



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Instituto de Química

Fernanda Cristina Fernandes Braga

**Nanocompósitos de elastômero termoplástico à
base de PP/EPDM/argila organofílica**

Rio de Janeiro
2010

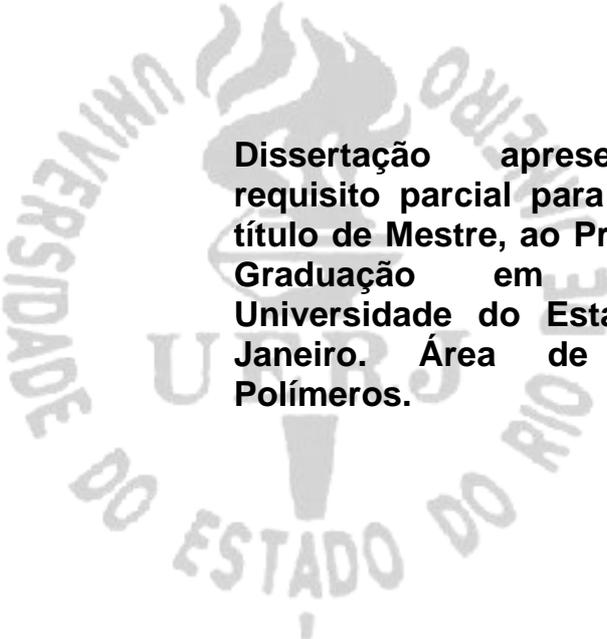
Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Fernanda Cristina Fernandes Braga

**Nanocompósitos de elastômero termoplástico à base de
PP/EPDM/argila organofílica**



Dissertação apresentada, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Polímeros.

**Orientador: Dra. Cristina Russi Guimarães Furtado
Dra. Marcia Gomes de Oliveira**

Rio de Janeiro

2010

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/IQ

B813 Braga, Fernanda Cristina Fernandes.
Nanocompósitos de elastômero termoplástico à base de
PP/EPDM/argila organofílica. / Fernanda Cristina Fernandes Braga. -
2010.
154 f.

Orientador: Cristina Russi Guimarães Furtado.
Orientador: Marcia Gomes de Oliveira.

Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de
Janeiro, Instituto de Química.

1. Nanocompósitos - Teses. 2. Polipropileno – Teses. 3.
Montmorilonita - Teses. I. Furtado, Cristina Russi Guimarães. II.
Oliveira, Marcia Gomes. III. Universidade do Estado do Rio de
Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU678.742.3

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta
dissertação.

Assinatura

Data

Fernanda Cristina Fernandes Braga

**Nanocompósito de elastômero termoplástico à base de PP/EPDM/argila
organofílica**

**Dissertação apresentada como
requisito parcial para a obtenção do
título de Mestre em Ciências, ao
Programa de Pós Graduação em
Química, da Universidade do Estado
do Rio de Janeiro. Área de
concentração: Polímeros.**

Aprovado em 14 de junho de 2010.

Banca Examinadora:

Professora Dr^a. Cristina Russi Guimarães Furtado (orientadora)
Departamento de Química Orgânica do Instituto de Química da UERJ

Dr^a. Marcia Gomes de Oliveira (orientadora)
Divisão de Processamento e Caracterização de Materiais do INT

Professora Dr^a. Marcia Christina Amorim Moreira Leite
Departamento de Química Orgânica do Instituto de Química da UERJ

Professora Dr^a. Dilma Alves Costa
Departamento de Engenharia Química da UFRRJ

Rio de Janeiro

2010

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, irmãos, sobrinha e amigos, pelo amor, paciência e crédito.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela determinação e fé para superar as dificuldades, mostrar o caminho nas horas incertas.

Aos meus pais e familiares, pelo amor incondicional, incentivo e apoio em todos os momentos.

Ao Alexandre Matheus Nogueira, companheiro e amigo, que esteve presente em todas as jornadas.

À Marcia Gomes de Oliveira (INT/LAMAP), chefe, orientadora e amiga, pela disponibilidade e orientação prestada, além da compreensão e apoio incondicional.

À Cristina Russi pelos ensinamentos na área de Polímeros, carinho e orientação disponibilizada.

Aos professores André Formiga, Ayres, Cristina Russi, Fernanda Coutinho (*in memorian*), Marcia Amorim, Marcia Delpech e Marcos Costa, pelos ensinamentos passados durante o curso.

Ao Antônio Souto e toda equipe do LAMAP (INT) pelo espaço concedido, carinho e atenção.

À Djanira Maria e Valéria Costa (INT/LAMAP) pela amizade, carinho e atenção em todos os momentos.

À Leni Souza, pelos muitos momentos de alegria e lanches.

Ao Marcelo Oliveira, parceiro de trabalho/mestrado e amigo, pelas dicas e convivência prazerosa.

Ao Igor Magalhães e Renato Oliveira (INT/LAMAP), pelas análises realizadas e pelos incontáveis momentos de descontração.

À professora Dilma Costa (UFRRJ) pela confiança e carta de recomendação concedida.

À Professora Fernanda Margarida Barbosa Coutinho (*in memoriam*) pelas sugestões, atenção e carinho.

Às amigas, Andressa Moreira, Letícia Vasconcellos e Vivian Gusmão pelas inúmeras conversas que serviram como incentivo.

À Valéria Said, Paulo Simpson, Catarine e Patrícia (INT/DIAV), pelo carinho e confiança.

À Ana Catarina Oliveira, pelo carinho e ensinamento para manusear alguns programas.

À Alessandra Nascimento e Alessandra Neves a quem tive o prazer de conhecer e conviver.

Aos laboratórios LACAT, LAQUAN, LATEP do INT pelas análises realizadas.

À Suzano Petroquímica, pela doação do PP.

À Retilox Química Especial Ltda, pela doação dos peróxidos e outros materiais.

À DSM Elastômeros, pela doação do EPDM.

À todos que direta ou indiretamente contribuíram para a elaboração dessa dissertação de mestrado, o meu muito obrigado.

A sabedoria é a essência da conquista. É iniciada nos sonhos, desenvolvida na coragem,
eternizada no tempo.

Bruno Raphael da Cunha Dobicz

RESUMO

BRAGA, Fernanda Cristina Fernandes. *Nanocompósito de elastômero termoplástico à base de PP/EPDM/argila organofílica*. 2010. 154f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

Neste trabalho foram preparados nanocompósitos de elastômeros termoplásticos à base de PP/EPDM/argila organofílica. Foram utilizados como agentes interfaciais polipropileno e terpolímero de etileno-propileno-dieno ambos modificados com grupos anidrido maleico, PP-MA e EPDM-MA, respectivamente. Dois tipos de argila organofílica, que se diferenciam pela estrutura química do surfactante e conseqüentemente pela estabilidade térmica, foram empregados como carga inorgânica. Os nanocompósitos foram preparados pela técnica de intercalação por fusão em câmara interna de mistura e a incorporação da argila foi feita pela adição de masterbatches previamente preparados. Foram investigadas as propriedades de tração, reométricas e ainda a morfologia (cristalinidade e estrutura obtida) dos nanocompósitos a fim de estabelecer a influência do tipo e quantidade de argila organofílica e agente interfacial. Os resultados mostraram que a adição de agente interfacial melhorou a dispersão da argila organofílica na matriz de PP/EPDM, particularmente o PP-MA. Foram obtidos nanocompósitos com estruturas mistas intercaladas e esfoliadas, que resultaram em maiores valores de módulo de elasticidade e manutenção dos valores de deformação. As propriedades reométricas confirmaram o maior grau de dispersão da argila organofílica em nanocompósitos contendo PP-MA. Teores crescentes de argila reduziram a cristalinidade dos nanocompósitos, os quais quando reprocessados, mantiveram as características inerentes ao TPE de origem. Por fim, a estrutura do surfactante presente nas argilas organofílicas selecionadas para este estudo não se mostrou um fator preponderante para o processo de intercalação/esfoliação até mesmo pela semelhança de espaçamento das mesmas e pela temperatura de processamento do nanocompósito.

Palavras-Chave: nanocompósito, elastômero termoplástico, argila organofílica, EPDM-MA, PP-MA.

ABSTRACT

In this work it was prepared nanocomposites based in PP/EPDM thermoplastic elastomer and organoclay. Maleinized polypropylene and ethylene-propylene-diene rubber, PP-MA and EPDM-MA, respectively, were employed as interfacial agents. Also two kinds of organoclays, differing about surfactant chemical structure and as consequence thermal stability, were investigated as inorganic filler. Nanocomposites were prepared by melt intercalation in an internal chamber mix and organoclay was incorporated by masterbatches addition, which ones were previously made. It was investigated the influence of amount and kind of organoclay and interfacial agent on tensile properties, rheology and morphology (crystallinity and structure type) of nanocomposites obtained. The results showed that interfacial agents addition promoted a better dispersion degree of organoclay platelets in PP/EPDM matrix, mainly PP-MA. Nanocomposites with both intercalated and exfoliated structures were obtained. These exhibited higher Young modulus and kept their elongation values. The better dispersion degree of clay platelets in nanocomposites containing PP-MA was confirmed by rheology measurements. Increasing amounts of organoclay lowered the crystallinity degree of nanocomposites but the reprocessability was maintained similar to that of pure TPE. Finally, the chemical structure of surfactants did not change the intercalation/exfoliation process due to the similarity of organoclay basal spacing and moderated TPE processing temperature.

Keywords: nanocomposite, thermoplastic elastomers, organoclay, EPDM-MA, PP-MA.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Representação esquemática da formação dos nanotubos de carbono. (a) Folha de grafeno, (b) e (c) folha de grafeno enrolando e (d) nanotubo de carbono formado	32
Figura 2 -	Estrutura básica de um nanotubo de paredes múltiplas (a) e um nanotubo de parede simples (b)	32
Figura 3 -	Estruturas dos argilominerais representadas pela montmorilonita e caolinita	34
Figura 4 -	Representação esquemática da reação da mudança de cátion no silicato por sal alquil amônio	35
Figura 5 -	Estrutura lamelar de silicato 2:1	36
Figura 6 -	Representação esquemática do nanocompósito obtido via polimerização in situ	38
Figura 7 -	Ilustração esquemática da síntese do nanocompósito pelo método de esfoliação-adsorção (Ray e Okamoto, 2003)	38
Figura 8 -	Representação esquemática do nanocompósito obtido via intercalação no estado fundido	39
Figura 9-	Esquema dos três tipos de morfologia polímero-argila: (a) imiscível; (b) intercalado, e (c) esfoliado	40
Figura 10 -	Fluxograma das etapas de processamento e caracterização dos nanocompósitos	57
Figura 11 -	Difratograma das argilas organofílicas comerciais: Claytone HT e Claytone 40	68

Figura 12 -	Termogramas de TG e DTG da argila Claytone 40	69
Figura 13 -	Termograma de TG e DTG da argila Claytone HT	70
Figura 14 -	Termograma isotérmica a 230°C para as argilas: (a) Claytone 40 e (b) Claytone HT	72
Figura 15-	Variação do torque e da energia específica com o tempo	74
Figura 16 -	Efeito da razão agente interfacial/argila no torque dos nanocompósitos contendo 5% de argila	76
Figura 17 -	Energia específica dos nanocompósitos contendo 5% de organo-argila	77
Figura 18 -	Difratogramas de raios-X dos concentrados: (A) PP-MA/argila organofílica; e (B) EPDM-MA/argila organofílica	81
Figura 19 -	Difratogramas de raios-X dos nanocompósitos contendo 5% de argila organofílica e PP-MA como agente interfacial	82
Figura 20 -	Difratogramas de raios-X dos nanocompósitos contendo 5% de argila organofílica e EPDM-MA como agente interfacial	83
Figura 21 -	Difratogramas de raios-X dos nanocompósitos contendo 5% de argila organofílica: (a) Claytone 40; e (B) Claytone HT	84
Figura 22 -	Comportamento viscoelástico dos nanocompósito contendo como masterbatch: (a) PP-MA/Claytone 40; (B) PP-MA/Claytone HT; (C) EPDM-MA/Claytone 40; e (D) EPDM-MA/Claytone HT	86

Figura 23 -	Módulo elástico e viscosidade complexa em função da frequência angular dos nanocompósitos contendo como masterbatch: (A) PP-MA/Claytone 40; e (B) PP-MA/Claytone HT	88
Figura 24 -	Módulo elástico e viscosidade complexa em função da frequência angular dos nanocompósitos contendo como masterbatch: (A) EPDM-MA/Claytone 40; e (B) EPDM-MA/Claytone HT	90
Figura 25 -	Módulo elástico versus amplitude de deformação para os nanocompósitos com PP-MA como agente interfacial e 5% de argila	91
Figura 26 -	Módulo elástico versus amplitude de deformação para os nanocompósitos com EPDM-MA como agente interfacial e 5% de argila	92
Figura 27 -	Perfil de curva de tração do TPE, TPE/(PP-MA/Claytone HT) e TPE/(EPDM-MA/Claytone HT), utilizando masterbatch na razão de 3:1 e com 5% de organo-argila	94
Figura 28 -	Difratograma do polipropileno isotático	97
Figura 29 -	Difratogramas das amostras de PP e TPE: (A) curvas de difração; e (B) deconvolução das curvas	98
Figura 30 -	Difratogramas das amostras de TPE/argila: (A) curvas de difração; e (B) deconvolução das curvas	100
Figura 31 -	Difratogramas das amostras de TPE/(PP-MA/argila - 1:1): (A) curvas de difração; e (B) deconvolução das curvas	102
Figura 32 -	Difratogramas das amostras de TPE/(PP-MA/argila - 2:1): (A) curvas de difração; e (B) deconvolução das curvas	102
Figura 33 -	Difratogramas das amostras de TPE/(PP-MA/argila - 3:1): (A) curvas de difração; e (B) deconvolução das curvas	103

Figura 34 -	Difratogramas das amostras contendo EPDM-MA como agente interfacial	105
Figura 35 -	Deconvolução das curvas de DRX dos nanocompósitos contendo EPDM-MA como agente interfacial	108
Figura 36 -	Termogramas de DSC do PP, TPE e dos nanocompósitos utilizando como masterbatch: (A) PP-MA/Claytone; e (B) PP-MA/Claytone 40	111
Figura 37 -	Termogramas de DSC do PP, TPE e dos nanocompósitos utilizando como masterbatch: (A) EPDM-MA/Claytone HT; e (B) EPDM-MA/Claytone 40	112
Figura 38 -	Difratogramas dos nanocompósitos sem agente interfacial: (A) Claytone 40; e (B) Claytone HT	117
Figura 39 -	Difratogramas de raios-X dos nanocompósitos de TPE com e sem PP-MA como agente interfacial e argila: (A) Claytone 40; e (B) Claytone HT	118
Figura 40 -	Difratogramas de raios-X dos nanocompósitos de TPE com e sem EPDM-MA como agente interfacial e argila: (A) Claytone 40; e (B) Claytone HT	119
Figura 41 -	Curvas de módulo elástico (G') versus deformação em função do teor de argila tendo PP-MA como agente interfacial	122
Figura 42 -	Curvas de módulo elástico (G') versus deformação em função do teor de argila tendo EPDM-MA como agente interfacial	123
Figura 43 -	Influência da variação do teor de argila no comportamento no módulo elástico e na viscosidade complexa dos nanocompósitos com PP-MA: (A) Claytone 40; e (B) Claytone HT	125
Figura 44 -	Influência da variação do teor de argila no comportamento no módulo elástico e na viscosidade complexa dos nanocompósitos com EPDM-MA: (A) Claytone 40; e (B) Claytone HT	127

Figura 45 -	Difratogramas dos nanocompósitos sem agente interfacial: (A) TPE/Claytone 40; e (B) TPE/Claytone HT	131
Figura 46 -	Deconvoluções dos picos de difração das amostras: (A) TPE/Claytone 40; e (B) TPE/Claytone HT	132
Figura 47 -	Deconvoluções dos picos de difração das amostras contendo PP-MA como agente interfacial e argila: (A) Claytone 40; e (B) Claytone HT	135
Figura 48 -	Deconvoluções dos picos de difração das amostras contendo EPDM-MA como agente interfacial e argila: (A) Claytone 40; e (B) Claytone HT	136
Figura 49 -	Tensão na ruptura em função do número de ciclos de injeção dos nanocompósitos contendo 5% de argila e PP-MA como agente interfacial	142
Figura 50 -	Tensão na ruptura em função do número de ciclos de injeção dos nanocompósitos contendo 5% de argila e EPDM-MA como agente interfacial	142
Figura 51 -	Deformação na ruptura em função do número de ciclos de injeção dos nanocompósitos contendo 5% de argila e PP-MA como agente interfacial	143
Figura 52 -	Deformação na ruptura em função do número de ciclos de injeção dos nanocompósitos contendo 5% de argila e EPDM-MA como agente interfacial	144

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Composição e codificação dos masterbatches	58
Tabela 2 -	Composição das misturas PP/EPDM/argila organofílica	59
Tabela 3 -	Descrição dos compósitos TPE/masterbatch utilizando o concentrado na razão 3:1	60
Tabela 4 -	Condições para o processo de moldagem por injeção	63
Tabela 5 -	Estrutura química do surfactante das argilas organofílicas	66
Tabela 6 -	Espaçamento basal da argila organofílica	67
Tabela 7 -	Dados dos termogramas das argilas	71
Tabela 8 -	Torque final e índice de fluidez do TPE e de seus nanocompósitos contendo 5% de organo-argila	78
Tabela 9 -	Teor de cinzas dos masterbatches	79
Tabela 10 -	Dados dos difratogramas dos nanocompósitos com 5%	85
Tabela 11 -	Propriedades físico-mecânicas dos compósitos com 5% de argila	93
Tabela 12 -	Propriedades mecânicas do TPE e dos nanocompósitos com 5% de argila	95
Tabela 13 -	Dados da deconvolução dos picos cristalinos e halo amorfo do PP e do TPE	99
Tabela 14 -	Dados da deconvolução dos picos cristalinos e halo amorfo das amostras de TPE/Claytone HT e TPE/Claytone 40 (100/5)	101

Tabela 15 -	Dados da deconvolução dos picos cristalinos e halo amorfo dos nanocompósitos em função da composição dos masterbatches, contendo PP-MA como agente interfacial	104
Tabela 16 -	Dados da deconvolução dos picos cristalinos e halo amorfo dos nanocompósitos em função da composição dos masterbatches, contendo EPDM-MA como agente interfacial	106
Tabela 17 -	Propriedades térmicas dos nanocompósitos com 5% de argila	109
Tabela 18 -	Dados experimentais da processabilidade dos nanocompósitos com diferentes teores de argila.	115
Tabela 19 -	Dados dos difratogramas dos nanocompósitos com 2,5, 5 e 7% em massa de argila	121
Tabela 20 -	Propriedades físico-mecânicas dos compósitos com diferentes teores de argila	128
Tabela 21 -	Propriedades mecânicas dos nanocompósitos com diferentes teores de argila	130
Tabela 22 -	Dados da deconvolução dos picos cristalinos e halo amorfo das amostras de TPE/Claytone HT e TPE/Claytone 40 com diferentes teores de argila.	133
Tabela 23 -	Dados da deconvolução dos nanocompósitos contendo PP-MA como agente interfacial e diferentes teores de argila	137
Tabela 24 -	Dados da deconvolução dos nanocompósitos contendo EPDM-MA como agente interfacial e diferentes teores de argila	138
Tabela 25 -	Propriedades térmicas dos nanocompósitos com diferentes teores de argila	139

LISTA DE ABREVIATURAS, SIMBOLOS E NOMENCLATURA

ΔH_m : entalpia de fusão.

ΔH° : entalpia de fusão padrão.

λ : comprimento de onda.

θ : ângulo de difração de Bragg.

ω : frequência angular.

γ : taxa de deformação.

η^* : viscosidade complexa.

σ : tensão.

ϵ : deformação.

α : forma cristalina do PP.

γ : forma cristalina do PP.

A: área.

AFM: microscopia de força atômica

AI: agente interfacial

ASTM: American Society for Testing and Materials.

D001: distância basal da argila.

DCP: peróxido de dicumila.

DIN: Deütsches Institut tür Norming.

DSC: calorimetria diferencial de varredura.

DRX: difração de raios-x.

E: módulo de elasticidade.

EPDM: terpolímero de etileno-propileno-dieno.

EPDM-MA: terpolímero de etileno-propileno-dieno modificado com anidrido maleico.

EPR: borracha de etileno-propileno

F: força.

f_{pp} : fração mássica do polipropileno.

FTIR: Espectrometria de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier.

G' : módulo elástico

G'' : módulo viscoso

HCl: ácido clorídrico.

I_a: integração do halo amorfo.

I_C: integração do pico de difração.

IF: índice de fluidez.

ISO: International Organization Standardization.

K: constante de proporcionalidade.

Lo: comprimento base.

LLDPE: polietileno linear de baixa densidade.

MA: anidrido maleico.

MFI: índice de fluidez (*melt flow index*)

MET: microscopia eletrônica de transmissão.

MMT: montmorilonita.

NaOH: hidróxido de sódio.

NBR: borracha nitrílica.

NC: nanocompósito.

NTCs: nanotubos de carbono.

Nm: nanômetros (10⁻⁹ metros).

OC: Teor de organofilicidade na argila organofílica.

OMMT: montmorilonita organofílica.

ORMOSILS: silicatos organicamente modificados.

PP: polipropileno.

PP-MA: polipropileno modificado com anidrido maleico.

RPM: rotações por minuto.

SEBS: copolímero de estireno-etileno-butileno-estireno

SEBS-g-MA: copolímero de estireno-etileno-butileno-estireno modificado com anidrido maleico.

SWNT: nanotubos de parede simples.

T_c: temperatura de cristalização.

T_m: temperatura de fusão.

TGA: análise termogravimétrica.

TPE: elastômero termoplástico.

TPO: olefina termoplástica.

TPU: poliuretano termoplástico.

X_c: grau de cristalinidade.

%C: fração cristalina.

W1: massa do cadinho vazio.

W2: massa do cadinho com a amostra antes da queima.

W3: massa do cadinho com a amostra após a queima.

% MMTcinzas: percentual de montmorilonita após queima.

PARTE DESTA DISSERTAÇÃO FOI APRESENTADA NO SEGUINTE EVENTO:

- ***Polychar 15 - 15th World Forum on Advanced Materials*** – Búzios/RJ – 16-20 de abril 2007 - Apresentação de trabalho sob o título: “The use of maleic anhydride modified polypropylene as compatibilizer in Polypropylene/EPDM/Organoclay nanocomposite”.
- ***Nano 2008 - 9th International Conference on Nanostructured Materials*** – Rio de Janeiro/RJ – 1-6 de junho de 2008 - Apresentação de trabalho sob o título: “The effect of PP-MA amount on the properties of PP/EPDM/organoclay nanocomposites”.
- ***XI Simpósio Latinoamericano e IX Congresso Iberoamericano de Polímeros (SLAP)*** – Lima/Peru - 15-18 de julho de 2008 - Apresentação de trabalho sob o título: “The influence of organoclay type on the mechanical and thermal properties of PP/EPDM/Organoclay nanocomposites”.
- ***18º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*** – Porto de Galinhas/PE – 24-28 de novembro de 2008 - Apresentação de trabalho sob o título: “Influência da incorporação de argila organofílica na cristalinidade da mistura de PP/EPDM”.

- ***XII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química – Rio de Janeiro (SBQ-RJ)*** – Rio de Janeiro/RJ - 30 de novembro-03 de dezembro de 2009 – Apresentação de trabalho sob o título: “Estudo reológico e avaliação estrutural de nanocompósitos à base de PP/EPDM/Argila por difração de raios-X”.
- ***19º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*** – Campos de Jordão/SP – 21-25 de novembro de 2010 - Apresentação de trabalho sob o título: “Avaliação do grau de dispersão de argilas organofílicas em nanocompósitos de PP/EPDM”.

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	25
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
1.1	Nanocompósitos	27
1.1.1	<u>Breve histórico</u>	29
1.1.2	<u>Tipos de nanocargas</u>	30
1.1.2.1	Nanotubos	31
1.1.2.2	Estrutura em camadas	33
1.1.2.2.1	Argila modificada (concepção teórica)	35
1.2	Técnicas de preparação	37
1.2.1	<u>Tipos de nanocompósitos</u>	40
1.3	Elastômero termoplástico – TPE (ciência/aplicações)	41
1.3.1	<u>Classificação de elastômeros termoplásticos</u>	42
1.3.1.1	Copolímeros em bloco	42
1.3.1.2	Misturas Físicas	43
1.3.1.3	Elastômeros termoplásticos vulcanizados (TPVs)	44
1.4	Carga de reforço para TPE	44
1.5	Nanocompósitos de TPE	45
1.5.1	<u>Propriedades mecânicas</u>	46
1.5.2	<u>Propriedades térmicas e de barreira</u>	47
1.5.3	Caracterização	48
2	OBJETIVO	50
3	MATERIAIS E MÉTODOS	52

3.1	Materiais e Equipamentos	52
3.1.1	<u>Materiais</u>	52
3.1.2	<u>Equipamentos</u>	53
3.2	Métodos	56
3.2.1	<u>Caracterização da argila organofílica</u>	56
3.2.1.1	Difração de raios-X (DRX)	56
3.2.1.2	Análise termogravimétrica (TGA)	56
3.2.2	Obtenção e caracterização dos <i>masterbatches</i> e nanocompósitos	57
3.2.2.1	Obtenção dos concentrados (<i>masterbatches</i>)	58
3.2.2.2	Obtenção dos nanocompósitos com diferentes razões dos <i>masterbatches</i> - agente interfacial/argila	59
3.2.2.3	Obtenção dos nanocompósitos com diferentes teores de argila	60
3.2.2.4	Caracterização dos nanocompósitos	60
3.2.2.4.1	Índice de fluidez (MFI)	60
3.2.2.4.2	Teor de cinzas e difração de raios-X (DRX)	60
3.2.2.4.3	Análise reológica	62
3.2.2.4.4	Ensaio de tração	62
3.2.2.4.5	Dureza	63
3.2.2.4.6	Densidade	64
3.2.2.4.7	Cristalinidade	64
3.2.3	<u>Reprocessabilidade</u>	65
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
4.1	Caracterização das argilas organofílicas	66

4.1.1	<u>Difração de raios-x (DRX)</u>	67
4.1.2	<u>Análise termogravimétrica (TGA)</u>	68
4.2	Caracterização dos compósitos	74
4.2.1	<u>Efeito da razão agente interfacial/argila organofílica</u>	74
4.2.1.1	Processabilidade e fluidez	74
4.2.1.2	Teor de cinzas e difração de raios-X (DRX)	79
4.2.1.3	Análise Reológica	85
4.2.1.4	Propriedade Mecânica	92
4.2.1.5	Cristalinidade	96
4.2.2	<u>Efeito do teor de argila</u>	114
4.2.2.1	Processabilidade e Fluidez	114
4.2.2.2	Teor de cinzas e difração de raios-X (DRX)	116
4.2.2.3	Análise Reológica	122
4.2.2.4	Propriedade Mecânica	128
4.2.2.5	Cristalinidade	131
4.3	Reprocessabilidade	141
5	CONCLUSÃO	145
6	SUGESTÃO	147
	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	148

INTRODUÇÃO

Elastômeros termoplásticos (TPE) à base de polipropileno (PP) e de terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), em função da combinação das propriedades de deformação de um elastômero com a natureza de um termoplástico, bem como seu fácil processamento, ganharam notoriedade para a preparação de compósitos. As propriedades mecânicas do TPE dependem não somente das propriedades de cada componente na mistura, mas também de suas concentrações, das condições de processamento, razão de viscosidade, razão de elasticidade, e tensão interfacial entre os polímeros, para que o desempenho no controle da morfologia possa ser alcançado ^[1].

O desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos tem sido um atrativo potencial em função das características que a carga inorgânica, geralmente argila esmectita, pode apresentar quando bem dispersa no polímero orgânico. O aumento das propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e inflamabilidade são exemplos do que elas podem promover. Os silicatos são constituídos por várias centenas de plaquetas empilhadas em camadas ou tactóides, cuja dimensão varia em torno de 8-10 μm . Cada plaqueta possui elevado fator de aspecto e são facilmente aglomerado devido à força de Van der Waals. Contudo, para se alcançar o aprimoramento das propriedades, a argila deve ser homogeneamente dispersa e esfoliada como plaquetas individuais dentro das matrizes poliméricas. Além disso, o uso de baixos teores de argila ($\leq 5\%$) é essencial para se aumentar a superfície de contato entre o polímero e a argila, e conseqüentemente, promover boa dispersão da mesma na matriz, minimizando o efeito de agregação das lamelas. Geralmente a mistura no estado fundido tem sido utilizada como abordagem promissora para a obtenção de nanocompósitos, uma vez que a relação custo-benefício se torna interessante para o processamento de polímeros convencionais. Em particular a mistura de câmara interna ou extrusora são capazes de facilitar a delaminação da argila nos polímeros fundidos sobre seus respectivos mecanismos físicos ^[2].

Todavia, é necessário alcançar dois objetivos para se obter a delaminação da argila: o primeiro é promover a quebra das partículas micrométricas da argila para se obter uma dispersão homogênea, e em contrapartida, o processo de mistura deve ser capaz de abrir a estrutura da argila (através da tensão no cisalhamento), aumentando o espaçamento basal permitindo assim, a interação entre o surfactante da argila e algumas cadeias poliméricas. Quando essa afinidade polímero-argila é muito baixa em função da baixa polaridade da matriz, tais como poliolefinas, dificilmente as propriedades esperadas são alcançadas. Com

esse propósito, geralmente se adiciona um agente interfacial que funcionará como uma ponte para a interação entre as cadeias apolares do polímero e o sal orgânico modificador (surfactante), sendo este o segundo objetivo ^[3].

O objetivo deste trabalho é a obtenção de nanocompósitos de elastômero termoplástico à base de PP/EPDM/argila organofílica por meio da técnica de diluição do *masterbatch* na matriz, via intercalação no estado fundido. Foram avaliados e selecionados os seguintes fatores que mais se adequaram ao sistema: influência de dois tipos de argila organofílica quanto à obtenção do tipo de estrutura do nanocompósito; utilização de PP-MA ou EPDM-MA como agente interfacial; proporção mais adequada do concentrado agente interfacial/argila na matriz; e variação do teor de argila no sistema.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Nanocompósitos

A crescente procura por materiais especiais levou à descoberta dos materiais ditos nanocompósitos, uma vez que seja possível combinar características desejáveis de diferentes tipos de materiais. Hoje em dia, materiais de engenharia a nível atômico e molecular têm ocasionado uma revolução no campo de materiais e processamento. A descoberta de novos materiais nanométricos, tais como nanoargilas, nanofibras, nanotubos de carbono e outros, oferece a promessa de uma variedade de novos compósitos, adesivos, revestimentos e selantes com materiais de propriedades específicas. As nanopartículas são atualmente consideradas como materiais de reforço de alto potencial para a melhoria das propriedades físicas e mecânicas dos polímeros. A dimensão em escala nanométrica propicia uma elevada área específica, o que garante suas propriedades (de pelo menos algumas dessas nanopartículas)^[3].

As palavras nanocompósitos, nanomateriais e nanocarga são bastante recentes, embora esses materiais estejam sendo utilizados desde o início desse século (como por exemplo, o negro de fumo que está sendo utilizado como carga de reforço em borrachas desde 1904) e aparentemente, sempre existiu na natureza (em minerais e vegetação). As três grandes vantagens que os nanocompósitos têm em relação aos compósitos convencionais são as seguintes^[4]:

- i. são mais leves, devido ao baixo teor de carga,
- ii. possuem baixo custo em função da menor quantidade que necessita ser incorporada e
- iii. apresentam melhoria das propriedades (inclui as mecânicas, térmicas, elétricas, barreiras, etc), em comparação aos compósitos convencionais com baixos teores de carga.

Os nanocompósitos são híbridos constituídos pela combinação dos componentes (orgânico/inorgânicos, inorgânico/inorgânico ou ainda orgânico/orgânico) em que pelo menos um dos componentes tem dimensões nanométricas. Esses híbridos apresentam propriedades complementares, formando um material homogêneo de propriedades diferenciadas dos blocos que lhe deram origem. A matriz polimérica é reforçada com pequenas concentrações de

cargas, cujas dimensões e nanoestruturas da fase dispersa influenciam significativamente as propriedades dos polímeros ^[5].

Os termos híbrido e compósito têm sido freqüentemente utilizados como se fossem sinônimos, porém eles diferem entre si nas dimensões e na dispersão de seus componentes. Os compósitos são materiais constituídos por uma mistura de dois ou mais componentes ou fases distintas (geralmente combinados em escala macroscópica), onde estão geralmente presentes em proporções superiores a 5% em uma matriz. Enquanto que, o híbrido (material nanoestruturado) está disperso em escala nanométrica a sub-micrométrica o que permite a obtenção de materiais homogêneos, pois a mistura é realizada em nível molecular ^[6].

A alta sinergia entre os componentes é o resultado da elevada área de superfície do híbrido e ocorre durante o processamento, promovendo dessa forma, uma maior dispersão na matriz e, conseqüentemente, uma melhoria no desempenho físico e mecânico ^[6].

Como as fases têm dimensões moleculares, a influência da interface é significativa, e a natureza desta vem sendo utilizada para dividir os híbridos em diferentes classes ^[6].

- i. Classe I: compósitos que possuem ligações fracas entre os componentes (ligação de van der Waals, ligações de hidrogênio ou interações eletrostáticas).
- ii. Classe II: estruturas nas quais os componentes orgânicos e inorgânicos são ligados de forma covalente ou iônico-covalente.
- iii. Classe III: combinação dos dois tipos de interação descritos nas classes I e II. Um exemplo desse híbrido é o material obtido por um polímero orgânico contendo grupos alcoxissilanos, $(\text{SiOR})_3$ hidrolisáveis, e grupos aceptores de hidrogênio (carbonila, amina, imida, etc.).

As propriedades fascinantes oferecidas por esses materiais estão diretamente relacionadas à natureza das nanocargas, ao tipo de matriz polimérica e às condições de preparo. A dispersão uniforme dessas cargas na matriz polimérica é uma condição fundamental para a obtenção de um polímero com desempenho destacado. As aplicações potenciais para esses híbridos incluem: membranas inteligentes e dispositivos de separação, dispositivos fotovoltaicos, células combustíveis, fotocatalisadores, novos catalisadores, (bio) sensores, dispositivos microeletrônicos inteligentes, novos cosméticos, compósitos combinados com cerâmica e polímeros, etc. Essas aplicações são alguns dos exemplos de materiais oriundos da

nanotecnologia e são utilizados como alternativa no desenvolvimento de novos produtos e na descoberta de tecnologias inovadoras ^[7].

1.1.1 Breve histórico

O físico Richard P. Feynmann, em 1959, foi um dos pioneiros na era nanotecnológica, ao sugerir que seria possível manipular diretamente os átomos e a partir deles construir novos materiais que não ocorressem naturalmente ^[8].

Nanotecnologia é o termo utilizado para descrever a criação, manipulação e exploração de materiais em escala nanométrica. Essa ciência abrange diferentes áreas de aplicações, como por exemplo, nanofármacos, nanomedicina, nanoeletrônica (utilizando nanotubos de carbono), nanocompósitos, entre outras aplicações ^[8].

O termo nanocompósito foi criado em 1984 por Roy e colaboradores na Pennsylvania State University – USA, ao modificarem o processo sol-gel para produzir materiais heterogêneos, obtendo dessa forma materiais nano-heterogêneos di- e multifásicos.

Jordan e colaboradores (2004) definiram a escala nanométrica como partículas que apresentam, pelo menos uma dimensão no intervalo de 1 a 100 nm (nanômetros). Frequentemente utilizado na literatura, o termo nanocompósito ganhou destaque com o desenvolvimento dos ORMOSILS (silicatos organicamente modificados), embora já fossem muito empregados na indústria de tintas, onde se adicionavam pigmentos inorgânicos em solventes orgânicos ^[6,9].

Os japoneses, em 1986, também já realizavam estudos com os nanomateriais, porém o termo sub-micrômetro era utilizado ao invés do nanômetro. Somente em 1991 foi oficializada a utilização desse termo. Desde então, a pesquisa no campo da nanotecnologia tem sofrido grandes avanços, sendo a nanotecnologia reconhecida como uma das áreas mais promissoras de desenvolvimento ^[8,10].

O fator de forma da nanopartícula (quociente do diâmetro pela espessura das camadas) deve ser elevado para que ocorra o reforço da matriz polimérica. Contudo, existem casos em que as nanocamadas não são facilmente dispersas nos polímeros, devido à sua preferência para formar aglomerados. Essa dispersão das partículas pode ser dificultada pela incompatibilidade intrínseca dos silicatos (hidrofílicos) com os plásticos de engenharia (hidrofóbicos). Porém em 1970, o Grupo de Pesquisa e Desenvolvimento da empresa Toyota

(em Nagakute, Aichi, Japão), conseguiu ultrapassar essa barreira, demonstrando que as camadas 2:1 de uma esmectita organofílica poderiam ser dispersas em um polímero de engenharia, dando origem a um nanocompósito do tipo polímero/argila organofílica. Tal comportamento foi possível, pois ao substituir os cátions inorgânicos pelos surfactantes de alquilamônio, a superfície do material tornou-se compatível com a matriz hidrofóbica de polímero, devido ao tipo de ligações químicas que se estabeleceram na interface inorgânica/orgânica. Este processo foi patenteado pela Toyota para a fabricação de nanocompósito. Atualmente, é utilizado para produzir as partes internas de veículos automotivos em todo o mundo ^[11].

1.1.2 Tipos de nanocargas

Três tipos de nanocompósitos podem ser distinguidos dependendo do número de dimensões da partícula dispersa em escala nanométrica ^[4].

- i. Nanocarga isodimensional: resultado quando as três dimensões são da ordem de nanômetros, como nanopartículas esféricas de sílica obtidas pelos métodos sol-gel *in-situ*, ou por polimerização promovida diretamente de sua superfície.
- ii. Quando duas dimensões estão em escala nanométrica, enquanto a terceira é maior, resultando em uma estrutura alongada, como por exemplo, os nanotubos de carbono, ou celulose *whiskers*, que são extensivamente estudados como nanocarga de reforço produzindo materiais excepcionais.
- iii. O terceiro tipo de nanocargas é caracterizado apenas por uma dimensão na escala nanométrica. O enchimento é em forma de folhas de um a poucos nanômetros para centenas de milhares de nanômetro de comprimento. Argilas e silicatos em camadas pertencem a esta família e os compósitos são conhecidos como nanocompósitos argila-polímero (PCNs) ou nanocompósitos de polímeros e silicatos lamelares (PLSNs).

O fator de forma e a dimensão das nanocargas interferem nas propriedades dos materiais obtidos e manifestam-se a partir de um determinado tamanho, chamado de crítico. Quando as partículas desse material estão abaixo desse tamanho crítico, as propriedades se tornam

diferenciadas. Para uma mesma propriedade, o tamanho crítico é distinto para diferentes materiais. Além disso, quando abaixo do tamanho crítico, as propriedades do material dependem também da forma das partículas, ou seja, nanopartículas esféricas com diâmetro de 5 nm têm propriedades diferentes daquelas encontradas para o mesmo material contendo nanopartículas na forma de bastão com 5 nm de comprimento ^[12].

1.1.2.1 Nanotubos

O grande interesse por nanotubos de carbono (NTCs) dispersos em materiais poliméricos deve-se ao fato desses materiais apresentarem propriedades eletrônicas, óticas, térmicas, reológicas e mecânicas muito interessantes, utilizando concentrações relativamente baixa. Esses materiais nanoestruturados possuem um vasto potencial de aplicação e têm sido usados na confecção de diferentes tipos de dispositivos, como emissores de elétrons para mostradores, sensores de gases e sensores biológicos, ponta para microscópio de força atômica (AFM) e, quando combinados a outros materiais, como por exemplo plásticos e fibras, servem como elementos de reforço formando compósitos com excelentes propriedades mecânicas. Atualmente, as pesquisas realizadas em nanotubos de carbono cruzam as fronteiras da física, da química, das ciências dos materiais, da biologia e desenvolvem-se rapidamente no campo da farmacologia ^[15,16].

Souza et al. ^[16] conceituam um nanotubo de carbono, como sendo construído a partir de uma folha de grafite (grafeno) enrolada em forma cilíndrica, com “um átomo de espessura”. A maneira pela qual a folha de grafeno é enrolada determina a estrutura dos nanotubos e suas propriedades físicas (Figura 1).

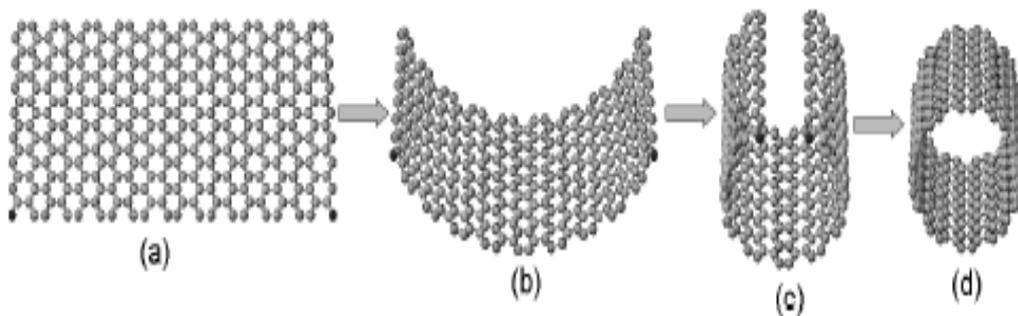


Figura 1 – Representação esquemática da formação dos nanotubos de carbono. (a) Folha de grafeno, (b) e (c) folha de grafeno enrolando e (d) nanotubo de carbono formado ^[14].

Os nanotubos de carbono podem ser classificados quanto ao número de camadas em: nanotubos de parede simples (SWNT single-walled carbon nanotubes), formados pelo enrolamento de uma única camada de grafeno; e nanotubos de paredes múltiplas (MWNT – multi-walled carbon nanotubes), os quais são formados pelo enrolamento de diversas camadas concêntricas de grafeno, como ilustrado na Figura 2 ^[14].



Figura 2 – Estrutura básica de um nanotubo de paredes múltiplas (a) e um nanotubo de parede simples (b) ^[14].

1.1.2.2 Estrutura em camadas

Uma classe de nanocompósitos bastante interessante, sob o ponto de vista de propriedades e facilidade de fabricação, são os nanocompósitos de polímero/argila. Os argilominerais são exemplos de nanopartículas cuja estrutura é em camada.

O silicato é a classe mineral mais abundante da crosta terrestre e é constituído por unidades estruturais Si-O (tetraédricas) e são extremamente estáveis, podendo ser classificados de acordo com o seu arranjo em: nesossilicatos (isolados); sorossilicatos (duplos); ciclossilicatos (anéis); inossilicatos (cadeias simples ou duplas); tectossilicatos (estruturas tridimensionais); e filossilicatos (folhas) ^[16].

Os filossilicatos têm sido empregados nos nanocompósitos por possuírem altas áreas específicas e por serem constituídos de lamelas com dimensões em escala nano que podem ser modificadas de modo a obter um complexo do tipo argila-composto orgânico, que seja compatível com os monômeros e os polímeros orgânicos ^[16].

Esses materiais nanoestruturados podem ser classificados convenientemente com base no tipo e na carga da lamela e no tipo de espécie interlamelar. Quanto ao tipo de lamela, os filossilicatos podem ser do tipo 2:1 (duas camadas tetraédricas de sílica em sanduíche com uma camada octaédrica de hidróxido de alumínio ou magnésio), ou 1:1 (unidades octaédricas de hidróxidos metálicos que tenham valências livres apontando no sentido oposto, em relação à camada tetraédrica), como indicado na Figura 3.

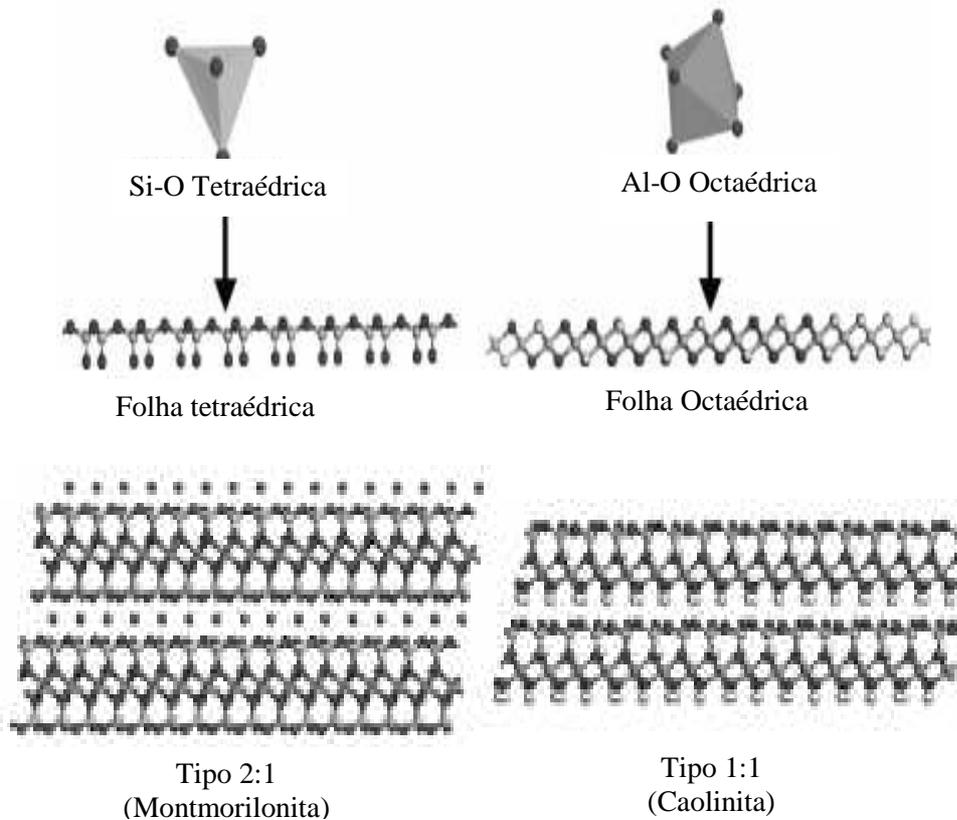


Figura 3 – Estruturas dos argilominerais representadas pela montmorilonita e caolinita [17].

Os filossilicatos do tipo 2:1 são freqüentemente utilizados no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos, devido a sua capacidade de promover a intercalação química, por possuir elevado fator de forma e por estarem presentes em abundância na natureza. A montmorilonita, hectorita e laponita são exemplos de filossilicatos (tipo 2:1), utilizados na obtenção dos nanocompósitos [17].

As argilas montmoriloníticas ou esmectíticas são constituídas de partículas cristalinas de argilominerais de granulometria fina, grande parte com dimensões coloidais, que podem adsorver água e algumas moléculas orgânicas na sua estrutura tornando-a expansível [17].

A incompatibilidade existente entre a maioria dos polímeros (caráter hidrofóbico) e a argila (caráter hidrofílico) é um grande inconveniente, visto que provoca freqüentemente, a aglomeração desses minerais na matriz polimérica. Tendo como objetivo melhorar a dispersão

dessas cargas e obter o alargamento no espaçamento lamelar para que seja possível a inserção de moléculas maiores, é necessário que se modifique os argilominerais ^[10].

1.1.2.2.1 Argila modificada (concepção teórica)

A incorporação de cátions orgânicos na argila natural por troca iônica, particularmente íons alquilamônio, permite a modificação da superfície com o aumento da polaridade, tornando-a mais hidrofóbica, além de reduzir a energia superficial e aumentar o espaçamento lamelar (entre as lamelas) para que ocorra uma possível intercalação/esfoliação da cadeia polimérica entre as galerias da argila. Essas modificações químicas possibilitam, geralmente, o desenvolvimento de reações que ocorrem somente na superfície (na lacuna interlamelar), dependendo do tipo de filossilicato, como demonstrado na Figura 4 ^[18].

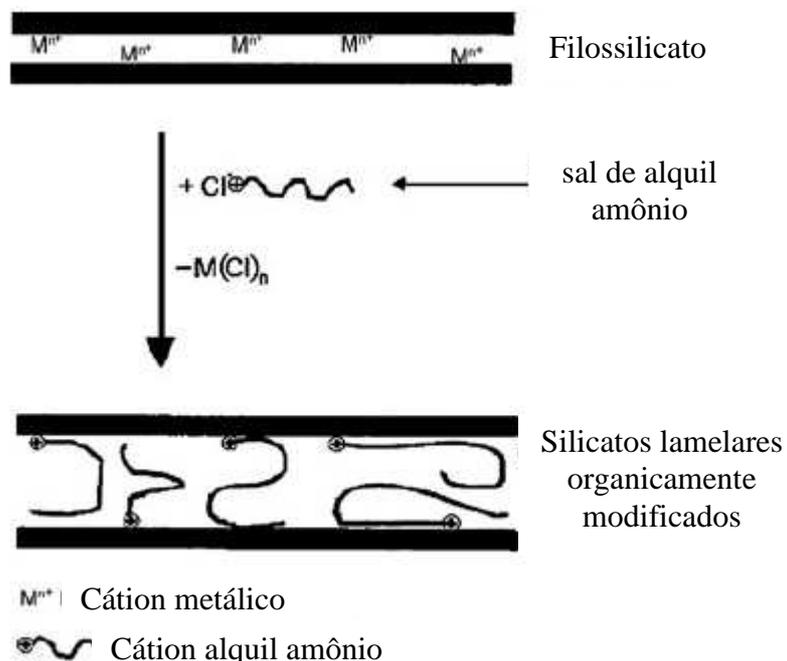


Figura 4 – Representação esquemática da reação da mudança de cátion no silicato por sal de alquilamônio ^[18].

A troca iônica ocorre entre os íons livres dos argilominerais com os cátions surfactantes, onde essas cadeias catiônicas se intercalam entre as camadas da argila. O espaçamento basal (d_{001}) das camadas da argila aumenta de acordo com a densidade do empacotamento e o tamanho das cadeias. A inserção do polímero pode aumentar a distância lamelar do silicato de tal maneira que ocorra a esfoliação da argila em dimensão nanométrica, aumentando ou melhorando a sua dispersão ^[16], como demonstrado na Figura 5.

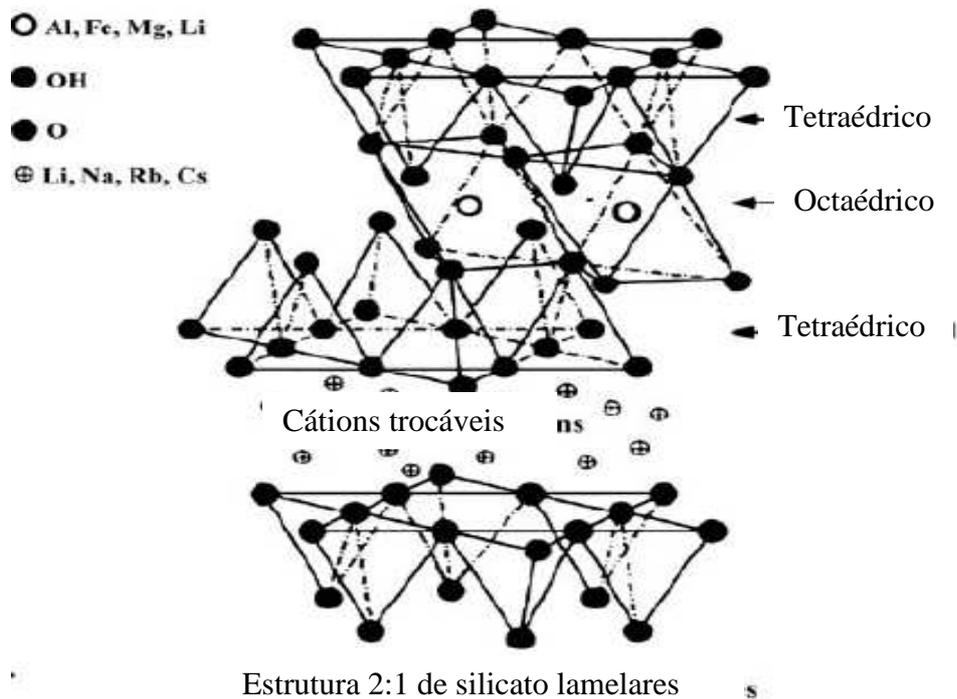


Figura 5 – Estrutura lamelar de silicato 2:1 ^[18].

A obtenção dos filossilicatos modificados geralmente é realizada a partir de montmorilonita sódica (altamente hidrofílica) e, pela adição de sais quaternários de amônio (cadeia contendo no mínimo 12 átomos de carbono) em dispersões aquosas. Nessas dispersões, as partículas da argila encontram-se em elevado grau de delaminação, isto é, as lamelas (partículas elementares da argila) encontram-se (em maior ou menor grau) umas separadas das outras (e não empilhadas), facilitando a inserção dos compostos orgânicos. Após a troca catiônica, as argilas apresentam a propriedade de inchar em solventes orgânicos e um caráter organofílico bastante elevado ^[16].

De acordo com Coelho et al., enquanto as partículas do argilomineral continuarem como agregado de lamelas, apresentando espessuras ao longo de d001 maiores que 100 nm, ainda teremos polímeros convencionais ou tradicionais reforçados com bentonitas organofílicas, podendo não acontecer o desenvolvimento de propriedades específicas de nanocompósitos. Portanto, é possível constatar que a natureza da argila, o tipo de surfactante (sal de amônio quaternário) e o processo de obtenção da argila organofílica exercem grande influência na preparação dos nanocompósitos ^[9].

1.2 Técnicas de preparação

A chave para a obtenção de êxito no desenvolvimento de nanocompósitos baseados em argila baseia-se na esfoliação das camadas de silicato na matriz polimérica. Inúmeros métodos para a preparação de nanocompósitos foram relatados na literatura. Os três métodos mais comuns utilizados para sintetizar nanocompósitos são: polimerização “in situ”; esfoliação-adsorção e intercalação por fusão ^[18].

A polimerização “in situ” (Figura 6) consiste na intercalação dos monômeros nas camadas de argila sendo posteriormente polimerizados no interior das galerias, por meio de calor, radiação, ou pré-intercalação por catálise ou iniciadores. O monômero é utilizado como meio para dispersão da argila. Portanto, a argila organofílica é inchada no monômero e a esfoliação completa ocorre em casos favoráveis ^[19].

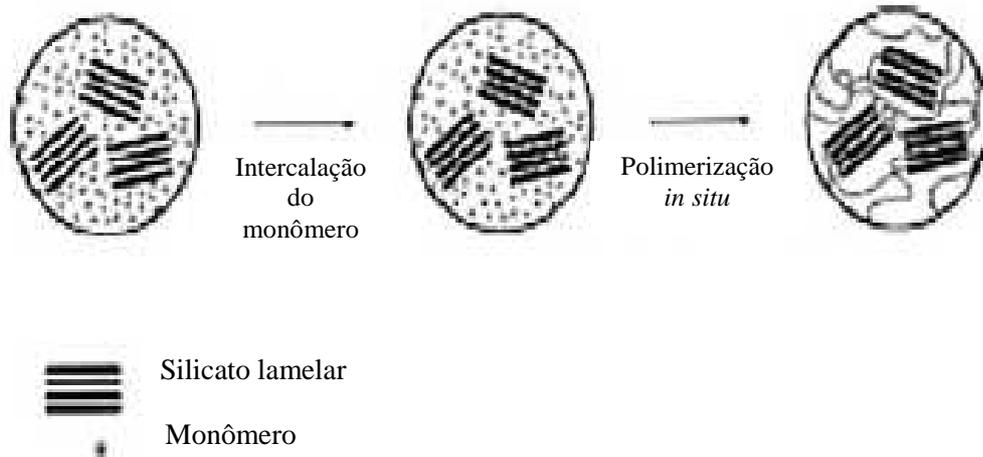


Figura 6 – Representação esquemática do nanocompósito obtido via polimerização *in situ* ^[18].

O segundo método envolve a intercalação do polímero na solução (Figura 7). Tanto a argila organofílica quanto o polímero são dissolvidos em um solvente orgânico polar. No final do processo, o solvente é eliminado por evaporação, sendo obtido posteriormente um nanocompósito intercalado. A grande quantidade de solvente necessária é uma desvantagem do ponto de vista comercial e ambiental ^[17].

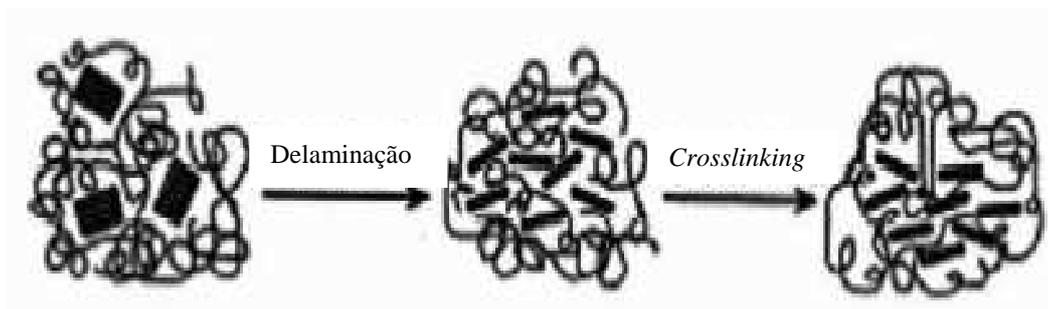


Figura 7 – Ilustração esquemática da síntese do nanocompósito pelo método de esfoliação-adsorção (Ray e Okamoto, 2003) ^[10].

As desvantagens dos dois métodos mencionados anteriormente são a exigência de elevados custos associados com os solventes, sua eliminação, e o impacto sobre o meio ambiente, além da possibilidade da ocorrência do fenômeno de co-intercalação do solvente com o polímero (esfoliação-adsorção) ou o término da polimerização com a formação do oligômero (polimerização *in situ*)^[17].

O último método, intercalação por fusão (Figura 8), não exige o uso de um solvente compatível ou adequado para o monômero. Neste método, um polímero e o silicato lamelar são misturados no estado fundido^[19].

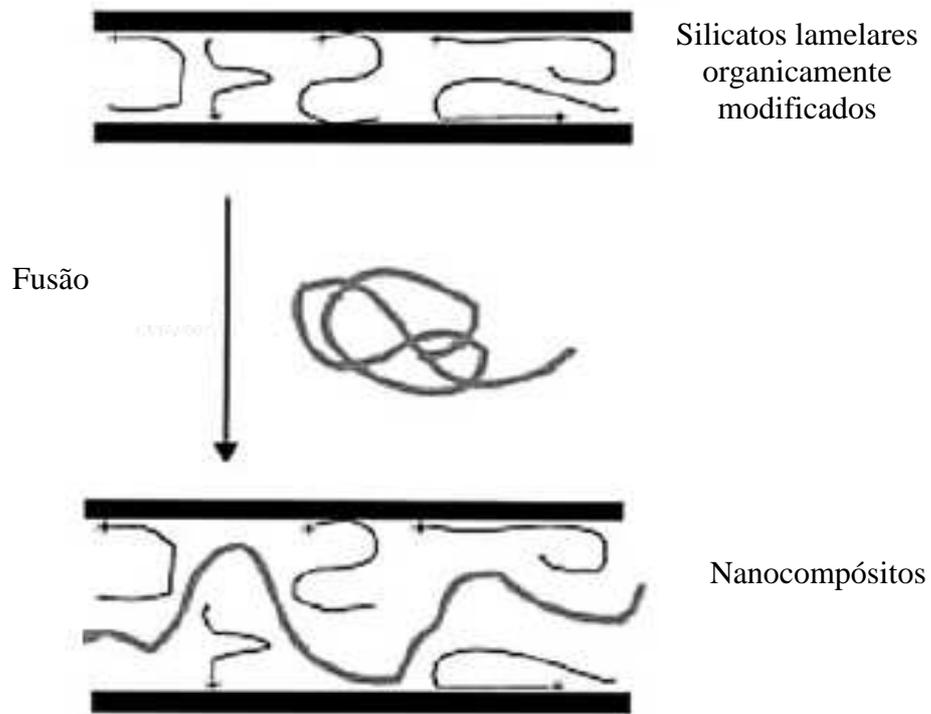


Figura 8 – Representação esquemática do nanocompósito obtido via intercalação no estado fundido^[18].

A intercalação por fusão é um processo em que a argila é misturada mecanicamente ao polímero no estado fundido. Através de interações químicas e de cisalhamento, as cadeias poliméricas são intercaladas entre as lamelas do silicato, podendo ocorrer também a esfoliação das camadas da argila^[14].

A intercalação por fusão é o método utilizado na preparação de nanocompósitos envolvendo elastômeros termoplásticos.

1.2.1 Tipos de nanocompósitos

Geralmente, o grau de dispersão da argila na matriz polimérica, determina a estrutura dos nanocompósitos. Dependendo da interação entre a argila e a matriz polimérica, podem ser obtidos três tipos de estruturas morfológicas polímero-argila, como demonstrado na Figura 9.

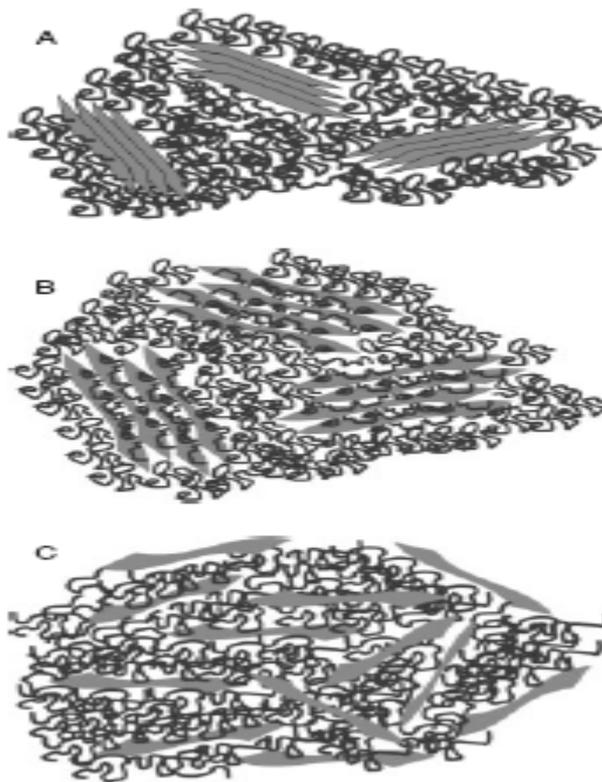


Figura 9 – Esquema dos três tipos de morfologia polímero-argila: (a) imiscível; (b) intercalado, e (c) esfoliado ^[20].

As cargas, nos nanocompósitos encontram-se dispersas e interagindo com o polímero em escala nanométrica, sendo necessário utilizar baixas concentrações para se alcançar propriedades superiores ao de um compósito convencional. Dependendo da intensidade dessa interação interfacial entre a matriz polimérica e as lamelas do silicato, podem-se obter três tipos de compósitos ^[19].

- (a) Microcompósito com fases separadas: ocorre quando o polímero está adsorvido nas lamelas devido à incompatibilidade entre a matriz e a argila, ocorrendo assim à segregação de fases;
- (b) Nanocompósito intercalado: quando as fases possuem a mesma natureza ocorre interação, tornando possível obter a estrutura intercalada que está relacionada com a morfologia da cadeia polimérica inserida nas multicamadas do argilomineral de forma alternada e bem ordenada. Esse tipo de fenômeno acarreta um aumento do espaçamento interlamelar, devido à inserção do polímero;
- (c) Nanocompósito esfoliado: está relacionado à perda de ordenação do material ao longo do eixo das lamelas empilhadas. Neste caso, a argila está completamente dispersa de forma uniforme na matriz, de tal modo que leva à melhoria significativa nas propriedades físicas e mecânicas dos materiais.

1.3 Elastômero termoplástico – TPE (ciência/aplicações)

Os elastômeros termoplásticos (TPEs) compreendem uma classe de polímeros que, devido a sua estrutura ou morfologia, apresentam propriedades físicas semelhantes à dos elastômeros, sendo processáveis pelos mesmos métodos de transformação empregados para os termoplásticos.

O surgimento dos TPE's foi marcado com a invenção e comercialização do poliuretano termoplástico (TPU), por B. F. Goodrich em 1959. Na década de 60, foi desenvolvido e lançado o copolímero em bloco de estireno pela Companhia Química Shell. O copoliéster da Du Pont e os elastômeros termoplásticos olefínicos (TEOs) pela Uniroyal foram produzidos na década de 70. Em 1981, foram lançadas comercialmente as misturas de PP/EPDM dinamicamente vulcanizadas desenvolvidas pela Monsanto, e em 1982 o copolímero em bloco de poliamida foi produzido pela Atochem ^[21].

Esta classe de materiais (TPEs) constituem um grande interesse comercial por mesclarem propriedades de um termoplástico semi-cristalino e um elastômero. Os segmentos termoplásticos são capazes de formar domínios rígidos ou canais covalentemente ligados à fase elastomérica. Devido à ligação covalente entre os diferentes segmentos, os domínios rígidos podem formar uma rede física tridimensional. Conseqüentemente, o elastômero termoplástico apresenta propriedades mecânicas comparáveis às de um elastômero convencional, com a diferença que a rede e, portanto, as propriedades do TPE são termicamente reversíveis, possibilitando assim a reciclagem do material.

Essa característica torna os TPEs adequados para serem processados como termoplásticos, por extrusão e por injeção em moldes. Embora possuam baixa resistência térmica e a solventes e óleos, os TPEs são utilizados principalmente em solados, adesivos, isolamento de cabos, etc.

O uso de TPEs aumentou significativamente desde que foram produzidos (cerca de 30 anos atrás), principalmente os de PP/EPDM. Estas misturas, normalmente referidas como olefinas termoplásticas (TPOs), são adequadas para aplicações que exijam excelentes características quanto ao envelhecimento e intemperismo, ozônio e resistência ao calor, por justamente possuírem facilidade de fabricação e baixo custo de processo ^[22].

1.3.1 Classificação de elastômeros termoplásticos

Os elastômeros termoplásticos podem ser classificados em dois grandes grupos: copolímeros em bloco e misturas físicas.

1.3.1.1 Copolímeros em bloco

Os copolímeros em bloco podem ser definidos como macromoléculas compostas por duas ou mais unidades estruturais diferentes, de forma a gerar segmentos. Formados por uma seqüência linear de um tipo de unidade estrutural (mero) do tipo A, quimicamente ligada a uma outra seqüência linear de um mero do tipo B. Essas seqüências lineares são chamadas de blocos ^[9]. Os copolímeros em bloco são divididos em duas classes:

- i. Copolímeros em bloco com três seqüências relativamente longas: os mais conhecidos são os copolímeros tri-seqüenciais de poliestireno-polidieno-poliestireno (S-B-S ou S-I-S). A fase rígida, poliestireno, é a responsável pelo aumento da fluidez da amostra, além de atuar como reforçante da fase elástica. Enquanto que a fase flexível, polibutadieno ou poliisopreno, é a responsável pela elasticidade do material.
- ii. Copolímero em bloco com múltiplas seqüências curtas: também denominados de copolímeros segmentados, onde os pequenos blocos encontram-se alternados. Os copolímeros em bloco de poliuretano, de poliéster ou de poliamida são exemplos destes materiais.

1.3.1.2 Misturas Físicas

As misturas físicas são constituídas de vários plásticos semi-cristalinos olefínicos (domínios rígidos) com elastômero amorfo (domínio flexível).

Geralmente, os elastômeros termoplásticos são imiscíveis e podem apresentar morfologias do tipo fase dispersa ou co-contínua. As condições de processamento, natureza dos polímeros, fração volumétrica de cada polímero e presença de agentes interfaciais são fatores que influenciam no tipo de morfologia formada ^[23].

Segundo Soares et al., têm sido desenvolvidos estudos na tentativa de aumentar a miscibilidade entre misturas envolvendo elastômeros e termoplásticos, com o uso de agentes compatibilizantes, os quais, quando adicionados à mistura, tendem a se localizar na interface, promovendo uma adesão maior entre as fases e conseqüentemente, maior estabilização da morfologia ^[23].

As misturas físicas mais encontradas na literatura são as de PP/EPR (polipropileno com borracha de etileno-propileno), PP/EPDM (polipropileno com borracha de etileno-propileno-dieno), PA/NBR (poliamida com borracha nitrílica), PA/EPDM (poliamida com borracha de etileno-propileno-dieno), PP/NBR (polipropileno com borracha nitrílica), LLDPE/EPDM (polietileno linear de baixa densidade com borracha de etileno-propileno-dieno), entre outras.

1.3.1.3 Elastômeros termoplásticos vulcanizados (TPVs)

O processo de vulcanização consiste em unir quimicamente as cadeias poliméricas individuais, por meio das ligações cruzadas, visando a obtenção de uma rede tridimensional elástica que irá exibir as propriedades elastoméricas desejadas no produto final ^[25]. Dessa forma, as misturas elastoméricas termoplásticas tornam-se menos susceptíveis ao envelhecimento produzindo materiais com maior resistência mecânica.

A vulcanização dinâmica é uma rota para a produção de novos elastômeros termoplásticos (TPVs) à base de misturas físicas, os quais possuem propriedades tão boas ou até mesmo, em alguns casos, melhores do que os TPEs do tipo copolímeros em bloco. Isso se deve à alta deformação em um campo cisalhante, ao processo de mistura no estado fundido e à vulcanização simultânea do elastômero. Na vulcanização dinâmica é oferecida uma rota de controle do tamanho de partícula, melhorando substancialmente a qualidade da morfologia, além de forçar a fase termoplástica não reticulada, a ser contínua ^[25].

O mesmo não é observado quando os elastômeros termoplásticos são vulcanizados estaticamente, pois a fase elastomérica é vulcanizada antes de ser misturada ao termoplástico, afetando a morfologia e conseqüentemente as propriedades do material ^[25].

Ao contrário dos convencionais materiais elastoméricos vulcanizados, os elastômeros termoplásticos podem ser processados e reciclados como materiais termoplásticos. Cargas de enchimento podem melhorar a processabilidade e as propriedades mecânicas do composto, além de reduzir os custos de material. O comportamento das cargas no composto é afetado por alguns fatores, tais como, distribuição granulométrica de partículas, forma e superfície química, entre outros ^[26].

1.4 Cargas de reforço para TPE

Elastômeros termoplásticos reforçados têm sido um tema de crescente interesse na indústria e na área de pesquisa. A incorporação de cargas naturais ou sintéticas em termoplásticos, tais como caulim, mica, talco, negro de fumo, carbonato de cálcio, etc, é uma prática comum para reduzir os custos de produção e melhorar as propriedades, como resistência, rigidez, dureza, módulo de flexão, estabilidade dimensional, cristalinidade, elétrica e condutividade térmica. Entretanto, adição de elevados teores de carga pode afetar

adversamente a processabilidade, flexibilidade e resistência dos compósitos. As propriedades dos compósitos dependem da adesão interfacial entre a carga e a matriz. Quando essa adesão é suficientemente forte, a propriedade mecânica pode aumentar significativamente [27].

As propriedades mecânicas destes tipos de compósitos dependem diretamente da composição e características dos componentes, além da morfologia das fases e, em particular, da dispersão relativa da carga. Em se tratando do comportamento dessas duas fases distintas (termoplástico e elastômero) em relação à carga, é possível verificar quanto a morfologia, a ocorrência da dispersão do elastômero e das partículas de carga na matriz do termoplástico ou a possibilidade do elastômero encapsular as partículas da carga, resultando em um baixo módulo [27].

Mesmo hoje em dia, o negro de fumo continua a ser o mais importante agente de reforço na indústria de elastômeros. Em média são consumidas mundialmente 5 milhões de toneladas de negro de fumo por ano, enquanto apenas 250 mil toneladas de sílica de diferentes séries (incluindo as sílicas de alta dispersão) são utilizadas por ano. Mas à sua natureza poluente, a característica agravante em deixar o material com coloração negra e a sua dependência do petróleo como matéria-prima (para a síntese), fez com que fossem encontrados outros agentes de reforço que suprissem as características do negro de fumo [4].

Uma vez que a sílica não é muito reativa para a fase elastomérica como o negro de fumo, agentes de acoplamento são utilizados para a modificação da superfície das partículas de sílica. No entanto, o tempo de cura da borracha com sílica é maior do que com negro de fumo e assim o tempo de produção é estendido, resultando em redução da produtividade [4].

As argilas têm sido utilizadas como carga de reforço de baixo custo para as indústrias de polímeros. Para uma carga se comportar como um bom agente de reforço, os três principais fatores a considerar são: tamanho de partícula, estrutura e características da superfície. Foi apenas recentemente que os pesquisadores conseguiram intercalar polímero entre as lamelas de argila e, assim, preparar os nanocompósitos poliméricos (PCNs), que não só apresentam excelentes propriedades mecânicas, de barreira, além de boas propriedades térmicas [4].

1.5 Nanocompósitos de TPE

A grande variedade de sistemas poliméricos que pode ser usada na preparação de nanocompósitos polímero/argila representa uma promissora alternativa aos compósitos

convencionais, devido à forma como se dá a dispersão da argila nanométrica na matriz. O alcance de um melhor desempenho nas propriedades mecânicas, térmicas, de barreira, ópticas e elétricas será determinado pelo tipo de polímero utilizado.

1.5.1 Propriedades mecânicas

O melhor desempenho das propriedades mecânicas está relacionado diretamente com a dispersão da carga, conformação da interface argila/matriz que pode promover um aumento nas interações, a quantidade de nanocarga empregada na mistura, além do tipo de material formado (esfoliado ou intercalado).

A dispersão das nanocargas na matriz depende da difusão térmica das moléculas do polímero nas galerias. Por sua vez, a difusão térmica é favorecida pela modificação adequada da superfície da argila orgânica, tornando as galerias mais compatíveis com as moléculas do polímero. Boa dispersão da argila na matriz polimérica acarreta geralmente um aumento no módulo de Young e na resistência à tração. Os efeitos das nanopartículas nas propriedades de tração podem ser descritos da seguinte forma:

- i. Módulo de Young ou elástico: exibe a rigidez do material no início de um ensaio de resistência à tração. Observa-se que para os nanocompósitos, o módulo elástico é superior apenas com um baixo teor de nanocarga se comparado a um compósito convencional;
- ii. Tensão na ruptura: nos nanocompósitos poliméricos (intercalado ou esfoliado), expressa a força máxima que o material adquire para sofrer a ruptura e está diretamente relacionada com a natureza das interações entre a matriz e a nanocarga;
- iii. Alongamento na ruptura: está relacionado com a formação de agregados que poderá tornar o material mais ou menos frágil. Caso ocorra um aumento do alongamento na ruptura, deve-se levar em consideração um possível efeito plastificante das galerias da argila, melhorando a elasticidade do material.
- iv. Resistência ao impacto: nos nanocompósitos, a argila pode ter a capacidade de absorver a energia de impacto e reduzir a propagação das microfissuras, tornando o material mais tenaz. Porém, isso pode não ser observado, pois dependerá da

interface polímero/argila. Alguns autores relatam que a presença de agente compatibilizante e argila organofílica aumentam a resistência ao impacto do material, possivelmente devido à modificação da morfologia da matriz.

Tjong et al. relataram que a adição de SEBS-g-MA (copolímero de estireno-etileno-butileno-estireno modificado com anidrido maleico) aos nanocompósitos de PP-vermiculita (polipropileno e argila) e PA6-vermiculita (poliamida 6 e argila), conduziu a uma melhoria significativa na resistência ao impacto e à tração, além da ductibilidade [7].

Liff et al. fizeram relatos informando que teores crescentes de laponita (argila) na matriz de poliuretano (PU) exercem grande influência sobre o módulo elástico (E') e a resistência à tração (σ) [28].

Karakaya et al. relataram os resultados obtidos no processamento de nanocompósitos de SEBS/ argila organofílica, utilizando SEBS-g-MA (copolímero de estireno-etileno-butileno-estireno modificado como agente compatibilizante. Foram observadas melhorias dos resultados do ensaio de tração, além do aumento na temperatura de degradação térmica com a presença de argila [26].

1.5.2 Propriedades térmicas e de barreira

Segundo Barbosa [29], a maior estabilidade térmica está relacionada com a diminuição da difusão das moléculas de oxigênio para o interior do nanocompósito. Isso se deve à complexa estrutura da argila que funciona como um excelente isolante, pois impede a fuga dos voláteis decompostos no interior de uma matriz polimérica. Por esse motivo, os nanocompósitos são mais resistentes à degradação oxidativa.

A estabilidade térmica do nanocompósito polimérico é avaliada por termogravimetria (TG) e geralmente é estimada a partir da perda de peso (% massa) após aquecimento, devido à formação de produtos voláteis. Essa resistência pode ser atribuída à formação de cadeias carbônicas nas camadas da argila, quando submetida a altas temperaturas [30].

Os nanocompósitos poliméricos possuem excelentes propriedades de barreira, contra gases (por exemplo, oxigênio, nitrogênio e dióxido de carbono), água e para alguns hidrocarbonetos. Tem sido mostrado que a redução da permeabilidade depende fortemente do aspecto de forma das argilas. O nanocompósito polimérico é formado por lamelas de argila

em forma de folhas orientadas e paralelas à superfície. Dessa forma, o gás tem de percorrer um longo caminho em torno das camadas impermeáveis da argila.

1.5.3 Caracterização

As técnicas experimentais mais comumente utilizadas para a caracterização de nanocompósitos incluem:

- i. Difração de raios-X (DRX): método conveniente para determinar o espaçamento interlamelar da argila no interior dos nanocompósitos intercalados. É possível monitorar a posição, forma e intensidade das reflexões basais lamelares dispersas e relacioná-la com a estrutura do nanocompósito (intercalada ou esfoliada) ^[17]. Segundo Frounchi et al., um aumento do espaçamento lamelar indica a ocorrência de intercalação, enquanto que o desaparecimento do pico de difração indica uma possível esfoliação da argila ^[31].
- ii. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM): o poder de ampliação e resolução da TEM são altos o suficiente para distinguir as lamelas de argila do polímero, possibilitando a compreensão da distribuição espacial das diferentes fases e também a visualização do defeito na estrutura, complementando os resultados de difração de raios X ^[17].
- iii. Calorimetria diferencial de varredura (DSC): permite avaliar o efeito da argila na cristalização. ^[31], utilizaram DSC e verificaram que ao adicionar argila na mistura de PP/EPDM, houve redução da cristalinidade.
- iv. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR): detecta os grupos funcionais e possibilita a compreensão da estrutura dos nanocompósitos ^[17].
- v. Análise dinâmico mecânica (DMA): além de identificar a localização preferencial do reforço, ajuda a elucidar a influência da concentração da argila no módulo de armazenamento, como relatado por Liff et al. ^[28] na mistura de poliuretano e argila.
- vi. Microscopia de força atômica (AFM): a superfície dos nanocompósitos é estudada, pela morfologia, distribuição das nanopartículas de argila e das fases

nos nanocompósitos, conformação da cadeia, entre outras características [17, 28] relataram o uso dessa técnica, para verificar se a argila se incorporava preferencialmente nos microdomínios rígidos do poliuretano ao invés de nos domínios flexíveis.

2 OBJETIVO

Esta dissertação tem por objetivo central o desenvolvimento de nanocompósitos de elastômeros termoplásticos (TPE) à base de PP/EPDM/argila organofílica, utilizando a técnica de intercalação no estado fundido em câmara de mistura interna, através da rota de diluição do *masterbatch*. Esta rota adotada consiste na preparação de um concentrado de agente interfacial /argila modificada com o intuito de melhorar a interação argila-matriz, além de economizar tempo e custo na escolha de uma ordem de adição dos componentes e proporção na mistura.

Os objetivos específicos para a obtenção do nanocompósito utilizando a rota de diluição do *masterbatch* são:

1. Avaliar a influência do tipo de argila organofílica na estrutura do nanocompósito. Dois tipos de argila que se diferenciam pela estrutura do sal alquil de amônio e estabilidade térmica foram utilizados. A Claytone HT, assim como a Claytone 40 são montmorilonitas modificadas com sal quaternário de amônio que apresentam duas metilas ligadas ao átomo de nitrogênio com o diferencial que a primeira é substituída por uma cadeia alquílica longa (C16-C18) e um anel benzênico e a segunda é substituída por duas cadeias alquílicas longas (C16-C18).
2. Avaliar a influência do polipropileno modificado com anidrido maleico (PP-MA) e do terpolímero de etileno-propileno-dieno modificado com anidrido maleico (EPDM-MA), empregados como agente interfacial na dispersão da argila organofílica
3. Avaliar e selecionar a proporção de concentrado de compatibilizante/argila organofílica (*masterbatch*) que possibilite a obtenção de um nanocompósito com estrutura intercalada e/ou esfoliada e com propriedades mecânicas minimamente satisfatórias. Para isso, foi variada a proporção de agente interfacial/argila em 1:1, 2:1 e 3:1 em massa.
4. Avaliar e selecionar o teor de argila organofílica adequado para a obtenção de uma estrutura parcialmente intercalada/esfoliada no sistema.

5. Avaliar a reprocessabilidade do nanocompósito com base na variação das propriedades de tração em função do número de ciclos de injeção.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo abordará os procedimentos adotados para o processamento dos nanocompósitos, desde a modificação do terpolímero de etileno-propileno-dieno com a inserção de grupamentos de anidrido maleico, como a preparação dos masterbatches, condições de processabilidade, assim como a preparação dos corpos-de-prova por injeção e moldagem, passando finalmente pela caracterização destes materiais.

Na seção 4.1 deste capítulo, os materiais e equipamentos utilizados são apresentados com os dados e características fornecidas pelo fabricante. Na seção 4.2, os métodos de obtenção e caracterização são apresentados em três partes distintas: a primeira (seção 4.2.1) descrevendo a caracterização da argila organofílica; na segunda (seção 4.2.2) a caracterização dos compósitos, sendo esta seção subdividida nas seções efeito da razão agente interfacial/argila (4.2.2.1) e efeito do teor de argila (4.2.2.2). E por fim, a terceira seção (4.2.3) relatando o efeito da reprocessabilidade nas propriedades mecânicas.

3.1. Materiais e Equipamentos

3.1.1. Materiais

- Ácido clorídrico (HCl), adquirido junto a F. MAIA Indústria e Comércio Ltda, grau de pureza P.A.; usado como recebido.
- Anidrido Maleico, Riedel-de Haën.; grau de pureza de 99%; usado como recebido.
- Antioxidante Irganox 1010, gentilmente cedido pela Ciba Especialidades Químicas Ltda.; usado como recebido.
- Hidróxido de sódio (NaOH) , adquirido junta a F. MAIA Indústria e Comércio Ltda, grau de pureza P.A.; usado como recebido.
- Metanol, adquirido junto a MERCK, grau de pureza comercial.; usado como recebido.

- Montmorilonita modificada com sal de estearil benzil dimetil amônio (Claytone HT), adquirido junto a Bentonit União Nordeste (BUN), contendo 34,63% em massa de sal.; usado como recebido.
- Montmorilonita modificada com sal de diestearil dimetil amônio (Claytone 40), adquirido junto a Bentonit União Nordeste (BUN), contendo 26,64% em massa de sal.; usado como recebido.
- Peróxido de Dicumila (DCP), gentilmente cedido pela Retilox Química Especial Ltda.; grau de pureza igual a 99%.; usado como recebido.
- Polipropileno (PP), gentilmente cedido pela Suzano Petroquímica.; MFI (230°C/2,16Kg) = 11g/10min.
- Polipropileno modificado com anidrido maleico (PP-MA) Fusabond MD353D, adquirido junto a Du Pont com MFI (160°C/325g) = 22,4 g/10min e teor de anidrido maleico igual a 1,4 %.; usado como recebido.
- Terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM) Keltan 21, gentilmente cedido pela DSM Elastômeros, massa molar $M_n=30000$ (por GPC Universal); densidade = 0,8597 g/cm³; teor de etileno = 60% em massa; teor de etilideno-norborneno = 6,3% em massa; viscosidade Mooney 25; usado como recebido.
- Terpolímero de etileno-propileno-dieno modificado com anidrido maleico (EPDM-MA) conforme descrito na literatura ^[33], contendo 1,5% em massa de anidrido maleico incorporado.
- Tolueno P.A., adquirido junto a F. MAIA Indústria e Comércio Ltda, usado como recebido.

3.1.2. Equipamentos

- Agitador Magnético com aquecimento IKA, modelo RCT Basic, acoplado com termômetro de contacto IKATRON ETSD4 fuzzy [1].
- Analisador Termogravimétrico TA Instruments, modelo SDT-Q600 [2].

- Balança Analítica Bioprecisa, modelo FA2104N, com sensibilidade de 0,0001g. [1].
- Balança GEHAKA, modelo BG400, com sensibilidade de 0,01g [1].
- Balança METTLER, modelo XS6002S, com sensibilidade de 0,1g [1].
- Calorímetro Diferencial de Varredura TA Instruments, modelo Q100 [1].
- Difratorômetro de Raios-X Rigako, modelo Miniflex [2].
- Durômetro (Shore A/Shore D) [1].
- Espectômetro de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) Thermo Nicolet, modelo Nerus 470 [3].
- Estufa com circulação forçada de ar FABBE-PRIMAR, modelo 170 [1].
- Forno de câmara (mufla) NETZSCH dotado de programador tipo PID para aquecimento/resfriamento [4].
- Injetora Battenfeld, modelo PLUS 35 [1].
- Máquina Universal de Ensaio EMIC, modelo DL2000 [1].
- Medidor de Índice de Fluidez MI Machines, modelo XNR-400. INT/DPCM/LAMAP
- Moinho de laboratório para trituração, modelo A11 Basic IKA [1].
- Paquímetro digital Mitutoyo Digimatic Capilers, com sensibilidade de 0,05 mm [1].
- Prensa hidráulica com aquecimento Marconi, modelo MA098/A400 [1].
- Prensa hidráulica com circulação de água Marconi, modelo MA098/R5 [1].

- Reômetro de torque acoplado à câmara interna de mistura, modelo Haake Rheomix OS [1].
- Reômetro Modular HAAKE MARS, Thermo Electron Corporation [1].
- Termômetro infravermelho Raytek, modelo RAYST2PHCB [1].

[1] INT/DPCM/LAMAP

[2] INT/DCAP/LACAT

[3] INT/DQAN/LAQUAN

[4] INT/DPCM/LATEP

3.2. Métodos

3.2.1. Caracterização da argila organofílica

As argilas foram previamente secas em estufa com circulação forçada de ar por 24 horas à 70 °C.

3.2.1.1. Difração de raios-x (DRX)

O padrão de difração de raios-x das argilas organofílicas, claytone HT e claytone 40, foi obtido no difratômetro de raios-X, à 25°C utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,1504\text{nm}$), operando a 40KV e amperagem de 40mA no intervalo de 2θ de 1 a 12° empregando uma taxa de varredura de $0,01^\circ \text{m}^{-1}$. A distância basal das amostras foi calculada a partir da Lei de Bragg descrito na Equação (1) ^[34].

$$\blacktriangleright \quad n\lambda = 2 d_{001} \text{sen}\theta \quad \text{Equação (1)}$$

Onde:

d_{001} = distância entre os planos basais (nm)

$\text{sen } \theta$ = inclinação entre os planos

n = ordem de reflexão

λ = comprimento de onda mínimo (nm)

3.2.1.2. Análise termogravimétrica (TGA)

A avaliação da estabilidade térmica foi realizada por análise termogravimétrica, empregando-se cerca de 10 mg de amostra, com razão de aquecimento de 20°C/min, na faixa de temperatura de 40 a 900°C sob fluxo de 100ml/min de nitrogênio.

Realizou-se ainda o ensaio isotérmico das argilas com a mesma temperatura usada no processo de injeção, 230° C por 9 minutos.

3.2.2. Obtenção e caracterização dos *masterbatches* e nanocompósitos

Essa seção descreve as etapas seguidas para a obtenção e caracterização dos nanocompósitos. Para uma melhor visualização, a Figura 10 ilustra cada etapa.

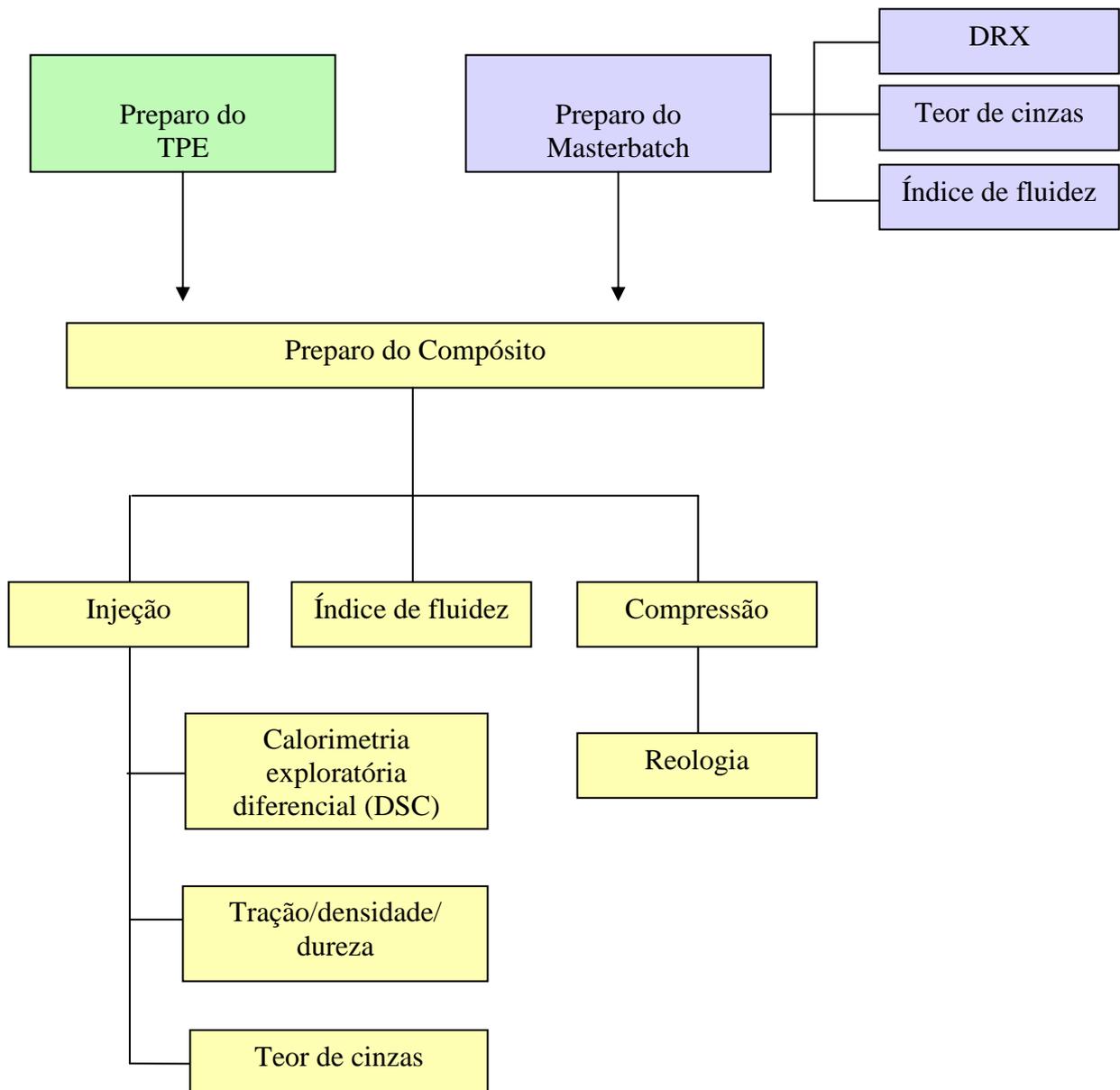


Figura 10: Fluxograma das etapas de processamento e caracterização dos nanocompósitos.

3.2.2.1. Obtenção dos concentrados (*masterbatches*)

A primeira etapa consistiu na preparação dos *masterbatches* de PP-MA/argila organofílica e EPDM-MA/argila organofílica na proporção de 1:1, 2:1 e 3:1 em reômetro de torque, acoplado à câmara interna de mistura. As argilas utilizadas durante o processamento foram previamente secas em estufa com circulação forçada de ar por 24 horas à 70 °C.

O processamento dos concentrados (*masterbatches*) de PP-MA/argila foi conduzido a 190°C no misturador de câmara interna com rotores tipo “roller”. Para o concentrado de EPDM-MA/argila, utilizou-se os rotores tipo “cam” a 110°C. Para ambos os sistemas, foi utilizada rotação de 80 rpm por 6 minutos. As composições dos *masterbatches* são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Composição e codificação dos *masterbatches*

<i>Razão AI/argila</i>	<i>Agente interfacial (%)</i>		<i>Argila Organofílica (%)</i>	
	PP-MA	EPDM-MA	Claytone HT	Claytone 40
1:1	50	-	50	-
	50	-	-	50
2:1	67	-	33	-
	67	-	-	33
3:1	75	-	25	-
	75	-	-	25
1:1	-	50	50	-
	-	50	-	50
2:1	-	67	33	-
	-	67	-	33
3:1	-	75	25	-
	-	75	-	25

Nota: AI = agente interfacial

3.2.2.2. Obtenção dos nanocompósitos com diferentes razões dos *masterbatches* - agente interfacial/argila

A segunda etapa consistiu na preparação da matriz de TPE à base de PP/EPDM (50:50) que foi processada no estado fundido a 190°C e 80 rpm, com rotores tipo “cam”, em reômetro de torque, acoplado à câmara interna de mistura. Ao EPDM previamente mastigado por 2 minutos foi adicionado o polipropileno juntamente com o antioxidante, Irganox 1010. O tempo total de processamento foi de 5 minutos.

O processamento dos compósitos foi baseado na adição do *masterbatch* à matriz de TPE utilizando a proporção de 90:10, 85:15 e 80:20 (TPE/*masterbatch*), mantendo o teor de argila fixa em 5% em massa. Neste primeiro momento, a influência da razão agente interfacial/argila organofílica foi avaliada quanto ao grau de dispersão da argila na matriz de TPE. A composição das misturas está descrita na Tabela 2.

Tabela 2: Composição das misturas PP/EPDM/argila organofílica

<i>TPE/Masterbatch</i>	<i>Masterbatch</i>	<i>Razão Agente interfacial/argila</i>
100:0	-	-
90:10		1:1
85:15	PP-MA/ Claytone 40	2:1
80:20		3:1
90:10		1:1
85:15	PP-MA/ Claytone HT	2:1
80:20		3:1
90:10		1:1
85:15	EPDM-MA/ Claytone 40	2:1
80:20		3:1
90:10		1:1
85:15	EPDM-MA/ Claytone HT	2:1
80:20		3:1

Nota: Teor fixo de argila em 5%.

3.2.2.3. Obtenção dos nanocompósitos com diferentes teores de argila

Baseado nas análises para a seleção da razão de agente interfacial/argila (difração de raios-X e tração) optou-se seguir o estudo utilizando o *masterbatch* na razão 3:1 em massa. Os compósitos desta etapa possuem em sua composição, TPE/*masterbatch* na proporção de 80:20 em massa. Essa etapa consiste na variação do teor de argila em 2,5, 5 e 7% em massa, como demonstra a Tabela 4.

Tabela 3: Descrição dos compósitos TPE/*masterbatch* utilizando o concentrado na razão 3:1.

<i>TPE/Masterbatch</i>	<i>Agente interfacial</i>	<i>Argila</i>	<i>Teor de argila (%)</i>
80:20	PP-MA	Claytone HT	2,5
		Claytone 40	5,0
	EPDM-MA	Claytone HT	7,0
		Claytone 40	

3.2.2.4. Caracterização dos nanocompósitos

3.2.2.4.1 Índice de fluidez (MFI)

Os ensaios para determinação do índice de fluidez (IF) empregou carga de 2,16 Kg a uma temperatura de 230°C, seguindo a norma ISO 1133 ^[35].

3.2.2.4.2 Teor de cinzas e difração de raios-X (DRX)

O teor de cinzas foi determinado seguindo a norma ASTM D5630 ^[33]. Inicialmente, foi realizada a queima do material já processado (≈ 10 g) em cadinho na chama do bico de Bunsen. Posteriormente, esse material foi encaminhado para uma mufla a 800°C por 1 hora. As cinzas residuais foram pesadas e a quantidade exata de montmorilonita em cada *masterbatch* e compósitos foram determinadas pelas Equações (2)-(4).

➤ **Teor de cinzas (%) = $100 \cdot [(W3 - W1) / (W2 - W1)]$ Equação (2)**

Onde:

W1= massa do cadinho vazio

W2=massa do cadinho com a amostra antes da queima

W3=massa do cadinho com a amostra após a queima

➤ **% MMT = % MMTcinzas/0,935 Equação (3)**

Onde:

% MMTcinzas = percentual de montmorilonita após queima

➤ **(% Argila organofílica)_{NC} = % MMTcinzas x [(OC/(100 - OC)] - 0,065 Equação (4)**

Onde:

% MMTcinzas = percentual de montmorilonita após queima

(% Argila organofílica)_{NC} = percentual de argila organofílica incorporada após queima

OC = Teor de sal orgânico na argila

Observação: As quantidades 0,935 e 0,065 presentes nas equações (2) e (3), são correções efetuadas em decorrência da perda estrutural de água durante a incineração. ^[37]

O padrão de difração de raios-X dos *masterbatches* foi determinado pela técnica de difração de raios-X, em condições idênticas às das argilas organofílicas conforme descrito em 3.2.1.1, utilizando material prensado (condições de prensagem: 40 mm de diâmetro e 2 mm de espessura a uma pressão de 140 MPa por 3 minutos utilizando uma temperatura de 110 e 190°C para os *materbatches* contendo EPDM-MA e PP-MA, respectivamente).

Para os compósitos, as análises de DRX foram realizadas em corpos-de-prova dos ensaios de tração, que foram obtidos à partir da injeção do material.

3.2.2.4.3 Análise reológica

As propriedades viscoelásticas dos nanocompósitos foram realizadas em um reômetro com geometria de placas paralelas (placas de 20 mm de diâmetro, fenda de 1 mm) no modo oscilatório, utilizando material prensado nas mesmas condições descritas na seção 3.2.2.4.2.

A análise de varredura de frequência foi conduzida na faixa de 0,1-100 rad/s e com amplitude de deformação a 1%, enquanto que a varredura de deformação foi conduzida na taxa de deformação de 0,1-500%, com frequência fixa em 1 Hz. Ambas as análises foram realizadas a 200°C.

A partir dos resultados obtidos, foram plotadas curva da viscosidade complexa (η^*), módulo elástico (G') e módulo viscoso (G'') em função da frequência angular (ω), além do módulo elástico (G') em função da taxa de deformação ($\dot{\gamma}$).

3.2.2.4.4 Ensaios de tração

Os corpos-de-prova para os ensaios de tração foram obtidos à partir da injeção do material em máquina injetora Battenfeld, modelo plus 35, segundo a norma DIN 53504 ^[35]. As condições de injeção estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4: Condições para o processo de moldagem por injeção

<i>Condições de Injeção</i>	
<i>Temperatura de injeção (°C)</i>	$T_0 = T_1 = T_2 = 230$
<i>Temperatura do molde (°C)</i>	20
<i>Tempo de resfriamento (s)</i>	30
<i>Pressão de injeção (Bar)</i>	90
<i>Pressão de recalque (Bar)</i>	30
<i>Velocidade de injeção (%)</i>	$V_1 = 35/ V_2 = V_3 = V_4 = 40$
<i>Velocidade de rotação da rosca (rpm)</i>	400

Nota: T_0 , T_1 e T_2 – Temperatura nas zonas de alimentação do canhão até a saída (bico) de injeção.

V_1 , V_2 , V_3 e V_4 – Velocidades de injeção no interior do canhão até a saída de injeção.

As amostras injetadas foram analisadas quanto a resistência à tração conforme a norma DIN 53504 ^[38], utilizando velocidade de separação entre as garras igual a 50 mm/min, comprimento base em torno de 20 ± 1 mm em uma Máquina Universal de Ensaio EMIC, modelo DL 2000.

3.2.2.4.5 Dureza

Os ensaios de dureza para os nanocompósitos foram realizados baseando-se na norma ASTM D 2240-05 ^[39], sendo empilhados três corpos de prova de injeção (modelo halter) de forma que a espessura ficasse em torno de 6 mm. Do total de cinco medições tomadas em uma das extremidades dos corpos de prova, foi apenas considerado o valor da mediana.

3.2.2.4.6 Densidade

As amostras para esta determinação foram cortados da extremidade dos corpos de prova para ensaio de resistência à tração. A densidade das misturas foi determinada segundo o método ASTM D792-91 ^[40], em relação ao álcool etílico P.A.

3.2.2.4.7 Cristalinidade

As medidas de calorimetria exploratória diferencial dos compósitos foram realizadas em um equipamento DSC da TA Instruments utilizando atmosfera de nitrogênio e aproximadamente 6 ± 1 mg de amostra sob a forma de material injetado. Para a determinação da temperatura de cristalização (T_c), as amostras foram aquecidas até 200°C e resfriadas a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até 25°C com a finalidade de apagar a história térmica do material. A amostra foi então aquecida com a mesma taxa anterior a uma temperatura de 200°C . A temperatura de fusão (T_m) e a entalpia de fusão (ΔH_m) foram determinadas durante esse aquecimento. O grau de cristalinidade (X_c) da matriz de PP foi determinado pela Equação 5.

$$\text{➤ } X_c = \Delta H_m / (\Delta H_m^\circ * f_{PP}) \text{ Equação (5)}$$

Onde:

ΔH_m = entalpia de fusão da amostra (J/g)

ΔH_m° = entalpia padrão de fusão do PP puro (209 J/g) ^[34]

f_{PP} = fração mássica do polipropileno na amostra

A cristalinidade também foi determinada por difração de raios-X à 25°C utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,1504\text{nm}$), operando a 40KV e amperagem de 40mA no intervalo de 2θ de 10 a 40° empregando uma taxa de varredura de $0,01^\circ \text{m}^{-1}$.

A cristalinidade foi determinada a partir do método de Ruland descrito na Equação 6 ^[34].

$$\triangleright \%C = [Ic/(Ic+K*Ia)] * 100 \quad \text{Equação (6)}$$

Onde:

%C = fração cristalina

Ic = resultado da integração dos picos de difração

Ia = resultado da integração do halo amorfo

K = constante de proporcionalidade ($K_{PP} = 0,98$)

3.2.3. Reprocessabilidade

Com a finalidade de avaliar os efeitos do reprocessamento nas propriedades dos nanocompósitos, foram realizados 3 ciclos de injeção. Esses materiais foram então avaliados quanto a resistência à tração, em condições idênticas as descritas na seção 3.2.2.4.4.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização das argilas organofílicas

Neste trabalho foram utilizados dois tipos de argilas modificadas, cuja diferença está baseada no tipo de grupo alquil amônio (surfactante) presente na estrutura, como demonstrado na Tabela 5. Foi investigada a influência da quantidade de cadeias longas presentes no sal de alquil amônio sobre a facilidade de intercalação das cadeias poliméricas. Buscou-se também empregar argilas que possuíssem estabilidade térmica, com o intuito de evitar a volatilização do surfactante durante o processamento, o que afetaria a termodinâmica da intercalação no estado fundido.

O confinamento de moléculas de polímero entre as lamelas de silicato reduz a entropia total do sistema, que pode ser compensada pelo aumento de graus de liberdade das moléculas de surfactante ao aumentar a distância basal (d001). Esses dois fatores resultam em uma variação de entropia próxima de zero. Portanto, o fenômeno de intercalação passa a ser controlada pela variação de entalpia do sistema ^[41].

Tabela 5: Estrutura química do surfactante das argilas organofílicas

<i>Designação comercial da argila</i>	<i>Estrutura química do surfactante</i>	<i>Nomenclatura</i>
Claytone HT		Cloreto de estearil benzil dimetil amônio
Claytone 40		Cloreto de diestearil dimetil amônio

4.1.1 Difração de raios-x (DRX)

A técnica de difração de raios-x foi utilizada para avaliação do espaçamento basal da argila comercial modificada antes do processamento dos compósitos, como apresentado na Tabela 6.

Tabela 6: Espaçamento basal da argila organofílica

<i>Argila comercial</i>	<i>2θ [°]</i>	<i>d001 [nm]</i>	<i>Teor de sal orgânico, [%] p/p</i>
Claytone HT	3,00	2,94	34,63
Claytone 40	3,55	2,49	26,64

Primeiramente, é possível verificar que a Claytone HT apresentou maior quantidade de grupo alquil amônio intercalado entre as lamelas de silicato (34,63% de sal), o que possibilitou o deslocamento para menores valores de 2θ em relação a Claytone 40, e conseqüentemente, maior espaçamento basal (d_{001}). Por outro lado, é possível pressupor que embora a estrutura química do surfactante da Claytone HT não possua duas cadeias alquílicas de C16-C18 como na Claytone 40, o anel benzênico é bastante volumoso permitindo uma maior expansão. A Figura 11 ilustra os difratogramas das argilas.

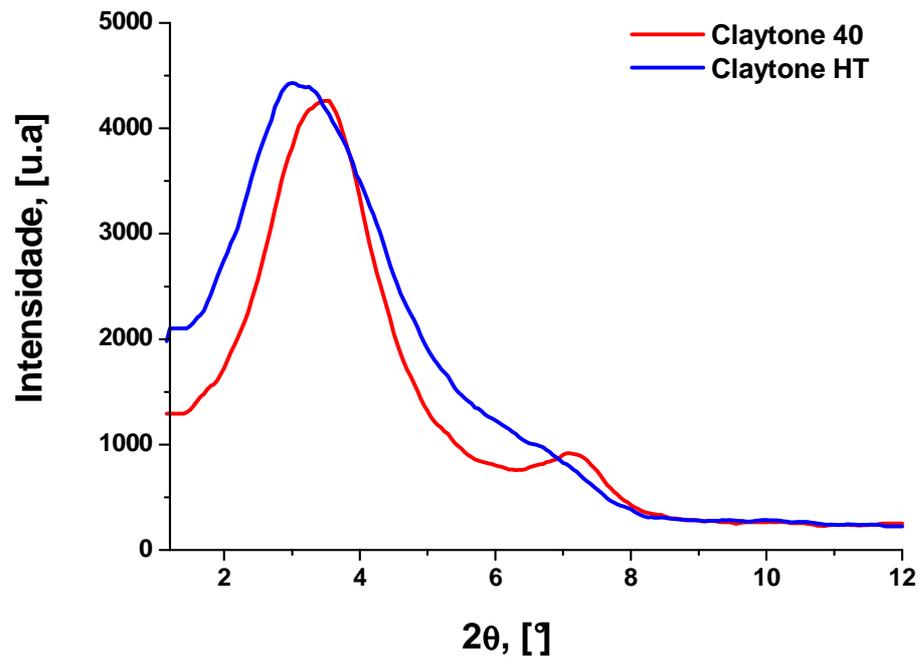


Figura 11: Difratograma das argilas organofílicas comerciais: Claytone HT e Claytone 40.

Foi observada também a presença de dois picos presentes nos difratogramas das argilas modificadas (Figura 11). O primeiro pico conhecido como pico de 1ª ordem (d001) está relacionado com a intercalação do grupo alquil amônio entre as lamelas de silicato. Enquanto que o 2º pico, denominado pico de segunda ordem (d002), localizado em 2θ próximo a 7° , corresponde a alguma montmorilonita não intercalada, sendo o indicativo de que a troca iônica não ocorreu de forma efetiva, permanecendo vestígios da estrutura da argila natural. Esta informação corrobora os dados da Tabela 6, uma vez que o pico observado para a Claytone HT apresentou características de alargamento, o que está relacionado ao maior grau de intercalação com o sal modificador inserido nas estruturas da argila (34,63% em massa).

4.1.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica das amostras foi realizada para simular o comportamento das argilas organofílicas durante o processamento. A possível degradação do sal durante a processabilidade reduz a eficiência do fenômeno de intercalação polímero-argila, uma vez que

a distância basal será reduzida, ou seja, se a temperatura de processamento for superior à temperatura de fusão do sal, o modificador orgânico sofrerá volatilização e/ou termodegradação. Os resultados apresentados nos termogramas das Figuras 12 e 13 ilustram as etapas características de decomposição térmica das argilas modificadas.

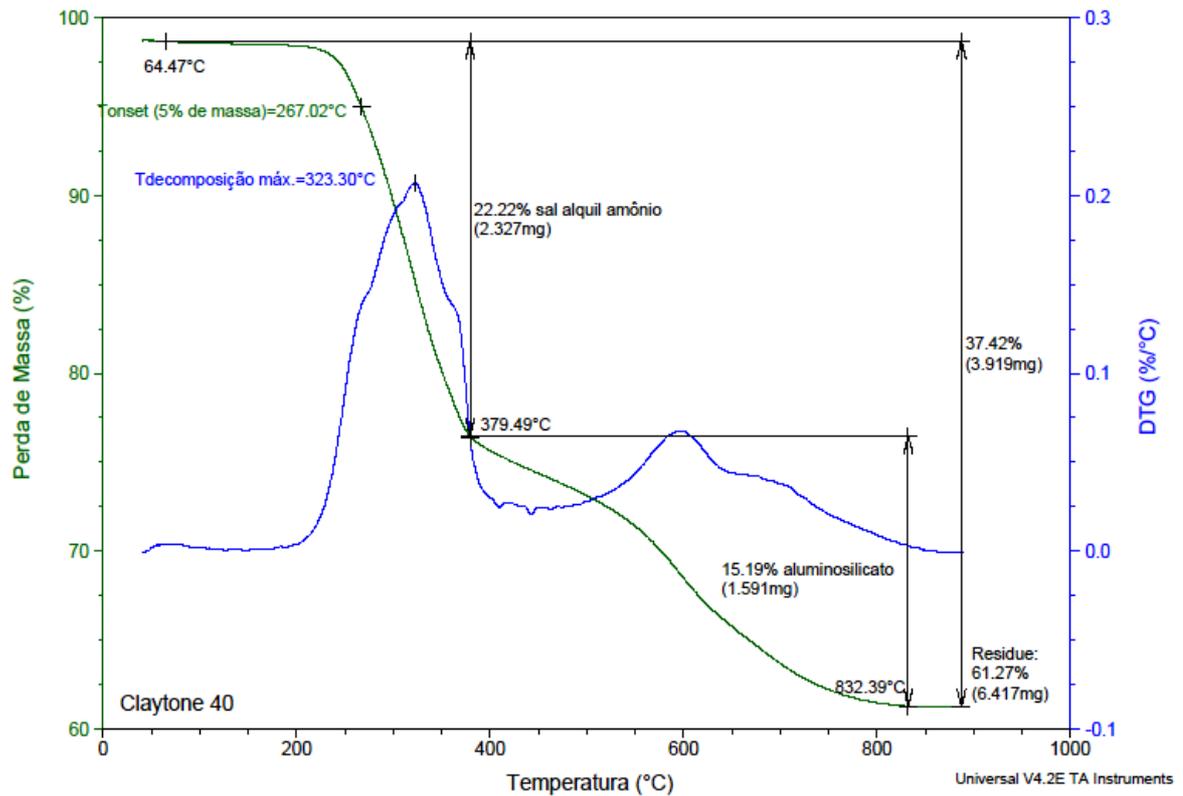


Figura 12: Termogramas de TG e DTG da argila Claytone 40.

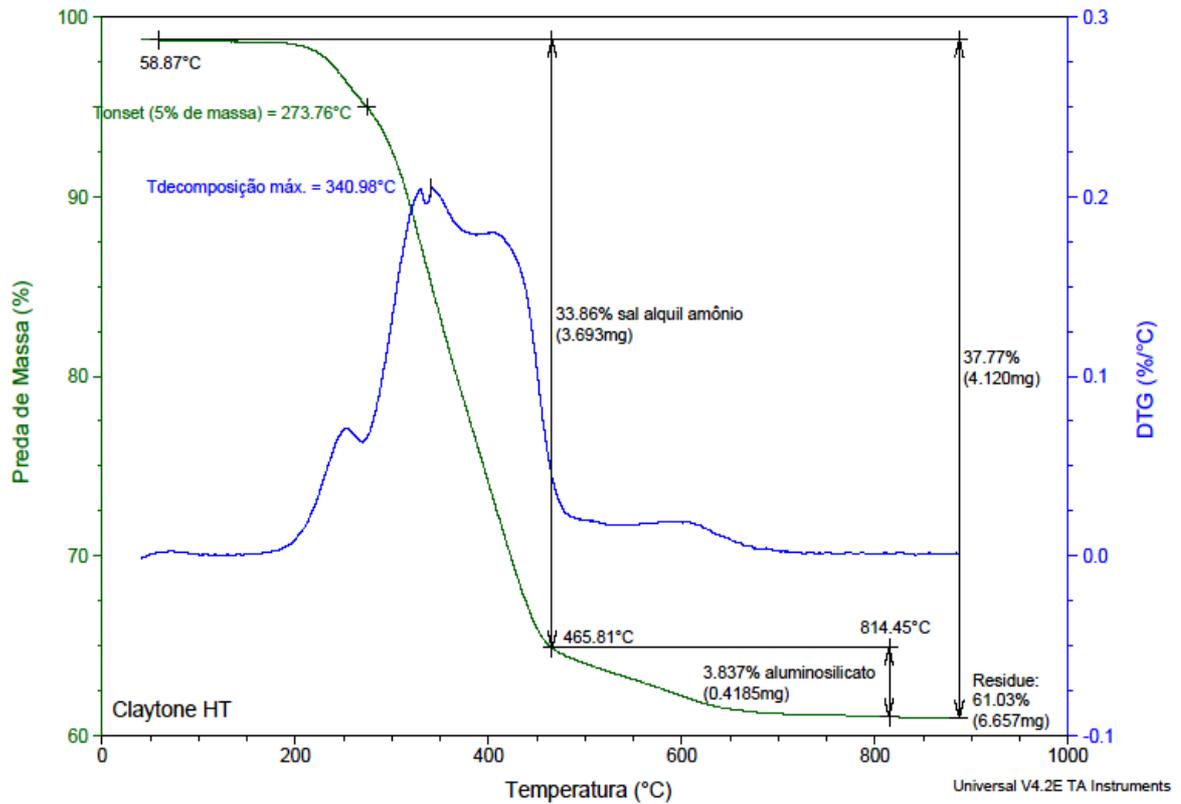


Figura 13: Termograma de TG e DTG da argila Claytone HT.

O termograma da Claytone 40 (Figura12) apresentou três estágios bem definidos de degradação. Inicialmente observou-se uma leve inflexão em 64,5°C indicando a ocorrência de perda de água dessorvida ou a possibilidade eventual da presença de solventes do processo de modificação da argila. A temperatura onset de decomposição assinalada foi pré-estabelecida para perda de 5% de material orgânico (sal alquil amônio) com o intuito de amenizar erros durante a marcação. Foi verificado, portanto, que a perda de 5% de sal orgânico ocorreu a uma temperatura de 267,0°C e a temperatura equivalente a decomposição máxima foi a 323,3°C (visualizada na curva azul - DTG), que está possivelmente relacionada com a fração intercalada das lamelas de silicato. Nessa região ainda pode ser constatada a perda aproximada de 22% do sal orgânico e outros materiais voláteis (água e/ou solvente) até a temperatura de 379,5°C, o que não representa um indicativo de que todo o sal tenha sido degradado. No estágio seguinte pode estar ocorrendo à volatilização dos vestígios de sal orgânico simultaneamente com a etapa de degradação do aluminossilicato (desidroxilação), que pelo termograma, está ocorrendo entre a faixa de 379,5°C a 832,4°C [42, 43]. Após esses

estágios de degradação, o que restou foram materiais inorgânicos (resíduos carbonáceos) que constituem a argila Claytone 40.

O termograma da Claytone HT demonstra um perfil semelhante ao da Claytone 40, onde a evaporação de moléculas de água adsorvidas nos cátions interlamelares da bentonita iniciam em torno de 58,9°C. A temperatura onset com 5% de perda de massa correspondeu a 273,8°C e a temperatura equivalente a decomposição máxima ocorreu a 341,0°C. Supõe-se que inicialmente o excesso de sal orgânico não inserido entre as lamelas de argila foi degradado e posteriormente, o sal foi intercalado. A curva de degradação do sal presente na Claytone HT apresentou-se mais acentuada e estabilizou a 465,8°C, dando em seguida, início a outro estágio equivalente a desidroxilação do aluminossilicato (465,8 – 859,3°C) ^[42, 43].

Conclui-se, portanto, que a Claytone 40 possui estabilidade térmica inferior em relação à Claytone HT, visto que seu processo de degradação (Tonset 5%) iniciou primeiro, além de apresentar uma degradação mais rápida em relação a Claytone HT. Contudo, constatou-se que a Claytone HT perdeu mais massa orgânica quando submetida ao processo de aquecimento. Tal comportamento pode ser melhor visualizado na Tabela 7.

Tabela 7: Dados dos termogramas das argilas.

<i>Argilas</i>	<i>Tonset (5% massa) [°C]</i>	<i>Tdecomposição máxima [°C]</i>	<i>Tfinal decomposição [°C]</i>	<i>Perda de Massa alquil amônio [%]</i>
Claytone 40	267,0	323,3	379,5	22,2
Claytone HT	273,8	341,0	465,8	33,9

A análise termogravimétrica realizada mostrou que possivelmente durante o processamento dos masterbatches e, posteriormente com a preparação dos nanocompósitos a 190°C, seguida da injeção do material a 230°C, a argila organofílica pode estar sujeita a perder uma pequena quantidade do sal orgânico. Com o intuito de simular a perda ocasionada durante esses processos, foi realizada uma análise termogravimétrica isotérmica utilizando temperatura de 230°C.

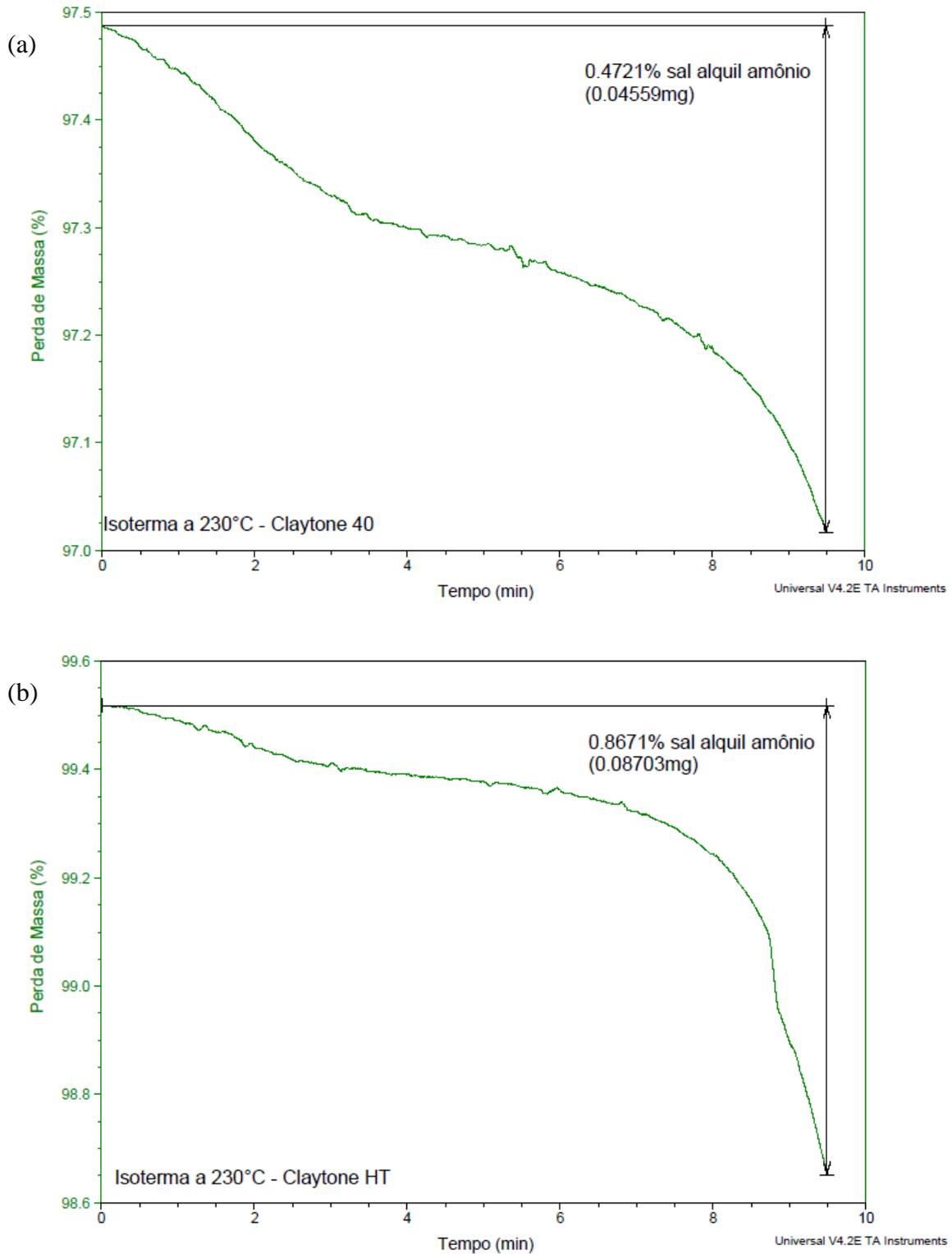


Figura 14: Termograma isotérmica a 230°C para as argilas: (a) Claytone 40 e (b) Claytone HT.

Na temperatura utilizada para o processo de injeção dos nanocompósitos (230°C), pressupõe-se que embora o material seja submetido a elevadas taxas de cisalhamento a temperatura empregada não seja capaz de ocasionar degradação significativa do sal orgânico, como visualizado nos termogramas da Figura 14, é possível afirmar que durante o processamento (190°C) a perda do sal seja significativamente menor.

A perda observada de sal a 230°C foi inferior a 0,1% em massa e está relacionada com o tempo de permanência a que este está sendo submetido ao calor (9 minutos de análise). Como o processo de injeção é dinâmico e a residência do material no interior do canhão deve ser mínima para evitar a degradação do compósito, pressupõe-se que a perda será inferior ao que foi obtido no termograma, ou seja, significativamente pequena.

4.2. Caracterização dos compósitos

4.2.1. Efeito da razão agente interfacial/argila organofílica

4.2.1.1 Processabilidade e fluidez

O gráfico torque e energia versus tempo é apresentada na Figura 15. O EPDM adicionado inicialmente a câmara foi mastigado por 2 minutos e durante este tempo o torque manteve-se nulo. Considerando que apenas 35% do volume da câmara estava ocupado, neste momento, a fase EPDM após mastigação inicial não ofereceu resistência ao movimento dos rotores. Em seguida há um aumento do torque em função da adição dos grãos de PP, inicialmente sólidos e posteriormente amassados e fundidos. Neste momento, a câmara tem 70% do seu volume ocupado, o que gera o torque observado. Imagina-se que o PP por possuir menor viscosidade que o EPDM, logo este último pode ter sido encapsulado, ou seja, envolvido pela massa fundida do termoplástico durante o processamento.

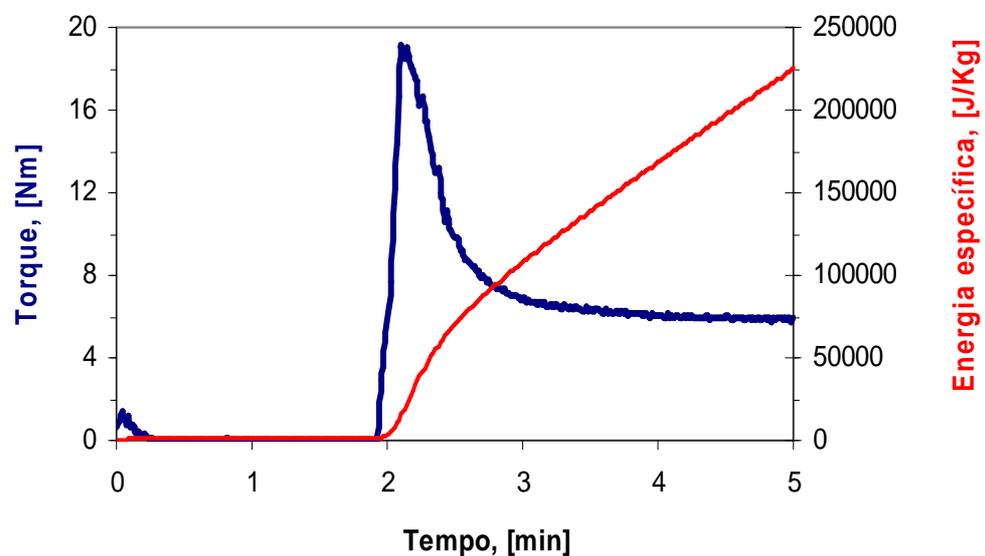


Figura 15: Variação do torque e da energia específica com o tempo.

Os concentrados de agente interfacial/argila obtidos apresentaram-se após o processamento, homogêneos macroscopicamente, demonstrando a capacidade de incorporação de elevados teores de argila por polímeros modificados com anidrido maleico, especialmente PP e EPDM. Dessa forma, foi possível trabalhar com altos teores de carga e diluí-lo posteriormente na matriz polimérica, de modo que a concentração final da argila alcançasse o teor desejado. A processabilidade dos concentrados foi monitorada a partir dos valores de torque e energia obtidos durante a preparação na câmara interna.

Os valores de torque obtido ao final do processamento dos concentrados na câmara de mistura encontram-se na Figura 16. Como esperado os concentrados preparados com EPDM-MA apresentaram maiores valores, tendo em vista a maior viscosidade desse agente interfacial. Vale ressaltar que a temperatura de processamento do EPDM-MA foi inferior a do PP-MA, logo é esperado que os valores de torque sejam maiores, visto que a viscosidade aumenta com a redução da temperatura. Além disso, o aumento do teor de argila nos concentrados promoveu o aumento do torque final em consequência da sua maior viscosidade (sólido inorgânico) e também da redução da mobilidade das cadeias poliméricas. Este comportamento é apresentado de modo mais acentuado pelo concentrado à base de PP-MA. Com relação ao surfactante presente nas argilas não foi detectado um padrão de variação comum aos dois agentes interfaciais. Para o concentrado com PP-MA parece não haver diferença significativa nos valores de torque em função do tipo de surfactante. Já para o concentrado com EPDM-MA o surfactante contendo duas cadeias longas fornecem menores valores de torque, indicando a menor viscosidade desse concentrado.

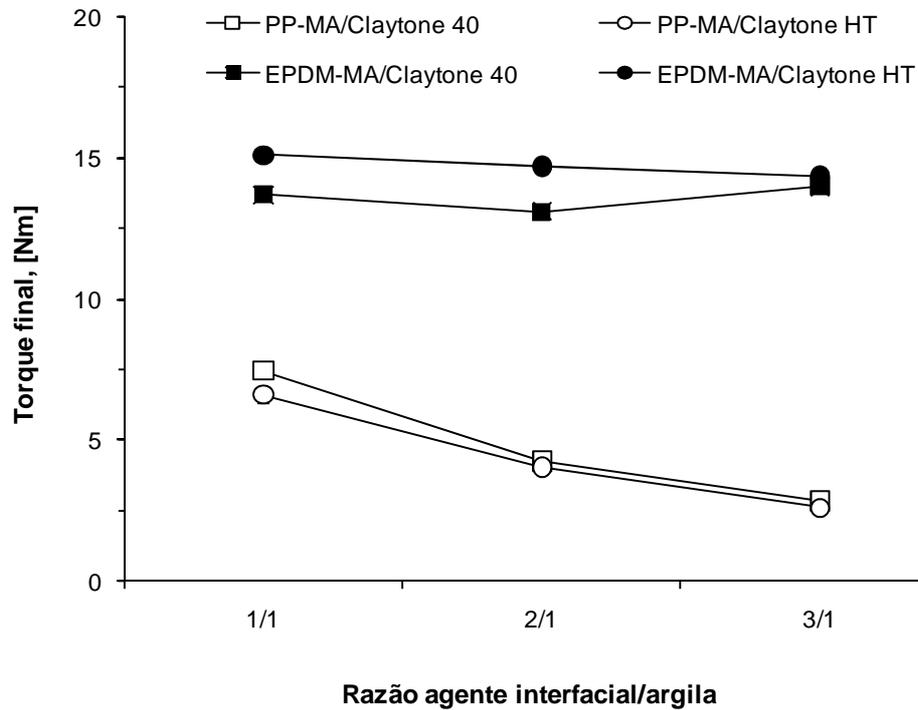


Figura 16: Efeito da razão agente interfacial/argila no torque dos nanocompósitos contendo 5% de argila.

A Figura 17 ilustra a variação da energia de processamento em função da composição dos concentrados. De modo geral ocorreu uma queda dos valores de energia de acordo com o aumento da razão agente interfacial/organo-argila de 1:1 para 2:1, permanecendo constante daí em diante. Maiores valores de energia foram observadas para os concentrados à base de EPDM-MA. Em termos de tipo de organo-argila maior gasto de energia foi detectado para a claytone HT, ou seja, aquela cujo surfactante tem apenas uma cadeia longa.

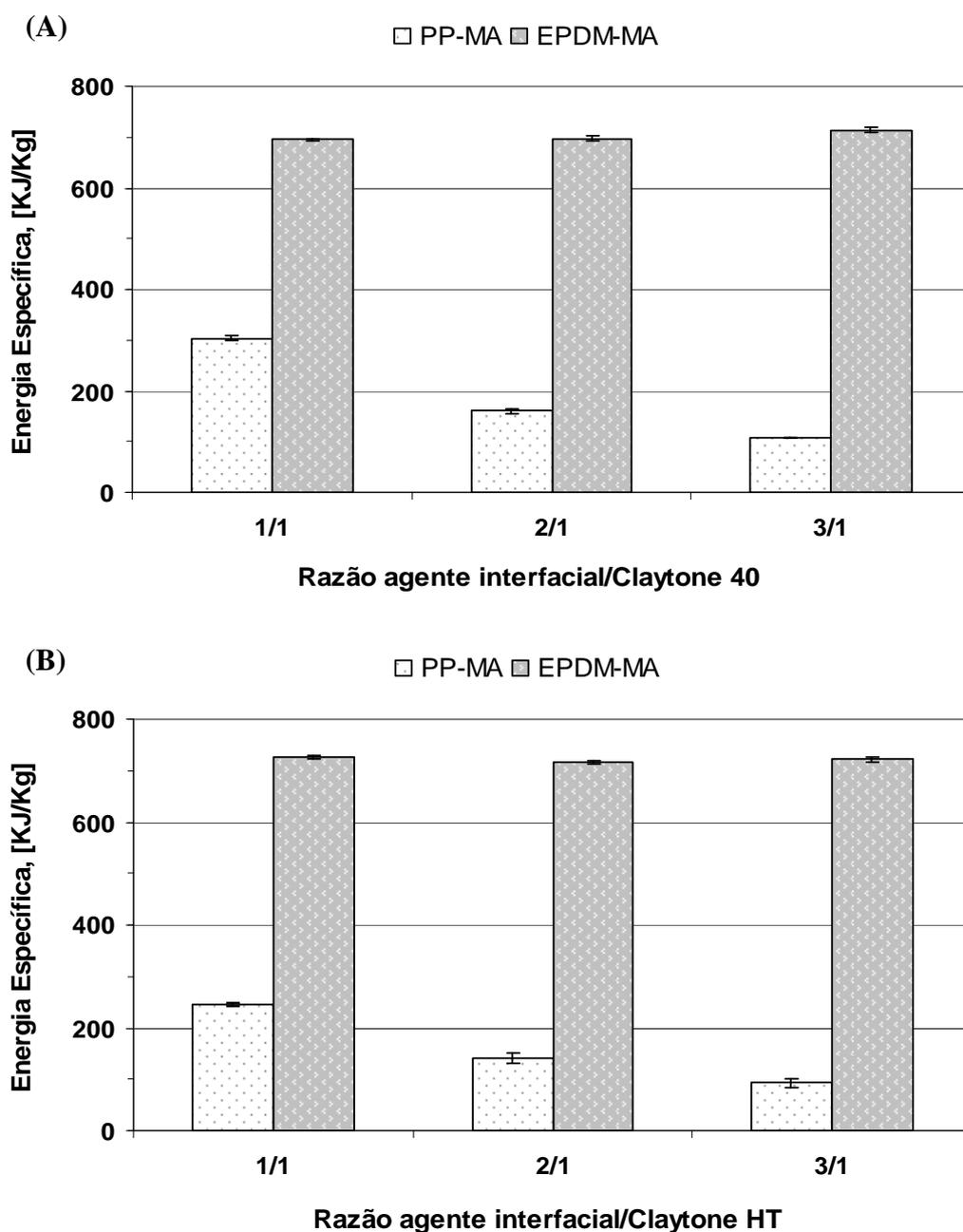


Figura 17: Energia específica dos nanocompósitos contendo 5% de organo-argila.

A Tabela 8 reúne os valores de torque final e MFI dos nanocompósitos obtidos a partir da adição dos concentrados ao TPE, mantendo-se fixo o teor nominal de organo-argila em 5%. Conforme esperado os nanocompósitos obtidos a partir de *masterbatches* de EPDM-MA apresentaram-se maiores valores de torque frente aqueles com PP-MA. Este comportamento decorre da maior viscosidade do EPDM-MA. Com relação à razão agente interfacial/organo-

argila observa-se que há uma queda de torque final com o aumento do agente interfacial de 50 para 66%, permanecendo constante a partir deste ponto. Contudo, as variações observadas foram sutis, indicando que o torque final não foi muito sensível às variações introduzidas no preparo do nanocompósito. Por outro lado o MFI se mostrou mais sensível à influência da composição do concentrado na viscosidade dos nanocompósitos. É interessante notar que o aumento do teor de PP-MA na *masterbatch* resulta em maiores valores de fluidez, ressaltando a menor viscosidade dos nanocompósitos. Cabe ressaltar que não foram detectadas as diferenças significativas quanto ao tipo de surfactante da organo-argila.

Tabela 8: Torque final e índice de fluidez do TPE e de seus nanocompósitos contendo 5% de organo-argila.

<i>TPE/Masterbatch</i>	<i>Masterbatch</i>	<i>Agente interfacial/ argila</i>	<i>Torque final (Nm)</i>	<i>Índice de fluidez (g/10min)</i>
100:0	-	-	1,5±0,1	3,75
90:10	PP-MA/ Claytone 40	1:1	4,0±0,0	2,80
85:15		2:1	3,3±0,0	3,64
80:20		3:1	3,3±0,0	4,06
90:10	PP-MA/ Claytone HT	1:1	3,2±0,0	2,70
85:15		2:1	3,3±0,2	3,18
80:20		3:1	3,9±0,0	3,74
90:10	EPDM-MA/ Claytone 40	1:1	5,7±0,2	1,42
85:15		2:1	5,2±0,0	1,60
80:20		3:1	5,5±0,1	1,44
90:10	EPDM-MA/ Claytone HT	1:1	6,1±0,1	1,29
85:15		2:1	6,0±0,1	1,32
80:20		3:1	6,2±0,4	1,26

Nota: Para o ensaio de índice de fluidez, o desvio padrão obtido está na casa de 10^{-3} .

4.2.1.2 Teor de cinzas e difração de raios-X (DRX)

O teor exato de montmorilonita e argila organofílica presentes nos nanocompósitos está apresentado na Tabela 9 e foi determinado a partir das Equações (2-4) da seção 3.2.2.4.2. Levando-se em consideração as perdas durante o processo, observou-se que o teor real de argila ficou muito próximo do valor inicialmente planejado para os *masterbatches* (50, 33 e 25 % p/p). Os resultados discutidos são baseados na concentração real de argila incorporada nas amostras.

Tabela 9: Teor de cinzas dos *masterbatches*.

<i>Masterbatch</i>	<i>Agente interfacial/argila</i>	<i>Teor de cinzas</i>	
		<i>Cinzas (%)</i>	<i>(O-MMT)_{NC}</i>
PP-MA/ Claytone 40	1:1	31,93±6,79	43,68
	2:1	23,30±6,10	31,87
	3:1	17,13±1,04	23,43
PP-MA/ Claytone HT	1:1	31,63±1,53	43,26
	2:1	21,59±5,59	29,52
	3:1	17,04±1,14	23,30
EPDM-MA/ Claytone 40	1:1	34,29±2,19	46,90
	2:1	22,56±3,92	30,85
	3:1	16,53±1,33	22,61
EPDM-MA/ Claytone HT	1:1	30,77±1,38	42,09
	2:1	23,96±3,11	32,77
	3:1	18,12±4,21	42,09

Nota: MMT = montmorilonita; O-MMT = montmorilonita organofílica, NC = nanocompósito.

O teor de argila incorporado a matriz de TPE, obtido através da diluição dos *masterbatches*, ficou bem próximo ao valor estabelecido de 5% em peso, variando em apenas $\pm 0,7$. Este resultado indica a otimização do trabalho ao se utilizar o concentrado de agente interfacial/argila, uma vez que a quantidade em peso da argila na matriz pode ser ajustada de acordo com o desejado, sem perdas de materiais.

Por difração de raios-X não foi possível detectar o pico característico das argilas Claytone HT e 40 nos *masterbatches* preparados. A ampliação da escala em nível de intensidade bem abaixo do esperado em função do teor de argila presente nos *masterbatches* revela picos alargados e de baixíssima intensidade. Desta forma, é possível esperar que os *masterbatches* possuam uma estrutura mista, ou seja, parcialmente intercalada/esfoliada ^[44, 45], como demonstra a Figura 18.

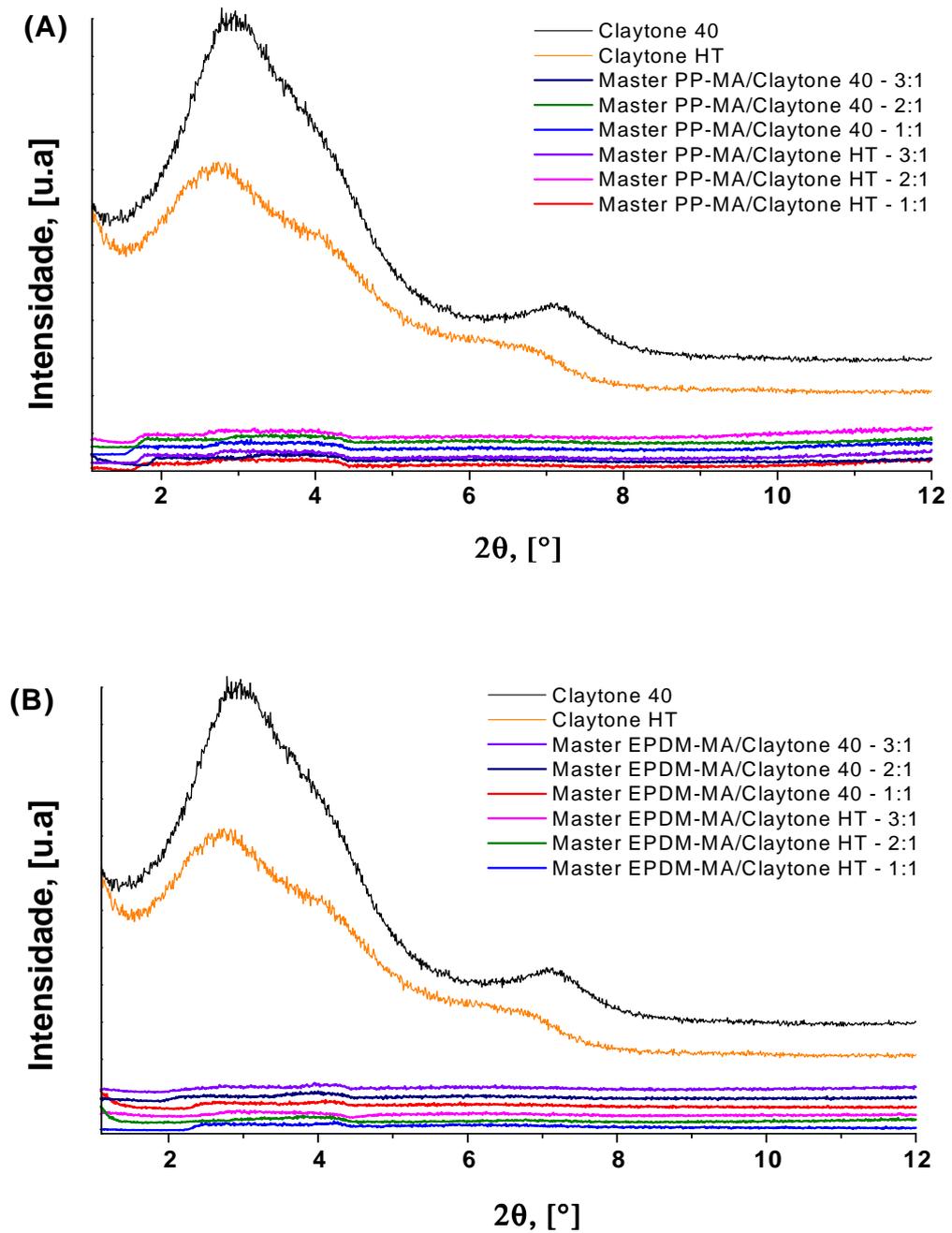


Figura 18: Difratoformas de raios-X dos concentrados: (A) PP-MA/argila organofílica; e (B) EPDM-MA/argila organofílica.

Em relação aos nanocompósitos, os difratogramas da Figura 19 e 20 mostram que todas as amostras apresentaram morfologias parcialmente intercaladas. Essa observação foi feita a partir do deslocamento dos picos para menores valores de 2θ quando comparados a argila pura, além da redução da intensidade do pico de difração juntamente com o alargamento do mesmo^[44,45].

Quanto ao sistema TPE/argila organofílica, observou-se para ambas as argilas, que o pico de difração apresentou-se de forma mais intensa e definida. A ausência de moléculas polares na matriz de TPE não favoreceu a interação efetiva com a superfície polar da argila. A intensidade do pico apresentado foi maior para a argila Claytone HT, o que indicou a capacidade limitada dessa argila de intercalar em ausência de um agente interfacial.

Logo, fica clara a importância da presença de grupamentos polares para os sistemas de PP/EPDM/argila organofílica, uma vez que os agentes interfaciais utilizados (PP-MA e EPDM-MA) foram capazes de melhorar a força de adesão da argila à matriz. A presença do grupamento polar de anidrido maleico possibilitou a interação com os silicatos da superfície da argila permitindo a inserção mais efetiva da matriz polimérica entre as lamelas de silicato^[43, 44], o que foi mostrado nos difratogramas.

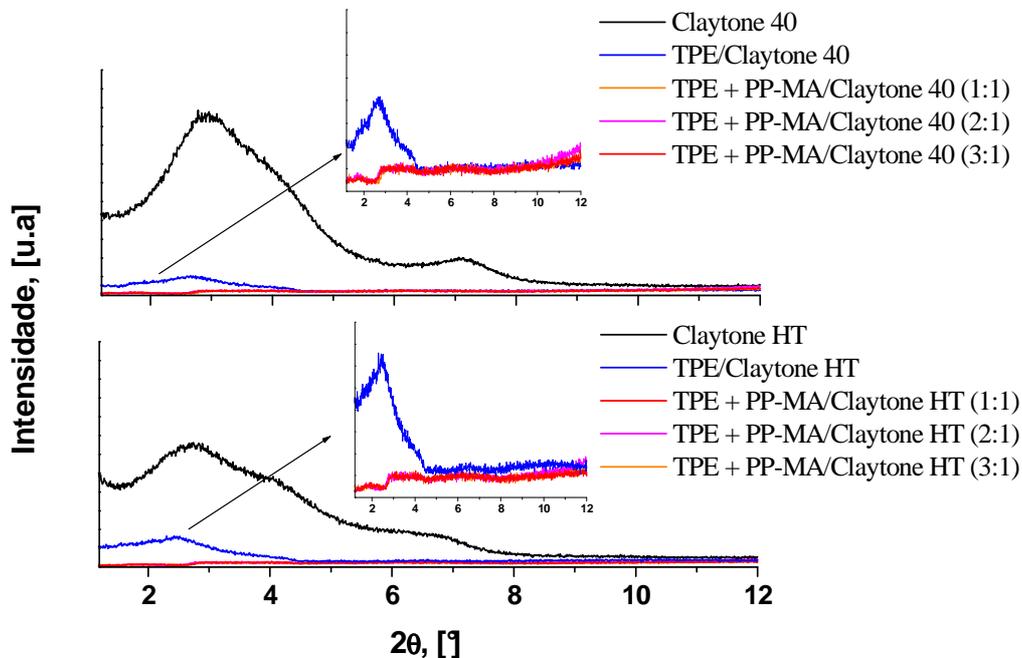


Figura 19: Difratogramas de raios-X dos nanocompósitos contendo 5% de argila organofílica e PP-MA como agente interfacial.

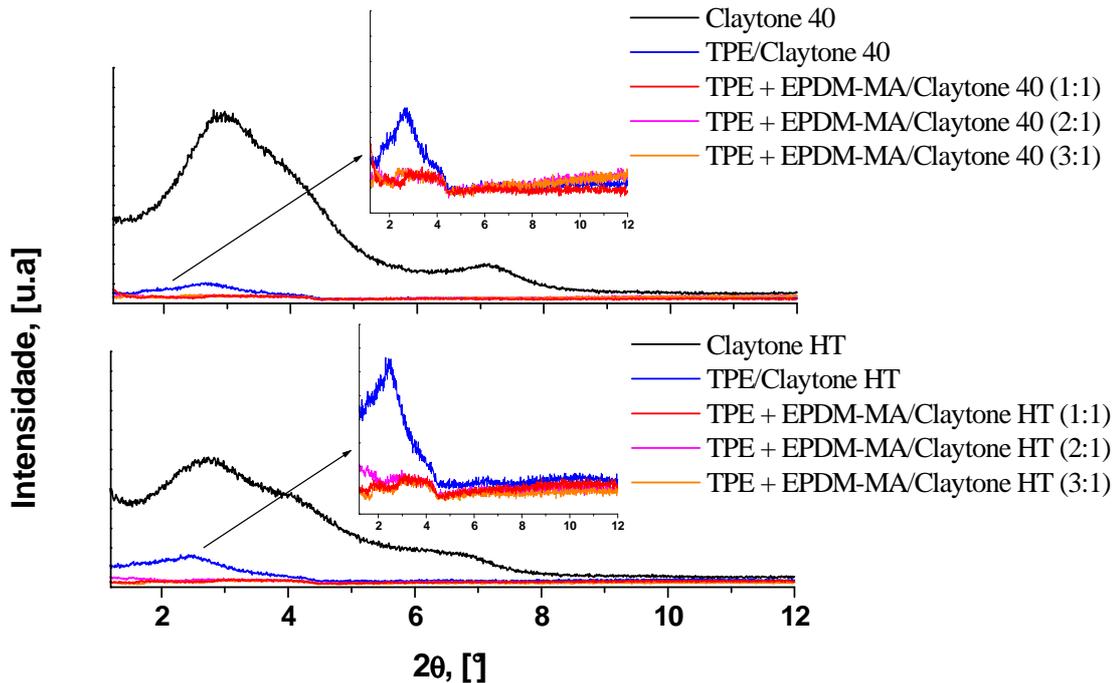


Figura 20: Difratomogramas de raios-X dos nanocompósitos contendo 5% de argila organofílica e EPDM-MA como agente interfacial.

Muito embora tenham sido obtidas estruturas esfoliadas com os *masterbatches*, detectou-se que a adição destes à matriz de TPE, promoveu a formação de estruturas parcialmente intercaladas. O aumento da viscosidade do sistema e o tamanho da cadeia polimérica possivelmente contribuíram para a mudança de estrutura, assim como a redução da polaridade do sistema ao inserir o *masterbatch* em cadeia apolares de TPE.

Os sistemas utilizando PP-MA como agente interfacial apresentaram picos com menor intensidade como exemplificado na Figura 21. Isto indica a maior facilidade deste agente interfacial (AI) em intercalar entre as camadas de silicato. É possível pressupor que este melhor fenômeno de intercalação (dispersão da argila) possa estar relacionado a menor viscosidade do PP-MA quando comparado ao EPDM-MA, que propiciou um maior grau de difusão da matriz polimérica entre as lamelas ^[48, 49].

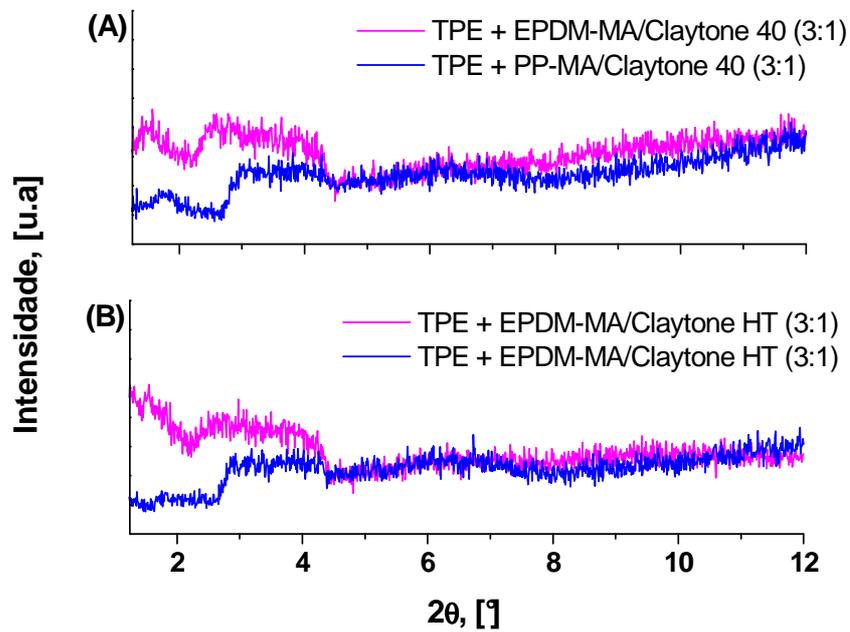


Figura 21: Difratoigramas de raios-X dos nanocompósitos contendo 5% de argila organofílica: (a) Claytone 40; e (B) Claytone HT.

A Tabela 10 apresenta os valores do espaçamento basal (d_{001}) e intensidade do pico de difração dos nanocompósitos. A ausência de pico para as amostras TPE/Masterbatch (PP-MA/Claytone 40 – 1:1), TPE/Masterbatch (PP-MA/Claytone HT – 3:1), e TPE/Masterbatch (EPDM-MA/Claytone HT – 3:1), sugere a ocorrência de esfoliação das lamelas de silicato dos nanocompósitos. Embora o difratograma sugira este fenômeno, a sua confirmação só será possível mediante a análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Tabela 10: Dados dos difratogramas dos nanocompósitos com 5%.

<i>TPE/Masterbatch</i>	<i>Masterbatch</i>	<i>Agente interfacial/ argila</i>	<i>2θ</i> [°]	<i>d001</i> [nm]	<i>Intensidade</i> [u.a]
100:0 + 5% Claytone 40	-	-	2,74	3,22	521,01
100:0 + 5% Claytone HT	-	-	2,43	3,64	821,13
90:10		1:1	ND	ND	ND
85:15	PP-MA/ Claytone 40	2:1	1,69	5,23	98,99
80:20		3:1	1,67	5,29	93,45
90:10		1:1	1,89	4,67	87,40
85:15	PP-MA/ Claytone HT	2:1	1,73	5,11	84,13
80:20		3:1	ND	ND	ND
90:10		1:1	1,81	4,88	184,38
85:15	EPDM-MA/ Claytone 40	2:1	1,50	5,89	191,44
80:20		3:1	1,55	5,70	225,25
90:10		1:1	1,89	4,67	154,67
85:15	EPDM-MA/ Claytone HT	2:1	1,87	4,72	143,58
80:20		3:1	ND	ND	ND

Nota: ND = não detectado.

4.2.1.3 Análise Reológica

A Figura 22 ilustra a variação da viscosidade complexa (η^*) e do módulo elástico (G') em função da frequência angular (ω) para diferentes proporções de TPE/*masterbatch* com teor de argila fixado em 5% em massa. Inicialmente foi observado que a adição de argila a matriz de TPE ocasionou um aumento considerável das propriedades viscoelásticas em relação ao branco de TPE/agente interfacial. A baixas frequências, os nanocompósitos apresentaram elevados valores de módulo elástico e viscosidade complexa em relação ao branco. A razão para o aumento do G' e da η^* a baixa frequência está relacionada ao confinamento da matriz de TPE no interior das lamelas da argila organofílica ^[50]. Quando se aumenta a taxa de cisalhamento, a cadeia polimérica tende a orientar-se seguindo o fluxo, não apresentando resistência ao escoamento, apresentando, portanto, queda dos valores das propriedades

viscoelásticas ^[48]. Com o aumento da frequência há uma queda da η^* , caracterizando o comportamento pseudoplástico dos nanocompósitos e das misturas de TPE com os agentes interfaciais.

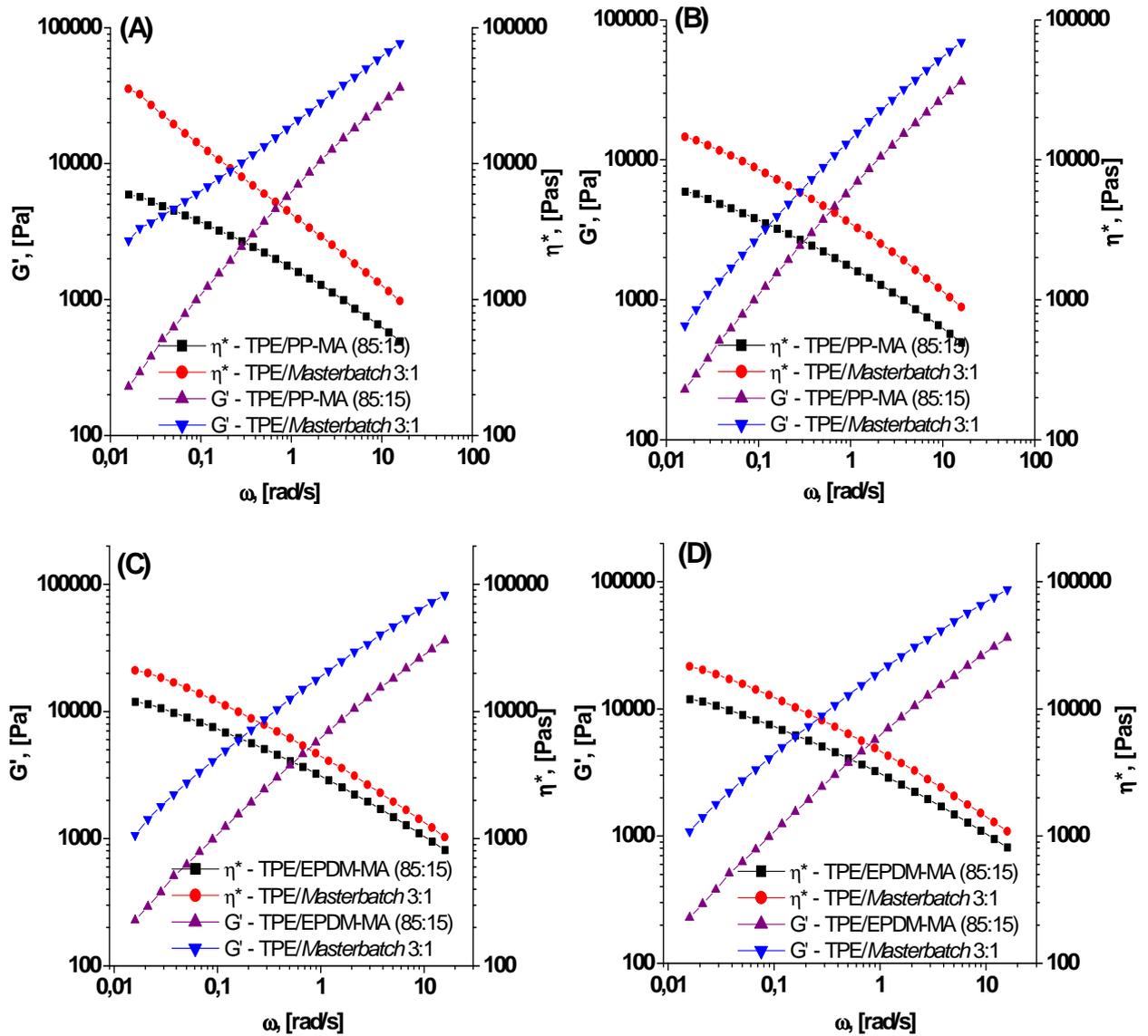


Figura 22: Comportamento viscoelástico dos nanocompósito contendo como *masterbatch*: (a) PP-MA/Claytone 40; (B) PP-MA/Claytone HT; (C) EPDM-MA/Claytone 40; e (D) EPDM-MA/Claytone HT.

As variações de G' e η^* dos nanocompósitos contendo PP-MA foram mais acentuadas em relação à mistura TPE/agente interfacial (branco). Provavelmente, a menor viscosidade do PP-MA em relação ao EPDM-MA seja responsável por tal comportamento. Como já descrito anteriormente, a viscosidade é um dos fatores que influenciam a intercalação do polímero entre as lamelas de silicato ^[48, 49].

A Figura 22 faz um comparativo entre nanocompósitos compostos com *masterbatches* de diferentes razões de agente interfacial/organo-argila. Esse comportamento confirma a relação existente com os difratogramas de raios-X que apresentaram menores intensidades de pico de difração relativo à distância basal (d001), assinalando o maior grau de intercalação da matriz entre as lamelas de silicato.

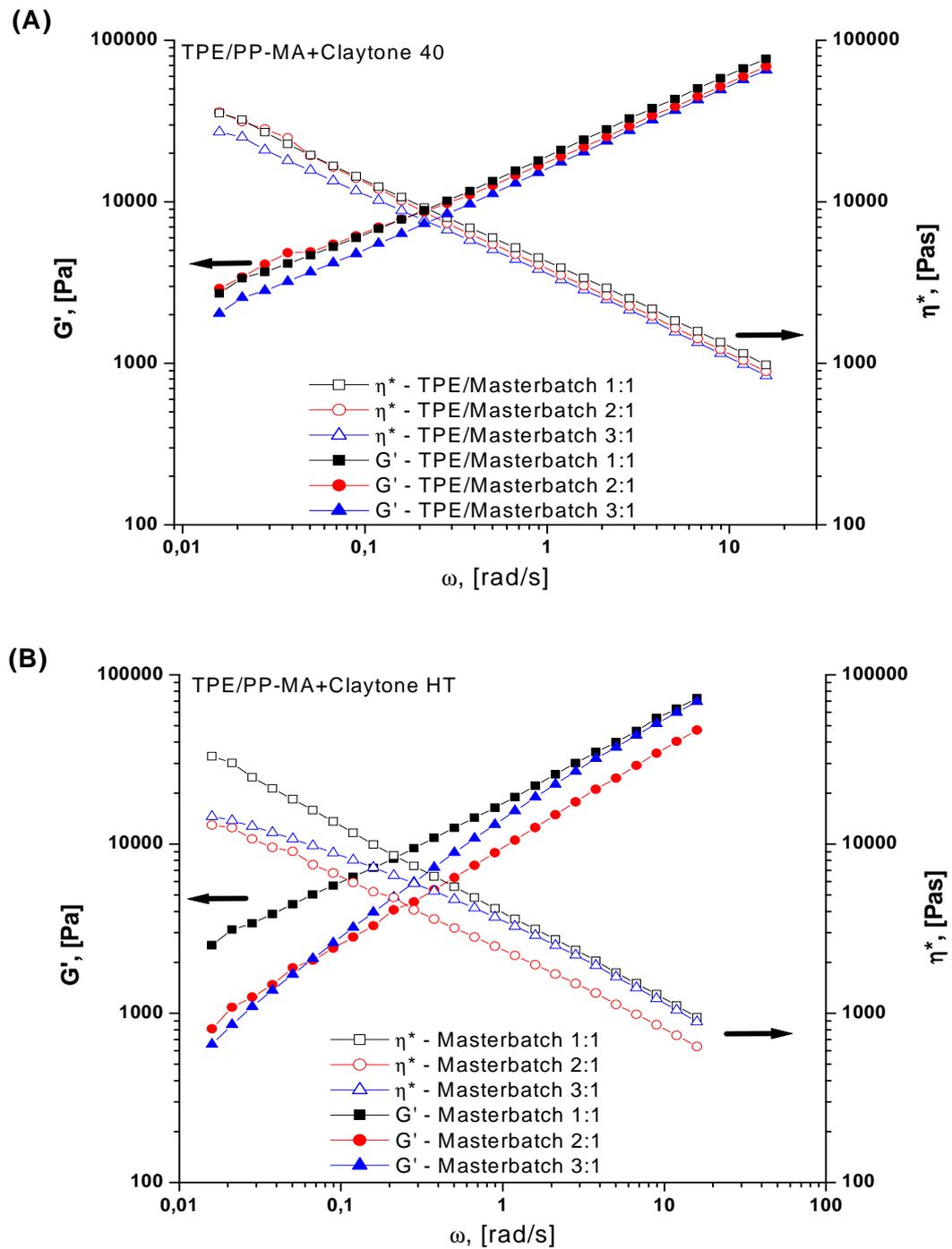


Figura 23: Módulo elástico e viscosidade complexa em função da frequência angular dos nanocompósitos contendo como *masterbatch*: (A) PP-MA/Claytone 40; e (B) PP-MA/Claytone HT.

Com relação ao comportamento das duas organo-argilas apresentadas na Figura 22 percebe-se que a Claytone HT produziu diferenciações em função da quantidade de agente interfacial. Já a Claytone 40 resultou em nanocompósitos com variação G' e η^* em função da frequência muito próximas, ou seja, pouco sensível à quantidade de agente interfacial (PP-MA). Contudo, de acordo com a Figura 23 a adição de Claytone 40 foi a que resultou em maior variação de G' e η^* em relação ao “branco”, quando comparada à Claytone HT.

A Figura 24 ilustra o comportamento de G' e η^* em função da viscosidade para os nanocompósitos preparados com *masterbatch* EPDM-MA/Claytone HT ou 40 em diferentes razões. Nota-se uma sobreposição tanto das curvas de módulo como de viscosidade, indicando que as propriedades reológicas não foram modificadas pela composição do *masterbatch* e nem pelo surfactante da organo-argila. Este comportamento sugere que a alta viscosidade do EPDM-MA se sobrepõe aos possíveis efeitos da intercalação/esfoliação da organo-argila. Tal comportamento se diferencia daquele demonstrado pelos nanocompósitos preparados a partir de *masterbatches* PP-MA/organo-argila ^[52].

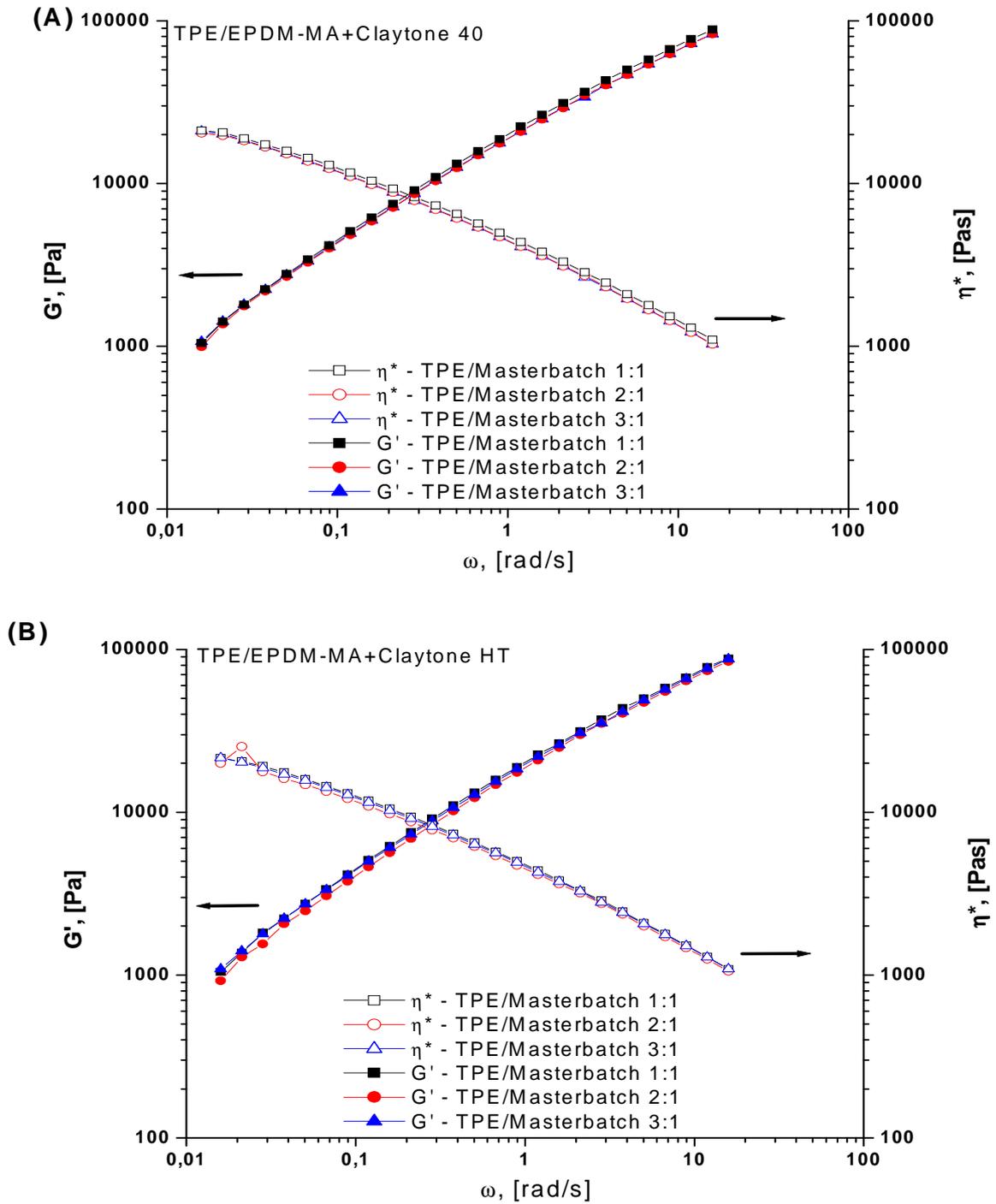


Figura 24: Módulo elástico e viscosidade complexa em função da frequência angular dos nanocompósitos contendo como *masterbatch*: (A) EPDM-MA/Claytone 40; e (B) EPDM-MA/Claytone HT.

As Figuras 25 e 26 ilustram a dependência do módulo elástico com a deformação para os nanocompósitos preparados com os *masterbatches* de PP-MA/Claytone 40 ou HT e EPDM-MA/Claytone 40 ou HT. No caso de nanocompósitos obtidos com o *masterbatch* à base de PP-MA nota-se que o limite de viscoelasticidade linear é reduzido pela presença da argila, tanto Claytone 40 como HT.

Contudo, a variação do módulo elástico dos nanocompósitos de Claytone HT é mais sensível à quantidade de agente interfacial ^[51] do que àquela dos nanocompósitos com Claytone 40.

Já os nanocompósitos obtidos com o *masterbatch* à base de EPDM-MA não obtiveram a faixa de viscoelasticidade linear modificada. De fato os valores de módulo elástico aumentaram como resultado da adição da organo-argila, mas se mostraram independentes da razão EPDM-MA/organo-argila e do tipo de surfactante presente na organo-argila.

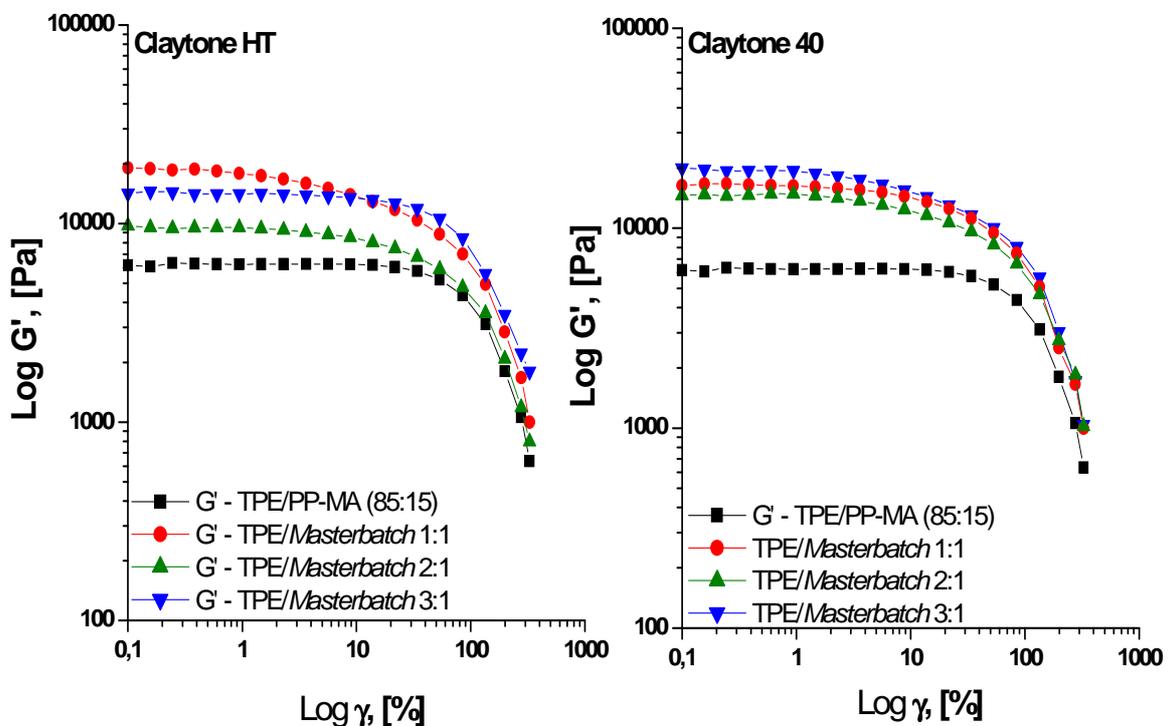


Figura 25: Módulo elástico *versus* amplitude de deformação para os nanocompósitos com PP-MA como agente interfacial e 5% de argila.

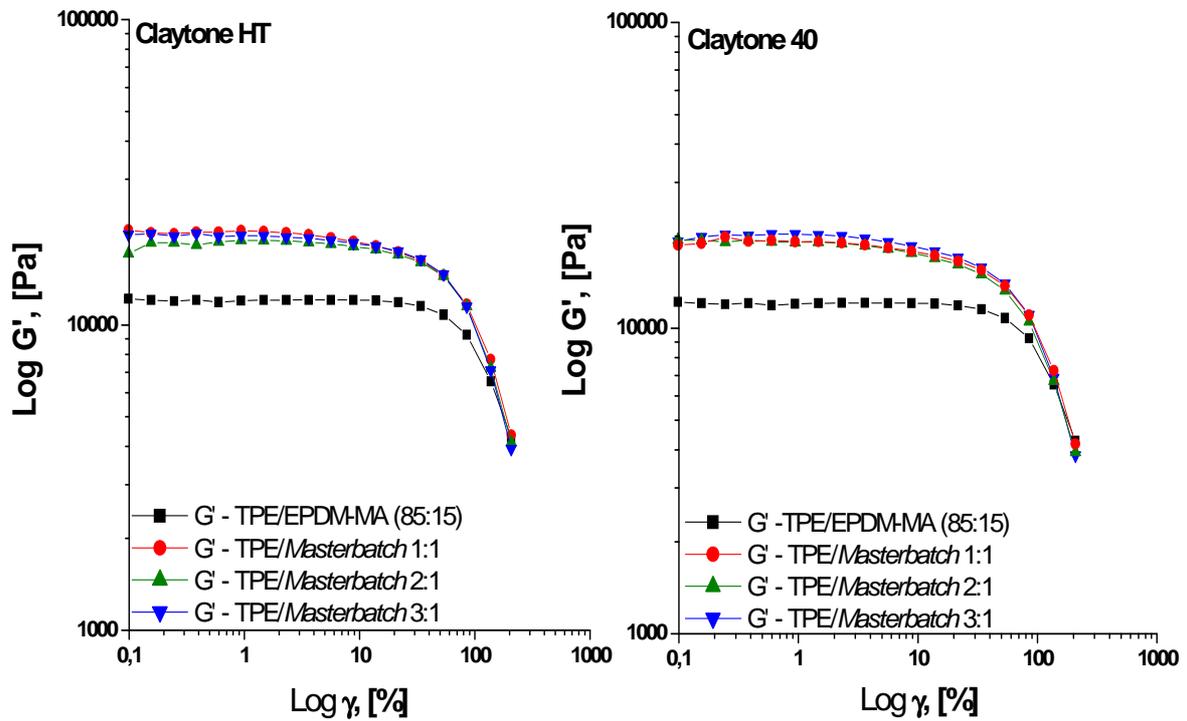


Figura 26: Módulo elástico *versus* amplitude de deformação para os nanocompósitos com EPDM-MA como agente interfacial e 5% de argila.

4.2.1.4 Propriedade Mecânica

A Tabela 11 reúne os valores de dureza e densidade dos nanocompósitos contendo 5% de organo-argila. Observa-se que a introdução do PP-MA e organo-argila não modificou a dureza do TPE, enquanto que a introdução de EPDM-MA em conjunto com a organo-argila reduz a dureza. No entanto, esta não varia de acordo com o teor de EPDM-MA na faixa estudada. Com relação à densidade, que não é uma propriedade mecânica, mas consta na Tabela por ser um dos atributos vantajosos dos nanocompósitos em relação aos microcompósitos, percebe-se que não houve modificações promovidas pela adição dos *masterbatches*, visto que as variações se encontram dentro do desvio padrão das medidas.

Tabela 11: Propriedades físico-mecânicas dos compósitos com 5% de argila.

<i>TPE/Masterbatch</i>	<i>Masterbatch</i>	<i>Agente interfacial/argila</i>	<i>Dureza [Shore D]</i>	<i>Densidade [g/cm³]</i>
100:0			55 ^(B)	0,89±0,01
90:10		1:1	51 ^(B)	0,84±0,02
85:15	PP-MA/ Claytone 40	2:1	52 ^(B)	0,86±0,02
80:20		3:1	54 ^(B)	0,87±0,05
90:10		1:1	55 ^(B)	0,86±0,04
85:15	PP-MA/ Claytone HT	2:1	55 ^(B)	0,87±0,03
80:20		3:1	54 ^(B)	0,89±0,02
90:10		1:1	64 ^(A)	0,88±0,03
85:15	EPDM-MA/ Claytone 40	2:1	64 ^(A)	0,90±0,02
80:20		3:1	65 ^(A)	0,87±0,03
90:10		1:1	64 ^(A)	0,89±0,03
85:15	EPDM-MA/ Claytone HT	2:1	65 ^(A)	0,88±0,05
80:20		3:1	65 ^(A)	0,90±0,00

Nota: (A) Shore A; (B) Shore D

Foram avaliadas também as propriedades de tração do elastômero termoplástico (TPE) e dos nanocompósitos com o intuito de verificar a influência das diferentes proporções dos *masterbatches* nos sistemas. Foi observado que as amostras de TPE, e TPE/*masterbatch* contendo EPDM-MA como agente interfacial, não apresentaram ponto de escoamento. Portanto, essas amostras não tiveram deformação plástica, o que demonstra que as características da fase elastomérica prevaleceram sobre a fase termoplástica, muito embora a proporção de PP/EPDM para o TPE e TPE/argila fosse de 50:50 em massa. No caso dos nanocompósitos contendo EPDM-MA como agente interfacial, tal comportamento era esperado, uma vez que o teor de elastômero modificado (EPDM-MA) era acrescido no sistema. Os perfis das curvas estão ilustrados na Figura 27.

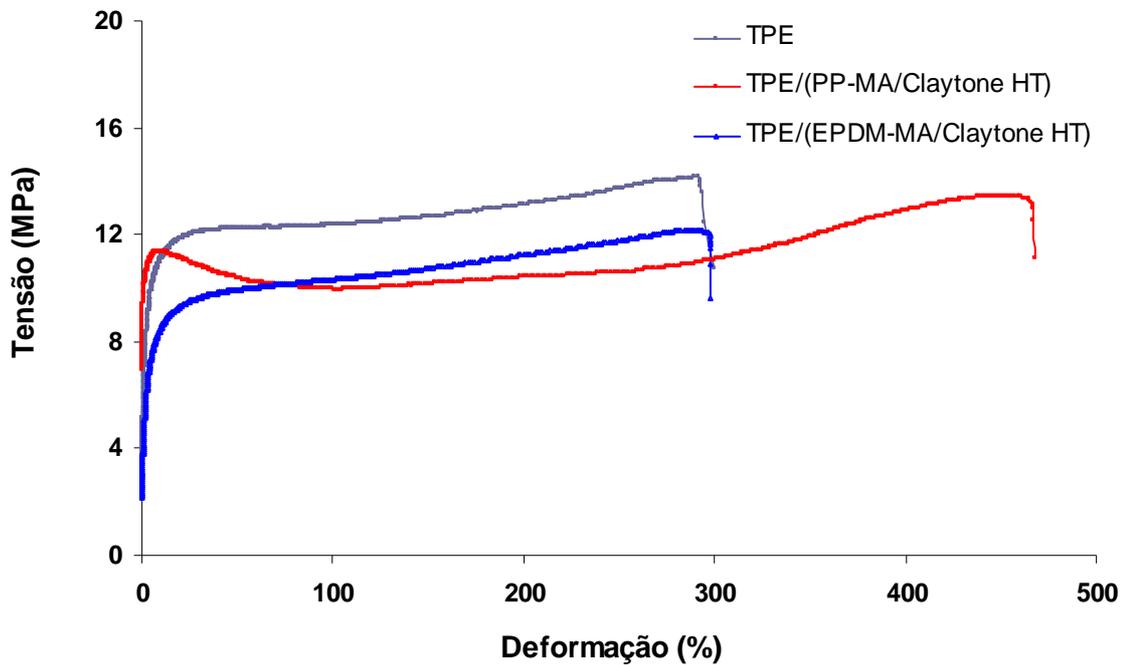


Figura 27: Perfil de curva de tração do TPE, TPE/(PP-MA/Claytone HT) e TPE/(EPDM-MA/Claytone HT), utilizando masterbatch na razão de 3:1 e com 5% de organo-argila.

Existem algumas considerações a serem feitas sobre os resultados obtidos na Tabela 12. Não foi observada alteração na tensão de ruptura dos compósitos sem agente interfacial em relação ao branco (matriz de TPE). Quanto à deformação na ruptura foi observado um ligeiro aumento dos sistemas de TPE/argila em relação à matriz, seguindo a tendência oposta do módulo de elasticidade, ou seja, sendo ligeiramente maior nos materiais que apresentam menor interação entre o reforço e matriz. Em outras palavras, esse é um fenômeno clássico onde ocorre redução de rigidez (módulo), e como consequência é obtida um aumento na deformação ^[53].

Tabela 12: Propriedades mecânicas do TPE e dos nanocompósitos com 5% de argila.

<i>TPE/Masterbatch</i>	<i>Masterbatch</i>	<i>Agente interfacial/ argila</i>	$\sigma_{ruptura}$ (MPa)	$E_{ruptura}$ (%)	$E_{secante}$ (MPa)
100:0	-	-	13,8 ±0,8	325±31	677±54
100:0 +5%Claytone 40	-	-	12,8±0,7	439±25	575±59
100:0 + 5%Claytone HT	-	-	12,0±0,9	428±15	547±64
90:10	PP-MA/ Claytone 40	1:1	11,3±0,9	464±45	859±78
85:15		2:1	12,2±0,6	448±28	749±69
80:20		3:1	12,2±0,5	480±10	849±91
90:10	PP-MA/ Claytone HT	1:1	11,0±0,6	444±22	952±50
85:15		2:1	13,2±1,1	586±97	688±123
80:20		3:1	12,1±0,7	477±10	1022±76
90:10	EPDM-MA/ Claytone 40	1:1	12,5±1,5	400±40	691±66
85:15		2:1	11,8±0,4	305±31	621±47
80:20		3:1	10,4±0,3	285±34	477±53
90:10	EPDM-MA/ Claytone HT	1:1	12,2±0,5	340±40	541±73
85:15		2:1	10,9±0,9	339±22	450±83
80:20		3:1	10,8±0,4	308±27	471±42

Nota: legenda (σ = tensão; ε = deformação; E = módulo; E secante = 1% de deformação).

Quanto aos nanocompósitos contendo agente interfacial, os resultados de tensão na ruptura sofreram ligeiras alterações que não são considerados incrementos significativos para serem discutidos, independente do compatibilizante presente.

O sistema com PP-MA apresentou deformação na ruptura superior em relação ao EPDM-MA. Embora a fase elastomérica seja capaz de dar mais elasticidade ao material, a elevada viscosidade do elastômero, paralelamente a sua baixa capacidade de dispersar a carga pela matriz polimérica, reduziu a capacidade do material em apresentar maiores deformações. Essa conclusão vai ao encontro dos resultados obtidos por DRX, onde os nanocompósitos contendo PP-MA apresentaram menor intensidade do pico de difração indicando melhor dispersão da argila na matriz.

O aumento do módulo secante (1% de deformação) para esse mesmo sistema é atribuído a adição de um termoplástico modificado. Ao mesmo tempo, pode-se verificar a influência de cada argila nas diferentes proporções utilizadas (PP-MA/argila). Isso é, embora as proporções 1:1 e 2:1 não possuam diferenças significativas em função do desvio padrão, pode-se observar que a amostra com o *masterbatch* 3:1 e Claytone HT apresentou um valor significativamente superior em relação a todos os outros sistemas. Esse resultado demonstra que a intensidade desse aumento esteja relacionada ao nível de dispersão da argila Claytone HT e de sua interação com a matriz de PP/EPDM ^[53], o que foi observado também em discussão anterior em relação ao DRX, onde para essa amostra em especial não foi detectada pico de difração, o que sugere que se tenha obtido uma estrutura esfoliada.

Os resultados obtidos com EPDM-MA não sofreram incremento nas propriedades quando comparadas aos sistemas sem agente interfacial.

4.2.1.5 Cristalinidade

Neste estudo, observou-se que a estrutura cristalina do PP é equivalente ao cristal tipo α . Isso foi constatado ao verificar em outros trabalhos o comportamento do polipropileno monoclinico, que é representado nos difratogramas com picos característicos em 2θ iguais a 14,5, 17,4, 19,3 e 22,2°, correspondentes aos planos (110), (040) e (130) e (111). Esta forma α é a mais estável e comumente encontrada ^[54], como demonstrado na Figura 28.

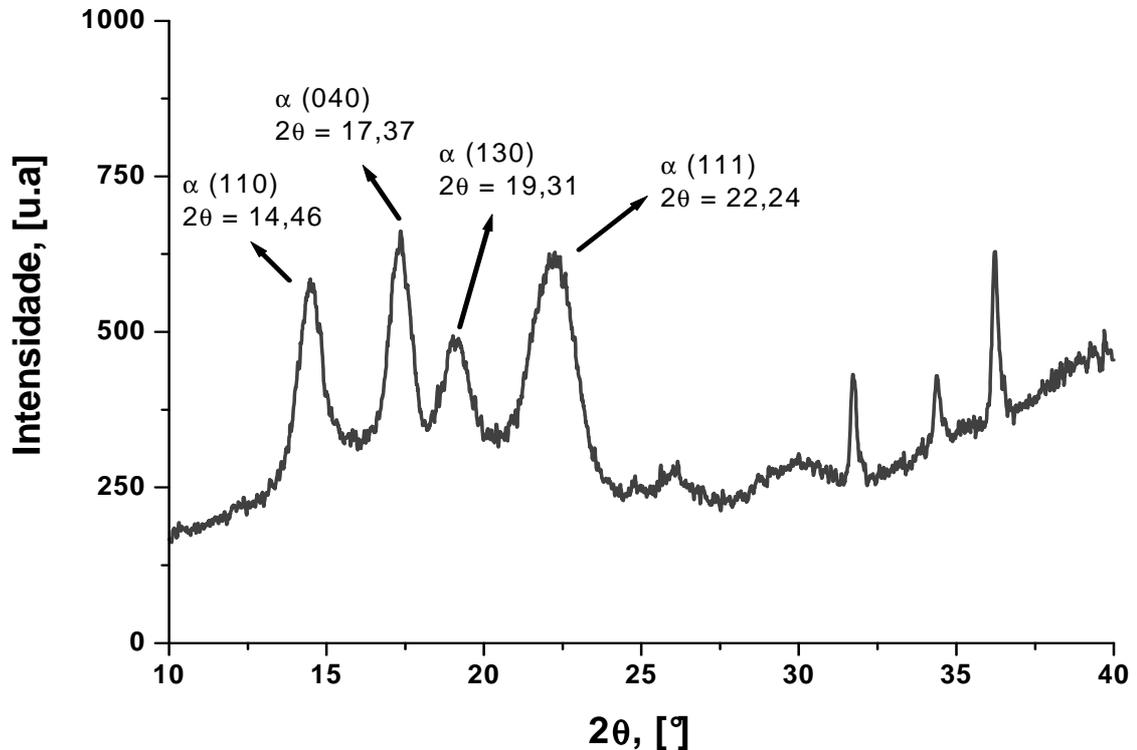


Figura 28 Difratoograma do polipropileno isotático.

Sabe-se que um polímero semi-cristalino é um material cuja estrutura apresenta duas fases (amorfa/cristalina) ^[55]. Portanto, os difratogramas do polipropileno, do TPE e dos demais nanocompósitos representaram a fase cristalina por picos mais estreitos, enquanto que a fração amorfa foi representada por picos alargados em função da desordem molecular. Os difratogramas obtidos foram deconvoluídos em picos e halos referentes às contribuições das regiões cristalinas e amorfas, com o auxílio do programa Fityk, utilizando-se ajuste Gaussiano, como demonstrado na Figura 29 (B). Os picos cristalinos foram representados pela cor verde oliva e o halo amorfo pela cor laranja. É importante ressaltar que os resultados são subjetivos, ou seja, não fornecem o mesmo valor de porcentagem de cristalinidade para uma mesma amostra, mas em geral, os valores obtidos possuem uma boa correlação com os resultados calculados na análise de DSC. Por meio dessas deconvoluções, foi possível calcular a cristalinidade através da razão entre a soma das áreas cristalinas e a soma das áreas cristalinas e amorfas, como demonstrado na Equação. 6 da Seção 3.2.2.4.7.

Em relação à matriz de TPE, observou-se que o EPDM, por ser um polímero amorfo, reduziu a definição dos picos da fase semi-cristalina do PP. Apesar de adicionar um

componente não cristalino à fase PP, as estruturas cristalinas não apresentaram modificações nos tipos de cristais presentes na estrutura, o que pôde ser constatado pelo não surgimento de picos característicos de outras formas cristalinas, como observado na Figura 29 (A).

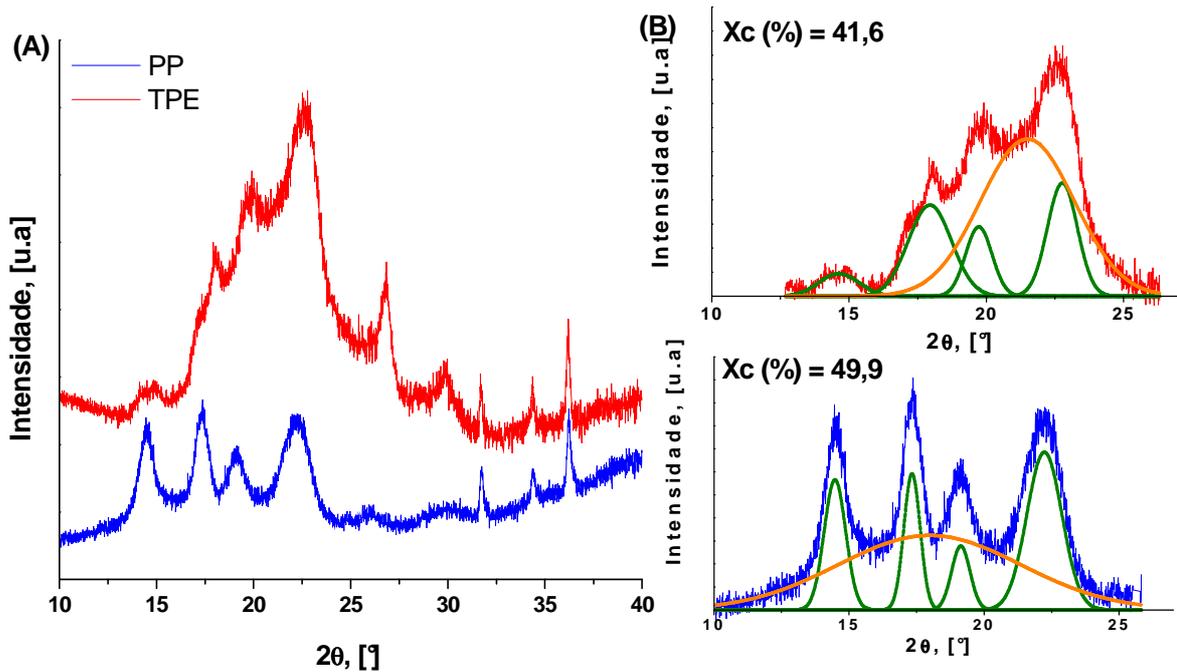


Figura 29 Difractogramas das amostras de PP e TPE: (A) curvas de difração; e (B) deconvolução das curvas.

Conforme visualizado na Figura 29, o halo amorfo referente ao EPDM, centrado em torno de 21° , é mais intenso do que o halo amorfo do PP, conseqüentemente maior é a área, como demonstrado na Tabela 13. Esse aumento favoreceu o deslocamento dos picos do polipropileno, assim como a redução de sua definição. Essa alteração na definição dos picos incorre na redução da cristalinidade em função da presença da fase amorfa do terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM). Os picos passam a apresentar características mais alargadas, tendendo a destruir a perfeição dos cristais, tornando-os defeituosos ^[55].

Tabela 13: Dados da deconvolução dos picos cristalinos e halo amorfo do PP e do TPE.

<i>Deconvolução</i>	<i>PP</i>		<i>TPE</i>	
	<i>Área [u.a]</i>	<i>Centro [°]</i>	<i>Área [u.a]</i>	<i>Centro [°]</i>
<i>1° Pico</i>	286,59	14,48	241,72	14,43
<i>2° Pico</i>	222,69	17,33	640,26	17,89
<i>3° Pico</i>	117,27	19,133	336,63	19,66
<i>4° Pico</i>	559,71	22,24	640,29	22,71
<i>Halo amorfo</i>	1217,51	18,24	2661,64	21,46
<i>Xc (%)</i>	49,9		41,6	

Muito embora a composição do TPE contenha 50% em massa de EPDM, a redução da cristalinidade não foi tão brusca como se era esperado. Contudo, ao adicionar a argila diretamente a matriz de TPE, observou-se queda da cristalinidade do compósito. Este comportamento mostrou que a argila retardou o crescimento dos cristais, talvez em função da menor energia de adesão entre as lamelas de argila e a matriz de PP/EPDM. Essa menor afinidade/adesão foi promovida pela ausência de um agente interfacial com caráter polar que fizesse a ponte entre a matriz – argila. Os difratogramas representados na Figura 30 ilustram o comportamento do TPE contendo as argilas Claytone HT e Claytone 40.

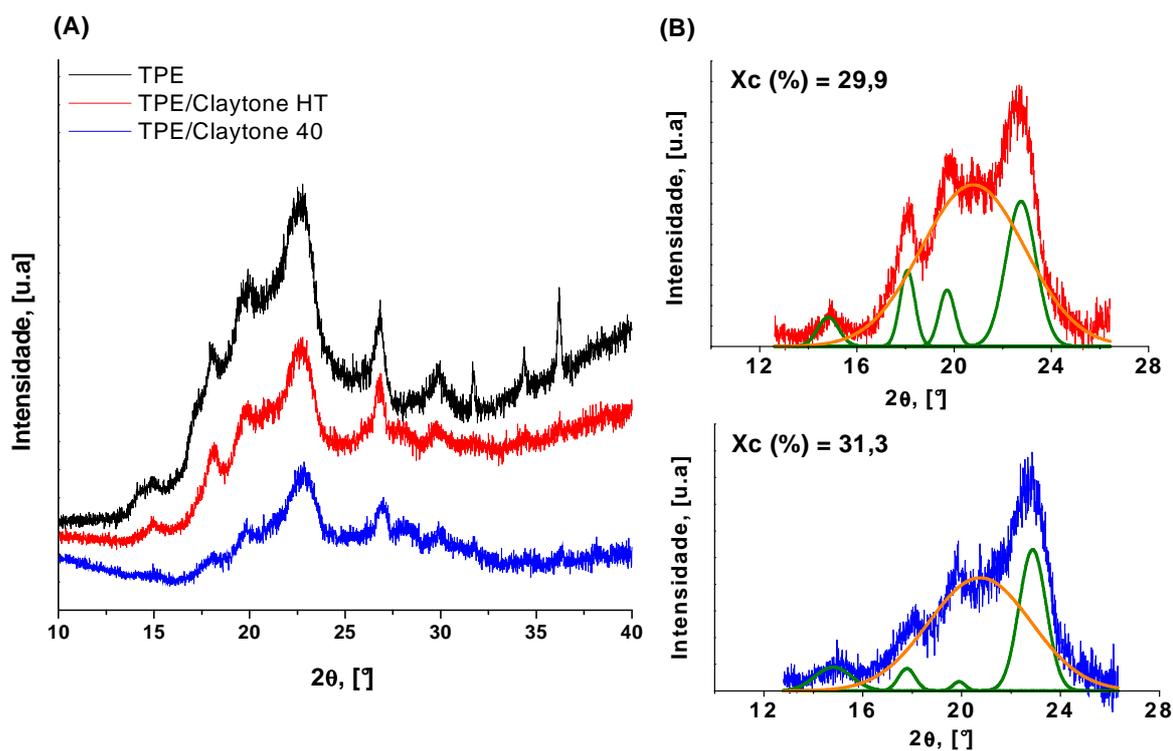


Figura 30 Difratomogramas das amostras de TPE/argila: (A) curvas de difração; e (B) deconvolução das curvas.

As deconvoluções realizadas para os compósitos sem agente interfacial (Tabela 14) mostrou que a Claytone 40 apresentou um grau de cristalinidade ligeiramente maior que o compósito contendo a Claytone HT. Provavelmente este comportamento está relacionado ao caráter menos polar da Claytone 40, em função do sal alquil amônio presente como modificador. Esse resultado está em concordância com o que foi discutido na seção 4.2.1.2, quando o pico de difração desta amostra (TPE/Claytone 40) apresentou menor intensidade quando comparada a amostra de TPE/Claytone HT, sugerindo uma melhor afinidade com a matriz, muito embora o agente interfacial não estivesse presente.

Dentro do sistema TPE/argila, chegou-se a conclusão que a claytone HT propiciou um caráter ligeiramente mais amorfo para a amostra TPE/Claytone HT.

Tabela 14: Dados da deconvolução dos picos cristalinos e halo amorfo das amostras de TPE/Claytone HT e TPE/Claytone 40 (100/5).

<i>Deconvolução</i>	<i>TPE/Claytone HT</i>		<i>TPE/Claytone 40</i>	
	<i>Área [u.a]</i>	<i>Centro [°]</i>	<i>Área [u.a]</i>	<i>Centro [°]</i>
<i>1º Pico</i>	77,62	14,82	83,02	14,80
<i>2º Pico</i>	143,86	18,08	35,80	17,78
<i>3º Pico</i>	112,52	19,71	11,00	19,89
<i>4º Pico</i>	551,32	22,75	363,88	22,85
<i>Halo amorfo</i>	2121,08	20,78	1104,52	20,74
<i>Xc (%)</i>	29,9		31,3	

A adição do *masterbatch* a matriz de PP/EPDM promoveu alterações na estrutura cristalina da fase PP de modo a reduzir a imperfeição dos cristais tipo α , conforme observado nas Figuras 31-33. Acredita-se que isto seja decorrência da intercalação das cadeias entre as lamelas das argilas. É interessante notar que foi detectada para o nanocompósito preparado com o *masterbatch* PP-MA/Claytone 40 (3:1) a formação de mais um pico possivelmente característico da forma γ , que não existia no PP de partida. Neste caso, pode-se imaginar que a possível estrutura esfoliada desta amostra, a qual não foi detectada o pico de difração ($0 \leq 2\theta \leq 12^\circ$) esteja propiciando esta forma cristalina.

Cabe ressaltar que a adição dos compatibilizantes aumentou e/ou recuperou o grau de cristalinidade da fase PP presente na mistura com EPDM, que havia sido reduzido, pela introdução do elastômero, como resultado da compatibilidade das fases.

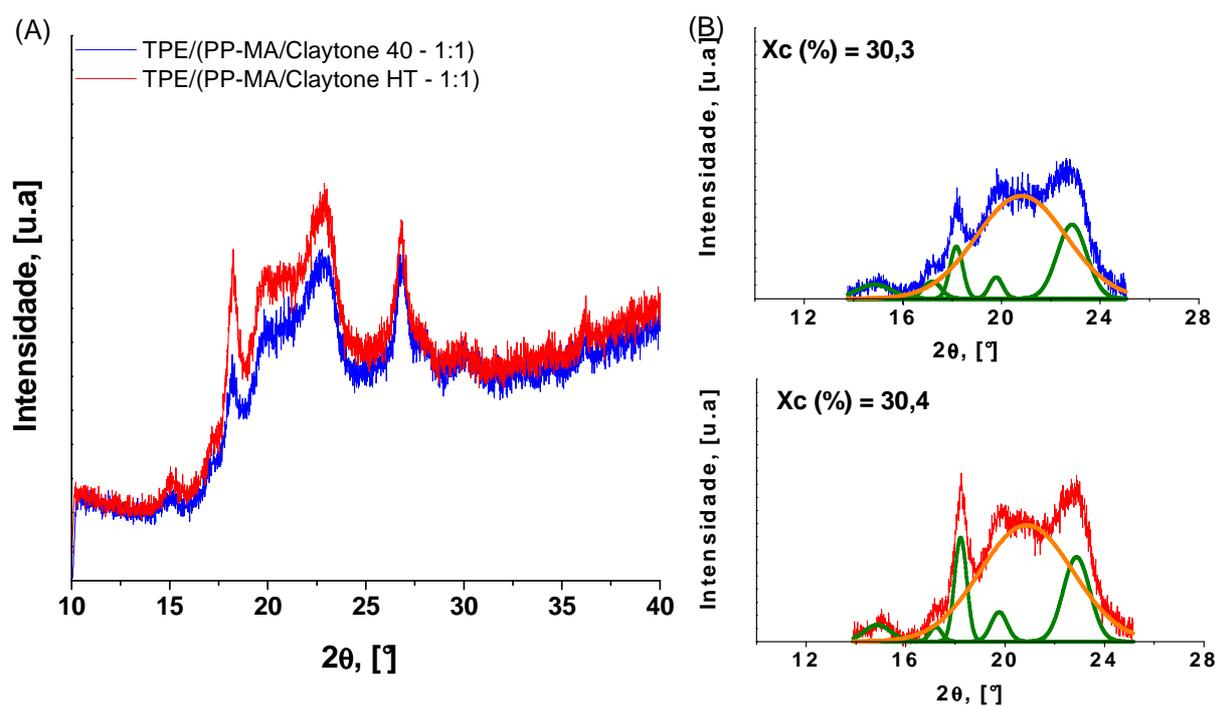


Figura 31: Difratomogramas das amostras de TPE/(PP-MA/argila - 1:1): (A) curvas de difração; e (B) deconvolução das curvas.

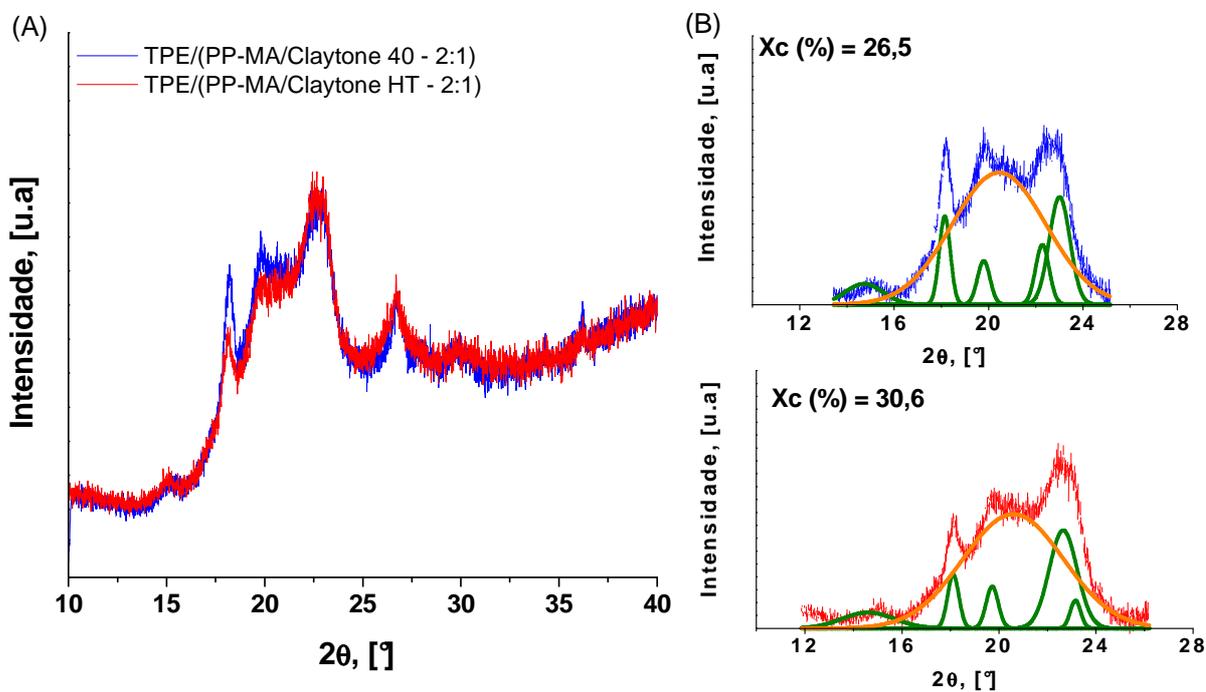


Figura 32: Difratomogramas das amostras de TPE/(PP-MA/argila - 2:1): (A) curvas de difração; e (B) deconvolução das curvas.

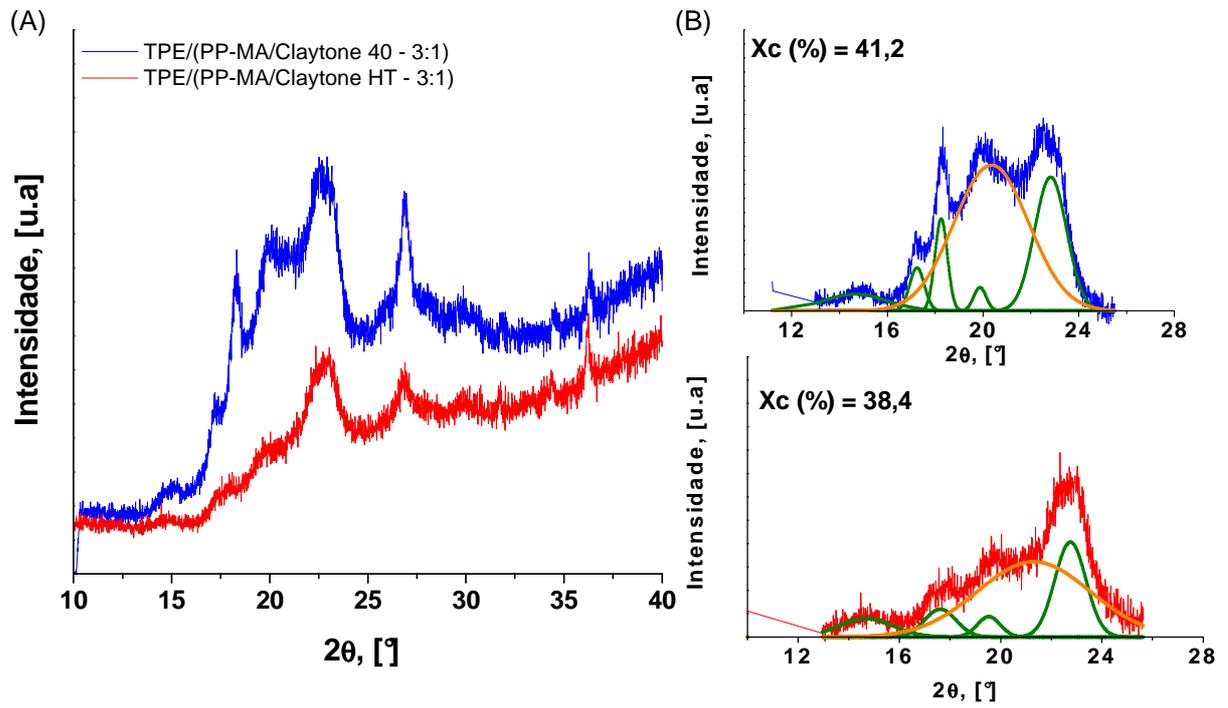


Figura 33 Difrátogramas das amostras de TPE/(PP-MA/argila - 3:1): (A) curvas de difração; e (B) deconvolução das curvas.

Tabela 15: Dados da deconvolução dos picos cristalinos e halo amorfo dos nanocompósitos em função da composição dos *masterbatches*, contendo PP-MA como agente interfacial.

<i>Deconvolução</i>	<i>PP-MA/Claytone HT 1:1</i>		<i>PP-MA/Claytone 40 1:1</i>	
	Área [u.a]	Centro [°]	Área [u.a]	Centro [°]
<i>1° Pico</i>	85,40	14,86	91,89	14,84
<i>2° Pico</i>	33,41	17,21	57,45	17,18
<i>3° Pico</i>	244,31	18,21	126,97	18,17
<i>4° Pico</i>	91,23	19,76	53,27	19,78
<i>5° Pico</i>	433,96	22,88	411,05	22,86
<i>Halo amorfo</i>	2075,23	20,87	1738,41	20,81
<i>Xc (%)</i>	30,4		30,3	
<i>Deconvolução</i>	<i>PP-MA/Claytone HT 2:1</i>		<i>PP-MA/Claytone 40 2:1</i>	
	Área [u.a]	Centro [°]	Área [u.a]	Centro [°]
<i>1° Pico</i>	166,9410	14,60	155,38	14,73
<i>2° Pico</i>	121,94	18,12	193,59	18,15
<i>3° Pico</i>	102,63	19,72	108,92	19,80
<i>4° Pico</i>	547,45	22,65	161,55	22,28
<i>5° Pico</i>	58,19	23,15	44,97	23,01
<i>Halo amorfo</i>	2307,37	20,59	2456,34	20,45
<i>Xc (%)</i>	30,6		26,5	
<i>Deconvolução</i>	<i>PP-MA/Claytone HT 3:1</i>		<i>PP-MA/Claytone 40 3:1</i>	
	Área [u.a]	Centro [°]	Área [u.a]	Centro [°]
<i>1° Pico</i>	106,27	14,68	201,71	14,66
<i>2° Pico</i>	93,78	17,62	118,92	17,24
<i>3° Pico</i>	49,92	19,53	214,12	18,25
<i>4° Pico</i>	313,43	22,76	53,92	19,86
<i>5° Pico</i>	-	-	800,93	22,82
<i>Halo amorfo</i>	900,81	21,31	2023,24	20,34
<i>Xc (%)</i>	38,4		41,2	

A adição do *masterbatch* contendo EPDM-MA como agente interfacial promoveu o surgimento de pelo menos mais dois picos de forma cristalina diferente do polipropileno de origem. A adição de mais componente amorfo promoveu além da redução da cristalinidade quando comparado aos sistemas PP-MA, o alargamento dos picos, demonstrando a imperfeição dos cristais da forma α da fase PP.

A Figura 34 ilustra os difratogramas dos nanocompósitos contendo *masterbatch* à base de EPDM-MA.

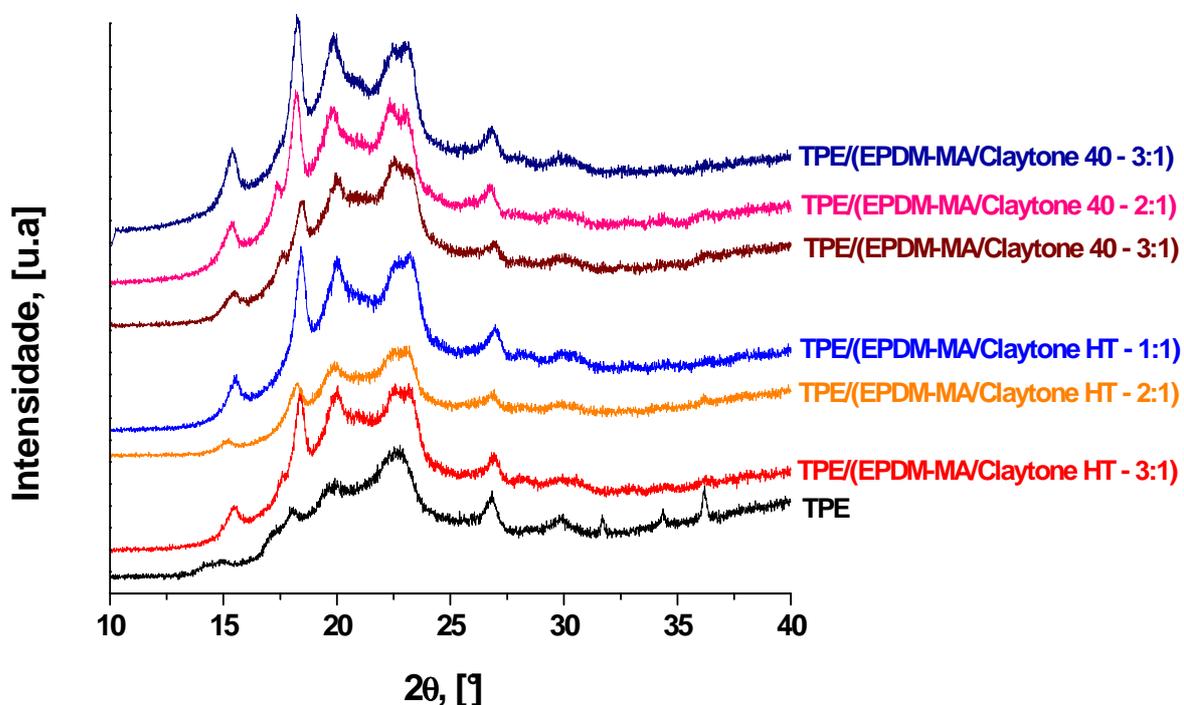


Figura 34: Difratogramas das amostras contendo EPDM-MA como agente interfacial.

A presença do EPDM-MA causou alteração no grau de cristalinidade das misturas, como pode ser visualizada pela Tabela 16 que relaciona os dados obtidos através da deconvolução dos picos de difração. A tendência observada foi a manutenção do grau de cristalinidade para os compostos contendo até 10% em massa de agente interfacial, ou seja, *masterbatches* nas razões 1:1 e 2:1. O aumento do teor de EPDM-MA para 15% (*masterbatch* 3:1) promoveu a redução do grau de cristalinidade, provavelmente alterações na viscosidade, prejudicaram a mobilidade das cadeias de PP atrapalhando a sua organização.

Tabela 16: Dados da deconvolução dos picos cristalinos e halo amorfo dos nanocompósitos em função da composição dos *masterbatches*, contendo EPDM-MA como agente interfacial.

<i>Deconvolução</i>	<i>EPDM-MA/Claytone HT 1:1</i>		<i>EPDM-MA /Claytone 40 1:1</i>	
	Área [u.a]	Centro [°]	Área [u.a]	Centro [°]
<i>1° Pico</i>	380,81	15,41	250,84	14,44
<i>2° Pico</i>	707,00	18,22	546,56	18,38
<i>3° Pico</i>	446,96	19,82	297,90	19,98
<i>4° Pico</i>	448,17	22,42	439,36	22,54
<i>5° Pico</i>	663,62	23,15	684,73	23,29
<i>Halo amorfo</i>	4149,09	20,58	3485,71	20,57
<i>Xc (%)</i>	39,4		39,3	
<i>Deconvolução</i>	<i>EPDM-MA/Claytone HT 2:1</i>		<i>EPDM-MA /Claytone 40 2:1</i>	
	Área [u.a]	Centro [°]	Área [u.a]	Centro [°]
<i>1° Pico</i>	318,30	15,25	100,17	15,03
<i>2° Pico</i>	126,46	17,39	310,59	18,26
<i>3° Pico</i>	505,02	18,18	270,77	19,84
<i>4° Pico</i>	282,26	19,79	537,73	22,45
<i>5° Pico</i>	599,02	22,41	284,07	23,24
<i>6° Pico</i>	415,35	23,15	-	-
<i>Halo amorfo</i>	6803,52	20,11	2127,15	20,80
<i>Xc (%)</i>	44,9		41,9	
<i>Deconvolução</i>	<i>EPDM-MA/Claytone HT 3:1</i>		<i>EPDM-MA /Claytone 40 3:1</i>	
	Área [u.a]	Centro [°]	Área [u.a]	Centro [°]
<i>1° Pico</i>	172,12	15,31	222,39	15,42
<i>2° Pico</i>	121,82	17,60	94,95	17,72
<i>3° Pico</i>	311,29	18,40	380,17	18,36
<i>4° Pico</i>	252,49	19,91	235,16	19,93
<i>5° Pico</i>	432,33	22,54	495,39	22,58
<i>6° Pico</i>	442,19	23,28	417,59	23,30
<i>Halo amorfo</i>	4218,03	20,92	5633,14	20,49
<i>Xc (%)</i>	29,5		25,1	

Os resultados demonstram que a presença de EPDM-MA favorece a alteração da fase cristalina na fase de PP. Desta forma, é possível pressupor que o surgimento dos picos dos difratogramas reflete a alteração da espessura e distribuição das lamelas cristalinas ^[55], como demonstradas na Figura 35.

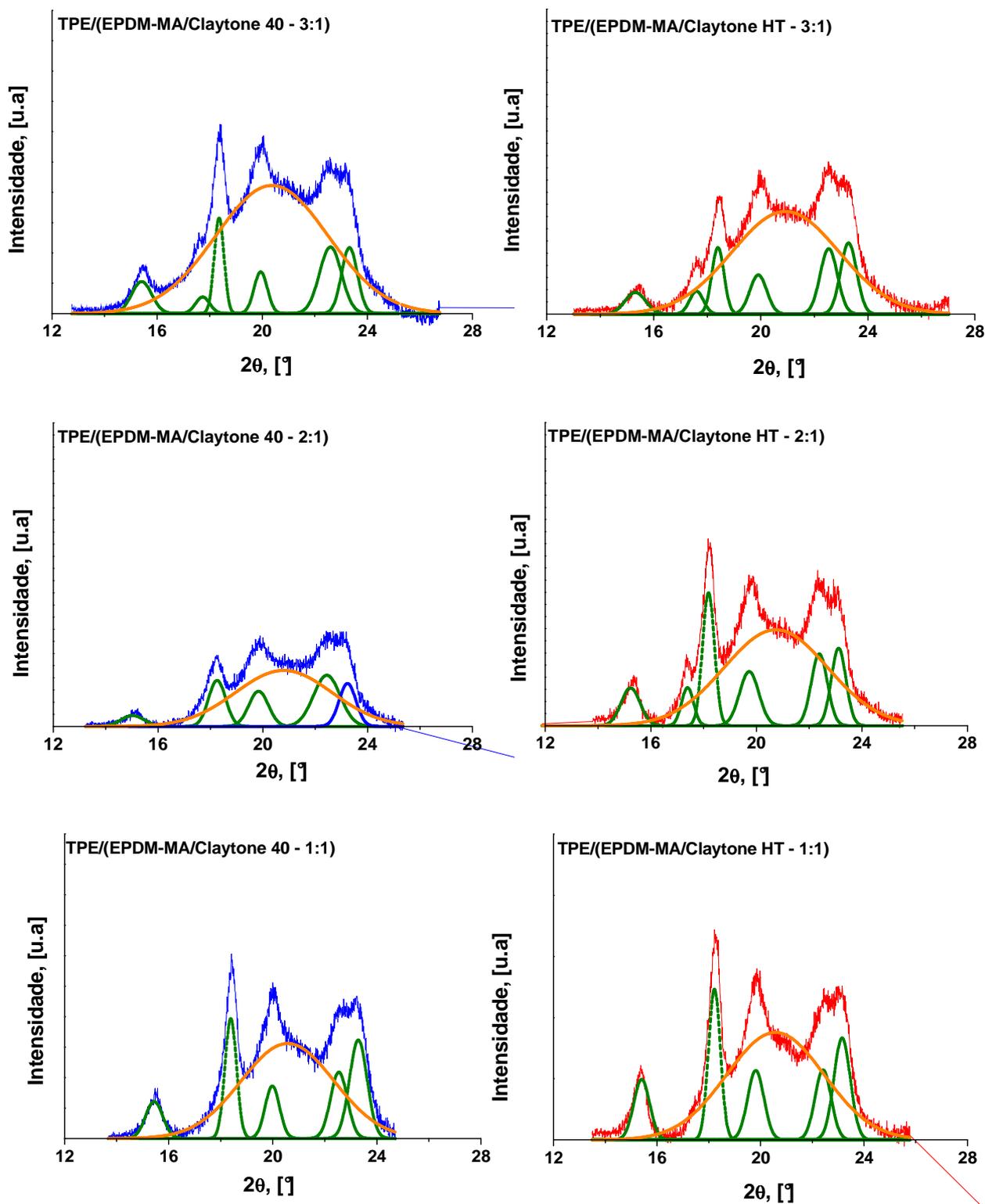


Figura 35: Deconvolução das curvas de DRX dos nanocompósitos contendo EPDM-MA como agente interfacial.

A Tabela 17 reúne os resultados encontrados para a temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão cristalina (T_m), entalpia de fusão (ΔH_m), bem como o valor calculado para o grau de cristalinidade. O grau de cristalinidade (X_c) das misturas foi calculado como demonstrado na Equação 5 da seção 3.2.2.4.7.

Tabela 17: Propriedades térmicas dos nanocompósitos com 5% de argila.

<i>TPE/ Masterbatch</i>	<i>Masterbatch</i>	<i>AI/ argila</i>	<i>T_c [°C]</i>	<i>T_m [°C]</i>	<i>ΔH_{mist} [J/g]</i>	<i>X_c [%]</i>
<i>PP</i>	-	-	109	165	97,3	46,5
<i>100:0</i>	-	-	111	159	47,8	45,8
<i>100:0 +5%Claytone 40</i>	-	-	114	159	35,4	31,3
<i>100:0 + 5%Claytone HT</i>	-	-	115	159	32,8	33,9
<i>90:10</i>		1:1	112	159	47,6	50,6
<i>85:15</i>	PP-MA/ Claytone 40	2:1	111	157	47,5	53,5
<i>80:20</i>		3:1	113	159	36,4	43,5
<i>90:10</i>		1:1	112	159	45,4	48,3
<i>85:15</i>	PP-MA/ Claytone HT	2:1	112	157	51,1	57,5
<i>80:20</i>		3:1	113	159	36,4	43,5
<i>90:10</i>		1:1	113	158	35,9	38,2
<i>85:15</i>	EPDM-MA/ Claytone 40	2:1	112	162	39,4	44,4
<i>80:20</i>		3:1	113	158	22,0	26,7
<i>90:10</i>		1:1	112	158	35,3	37,5
<i>85:15</i>	EPDM-MA/ Claytone HT	2:1	112	162	38,6	43,5
<i>80:20</i>		3:1	113	158	28,0	33,5

Nota: AI = agente interfacial

Os dados da Tabela 17 revelam que a adição de 50% em massa de EPDM elevou em 2°C a temperatura de cristalização. Essa diferença não foi muito significativa a ponto de poder confirmar a tendência do elastômero em acelerar o processo de indução da cristalização do Polipropileno. Por outro lado, sabe-se que a entalpia de fusão é maior quanto maior a cristalinidade. Foi possível constatar que a fase amorfa do elastômero termoplástico ocasionou uma queda abrupta desta entalpia (97 para 48 J/g), como já era esperado. Paralelamente a esse comportamento, foi observado que a temperatura de fusão (T_m) também

apresentou uma queda significativa de 165 para 159°C quando em presença do EPDM. Essa redução da T_m está associada a uma menor regularidade/organização da estrutura da fase cristalina, ou seja, a adição do EPDM propiciou o aumento da mobilidade das cadeias, reduzindo dessa forma a T_m .

Um segundo ponto a ser abordado, é em relação ao número de picos que estão presentes na segunda corrida de aquecimento para a amostra de PP/EPDM (TPE). É sabido que o comportamento de fusão de misturas binárias onde um dos componentes é cristalino e o outro amorfo apresenta múltiplas endotermas, as quais estão relacionadas com a cristalização secundária e à recristalização. Pressupõe, portanto, que em função dos diferentes tamanhos médios dos cristalitos, esteja ocorrendo à tendência destes fundirem em temperaturas diferentes em decorrência da adição do terpolímero de etileno-propileno-dieno e podendo recristalizar formando lamelas mais regulares, tornando a fundir em temperaturas maiores ^[52].

O comportamento do TPE citado anteriormente está ilustrado nos termogramas da Figura 36 e 37, juntamente com os nanocompósitos com as diferentes argilas.

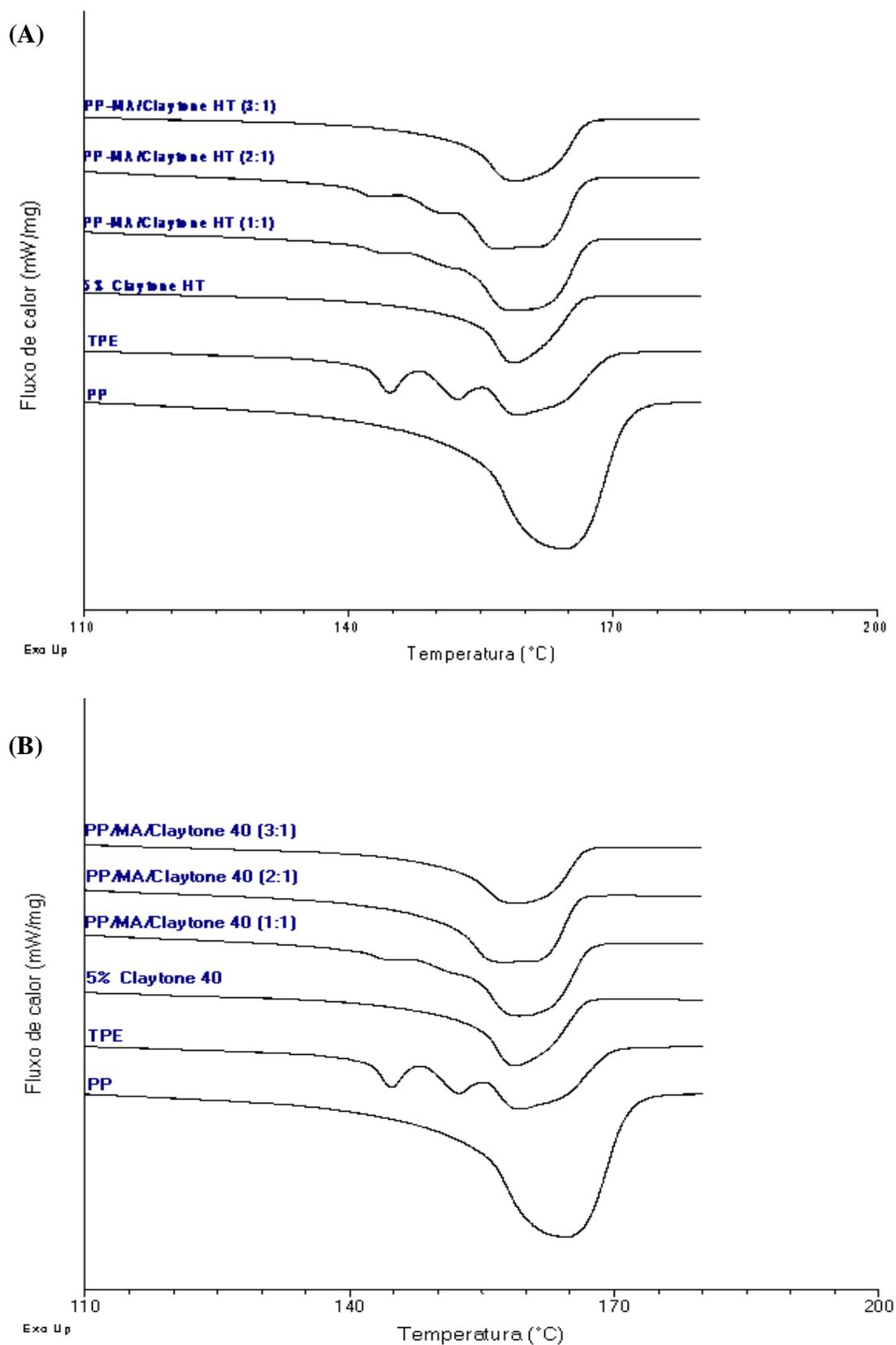


Figura 36: Termogramas de DSC do PP, TPE e dos nanocompósitos utilizando como masterbatch: (A) PP-MA/Claytone HT; e (B) PP-MA/Claytone 40.

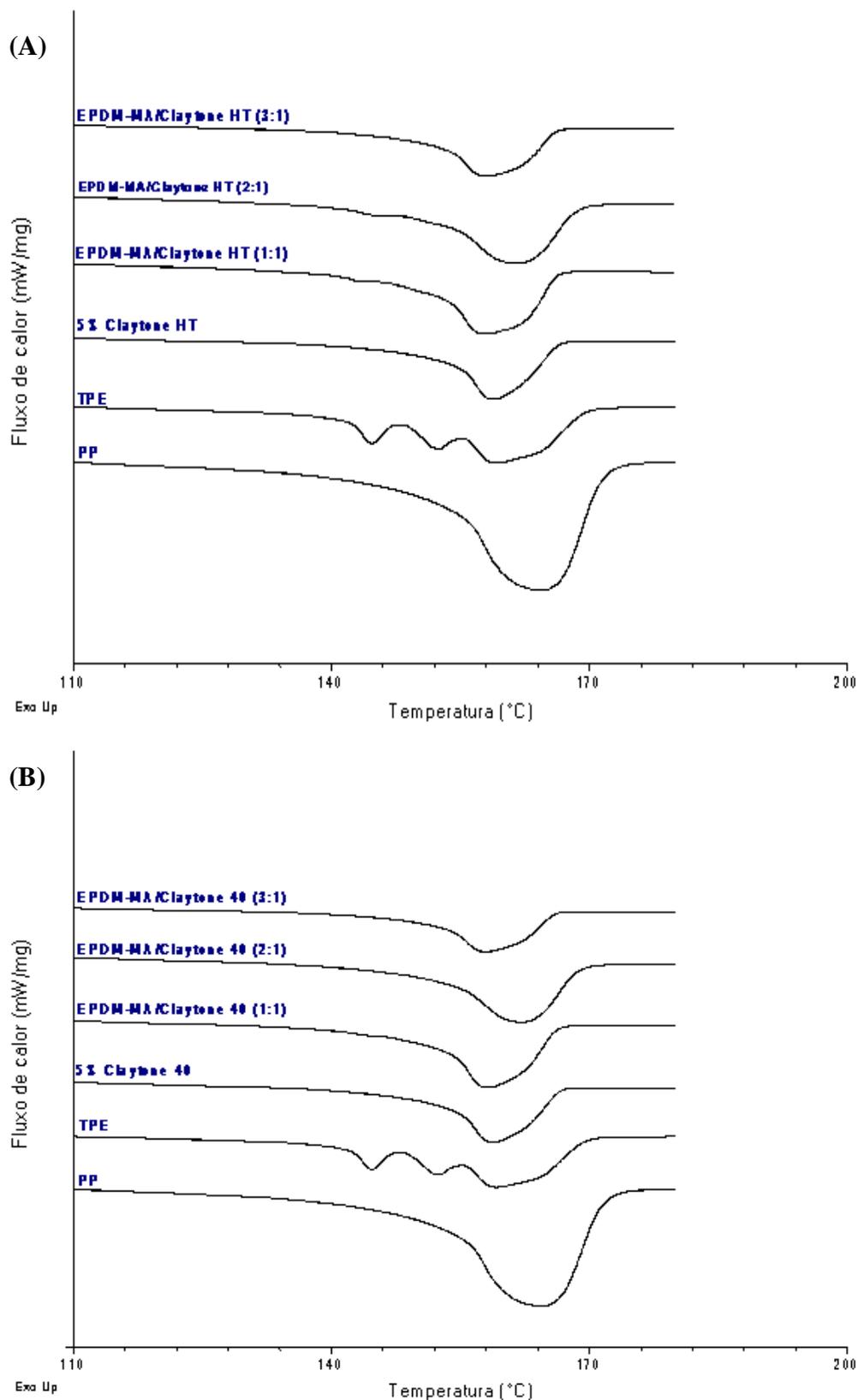


Figura 37: Termogramas de DSC do PP, TPE e dos nanocompósitos utilizando como *masterbatch*: (A) PP-MA/Claytone HT; e (B) PP-MA/Claytone 40.

A adição da argila ao TPE não alterou a estrutura cristalina do polipropileno como visualizado pela análise de DRX, porém foi capaz de alterar a temperatura de cristalização de 110°C do TPE para 114 e 115°C para o TPE/Claytone 40 e TPE/Claytone HT, respectivamente. Esse efeito de aumento da T_c induz supor que as argilas agem como agentes nucleantes para a cristalização da fase PP.

A adição do agente interfacial em conjunto com as argilas promoveu a recuperação do grau de cristalinidade da fase PP, inclusive favorecendo em alguns casos valores mais altos que a do PP puro. Vale ressaltar que estes valores são concordantes com aqueles obtidos a partir da análise de difração de raios-X.

4.2.2. Efeito do teor de argila

Tendo em vista a possibilidade de se ter obtido um nanocompósito esfoliado a partir da diluição de *masterbatch* 3:1, optou-se por utilizar este *masterbatch*, já que também apresentou um bom balanço de propriedade mecânica (módulo secante). O estudo a seguir avaliou o efeito dos diferentes teores de argila (2,5, 5 e 7%) na composição final do nanocompósito de PP/EPDM, utilizando sistemas com PP-MA e EPDM-MA como agentes interfaciais na composição do *masterbatch*.

4.2.2.1 Processabilidade e Fluidez

Na Tabela 18 estão listados os dados obtidos a partir dos resultados de processamento quando se variou o teor de argila. Lembrando somente que o torque final da amostra está associado à viscosidade do material e a energia específica com a energia necessária para realizar o processamento.

Observou-se que a adição da argila à matriz de TPE elevou a viscosidade do material ao final do processamento. Esse comportamento se deve a adição de um componente sólido à massa fundida dentro da câmara de mistura. O torque observado da matriz de TPE e do compósito TPE/argila sem agente interfacial aumentou de 4,2 para 4,5-5,0 Nm, independente da argila utilizada. Embora a quantidade adicionada seja pequena e a carga esteja em escala nanométrica, esse comportamento também pode estar associado à dificuldade da argila em dispersar de forma homogênea pelo TPE em função da diferença de polaridade entre ambas, o que pode ter ocasionado a formação de aglomerados que dificultaram o fluxo do material dentro do misturador. O torque destes compósitos (sem agente interfacial) pode ser equiparável ao torque dos nanocompósitos contendo EPDM-MA com 2,5% de argila. É possível sugerir, portanto, que esse comportamento de elevação da viscosidade esteja relacionado mais com a questão de falta de compatibilidade entre os componentes que possivelmente gerou a formação de tactóides, do que propriamente dito com a inserção de um sólido.

Tabela 18: Dados experimentais da processabilidade dos nanocompósitos com diferentes teores de argila.

<i>Amostra</i>	<i>Torque final (Nm)</i>	<i>Energia específica (J/Kg)</i>	<i>Índice de fluidez (g/10min)</i>
TPE	4,2±0,2	179±2	3,75
TPE/ Claytone 40			
2,5% argila	4,6±0,0	365±2	-
5% argila	5,0±0,0	384±3	-
7% argila	5,0±0,1	389±30	-
TPE/ Claytone HT			
2,5% argila	4,5±0,0	383±5	-
5,0% argila	5,0±0,0	349±7	-
7,0% argila	5,0±0,1	365±11	-
TPE/Masterbatch (PP-MA/Claytone 40 – 3:1)			
2,5% argila	3,5±0,1	303±10	3,53
5,0% argila	3,3±0,0	289±1	4,06
7,0% argila	3,7±0,1	290±26	4,01
TPE/Masterbatch (PP-MA/Claytone HT – 3:1)			
2,5% argila	3,5±0,1	295±3	3,52
5,0% argila	3,9±0,0	336±10	3,74
7,0% argila	3,7±0,1	285±15	4,18
TPE/Masterbatch (EPDM-MA/Claytone 40 – 3:1)			
2,5% argila	4,5±0,1	352±19	3,53
5,0% argila	5,5±0,1	419±37	1,44
7,0% argila	5,7±0,1	360±11	2,62
TPE/Masterbatch (EPDM-MA/Claytone HT – 3:1)			
2,5% argila	4,5±0,1	332±17	2,90
5,0% argila	6,2±0,4	458±37	1,26
7,0% argila	5,5±0,1	345±3	1,84

Nota: Para o ensaio de índice de fluidez, o desvio padrão obtido está na casa de 10^{-3} .

De uma forma geral, não foi observada uma tendência de aumento do torque e energia específica conforme o aumento do teor de argila quando utilizado PP-MA. Deve-se atentar, no entanto, que ao se elevar o teor de argila no nanocompósito, conseqüentemente a quantidade

de agente interfacial é aumentada. Esses valores obtidos foram bem próximos, levando a crer que esse comportamento foi ditado pela baixa viscosidade do PP-MA.

Quanto ao sistema com EPDM-MA foi verificado que a variação do torque foi mais sensível, uma vez que o elastômero modificado altera a viscosidade do material. Logo, os sistemas com teores iguais a 5 e 7% apresentaram valores ligeiramente mais elevados que os compósitos com TPE/argila sem compatibilizante. Nesse caso, pode-se pressupor que quanto maior o teor de carga em um sistema relativamente viscoso, maior será a probabilidade de formação de aglomerados dificultando a fluidez.

Quanto ao índice de fluidez, foi possível notar que a viscosidade é um tanto quanto mais elevada para os sistemas contendo 5 e 7% de argila, confirmando o que foi visualizado ao final do processamento para os sistemas com EPDM-MA.

Quanto ao sistema com PP-MA, constatou-se que os sistemas com maior viscosidade continham 2,5% de argila. Muito embora esse agente interfacial possua baixa viscosidade, esperava-se que quanto maior o seu teor, maior a fluidez do sistema. Contudo, o contrário foi observado sendo possível acreditar que o excesso de PP-MA é capaz de aumentar a viscosidade, além de promover uma interação entre o polímero-argila, apresentando como resposta, restrição da mobilidade das cadeias e conseqüentemente, aumento da viscosidade.

4.2.2.2 Teor de cinzas e difração de raios-X (DRX)

A análise do teor de cinzas foi utilizada para verificar a incorporação da argila a matriz de TPE através da diluição dos *masterbatches*, ficou bem próximo aos valores estabelecidos de 2,5, 5 e 7% em peso.

A Figura 38 ilustra os difratogramas de raios-X das amostras contendo TPE/argila sem agente interfacial. Foi possível verificar que os nanocompósitos apresentaram intensidade de picos de difração semelhantes com teores de argila iguais a 2,5 e 5%. A amostra contendo 7% de argila apresentou pico mais intenso que as demais, indicando o menor grau de intercalação da matriz apolar entre as lamelas polares da argila. Este resultado demonstrou a existência de um limite máximo de incorporação de argila organofílica em uma matriz apolar sem a presença de um agente interfacial, e neste caso foi constatado experimentalmente, que o limite foi estabelecido para teores menores ou iguais a 5% de argila.

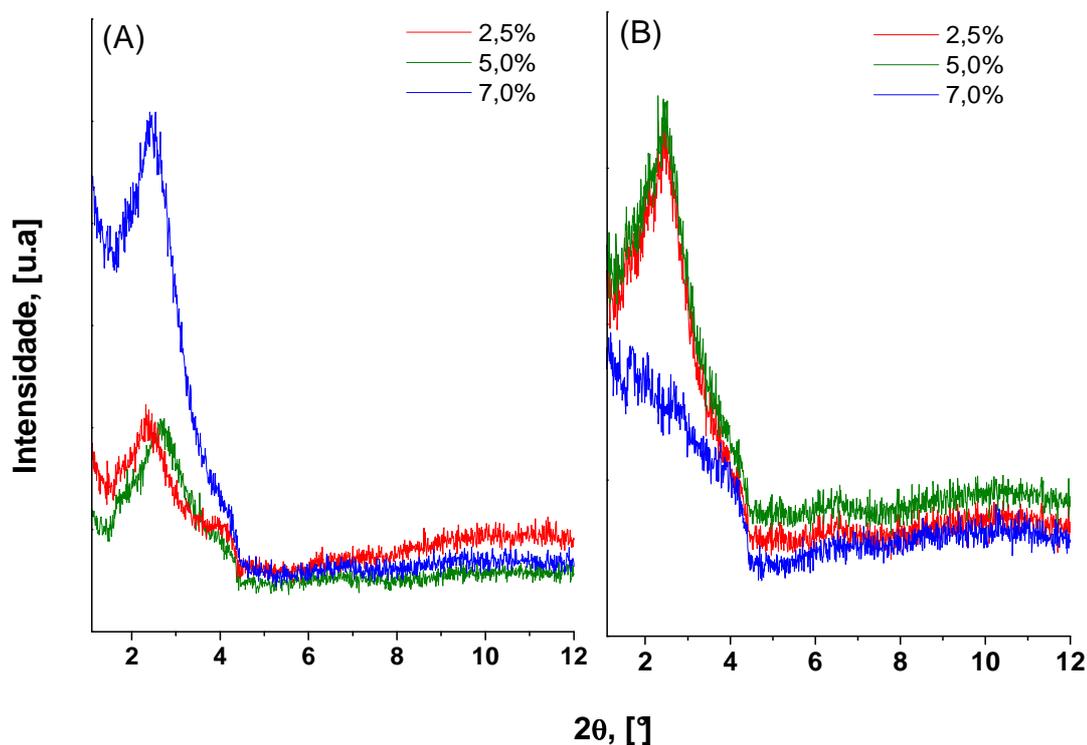


Figura 38: Difratogramas dos nanocompósitos sem agente interfacial: (A) Claytone 40; e (B) Claytone HT.

Contudo, ao se observar a Claytone HT, a intensidade obtida para os nanocompósitos contendo 2,5 e 5% de argila é significativamente maior quando comparada a da Claytone 40, levando-se em consideração que foi mantida a mesma escala de intensidade dos difratogramas na Figura 39 (A) e (B). O fato da Claytone 40 possuir um caráter menos polar que a Claytone HT explica essa tendência obtida.

Ao contrário do que foi observado no sistema com a Claytone 40, verificou-se um comportamento anômalo quando se adicionou 7% de Claytone HT a matriz de TPE, apresentando menor intensidade em relação às demais amostras.

Quanto ao perfil dos difratogramas, a análise de difração de raios-X revelou que as amostras contendo apenas TPE/argila (Figura 39) obtiveram pico de difração mais intensos e com maiores valores de 2θ . Esse comportamento está relacionado à baixa interação entre a matriz e a argila, visto que a primeira possui natureza apolar, enquanto que a segunda polar. Portanto, a probabilidade de ocorrer uma dispersão eficiente da carga e a obtenção de uma estrutura intercalada e/ou esfoliada sem a presença de tactóides é mínima.

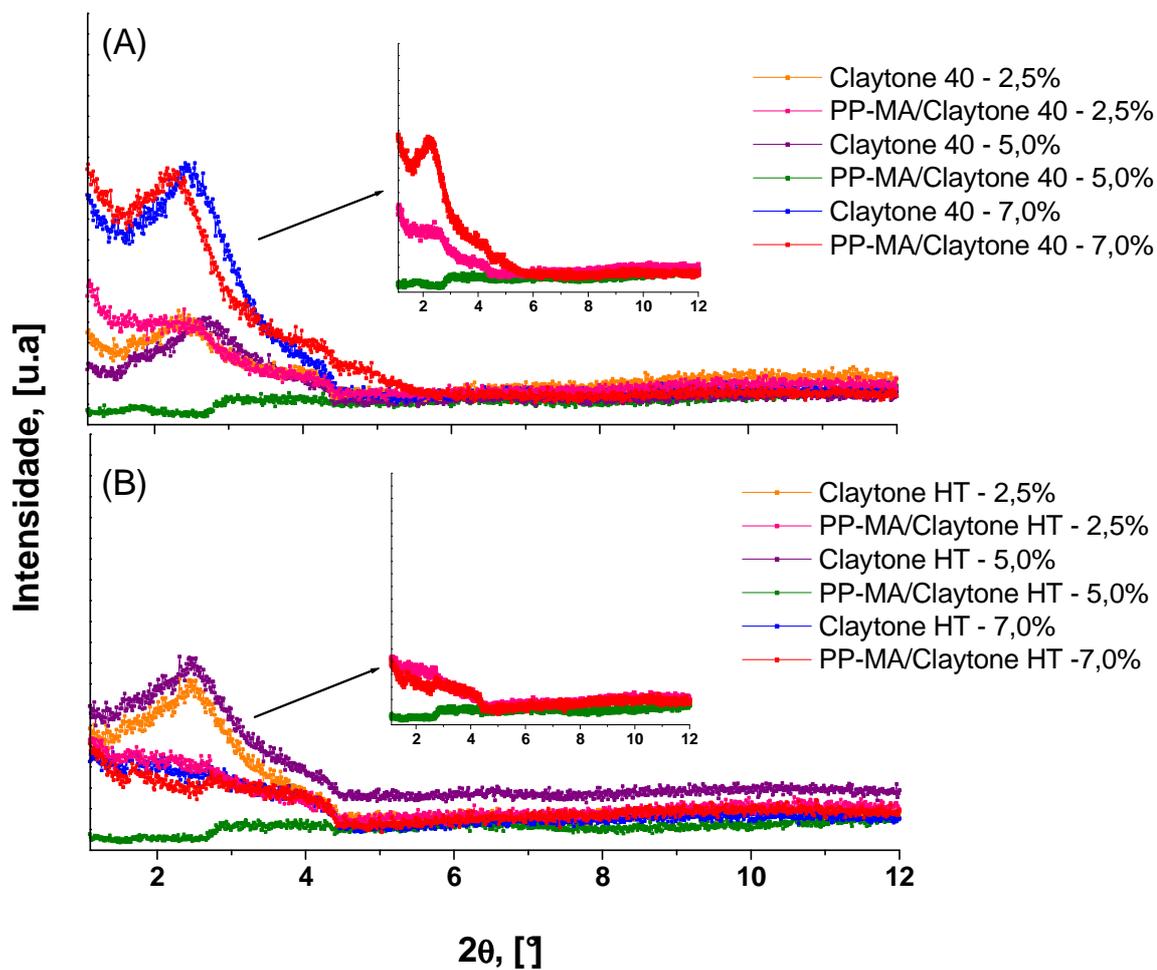


Figura 39 Difratoigramas de raios-X dos nanocompósitos de TPE com e sem PP-MA como agente interfacial e argila: (A) Claytone 40; e (B) Claytone HT.

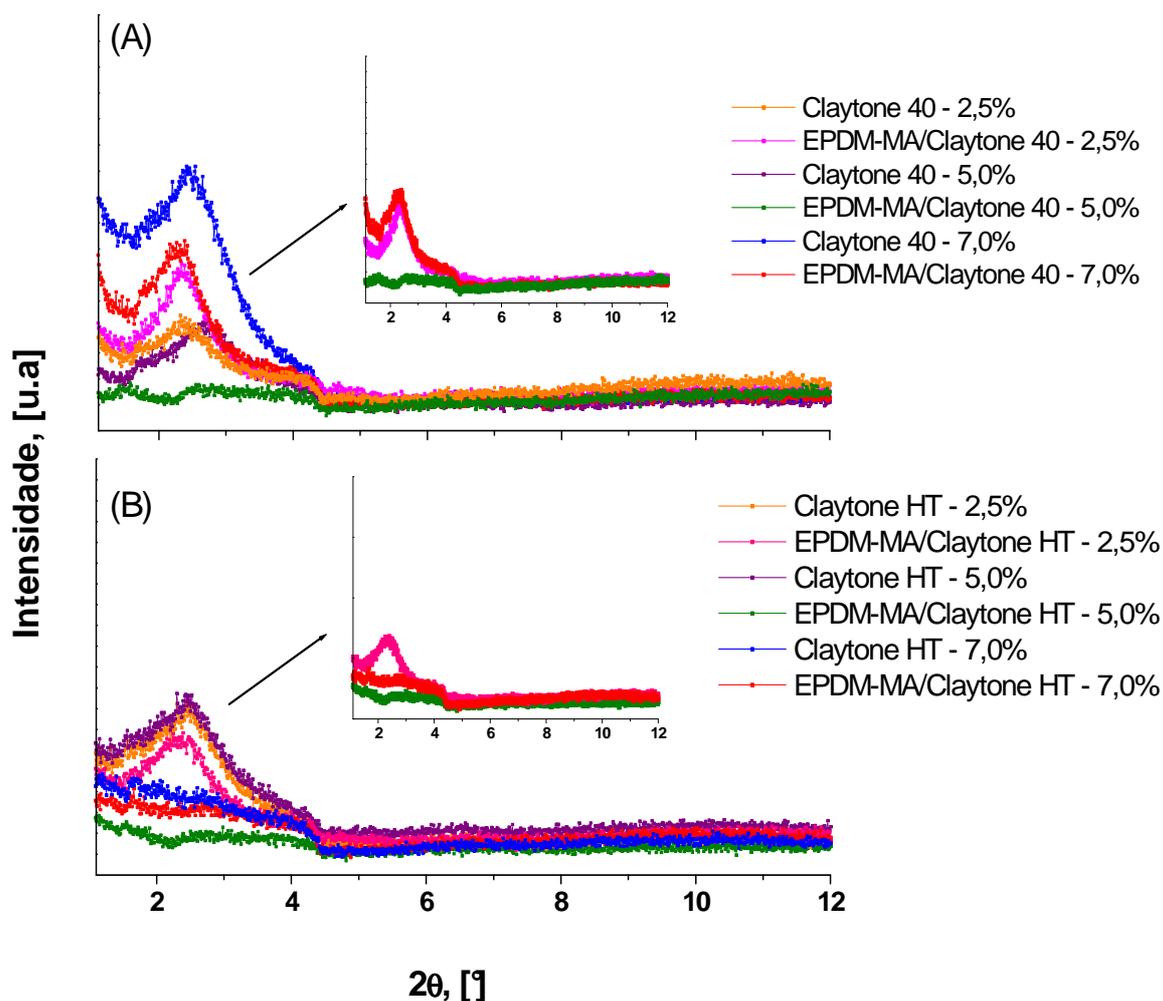


Figura 40: Difratogramas de raios-X dos nanocompósitos de TPE com e sem EPDM-MA como agente interfacial e argila: (A) Claytone 40; e (B) Claytone HT.

Em relação aos sistemas contendo agente interfacial, foi possível verificar a tendência da redução de intensidade e alargamento do pico que foi perceptível para as amostras contendo 2,5% e 5% de argila, independente de sua natureza, como observado na Figura 40 (A). Nesses casos observa-se a importância da presença do PP-MA para melhorar a interação matriz-carga e conseqüentemente, a intercalação do TPE entre as lamelas da argila ^[46, 47].

No caso do EPDM-MA, as amostras contendo 5% de teor de argila apresentaram menor intensidade indicando maior grau de intercalação. Ao que tudo indica, o sistema utilizando TPE como matriz e elastômero modificado como agente interfacial possui um teor ideal para que ocorra o mínimo de intercalação. E o teor é de 5%.

A Tabela 19 apresenta os dados a partir dos pelos picos dos difratogramas. A intensidade dos picos das amostras sem agente interfacial foi superior em relação às demais, com exceção da amostra contendo 7% Claytone 40 e PP-MA, que apresentou intensidade semelhante ao compósito não compatibilizado contendo a mesma argila. Esse comportamento demonstrou que 7% em massa da Claytone 40 juntamente com o PP-MA não propiciaram uma dispersão homogênea na matriz de TPE, o que possivelmente resultou na formação de tactóides e, conseqüentemente de um microcompósito, ao invés de um nanocompósito.

Foi possível também constatar pelo cálculo da distância basal (d_{001}) que as amostras contendo 5% em massa de argila apresentaram maior grau de intercalação/esfoliação. É Sugere-se, portanto, a obtenção de nanocompósitos parcialmente esfoliados para as amostras com 5% de Claytone HT e PP-MA ou EPDM-MA, em função da não detecção dos picos de difração. Quanto às demais amostra desse sistema foi verificada ainda valores mais elevados de d_{001} , indicando a ocorrência de intercalação.

Tabela 19: Dados dos difratogramas dos nanocompósitos com 2,5, 5 e 7% em massa de argila.

<i>Amostra</i>	<i>2θ</i> <i>[°]</i>	<i>d001</i> <i>[nm]</i>	<i>Intensidade</i> <i>[u.a]</i>
TPE/ Claytone 40			
2,5% argila	2,32	3,81	556,83
5% argila	2,74	3,22	526,39
7% argila	2,41	3,67	1271,64
TPE/ Claytone HT			
2,5% argila	2,43	3,64	818,67
5% argila	2,43	3,64	821,13
7% argila	2,05	4,31	449,93
TPE/Masterbatch (PP-MA/Claytone 40)			
2,5% argila	2,04	4,33	471,58
5% argila	1,67	5,29	98,14
7% argila	2,25	3,93	1237,47
TPE/Masterbatch (PP-MA/Claytone HT)			
2,5% argila	2,18	4,05	483,76
5% argila	ND	ND	ND
7% argila	1,72	5,14	407,31
TPE/Masterbatch (EPDM-MA/Claytone 40)			
2,5% argila	2,39	3,70	727,33
5% argila	1,57	5,63	232,07
7% argila	2,38	3,71	912,72
TPE/Masterbatch (EPDM-MA/Claytone HT)			
2,5% argila	2,51	3,52	460,08
5% argila	ND	ND	ND
7% argila	1,66	5,32	418,13

Nota: ND = não detectado.

4.2.2.3 Análise Reológica

O comportamento visualizado nas Figuras 41 e 42 apresentam o efeito da adição do *masterbatch* (PP-MA ou EPDM-MA/Claytone HT ou Claytone 40) na razão 3:1. Quando o PP-MA é usado como agente interfacial ocorre o aumento de G' em função do teor de Claytone HT e 40. Além disso, a faixa de viscoelasticidade linear é reduzida de acordo com o aumento do teor dessas organo-argilas ^[57].

Já a utilização do EPDM-MA como agente interfacial não permite a observação do aumento gradativo de G' com o teor de argila, muito embora a adição de Claytone HT e 40 tenha resultado em maiores valores de G' . Também para este agente interfacial foi observada redução da faixa de viscoelasticidade linear.

Com relação à natureza estrutural dos surfactantes presentes nas organo-argilas não foi observada diferença significativa do comportamento das curvas de G' versus deformação.

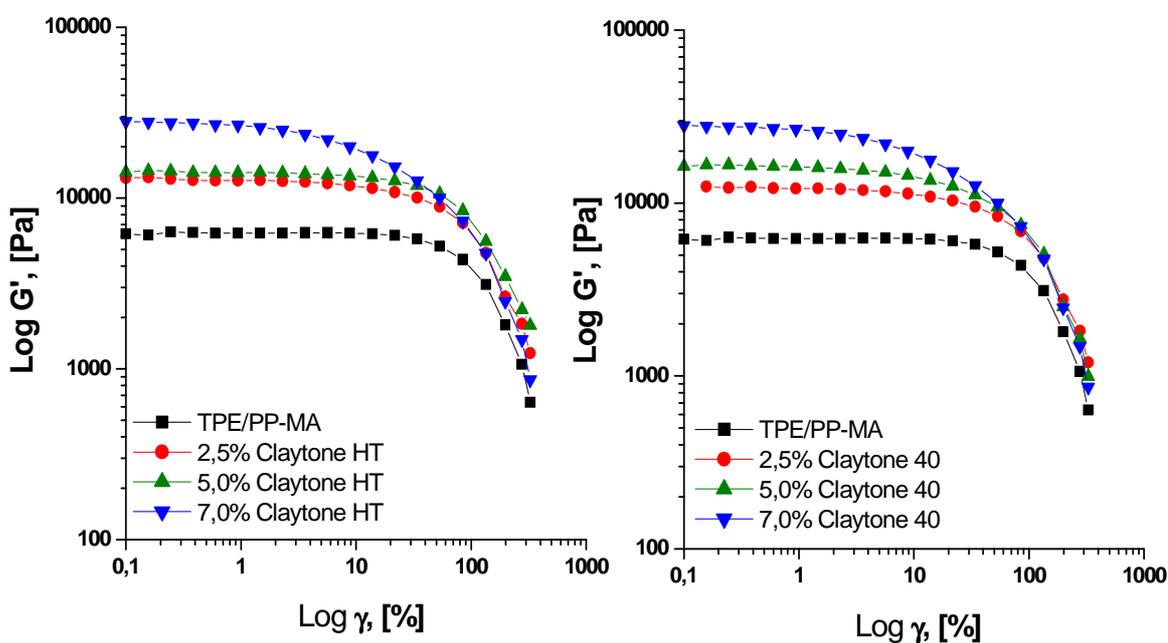


Figura 41: Curvas de módulo elástico (G') versus deformação em função do teor de argila tendo PP-MA como agente interfacial.

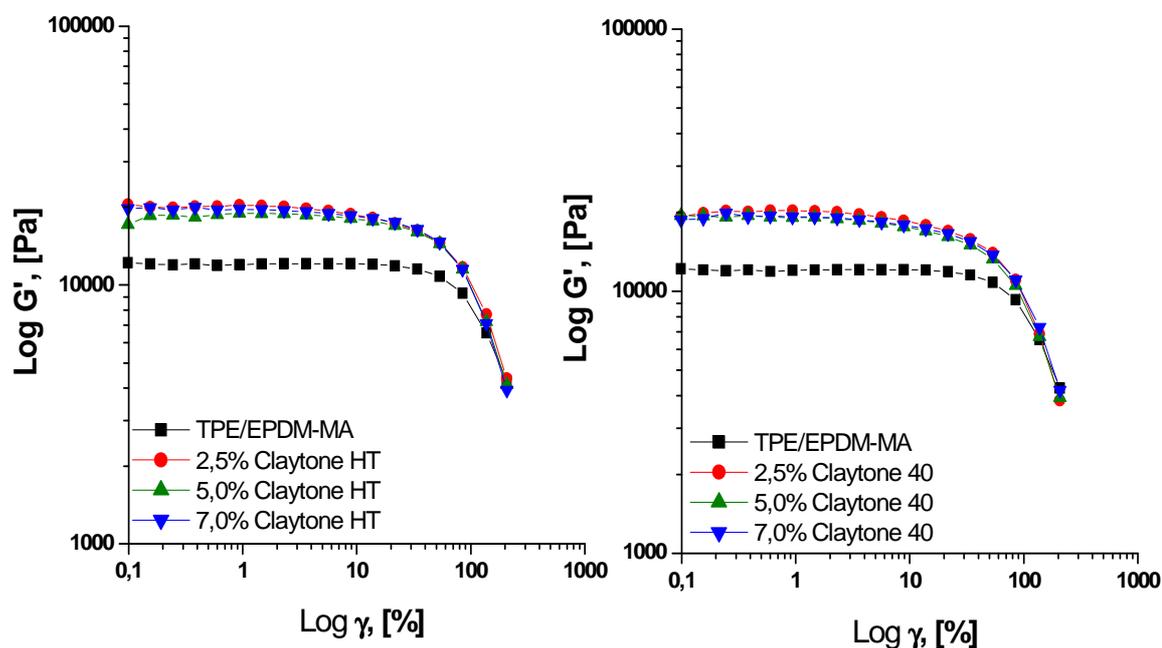


Figura 42: Curvas de módulo elástico (G') versus deformação em função do teor de argila tendo EPDM-MA como agente interfacial.

A Figura 43 apresenta o resultado obtido das curvas de módulo elástico (G') e da viscosidade complexa (η^*) em função da frequência angular (ω) para o sistema PP-MA/argila.

A viscosidade complexa (η^*) decresce continuamente com a frequência angular (ω) para todos os nanocompósitos, assinalando o comportamento pseudoplástico dos mesmos. É interessante notar que na faixa estudada não houve a formação de platô newtoniano na região de baixas frequências (0,01 – 0,1 rad/s), alguns autores atribuem esse comportamento ao grau de dispersão das lamelas de silicato na matriz polimérica^[48], ou seja, quanto maior o grau de esfoliação maior é a possibilidade de formação de uma rede, como resultado da alta razão de aspecto das lamelas, o que facilita o contato físico entre elas. Esta rede formada pelas lamelas confere um grande aumento da viscosidade em taxas de cisalhamento baixas.

Conforme esperado a viscosidade complexa aumenta de acordo com o teor de argila e não há diferença significativa de comportamento como consequência do tipo de surfactante presente na organo-argila.

No tocante ao módulo elástico (G') nota-se um aumento contínuo de acordo com a frequência angular para todos os nanocompósitos. Também se observa aumento de G' em

função do teor de Claytone HT ou 40. Contudo, os nanocompósitos contendo 2,5 e 5,0% de Claytone HT apresentaram valores muito semelhantes de G' .

Novamente, analisando com mais detalhe a região de baixas frequências (0,01-1 rad/s) percebe-se que as curvas apresentam inclinações diferenciadas. Segundo a literatura o valor dessa inclinação também está ligado ao grau de dispersão das lamelas na matriz polimérica. Inclinações menores assinalam um comportamento pseudo-sólido oriundo da formação de uma rede, conforme comentado acima. Certamente, este comportamento precisa ser confrontado com outras técnicas de caracterização como DRX e TEM, principalmente quando se trata de teores crescentes de carga.

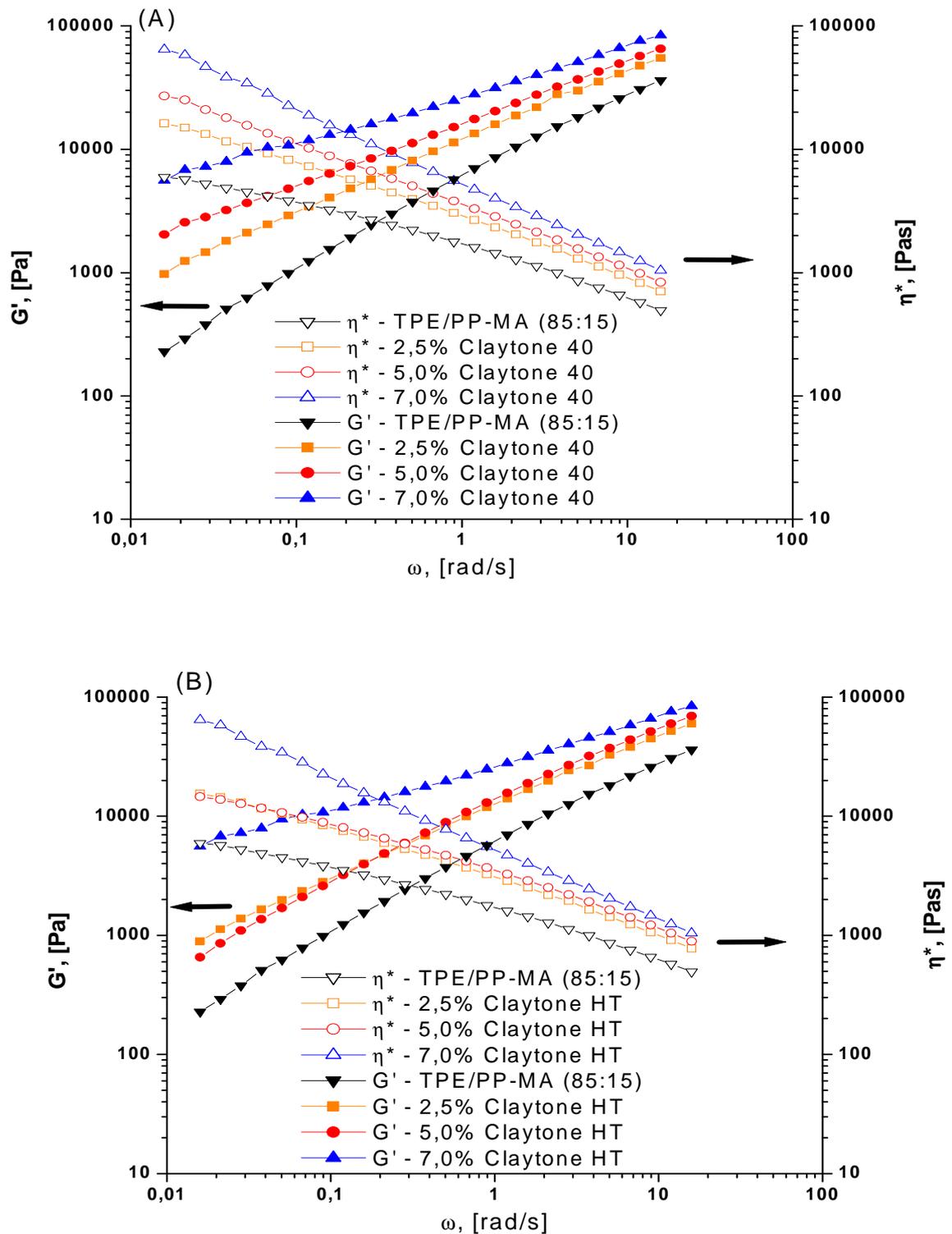


Figura 43: Influência da variação do teor de argila no comportamento no módulo elástico e na viscosidade complexa dos nanocompósitos com PP-MA: (A) Claytone 40; e (B) Claytone HT.

A Figura 44 demonstra o comportamento dos sistemas contendo EPDM-MA como agente interfacial. É interessante notar que os nanocompósitos exibiram comportamentos diferenciados em função da organo-argila utilizado. Assim, os nanocompósitos contendo Claytone 40 não apresentaram variações de módulo elástico e viscosidade complexa em função do teor de argila. Já os nanocompósitos contendo Claytone HT apresentaram aumento de módulo elástico e viscosidade complexa até o teor de 5% de organo-argila. Esta diferença de comportamento pode estar associada à viscosidade do EPDM-MA e a diferença de polaridade das organo-argilas.

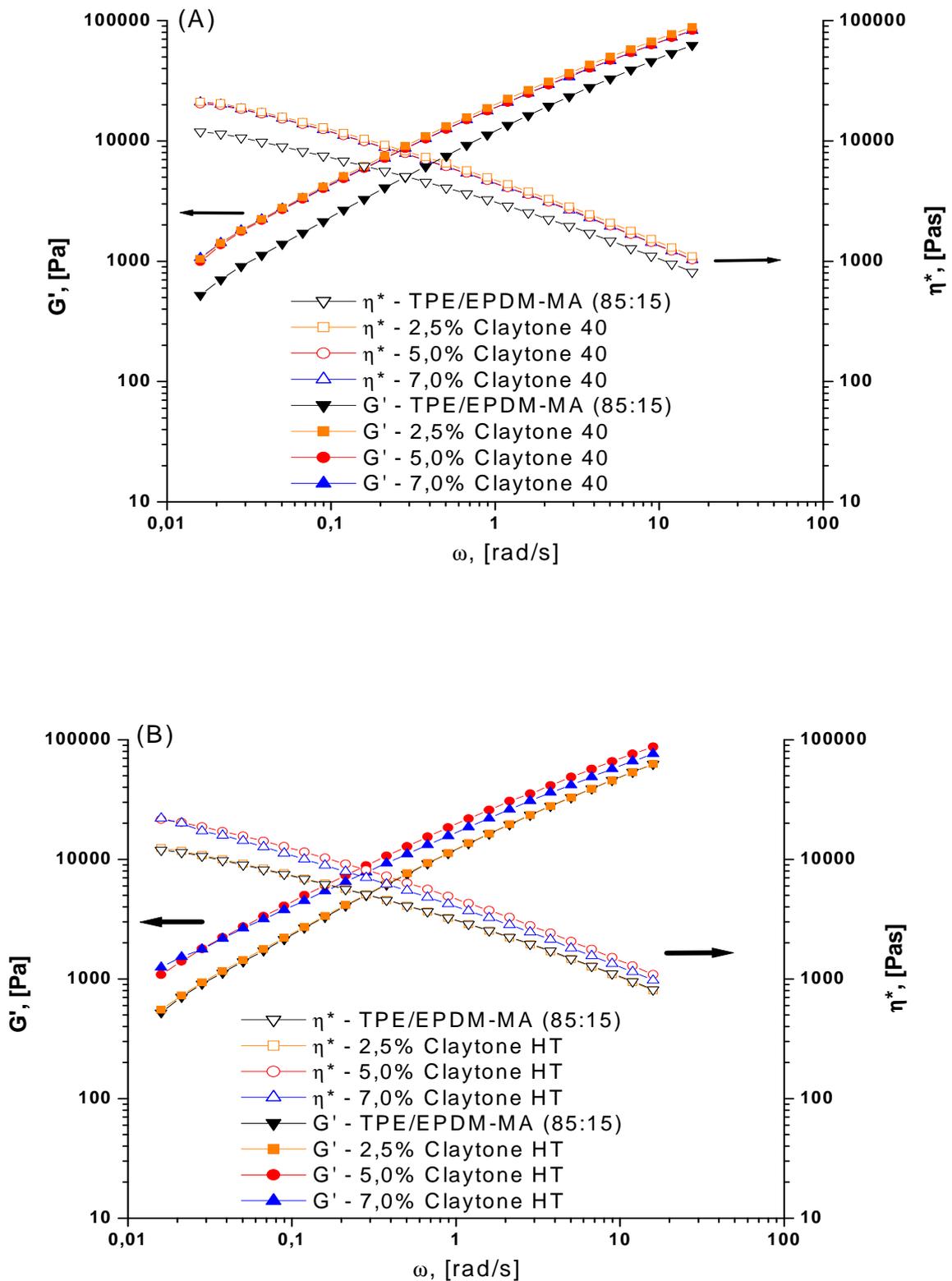


Figura 44: Influência da variação do teor de argila no comportamento no módulo elástico e na viscosidade complexa dos nanocompósitos com EPDM-MA: (A) Claytone 40; e (B) Claytone HT.

4.2.2.4 Propriedade físico-mecânica e mecânica

Quanto às propriedades físico-mecânicas foi constatado que diferentes teores de argila não afetaram a dureza e densidade dos nanocompósitos, como apresentado na Tabela 20.

Tabela 20: Propriedades físico-mecânicas dos compósitos com diferentes teores de argila.

<i>Amostra</i>	<i>Dureza (Shore A/ ShoreD)</i>	<i>Densidade [g/cm³]</i>
TPE/ Claytone 40		
2,5% argila	55 ^(B)	0,88±0,02
5,0% argila	56 ^(B)	0,89±0,00
7,0% argila	56 ^(B)	0,89±0,02
TPE/ Claytone HT		
2,5% argila	55 ^(B)	0,89±0,00
5,0% argila	55 ^(B)	0,89±0,01
7,0% argila	55 ^(B)	0,89±0,02
TPE/Masterbatch (PP-MA/Claytone 40)		
2,5% argila	53 ^(B)	0,86±0,00
5,0% argila	54 ^(B)	0,87±0,05
7,0% argila	54 ^(B)	0,87±0,02
TPE/Masterbatch (PP-MA/Claytone HT)		
2,5% argila	53 ^(B)	0,87±0,01
5,0% argila	54 ^(B)	0,89±0,02
7,0% argila	54 ^(B)	0,89±0,04
TPE/Masterbatch (EPDM-MA/Claytone 40)		
2,5% argila	65 ^(A)	0,87±0,01
5,0% argila	64 ^(A)	0,87±0,03
7,0% argila	64 ^(A)	0,87±0,01
TPE/Masterbatch (EPDM-MA/Claytone HT)		
2,5% argila	64 ^(A)	0,89±0,01
5,0% argila	65 ^(A)	0,90±0,00
7,0% argila	65 ^(A)	0,90±0,01

Nota: (A) Shore A; (B) Shore D

A diferença encontrada na dureza dos sistemas com PP-MA e EPDM-MA está relacionada com o aumento da fase termoplástica e elastomérica, respectivamente.

A propriedade de tração dos nanocompósitos foi determinada em função do teor de argila incorporado ao material como demonstrado na Tabela 21. A adição de Claytone 40 e HT ao

TPE sem a presença dos agentes interfaciais não promoveu mudanças significativas em função de teores crescentes de organo-argila.

A introdução de PP-MA aos nanocompósitos resultou em maiores valores de deformação na ruptura, enquanto que a tensão na ruptura foi mantida, principalmente para teores até 5% de organo-argila. Em contrapartida o módulo secante dos nanocompósitos contendo 5% de Claytone 40 e HT foram maiores frente aos demais. Provavelmente, o teor de 2,5% de organo-argila é baixo para promover mudanças significativas no comportamento mecânico do TPE. Vale ressaltar que o nanocompósito contendo 7% de Claytone 40 teve uma queda notória nas propriedades de tração, o que sugere uma dispersão ineficiente dessa argila na matriz de TPE apesar da presença do PP-MA. De fato, os difratogramas de raios-X mostraram que este compósito conservou uma grande intensidade do pico relativo à distância basal, o que sugere a formação de tactóides. Segundo este mesmo raciocínio os nanocompósitos que não apresentaram picos ou que tinham picos de baixa intensidade nos difratogramas de raios-X tiveram maiores valores de módulo secante, tensão e alongamento na ruptura, confirmando um bom grau de dispersão das organo-argilas, ou seja, sugerindo a formação de estruturas mistas intercaladas/esfoliadas.

Ao contrário da adição do PP-MA, a adição de EPDM-MA ao sistema resultou na queda das propriedades de tração tanto para a Claytone 40 como para Claytone HT. De modo geral conforme aumenta o teor de organo-argila aumenta também a quantidade de EPDM-MA, tendo em vista a composição do *masterbatch* fixada em 3:1 (EPDM-MA/organo-argila). Logo, há um aumento da concentração da fase elastomérica, que resultará na redução da tensão e do módulo, como resultado da menor rigidez do EPDM/EPDM-MA frente ao PP. Tal efeito pode ser preponderante e mascarar o grau de dispersão das organo-argilas, ou ainda, como sugerido anteriormente, a maior viscosidade do EPDM-MA frente ao PP-MA pode estar atrapalhando a interação do anidrido maleico com a organo-argila, de modo que a sua ação não contribua efetivamente para dispersar a organo-argila. Curiosamente, o TPE contendo EPDM-MA e 7% da argila Claytone HT demonstrou melhor comportamento mecânico, o que sugere a formação de estruturas mistas intercaladas/esfoliadas. Na verdade esta hipótese encontra sustentação nos resultados de difração de raios-X.

Tabela 21: Propriedades mecânicas dos nanocompósitos com diferentes teores de argila.

<i>Amostra</i>	$\sigma_{ruptura}$ (MPa)	$E_{ruptura}$ (%)	$E_{secante}$ (MPa)
TPE (PP/EPDM – 50:50)	13,8±0,8	325±31	677±54
TPE/ Claytone 40			
2,5% argila	13,3±0,5	411±25	665±71
5,0% argila	12,8±0,7	439±25	575±59
7,0% argila	12,3±0,4	468±22	554±33
TPE/ Claytone HT			
2,5% argila	14,1±1,7	508±20	521±77
5,0% argila	12,0±0,9	428±15	547±64
7,0% argila	13,1±0,5	443±22	578±42
TPE/Masterbatch (PP-MA/Claytone 40)			
2,5% argila	12,6±0,7	457±20	547±61
5,0% argila	12,2±0,5	480±10	849±91
7,0% argila	9,2±0,2	325±44	282±46
TPE/Masterbatch (PP-MA/Claytone HT)			
2,5% argila	12,9±0,7	463±21	422±79
5,0% argila	12,1±0,7	477±10	1022±76
7,0% argila	15,4±0,7	516±69	783±89
TPE/Masterbatch (EPDM-MA/Claytone 40)			
2,5% argila	12,3±0,8	410±31	425±74
5,0% argila	10,4±0,3	285±34	477±53
7,0% argila	9,4±0,4	294±37	452±62
TPE/Masterbatch (EPDM-MA/Claytone HT)			
2,5% argila	11,0±0,4	423±31	451±74
5,0% argila	10,9±0,9	339±22	450±83
7,0% argila	15,0±0,4	546±17	758±82

Nota: legenda (σ = tensão; ε = deformação; E = módulo; E secante = 1% de deformação).

4.2.2.5 Cristalinidade

A adição de pequenas partículas de argila na matriz polimérica pode atuar como agente nucleante para a cristalização da matriz ^[59], além de alterar a morfologia cristalina deste material. Por essa razão foi realizada análise de DRX utilizando a faixa de $10 \leq 2\theta \leq 40$, somente para discutir a possibilidade de mudança na estrutura e não sobre a extensão da dispersão da argila.

Os difratogramas das amostras TPE/argila contendo diferentes teores de argila estão ilustrados na Figura 45. A adição de elevados teores de argila Claytone 40 a matriz de TPE promoveu o decréscimo da intensidade e definição dos picos de difração indicando a redução da cristalinidade. Inclusive, ocorreu o desaparecimento de um pico de difração para teor acima de 5% de Claytone HT, intensificando a característica de picos alargados em função do aumento do halo amorfo.

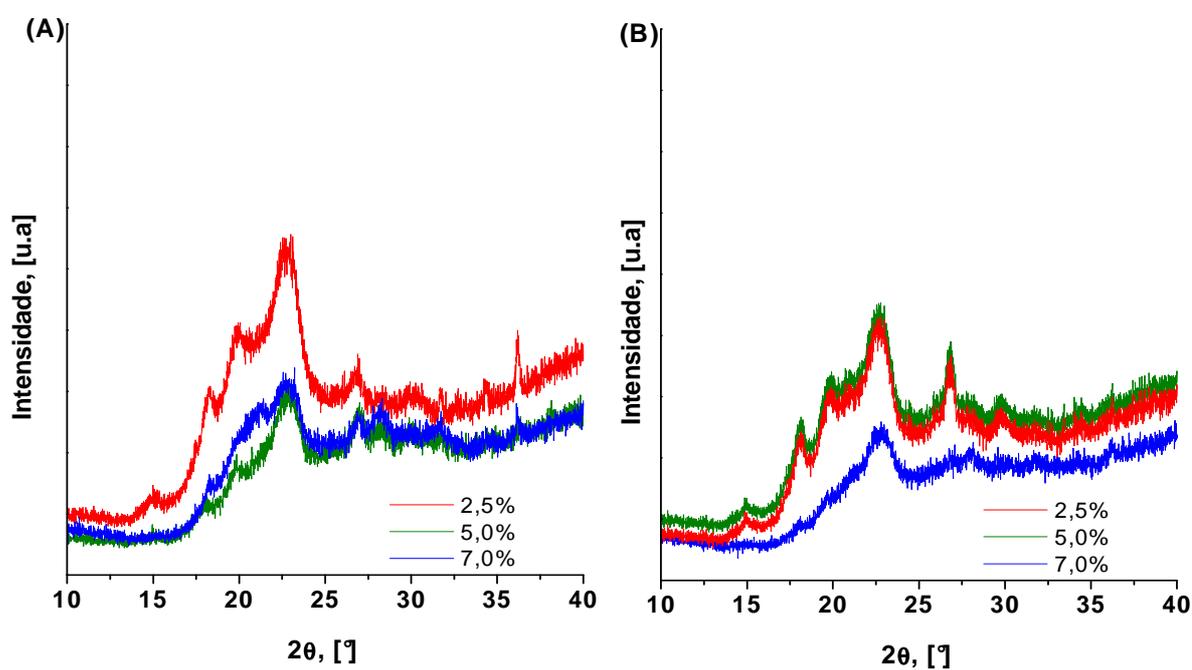


Figura 45: Difratogramas dos nanocompósitos sem agente interfacial: (A) TPE/Claytone 40; e (B) TPE/Claytone HT.

Os difratogramas deconvoluídos em picos e halos com o auxílio do programa Fityk, utilizando-se ajuste Gaussiano estão ilustrados nas Figuras 46.

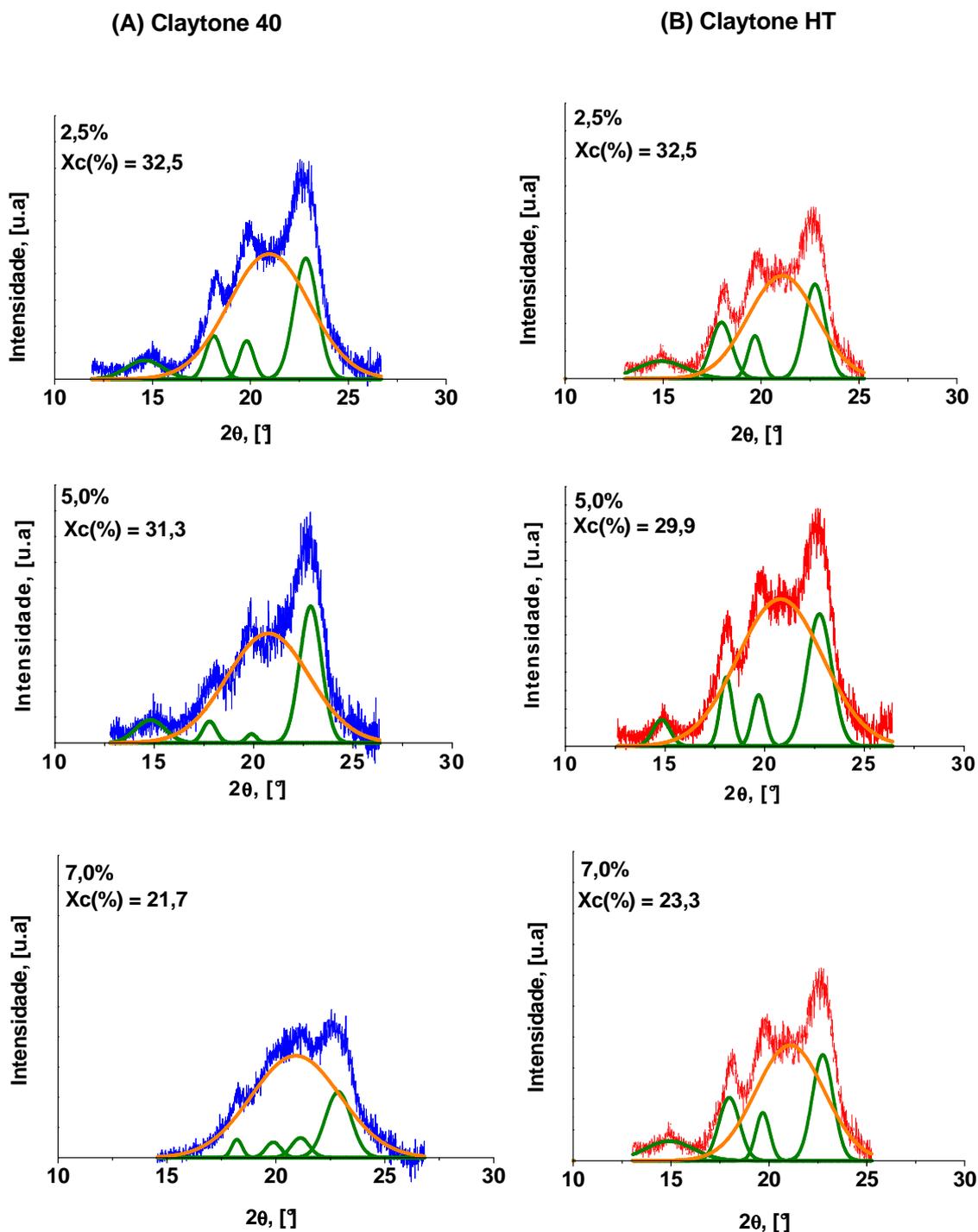


Figura 46: Deconvoluções dos picos de difração das amostras: (A) TPE/Claytone 40; e (B) TPE/Claytone HT.

Os picos foram deconvoluídos de forma a identificar as alterações ocorridas na estrutura cristalina. Foi observado a redução da intensidade e um perfil mais alargado para os picos característicos da fase cristalina, além do aumento do halo amorfo em função da adição de diferentes teores de argila. Como consequência ocorreu o deslocamento dos picos, além da redução da área dos mesmos, como demonstrado na Tabela 22.

Tabela 22: Dados da deconvolução dos picos cristalinos e halo amorfo das amostras de TPE/Claytone HT e TPE/Claytone 40 com diferentes teores de argila.

<i>Deconvolução</i>	Claytone 40		Claytone HT	
	<i>2,5%</i>		<i>2,5%</i>	
	Área [u.a]	Centro [°]	Área [u.a]	Centro [°]
<i>1º Pico</i>	165,36	14,59	195,95	14,91
<i>2º Pico</i>	169,65	18,12	270,14	17,98
<i>3º Pico</i>	133,11	19,80	137,74	19,69
<i>4º Pico</i>	690,73	22,83	459,81	22,75
<i>Halo amorfo</i>	2451,55	20,96	1631,74	21,08
Xc (%)	32,5		39,9	
<i>Deconvolução</i>	<i>5,0%</i>		<i>5,0%</i>	
	Área [u.a]	Centro [°]	Área [u.a]	Centro [°]
	<i>1º Pico</i>	83,02	14,80	77,62
<i>2º Pico</i>	35,80	17,78	143,86	18,08
<i>3º Pico</i>	11,00	19,89	112,52	19,71
<i>4º Pico</i>	363,88	22,85	551,32	22,75
<i>Halo amorfo</i>	1104,52	20,74	2121,08	20,78
Xc (%)	31,3		29,9	
<i>Deconvolução</i>	<i>7,0%</i>		<i>7,0%</i>	
	Área [u.a]	Centro [°]	Área [u.a]	Centro [°]
	<i>1º Pico</i>	36,29	18,21	5,60
<i>2º Pico</i>	43,46	19,88	-	-
<i>3º Pico</i>	67,79	21,13	30,36	21,14
<i>4º Pico</i>	321,12	22,87	257,06	22,73
<i>Halo amorfo</i>	1722,41	20,92	982,30	21,63
Xc (%)	21,7		23,3	

Os resultados obtidos estão em acordo com Nam et al. [59], que sugerem que a adição de partículas de argila reduzem a mobilidade da fase semi-cristalina do polipropileno em função do espaço reduzido promovido pela intercalação do polímero entre as lamelas de argila. Sem esquecer-se da fase elastomérica presente na matriz que também colabora na redução dessa mobilidade. A redução da mobilidade dessas cadeias pode ocasionar a desorganização e deformidade dos cristalitos, reduzindo o grau de cristalinidade e a forma cristalina.

Será observado mais adiante que alguns dos valores obtidos entram em conflito com os resultados obtidos pela análise térmica. Vale ressaltar que a difração de raios-X é considerada uma técnica analítica primária, uma vez que é realizada a partir da medição direta da fração cristalina da amostra. Enquanto que a determinação de cristalinidade por DSC é considerada como analiticamente secundária, onde a cristalinidade é obtida através da entalpia de fusão (ΔH_m). Os resultados que apresentaram essa discrepância pode ter origem na diferença de técnica, tendo em vista que a DRX possui maior sensibilidade ao detectar as alterações na morfologia, ao contrário do DSC, que se baseia somente em diferenças da entalpia [60].

Quanto aos nanocompósitos contendo o *masterbatch*, foi observada uma tendência de elevação do grau de cristalinidade conforme o aumento do teor de argila. Neste caso, observou-se que os sistemas contendo Claytone HT apresentaram valores ligeiramente mais elevados que a Claytone 40 para teores iguais a 2,5 e 5%, sinalizando a influência do tipo de argila utilizada. Contudo, foi verificado que com 7%, não foi observada mais diferença no grau de cristalinidade entre ambas as argila demonstrando que a influência sobre o domínio cristalino se faz pela quantidade de carga presente no sistema. Com a exceção dos sistemas contendo 5% de argila utilizando o EPDM-MA como agente interfacial que foi observado uma considerável queda no grau de cristalinidade, fugindo da tendência citada acima. As Figuras 47 e 48 representam esse comportamento.

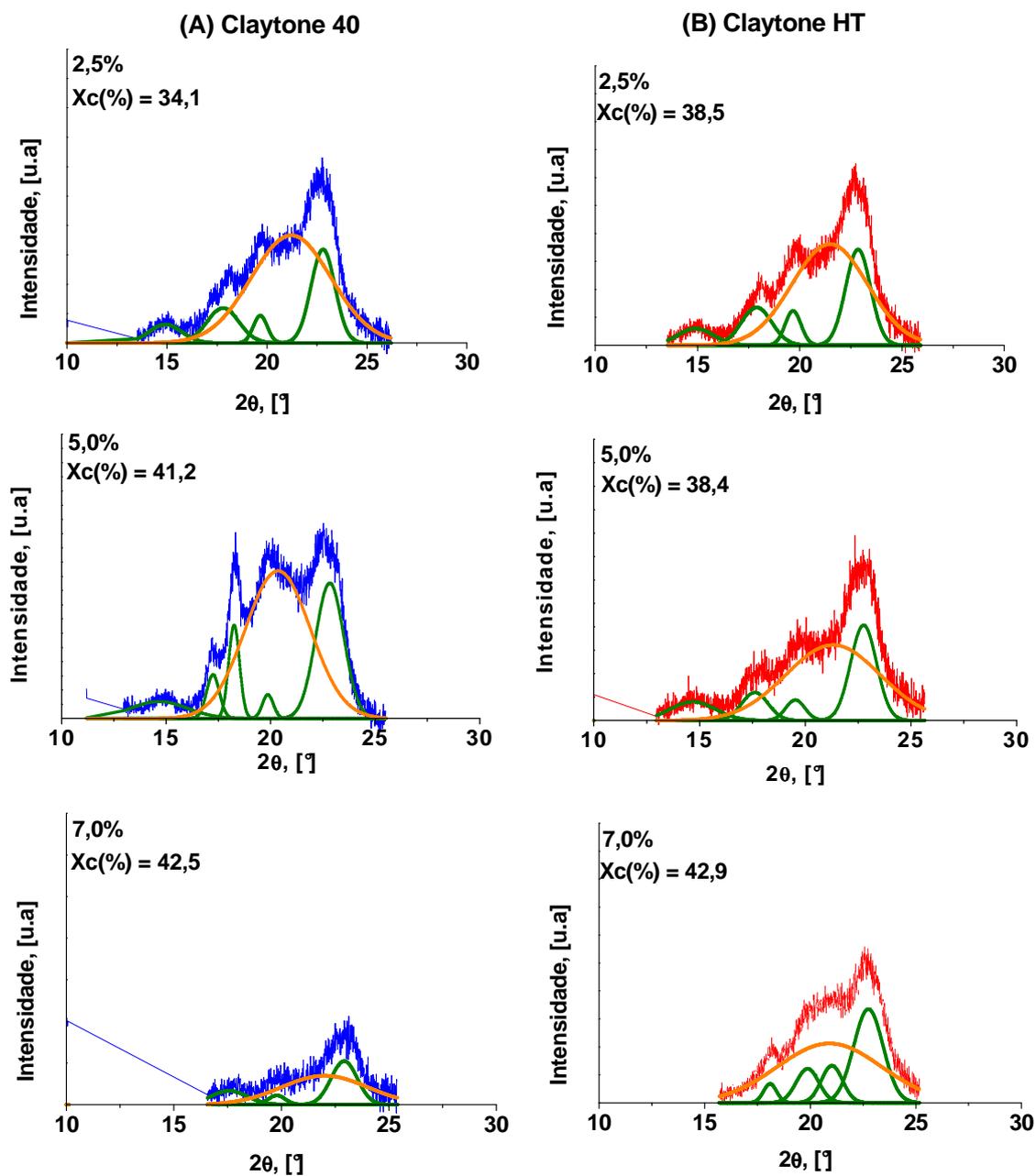


Figura 47: Deconvoluções dos picos de difração das amostras contendo PP-MA como agente interfacial e argila: (A) Claytone 40; e (B) Claytone HT.

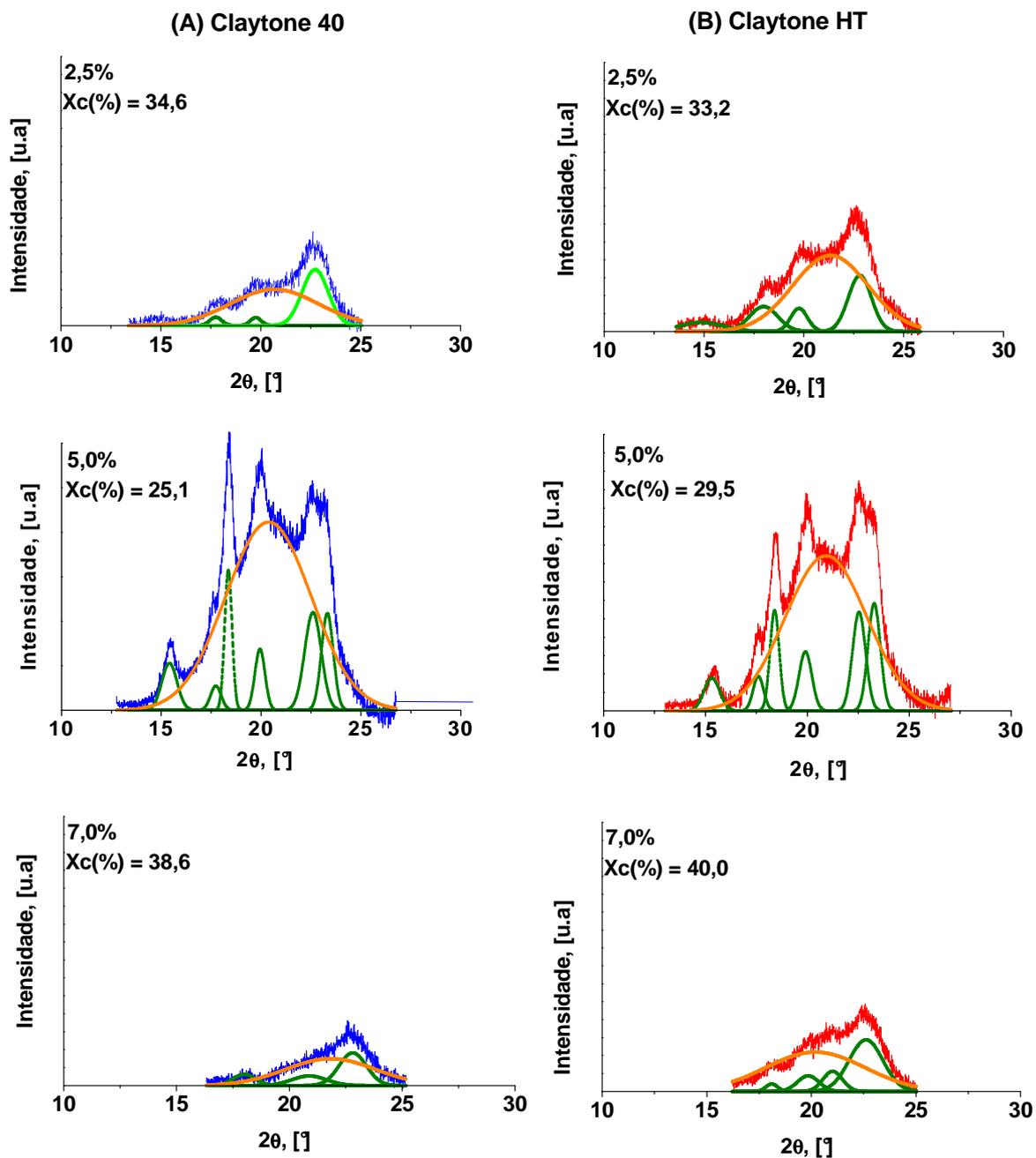


Figura 48: Deconvoluções dos picos de difração das amostras contendo EPDM-MA como agente interfacial e argila: (A) Claytone 40; e (B) Claytone HT.

As Tabelas 23 e 24 demonstram as características observadas nas deconvoluções dos picos da fase PP. Foi verificado o desaparecimento de picos, redução da intensidade de difração e deslocamento dos mesmos, demonstrando a alterações na estrutura cristalina do nanocompósito.

Tabela 23 Dados da deconvolução dos nanocompósitos contendo PP-MA como agente interfacial e diferentes teores de argila.

<i>Deconvolução</i>	Claytone 40		Claytone HT	
	<i>2,5%</i>		<i>2,5%</i>	
	Área [u.a]	Centro [°]	Área [u.a]	Centro [°]
<i>1° Pico</i>	129,53	14,91	130,5	14,90
<i>2° Pico</i>	239,27	17,80	252,90	17,89
<i>3° Pico</i>	82,15	19,66	120,04	19,67
<i>4° Pico</i>	478,38	22,80	522,51	22,85
<i>Halo amorfo</i>	1835,02	21,21	1671,33	21,47
<i>Xc (%)</i>	<i>34,1</i>		<i>38,5</i>	
<i>Deconvolução</i>	<i>5,0%</i>		<i>5,0%</i>	
	Área [u.a]	Centro [°]	Área [u.a]	Centro [°]
	<i>1° Pico</i>	201,71	14,66	106,27
<i>2° Pico</i>	118,92	17,24	93,78	17,62
<i>3° Pico</i>	214,12	18,25	49,92	19,53
<i>4° Pico</i>	53,92	19,86	313,43	22,76
<i>5° Pico</i>	800,93	22,82	-	-
<i>Halo amorfo</i>	2023,24	20,34	900,81	21,31
<i>Xc (%)</i>	<i>41,2</i>		<i>38,4</i>	
<i>Deconvolução</i>	<i>7,0%</i>		<i>7,0%</i>	
	Área [u.a]	Centro [°]	Área [u.a]	Centro [°]
	<i>1° Pico</i>	-	-	52,75
<i>2° Pico</i>	70,97	17,56	163,29	19,87
<i>3° Pico</i>	22,25	19,78	167,63	21,03
<i>4° Pico</i>	160,17	22,92	585,29	22,75
<i>Halo amorfo</i>	349,03	22,00	1317,19	20,91
<i>Xc (%)</i>	<i>42,5</i>		<i>42,8</i>	

Tabela 24 Dados da deconvolução dos nanocompósitos contendo EPDM-MA como agente interfacial e diferentes teores de argila.

<i>Deconvolução</i>	Claytone 40		Claytone HT	
	<i>2,5%</i>		<i>2,5%</i>	
	Área [u.a]	Centro [°]	Área [u.a]	Centro [°]
<i>1° Pico</i>	-	-	139,64	14,86
<i>2° Pico</i>	35,50	17,74	246,73	17,98
<i>3° Pico</i>	30,72	19,75	135,31	19,76
<i>4° Pico</i>	510,45	22,72	453,52	22,81
<i>Halo amorfo</i>	1111,18	20,67	1998,16	21,33
<i>Xc (%)</i>	<i>34,6</i>		<i>33,2</i>	
<i>Deconvolução</i>	<i>5,0%</i>		<i>5,0%</i>	
	Área [u.a]	Centro [°]	Área [u.a]	Centro [°]
	<i>1° Pico</i>	222,39	15,42	172,12
<i>2° Pico</i>	94,95	17,72	121,82	17,60
<i>3° Pico</i>	380,17	18,36	311,29	18,40
<i>4° Pico</i>	235,16	19,93	252,49	19,91
<i>5° Pico</i>	495,39	22,58	432,33	22,54
<i>6° Pico</i>	417,59	23,30	442,19	23,28
<i>Halo amorfo</i>	5633,14	20,49	4218,03	20,92
<i>Xc (%)</i>	<i>25,1</i>		<i>29,5</i>	
<i>Deconvolução</i>	<i>7,0%</i>		<i>7,0%</i>	
	Área [u.a]	Centro [°]	Área [u.a]	Centro [°]
	<i>1° Pico</i>	-	-	29,02
<i>2° Pico</i>	78,76	18,00	112,21	19,84
<i>3° Pico</i>	102,97	20,88	130,57	21,01
<i>4° Pico</i>	276,19	22,81	580,92	22,61
<i>Halo amorfo</i>	742,07	21,82	1303,61	20,18
<i>Xc (%)</i>	<i>38,6</i>		<i>40,0</i>	

A Tabela 25 reúne os resultados encontrados para a temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão cristalina (T_m), entalpia de fusão (ΔH_m), bem como o valor calculado para o grau de cristalinidade. O grau de cristalinidade (X_c) das misturas foi calculado como demonstrado na Equação 5 da seção 3.2.2.4.7.

Tabela 25: Propriedades térmicas dos nanocompósitos com diferentes teores de argila.

<i>Amostra</i>	<i>T_c</i> [°C]	<i>T_m</i> [°C]	<i>ΔH_{mist}</i> [J/g]	<i>X_c</i> [%]
TPE/ Claytone 40				
2,5% argila	112	160	36,3	34,7
5% argila	114	159	35,4	31,3
7% argila	113	159	39,3	37,6
TPE/ Claytone HT				
2,5% argila	111	163	37,9	36,3
5% argila	115	159	32,8	33,9
7% argila	113	158	41,7	39,9
TPE/Masterbatch (PP-MA/Claytone 40)				
2,5% argila	113	159	26,1	31,2
5% argila	113	159	36,4	43,5
7% argila	111	161	32,8	39,2
TPE/Masterbatch (PP-MA/Claytone HT)				
2,5% argila	113	158	27,1	32,4
5% argila	113	158	33,6	40,2
7% argila	111	161	39,1	46,8
TPE/Masterbatch (EPDM-MA/Claytone 40)				
2,5% argila	115	158	27,2	32,6
5% argila	113	158	22,0	26,7
7% argila	112	158	29,6	35,4
TPE/Masterbatch (EPDM-MA/Claytone HT)				
2,5% argila	113	158	25,9	31,1
5% argila	113	158	28,0	33,5
7% argila	112	158	28,1	33,6

Não foram observadas diferenças significativas quanto à temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de fusão (T_m), sendo os valores praticamente semelhantes, independente do teor e do tipo de argila presente.

Assim como verificado na difração de raios-X o grau de cristalinidade dos nanocompósitos com PP-MA foi mais elevado. Provavelmente, a menor viscosidade do PP-MA frente ao EPDM-MA facilita o movimento das cadeias de PP, favorecendo o processo de cristalização. Além, é claro do enriquecimento da fase semi-cristalina dos nanocompósitos contendo PP-MA.

Quanto aos sistemas com EPDM-MA foi observado que os valores de X_c foram bem próximos, com exceção da amostra contendo 5% de Claytone 40 que apresentou uma significativa queda do seu valor.

4.3. Reprocessabilidade

Observando-se os resultados obtidos, foi verificado que a adição de 5% de argila para a obtenção de nanocompósitos de PP/EPDM resultou em valores mais elevados de distâncias basais (d_{001}) e em determinadas situações na não detecção do pico de difração, além de um ligeiro aumento do módulo secante. Diante desse melhor balanço de tipo de estrutura obtida e propriedades, esse sistema foi utilizado para o estudo da reprocessabilidade. As amostras foram submetidas a 3 ciclos de injeção e avaliadas quanto à resistência à tração.

Através dos resultados obtidos, foi possível verificar que as amostras mantiveram as propriedades necessárias para o seu reuso na produção de materiais para a indústria de artefatos de automóveis, elétricos. Dessa forma, é possível minimizar a quantidade desses resíduos no meio ambiente, reaproveitando-os sucessivas vezes.

As Figuras 49-52 ilustram o comportamento das amostras quando submetidas a 3 ciclos de injeção. Observou-se que a matriz de TPE praticamente manteve sua tensão na ruptura, o que indicou que não ocorreu a degradação da cadeia da fase PP.

Nos sistemas utilizando PP-MA como agente interfacial, observou-se o aumento da tensão na ruptura após o segundo ciclo, mantendo-se inalterado após a 3^o etapa de injeção, levando em consideração o desvio padrão que foi baixo. Esse comportamento foi visualizado para a Claytone HT, enquanto que a Claytone 40 tendeu a manter constante a tensão na ruptura no 2^o ciclo e aumentar levemente a tensão no 3^o ciclo. Os valores finais das tensões foram bem próximos, não havendo ao final do último ciclo diferença de uma argila para a outra como ilustrado na Figura 49.

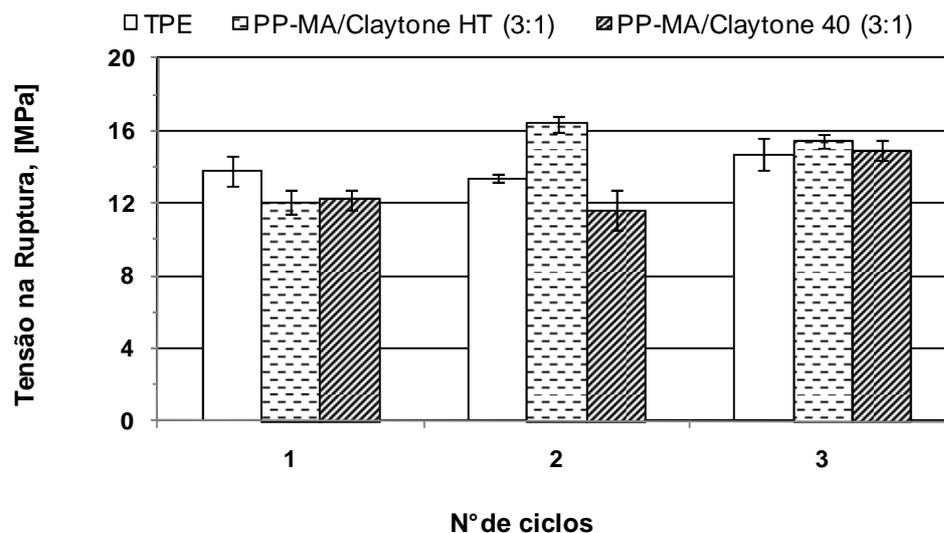


Figura 49: Tensão na ruptura em função do número de ciclos de injeção dos nanocompósitos contendo 5% de argila e PP-MA como agente interfacial.

Para os sistemas com EPDM-MA, foi constatado que a Claytone HT manteve sua tensão constante no 2º ciclo, sofrendo um aumento para a última etapa de injeção. Ao contrário da Claytone 40 que apresentou um ligeiro aumento no 2º ciclo e manteve inalterado o valor da tensão no 3º ciclo, como observado na Figura 50.

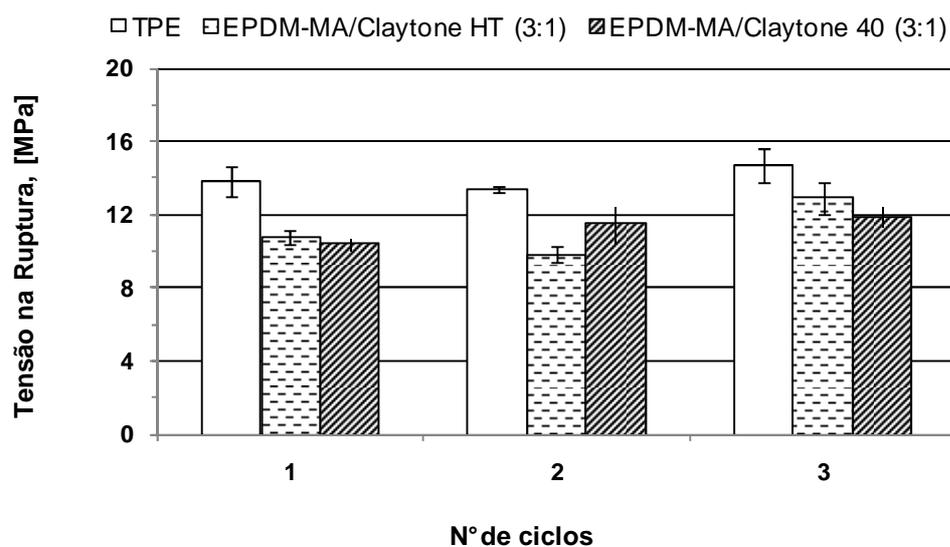


Figura 50: Tensão na ruptura em função do número de ciclos de injeção dos nanocompósitos contendo 5% de argila e EPDM-MA como agente interfacial.

Quanto à deformação na ruptura, observou-se que o TPE teve um ligeiro aumento a partir do 3º ciclo. Em relação ao sistema com PP-MA/Claytone HT, foi verificado um súbito aumento seguido de queda referente ao 2º e 3º ciclo, respectivamente. Esse comportamento indica a possível degradação da fase PP, resultando no decréscimo da deformação. Ao contrário do PP-MA/Claytone 40 que teve um aumento significativo a partir do 3º ciclo.

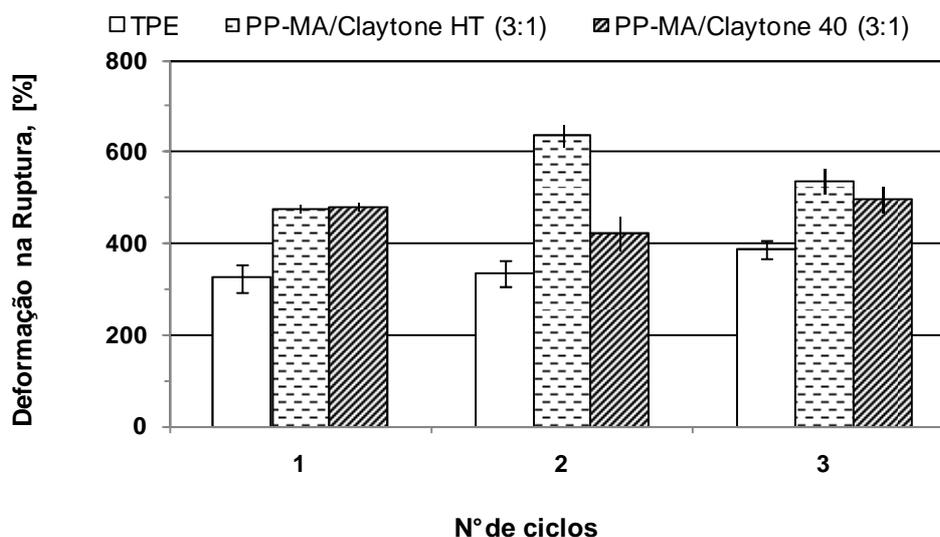


Figura 51: Deformação na ruptura em função do número de ciclos de injeção dos nanocompósitos contendo 5% de argila e PP-MA como agente interfacial.

Sistemas com EPDM-MA apresentaram aumento da deformação a partir do 3º ciclo independente do tipo de argila presente.

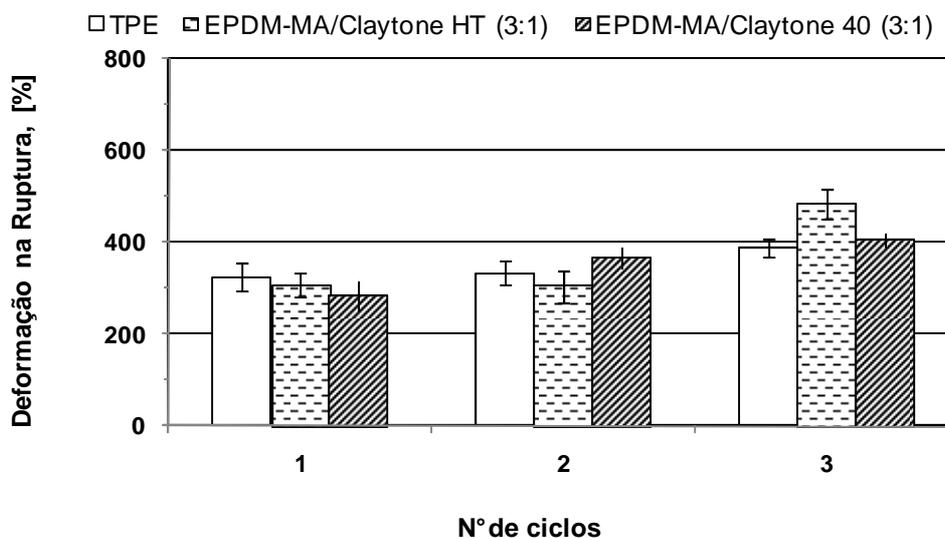


Figura 52: Deformação na ruptura em função do número de ciclos de injeção dos nanocompósitos contendo 5% de argila e EPDM-MA como agente interfacial.

De modo geral foi constatada a viabilidade de reprocessamento dos nanocompósitos, pelo menos até o 3º ciclo, tendo em vista a proximidade dos valores de tensão e de deformação na ruptura. Certamente, foram observadas variações de limitada magnitude que podem ser atribuídas à degradação e à reticulação tanto da fase PP como da fase EPDM em função da ação combinada do calor e do cisalhamento. Há ainda a possibilidade de ter ocorrido modificações na morfologia, isto é, no grau de dispersão das organo-argilas. Para tanto se faz necessária a realização de novas análises de DR-X.

5. CONCLUSÃO

Com base nos resultados apresentados nesse estudo, chegaram-se as seguintes conclusões:

- A melhor composição de nanocompósito obtido com possível estrutura esfoliada foi com o sistema contendo TPE/masterbatch na proporção 80:20, utilizando como concentrado PP-MA/Claytone HT ou 40 - 3:1 e 5% de argila. Contudo, a confirmação dessa estrutura só pode ser realizada mediante microscopia eletrônica de transmissão (MET).
- Embora tenham apresentados algumas diferenças quanto a cristalinidade e propriedades reométricas, de modo geral não houve diferenças significativas entre as argilas Claytone HT (1 cadeia C16-C18) e Claytone 40 (2 cadeias C16-C18).
- Todos os *masterbatches* revelam picos alargados e de baixíssima intensidade quando comparados a argila pura nos difratogramas de raios-X, sendo possível esperar a obtenção de uma estrutura mista, ou seja, parcialmente intercalada/esfoliada.
- É essencial a presença de grupamentos polares capazes de melhorar a força de adesão da argila na matriz. A ausência dessas moléculas na matriz de TPE não favoreceu a interação efetiva entre a superfície polar da argila, sendo visualizado nos sistemas TPE/argila organofílica. Foi verificada elevada intensidade de difração sugerindo a obtenção de microcompósito com presença de tactóides que restringiram a mobilidade da cadeia da fase PP o que, conseqüentemente, reduziu a cristalinidade.
- Das três razões de *masterbatches* utilizadas na matriz de TPE, foi possível concluir que a proporção 3:1 apresentou maior grau de intercalação e possível esfoliação em duas amostras de nanocompósitos com proporção de TPE/Masterbatch 80:20.
- Dos dois agentes interfaciais utilizados foi verificado que o PP-MA apresentou maior grau de intercalação e/ou esfoliação. Esse fenômeno de intercalação possivelmente pode estar relacionado à menor viscosidade do PP-MA quando comparado ao EPDM-MA, que propiciou um maior grau de difusão da matriz polimérica entre as lamelas.

- Teores crescentes de argila reduzem a cristalinidade dos nanocompósitos, sendo este comportamento mais perceptível para os sistemas sem agente interfacial (AI).
- Os nanocompósitos obtidos preservaram a característica de reprocessabilidade inerente ao TPE.

6. SUGESTÃO

- Avaliar o tipo de estrutura obtida por meio da microscopia eletrônica de transmissão (MET).
- Utilizar diferentes sistemas de vulcanização para avaliar a influência no tipo de estrutura obtida, além de verificar o desempenho mecânico.
- Realizar misturas de TPE/masterbatch na proporção 80:20 com a razão de 3:1 de PP-MA/Claytone HT em extrusora dupla-rosca, para aumentar a dispersão de carga na matriz.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- [1] DERI, G.; LAFLEUR, P. G.; DUBOIS, C. The influence of matrix viscosity and composition on the morphology, rheology, and mechanical properties of thermoplastic elastomer nanocomposites based on EPDM/PP. **Polymer Composites**, v. 29, p. 1301-1309, 2008.
- [2] DONG, Y.; BHATTACHARYYA, D. Effects of clay type, clay/compatibiliser content and matrix viscosity on the enhancement of mechanical properties of polypropylene/organoclay nanocomposites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, pp. 1177-1191, 2008.
- [3] NJUGUNA, J.; PIELICHOWSKI, K.; DESAI, S. Nanofiller-reinforced polymer nanocomposites. **Polymers for Advanced Technologies**. v. 19, P. 947–959, 2008.
- [4] SENGUPTA, R.; CHAKRABORTY, S.; BANDYOPADHYAY, S.; DASGUPTA, S.; MUKHOPADHYAY, R.; AUDDY, K.; DEURI, A.S. A Short review on rubber/clay nanocomposites with emphasis on mechanical properties. **Polymer Engineering and Science**, v. 47, p. 1956-1974, 2007.
- [5] PASCUAL, J.; FAGES, E.; FENOLLAR, O.; GARCÍA, D.; BALART, R. Influence of the compatibilizer/nanoclay ratio on final properties of polypropylene matrix modified with montmorillonite-based organoclay. **Polymer Bulletin**, v. 62, p. 367–380, 2009.
- [6] ESTEVES, A. C. C.; TIMMONS, A. B.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, v. 27, p. 798-806, 2004.
- [7] JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, p. 281-288, 2005.

[8] TJONG, S.C. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. **Materials Science and Engineering**, v.53, p.73–197, 2006.

[9] SILVA, R. F. **Estudo de caracterização de pós nanoestruturados de fosfato de cálcio /SiO₂n para aplicações biomédicas**. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Departamento de Engenharia mecânica, Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC, Joinville.

[10] COELHO, A. C. V. P. S. S.; SANTOS, H. S. S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. **Química Nova**, v. 20, p. 1282-1294, 2007.

[11] ESCOBAR, W. G.; ARROYO, A. B.; ZHANG, J. Polymer nanocomposites: synthetic and natural fillers – a review. **Maderas. Ciencia y tecnología**, v. 7, n. 3, p. 159-178, 2005.

[12] LEBARON, P. C.; WANG, Z.; PINNAVAIA, T. J. **Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview**. **Applied Clay Science**, v. 15, p. 11-29, 1999.

[13] ZARBIN, A. J. G. Química de (nano) materiais. **Química Nova**, v. 30, Suplemento, S1-S11, 2007.

[14] KHARCHENKO, S. B.; DOUGLAS, J. F.; OBRZUT, J.; GRULKE, E. A.; MIGLER, K. B. Flow-induced properties of nanotube-filled polymer materials. **Nature Materials**, v. 3, p. 564-568, 2004.

[15] COUTO, G. G. **Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de carbono**. 2006. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

[16] SOUZA, A. G. F.; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. **Química Nova**, v.30, p. 1-9, 2007.

- [17] FONSECA, M. G.; AIROLDI, C. Híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de filossilicatos com organossilanos. **Química Nova**, v. 26, p. 699-707, 2002.
- [18] ZENG, Q. H., YU, A. B.; LU, G. Q.; PAUL, D. R. Clay-Based Polymer Nanocomposites: Research and Commercial Development. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v.5, p. 1574–1592, 2005.
- [19] NGUYEN, Q. T.; BAIRD, D. G. Preparation of polymer–clay nanocomposites and their properties. **Advances in Polymer Technology**, v. 25, p. 270–285, 2006.
- [20] DUBOIS, P.; ALEXANDRE, M. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, v.28, p. 1-62, 2000.
- [21] BOCKSTALLER, M. R.; MICKIEWICZ, R. A.; THOMAS, E. L. Block copolymer nanocomposites: perspectives for tailored functional materials. **Advanced Materials**, v. 17, p. 1331-1349, 2005.
- [22] PAYNE, M. T.; RADER, C. P. **Thermoplastic elastômeros: a rising star**. In: *Elastomer technology handbook*; Cheremisinoff, N. P. (Ed). Cap. 14, p. 558-593.
- [23] CHAKRABORTY, P.; GANGULY, A.; MITRA, S.; BHOWMICK, A.K. Influence of phase modifiers on morphology and properties of thermoplastic elastomers prepared from ethylene propylene diene rubber and isotactic polypropylene. **Polymer Engineering & Science**, v. 48, p 477-489, 2008.
- [24] SOARES, B. G.; OLIVEIRA, P. J. Efeito da compatibilização da mistura NBR/EVA sobre sua morfologia de fase co-contínua. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, p. 28-35, 2003.
- [25] ALMEIDA, M. S. M. **Compatibilização reativa de misturas NBR/PP vulcanizadas dinamicamente**. 2003. (Exame de qualificação de doutorado) - Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

- [26] GUERRA, B. B.; FURTADO, C. R. G.; COUTINHO, F. M. B. Avaliação reológica de elastômeros e suas composições. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.14, p. 289-294, 2004.
- [27] KARAKAYA, N.; ERSOY, O. G.; ORAL, M. A.; GONUL, T.; DENIZ, V. Effect of different fillers on physical, mechanical, and optical properties of styrenic-based thermoplastic elastomers. **Polymer Engineering and Science**, v. 50, p 677-688, 2010.
- [28] MUSTAFA ÖKSÜZ, M.; EROGLU, M.; YILDIRIM, H. S. Effect of talc on the properties of polypropylene/ethylene/propylene/diene terpolymer blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, p. 3033-3039, 2006.
- [29] LIFF, S. M.; KUMAR, N.; MCKINLEY, G. H. High-performance elastomeric nanocomposites via solvent-exchange processing. **Nature Materials**, v.6, p.76-83, 2007.
- [30] BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. Efeito de sais quaternários de amônio e de argila organofílica na estabilidade térmica e na inflamabilidade de nanocompósitos de polietileno de alta densidade. **Revista Eletrônica de Materiais e processos**, v.1, p. 50-57, 2006.
- [31] RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer / layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v.28, p. 1539-1641, 2003.
- [32] FROUNCHI, M.; DADBIN, S.; SALEHPOUR, Z.; NOFERESTI, M. Gas barrier properties of PP/EPDM blend nanocomposites. **Journal of Membrane Science**, v.282, p.142-148, 2006.
- [33] GRIGORYEVA, O. P., KARGERKOC SIS, J. Melt grafting of maleic anhydride onto an ethylene - propylene-diene terpolymer (EPDM), **European Polymer Journal**, v. 36, p. 1419-1429, 2000.
- [34] CANEVAROLO JR, S.V. **Técnicas de caracterização**. 1ª Edição. São Paulo: Artiber Editora, 2003.

[35] ISO 1133. *Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and the volume-flow rate (MVR) of thermoplastic.*

[36] ASTM D5630 – 06. *Standard Test Method for Ash Content in Plastics.*

[37] FORNES, T.D., YOON, P.J., KESKKULA, H., PAUL, D.R. Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight, **Polymer**, v. 42, p. 9929-9940, 2001.

[38] DIN 53504. *Determination of ultimate tensile strength, tensile strength, elongation at failure and stress values by a tensile test.*

[39] ASTM D2240-05. *Standard test method for rubber property-durometer hardness.*

[40] ASTM D 792-91. *Standard test methods for density and specific gravity (relative density) of plastic by displacement.*

[41] CASTEL, C. D. **Estudo sobre compatibilizantes em nanocompósitos de polipropileno-montmorilonita.** 2008. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

[42] Xie, W.; Gao, Z.; Pan, W.P.; Hunter, D.; Singh, A.; Vaia, R. Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite. **Chemistry of Materials**, v. 13, p. 2979-2990, 2001.

[43] PAIVA, L. B.; DÍAZ, F. R. V.; MORALES, A. R. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, p. 213-226, 2008.

[44] SEMENOV, A.N., RUBINSTEIN, M. Dynamics of entangled associating polymers with large aggregates. **Macromolecules**, v. 34, p. 1058-1068, 2001.

[45] REICHERT P., NIZT H., KLINKE S., BRANDSCH R., THOMANN R., MÜLHAUPT R. Poly(propylene)/organoclay nanocomposite formation: influence of compatibilizer

functionality and organoclay modification. **Macromolecular Materials Engineering**, v. 275, p. 8-17, 2000.

[46] AHMADI, S. J.; HUANG, Y. Fabrication and physical properties of EPDM–organoclay nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 65, p. 1069-1076, 2005.

[47] AHMADI, S. J.; HUANG, Y.; LI, W. Synthesis of EPDM/organoclay nanocomposites: effect of the clay exfoliation on structure and physical properties. **Iranian Polymer Journal**, v. 13, p. 415-422, 2004.

[48] AUSTIN, J. R.; KONTOPOULOU, M. Effect of organoclay content on the rheology, morphology, and physical properties of polyolefin elastomers and their blends with polypropylene. **Polymer Engineering and Science**, v. 46, p. 1491-1501, 2006.

[49] SHU-YING, G.; REN, J.; QIN-FENG, W. Rheology of poly(propylene)/clay nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, V. 91, p. 2427–2434, 2004.

[50] KRISHNAMOORTI, R.; REN, J.; SILVA, A. S. Shear response of layered silicate nanocomposites. **Journal of Chemical Physics**, v. 114, p.4968-4973, 2001.

[51] SOLOMON, M. J.; ALMUSALLAM, A. S.; SEEFELDT, K. F.; SOMWANGTHANAROL, A.; VARADAN, P. Rheology of polypropylene/clay hybrid materials. **Macromolecules**, v. 34, p. 1864-1872, 2001.

[52] LEPOITTEVIN, B.; PANTOUSTIER, N.; DEVALCKENAERE, M.; ALEXANDRE, M.; CALBERG, C.; JÉRÔME, R.; HENRIST, C.; RUMOLT, A.; DIBOIS, P. Polymer/layered silicate nanocomposites by combined intercalative polymerization and melt intercalation: a masterbatch process. **Polymer**, v. 44, p. 2033-2040, 2003.

[53] CHEN, J. H.; TSAI, F. C.; NIEN, Y. H.; YEH, P. H. Isothermal crystallization of isotactic polypropylene blended with low molecular weight atactic polypropylene. Part I. Thermal properties and morphology development. **Polymer**, v. 46, p. 5680-5688, 2005.

- [54] SANTOS, K. S. **Avaliação das propriedades finais dos nanocompósitos de polipropileno com diferentes argilas organofílicas**. 2007. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [55] HANAMOTO, L. S. **Blendas de polipropileno sindiotático com EPDM: Influência do processamento e da história térmica nas propriedades físicas e mecânicas**. 2005. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP.
- [56] NAZOCKDAST, E.; NAZOCKDAST, H.; GOHARPEY, F. Linear and nonlinear melt-state Viscoelastic properties of polypropylene/organoclay nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, v. 48, p. 1240-1249, 2008.
- [57] LERTWIMOLNUN, W.; VERGNES, B. Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix. **Polymer**, v. 46, p. 3462-3471, 2005.
- [58] FORNES, T. D.; PAUL, D. R. Formation and properties of nylon 6 nanocomposites. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, p. 212-217, 2003.
- [59] NAM, H. P.; MAITI, P.; OKAMOTO, M.; KOTAKA, T.; HASEGAWA, N.; USUKI, A. A. Structure and properties of intercalated polypropylene/clay nanocomposites. **Polymer**, v.42, p. 9633-9640, 2001.
- [60] GOMES, A. C. O. **Processamento e formulação de misturas PA6/NBR. 2010**. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- [61] MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. **Química Orgânica**. 11ª Edição, Fundação Calouste Gulbenkian, , p. 989.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)