

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESTUDO REOLÓGICO EM REGIMES PERMANENTE E OSCILATÓRIO DE
NANOCOMPÓSITOS COM MATRIZ DE POLIPROPILENO**

Pablicia Fernanda Sousa Pires Xavier

**Campina Grande
Agosto/2012**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESTUDO REOLÓGICO EM REGIMES PERMANENTE E OSCILATÓRIO DE
NANOCOMPÓSITOS COM MATRIZ DE POLIPROPILENO**

Pablicia Fernanda Sousa Pires Xavier

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

Orientador: Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo

Campina Grande
Agosto/2012



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

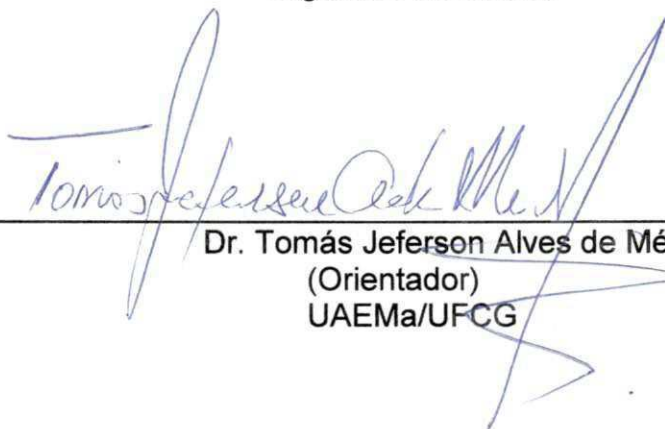
- X3e Xavier, Pablicia Fernanda Sousa Pires.
 Estudo reológico em regimes permanente e oscilatório de
 Nanocompósitos com matriz de polipropileno/Pablicia Fernanda Sousa
 Pires Xavier. – Campina Grande, 2012.
 97f.: il.col.
- Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)
 – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e
 Tecnologia.
 Orientador: Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo.
 Referências.
1. Reologia. 2. Nanocompósitos. 3. Argila Organofílica. I. Título.

CDU 624.121.54(043)

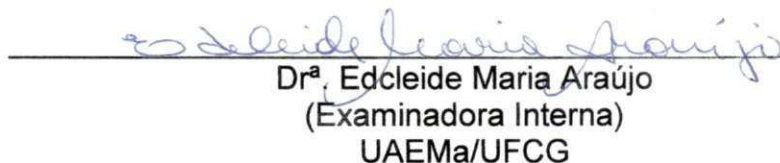
**Estudo Reológico em Regimes Permanente e Oscilatório de
Nanocompósitos com Matriz de Polipropileno.**

Pablicia Fernanda Sousa Pires Xavier

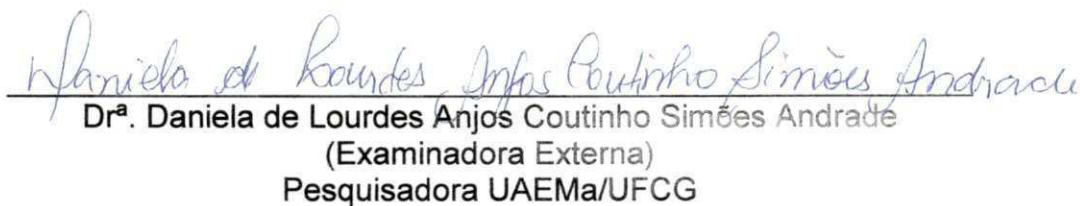
Dissertação aprovada em 31/08/2012 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo
(Orientador)
UAEMa/UFCG



Dr.ª Edcleide Maria Araújo
(Examinadora Interna)
UAEMa/UFCG



Dr.ª Daniela de Lourdes Anjos Coutinho Simões Andrade
(Examinadora Externa)
Pesquisadora UAEMa/UFCG

DEDICATÓRIA

Ao meu esposo, Adilson, pela compreensão, incentivo e companheirismo.

VITAE DO CANDIDATO

- Engenheiro de Materiais pela UFCG (2009).

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a DEUS por ter permitido realizar mais essa etapa da minha vida, me acompanhando ao longo dessa trajetória e por fazer parte da minha vida em todos os momentos.

Ao professor Tomás, pelo apoio, incentivo e por sua atenção em todas as etapas dessa pesquisa.

Ao meu esposo, Adilson, pelo incentivo e pela compreensão da minha ausência nos momentos em que estive dedicada à pesquisa.

À minha família pelo apoio imprescindível e por ter confiado em mim.

Aos amigos que me acompanharam ao longo dessa trajetória: Shirley, Bartira, Gustavo, Taciana e em especial a Pankaj que foi peça fundamental para a realização dessa pesquisa.

Aos professores do programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pelo incentivo e preocupação em transmitir o conhecimento da melhor forma possível.

À Márcia pela sua atenção e amizade.

E a todos aqueles que estiveram ao meu lado, o meu eterno agradecimento.

ESTUDO REOLÓGICO EM REGIMES PERMANENTE E OSCILATÓRIO DE NANOCOMPÓSITOS COM MATRIZ DE POLIPROPILENO

RESUMO

Neste trabalho, foram estudados nanocompósitos de polipropileno/argila bentonítica organofílica e polipropileno/compatibilizante/argila bentonítica organofílica. Os nanocompósitos foram preparados com o polipropileno como matriz e argila bentonítica organofílica como fase dispersa. Foi utilizada a argila Brasgel, e diferentes concentrações (0,5; 1; 3; 5 e 10) pcr para a preparação dos sistemas. Inicialmente, a argila foi organofilizada com o tensoativo iônico Praepagen WB[®] e, em seguida, caracterizada pelas técnicas de DRX e FTIR. Posteriormente, a argila foi incorporada à matriz polimérica a fim de se obter um nanocompósito com e sem compatibilizantes. Foram utilizados dois tipos de compatibilizantes, o PPgMA e o EG. Para cada tipo de compatibilizante, as concentrações de argila utilizadas foram de 0,5 e 1 pcr. A organofilização da argila foi indicada pela técnica de FTIR e comprovada pela técnica de DRX. A formação do nanocompósito e de suas características foram verificadas através das técnicas de DRX e das propriedades reológicas. Por meio dos resultados de DRX foi observado que o comportamento dos nanocompósitos foi o mesmo apresentados nos difratogramas de DRX da argila OMMT, sendo que os picos apresentaram maior intensidade com o aumento do teor de argila. Já para os nanocompósitos com o PPgMA foi observado picos semelhantes ao da argila OMMT, e para o EG não houve aparecimento de picos característicos da argila OMMT. Reologicamente foi observada que a viscosidade aumentou com o teor de argila e com o tipo de compatibilizante. Essa variação foi percebida em baixas frequências, tanto no regime permanente, quanto no regime oscilatório. O módulo de armazenamento a baixas frequências foi maior quando comparado ao PP puro para todas as composições estudadas. Sendo que o EG proporcionou mudanças mais significativas quando comparado com o PPgMA. Tendo como base os resultados obtidos, pôde-se concluir que houve a formação de três tipos de estruturas: microcompósito; intercalada; e esfoliada e/ou intercalada com alto grau de dispersão.

Palavras-chave: reologia, nanocompósitos, argila organofílica.

RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF PP MATRIX NANOCOMPOSITES UNDER DYNAMIC OSCILLATORY AND STEADY SHEAR FLOWS

ABSTRACT

In this work polypropylene (PP)/organophilic bentonitic clay (OMMT) and PP/compatibilizer/OMMT nanocomposites were studied. The nanocomposites were prepared using polypropylene as matrix and organophilic bentonite clay as the dispersed phase (0.5, 1, 3, 5 and 10) phr of Brasgel clay was used for preparing the systems. Initially, the clay was organophilized with the ionic surfactant Praepagen WB[®] and then characterized by XRD and FTIR techniques. Subsequently, the clay was incorporated into the polymer matrix in order to obtain a nanocomposite with and without compatibilizers. PPgMA and EG were used as compatibilizers. For each type of compatibilizer, the clay concentrations used were 0.5 and 1 phr. The organophilization of clay was confirmed by FTIR and XRD techniques. The formation of the nanocomposites and their characteristics were checked by XRD technique and rheological properties. Through the XRD results it was observed that the behavior of the nanocomposite was the same as the OMMT clay. The clay peaks intensity increased with the increase in the clay content. As for the nanocomposites with PPgMA the peaks were similar to that of OMMT clay. For the EG no OMMT characteristic peak was observed. Rheologically it was observed that the viscosity increased with the clay content and with the compatibilizer type. This variation was seen at low frequencies, both in the steady state, as in the oscillatory regime. The storage modulus at low frequencies was higher compared to pure PP for all compositions investigated. The EG provided more significant changes compared with the PPgMA. Based on these results, we concluded that there was formation of three types of structures: micro-composite; intercalated, and exfoliated and / or intercalated with high degree of dispersion.

Keywords: rheology, nanocomposites, organoclay.

PUBLICAÇÕES

PIRES, P. F. S.; AGRAWAL, P.; BRITO, G. F.; CUNHA, B. B.; MÉLO T. J. A.
Influence of the Organoclay on the Rheological Behavior of Polypropylene.
In: 1ST BRAZILIAN CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS –
BCCM1. Natal-RN, 2012.

XAVIER, P. F. S. P.; AGRAWAL, P.; BRITO, G. F.; CUNHA, B. B.; MÉLO T.
J. A. Estudo das Propriedades Reológicas do Sistema PP/argila nos
Regimes Oscilatório e Permanente. 20º Congresso Brasileiro de Engenharia
e Ciência dos Materiais. Joinville-SC, 2012. (Submetido)

SUMÁRIO

	Pág.
AGRADECIMENTO	i
RESUMO	ii
ABSTRACT	iii
PUBLICAÇÕES	iv
SUMÁRIO	v
ÍNDICE DE TABELAS	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	viii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xiii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivos	3
1.1.1 Objetivos Específicos	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL	4
2.1 Reologia de Polímeros	4
2.2 Propriedades Reológicas	4
2.2.1 Propriedades Reológicas em Regime Permanente	5
2.2.2 Propriedades Reológicas em Regime Oscilatório	7
2.2.2.1 Propriedades Reológicas em Regime Viscoelástico Linear	7
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA	21
3.1 Nanocompósitos	21
3.2 Nanocompósitos de Polipropileno com Montmorilonita e Compatibilizante	22
3.3 Reologia de Nanocompósitos	25
3.3.1 Reologia de Nanocompósitos Poliméricos com Matriz de PP.....	25
4. MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1 Materiais	30
4.2 Métodos	32
4.2.1 Preparação da Argila Organofílica	32
4.2.2 Preparação dos Nanocompósitos – 1ª etapa (efeito do teor de argila)	32
4.2.3 Preparação dos Nanocompósitos – 2ª etapa (efeito do tipo de compatibilizante e da argila)	33
4.2.4 Moldagem das Amostras	34

4.2.5 Caracterização das Argilas	34
4.2.5.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)	34
4.2.5.2 Difração de Raios X (DRX)	34
4.2.6 Caracterização dos Nanocompósitos	35
4.2.6.1 Difração de Raios X (DRX)	35
4.2.6.2 Caracterização Reológica em Regime Permanente e Oscilatório	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1 Caracterização das Argilas	37
5.1.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR) ...	37
5.1.2 Difração de Raios X (DRX)	38
5.2 Caracterização dos Nanocompósitos – 1ª etapa (efeito do teor de argila).....	39
5.2.1 Difração de Raios X (DRX)	39
5.2.2 Comportamento Reológico	42
5.2.2.1 Propriedades em Regime Permanente	42
5.2.2.2 Propriedades em Regime Oscilatório	46
5.3 Caracterização do Nanocompósitos – 2ª etapa (efeito do tipo de compatibilizante e da argila)	63
5.3.1 Difração de Raios X (DRX)	63
5.3.2 Comportamento Reológico	65
5.3.2.1 Propriedades em Regime Permanente	65
5.3.2.2 Propriedades em Regime Oscilatório	69
5.4 Validação da Regra de Cox-Merz	83
6. CONCLUSÕES	86
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	89
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 5.1 - Distância interplanar basal d_{001} da argila sódica (MMT) e organofílica (OMMT)	39
Tabela 5.2 - Distância interplanar basal d_{001} dos sistemas PP/OMMT	41
Tabela 5.3 - Parâmetros do modelo de Carreau para o PP puro e para os sistemas PP/OMMT	44
Tabela 5.4 - Valores de $\alpha(-n)$ para o PP puro e para os sistemas PP/OMMT	49
Tabela 5.5 - Valores de $\alpha(G')$ e $\alpha(G'')$ para o PP puro e para os sistemas PP/OMMT	53
Tabela 5.6 - Valores de G' ($\omega = 0,1\text{rad/s}$) em função de fração volumétrica para o PP puro e para os sistemas PP/OMMT	59
Tabela 5.7 - Valores de G' experimental e obtido pelo ajuste	61
Tabela 5.8 - Distância interplanar basal dos sistemas PP/EG e PP/PPgMA.....	65
Tabela 5.9 - Parâmetros do modelo de Carreau para o PP puro e para os sistemas PP/Compatibilizante e PP/Compatibilizante/OMMT.....	67
Tabela 5.10 - Valores de $\alpha(-n)$ para o PP puro e para os sistemas PP/Compatibilizante e PP/Compatibilizante/OMMT	72
Tabela 5.11 - Valores de $\alpha(G')$ e $\alpha(G'')$ para o PP puro e para os sistemas PP/Compatibilizante e PP/Compatibilizante/OMMT	77

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 - Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para um polímero fundido a uma dada temperatura	5
Figura 2.2 - Relações entre η e $\dot{\gamma}$	6
Figura 2.3 - Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o PA12 puro (●) e com 0,25% (○), 0,5% (■), 0,75% (□) e 1,0% (▲) de argila (OMMT)	7
Figura 2.4 - Fluxo oscilatório em cisalhamento	8
Figura 2.5 - Relação entre G^* e seus componentes	11
Figura 2.6 - Varredura de velocidade angular/frequência	11
Figura 2.7 - Teste dinâmico: mudança de G^* em uma varredura na amplitude de tensão	12
Figura 2.8 - Dispersões paradas (1) e fluindo (2) através de um tubo	14
Figura 2.9 - Dependência da taxa de cisalhamento de líquidos poliméricos	15
Figura 2.10 - Variação de G' em função da frequência	16
Figura 2.11 - Curvas de G' e G'' em função da frequência, indicando a variação do peso molecular e da distribuição de peso molecular	17
Figura 2.12 - Comportamento teórico da η^* , G' e G'' em função da frequência. (a) polímero puro e (b) nanocompósito esfoliado	19
Figura 2.13 - Esquema da transição do comportamento na zona terminal de um nanocompósito com o aumento do número de partículas por unidade de volume	20
Figura 4.1 - Estrutura molecular do tensoativo iônico Praepagen WB®	30
Figura 4.2 - Estrutura molecular do PPgMA	31
Figura 4.3 - Estrutura molecular do terpolímero EG	31
Figura 4.4 - (a) Reômetro Physica MCR301 da ANTON PAAR (50N); (b) Câmara de aquecimento aberta com vista dos sensores de placas paralelas	36

Figura 5.1 – Espectros de FTIR das argilas sódica (MMT) e organofilizada (OMMT)	38
Figura 5.2 - Difractogramas de DRX da argila sódica (MMT) e organofilizada (OMMT)	39
Figura 5.3 - Difractogramas de DRX dos sistemas PP/OMMT com teores de argila de 0,5;1,3;5 e 10 pcr	41
Figura 5.4 – Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o PP puro e para os sistemas PP/OMMT.....	43
Figura 5.5 - Comportamento da viscosidade inicial (η_0) em função da composição para o PP puro e para os sistemas PP/OMMT	45
Figura 5.6 - Comportamento de n em função da composição para o PP puro e para os sistemas PP/OMMT	45
Figura 5.7 - Curvas de fluxo para o PP puro e para os sistemas PP/OMMT	46
Figura 5.8 - Módulo de armazenamento (G') em função da amplitude de deformação para o PP puro e para os sistemas PP/OMMT	47
Figura 5.9 - Viscosidade complexa $ \eta^* $ em função da frequência para o PP puro e para os sistemas PP/OMMT	48
Figura 5.10 - Comportamento de n em função da composição para o PP puro e para os sistemas PP/OMMT	50
Figura 5.11 - Módulo de armazenamento (G') em função da frequência angular para o PP puro e para os sistemas PP/OMMT	51
Figura 5.12 - Módulo de perda (G'') em função da frequência angular para o PP puro e para os sistemas PP/OMMT	52
Figura 5.13 - Comportamento de $\alpha(G')$ em função da composição para o PP puro e para os sistemas PP/OMMT	53
Figura 5.14 - Comportamento de $\alpha(G'')$ em função da composição para o PP puro e para os sistemas PP/OMMT	54
Figura 5.15 - Módulos G' e G'' em função da frequência angular para o PP puro	55
Figura 5.16 - Módulos G' e G'' em função da frequência angular para o PP/OMMT05.....	55

Figura 5.17 - Módulos G' e G'' em função da frequência angular para o PP/OMMT1.....	56
Figura 5.18 - Módulos G' e G'' em função da frequência angular para o PP/OMMT3.....	56
Figura 5.19 - Módulos G' e G'' em função da frequência angular para o PP/OMMT5.....	57
Figura 5.20 - Módulos G' e G'' em função da frequência angular para o PP/OMMT10.....	57
Figura 5.21 - Coeficiente de amortecimento ($\tan\delta$) em função da frequência angular para o PP puro e para os sistemas PP/OMMT	58
Figura 5.22 - Módulo G' em função da fração volumétrica (ϕ_V) para o PP puro e para os sistemas PP/OMMT	60
Figura 5.23 - Diagrama esquemático da hidrodinâmica das “esferas” (a) e percolação das “esferas” hidrodinâmica (b)	62
Figura 5.24 - Difratogramas de DRX dos sistemas PP/Compatibilizante e PP/Compatibilizante/ OMMT	64
Figura 5.25 - Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o PP puro e para os sistemas PP/ Compatibilizante e PP/Compatibilizante/ OMMT	66
Figura 5.26 - Comportamento da viscosidade inicial (η_0) em função da composição para o PP puro e para os sistemas PP/Compatibilizante e PP/Compatibilizante/OMMT	67
Figura 5.27 - Comportamento de η em função da composição para o PP puro e para os sistemas PP/Compatibilizante e PP/Compatibilizante/OMMT	68
Figura 5.28 - Curvas de fluxo para o PP puro e para os sistemas PP/Compatibilizante e PP/Compatibilizante/OMMT	69
Figura 5.29 - Módulo de armazenamento (G') em função da amplitude de deformação para o PP puro e para os sistemas PP/Compatibilizante e PP/Compatibilizante/OMMT	70
Figura 5.30 - Viscosidade complexa $ \eta^* $ em função da frequência angular para o PP puro e para os sistemas PP/Compatibilizante e PP/Compatibilizante/OMMT	72

Figura 5.31 - Comportamento de n em função da composição para o PP puro e para os sistemas PP/Compatibilizante e PP/Compatibilizante/OMMT	73
Figura 5.32 - Módulo de armazenamento (G') em função da frequência angular para o PP puro e para os sistemas PP/Compatibilizante e PP/Compatibilizante/OMMT	74
Figura 5.33 - Módulo de perda (G'') em função da frequência angular para o PP puro e para os sistemas PP/Compatibilizante e PP/Compatibilizante/OMMT	75
Figura 5.34 - Módulos G' e G'' em função da frequência angular para o PP puro	77
Figura 5.35 - Módulos G' e G'' em função da frequência angular para o PP/PPgMA	78
Figura 5.36 - Módulos G' e G'' em função da frequência angular para o PP/PPgMA/OMMT05	78
Figura 5.37 - Módulos G' e G'' em função da frequência angular para o PP/PPgMA/OMMT1	79
Figura 5.38 - Módulos G' e G'' em função da frequência angular para o PP/EG	79
Figura 5.89 - Módulos G' e G'' em função da frequência angular para o PP/EG/OMMT05	80
Figura 5.40 - Módulos G' e G'' em função da frequência angular para o PP/EG/OMMT1	80
Figura 5.41 - Comportamento de $\alpha(G')$ em função da composição para o PP puro e para os sistemas PP/Compatibilizante e PP/Compatibilizante/OMMT	81
Figura 5.42 - Comportamento de $\alpha(G'')$ em função da composição para o PP puro e para os sistemas PP/Compatibilizante e PP/Compatibilizante/OMMT	81
Figura 5.43 - Coeficiente de amortecimento ($\tan\delta$) em função da frequência angular para o PP puro e para os sistemas PP/Compatibilizante e PP/Compatibilizante/OMMT	82

Figura 5.44 - Representação esquemática das possíveis estruturas para os sistemas com os compatibilizantes PPgMA (a) e para o EG (b).....	83
Figura 5.45 - Validação da Lei empírica de Cox-Merz para o PP puro e para os sistemas PP/OMMT	84
Figura 5.46 - Validação da Lei empírica de Cox-Merz para o PP puro e para os sistemas PP/Compatibilizantes/OMMT	85

SÍMBOLOS E ABREVIações

Å - angstrom

G^* - módulo Complexo

G' - módulo de armazenamento

G'' - módulo de perda

m - índice de consistência (lei de potência)

n - índice de potência

η^* - viscosidade complexa

η' - viscosidade dinâmica

η'' - viscosidade de armazenamento

η_0 - viscosidade de cisalhamento zero

η_∞ - viscosidade infinita

γ - deformação

γ_0 - deformação inicial

$\dot{\gamma}$ - taxa de cisalhamento

$\dot{\gamma}_c$ - taxa de cisalhamento crítica

τ - tensão

τ_0 - tensão inicial

ω - frequência

δ - ângulo de defasagem

t - tempo

$\tan\delta$ - coeficiente de amortecimento

α - inclinação

Φ_p - fração volumétrica no limite de percolação

Φ_v - fração volumétrica

n_p - o número de camadas (partículas) de silicato por tactóides

w_p - fração em peso no limite de percolação

A_f - razão de aspecto médio de tactóides

Pa - pascal

CTC - capacidade de troca de cátion

DRX - difração de raios X

DPM - distribuição de peso molecular
HDT - temperatura de deflexão térmica
FTIR - espectroscopia de absorção na região do infravermelho
IF - índice de fluidez
MMT - montmorilonita
OMMT - montmorilonita organofílica
OTMS - octadeciltrimetoxisilano
PA 12 - poliamida 12
PM - peso molecular
PP - polipropileno
PP/OMMT05 - polipropileno com 0,5 pcr de argila organofílica
PP/OMMT1 - polipropileno com 1 pcr de argila organofílica
PP/OMMT3 - polipropileno com 3 pcr de argila organofílica
PP/OMMT5 - polipropileno com 5 pcr de argila organofílica
PP/OMMT10 - polipropileno com 10 pcr de argila organofílica
PPgMA - anidrido maleico enxertado no polipropileno
PP/PPgMA/OMMT05 - polipropileno com PPgMA e 0,5 pcr de argila organofílica
PP/PPgMA/OMMT1 - polipropileno com PPgMA e 1 pcr de argila organofílica
EMA-GMA ou EG - terpolímero etileno-acrilato de metila-metacrilato de glicidila
PP/EG/OMMT05 - polipropileno com EG e 0,5 pcr de argila organofílica
PP/EG/OMMT1 - polipropileno com EG e 1 pcr de argila organofílica
pcr - partes por cem de resina
rpm - rotação por minuto
Tc - temperatura de cristalização

1. INTRODUÇÃO

Reologia é a ciência que estuda o fluxo e a deformação da matéria. Ela analisa a resposta de um material provocada pela aplicação de uma tensão ou de uma deformação (ou cisalhamento). Do ponto de vista da reologia, considerando os materiais no estado fluido, estes podem ser classificados como newtonianos e não newtonianos. Os fluidos newtonianos são os que possuem viscosidade constante independente da taxa e do tempo de cisalhamento, a uma determinada temperatura e pressão constantes. Já os fluidos não-newtonianos apresentam viscosidade que é dependente da taxa de cisalhamento ou do tempo a uma taxa fixa, considerando a temperatura e a pressão constantes (Oliveira, 2010).

Quando um material polimérico no estado fundido (fluido) é submetido a um campo de cisalhamento, ele apresentará resistência ao fluxo. A grandeza que indica tal resistência é conhecida como viscosidade em regime permanente de cisalhamento. A viscosidade é uma das propriedades reológicas mais importantes no processamento de polímeros fundidos (Bretas & D'Avila, 2010). E, no caso de o material apresentar também elasticidade, seu comportamento passa a depender da combinação da viscosidade e elasticidade, neste caso, denomina-se viscoelástico. Os materiais poliméricos, no estado sólido, fundido ou em solução, podem ser considerados como um tipo especial de material, já que podem apresentar ao mesmo tempo características tanto de materiais sólidos como de materiais líquidos. Esta propriedade, conhecida como viscoelasticidade é inerente principalmente aos materiais de elevada massa molar como os polímeros (Bretas & D'Avila, 2010).

O comportamento viscoelástico de um material polimérico pode ser caracterizado em dois regimes: viscoelasticidade linear e viscoelasticidade não-linear (Oliveira, 2010).

Enfatizando o regime viscoelástico linear, que será usado neste trabalho, tem-se que o mesmo é analisado quando as deformações de um material viscoelástico são suficientemente pequenas e/ou lentas. Neste caso, as respostas (por ex. deformação) passam a ser linearmente dependente dos

estímulos (por ex. tensão), de modo que as propriedades viscoelásticas dos materiais (por ex. G' e G'') passam a ser independentes de variáveis como deformação e taxa de deformação. A viscoelasticidade linear é importante porque traz informações sobre a microestrutura dos materiais, por exemplo: de blendas, nanocompósitos, polímeros puros, compósitos poliméricos, etc, tornando-se um método de caracterização reológica dos materiais em seu estado de equilíbrio (Carastan, 2007).

Um dos principais ensaios de viscoelasticidade linear é o de submeter os materiais ao cisalhamento oscilatório de pequena amplitude. Este ensaio pode ser realizado para monitorar propriedades viscoelásticas do material como os módulos de armazenamento G' e de perda G'' e o módulo da viscosidade complexa $|\eta^*|$ em função da frequência de oscilação (ω) (Carastan, 2007).

As propriedades reológicas em regime oscilatório são importantes em quase todos os tipos de processamento de polímeros, pois, permitem a obtenção de informações sobre as estruturas moleculares e, sobretudo, sobre o comportamento viscoelástico dos mesmos (Bretas & D'Avila, 2000).

Ultimamente, a reologia vem sendo utilizada na caracterização de nanocompósitos poliméricos. Pesquisas desenvolvidas em reologia de nanocompósitos por alguns autores, Li et al. (2003); Kim et al. (2009); Goad (2011) têm demonstrado que por meio dos parâmetros reológicos obtidos em reômetros sob regime oscilatório (com taxa de deformação e tensão controladas), pode-se estimar o tipo de nanocompósito formado, além de outras informações complementares, tais como, viscosidade, força normal, G' , G'' , etc, não observadas pelas técnicas convencionais (DRX e MET) utilizados na caracterização de nanocompósitos. O DRX dá informações importantes do ponto de vista estrutural e o MET sobre a morfologia ou estado de dispersão e esfoliação das partículas de argila. Entretanto, esta última técnica apresenta dificuldades no preparo de amostras, no tempo de análise, é de custo elevado e avalia somente a microestrutura local.

Como a caracterização desses materiais é de difícil compreensão muitas vezes faz-se necessário combinar as técnicas convencionais já mencionadas (DRX e MET), com a finalidade de compreender melhor esta classe de

materiais. Sendo que a técnica utilizada neste trabalho é a reologia em regimes permanente e oscilatório.

1.1 Objetivos

O objetivo principal desse trabalho é estudar o comportamento reológico em regimes permanente e oscilatório de nanocompósitos obtidos por meio da mistura de polipropileno, compatibilizantes polares e argila bentonítica organofilizada.

1.1.1 Objetivos Específicos

Para o desenvolvimento dos nanocompósitos e o estudo das propriedades reológicas, as seguintes etapas foram realizadas:

- Modificação da argila bentonítica inorgânica (MMT) com tensoativo iônico para torná-la organofílica (OMMT) e melhorar sua compatibilidade com o polímero orgânico;
- Caracterização das argilas MMT e OMMT;
- Verificação da influência da concentração de argila modificada (OMMT) nas propriedades reológicas em regime permanente e oscilatório de nanocompósito com matriz de polipropileno;
- Verificação da influência de dois tipos de compatibilizantes e da argila organofílica (OMMT) nas propriedades reológicas em regime permanente e oscilatório de nanocompósito com matriz de polipropileno.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL

2.1 Reologia de Polímeros

A reologia de maneira geral descreve a deformação de um corpo sob a influência de tensões (Schramm, 2006). Quando um material polimérico no estado fundido (melt) é submetido a uma tensão ou deformação, experimenta uma resistência ao fluxo chamada de viscosidade que combinada com a elasticidade apresenta resposta viscoelástica. A viscosidade e a elasticidade do material afetam completamente as características do processamento. Desse modo, a avaliação destas propriedades ajuda a compreender o comportamento do material nos diversos processos de transformação (Vasquez, 2007).

A viscosidade e a elasticidade são duas possibilidades de respostas dos materiais à tensão ou deformação a que são submetidos no estado fluido. Os materiais poliméricos apresentam um comportamento reológico que os classificam em uma região entre os líquidos e os sólidos: eles são elásticos e viscosos, e por isso, podem ser chamados de viscoelásticos.

Os equipamentos que medem as propriedades viscoelásticas de sólidos, semi-sólidos e fluidos são chamados de “reômetros”. Os reômetros permitem analisar de forma mais ampla e mais profunda, a estrutura dos polímeros e as características de processamento das amostras, fornecendo dados relevantes para a compreensão destes materiais quando submetidos a diversos estados de deformação ou tensão (Schramm, 2006).

2.2. Propriedades Reológicas

São várias as propriedades reológicas dos polímeros fundidos, no entanto, neste trabalho, serão estudadas preferencialmente as propriedades reológicas em regime viscoelástico linear permanente e oscilatório. No item a seguir, será dada ênfase ao regime permanente, e em seguida ao regime oscilatório (dinâmico) uma vez que é possível avaliar as propriedades viscosas e elásticas, respectivamente.

2.2.1 Propriedades Reológicas em Regime Permanente

As propriedades nesse regime são obtidas em fluxos de cisalhamento simples, em que a velocidade possui apenas a componente na direção do fluxo.

Quando um polímero é submetido a um campo de cisalhamento esse irá apresentar uma resistência ao fluxo, representada pela grandeza conhecida como viscosidade em regime permanente de cisalhamento ou apenas viscosidade, $\eta(\dot{\gamma})$. A propriedade reológica mais importante no processamento de polímeros fundidos é a viscosidade, já que as vazões, queda de pressão e aumentos de temperatura, que são parâmetros importantes nessas operações, dependem diretamente dessa propriedade (Bretas & D'Avila, 2010).

A viscosidade de um polímero é função da taxa de cisalhamento aplicada ($\dot{\gamma}$), e a relação que descreve a dependência entre este parâmetro e a tensão de cisalhamento (τ) é normalmente dada pela equação constitutiva 1:

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

Para a maioria dos polímeros fundidos, a curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento apresenta duas regiões, conforme se observa na Figura 2.1.

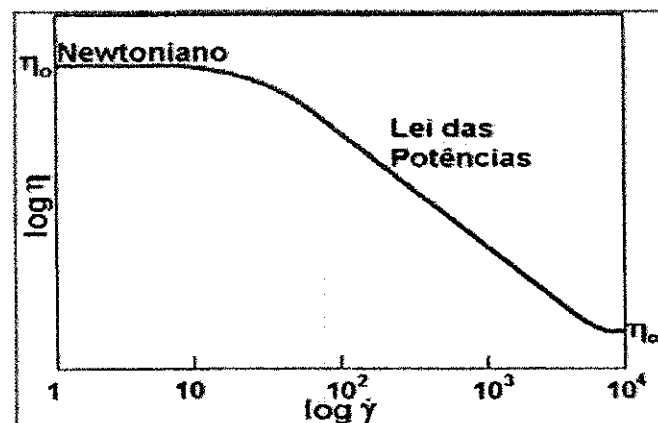


Figura 2.1: Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para um polímero fundido a uma dada temperatura.

Fonte: Adaptado de Bretas & D'Avila, 2010.

Existe uma região a baixas taxas de cisalhamento chamada platô newtoniano η_0 , em que a viscosidade independe da taxa de cisalhamento; e outra a taxas de cisalhamento mais elevadas, chamada de região de lei das Potências ($\tau = m\dot{\gamma}^n$), em que a viscosidade decresce com o aumento da taxa de cisalhamento (shear thinning). Na região da lei das Potências, a viscosidade pode ser descrita por:

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

em que n é conhecido como índice da potência e m é o índice de consistência do material.

O valor de n é uma medida da pseudoplasticidade do material. Quando $n=1$, a equação 2 torna a viscosidade constante e independente da taxa de cisalhamento e fica equivalente à de um fluido newtoniano. Quando $n<1$, a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento e o polímero apresenta comportamento pseudoplástico, quanto menor o valor de n maior a pseudoplasticidade do polímero. Caso o valor de n seja maior que 1, o fluido tem comportamento dilatante, como pode ser observado na Figura 2.2 (Bretas & D'Avila, 2010).

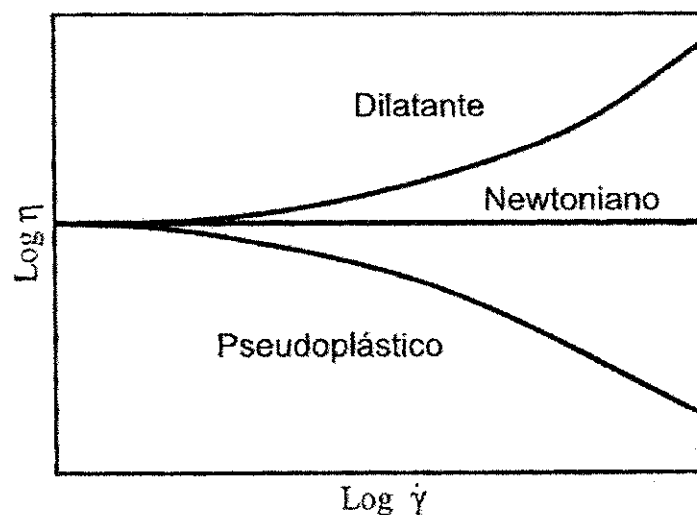


Figura 2.2: Relações entre η e $\dot{\gamma}$.
Fonte: Bretas & D'Avila, 2010.

O comportamento observado para os nanocompósitos, em regime permanente de cisalhamento, é semelhante ao mostrado na Figura 2.3. Observa-se que o aumento da fração volumétrica de argila no nanocompósito pode levar a um aumento da viscosidade platô newtoniano a baixas taxas de cisalhamento (η_0), além da presença de uma tensão de escoamento e de um comportamento mais pseudoplástico (redução do valor do índice da potência) quanto maior for o grau de esfoliação e de dispersão das lamelas da argila na matriz polimérica (Krishnamoorti, 1996).

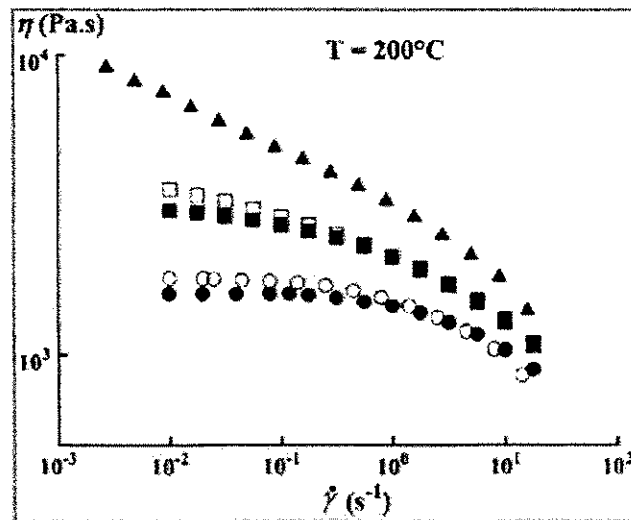


Figura 2.3: Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o PA12 puro (●) e com 0,25% (○), 0,5% (■), 0,75% (□) e 1,0% (▲) de argila (OMMT). Fonte: Aubry, 2005.

2.2.2 Propriedades Reológicas em Regime Oscilatório

2.2.2.1 Propriedades Reológicas em Regime Viscoelástico Linear

O comportamento reológico de um polímero no regime de viscoelasticidade linear é observado quando as deformações são suficientemente pequenas ou lentas, de modo que as moléculas do polímero não são removidas e /ou perturbadas do seu estado de equilíbrio. Como as

deformações são pequenas, esse comportamento permite a caracterização dos materiais em nível estrutural (Vasquez, 2007).

O ensaio sob cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes é um dos mais importantes ensaios no regime de viscoelasticidade linear. Este ensaio é realizado num reômetro onde este é utilizado para avaliar as propriedades do material como módulo de armazenamento (G'), módulo de perda (G'') e viscosidade complexa (η^*), em função da frequência de oscilação (Vasquez, 2007).

As propriedades reológicas medidas em regime viscoelástico linear possuem a seguinte característica: a tensão (ou deformação) varia com a frequência. Neste caso, a amplitude da tensão ou deformação aplicada deverá ser pequena para garantir que as medidas feitas estarão dentro do regime de viscoelasticidade linear (Bretas & D'Avila, 2010).

Para definir as propriedades viscoelásticas lineares, é necessário para um sistema sob regime oscilatório, que a deformação sob cisalhamento varie com o tempo de forma senoidal e esteja defasada da tensão por um ângulo entre $0 \leq \delta \leq 90^\circ$, como pode ser observado na Figura 2.4 (Bretas & D'Avila, 2010).

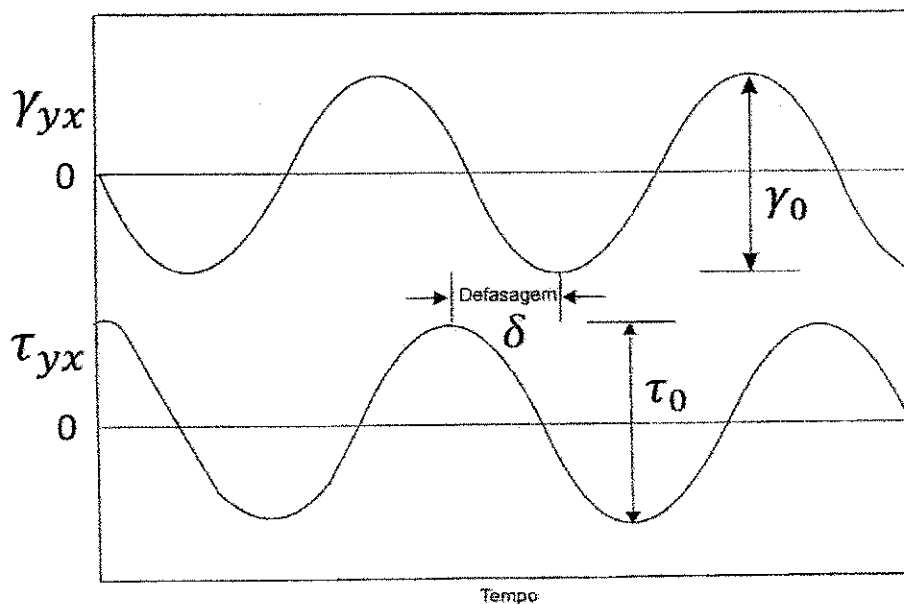


Figura 2.4: Fluxo oscilatório em cisalhamento.
Fonte: Adaptado de Bretas & D'Avila, 2010.

A deformação em função do tempo e frequência é matematicamente definida, pela seguinte relação:

$$\gamma_{yx}(t) = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad (3)$$

em que γ_0 é a amplitude da deformação (positiva) e ω , a frequência.

A taxa de cisalhamento é definida derivando-se a equação 3. Portanto, tem-se:

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma_{yx}}{dt} = \gamma_0 i\omega e^{i\omega t} = \dot{\gamma}_0 e^{i\omega t} \quad (4)$$

em que $\dot{\gamma}_0 = \gamma_0 \omega$ é a amplitude da taxa de cisalhamento (positiva).

A tensão estará fora de fase (δ), como já foi visto na Figura 2.3, mas oscilará com a mesma frequência da deformação, e é representada pela seguinte equação:

$$\tau_{yx}(t) = \tau_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad (5)$$

em que τ_0 é a amplitude da tensão de cisalhamento (positiva) e δ o ângulo de fase relativo à deformação.

Dividindo-se a tensão de cisalhamento (equação 5), e a deformação (equação 3), obtém-se:

$$G^* = \frac{\tau_{yx}(t)}{\gamma_{yx}(t)} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} e^{i\delta} = \left[\frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos(\delta) \right] + i \left[\frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin(\delta) \right] \quad (6)$$

em que G^* é chamado módulo complexo em cisalhamento. Podendo ser também representado da seguinte forma:

$$G^* = G' + iG'' \quad (7)$$

Sendo que os termos entre colchetes (componentes) da equação (6) são definidos como:

$$G' = \frac{\tau^\circ}{\gamma^\circ} \cos(\delta) \quad (8)$$

sendo: G' = módulo elástico ou de armazenamento.

$$G'' = \frac{\tau^\circ}{\gamma^\circ} \sin(\delta) \quad (9)$$

e G'' = módulo viscoso ou de perda (Bretas & D'Avila, 2010).

O termo módulo de "armazenamento" (G') indica que parte da energia de tensão para deformar o sistema é temporariamente armazenada durante o teste, porém pode ser recuperada mais tarde; e está associado à componente em fase com a deformação. O termo módulo de "perda" (G'') faz alusão ao fato de que a energia usada para iniciar o fluxo é irreversivelmente perdida, sendo transformada em calor sob cisalhamento; e está associado a componente fora de fase com a deformação, como pode ser visto na Figura 2.3 (Schramm, 2006).

Tem-se também a seguinte relação: a razão entre G'' e G' que fornece a tangente do ângulo de fase ou o coeficiente de amortecimento (δ) como pode ser observado na equação 10 e na Figura 2.5.

$$\frac{G''}{G'} = \tan\delta \quad (10)$$

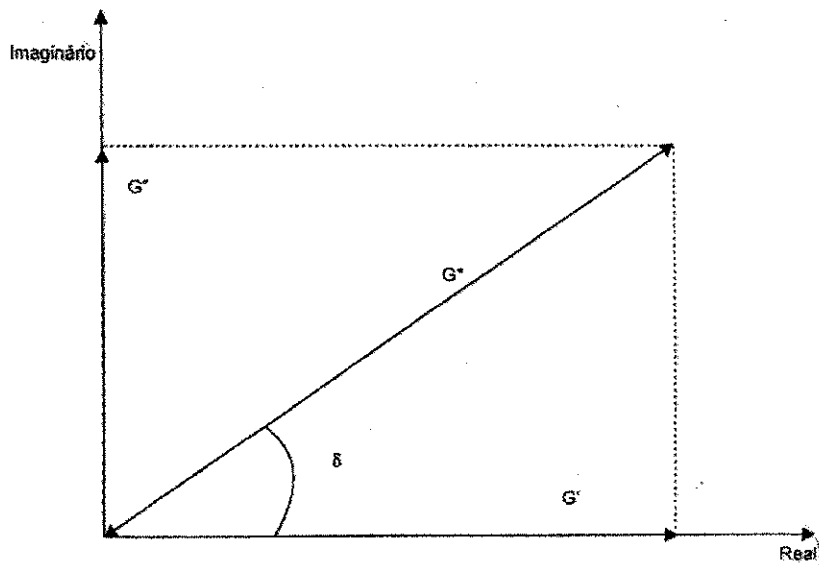


Figura 2.5: Relação entre G^* e seus componentes.
Fonte: Bretas & D'Avila, 2010.

As propriedades viscoelásticas lineares podem ser obtidas sob as seguintes condições: a primeira é manter a amplitude constante e variar a frequência, neste caso a frequência de deformação é aumentada passo a passo, como podem ser observados na Figura 2.6, e em qualquer etapa da frequência, os dois valores resultantes de G^* e δ são medidos (Schramm, 2006).

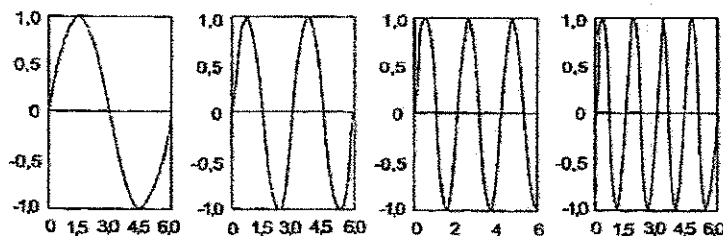


Figura 2.6: Varredura de velocidade angular/frequência.
Fonte: Schramm, 2006.

Sendo a outra condição a seguinte: realizar o teste com a frequência fixa, enquanto que a varredura de amplitude é variada, como se observa na Figura 2.7 (Schramm, 2006).

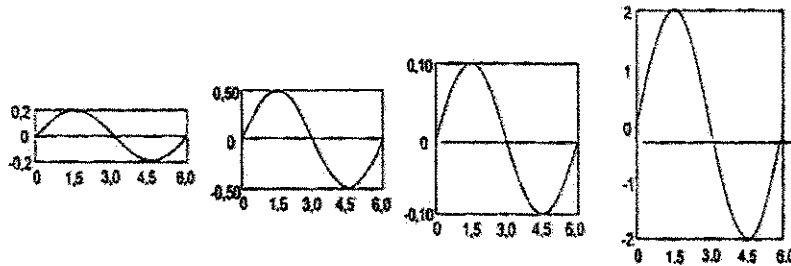


Figura 2.7: Teste dinâmico: mudança de G^* em uma varredura na amplitude de tensão. **Fonte:** Schramm, 2006.

Como alternativa ao módulo complexo G^* , tem-se a viscosidade complexa η^* . A viscosidade complexa é definida dividindo-se a tensão de cisalhamento (equação 5) pela taxa de cisalhamento equação (4), sendo representada pela equação 11 :

$$\eta^* = \frac{\tau_{yx}(t)}{\dot{\gamma}_{yx}(t)} = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}_0 i} e^{i\delta} = \left[\frac{\tau_0}{\dot{\gamma}_0} \text{sen}(\delta) \right] - i \left[\frac{\tau_0}{\dot{\gamma}_0} \text{cos}(\delta) \right] \quad (11)$$

Assim, como no módulo complexo, a viscosidade é dividida em dois componentes:

$$\eta' = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}_0 \omega} \text{sen}(\delta) = \frac{G''}{\omega} \quad (12)$$

onde: η' = viscosidade dinâmica, ou seja, o componente viscoso.

$$\eta'' = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}_0 \omega} \text{cos}(\delta) = \frac{G'}{\omega} \quad (13)$$

onde: η'' = viscosidade de armazenamento, ou seja, o componente elástico.

As propriedades G' , G'' , η' e η'' são chamadas de propriedades viscoelásticas lineares. Estas propriedades são obtidas em regime oscilatório

de pequena amplitude, sendo sensíveis a pequenas alterações na estrutura do material analisado. Elas são importantes em quase todos os tipos de processamento de polímeros. No estudo de misturas poliméricas é possível analisar interações entre fases, como tensão interfacial, mudanças na morfologia, dispersão de fases, entre outras (Bretas & D'Avila, 2010).

Para a maioria dos polímeros fundidos, pode-se correlacionar a viscosidade em regime permanente de cisalhamento com a viscosidade complexa mediante a lei empírica de Cox-Merz, que é representada pela equação 14:

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*|(\omega) \quad (14)$$

esta relação somente é válida quando $\dot{\gamma} = \omega$ (Bretas & D'Avila, 2010).

A relação de Cox-Merz, não é válida em geral para nanocompósitos, devido principalmente às interações existentes entre as cadeias poliméricas e as superfícies das lamelas da argila o que irá influenciar no tempo de resposta viscoelástica do material (Shen et al., 2005).

As propriedades viscoelásticas lineares geralmente possuem as seguintes respostas reológicas:

a) Viscosidade – Essa propriedade exhibe dois tipos de comportamento: alguns líquidos possuem viscosidade constante e esta não é afetada por mudança na taxa de cisalhamento e os que não possuem viscosidade constante.

Muitos líquidos apresentam uma diminuição drástica na viscosidade quando a taxa de cisalhamento ou frequência passa de níveis baixos para mais altos. Líquidos que possuem este comportamento são chamados fluidos pseudoplástico. Uma das razões desse efeito é devido à orientação das partículas e/ou moléculas na direção do fluxo com o aumento da taxa de cisalhamento. Entretanto, essas estruturas quando em repouso mantêm uma ordem interna aleatória e apresentam uma considerável resistência interna ao fluxo, ou seja, uma viscosidade elevada (Schramm, 2006).

se orientam na direção do fluxo, permitindo que elas escorreguem umas pelas outras mais facilmente. O cisalhamento também pode induzir à quebra de agregados, o que pode auxiliar um material a escoar mais rápido a uma determinada tensão de cisalhamento, como se pode observar na Figura 2.8 (Schramm, 2006).

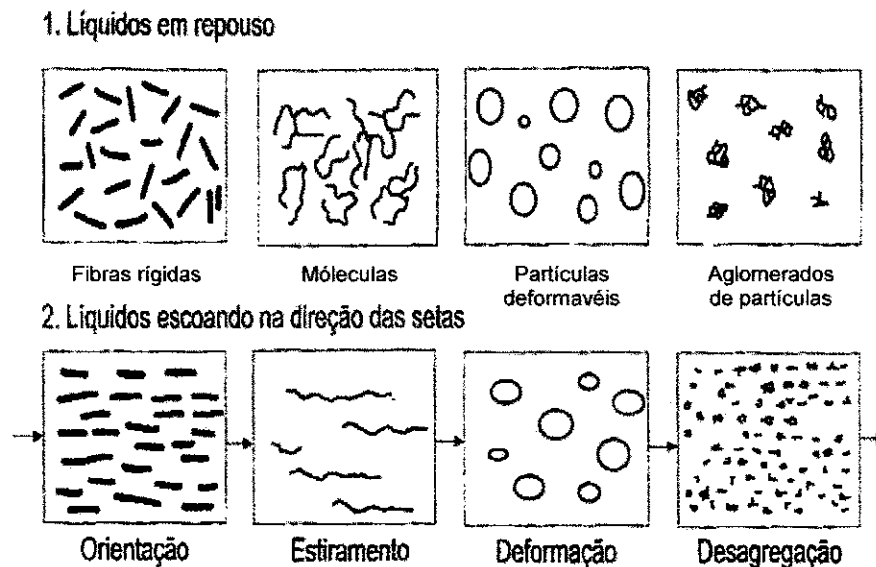


Figura 2.8: Dispersões em repouso (1) e fluido (2) sob um campo de cisalhamento. **Fonte:** Schramm, 2006.

Na Figura 2.9 pode ser observado o comportamento de fluxo de polímeros sob diferentes taxas de cisalhamento: Região I da curva - Em taxas de cisalhamento muito baixas, os líquidos pseudoplásticos se comportam similar aos líquidos newtonianos, tendo uma viscosidade η_0 independente da taxa de cisalhamento. Na região II da curva - Quando a taxa de cisalhamento aumenta a um ponto em que o cisalhamento induz à orientação da molécula ou da partícula, a viscosidade diminui significativamente, apresentando um comportamento pseudoplástico (shear thinning). Na região III da curva - Em taxas de cisalhamento extremamente altas, a viscosidade será constante e menor, tendendo para η_∞ (Schramm, 2006).

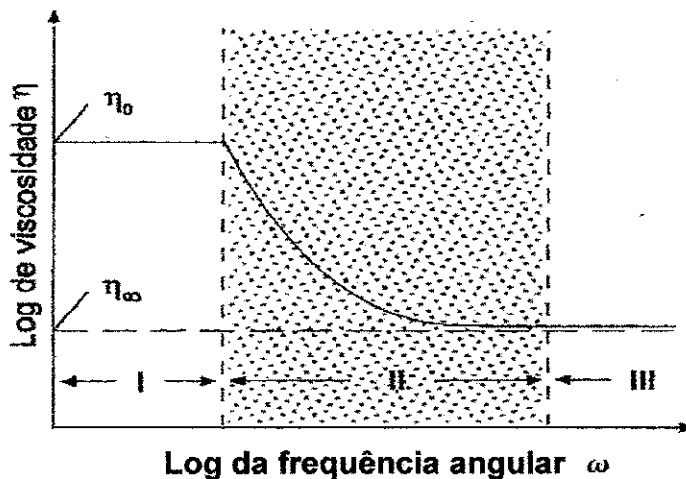


Figura 2.9: Dependência da taxa de cisalhamento de líquidos poliméricos. **Fonte:** Schramm, 2006.

b) Módulo de armazenamento (G') e Módulo de perda (G'') – No caso de polímeros fundidos, o módulo de armazenamento (G') varia com a frequência (ω), como é ilustrado na Figura 2.10. A elevadas frequências, o equipamento de medida “visualiza” o polímero como um material vítreo; na transição vítrea-elastomérica, os segmentos macromoleculares movimentam-se à mesma frequência daquela de medida. Em frequências menores, observa-se um platô elastomérico devido aos emaranhamentos. E em frequências bem menores, o desemaranhamento produz a zona final ou terminal onde as moléculas encontram-se completamente relaxadas. O comprimento do platô elastomérico e a largura e forma da zona terminal são funções da distribuição de peso molecular (DPM) e do peso molecular (PM). Podendo-se inferir que toda informação sobre peso molecular (PM) e distribuição de peso molecular (DPM) está na zona de platô e na zona terminal (Bretas & D’Avila, 2010).

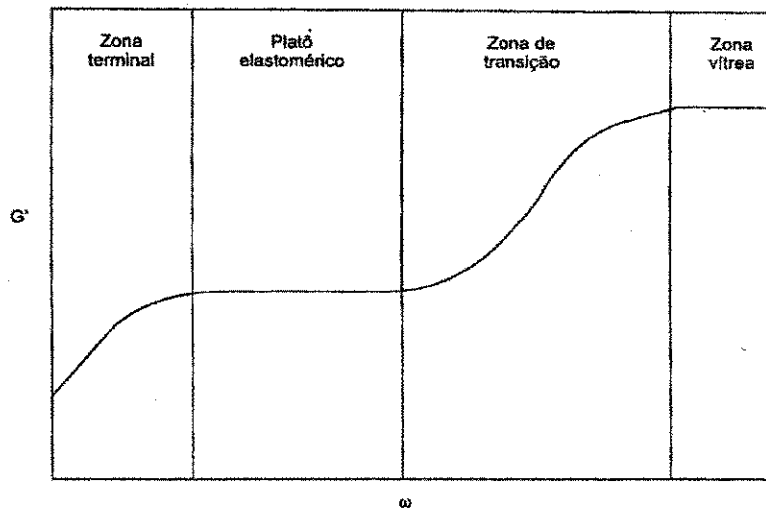


Figura 2.10: Variação de G' em função da frequência.

Fonte: Bretas & D'Avila, 2010.

O módulo de armazenamento G' e o módulo de perda G'' também variam com o peso molecular e com a DPM, a partir dessa observação pode-se prever para qual direção o ponto de cruzamento (cross over point) onde $G'=G''$ vai se deslocar se o peso molecular e a distribuição forem modificados, como se observa na Figura 2.11 (Bretas & D'Avila, 2010).

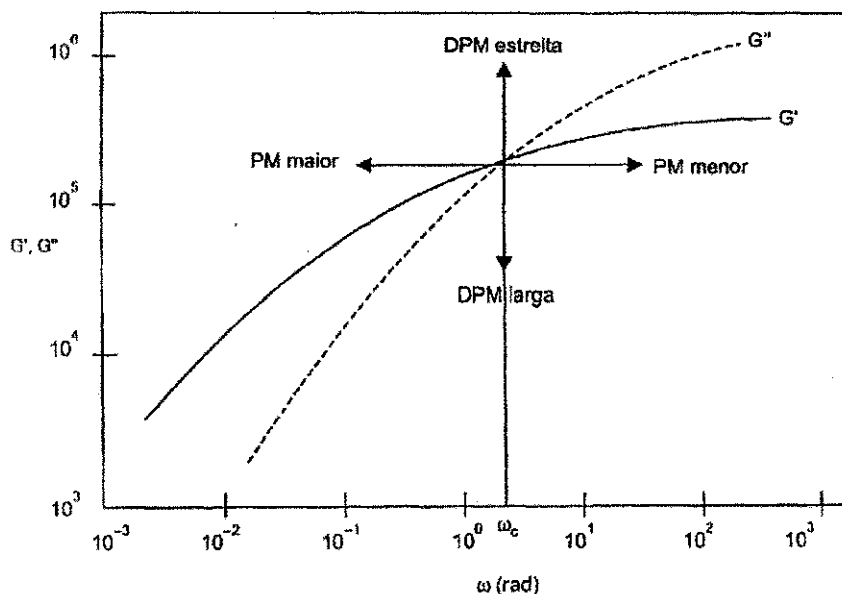


Figura 2.11: Curvas de G' e G'' em função da frequência, indicando a variação do peso molecular e da distribuição de peso molecular.

Fonte: Bretas & D'Avila, 2010.

c) Inclinação – Sabe-se que a inclinação (α) das curvas de G' em função de ω na zona terminal fornece informações sobre a formação de uma rede percolada (comportamento pseudo-sólido). Para polímeros fundidos a teoria prediz que, essa inclinação é geralmente 2 ($G' \sim \omega^2$) e 1 ($G'' \sim \omega^1$) sendo $G'' > G'$, enquanto que para polímeros no estado sólido ou para redes percoladas, a inclinação é 0 ($G' \sim \omega^0$) e 0 ($G'' \sim \omega^0$) sendo $G' > G''$ (Marini et al., 2005) (ver Figura 2.12).

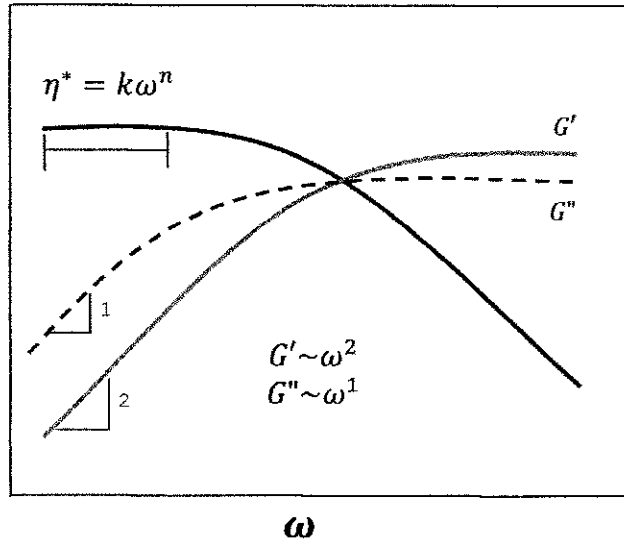
Logo, esta diminuição na declividade sugere que para os nanocompósitos estes passam a ter um comportamento similar a de um material sólido, ou seja, a adição de pequenas quantidades de nanopartículas de argila faz com que o polímero fundido puro passe de um comportamento líquido para o de um sólido (Beatrice et al., 2009). Isso pode ser explicado pelos seguintes mecanismos: confinamento das cadeias poliméricas entre as camadas da argila; formação de uma rede de partículas que se tocam; rotação da partícula devido ao movimento Browniano e energia de ativação do fluxo, sendo que os dois últimos também contribuem para o aumento da viscosidade do sistema. A viscosidade complexa também pode apresentar comportamento

não terminal. Para os nanocompósitos com estrutura intercalada observa-se que com o aumento da concentração de argila o início da região de pseudoplasticidade se desloca para frequências menores, até um momento em que não mais se observa o platô da região linear para nenhuma frequência. Nos materiais esfoliados a anisotropia das lamelas é maior, e estes efeitos são mais pronunciados (Zhao et al., 2005). A viscosidade desses materiais, em baixas frequências, pode ser descrita pela seguinte relação:

$$\eta^* = k\omega^n \quad (14)$$

Onde: n é a inclinação da curva $\log \eta^*$ em função de $\log \omega$ e k é uma constante. Quando n tende a 0, a viscosidade torna-se constante tendo um comportamento de um fluido newtoniano, já quando n tende a -1, o comportamento é similar a de um sólido elástico (Marini, 2009). Esses comportamentos descritos acima podem ser observados na Figura 2.12 (a) polímero puro e 2.12 (b) nanocompósito esfoliado.

(a)



(b)

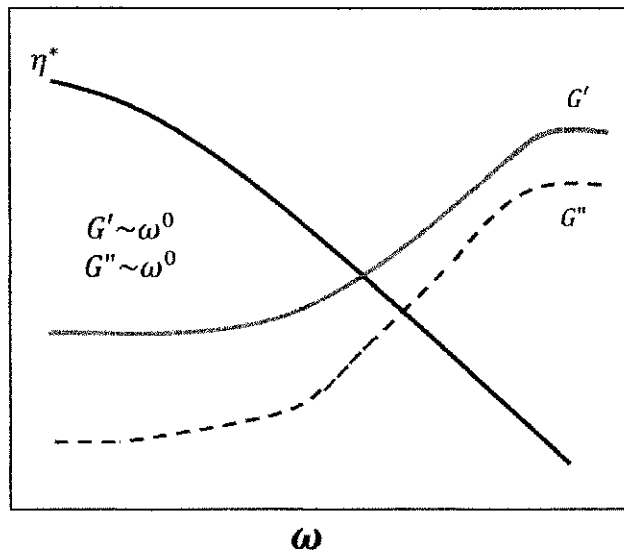


Figura 2.12: Comportamento teórico da η^* , G' e G'' em função da frequência. (a) polímero puro e (b) nanocompósito esfoliado.

A resposta reológica dos nanocompósitos irá variar de acordo com o número de partículas da argila dispersas na matriz polimérica por unidade de volume, como mostra a Figura 2.13. Com uma pequena quantidade de partículas tem-se um comportamento típico de homopolímero, com uma pequena variação na η^* (não mostrado na Fig. 2.13) e nos valores de G' e G''

(e a estrutura é típica de um microcompósito (Figura 2.13. a). Aumentando um pouco o número de partículas e a dispersão destas ocorre um aumento na η^* (não mostrado na Fig. 2.13), o que faz com que ocorra uma mudança da inclinação de G' , que antes possuía valor 2 passa a apresentar valores próximos a 1, portanto, tem-se um microestrutura de um nanocompósito intercalado (Figura 2.13 b). Aumentando ainda mais o número de partículas e a afinidade polímero/argila, os valores das inclinações de G' tende a zero, resultando na resposta pseudossólida, e a microestrutura predominante é a de um nanocompósito esfoliado ou intercalado com alto grau de dispersão das partículas de argila (Figura 2.13 c). Quando a dispersão e a afinidade polímero/argila é aumentada, G' será maior que G'' para todas as frequências, o que indica uma rede de percolação, resultando em um maior número de partículas de argila por unidade de volume (Figura 2.13 d) (Zhao et al., 2005).

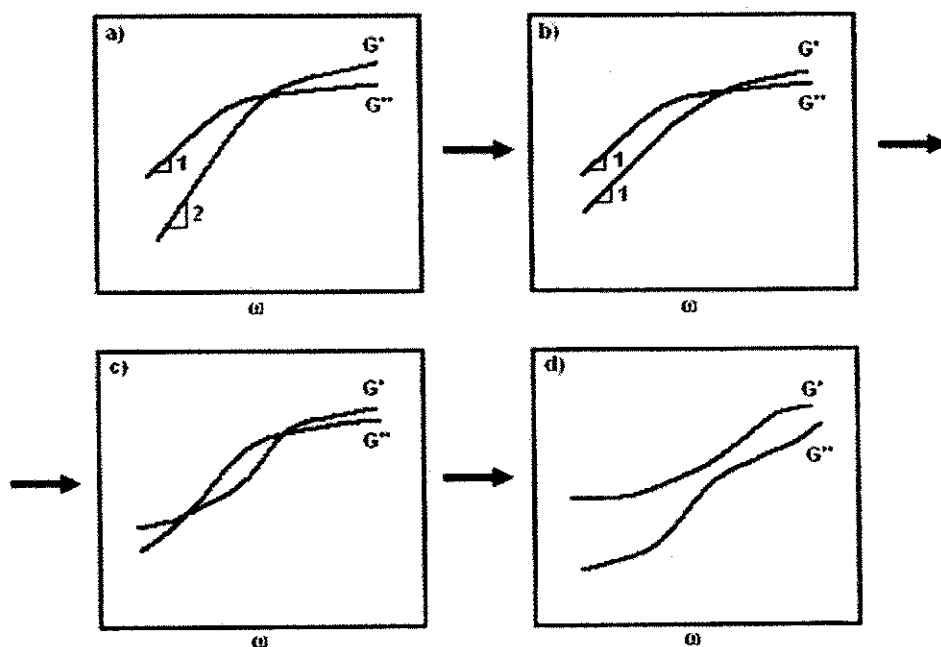


Figura 2.13: Esquema da transição do comportamento na zona terminal de um nanocompósito com o aumento do número de partículas por unidade de volume. **Fonte:** Zhao et al., 2005.

3. Revisão Bibliográfica Específica

3.1 Nanocompósitos

O termo nanocompósito descreve um material de duas fases em que uma das fases está dispersa em nível nanométrico na segunda fase, normalmente uma matriz polimérica (Waschburger, 2006). A fase dispersa mais utilizada na preparação de nanocompósitos poliméricos é a argila montmorilonita modificada com tensoativos orgânicos (Paiva et al., 2006).

Por causa da grande melhoria de diversas propriedades em relação ao polímero puro ou a um microcompósito convencional, esta classe de materiais continua atraindo a atenção de vários grupos de pesquisa e de indústrias (Utracki, 2004).

Entretanto, acredita-se que a melhora significativa nas diversas propriedades somente é alcançada quando se atinge um dado nível de dispersão da argila no polímero, no qual as suas lamelas estão completamente separadas, formando estruturas esfoliadas. Para isso é necessário que as argilas utilizadas tenham sido modificadas organicamente, passando a ter maior afinidade química e estrutural com a matriz polimérica (Beatrice et al., 2009).

Para os polímeros apolares, como poliolefinas, a adição de compatibilizantes contendo grupos polares, tais como o anidrido maleico enxertado ao polipropileno (PPgMA), faz-se necessária para aumentar a afinidade e a difusão das cadeias do polímero dentro das galerias (lamelas) da argila de modo a favorecer a formação do nanocompósito (Diagne et al., 2005).

Dentre as propriedades obtidas destes materiais podem-se citar:

- Melhoria das propriedades mecânicas (resistência tênsil, módulo de elasticidade e estabilidade dimensional);
- Aumento da resistência química;
- Retardância de chama e redução de emissão de fumaça;
- Aumento da estabilidade térmica;
- Melhoria da aparência superficial (Alexandre, 2000).

Uma das grandes vantagens destes materiais é que a melhoria das propriedades é obtida para pequenas concentrações de argila (em geral menores que 10% em peso) o que não compromete significativamente a densidade dos produtos obtidos com eles (Pinnavaia, 1995).

3.2 Nanocompósitos de Polipropileno com Montmorilonita e Compatibilizante

Para o desenvolvimento de nanocompósitos de polipropileno, normalmente utiliza-se um polímero modificado que atua como compatibilizante para melhorar a delaminação e/ou dispersão da argila na matriz polimérica. Por exemplo, o anidrido maleico enxertado no polipropileno (PPgMA) fornece polaridade suficiente ao polipropileno para permitir a dispersão da argila na matriz de polipropileno (PP) (Waschburger, 2006). A seguir são relatados resumos de alguns trabalhos relacionados ao efeito da argila em diversas propriedades do polipropileno.

Liu et al. (2001) mediram as propriedades mecânicas dos nanocompósitos de polipropileno (PP) e montmorilonita (MMT) com concentrações de (1; 3; 5 e 7% em peso). A resistência à tração e o módulo de elasticidade dos nanocompósitos de PP/MMT aumentou significativamente com o aumento da concentração de argila. O acréscimo de 27% da resistência à tração e 42% no módulo de elasticidade foi obtido em nanocompósitos de PP/MMT com 7% de argila quando comparado ao PP puro.

Manias et al. (2001) avaliaram que o incremento das propriedades mecânicas do polipropileno, devido à adição de argila (MMT) com concentrações de (3; 6 e 9 % em peso), não é limitado somente ao acréscimo do módulo de elasticidade mas também no aumento da temperatura de deflexão térmica (HDT). Porém, quando o mesmo PP não funcionalizado é misturado a OMMT, a HDT aumenta pouco devido a diminuição do nível de esfoliação da nanocarga.

Cho et al. (2002) prepararam um concentrado de polímero/argila utilizando polipropileno modificado com anidrido maleico e montmorilonita

modificada. O concentrado foi então misturado com polipropileno não funcionalizado (PP puro) e observou-se que a estrutura e as propriedades do material produzido dependiam fortemente das condições do processo e da eficiência da dispersão. O nanocompósito de PP/MMT apresentou boas propriedades mecânicas, como módulo e de barreira, sem alteração do comportamento térmico e de resistência ao impacto.

De acordo com Lee et al. (2007), os nanocompósitos apresentam propriedades superiores, como já mencionado, tais como: propriedades mecânicas, redução da permeabilidade de gás, sem comprometer à biodegradabilidade no caso de matrizes poliméricas biodegradáveis. Porém, as propriedades melhoradas dependem da dispersão e orientação das partículas na matriz polimérica. A dispersão das camadas de silicato, no entanto, pode ser alcançada apenas em alguns poucos casos, por exemplo, com polímeros contendo grupos funcionais polares. Isto ocorre principalmente devido ao fato de que as camadas de silicatos da argila têm grupos polares do tipo hidróxi e são compatíveis apenas com polímeros contendo grupos funcionais polares. Sabendo que PP não inclui nenhum grupo polar em sua cadeia molecular, espera-se, portanto, que a dispersão homogênea das camadas de silicato no PP não seja fácil.

Nejad et al. (2007) reportaram também que o polipropileno (PP) é uma das poliolefinas mais usadas em diversas aplicações, entretanto, por causa de seu caráter apolar, é um desafio produzir nanocompósitos de PP com argila pelo processo de intercalação por fusão. Em virtude disso, na maioria dos casos, o polipropileno enxertado com anidrido maleico (PPgMA) foi usado como um compatibilizante para permitir a formação de nanocompósitos.

Eteläho et al. (2009) produziram nanocompósitos de PP/OMMT contendo 3% de OMMT (sem o uso de compatibilizante) com um incremento de somente 12% no módulo de Young e de 13% na resistência ao impacto. Já os nanocompósitos produzidos por Sánchez-Valdes et al. (2009) apresentaram um aumento de 29% no módulo e 58% na resistência ao impacto, utilizando uma proporção 3:1 de PPgMA/OMMT.

Sharma et al. (2009) estudaram nanocompósitos de polipropileno com argila e constataram que a formação de nanocompósitos depende do tipo e de polaridade do sal utilizado no tratamento da argila, da polaridade do polímero (polar e apolar) e das condições do processo.

Bahrami e Mirzaie (2011) estudaram o efeito da argila modificada e compatibilizante nas propriedades mecânica de nanocompósitos de PP. Observaram que a adição de PPgMA diminuiu a resistência à tração e o módulo, mas a adição de argila modificada aumentou o módulo.

Santos (2011) preparou nanocompósitos de polipropileno (PP) com diferentes montmorilonitas organicamente modificadas (OMMT) através de dois métodos de obtenção: intercalação por fusão em extrusora dupla rosca e intercalação por solução em xileno. Foram utilizados diferentes agentes compatibilizantes (PPgMA e OTMS - octadeciltrimetoxisilano), aditivos (plastificantes), tipos de homopolímeros de PP, além de diversas condições de processo. O efeito dos métodos de obtenção e suas variáveis de formulação e de processo sobre as propriedades morfológicas, térmicas e mecânicas desses materiais foram avaliadas por difração de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão, microscopia eletrônica de varredura, calorimetria diferencial de varredura, termogravimetria, flamabilidade horizontal, análise dinâmico-mecânica, propriedades mecânicas e de barreira a gases. Os resultados mostraram que o grau de dispersão, o tipo de estrutura formada e a força de adesão interfacial entre a argila e o PP estão diretamente relacionados com as variáveis de formulação e de processo, e afetam as propriedades mecânicas, de barreira e térmicas dos nanocompósitos. As condições de processo e formulação, tais como, o uso de diferentes tipos de extrusora, configurações de rosca, tipos de alimentação, agentes compatibilizantes, plastificantes com polaridades variadas e outros homopolímeros de PP com distribuição e peso moleculares diferenciados, promoveram mudanças significativas na morfologia dos nanocompósitos aumentando a temperatura de cristalização (T_c), de deflexão térmica (HDT), de degradação inicial (T10%) e final (T50%), o módulo e principalmente a resistência ao impacto desses materiais. Além disso, alguns

nanocompósitos apresentaram propriedades de retardância à chama e de barreira ao vapor de água.

3.3 Reologia de Nanocompósitos

Devido à necessidade do entendimento da influência das condições do fluxo nos sistemas contendo polímero e argila, o comportamento reológico tem recebido, atualmente, significativa atenção.

Para sistemas contendo polímero e argila, quanto maior a afinidade entre eles, maior a imobilização das cadeias (Zhang et al., 2002). Estas alterações de mobilidade das cadeias poliméricas é o motivo das inúmeras variações encontradas nas propriedades reológicas.

Portanto, estudar as propriedades reológicas de um nanocompósito é fundamental para o entendimento de suas características de processabilidade e da relação entre a sua estrutura e as suas propriedades, além de fornecer informações sobre o estado de distribuição e de dispersão das partículas na matriz polimérica, embora ainda existam controvérsias sobre o tipo de estrutura formada (Bretas & D'Avila, 2010).

3.3.1 Reologia de Nanocompósitos Poliméricos com Matriz de PP

Estudos recentes mostraram que a presença da argila modifica o comportamento reológico do polipropileno. A seguir serão apresentados cronologicamente alguns estudos de propriedades reológicas de nanocompósitos com PP reportados na literatura.

Pinnavaia & Beall (2000) reportaram vários trabalhos em reologia de nanocompósitos, cujos resultados demonstraram que a técnica reológica, seja no estado dinâmico (oscilatório) ou permanente, pode qualificar e/ou quantificar, o grau de intercalação, esfoliação ou dispersão de partículas na formação de nanocompósitos. Permite também, a verificação do limite de percolação de partículas; que a pseudoplasticidade acentuada pode indicar o

grau de dispersão e, também que a técnica pode indicar interações físico-químicas entre polímero e argila, etc.

De acordo com Galgali et al. (2001), a presença de compatibilizante no nanocompósito tem uma influência significativa na modificação do comportamento reológico. Ao estudar nanocompósitos de PP, verificaram que a viscosidade dos sistemas compatibilizados contendo mais de 3% em peso de argila é de pelo menos três vezes maior do que o do PP/puro e do nanocompósito sem compatibilizante, bem como, que a possibilidade de esfoliação é acentuada pela presença do compatibilizante corroborado por meio de difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Dentre os nanocompósitos estudados, eles analisaram a viscosidade em regime permanente da seguinte composição: PP (82%)/PPgMA (9%) /argila (9%) em peso e observaram que o alto valor da viscosidade obtido em baixas taxas de cisalhamento é devido às interações entre as camadas da argila e do polímero. À medida que a taxa de cisalhamento aumentou a viscosidade diminuiu, possivelmente pelo alinhamento das camadas de argila ao longo da direção do fluxo.

Li et al. (2003), em seu trabalho com nanocompósito de PP observaram que a argila tem um grande efeito sobre o comportamento reológico do sistema PP/argila. Eles observaram que a região de comportamento viscoelástico linear mudou na presença da argila intercalada quando comparado a do polímero puro. Os módulos de armazenamento e de perda aumentaram com o aumento do teor de argila em baixas frequências.

Foi observado por Gu et al. (2004), que as viscosidades em regime permanente dos nanocompósitos de PP são muito mais elevadas do que o do PP puro a baixas taxas de cisalhamento. Sendo a viscosidade do nanocompósito com 5% em peso de OMMT cerca de três vezes a do PP puro a uma mesma taxa de cisalhamento. Com o aumento do teor de argila, o comportamento pseudoplástico começa em taxa de cisalhamento menor. No entanto em altas taxas de cisalhamento, as viscosidades dos nanocompósitos são comparáveis ou mesmo inferior a do PP puro, como resultado da orientação preferencial das camadas de argila. Para investigar essa

dependência da viscosidade em função da taxa de cisalhamento foi utilizado o modelo de Carreau, empregado nos ajustes das curvas de viscosidade não-newtoniana. Os valores calculados de n para PP, PPCN5, e PPCN7 foram de 0,7679, 0,5388, 0,5294, respectivamente. Isto é, a adição de OMMT conduz para a diminuição do valor de n , aumentando o grau de pseudoplasticidade.

Nanocompósitos com concentrações de argila organofílica entre 2 e 15% em peso e concentrações de compatibilizante/argila na proporção de 1:3 e 3:1 foram utilizados para investigar as relações entre as características estruturais dos nanocompósitos e suas propriedades reológicas. As estruturas foram analisadas através das técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e estudos reológicos. Rohlmann et al. (2006) verificaram que o espaçamento interlamelar da argila aumenta após a mistura com o PP, enquanto que a adição do compatibilizante (PPgMA) facilita a esfoliação parcial das plaquetas. Os módulos dinâmicos não foram alterados quando a quantidade de argila ou de compatibilizante adicionado foi muito pequena. Com o aumento da quantidade de argila ou do PPgMA, o comportamento viscoelástico muda gradualmente com o tempo, principalmente em baixas frequências. A viscoelasticidade linear dos compósitos enfatiza o importante papel desempenhado não só pela argila, mas também pelo compatibilizante na formação dos híbridos. Os autores observaram que existe uma relação inversa entre as concentrações de argila e compatibilizante, que induzem a formação de uma rede percolada, ou seja, onde as partículas estão mais próximas dentro da matriz.

Kim et al. (2007) investigaram a relação entre estrutura e propriedade de polipropileno (PP) com base em nanocompósitos preparados por processo de fusão, tendo sido investigada em função da relação de PPgMA com a argila organofílica. Eles verificaram por meio dos resultados reológicos que a extensão de uma rede de percolação pode ser melhorada através do aumento do número de partículas de argila organofílica a uma proporção fixa de PPgMA para argila organofílica.

A viscosidade em estado estacionário foi estudada para nanocompósito de PP em várias concentrações. Lee et al. (2007) verificaram que para o PP

puro, para o nanocompósito não compatibilizado e para o nanocompósito contendo 1% em peso de argila organofílica, os mesmos apresentaram comportamento newtoniano a baixas taxas de cisalhamento. Já os nanocompósitos compatibilizados (PPgMA) com teores acima de 3% em peso de argila organofílica apresentaram comportamento não-newtoniano em toda a faixa de cisalhamento estudada.

Oliveira e Demarquete (2009) analisaram as propriedades reológicas de nanocompósitos de polipropileno em várias concentrações. Por meio do ensaio sob cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes do PP puro e dos nanocompósitos, eles observaram que em baixas frequências, para pequenas concentrações de argila de 3 e 6% em peso ocorre uma queda da viscosidade, e para concentrações mais altas de 9 e 12% em peso, a viscosidade aumentou. Observaram ainda que em altas frequências os nanocompósitos apresentam viscosidade muito próxima ao do polímero puro, isto se deve ao fato do alinhamento preferencial das camadas de argila e das moléculas do polímero. Eles estudaram também, diferentes concentrações de argila no PP e verificaram que com altas concentrações de argila no polímero o seu comportamento apresentou uma tendência de formação de platô em baixas taxas, devido a formação de ligações entre o polímero e a superfície da argila ou ao sal quaternário de amônio.

De acordo com Abdel-Goad (2011), a incorporação de 5% de argila modificada na matriz de PP puro aumenta o módulo de armazenamento, alterando o comportamento reológico do nanocompósito, sendo evidenciada uma esfoliação, na qual foi observado através de estudos reológicos. No entanto, o comportamento reológico não é alterado com a adição de 5% de argila não modificada. A viscosidade complexa aumentou com a incorporação de argila no PP puro, em particular, no regime de baixas frequências, onde o comportamento newtoniano é observado para o PP puro e para o PP/argila com 5 % de argila não modificada. Já para a argila modificada o comportamento foi alterado, em que os valores de viscosidades obtidos, em baixas frequências, a viscosidade mudou de newtoniano para comportamento pseudoplástico.

Neves et al. (2011) por meio de análises reológicas observaram que em regiões de baixas frequências (até 1 rad/s) as cadeias encontram-se relaxadas e, por essa razão, a inclinação da curva log do módulo de armazenamento (G') versus log da frequência angular (ω) pode ser atribuída ao grau de dispersão das camadas de silicato na matriz de PP. Os valores dos coeficientes angulares calculados da curva de log G' versus log da ω foram 2,78 e 2,85 para 3% e 6% de nanoargila, respectivamente. Assim a adição de 3% de nanoargila na matriz de PP apresentou um coeficiente angular levemente menor, indicando uma melhor dispersão.

Portanto, pode-se observar, nesta revisão bibliográfica específica, que o estudo das propriedades reológicas dos nanocompósitos é uma ferramenta importante para auxiliar na caracterização dos mesmos, avaliar a interação polímero/argila e a influência das modificações da argila na formação dos nanocompósitos. Podendo também estimar se o nanocompósito estudado realmente irá melhorar suas propriedades, em geral avaliadas a partir da dispersão e interação da argila com a matriz polimérica; e quanto a sua processabilidade analisado pelo grau de pseudoplasticidade, pela elasticidade, bem como pela viscosidade do material em estudo.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

- Argila

A argila utilizada para a preparação dos nanocompósitos foi a bentonítica sódica de nome comercial BRASGEL PA, fornecida pela Bentonit União Nordeste, localizada em Campina Grande/PB. A CTC da argila é de 90 meq/100g (Cunha, 2011). Esta argila foi denominada de MMT.

- Matriz Polimérica

O polímero utilizado foi o polipropileno (PP) - PP H103. IF=40g/10 min, da Braskem S.A.

- Tensoativo Iônico

Para a organofilização da argila foi utilizado o tensoativo iônico denominado de Praepagen WB[®] (cloreto de estearil dimetil amônio), com a quantidade de matéria ativa constituída de aproximadamente 75%, fornecido pela Clariant, Recife-PE.

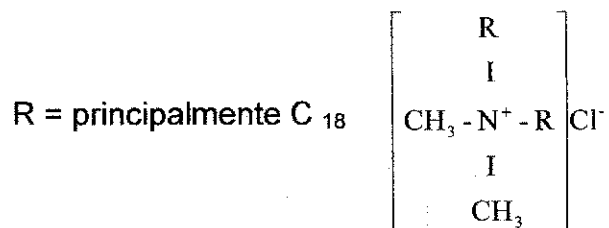


Figura 4.1: Estrutura molecular do tensoativo iônico Praepagen WB[®]

- Compatibilizantes

Polipropileno homopolímero funcionalizado com 1% de anidrido maleico (PPgMA) Polybond 3200, IF= 110 g/10min, fornecido pela Crompton (Chemtura).

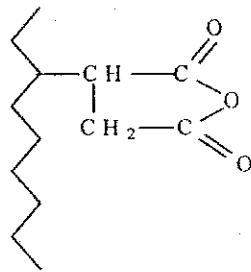


Figura 4.2: Estrutura molecular do PPgMA.

Terpolímero Etileno-Acrilato de Metila-Metacrilato de Glicidila (EG), contendo 25% de éster e 8% de metacrilato de glicidila, LOTADER AX 8900, IF= 6g/10min, fornecido pela Arkema. Este compatibilizante foi denominado de EG.

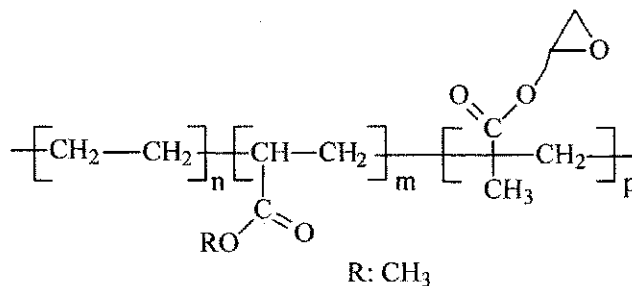


Figura 4.3: Estrutura molecular do terpolímero EG.

4.2. Métodos

4.2.1. Preparação da Argila Organofílica

A argila bentonítica sódica (MMT) foi modificada organicamente por meio de uma reação de troca iônica em meio aquoso, usando o tensoativo iônico Praepagen WB[®] e de acordo com a CTC da argila, segundo método usado por Cunha (2011). Para serem empregadas como cargas em polímeros orgânicos, essas argilas devem apresentar afinidade com o meio orgânico. Neste caso são denominadas de argilas organofílicas.

Inicialmente foram preparadas dispersões contendo 768 mL de água destilada e 32g de argila. A argila foi adicionada aos poucos com agitação mecânica concomitante e, após a adição de toda a argila, a agitação foi mantida por 20 minutos. Em seguida, adicionou-se uma solução contendo água destilada e o tensoativo Praepagen WB[®]. A agitação foi mantida por mais 20 minutos. Terminada essa etapa, a solução, foi mantida à temperatura ambiente por 24 horas. Após esse tempo, o material obtido foi lavado com 2000 mL de água destilada e filtrado para ser retirado o excesso do tensoativo empregando-se Funil de Buchler com kitassato, acoplado a uma bomba de vácuo com pressão de 635 mmHg. Os aglomerados obtidos foram secos em estufa a 60°C ± 5°C, por um período de 48 horas e por fim, desagregados com o auxílio de almofariz até a obtenção de materiais pulverulentos os quais foram passados em peneira ABNT nº 200 (D = 75µm) para serem posteriormente caracterizados. A argila bentonítica sódica (MMT) após organofilizada com o tensoativo Praepagen WB[®] foi denominada de OMMT.

4.2.2 Preparação dos Nanocompósitos – 1ª etapa: efeito do teor de argila

Inicialmente, um concentrado (*masterbatch*) na proporção de 1:1 (em peso) de polímero (PP) / argila organofílica, foi preparado em um misturador fechado acoplado a um reômetro de torque System 90 da Haake-buchler, sob temperatura de 200°C, velocidade de rotação de rotores do tipo Roller de 50

rpm, durante 10 minutos. O concentrado resultante foi granulado e seco em estufa sob vácuo a 80°C por 24 h.

Para a obtenção dos nanocompósitos de PP/argila organofílica, foram utilizadas as concentrações de 0,5; 1; 3; 5 e 10 pcr (*partes por cem de resina*) de argila organofílica (OMMT), denominadas respectivamente de PP/OMMT05, PP/OMMT1, PP/OMMT3, PP/OMMT5 e PP/OMMT10.

Os nanocompósitos foram preparados em extrusora dupla-rosca contrarotativa, acoplada a um reômetro de torque System 90 da Haake-Buchler; velocidade das roscas de 50 rpm e temperatura de 200°C. O material resultante foi granulado e seco em estufa sob vácuo a 80°C por 24h. Para efeito comparativo, o polipropileno puro foi submetido às mesmas condições de processo das misturas de polímero com argilas.

4.2.3 Preparação dos Nanocompósitos – 2ª etapa: efeito do tipo de compatibilizante e da argila

Para os sistemas com compatibilizantes foram utilizadas concentrações de 0,5 e 1 pcr da argila. Essas concentrações foram utilizadas para avaliar o efeito do tipo de compatibilizante no comportamento reológico dos sistemas PP/compatibilizante/argila organofílica. A metodologia utilizada foi a seguinte: Inicialmente, um concentrado (masterbatch) na proporção de 4:1 (em peso) de polímero PP/compatibilizante com 0,5 e 1 pcr de argila, foi preparado em um misturador fechado acoplado a um reômetro de torque System 90 da Haake-Buchler, sob temperatura de 200°C, velocidade de rotação de rotores do tipo Roller de 50 rpm, durante 10 minutos. O concentrado resultante foi granulado e seco em estufa sob vácuo a 80°C por 24h. Os nanocompósitos foram preparados em extrusora dupla-rosca contrarotativa, acoplada a um reômetro de torque System 90 da Haake-Buchler; velocidade das roscas de 50 rpm e temperatura de 200°C. O material resultante foi granulado, e seco em estufa sob vácuo a 80°C por 24h. A simbologia utilizada para estes sistemas foi: PP/PPgMA/OMMT05, PP/PPgMA/OMMT1, PP/EG/OMMT05 e PP/EG/OMMT1.

A critério de comparação, nesta etapa foram preparadas blendas de PP/PPgMA e PP/EG na concentração de 80/20.

4.2.4. Moldagem das Amostras

Os materiais granulados obtidos na etapa de extrusão foram moldados por injeção, na mesma temperatura de extrusão (200°C), na forma de corpos de prova de impacto, segundo norma ASTM D256. Na moldagem por injeção dos nanocompósitos, foi utilizada uma injetora Fluidmec, modelo H 30/40.

Os materiais foram moldados por injeção nas seguintes condições:

- perfil de temperatura do canhão = 200°C (zona 1 e 2 e bico da injetora);
- temperatura do molde = 20°C;
- tempo de molde fechado = 20 s.

Estes corpos de prova moldados por injeção foram utilizados para retirar amostras com dimensões de 23x12x3 mm para realizar os ensaios reológicos no reômetro oscilatório e para as análises de difração de raios X (DRX).

4.2.5. Caracterização das Argilas

4.2.5.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)

As análises de FTIR das argilas MMT e OMMT foram realizadas em um espectrômetro na região do infravermelho de marca PerkinElmer, modelo Spectrum 400 FT Mid-IR, com varredura de 4000 a 650 cm^{-1} . As argilas foram caracterizadas na forma de pó, passadas em peneira com abertura de 200 mesh. Esta análise foi realizada para avaliar qualitativamente a incorporação do tensoativo na argila.

4.2.5.2 Difração de Raios X (DRX)

Para analisar e comparar o grau de intercalação do tensoativo (sal quaternário de amônio) na argila foi utilizado o difratômetro de raios-X, modelo

XRD-6000 da Shimadzu. As condições de operação foram: radiação $K\alpha$ do cobre, tensão de 40KV, corrente de 30mA, varredura entre 2θ de 2 a 10° e velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$.

4.2.6 Caracterização dos Nanocompósitos

4.2.6.1. Difração de Raios X (DRX)

Para analisar e comparar o grau de intercalação e/ou de esfoliação (separação das camadas das partículas precursoras de argila nos nanocompósitos desenvolvidos) foi utilizado o difratômetro de raios-X, modelo XRD-6000 da Shimadzu. As condições de operação foram: radiação $K\alpha$ do cobre, tensão de 40KV, corrente de 30mA, varredura entre 2θ de 2 a 30° e velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$.

4.2.6.2. Caracterização Reológica em Regime Permanente e Oscilatório

O comportamento reológico dos sistemas foi avaliado por meio de ensaios em regime permanente de cisalhamento e em regime oscilatório, sob atmosfera inerte de nitrogênio gasoso (N_2), utilizando-se um reômetro Physica MCR301 da ANTON PAAR (50N) (Figura 4.4 a e b). A geometria de ensaio utilizada foi a de placas paralelas, com diâmetro de 25 mm e "gap" de 1mm.

O intervalo de taxa de cisalhamento avaliado foi entre $0,01$ a 10 s^{-1} e o de frequência de oscilação foi de $0,1$ a 650 rad/s , com amplitude de deformação aplicada dentro do regime viscoelástico linear, em que a deformação utilizada para todos os sistemas foi de 10%, exceto para a composição contendo 10 pcr de argila, em que a deformação utilizada foi de 5%. A temperatura para todas as amostras foi de 200°C .

Para a realização do ensaio sob cisalhamento de pequenas amplitudes, previamente foram realizadas varreduras de G' em função da deformação de cisalhamento, para determinar a amplitude de deformação dentro do regime viscoelástico linear. Para tanto, foram utilizados os seguintes parâmetros:

frequência fixa de 10 rad/s, faixa de varredura de deformação de 0,01 a 100 % e temperatura de 200°C. Somente assim os módulos de armazenamento e de perda puderam ser obtidos em função da frequência.

A declividade das curvas obtidas do módulo de armazenamento (G') foi determinada na zona terminal, tomando como base os cinco últimos pontos da região. O objetivo desta medida é avaliar a influência da argila OMMT e dos compatibilizantes na formação de uma rede percolada. Quando um nanocompósito forma uma rede percolada, apresentará então um comportamento de um pseudo-sólido, mesmo a baixos teores de nanocarga e a declividade das curvas se aproximará de zero.

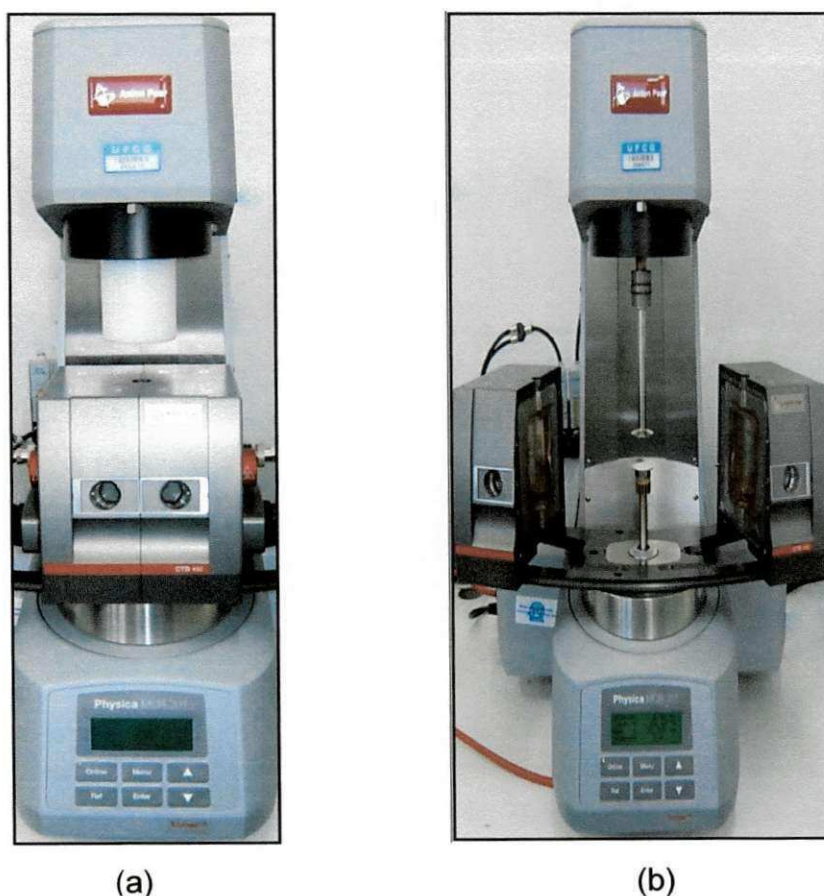


Figura 4.4: (a) Reômetro Physica MCR301 da ANTON PAAR (50N); (b) Câmara de aquecimento aberta com vista dos sensores de placas paralelas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das Argilas

5.1.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)

Na Figura 5.1 estão ilustrados os espectros na região do infravermelho das argilas sódica (MMT) e organofílica (OMMT). O espectro de absorção na região do infravermelho da argila após o tratamento com o tensoativo Praepagen WB[®] revela a presença de novas bandas: a 2930 cm^{-1} , referente às vibrações de deformação axial assimétrica dos grupos CH_3 e CH_2 ; a 2850 cm^{-1} , referente às vibrações de deformação axial simétrica dos grupos CH_3 e CH_2 e a 1480 cm^{-1} , referente às vibrações de deformação angular assimétrica e simétrica dos grupos CH_3 e CH_2 , respectivamente. Estes grupos fazem parte da estrutura química do tensoativo (ver estrutura na Fig.5.1), o que indica a presença do mesmo na argila. Nos espectros da argila sódica (MMT) observa-se a presença de absorções a 3425 e 3637 cm^{-1} , características da presença de hidroxilas; a 1633 cm^{-1} , características de água adsorvida; a 1007 cm^{-1} , característica das ligações Si-O-Si e nas faixas de 900 e 767 cm^{-1} , características das camadas octaédricas da argila. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por outros autores que utilizaram a mesma argila, o tensoativo e o mesmo método de organofilização, Ferreira (2009), Rodrigues (2009), Barbosa (2009) e Cunha (2011).

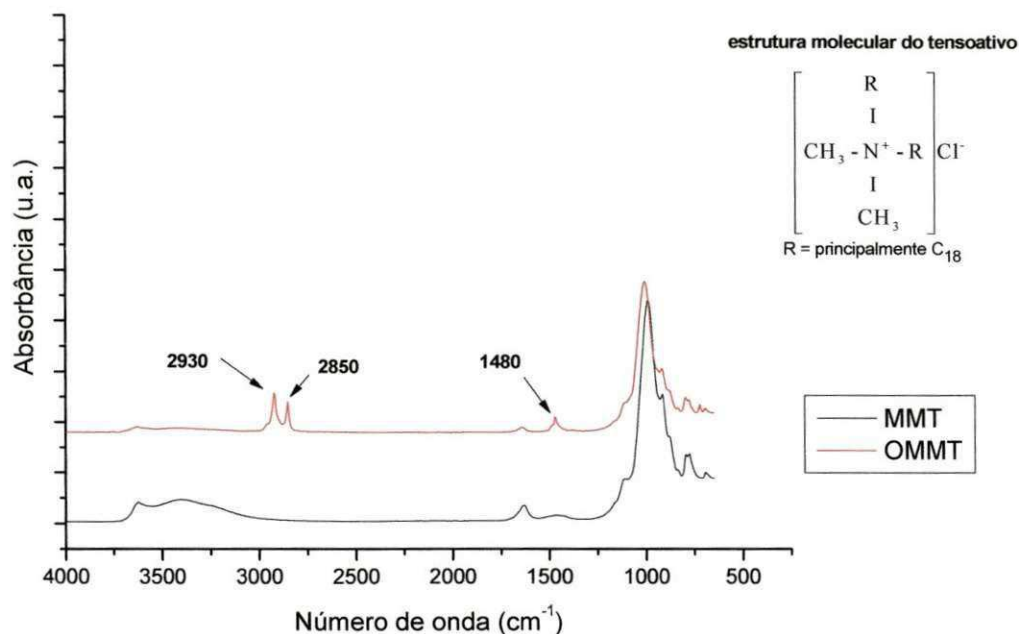


Figura 5.1: Espectros de FTIR das argilas sódica (MMT) e organofilizada (OMMT).

5.1.2 Difração de Raios X (DRX)

Na Figura 5.2 estão ilustrados os difratogramas de DRX da argila sódica (MMT) e organofílica (OMMT). No difratograma da argila (MMT), observa-se o surgimento de reflexão em $2\theta \sim 6,7^\circ$, referente ao plano (001) da montmorilonita, cuja distância interplanar basal entre os planos (d_{001}) calculados está apresentada na Tabela 5.1. Na argila organofílica (OMMT), observa-se o surgimento de mais duas reflexões, bem definidas, em valores de 2θ menores de 6° , o que indica que ocorreu troca iônica entre os cátions orgânicos do tensoativo com os cátions de sódio entre as camadas da argila. Isto provocou um aumento do valor de d_{001} em duas populações distintas de distâncias interplanares (ver Tabela 5.1). O mesmo comportamento também foi verificado por Rodrigues (2009), Barbosa (2009) e Cunha (2011).

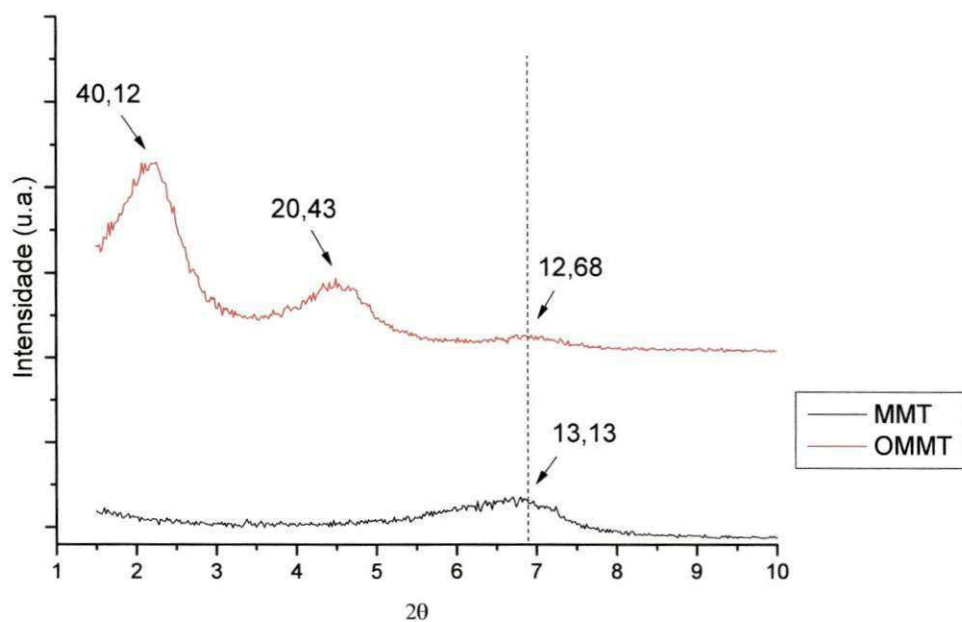


Figura 5.2: Difratomogramas de DRX da argila sódica (MMT) e organofilizada (OMMT).

Tabela 5.1 - Distância interplanar basal d_{001} da argila sódica (MMT) e organofílica (OMMT).

Argilas	2θ (graus)	$d_{(001)}$ (Å)
Argila sódica (MMT)	6,72	13,13
Argila organofílica (OMMT)	6,96	12,68
	4,32	20,43
	2,20	40,12

5.2 Caracterizações dos Nanocompósitos – 1ª etapa: efeito do teor de argila OMMT

5.2.1 Difração de Raios X (DRX)

Na Figura 5.3 estão ilustrados os difratogramas de DRX dos sistemas de polipropileno (PP puro) e dos sistemas de polipropileno com argila organofílica

(OMMT). Para os sistemas PP/OMMT, os teores de argila foram de 0,5; 1; 3; 5 e 10 pcr, e os sistemas foram denominados respectivamente de PP/OMMT05, PP/OMMT1, PP/OMMT3, PP/OMMT5 e PP/OMMT10. As linhas pontilhadas na vertical da Figura 5.3 indicam as posições dos picos de difração da argila OMMT observados na Figura 5.2.

Os resultados de DRX dos sistemas de PP com argila OMMT mostraram o mesmo padrão (três picos de difração) observado do DRX da argila OMMT na Figura 5.2 em todas as concentrações utilizadas. Observou-se que os picos de difração apresentaram maior intensidade com o aumento da concentração de argila e, para a concentração de 10 pcr, ocorreu um deslocamento dos picos para valores de 2θ menores, ou seja, valores um pouco maiores de d_{001} , conforme pode ser observado na Tabela 5.2. Este comportamento pode indicar que houve maior intercalação de moléculas do polímero entre as lamelas da argila, sugerindo a formação de nanocompósitos com estrutura intercalada. Para as demais concentrações, os valores de d_{001} não foram alterados, indicando a formação predominante de microcompósitos embora, que em baixas concentrações de argila (0,5 e 1,0 pcr) com a intensidade baixa dos picos não é possível determinar precisamente a posição 2θ do valor máximo e por conseguinte a distância interplanar basal (d_{001}).

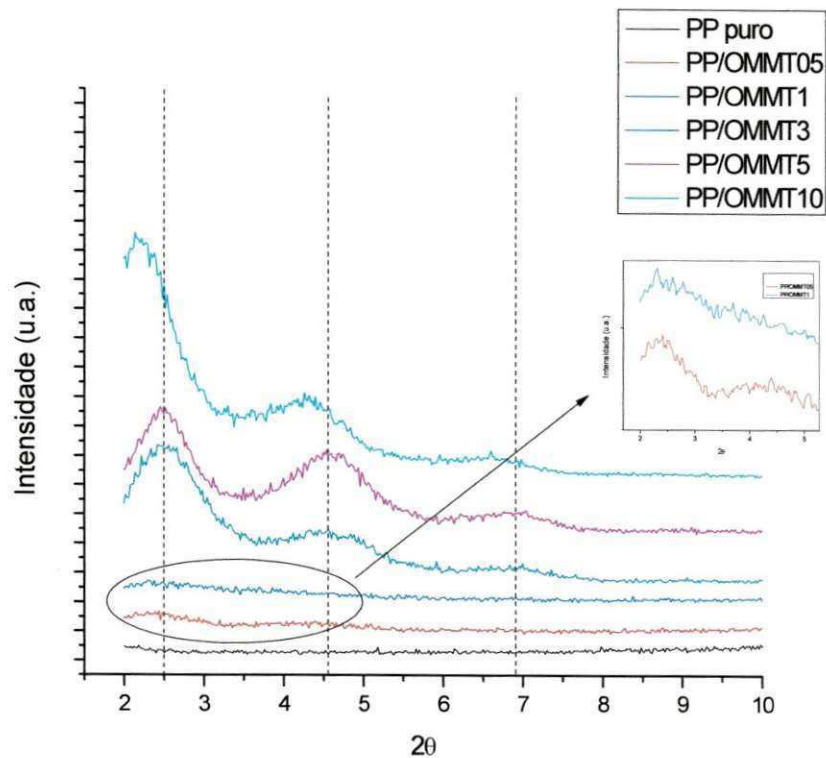


Figura 5.3: Difractogramas de DRX dos sistemas PP/OMMT com teores de argila de 0,5;1;3;5 e 10 pcr.

Tabela 5.2 - Distância interplanar basal d_{001} dos sistemas PP/OMMT.

Concentrações (pcr)	0,5		1		3		5		10	
	2 θ	$d_{(001)}$ Å	2 θ	$d_{(001)}$ Å	2 θ	$d_{(001)}$ Å	2 θ	$d_{(001)}$ Å	2 θ	$d_{(001)}$ Å
PP/OMMT	--	--	--	--	7,01	12,59	6,90	12,79	6,59	13,39
	4,35	20,65	--	--	4,57	19,31	4,56	19,35	4,22	20,91
	2,40	36,81	2,48	35,63	2,40	36,81	2,46	35,87	2,16	40,86

5.2.2 Comportamento Reológico

5.2.2.1 Propriedades em Regime Permanente

Os ensaios reológicos em regime permanente foram realizados com a finalidade de se observar a existência de possíveis interações entre os componentes dos sistemas, bem como o estado de dispersão das partículas.

A Figura 5.4 apresenta os resultados de viscosidade em função da taxa de cisalhamento ($0,01$ a 10 s^{-1}) para o PP puro e para os sistemas PP/OMMT. Percebe-se que o comportamento reológico é modificado com a adição de argila, onde o PP na presença de argila vai perdendo seu comportamento newtoniano e passa a se comportar como um fluido não-newtoniano, pseudoplástico, ou seja, a adição de argila faz com que a região de platô newtoniano do PP vá diminuindo. Verifica-se também que à medida que o teor de argila aumenta, o valor da viscosidade aumenta significativamente em baixas taxas de cisalhamento, conforme o valor de η_0 calculado pelo ajuste da equação de Carreau (equação 15), apresentado na Tabela 5.3 e graficamente na Figura 5.5. E, com o aumento da taxa de cisalhamento, a viscosidade tende a diminuir. Isto pode ser devido às moléculas e as partículas de argila tenderem a ficar orientadas na direção do fluxo, diminuindo o número de interações físicas entre elas, e reduzindo assim a viscosidade do material. Este comportamento também foi observado por Galgali et al. (2001), Gu et al. (2004) e Oliveira e Demarquete (2009).

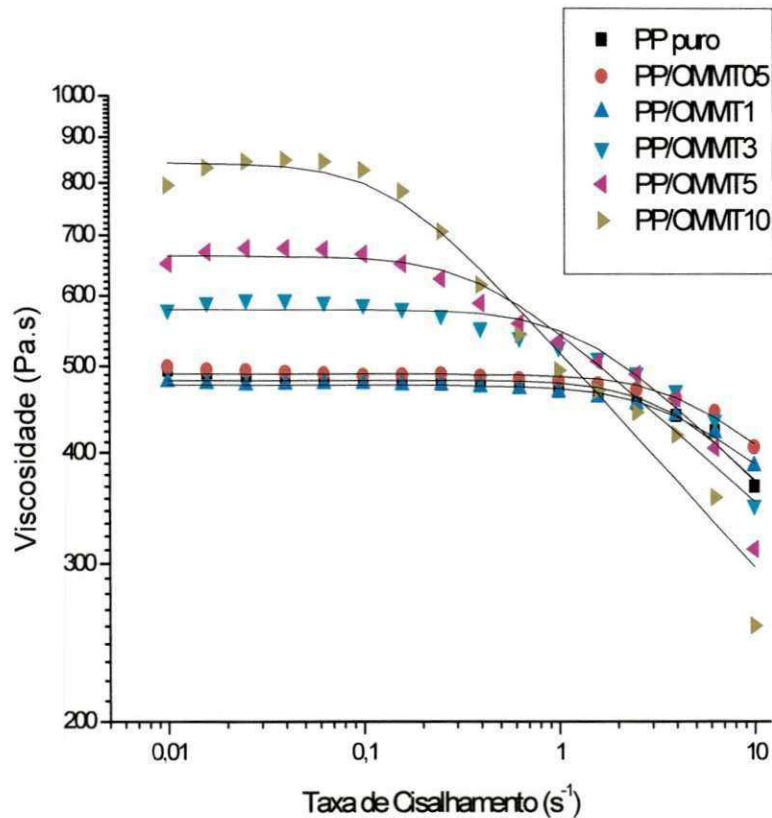


Figura 5.4: Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o PP puro e para os sistemas PP/OMMT. Os símbolos são os dados experimentais e as linhas são os ajustes obtidos com a equação 15.

Para analisar o comportamento da viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), foi utilizado o modelo de Carreau (equação 15). Segundo Hyun et al (2001), dentre os modelos (Ellis, Carreau-Yassuda, Cross, etc.) o de Carreau é o mais indicado a ser utilizado para ajustar os dados de viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$).

$$\eta = \frac{\eta_0}{[1+(\dot{\gamma}t_1)^2]^{(1-n)/2}} \quad (15)$$

Onde: η_0 é a viscosidade a taxa de cisalhamento zero, t_1 é o tempo relaxação, e n é um parâmetro adimensional. A inclinação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento em um gráfico log-log na região da Lei das Potências é

($n-1$). Tem-se o valor da taxa de cisalhamento crítico ($\dot{\gamma}_c$) que é definido como o ponto que descreve a região de transição entre $\dot{\gamma} = 0$, platô newtoniano, e a região da Lei das Potências que é aproximadamente igual ao inverso de t_1 (Hyun et al., 2001).

Na Tabela 5.3, pode ser visto que os valores de n diminuem com o aumento do teor de argila. Para valores menores de n , o material apresenta maior pseudoplasticidade, para maiores valores de n , o comportamento do material é mais próximo do newtoniano. Portanto, pode-se concluir que, de acordo com os resultados referidos na Tabela 5.3, o polipropileno com 10 pcr de argila (PP/OMMT10) é o material com comportamento mais pseudoplástico, pois o valor de n é menor quando comparado com os outros sistemas. Além do mais o valor de $\dot{\gamma}_c$ diminui com o aumento da concentração de argila, ou seja, a transição entre o comportamento newtoniano e pseudoplástico ocorre em valores de $\dot{\gamma}_c$ menores.

Tabela 5.3: Parâmetros do modelo de Carreau para o PP puro e para os sistemas PP/OMMT.

Material	η_0 (Pa . s)	t_1 (s)	$\dot{\gamma}_c$ (s ⁻¹)	n	R^2
PP puro	482,4	0,25	4,00	0,97	0,95048
PP/OMMT05	489,8	0,23	4,35	0,98	0,96279
PP/OMMT1	476,0	0,32	3,12	0,97	0,98861
PP/OMMT3	578,9	0,80	1,25	0,94	0,94155
PP/OMMT5	664,1	2,61	0,38	0,90	0,96244
PP/OMMT10	842,8	7,32	0,14	0,84	0,98022

η_0 - viscosidade inicial; t_1 - tempo de relaxação; $\dot{\gamma}_c$ - taxa de cisalhamento crítico; n - grau de pseudoplasticidade; R^2 - desvio relativo.

Os valores da viscosidade inicial (η_0) e de n em função da concentração de argila OMMT apresentados na Tabela 5.3, estão representados graficamente nas Figuras 5.5 e 5.6, respectivamente.

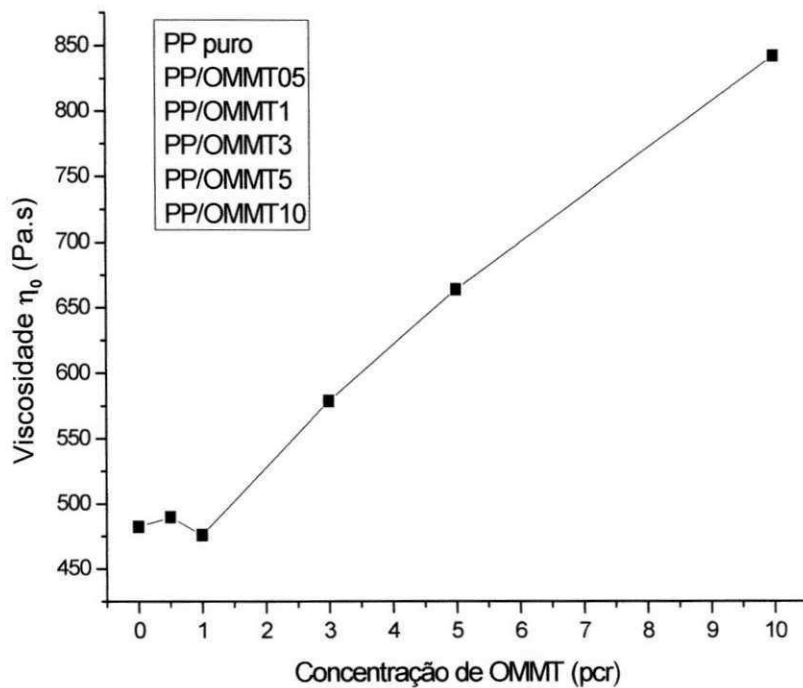


Figura 5.5: Comportamento da viscosidade inicial (η_0) do PP puro e dos sistemas PP/OMMT em função da concentração com 0,5; 1; 3; 5 e 10 pcr.

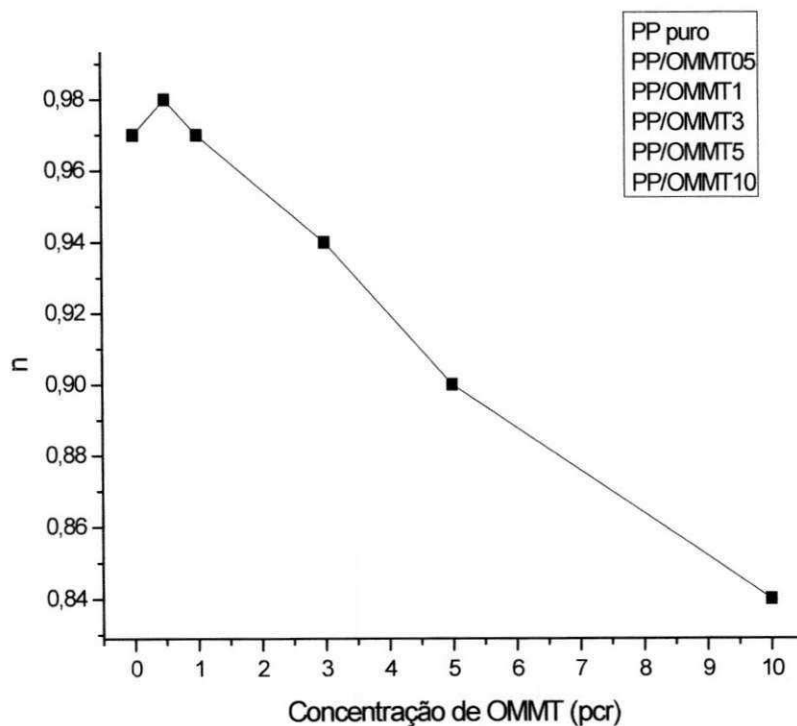


Figura 5.6: Comportamento de n do PP puro e dos sistemas PP/OMMT em função da concentração com 0,5; 1; 3; 5 e 10 pcr.

Na Figura 5.7 têm-se as curvas de fluxo que fornecem informações a cerca da natureza do fluido. Essa indicação a respeito das características do material é obtida a partir do comportamento das curvas de fluxo ser linear ou não-linear entre as grandezas de tensão e taxa de cisalhamento. Portanto, observa-se na Figura 5.7 que a medida que se aumenta a concentração de OMMT ocorre desvio de linearidade da curva de fluxo, ou seja, o sistema comporta-se como fluido não-newtoniano.

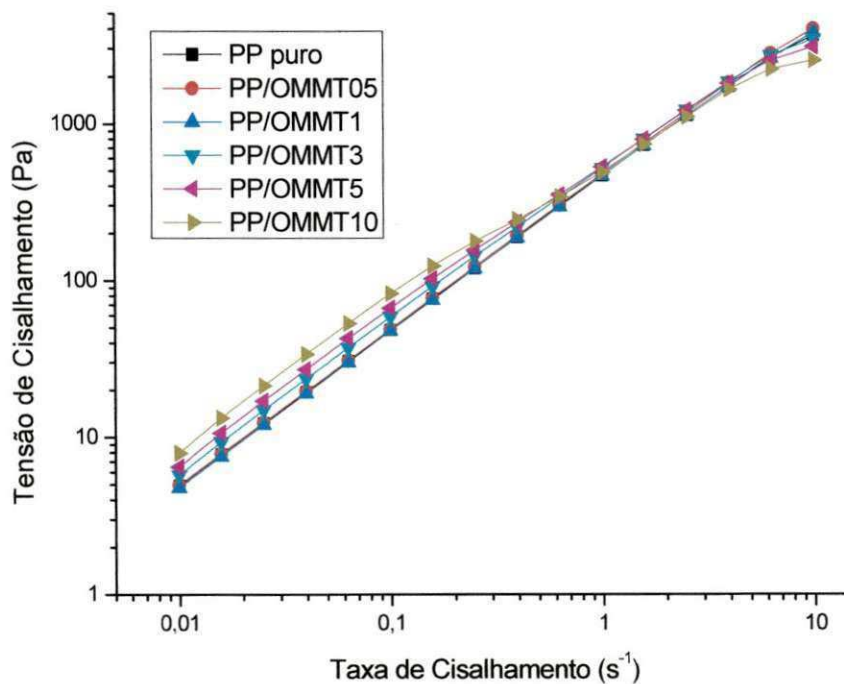


Figura 5.7: Curvas de fluxo para o PP puro e para os sistemas PP/OMMT.

5.2.2.2 Propriedades em Regime Oscilatório

Como já mencionado anteriormente, para realizar o ensaio sob cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes, é necessário encontrar a região de viscoelasticidade linear, por meio do ensaio de varredura de deformação para cada amostra. A Figura 5.8 ilustra as curvas do módulo de

armazenamento (G') em função da deformação. Neste caso, a região de viscoelasticidade linear encontra-se para deformações menores ou iguais a 10%.

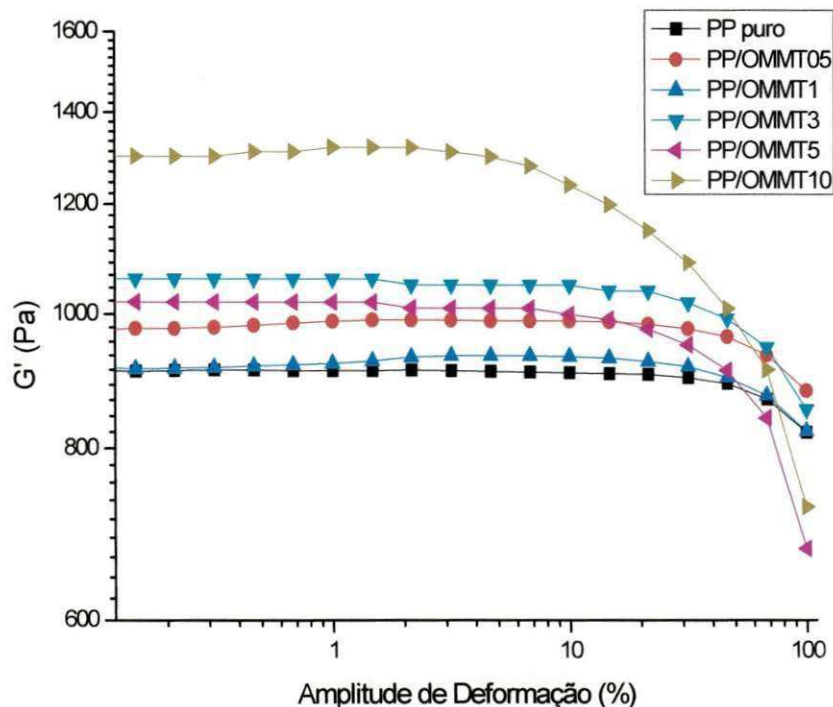


Figura 5.8: Módulo de armazenamento (G') em função da amplitude de deformação para o PP puro e para os sistemas PP/OMMT.

Observa-se na Figura 5.8 que a concentração de argila influencia no comportamento viscoelástico linear. O módulo de armazenamento (G') apresenta uma região de maior dependência da deformação com o aumento do teor de argila. Este comportamento foi reportado por Vasquez (2007) em seus trabalhos, no qual observou que o comportamento de viscoelasticidade linear de um material é observado quando o módulo de armazenamento (G') é independente da deformação ou (tensão) aplicada.

A Figura 5.9 apresenta um resultado típico do comportamento reológico em regime viscoelástico linear a 200°C, para o PP puro e para os sistemas PP/OMMT. Pode-se observar que, à medida que o teor de argila aumenta, há

uma tendência a um aumento no valor da viscosidade complexa a baixas frequências (região de platô). Este aumento indica que os sistemas apresentam maior resistência ao fluxo (escoamento) em baixas taxas de deformação, ou seja, necessita de uma tensão mínima crítica para iniciar o fluxo. Entretanto, a partir da frequência de 1 rad/s é possível observar que para todos os sistemas o comportamento pseudoplástico, ou seja, a viscosidade complexa diminui com a frequência e se aproxima do polímero puro em frequências elevadas acima de 100 rad/s. Isto se deve ao fato do alinhamento preferencial das partículas de argila e das moléculas do polímero, no sentido do escoamento (campo de fluxo), oferecer menor resistência a deformação, conforme reportado por Kim et al. (2007), Cassagnau (2008), Lee et al. (2009).

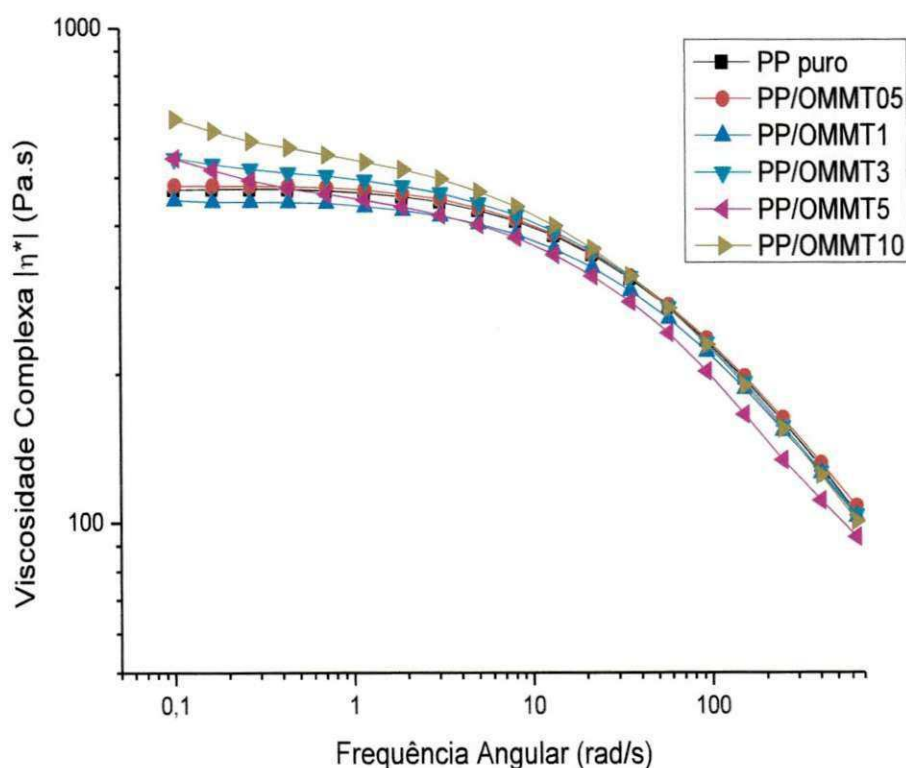


Figura 5.9: Viscosidade complexa $|\eta^*|$ em função da frequência para o PP puro e para os sistemas PP/OMMT.

A influência da concentração de argila OMMT na região de platô, onde o PP apresenta comportamento newtoniano, é avaliada por meio da equação (14) onde o expoente n indica o grau de desvio do comportamento newtoniano (pseudoplasticidade) e é uma medida semi-quantitativa da dispersão de argila na fase polimérica (Durmus et al., 2007). Os sistemas com 5 e 10 pcr de argila apresentaram maior grau de pseudoplasticidade que os demais sistemas como pode ser observado pelo valor de n na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Valores de $\alpha(-n)$ para o PP puro e para os sistemas PP/OMMT.

Amostra	$\alpha(-n)$
PP puro	0,002
PP/OMMT05	0,003
PP/OMMT1	0,005
PP/OMMT3	0,041
PP/OMMT5	0,083
PP/OMMT10	0,083

α - inclinação

O caráter pseudoplástico, pode ser observado também pela Figura 5.10, a qual representa os valores de n graficamente.

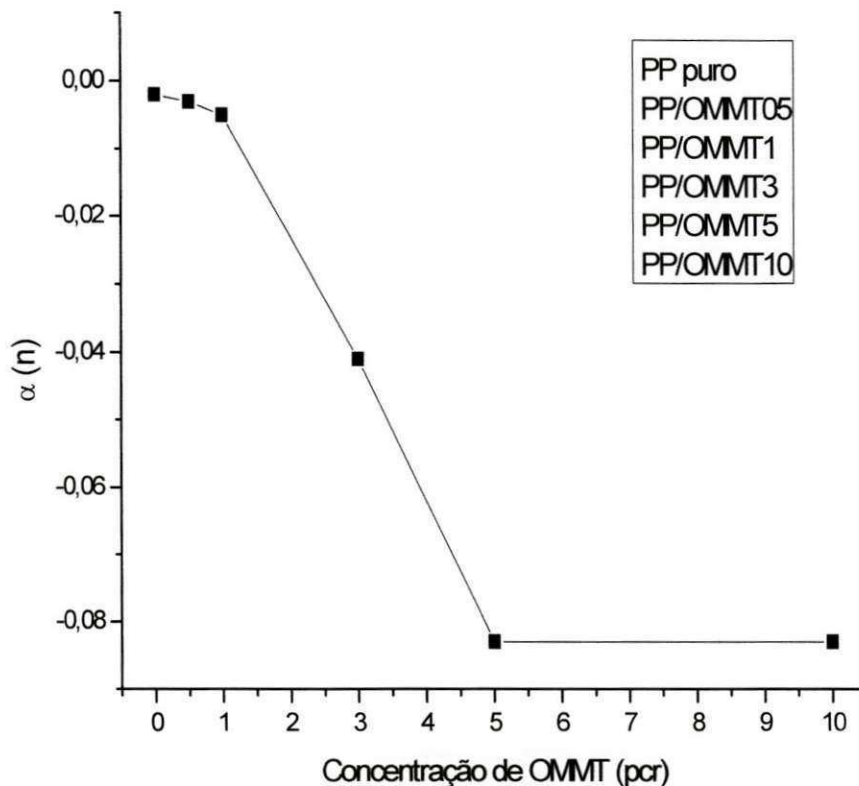


Figura 5.10: Comportamento de n do PP puro e dos sistemas PP/OMMT em função da concentração com 0,5; 1; 3; 5 e 10 pcr.

Nas Figuras 5.11 e 5.12 estão apresentados os resultados de G' (módulo de armazenamento) e G'' (módulo de perda) em função da frequência angular, respectivamente, para o PP puro e para os sistemas PP/OMMT. Observa-se que comparado ao PP puro, o módulo de armazenamento aumenta com o teor de argila e sua inclinação (declividade) torna-se menor em baixas frequências, podendo ser atribuído à tendência de formação de uma rede percolada, ou seja, maior teor de argila aumenta as possibilidades de contato entre as partículas e/ou aglomerados de partículas dispersos na matriz polimérica. Os pontos de contatos entre partículas e/ou aglomerados tendem a formar uma rede no interior da matriz polimérica que contribui para aumentar o nível de tensão necessária para iniciar o escoamento do sistema. A formação de uma rede percolada também pode ser um indicativo do grau de dispersão de partículas em uma matriz polimérica. O comportamento observado neste trabalho foi também o mesmo observado por Zhao et al. (2005), Kim et al.

(2007) e Abdel-Goad (2011). Já para o módulo de perda (Figura 5.12) não houve aparentemente mudanças significativas entre os sistemas comparados ao PP puro, em toda faixa de frequência.

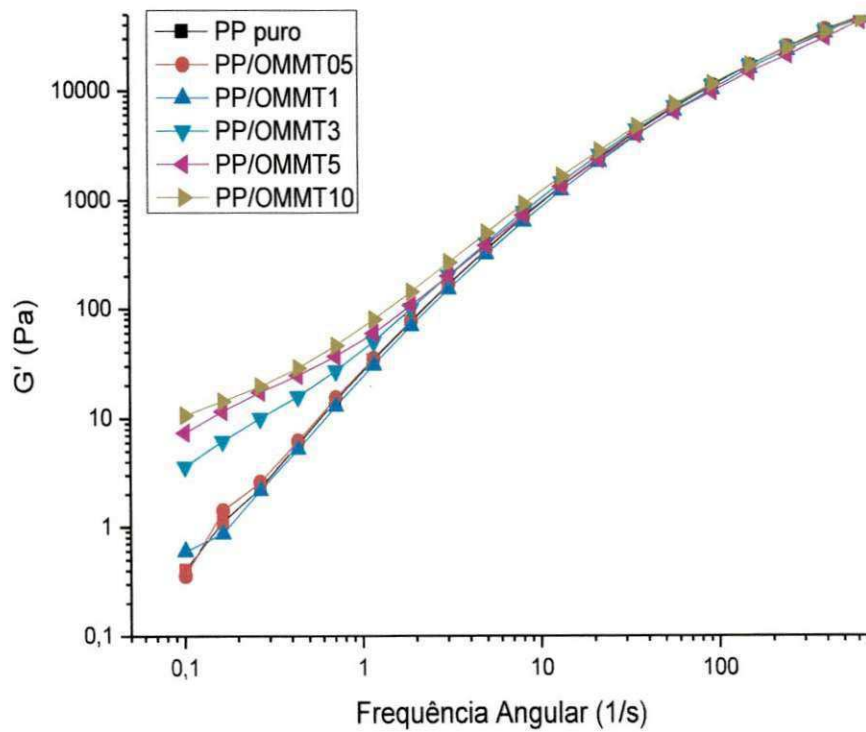


Figura 5.11: Módulo de armazenamento (G') em função da frequência angular para o PP puro e para os sistemas PP/OMMT.

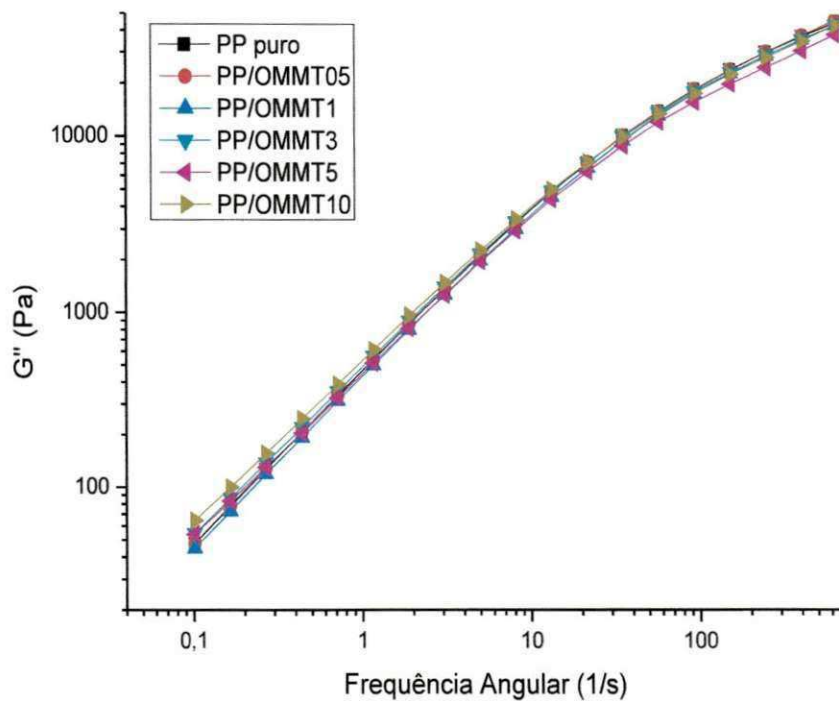


Figura 5.12: Módulo de perda (G'') em função da frequência angular para o PP puro e para os sistemas PP/OMMT.

A Tabela 5.5 apresenta os valores de $\alpha(G')$ e de $\alpha(G'')$ para o PP puro e para os sistemas PP/OMMT que são as inclinações na região terminal de baixa frequência da curva de G' e G'' em função da frequência (ω) e as Figuras 5.13 e 5.14 ilustram esses valores graficamente. Como já dito anteriormente o polímero puro apresenta inclinação igual a 2 ($G' \sim \omega^2$) e igual a 1 ($G'' \sim \omega^1$) na região terminal em baixa frequência. O valor encontrado para a inclinação de G' para o PP puro foi aproximado a 2 e para G'' foi igual a 1. Já os nanocompósitos tendem a se desviar para um comportamento na zona terminal, com inclinação de G' mais próxima de zero, principalmente se a argila estiver bem dispersa. A amostra que atingiu menor valor foi o PP com 10 pcr de argila.

O valor da declividade da curva de $G'(\omega)$ na zona terminal deve estar relacionado com o grau de dispersão da nanoargila no polímero. Por outro lado, a declividade da curva de $G''(\omega)$ nessa zona deve representar o grau de distribuição da fase dispersa no polímero. Este é o caso do nanocompósito

com 5 e 10 pcr de argila, cuja declividade da curva de $G''(\omega)$ é menor em relação aos outros nanocompósitos, conforme reportado também por Cassagnau (2008), Wu et al. (2006), Beatrice et al (2009), Marini et al. (2011).

Tabela 5.5: Valores de $\alpha(G')$ e $\alpha(G'')$ para o PP puro e para os sistemas PP/OMMT.

Amostra	Inclinação $\alpha(G')$	Inclinação $\alpha(G'')$
PP puro	1,81	1,00
PP/OMMT05	1,85	1,00
PP/OMMT1	1,63	1,00
PP/OMMT3	1,02	0,96
PP/OMMT5	0,81	0,92
PP/OMMT10	0,74	0,92

α - inclinação

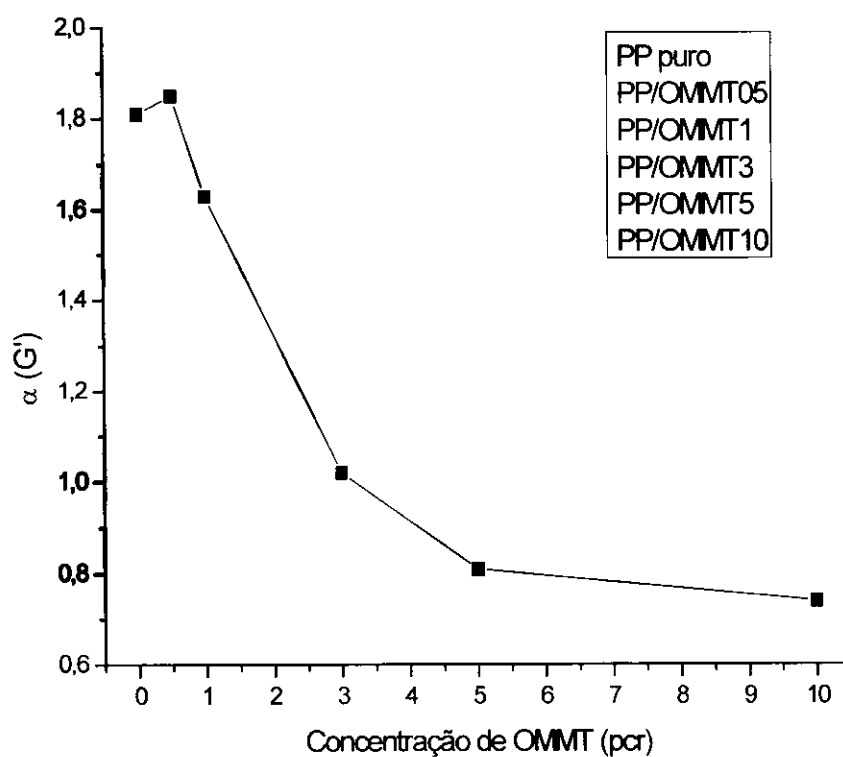


Figura 5.13: Comportamento de $\alpha(G')$ do PP puro e dos sistemas PP/OMMT em função da concentração com 0,5; 1; 3; 5 e 10 pcr.

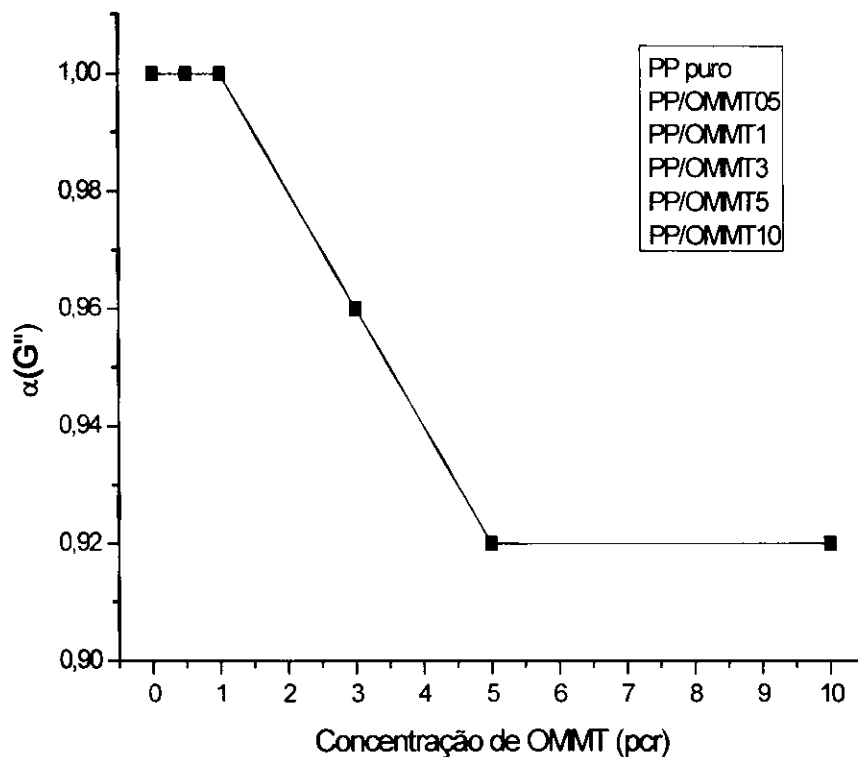


Figura 5.14: Comportamento de $\alpha(G'')$ em do PP puro e dos sistemas PP/OMMT em função da concentração com 0,5; 1; 3; 5 e 10 pcr.

Apesar dos valores das inclinações dos nanocompósitos tenderem a zero, ou seja, formação de um nanocompósito com partículas bem dispersas, portanto, sugere-se que a estrutura formada seja predominante de um nanocompósito intercalado, como pode ser observado nas Figuras 5.15 a 5.20, em que G'' foi maior que G' para todas as frequências. Isto está de acordo com as observações experimentais reológicas e microscópicas feitas por Zhao et al. (2005). No caso dos valores de $G' > G''$, em baixas frequências, ocorre a formação de uma rede percolada, com partículas esfoliadas. Esse comportamento pode ser visualizado na Figura 2.13, como reportado por Zhao et al. (2005).

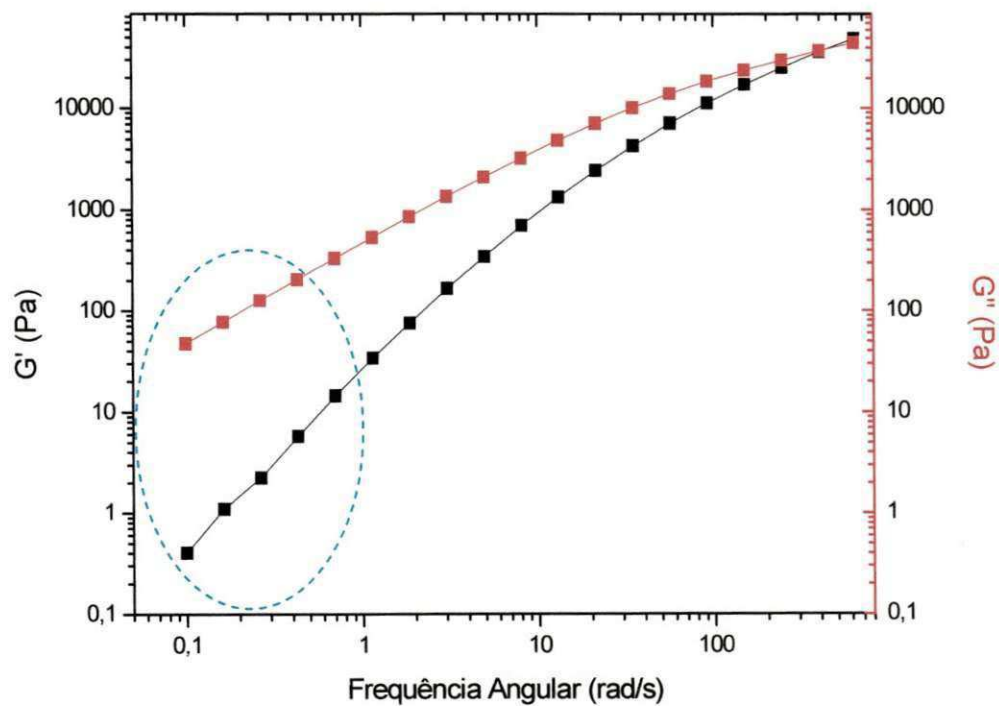


Figura 5.15: Módulos G' e G'' em função da frequência angular para o PP puro.

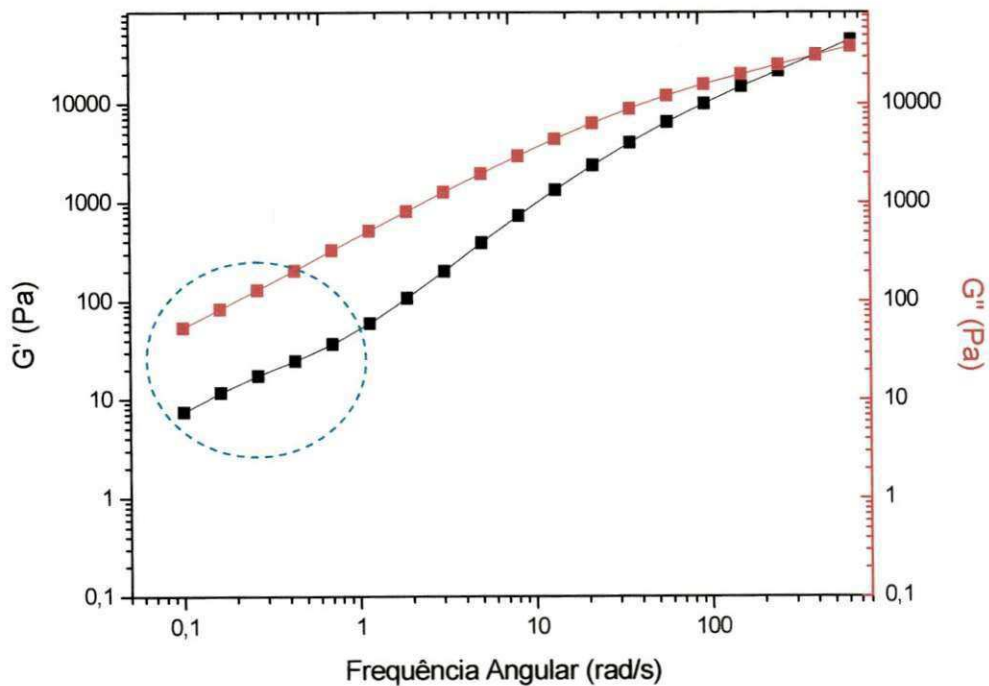


Figura 5.16: Módulos G' e G'' em função da frequência angular para o PP/OMMT05.

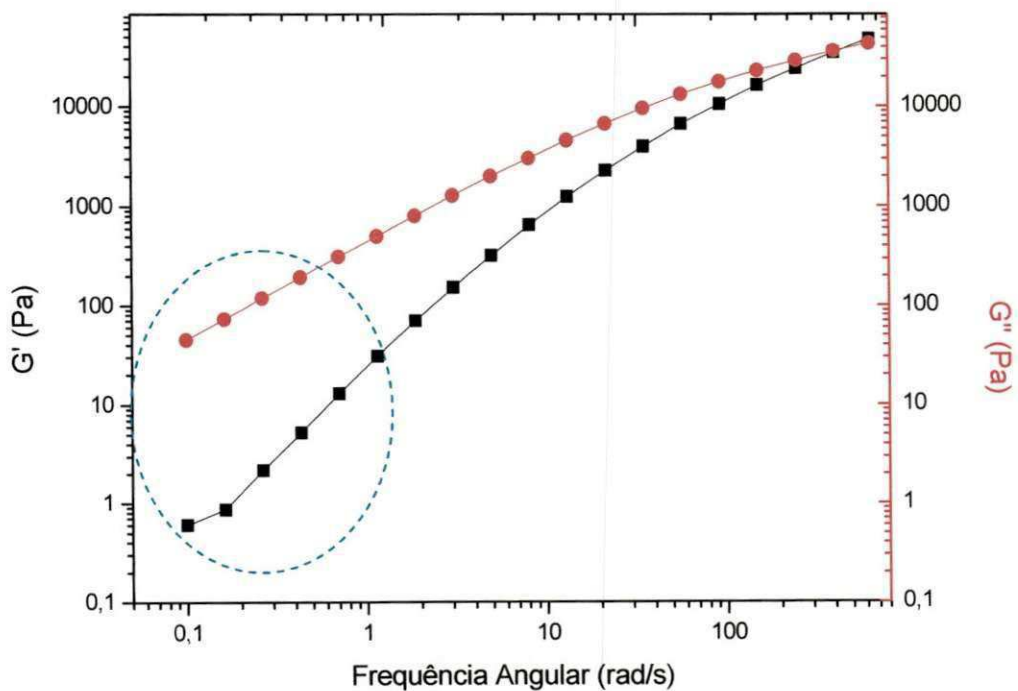


Figura 5.17: Módulos G' e G'' em função da frequência angular para o PP/OMMT1.

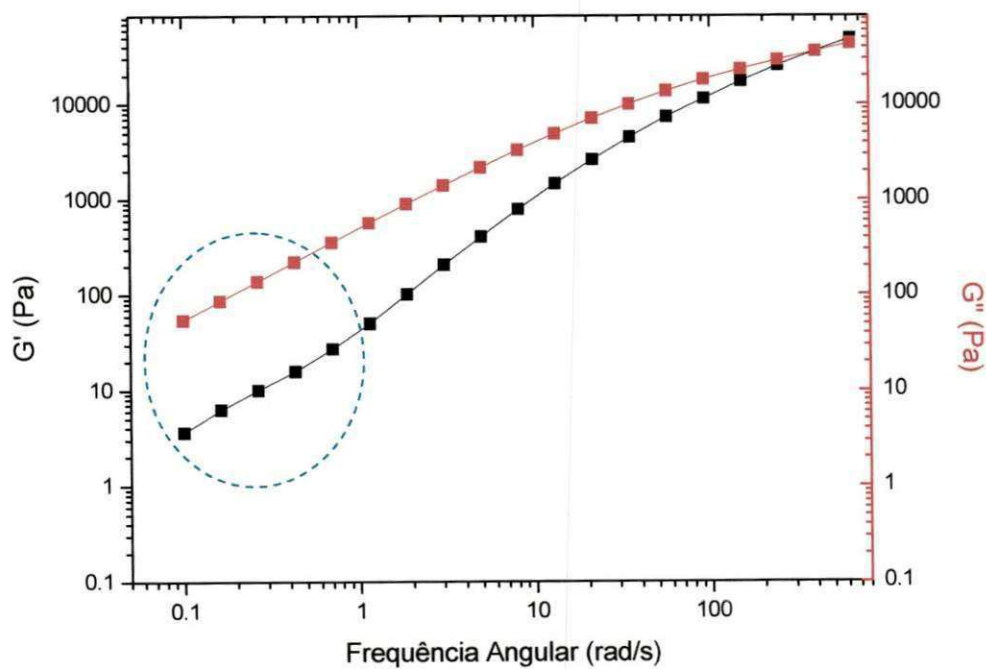


Figura 5.18: Módulos G' e G'' em função da frequência angular para o PP/OMMT3.

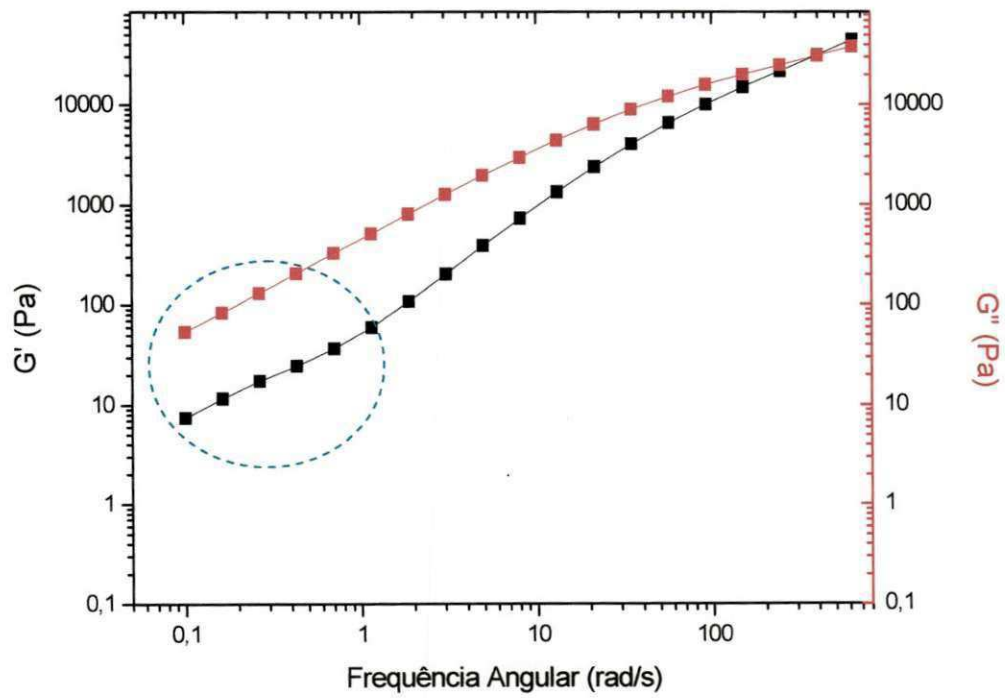


Figura 5.19: Módulos G' e G'' em função da frequência angular para o PP/OMMT5.

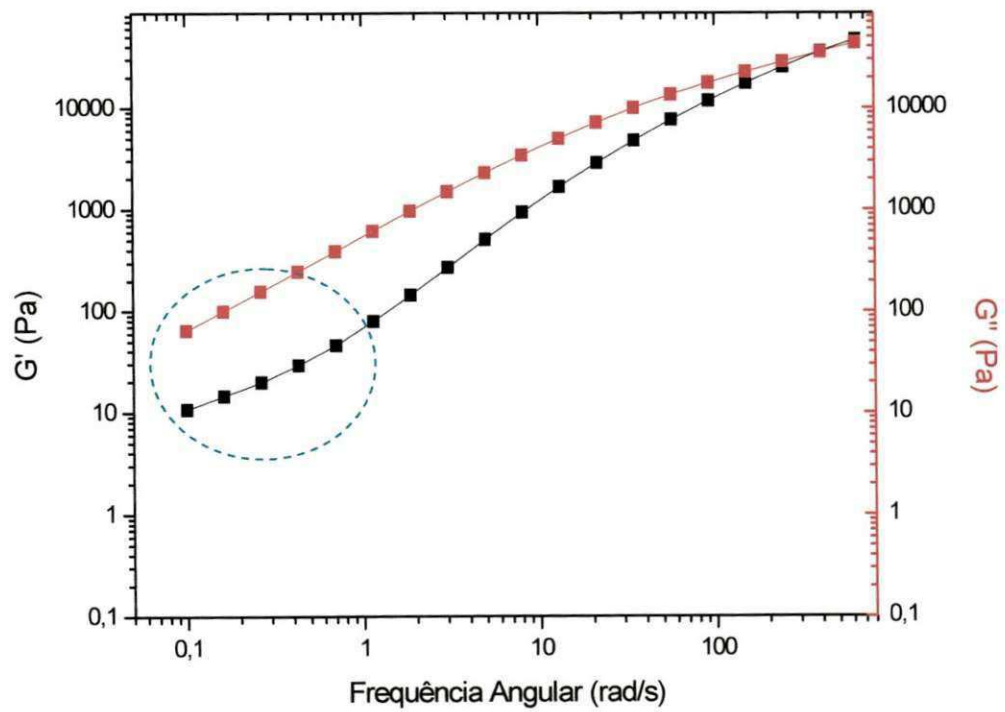


Figura 5.20: Módulos G' e G'' em função da frequência angular para o PP/OMMT10.

Além da inclinação na zona terminal de G' (módulo de armazenamento), um outro indicativo de dispersão do material segundo Abdel-Goad (2011) é obtido a partir da observação do coeficiente de amortecimento $\tan\delta$. Na Figura 5.21 estão apresentados os valores de $\tan\delta$. Verifica-se que a incorporação de argila no PP diminuiu os valores de $\tan\delta$. Esse comportamento é perceptível em frequências inferiores a 3 rad/s nas concentrações de 3; 5 e 10 pcr de argila, indicando um aumento no comportamento elástico do material. Em frequências inferiores a 3 rad/s, $\tan\delta$ se torna praticamente independente da frequência, isto é, por causa da predominância da componente elástica, devido à alta densidade das interações físicas entre o polímero e a argila, o que caracteriza a formação da rede percolada, tornando o material com característica mais elástica do que viscosa.

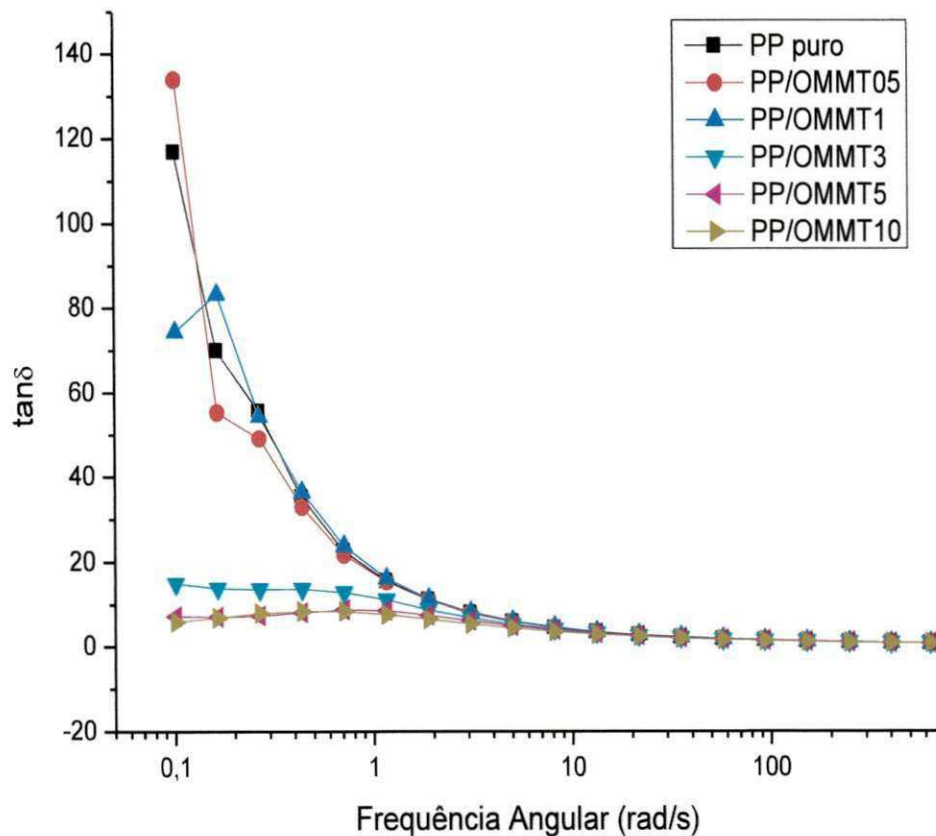


Figura 5.21: Coeficiente de amortecimento ($\tan\delta$) em função da frequência angular para o PP puro e para os sistemas PP/OMMT.

Segundo Hassan et al. (2010), existe um número mínimo de partículas da argila dispersas na matriz polimérica, para ser obtido a percolação. Esse número mínimo de partículas de argila é determinada a partir do gráfico de G' em baixa frequência em função da fração volumétrica de argila. Portanto, com base no estudo feito anteriormente da influência da concentração de argila no comportamento reológico de sistemas PP/OMMT, foi avaliado a relação do módulo de armazenamento (G') em função da fração volumétrica de argila (OMMT). Os valores de G' foram tomados na frequência $\omega = 0,1\text{rad/s}$ e a densidade da argila foi de $2,86\text{ g/cm}^3$ (Tabela 5.6), de acordo com a literatura (Achaby et al., 2012). A conversão das frações mássicas para frações volumétricas foi feita de acordo com a equação (16) (Achaby et al., 2012).

$$\Phi_{V_{MMT}} = \frac{W_{MMT}}{W_{MMT} \left(1 - \frac{\rho_{MMT}}{\rho_{PP}}\right) + \frac{\rho_{MMT}}{\rho_{PP}}} \quad (16)$$

Onde: $\Phi_{V_{MMT}}$ - fração volumétrica da argila;

W_{MMT} - peso da argila;

ρ_{MMT} e ρ_{PP} - densidade da argila e do polímero.

Tabela 5.6: Valores de G' ($\omega = 0,1\text{rad/s}$) em função da fração volumétrica para o PP puro e para os sistemas PP/OMMT.

Amostra	G' ($\omega = 0,1\text{rad/s}$)	Fração Volumétrica (Φ_V)
PP puro	0,404	0,000000
PP/OMMT05	0,360	0,001710
PP/OMMT1	0,604	0,003936
PP/OMMT3	3,63	0,011718
PP/OMMT5	7,43	0,019376
PP/OMMT10	10,7	0,038016

Na Figura 5.22 pode ser observado que G' aumenta significativamente após um certo valor da fração volumétrica. Esse valor é chamado de fração volume de percolação (Φ_p) que está indicado no gráfico da Figura 5.22. O limite da percolação é determinado pela intersecção das duas linhas traçadas entre a região de baixa fração volumétrica de argila e elevada fração volumétrica de argila. O comportamento deste gráfico está de acordo com outros estudos realizados na literatura que verificaram que o limite de percolação é alcançado em baixas fração volumétrica de argila (Durmus et al. 2007; Vermant et al. 2007; Hassan et al. 2010).

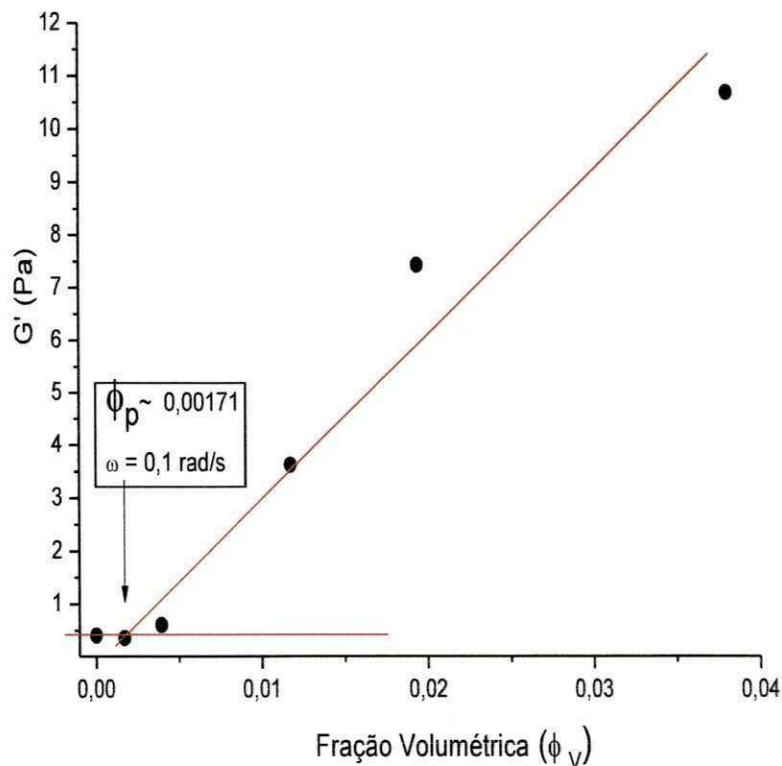


Figura 5.22: Módulo G' em função da fração volumétrica (Φ_v) para o PP puro e para os sistemas PP/OMMT.

Conforme o gráfico da Figura 5.22, observa-se que o limite de percolação para este sistema é a partir da concentração de 0,5 pcr (equivalente a 0,00171 em fração volumétrica).

Segundo Durmus et al. (2007), a relação entre G' a baixas frequências e a fração volumétrica é dada pela seguinte relação:

$$G' \propto (\Phi - \Phi_P)^v, \Phi > \Phi_P \quad (17)$$

Φ_P → é a fração volume de percolação e;

v → é uma constante que depende do ajuste dos dados experimentais com a equação da potência.

O ajuste com os dados experimentais utilizando a equação (17) resultou na seguinte relação $G' \propto 659,5 \times 1,2$. O expoente 1,2 está na mesma ordem de grandeza de outros valores encontrados na literatura 1,5; 1,56 e 1,6, conforme também observado por Cassagnau (2008). Os valores de G' obtidos através do ajuste encontram-se na Tabela 5.7.

Tabela 5.7: Valores de G' experimental e obtido pelo ajuste.

G' (Experimental)	G' (Obtido pelo ajuste)
0,360	0,315
0,604	0,858
3,63	3,176
7,43	5,807
10,7	13,07

Segundo Ren et al. (2000), o número de camadas (partículas) de silicato por tactóides (n_p) e a fração em peso no limite de percolação (w_p) da argila pode ser determinada pela seguinte relação:

$$n_p = \frac{4}{3\Phi_t} \left[\frac{w_p \cdot \rho_{Polímero}}{w_p \cdot \rho_{Polímero} + (1-w_p) \cdot \rho_{argila}} \right] \frac{R_h}{h_{sil}} \quad (18)$$

Onde: w_p - fração em peso do limite de percolação;

Φ_t - fração em volume teórico no limite de percolação para esferas aleatórias em 3 dimensões, que é igual a 0,3;

$\rho_{Polímero}$ e ρ_{argila} - densidade do polímero e da argila;

R_h - raio do volume hidrodinâmico que para discos é de $2R_h = 0,5\mu m$ e h_{sil} - é a espessura do disco $\sim 1nm$, conforme a Figura 5.23 (a) que ilustra um diagrama esquemático da hidrodinâmica das “esferas” que representam os tactóides de silicato e a percolação de que resulta de uma interferência física dessas “esferas” e a Figura 5.23 (b) que ilustra a percolação das “esferas” hidrodinâmica, segundo Krishnamoorti et al. (2001).

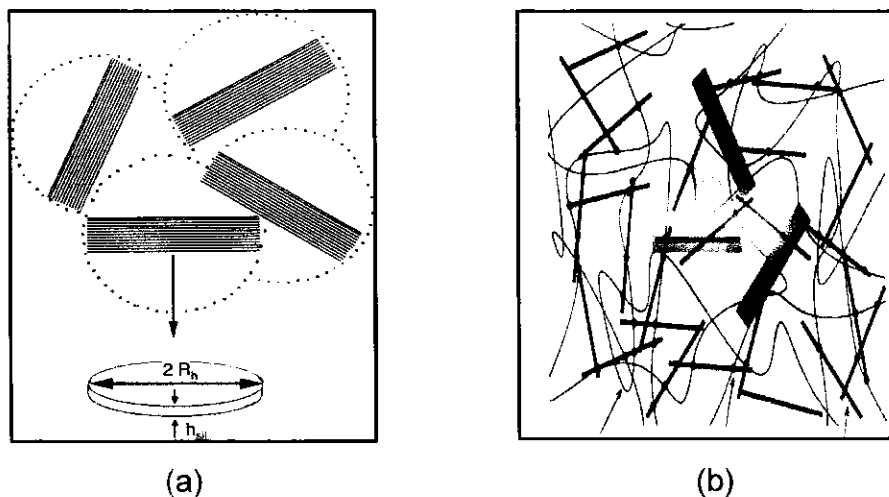


Figura 5.23: Diagrama esquemático da hidrodinâmica das “esferas” (a). **Fonte:** Krishnamoorti et al., (2001); e percolação das “esferas” hidrodinâmica (b). **Fonte:** Shen et al., (2005).

Portanto, para os dados experimentais obtidos neste trabalho com base na Figura 5.22, o número de camadas de silicato (n_p) calculado com base na equação (18) foi igual a 2.

Segundo Vermant et al. (2007), a razão de aspecto dos tactóides presentes no meio contínuo (ex.: matriz polimérica) pode ser calculado usando análises de imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e pelos dados experimentais obtidos durante o ensaio reológico no regime viscoelástico linear. Neste caso, a razão de aspecto médio de tactóides A_f e dada pela simplificação da equação (18), segundo Durmus et al. (2007):

$$A_f = \frac{3\Phi_t}{4\Phi_p} \quad (19)$$

Onde: ϕ_t é a fração volumétrica teórica no limite de percolação para esferas empacotadas aleatoriamente em três dimensões (valor de ϕ_t calculado é 0,3) e ϕ_p é a fração volumétrica no limite de percolação obtida experimentalmente.

Portanto, conforme os dados experimentais para o sistema PP/OMMT ilustrado na Figura 5.22, a razão de aspecto calculada com base na equação (19) é 131.

Para o sistema de LLDPE/argila com dois tipos de compatibilizante, PEgMA e PE oxidado, Durmus et al. (2007) obtiveram os seguintes valores de A_f 21 e 13, respectivamente.

5.3 Caracterizações dos Nanocompósitos – 2ª etapa: efeito do tipo de compatibilizante e da argila

5.3.1 Difração de Raios X (DRX)

Na Figura 5.24 estão ilustrados os difratogramas de DRX do PP puro e dos sistemas PP/compatibilizante e PP/compatibilizante/argila. Conforme observado anteriormente em baixas concentrações de argila, os picos característicos da argila apresentam baixa intensidade, em virtude do grau de dispersão da mesma. Porém, comparando os dois sistemas PP/PPgMA e o PP/EG com 0,5 e 1 pcr de argila, é possível perceber picos mais pronunciados correspondentes à presença de argila quando o compatibilizante PPgMA foi utilizado. Nestes, a distância interplanar basal é próxima a da argila organofílica, conforme se observa na Tabela 5.8, comparado com a Tabela 5.1. Porém, é maior quando comparado com o sistema PP/OMMT na Tabela 5.2. Isto indica que o PPgMA favoreceu o aumento da distância d_{001} a concentração de argila de 0,5 e 1 pcr não influenciou significativamente no valor de d_{001} do sistema com PPgMA.

No sistema onde foi utilizado o EG como compatibilizante, não foi possível calcular a distância d_{001} devido ao não aparecimento de picos característicos de argila. Portanto, isto é um indicativo que este

compatibilizante favoreceu mais a dispersão da argila, provavelmente por apresentar maior número de grupos polares em sua cadeia molecular e, por conseguinte, ter maior interação com a superfície da argila. Neste caso, tem-se a formação de um nanocompósito, possivelmente esfoliado, comparativamente com os dados de DRX dos nanocompósitos obtidos com a mesma concentração de argila, porém com o compatibilizante PPgMA.

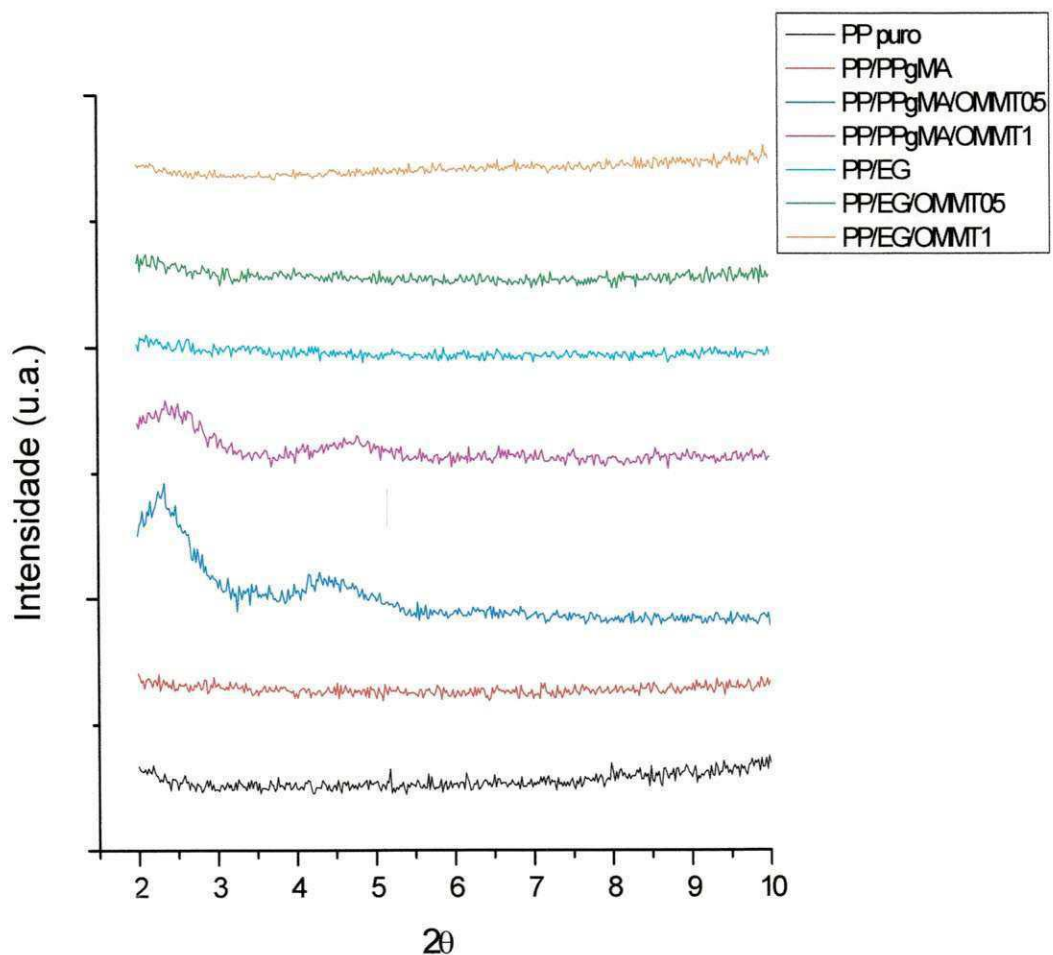


Figura 5.24: Difratogramas de DRX do PP puro e dos sistemas PP/Compatibilizante e PP/Compatibilizante/OMMT.

Tabela 5.8: Distância interplanar basal d_{001} dos sistemas PP/EG e PP/PPgMA.

Concentrações (pcr*)	0		0,5		1	
	2 θ	d ₍₀₀₁₎ Å	2 θ	d ₍₀₀₁₎ Å	2 θ	d ₍₀₀₁₎ Å
PP/EG	--	--	--	--	--	--
PP/PPgMA	--	--	2,34	37,72	2,36	37,4

5.3.2 Comportamento Reológico

5.3.2.1 Propriedades em Regime Permanente

A Figura 5.25 ilustra as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o PP puro e para os sistemas PP/Compatibilizante e PP/Compatibilizante/OMMT. Verifica-se que o valor de viscosidade é alterado tanto pela adição de argila, quanto pela presença de compatibilizante. É possível observar que a viscosidade do sistema PP/PPgMA em toda faixa de cisalhamento é inferior ao PP puro, enquanto o sistema PP/EG é superior para esta mesma faixa. Este comportamento é devido aos compatibilizantes terem viscosidades diferentes, ou seja, massas moleculares distintas, conforme os índices de fluidez que é de 110g/10min para o PPgMA e de 6g/10min do EG. O IF do PP puro é de 40g/10min e, portanto sua viscosidade é intermediária a dos sistemas PPgMA e PP/EG.

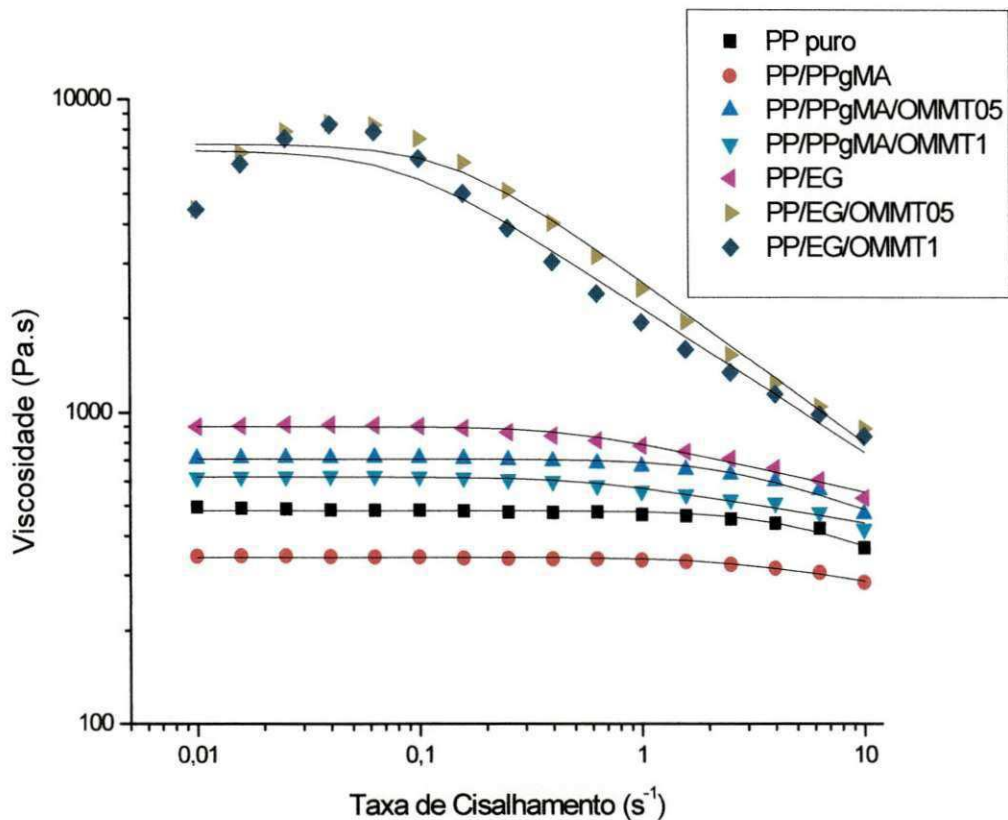


Figura 5.25: Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o PP puro e para os sistemas PP/Compatibilizante e PP/Compatibilizante/OMMT. Os símbolos são os dados experimentais e as linhas são os ajustes obtidos com a equação 15.

Para analisar o comportamento da viscosidade em função da taxa de cisalhamento, para os sistemas contendo compatibilizante foi utilizado também o modelo de Carreau (equação 15) para ajustar os dados experimentais.

Os parâmetros da equação 15 estão apresentados na Tabela 5.9. Observa-se que a alteração de viscosidade foi mais significativa, para o sistema contendo o compatibilizante EG. Esse comportamento pode ser atribuído as fortes interações existentes entre os componentes do sistema, fazendo com que haja um aumento significativo na viscosidade. Observa-se também um comportamento mais pseudoplástico do sistema PP/EG com argila quando comparado com os demais sistemas. Esse comportamento pode ser confirmado pelos valores de n na Tabela 5.9.

Tabela 5.9: Parâmetros do modelo de Carreau para o PP puro e para os sistemas PP/Compatibilizante e PP/Compatibilizante/OMMT.

Material	η_0 (Pa.s)	t_1 (s)	$\dot{\gamma}_c$ (s ⁻¹)	n	R ²
PP puro	482,4	0,25	4,00	0,97	0,95048
PP/PPgMA	342,4	0,44	2,27	0,98	0,97685
PP/PPgMA/OMMT05	709,1	0,43	2,32	0,95	0,97098
PP/PPgMA/OMMT1	620,5	1,74	0,57	0,95	0,97859
PP/EG	902,3	1,97	0,51	0,93	0,8494
PP/EG/OMMT05	7.213,0	6,90	0,14	0,67	0,88593
PP/EG/OMMT1	6.874,0	11,97	0,08	0,66	0,87006

η_0 - viscosidade inicial; t_1 - tempo de relaxação; $\dot{\gamma}_c$ - taxa de cisalhamento crítico; n - grau de pseudoplasticidade; R² - desvio relativo.

Os valores da viscosidade inicial (η_0) e de n , apresentados na Tabela 5.9 estão representados graficamente nas Figuras 5.26 e 5.27, respectivamente.

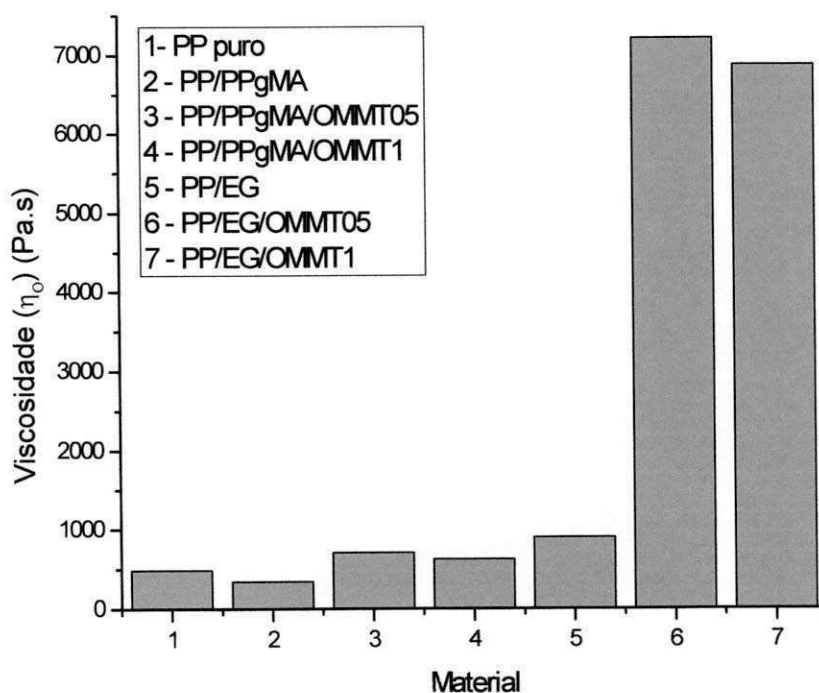


Figura 5.26: Comportamento da viscosidade inicial (η_0) em função da composição para o PP puro e para os sistemas PP/Compatibilizante e PP/Compatibilizante/OMMT.

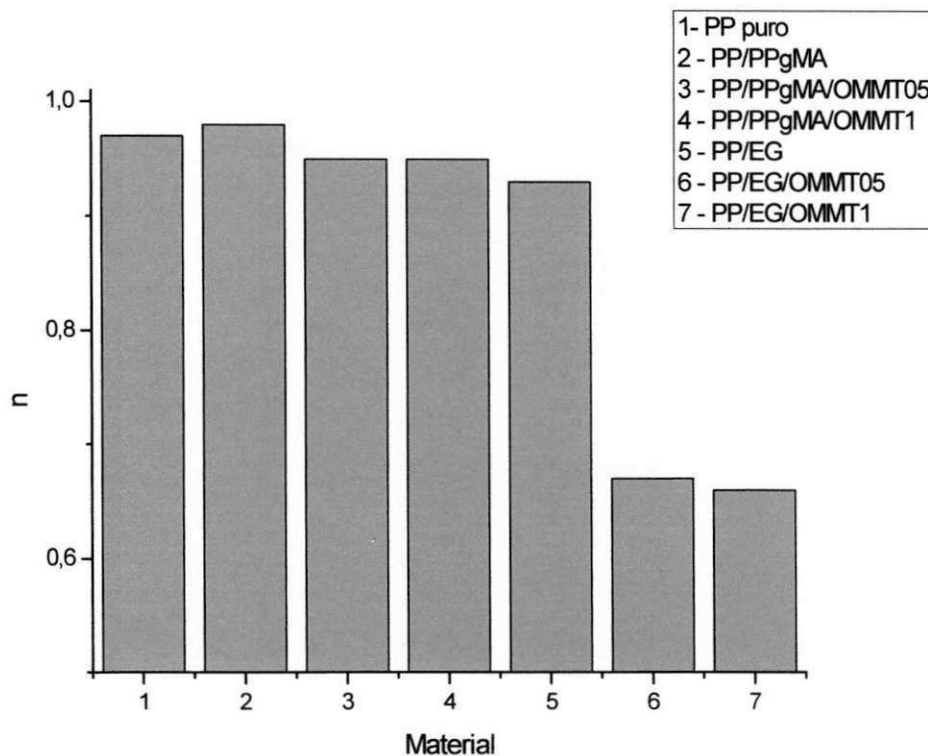


Figura 5.27: Comportamento de n em função da composição para o PP puro e para os sistemas PP/Compatibilizante e PP/Compatibilizante/OMMT.

Análogo a Figura 5.7 a Figura 5.28 a seguir também fornece informações a cerca da natureza do fluido a partir das curvas de fluxo. O desvio da linearidade das curvas de fluxo foi mais acentuado para os sistemas com o compatibilizante EG, indicando um comportamento mais não-newtoniano para estes sistemas. A concentração de argila influenciou pouco no comportamento das curvas de fluxo para os dois sistemas com PPgMA e EG.

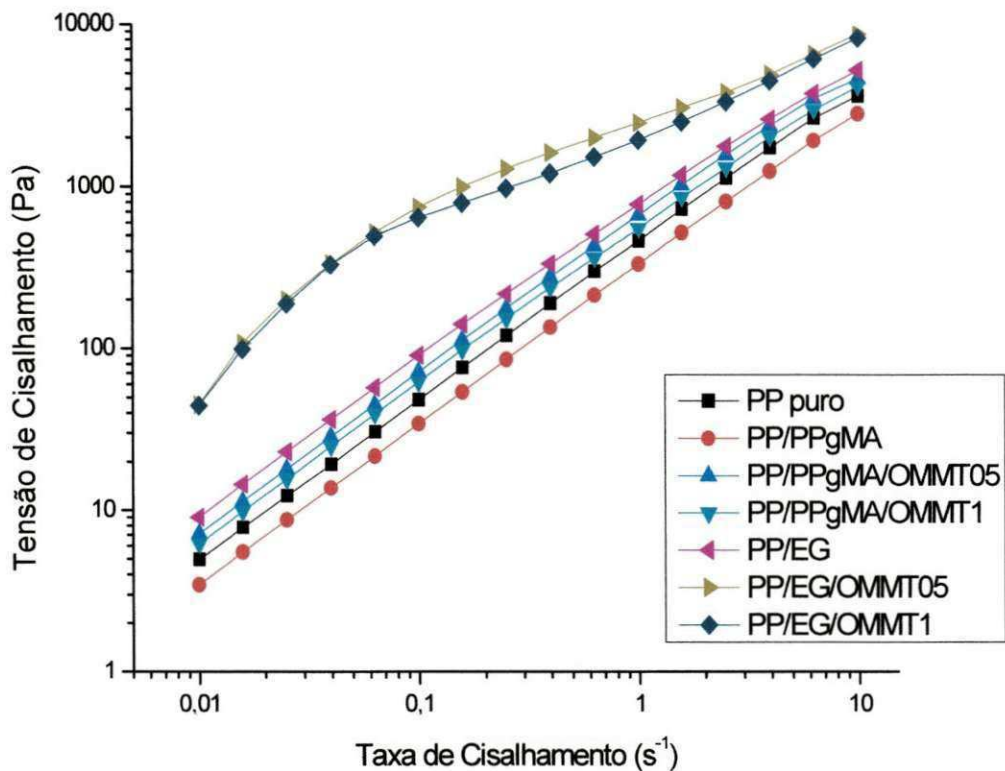


Figura 5.28: Curvas de fluxo para o PP puro e para os sistemas PP/Compatibilizante e PP/Compatibilizante/OMMT.

5.3.2.2 Propriedades em Regime Oscilatório

A Figura 5.29 ilustra as curvas do módulo de armazenamento (G') em função da deformação, na região de viscoelasticidade linear para o PP puro e para os sistemas PP/Compatibilizante e PP/compatibilizante/OMMT. Verifica-se que a região de não-linearidade, ou seja, onde G' depende da deformação, aumentou ligeiramente com o teor de argila e com a presença de compatibilizante, sendo mais pronunciado para o compatibilizante EG.

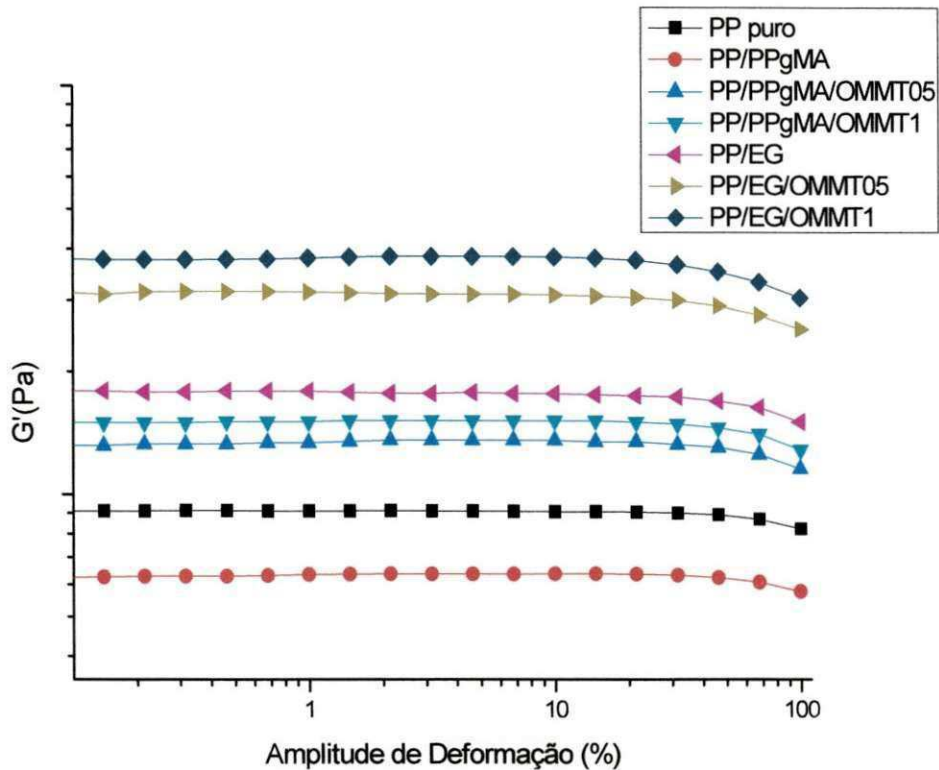


Figura 5.29: Módulo de armazenamento (G') em função da amplitude de deformação para o PP puro e para os sistemas PP/Compatibilizante e PP/Compatibilizante/OMMT.

Na Figura 5.30, observa-se que a viscosidade complexa aumenta com o teor de argila e com o tipo de compatibilizante utilizado, principalmente em baixas frequências (região de platô), alterando o comportamento newtoniano para um comportamento pseudoplástico. Também é possível verificar que a região de pseudoplasticidade foi deslocada para frequências menores, caracterizando uma estrutura intercalada e/ou esfoliada. Em altas frequências, devido ao alinhamento das partículas de argila e das moléculas poliméricas, os nanocompósitos apresentam comportamento próximo ao do polímero puro, sendo os sistemas com PPgMA mais próximo ao do PP puro. Comportamento este também observado por Zhao et al. (2005), em que afirma que estes efeitos são mais pronunciados em materiais esfoliados e por Galgali et al. (2001) que observaram o mesmo comportamento em seus estudos.

É possível observar também que o compatibilizante EG proporcionou uma viscosidade maior, bem como um caráter mais pseudoplástico nas concentrações utilizadas, que pode ser corroborado com os valores de n calculados, segundo a equação 15 e apresentados na Tabela 5.10 e graficamente na Figura 5.31. O aumento na viscosidade pode ser atribuído a maior massa molar do EG, conforme pode ser corroborado pelo índice de fluidez de 6g/min contra 110g/min do PPgMA, bem como, à formação de uma rede tridimensional devido à presença de argila. Já a pseudoplasticidade mais acentuada pode ser atribuída à presença de interações entre o polímero e a superfície da argila ou ao sal quaternário de amônio que se desfaz à medida que a frequência aumenta e as estruturas, moléculas e partículas de argila, se orientam na direção do campo de fluxo, fenômenos estes citados nos trabalhos de Kim et al. (2007), Cassagnau (2008), Oliveira e Demarquete (2009) e Achaby et al. (2012).

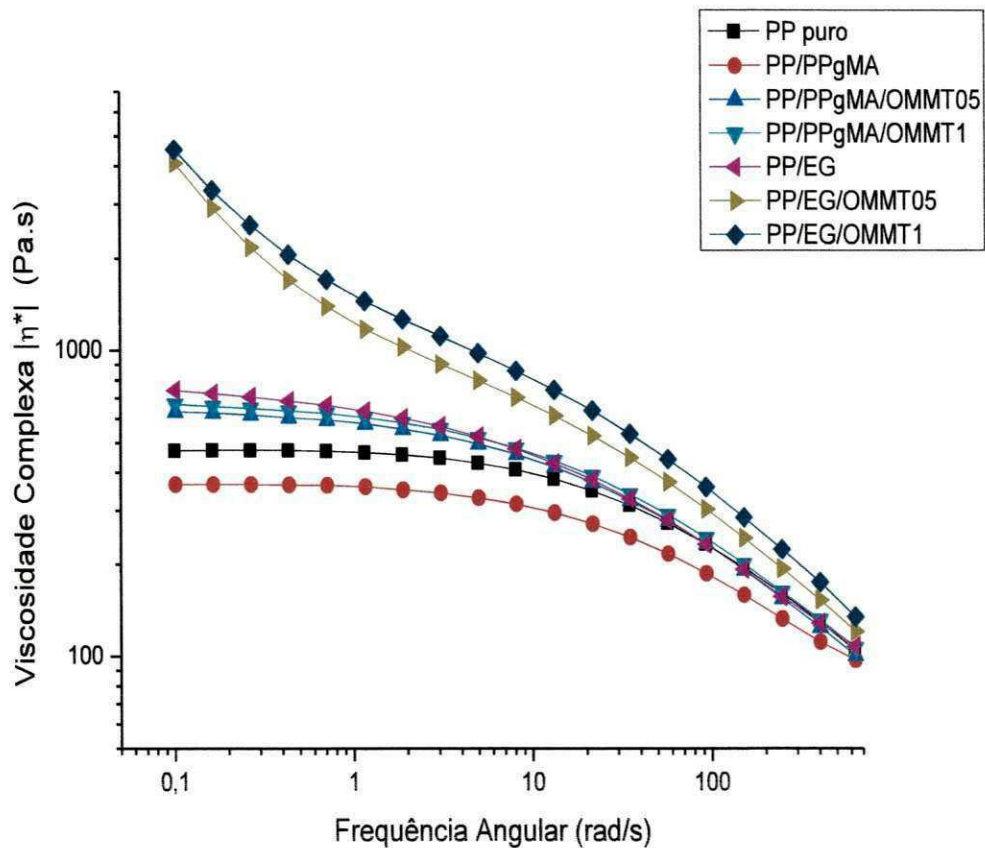


Figura 5.30: Viscosidade complexa $|\eta^*|$ em função da frequência angular para o PP puro e para os sistemas PP/Compatibilizante e PP/Compatibilizante/OMMT.

Tabela 5.10: Valores de $\alpha(-n)$ para o PP puro e para os sistemas PP/Compatibilizante e PP/Compatibilizantes/OMMT.

Amostra	$\alpha(-n)$
PP puro	0,002
PP/PPgMA	0,002
PP/PPgMA/OMMT05	0,031
PP/PPgMA/OMMT1	0,036
PP/EG	0,058
PP/EG/OMMT05	0,550
PP/EG/OMMT1	0,499

α - inclinação

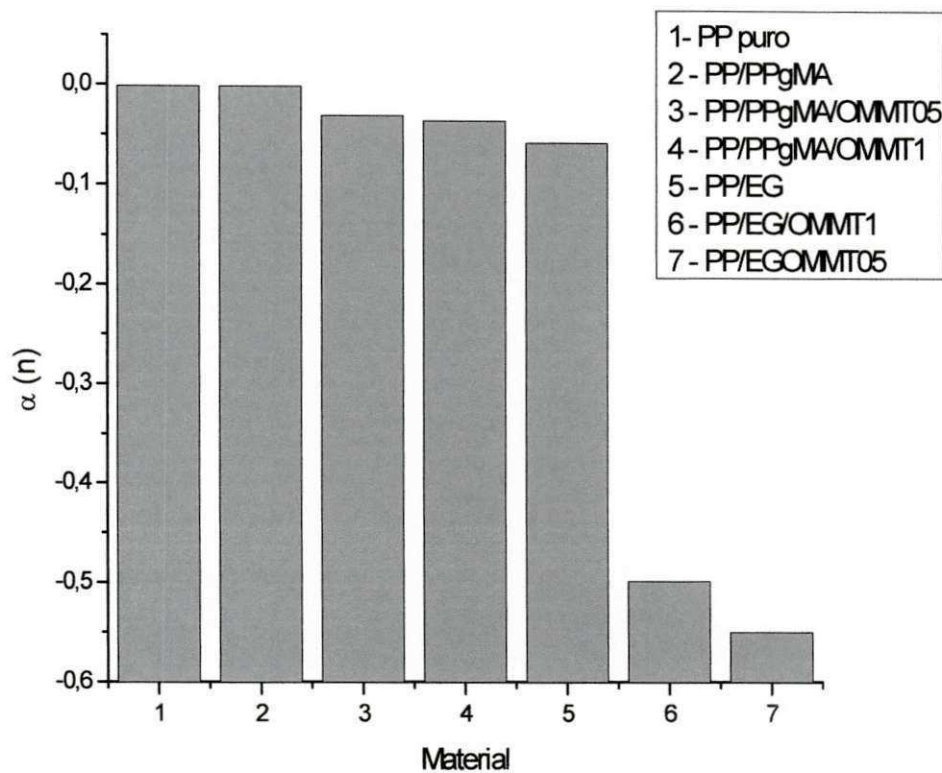


Figura 5.31: Comportamento de n em função da composição para o PP puro e para os sistemas PP/Compatibilizante e PP/Compatibilizante/OMMT.

Nas Figuras 5.32 e 5.33 são apresentados os resultados de G' (módulo de armazenamento) e G'' (módulo de perda) em função da frequência angular, respectivamente, para o PP puro e para os sistemas PP/Compatibilizante e PP/Compatibilizante/OMMT. Na Figura 5.32 verifica-se a tendência de formação de um platô que significa a formação de uma rede percolada (comportamento pseudosólido) para os sistemas PP/EG com 0,5 e 1,0 pcr de argila o que não se observa nos demais sistemas com PPgMA e PP puro. Este platô indica reologicamente a presença de uma estrutura esfoliada e/ou intercalada, com alto grau de dispersão das partículas da fase dispersa. Outro fato que indica a formação de uma rede percolada, é quando apresenta valores de G' maiores do que os de G'' , conforme reportado por Zhao et al. (2005), Kim et al. (2007), Vermant et al. (2007) e Lee et al. (2009), que observaram o mesmo comportamento em seus estudos.

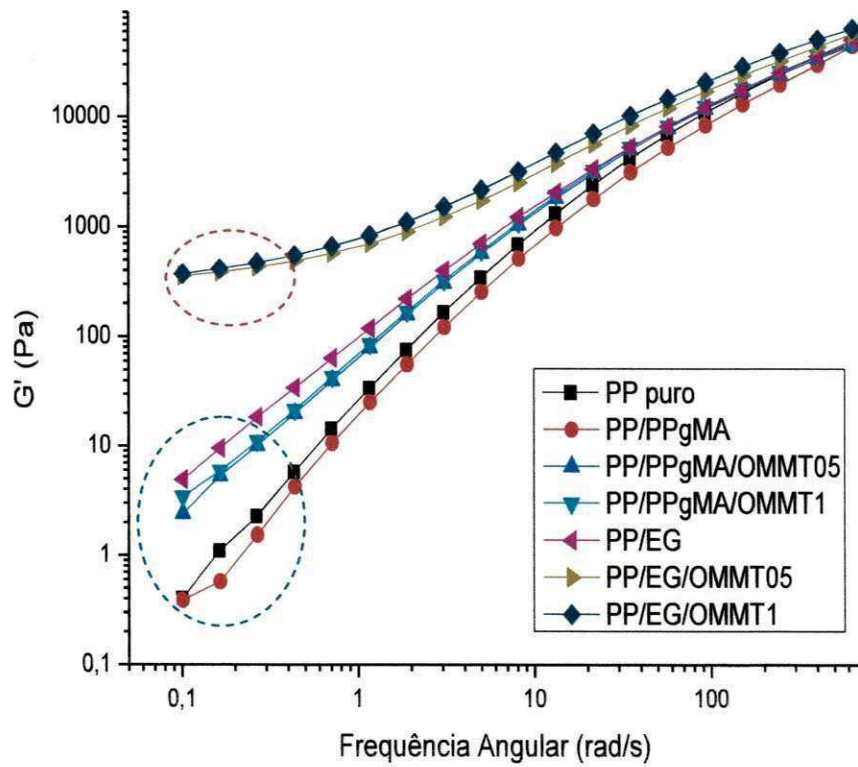


Figura 5.32: Módulo de armazenamento (G') em função da frequência angular para o PP puro e para os sistemas PP/Compatibilizante e PP/Compatibilizante/OMMT.

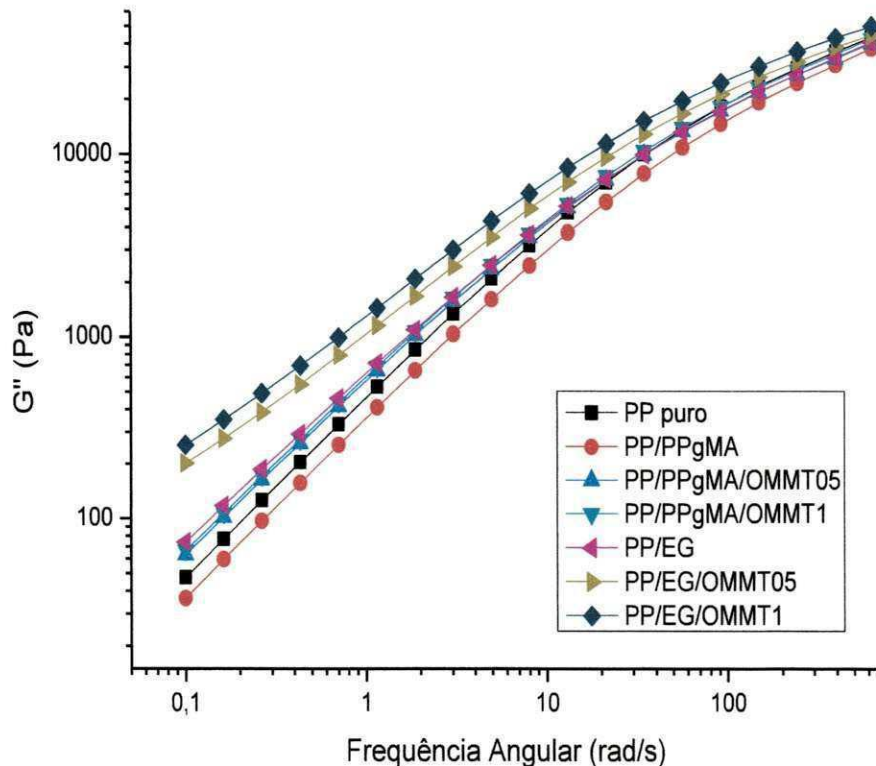


Figura 5.33: Módulo de perda (G'') em função da frequência angular para o PP puro e para os sistemas PP/Compatibilizante e PP/Compatibilizante/OMMT.

No gráfico de G' em função da frequência (Fig. 5.32), para baixos valores de frequência, verifica-se a tendência de formação de um platô. Este platô é o resultado da resposta pseudossólida que caracteriza uma microestrutura predominante de nanocompósito esfoliado e/ou intercalado, com alto grau de dispersão de partículas de argila na matriz polimérica. E, em baixas frequências para algumas amostras, os valores de G' ultrapassam os valores de G'' . Este comportamento de pseudossólido indica que a dispersão das partículas de argila foi aumentada, tendo maior número de partículas de argila por unidade de volume.

Isso pode ser observado pelas respostas reológicas obtidas de acordo com os valores da inclinação obtidos em baixas frequências e apresentados na Tabela 5.11. As Figuras 5.34 a 5.40 ilustram o comportamento viscoelástico de G' e G'' juntos. Para a composição de PP/EG/OMMT 05 e 1, os valores das

inclinação de G' tenderam a zero, resultando na resposta pseudosólida, e a estrutura formada é provavelmente a de um nanocompósito esfoliado e/ou intercalado com alto grau de dispersão das partículas de argila. Já para a composição de PP/PPgMA 05 e 1 a tendência é da formação de um microcompósito ou nanocompósito com estrutura intercalada. Este comportamento também foi reportado por Zhao et al. (2005), Wu et al. (2006) e Achaby et al. (2012), os quais observaram em seus estudos que quando a quantidade de partículas bem dispersas na matriz polimérica alcança o limite necessário para formação de uma rede percolada, o comportamento de G' se altera, com sua inclinação tendendo a zero e ocorrendo também um duplo cruzamento com a curva de G'' e a curva de G' passa a ser sempre maior que a de G'' , conforme observa-se nas Figuras 5.39 e 5.40.

O valor da declividade da curva de $G'(\omega)$ na zona terminal deve estar relacionado com o grau de dispersão da nanoargila no polímero. Uma boa dispersão levará a uma redução do tamanho dos aglomerados da nanoargila, aumentando a possibilidade de formação de interações com a matriz polimérica, o que tornará mais eficiente a transferência de tensões do polímero para as lamelas, conferindo uma característica elástica mais acentuada ao sistema. A dispersão é facilitada quando o polímero e o surfactante da nanoargila possuem afinidade química de acordo com Beatrice, 2009. No caso dos sistemas estudados, sugere-se que o compatibilizante EG que possui maior número de grupos polares apresentou maior afinidade com a argila modificada (OMMT) do que o compatibilizante PPgMA que possui um número menor de grupos funcionais. Sendo assim, o EG favoreceu a formação de um nanocompósito com partículas mais dispersas na matriz de PP. Este comportamento também é corroborado pelos difratogramas de DRX destes sistemas que não apresentaram evidências de pico de difração do plano 001 da argila montmorilonita.

Como já mencionado anteriormente, a declividade da curva de $G''(\omega)$ nessa zona deve representar o grau de distribuição da fase dispersa no polímero. Nos sistemas com compatibilizante, o EG proporcionou uma melhor

distribuição da fase dispersa, como pode ser observado pelos valores da inclinação de G'' descritos na Tabela 5.11.

Tabela 5.11: Valores de $\alpha(G')$ e $\alpha(G'')$ para o PP puro e para os sistemas PP/Compatibilizante e PP/Compatibilizante/OMMT.

Amostra	Inclinação $\alpha(G')$	Inclinação $\alpha(G'')$
PP puro	1,81	1,00
PP/PPgMA	1,77	1,00
PP/PPgMA/OMMT05	1,43	0,97
PP/PPgMA/OMMT1	1,30	0,96
PP/EG	1,31	0,94
PP/EG/OMMT05	0,25	0,70
PP/EG/OMMT1	0,30	0,70

α – inclinação

Os valores de $\alpha(G')$ e de $\alpha(G'')$ da Tabela 5.11, estão representados graficamente nas Figuras 5.41 e 5.42, respectivamente.

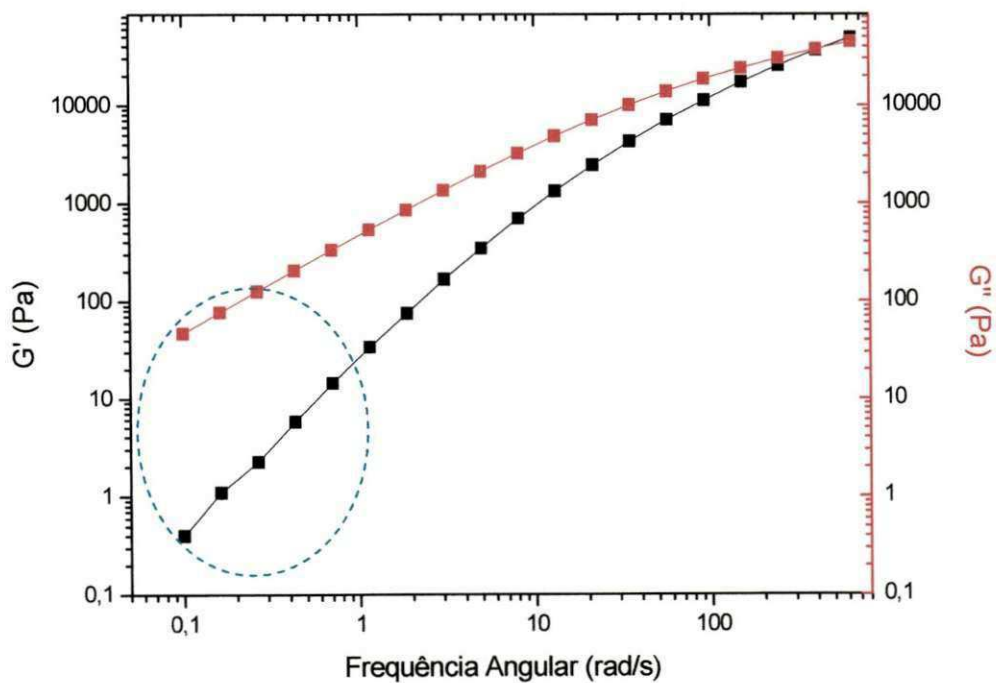


Figura 5.34: Módulos G' e G'' em função da frequência angular para o PP puro.

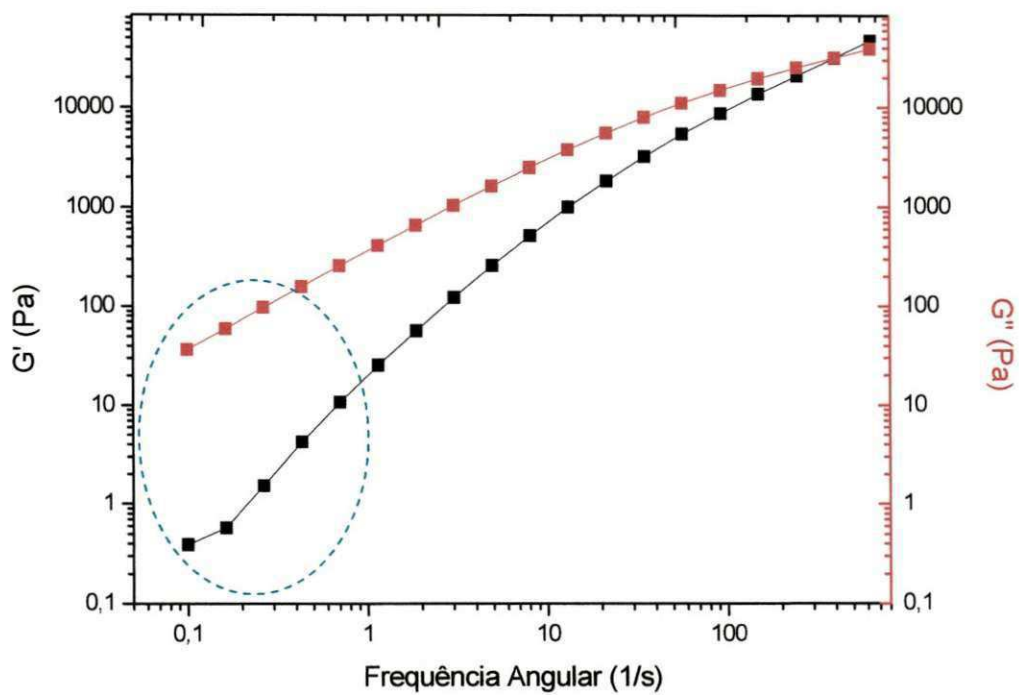


Figura 5.35: Módulos G' e G'' em função da frequência angular para o PP/PPgMA.

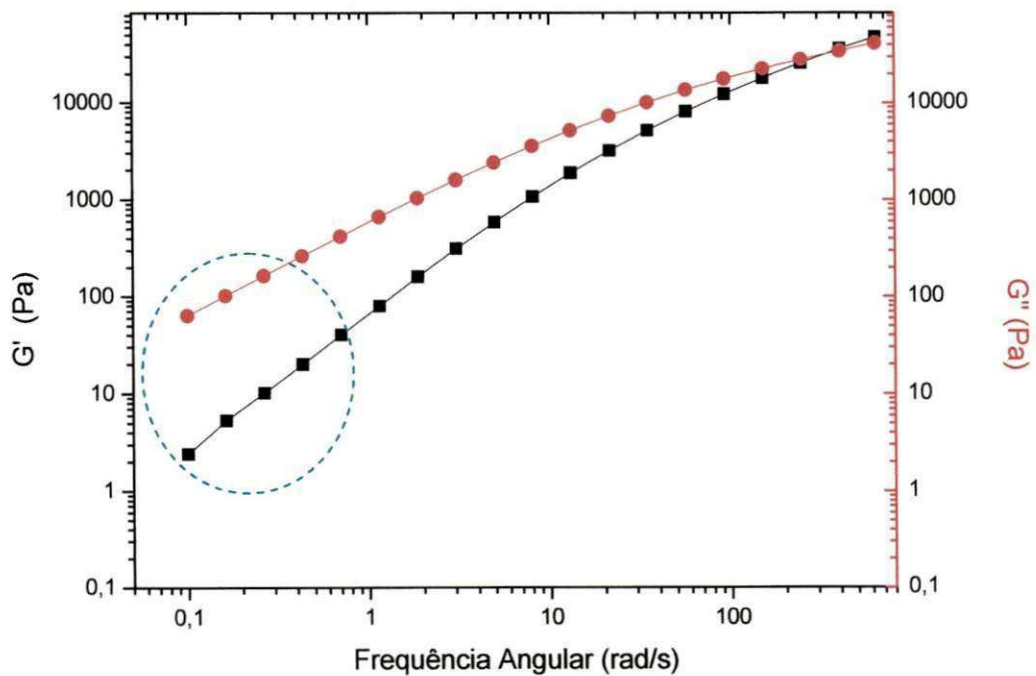


Figura 5.36: Módulos G' e G'' em função da frequência angular para o PP/PPgMA/OMMT05.

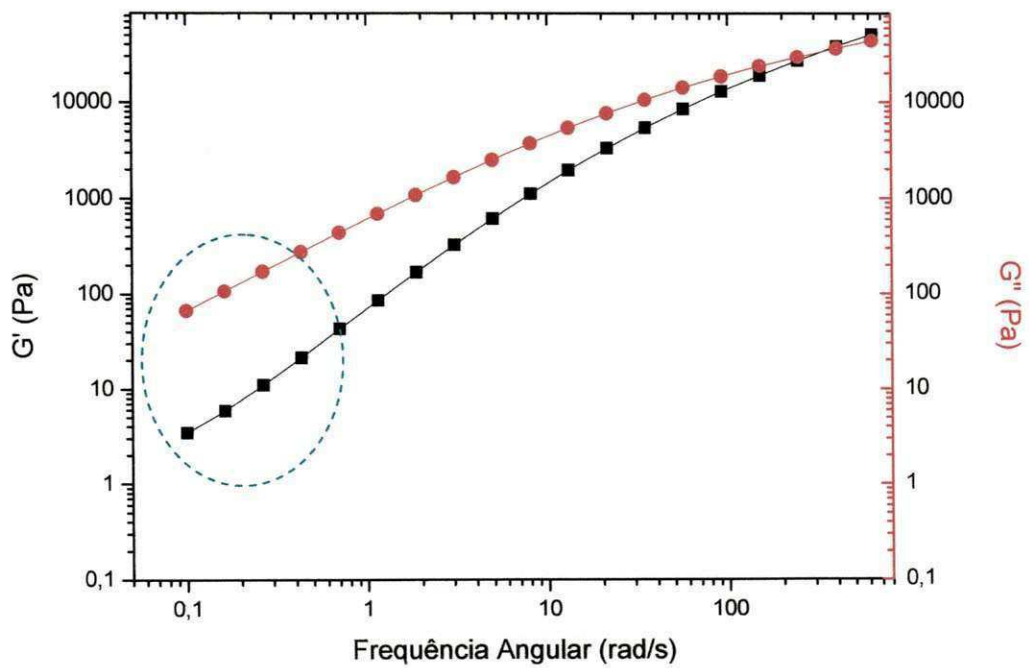


Figura 5.37: Módulos G' e G'' em função da frequência angular para o PP/PPgMA/OMMT1.

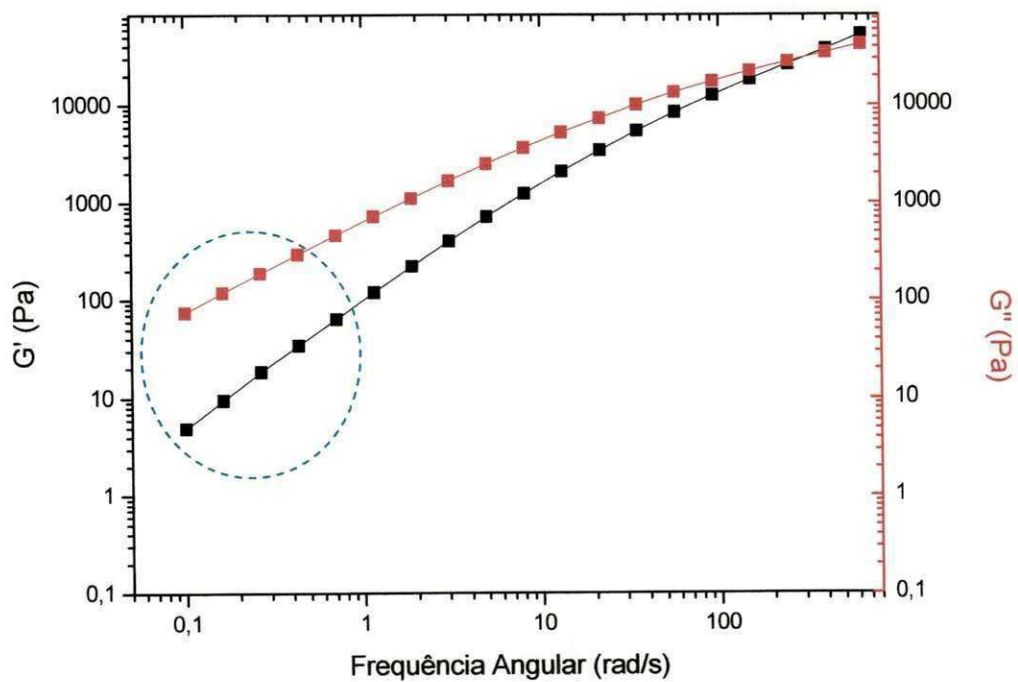


Figura 5.38: Módulos G' e G'' em função da frequência angular para o PP/EG.

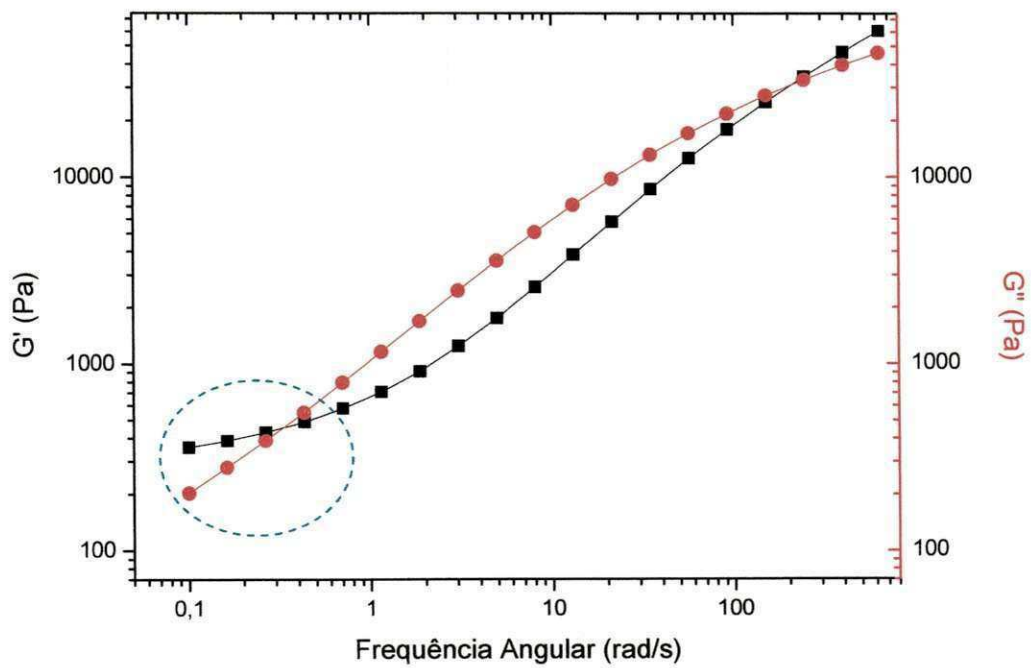


Figura 5.39: Módulos G' e G'' em função da frequência angular para o PP/EG/OMMT05.

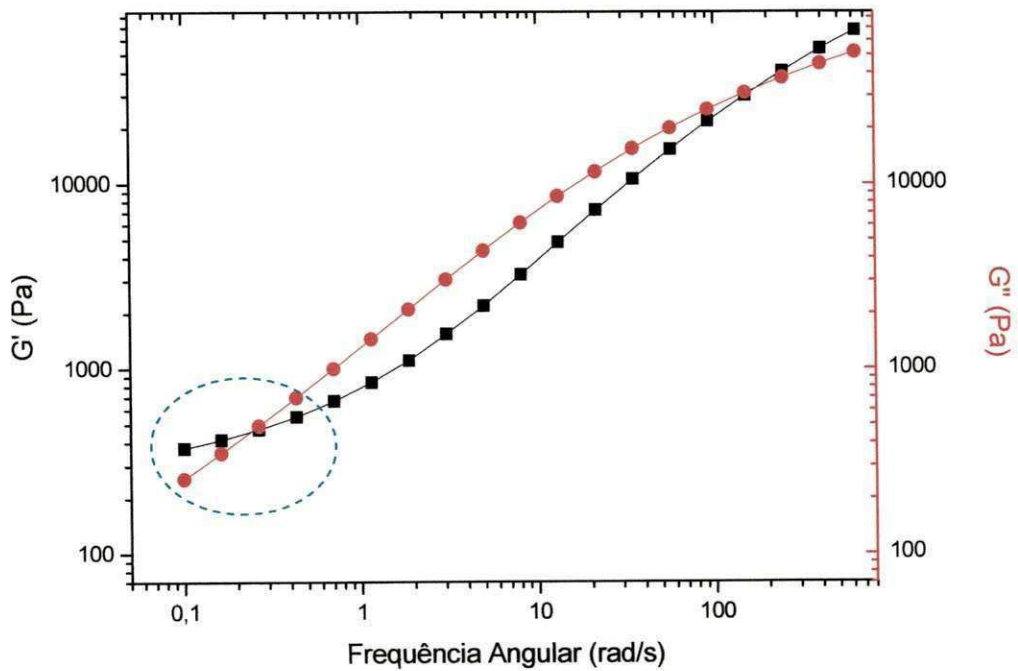


Figura 5.40: Módulos G' e G'' em função da frequência angular para o PP/EG/OMMT1.

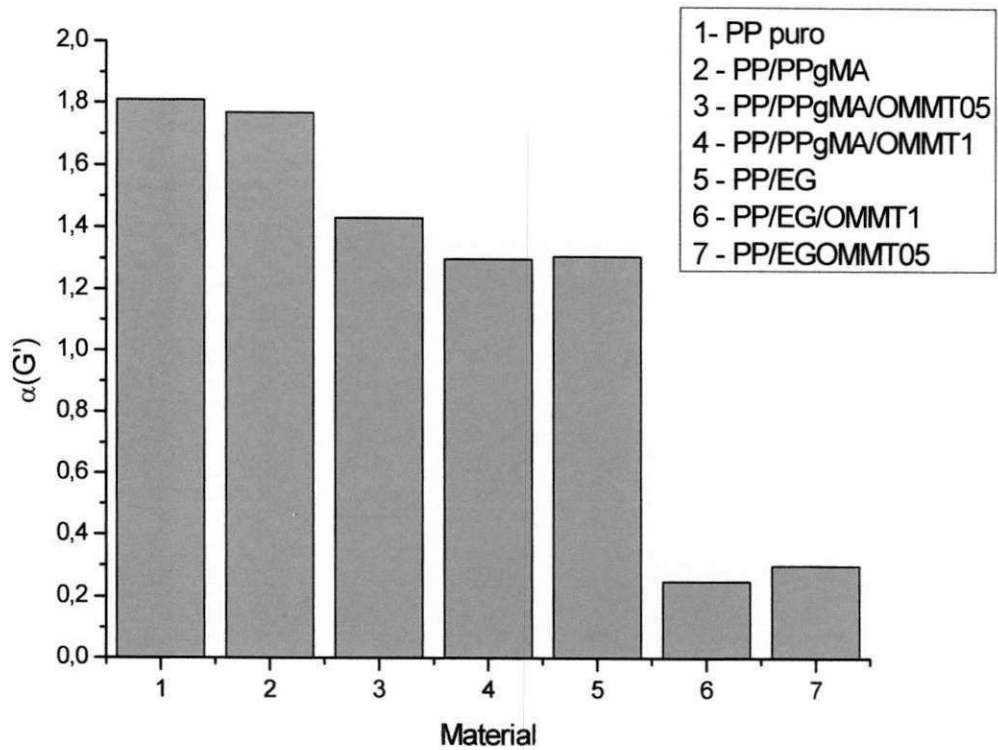


Figura 5.41: Comportamento de $\alpha(G')$ em função da composição para o PP puro e para os sistemas PP/Compatibilizante e PP/Compatibilizante/OMMT.

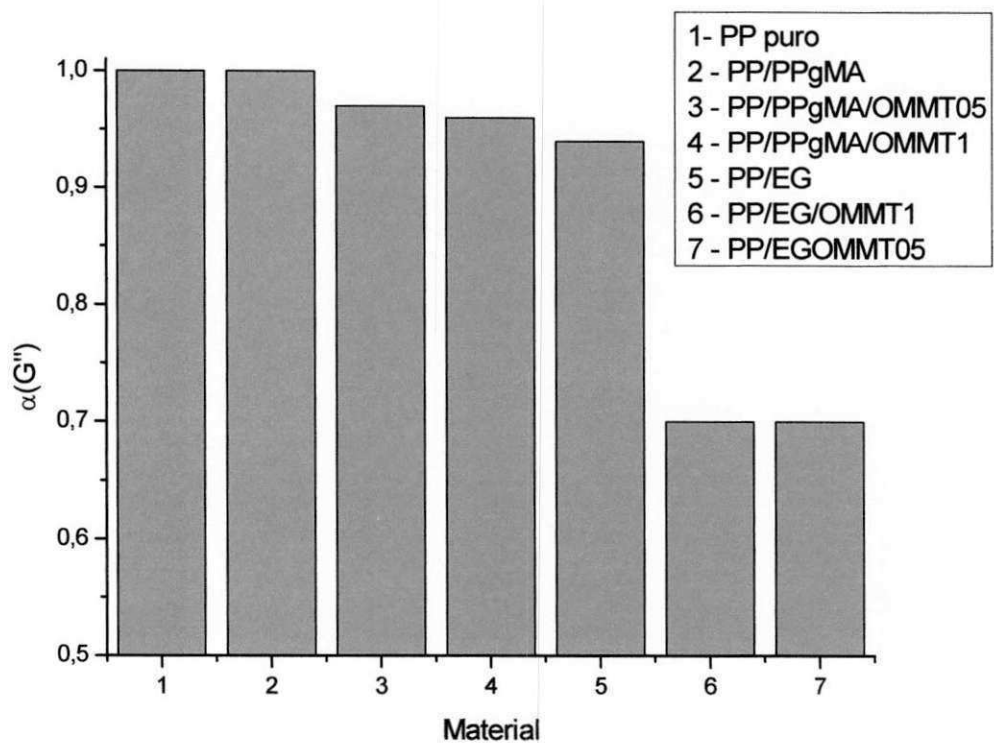


Figura 5.42: Comportamento de $\alpha(G'')$ em função da composição para o PP puro e para os sistemas PP/Compatibilizante e PP/Compatibilizante/OMMT.

Análogo a Figura 5.21, a Figura 5.43 fornece informações a respeito da dispersão da argila. Nos sistemas contendo compatibilizante, pode ser observado que em frequências inferiores a 3 rad/s, o compatibilizante EG foi o que apresentou valores menores de $\tan\delta$, ou seja, o EG favoreceu uma melhor dispersão das partículas de argila, tornando o sistema mais elástico do que viscoso.

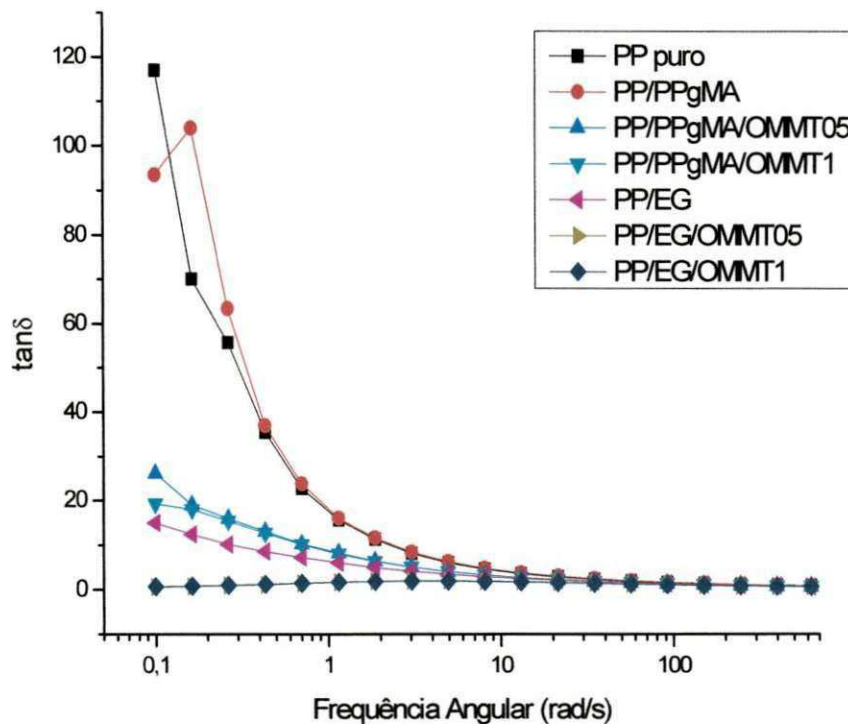


Figura 5.43: Coeficiente de amortecimento ($\tan\delta$) em função da frequência angular para o PP puro e para os sistemas PP/Compatibilizante e PP/Compatibilizante/OMMT.

Tendo como base as informações obtidas ao longo do trabalho, foi proposto que o compatibilizante PPgMA favoreceu a formação de uma estrutura com menor grau de dispersão das partículas de argila (intercalado ou microcompósito) e o compatibilizante EG favoreceu a formação de uma estrutura com maior grau de dispersão das partículas de argila (esfoliado). As possíveis estruturas para os nanocompósitos obtidos com os compatibilizantes PPgMA e EG estão representadas na Figura 5.44 a e b, respectivamente.

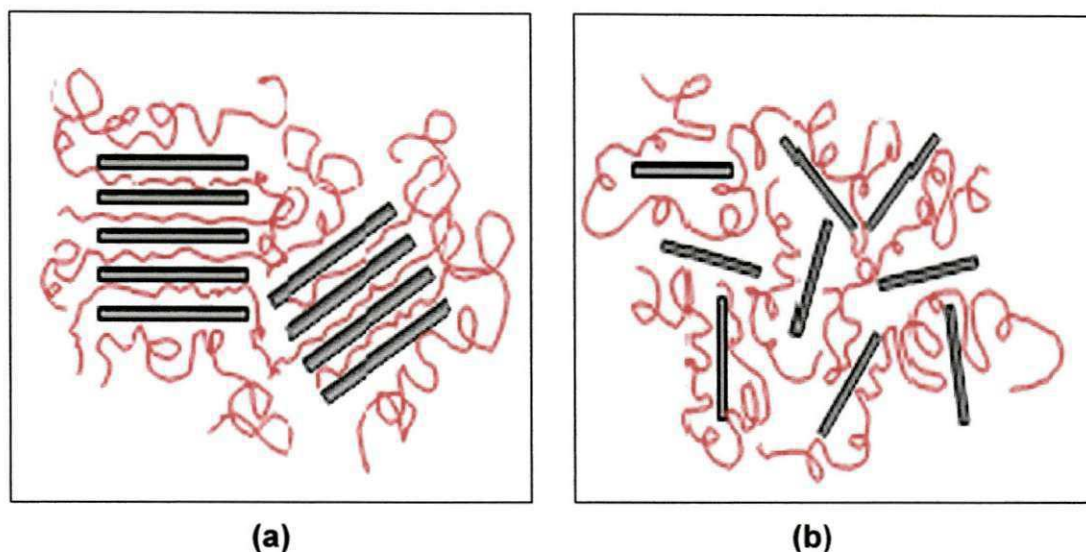


Figura 5.44: Representação esquemática das possíveis estruturas para os sistemas com os compatibilizantes PPgMA (a) e para o EG (b).
Fonte: Fermino, 2011.

5.4 Validação da Regra de Cox-Merz

Como já reportado anteriormente, a relação de Cox-Merz possibilita relacionar a viscosidade em regime permanente de cisalhamento com a viscosidade complexa em regime dinâmico (oscilatório) (Bretas & D'Avila, 2010).

Para a validação dessa relação é feito uma sobreposição das curvas de viscosidade permanente (η_a) e viscosidade complexa (η^*) em função da velocidade angular e frequência, respectivamente. A partir das Figuras a seguir de 5.45 e 5.46 é possível observar que a relação somente é válida para polímeros puros, bem como também para nanocompósitos com baixo teor de argila e sem a presença dos compatibilizantes PPgMA e EG, como observado neste trabalho. Na literatura outros autores também reportaram este mesmo comportamento Fornes et al. (2001), Shen et al. (2005) e Oliveira (2010)

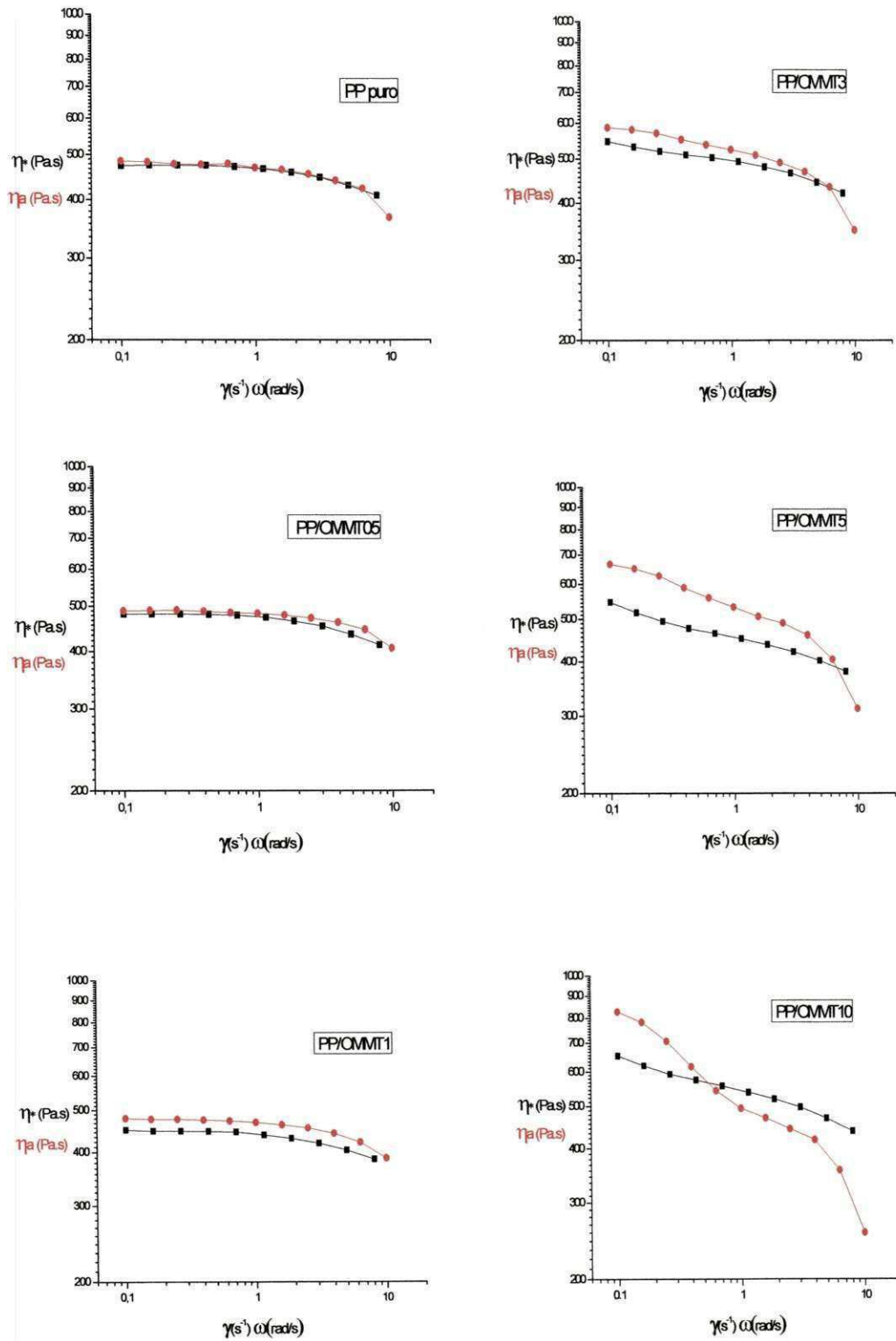


Figura 5.45: Validação da Lei empírica de Cox-Merz para o PP puro e para os sistemas PP/OMMT.

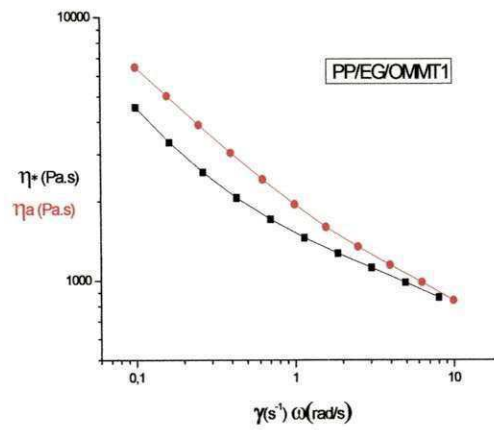
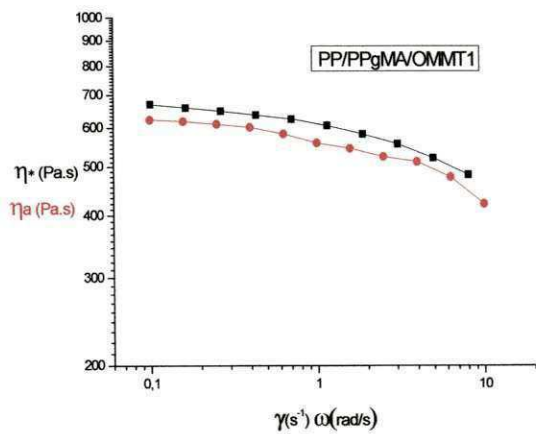
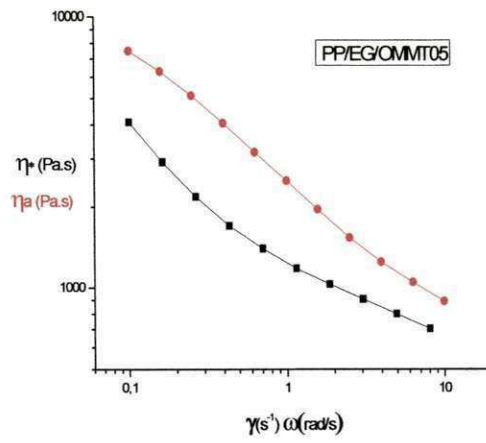
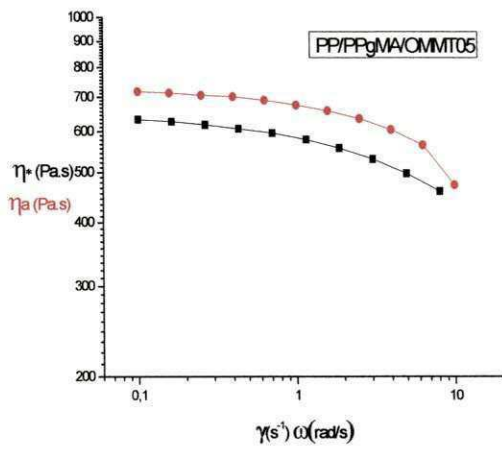
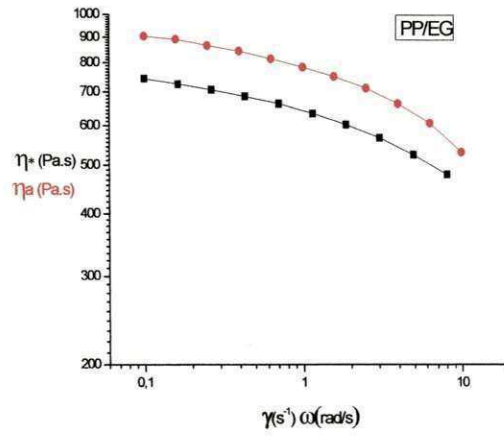
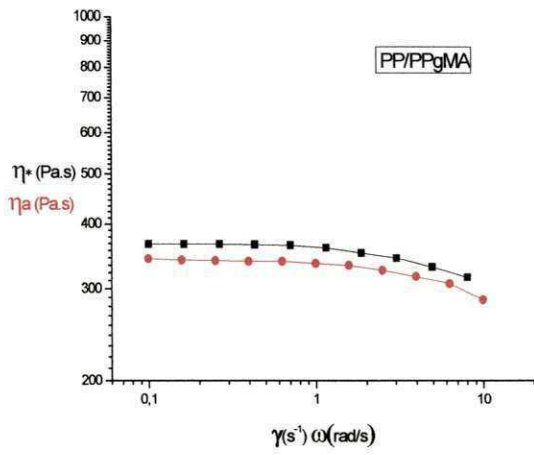


Figura 5.46: Validação da Lei empírica de Cox-Merz para o PP puro e para os sistemas PP/Compatibilizante e PP/Compatibilizantes/OMMT.

6. Conclusões

Caracterização das argilas:

- A análise de espectroscopia na região do infravermelho indicou a presença de bandas características do tensoativo iônico Praepagen WB[®], utilizado na organofilização da argila MMT;
- A análise por difração de Raios-X (DRX) da argila organofílica (OMMT) demonstrou que o valor da distância interplanar basal $d_{(001)}$ aumentou e houve o surgimento de novos picos quando comparado com a argila sódica (MMT), indicando a ocorrência da organofilização.

Caracterização dos nanocompósitos - 1ª parte: efeito do teor de argila

OMMT:

- O deslocamento do pico de DRX dos sistemas polipropileno com argila OMMT na concentração de 10 pcr indicou a formação de uma provável estrutura intercalada;
- As propriedades reológicas em regime permanente apontaram que os teores de argila utilizados não influenciaram na processabilidade do polipropileno em taxas de deformação acima de $1s^{-1}$, exceto para a concentração de 5 e 10 pcr, que apresentou uma pseudoplasticidade mais acentuada;
- Com o aumento do teor de argila, houve um aumento no valor da viscosidade em baixas taxas de cisalhamento, tanto no regime permanente quanto no regime oscilatório;

- O módulo de armazenamento (G') aumentou com o teor de argila, bem como ocorreu uma tendência de formação de um platô (rede percolada) para as composições com teor de argila de 5 e 10 pcr;
- A regra de Cox-Merz foi válida apenas para o PP puro e para o sistema contendo 0,5 pcr de argila organofílica.

Caracterização dos nanocompósitos – 2ª etapa: efeito do tipo de compatibilizante e de argila OMMT:

- O compatibilizante EG proporcionou uma viscosidade maior bem como um caráter mais pseudoplástico nas concentrações utilizadas em ambos os regimes. Comportamento não observado para as concentrações contendo o compatibilizante PPgMA;
- Para os sistemas PP/EG/OMMT com 0,5 e 1 pcr de argila verificou-se a formação de um platô que significa a formação de uma rede percolada (comportamento pseudosólido) o que não se observou nos demais sistemas;
- Para a composição de PP/EG/OMMT com 0,5 e 1 pcr, os valores das inclinações de G' tenderam a zero, resultando na resposta pseudosólida e, a estrutura formada foi provavelmente a de um nanocompósito esfoliado e/ou intercalado com alto grau de dispersão das partículas de argila. Já para a composição de PP/PPgMA/OMMT com 0,5 e 1 pcr a tendência foi de formação de um microcompósito ou nanocompósito com estrutura predominantemente intercalada;
- Em geral, o estudo reológico realizado indicou que as composições com o compatibilizante EG favoreceram mais a dispersão das partículas de argila quando comparadas com o compatibilizante PPgMA;

- Para todas as composições estudadas com compatibilizantes a regra de Cox-Merx não foi válida

7. Sugestões para Trabalho Futuros

- Estudar comportamento reológico no regime transiente de modo a correlacionar as propriedades neste estado com a formação estrutural dos nanocompósitos;
- Investigar a morfologia por MET e confrontar com os dados reológicos;
- Obter a Master Curva para verificar o efeito da temperatura;
- Estudar outros compatibilizantes com diferentes grupos funcionais;
- Avaliar por meio da reologia a influência das variáveis de processamento (tipo de extrusora, perfil da rosca, taxa de alimentação, velocidade, temperatura, tempo de residência, etc.) na qualidade da dispersão de partículas em matrizes poliméricas.

8. Referências Bibliográficas

ABDEL-GOAD, M. Rheological characterization of melt compounded polypropylene/Clay Nanocomposites. *Composites: Part B* 42 1044–1047, 2011.

ACHABY, L. M.; ARRAKHIZ, F. E.; VAUDREUIL, S.; QAISS, A. K.; BOUSMINA, M.; FASSI-FEHRI, O. Mechanical, Thermal, and Rheological Properties of Graphene-Based Polypropylene Nanocomposites Prepared by Melt Mixing. *Polymer Composite*, p. 733-744, 2012.

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering*, 28: 1-63, 2000.

AUBRY, T.; RAZAFINIMARO, T.; MÉDÉRIC, P. Rheological investigation of the melt state elastic and yield properties of a polyamide-12 layered silicate nanocomposite. *Journal of Rheology*, v. 49, p. 425-440, 2005.

BARBOSA, R. Estudo da Modificação de Argilas Bentoníticas para Aplicação em Nanocompósitos de Polietileno. 2009. 157f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

BAHRAMI H. S.; MIRZAIE Z. Polypropylene/modified nanoclay composite processing and dyeability properties. *World Appl Sci J*;13, p. 493–501, 2011.

BEATRICE C. A. G.; MARINI J.; FAVARO M. M.; BRANCIFORTI M. C.; BRETAS R. E. S. Processamento e caracterização reológica de nanocompósitos de poli(butileno adipato cotereftalato) / montmorilonita. Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros – Foz do Iguaçu, PR – Outubro/2009.

BRETAS, R. E. S.; D'AVILA, M. A. Reologia de Polímeros Fundidos. São Carlos: Ufscar, 2010.

CARASTAN, D. J. Obtenção e Caracterização Reológica de Nanocompósitos de Polímeros Estirênicos. 2007. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Universidade de São Paulo. Escola Politécnica, São Paulo.

CASTEL, C. D. Estudo sobre compatibilizantes em nanocompósitos de polipropileno-montmorilonita. 2008. 95f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

CASSAGNAU, P. Melt rheology of organoclay and fumed silica nanocomposites. *Polymer*, v. 49, p. 2183-2196, 2008.

CHO, J. W.; LOGSDON, J.; OMACHINSKI, S.; QIAN, G.; LAN, T. Nanocomposite: A Single Screw Mixing Study of nanoclay-filled Polypropylene. ANTEC 2002 Annual Technical Conference. p. 1-5. 2002.

CUNHA, B. B. Propriedades Térmicas, Mecânicas e Reológicas de Nanocompósitos de Polipropileno/argila organofilica. 2011. 77f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

DIAGNE, M., GUEYE, M., VIDAL, L. Thermal Stability and Fire Retardant Performance of Photo-Oxidized Nanocomposites of Polypropylene- Graft-Maleic Anhydride/Clay. *Polymer Degradation and Stability*, v. 89, p. 418-426, 2005.

DURMUS, A.; KASGOZ, A.; MACOSKO, C. W. Linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites. Part I: Structural characterization and quantifying clay dispersion by melt rheology. *Polymer* 48, p. 4492-4502, 2007.

ETELÄAOH, P.; NEVALAINEN, K.; SUIHKONEN, R.; VUORINEN, J.; JÄRVELA, P. J APPL POLYM SCI, 114, 978-992, 2009.

FERMINO, D. M. Estudo das Propriedades Mecânicas, Reológicas e Térmicas de Nanocompósito de HMSPP (Polipropileno com Alta Resistência do Fundido) com uma Bentonita Brasileira. 2011. 119f. Dissertação (Mestrado em Ciência na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) IPEN – Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo.

FERREIRA, H. S. Otimização do Processo de Organofilização de Bentonitas Visando seu Uso em Fluidos de Perfuração Não Aquosos. 2009. 111f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

FORNES, T. P.; YOON, P. J.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Nylo 6 Nanocomposites: the effect of matrix molecular weight. Polymer, v. 42, p. 9929-9940, 2001.

GALGALI G.; RAMESH C.; LELE A. A Rheological Study on the Kinetics of Hybrid Formation in Polypropylene Nanocomposites. Macromolecules, v. 34, nº. 4, 2001.

GU S. Y.; REN J.; WANG Q. F. Rheology of Poly (Propylene)/Clay Nanocomposites. Journal of Applied Polymer Science. v. 91, p. 2427-2434, 2004.

HASSAN, E ; MIROSLAV, G. ; MOSTO, B. Linear and nonlinear rheology of polymer/layered silicate nanocomposites. Journal of Rheology, v. 54, p. 539, 2010.

HYUN Y. H.; LIM S. T.; CHOI H. J.; JHON M. S. Rheology of poly (ethylene/oxide)/organoclay nanocomposites. *Macromolecules*, v. 34, p. 8084-8093, 2001.

KIM D.H.; FASULO P. D.; RODGERS W. R.; PAUL D. R.; Structure and properties of polypropylene-based nanocomposites: Effect of PP-g-MA to organoclay ratio. *Polymer* 48, p. 5308 e 5323, 2007.

KRISHNAMOORTI, R.; VAIA, A.; GIANNELIS, E. P. Structure and dynamics of polymer-layered silicate nanocomposites. *Chemistry of Materials*, v. 8, p. 1728-1734, 1996.

KRISHNAMOORTI, R.; YUREKLI, K. Rheology of polymer layered silicate nanocomposites. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. v. 6, p. 464-470,2001.

LEE, S. H.; CHO, E.; YOUN, J. R., Rheological Behavior of Polypropylene/Layered Silicate Nanocomposites Prepared by Melt Compounding in Shear and Elongational Flows. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 103, p 3506–3515, 2007.

LEE, J.; YANG,S-B.; JUNG, H-T. Carbon Nanotubes-Polypropylene Nanocomposites for Electrostatic. *Macromolecules*, v. 42, p. 8328–8334, 2009. Discharge Applications.

LI, J.; ZHOU, C.; WANG, G.; ZHAO, D., Study on rheological behavior of polypropylene/claynanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 89,p. 3609–3617, 2003.

LIU, X.; WU. Qiuju. PP/Clay Nanocomposites Prepared by Grafting-Melt Intercalation. *Polymer*. v. 42, p. 10013-10019, 2001.

MANIAS, E. ; TOUNY, A.; WU, L.; STRAWHECKER, K. ; LU, B.; CHUNG, T. C. Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposite. Review of the Synthetic Routes and Materials Properties. Chemistry of Materials. v. 13, p. 3516-3523, 2001.

MARINI J.; BEATRICE C. A. G.; FAVARO M. M.; BRANCIFORTI M. C.; BRETAS R. E. S. Influência da temperatura de processamento no comportamento reológica de nanocompósito de PCL/MMT. Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros – Foz do Iguaçu, PR – Outubro/2009.

MARINI, J.; BRETAS, R. E. S. Percolação Reológica em Nanocompósitos de Poliamida 6 Obtidos com Nanopartículas de Diferentes Geometrias. Anais do 11º Congresso Brasileiro de Polímeros - Campos do Jordão, SP Outubro /2011.

NEJAD, S. J.; AHMADI, S. J.; ABOLGHASEMI, H.; MAHADDESPOUR, A., Influence of Electron Beam Irradiation on PP/Clay Nanocomposites Prepared by Melt Blending. e-Polymers, v. 126, 2007.

NEVES, A. F.; SALMORIA, G. V.; AHRENS, C. H.; POUZADA, A. S. Avaliação das Propriedades de peças Injetadas com Polipropileno e Nanoargilas em um Molde Híbrido. Anais do 6º Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação-Caxias do Sul- RS/2011.

OLIVEIRA, C. F. P. Melhoria da Resistência no Estado Fundido do Polipropileno através da Adição de Nanoargilas. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Universidade de São Paulo. Escola Politécnica, São Paulo.

OLIVEIRA, C. F. P.; DEMARQUETTE N. R., Propriedades Reológicas de Nanocompósitos de Polipropileno. Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros – Foz do Iguaçu, PR – Outubro/2009.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; GUIMARÃES, T. R.; Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 16, n° 2, p. 136-140, 2006.

PINNAVAIA, T.J ; BEALL, G.W., *Polymer-Clay Nanocomposites*. Cap 15, John Wiley & Sons, Ltd, New York, 2000.

PINNAVAIA, T.J ; LAN, T.; KAVIRATNA, P. D.; WANG, Z.; SHI, H. Clay-reinforced epoxy nanocomposites: synthesis, properties and mechanism of formation. *Polymer Materials Science and Engineering*, 73: 117, 1995.

REN, J.; SILVA, A. S.; KRISHNAMOORTI, R. Linear Viscoelasticity of Disordered Polystyrene-Polyisoprene Block Copolymer Based Layered-Silicate Nanocomposites. *Macromolecules*, v. 33, p. 3739-3746,2000.

RODRIGUES, A. W. B. Organofilização de Argilas Bentoníticas e Aplicação no Desenvolvimento de Nanocompósitos com Matriz de Polipropileno. 2009. 167f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

ROHLMANN, C.O.; QUINZANI, L. M.; FAILLA, M. D., Linear viscoelasticity and structure of polypropylene montmorillonite nanocomposites. *Polymer* 47, 7795 e 7804, 2006.

SANCHÉZ-VALDES, S.; MÉNDEZ-NONELL, J. *POLYM BULL*, 63, 921-933, 2009.

SANTOS, K. S. Efeito das condições de processo sobre a morfologia de nanocompósitos de polipropileno com argilas organofílicas. 2011. 95f. Tese (Doutorado em Química) Instituto de Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

SCHRAMM, G. Reologia e Reometria: fundamentos teóricos e práticos. 2ª Edição. São Paulo: Artliber Editora, 2006.

SHARMA, S.K., NAYAK, S.K. Surface Modified Clay/Polypropylene (PP) Nanocomposites: Effect on Physico-Mechanical, Thermal and Morphological Properties. *Polymer Degradation and Stability*, v. 94, p. 132-138, 2009.

SHEN, L.; LIN, Y.; DU, Q.; ZHONG, W.; YANG, Y. Preparation and rheology of polyamide 6/attapulgite nanocomposite and studies on their percolated structure. *Polymer*, v.46, p. 5758-5766, 2005.

UTRACKI, L. A. Clay-Containing Polymeric Nanocomposites, vol. 2, 1st Ed.; Rapra Tecnology Limited; Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, 2004.

VASQUEZ, A. M. A. Estudos das Propriedades Reológicas de Polipropileno em Fluxo de Cisalhamento e Fluxo Elongacional. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Universidade de São Paulo. Escola Politécnica, São Paulo.

VERMANT, J.; CECCIA, S.; DOLGOVSKIJ, M. K.; MAFFETTONE, P. L.; MACOSKO, C. W. Quantifying dispersion of layered nanocomposites via melt rheology. *Journal of Rheology*. v. 51, p. 429-450, 2007.

WASCHBURGER, M. R. Compósito de Polipropileno com Nanocarga. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

WU, D.; ZHOU, C.; ZHANG, M. Effect of Clay on Immiscible Morphology of Poly(butylene terephthalate)/Polyethylene Blend Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 102, p. 3628–3633, 2006.

ZHAO, J.; MORGAN, A. B.; HARRIS, J. D. Rheological Characterization of Polystyrene-clay nanocomposite to compare the degree of exfoliation and dispersion. *Polymer* v. 46, p. 8641-8660, 2005.

ZHANG, Q.; ARCHER, L. A. Poly (ethylene oxide)/silica nanocomposites: structure and rheology. *Langmuir*, v. 18, p. 10435-10442, 2002.