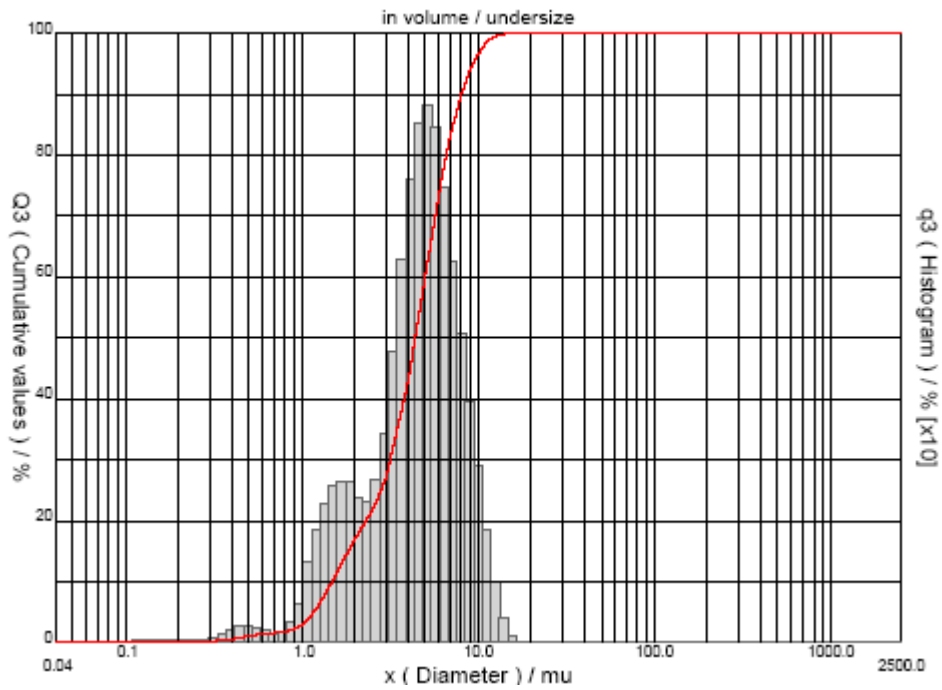


Figura 20. Histograma de distribuição granulométrica das partículas da amostra MICROGRAF 99505UJ (grafite 1).

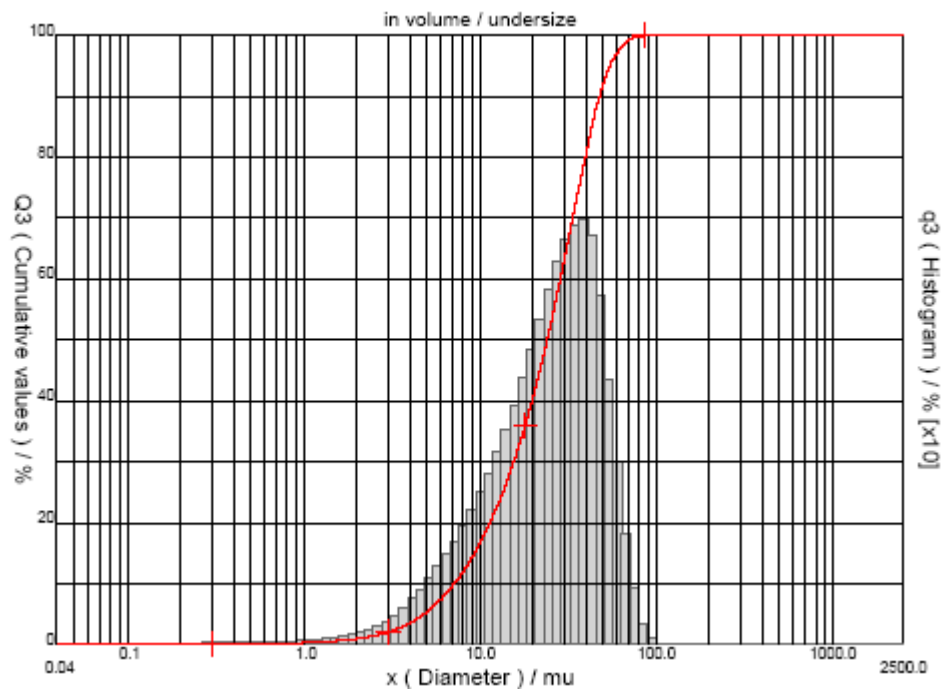


Figura 21. Histograma de distribuição granulométrica das partículas da amostra MICROGRAF 9930 (grafite 2).

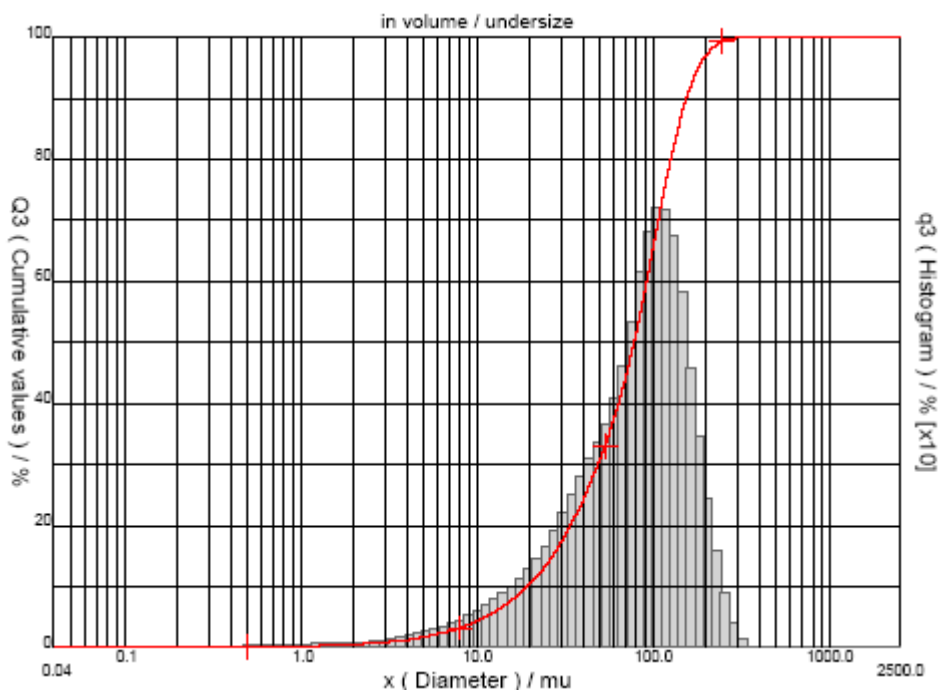


Figura 22. Histograma de distribuição granulométrica das partículas da amostra GRAFLAKE 99580 (grafite 3).

A tabela 9, abaixo, mostra o diâmetro médio, em micrometros, de cada carga, onde se percebe que as partículas de grafite 3 são as que têm um maior tamanho médio de partícula, seguidas das partículas de grafite 2, negro de fumo e grafite 1, respectivamente.

Tabela 9. Diâmetro médio das partículas das cargas.

Carga	Diâmetro médio (μm)
Negro de Fumo (MONARCH [®] 570)	6,81
Grafite 1 (MICROGRAF 99505UJ)	4,65
Grafite 2 (MICROGRAF 9930)	26,02
Grafite 3 (GRAFLAKE 99580)	83,08

4.2 Análise da Densidade Real

A tabela 10, abaixo, mostra os resultados de densidade para as cargas, realizada através de picnometria a gás hélio.

Tabela 10. Densidade real das cargas.

Carga	Densidade Real (g/cm³)
Negro de Fumo (MONARCH [®] 570)	2,064
Grafite 1 (MICROGRAF 99505UJ)	2,253
Grafite 2 (MICROGRAF 9930)	2,434
Grafite 3 (GRAFLAKE 99580)	2,308

Estes valores de densidades foram utilizados para a determinação das frações volumétricas dos compósitos produzidos (1, 5 e 10%).

4.3 Condutividade Térmica (K)

Nesta seção serão apresentados os resultados dos experimentos para a determinação da condutividade térmica dos compósitos, de acordo com a norma técnica ISO 8301-1991. Um comparativo com modelos teóricos de predição da condutividade térmica também será apresentado.

A figura 23 e a tabela 11 apresentam a condutividade térmica dos compósitos em função da fração volumétrica de carga. Percebe-se em todos os gráficos (a), (b), (c) e (d) que a condutividade térmica dos compósitos é diretamente proporcional ao teor de carga e que o aumento da condutividade térmica se dá de maneira não linear com o aumento da fração volumétrica de carga, fato este resultante da facilidade ou não encontrada para a formação de caminhos condutores, da adesão interfacial matriz/carga e até mesmo da sinergia entre os componentes do sistema.

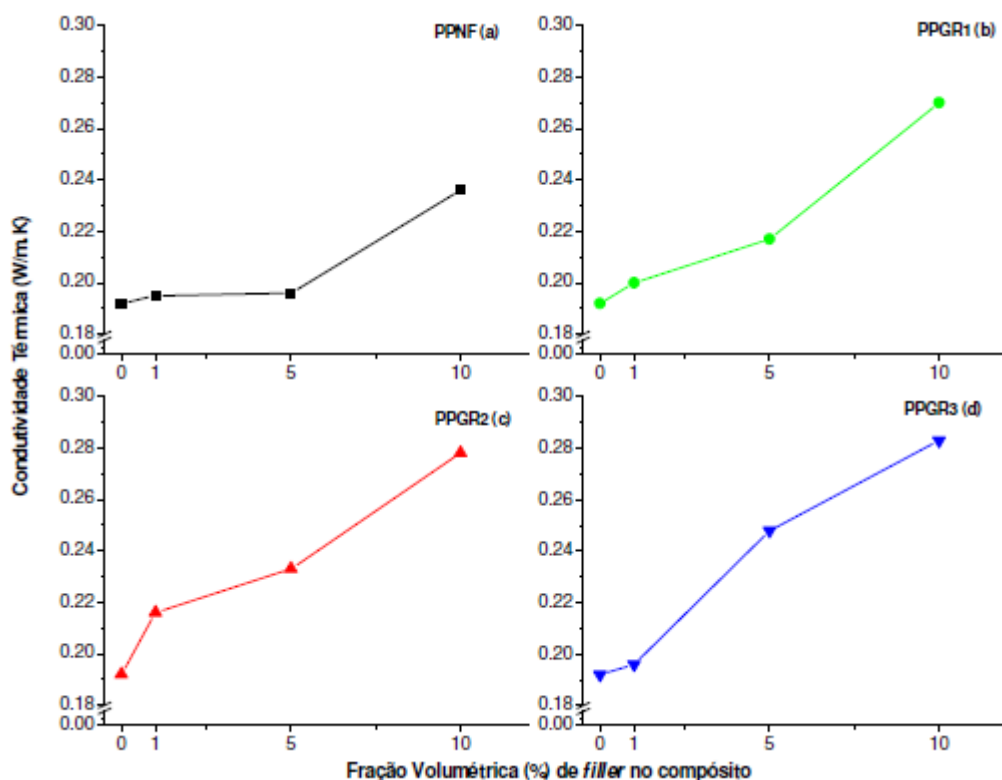


Figura 23. Condutividade térmica em função da fração volumétrica de carga: (a) PPNF; (b) PPGR1; (c) PPGR2 e (d) PPGR3.

Segundo Callister [2] a condutividade térmica do PP puro é de 0,120 W/m.K. Esse valor é inferior ao resultado experimental que foi 0,192 W/m.K. Esta diferença pode ser atribuída a degradação da cadeia polimérica ocorrida durante os processos de fabricação dos corpos de prova, ou por impurezas introduzidas nestes mesmos processos, ou até mesmo por diferentes histórias térmicas dos materiais.

Na figura 23-a – PPNF – observa-se que a adição de 1 e 5% de negro de fumo no polipropileno não afetou significativamente a condutividade térmica. Já o compósito com 10% de negro de fumo, apresentou um sensível incremento na condutividade térmica (22,9%), passando de 0,192 W/m.K para 0,236 W/m.K, certamente creditado a formação e caminhos condutores térmicos pelas partículas de negro de fumo.

Tabela 11. Condutividade térmica dos compósitos.

Compósitos	Condutividade Térmica (W/m.K)*	Incremento na condutividade térmica (%)
PP	0,192	-
PPNF_1	0,195	1,6
PPNF_5	0,196	2,1
PPNF_10	0,236	22,9
PPGR1_1	0,200	4,2
PPGR1_5	0,217	13,0
PPGR1_10	0,270	40,6
PPGR2_1	0,216	12,5
PPGR2_5	0,233	21,4
PPGR2_10	0,278	44,8
PPGR3_1	0,196	2,1
PPGR3_5	0,248	29,2
PPGR3_10	0,283	47,4

* Incerteza na medição de 4%.

Nas figuras 22-b, c e d – PPGR1, PPGR2 e PPGR3 – percebe-se que a adição de grafite apresentou resultados superiores frente à adição de negro de fumo, resultado esperado, visto que a condutividade térmica do grafite é de 600 W/m.K, enquanto a do negro de fumo é de 1 W/m.K e congruente com o resultado obtido por E. H. Weber [77], o qual também se observou uma maior condutividade térmica de compósitos de grafite frente a compósitos de negro de fumo.

No compósito PPGR1_10 o aumento na condutividade térmica foi de 40,6%, no PPGR2_10 de 44,8%, enquanto o compósito PPGR3_10 apresentou o maior incremento, 47,4% em relação a amostra com 0% de carga condutora. Analisando separadamente as frações volumétricas de 1, 5 e 10% de grafite (Figuras 22-b, c e d), foi observado um comportamento análogo ao encontrado por H. Serkan et al. [50], ou seja, quanto maior o tamanho da partícula da carga, maior a condutividade térmica, a exceção do compósito PPGR3_1 que apresentou condutividade menor que os compósitos PPGR2_1 e PPGR1_1. A comparação com os resultados experimentais de H. Serkan pode ser realizada, visto que os procedimentos para a

fabricação dos compósitos foram os mesmos, extrusora dupla rosca e moldagem por injeção.

4.3.1 Modelos teóricos para predição da condutividade térmica

Para os cálculos de predição da condutividade térmica foram utilizadas as equações 2, 3, 4, 5 e 6 e os seguintes dados:

- K_m : 0,192 W/m.K (dado experimental);
- K_f (negro de fumo): 1 W/m.K [77];
- K_f (grafite): 600 W/m.K [77];
- A (tabela 3): 1,5;
- ϕ (tabela 4): 0,637*.

* *formato de partículas irregular e empacotamento randômico.*

A figura 24 mostra os gráficos comparativos entre os dados experimentais de condutividade térmica dos compósitos e os modelos teóricos de predição (Maxwell – Lewis e Nielsen – Lewis e Nielsen modificado). De uma maneira geral, observa-se que o modelo de Lewis e Nielsen modificado é o que melhor se aproxima dos dados experimentais, levando-se em consideração a diferença entre os dados experimentais e reais.

Analisando as figuras 24-a e 24-b – PPNF e PPGR1, cujas cargas apresentam tamanhos de partículas semelhantes, percebe-se um bom comprometimento entre os dados experimentais e os modelos teóricos, a exceção do PPNF_5 e PPGR1_10.

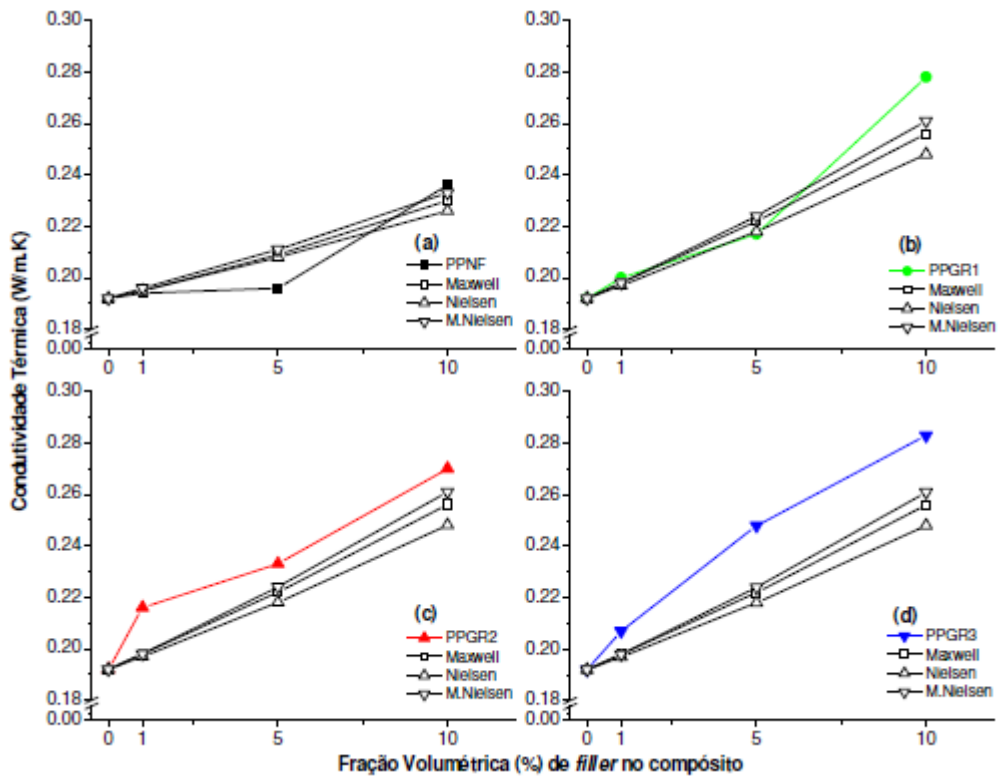


Figura 24. Condutividade térmica em função da fração volumétrica de carga: (a) PPNF; (b) PPGR1; (c) PPGR2 e (d) PPGR3 e modelos teóricos de Maxwell, Nielsen e Nielsen modificado.

Entretanto, nas figuras 24-c e 24-d – PPGR2 e PPGR3, com cargas de tamanho de partículas maiores que nos compósitos PPNF e PPGR1, os modelos teóricos não representaram os dados experimentais com o mesmo nível de precisão como nos compósitos PPNF e PPGR1. Esta observação pode ser explicada pelo fato de que quanto maior a fração volumétrica (exemplo PPGR1_10) e quanto maior o tamanho de partícula da carga no compósito, maior a possibilidade de contato entre as cargas e maior a possibilidade de interação entre elas e consequente formação de caminhos condutores. Como os modelos teóricos de Maxwell e Lewis e Nielsen não preveem interações entre as cargas, isto explica o fato de nos compósitos PPGR1_10, PPGR2 e PPGR3 a previsão da condutividade não estar precisamente de acordo com os dados experimentais.

Tendo em vista algumas discrepâncias com os dados experimentais em determinadas frações volumétricas de carga nos compósitos, principalmente nos compósitos com tamanho de partícula maior, os modelos de Maxwell, Lewis e Nielsen e Lewis e Nielsen modificado não se mostraram adequados para prever a

condutividade térmica de compósitos PP + negro de fumo e PP + grafite nas frações volumétricas de carga estudadas.

4.4 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

A tabela 12 apresenta os resultados do ensaio de deflexão térmica. A adição de carga na matriz polimérica do PP causou um incremento da temperatura de deflexão térmica, visto que as cargas dificultam os movimentos e distorções das cadeias poliméricas. O incremento mais significativo se observou para o compósito PPGR3_10, com HDT de 119,5°C, um aumento de 20,7% com relação ao PP virgem. Por outro lado, a adição de 1% de negro de fumo no PP praticamente não alterou sua HDT, passando de 99,0°C para 100,4°C.

Tabela 12. Temperatura de deflexão térmica.

Compósitos	HDT (°C)	Incremento na HDT (%)
PP	99,0	-
PPNF_1	100,4	1,41
PPNF_5	105,0	6,06
PPNF_10	108,3	9,39
PPGR1_1	106,6	7,67
PPGR1_5	107,1	8,18
PPGR1_10	109,8	10,90
PPGR2_1	109,0	10,10
PPGR2_5	110,1	11,21
PPGR2_10	113,9	15,05
PPGR3_1	105,1	6,16
PPGR3_5	106,7	7,77
PPGR3_10	119,5	20,70

4.5 Cinética de Cristalização Isotérmica

A cinética de cristalização isotérmica pode ser mais bem compreendida através da análise das isotermas de DSC, da linearização da equação de Avrami e da conversão da cristalinidade relativa em função do tempo, à temperatura constante [73, 80, 81]. Os termogramas isotérmicos do PP e dos compósitos de PPNF, PPGR1, PPGR2 e PPGR3, em diferentes frações volumétricas de carga (1, 5 e 10%), obtidos através do resfriamento do polímero fundido até diferentes temperaturas de cristalização (123, 125 e 127°C) são apresentados a seguir.

A figura 25 apresenta o comportamento isotérmico de cristalização (fluxo de calor em função do tempo) dos compósitos PPNF (a), PPGR1 (b), PPGR2 (c) e PPGR3 (d) a 127°C nas frações volumétricas de carga mencionadas anteriormente. Percebe-se um comportamento semelhante entre o PP e os demais compósitos e também que em menos de 1 minuto e 30 segundos a fração cristalizável de todas as amostras está totalmente cristalizada.

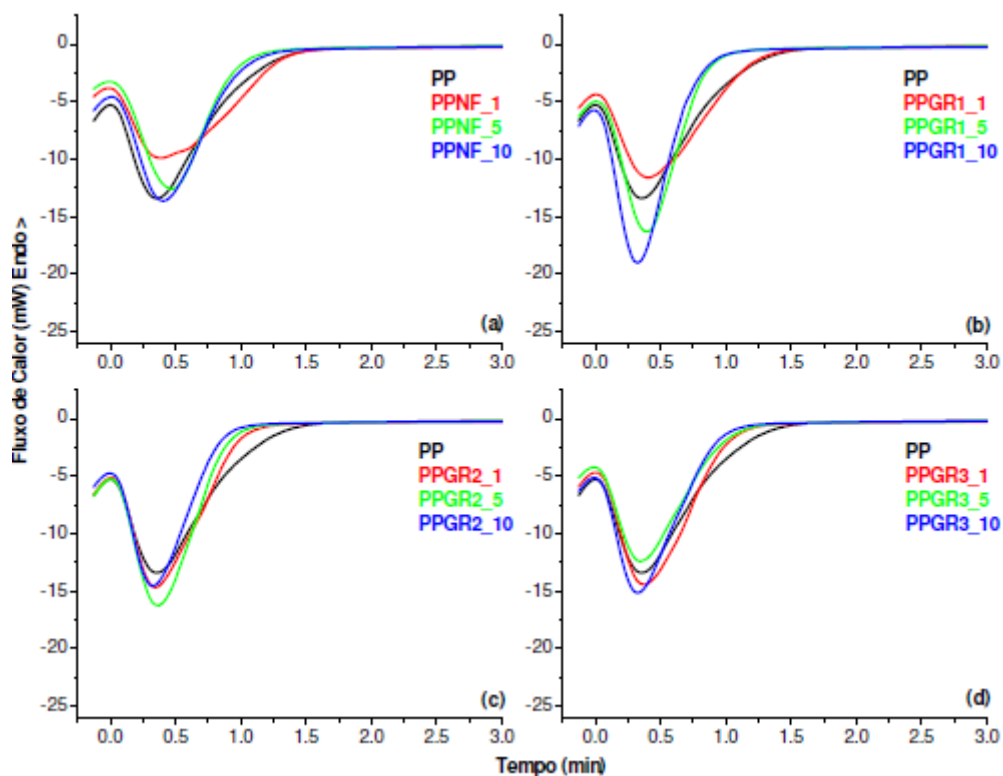


Figura 25. Isotermas de DSC a 127°C para os compósitos PPNF (a); PPGR1 (b); PPGR2 (c) e PPGR3 (d) em três frações volumétricas: 1, 5 e 10%.

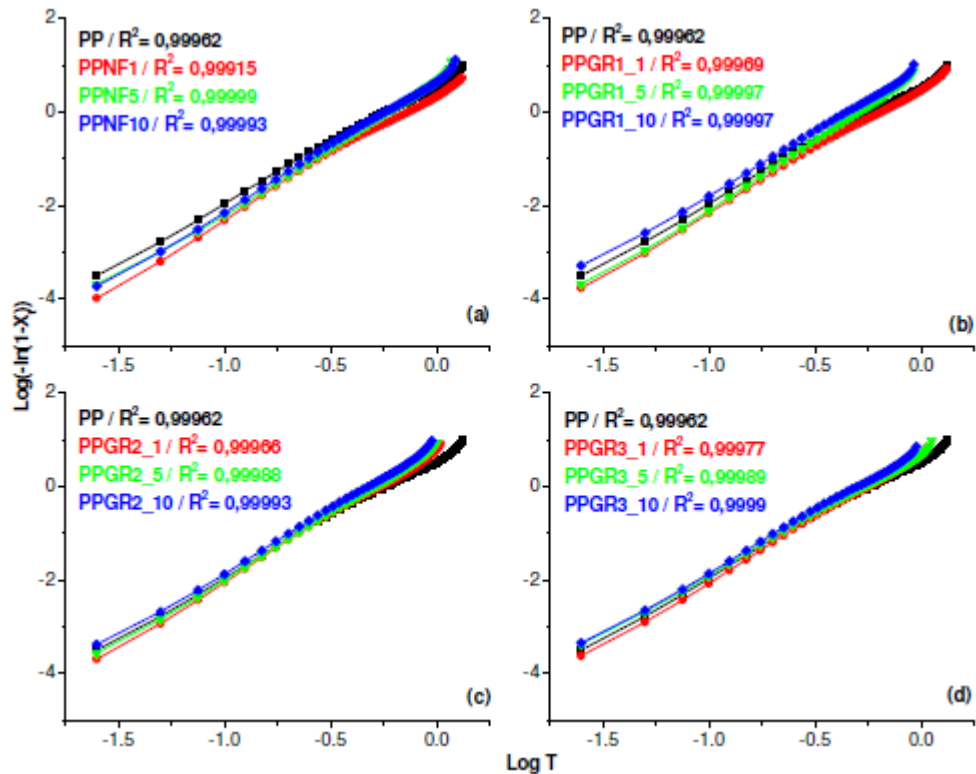


Figura 26. Linearização da equação de Avrami para os compósitos isotermicamente cristalizados a temperatura de 127°C: PPNF (a), PPGR1 (b), PPGR2 (c) e PPGR3 (d).

De acordo com a equação de Avrami (equação 10), a taxa de cristalização K_c pode ser obtida através do ponto de intercepção respectivo no gráfico $\text{Log}[-\ln(1-X_t)]$ em função do logaritmo do tempo ($\text{Log } t$), conforme mostra a figura 26. Pode ser notada uma relação praticamente linear, indicando que a equação de Avrami pode descrever de maneira satisfatória o comportamento isotérmico de cristalização dos compósitos. Para a cristalização isotérmica, uma porção linear de 30 a 70% é utilizada para se obter valores de K_c e n [78]. O tempo para alcançar a cristalização de meia-vida $t_{1/2}$ é o tempo necessário para que 50% do processo de cristalização ocorra. O expoente de Avrami (n), a taxa de cristalização (K_c) e a cristalização de meia-vida ($t_{1/2}$), são apresentados na tabela 13.

Com base na equação de Avrami e nos dados obtidos, percebe-se que o expoente de Avrami (n) encontrado é um número fracionário, indicando um processo de nucleação heterogênea, que é um resultado esperado devido à presença da carga. Pode-se dizer, também, que o expoente n de Avrami fornece informações qualitativas da nucleação natural e do processo de crescimento dos cristais. Também é possível observar que o n das amostras é um número fracionário entre

dois e três, indicando um crescimento gradual de morfologia bidimensional dos cristais. A exceção é o compósito PPGR1_5, que apresentou expoente de Avrami igual a 3,025, indicando uma morfologia tridimensional dos cristais.

Tabela 13. Expoente de Avrami (n), $t_{1/2}$ e taxa de cristalização isotérmica (K_c) a 127°C.

Compósitos	$t_{1/2}$ (min)	n	K_c (min⁻¹)
PP	0,459	2,666	5,534
PPNF_1	0,573	2,711	3,140
PPNF_5	0,512	2,924	4,918
PPNF_10	0,477	2,916	5,991
PPGR1_1	0,520	2,722	4,106
PPGR1_5	0,439	3,025	8,372
PPGR1_10	0,379	2,837	10,905
PPGR2_1	0,433	2,920	7,988
PPGR2_5	0,429	2,894	8,035
PPGR2_10	0,393	2,873	10,114
PPGR3_1	0,462	2,834	6,165
PPGR3_5	0,437	2,710	6,531
PPGR3_10	0,405	2,781	8,528

Através da análise dos resultados apresentados na tabela 13 e da análise visual dos gráficos nas figuras 25 e 27, constata-se que para os compósitos PPNF_1, PPNF_5 e PPGR1_1, os valores da taxa de cristalização K_c são menores que o valor de K_c para a resina PP e, conseqüentemente, os tempos de meia vida $t_{1/2}$ são maiores do que o da resina PP. Isto mostra que a cristalização nestes compósitos ocorre de maneira mais lenta, ou seja, o negro de fumo a 1 e 5% e o grafite 1 a 1% não agem como agentes nucleantes na matriz polimérica, ao contrário, retardam a cristalização da mesma.

Por outro lado, todos os compósitos PPGR2 e PPGR3, independentemente da fração volumétrica, e ainda os compósitos PPNF_10, PPGR1_5 e PPGR1_10 apresentam uma K_c maior e um $t_{1/2}$ menor do que os resultados obtidos para K_c e $t_{1/2}$ da resina PP. Em vista disto, o grafite 2, grafite 3, o negro de fumo a 10% e o grafite

1 a 5 e 10%, aceleram a cristalização da matriz polimérica agindo como agentes nucleantes.

Realizando uma análise frente à fração volumétrica de carga, pode-se dizer, para as três frações e cargas estudados, que quanto maior for a fração de carga maior será o efeito da nucleação, ou seja, mais rápida se dará a cristalização da matriz polimérica.

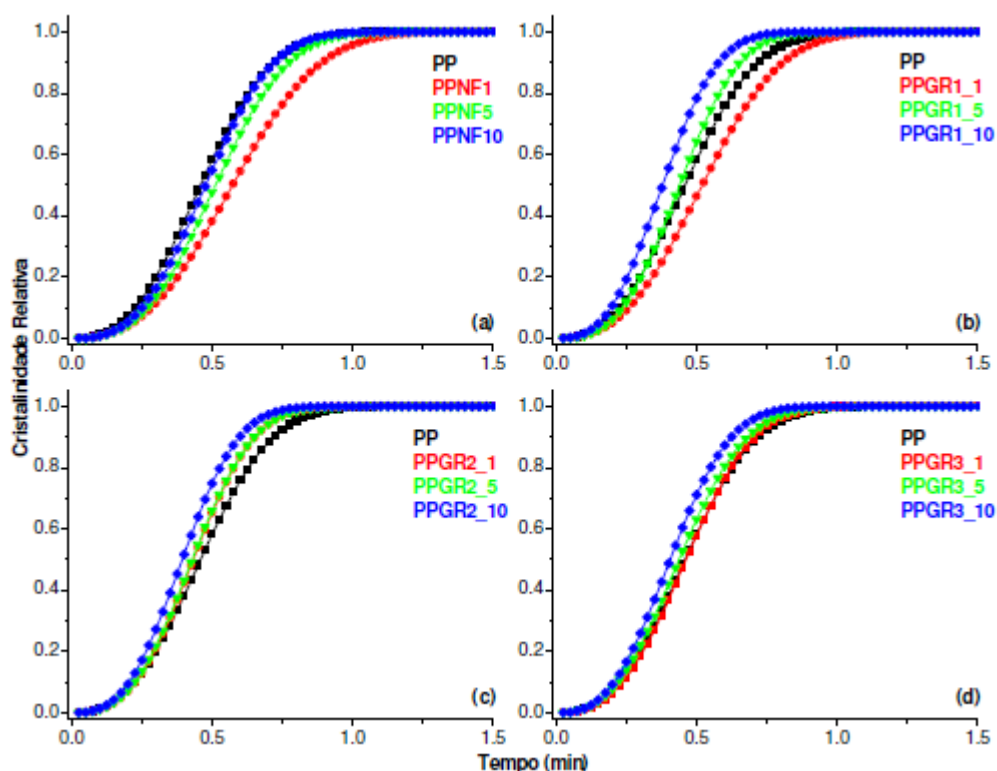


Figura 27. Cristalinidade relativa em função do tempo para os compósitos isotermicamente cristalizados a temperatura de 127°C: PPNF (a), PPGR1 (b), PPGR2 (c) e PPGR3 (d).

Analisando os gráficos da figura 27, cristalinidade relativa em função do tempo, observa-se e ratifica-se o que foi exposto anteriormente. De maneira geral, quanto mais rápido a amostra chega ao valor máximo de cristalinidade relativa, mais rápido se dá a cristalização da matriz polimérica. Percebe-se claramente nas figuras 27-c PPGR2 e 27-d PPGR3, que quanto maior a fração volumétrica de carga no compósito, maior a taxa de cristalização e menor o tempo necessário para que o processo de cristalização se conclua.

As figuras 28, 29, 30 e 31 apresentam as isotermas de cristalização para os compósitos PPNF, PPGR1, PPGR2, PPGR3 e resina PP. O objetivo do experimento

é a avaliação do comportamento isotérmico de cristalização a diferentes temperaturas de cristalização (123, 125 e 127°C).

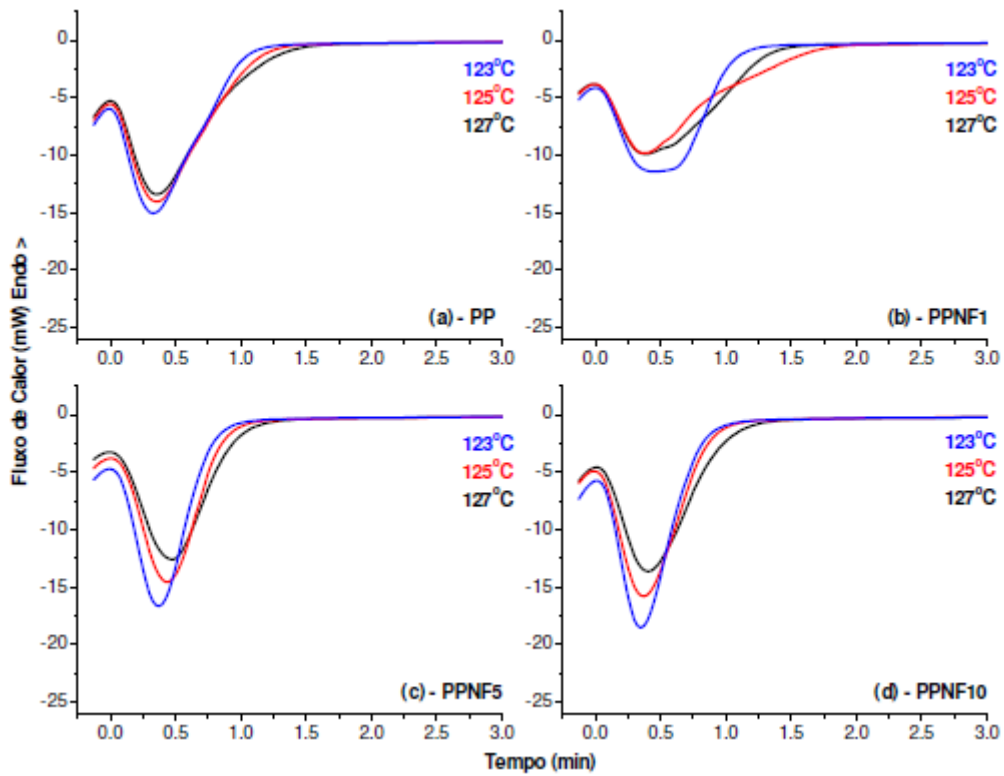


Figura 28. Isotermas de DCS a 123, 125 e 127°C para os compósitos PPNF em três frações volumétricas: 1, 5 e 10%.

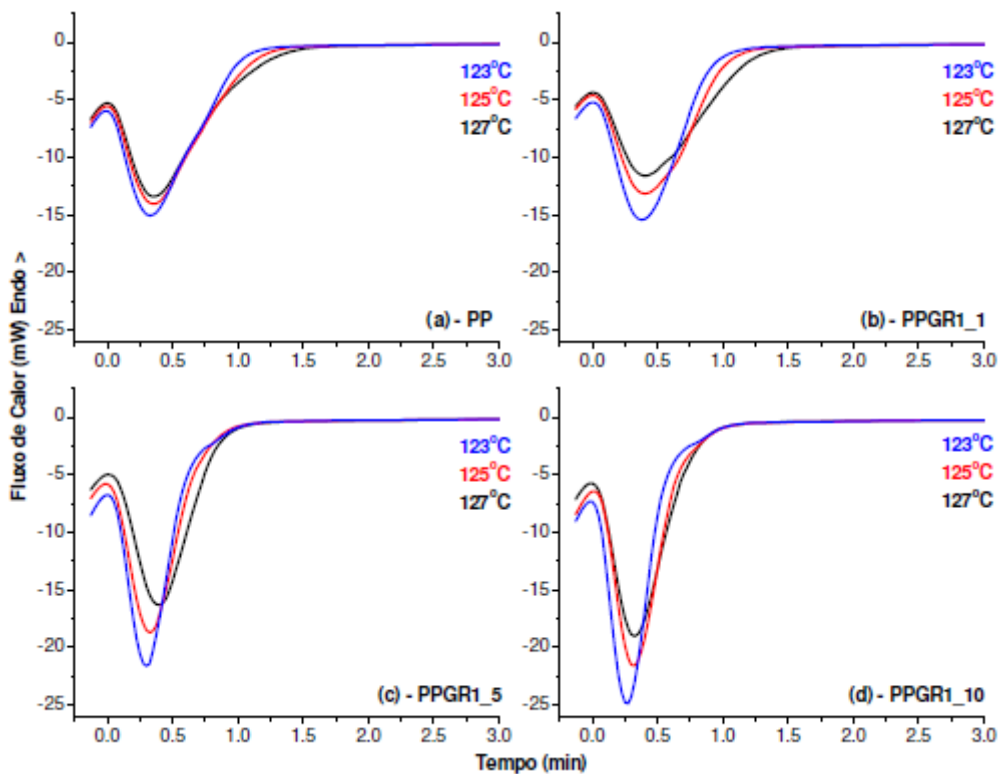


Figura 29. Isotermas de DCS a 123, 125 e 127°C para os compósitos PPGR1 em três frações volumétricas, 1, 5 e 10%.

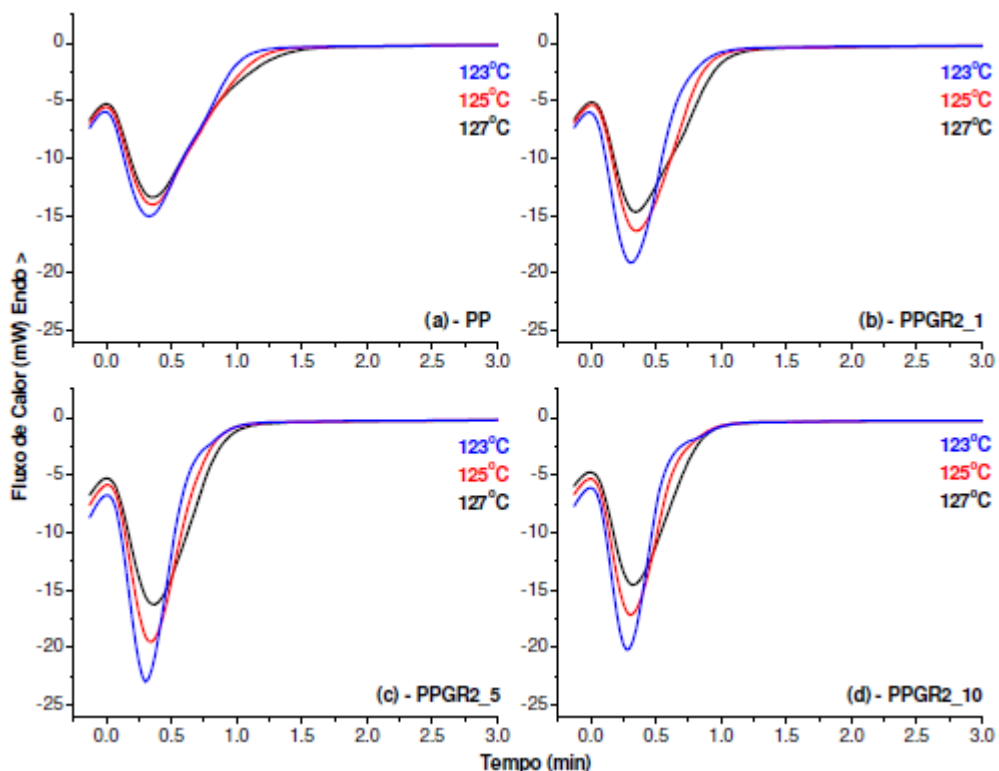


Figura 30. Isotermas de DCS a 123, 125 e 127°C para os compósitos PPGR2 em três frações volumétricas, 1, 5 e 10%.

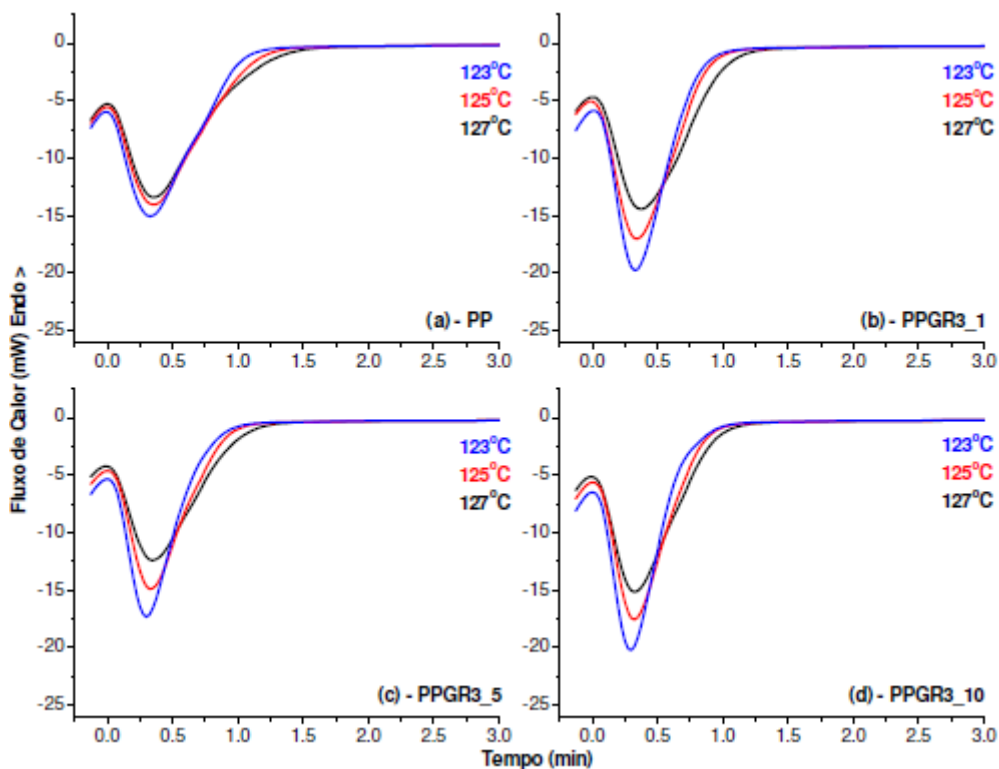


Figura 31. Isotermas de DCS a 123, 125 e 127°C para os compósitos PPGR3 em três frações volumétricas, 1, 5 e 10%.

Observa-se nas figuras que com o aumento da temperatura de cristalização os picos exotérmicos deslocam-se para valores mais altos de fluxo de calor (mW) e o comportamento de cristalização é semelhante para a resina PP e os compósitos PPNF, PPGR1, PPGR2 e PPGR3 nas três temperaturas de cristalização (123, 125 e 127°C).

A taxa de cristalização (K_c), a cristalização de meia-vida ($t_{1/2}$) e o expoente de Avrami (n) para os compósitos processados, são apresentados nas tabelas 14 e 15 nas três temperaturas de cristalização mencionadas anteriormente.

Tabela 14. Expoente de Avrami (n), $t_{1/2}$ e taxa de cristalização (K_c) a 123, 125 e 127°C para PP e PPNF.

Compósitos	T_c (°C)	t_{1/2} (min)	n	K_c (min⁻¹)
PP	127	0,459	2,666	5,534
PP	125	0,451	2,614	5,552
PP	123	0,423	2,552	6,206
PPNF_1	127	0,573	2,711	3,140
PPNF_1	125	0,530	2,627	3,671
PPNF_1	123	0,528	2,650	3,749
PPNF_5	127	0,512	2,924	4,918
PPNF_5	125	0,474	3,066	6,799
PPNF_5	123	0,412	2,952	9,436
PPNF_10	127	0,477	2,916	5,991
PPNF_10	125	0,431	2,810	7,344
PPNF_10	123	0,399	3,072	11,640

Tabela 15. Expoente de Avrami (n), $t_{1/2}$ e taxa de cristalização (K_c) a 123, 125 e 127°C para PPGR1, PPGR2 e PPGR3.

Compósitos	T_c (°C)	t_{1/2} (min)	n	K_c (min⁻¹)
PPGR1_1	127	0,520	2,722	4,106
PPGR1_1	125	0,492	2,729	4,800
PPGR1_1	123	0,441	2,831	7,020
PPGR1_5	127	0,439	3,025	8,372
PPGR1_5	125	0,372	2,820	11,260
PPGR1_5	123	0,333	3,011	18,957
PPGR1_10	127	0,379	2,837	10,905
PPGR1_10	125	0,355	3,157	18,209
PPGR1_10	123	0,299	2,842	21,375
PPGR2_1	127	0,433	2,920	7,988
PPGR2_1	125	0,416	2,940	9,100
PPGR2_1	123	0,360	2,794	11,978
PPGR2_5	127	0,429	2,894	8,035
PPGR2_5	125	0,387	3,084	12,889
PPGR2_5	123	0,343	3,123	19,517
PPGR2_10	127	0,393	2,873	10,114
PPGR2_10	125	0,354	2,958	14,935
PPGR2_10	123	0,313	3,053	23,872
PPGR3_1	127	0,462	2,834	6,165
PPGR3_1	125	0,413	2,792	8,142
PPGR3_1	123	0,384	3,134	13,859
PPGR3_5	127	0,437	2,710	6,531
PPGR3_5	125	0,399	2,945	10,362
PPGR3_5	123	0,355	2,982	15,201
PPGR3_10	127	0,405	2,781	8,528
PPGR3_10	125	0,384	2,992	12,128
PPGR3_10	127	0,343	3,033	17,650

Com base nas tabelas 14 e 15, é possível observar que o coeficiente n das amostras é um número entre 2,552 (PP cristalizado a 123°C) e 3,157 (PPGR1_10 cristalizado a 125°C), apontando um crescimento de cristal de morfologia bidimensional e tridimensional.

O aumento da taxa de cristalização K_c e o decréscimo do tempo de meia-vida $t_{1/2}$ com a diminuição da temperatura de cristalização foi observado em todas as amostras, revelando que quanto mais próxima da temperatura de fusão do polímero estiver a temperatura de cristalização, mais lento se dará o processo de cristalização. Este fato pode ser atribuído a maior mobilidade das cadeias poliméricas a temperaturas mais próximas da temperatura de fusão do polímero, dificultando assim o processo de cristalização.

Foi observado que na temperatura de cristalização de 127°C, o compósito PPGR1_10 apresentou a maior taxa de cristalização, 10,905 min^{-1} , e a menor foi apresentada pelo compósito PPNF_1, 3,140 min^{-1} . Já na temperatura de cristalização de 125°C, novamente o compósito PPGR1_10 apresentou a maior taxa de cristalização, 18,209 min^{-1} , e a menor foi também apresentada pelo compósito PPNF_1, 3,671 min^{-1} . Na temperatura de 123°C, o compósito PPGR2_10 apresentou a maior taxa de cristalização, 23,872 min^{-1} , e a menor, 3,749 min^{-1} , foi apresentada novamente pelo compósito PPNF_1.

Pelos dados encontrados, confirma-se a observação de que quando maior a fração volumétrica de carga no compósito e quando menor a temperatura de cristalização, maior é a taxa de cristalização K_c e, conseqüentemente, menor o tempo de meia-vida $t_{1/2}$.

Já com relação à temperatura de fusão da matriz polimérica, pela análise dos termogramas apresentados na figura 32, observam-se picos endotérmicos em torno de 167°C tanto para a resina PP quanto para os compósitos PPNF, PPGR1, PPGR2 e PPGR3. Portanto, a presença das cargas negro de fumo, grafite 1, grafite 2 e grafite 3 na matriz polimérica não apresentou influência significativa na temperatura de fusão do polipropileno.

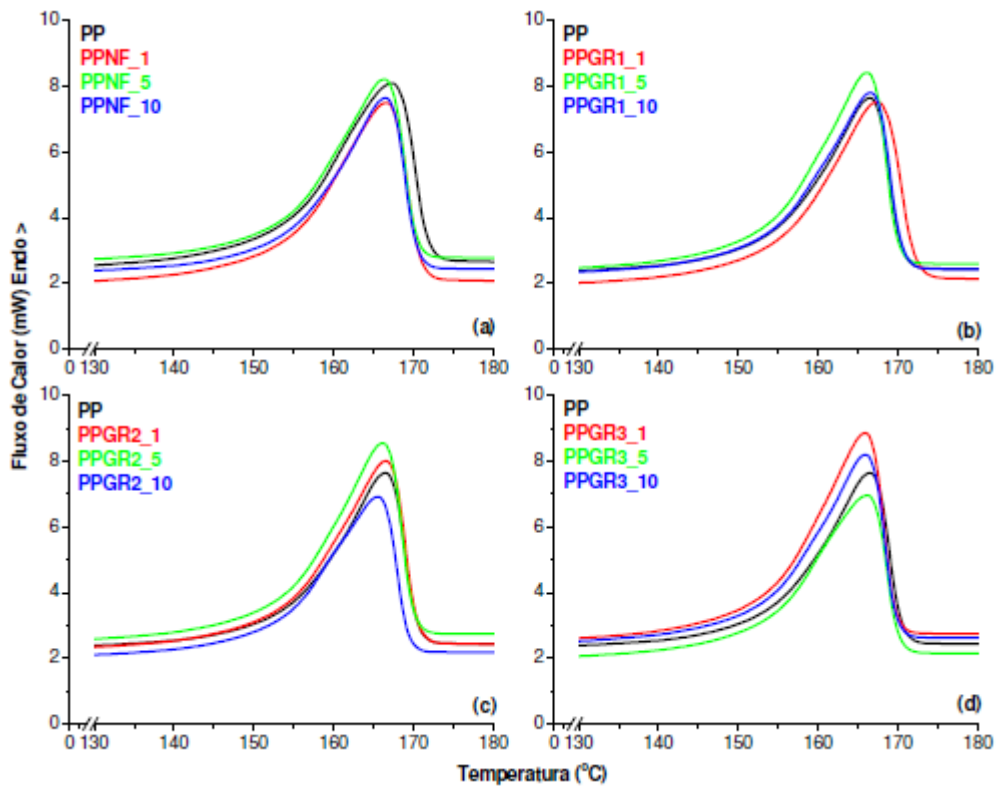


Figura 32. Termograma de aquecimento para o PP e compósitos PPNF, PPGR1, PPGR2 e PPGR3.

4.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

Pela análise do termograma da resina PP (perfil de degradação por aquecimento em atmosfera de nitrogênio), curva de cor preta nos gráficos da figura 33, verifica-se que a mesma decompõe-se termicamente em uma única etapa, tendo início em aproximadamente 410°C e término em aproximadamente 520°C. Ao final do processo (1000°C) restam cerca de 0,21% de resíduo. Percebe-se também que a adição das cargas na matriz polimérica não alterou o perfil de decomposição do polímero, curvas de cor vermelha, verde e azul. O polímero continua decompondo em apenas uma etapa, diferindo apenas nas temperaturas de início e término da decomposição conforme se observa nas figuras 33-a, b, c e d.

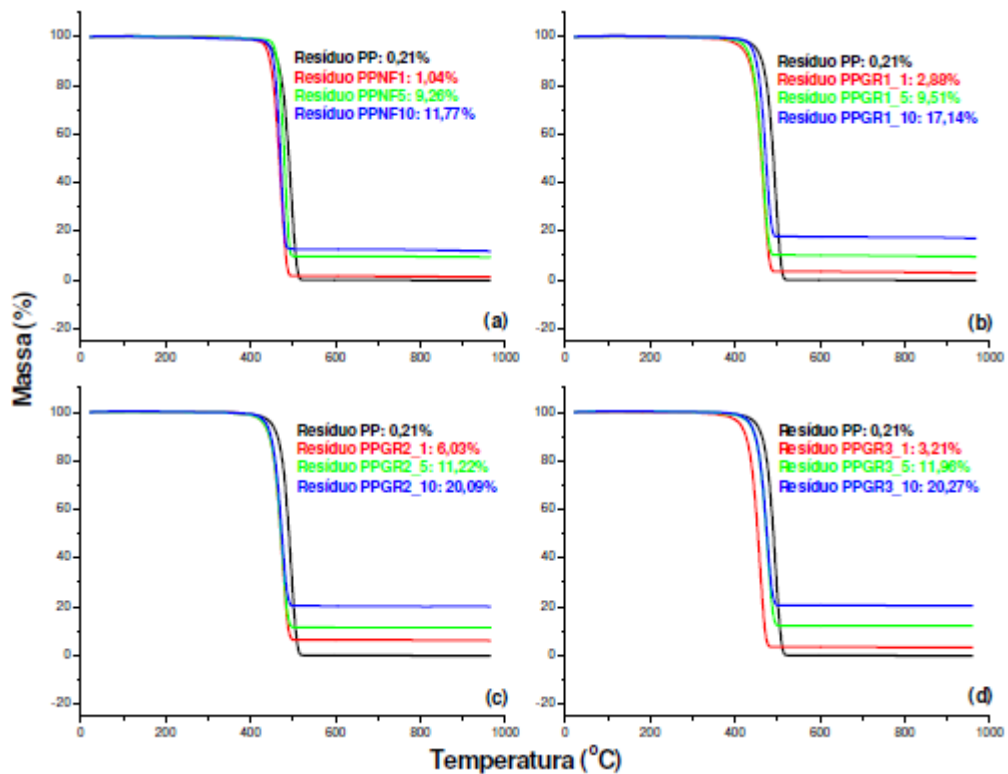


Figura 33. Comportamento termogravimétrico do PP e compósitos PPNF (a), PPGR1 (b), PPGR2 (c) e PPGR3 (d).

Segundo dados da tabela 16 para a temperatura de degradação no ponto médio (T_{MP} - pico da primeira derivada da curva de perda de massa), foi observado que a adição de negro de fumo, grafite 1, grafite 2 e grafite 3, ocasionou uma diminuição da estabilidade térmica do polímero. A T_{MP} da resina PP foi de 495,67°C, já o compósito PPGR1_1 apresentou a menor temperatura de degradação no ponto médio, 472,7°C, enquanto que o compósito PPNF_5 a maior, 476,95°C.

Os resultados obtidos pelo TGA também podem ajudar a verificar a homogeneização dos compósitos. Nesta análise vale ressaltar que o resíduo real encontrado é referente à fração mássica de carga adicionado à matriz polimérica. Portanto, para fins de comparação, os dados apresentados na tabela 15 como resíduo teórico nada mais são que a equivalência da fração volumétrica (1, 5 e 10%) com a fração mássica de cada carga. Observam-se diferenças mínimas entre os valores de resíduo real e teórico na maioria dos compósitos, exceto para os compósitos PPNF_1, PPNF_10, PPGR2_1 e PPGR3_1, onde a diferença encontrada foi significativa. Porém, deve-se levar em consideração que este é resultado único, e não a média de várias determinações.

Tabela 16. Temperatura de degradação no ponto médio e percentual de resíduo para o PP, PPNF, PPGR1, PPGR2 e PPGR3 nas três frações volumétricas estudadas.

Compósitos	T_{MP} (°C)	Resíduo Real (%)	Resíduo Teórico (%)
PP	495,67	0,21	0,00
PPNF_1	473,63	1,04	2,26
PPNF_5	476,95	9,26	10,77
PPNF_10	473,83	11,77	20,31
PPGR1_1	472,70	2,88	2,47
PPGR1_5	474,42	9,51	11,64
PPGR1_10	476,67	17,14	21,76
PPGR2_1	473,98	6,03	2,67
PPGR2_5	475,88	11,22	12,49
PPGR2_10	475,93	20,09	23,15
PPGR3_1	473,48	3,21	2,53
PPGR3_5	474,42	11,96	11,90
PPGR3_10	474,50	20,27	22,19

4.7 Análise Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Pela análise das figuras 34, 35, 36, 37 e 38, percebe-se uma boa dispersão das cargas na matriz polimérica, indicando que o processo de fabricação conferiu uma homogeneização adequada aos componentes do material compósito.

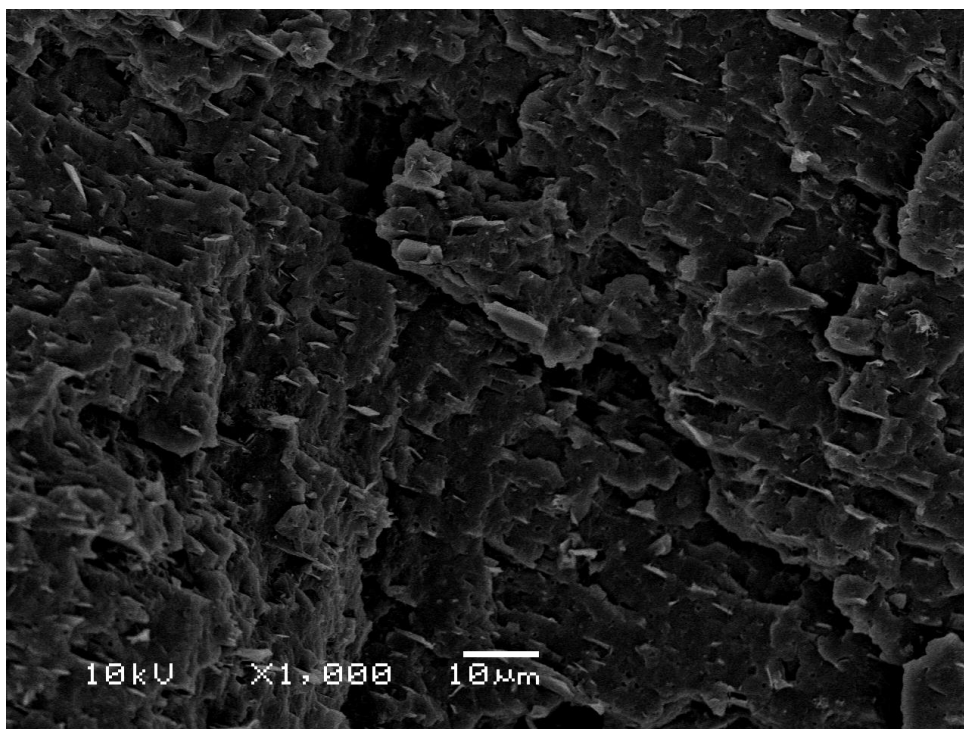


Figura 34. Microscopia eletrônica de varredura para o composto PPGR1_10 (tamanho médio de partícula de 4,64 μm).

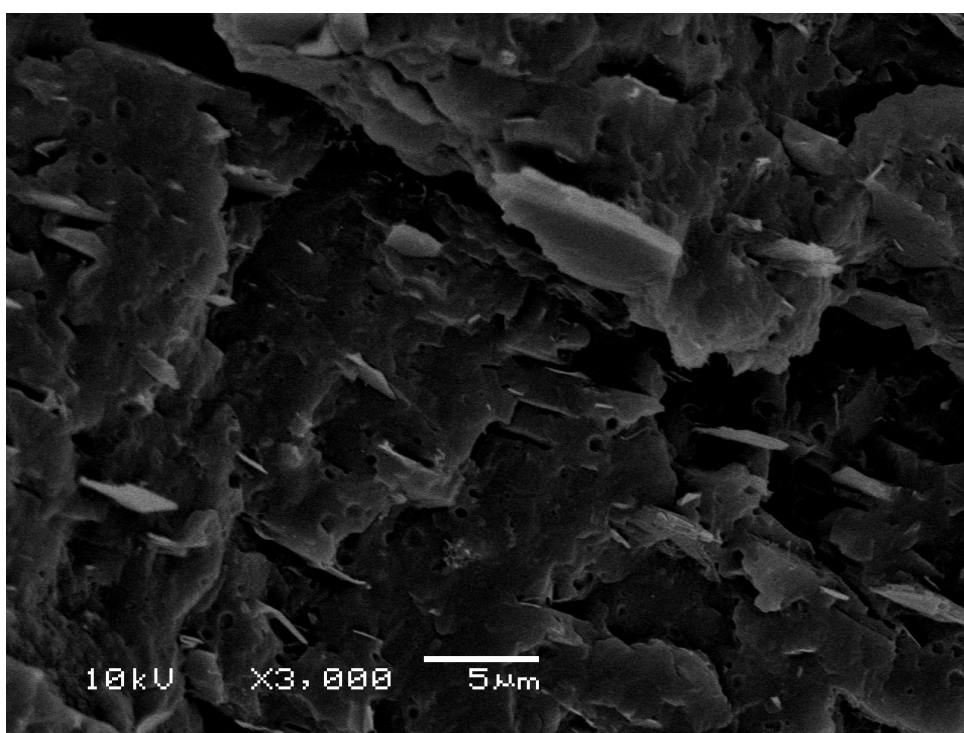


Figura 35. Microscopia eletrônica de varredura para o composto PPGR1_10 (tamanho médio de partícula de 4,64 μm)-

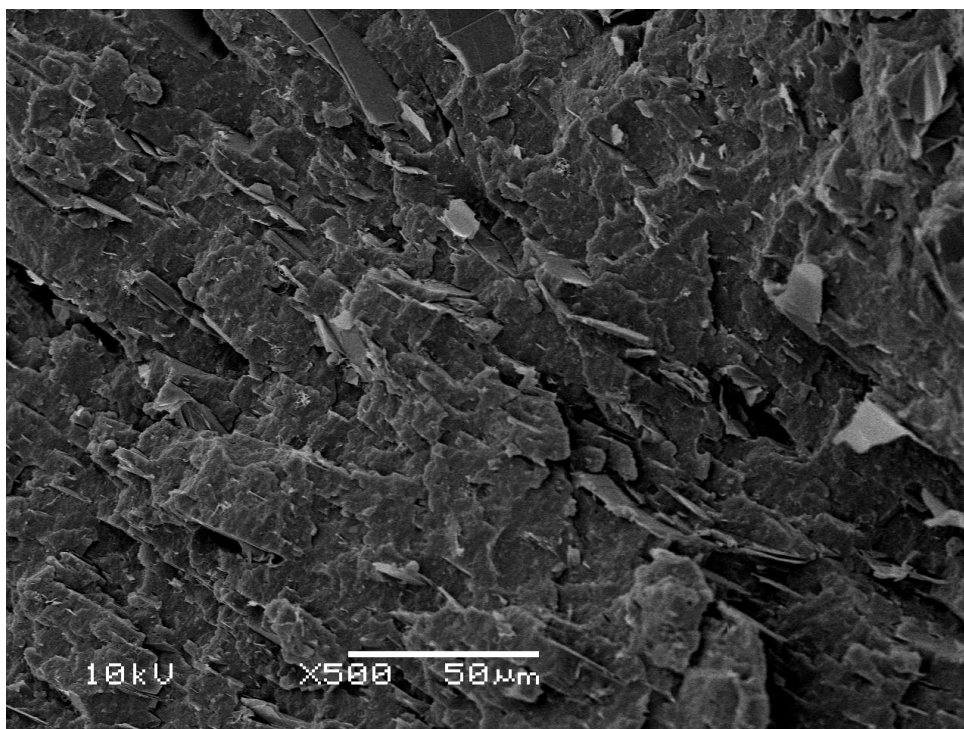


Figura 36. Microscopia eletrônica de varredura para o composto PPGR2_10 (tamanho médio de partícula de 26,02 μm).

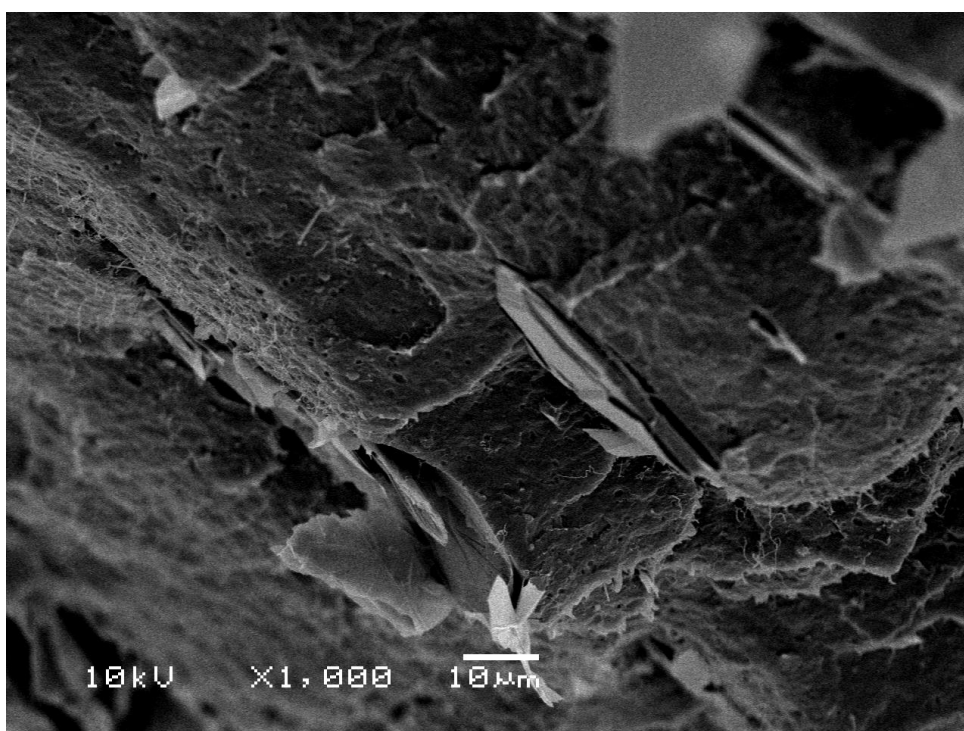


Figura 37. Microscopia eletrônica de varredura para o composto PPGR3_5 (tamanho médio de partícula de 83,08 μm).

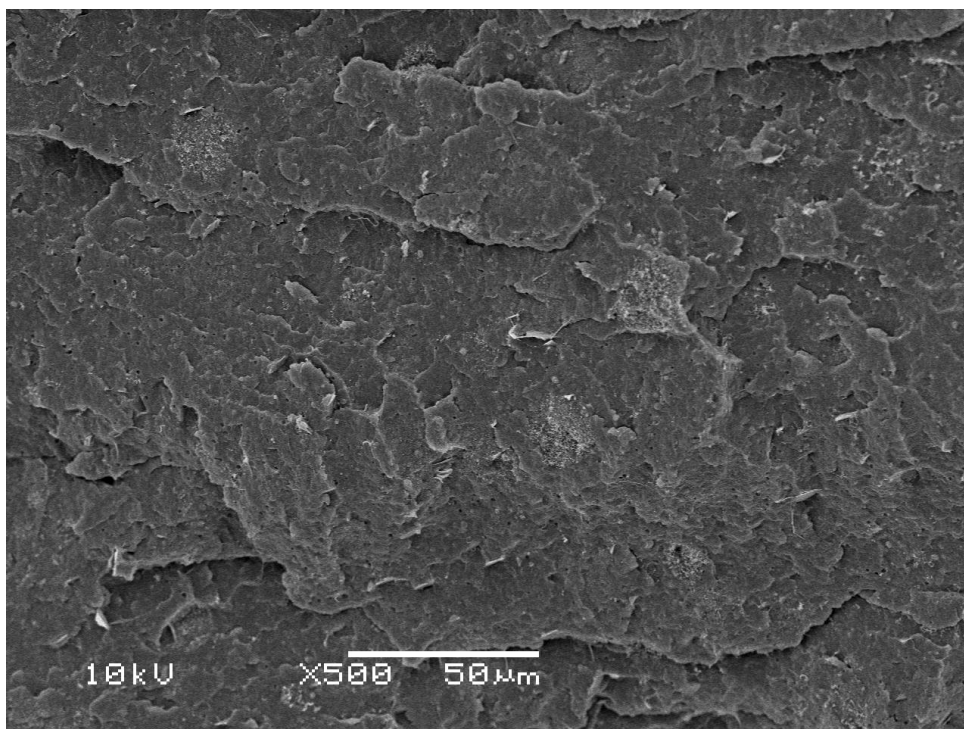


Figura 38. Microscopia eletrônica de varredura para o compósito PPNF_5 (tamanho médio de partícula de 6,81 μm)-

As figuras 39, 40 e 41, mostram no detalhe os diferentes tamanhos de partícula dos grafites empregados nesse estudo.

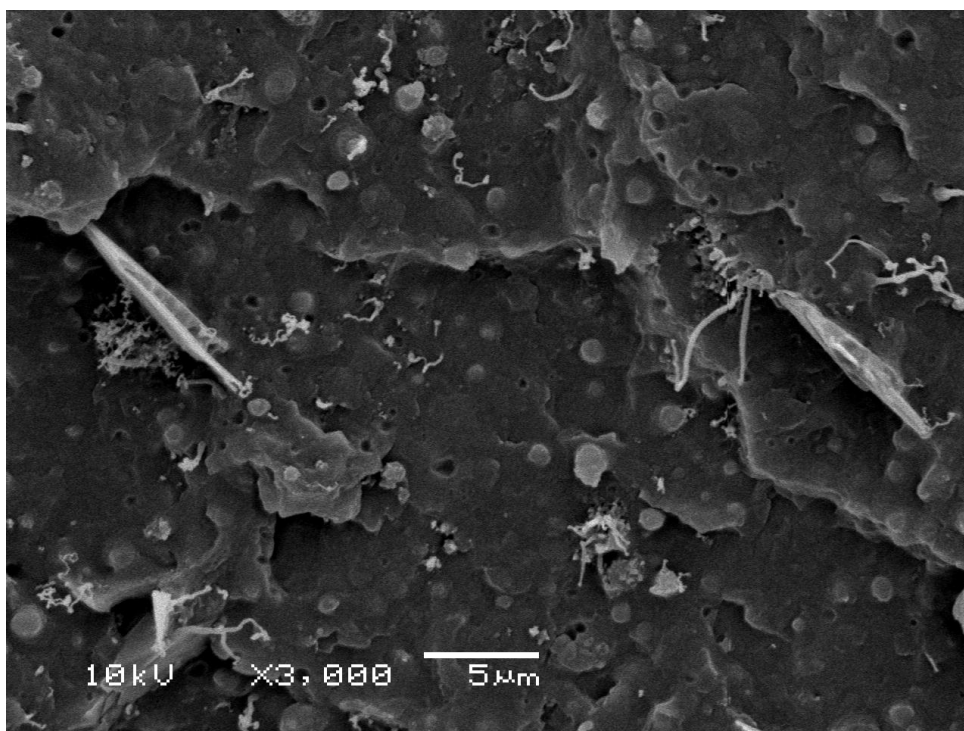


Figura 39. Microscopia eletrônica de varredura para o compósito PPGR1_1 (tamanho médio de partícula de 4,65 μm).



Figura 40. Microscopia eletrônica de varredura para o compósito PPGR2_5 (tamanho médio de partícula de 26,02 µm).

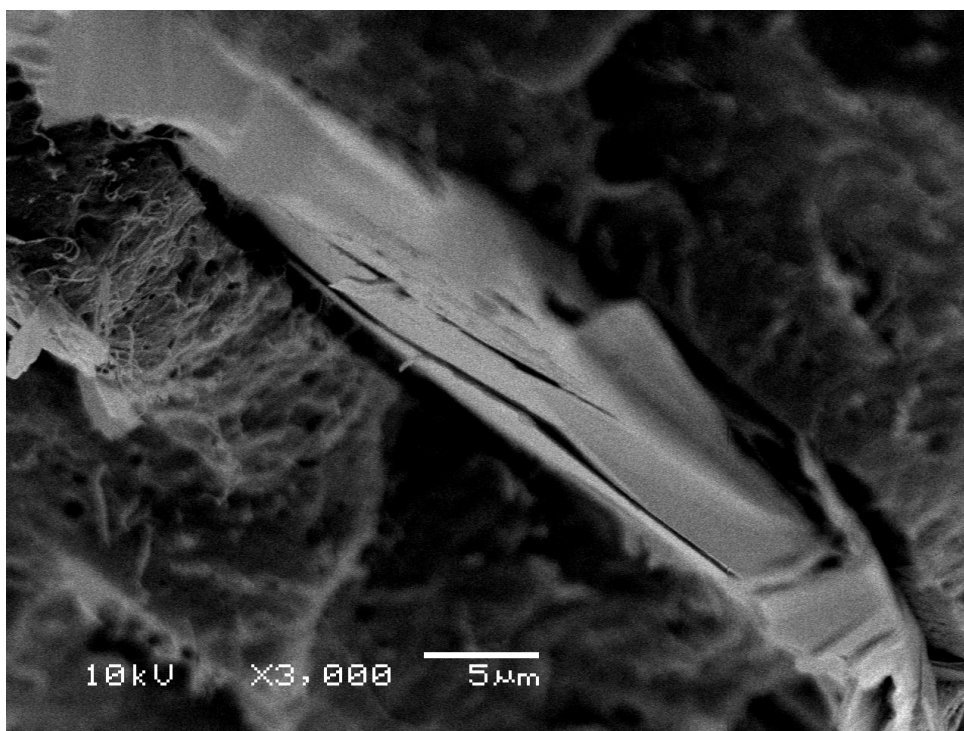


Figura 41. Microscopia eletrônica de varredura para o compósito PPGR3_5 (tamanho médio de partícula de 83,08 µm).

5. CONCLUSÕES

Diferentes teores de negro de fumo e grafite diferindo no tamanho de partícula foram processados (extrusão e injeção) com polipropileno copolímero formando compósitos poliméricos. O efeito desta incorporação nas propriedades térmicas como condutividade térmica, temperatura de deflexão térmica, temperatura de fusão e na cinética de cristalização isotérmica foi verificado e os parâmetros cinéticos avaliados.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram que o processo de fabricação empregado conferiu uma boa homogeneização entre os componentes dos compósitos.

A condutividade térmica dos compósitos processados é diretamente proporcional ao teor de carga, ou seja, com o aumento do teor de carga ocorre um aumento na condutividade do compósito. Entretanto, devido a fatores como a facilidade ou não da formação dos caminhos condutores, da adesão interfacial e do efeito sinérgico entre os componentes do sistema, este aumento ocorre de forma não linear. Em congruência com os resultados obtidos por H. Serkan, também se constatou que quanto maior o tamanho de partícula do grafite, maior a condutividade térmica do compósito, a exceção do compósito PPGR3 a 1% de grafite, que mesmo tendo tamanho de partícula maior que os grafite 1 e grafite 2 apresentou condutividade térmica mais baixa na mesma fração volumétrica de carga.

A adição de grafite apresentou melhores resultados na condutividade térmica que a adição de negro de fumo, sendo que o compósito PPGR3_10 apresentou uma condutividade térmica na ordem de 0,283 W/m.K, um incremento de 47,4% comparado com a condutividade térmica do polipropileno. Em relação aos modelos teóricos de predição da condutividade térmica, tendo em vista algumas discrepâncias com os dados experimentais em determinadas frações volumétricas de carga nos compósitos, principalmente nos compósitos com tamanho de partícula maior, os modelos de Maxwell, Lewis e Nielsen e Lewis e Nielsen modificado não se mostraram adequados para prever a condutividade térmica de compósitos PP + negro de fumo e PP + grafite nas frações volumétricas de carga estudadas.

A incorporação de negro de fumo e grafite na matriz polimérica do PP resultou em um incremento na temperatura de deflexão térmica, já que a presença de cargas dificulta o movimento das cadeias poliméricas. O compósito PPGR3_10

apresentou a maior HDT, representando um incremento de 20,7% em relação ao PP virgem, enquanto a adição de 1% de negro de fumo no PP praticamente não alterou sua HDT, passando de 99,0°C para 100,4°C.

A adição de negro de fumo e grafite influenciou o comportamento cinético de cristalização da matriz polimérica de PP. Para os quatro tipos de cargas estudadas, quanto maior a fração volumétrica de carga na matriz polimérica, maior o efeito sobre a nucleação, ou seja, maior a taxa de cristalização e menor o tempo de meia-vida dos cristais. As exceções ficaram por conta dos compósitos PPNF_1, PPNF_5 e PPGR1_1, onde se observou diminuição da taxa de cristalização frente ao PP virgem. Por outro lado quanto menor a temperatura de cristalização, maior a taxa de cristalização e menor o tempo de meia-vida.

A equação de Avrami se mostrou bastante satisfatória para descrever o comportamento isotérmico de cristalização dos compósitos, dado pelo comportamento praticamente linear do gráfico $\text{Log}[-\ln(1-X_t)]$ em função do logaritmo do tempo ($\text{Log } t$). O expoente de Avrami indicou um processo de nucleação heterogêneo para todos os compósitos e apontou um crescimento de cristal com morfologia bidimensional e tridimensional.

Por fim, a presença das cargas na matriz polimérica não apresentou influência significativa na temperatura de fusão do polipropileno, observando-se picos endotérmicos em torno de 167°C tanto para a resina PP quanto para os compósitos PPNF, PPGR1, PPGR2 e PPGR3.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilizar outros métodos de preparação dos compósitos, por exemplo, mistura a frio e moldagem por compressão e analisar a influência na condutividade térmica em função da maior possibilidade de formação de caminhos condutores.
- Utilizar outros tipos de cargas condutoras, como por exemplo cobre, nitrato de boro, fibras e nano tubos de carbono.
- Utilizar outros tipos de matriz polimérica com diferente grau cristalinidade.
- Analisar a influência da adição das cargas também nas propriedades mecânicas do compósito formado.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. HARPER, C. A. **Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites**. 4^a ed. New York: McGraw-Hill, 2002.
2. CALLISTER, W. D. JR. **Ciência e Engenharia de Matérias: Uma Introdução**. 5.ed. Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2002.
3. AMICO, S. C. **Apostila de Compósitos I**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais, 2008.
4. NETO, F. L.; PARDINI, L. C. **Compósitos Estruturais**. 1.ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda., 2006.
5. WENYING, Z.; SHUHUA, Q.; HAIDONG, L.; SHIYU, S. **Study on insulating thermal conductive BN/HDPE composites**. *Thermochimica Acta*, v. 452, n. 1, p. 36-42, 2007.
6. SHU-HUI, X.; BAO-KU, Z.; JU-BIAO L. XIU-ZHEN, W.; ZHI-KANG, X.; **Preparation and properties of polyimide/aluminum nitride composites**. *Polymer Testing*, v. 23, n. 7, p. 797-801, 2004.
7. KRUPA, I.; BOUDENNE, A.; IBOS, L. **Thermophysical properties of polyethylene filled with metal coated polyamide particles**. *European Polymer Journal*, v. 43, n. 6, p. 2443-2452, 2007.
8. OLIVARES, A.; REKSTAD, J.; MEIR, M.; KAHLEN, S.; WALLNER, G. **A test procedure for extruded polymeric solar thermal absorbers**. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 92, n. 4, p. 445-452, 2008.
9. TSILINGIRIS, P. T. **Heat transfer analysis of low thermal conductivity solar energy absorbers**. *Applied Thermal Engineering*, v. 20, p. 1297-1314, 1999.

10. DUFFIE, J.A.; BECKMAN, W.A. **Solar Engineering Thermal Processes**. New York: Wiley, 1980.
11. TSILINGIRIS, P. T. **Back absorbing parallel plate polymer absorbers in solar collector design**. Energy Conversion and Management, v. 43, n. 1, p. 135-150, 2002.
12. ZHANG, Z.; FANG, X. **Study on paraffin/expanded graphite composite phase change thermal energy storage material**. Energy Conversion and Management, v. 47, n. 3, p. 303-310, 2006.
13. SUZHU, Y.; PETER, H.; XIAO, H. **Thermal conductivity of polystyrene-aluminum nitride composite**. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 33, n. 2, p. 289-292, 2002.
14. GRUJICIC, M.; ZHAO, C.L.; DUSEL, E.C. **The effect of thermal contact resistance on heat management in the electronic packaging**. Applied Surface Science, v. 246, n. 1-3, p. 290-302, 2005.
15. FINAN, J. M. **Thermally Conductive Thermoplastics**. Plastics Engineering - LNP Engineering Plastics, Inc, p. 1-4, 2000.
16. WEIDENFELLER, B.; HOFER, M.; SCHILLINGB, F.R. **Cooling behaviour of particle filled polypropylene during injection moulding process**. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 36, n. 3, p. 345-351, 2005.
17. AMARASEKERA, J. **Conductive plastics for electrical and electronic applications**. Reinforced Plastics, 2005.
18. BOUDENNE, A.; IBOS, L.; FOIS, M.; MAJESTÉ, J.C.; GÉHIN, E. **Electrical and thermal behavior of polypropylene filled with copper particles**. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 36, n. 11, p. 1545-1554, 2005.

19. KRUPA, I.; NOVÁK, I.; CHODÁK, I. **Electrically and thermally conductive polyethylene/graphite composites and their mechanical properties**. Synthetic Metals, v. 145, n. 2-3, p. 245-252, 2004.
20. GUNGOR, A. **Mechanical properties of iron powder filled high density polyethylene composites**. Materials & Design, v. 28, n. 3, 2007, p. 1027-1030, 2006.
21. LI, Y.; WANG, S.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y. **Crystallization Behavior of Carbon Black-Filled Polypropylene and Polypropylene-Epoxy Composites**. Journal of Applied Polymer Science, v. 102, n. 1, p. 104–118, 2006.
22. MUCHA, M.; KRÓLIKOWSKI, Z. **Application of DSC to Study Crystallization Kinetics of Polypropylene Containing Fillers**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 74, n. 2, p. 549-557, 2003.
23. CARVALHO, M. C.; BRETAS, R. E. S. **Determinação da constante cinética de cristalização não-isotérmica de polipropilenos modificados com ácido acrílico e anidrido maléico**. Polímeros: Ciência e tecnologia, v. 16, n. 04, p. 305-311, 2006.
24. ASTM Standard D3878-01. **Standard terminology for composite materials**. ASTM International, U.S.A., 2001.
25. BITTENCOURT, C. B. **Procedimento de ensaio para avaliar propriedades ao cisalhamento de materiais compósitos - método da viga com entalhe em v**. Trabalho de Diploma. Escola Federal de Engenharia de Itajubá, 2001.
26. CHANDA, M.; ROY, S. K. **Plastics Technology Handbook**. 4ª Edição. New York: Taylor & Francis Group, 2007.
27. WHELAN, T.; GOFF, J. **Injection Molding of Engineering Thermoplastics**. Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.
28. PASQUINI, N. **Polypropylene Handbook**. Hanser Publications, 2ª Edição, 2005.

29. LUZURIAGA, S.; KOVÁŘOVÁ, J.; FORTELNÝ, I. **Degradation of pre-aged polymers exposed to simulated recycling: Properties and thermal stability.** *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, n. 6, p. 1226-1232, 2005.
30. FRIED J. R. **Polymer Science and Technology.** New Jersey: Editora Prentice-Hall do Brasil, Ltda, RJ, p. 294, 1995.
31. FIEBIG, J.; GAHLEITNER, M.; WOLFSCHWENGER, J. **Ageing of polypropylene: processes and consequences.** *Polymer Testing*, p. 257-266, 1999.
32. WHELAN, T. **Polymer Technology Dictionary.** London: Chapman & Hall, 1994.
33. WYPYCH, G. **Handbook Of Fillers.** 2° Edição. Toronto-New York: ChemTec Publishing - Plastics Design Library, 2000.
34. AHMED, S.; JONES, F. R. **A review of particulate reinforcement theories for polymer composites.** *Journal of Materials Science*, v. 25, p. 4933-4942, 1990.
35. LUYT, A.S.; MOLEFI, J.A.; KRUMP, H. **Thermal, mechanical and electrical properties of copper powder filled low-density and linear low-density polyethylene composites.** *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, n. 7, p. 1629-1636, 2005.
36. NOVÁK, I.; KRUPA, I.; JANIGOVA, I. **Hybrid electro-conductive composites with improved toughness, filled by carbon black.** *Carbon*, v. 43, n. 4, p. 841-848, 2005.
37. YUI, H.; WU, G.; SANO, H.; SUMITA, M.; KINO, K. **Morphology and electrical conductivity of injection-molded polypropylene/carbon black composites with addition of high-density polyethylene.** *Polymer*, v. 47, n. 10, p. 3599-3608, 2006.
38. MARK, H. F. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology.** 3ª Edição New York: Wiley-Interscience, 2004.

39. NOVÁK, I.; KRUPA, I. ***Electro-conductive resins filled with graphite for casting applications.*** European Polymer Journal, v. 40, n. 7, p. 1417-1422, 2004.
40. MANRICH, S. ***Processamento de Termoplásticos: Rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes.*** São Paulo, Editora Artliber, 2005.
41. STRONG, B. A. ***Plastics Materials and Processing***, 2ª Edição, New Jersey: Editora Prentice-Hall, 2000.
42. MARINHO, J. R. D., ***Macromoléculas e polímeros.*** Manole: São Paulo, 2005.
43. PARROTT, J. E.; STUCKES, A. D. ***Thermal Conductivity of Solids.*** Pion Limited, London, 1975.
44. BERMAN, R. ***Thermal Conduction in Solids.*** Claredon, Oxford, 1976.
45. AGARI, Y.; UNO, T. ***Thermal Conductivity of Polymer Filled with Carbon Materials: Effect of Conductive Particle Chains on Thermal Conductivity.*** Journal of Applied Polymer Science, V. 30, p. 2225-2236, 1985.
46. AGARI, Y. UEDA, A.; NAGAI, S. ***Thermal Conductivities of Composites in Several Types of Dispersion Systems.*** Journal of Applied Polymer Science, V. 42, p. 1655-1669, 1991.
47. KRUPA, I.; CHODÁK, I. ***Physical properties of thermoplastic/graphite composites.*** European Polymer Journal, v. 37, n. 11, p. 2159-2168, 2001.
48. AGARI, Y.; UEDA, A.; TANAKA, M.; NAGAI, S. ***Thermal conductivity of a polymer filled with particles in the wide range from low to super-high volume content.*** Journal of Applied Polymer Science, v. 40, p 929-941, 1990.
49. WENYING, Z.; SHUHUA, Q.; QUNLI, A.; HONGZHEN, Z.; NAILIANG, L. ***Thermal conductivity of boron nitride reinforced polyethylene composites.*** Materials Research Bulletin, v. 42, n. 10, p. 1863-1873, 2007.

50. TEKCE, H. S.; KUMLUTAS, D.; TAVMAN, I. H. ***Effect of Particle Shape on Thermal Conductivity of Copper Reinforced Polymer Composites***. Journal of Reinforced Plastics and Composites, v. 26, n. 1, p. 113-121.
51. PROGELHOF, R. C.; THRONE, J. L.; RUETSCH, R. R. ***Methods of Predicting Thermal Conductivity of Composite Systems: A Review***. Tech. Pap., Reg. Tech. Conf. Soc. Plast. Eng., 1975.
52. LEWIS, T.; NIELSEN, L. ***Dynamic Mechanical Properties of Particulate-filled Polymers***. Journal of Applied Polymer Science, v.14, p. 1449-1471, 1970.
53. BASSETT, D.C. ***Principles of Polymer Morphology***. Nova York, Cambridge University Press, 1981.
54. CANEVAROLLO, S.V. Jr. ***Ciência dos Polímeros. Um texto básico para tecnólogos e engenheiros***. Comportamento Térmico dos Polímeros. SP: Editora Artliber, p.127-137, 2004.
55. WUNDERLINCH, B. ***Macromolecular Physics. Crystal, Morphology, Defects***. v.1.Nova York, p.178, 1973.
56. KUCEROVÀ, J. ***Nucleating and clarifying agents for polymer***. Tese de bacharelado. Univerzita Tomase Bati ve Zline, 2008.
57. Rabello, M. S. ***Aditivação de Polímeros***. São Paulo: Artliber, p.159-171, 2001.
58. HOFFMAN, J. D., DAVIS, G. T., LAURITZEN, J. I. ***Treatise on Solid State Chemistry***. v. 3, p. 497-614, Hannay, N. B., Ed., Plenum Press, New York, 1976.
59. FATOU, J. G. ***Encyclopedia of Polymer Science and Engineering***. Ed., John Wiley & Sons: USA, 1986.

60. ARNALDO T. L.; ARNAL, M. L.; ALBUERNE, J.; MULLER, A. **DSC isothermal polymer crystallization kinetics measurements and the use of the Avrami equation to fit the data: Guidelines to avoid common problems.** Polymer Testing v. 26, p. 222-231, 2007.
61. AVRAMI, M. **Kinetics of phase change. II. Transformation-time relations for random distribution of nuclei.** J. Chem. Phys., v.8, p. 212, 1940.
62. BRITOI, A. C.; VINHASI, G. M.; ALMEIDA, Y. B. M.; WELLENI, M. R.; CANEDOII, E. L.; RABELLOII, M. S. **Efeito da adição de PHB na cristalização a frio do PET.** Polímeros, v.22, n. 2, 2012.
63. KRISTIANSENA, P.E.; HANSENB, E.W.; PEDERSENA, B. **Isothermal crystallization of polyethylene monitored by in situ NMR and analyzed within the “Avrami” model framework.** Polymer, v. 42, n. 5, p. 1969-1980, 2001.
64. GUIMARÃES, L. M.; ZANOTTO; E. D. **Cristalização e taxa crítica de resfriamento para vitrificação do poli(sebacato de decamitileno).** Quim. Nova, v. 26, n. 2, p. 202-207, 2003.
65. SUPAPHOL, P.; **Kinetics of Isothermal Crystallization of Syndiotactic Polypropylene: Avrami and Urbanovici-Segal Analyses.** ANTEC, v. 2, 2001.
66. SILVESTRE, C.; DI LORENZO, M. L.; DI PACE, E. **Crystallization of polyolefins Enciclopedia.** Marcel Dekker, 2000.
67. HIEMENZ, P.C. **Polymer Chemistry: The Basic Concepts.** New York: Marcel Dekker, p. 219, 1984
68. NAGARAJAN, K.; LEVON, K.; MYERSON A. S.; **Nucleating Agents in Polypropylene.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 59, p. 497-508, 2000.

69. EIRAS, D.; PESSAN, L. A. ***Influence of calcium carbonate nanoparticles on the crystallization of polypropylene***. Mat. Res. v.12, n. 4, São Carlos, 2009.
70. PRADELL, T.; CRESPO, D.; CLAVAGUERA, N., CLAVAGUERA-MORA, M. T. ***Diffusion controlled grain growth in primary crystallization: Avrami exponents revisited***. Journal of Physics: Condensed Matter, v. 10, n. 17, 1998.
71. CHEN, J.; SUN, Q.; ZOU, Y.; XUE, G. ***DSC studies on the melting crystallization of polyethylenes prepared from alkanes of varying molecular size***. Polymer, v.43, n. 25, p. 6887-6891, 2002.
72. LIUA, H.; HUANGA, Y.; YUANA, L.; HEA, P.; CAIA, Z.; SHENA, Y.; XUB, Y.; YUD,Y.; XIONGA, H. ***Isothermal crystallization kinetics of modified bamboo cellulose/PCL composites***. Carbohydrate Polymers, v. 79, n. 3, p. 513–519, 2010.
73. ZOU, P.; TANG, S. W.; FU, Z. Z.; XIONG, H. G. ***Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of modified rape straw flour/high-density polyethylene composites***. International Journal of Thermal Sciences, v. 48, p. 837-846, 2009.
74. MOTTA FREITAG, C. P. ***Estudo do processo de cristalização e das propriedades de poliuretanos termoplásticos com agentes nucleantes***. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, UFRGS, 2009.
75. AZEREDO, A. P. ***Estudo e avaliação de diferentes nucleantes na morfologia e nas propriedades de polipropileno***. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, UFRGS, 2010.
76. MOURA, M. J.; FIGUEIREDO, M. M. ***Aplicação das Técnicas de Picnometria de Gás e de Porosimetria de Mercúrio à Caracterização da Madeira de E. globulus***. Silva Lusitana, v. 10, n. 2, pp. 207-216, 2002.
77. WEBER, E. H., ***Development and Modeling of Thermally Conductive Polymer-Carbon Composites***. Michigan Technological University, 2001.

78. LIAO, R. G., YANG, B., YU, W., & ZHOU, C. ***Isothermal cold crystallization kinetics of polylactide/nucleating agents***. Journal of Applied Polymer Science, v. 104, p. 310-317, 2007.
79. COSTA, H. M.; ANDRADE, M. C.; LESSAL, M. D.; RAMOS, V. D. ***Non-isothermal crystallization kinetics of high-density polyethylene (HDPE) scraps***. Polímeros v.24 no.4 São Carlos jul/ago, 2014.
80. RORIGUES, A.; CARVALHO, M. B.; PINHEIRO, L. A.; BRETAS, R. E. S.; CANEVAROLO, S. V.; MARINI, J. ***Effect of compatibilization and reprocessing on the isothermal crystallization kinetics of polypropylene/wood flour composites***. Polímeros vol.23 no.3 São Carlos maio, 2013.
81. BRITO, A. C.; VIINHAS, G. M.; ALMEIDA, Y. M. B.; WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L.; RABELLO, M. S. ***Effect of PHB on cold crystallization of PET***. Polímeros vol.22 no.2 São Carlos março, 2012.