

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 - PPGEM

Compósito de Polipropileno com Nanocarga

MÁRCIA REGINA WASCHBURGER

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2006

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 - PPGEM

Compósito de Polipropileno com Nanocarga

Márcia Regina Waschburger
LICENCIADA EM QUÍMICA

Trabalho realizado no Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) do Departamento de Materiais (DEMAT) da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM e do Departamento de Desenvolvimento de Produto da Ipiranga Petroquímica S.A, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2006

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Maria Madalena de Camargo Forte

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Telmo Francisco Manfron Ojeda – CEPPEP/ULBRA – Canoas/RS

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira – PPGEM/UFRGS – Porto Alegre/RS

Prof. Dr. Sandro Campos Amico – PPGEM/UFRGS - Porto Alegre/RS

Prof. Dr. Antônio Cezar Faria Vilela

Coordenador do PPGEM

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Arno e Eni, externo minha imensa gratidão pelo privilégio de ter tido acesso à educação, sei que esta opção fez com que vocês abdicassem de muitas coisas na vida. Ao meu amor, Carlos Henrique, pela compreensão e incentivo durante a elaboração desta dissertação.

AGRADECIMENTOS

À professora Maria Madalena de Camargo Forte pelos conhecimentos transmitidos e orientação em todas as etapas desta dissertação.

À Ipiranga Petroquímica S.A, Departamento de Desenvolvimento de Produto, na pessoa de seu gestor, Rosina Coimbra, pela oportunidade e apoio para realização do mestrado.

Aos meus colegas do Departamento de Desenvolvimento de Produto, Luciano Endres, Tamara Dinardi e Cristóvão de Lemos pelo incentivo e apoio técnico, a Moisés Werlang, pelo auxílio nas fases de planejamento e interpretação e, principalmente, a Carlos Wolf pelas inúmeras manifestações de incentivo e apoio.

Às amigas Adriana Benetti, Adriana Franceschi, Rita de Cássia Sarmento e Patrícia Krey pela amizade e estímulo.

A Beplast Ind. Com. Plásticos Ltda, na pessoa de seu diretor técnico, Sr. Alexandre Melhado, pelo preparo do master utilizado numa das etapas desta dissertação e a Amaral Comércio e Representação Ltda, na pessoa do Sr. Leandro Scherer, pela doação de uma das argilas utilizadas na obtenção das amostras avaliadas nesta dissertação.

À André Sartori, Alexandro Neis e Fernando Silveira pelo auxílio na análise de microscopia. E a todos aqueles que de alguma forma colaboraram na elaboração deste trabalho, o meu agradecimento.

TRABALHO APRESENTADO EM CONGRESSO

WASCHBURGER, M. R.; FORTE, M. M. C.; ENDRES, L. “Mechanical Behavior of Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites”, 41º Simpósio Internacional de Macromoléculas – MACRO 2006, resumo nº 1344. Rio de Janeiro. 2006.

SUMÁRIO

<u>ÍNDICE DE FIGURAS</u>	IX
<u>ÍNDICE DE TABELAS</u>	XI
<u>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</u>	XII
<u>RESUMO</u>	XIV
<u>ABSTRACT</u>	XV
<u>1 INTRODUÇÃO</u>	1
<u>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</u>	4
<u>2.1 NANOCOMPÓSITOS</u>	4
<u>2.1.1 NANOPARTÍCULAS INORGÂNICAS</u>	5
<u>2.1.2 MONTMORILONITA</u>	7
<u>2.1.3 ROTAS DE OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS</u>	9
<u>2.1.3.1 Intercalação por Fusão (<i>Melt Compounding</i>)</u>	10
<u>2.1.3.2 Processo de Esfoliação/adsorção</u>	11
<u>2.1.3.3 Dispersão do Polímero em Materiais Micro e Mesoporosos</u>	12
<u>2.1.3.4 Preparação de nanocompósitos <i>in Situ</i></u>	13
<u>2.1.3.4.1 Reações Sol-Gel</u>	13
<u>2.1.3.4.2 Polimerização em Suspensão</u>	14
<u>2.1.3.4.3 Polimerização em Emulsão</u>	15
<u>2.1.3.4.4 Polimerização em Massa</u>	15
<u>2.2 NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO</u>	16
<u>2.2.1 TIPOS DE POLIPROPILENO</u>	17
<u>2.2.1.1 Polipropileno Homopolímero</u>	19
<u>2.2.1.2 Copolímero Randômico de Polipropileno</u>	20
<u>2.2.1.3 Copolímero Heterofásico de Polipropileno</u>	21
<u>2.2.2 FUNCIONALIZAÇÃO DE POLIPROPILENO</u>	22

2.2.3	<u>NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO COM MONTMORILONITA</u>	24
3	<u>OBJETIVO</u>	29
4	<u>MATERIAIS E MÉTODOS</u>	30
4.1	<u>POLÍMEROS E CARGAS</u>	30
4.2	<u>PREPARAÇÃO DO MASTER</u>	31
4.3	<u>PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE PP</u>	31
4.4	<u>TÉCNICAS ANALÍTICAS UTILIZADAS</u>	33
4.4.1	<u>MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)</u>	33
4.4.2	<u>ENSAIOS DE TRAÇÃO E FLEXÃO</u>	34
4.4.3	<u>ENSAIO DE IMPACTO IZOD</u>	35
4.4.4	<u>CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)</u>	36
4.4.5	<u>TEMPERATURA DE DISTORÇÃO TÉRMICA (HDT)</u>	37
4.4.6	<u>TEMPERATURA DE AMOLECIMENTO VICAT</u>	37
4.4.7	<u>REOMETRIA ROTACIONAL (REÔMETRO DE PLACAS PARALELAS)</u>	37
4.4.8	<u>REOMETRIA CAPILAR</u>	39
5	<u>RESULTADOS E DISCUSSÃO</u>	40
5.1	<u>AVALIAÇÃO MORFOLÓGICA POR MEV DOS COMPÓSITOS DE PP</u>	40
5.2	<u>AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS DE PP/MMT</u>	45
5.2.1	<u>INFLUÊNCIA DA NANOCARGA NO MÓDULO DE FLEXÃO DOS COMPÓSITOS PP/MMT</u>	45
5.2.2	<u>RESISTÊNCIA AO IMPACTO IZOD DOS COMPÓSITOS DE PP/MMT</u>	47
5.2.3	<u>TENSÃO <i>VERSUS</i> DEFORMAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE PP/MMT</u>	49
5.3	<u>AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS COMPÓSITOS DE PP/MMT</u>	51
5.3.1	<u>TRANSIÇÕES TÉRMICAS E CRISTALINIDADE DOS COMPÓSITOS PP/MMT</u>	51
5.3.2	<u>INFLUÊNCIA DO TIPO DE PP E MMT NA TEMPERATURA DE AMOLECIMENTO VICAT E HDT DOS COMPÓSITOS PP/MMT</u>	54
5.4	<u>COMPORTAMENTO REOLÓGICO DOS COMPÓSITOS PP/MMT</u>	56
5.4.1	<u>PROPRIEDADES DINÂMICAS E ÍNDICE DE POLIDISPERSIVIDADE DOS COMPÓSITOS PP/MMT</u>	56
5.4.2	<u>VISCOSIDADE DE CISALHAMENTO</u>	60
6	<u>CONCLUSÕES</u>	63
7	<u>SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS</u>	65
8	<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	66

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura dos filossilicatos 2:1 mostrando duas camadas de silicato de alumínio com cátions sódio nas galerias.....	7
Figura 2 – Representação esquemática das estruturas dos nanocompósitos	9
Figura 3 – Esquema da preparação de nanocompósitos lamelares de poli(óxido de etileno) por processo de esfoliação/adsorção ..	12
Figura 4– Arranjos configuracionais possíveis para o PP.....	17
Figura 5 – Esquema simplificado da reação de obtenção do PP.....	19
Figura 6 – Esquema simplificado da cadeia macromolecular do PP homopolímero copolímero randômico	20
Figura 7 - Esquema do mecanismo da reação de graftização de MA em PP	23
Figura 8 - Efeito do percentual de argila na resistência à tração de nanocompósitos de PP/MMT	25
Figura 9 - Efeito do percentual de argila no módulo de elasticidade de nanocompósitos de PP/MMT	26
Figura 10 - Efeito do percentual de argila na resistência ao impacto de nanocompósitos de PP/MMT	26
Figura 11 - Efeito do percentual de argila na temperatura de cristalização de nanocompósito de PP.....	27
Figura 12 – Estrutura química do sal quaternário de amônio.....	31
Figura 13 – Modelo de curva tensão-deformação.....	34
Figura 14 – Representação esquemática do dispositivo de ensaio de flexão	35
Figura 15 – Representação esquemática de uma máquina de impacto pendular	35
Figura 16 – Corpo-de-prova para ensaio de Impacto Izod.....	36
Figura 17 – Fotografia do reômetro rotacional SR 5000.....	38
Figura 18 – Fotografia do reômetro capilar Instron modelo 3211	39
Figura 19– Micrografias de MEV da superfície de fratura das amostras PHB (a); PHBG (b); PHB_C5 (c) e PHB_V5 (d).....	41
Figura 20 - Micrografias de MEV da superfície de fratura das amostras PHA (a); PHAG (b); PHA_V7 (c).....	43
Figura 21 – Micrografias de MEV da superfície de fratura das amostras PR (a); PRG (b); PR_V7 (c).....	44

<u>Figura 22 – Módulo tangente a 1 % em função do % e tipo de MMT</u>	46
<u>Figura 23- Resistência ao Impacto Izod a 23°C dos compósitos PP em função do teor e tipo de MMT</u>	48
<u>Figura 24– Tensão na ruptura dos compósitos de PP em função do teor de Viscogel B4 e Cloisite 20A</u> ...	51
<u>Figura 25– Curvas exotérmicas de DSC dos compósitos PHBG+Cloisite 20A</u>	53
<u>Figura 26 – Curvas exotérmicas de DSC dos compósitos de PHBG+Viscogel B4</u>	53
<u>Figura 27 - Influência da nanocarga na HDT dos compósitos PP/MMT</u>	56
<u>Figura 28– Módulo de armazenamento (G') versus frequência do polímero PHB puro e dos compósitos PHBG C5, PHBG C1, PHBG V5 e PHBG V1</u>	58
<u>Figura 29 – Módulo de perda (G'') versus frequência do polímero PHB puro e dos compósitos PHBG C5, PHBG C1, PHBG V5 e PHBG V1</u>	58
<u>Figura 30 – Curva de viscosidade (Eta^*) versus frequência do polímero PHB puro e dos compósitos PHBG C5, PHBG C1, PHBG V5 e PHBG V1</u>	59
<u>Figura 31 – Influência da nanocarga na Viscosidade Zero dos compósitos PP/MMT</u>	59
<u>Figura 32 – Sobreposição das curvas de viscosidade por reologia capilar do PP puro e dos compósitos de PP/MMT</u>	61

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela1: Estrutura química dos filosilicatos comumente usados	8
Tabela2: Efeito do percentual de argila na temperatura de deflexão térmica de nanocompósitos de PP/MMT	28
Tabela3: Polímeros e cargas utilizados nesta dissertação	30
Tabela4: Perfis de temperaturas da extrusão dos compósitos de PP	32
Tabela5: Teores de MMT e PP-g-MA utilizados nas misturas	33
Tabela6: Influência da nanocarga no módulo de elasticidade em flexão do PP puro, PP contendo PP-g-MA e dos compósitos PP/MMT	45
Tabela7: Influência da nanocarga na resistência ao impacto Izod do PP puro, PP contendo PP-g-MA e dos compósitos de PP/MMT	47
Tabela 8: Tensão no escoamento, alongamento no escoamento, tensão na ruptura e alongamento na ruptura dos compósitos PP/MMT	50
Tabela 9: Transições térmicas e cristalinidade dos compósitos PP/MMT	52
Tabela 10: Temperatura de amolecimento Vicat e HDT PP/MMT	55
Tabela 11: PI e Viscosidade Zero do polímero puro, polímero contendo PP-g-MA e compósitos PP/MMT	57
Tabela 12: Índice da Lei das Potências para o PP puro, PP contendo PP-g-MA e compósitos de PP/MMT	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AIBH: azobisisobutironitrila
AMPS: ácido 2-acrilamida-2-metil-1-propenosulfônico
CR: reologia controlada
DBS-Na: dodecilbenzenosulfonato de sódio
DCPO: peróxido de dicumila
DSC: calorimetria diferencial de varredura
EPR: borracha etileno propileno
G': módulo de armazenamento
G'': módulo de perda
HDT: temperatura de deflexão térmica
IF: índice de fluidez
MA: anidrido maleico
MEV: microscopia eletrônica de varredura
MMT: montmorilonita
MPTMS: 3-metacriloxi-propil-trimetoxi-silano
Mw: massa molar
PDMS: polidimetilsiloxano
PE: polietileno
PEO: poli(óxido de etileno)
PET: polietileno tereftalato
PI: Índice de Polidispersividade
PMMA: poli(metacrilato de metila)
PP: polipropileno
PP-MA: polipropileno graftizado com anidrido maleico
PS: poliestireno

PVP: poli(n-vinil pirrolidona)

RMN: ressonância magnética nuclear

Tg: temperatura de transição vítrea

Tm: temperatura de fusão

Tc: temperatura de cristalização

Tf: temperatura de fusão

Hf: calor de fusão

UV: ultravioleta

n: fator de potência

η : viscosidade

γ : taxa de cisalhamento

RESUMO

Neste trabalho foram produzidos compósitos de polipropileno com nanocarga montmorilonita usando como agente funcionalizante o polipropileno graftizado com anidrido maleico. Foram usados dois tipos de montmorilonitas comerciais: Viscogel B4 e Cloisite 20A. Os compósitos foram preparados em extrusora de rosca simples e avaliou-se a influência da adição da nanocarga na forma de máster e diretamente na forma de pó, bem como a influência do teor de nanocarga nas propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos.

Os compósitos de polipropileno foram caracterizados por MEV, DSC, reometria rotacional e capilar, bem como avaliados quanto às propriedades físico-mecânicas. Os compósitos apresentaram um incremento no módulo de elasticidade e tensão na ruptura e diminuição na tensão no escoamento quando comparados ao polímero puro. As propriedades térmicas não sofreram alterações indicando que as nanocargas não atuaram como agente de nucleação. Também não foram observadas variações no comportamento reológico dos compósitos de polipropileno, mostrando que a presença da nanocarga não afetou o processamento dos compósitos comparativamente ao polímero puro. Pelos resultados obtidos foi possível observar que as condições de processamento utilizadas para a obtenção dos compósitos não foram ideais para obter a esfoliação/delaminação da nanocarga na matriz polimérica.

ABSTRACT

The aim of this work is to produce polypropylene/montmorillonite nanoclay composites with the aid of polypropylene-graft-maleic anhydride as functionalizant agent. Two kinds of comercial montmorillonites were used: Viscogel B4 and Cloisite 20A. Composites were prepared in a single screw extruder and injected to produce samples. The influence of the nanoclay addition as master and as powder on the thermal and mechanical properties of the composites and the influence of the nanoclay concentration on the final properties were evaluated.

Polypropylene composites were evaluated via SEM, DSC, capilar and rotacional rheometry, and physical and mechanical testing. Composites showed differentiated mechanical properties, with increasing in the elasticity modulus and rupture tensile and decreasing in the field strength, when compared with the neat polymer. The thermal properties have not shown variations indicating that the nanoclays did not act as nucleation agents. Changes in rheological behavior of the polypropylene composites were not observed, showing the nanoclay is not expected to affect the processing of composites in comparison with the neat polymer. From the results it was possible to observe that processing conditions used to obtain the composites were not suitable to achieve nanoclay esfoliation/delamination in the polimer matrix.

1 INTRODUÇÃO

As propriedades dos polímeros como resistência à tração, rigidez e temperatura de distorção térmica tem sido sistematicamente modificadas através da adição de cargas minerais, metais e fibras. Tais materiais, muito populares, são conhecidas como compósitos [1, 2, 3]. Os compósitos são sistemas constituídos de dois ou mais materiais componentes. A resistência do compósito depende, primeiramente, da quantidade, da disposição e do tipo de reforço na resina. Tipicamente, quanto maior a quantidade de reforço, maior será a resistência do compósito obtido. Em um compósito os reforços fazem a diferença aumentando a resistência, rigidez, isolamento elétrico, resistência ao calor e a estabilidade dimensional da resina. Com esta diferença alguns compósitos superam os metais, madeira, concreto e os plásticos não-reforçados, em dezenas de milhares de aplicações em todo o mundo. Os materiais compósitos estão sendo empregados cada vez mais em substituição aos materiais tradicionais, monolíticos, cujas características individuais não atendem às crescentes exigências de melhor desempenho, segurança, economia e durabilidade. Compósitos de matriz metálica, polimérica e cerâmica ocupam posições de destaque no campo dos materiais avançados, incentivando cada vez mais a concentração de esforços em pesquisas nesta área.

Mais recentemente, com a evolução das técnicas de síntese e com a possibilidade de caracterização de materiais em escala atômica, tornou-se possível a mistura de moléculas de resina plástica com partículas de dimensões nanométricas [1, 3], produzindo os chamados nanocompósitos. Nanocompósitos consistem de uma classe de materiais, na qual as dimensões da partícula mineral dispersa no polímero possui dimensões nanométricas. Esse novo material tem sido estudado por conferir melhora em propriedades como aumento da rigidez, aumento da estabilidade dimensional, diminuição do coeficiente de expansão térmica, aumento da tensão de ruptura e módulo de elasticidade, menor permeabilidade a gás e à água e redução de flamabilidade, quando comparado com o polímero não carregado [4]. Na produção de

nanocompósitos a relação entre as dimensões (comprimento versus largura) da partícula nanométrica (nanocarga) é denominada razão de aspecto, sendo que, quanto maior for esta relação, melhor seu efeito sobre a resina base. A interação dessas partículas nanométricas com as moléculas do polímero ocorre em escala molecular, além disso, a área superficial onde estas interações ocorrem é bastante superior em comparação com os materiais de dimensões convencionais. Tais fatores determinam uma melhora significativa das propriedades da resina base, normalmente maior do que se verifica em compósitos tradicionais. Nanocompósitos normalmente contêm de 2 a 10 % de nanocarga, alcançando propriedades equivalentes ou superiores aos compósitos tradicionais contendo de 20 a 35 % de carga [1, 5].

Atualmente, as pesquisas na área de nanocompósitos são direcionadas para aplicações na indústria automobilística e de embalagem, sendo também importante para os setores têxteis, da construção civil e de eletro-eletrônicos. A indústria automobilística busca constantemente desenvolver materiais mais leves, com melhores propriedades mecânicas, maior resistência térmica e maior estabilidade dimensional. A melhoria destas propriedades é muito importante pois quanto mais leve e mais resistente for o automóvel mais veloz e econômico ele será. Para a indústria de embalagens é muito significativa a melhoria de propriedades de barreira a gases de filmes ou de embalagens rígidas, o que permite aumentar o tempo de prateleira do produto. Uma aplicação que também merece destaque é a utilização de nanocompósitos para redução da carga estática, de interesse na área de embalagens para produtos inflamáveis. Já as indústrias de fios e cabos e da construção civil têm interesse em materiais anti-chama e com maior resistência térmica o que impacta em materiais mais seguros e com maior vida útil, e a melhoria destas propriedades pode ser obtida utilizando-se nanocompósitos.

O polipropileno isotático, bem como os copolímeros de polipropileno, tornou-se o polímero *commodity* mais amplamente utilizado. Devido a suas propriedades mecânicas e muitas possibilidades de uso, o polipropileno tem encontrado amplo campo de aplicações em diversas áreas, como embalagens, indústria automotiva (incluindo painéis e pára-choques), recipientes, produtos domésticos, entre outros. O consumo deste polímero representa mais de 15 % do consumo dos materiais plásticos. Apesar de algumas limitações, como resistência ao impacto relativamente baixa e opacidade inerente, ainda é economicamente atrativo modificar suas

propriedades, por exemplo produzindo copolímeros de polipropileno-etileno ou adicionando aditivos nucleantes de cristalização, conseguindo-se obter ótima razão custo/benefício.

Nesta dissertação foram produzidos nanocompósitos de polipropileno com as nanocargas Viscogel B4 e Cloisite 20A, montmorilonitas modificadas organicamente. O Orevac CA 100, um polipropileno modificado com anidrido maleico, foi usado como agente de compatibilização e a incorporação da nanocarga no polímero foi através de intercalação por fusão utilizando uma extrusora de rosca simples.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Nanocompósitos

O termo nanocompósito descreve um material de duas fases em que uma das fases está dispersa na segunda em nível nanométrico (10^{-9} m), normalmente uma matriz polimérica reforçada com um mineral, como sílica, argila, zeólita, etc. Uma partícula nanométrica possui pelo menos uma de suas dimensões na ordem de nanômetros. A relação entre as dimensões da partícula (comprimento *versus* largura) é denominada relação de aspecto, sendo que, quanto maior for esta relação, melhor seu efeito sobre a resina base. Outros fatores importantes são a concentração e a homogeneidade da distribuição da partícula na matriz polimérica [1]. Nanocompósitos poliméricos foram desenvolvidos na década de 80 em laboratórios de pesquisa. Em 1990, o *Toyota Central R&D Laboratories* divulgou sua tecnologia de obtenção de uma nanoestrutura a partir da poliamida 6 e da argila montmorilonita (4 %), comprovando ganhos significativos nas propriedades mecânicas e de barreira e na resistência térmica em relação ao polímero puro. Em 1995, a *Toyota* foi a primeira empresa a utilizar comercialmente esse nanocompósito em peças de um de seus carros populares [3]. A partir de 1999 verificou-se um aumento da oferta em escala mundial de nanocompósitos, devido à compatibilização da montmorilonita com várias matrizes poliméricas o que levou ao desenvolvimento de tecnologias para produção de nanocompósitos por extrusão (via *melt compounding*) [1].

A incorporação de cargas inorgânicas em polímeros origina materiais com maior resistência mecânica, maior estabilidade térmica ou com propriedades óticas, magnéticas ou elétricas superiores [6-13]. As cargas com dimensões nanométricas (1-500 nm) apresentam área

superficial elevada, favorecendo uma melhor dispersão na matriz polimérica e, por isso, uma melhoria das propriedades físicas do compósito que dependem da homogeneidade do material. Adicionalmente, a preparação de nanocompósitos de matriz polimérica permite em muitos casos encontrar um compromisso entre um baixo custo, devido à utilização de menor quantidade de carga, e um elevado nível de desempenho, que pode resultar da sinergia entre os componentes. Nanocompósitos termoplásticos apresentam vantagens significativas em relação à resina base, a exemplo do aumento significativo da rigidez, da resistência à tração e da temperatura de distorção térmica, sem aumentar muito a densidade do material, mantendo o brilho e a transparência. Outras propriedades já comprovadas de nanocompósitos são a barreira a gases, a condutividade elétrica e ação como retardante de chama. Atualmente, as principais pesquisas e aplicações comerciais de nanocompósitos são na área de automobilística e de embalagem, no primeiro caso o enfoque é na melhoria de propriedades mecânicas, sem comprometimento do custo e permitindo redução de peso do produto. Na área de embalagem o principal motivo é a melhoria da propriedade de barreira a gases de filmes ou de embalagens rígidas. Outra aplicação que merece destaque é a utilização de nanocompósitos para redução de carga estática, de interesse na área de embalagens para produtos inflamáveis [1]. Nanocompósitos possuem menor concentração de carga com igual efeito sobre as propriedades, tendo-se redução significativa de peso em relação aos compósitos tradicionais com concentração de carga bem maior. Da mesma forma, apresentam melhor propriedade de barreira para uma mesma espessura ou uma redução de peso da embalagem mantendo ou melhorando a proteção do produto acondicionado, sem comprometimento da transparência.

2.1.1 Nanopartículas Inorgânicas

A aplicação de nanopartículas como cargas tem sido interessante pelo fato destas apresentarem propriedades distintas dos materiais macrocristalinos quimicamente análogos. Vários autores têm descrito alterações nas propriedades óticas, elétricas e/ou mecânicas de um material, à medida que se passa da forma macrocristalina de um material para dimensões nanométricas [14-16]. As propriedades físicas de nanomateriais semicondutores, nos quais ocorrem efeitos quânticos de dimensão, têm sido especialmente estudadas [17]. A fotoluminescência de nanocompósitos, preparados pela inserção de nanopartículas de semicondutores em matrizes poliméricas também foi investigada [8-10, 18]. Em outro caso,

partículas constituídas por nanocristalitos de CdS suportadas em sílica, foram inseridas em copolímeros de estireno. Estes nanocompósitos apresentaram alterações significativas na microestrutura da matriz polimérica e a dispersão destas cargas nos copolímeros melhorou as propriedades óticas do material semiconductor [19].

As nanopartículas, por terem área superficial elevada, quando dispersas em matrizes poliméricas promovem alterações nas propriedades da matriz, relacionadas com a interação química específica entre a carga e o polímero. Este tipo de interação pode influenciar a dinâmica molecular do polímero, resultando em alterações significativas nas suas propriedades físicas, térmicas e/ou mecânicas. Bershtein e colaboradores [20] investigaram um material híbrido constituído por nanopartículas de SiO₂ inseridas em poli(imida). Os autores concluíram que a formação de ligações químicas entre as nanopartículas e determinados grupos terminais da poli(imida), confina o espaço acessível às cadeias poliméricas. Segundo estes investigadores, o confinamento espacial das cadeias poliméricas influencia a dinâmica molecular do polímero, resultando em alterações da sua estabilidade térmica e temperatura de transição vítrea (T_g). Também têm sido descritas alterações da cristalização de matrizes poliméricas semicristalinas em nanocompósitos [21]. Por exemplo, em um material híbrido constituído por uma matriz de poli(tetrametileno tereftalamida) contendo fibras ou esferas de SiO₂ com dimensões nanométricas, foi registrada a influência da morfologia das nanopartículas na cinética de cristalização da poliamida [22]. Em nanocompósitos de Bi₂S₃ /Nylon (6,10) verificou-se que as nanofibras de Bi₂S₃ atuam como sítios de nucleação, resultando em um número maior de esferulitos no nanocompósito quando comparado ao polímero puro [21].

Conforme a aplicação pretendida, diferentes tipos de cargas têm sido utilizadas com influência nas propriedades morfológicas ou em propriedades tais como resistência térmica ou reatividade química. Das nanocargas mais comuns utilizadas em nanocompósitos de matriz polimérica, pode-se citar os carbonatos, os sulfatos, os alumino-silicatos e os óxidos metálicos (Al₂O₃, Fe₂O₃, ZnO) [23]. As argilas e os silicatos lamelares, como por exemplo a montmorilonita e a hectorita, são outro tipo de cargas que têm sido bastante investigadas [24-26]. As nanopartículas de semicondutores, tais com CdS, ZnS ou CdSe, têm sido muito utilizadas devido às suas propriedades óticas. Alguns dos exemplos mais citados na literatura são nanopartículas de TiO₂ na preparação de compósitos com aplicação na indústria de revestimentos

e tintas [27], nanopartículas de SiO₂ que podem conferir maior resistência mecânica ou características retardadoras de chama aos nanocompósitos [28, 6] e nanopartículas de montmorilonita, amplamente usadas em nanocompósitos poliméricos.

2.1.2 Montmorilonita

A montmorilonita (MMT) é uma nanopartícula natural muito conhecida e usada em nanocompósitos plásticos, ela é considerada a mais importante das argilas esmectita e é largamente usada devido a sua grande área superficial, em torno de 750 m²/g, e também devido à capacidade de expansão [29]. A combinação de vários fatores tem estimulado o uso da MMT na tecnologia de nanocompósitos, sendo eles: baixo nível de carga, transparência, flexibilidade de incorporação, segurança, sinergismo com outros aditivos e baixo custo [30].

Essa argila pertence ao grupo dos filossilicatos 2:1 e, conforme mostrado na Figura 1, é composta por camadas estruturais constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica, com uma folha central octaédrica de alumina, que se mantêm unidas por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas que apresentam espessura que pode chegar a 1 nm e dimensões laterais que podem variar de 300 Å a vários microns.

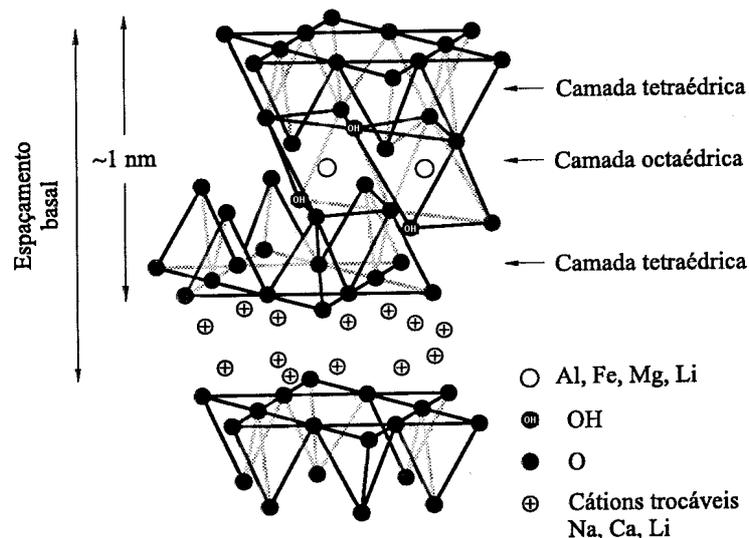


Figura 1 – Estrutura dos filossilicatos 2:1 mostrando duas camadas de silicato de alumínio com cátions sódio nas galerias.

A MMT é uma argila que, na sua forma original, apresenta resíduos de cristobalita, zeólita, biotita, quartzo, feldspato, zircônio e outros minerais normalmente encontrados em rochas vulcânicas e, por este motivo deve ser purificada antes da utilização [1]. Além disso, por ser polar, a MMT não é compatível com a maioria dos polímeros que são menos polares ou apolares e, portanto, esta deve ser modificada. Para a modificação da MMT utilizam-se agentes compatibilizantes (como os íons alquilamônio) que reduzem a energia superficial da argila de forma que moléculas orgânicas com diferentes polaridades podem ser intercaladas entre as camadas de argila, formando um sistema compatível [31]. Normalmente, este processo é realizado por troca iônica onde cátions inorgânicos do silicato são substituídos por cátions de amônia orgânicos [32-34]. Como agentes compatibilizantes podem ser usados íons alquilamônio baseados em alquilamidas primárias ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-NH}_3^+$ onde n está entre 1 e 18) colocadas em meio ácido para protonar a função amina. Os íons permitem reduzir a energia superficial da argila de forma que moléculas orgânicas com diferentes polaridades podem ser intercaladas entre as camadas de argila. A montmorilonita, hectorita e saponita são os silicatos mais comumente utilizados cujas fórmulas químicas estão mostradas na Tabela 1 e que correspondem a estrutura mostrada na Figura 1 [35].

Tabela1: Estrutura química dos filosilicatos comumente usados

2:1 Filossilicato	Fórmula Geral
Montmorilonita	$\text{M}_x(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
Hectorita	$\text{M}_x(\text{Mg}_{6-x}\text{Li}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
Saponita	$\text{M}_x\text{Mg}_6(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$

M = cátion monovalente; x = grau de substituição (entre 0,5 e 1,3)

Algumas vantagens dos nanocompósitos à base de montmorilonita, em comparação com os compósitos tradicionais:

- aumento das propriedades mecânicas, como módulo de flexão e estabilidade dimensional;
- redução da permeabilidade a gases, à água e a hidrocarbonetos;
- melhoria da estabilidade térmica com elevação da temperatura de distorção térmica;
- retardante de chama e redução da formação de fumaça;
- maior resistência química; as partículas da montmorilonita são resistentes à solventes, às

temperaturas de polimerização e de extrusão e ao atrito da extrusão, vantagens estas importantes para os processos de transformação ou de reciclagem;

- maior transparência (as camadas de montmorilonita têm espessura inferior ao comprimento de onda da luz visível).

2.1.3 Rotas de Obtenção de Nanocompósitos

As formas mais comumente usadas para a incorporação da nanocarga à matriz polimérica têm sido a polimerização *in situ* ou a intercalação por fusão (*melt compounding*). A dispersão da argila na matriz polimérica e a homogeneidade desta dispersão determinam a eficácia do procedimento ou técnica de preparação do nanocompósito [34, 36]. Na Figura 2 estão apresentadas os três principais tipos de estruturas que podem ser obtidas quando uma argila é dispersa em uma matriz polimérica: estrutura de fase separada quando as cadeias poliméricas não intercalam as camadas de argila levando à obtenção de uma estrutura de propriedades similares às de um compósito convencional; estrutura intercalada quando as cadeias poliméricas são intercaladas entre as cadeias de argila, formando uma estrutura multicamada bem ordenada, que apresenta propriedades superiores à de um compósito convencional; e estrutura esfoliada, onde a argila é completa e uniformemente dispersa em uma matriz polimérica, maximiza as interações polímero-argila e leva a significativas melhorias nas propriedades físicas e mecânicas.

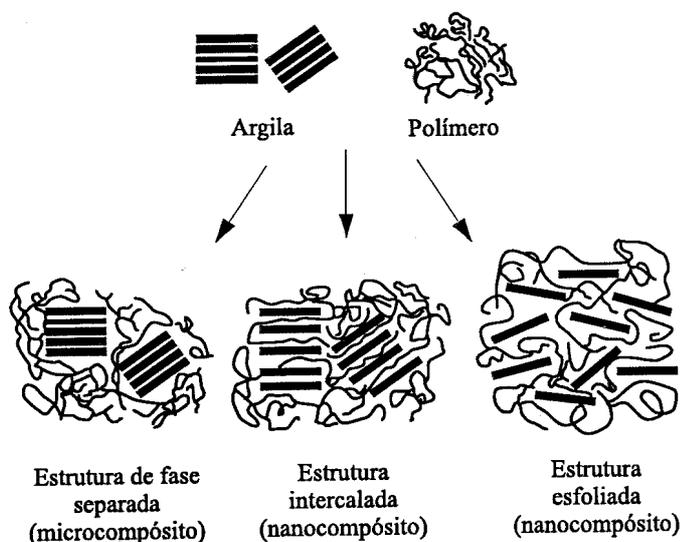


Figura 2 - Representação esquemática das estruturas dos nanocompósitos

A esfoliação é um processo em que as camadas (ou tactoides) de nanoargila separam-se umas das outras, na matriz polimérica. Durante a esfoliação as camadas das regiões mais externas separam-se, expondo mais camadas para a separação [34, 37]. Para a esfoliação ser efetiva deve haver compatibilização entre a argila e a matriz polimérica. Na rota para esfoliação da montmorilonita durante a polimerização, a argila é dispersa no monômero ou no oligômero, com auxílio ou não de solventes antes do processo de polimerização. Com a polimerização do monômero entre as camadas da argila ocorre a delaminação destas e, portanto, uma boa dispersão da argila na matriz polimérica. Uma vez obtida a esfoliação da nanocamada, percebe-se uma melhora das propriedades como, por exemplo, um aumento das propriedades de tensão, melhor propriedade de barreira, maior resistência química a solventes, estabilidade térmica e resistência à chama [3]. A dispersão completa das nanocamadas de argila em um polímero otimiza o número de elementos reforçantes disponíveis para suportar uma carga aplicada.

2.1.3.1 Intercalação por Fusão (*Melt Compounding*)

Na rota via *melt compounding*, a partícula é incorporada ao polímero numa extrusora normalmente de rosca dupla para obter melhor dispersão da argila. Este mecanismo é preferido devido a facilidade, custo, não utilização de solventes e possibilidade de escolha do *grade* do polímero. Neste processo, além da difusão, processos mecânicos ajudam a delaminar as partículas devido a utilização, durante o processamento, de máquinas misturadoras, extrusoras, injetoras, etc. A combinação de cisalhamento (no processamento) e boa afinidade entre polímero e argila permitem que o compósito fabricado forneça ótimas propriedades mecânicas, térmicas e reológicas. O ótimo balanço entre tempo de residência na extrusora e grau de cisalhamento fornece uma maior facilidade na esfoliação e dispersão das camadas da partícula. Esta rota é mais versátil em relação ao tipo de resina a ser utilizada como matriz polimérica do nanocompósito, porém não atinge a qualidade da dispersão conseguida pela síntese no reator [38].

O método de intercalação por fusão é ecologicamente favorável uma vez que não utiliza solventes orgânicos voláteis. O procedimento consiste na mistura por extrusão do polímero e da carga inorgânica, em temperatura superior ao ponto de fusão de polímeros semicristalinos, ou acima da T_g de polímeros amorfos. Rong e colaboradores [39] prepararam um nanocompósito de SiO₂/PP, partindo de nanopartículas de SiO₂ previamente tratadas com poliestireno (PS) que

foram incorporadas ao PP numa extrusora, obtendo um material com propriedades mecânicas superiores as do PP puro. Durante a extrusão da mistura, ou a dispersão de cargas lamelares em um polímero, determinados segmentos poliméricos adquirem mobilidade suficiente e podem difundir-se para o interior das lamelas. O grupo de Giannelis [40, 41] foi pioneiro nesta estratégia ao preparar nanocompósitos constituídos por silicatos lamelares e poli(óxido de etileno) (PEO) ou PS. Os autores verificaram alterações significativas no comportamento térmico destes híbridos que os tornam materiais promissores para aplicações onde a adesão, a lubrificação ou a fricção, são de extrema importância, tais como na preparação de lubrificantes, adesivos ou filmes ultra-finos [42]. Estes nanocompósitos podem ser processados por métodos utilizados frequentemente na tecnologia de polímeros, tal como injeção, extrusão, etc.

2.1.3.2 Processo de Esfoliação/adsorção

Alguns materiais lamelares como as argilas podem ser parcial ou totalmente delaminados. Normalmente a delaminação é promovida pela introdução de espécies químicas entre as camadas inorgânicas, como por exemplo aminas com cadeias alquílicas longas ou sais de amônio. A esfoliação/adsorção é um método viável para a preparação de nanocompósitos se o polímero em questão for solúvel num determinado solvente, no qual o componente inorgânico possa ser delaminado. Certos materiais inorgânicos tais como o MoO_3 e o MoS_2 podem ser pré-intercalados com íons Li^+ , através de reações químicas/eletroquímicas para aumentar a delaminação. O processo é normalmente completado por agitação mecânica e/ou aplicação de ultrassom. Quando é adicionada uma solução do polímero, as folhas delaminadas organizam-se espontaneamente para formar nanocompósitos ordenados, com polímero inserido entre as lamelas, como pode ser visto no esquema da Figura 3 [23, 43, 44]. Os nanocompósitos deste tipo podem ser usados, por exemplo, como eletrólitos sólidos em baterias de Li recarregáveis, devido à sua condutividade iônica, e à estabilidade interfacial e mecânica [45]. Uma grande parte dos polímeros existentes são, no entanto, pouco solúveis nos solventes comuns, o que limita a sua utilização para preparar nanocompósitos através deste método.

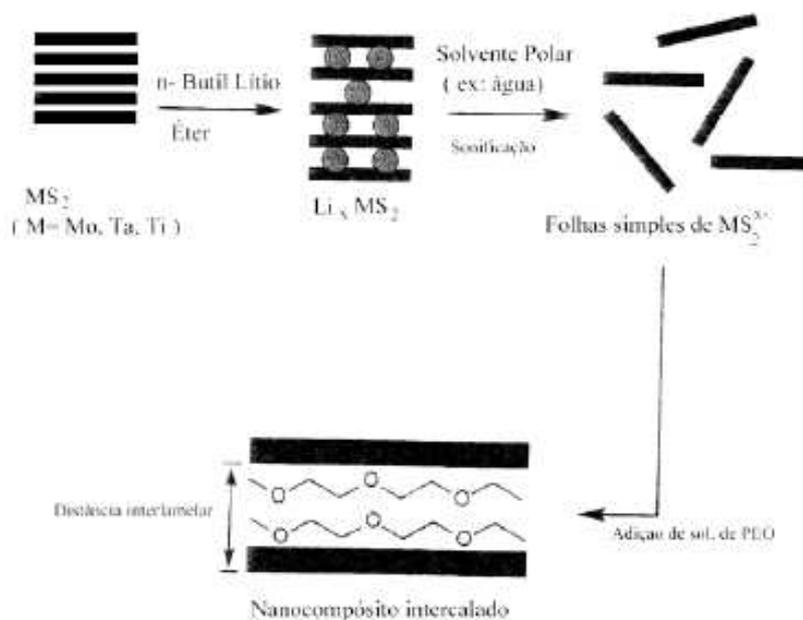


Figura 3 – Esquema da preparação de nanocompósitos lamelares de poli(óxido de etileno) por processo de esfoliação/adsorção [23].

2.1.3.3 Dispersão do Polímero em Materiais Micro e Mesoporosos

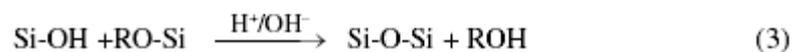
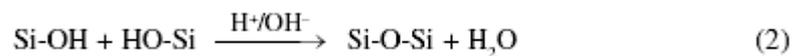
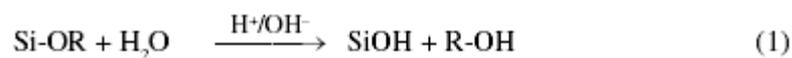
Os materiais micro e mesoporosos possuem poros ou canais estáveis bem definidos e com dimensões que vão desde 2 a 500 Å. Um dos métodos de preparar nanocompósitos com estes materiais é inserir diretamente as moléculas do polímero nos poros ou canais dos sólidos inorgânicos. Tal como no caso anterior esta técnica só é aplicável a polímeros solúveis ou que depois de fundidos possam difundir facilmente para o interior dos poros da estrutura inorgânica. Com materiais poliméricos de elevado peso molecular, podem ainda surgir limitações adicionais devido ao tamanho das macromoléculas, às diferentes conformações e à fraca mobilidade. Frish e colaboradores [46] prepararam nanocompósitos através da mistura de dois tipos de materiais microporosos (zeólitos 3A e 13X) com polidimetilsioxano (PDMS). Os autores registraram para ambos os compósitos uma melhoria das propriedades mecânicas do elastômero PDMS, em particular para o nanocompósito contendo o zeólito com poros de maior dimensão (zeólito 13X).

2.1.3.4 Preparação de nanocompósitos *in Situ*

A síntese das cargas envolve métodos químicos de preparação controlada de sólidos inorgânicos. Os materiais preparados segundo esta estratégia apresentam, geralmente, ligações químicas entre os componentes, o que resulta em híbridos mais homogêneos e com maior consistência. Os principais métodos para preparar nanocompósitos por síntese das cargas *in situ*, serão descritos a seguir.

2.1.3.4.1 Reações Sol-Gel

Na última década o processo sol-gel tem sido muito usado na preparação de novos materiais híbridos, principalmente para aplicações em sistemas óticos onde é requerida grande homogeneidade e transparência dos materiais [47]. No caso dos nanocompósitos de matriz polimérica, este método permite a formação das cargas na presença de polímeros com grupos funcionais que estabeleçam interações com a fase inorgânica. As reações sol-gel ocorrem a partir de precursores inorgânicos do tipo ROM(OR') [48, 49] em que M é Si ou Ti e R pode ser igual a R' ou ser um grupo orgânico não hidrolisável. As reações envolvidas neste processo são a hidrólise (reação 1), em meio ácido ou básico, na qual os grupos OR são substituídos por grupos silanol (Si-OH). Estes grupos silanol podem reagir entre si (reação 2) ou com grupos OR (reação 3) através de reação de condensação formando ligações siloxano, dando origem a uma rede tridimensional de sílica. À medida que a condensação vai ocorrendo o solvente fica retido no interior dos poros da estrutura e obtém-se um gel que se torna progressivamente mais denso [40,41].



Na preparação de nanocompósitos utilizando o método sol-gel, a hidrólise dos grupos OR' dos derivados alcóxido ocorre na presença da matriz polimérica, seguida de reações de

condensação que levam à formação de um gel no qual o polímero fica retido. Uma das principais vantagens deste método é que os nanocompósitos obtidos são muito puros e homogêneos e as temperaturas de reação são moderadas, normalmente temperatura ambiente, evitando-se a degradação do polímero. A morfologia e o tamanho das partículas são controlados durante o processo de síntese e as características finais do nanocompósito são influenciadas por vários parâmetros experimentais, tais como a concentração relativa dos reagentes ou o pH. O nanocompósito resultante pode ser disperso em solventes orgânicos e processado, por exemplo, para preparar filmes poliméricos [50].

2.1.3.4.2 Polimerização em Suspensão

Na polimerização em suspensão, o iniciador e os monômeros são solúveis no diluente enquanto a nanocarga e o polímero não o são. Na preparação de nanocompósitos utilizando esta técnica, efetua-se a dispersão das cargas inorgânicas no meio reacional, ou no próprio monômero, e só depois se dá início a reação de polimerização. Sondi e colaboradores [51] prepararam um nanocompósito de SiO₂/poliacrilato de butila por polimerização *in situ* em suspensão. As nanopartículas de sílica foram previamente derivatizadas com o alcoxi-silano 3-metacriloxipropil-trimetoxi-silano (MPTMS) e dispersas em 2-propanol, na qual foi feita a polimerização do acrilato de butila com azobisisobutironitrila (AIBN). O material resultante apresentou fotoresistência superior ao polímero base e características adequadas para a sua utilização em filmes.

Bourgeat-Lami e colaboradores [52] descreveram o encapsulamento de partículas de sílica derivatizadas com MPTMS com PS, através da polimerização radicalar *in situ* em suspensão. A fase contínua consistiu numa mistura de água/etanol (5:95), o estabilizante usado foi o poli(n-vinil pirrolidona) (PVP) e o iniciador AIBN. Os autores observaram a formação de partículas compósitas com morfologia do tipo núcleo de SiO₂ e coroa de PS, e ainda que o número de partículas de SiO₂ no interior de cada partícula de nanocompósito variou com a concentração destas no meio reacional.

2.1.3.4.3 Polimerização em Emulsão

A utilização da técnica de polimerização em emulsão para preparar materiais híbridos requer um controle rigoroso de vários parâmetros, que podem ser determinantes na formação dos nanocompósitos. O meio contínuo neste tipo de polimerização é geralmente a água. O processo envolve um iniciador solúvel na fase contínua, um surfactante e monômeros insolúveis ou pouco solúveis em água, que se encontram sob a forma de gotas estabilizadas pelo surfactante [53]. A reação de polimerização ocorre preferencialmente nas partículas poliméricas em crescimento e no interior das micelas do surfactante, mas pode também ocorrer parcialmente na fase contínua. A principal vantagem deste método é o fato de permitir algum controle sobre a massa molecular e a distribuição de massas moleculares do polímero, através da variação de fatores como a concentração do iniciador e/ou tensoativo. As partículas poliméricas resultantes apresentam forma e tamanho específicos (geralmente esféricas e com 0,05-5 μm de diâmetro) [54].

Choi e colaboradores [55] prepararam nanocompósitos de poli(metacrilato de metila) (PMMA) contendo cargas de MMT, através de um processo de polimerização *in situ* em emulsão. A MMT foi previamente dispersa em água e misturada com o monômero numa solução aquosa contendo o tensoativo. Foram intercalados na MMT dois surfactantes, um aniônico convencional (dodecilbenzenosulfonato de sódio: DBS-Na) e um reativo (ácido 2-acrilamida-2-metil-1-propenosulfônico: AMPS). Para ambos, as lamelas esfoliadas do silicato se apresentavam homoganeamente dispersas na matriz, no entanto foi observada uma maior Tg para os nanocompósitos preparados com AMPS, atribuída a uma maior delaminação dos silicatos e a interação com o PMMA. No caso do material preparado com DBS-Na, a menor Tg dos nanocompósitos foi atribuída ao efeito plastificante do surfactante intercalado na MMT.

2.1.3.4.4 Polimerização em Massa

A preparação de nanocompósitos de matriz polimérica por polimerização em massa é relativamente rápida e ocorre na ausência de solventes. Este tipo de polimerização envolve apenas os monômeros e pode ser induzida por um iniciador químico, uma fonte térmica ou radioativa, o que permite obter nanocompósitos com elevada pureza. O fato de se obter um produto final, na maioria das vezes, de elevada viscosidade, pode, em alguns casos, dificultar a

dispersão das cargas inorgânicas, no entanto esta técnica é tecnologicamente um dos processos mais fáceis de implantar [54]. A estratégia de preparação de nanocompósitos de matriz polimérica através de polimerização *in situ* na presença das nanopartículas, requer um conhecimento prévio das condições do mecanismo de polimerização, assim como uma adequada seleção dos monômeros. Porém, uma vez estabelecidas as condições, permite preparar monofilamentos, fibras e até filmes finos. Se os monômeros possuírem o tamanho e a geometria apropriada podem ainda ser inseridos nos poros ou canais de uma estrutura micro ou mesoporosa por troca iônica ou inclusão direta, através de um gás ou de uma fase líquida. Este método tem sido referido na literatura como uma das estratégias mais promissoras e a tendência parece apontar para a sua aplicação a uma gama cada vez mais variada, quer de cargas inorgânicas, quer de matrizes poliméricas.

Avella e colaboradores [56] prepararam materiais híbridos de PMMA contendo nanopartículas de CaCO_3 , por polimerização em massa *in situ*. O monômero metacrilato de metila (MMA) e o iniciador peróxido de dicumila (DCPO) foram inseridos num reator. Em seguida foi adicionado o CaCO_3 (2 a 6 wt%) previamente tratado com ácido esteárico para aumentar o seu caráter hidrofóbico, ocorrendo a polimerização a 90°C . Foi observado um aumento da T_g do nanocompósito de aproximadamente 30°C em relação ao PMMA. Com relação às propriedades mecânicas, houve um aumento do módulo de Young e da resistência ao desgaste nos materiais híbridos, em relação ao polímero puro, atribuído ao fato do sólido inorgânico suportar parte da carga aplicada.

2.2 Nanocompósitos de Polipropileno

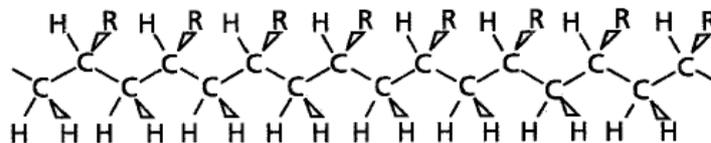
O grande uso do PP como um dos termoplásticos mais importantes se deve a suas propriedades mecânicas, seu baixo preço [57] e outras propriedades importantes, como alto alongamento e resistência à mistura [58]. A expansão de suas aplicações como polímero especial e em componentes de blendas ou compósitos exige o uso de agentes de compatibilização ou agentes de superfície para aumentar sua baixa compatibilidade com outros materiais devido à natureza apolar de sua estrutura [59]. A característica apolar do PP define propriedades como baixa higroscopicidade, dificuldade de impressão e pintura e baixa dispersão com cargas inorgânicas [60]. A modificação de PP com grupamentos polares, além de aumentar a

compatibilidade em misturas com outros polímeros, aumenta a adesão entre o polímero e superfícies metálicas ou camadas decorativas [61]. A mistura de PP com termoplásticos de engenharia é um método eficiente para melhorar as suas propriedades [62]. A adição de elastômeros no PP tem sido muito utilizado para melhoria de suas propriedades de impacto [63,64].

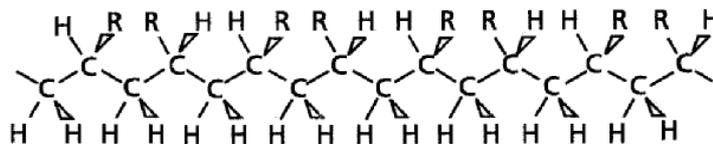
2.2.1 Tipos de Polipropileno

O polipropileno foi sintetizado no início da década de 1950, por Giuglio Natta, na Itália, com a produção de polímeros estereorregulares, principalmente polipropileno isotático, a partir dos catalisadores desenvolvidos por Karl Ziegler, na Alemanha, para polimerização de olefinas. O novo produto, um plástico sólido semi-cristalino, propiciou uma gama de trabalhos sobre síntese estereoespecífica, que produz estruturas químicas de forma controlada, principalmente o PP isotático, mostradas na Figura 4. Pela descoberta dos catalisadores e síntese de polímeros estereoregulares, Ziegler e Natta receberam o Prêmio Nobel de Química em 1963 [65].

Isotático: Quando os grupos substituintes aparecem sempre sob o mesmo lado da cadeia principal



Sindiotático: Quando os grupos substituintes estão localizados sobre lados alternados da cadeia principal.



Atático: Quando os grupos substituintes estão posicionados aleatoriamente em relação a cadeia principal.

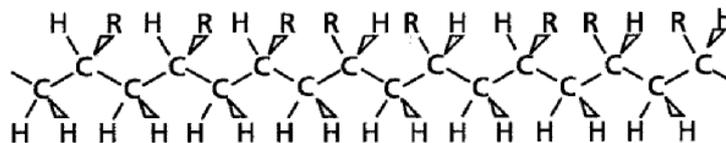


Figura 4– Arranjos configuracionais possíveis para o PP

O grande interesse comercial no polipropileno isotático foi tão significativo que já em 1957 se iniciou sua produção industrial, apenas três anos após a sua descoberta em laboratório. A

resina foi produzida pela primeira vez pela empresa Montecatini em Ferrara, Itália. A excelente combinação de propriedades térmicas e mecânicas do polipropileno permitiu uma grande variedade de aplicações, em moldagem por injeção e produção de fibras e filmes. Essa versatilidade, combinada com baixo custo, encorajou rápida expansão desse material nas décadas seguintes, a ponto de tornar-se hoje um dos termoplásticos mais importantes comercialmente, encorajando o desenvolvimento de novas aplicações. A razão para a enorme aceitação e aplicação do polipropileno pode ser atribuída aos seguintes fatores [66]:

- Custo relativamente baixo, devido ao baixo custo do monômero e à eficiente tecnologia de polimerização, comparada à dos outros termoplásticos.
- Possibilidade de modificação do polímero para uma variedade de aplicações, abrindo amplo espectro de requisitos térmicos e mecânicos. A maioria das características do polipropileno pode ser modificada pelo processo de produção da resina, incluindo o sistema catalítico, e pelas condições de processamento, tornando-o um plástico extremamente versátil.
- A facilidade de processamento do polímero permite seu uso econômico na maioria das técnicas de fabricação de artefatos. A possibilidade de modificar o comportamento reológico aumenta ainda mais essa versatilidade.

Avanços do sistema catalítico, do processo de polimerização e das modificações pós-reator (incluídas aqui a adição de aditivos, cargas, e pigmentos ou de outros polímeros, ou as reações químicas via peróxidos), permitem ao polipropileno exceder as limitações em propriedades, sendo, agora, competitivo com diversos outros tipos de polímeros e materiais. O polipropileno (PP) é o produto obtido na polimerização do propeno (ou propileno), cuja reação simplificada é apresentada na Figura 5, podendo haver participação de outros comonômeros na reação de acordo com as propriedades requeridas. Atualmente encontram-se no mercado três tipos de polipropileno amplamente comercializados: homopolímero, copolímero randômico e copolímero em bloco. Cada um destes tipos de polipropileno possui propriedades específicas, com características adequadas ao produto final desejado.

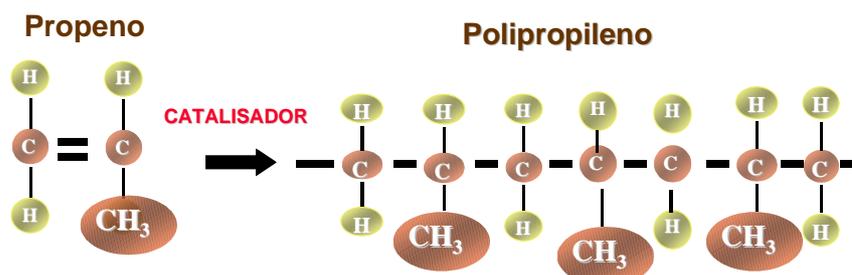


Figura 5 – Esquema simplificado da reação de obtenção do PP

2.2.1.1 Polipropileno Homopolímero

O PP isotático é um dos mais importantes termoplásticos da atualidade, sendo utilizado extensivamente em aplicações como fibras e reforços para carpete, não-tecidos, embalagens, equipamentos médicos, peças de automóveis, filmes, garrafas e vasilhames [60,67]. Apesar disso, é uma poliolefina com característica apolar, com propriedades físico-mecânicas inferiores, como é o caso da adesão a outros materiais, como vidro e metal, ou a outros polímeros em blendas [68].

O polipropileno homopolímero é produzido a partir da polimerização unicamente de propeno, não havendo a participação de comonômeros. Seu grau de cristalinidade é determinado principalmente pela taticidade (estereorregularidade) da cadeia [69,70]. O nível de taticidade refere-se à consistência das metilas terem sempre a mesma configuração em relação à cadeia principal (no caso de PP isotático) ou terem configuração alternada (no caso de PP sindiotático), sendo que o nível de taticidade pode variar consideravelmente em cada tipo de PP. A cristalização tanto de cadeias de PP sindiotático como de PP isotático resulta em alto grau de cristalinidade, podendo variar de 40 % a 70 % [70]. Para que se tenha alto teor de cristalinidade é necessário que o polímero tenha alto teor de taticidade, o que implica em longas seqüências estereorregulares ininterruptas ao longo da cadeia. Quando a taticidade é reduzida a cristalinidade diminui, tendo-se então o caso extremo de um PP não cristalino ou PP atático ou amorfo [70]. A estimativa da taticidade de PP é realizada pela extração a quente com solvente (xileno ou heptano), obtendo uma porção insolúvel que é, essencialmente, a fração isotática de PP. A medida direta de taticidade é feita por RMN ^{13}C , onde o número de posições meso (mesmo lado - isotático) e racêmico (lado oposto - sindiotático) do grupo metil é medido. Assim, obtém-se que

quanto maior a porção isotática do polímero, mais cristalino e mais rígido se torna o material e portanto, maior o módulo de flexão e menor sua resistência ao impacto.

As propriedades do PP homopolímero são basicamente influenciadas pela taticidade, massa molar (M_w) e distribuição de massa molar. A aditivção também pode influenciar, assim como o processo de transformação do material. A taxa de fluidez é inversamente proporcional à massa molar do PP sendo suas propriedades dependentes desta. Logo, é comum avaliar-se o efeito da taxa de fluidez (IF) sobre outras propriedades como módulo elástico e resistência ao impacto. As principais aplicações do PP homopolímero são para moldagem por injeção, sopro, fibras, filmes e extrusão geral [71].

2.2.1.2 Copolímero Randômico de Polipropileno

Na cadeia polimérica do PP podem ser adicionados comonômeros de forma aleatória, usualmente eteno e/ou buteno, a fim de formar o copolímero ou terpolímero randômico. PP random em geral contém até 6 % em peso de comonômero inserido aleatoriamente na cadeia polimérica, o que reduz a sua cristalinidade e temperatura de fusão pela introdução de irregularidades (defeitos) na cadeia [70]. Os copolímeros randômicos de PP obtidos com o processo Spheripol apresentam, no máximo, 5 % de eteno e aqueles produzidos com outras tecnologias variam de 8 a 10 %. A Figura 6 mostra de forma esquemática a diferença na composição entre o homopolímero e o copolímero randômico de polipropileno, com inserção aleatória de etileno (C2) na cadeia do copolímero.

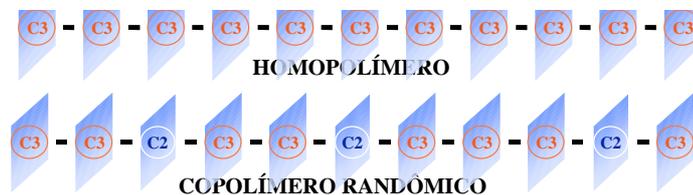


Figura 6 – Esquema simplificado da cadeia macromolecular do PP homopolímero copolímero randômico (C3=propileno; C2=etileno)

Os segmentos de cadeia que contém etileno passam a ser um defeito na cadeia, desfazendo a sua estereorregularidade, desfazendo a conformação helicoidal e impelindo estes

segmentos para fora do cristalito o que causa uma grande redução na cristalinidade e na temperatura de fusão (T_m) do polipropileno. Quando o comonômero é o 1-buteno pode não haver mudança da conformação helicoidal, mas é gerada uma imperfeição na cadeia, o que diminui a cristalinidade e temperatura de fusão do polímero [70].

Os fatores que controlam as propriedades do PP randômico são os mesmos do PP homopolímero (taticidade, M_w e distribuição de massa molar), além do teor de comonômero. A presença do comonômero torna o polipropileno menos cristalino e, portanto, menor é seu módulo de flexão e maior é sua resistência ao impacto. A principal razão para o uso de comonômero é diminuir a cristalinidade do polímero e melhorar as propriedades óticas. A segunda razão é baixar a temperatura de fusão, o que é bastante útil para melhorar a soldabilidade de filmes. As principais aplicações do PP copolímero randômico são para injeção e sopro com transparência e filmes [71].

2.2.1.3 Copolímero Heterofásico de Polipropileno

O copolímero heterofásico de polipropileno apresenta uma fase borrachosa dispersa numa matriz de polipropileno [70]. O polipropileno, normalmente um homopolímero, é produzido em uma primeira fase, seguido da copolimerização com eteno na qual é formada a fração de borracha de etileno-propileno ou *EPR (Etylene-Propylene Rubber)*, dispersa na matriz do PP homopolímero [72]. A principal razão para o desenvolvimento do PP heterofásico (início dos anos 60) foi para se obter melhor resistência ao impacto a baixa temperatura. A introdução de um componente elastomérico, caracterizado por baixíssimo módulo de flexão, aumenta a resistência ao impacto da matriz de PP homopolímero e reduz a rigidez, dureza e resistência à tração.

Existem vários mecanismos propostos para explicar a maior resistência ao impacto do PP heterofásico. Bucknall e Smith [70] apresentaram a teoria das múltiplas fissuras, que enfatizava a regra da deformação da matriz polimérica e da absorção de energia. Eles perceberam que a aparência esbranquiçada após submeter o polímero à tensão era devido ao aparecimento de várias fissuras próximo à interface matriz-elastômero. A função das partículas de elastômero seria controlar a propagação da fratura na matriz, iniciando um grande número de fissuras que

absorveriam a energia da fratura. As partículas também teriam a função de terminar estas fissuras antes que estas tivessem uma proporção suficientemente grande para provocar a falha total na peça. As principais características do EPR que influenciam o desempenho do PP heterofásico são:

- Quantidade de EPR: a resistência ao impacto aumenta com o aumento do teor de fase elastomérica. PP comerciais geralmente não ultrapassam o teor de 20 % de EPR, já que há diminuição de rigidez com aumento do teor de EPR.
- Tamanho médio das partículas: o tamanho considerado “ideal” para o EPR seria de 0,4 μm .
- Massa molar do EPR: controla o tamanho das partículas na matriz, que influencia diretamente a resistência ao impacto do PP heterofásico.
- Tg do elastômero e adesão do EPR na matriz: EPR com altos teores de propileno apresenta Tg alta, o que limita a resistência ao impacto a baixas temperaturas. EPR com altos teores de etileno apresenta Tg baixa, mas diminui a afinidade com a matriz.

As principais aplicações do PP copolímero heterofásico são em processos por injeção quando se deseja elevada resistência ao impacto e transparência não é primordial [71].

2.2.2 Funcionalização de Polipropileno

A funcionalização de PP pode envolver a cloração, a sulfonação ou a nitração, além da adição de grupos carbamato; por outro lado, as reações de graftização melhoram a compatibilidade do PP com polímeros polares ou cargas orgânicas e inorgânicas. A graftização ou enxertia pode ser iniciada pela radiação (gama ou UV) ou por decomposição térmica de um iniciador radicalar chamado agente de transferência de cadeia em presença de um monômero [57]. O uso de metacrilato de glicidila tem sido mais explorado nos últimos anos na modificação de PP [73] devido à presença de uma segunda funcionalidade do tipo epóxi, que pode ser útil na obtenção de produtos que possam reagir com eletrófilos e nucleófilos [74]. Porém a modificação de PP com anidrido maleico (PP-MA) em estado fundido é a reação mais investigada até o momento e é usada em aplicações que vão desde o reforço com fibra de vidro, tintas anticorrosivas para tubos e containers de metal, laminados de metal-plástico para aplicações

estruturais, filme multicamadas para embalagens químicas e de alimentos até o desenvolvimento de blendas poliméricas [75]. A reação ocorre via mecanismo radicalar, utilizando-se como iniciador um gerador de radical livre, frequentemente um peróxido, como o peróxido de dicumila (DCP), ou mesmo oxigênio [76].

O PP funcionalizado com anidrido maleico (PP-MA) pode ser preparado em estado fundido [77,78] por extrusão ou injeção reativa, em estado sólido [60,57] e em solução [57]. Normalmente é preparado em estado fundido por modificação química com mecanismo radicalar. Devido à natureza inerte da estrutura do PP e do baixo controle da reação de radical livre, a graftização de MA envolve também reações secundárias indesejáveis, como cisão- β , transferência de cadeia e acoplamentos. A incorporação de MA normalmente é inversamente proporcional à massa do polímero resultante [75]. A Figura 7 apresenta o esquema de reação de graftização do MA em PP:

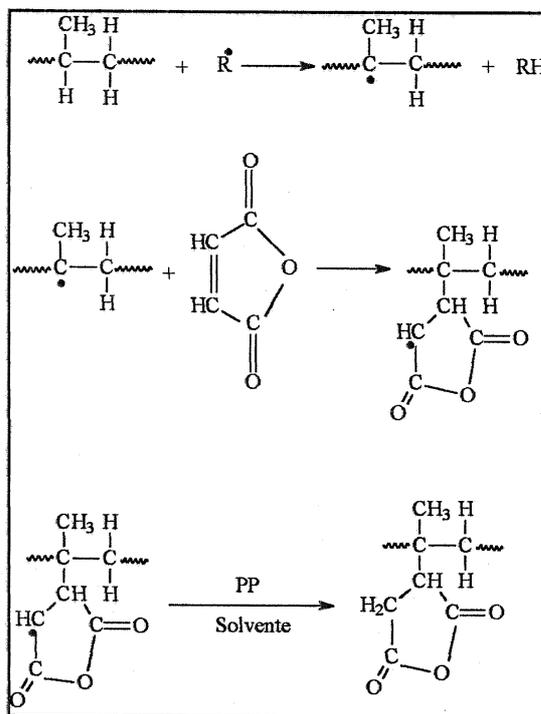


Figura 7 - Esquema do mecanismo da reação de graftização de MA em PP [60]

Além das unidades de MA incorporadas ao longo da cadeia polimérica, geralmente uma porção significativa do PP-MA contém um grupo anidrido succínico terminal, resultante da cisão-

β [75]. A homopolimerização de MA durante a reação é pouco provável, porque a temperatura de funcionalização normalmente ultrapassa o limite superior para a polimerização do MA e este processo exige condições muito controladas de reação, nem sempre gerando um produto uniforme [57]. Um dos fatores limitantes da graftização de MA em hidrocarbonetos é sua insolubilidade nestes compostos. Para investigar este comportamento e procurar uma alternativa, têm sido feitas graftizações de MA sob várias condições de reação para investigar e otimizar as condições reacionais de graftização em PE. Observou-se que a mistura tem grande influência, uma vez que a difusão é limitada. O aumento da concentração de iniciador aumenta a graftização, mas a reticulação é fator limitante. Além disso, o uso de um baixo teor de MA favorece as reações de graftização [79].

O PP modificado com MA tem vasta aplicação como agente interfacial de misturas de PP com cargas reforçantes como fibra de vidro [57]. Recentemente, o PP-MA vem sendo usado também na preparação de blendas de PP com polímeros polares (PP/PET ou PP/Nylon) [80,61, 77,78], compósitos de PP com cargas inorgânicas e sistemas multicamadas, aumentando propriedades de tensão na deformação, dureza e outras propriedades mecânicas [77]. No caso das blendas de PP com polímeros polares, a reação do grupamento anídrido succínico ligado ao PP é gerada espontaneamente entre PP-MA com os grupos terminais hidroxila dos poliésteres e com os grupamentos amina no caso das poliamidas. Em ambos os casos a ligação covalente ocorre entre o PP e as cadeias do outro componente da blenda, gerando um efeito positivo nas propriedades mecânicas da mistura.

2.2.3 Nanocompósitos de Polipropileno com Montmorilonita

Para o desenvolvimento de nanocompósitos de polipropileno, normalmente utiliza-se um polipropileno modificado com anidrido maleico para melhor delaminação da argila na matriz polimérica. O anidrido maleico fornece polaridade suficiente ao polipropileno para permitir a dispersão da montmorilonita. A otimização desses nanocompósitos é hoje o maior desafio da indústria, principalmente da indústria automobilística, pois estes representam uma alternativa tecnológica para melhorar as propriedades físicas e mecânicas de um dos termoplásticos mais utilizados, visando, por exemplo, vantagens como redução de peso e espessura de peças injetadas,

com conseqüente redução no ciclo de injeção. Os nanocompósitos de polipropileno normalmente são produzidos via *melt compounding* e não por polimerização.

Jae Whan Cho e colaboradores [81] prepararam um master de polímero/argila utilizando polipropileno modificado com anidrido maleico e montmorilonita modificada com alquilamônio como nanocarga. O master foi então misturado com polipropileno não funcionalizado (PP puro) e observou-se que a estrutura e as propriedades do material produzido dependiam fortemente das condições do processo e da eficiência da dispersão. O nanocompósito de PP/MMT apresentou boas propriedades mecânicas, como módulo e de barreira, sem alteração do comportamento térmico e de resistência ao impacto.

Xiaohui Liu e colaboradores [82] mediram as propriedades mecânicas e térmicas dos nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita. A resistência à tração e o módulo de elasticidade dos nanocompósitos de PP/MMT aumentou significativamente com o aumento da concentração da argila, como é possível observar nas Figuras 8 e 9. O acréscimo de 27 % da resistência à tração é obtido em nanocompósitos de PP/MMT com 7 % de argila quando comparado com PP puro. Um acréscimo de 42 % no módulo de elasticidade na tração foi observado quando se compara o PP puro ao nanocompósitos de PP/MMT contendo 7 % de argila.

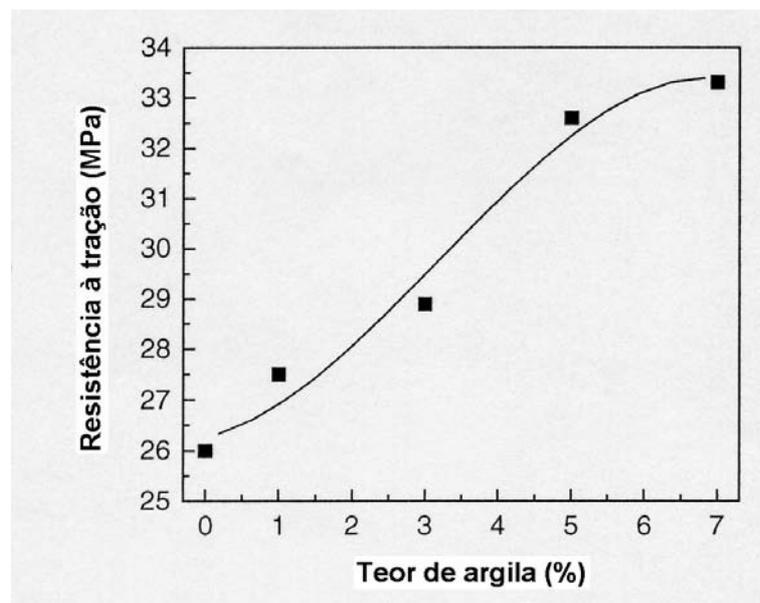


Figura 8 - Efeito do percentual de argila na resistência à tração de nanocompósitos de PP/MMT [82]

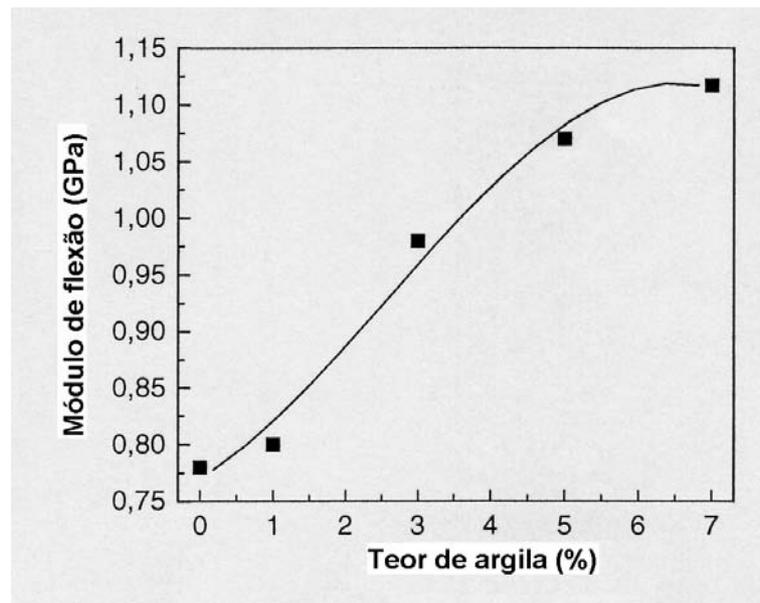


Figura 9 - Efeito do percentual de argila no módulo de elasticidade de nanocompósitos de PP/MMT [82]

A Figura 10 mostra a variação da resistência ao impacto em função do percentual de argila e observa-se que a resistência ao impacto com entalhe Izod se mantém praticamente constante para nanocompósitos de PP/MMT com até 7 % de argila, ou seja, a incorporação de uma nanocarga não afeta esta propriedade.

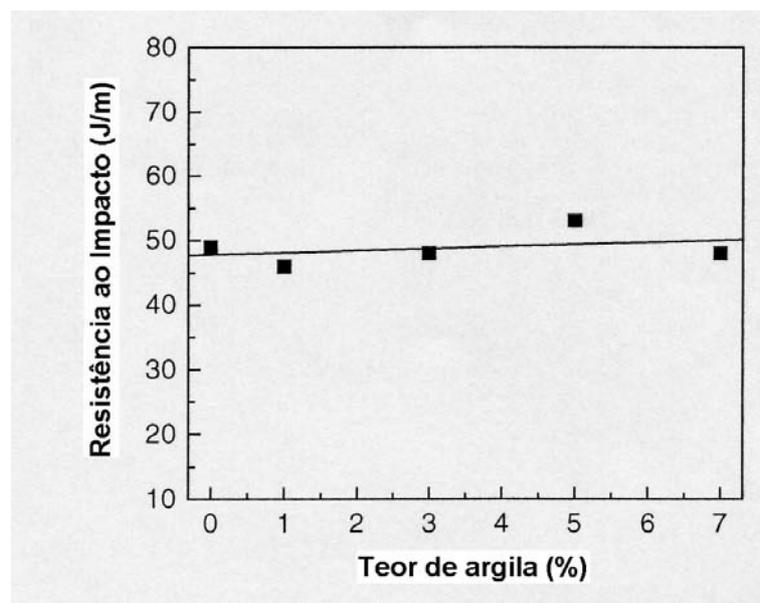


Figura 10 - Efeito do percentual de argila na resistência ao impacto de nanocompósitos de PP/MMT [82]

A Figura 11 mostra termogramas de DSC de PP e dos nanocompósitos de PP (PPCN). Nota-se que a temperatura de cristalização do PP é 110,5°C, enquanto a adição de 1 % de nanocarga eleva esta temperatura para 122,7°C e com as demais concentrações de nanocarga a temperatura de cristalização mantém-se em torno de 120°C. Os resultados de DSC mostram claramente que a adição de uma pequena quantidade de carga na matriz de PP resulta em um aumento da temperatura de cristalização da matriz polimérica. O efeito observado pode ser explicado pela suposição de que as camadas de silicato agem como agente nucleante na cristalização do PP [82].

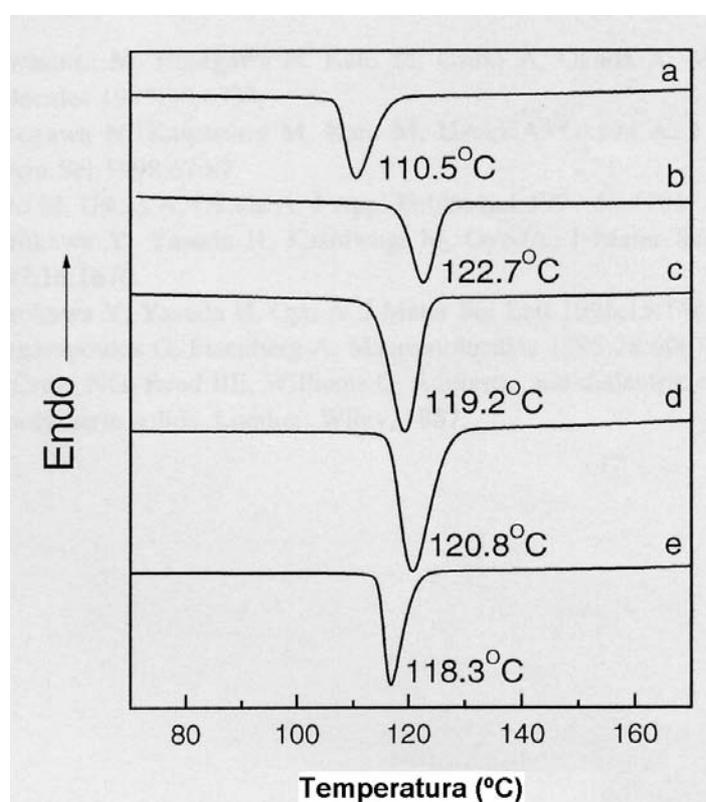


Figura 11 - Efeito do percentual de argila na temperatura de cristalização de nanocompósito de PP. PP (a); e nanocompósitos de PP com 1 (b), 3 (c), 5 (d) e 7 % (e) de MMT[82]

Manias e colaboradores [38] avaliaram que o incremento das propriedades mecânicas do polipropileno, devido a adição de nanocompósitos, não é limitado somente ao acréscimo do módulo de elasticidade. A nano-dispersão de MMT no polipropileno promove um aumento na temperatura de deflexão térmica (HDT). Quando um mesmo PP não funcionalizado é misturado a

MMT modificada com alquilamônio, a HDT aumenta mas em pequena extensão refletindo na diminuição do nível de esfoliação da nanocarga.. A Tabela 2 mostra o efeito do percentual de argila na temperatura de deflexão térmica de nanocompósitos PP/MMT. O aumento da HDT com a dispersão de MMT é muito importante, não apenas do ponto de vista da aplicação industrial do polipropileno, mas também porque é difícil conseguir um aumento similar da HDT por modificação química ou por reforço com outras cargas [38, 83].

Tabela2: Efeito do percentual de argila na temperatura de deflexão térmica de nanocompósitos de PP/MMT [38]

% MMT	HDT (°C)
0	109 ± 3
3	144 ± 5
6	152 ± 5
9	153 ± 5

3 OBJETIVO

Este trabalho teve como principal objetivo preparar compósitos de polipropileno com montmorilonita, utilizando uma extrusora de rosca simples e avaliar o impacto da presença da nanocarga nas propriedades mecânicas, térmicas e reológicas do material.

Para alcançar o objetivo deste trabalho foram realizadas as seguintes atividades:

- Preparação de um master de MMT;
- Preparação de compostos a partir do master de MMT e da MMT na forma de pó;
- Avaliação de todos os compostos obtidos quanto às propriedades mecânicas (módulo de flexão, tração e impacto Izod), térmicas (DSC, HDT e Vicat), reológicas (reometria capilar e rotacional) e morfológicas (MEV).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Polímeros e Cargas

Os polímeros e cargas utilizados na obtenção das amostras avaliadas nesta dissertação estão apresentados na Tabela 3:

Tabela3: Polímeros e cargas utilizados nesta dissertação

	FORNECEDOR		ESPECIFICAÇÃO
POLÍMEROS	PH 0133	Ipiranga Petroquímica	IF (230/2,16) = 1,3 g/10 min
	PRB 0131		IF (230/2,16) = 1,3 g/10 min % C2 = 3,5 %
	PH 1721		IF (230/2,16) = 20 g/10 min
	Orevac CA 100	Arkema	IF (190/325 g) = 10 g/10 min 1 % wt de MA
NANOCARGAS	Viscogel B4	Bentec	Densidade = 1,70 g/cm ³
	Cloisite 20A	Southern Clay Products	Densidade = 1,77 g/cm ³

Neste trabalho foram utilizadas dois tipos de PP isotático (PH 0133 e PH 1721) e um tipo de copolímero randômico de PP (PRB 0131), que foram fornecidos pela Ipiranga

Petroquímica. Como agente de compatibilização foi utilizado um PP modificado com anidrido maleico, Orevac CA 100, que foi gentilmente doado pela Arkema (ex-Atofina).

Foram utilizados dois tipos de argila montmorilonita, o Viscogel B4 produzida pela Bentec e doada por Amaral Comércio e Representação Ltda e o Cloisite 20 A adquirida da Southern Clay Products (USA).

O Cloisite 20A trata-se de montmorilonita modificada com cloreto de amônio quaternário contendo dois grupamentos metila e dois grupamentos oriundos, predominantemente, de ácidos graxos saturados com cadeia linear de 18 carbonos (18C). O Viscogel B4 difere do Cloisite 20 A apenas na natureza dos ácidos graxos que são parcialmente saturados, o que torna o Cloisite 20A levemente mais apolar que o Viscogel B4. A Figura 12 mostra a estrutura química do sal quaternário de amônio onde, no Cloisite 20 A, HT é mistura de ácidos graxos hidrogenados sendo, aproximadamente, 65 % 18C, 30 % 16C e 5 % 14C.

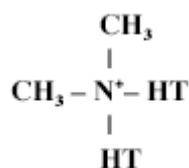


Figura 12 – Estrutura química do sal quaternário de amônio

4.2 Preparação do Master

O master de polipropileno com montmorilonita foi produzido com base nos teores definidos no trabalho realizado por Jae Whan Cho e colaboradores [81], tendo na sua composição 50 % de nanocarga Viscogel B4, 25 % de PP-g-MA e 25 % de PP. O master foi gentilmente produzido pela Beplast S.A. em uma extrusora Werner de rosca dupla.

4.3 Preparação dos Compósitos de PP

As misturas de PP com PP modificado com anidrido maleico (PP-g-MA) e montmorilonita (MMT) foram realizadas em um misturador de pás Mecanoplast ML-40 VAR, com 15 HP de potência e capacidade útil de 30 L, utilizando velocidade de 400 rpm durante 30 s.

As misturas foram extrudadas em uma extrusora Reifenhäuser EH 160.1.45/20D com rosca simples (diâmetro 45 mm e L/D 20) a 60 rpm e perfil de temperatura, conforme o tipo de polipropileno, mostrado na Tabela 4. Todas as amostras, após extrudadas, foram granuladas.

Tabela4: Perfis de temperaturas da extrusão dos compósitos de PP

Amostra	Perfil de Temperatura (°C)		
	Cilindro	Adaptador	Cabeçote
PHA	170/190/220	220	220
PR	170/190/220	220	220
PHB	140/160/180	180	190

Os compósitos de PP foram preparados contendo PP-g-MA e MMT (Viscogel B4 ou Cloisite 20A) em teores de 1 a 7 %, conforme especificado na Tabela 5. Na Série 1 foram obtidos compósitos a partir das resinas PH 0133 e PRB 0131 obtendo-se as amostras codificadas como PHA e PR, seguidas pela letra V (inicial da nanocarga usada: Viscogel B4) e o número correspondente ao teor de nanocarga incorporada. Na Série 2 foram obtidos compósitos a partir da resina PH 1721 codificados como PHB, seguido pela letra inicial da nanocarga (V para Viscogel B4 e C para Cloisite 20A) e do número correspondente ao teor de nanocarga incorporado.

Foram usadas como referência amostras de polipropileno, aditivadas como usual, sem nanocarga e sem polipropileno funcionalizado, para avaliar o impacto destes componentes nas propriedades finais dos compósitos. Estas amostras foram codificadas como PHA, PR e PHB de acordo com o tipo de polipropileno utilizado na mistura, PH 0133, PRB 0131 e PH 1721, respectivamente. Foram preparadas misturas de polipropileno contendo apenas polipropileno funcionalizado (Orevac CA 100), sem a adição da nanocarga, para avaliar o impacto da presença deste nas propriedades do polímero. Tais misturas foram codificadas como PHA_G, PR_G e PHB_G de acordo com o tipo de polipropileno utilizado na mistura, PH 0133, PRB 0131 e PH 1721, respectivamente.

Tabela5: Teores de MMT e PP-g-MA utilizados nas misturas

Amostra	Teor de PP-g-MA (%)	Teor de MMT (%) Viscogel B4	Teor de MMT (%) Cloisite 20A
PHAG	7	0	0
PHAG_V1	1	1	0
PHAG_V4	4	4	0
PHAG_V7	7	7	0
PRG	7	0	0
PRG_V1	1	1	0
PRG_V4	4	4	0
PRG_V7	7	7	0
PHBG	5	0	0
PHBG_V1	1	1	0
PHBG_V2	2	2	0
PHBG_V5	5	5	0
PHBG_C1	1	0	1
PHBG_C2	2	0	2
PHBG_C5	5	0	5

V = Viscogel; C = Cloisite

4.4 Técnicas Analíticas Utilizadas

4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em um microscópio Zeiss modelo DSM-940 aplicando-se uma ampliação de 3000 vezes e utilizando-se uma tensão de aceleração de 10 kV.

Os corpos-de-prova utilizados nesta análise foram obtidos por injeção conforme método baseado na norma ASTM D 3641-02, numa injetora Negri Bossi HB 100. A temperatura da água de refrigeração do molde foi de $60 \pm 2^\circ\text{C}$. Os corpos-de-prova, após serem imersos em nitrogênio líquido por aproximadamente 10 min, foram fraturados para se obter uma superfície de fratura, a qual foi recoberta com uma fina camada de ouro, tornando-se condutora. O suporte da amostra (*stab*) foi recoberto com fita, seco a vácuo por duas horas para eliminar compostos voláteis do adesivo da fita, antes da deposição do corpo-de-prova.

4.4.2 Ensaios de tração e flexão

Os ensaios de tração foram realizados na máquina universal de ensaios Instron modelo 4204, com velocidade de tração de 50 mm/min conforme ASTM D 638, usando corpo-de-prova no formato Tipo I. Uma das propriedades avaliadas neste ensaio é a tensão de escoamento, que é a tensão na qual ocorre a primeira inflexão acentuada na curva tensão x deformação (Figura 13). Quando ocorre algum aumento na deformação sem acréscimo na tensão considera-se esse ponto como tensão de escoamento.

Os corpos-de-prova utilizados nos testes de flexão e tração foram obtidos por injeção conforme método baseado na norma ASTM D 3641-02, numa injetora Negri Bossi HB 100. A temperatura da água de refrigeração do molde foi de $60 \pm 2^\circ\text{C}$.

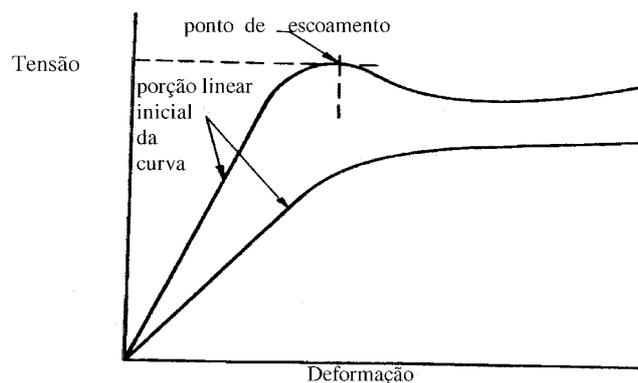


Figura 13 – Modelo de curva tensão-deformação

Os ensaios de flexão foram realizados na máquina universal de ensaios Instron modelo 4204, com velocidade de 1,27 mm/min e distância entre apoios de $50,8 \pm 0,05$ mm conforme a norma ASTM D 790. Nos ensaios de flexão em três pontos o corpo-de-prova foi ajustado entre dois apoios fixados em um suporte (travessa fixa), e o carregamento foi feito através de um terceiro apoio (travessa móvel), posicionado a uma distância média entre os apoios fixados ao suporte. Os apoios devem possuir superfícies cilíndricas, de modo a evitar endentações ou falhas devido à concentração de tensões nos corpos-de-prova. O módulo tangente a 1 % está relacionado à rigidez do material e foi calculado através da reta tangente à região inicial linear da curva

tensão-deformação. Na Figura 14 é representado esquematicamente o dispositivo de ensaio de flexão em três pontos.

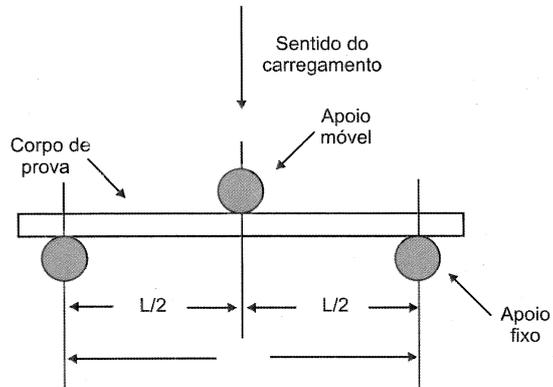


Figura 14 – Representação esquemática do dispositivo de ensaio de flexão

4.4.3 Ensaio de impacto Izod

Os ensaios de impacto Izod foram realizados conforme norma ASTM D 256-03 no equipamento marca ATS FAAR modelo IMPats-15. Na Figura 15 está representada esquematicamente uma máquina de impacto pendular.

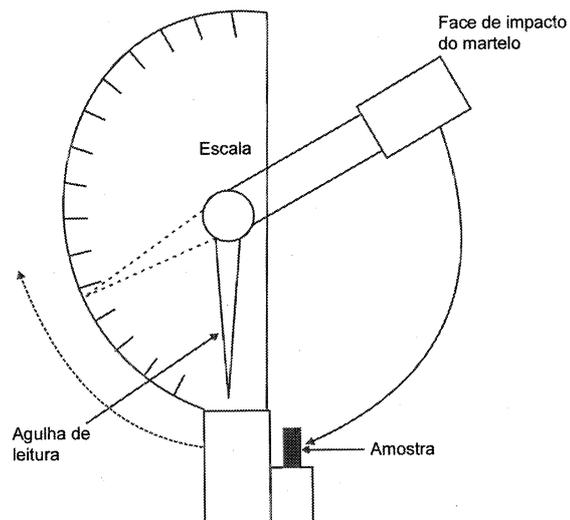


Figura 15 – Representação esquemática de uma máquina de impacto pendular

O ensaio foi realizado utilizando corpos-de-prova com entalhe, ou seja, foi realizado um corte padronizado no corpo-de-prova e foi medida a energia necessária para fazer com que este corte (entalhe) se propague através do corpo-de-prova até a sua ruptura. Este tipo de procedimento tem como objetivo simular o processo de ruptura sob impacto de um material que apresente um defeito estrutural ou gerado no processo de fabricação do mesmo.

O corpo-de-prova foi preparado com as dimensões mostradas na Figura 16 a partir de um corpo-de-prova obtido por injeção conforme método baseado na norma ASTM D 3641-02, na injetora Negri Bossi HB 100. Durante o ensaio um pêndulo de energia conhecida é liberado de uma altura prefixada de forma a atingir o corpo-de-prova perpendicularmente. A resistência do corpo-de-prova ao impacto causado pelo pêndulo é medida em função da espessura do corpo-de-prova e do trabalho realizado pelo pêndulo.

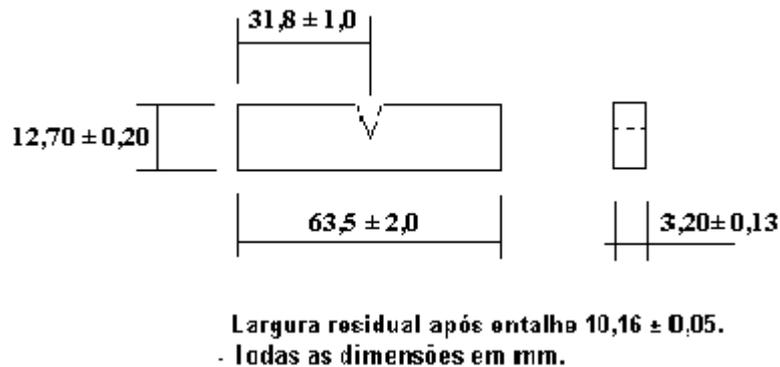


Figura 16 – Corpo-de-prova para ensaio de Impacto Izod

4.4.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A análise foi realizada em um equipamento DSC 2920 com controlador TA 5000, conforme norma ASTM D 3418. As amostras, pesando aproximadamente 5 mg, foram aquecidas sob atmosfera de nitrogênio, a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 200°C e mantidas por 2 minutos nesta temperatura. Após foram resfriadas a uma taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 30°C e, a seguir, novamente aquecidas à taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 200°C , sendo considerado sempre o segundo aquecimento para obtenção dos valores de calor e temperatura de fusão. As condições de análise foram idênticas para todas as amostras e o percentual de cristalinidade foi obtido a partir do calor de fusão da amostra,

considerando-se o calor de fusão do PP, teoricamente 100 % cristalino igual a 190 J/g. Os principais dados obtidos pela técnica de DSC foram as temperaturas de fusão (T_f) e de cristalização (T_c) e calor de fusão (ΔH_f), o qual relaciona-se com a cristalinidade da amostra. Foram tomadas como temperaturas de fusão e cristalização àquelas correspondentes ao máximo do pico das respectivas curvas dos termogramas.

4.4.5 Temperatura de Distorção Térmica (HDT)

A determinação da temperatura de distorção térmica foi feita em um equipamento HDT/Vicat CEAST modelo 6921, conforme método B da norma ASTM D 648-04. Os corpos-de-prova foram obtidos por injeção conforme método baseado na norma ASTM D 3641-02, na injetora Negri Bossi HB 100. A amostra, com dimensões padronizadas, é aquecida à taxa de $120 \pm 10^\circ\text{C/h}$ e submetida a uma tensão de $455 \text{ kPa} \pm 2,5 \%$. A temperatura em que ocorre a deflexão de $0,25 \pm 0,01 \text{ mm}$ da amostra é denominada de temperatura de deflexão sob carga.

4.4.6 Temperatura de Amolecimento Vicat

A análise da temperatura de amolecimento Vicat foi realizada em um equipamento HDT/Vicat CEAST modelo 6921, conforme norma ASTM D 1525-00. Os corpos-de-prova testados foram obtidos por injeção conforme método baseado na norma ASTM D 3641-02, na injetora Negri Bossi HB 100. A amostra, com dimensões padronizadas, é aquecida a uma taxa constante de $120 \pm 10^\circ\text{C/h}$ e submetida a uma carga de $10 \pm 0,2 \text{ N}$ através de uma ponteira de 3 mm de comprimento e seção circular de $1,000 \pm 0,015 \text{ mm}^2$. A temperatura em que a ponteira penetra $1 \pm 0,01 \text{ mm}$ na amostra é denominada de temperatura de amolecimento Vicat.

4.4.7 Reometria Rotacional (Reômetro de Placas Paralelas)

Os ensaios de reometria foram realizados em um reômetro rotacional de placas paralelas Rheometrics modelo SR 5000 (Figura 17) a 190°C , conforme norma ISO/FDIS 6721-10. Os corpos-de-prova na forma de placas com 1 mm de espessura e 30 mm de diâmetro, foram obtidos através de moldagem por compressão, conforme método baseado na norma ASTM D 4703-03.

A partir desta técnica é possível avaliar propriedades reológicas como viscosidade, módulos de armazenamento e de perda, relaxação de tensões, entre outras, em polímeros poliolefínicos no estado fundido. Nesta técnica, a medida das propriedades reológicas é feita a partir da imposição de um fluxo de arraste através da rotação (no caso do fluxo permanente de cisalhamento) ou oscilação (no caso do fluxo oscilatório) da placa superior em contato com o polímero [85]. A amostra é submetida a uma tensão conhecida, a diferentes frequências e avalia-se a deformação da mesma em função da taxa de cisalhamento. Através desta técnica foram obtidos dados relativos à viscosidade e ao índice de polidispersão das amostras.

Antes de se realizar a análise dos corpos-de-prova foi determinada a tensão a ser aplicada nos testes. Para tal avaliou-se os módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') e a viscosidade complexa (η^* , também representada com Eta^*) *versus* tensão (entre 0,5 e 15.000 Pa). Os testes foram realizados com frequências constantes de 1 e 250 rad/s. Determinou-se assim a faixa de tensão com comportamento viscoelástico linear que englobasse todas as amostras a serem testadas, com variação das propriedades menor que 5 %.

Na determinação da viscosidade zero e índice de polidispersão (PI), foram realizados testes com tensão constante de 500 Pa e na faixa de frequências entre 0,1 e 250 rad/s. A viscosidade zero foi estimada projetando-se a curva de viscosidades em zero frequência (eixo $x = 0$). A polidispersão (PI) foi obtida a partir do ponto de cruzamento das curvas relativas aos módulos de armazenamento e perda, conforme equação: $PI = 10^5 / (G)$, onde G é o valor de G' ou G'' no ponto de cruzamento entre as duas curvas.



Figura 17 – Fotografia do reômetro rotacional SR 5000

4.4.8 Reometria Capilar

Os ensaios de reologia capilar foram realizados a 230°C em reômetro capilar Instron modelo 3211 (Figura 18) com cilindro reto e polido com 9,525 mm de diâmetro interno e capilar de comprimento 25,3 mm e diâmetro interno de 0,0513 mm. Foram medidas as viscosidades aparentes dos polímeros em taxas de cisalhamento de até 10000 s⁻¹.

Para polímeros fundidos, a relação entre a tensão de cisalhamento (σ) e a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) pode ser expressa pela Equação $\sigma = \eta\dot{\gamma}$, onde $\eta = m\dot{\gamma}^{n-1}$ é a viscosidade aparente, dependente da taxa de cisalhamento, m é a consistência e n é o índice de potências. O valor de n é a medida da pseudoplasticidade do polímero. Quando $n=1$, o polímero é Newtoniano, já que a viscosidade é uma constante. Quando $n<1$, o polímero é pseudoplástico e quando $n>1$ é dilatante [85].

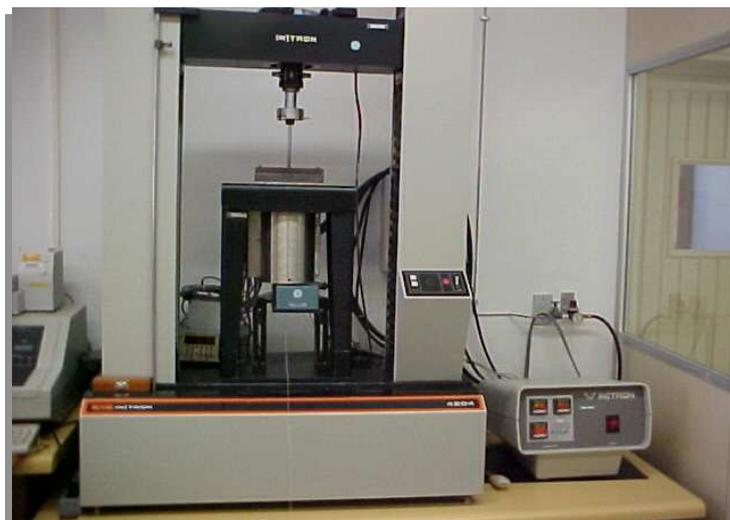


Figura 18 – Fotografia do reômetro capilar Instron modelo 3211

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como já foi citado no capítulo 4, para a obtenção dos compósitos foram utilizados três tipos de PP: dois homopolímeros (PHA e PHB) e um copolímero randômico (PR). O trabalho foi realizado em duas etapas, sendo que na primeira etapa foi avaliado o efeito da presença da nanocarga (Viscogel B4) nas propriedades do PP e foram preparadas amostras a partir de um PP homopolímero (PHA) e de um PP randômico (PR), ambos com mesmo IF. Na segunda etapa foi avaliado o efeito da presença da nanocarga nas propriedades do PP homopolímero de maior IF (PHB). Nesta etapa foram preparadas amostras utilizando duas nanocargas diferentes: Viscogel B4 e Cloisite 20A.

Todas as amostras foram preparadas utilizando o mecanismo de intercalação por fusão, em uma extrusora de rosca simples. A caracterização das amostras de PP puro, PP contendo PP-g-MA e PP contendo PP-g-MA e nanocarga permitiu a avaliação do efeito da presença do PP-g-MA e da nanocarga nas propriedades dos produtos obtidos. As amostras foram avaliadas e discutidas de acordo com os seus comportamentos reológico, térmico e mecânico, através da variação das propriedades correspondentes em função da presença ou não de nanocarga.

5.1 Avaliação morfológica por MEV dos compósitos de PP

A Figura 19 mostra as micrografias de MEV da superfície de fratura criogênica das amostras de PP puro (a), da mistura de PP com 5 % de PP-g-MA (b), e dos compósitos de PP com PP-g-MA e Cloisite 20A (c) ou Viscogel B4 (d).

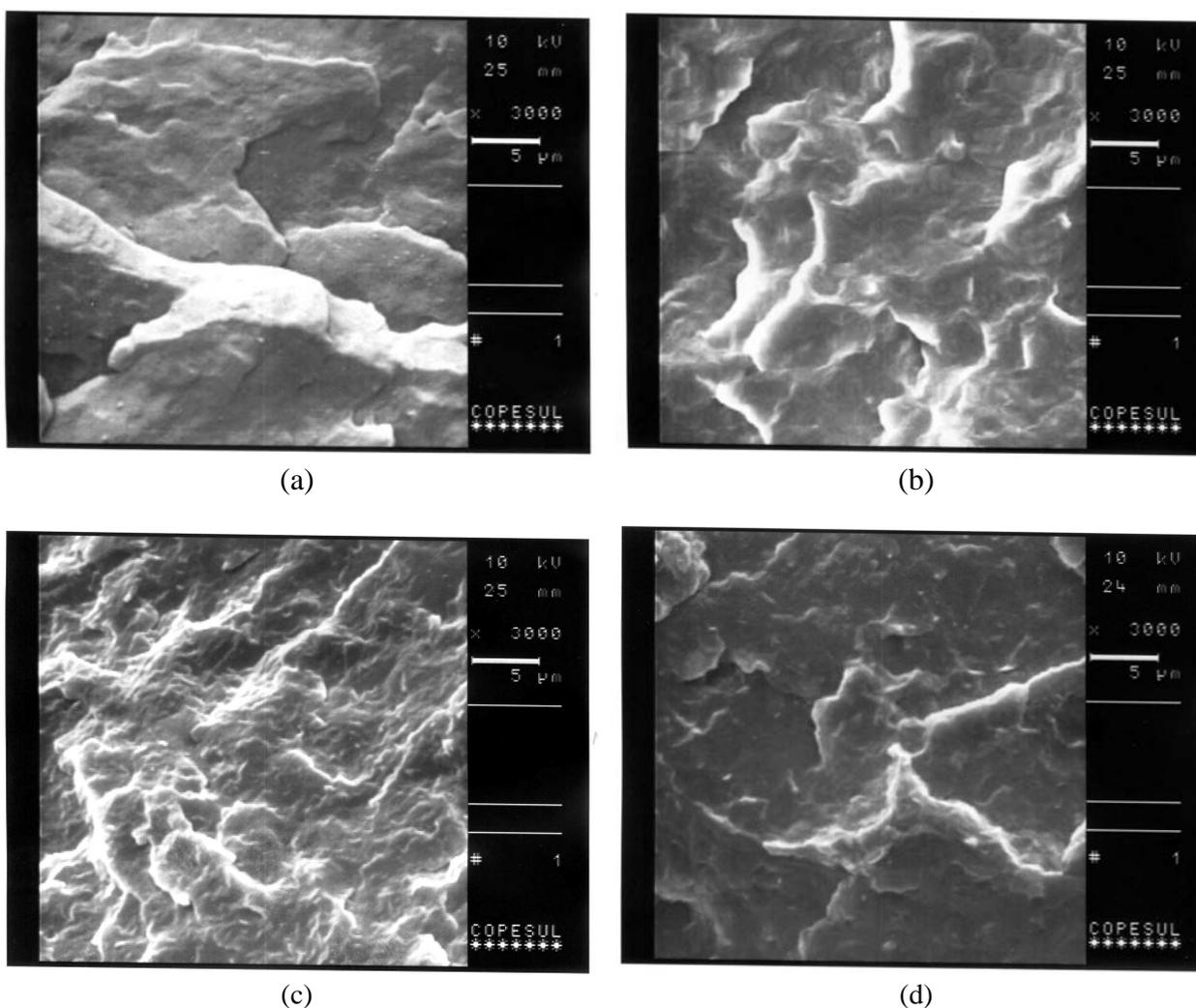


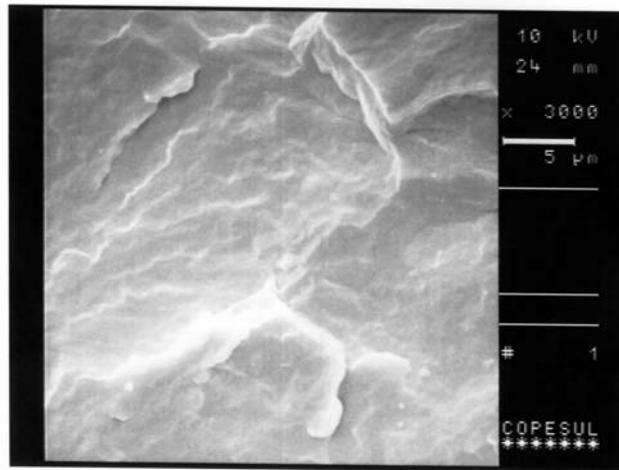
Figura 19– Micrografias de MEV da superfície de fratura das amostras PHB (a); PHBG (b); PHB_C5 (c) e PHB_V5 (d) (Aumento: 3000x).

Pelas micrografias de MEV foi possível observar que a amostra de PP contendo PP-g-MA (Figura 19b) tem características diferentes das do PP puro (Figura 19a), tendo este superfície com característica de material com fratura frágil, enquanto que a amostra contendo PP-g-MA apresenta superfície mais irregular. As amostras contendo as nanocargas (Figuras 19c e d) também apresentam superfície mais irregular que a do PP puro, no entanto estas são diferentes entre si, sendo que o compósito com Cloisite 20A apresenta uma superfície com mais relevos, demonstrando haver uma maior interação entre a nanocarga e a matriz polimérica. Esta característica diferenciada pode ser devido à maior afinidade química uma vez que a nanocarga Cloisite 20A é adequada e largamente usada na aplicação em poliolefinas.

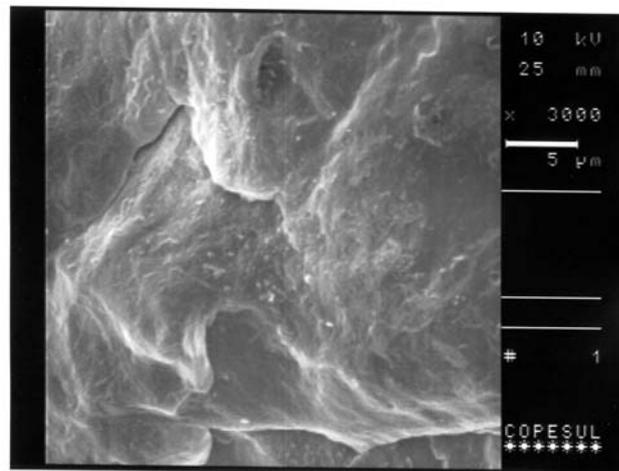
Aparentemente houve uma boa dispersão da nanocarga na matriz polimérica modificada com anidrido maleico, independentemente do tipo de nanocarga, uma vez que não se observam aglomerados ou vazios, que seriam esperados em caso de má dispersão da nanocarga.

As Figuras 20 e 21 mostram micrografias de MEV da superfície de fratura das amostras de PP puro (a), da amostra de PP contendo 5 % de PP-g-MA (b), e do compósito de PP contendo PP-g-MA e Viscogel B4 (c). Nestes compósitos a nanocarga Viscogel B4 e o PP-g-MA foram adicionados na forma de master.

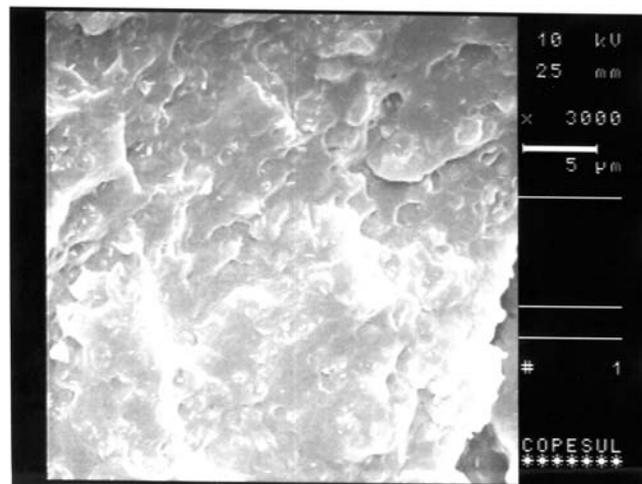
Não foram observadas diferenças significativas nas superfícies dos corpos-de-prova obtidos com PP puro em comparação com aquele contendo PP-g-MA. Ambos mostram o mesmo tipo de fratura. No entanto para os compósitos (Figuras 20c e 21c) é possível visualizar a presença de pequenos traços brancos que podem indicar a presença da nanocarga e onde visualmente pode-se observar uma distribuição uniforme na matriz polimérica. O fato da nanocarga ter sido adicionada na forma de master, nestas últimas amostras, pode ser um dos fatores responsáveis pela melhor visualização e dispersão da nanocarga quando comparadas aos compósitos onde a nanocarga foi adicionada em pó (Figura 19(c) e (d)).



(a)

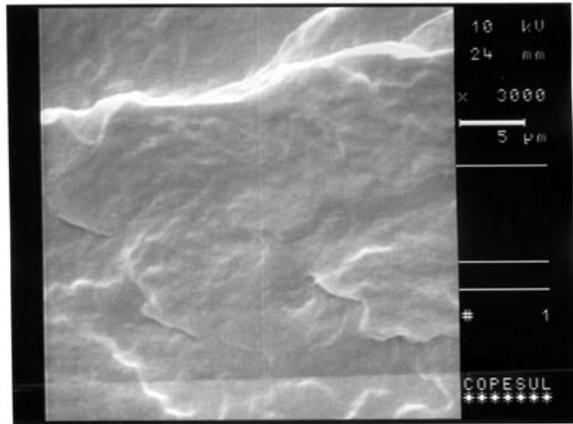


(b)

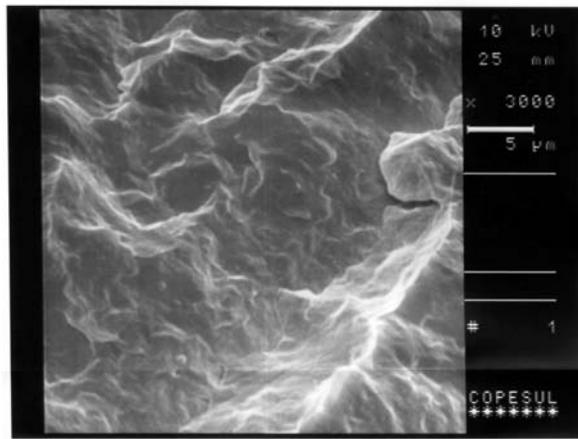


(c)

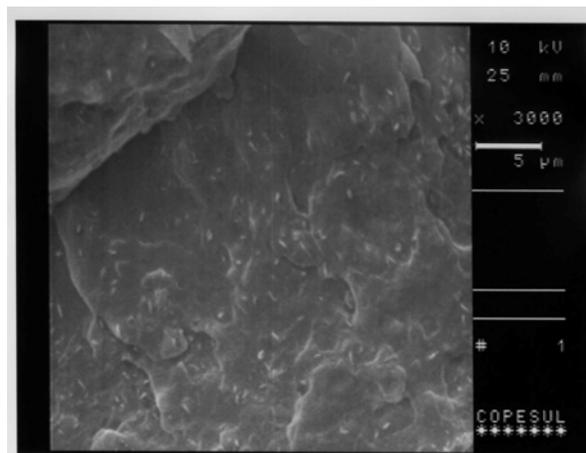
Figura 20 - Micrografias de MEV da superfície de fratura das amostras PHA (a); PHAG (b); PHA_V7 (c). (Aumento: 3000x).



(a)



(b)



(c)

Figura 21 – Micrografias de MEV da superfície de fratura das amostras PR (a); PRG (b); PR_V7 (c). (Aumento: 3000x).

5.2 Avaliação das propriedades físico-mecânicas dos compósitos de PP/MMT

5.2.1 Influência da nanocarga no módulo de flexão dos compósitos PP/MMT

O módulo de flexão mostra a resistência que um material apresenta a uma deformação. A Tabela 6 mostra os valores de módulo de flexão a 1 % de deformação das amostras de PP puro, PP contendo PP-g-MA e dos compósitos de PP contendo PP-g-MA e nanocarga. O menor valor de módulo observado para o copolímero randômico PRB 0131 deve-se a sua menor cristalinidade em relação aos homopolímeros em função da maior fração amorfa devido à incorporação de eteno ao longo da cadeia polimérica.

Tabela6: Influência da nanocarga no módulo de elasticidade em flexão do PP puro, PP contendo PP-g-MA e dos compósitos PP/MMT

	Resina Base	Amostra	MMT (%)	Módulo Tangente a 1 % (MPa)
Série 1	PHA	PHA	0	1565 ± 15
		PHAG	0	1412 ± 9
		PHAG_V1	1	1688 ± 8
		PHAG_V4	4	1708 ± 25
		PHAG_V7	7	1687 ± 10
	PR	PR	0	972 ± 9
		PRG	0	1063 ± 5
		PRG_V1	1	1091 ± 12
		PRG_V4	4	1139 ± 14
		PRG_V7	7	1203 ± 20
Série 2	PHB	PHB	0	1633 ± 11
		PHBG	0	1514 ± 28
		PHBG_V1	1	1723 ± 32
		PHBG_V2	2	1703 ± 19
		PHBG_V5	5	1854 ± 28
		PHBG_C1	1	1717 ± 43
		PHBG_C2	2	1753 ± 28
		PHBG_C5	5	1837 ± 11

A incorporação de nanocarga no PP causou um leve aumento do módulo de flexão nos compósitos com PHA e este aumento foi semelhante e em torno de 8 % independente do teor de nanocarga, como pode ser visualizado na Figura 22. Por outro lado, nas amostras obtidas com o

copolímero PR percebeu-se um maior incremento do módulo de flexão à medida que o teor de nanocarga aumentou, variando de 12 % para um teor de 1 % de MMT a 24 % para um teor de 7 % de MMT. O mesmo comportamento foi observado para as amostras obtidas com PHB onde o incremento foi de até 13 %, como pode ser visto na Figura 22.

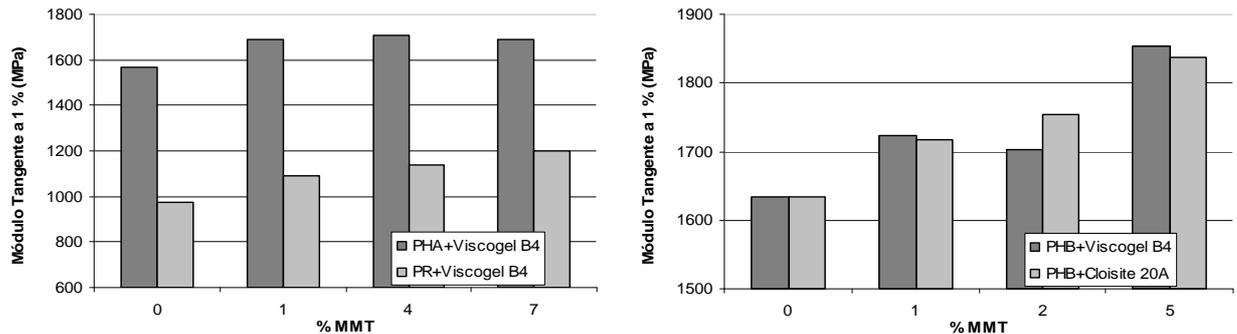


Figura 22 – Módulo tangente a 1 % em função do % e tipo de MMT

O maior incremento de módulo nas amostras obtidas com PR em relação às obtidas com PHA pode-se creditar à maior facilidade de dispersão da nanocarga na matriz polimérica. Isto ocorre devido à sua menor cristalinidade em função da fração amorfa originada pela incorporação de eteno ao longo da cadeia polimérica, característica dos copolímeros randômicos. Comparando-se os resultados do PR com os do PHB também se observa um elevado aumento do módulo no PR, que pode estar relacionado, além da menor cristalinidade deste, ao uso de master de nanocarga em sua preparação, proporcionando uma melhor dispersão.

A dispersão nanométrica das camadas de argila na matriz polimérica leva ao incremento dos valores de módulo. A rigidez das camadas de argila contribui para a presença de regiões imobilizadas ou parcialmente imobilizadas do polímero. É também possível que a orientação das camadas de silicato, assim como a orientação molecular contribuam para os efeitos de reforço, conforme já relatado na literatura [82, 86].

O incremento máximo do módulo de flexão dos compósitos preparados neste trabalho foi de 24 % enquanto que os valores relatados por Xiaohui Liu e Qiuju Wu [82] para compósitos de PP contendo 7 % de MMT, preparados em rosca dupla, com nanocarga modificada em laboratório e dosada sem utilização de master, foram 42 % superiores em relação ao polímero

puro. Apesar do ganho considerável, possivelmente as condições de extrusão utilizadas na obtenção dos compósitos testados neste trabalho não tenham sido favoráveis para um maior incremento na propriedade de flexão.

5.2.2 Resistência ao Impacto Izod dos compósitos de PP/MMT

A resistência ao impacto é a habilidade de um material polimérico em suportar choques acidentais e esta resistência pode decidir sobre o sucesso ou o fracasso do seu uso em uma determinada aplicação [65]. A Tabela 7 mostra os resultados de resistência ao Impacto Izod das amostras de PP puro, PP contendo PP-g-MA e dos compósitos de PP contendo PP-g-MA e nanocarga.

Tabela7: Influência da nanocarga na resistência ao impacto Izod do PP puro, PP contendo PP-g-MA e dos compósitos de PP/MMT

Resina Base	Amostra	MMT (%)	Impacto Izod 23°C (J/m)	Impacto Izod -20°C (J/m)	
Série 1	PHA	PHA	0	84,4 ± 7,3	15,2 ± 0,6
		PHAG	0	98,1 ± 9,3	26,0 ± 1,2
		PHAG_V1	1	119,1 ± 6,6	13,3 ± 0,8
		PHAG_V4	4	78,8 ± 8,6	13,9 ± 0,6
		PHAG_V7	7	73,3 ± 2,0	15,2 ± 0,7
	PR	PR	0	179,3 ± 9,0	24,0 ± 1,1
		PRG	0	219,0 ± 7,1	26,1 ± 1,0
		PRG_V1	1	366,2 ± 39,5	23,8 ± 0,9
		PRG_V4	4	184,8 ± 3,8	19,4 ± 0,9
		PRG_V7	7	130,6 ± 9,0	25,3 ± 0,8
Série 2	PHB	PHB	0	29,1 ± 1,0	
		PHBG	0	28,9 ± 1,8	
		PHBG_V1	1	25,6 ± 1,1	
		PHBG_V2	2	24,9 ± 1,0	
		PHBG_V5	5	25,6 ± 1,9	
		PHBG_C1	1	25,4 ± 1,3	
		PHBG_C2	2	24,1 ± 2,0	
		PHBG_C5	5	20,0 ± 0,7	

Pôde-se observar que nas amostras preparadas na série 1, a partir do PHA e PR, a incorporação de 1 % de nanocarga ao PP provocou aumento da resistência ao Impacto Izod a

23°C, sendo de 30 % na amostra PHAG_V1 e de 50 % na amostra PRG_V1. Já nos compósitos produzidos com teores superiores de nanocarga, iguais a 4 e 7 %, houve uma redução da resistência ao impacto Izod do compósito. O incremento nesta propriedade deve estar relacionado primeiramente à presença da nanocarga em baixos teores e a sua redução, quando se utilizaram teores maiores (4 e 7 %), pode estar relacionada ao fato da nanocarga agir como concentrador de tensão, permitindo a iniciação e propagação de falhas, diminuindo, conseqüentemente, a resistência ao impacto Izod [87]. Observou-se também que a presença de PP-g-MA levou a um incremento de aproximadamente 20 % na resistência ao impacto Izod quando comparado ao PP puro, este comportamento foi observado nas amostras PHAG e PRG. Importante salientar que os maiores valores de impacto das amostras obtidas com a resina PR são devido às mesmas possuírem menor cristalinidade em função da maior fração amorfa devido à incorporação de eteno ao longo da cadeia polimérica, característica do copolímero randômico. Os resultados de resistência ao impacto Izod podem ser melhor visualizados na Figura 23.

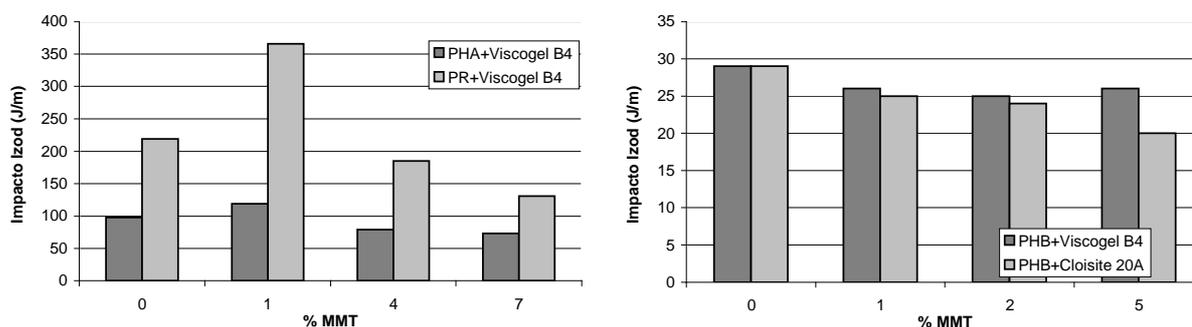


Figura 23- Resistência ao Impacto Izod a 23°C dos compósitos PP em função do teor e tipo de MMT

Nas amostras obtidas na série 2, a partir do PHB, os valores de resistência ao impacto Izod mantiveram-se praticamente constantes, ou mesmo decresceram, para todas as amostras. Nesta série a adição da nanocarga foi feita diretamente na forma de pó e este pode ser um dos fatores responsáveis por este comportamento. Importante salientar que por possuir menor massa molar e maior polidispersão o PHB apresenta valores de resistência ao impacto originalmente inferiores ao PHA.

O teste de impacto Izod a -20°C não foi considerado nas conclusões e não foi realizado nas amostras da série 2 pois, como o ensaio é realizado a uma temperatura inferior a T_g do polímero, na qual o mesmo apresenta comportamento frágil, todas as amostras apresentaram o mesmo comportamento não sendo possível avaliar a influência da nanocarga nesta condição.

Alguns autores relatam que a presença de agente compatibilizante e argila organofílica aumenta a resistência ao impacto do material, possivelmente devido à modificação da morfologia da matriz. Além disso, a argila poderia absorver a energia do impacto e reduzir a propagação de microfissuras [88]. Porém este comportamento não é sempre observado. Como mostrado por Liu e Wu [82] a resistência ao impacto é praticamente constante em nanocompósitos de PP e MMT modificada com brometo de hexadecil trimetil amônio e co-intercalada com epoxipropil metacrilato em concentrações na faixa de 0 a 7 % de argila.

Os resultados obtidos para resistência ao impacto Izod a 23°C nesta dissertação de mestrado diferiram daqueles obtidos nos trabalhos de Xiaohui Liu e Qiuju Wu [82] e Garcia-López e colaboradores [89]. Em seus trabalhos os valores obtidos para este ensaio foram praticamente constantes, não percebendo-se incremento desta propriedade na presença de nanocarga.

5.2.3 Tensão *versus* deformação dos compósitos de PP/MMT

A resistência à tração é avaliada pela carga aplicada por unidade de área no momento da ruptura. Este ensaio foi realizado para a segunda série de compósitos PP com MMT (PHB + Viscogel B4 e PHB + Cloisite 20A) e os resultados de tensão no escoamento, alongamento no escoamento e tensão na ruptura podem ser observados na Tabela 8.

Tabela 8: Tensão no escoamento, alongamento no escoamento, tensão na ruptura e alongamento na ruptura dos compósitos PP/MMT

Resina Base	Amostra	MMT (%)	Tensão Escoamento (MPa)	Along Escoamento (%)	Tensão Ruptura (MPa)	Along Ruptura (%)	
Série 2	PH 1721	PHB	0	35,5 ± 0,2	8,2 ± 0,1	22,9 ± 1,2	23,4 ± 2,2
		PHBG	0	35,3 ± 0,3	8,4 ± 0,4	22,9 ± 1,9	37,8 ± 3,9
		PHBG_V1	1	37,3 ± 0,3	7,7 ± 0,3	26,4 ± 0,3	19,7 ± 0,7
		PHBG_V2	2	36,5 ± 0,3	7,3 ± 0,2	28,1 ± 1,0	18,8 ± 1,0
		PHBG_V5	5	35,6 ± 0,2	6,6 ± 0,3	31,7 ± 0,7	14,0 ± 1,7
		PHBG_C1	1	38,0 ± 0,1	7,0 ± 0,1	30,6 ± 0,8	11,6 ± 1,0
		PHBG_C2	2	37,1 ± 0,0	6,7 ± 0,2	31,4 ± 0,8	11,4 ± 0,6
		PHBG_C5	5	35,0 ± 0,1	5,9 ± 0,1	32,2 ± 0,2	11,2 ± 1,2

Observou-se que a adição do polipropileno funcionalizado com anidrido maleico e a incorporação da nanocarga praticamente não tiveram influência sobre a tensão no escoamento. Esta propriedade está diretamente relacionada ao grau de cristalinidade e os resultados encontrados ratificaram os resultados de DSC, mostrados na Tabela 9, onde observa-se que não houve variações significativas de cristalinidade do polímero puro em relação aos compósitos de polipropileno produzidos.

A presença de PP graftizado com anidrido maleico não alterou os resultados de alongamento no escoamento quando comparado ao polímero puro, porém o mesmo diminuiu à medida que maiores teores de nanocarga foram incorporados à matriz polimérica, isto porque, como observado nas micrografias de MEV, a presença da nanocarga provocou uma maior irregularidade na superfície de ruptura do compósito o que pode caracterizar materiais com maior adesão interfacial.

Observou-se um aumento nos valores de tensão na ruptura com a adição da nanocarga, como pode ser observado na Figura 24. Para as amostras preparadas com Viscogel B4 este aumento foi crescente com a concentração da carga, ou seja, quanto maior o teor de nanocarga incorporado à matriz polimérica maior a tensão necessária para a ruptura do corpo-de-prova, sendo 13 % superior para um teor de 1% de Viscogel B4, 22 % para um teor de 2 % de Viscogel B4 e 39 % superior para um teor de 5 % de Viscogel B4, quando comparados ao PP puro. Nas amostras preparadas com Cloisite 20A, observa-se que a tensão na ruptura não variou com o aumento do teor de nanocarga incorporado na matriz polimérica, sendo que com 1 % de Cloisite

20 A já se obtém um aumento de 35 %, similar ao que foi alcançado para teores superiores (2 e 5%) de Cloisite 20A.

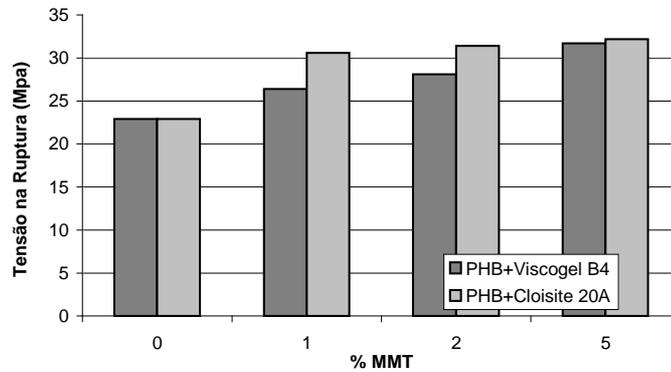


Figura 24– Tensão na ruptura dos compósitos de PP em função do teor de Viscogel B4 e Cloisite 20A

Quando compara-se o Cloisite 20A com o Viscogel B4 pode-se notar que 1 % de Cloisite 20A já foi suficiente para se obter valores de tensão na ruptura da ordem dos obtidos com 5 % de Viscogel B4. Isto pode ser devido ao fato do Cloisite 20A ser uma MMT modificada quimicamente para aumentar a compatibilidade e ser utilizada com poliolefinas enquanto que o Viscogel B4 é uma MMT modificada para ser utilizada em compostos inorgânicos. Para todas as amostras pode-se concluir que a nanocarga atuou como agente de reforço, aumentando a carga necessária para a ruptura dos corpos-de-prova.

5.3 Avaliação do comportamento térmico dos compósitos de PP/MMT

5.3.1 Transições térmicas e cristalinidade dos compósitos PP/MMT

A Tabela 9 mostra os resultados de temperatura de fusão (T_f) e de cristalização (T_c), entalpia de fusão (ΔH_f) e grau de cristalinidade, determinados em todas as amostras, incluindo as resinas puras e os compósitos preparados com os dois tipos de MMT, em diferentes concentrações.

Tabela 9: Transições térmicas e cristalinidade dos compósitos PP/MMT

	Resina Base	Amostra	MMT (%)	Tf (°C)	Tc (°C)	Cristalinidade (%)	ΔHf (J/g)
Série 1	PHA	PHA	0	158	113	52	99
		PHAG	0	158	112	52	99
		PHAG_V1	1	159	112	50	94
		PHAG_V4	4	158	113	50	94
		PHAG_V7	7	158	112	50	94
	PR	PR	0	146	102	41	79
		PRG	0	148	106	43	72
		PRG_V1	1	146	104	42	79
		PRG_V4	4	146	105	40	76
		PRG_V7	7	147	108	39	75
Série 2	PHB	PHB	0	163	120	54	104
		PHBG	0	164	121	55	105
		PHBG_V1	1	164	122	57	109
		PHBG_V2	2	164	122	54	104
		PHBG_V5	5	164	121	54	103
		PHBG_C1	1	163	120	56	106
		PHBG_C2	2	164	119	55	105
		PHBG_C5	5	164	119	54	102

A introdução de um comonômero na cadeia polimérica do polipropileno causa uma redução da cristalinidade e decréscimo no ponto de fusão da resina, assim as amostras obtidas a partir da resina PR (polipropileno randômico) apresentaram valores tipicamente inferiores aos dos polipropilenos homopolímeros.

As Figuras 25 e 26 mostram as curvas exotérmicas de DSC dos compósitos de PHB contendo Cloisite 20A e Viscogel B4, respectivamente, e observa-se que todas as curvas apresentam perfis similares.

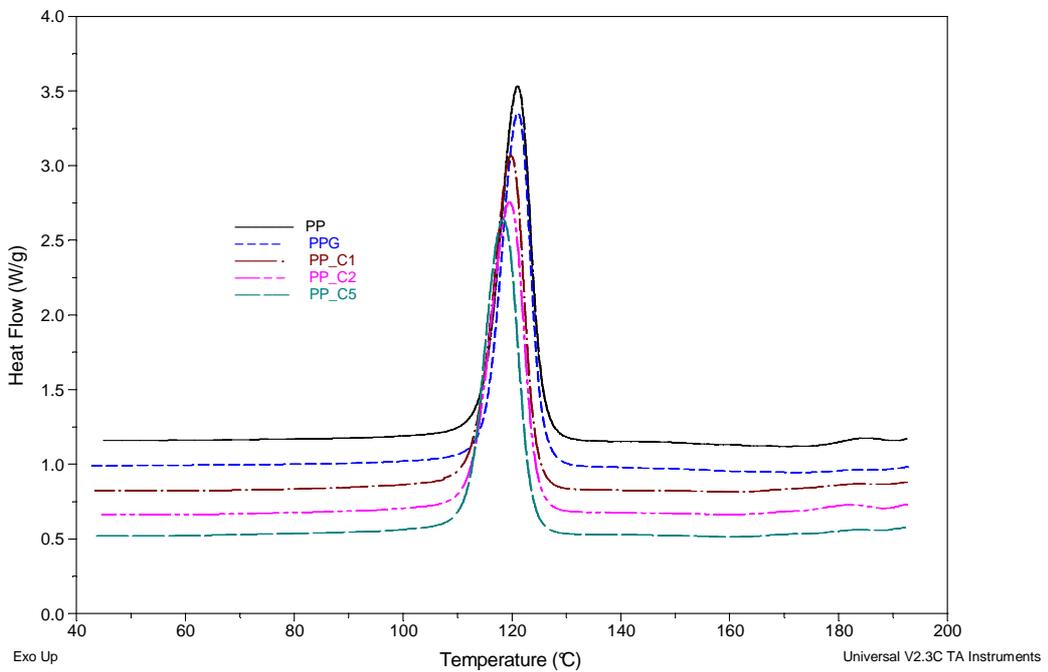


Figura 25– Curvas exotérmicas de DSC dos compósitos PHBG+Cloisite 20A

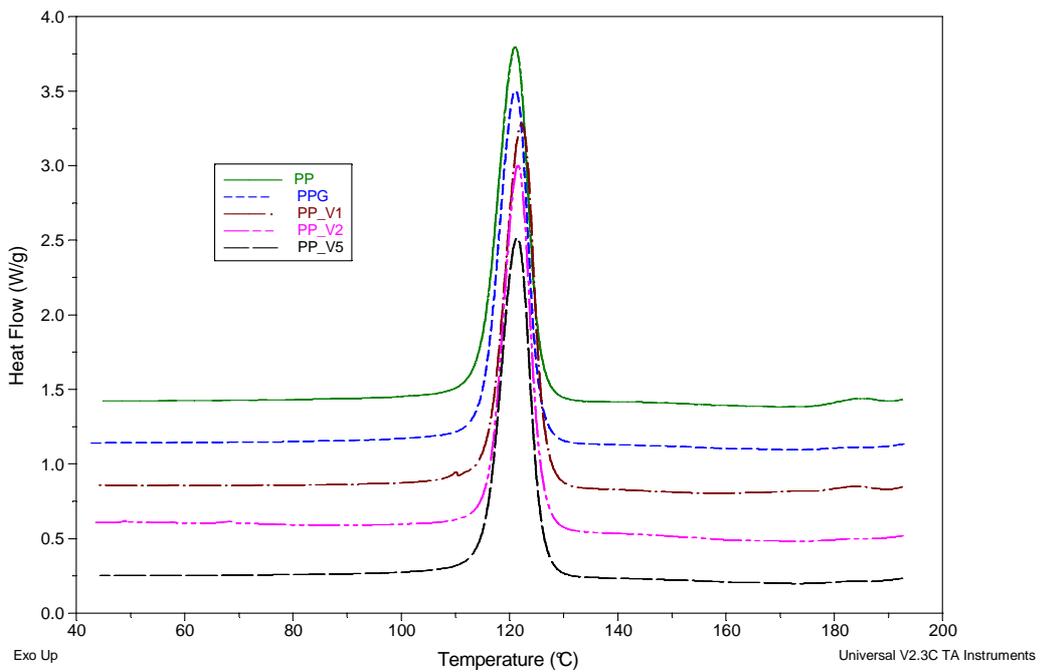


Figura 26 – Curvas exotérmicas de DSC dos compósitos de PHBG+Viscogel B4

Os resultados de Tc mostram que a MMT não teve efeito de nucleação, uma vez que as diferenças encontradas não foram significativas. No caso das amostras PRG_V1, PRG_V4 e PRG_V7, obtidas a partir da resina PR, houve uma maior variação da Tc, de 102°C no polímero puro, para 108°C no compósito contendo 7 % de Viscogel B4. Contudo esta diferença não é suficientemente grande para evidenciar efeito de nucleação e o incremento da Tc foi pouco significativo quando comparado aos resultados encontrados por Tedesco e colaboradores [90] que, ao produzirem nanocompósitos com 15 % de agente compatibilizante e 3 % de MMT, obtiveram um aumento de 10°C na Tc. Silva e colaboradores [93] obtiveram um aumento de 17°C na Tc de um copolímero heterofásico de polipropileno ao incorporar 5 % de MMT. Resultado semelhante foi encontrado por Lui e colaboradores [82]. O menor incremento encontrado nas amostras avaliadas nesta dissertação pode ser resultado da má dispersão da nanocarga na matriz polimérica devido ao uso de extrusora de rosca simples.

A diferença encontrada entre as amostras preparadas a partir da resina PR (PP random) e as amostras preparadas a partir das resinas PHA e PHB (PP's homo) pode ser decorrente, muito provavelmente, da influência da incorporação de eteno ao longo da cadeia polimérica, presente no PP random, na dispersão da nanocarga na matriz polimérica. Com relação aos resultados de Tf, cristalinidade e entalpia de fusão (ΔH_f), observa-se que não houve variação significativa dos compósitos quando comparados aos polímeros puros.

5.3.2 Influência do tipo de PP e MMT na temperatura de amolecimento Vicat e HDT dos compósitos PP/MMT

Os valores da temperatura de amolecimento Vicat e HDT estão mostrados na Tabela 10 e a variação entre estes pode ser melhor visualizada na Figura 27.

Tabela 10: Temperatura de amolecimento Vicat e HDT PP/MMT

	Resina Base	Amostra	MMT (%)	HDT (°C)	Vicat (°C)
Série 1	PHA	PHA	0	99	151
		PHAG	0	102	150
		PHAG_V1	1	108	150
		PHAG_V4	4	108	149
		PHAG_V7	7	108	149
	PR	PR	0	74	132
		PRG	0	75	136
		PRG_V1	1	76	134
		PRG_V4	4	79	134
		PRG_V7	7	79	132
Série 2	PHB	PHB	0	98	154
		PHBG	0	100	153
		PHBG_V1	1	112	154
		PHBG_V2	2	120	154
		PHBG_V5	5	115	153
		PHBG_C1	1	111	153
		PHBG_C2	2	108	153
		PHBG_C5	5	106	153

A temperatura de deflexão térmica (HDT) é a temperatura na qual uma quantidade arbitrária de deflexão ocorre, sob efeito de uma carga pré-escolhida. Observa-se que não houve um aumento muito significativo na HDT, porém percebe-se um aumento de até 9 % para os compósitos obtidos a partir da resina PHA, de até 22 % para os compósitos obtidos a partir da resina PR e de até 13 % para os compósitos obtidos a partir da resina PHB. Como o copolímero randômico possui menor cristalinidade que os homopolímeros, devido a incorporação de eteno ao longo da cadeia polimérica, já eram esperados menores valores de HDT para as misturas preparadas a partir desta matriz (PR). Os resultados de HDT ratificaram os resultados de módulo de flexão, mostrando um aumento nesta propriedade com a incorporação da nanocarga. Segundo o trabalho de Manias e colaboradores [38] a nanodispersão da MMT na matriz polimérica promoveu um aumento na temperatura de deflexão térmica, passando de 109°C no PP puro para 152°C quando incorporado 6 % de MMT ao PP. O menor aumento na HDT encontrado nas amostras avaliadas nesta dissertação de mestrado pode ser consequência da má dispersão da nanocarga na matriz polimérica devido ao uso de extrusora de rosca simples.

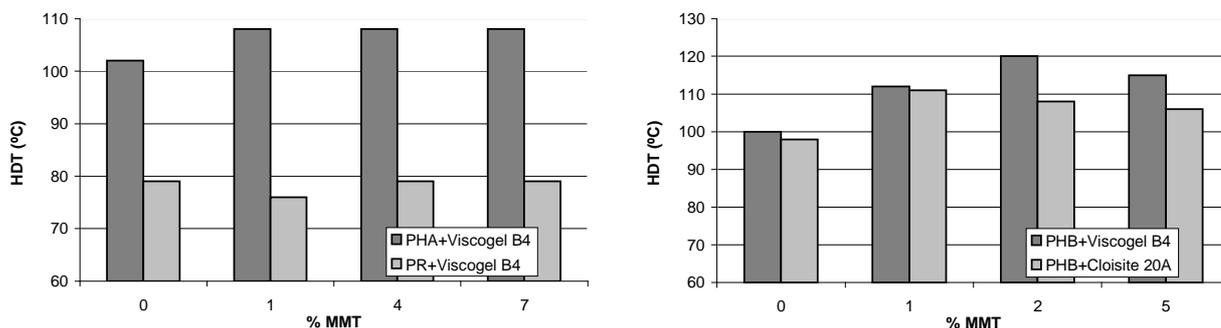


Figura 27 - Influência da nanocarga na HDT dos compósitos PP/MMT

A temperatura de amolecimento Vicat é aquela na qual uma agulha penetra 1 mm no corpo-de-prova, sob carga específica. Com este teste busca-se estabelecer um parâmetro para avaliar a resistência de materiais poliméricos quanto à temperatura máxima de uso. Em nenhuma das amostras avaliadas observou-se incremento nos valores da temperatura de amolecimento (Vicat) com a adição da nanocarga. Este comportamento ratifica os resultados encontrados por DSC, onde os valores de T_c e cristalinidade praticamente não mudaram, indicando que a nanocarga não atuou como agente de nucleação.

5.4 Comportamento reológico dos compósitos PP/MMT

5.4.1 Propriedades dinâmicas e índice de polidispersividade dos compósitos PP/MMT

Reologia é a ciência que estuda o fluxo e a deformação da matéria; para este estudo são aplicadas tensões ou deformações no material e são analisadas as suas respostas, estas últimas também na forma de deformações ou tensões [84]. As relações entre tensões e deformações constituem as chamadas equações reológicas de estado, que representam as propriedades reológicas do material. O índice de polidispersividade (PI) é um parâmetro indicativo da distribuição de massas molares de um polímero, aumentando com o alargamento desta.

A Tabela 11 mostra os valores de PI e viscosidade zero dos compósitos PP/MMT obtidos a partir da resina PHB. Observa-se que a presença de nanocarga não provocou alteração

nos valores de viscosidade zero, os valores obtidos são praticamente os mesmos para o polímero puro e para as amostras contendo nanocarga.

Tabela 11: PI e Viscosidade Zero do polímero puro, polímero contendo PP-g-MA e compósitos PP/MMT

Resina Base		Amostra	MMT (%)	PI	Viscosidade zero (Pa.s)
Série 2	PHB	PHB	0	4,8	2147
		PHBG	0	4,7	2043
		PHBG_V1	1	4,6	2143
		PHBG_V5	5	4,7	1967
		PHBG_C1	1	4,6	1858
		PHBG_C5	5	4,7	2171

No trabalho de Farah e colaboradores [94] foram preparados nanocompósitos contendo 5 % de MMT, utilizando extrusora dupla rosca reativa, e observaram que as amostras contendo nanocarga apresentaram ponto de cruzamento em frequências menores, indicando um comportamento similar aos apresentados para pesos moleculares maiores, ou para menor mobilidade das cadeias. Assim, quanto maior a interação entre argila-polímero, menores as frequências de cruzamento. Os cruzamentos em tensões menores indicam similaridade com os apresentados com a distribuição de pesos moleculares mais largas, onde parte das moléculas sofre elevada restrição devido à argila, comportando-se como se houvesse a presença de uma fração de maior peso molecular.

As Figuras 28, 29 e 30 mostram, respectivamente, a sobreposição das curvas de módulo de armazenamento (G'), módulo de perda (G'') e viscosidade (Eta^*), todas em função da frequência. Verifica-se através da avaliação da sobreposição das curvas de G' , G'' e viscosidade que todas as amostras apresentaram perfil idêntico para cada propriedade, com pequenas variações não significativas.

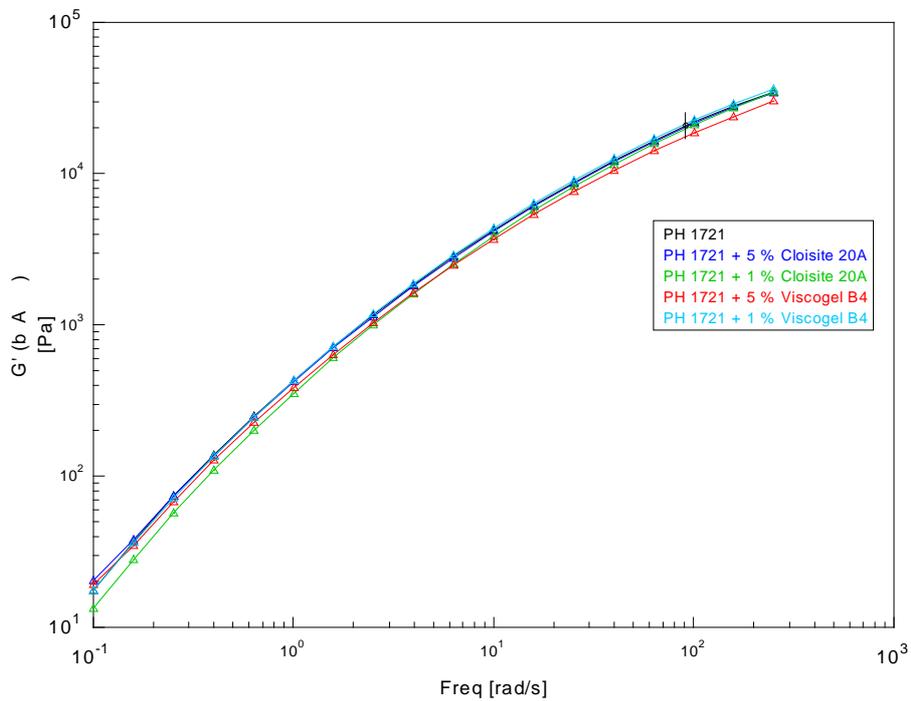


Figura 28– Módulo de armazenamento (G') versus frequência do polímero PHB puro e dos compósitos PHBG_C5, PHBG_C1, PHBG_V5 e PHBG_V1

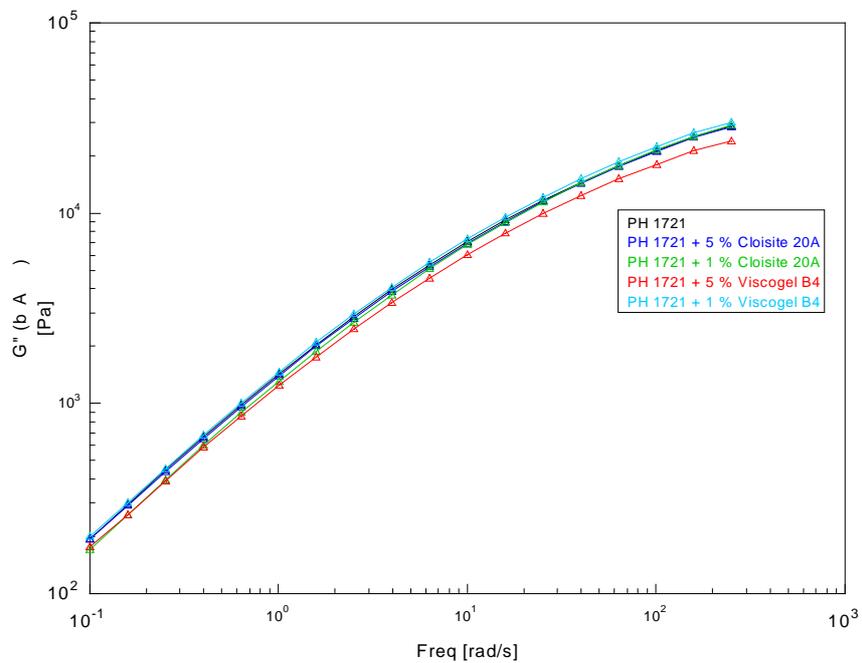


Figura 29 – Módulo de perda (G'') versus frequência do polímero PHB puro e dos compósitos PHBG_C5, PHBG_C1, PHBG_V5 e PHBG_V1

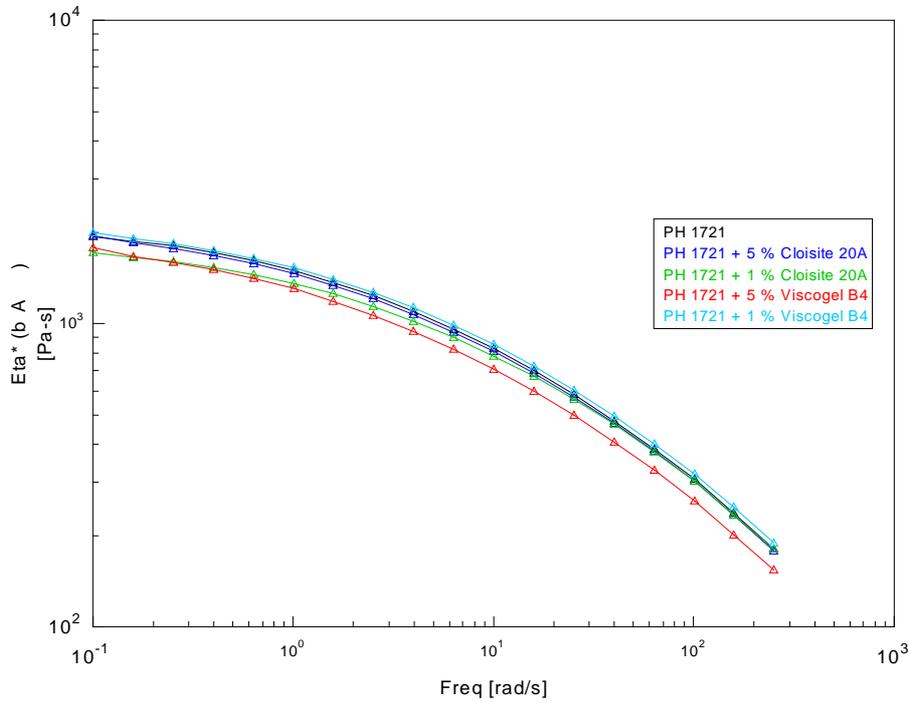


Figura 30 – Curva de viscosidade (η^*) versus frequência do polímero PHB puro e dos compostos PHBG_C5, PHBG_C1, PHBG_V5 e PHBG_V1

A Figura 31 mostra os valores de viscosidade zero do polímero puro e dos compostos contendo 1 e 5 % de Viscogel B4 e Cloisite 20A.

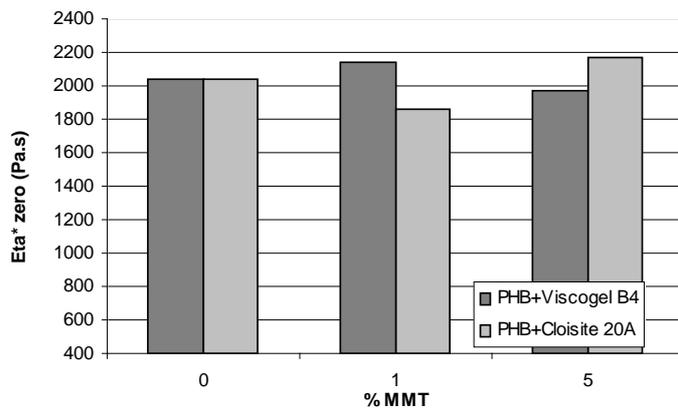


Figura 31 – Influência da nanocarga na Viscosidade Zero dos compostos PP/MMT

Como a presença da nanocarga não influenciou as propriedades reológicas pode-se concluir que não haverá alterações significativas quanto ao processamento quando comparamos o compósito com o polímero puro. Porém estes resultados não corroboram com aqueles encontrados por Solomon e colaboradores [91]. Neste trabalho foi concluído que a presença da 4,8 % de argila, bem como do PP-g-MA, favoreceu significativamente o aumento da viscosidade em relação ao PP puro e que este aumento foi diretamente proporcional à concentração da argila e do PP-g-MA incorporados à matriz polimérica. Este incremento também foi percebido para os módulos de armazenamento (G') e de perda (G''). Farah e colaboradores [94] prepararam nanocompósitos contendo 5 % de MMT, utilizando extrusora dupla rosca reativa e observaram que todas as amostras apresentaram viscosidade e componentes elásticas e viscosas maiores que as do PP puro e concluíram que a análise das propriedades reológicas dos nanocompósitos são uma ferramenta importantíssima para se avaliar a interação nanopartícula/polímero e uma forma de caracterizar a compatibilidade das modificações da argila com a matriz podendo estimar se a rota de produção do nanocompósito produzirá melhores propriedades. Este comportamento reológico provavelmente não foi observado nos experimentos desta dissertação em função do uso da extrusora de rosca simples, o que deve ter ocasionado má dispersão da nanocarga na matriz polimérica.

5.4.2 Viscosidade de cisalhamento

A Figura 32 mostra as curvas de viscosidade de cisalhamento do polímero puro e dos compósitos preparados a partir da resina base PHB, obtidas por reometria capilar. Pode-se observar que todas as amostras avaliadas apresentaram perfil das curvas de viscosidade muito semelhante podendo-se concluir que não haverá alteração significativa quanto ao processamento dos compósitos em relação ao polímero puro, ratificando os resultados encontrados por reometria rotacional e confirmando que, muito provavelmente, não houve uma boa interação nanocarga/polímero o que, com base nos trabalhos de Solomon e colaboradores [91] e Farah e colaboradores [94], levariam a compósitos com viscosidade maior que a do PP puro. Os resultados encontrados nesta dissertação também diferem dos resultados encontrados por Delbem e colaboradores [92]. Pelo seu trabalho eles concluíram que a presença da argila, bem como do PP-g-MA, favorecem o aumento da viscosidade em relação ao PP puro e que este aumento é

diretamente proporcional a concentração da argila e do PP-g-MA incorporados à matriz polimérica, ou seja, quanto maior o teor, maior a viscosidade.

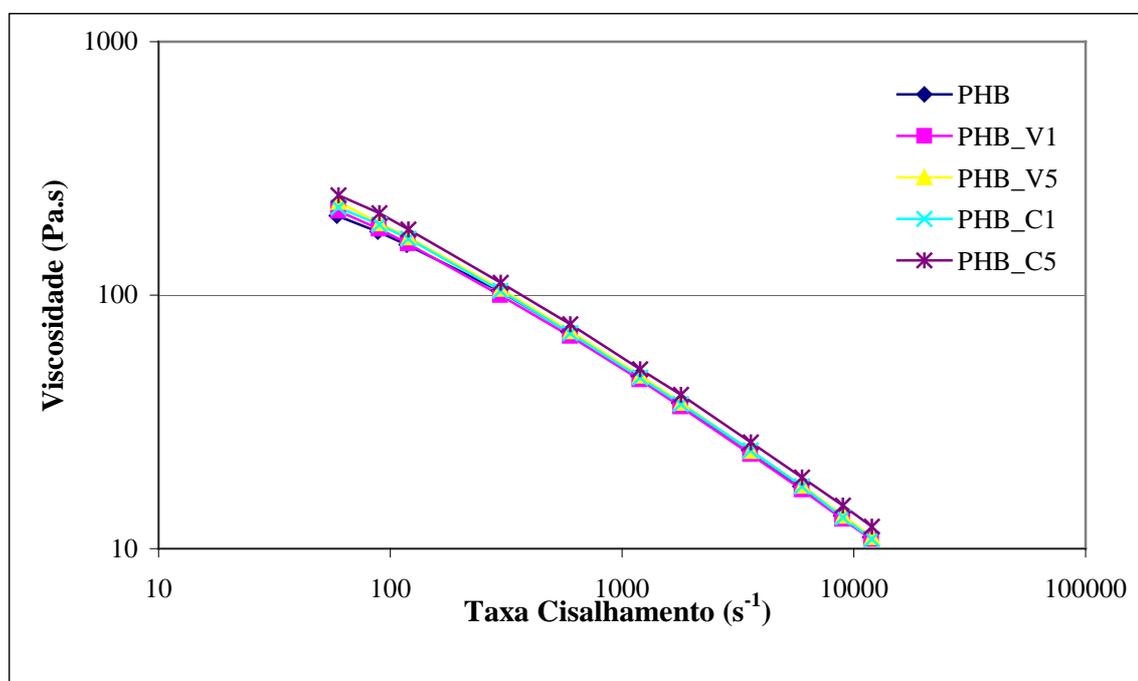


Figura 32 – Sobreposição das curvas de viscosidade por reologia capilar do PP puro e dos compósitos de PP/MMT

A Tabela 12 apresenta os valores de índice da lei das potências (n) das amostras PHB, PHBG_V1, PHBG_V5, PHBG_C1 e PHBG_C5.

Tabela 12: Índice da Lei das Potências para o PP puro, PP contendo PP-g-MA e compósitos de PP/MMT

Resina Base		Amostra	Índice da Lei das Potências n
Série 2	PHB	PHB	0,4428
		PHBG	0,3993
		PHBG_V1	0,4322
		PHBG_V5	0,4241
		PHBG_C1	0,4274
		PHBG_C5	0,4272

Através da avaliação do perfil da curva de viscosidade e do índice da lei das potências (n) pode-se avaliar comparativamente a polidispersão do polímero. O valor de n (índice da lei das potências) indica a pseudoplasticidade do polímero. Quando $n=1$, o polímero é newtoniano, já que a viscosidade é uma constante, quando $n<1$, o polímero é pseudoplástico sendo que quanto menor o valor de n , mais não-newtoniano é o fluido e maior a sua polidispersão [85]. Na Tabela 12 observa-se que praticamente não há diferença no índice de lei das potências dos compósitos PP/MMT em relação ao PP puro o que indica que a presença da nanocarga não alterou a polidispersão, ratificando os valores de PI, obtidos por reologia rotacional (Tabela 11).

6 CONCLUSÕES

Os compósitos de PP contendo teores variáveis de nanocarga preparados neste trabalho, pelos resultados das propriedades avaliadas, muito provavelmente, não houve delaminação ou esfoliação da nanocarga na matriz polimérica, obtendo-se então provavelmente compósitos com estrutura de fase intercalada, que apresenta propriedades superiores a do polímero.

Pelos resultados obtidos conclui-se que não foi possível se obter compósitos com estrutura esfoliada, onde a argila é completa e uniformemente dispersa na matriz polimérica e que leva a melhorias significativas das propriedades térmicas e mecânicas. A preparação das amostras em extrusora de rosca simples deve ter sido o fator principal da não obtenção de estrutura esfoliada e conseqüente produção de nanocompósitos. A análise das propriedades avaliadas nesta dissertação permitiu concluir que as condições de extrusão definidas neste trabalho não foram satisfatórias para a obtenção de nanocompósitos e que, muito provavelmente, melhores resultados seriam obtidos com a utilização de uma extrusora dupla rosca.

A análise por MEV das amostras permitiu verificar que a presença de PP-g-MA e das nanocargas favoreceu a formação de uma superfície mais irregular. A comparação entre as nanocargas Viscogel B4 e Cloisite 20A permitiu concluir que o Cloisite 20A atuou com maior eficiência, formando uma superfície com mais relevos, demonstrando haver uma maior interação entre a nanocarga e a matriz polimérica. A maior efetividade do Cloisite 20A pode estar relacionada ao fato de ter sido desenvolvido especialmente para ser usado como aditivo capaz de melhorar as propriedades de plásticos.

Pelos valores de módulo de flexão pode-se verificar que os compósitos produzidos a partir de um polipropileno randômico obtiveram um incremento ligeiramente superior aos compósitos obtidos a partir de polipropileno homopolímero.

Compósitos de PP com melhor resistência ao impacto Izod foram obtidos quando se utilizou o menor teor de nanocarga (1 %) e teores superiores causaram um decréscimo desta propriedade. Nos compósitos produzidos a partir de um polipropileno de menor massa molar e maior polidispersão a nanocarga não influenciou na propriedade de resistência ao impacto Izod.

Os valores de tensão e alongamento no escoamento sofreram redução à medida que um maior teor de nanocarga foi incorporada ao compósito. Já a tensão na ruptura aumentou com a presença da nanocarga e este aumento foi diretamente proporcional ao teor de nanocarga, para os compósitos produzidos com Viscogel B4, e foi constante para os compósitos produzidos com Cloisite 20A.

Em nenhum dos compósitos produzidos a nanocarga atuou como possível agente de nucleação, não se observando alteração dos valores de Tc e da temperatura de amolecimento para qualquer teor de nanocarga incorporada na matriz de polipropileno.

A adição da nanocarga não afetou o processamento. O comportamento reológico dos compósitos foi idêntico ao observado no polipropileno puro.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Com vistas a continuidade do estudo do tema desenvolvido no âmbito desta dissertação, sugere-se como trabalhos futuros os temas abaixo relacionados:

- Obtenção de compósitos de PP/MMT em extrusora de rosca dupla para avaliar as propriedades térmicas, mecânicas e de barreira a gases e a delaminação da nanocarga na matriz polimérica por Microscopia Eletrônica de Transmissão.
- Obtenção de compósitos de PE/MMT em extrusora de rosca dupla para avaliar as propriedades térmicas, mecânicas e de barreira a gases e a delaminação da nanocarga na matriz polimérica por Microscopia Eletrônica de Transmissão.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LEAVERSUCH, R. Nanocomposites broaden roles in automotive, barrier packaging. *Plastics Technology*. v. 47, p. 64-69, 2001.
2. GLOAGUEN, J. M.; LEFEBVRE, J. M. Plastics Deformation Behaviour of Thermoplastic/Clay Nanocomposites. *Polymer*. v. 42, p. 5841-5847, 2001.
3. NAYAK, S.; RANADE, A.; D'SOUZA, N. A. Exploring Soft Polypropylene Nanocomposites. ANTEC Tech. Papers, p. 3643-3647, 2003.
4. TIDJANI, A. Polypropylene-graft-maleic anhydride-nanocomposites: II – fire behaviour of nanocomposites produced under nitrogen and in air. *Polymer Degradation and Stability* v. 87, p. 43-49, 2005.
5. NARH, K. A. et. al. Effect of Compatibilizer Concentration on Properties of Polypropylene-Clay Nanocomposites. ANTEC Tech. Papers, p. 3717-3721, 2003.
6. OU, Y.; YANG, F.; YU, Z.Z.; A new conception on the toughness of nylon 6/silica nanocomposite prepared via in situ polymerization. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, v. 36, p. 789-795, 1998.
7. ZHU, J.; UHL, F. M.; MORGAN, A. B.; WILKIE, C. A. Studies on the mechanism by which the formation of nanocomposites enhances thermal stability. *Chemistry of Materials*. v. 13, p. 4649-4654, 2001.
8. FOGG, D. E.; RADZILOWSKI, L. H.; DABBOUSI, B. O, SCROCK, R. R.; THOMAS, E. L.; BAWENDI, M. G.; Fabrication of Quantum Dot-Polymer Composites: Semiconductor Nanoclusters in Dual-Function Polymer Matrices with Electron-

- Transporting and Cluster-Passivating Properties. *Macromolecules*. v. 30, p. 8433-8439, 1997.
9. QI, L.; CÖLFEN, H.; ANTONIETTI, M; Synthesis and Characterization of CdS Nanoparticles Stabilized by Double-Hydrophilic Block Copolymers *Nano Letters*. v. 1, p. 61-65, 2001.
 10. YANG, Y.; HUANG, J; LIU, S.; SHEN, J.; Preparation, characterization and electroluminescence of ZnS nanocrystals in a polymer matrix *Journal of Materials Chemistry*. v. 7, p. 131-133, 1997.
 11. MORAIS, P. C.; AZEVEDO, R. B.; RABELO, D.; LIMA, E. C. D.; Polystyrene-grafted magnetite nanoparticles prepared through surface-initiated nitroxyl-mediated radical polymerization. *Chemistry of Materials*. v. 15, p. 3-5, 2003.
 12. RAMOS, C.; MILAN, A.; CALBET, G.; PALACIO, F. Production of magnetic nanoparticles in imine polymer matrixes. *Chemistry of Materials*. v. 12, p. 3681-3688, 2000.
 13. DU, H.; CAO, Y.; BAI, Y.; ZHANG, P.; QIAN, X.; WANG, D.; LI, T.; TANG, X.; Photovoltaic Properties of Polymer/Fe₂O₃/Polymer Heterostructured Microspheres Hui Du, Yaan Cao, Yubai Bai, Peng Zhang, Xinming Qian, Dejun Wang, Tiejin Li, and Xinyi Tang. *Journal of Physical Chemistry B*. v. 102, p. 2329 – 2332, 1998.
 14. TRINDADE, T.; O'BRIEN, P.; PICKETT, N. Nanocrystalline Semiconductors: Synthesis, Properties, and Perspectives. *Chemistry of Materials*. 2001, v. 13, p. 3843-3858, 2001.
 15. MEULENKAMP, E. A.; Synthesis and Growth of ZnO Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*. v. 102, p. 5566-5572, 1998.
 16. TRINDADE, T.; ESTEVES, A. C. C. Synthetic studies on II/VI semiconductor quantum dots. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*. v. 6, p. 347-353, 2002.
 17. RAJESHWAR, K.; TACCONI, N. R.; CHENTHAMARAKSHAN, C. R. Semiconductor-Based Composite Materials: Preparation, Properties, and Performance. *Chemistry of Materials*. v. 13, p. 2765-2782, 2001.

18. TRINDADE, T.; NEVES, M. C.; BARROS, A. M. V. Preparation and optical properties of CdSe/polymer nanocomposites. *Scripta Materialia*. v. 43, p. 567-571, 2000.
19. ESTEVES, A. C. C.; MONTEIRO, O. C.; BARROS-TIMMONS, A. M. V.; BOEMARE, C.; SOARES, M. J.; MONTEIRO, T.; TRINDADE, T.; Optical Properties of the Synthetic Nanocomposites SiO₂/CdS/Poly(styrene-co-maleic anhydride) and SiO₂/CdS/Poly(styrene-co-maleimide). *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. v. 2, p.177-181, 2002.
20. BERSHTEIN, V. A.; EGOROVA, L. M.; YAKUSHEV, P. N.; PISSIS, P.; SYSEL, P.; BROZOVA, L. Molecular dynamics in nanostructured polyimide-silica hybrid materials and their thermal stability. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. v. 40, p. 1056-1069, 2002.
21. FORNES, T. D.; PAUL, D. R.; Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites. *Polymer*. v. 44, p. 3945-3961, 2003.
22. ESTEVES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A. M. V.; TRINDADE, T.; MARTINS, J. A.; CRUZ-PINTO, J.; ZHANG, W. Crystallization behaviour of new poly(tetramethyleneterephthalamide) nanocomposites containing SiO₂ fillers with distinct morphologies. *Composites Part B: Engineering*. v. 36, p. 51-59, 2005.
23. ORIAKHI, C. O; Polymer nanocomposition approach to advanced materials. *Journal of Chemical Education*. v. 77, p. 1138-1146, 2000.
24. WU, Q.; LIU, X.; BERGLUND, A. L.; FT-IR Spectroscopic study of hydrogen bonding in PA6/clay nanocomposites. *Polymer*. v. 43, p. 2445-2449, 2002.
25. ZANETTI, M.; CAMINO, G.; THOMANN, R.; MÜLHAUPT, R.; Synthesis and thermal behaviour of layered silicate-EVA nanocomposites. *Polymer*. v. 42, p. 4501-4507, 2001.
26. LIU, H.; KIM, D. W.; BLUMSTEIN, A.; KUMAR, J.; TRIPATHY, S. K. Nanocomposite derived from intercalative spontaneous polymerization of 2-ethynylpyridine within layered aluminosilicate: Montmorillonite. *Chemistry of Materials*. v. 13, p. 2756-2758, 2001.

27. SERTCHOOK, H.; AVNIR, D. Submicron Silica/Polystyrene Composite Particles Prepared by a One-Step Sol-Gel Process. *Chemistry of Materials*. v. 15, p. 1690-1694, 2003.
28. HSIUE, G. H.; LIU, Y. L.; LIAO, H. H. Flame-retardant epoxy resins: an approach from organic-inorganic hybrid nanocomposites. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, v. 39, p. 986-996, 2001.
29. WANG, Y.; CHEN, F.B.; LI, Y. C.; WU, K.C. Effect of Maleated Polypropylene on the Melt Compounding of Polypropylene/Clay Nanocomposites. *ANTEC Conference Proceedings*. p. 3670-3674, 2003.
30. MAUL, P.L.; *Plastics Nanocomposites: The Concept Goes Commercial*. Nanocor Technical Paper. 1999.
31. PUKÁNSZKY, B. Interfaces and interphases in multicomponent materials: past, present, future. *European Polymer Journal*. v. 41, p. 645-662, 2005.
32. AKELAH, A. *Nanocomposites of Grafted Polymers Onto Layered Silicates*. Plenum Press. Nova York. p. 625-644, 1995.
33. MERINSKA, D.; VACULIK, J; KALEDOVA, A; KRISTKOVA, M; SIMONIK, J. Properties of Polypropylene Nanocomposite Prepared by Different Way of Compounding. *ANTEC Conference Proceedings*. p. 2744-2750, 2003.
34. GILMAN, J. W.; JACKSON, C. L.; MORGAN, A. B.; HARRIS, R. Flammability Properties of Polymer Layered-Silicate Nanocomposites. Polypropylene e Polystyrene Nanocomposites. *Chemistry of Materials*, v. 12, p. 1866-1873, 2000.
35. GIANNELIS, E. P.; KRISHNAMOORTI, R.; MANIAS, E. Polymer-silica nanocomposites: model system for confined polymers and polymer brushes. *Advances in Polymer Science*. v. 118, p. 108-147, 1999.
36. ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering*. v. 28, p. 1-63, 2000.

37. HUNTER, D. L.; DENNIS, H. R.; CHANG, D.; KIM, S.; WHITE, J. L.; CHO, J. W.; PAUL, D. R. Nanocomposites: The Importance of Processing. *Plastics Engineering*. v. 57, p. 56-60, 2001.
38. MANIAS, E.; TOUNY, A.; WU, L.; STRAWHECKER, K.; LU, B. e CHUNG, T.C. Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites. Review of the Synthetic Routes and Materials Properties. *Chemistry of Materials*. v. 13, p. 3516 – 3523, 2001.
39. RONG, M. Z.; ZHANG, M. Q.; ZHENG, Y. X.; ZENG, H. M.; FRIEDRICH, K.; Improvement of tensile properties of nano-SiO₂/PP composites in relation to percolation mechanism. *Polymer*. v. 42, p. 3301-3304, 2001.
40. VAIA, R. A.; ISHII, H.; GIANNELIS, E. P.; Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. *Chemistry of Materials*. v. 5, p. 1694-1696, 1993.
41. KRISHNAMOORTI, R.; VAIA, R. A.; NELIS, E. P.; Structure and dynamics of polymer-layered silicate nanocomposites. *Chemistry of Materials*. v. 8, p. 1728-1734, 1996.
42. SUH, D. J.; LIM, Y. T.; PARK, O. O.; The property and formation mechanism of unsaturated polyester-layered silicate nanocomposite depending on the fabrication methods. *Polymer*. v. 41, p. 8557-8563, 2000.
43. LEMMON, J.; LERNER, M.; Preparation and characterization of nanocomposites of polyethers and molybdenum disulfide. *Chemistry of Materials*. v. 6, p. 207-210, 1994.
44. ORIAKHI, C. O.; LERNER, M. M.; Rapid and quantitative displacement of poly(ethylene oxide) from MnPS₃ and other layered hosts. *Chemistry of Materials*. v. 8, p. 2016-2022, 1996.
45. SANDI, G.; JOACHIN, H.; KIZILEL, R.; SEIFERT, S.; CARRADO, A.; In situ SAXS studies of the structural changes of polymer nanocomposites used in battery applications. *Chemistry of Materials*. v. 15, p. 838-843, 2003.
46. FRISCH, H. L.; MARK, J. E.; Nanocomposites prepared by threading polymer chains through zeolites, mesoporous silica, or silica nanotubes. *Chemistry of Materials*. v. 8, p. 1735-1738, 1996.

47. WILKES, G. L.; WEN, J.; Organic/inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach. *Chemistry of Materials*. v. 8, 1667-1681, 1996.
48. ESTROFF, L. A.; HAMILTON, A. D.; At the interface of organic and inorganic chemistry: bioinspired synthesis of composite materials. *Chemistry of Materials*. v. 13, p. 3227-3235, 2001.
49. GRASSMAN, O.; MÜLLER, G.; LÖBMAN, P.; Organic-inorganic hybrid structure of calcite crystalline assemblies grown in a gelatin hydrogel matrix: relevance to biomineralization. *Chemistry of Materials*. v. 14, p. 4530-4535, 2002.
50. SCHOTTNER, G.; Hybrid sol-gel derived polymers: applications of multifunctional materials. *Chemistry of Materials*. v. 13, p. 3422-3435, 2001.
51. SONDI, I.; FEDYNYSHYN, T. H.; SINTA, R.; MATIJEVIC, E.; Encapsulation of Nanosized Silica by in Situ Polymerization of *tert*-Butyl Acrylate Monomer. *Langmuir*. v. 16, p. 9031-9034, 2000.
52. BOURGEAT-LAMI, E.; LANG, J.; Encapsulation of inorganic particles by dispersion polymerization in polar media. *J. Colloid Interface Science*. v. 210, p. 281-289, 2001.
53. LIU, J.; GAO, Y.; WANG, F.; WU, M.; Preparation and characteristics of nonflammable polyimide materials. *Journal of Applied Polymer Science*. v. 75, p. 384-389, 2000.
54. PAINTER, P. C.; COLEMAN, M. M.; *Fundamentals of Polymer Science*, 2^a ed., Technomic, 1997.
55. CHOI, Y. S.; CHOI, M. H.; WANG, K. H.; KIM, S. O.; KIM, Y. K.; CHUNG, I. J.; Synthesis of Exfoliated PMMA/Na-MMT Nanocomposites via Soap-Free Emulsion Polymerization. *Macromolecules*. v. 34, p.8978-8985, 2001.
56. AVELLA, M.; ERRICO, M.E.; MARTUSCELLI, E.; Novel PMMA/CaCO₃ nanocomposites abrasion resistant prepared by an in situ polymerization process. *Nano Letters*. v. 1, p. 213-217, 2001.
57. BORSIG, E.; Polypropylene derivatives. *Journal of Macromolecular Science*. v. A36, p. 1699-1715, 1999.

58. SANCHES-VALDES, S.; et al.; ANTEC'97, Alloys and Blends Division, Polyolefins I – Polypropylene, 733; Society of Plastics Engineers: Toronto, 1997. *ANTEC 1997 Annual Technical Conference*. p. 733. 1997.
59. RUGGERI, G.; et al.; *Polym. Networks Blends*. v. 2, p. 167-171, 1992.
60. NAQVI, M. K.; CHOUDHARY, M. S.; J.M.S. – Ver. *Macromol. Chem. Phys.* C36, p. 601-629, 1996.
61. FRITZ, H.G.; CAI, Q.; BÖLZ, U.; Modification of Polypropylene by Reactive Blending *Kunststoffe German Plastics*. v. 83, p. 8-10, 1993.
62. PANG, Y. X.; JIA, D. M.; HU, H. J.; HOURSTON, D. J.; SONG, M. Effects of a compatibilizing agent on the morphology, interface and mechanical behaviour of polypropylene/poly(ethylene terephthalate) blends. *Polymer*, v. 41, p. 357-365, 2000.
63. UTRACKI, L. A.; History of commercial polymer alloys and blends. *Polymer Engineering & Science*. v. 35, p. 2-16, 1995.
64. CINTILE, E. R.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. v. 1, p. 45-49, 1993
65. CANEVAROLO, S. V. *Ciência dos Polímeros São Carlos*. SP. 2001.
66. LIEBERMAN, R. B.; e BARBE, P. C. O. Propylene polymers. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. John Wiley, 2ª ed., v. 13, p. 464-531, 1988.
67. PERERA, R.; ROSALES, C.; RASO, M. I.; ANTEC'97, General Poster Session, 713; Society of Plastics Engineers: Toronto, 1997. *ANTEC 1997 Annual Technical Conference*. p. 713. 1997.
68. XIAOMIN, Z.; ZHIHUI, Y.; JINGHUA, Y; *Intern. J. Polymeric Mater.* v. 33, p. 167-175, 1996
69. SIMAL, A.L.; *Estrutura e Propriedades dos Polímeros*. São Carlos: EdUFSCar, p.59, 2002.
70. MOORE Jr., E. P.; *Polypropylene Handbook*. New York: Hanser. p. 115-117, 89, 90, 254, 92, 217, 218-220, 150-151, 1996.
71. IPIRANGA PETROQUÍMICA S.A.. Disponível na internet via: <http://www.ipq.com.br>

72. MOORE Jr., E. P.; *The Rebirth of Polypropylene: Supported Catalysts*. Cincinnati: Hanser, p. 75-78, 1998.
73. SUN, Y. J.; HU, G. H.; LAMBLA, M.; Melt free-radical grafting of glycidyl methacrylate onto polypropylene. *Angewandte Makromolekulare Chemie*, v. 229, p. 1-13, 1995.
74. GALLUCCI, R.; GOING, R. C.; Preparation and reactions of epoxy-modified polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science*. v. 27, p. 425-427, 1982.
75. LU, B.; CHUNG, T. C.; New Maleic Anhydride Modified PP Copolymers with Block Structure: Synthesis and Application in PP/Polyamide Reactive Blends. *Macromolecules*. v. 32, p. 2525-2533, 1999.
76. TEDESCO, A.; Dissertação apresentada no programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Polipropileno graftizado com metacrilato de glicidila como agente compatibilizante em blendas de PP e Nylon 6, 2001.
77. CARTIER, H.; HU, G. H.; Morphology development of in situ compatibilized semicrystalline polymer blends in a co-rotating twin-screw extruder. *Polymer Engineering & Science*. v. 39, ed. 6, p. 996-1013, 1999.
78. ZHANG, X; TASAKA, S.; INAGAKI, N.; The role of a compatibilizer to saturate interfacial tension and to emulsify a polymer blend. *Macromolecular Rapid Communications*. v. 20, p.459-462, 1999.
79. JOIS, Y. H. R.; BRONK, J. M.; Free radical graft reactions onto polyolefins: studies on model compounds. *Polymer*. v. 37, p. 4345-4356, 1996.
80. JANNERFELDT, G.; BOOGH, L.; MANSON, J. A. E. Influence of hyperbranched polymers on the interfacial tension of polypropylene/polyamide-6 blends. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, v. 37, p. 2069-2077, 1999.
81. CHO, J. W.; LOGSDON, J.; OMACHINSKI, S.; QIAN, G.; LAN, T. Nanocomposites: A Single Screw Mixing Study of Nanoclay-filled Polypropylene. *ANTEC 2002 Annual Technical Conference*. p. 1-5. 2002.
82. LIU, X.; WU, Qiuju. PP/clay Nanocomposites Prepared by Grafting-Melt Intercalation. *Polymer*. v. 42, p. 10013-10019, 2001.

83. KARIAN, H. G. Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites. Marcel Dekker: New York, 1999.
84. CANEVAROLO, S. V. Técnicas de caracterização de polímeros. Artliber Editora. p. 263, 2004.
85. BRETAS, R. E. S.; DÁVILA, M. A. Reologia de Polímeros Fundidos. EDUFSCar, p.196, 2000.
86. PAIVA, L. B.; MORALES, A. R. Polypropylene-Montmorillonite Nanocomposites. *X Internacional Macromolecular Colloquium*, 2005.
87. ZHANG, Y.; LEE, J.; RHEE, J. M. Polypropylene–clay nanocomposites prepared by in situ grafting-intercalating in melt. *Composites Science and Technology*. v. 64, p. 1383-1389, 2004.
88. YAO, H.; ZHU, J.; WILKIE, C.; MORGAN, A. Crown ether-modified clays and their polystyrene nanocomposites. *Polymer Engineering & Science*. v. 42, p. 1808-1814. 2002.
89. LÓPEZ, D. G.; PICAZO, O.; MERINO, J. C.; PASTOR, J. M. Polypropylene-clay nanocomposites: effect of compatibilizing agents on clay dispersion. *European Polymer Journal*. v. 39, p. 945-950, 2003.
90. TEDESCO, A.; SIMANKE, A.; COPAT, A.; MAULER, R. S. Propriedades térmicas e mecânicas de nanocompósitos de polipropileno. *Anais do 7º Congresso Brasileiro de Polímeros*. 2003.
91. SOLOMON, M. J.; ALMUSALLAM, A. S.; SEEFELD, K. F.; SOMWANGTHANAROJ, A.; VARADAN, P. Rheology of polypropylene/clay hybrid materials. *Macromolecules*. v. 34, p. 1864-1872. 2001.
92. DELBEM, M. F.; DEMARQUETTE, N. R.; DIAZ, F. V. Polipropileno/argila: efeito da concentração da argila e do compatibilizante na reologia. *Anais do 8º Congresso Brasileiro de Polímeros*. 2005.
93. SILVA, L.; JÚNIOR, T. P.; BARBOSA, R. V.; LIBERMAN, S.; MAULER, R. S. Nanocompósitos de copolímero heterofásico de polipropileno. *Anais do 8º Congresso Brasileiro de Polímeros*. 2005.

94. FARAH, M.; LIBERMAN, S.; SILVA, L.; JÚNIOR, T. P.; MAULER, R. S. Caracterização reológica da interação matriz/partículas em nanocompósitos de polipropileno. *Anais do 8º Congresso Brasileiro de Polímeros*. 2005.