

**CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI  
HUBERTO VICENTE TORRECILLAS**

**INFLUENCIA DA SEQUÊNCIA DE PROCESSAMENTO NAS PROPRIEDADES DE  
ENGENHARIA DA BLENDAS PP/SEBS CONTENDO ARGILA MONTMORILONITA**

São Bernardo do Campo

2014

HUMBERTO VICENTE TORRECILLAS

**INFLUENCIA DA SEQUÊNCIA DE PROCESSAMENTO NAS PROPRIEDADES DE  
ENGENHARIA DA BLENDAS PP/SEBS CONTENDO ARGILA MONTMORILONITA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro Universitário da FEI como requisito para obtenção do título de mestre em Engenharia Mecânica de Materiais e Processos, orientado pela Prof. Dra. Adriana Martinelli Catelli de Souza.

São Bernardo do Campo

2014

Torrecillas, Humberto Vicente

Influência da sequência de processamento nas propriedades de engenharia da blenda PP/SEBS contendo argila montmorilonita / Humberto Vicente Torrecillas. São Bernardo do Campo, 2014. 113 f. : il.

Dissertação de Mestrado - Centro Universitário da FEI.  
Orientador(a): Profa. Dra. Adriana Martinelli Catelli de Souza

1. Argila MMT. 2. Blenda. 3. Nanocompósito – Sequência de processamento. I. Souza, Adriana Martinelli Catelli de, orient. II. Título.

CDU 678.7



Centro Universitário da **FEI**

**APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO  
ATA DA BANCA JULGADORA**

**PGM-10**

**Programa de Mestrado de Engenharia Mecânica**

**Aluno:** Humberto Vicente Torrecillas

**Matrícula:** 211309-0

**Título do Trabalho:** Influência da sequência de processamento nas propriedades de engenharia da blenda PP/SEBS contendo argila montmorilonita.

**Área de Concentração:** Materiais e Processos

**ORIGINAL ASSINADA**

**Orientador:** Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Adriana Martinelli Catelli de Souza

**Data da realização da defesa:** 23/02/2015

A Banca Julgadora abaixo-assinada atribuiu ao aluno o seguinte:

APROVADO

REPROVADO

São Bernardo do Campo, 23 de Fevereiro de 2015.

**MEMBROS DA BANCA JULGADORA**

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Adriana Martinelli Catelli de Souza

Ass.: \_\_\_\_\_

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Patrícia Schmid Calvão

Ass.: \_\_\_\_\_

Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio

Ass.: \_\_\_\_\_

**VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO**

**ENDOSSO DO ORIENTADOR APÓS A INCLUSÃO DAS  
RECOMENDAÇÕES DA BANCA EXAMINADORA**

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Agenor de Toledo Fleury

Aos meus avós e mãe que deixaram valores e um aprendizado importante na formação do meu caráter. Ao meu pai, irmãs e tia que sempre acreditaram no meu potencial e que incentivaram meu desenvolvimento intelectual. Finalmente, uma dedicação especial à minha esposa e filha pela compreensão ao longo desta jornada e o imenso amor que compartilhamos em cada momento de nossa vida.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a mais uma oportunidade concedida em minha vida por intermédio de Deus-Pai. Ao longo desta intensa e desafiadora trajetória de mestrado, Deus-Pai concedeu novas oportunidades de aprendizado e experiências que são importantes para o meu desenvolvimento pessoal. Este mestrado tem um significado muito especial na minha trajetória pessoal e profissional.

À minha orientadora Dra. Adriana Martinelli de Souza pela sua dedicação, empenho, suporte e confiança na condução desta pesquisa científica que culminou na conclusão desta dissertação. Tenha a certeza de que o aprendizado adquirido ao longo deste processo referente ao planejamento, preparação, execução dos ensaios experimentais, metodologia de pesquisa, análise e interpretação intelectual já fazem parte do meu crescimento profissional.

Aos professores, principalmente Patrícia e Baltus, pela discussão em elevado nível intelectual obtidos no Exame de Qualificação e que foram motivadores para término das atividades e conclusão da dissertação. Aos demais professores da FEI em especial ao Fernando Ortega e Gustavo Nonato que foram importantes na fundamentação teórica (base) para a realização deste trabalho científico.

Aos colegas da FEI, Roberto Nascimento, Ana Lúcia Perrone, André Luis Inácio, Renato Nonato e Louise Fernanda Rodrigues Oliveira no apoio ao longo deste mestrado, seja nas aulas teóricas ou na troca de experiência na metodologia de ensaios realizados e desenvolvimento da dissertação.

Aos técnicos do Laboratório de Materiais da FEI, em especial Gustavo Estrela, Fabrício, Mirom, e Geleci, no suporte e acompanhamento no processamento dos compósitos e blendas e na realização dos ensaios laboratorial em diversos dias de convívio.

## RESUMO

Esta pesquisa científica investigou a influência da argila montmorilonita (MMT) em uma blenda polimérica tenacificada, constituída por uma matriz de polipropileno (PP) e uma fase dispersa de um elastômero termoplástico (TPE) a base de estireno, no caso, o SEBS. Foram estabelecidos dois grupos de nanocompósitos, para avaliar comparativamente o efeito do polipropileno graftizado com anidrido maleico (PPgMA) atuando como agente compatibilizante nas interações dos componentes da blenda com a argila. Outro grande enfoque estabelecido foi a investigação da influência da sequência de mistura no estado fundido dos materiais no processamento do grânulo. Os compósitos foram processados na extrusora com rosca dupla corrotacional, mantendo-se fixa as concentrações dos componentes. Foram estabelecidas três diferentes sequências de mistura, sendo a extrusão realizada em única etapa (todos os materiais juntos) ou duas etapas, neste caso, a argila MMT foi misturada ao PP e depois ao SEBS ou a condição oposta, onde a argila MMT foi misturada inicialmente ao SEBS e depois ao PP. Os corpos de prova foram injetados e as propriedades mecânicas foram avaliadas por meio de ensaios de tração, impacto e flexão. Os resultados indicam uma influência significativa da argila MMT. Em geral, a argila promoveu um melhor balanço entre rigidez, expresso pelo incremento do módulo de elasticidade em tração e flexão, versus a tenacidade, expresso, pelo aumento da resistência ao impacto. Um desempenho ligeiramente superior foi observado para o grupo de compósito com PPgMA. A influência da sequência de processamento também afeta as propriedades mecânicas, sendo que os compósitos processados em única etapa obtiveram maior rigidez, porém compósitos processados em duas etapas apresentam maior resistência ao impacto. As propriedades térmicas foram analisadas por meio de ensaio DSC, TGA e HDT. O TGA indica que a presença da argila MMT promoveu uma retardância na temperatura de degradação térmica, porém acelerou significativamente a taxa deste processo de degradação. O DSC indicou que não houve alterações relevantes no nível de cristalinidade do PP presente nos nanocompósitos. A morfologia dos compósitos foi avaliada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando-se superfícies de fratura de corpos de prova provenientes dos ensaios de impacto. Evidenciou-se a fase elastomérica em forma de dispersão de gotas em uma matriz contínua e que o tamanho médio da gota foi reduzido com a incorporação da argila MMT, neste caso, a argila coibiu e ou limitou a coalescência das partículas. A sequência de mistura no estado fundido também afetou a variação do diâmetro médio das gotas, foi observado uma redução mais significativa na condição em que inicialmente a argila MMT foi misturada a fase dispersa (SEBS) e em seguida foi adicionada ao PP. Foi constatada também uma correlação significativa entre a variação do tamanho de gotas com o desempenho obtido no ensaio de impacto. O grau de intercalação da argila na matriz polimérica foi comprovado pelo ensaio de difração de raios X (DRX), indicando também, um maior nível de intercalação para o grupo de compósitos com PPgMA. As variações do índice de fluidez (IF) foram confirmadas em função da composição da pré-mistura no estado fundido para as variantes da fase dispersa (SEBS) e matriz (PP) conforme sequência de processamento.

Palavra-chave: sequência de processamento. Nanocompósito. Argila MMT. Blenda.

## ABSTRACT

The aim of this scientific research is firstly to investigate the effect caused by a presence and the absence of montmorillonite nanoclay (MMT), over a referential blend made by Polypropylene (PP) and thermoplastic elastomers (TPE), by styrene base (SEBS). It was also established two groups of Nanocomposites in order to evaluate the effect of maleic anhydride grafted polypropylene (PPgMA) acting as a compatibilization agent to promote a better interaction between blend components and nanoclay. Another focus of this work is also to investigate the potential effect caused by different melt mixing sequence for *pellet* extrusion on nanocomposites. In this case, the nanocomposites have been prepared by melting blending in a co-rotating twin screw extruder under the same material concentration content. The melt-mixed occur on three different sequence as following: at once step (all material together) and two steps (nanoclay with PP matrix phase at firstly, and after with a disperse phase of SEBS) or (nanoclay with SEBS phase at firstly, and after, with a PP). The specimens were injected and the mechanical properties were evaluated through tensile, flexural and charpy impact strength tests. Results indicate a high significant effect of MMT over mechanical properties. In overall, Nanoclay promotes a better balance of stiffness, expressed by an increase of young and flexural modulus, versus the toughness, expressed by an increase of impact strength. A similar behavior but with slight superior performance was also observed on the composites group in a presence of PPgMA. The Different melt-mixture sequence also affects with a significance level the young's and flexural module and impact strength. In summaries, nanocomposites melted at once step got the highest stiffness and a melt-mixture done at twice step got the highest performance for impact strength. The thermal properties were evaluated by differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TGA) and heat deflection temperature analysis (HDT). The TGA results indicates that MMT reduce the degradation temperature zone, however, increase drastically the speed of degradation process rate. The DSC measurements don't show any relevant changes for the PP crystallization rate. The morphology of nanocomposites were evaluated and checked via scanning electron microscopy (SEM), using surfaces of fractured Charpy impact test specimens. The morphological condition revealed the presence of elastomers phase in shape of a droplet-like dispersed phase over a continuous matrix and the mean of dropt diameter was reduced once the nanoclay was incorporated, in this case, the MMT restrict the coalescence of particles. Also the different melt-mixture sequence affected the change of medium dropped size, which was observed a strongest reduction for the sequence condition where the MMT was firstly melted with a dispersive phase (SEBS) and after with a PP. It was also detected a significant correlation between size drop variation with impact strength performance. An intercalated of the clay pallets in the polymer chain was confirmed by X-ray diffraction (XRD), showing a better intercalation level for the composite group in the presence of PPgMA. The changes of melt flow rate (MFR) was also detected due to the composition of pre-melting condition for the matrix phase (PP) e disperse phase (SEBS) according to melt mixture sequence.

Keywords: Melt-mixture sequence. Nanocomposites. Nanoclay MMT. Polymer blends.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Consumo de resina termoplástica e aplicação no Brasil em 2011 .....	18
Figura 2	Estrutura molecular do Polipropileno e unidade monomérica (propileno). .....	19
Figura 3	Ilustração esquemática do PP com taticidade isotático e imagem de microscopia com luz polarizada de estrutura esferulítica do PP. ....	19
Figura 4	Variação do impacto vs. temperatura e teor de EPR na blenda PP/EPR. ....	21
Figura 5	Composições do PP vs. aplicação desejada. ....	21
Figura 6	Copolímero em bloco SBS (estireno-butadieno-estireno). Domínios rígidos de estireno e a matriz de fase flexível de polibutadieno. ....	23
Figura 7	Possíveis estruturas morfológicas de copolímeros estirênicos. ....	25
Figura 8	Estrutura química do SEBS e terminais de Poliestireno. ....	26
Figura 9	Representação morfológica de blendas poliméricas (miscibilidade). ....	28
Figura 10	Ilustração das relações do processamento – morfologia – propriedade para sistema polimérico tipo multifásico disperso. ....	30
Figura 11	Mecanismo de coalescência das partículas da fase dispersa. ....	30
Figura 12	Tipo de morfologia de blendas poliméricas imiscíveis .....	31
Figura 13	Localização de copolímeros em bloco e enxertado na interface dos polímeros (fases) A e B de uma blenda. ....	32
Figura 14	Mecanismo pelo qual compatibilizantes minimiza a coalescência. ....	33
Figura 15	Esquema de deformação de gotas em fluxo cisalhante uniforme e em campos de fluxo hiperbólicos elongacionais. ....	34
Figura 16	Mecanismo de microfibrilamento de blenda com partículas de elastômero. ....	37
Figura 17	Representação do efeito borracha (A) e carga rígida (B) durante a aplicação de esforço mecânico em polímeros frágil. ....	38
Figura 18	Esquema de formação das bandas de cisalhamento de um polímero vítreo. ....	39
Figura 19	Módulo de Young e deformação na ruptura vs. tipo de PP e teor SEBS .....	41
Figura 20	Blendas PP-H/TPES com 10/30% de SBS e 10/30% de SEBS .....	41
Figura 21	Micrografias (MEV) das superfícies fraturadas em diferentes composições de blendas (PP/SEBS). Taxa deformação (100 s <sup>-1</sup> ) .....	42
Figura 22	Comparação do módulo de elasticidade relativo: MMT vs. fibra de vidro para matriz PA6 e MMT vs. talco em uma matriz de TPO .....	44
Figura 23	Representação esquemática da estrutura da montmorilonita. ....	45
Figura 24	Esquema de troca de cátions em argila. ....	45

Figura 25	Estrutura básica da argila.....	46
Figura 26	Mecanismo de esfoliação da argila no processamento no estado fundido .....	46
Figura 27	Estados de dispersão da nano argilas em matrizes poliméricas, correlacionado com a imagem TEM.....	47
Figura 28	Curva tensão - deformação das diferentes composições do compósito.....	50
Figura 29	Análise MET: PP85/SEBS15 + MMT3% com alto nível de esfoliação e PP85/SEBS15 + MMT5% com uma estrutura intercalada na matriz.....	51
Figura 30	Estrutura química do Anidrido maleico e do PPgMA .....	52
Figura 31	Propriedade mecânicas em função da sequência de mistura .....	53
Figura 32	Micrografia (MEV) da superfície fraturada do compósito (PP/PDMS/SiO).....	54
Figura 33	Extrusora modelo Haake Rheomex PTW 16.....	59
Figura 34	Mistura no funil alimentador da extrusora e compósito extrudado .....	59
Figura 35	Injetora Batternfeldmodel HM 60/350 .....	60
Figura 36	Comportamento típico de um corpo de prova submetido a tração .....	61
Figura 37	Esquema do ensaio de flexão a três pontos .....	62
Figura 38	Representação do ensaio de impacto e corpo-de-prova ensaios tipo Charpy.....	63
Figura 39	Equipamento para ensaio HDT CEAST HDT Vicat.....	65
Figura 40	Equipamento de Raios X (XRD-6000 - Shimadzu) .....	66
Figura 41	Microscópio eletrônico de varredura CamScan CS 3200 LV .....	68
Figura 42	Micrografia das superfícies fraturada da blenda compósitos (s/ PPgMA). .....	69
Figura 43	Micrografia das superfícies fraturada da blenda compósitos (c/ PPgMA).....	70
Figura 44	Diâmetro médio das gotas da fase dispersa do grupo c/ PPgMA.....	71
Figura 45	Diâmetro médio das gotas da fase dispersa do grupo s/ PPgMA .....	71
Figura 46	Distribuição do diâmetro médio das gotas da fase dispersa c/ PPgMA .....	72
Figura 47	Distribuição do diâmetro médio das gotas da fase dispersa s/ PPgMA.....	72
Figura 48	Esquema ilustrativo do estado de dispersão de partículas elastomérica.....	74
Figura 49	Difratogramas de raios X da MMT, blendas referenciais e nanocompósitos.....	75
Figura 50	Difratogramas DRX comparativo de nanocompósitos c/ ou s/PPgMA.....	76
Figura 51	Índice de fluidez para as variantes da matriz na condição de PP puro e pré- mistura em função da sequência de mistura (IF: 230°C / 2,16Kg).....	78
Figura 52	Índice de fluidez para as variantes da fase dispersa na condição de SEBS puro e pré-mistura em função da sequência de mistura (IF: 230°C / 2,16Kg) .....	78
Figura 53	Representação gráfica do modulo de elasticidade dos compósitos .....	81
Figura 54	Variação do modulo em função do MMT e PPgMA.....	82

Figura 55	Análise gráfica multivariada do modulo Young em função da MMT, PPgMA e quantidade de etapas de processamento na extrusora. ....	83
Figura 56	Representação gráfica da tensão de escoamento à tração.....	85
Figura 57	Variação da tensão de escoamento dentro do intervalo de confiança 95% .....	86
Figura 58	Gráfico: deformação na ruptura. A barra indica $\pm 1$ desvio padrão .....	87
Figura 59	Representação gráfica da deformação na ruptura vs. a influência do MMT e PPgMA na no compósito .....	88
Figura 60	Representação gráfica do modulo à flexão dos compósitos .....	90
Figura 61	Representação gráfica da variação do modulo de Flexão vs. MMT e PPgMA .....	90
Figura 62	Representação gráfica da resistência à flexão dos compósitos.....	92
Figura 63	Representação gráfica da resistência ao impacto dos compósitos.....	93
Figura 64	Representação gráfica da resistência ao impacto dos compósitos em função da sua formulação e sequência de processamento .....	94
Figura 65	Representação gráfica da variação da resistência ao impacto em função da presença de MMT e da quantidade de sequência de mistura.....	95
Figura 66	Regressão linear do $\emptyset$ médio da gota vs. a resistência ao impacto do grupo com PPgMA.....	96
Figura 67	Regressão linear do $\emptyset$ médio da gota vs. a resistência ao impacto do grupo sem PPgMA .....	96
Figura 68	MET do nanocompósito PA6(EPR/C15A). Detalhe do encapsulamento da fase dispersa pela MMT.....	98
Figura 69	Curvas de aquecimento dos ensaios de DSC dos compósitos .....	98
Figura 70	Curva do ensaio TGA e detalhamento do resíduo em massa % .....	100
Figura 71	Curvas do ensaio DTG dos compósitos avaliados.....	101
Figura 72	Efeito labirinto das lamelas da MMT na difusão dos produtos voláteis orindo do processo de degradação dos polímeros. ....	102

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Propriedades gerais do PP isotático.....	20
Tabela 2	Características mecânicas dos polímeros mais comuns.....	22
Tabela 3	Temperatura de transição vítrea dos principais TPE .....	24
Tabela 4	Diferenças para as condições de miscibilidade das blendas. ....	29
Tabela 5	Codificação dos compósitos vs. composição e sequência de processamento .....	57
Tabela 6	Formulação percentual de mistura dos compósitos e blenda referencial. ....	57
Tabela 7	Parâmetros do processo de extrusão .....	58
Tabela 8	Parâmetros do processo de injeção .....	60
Tabela 9	Ângulo 2 $\theta$ e espaçamento basal da MMT, blendas e nanocompósitos .....	75
Tabela 10	Resultados do ensaio de tração.....	80
Tabela 11	Estudo ANOVA (GLM): Módulo de Young em função dos fatores.....	84
Tabela 12	Estudo ANOVA (GLM): Tensão de escoamento em função dos fatores.....	86
Tabela 13	Estudo ANOVA (GLM): Def. à ruptura em função dos fatores.....	88
Tabela 14	Resultados do ensaio de flexão.....	89
Tabela 15	Estudo ANOVA (GLM): Módulo em flexão em função dos fatores .....	91
Tabela 16	Estudo ANOVA (GLM): Resistência em flexão em função dos fatores.....	92
Tabela 17	Resultados do ensaio de impacto.....	93
Tabela 18	Estudo ANOVA (GLM) para resistência ao impacto.....	95
Tabela 19	Resultados do ensaio e análise DSC dos compósitos. ....	99
Tabela 20	Resultados dos ensaios de TGA dos compósitos e blendas.....	101
Tabela 21	Resultados do ensaio HDT .....	103

## LISTA DE ABREVIACOES E LETRAS

Å	Angstrom
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Ai	Amostra i
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CNI	Confederação Nacional da Indústria
d	Distância interplanar
D	Diâmetro
Dc	Diâmetro crítico
Dn	Diâmetro Numérico Médio
DIN	<i>Deutsches Institut für Normung</i>
DRX	Difração de Raios X
DSC	Calorimetria diferencial exploratória
E	Módulo de Young
EPDM	Poli(etileno-co-propileno-co-dieno)
EPR	Poli (etileno-co-propileno)
GLM	<i>General Linear Model</i> , Modelo linear geral da Anova
H <sub>2</sub> O	Molécula de gua
HDT	Temperatura de deflexão térmica
I	Resistência ao impacto
IF	ndice de fluidez
MA	Anidrido maleico
MMT	Argila montmorilonita
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	Normas Brasileiras
PA6	Poliamida 6 (nylon)
PDMS	Poli (dimetil polissiloxano) (conhecido como silicone)
PP	Polipropileno
PP-a	Polipropileno atático
PP-i	Polipropileno isotático
PPgMA	Copolímero de polipropileno graftizado com anidrido maleico

PS	Poliestireno
SBS	Poli (estireno-butadieno-estireno)
SEBS	Poli (estireno-(etileno-co-butileno)-estireno)
SiO <sub>2</sub>	Dióxido de silício (conhecido como sílica)
T <sub>f</sub>	Temperatura final de decomposição
T <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
T <sub>i</sub>	Temperatura inicial de decomposição
T <sub>m</sub>	Temperatura de fusão
T <sub>onset</sub>	Temperatura inicial de degradação calculada
TPE	Termoplástico elastomérico
T <sub>pico</sub>	Temperatura de degradação calculada
ΔH <sub>m</sub>	Entalpia de fusão
η	Ordem de difração
θ	Ângulo de incidência
λ	Comprimento de onda
ρ	Densidade
σ	Resistência à tração

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	16
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b>	18
2.1	POLIPROPILENO (PP)	18
2.1.1	Estrutura Química, Taticidade e Composições	19
2.1.2	Propriedades Mecânicas e Térmicas	22
2.2	ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS (TPE)	23
2.2.1	Morfologia e propriedades mecânicas	25
2.2.2	Elastômeros Termoplásticos poliestirenicos	26
2.3	BLENDAS POLIMÉRICAS	27
2.3.1	Estado de mistura e compatibilidade de blendas poliméricas	27
2.3.2	Morfologia de Blendas Poliméricas	29
2.3.3	Compatibilizantes	32
2.3.4	Microrreologia das blendas poliméricas	33
2.3.5	Mecanismo de tenacificação	36
2.4	BLENDAS DE PP/SEBS	39
2.5	NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA	43
2.5.1	Estrutura da argila montmorilonita (MMT)	44
2.5.2	Morfologia e estruturas dos nanocompósitos	47
2.6	NANOCOMPÓSITOS DE PP/SEBS/MMT	48
2.7	POLIPROPILENO GRAFTIZADO COM ANIDRIDO MALEICO	51
2.8	INFLUÊNCIAS DA SEQUÊNCIA DE PROCESSAMENTO DE BLENDAS / COMPÓSITOS	52
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	55
3.1	MATERIAIS	55
3.2	MÉTODOS	56
3.2.1	Processamento: Sequência de processamento e formulação do compósito	56
3.2.2	Preparação, extrusão e injeção do compósito	58
3.3	CARACTERIZAÇÃO	61
3.3.1	Ensaio de tração	61
3.3.2	Ensaio de flexão	62
3.3.3	Ensaio de impacto Charpy com entalhe em V	63

3.3.4	Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).....	64
3.3.5	Termogravimetria (Thermogravimetric Analysis - TGA).....	64
3.3.6	Ensaio de HDT (Heat Deflection Temperature).....	65
3.3.7	Difração de Raios X (DRX).....	66
3.3.8	Índice de Fluidez (IF) .....	67
3.3.9	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV .....	67
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>69</b>
4.1	PROPRIEDADES MORFOLÓGICA .....	69
4.1.1	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV .....	69
4.1.2	Difração de Raio X (DRX).....	74
4.2	PROPRIEDADE REOLÓGICA .....	77
4.2.1	Índice de Fluidez (IF) .....	77
4.3	PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	79
4.3.1	Ensaio de Tração.....	80
4.3.2	Ensaio de Flexão .....	89
4.3.3	Resistência ao impacto.....	93
4.4	PROPRIEDADES TÉRMICAS.....	98
4.4.1	Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).....	98
4.4.2	Termogravimetria TGA .....	100
4.4.3	Temperatura de deflexão térmica (HDT).....	103
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>104</b>
	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>106</b>
	<b>PUBLICAÇÕES</b> .....	<b>107</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>108</b>

## 1- INTRODUÇÃO

O cenário atual da indústria no mercado globalizado requer um elevado nível de competitividade para comercialização dos produtos e consequente prospecção dos negócios. Atualmente a economia nacional apresenta um processo de desindustrialização devido à perda de competitividade (CNI-abr/2014) motivado por fatores de diversas naturezas. Neste contexto, a pesquisa científica pode contribuir decisivamente para a mudança em parte deste cenário, através da aplicação de novas tecnologias na indústria. Na área da engenharia de produção & materiais, podemos ressaltar a pesquisa no que tange o desenvolvimento de materiais específicos para uma aplicação desejada, que maximizem a relação de custo e propriedades requeridas.

O polipropileno (PP) tem sido extensivamente utilizado em diversas aplicações, com destaque na fabricação de componentes para o setor automotivo, em função da sua excelente processabilidade, estabilidade térmica, baixa densidade, propriedades mecânicas e relativo baixo custo, porém com restrições devido à baixa resistência ao impacto (polímero frágil). O polipropileno tem sido alvo de intensa pesquisa, em especial na formulação de blendas ou compósitos, de modo a promover um melhor balanço de rigidez e tenacidade. Neste sentido, esta pesquisa científica partiu de uma blenda referencial tenacificada, constituída por um polipropileno homopolímero (PP) e um elastômero termoplástico (TPE) a base de estireno, composto por um bloco central flexível, e por blocos laterais termoplásticos rígidos, no caso, utilizou-se o SEBS (estireno- (b-etileno-co-butileno-b) –estireno). O TPE compreende uma classe de polímeros que, devido a sua estrutura química e morfologia, apresentam propriedades mecânicas semelhantes às dos elastômeros vulcanizados convencionais, mas com grande flexibilidade de processamento, utilizando-se os mesmos métodos de transformação dos polímeros termoplásticos, permitindo assim seu reprocessamento e reciclagem.

Este tipo de blenda PP/SEBS pode apresentar propriedades diferenciadas daquelas com elastômeros convencionais, como melhor tenacidade, resistência térmica, dureza, pouca diminuição da rigidez, tensão de escoamento e fácil processabilidade. A blenda PP/SEBS tem um grande potencial de aplicabilidade na indústria automotiva, de transformação e de embalagens em geral. Com o objetivo de maximizar as propriedades desta promissora blenda, obtendo um melhor balanço entre rigidez e tenacidade do material, a pesquisa científica desenvolvida neste trabalho transformou a blenda referencial em nanocompósito, avaliando inicialmente a influência da incorporação da argila montmorilonita organofílica (MMT) em

concentração fixa de 3,0% em massa com ou sem adição de agente compatibilizante (polipropileno graftizado com anidrido maleico), nas suas propriedades mecânicas, térmicas e assim, correlacionar os resultados obtidos com os aspectos morfológicos encontrados. A incorporação da carga de reforço em escala manométrica (argila MMT), tem como propósito inicial a recuperação ao menos em parte das propriedades de rigidez e tensão de escoamento do material, que foi inicialmente prejudicada (redução) em função da constituição da blenda polimérica referencial, através da incorporação de uma fase elastomérica (SEBS) na matriz de PP.

O segundo foco estabelecido foi avaliar a influência de diferentes sequências de processamento na extrusão deste nanocompósito, com ou sem compatibilizante nas propriedades mecânicas e térmicas. Desta forma, os materiais foram processados em única ou duas etapas na extrusão para a fabricação do *grânulo*, considerando assim, as possíveis combinações quanto ao sequenciamento (ordem) da mistura da formulação do compósito. As análises comparativas em função da sequência de processamento foram realizadas fixando o mesmo percentual de mistura de cada material nas composições definidas e mantido os mesmos parâmetros de processo de extrusão e injeção dos corpos de prova.

O interesse na produção de nanocompósitos poliméricos advém das promissoras propriedades resultantes, que geralmente está relacionado a uma maior resistência mecânica, térmica, alta impermeabilidade a gases, baixa expansibilidade e flexibilidade de processamento. Embora estejam disponíveis diversas publicações nacionais e internacionais sobre nanocompósitos polímero/argila nos últimos anos, ainda há uma quantidade muito restrita de publicações no que tange à influência na adição de nano carga na blenda referencial de PP/SEBS. Não foi localizada publicação sobre uma potencial influência da sequência de processamento deste material nas suas propriedades em geral, o que indica a relevância deste estudo para o desenvolvimento tecnológico e consequente incremento de competitividade.

## 2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1 Polipropileno (PP)

O PP é um termoplástico convencional (*commodity*), semicristalino, produzido pela polimerização de adição/coordenação do propileno (CANEVAROLO, 2013) através da utilização de catalisadores Ziegler-Natta. O início da sua produção comercial ocorreu em 1957, com elevado nível de ataticidade e peso molecular (FRIED, 1995). Em 1963 iniciou a produção do PP isotático com a descoberta do catalisador Ziegler-Natta.

O polipropileno (PP) tem sido extensivamente utilizado em diversas aplicações, com destaque na fabricação de componentes para o setor automotivo, em função da sua excelente processabilidade, estabilidade térmica, redução de peso, propriedades mecânicas e relativo baixo custo. O PP ainda possui alta resistência a produtos químicos e umidade. Segundo INDI (Instituto Nacional Desenvolvimento Industrial) Set/2012, no ano de 2011, o Polipropileno foi o termoplástico de maior representatividade no consumo de resinas termoplástica no Brasil, com participação de 25% do consumo total de 689.000 toneladas. A Figura 1 ilustra o consumo no Brasil, em função do tipo de resina termoplástica e o mercado consumidor de polímeros termoplástico transformado. O polipropileno tem sido alvo de intensa pesquisa, em especial na formulação de blendas ou compósitos, de modo a promover um melhor desempenho específico para uma determinada aplicação ou requisito. Portanto, espera-se um contínuo aumento no consumo de PP no futuro.

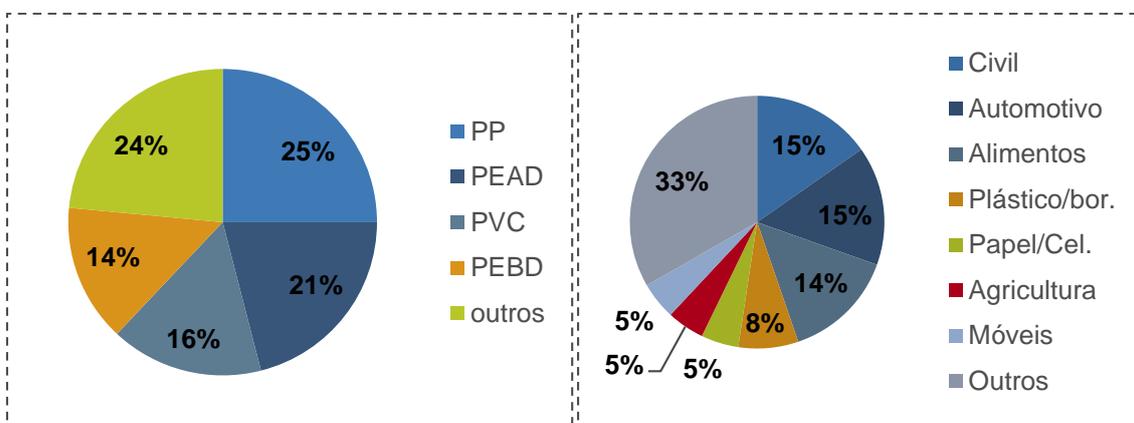


Figura 1 - Consumo de resina termoplástica e aplicação no Brasil em 2011

Fonte: Adaptado de Nogueira, 2012

### 2.1.1 Estrutura Química, Taticidade e Composições.

O PP pertence ao grupo da Poliolefinas, devido à sua estrutura química do seu monômero, na qual é composta por hidrocarboneto alifático insaturado, contendo assim, uma dupla ligação carbono-carbono reativa. A estrutura molecular do polipropileno ( $C_3H_6$ ) e a unidade monomérica (propileno) estão representadas na Figura 2.

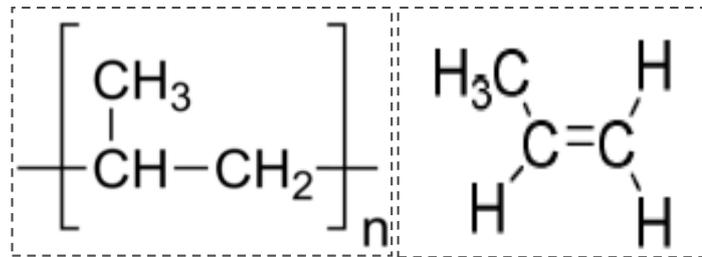


Figura 2 - a) estrutura molecular do Polipropileno e b) unidade monomérica (propileno).  
Fonte: autor

O PP pode apresentar os três tipos de taticidade em função da posição do seu grupo lateral ( $\text{CH}_3$ ), em relação ao plano formado pelos átomos de carbono (C) da cadeia principal, como segue: O PP Isotático(PP-*i*) apresenta uma cadeia linear com regularidade espacial ordenada, onde os radicais metílicos ( $\text{CH}_3$ ) estão posicionado em um mesmo lado do plano formado pelos átomos de C da cadeia principal (CANEVAROLO, 2013) conforme Figura 3. Esta disposição no estado cristalino promove um empacotamento das cadeias poliméricas na conformação helicoidal (rotação do grupo lateral), obtendo assim, uma alta taxa de cristalinidade. Segundo Natta (NATTA, 1962), a cristalização do PP ocorre principalmente sob a forma de estrutura esferulítica conforme Figura 3.

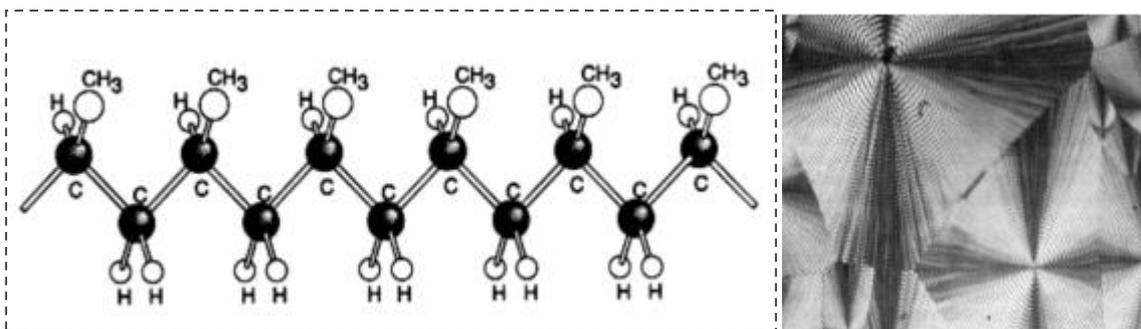


Figura 3 - a) Ilustração esquemática do PP com taticidade isotático. b) Imagem de microscopia com luz polarizada de estrutura esferulítica do PP.  
Fonte: adaptado de Juliana Hora, 2009

O principal polímero de polipropileno produzido comercialmente possui uma distribuição larga de massas molares e um índice de isotaticidade acima de 95%, sendo que os 5% restante são compostos principalmente por cadeias de polipropileno atático (ABREU, 2004). A Tabela 1 apresenta as propriedades gerais do PP isotático

Tabela 1 - Propriedades gerais do PP isotático

<b>Propriedades PP-<i>i</i></b>	<b>Valor</b>	<b>Unidade</b>
Teor umidade	< 0,1	%
Temperatura fusão	160-175	°C
Temperatura de amolecimento	140-160	°C
Temperatura de transição vítrea	-19	°C
Peso Molecular Numérico Médio	>10 <sup>6</sup>	(Mn)
Polidispersidade	9-11	Mw/Mn
índice limite de Oxigênio	17,4	%
Intervalo de decomposição	328 - 410	°C

Fonte: Autor adaptado de Trombini, 2004.

O PP sindiotático (PP-*s*) é pouco frequente, apresenta os grupos metílicos alternados em relação ao plano formado pelos átomos de C da cadeia principal. O PP atático (PP-*a*) apresenta a ausência de qualquer regularidade. O (PP-*a*) tem sua aplicação nas formulações de lubrificantes, selantes e adesivos, contudo apresenta um volume de comercialização insignificante quando comparado com o (PP-*i*) (CARANTI, 2011).

Segundo Abreu (2004), são utilizados comumente os diferentes tipos de PP:

- a) Homopolímero: Contém apenas um tipo de monômero (propileno) ao longo da cadeia polimérica, na qual é obtido por meio de catalisadores que unem os monômeros. Possui alta cristalinidade, rigidez e resistência térmica;
- b) Copolímeros randômicos: Constituído pela polimerização do propileno com um segundo monômero, geralmente o etileno em pequenas quantidades (aproximadamente 7%). A inclusão do etileno produz defeitos na estrutura cristalina (dificulta a formação de lamelas), o que permite a passagem do feixe de luz (material transparente ou translúcido). Estudos de morfologia indicam a formação de longos blocos de polipropileno cristalizáveis, separados por unidades isoladas de etileno (OJEDA, 1996);

- c) Copolímero heterofásico: Um homopolímero de PP é sintetizado inicialmente e posteriormente uma mistura de etileno e propileno são copolimerizadas no mesmo sistema catalítico, formando a borracha EPR. Desta forma, um sistema heterofásico é formado, sendo uma matriz cristalina de polipropileno com um competente amorfo elastomérico (EPR) disperso na matriz. (ABREU, 2004). A Figura 4 correlaciona a resistência ao impacto e temperatura em função da proporção do EPR na matriz de PP.

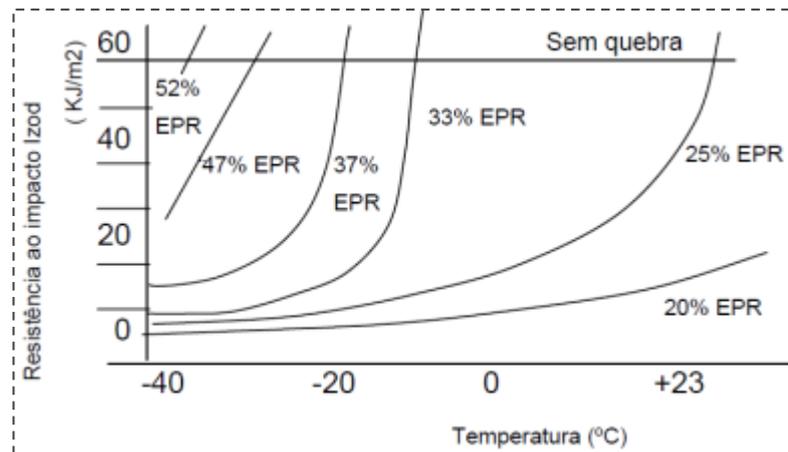


Figura 4 - Variação da resistência ao impacto em função da temperatura e teor de EPR na blenda PP/EPR.  
Fonte: Autor, adaptado de Abreu, 2004.

A Figura 5 ilustra de forma exemplificada as diferentes composições do PP utilizados em especial para a indústria automotiva. A figura associa algumas características mecânicas genéricas podendo ser propiciado com a adição de segunda fase e ou reforço (compósito), aditivos e etc.

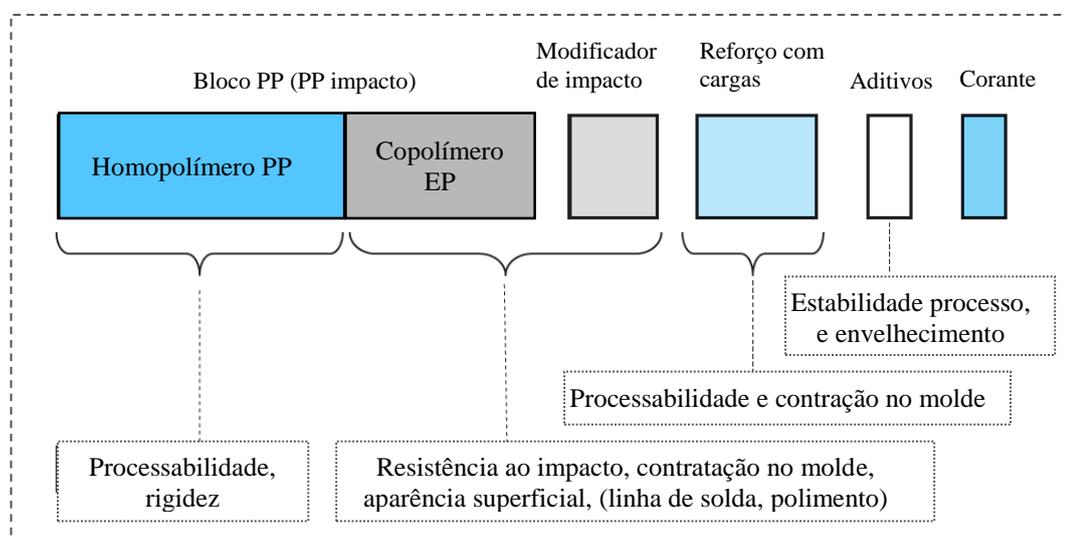


Figura 5 - Composições do PP vs. aplicação desejada.  
Fonte: Autor adaptado de Satoru, 2010.

### 2.1.2 Propriedades Mecânicas e Térmicas

Segundo Trombini (2004), as propriedades mecânicas do polipropileno são amplamente influenciadas pelo elevado nível de cristalinidade no estado sólido, propiciando assim uma boa resistência mecânica a uma temperatura relativamente alta, quando comparado com demais polímeros convencionais. O (PP-*i*) apresenta um comportamento dúctil nos ensaios de tração, na qual é proporcionado tempo suficiente para que as moléculas e segmentos da fase amorfa relaxem. Este comportamento poderia ser exemplificado pelo elevado alongamento na ruptura que varia de 100-600%, dependendo do tipo de PP e as condições de ensaio (em especial a taxa de deformação e a temperatura do ensaio). A principal restrição do (PP-*i*) está no comportamento frágil para os ensaios de impacto (solicitações de curta duração – milissegundos), sendo esta característica também relacionada à alta taxa de cristalinidade e a baixa capacidade de absorção da energia da fase amorfa (ABREU, 2014). Na Tabela 2, as características mecânicas comparativas dos polímeros mais comuns incluindo o PP estão apresentadas.

Tabela 2 - Características mecânicas à temperatura ambiente dos polímeros mais comuns.

Polímero	Gravidade Específica g/cm <sup>3</sup>	Módulo de Young GPa	Tensão de resist. tração MPa	Tensão de escoamento MPa	Alongamento na Ruptura (%)
Poliétileno (LDPE)	0,917-0,932	0,17-0,28	8,3-31,4	9,0-14,5	100-650
Poliétileno (HDPE)	0,952-0,965	1,06-1,09	22,1-31,0	26,2-33,1	10-1200
poli (cloreto de vinila)	1,30-1,58	2,4-4,1	40,7-51,7	40,7-44,8	40-80
Politetrafluoretileno	2,14-2,20	0,40-0,55	20,7-34,5	-	200-400
<b>Polipropileno</b>	<b>0,90-0,91</b>	<b>1,14-1,55</b>	<b>31-41,4</b>	<b>31,0-37,2</b>	<b>100-600</b>
Poliestireno	1,04-1,05	2,28-3,28	35,9-51,7	-	1,2-2,5
Poli(metil metacrilato)	1,17-1,20	2,24-3,24	48,3-72,4	53,8-73,1	2,0-5,5
Fenol-formaldeído	1,24-1,32	2,76-4,83	34,5-62,1	-	1,5-2,0
Náilon 6,6	1,13-1,15	1,58-3,80	75,9-94,5	44,8-82,8	15-300
Poliéster (PET)	1,29-1,40	2,8-4,1	48,3-72,4	59,3	30-300
Policarbonato	1,20	2,38	62,8-72,4	62,1	110-150

Fonte: Autor adaptado de Callister, 2008, p.382

## 2.2 Elastômeros Termoplásticos (TPE)

O Elastômero Termoplástico (TPE) compreende uma classe de polímeros que combina a capacidade de plastificação típico dos polímeros termoplásticos, com o comportamento elástico dos elastômeros vulcanizados convencionais. Desta forma o TPE é processado utilizando-se métodos convencionais de processamento de polímeros como a moldagem por injeção, injeção e sopro, extrusão e demais tecnologias aplicadas, podendo assim, ser reprocessado e ou reciclado. Esta possibilidade difere das borrachas convencionais, que requerem um processo irreversível de vulcanização, na qual se formam ligações covalentes (cruzadas) entre as cadeias, para promover as propriedades de elasticidade. As vantagens relacionadas à flexibilidade de processamento, fabricação de peças com geometrias complexas, ótimo acabamento e a facilidade na modificação das propriedades com o uso de aditivos, propicia um aumento significativo das aplicações comerciais do TPE como alternativa de substituição dos elastômeros convencionais (TIGGEMANN, 2007)

Em sua maioria, o TPE é um copolímero que contém um arranjo tribloco do tipo A-B-A. As características do TPE são resultantes da sua estrutura química bifásica, sendo uma fase flexível central (B) constituída por um elastômero de alta massa molar (típico das borrachas) (HOLDEN, 1996) e uma fase rígida nas extremidades (A), constituído por um termoplástico rígido com elevada temperatura de transição vítrea, que estabelece uma reticulação física à fase elastomérica (MORTON, 1999). A Figura 6 apresenta um esquema da estrutura do copolímero em bloco, o SBS (estireno-butadieno-estireno).

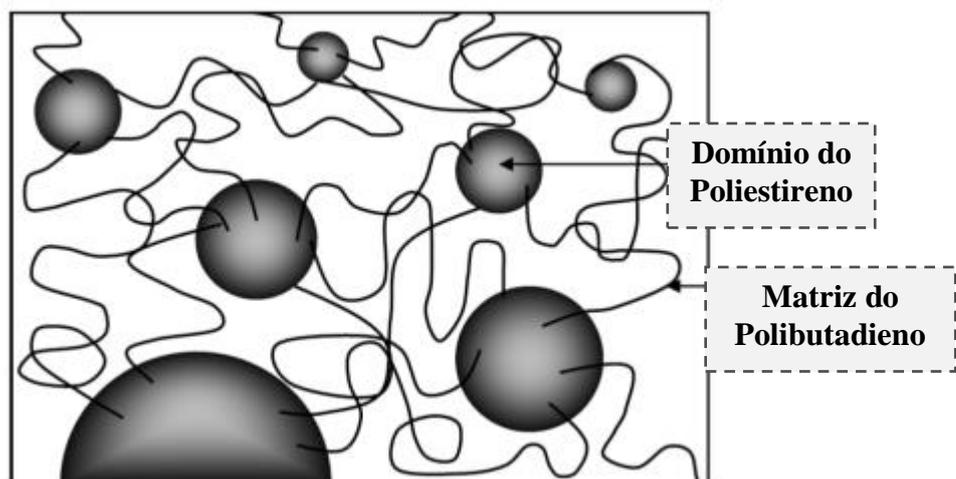


Figura 6 - Esquema do copolímero em bloco SBS (estireno-butadieno-estireno). Domínios de blocos rígidos de estireno e a matriz de fase flexível de polibutadieno.  
Fonte: Autor, adaptado de Shanks; Kong, 2012, p.140

As características dos segmentos rígidos e flexíveis referem-se às propriedades dos respectivos homopolímeros (MORTON, 1999) o que determina ao TPE dois valores de temperatura de transição vítrea. Acima da transição vítrea do termoplástico, os blocos rígidos (exemplo, estireno) ganham mobilidade e são capazes de se reorganizar, podendo ser processável como um termoplástico. A Tabela 3 indica a temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão dos principais TPE's, dentre eles, se encontra em destaque o SEBS utilizado neste trabalho.

Tabela 3 - Temperatura de transição vítrea dos principais TPE

<b>Tipos de elastômeros termoplástico</b>	<b>Fase flexível T<sub>g</sub> (° C)</b>	<b>Fase rígida T<sub>g</sub> / T<sub>m</sub> (° C)</b>
SBS	-90	95(T <sub>g</sub> )
SIS	-60	95(T <sub>g</sub> )
<b>SEBS</b>	<b>-55</b>	<b>95(T<sub>g</sub>) / 165 (T<sub>m</sub>)<sup>a</sup></b>
SIBS	-60	95(T <sub>g</sub> ) / 165 T <sub>m</sub>
Elastômero de Poliuretano	-40 to -60 <sup>b</sup>	190 T <sub>m</sub>
Elastômero de Poliéster	-40	185 / 220 T <sub>m</sub>
Elastômero de Poliamida	-40 to -60 <sup>b</sup>	220 / 275 T <sub>m</sub>
Polietileno - Poliolefinas	-50	70 (T <sub>m</sub> ) <sup>c</sup>
Polipropileno / Poli(etileno-propileno)	-50	50-70 (T <sub>m</sub> ) <sup>c</sup>
Polipropileno/EPDM ou EPR <sup>d</sup>	-60	165 T <sub>m</sub>
Polipropileno/ borracha nitrílica	-40	165 T <sub>m</sub>
PVC-(borracha nitrílica+DOP)	-30	80 T <sub>g</sub> / 210 T <sub>m</sub>
Poliamida ou poliéster/borracha de silicone	-85	225-250 T <sub>m</sub>

Fonte: Autor, adaptado de Shanks; Kong, 2012, p.138

Notas

a) Em blendas contendo polipropileno

b) Os valores são para o Poliéster e poliéter respectivamente

c) Valores obtidos presumindo um comprimento curto dos segmentos de polietileno e polipropileno.

d) EPDM ou EPR ou borracha natural

Os termoplásticos elastomérico podem ser organizados em dois grupos: copolímeros multibloco e as blendas. O primeiro grupo são os copolímeros, composto por um termoplástico que compõem os blocos rígidos na sua grande maioria de poliestirénicos (TPE-S), poliamida (COPA), poliéter éster (COPE) e poliuretano (TPU) (SHANKS; KONG, 2008). As blendas podem são divididas em duas categorias, sendo as blendas das poliolefinas (TPO) e as blendas dinamicamente vulcanizadas (TPV).

Devido à semelhança estrutural dos blocos estirênicos do SBS e do SEBS com o PS, esses copolímeros são também utilizados como agentes compatibilizantes em blendas com PS (LIBIO, 2011).

### 2.2.1 – Morfologia e propriedades mecânicas

Morfologicamente, a fase rígida (bloco A) do TPE fica dispersa na matriz elastomérica convencionalmente como fase contínua. Algumas estruturas morfológicas foram postuladas a partir do comportamento mecânico e reológico de copolímeros estirênicos conforme ilustrado na Figura 7. À medida que a composição (proporção) dos grupos estirênicos aumenta na cadeia polimérica, ocorre a transformação da morfologia sugerida, partindo de um bloco esférico para um cilindro. Na condição equimolar entre estireno e o elastômero, o copolímero assume a forma de lamela, e a partir deste nível, ocorre a inversão de fase, onde o estireno passa a ser então a fase contínua e o elastômero a fase dispersa. Normalmente o TPE comercial apresenta uma proporção de 30% de estireno em massa distribuídos em blocos nas extremidades da cadeia e apresentam morfologia esférica. (TIGGEMANN, 2007)

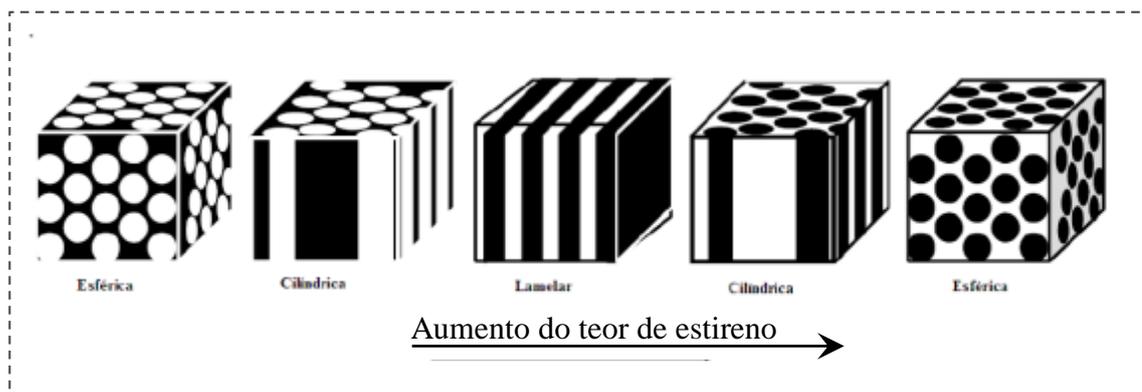


Figura 7 - Possíveis estruturas morfológicas de copolímeros estirênicos.  
Fonte: Holden, 1996.

Quanto ao aspecto de fluência do TPE, o comportamento de deformação poderia ser dividido em três regimes sendo: a) regime linear em uma pequena faixa de deformação; b) regime de transição, na qual a viscosidade corroborava para a máxima deformação e c) regime de fluxo contínuo definido pela morfologia do material.

## 2.2.2 – Elastômeros Termoplásticos poliestirenicos

Para os copolímeros em blocos terminais de poliestireno (PS), três tipos de segmentos elastoméricos são utilizados comercialmente: poli-isopreno, polibutadieno e poli (etileno-co-butileno) denominados como (SIS, SBS e SEBS) respectivamente. Este tipo de TPE tem sido foco de diversas pesquisas científicas e são produzidos em grande volume (HOLDEN, 1996), utilizados na grande maioria como um agente tenacificador de blendas poliméricas com polipropileno (ABREU, 2004). O SEBS, Poli estireno - (etileno-co-butileno) – estireno, tem massa molar que varia de 100.000 a 300.000 g/mol e em geral, encontra-se próximo do limite inferior. Quando a massa molar é superior a 300.000 g/mol, a elaboração e processamento deste material são muito difíceis e custosos. Os blocos de poliestireno devem ter uma massa molar superior a 10.000g/mol, para assegurar uma separação de fases que permita a formação dos domínios vítreos com dimensão adequada. O SEBS é obtido a partir da hidrogenação do SBS e sua estrutura química está ilustrada na Figura 8.

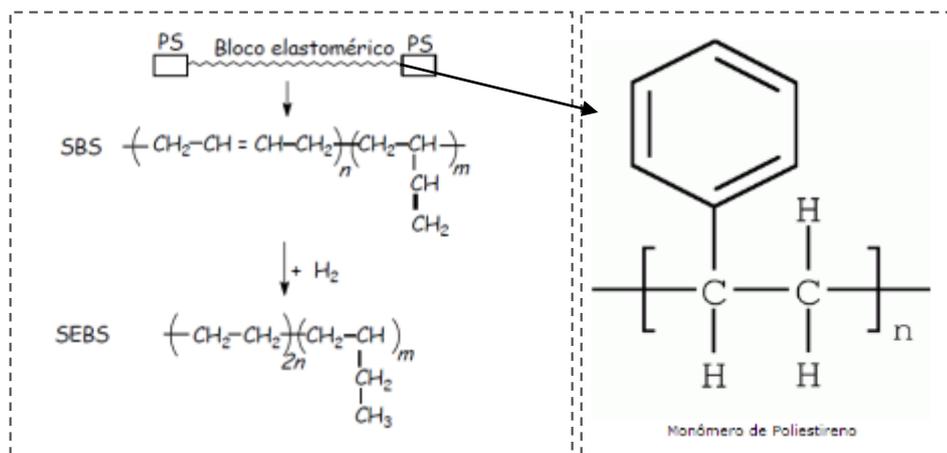


Figura 8 - Estrutura química do SEBS e terminais de Poliestireno.

Fonte: Autor adaptado de Abreu, 2006

Geralmente a composição de mistura deste copolímero no produto final é inferior à 50%. Em baixos teores, o SEBS atua como modificador de impacto em polímeros apolares (PP, PE e etc). O SEBS também pode ser utilizado como agente compatibilizante para blendas contendo poliestireno, tornando a blenda morfologicamente mais estável. Abreu (2006) testou blendas de PP (homopolímero) com SBS e SEBS em diferentes proporções. O autor observou um aumento na resistência ao impacto Izod de 35J/m (PP puro) para 252J/m (PP-70/SBS-30). A blenda (PP-70/SEBS-30) não rompeu nos ensaios de resistência ao impacto Izod realizado à 23°C.

## 2.3 Blendas Poliméricas

Blenda polimérica é uma classe de material constituída por uma mistura física de ao menos dois polímeros estruturalmente diferentes e com interações entre si através de forças intermoleculares (forças secundárias), como van der Waals, dipolo-dipolo, ligações de hidrogênio, compondo assim um novo material. O objetivo principal é a obtenção de propriedades físicas diferenciadas daqueles presentes em seus polímeros individuais para atender novas especificações a uma determinada aplicação. Segundo Utracki (2002), a concentração da menor fase deve exceder a 2% em massa do sistema. A mistura física de materiais poliméricos vem tornando-se um importante método utilizado para promover uma melhoria do custo-desempenho na comercialização dos polímeros, tal como: redução de custo quando incorporado em termoplásticos de engenharia, melhoria na resistência ao impacto e melhoria na processabilidade à elevada temperatura ou na sensibilidade térmica do termoplástico (FRIED, 1995). A menor fase de uma blenda imiscível é deformável, o que diferencia da classe de materiais denominada compósitos, na qual contém uma fase menor rígida. (PAUL e BUCKNAL, 1999).

### 2.3.1 Estado de mistura e compatibilidade de blendas poliméricas

As blendas podem ser classificadas em miscíveis, quando apresentam estrutura morfológica homogênea em escala molecular, ou imiscíveis quando apresentam pelo menos duas fases separadas morfológicamente. Alguns autores consideram um terceiro estado de mistura intermediário, na qual sistemas com miscibilidade parcial é restrita a uma faixa de composição (FRIED, 1995; ROBESON, 2007). O termo miscibilidade de misturas poliméricas está diretamente relacionado com a solubilidade determinado pelos conceitos termodinâmicos da mistura. As blendas miscíveis ou imiscíveis podem ainda ser classificadas em compatíveis, quando ocorre uma boa interação entre as superfícies de cada fase, promovendo um desempenho desejado nas propriedades da mistura, ou incompatível, quando o desempenho das propriedades é inferior aos polímeros puros (ROBESON, 2007). Esta compatibilidade está relacionada com a redução de tensão interfacial entre os componentes (UTRACKI, 2002). O termo compatibilidade tem um caráter mais comercial e tecnológico. A Figura 9 ilustra as possíveis morfologias de blendas poliméricas.

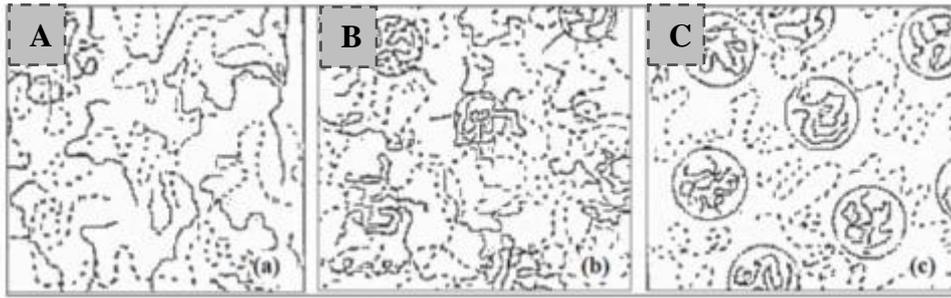


Figura 9 - Representação morfológica de blendas poliméricas. a) blendas miscíveis, b) blendas parcialmente miscíveis e c) blendas imiscíveis.

Fonte: Autor adaptado de Li Chan 2001

O comportamento de equilíbrio de fases em misturas é controlado pela variação da energia livre de Gibbs da mistura conforme critérios e conceitos da termodinâmica. Uma blenda é miscível quando a energia livre de Gibbs da mistura ( $\Delta G_m$ ) for menor que zero, conforme equação (1). Esta energia livre está relacionada com a temperatura absoluta (Kelvin) e as variações de entalpia ( $\Delta H_m$ ) e de entropia ( $\Delta S_m$ ) da mistura.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad (1)$$

A mistura de polímeros de elevada massa molar promove uma diminuição do grau de liberdade das moléculas, fazendo com que o fator entrópico seja próximo a zero ( $\Delta S_m \cong 0$ ), o que torna a miscibilidade do sistema dependente exclusivamente da entalpia ( $\Delta H_m$ ) da mistura. São utilizados modelos específicos para os termos entálpicos e entrópicos que descrevem o tratamento termodinâmico de blendas poliméricas. Na maioria das vezes, uma mistura polimérica é endotérmica ( $\Delta H_m > 0$ ), resultando em uma energia livre positiva, fazendo com que grande parcela das blendas seja imiscível. Para que o sistema seja miscível e estável, além de ( $\Delta G_m < 0$ ), deve satisfazer a relação expresso pela equação (2), referente à segunda derivada de energia livre da mistura, onde  $\phi_i$  é a fração volumétrica de cada componente  $i$ . Esta relação assegura a estabilidade termodinâmica da mistura polimérica miscível para a composição estudada (PASSADOR, 2006):

$$\left( \frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_i^2} \right) > 0 \quad (2)$$

Tabela 4 indica as diferenças para as condições de miscibilidade das blendas.

<b>Característica</b>	<b>Miscível</b>	<b>Parcialmente miscível</b>	<b>Imiscível</b>
Morfologia	Homogêneo	Separação parcial de fase	Separação total de fases
Energia livre Gibbs	$\Delta G < 0$	$\Delta G > 0$	$\Delta G > 0$
Prop. Mecânica	intermediária entre os polímeros de origem	Propried. dos polímeros são na maioria mantida	Interface entre as fases determina propriedades
Temperatura de Transição vítrea (Tg)	Única Tg	Duas Tg (intermed. entre polímeros)	Duas Tg (cada polímero puro)

Fonte: Autor adaptado de Paul; Bucknall, 1999

Em uma blenda imiscível é possível através da adição de um compatibilizante, que geralmente atuam na interação interfacial entre os polímeros constituintes, melhorar a adesão entre as fases, resultando assim, em uma blenda polimérica compatível. O desempenho de uma blenda polimérica depende de algumas limitações desenvolvidas tais como a tensão interfacial e adesão interfacial. (PAUL; BUCKNAL, 1999).

### 2.3.2 Morfologia de Blendas Poliméricas

De maneira geral, blendas imiscíveis apresenta uma morfologia que é caracterizada por fase dispersa em uma matriz, sendo esta última, constituída pelo componente de maior proporção na blenda. O desenvolvimento de blendas poliméricas é dependente de dois requisitos chaves: o controle interfacial e a sua microestrutura (morfologia). Blendas clássicas, como poliestireno de alto impacto são preparados dentro de um reator utilizando-se técnicas sofisticadas para controle da fase dispersa de sua morfologia durante o processo de polimerização. Em contraste a tal tecnologia, o grande interesse comercial em blendas poliméricas está concentrado na utilização em larga escala da dispersão de fases durante o processo de mistura no estado fundido em equipamentos convencionais, tal como extrusão (PAUL; BUCKNAL, 1999).

A morfologia de fases da blenda depende das características intrínsecas dos componentes poliméricos (proporção da composição, razão de viscosidade, razão de elasticidade e tensão interfacial) e das condições de processamento aplicado (temperatura, mistura, tempo, tipo de rosca, rotação e natureza do fluxo) (LAURINDO, 2012). A Figura 10 apresenta uma ilustração das interações entre as variáveis e morfologia final da blenda.

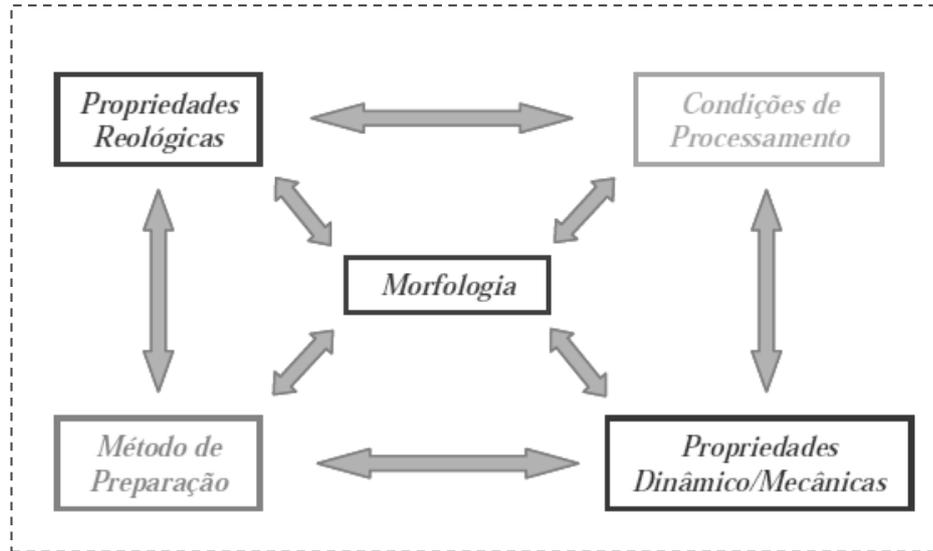


Figura 10 Ilustração esquemática das relações do processamento – morfologia – propriedade para sistema polimérico tipo multifásico disperso.

Fonte: Autor, adaptado de Figueira, 2007, p.16

O desenvolvimento da morfologia em blendas imiscíveis durante o processo no estado fundido é resultante da combinação ou balanço entre dois fenômenos competitivos:

- a) Cominuição: representa a quebra das partículas para formar gotas menores, promovendo uma redução do tamanho das partículas da fase dispersa;
- b) Coalescência das partículas: representa o processo de colisão e recombinação das partículas, promovendo o aumento do tamanho final das partículas na blenda, ou seja, a união de duas ou mais partículas menores de fase dispersa, para formar uma partícula maior, com a finalidade de minimizar a energia livre do sistema. (TIGGEMANN, 2007) conforme ilustração esquemática da Figura 11

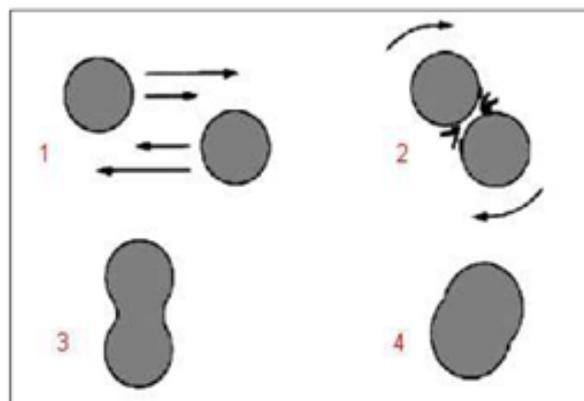


Figura 11 - Mecanismo de coalescência das partículas da fase dispersa.

Fonte: Autor adaptado de Laurindo, 2012, p.14

O aspecto morfológico final de blendas poliméricas imiscíveis ou multifásicas é caracterizado pelo tamanho, forma de partículas da fase dispersa, grau de continuidade, a porcentagem em volume, deformabilidade relativa da fase dispersa e sua dispersão (distribuição) na matriz. A seguir as três formas distintas e importantes da morfologia de blendas (PAUL; BUCKNAL, 1999).

- a) Dispersa na qual forma-se domínio esféricos / elipsoidal da fase de menor proporção na matriz (tipo mais comum),
- b) Estratificada ou fibrosa, é obtido a partir da orientação das cadeias dos polímeros no molde de injeção (melhora as propriedades de barreira),
- c) Co-contínua, ocorre na grande maioria em blendas de composição equivalente entre os componentes e apresentam estruturas estáveis de forma alongada.

A Figura 12 ilustra as três formas distintas e importantes da morfologia de blendas:

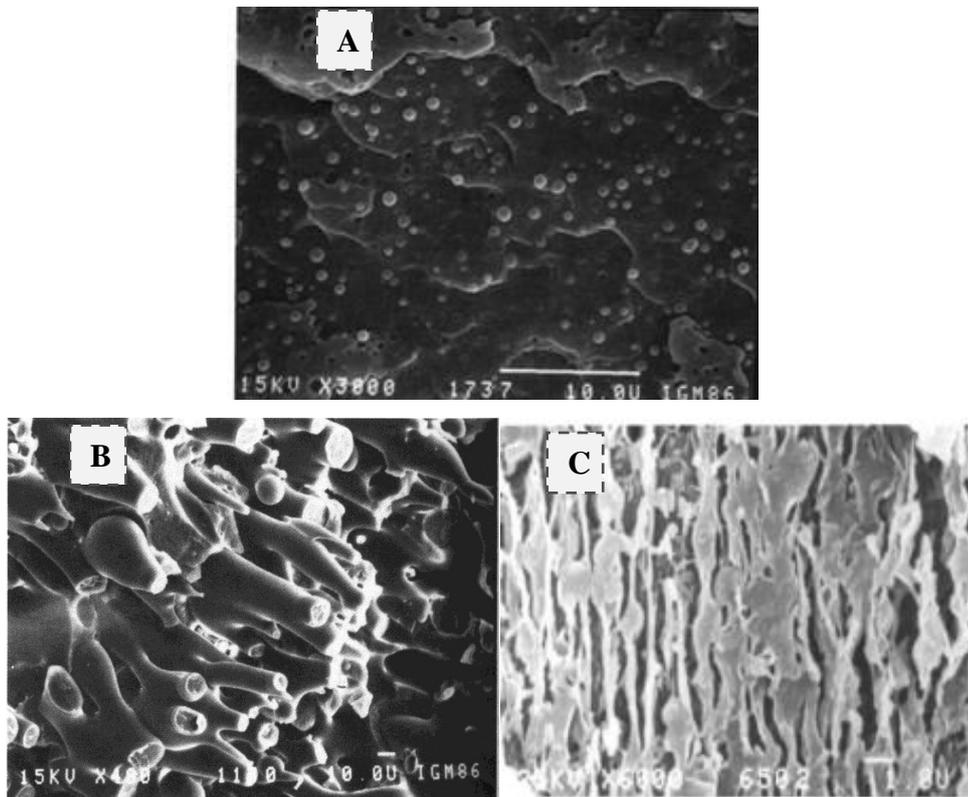


Figura 12 - Tipo de morfologia de blendas poliméricas imiscíveis: a) Morfologia dispersa com domínio esférico (gotas), b) morfologia co-contínua e c) Morfologia estratificada.

Fonte: Paul e Bucknal, 1999

### 2.3.3 Compatibilizantes

Geralmente as blendas são constituídas pela mistura de polímeros que são termodinamicamente imiscíveis, com microestrutura heterogênea e instável, em que as interações (adesão interfacial) entre os segmentos moleculares dos componentes não são favoráveis e compatíveis. Como consequência surge grande tensão interfacial entre as fases no estado fundido, dificultando a fina dispersão dos componentes durante a mistura e processamento, além de rearranjos das fases devido ao fenômeno da coalescência. No estado sólido, a fraca adesão interfacial cria regiões que são mais suscetíveis à fratura mecânica impactando assim nas propriedades mecânicas finais da blenda. Desta forma, utiliza-se largamente no mercado a estratégia de compatibilização de sistemas que pode ser realizada através da adição de copolímeros em bloco ou graftizado ou polímeros contendo grupos reativos.

A adição de copolímero em bloco ou graftizado é bastante usual na compatibilização de misturas poliméricas. A Figura 13 esquematiza o princípio funcional do copolímero em bloco ou enxertado como agente compatibilizante: o bloco vermelho é miscível (apresenta segmentos idênticos ou similares quimicamente) com o polímero que constitui a fase B, e os blocos pretos são miscíveis com o polímero da fase A (BOWER, 2004). Uma compatibilização eficaz depende fundamentalmente da massa molecular e a estrutura do copolímero em bloco.

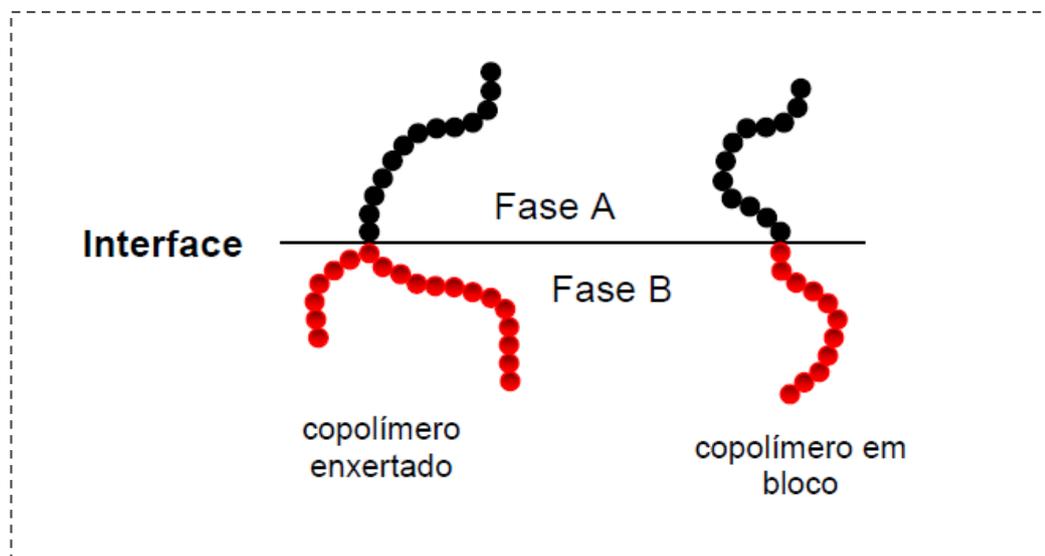


Figura 13 - Localização de copolímeros em bloco e enxertado na interface entre os polímeros (fases) A e B de uma blenda.

Fonte: Autor adaptado de Bower, 2004

Na compatibilização reativa, polímeros reativos são utilizados. Estes apresentam um de seus segmentos idênticos ou similares quimicamente às unidades repetitivas de um dos polímeros formadores da blenda e o outro segmento é reativo com o segundo polímero formador da blenda, resultando na formação “in-situ” de copolímeros em bloco ou graftizado. (UTRACKI, 2002).

A formação ou adição de copolímeros na interface entre as fases reduz a tensão interfacial, promove uma estabilização estérica (segregação de fases), e retarda a coalescência da fase dispersa (dispersão mais fina), tornando a morfologia mais estável e previsível. O mecanismo de supressão de coalescência pela localização de agente compatibilizante na interface entre fases poliméricas é ilustrado na Figura 14. Observam-se duas partículas da fase dispersa com superfícies saturadas pelo agente compatibilizante, e que durante a aproximação das partículas ocorre uma compressão dos segmentos de cadeia do compatibilizante gerando uma repulsão elástica entre as partículas evitando o contato entre elas, suprimindo assim a coalescência (FIGUEIRA, 2007).

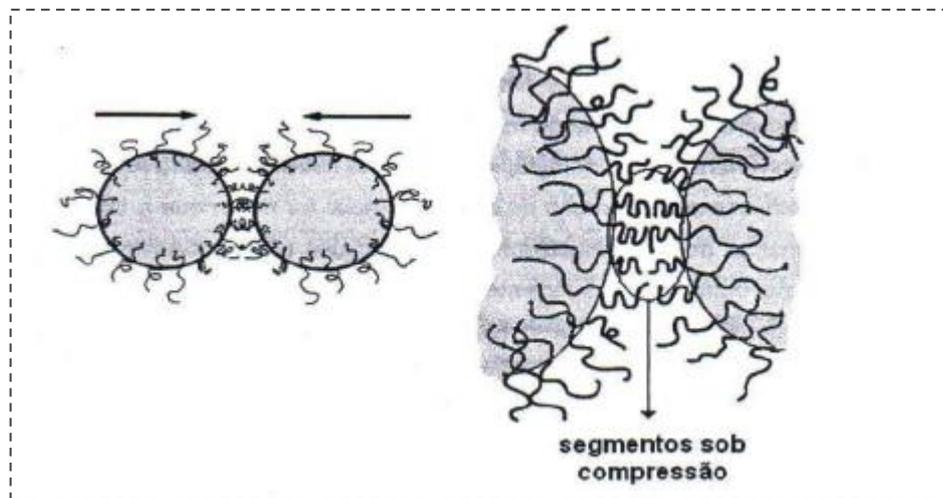


Figura 14 - Ilustração do mecanismo pelo qual compatibilizantes interfaciais evitam / minimiza a coalescência.  
Fonte: Autor adaptado de Figueira, 2007, p.26

### 2.3.4 Microrreologia das blendas poliméricas

A Microrreologia tem como objetivo correlacionar às propriedades reológicas do fluxo de um sistema polimérico com a morfologia das fases deste sistema, ou seja, fornece uma compreensão do comportamento de fluxo e a processabilidade das blendas poliméricas. Dessa forma, é possível correlacionar as características reológicas da mistura com a morfologia final da blenda (UTRACKI, 1990; OLIVEIRA, 2009). Cada componente em uma blenda

polimérica tem suas características reológicas próprias, por isso, o comportamento de fluxo durante a fusão é muito complexo. A fase dispersa em blendas imiscíveis pode se apresentar na forma de gotículas (*droplets*) deformáveis ou corpos fibrilares ou cilíndricos (*threads*), dispersa em uma matriz contínua.

Taylor estendeu as pesquisas de Einstein sobre a deformação e quebra da gota de líquidos em meios líquidos, ou seja, o estudo da dispersão de uma gota de um líquido Newtoniano em outro líquido Newtoniano, por exemplo, gotas de óleo em água, sujeitos a campos deformacionais bem definidos que derivam das expressões para fluxo cisalhantes e hiperbólicos, apresentadas esquematicamente na Figura 15 (UTRACKI, 1992).

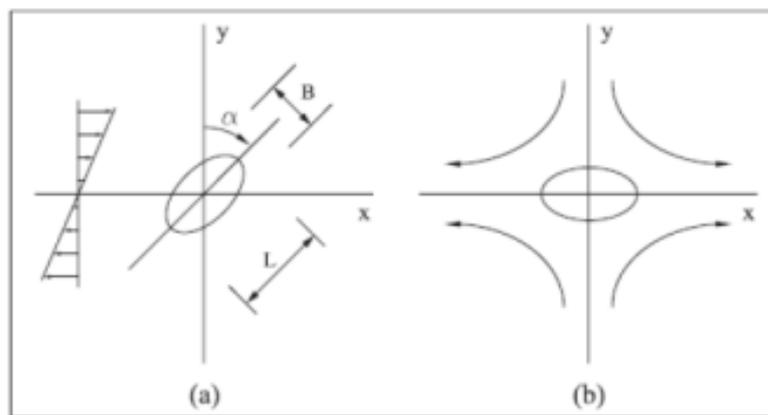


Figura 15 - Esquema de deformação de gotas: (a) em fluxo cisalhante uniforme; (b) em campos de fluxo hiperbólicos elongacionais.  
Fonte: Utracki, 1992, p.1824

As expressões deduzidas por Taylor indicam que o comportamento das gotas na morfologia final da blenda é influenciado por dois fatores principais: razão de viscosidade e número capilar. A razão de viscosidade de um sistema binário é expressa pela equação 3:

$$p = \frac{\eta_{fase\ dispersa}}{\eta_{matriz}} \quad (3)$$

Quando ( $p < 1$ ), ou seja, a fase dispersa apresenta menor viscosidade, a morfologia da blenda apresenta em geral, uma fase dispersa na matriz de maneira uniforme e orientada na direção do fluxo. Para a razão ( $p > 1$ ), ou seja, maior viscosidade da fase dispersa, a morfologia apresenta uma fase grosseiramente dispersa e de forma mais esférica, indicando maior dificuldade de deformação das partículas. Em geral, a dispersão mais adequada é obtida quando o valor de  $p$  aproxima-se de um. Desta forma, a razão de viscosidades determina a extensão da deformação das fases. (LAURINDO, 2012).

A Cominuição da fase dispersa das partículas (gotas) está relacionada com as forças de fluxo aplicado e a resistência imposta pela tensão interfacial. A correlação do balanço entre as tensões de cisalhamento ( $\eta_m \gamma$ ) imposta pelo fluxo e forças interfaciais ( $\sigma/R$ ) pode ser quantificada através do número de capilaridade ( $Ca$ ) conforme equação (4) (PAUL; BUCKNAL, 1999):

$$Ca = \frac{\tau}{\sigma/R} = \frac{\eta_m \gamma R}{\sigma} \quad (4)$$

Onde  $\sigma$  é a tensão de cisalhamento local,  $\gamma$  é a taxa de cisalhamento no processo de deformação da gota a ser dispersa,  $\eta_m$  é a viscosidade da fase matriz,  $R$  é o raio da gota a ser deformada. Para baixos valores de  $Ca_{crítico}$ , predominam as forças interfaciais e as gotas atingem formatos estáveis. Porém, quando excede  $Ca_{crítico}$  o valor crítico, as gotas tornam-se instáveis e ocorre a sua ruptura.

Em condições de baixas taxas de cisalhamento a deformabilidade ( $D$ ) da gota pode ser dado pela equação (5), onde  $B$  e  $L$  são a largura e o comprimento do esferoide apresentado na Figura 15. Taylor definiu que a quebra da gota ocorre quando  $D$  atinge 0,5. Desta forma a cominuição ocorrerá para  $D \geq D_{crítico} = 0,5$  conforme equação (6):

$$D = (L-B) / (L+B) \quad (5)$$

$$Ca_{crítico} = \frac{1}{2} \frac{16p + 16}{19p + 16} \quad (6)$$

Através dos trabalhos de Taylor e Tomotika, pode-se concluir que o comportamento microreológico de um sistema de líquidos Newtonianos bifásicos auxilia na compreensão do processo de deformação e quebra de gotas durante a mistura de uma blenda polimérica na extrusora. Nos estágios iniciais de mistura no processamento por extrusão ocorre a fusão dos componentes poliméricos macroscópicos, tornando uma mistura de líquidos, enquanto a deformação viscosa é imposta na mistura fundida pela rotação da rosca de extrusão (PASSADOR, 2006). As camadas do fundido são submetidas às deformações geradas pelo fluxo de arraste, fluxo de contra pressão e de atrito entre as partículas. Dessa forma, durante a mistura, a fase dispersa sofre um processo de cominuição (quebra das gotas) progressiva até atingir um diâmetro mínimo da gota. Com a diminuição do diâmetro, a quebra torna-se cada vez mais difícil.

Segundo Utracki, alguns trabalhos mostraram que o tamanho final da partícula da fase dispersa, no entanto, é maior que o previsto, e esse diâmetro aumenta com o teor da fase dispersa. Uma justificativa para tal fenômeno é o efeito da coalescência, gerado pela colisão das gotas da fase dispersa durante a mistura no estado fundido. Assim, o diâmetro final de equilíbrio da gota na mistura é definido pela relação entre as taxas de cominuição e de coalescência das gotas da fase dispersa. (PASSADOR, 2006)

### 2.3.5 Mecanismo de tenacificação

Os polímeros tenacificados têm despertado grande interesse industrial por apresentarem propriedades de resistência ao impacto muito superior à dos polímeros puros. O aumento em tenacidade pode ser descrito como aumentar a capacidade do material em absorver energia quando sujeito a um esforço, por unidade de área ou de volume, para romper a energia de coesão entre as moléculas e formar uma nova superfície.

A tenacificação de um polímero pode ocorrer utilizando as seguintes estratégias: a) síntese de novos polímeros baseado em novos monômeros; b) copolimerização; c) adição de plastificante; d) blendas poliméricas com a incorporação de uma fase borrachosa na matriz polimérica. Esta última alternativa apresenta grande interesse industrial para melhorar a resistência de impacto de polímeros sem a necessidade de produzir um novo material.

A tenacificação de uma blenda consiste basicamente na dispersão de um polímero com propriedades de um elastômero em menor concentração (5-20%), atuando com uma fase imiscível (dispersa) em uma matriz de um polímero rígido de natureza frágil. A presença do elastômero potencializa diferentes mecanismos de deformação, cujas principais formas são: (RABELO, 2013).

- a) Microfibrilamento (*crazing*) ou escoamento por
- b) Escoamento por bandas de cisalhamento (*shear yielding*)

#### 2.3.5.1 Mecanismo de Tenacificação por Microfibrilamento

O mecanismo de formação das microfibrilações está relacionado ao surgimento de microfissuras a partir de defeitos internos ou superficiais durante o processo de deformação de polímero tipicamente frágil. Este mecanismo envolve três etapas:

- a) Deformação plástica por cisalhamento no em torno do defeito concentrador de tensão.
- b) Nucleação de vazios aliviando tensões tri-axiais;
- c) Crescimento de vazio e estiramento dos ligamentos poliméricos ao em torno do vazio.

As microfibrilações potencializam a energia de fratura do material e tem um aspecto macroscópico sob a forma de riscos finos que se propagam em um plano perpendicular ao da tensão aplicada. Com a adição de partículas elastomérica à um polímero frágil, pode-se induzir o microfibrilamento ao redor do equador das partículas presentes, propiciando uma distribuição de tensões e consequente dissipação da energia aplicada antes da geração de trincas catastróficas. Além disto, o crescimento da fissura é interrompido e reiniciado quando encontra outra partícula de elastômero conforme ilustrado na Figura 16. (RABELO, 2013).

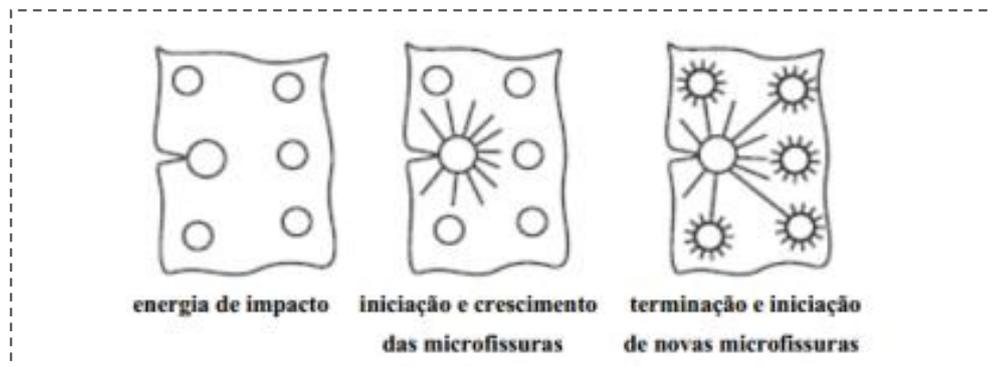


Figura 16 - Esquema do mecanismo de microfibrilamento de uma blenda tenacificada com partículas de elastômero.

Fonte: Autor adaptado de Rabelo, 2013

A concentração, tamanho e dispersão das partículas do elastômero são fundamentais para a tenacificação do material. Com a diminuição do tamanho da partícula, tem-se uma melhor distribuição de tensão e aumento na área superficial das fissuras, porém partículas muito pequenas representam uma menor distância entre as microfibrilações. A faixa de tamanho ideal de partícula para maximizar o efeito de tenacificação seria de (0,1 – 1 $\mu$ m). Este tamanho depende ainda do tipo de matriz, condição de mistura, adesão interfacial e presença de agente compatibilizante. A tenacificação por microfibrilamento também pode ocorrer na presença de partícula rígida como carga, mas com efeito menor que os elastômeros, conforme ilustrado na Figura 17. (RABELO 2013).

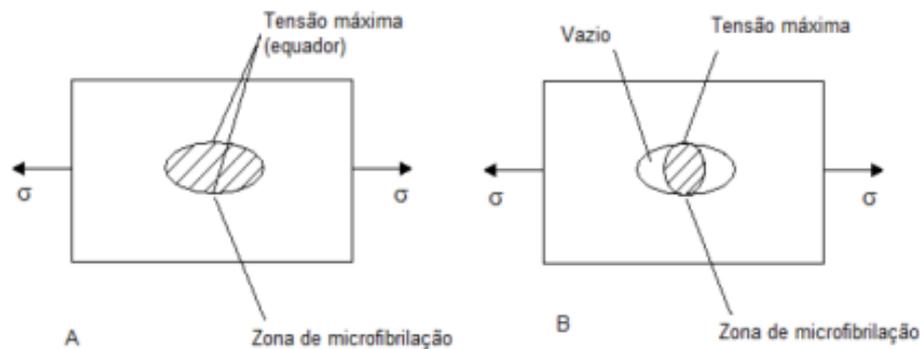


Figura 17 - Representação esquemática do efeito borracha (A) e carga rígida (B) durante a aplicação de esforço mecânico em polímeros frágeis.

Fonte: Rabelo, 2013

### 2.3.5.2 Mecanismo de Tenacificação por bandas de cisalhamento

O escoamento por bandas de cisalhamento é o mecanismo preferencial de deformação de polímeros dúcteis, principalmente os polímeros semicristalinos como as poliamidas e os poliésteres. Neste mecanismo, segmentos de cadeias deslizam sobre as outras em resposta a uma tensão de cisalhamento, gerando uma mudança no formato sem a variação de volume (PREZENSZKY, 2009), ou seja, sem a geração de vazios típicos do mecanismo de microfibrilamento. O processo de escoamento ocorre por bandas de cisalhamento que são geradas, na maioria dos casos a  $45^\circ$  da direção de tensão aplicada. Este mecanismo é mais estável e possibilita a dissipação de tensão por meio de fluxo localizado, evitando a formação de trincas. Ao contrário do microfibrilamento, o escoamento por cisalhamento não é dilatacional. O processo de micro cavitação simples ou múltipla ocorre em três etapas conforme ilustrado na Figura 18, sendo: A) concentração de tensões na interface entre as partículas dispersas e matriz o que provoca uma deformação tri axial das partículas elastomérica e a dilatação da matriz. O alongamento das partículas juntamente com a matriz é seguido de uma deformação plástica localizada. B) Devido à concentração de tensão, a pressão hidrostática cresce dentro das partículas e inicia-se a formação de vazios através de cavitação dentro das partículas. C) A deformação por cisalhamento é iniciada. A formação de vazios devido à cavitação auxilia a dissipação da tensão tri axial gerada, e após a cavitação, ocorre diminuição local da tensão axial e a resistência ao escoamento é diminuída. (RABELO, 2013)

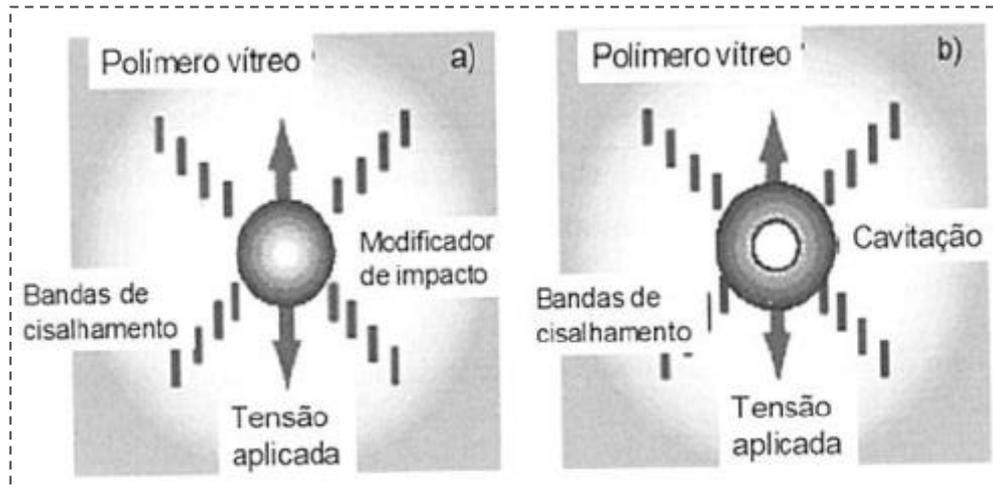


Figura 18 - Esquema de formação das bandas de cisalhamento de um polímero vítreo  
 Fonte: Rabelo, 2013

Frequentemente observa-se o aspecto esbranquiçado em blendas que se deformam por cisalhamento, atribuído ao processo de cavitação (ou descolagem) das partículas de borracha, criando-se vazios imediatamente antes do escoamento por cisalhamento.

Os mecanismos de microfibrilamento (*crazing*) ou escoamento por bandas de cisalhamento (*shear yielding*) podem ocorrer simultaneamente em muitos polímeros / blendas tenacificados. O mecanismo dominante é aquela pelo qual a matriz (polímero base) sem a presença da fase elastomérica fraturaria, bem como demais variáveis relacionadas ao tamanho de partícula, dispersão e condições do ensaio (FARIA, 2008).

## 2.4 Blendas de PP/SEBS

A adição de elastômeros ao PP tem sido uma solução economicamente viável e com resultados satisfatórios com o objetivo de tenacificação. Nas blendas de polipropileno com elastômeros, as borrachas etileno-co-propileno-co-dieno (EPDM) e etilenopropileno (EPR) (ABREU, 2006), têm sido os modificadores de impacto usuais. Com o desenvolvimento de novas tecnologias, os elastômeros termoplásticos (TPE) têm sido usados como agente tenacificador ou agente compatibilizante (TIGGEMANM, 2007) em blendas com polipropileno.

Os copolímeros estirênicos tipo SBS e SEBS, quando adicionados ao PP, propiciam um balanço de propriedades mecânicas melhores que os elastômeros convencionais, que por sua vez, reduzem significativamente a rigidez da blenda limitando o teor de elastômero na

composição desta. O processo de tenacificação do PP é influenciado pela característica morfológica da blenda e em especial o tamanho das partículas da fase elastômérica. Foram sugeridos que a viscosidade no estado fundido e as condições de mistura também são fatores que afetam a morfologia do PP tenacificado com material elastomérico (BASSANI, 2001).

Segundo Bassani (2001), a variação da resistência ao impacto da blenda está relacionada com o aumento percentual da proporção de SEBS. A blenda contendo 20% de SEBS propiciou um aumento significativo (aumento de até 25 vezes) na resistência ao impacto comparando-se com o PP puro. Proporções de mistura do SEBS (10 e 15%) não apresentaram um incremento tão efetivo (significativo) da resistência ao impacto quanto para blenda com 20% SEBS. Bassani (2001) ainda sugere que este aumento significativo da resistência ao impacto da blenda (SEBS com 20%) está relacionado com o aumento das regiões com concentração de tensão na matriz polimérica, aumentando assim a capacidade de absorção de energia do sistema.

Abreu (2006) estudou o comportamento mecânico de blendas constituída por uma matriz de polipropileno e uma fase dispersa dos elastômeros termoplásticos (SBS) ou (SEBS) em concentração de mistura de 10, 20 e 30%, com o objetivo de correlacionar a influência do tipo e da concentração do elastômero nas propriedades mecânicas e morfológica das blendas. Foram utilizados dois tipos de polipropileno, um homopolímero de propileno (PP-H) e um copolímero randômico de propileno-etileno (PP-R). A Figura 20 apresenta as micrografias de MEV das blendas do homopolímero (PP-H) com 10 e 30% de SBS e 10 e 30% de SEBS, nas quais os domínios escuros correspondem ao espaço anteriormente ocupado pelo TPE. A morfologia das blendas dependeu do teor de TPE. As blendas tanto do homo (PP-H) quanto do copolímero de propileno (PP-R) com SEBS ficaram mais homogêneas em função da maior afinidade do bloco central poliolefínico EB (etileno-co-butileno) com a região amorfa da matriz, sendo esta mais significativa no PP-R. A resistência ao impacto das blendas PP/TPE variou significativamente com o tipo e o teor do TPE. Para a blenda de PP-R/SEBS contendo 30% de SEBS não houve fratura dos corpos de prova nas temperaturas de 23 e 0°C, evidenciando que o TPE nesta quantidade estabiliza as trincas formadas na matriz do PP. A blenda PP-R/SEBS contendo 10% de SEBS apresentou o melhor balanço rigidez-impacto conforme Figura 19 (ABREU, 2006).

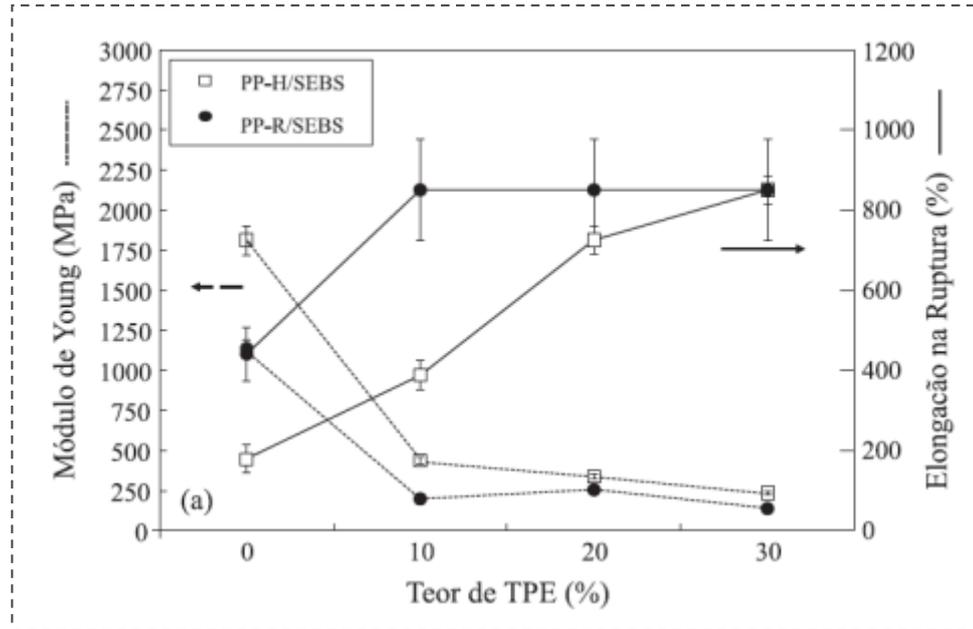


Figura 19 - Variação do módulo de Young e deformação na ruptura em função do tipo de PP e teor do SEBS.  
Fonte: Abreu, 2006

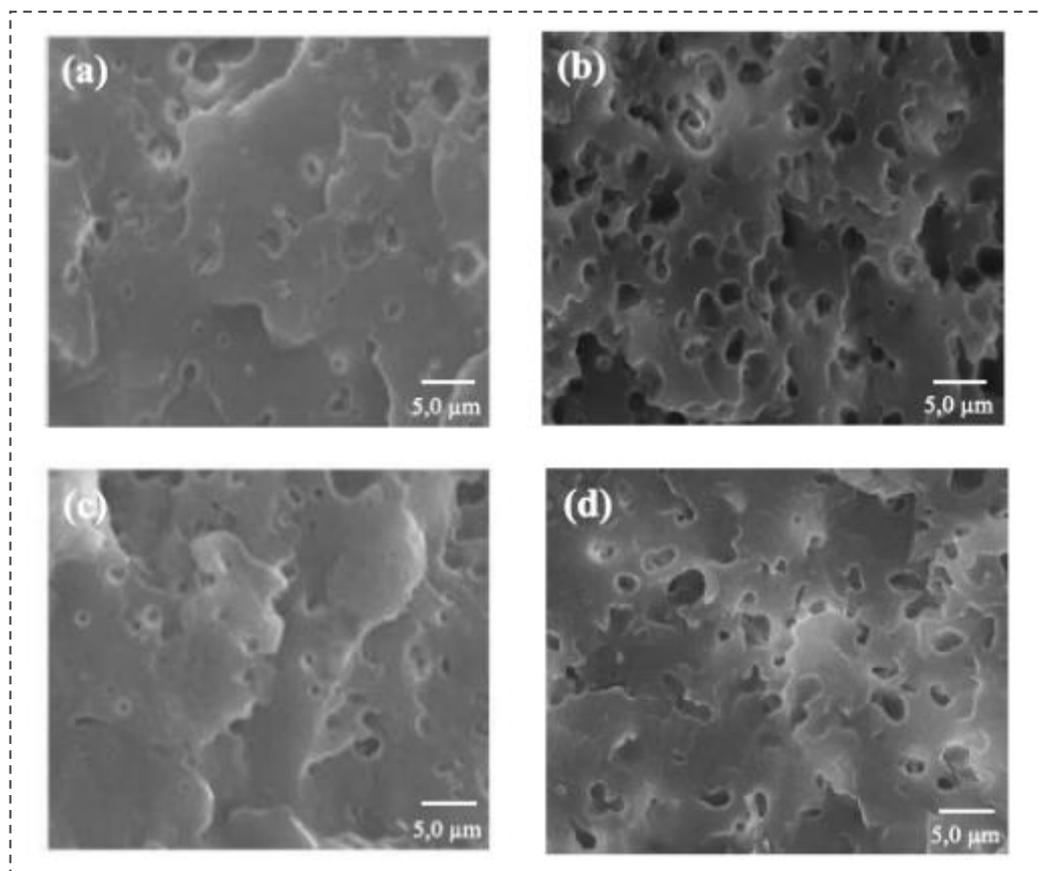


Figura 20 - Blendas PP-H/TPES com (a) 10 e (b) 30% de SBS e (c) 10 e (d) 30% de SEBS.  
Fonte: Abreu, 2006

Hiroyuki et al. (2008) estudaram o tipo de mecanismo de tenacificação do polipropileno PP em função da proporção de mistura com o SEBS, bem como a influência da distribuição e do tamanho de partículas do SEBS na morfologia da blenda. Foram avaliadas blendas com proporções de 10, 20 e 30% de SEBS e utilizados dois tipos de SEBS, sendo o tipo A com diâmetro nominal da partícula de 80nm e tipo B com diâmetro nominal de 260nm. O material de maior ductilidade foi obtido através do mecanismo de bandas de cisalhamento que corresponde a um teor de 20% de SEBS. Observou-se também que a relação entre partícula pequena versus partícula grande deve ser maior que 20% (SEBS pequeno / SEBS grande) e a distância entre partículas devem estar entre 100 e 300nm. Conclui-se que o efeito de sinergia entre as partículas (proporção, tamanho e distancia) do SEBS na morfologia da blenda pode promover incremento significativo de tenacificação na matriz polimérica de PP. A Figura 21 indica as superfícies fraturadas para cada composição e evidencia um mecanismo de fratura dúctil dominante nas blendas com SEBS > 20%. (HIROYUKI et al., 2008)

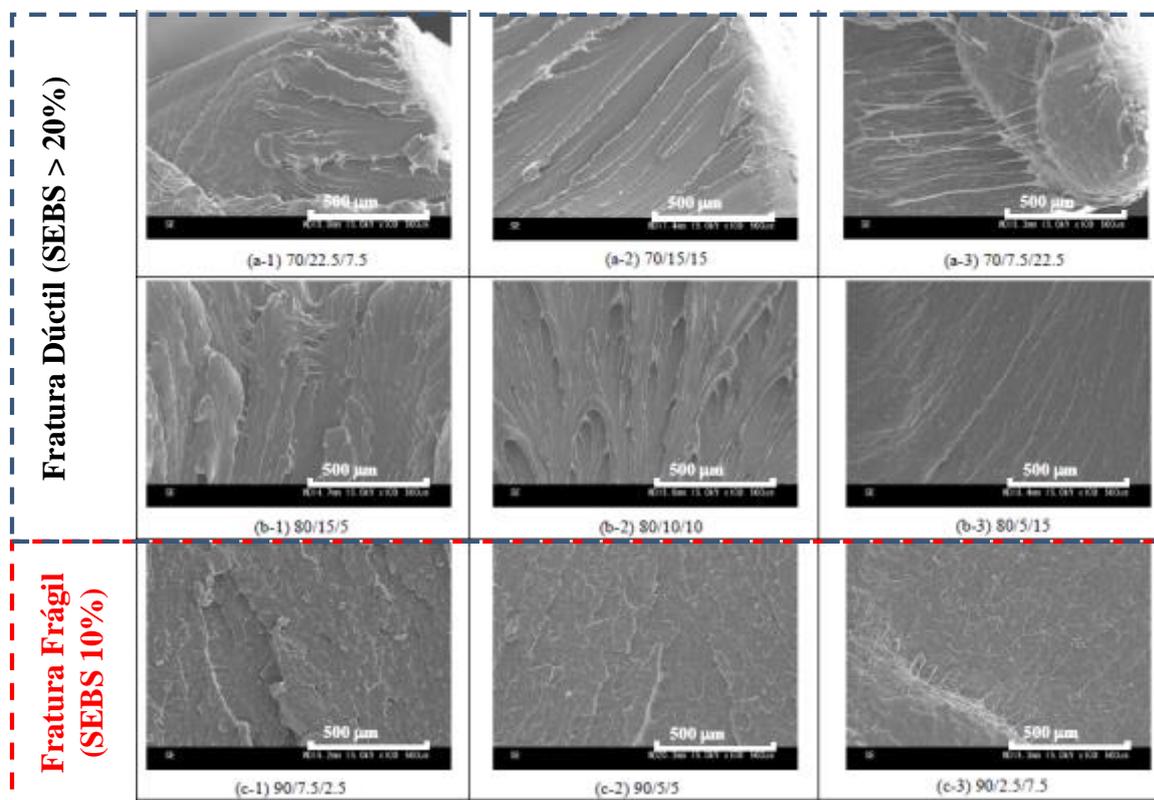


Figura 21 - Micrografias (MEV) das superfícies fraturadas em diferentes composições de blendas (PP/SEBS). Composição determinada pela PP/ SEBS A / SEBS B. Taxa de deformação (100 s-1)  
Fonte: Autor adaptado de Hiroyuki, 2008.

Em todas as blendas tenacificadas com elastômeros, a principal consequência indesejada (efeito) está relacionada com a redução da rigidez do material em relação ao polímero original. Para compensar a perda de rigidez de polímeros tenacificados, cargas minerais em escala nanométrica, como a argila montmorilonita, podem ser adicionadas a estes materiais. Portanto, o próximo tópico tratará, sucintamente, sobre a mistura entre nanocarga e matrizes poliméricas, ressaltando conceitos e as melhorias de desempenho que tais materiais podem apresentar.

## **2.5 Nanocompósitos de matriz polimérica**

Os nanocompósitos são uma classe de compósitos constituída por uma fase inorgânica que está dispersa em escala nanométrica em uma matriz polimérica. Esta classe de materiais começou a ser estudada na década de 80 pelo Laboratório de Pesquisa da Toyota com o desenvolvimento de nanocompósitos de poliamida e argila (PAIVA, 2008). A uniforme dispersão da nano carga na matriz polimérica produz uma grande área de interação interfacial, o que atribui uma característica peculiar do nanocompósito e o diferencia de um compósito convencional. O interesse na produção de nanocompósitos poliméricos advém de melhores propriedades mecânicas, térmicas, de barreira (impermeabilidade a gases), retardância à chama, e flexibilidade de processamento quando comparados a matriz pura e aos compósitos convencionais (ANADÃO, 2008). O emprego de quantidades mínimas desses materiais inorgânicos (<5% em massa) como fase dispersa em polímeros, já são suficientes para promover aumento nas propriedades, uma vez que os compósitos convencionais requerem quantidade de 30 a 40% de reforço. A Figura 22 exemplifica a proporção de mistura comparativa entre os nanocompósitos e compósitos convencionais, comprovando que a incorporação de uma carga inorgânica em percentuais bem inferiores é suficiente para obter o mesmo incremento de rigidez do material em comparação com a sua matriz pura. (PAUL; ROBESON, 2008)

As nanocargas são classificados em função do número de dimensões em escala nanométrica da partícula inorgânica, tal como: a) Três dimensões em escala nanométrica: partículas na forma esferoidal; b) Duas dimensões nanométrica: Nano tubo carbono/Whiskers; c) Uma dimensão nanométrica: partículas em camada de silicato (lamelas).

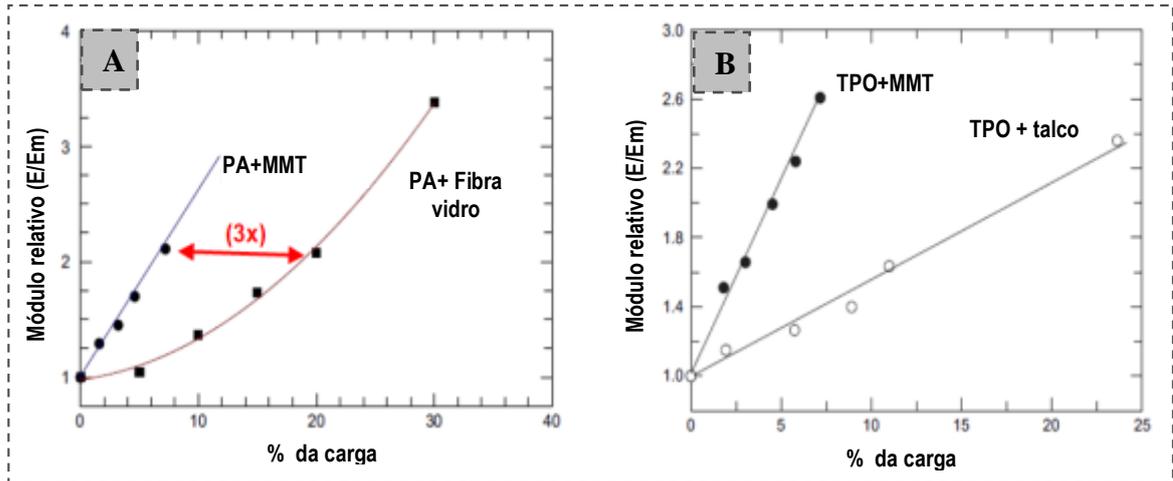


Figura 22 - a) Comparação do módulo de elasticidade (relativo à matriz) reforçado com argila MMT versus fibra de vidro para matriz PA6. b) comparação do módulo de elasticidade relativo entre nanocompósitos com argila MMT versus talco em uma matriz TPO.

Fonte: Autor adaptado de Paul; Robeson, 2008, p.3193

### 2.5.1 Estrutura da argila montmorilonita (MMT)

As partículas inorgânicas (minerais) mais utilizadas na preparação de nanocompósitos poliméricos pertencem ao grupo das argilas esmectíticas, com destaque para a argila montmorilonita (MMT), cuja razão de aspecto é bastante elevada (relação entre comprimento versus largura). Apresenta boa capacidade de delaminação somada à alta resistência a solventes e estabilidade térmica necessária aos processos de polimerização e de extrusão. Tais fatores levaram à sua popularização como carga para nanocompósitos com eficácia comprovada. A MMT apresenta partículas com morfologia lamelar, com lados da ordem micrométrica e espessura de até um nanômetro. Pertence ao grupo dos filossilicatos 2:1, cujas placas são caracterizadas por estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas conforme Figura 23 (ANADÃO, 2011). O empilhamento dessas placas é regido por forças apolares fracas e por forças de van der Waals. A montmorilonita em seu estado natural tem caráter hidrofílico e para haver uma boa dispersão em matrizes poliméricas apolares é necessário torná-la organofílica através de um processo de modificação superficial, onde são trocados os cátions de sódio ( $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$ ) presentes em lacunas (também chamadas de galerias) existentes entre as camadas estruturais, por cátions orgânicos, na grande maioria de sais quaternários de amônio (sufactantes catiônicos) de cadeias longas, que expandem a distância entre as galerias facilitando assim a incorporação das cadeias poliméricas (OLIVEIRA, 2007; PAIVA, 2008).

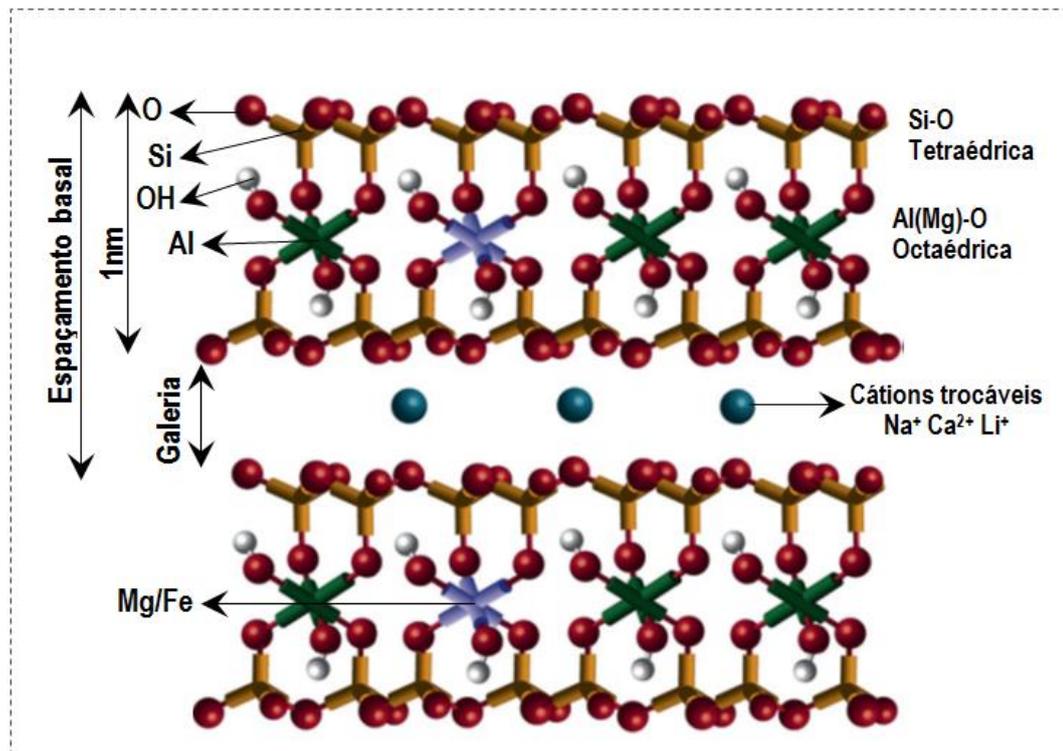


Figura 23 - Representação esquemática da estrutura da montmorilonita.  
Fonte: Paiva; Morales; Dias 2008

A técnica de troca de íons consiste basicamente em dispersar a argila em água quente, adicionar o sal quaternário de amônio previamente dissolvido e manter em agitação em determinado período, lavar para retirar o excesso de sal que não reagiu, filtrar, secar e desagregar o material obtido. Um esquema da síntese de argilas organofílica pela técnica de troca de cátions está na Figura 24. (PAIVA, 2008). Essa modificação estrutural permite que ocorra intercalação e/ou esfoliação devido à compatibilização entre as fases das lamelas inorgânicas de argila e a matriz polimérica orgânica. Outro aspecto importante deste processo é o decréscimo das interações entre as próprias camadas do argilomineral fazendo com que a intercalação das cadeias poliméricas e a delaminação da argila seja facilitada (FREITAS, 2014).

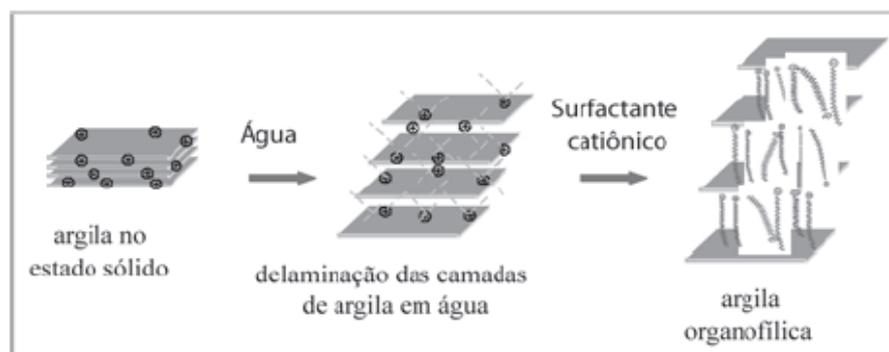


Figura 24 - Esquema de troca de cátions em argila.  
Fonte: Paiva

Recentes pesquisas científicas descrevem o mecanismo de esfoliação que pode ocorrer durante o processo de fusão (mistura do estado fundido) e como os detalhes do equipamento de mistura e condições de processamento alteram o nível de dispersão das camadas de argila na matriz polimérica. Conceitualmente, as partículas de argila organofílica possuem tamanho micrométrico e consistem em plaquetas empilhadas e agregadas. As tensões impostas durante a mistura em fusão podem romper os agregados e diminuir o empilhamento das plaquetas em tamanhos menores (PAUL; ROBESON, 2008). No entanto, existe um limite deste afinamento da argila que pode estar dispersa em função das forças mecânicas. Se o polímero e a argila organofílica apresentarem uma “afinidade termodinâmica”, o contato entre eles pode aumentar por descamação das plaquetas provenientes dessas pilhas, até que, dado o tempo suficiente no dispositivo de mistura, todas as plaquetas poderão ser individualmente dispersas. A Figura 25 e Figura 26 ilustram a estrutura básica e o mecanismo de esfoliação respectivamente.

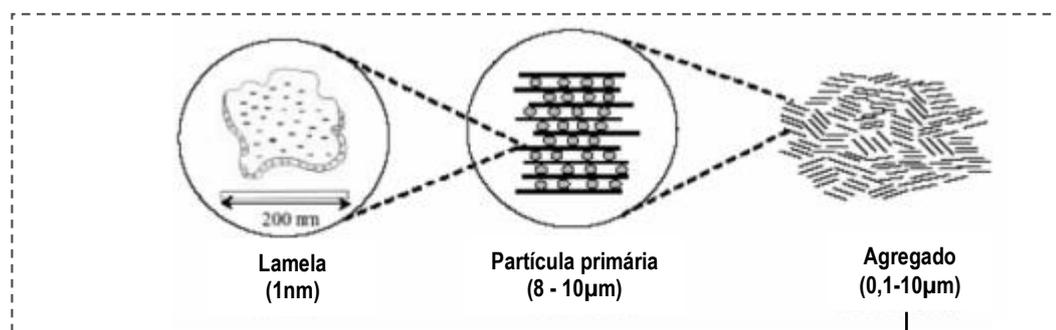


Figura 25 - Estrutura básica da argila.  
Fonte: adaptado de Paul; Robeson, 2008.

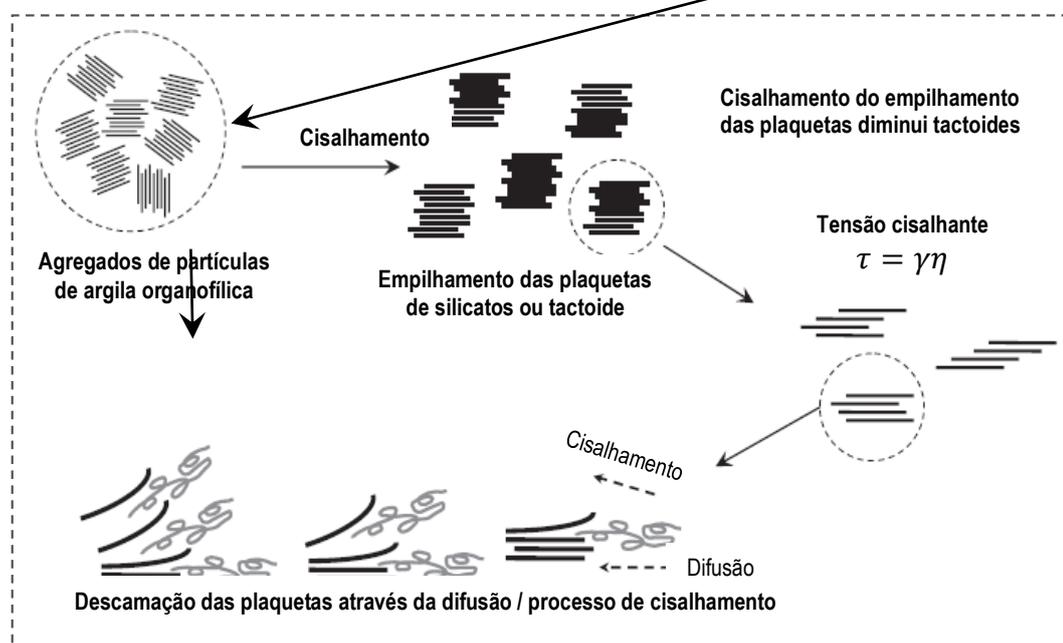


Figura 26 - Mecanismo de dispersão e esfoliação da argila organofílica no processamento no estado fundido  
Fonte: Autor, adaptado de Paul; Robeson, 2008.

## 2.5.2 Morfologia e estruturas dos nanocompósitos

As propriedades finais dos nanocompósitos estão relacionadas com o nível de dispersão e intercalação da matriz polimérica com as lamelas ou camada da argila. As misturas de um polímero fundido com as argilas lamelares podem apresentar três principais tipos de estruturas conforme ilustrados na Figura 27 e definidos abaixo (VIKAS, 2009):

- Estrutura floculada:** As camadas de silicato estão comprimidas, algumas vezes floculadas devido à interação entre os grupos hidroxilas do silicato, ou seja, as cadeias poliméricas não intercalam as camadas de argila levando à obtenção de propriedades similares às de um compósito convencional;
- Estrutura intercalada:** A inserção da matriz polimérica na estrutura do silicato ocorre de forma regular cristalograficamente, alternando camadas de argila e cadeias do polímero;
- Estrutura esfoliada:** As camadas individuais da argila são aleatoriamente separadas em uma matriz polimérica contínua em uma distância média que depende da carga da argila. Esta morfologia maximiza as interações polímero-argila e leva a significativas melhorias nas propriedades físicas e mecânicas.

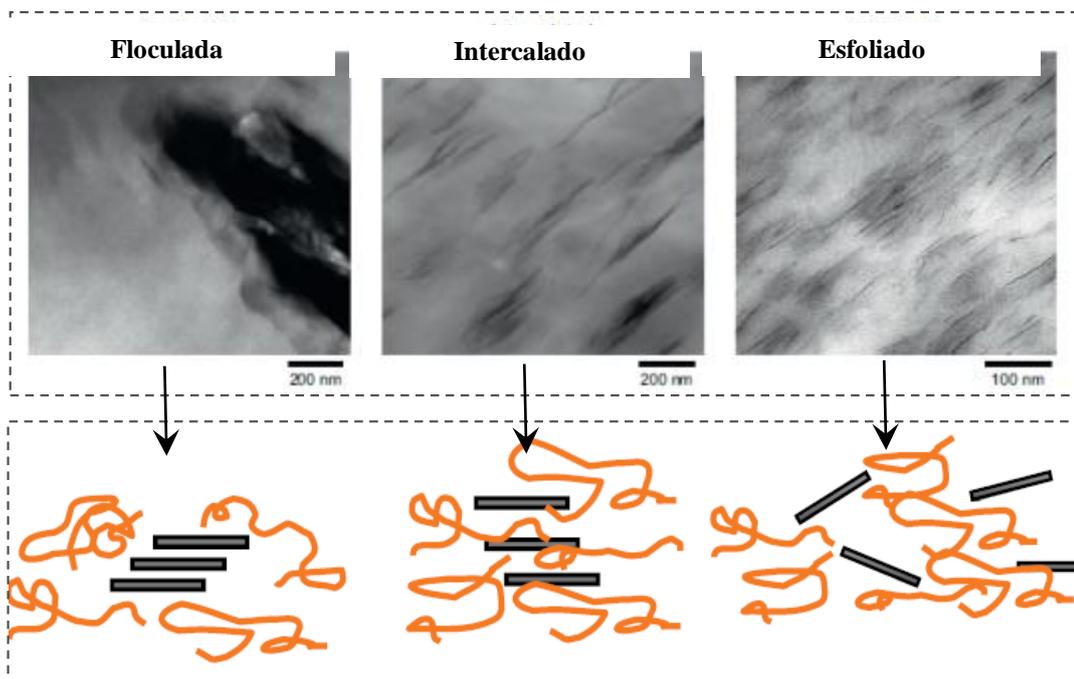


Figura 27 - Ilustração esquemática dos estados de dispersão da nano argilas em matrizes poliméricas, correlacionado com a imagem de MET.

Fonte: Autor, adaptado de Paul; Robeson, 2008

A maioria dos nanocompósitos poliméricos apresentam uma mistura de aglomerados menores com parcial intercalação-esfoliação, devido a grande anisotropia do argilomineral, com dimensões laterais que variam de 100 até 1000nm e da aderência interfacial (BOUSMINA, 2005).

O tipo de extrusora e a configuração da rosca são fatores importantes para obter uma boa dispersão da argila organofílica. Um maior tempo de residência na extrusora favorece uma melhor dispersão. Em alguns casos, uma viscosidade elevada também é favorável para a dispersão em função da alta tensão que pode ser imposta à partícula de argila. Outro fator importante está relacionado à localização e sequência que a argila é introduzida na extrusora (PAUL; ROBESON, 2008). Entretanto, o fator chave para a interação polímero-argila está relacionado com a afinidade que os segmentos do polímero têm com a superfície do silicato. Atualmente, diversas matrizes poliméricas como poli(metacrilato de metila), poliamida, polietileno, polipropileno, poliestireno, poli(cloreto de vinila), entre outras são empregadas na preparação de nanocompósitos com argilas para aplicações nas áreas automobilística, de embalagens, médica, de filmes anticorrosivo, de materiais têxteis e outros (PAIVA, 2008) .

## **2.6 Nanocompósitos de PP/SEBS/MMT**

Historicamente, a incorporação de diferentes cargas (compósitos convencionais) é um método amplamente utilizado para melhorar a rigidez do PP. A substituição das cargas convencionais por cargas de ordem nanométrica promoveu um novo impulso tecnológico, com resultados promissores relacionados ao aumento da resistência da tensão e módulo de Young, mesmo em pequenas quantidades de carga (PANAITESCU, 2011). O nanocompósito constituído por polipropileno PP/argila montmorilonita MMT tem se tornado atrativo na fabricação de componentes automotivos (VULUGA, 2012). Recentes estudos em nanocompósitos de PP indicaram a forte influência do nível de dispersão e da adesão interfacial entre a argila organofílica e a matriz polimérica para as características de rigidez e tenacidade (PANAITESCU, 2011). Em geral, é difícil obter uma boa dispersão da argila MMT com o PP devido ao forte aspecto de hidrofobicidade da matriz. As Poliolefinas (polímeros apolares) não têm atração com a superfície do silicato (argila), e mesmo sob as melhores circunstâncias de processamento, a estrutura de esfoliação da argila em uma matriz de polipropileno é inferior quando comparado com as condições de esfoliação obtido nos polímeros polares, como as poliamidas e poliuretanos. (PAUL; ROBESON, 2008). Verificou-se ainda que uma pequena quantidade de poliolefinas que tenha sido ligeiramente enxertado com anidrido maleico (1% MA) pode atuar como um agente de compatibilização muito eficaz

para a dispersão de argila na matriz das poliolefinas (PAUL; ROBESON, 2008). Este tipo de compatibilização permitiu o avanço de tais nanocompósitos em aplicações comerciais, particularmente no mercado automotivo.

Conforme explorado anteriormente, a incorporação de uma fase elastomérica em uma matriz de polipropileno é um mecanismo efetivo para a melhoria da tenacidade e resistência ao impacto do PP, mas que trazem como consequência a redução da rigidez e resistência (RANJABAR, 2013). Neste contexto, a incorporação de argila (MMT) na blenda polimérica (PP/SEBS) poderia promover um balanço entre a rigidez e tenacidade do PP através do controle da proporção de mistura da fase elastomérica (SEBS) e da argila (MMT). Somente poucos estudos (artigos) avaliaram o efeito da adição de argila organofílica em blendas de PP/SEBS nas propriedades mecânicas e morfológicas. (PANAITESCU, 2012).

Segundo MAE et al. (2008), observou-se que a incorporação de 6% nanosílica em blendas constituídas de PP/SEBS (70/30%), promoveu um incremento no módulo de Young quando as partículas nanométricas estavam localizadas fora do domínio do SEBS. Observou-se também que o aumento de tenacidade ocorreu na condição morfológica em que as nano partículas estavam localizadas dentro do domínio SEBS, promovendo um mecanismo de fratura dúctil (MAE et al., 2008).

Panaiteescu et al. (2011), avaliaram o efeito da incorporação do SEBS contendo 1% de anidrido maleico nas propriedades mecânicas e morfológica em nanocompósitos de polipropileno (PP) com Nanosílica (NS) com diâmetro médio das partículas de 15nm. Foram preparadas diferentes composições de mistura dos materiais, tais como: (PP/NS-5, PP/NS-5/SEBS-5, PP/NS-5/SEBS-10) e comparado com o PP puro. Os resultados indicaram um maior nível de tensão de escoamento, ruptura e módulo com a incorporação de 5% do NS no PP, melhorando assim a rigidez do material. A incorporação do SEBS no nanocompósito PP/NS-5 provocou pequeno decréscimo no módulo e tensão de escoamento e um aumento considerável no alongamento, e na tenacidade do material. Este comportamento é acentuado quando a proporção do SEBS aumenta de 5% para 10%. Simultâneo incremento de rigidez e tenacidade do nanocompósito foi obtido na condição de P/NS-5/SEBS-5. A Figura 28 demonstra as variações de ductilidade e tenacidade obtida através da curva tensão-deformação em função das diferentes composições.

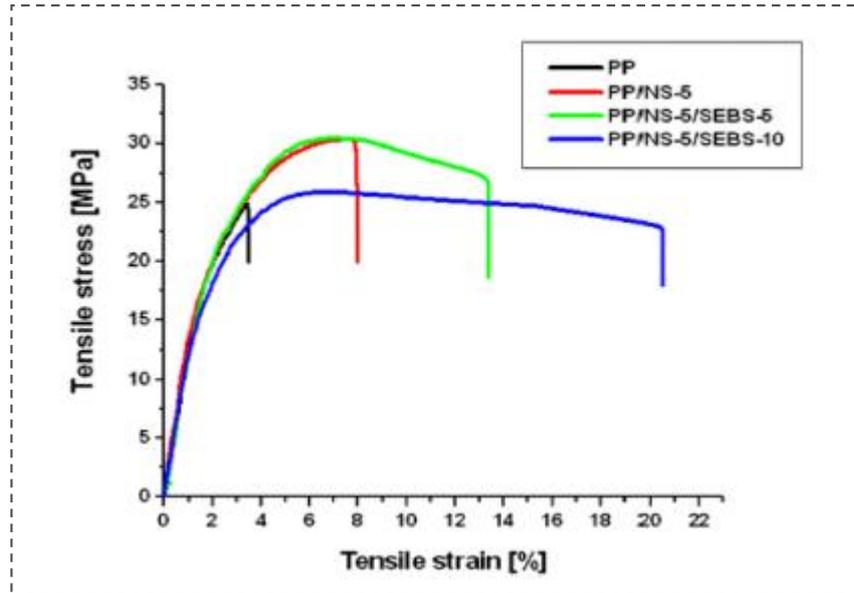


Figura 28 - Curva tensão - deformação das diferentes composições do compósito  
Fonte: Panaitescu, 2011

Tjonget et. al. (2008) avaliaram os efeitos da adição da argila organofílica na morfologia da blenda de PP/SEBS-*g*-MA. O resultado de DRX mostrou uma larga distância entre as camadas de argila, indicando uma intercalação das galerias da argila com as cadeias poliméricas PP/SEBS-*g*-MA. Foi obtido um aumento significativo da resistência ao impacto (dobro), uma vez incorporado 2% de argila em uma blenda contendo PP com 20% SEBS.

Rajbar et al. (2013) avaliaram o balanço entre rigidez e tenacidade de nanocompósitos constituído por PP/SEBS-*g*-MA/MMT, variando as proporções do SEBS (5, 10 e 15%) e da argila MMT (1, 3 e 5 phr). Foi observado um decréscimo do limite de tensão de escoamento (LTE) em função do aumento da concentração do SEBS-*g*-MA, em função da própria natureza elastomérica do SEBS. No entanto, a incorporação da argila MMT exibiu acréscimo do LTE, mas este comportamento foi flutuante em função da concentração do MMT, de modo que a proporção de mistura com até 3% de MMT trouxe um acréscimo do LTE, porém em proporções  $\geq 5\%$  MMT houve um decréscimo do LTE. Este comportamento pode ser explicado pelo nível de esfoliação e ou intercalação do MMT, onde a concentração de MMT  $\geq 3\%$  na blenda PP/SEBS pode ocasionar aglomeração e separação, e desta forma reduzir o LTE. Os resultados de XRD e MET indicaram um alto grau de esfoliação para os compósitos contendo 15% SEBS e 3% de MMT. A Figura 29 contém as imagens MET da estrutura morfológica de dois nanocompósitos contendo PP-85/SEBS15 com diferente concentração do MMT de 3% e 5% respectivamente (RAJBAR, 2013).

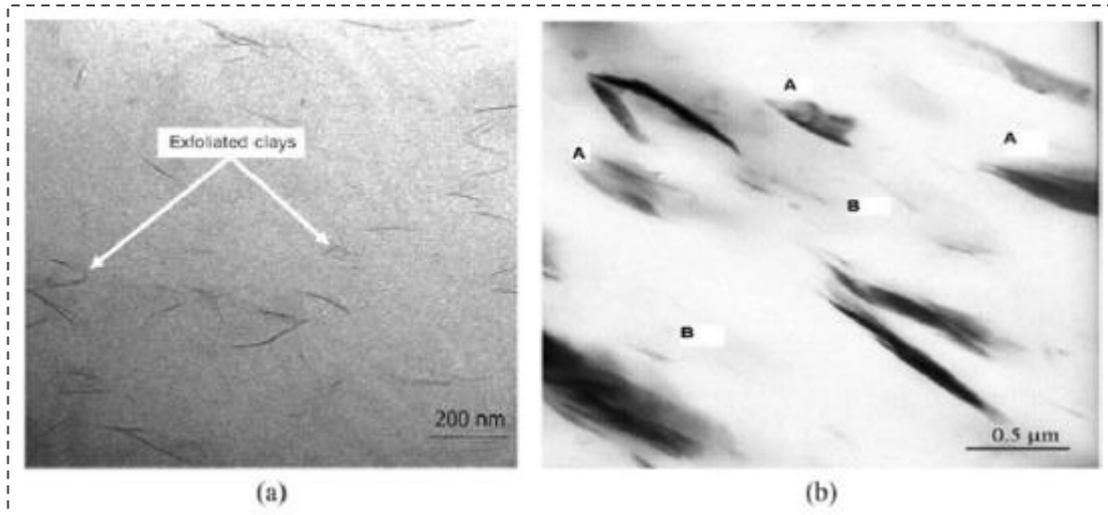


Figura 29 - Análises de MET: a) PP85%/SEBS15% + MMT3% com alto nível de esfoliação. b) PP85%/SEBS15% + MMT5% com uma estrutura intercalada das camadas de silicato na matriz polimérica  
 Fonte: Autor, adaptado de Ranjbar et. al., 2013

Su, (2009, p.1074) estudaram nanocompósitos de PP/SEBS, argila organofílica, contendo 15% em massa de SEBS. Os resultados indicaram que as camadas da argila ficaram na sua maioria intercalada e parcialmente esfoliada na morfologia do nanocompósito, e que as cadeias poliméricas do SEBS podem facilmente intercalar as camadas de argila organofílica e expandir o espaçamento basal. Eles sugerem um efeito sinérgico entre o SEBS e a argila organofílica como responsável pelo balanço de rigidez e tenacidade do nanocompósito ternário.

## 2.7 Polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MA)

Uma ampla gama de estratégias tem sido empregada para aumentar o nível de esfoliação em nanocompósitos obtidos pelo método de intercalação no estado fundido. Dentre estas estratégias, destaque-se as condições de processamentos utilizadas em equipamentos convencionais e o uso de polipropileno enxertado com pequenas quantidades de monômeros polares como compatibilizantes, sendo o polipropileno enxertado com anidrido maleico (PPgMA) o compatibilizante mais utilizado (CASTEL, 2012).

A não polaridade do polipropileno é responsável pela baixa capacidade em estabelecer interações moleculares com demais polímeros e pouca afinidade com a argila, o que torna necessário em alguns casos a introdução de uma pequena quantidade de grupos polares na cadeia do polímero. O anidrido maleico (MA) é a molécula polar mais comumente utilizada na funcionalização do polipropileno e de outras poliolefinas devido à alta reatividade do grupo

anidrido e a estabilidade térmica dos produtos obtidos. A estrutura do monômero anidrido maleico (MA) apresenta ligações conjugadas C=C e C=O que podem participar de reações químicas juntas ou separadas (FIEGENBAUM, 2007 e LIBIO, 2011). As estruturas químicas do anidrido maleico (MA) e a reação de graftização do PP-g-MA estão mostradas na Figura 30.

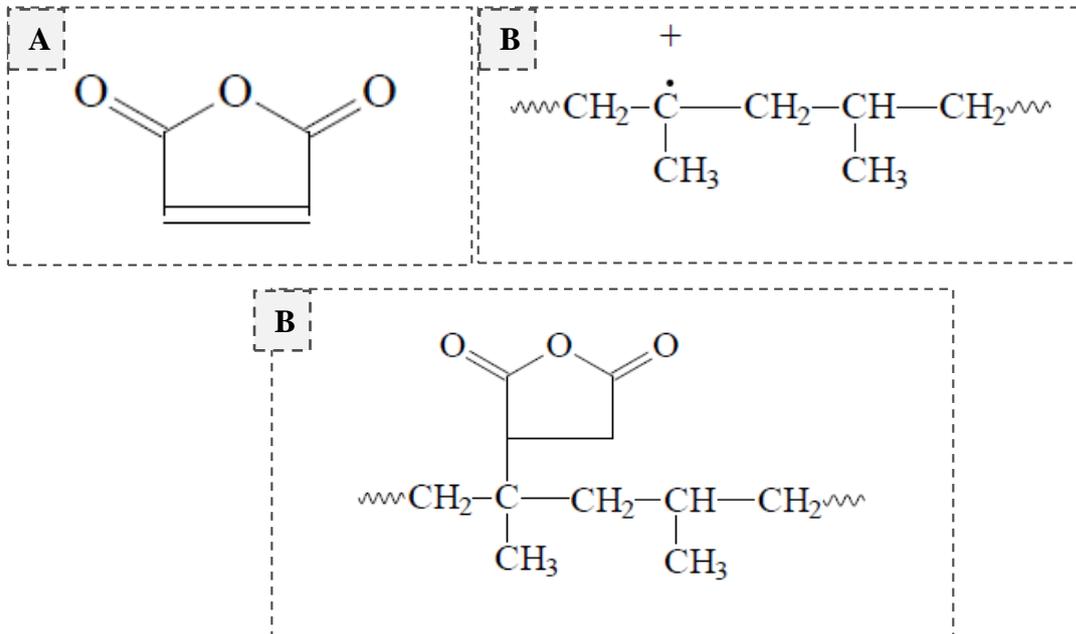


Figura 30 - a) estrutura química do Anidrido maleico; b) Estrutura química do PPgMA  
Fonte: Autor

## 2.8 Influências da sequência de processamento de blendas / compósitos

Prakashan et. al. (2008) indicaram que o protocolo estabelecido para a sequência de processamento (mistura) influenciou a dispersão morfológica de um compósito ternário constituído por uma matriz polimérica de polipropileno (PP), uma fase dispersa do elastômero de polidimetilsiloxano (PDMS, também denominado como um tipo de silicone) e nano partícula de sílica SiO<sub>2</sub>, com conseqüente impacto (alterações) nas propriedades mecânicas do material.

O processamento realizado em uma única sequência resultou em uma dispersão predominantemente separada do elastômero (PDMS) e da argila (SiO<sub>2</sub>) na matriz de PP, com a ocorrência de uma fina banda das nano partículas ao entorno do domínio elastomérico, sendo que algumas delas formaram o encapsulamento dentro do domínio PDMS. As amostras produzidas em duas etapas de processamento, onde as nano argilas foram incorporadas na segunda (última) etapa, resultou em uma morfologia com predominância de encapsulamento da argila (SiO<sub>2</sub>) pelo domínio do PDMS. O terceiro protocolo de mistura, na qual envolveu a adição da fase elastomérica (PDMS) na segunda etapa de processamento, resultou na dispersão morfológica

predominante separada do PDMS e da argila ( $\text{SiO}_2$ ) na matriz de PP. A Figura 31, demonstra o efeito das diferentes morfologias estabelecidas pela sequência de processamento (mistura) do nanocompósito quanto ao módulo de tração e a resistência ao impacto.

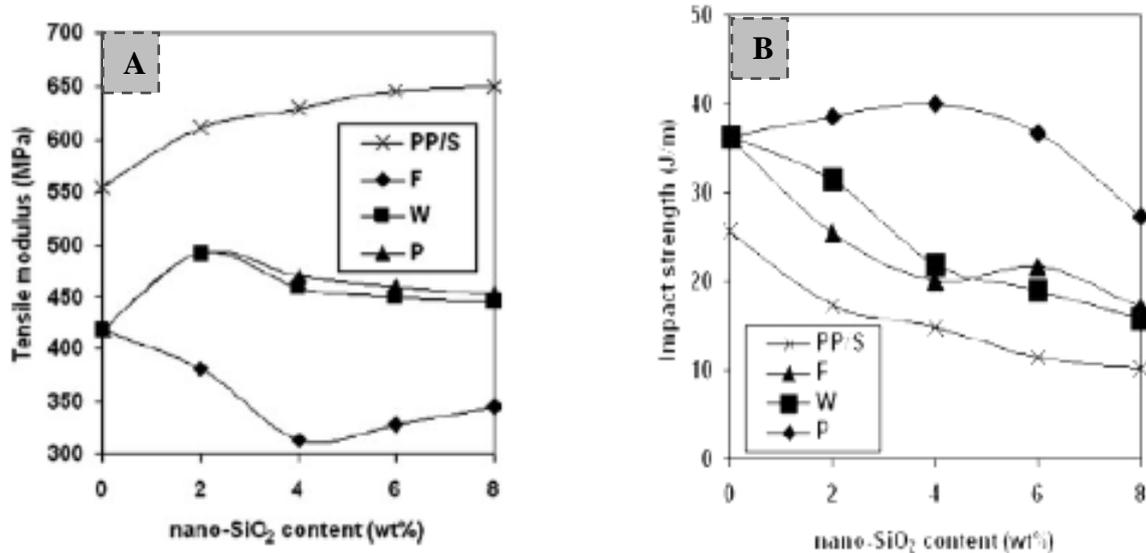


Figura 31: Propriedade mecânicas em função da sequência de mistura no estado fundido

- Modulo do compósito (PP/PDMS/SiO<sub>2</sub>) em função da concentração da nano sílica e diferentes sequências de mistura no processamento.
- Resistência ao impacto do compósito em função da concentração das nano sílica / diferente sequência de mistura no processamento.

Fonte: Autor, Adaptado de Prakashan, 2008

Nota:

Série F: 2 etapas de processamento, onde a argila foi incorporada na segunda (última) etapa.

Série W: O processamento realizado em uma única sequência

Série P: 2 etapas de processamento: Adição da fase elastomérica (PDMS) na segunda etapa.

PP/S: Blenda referencial composta por PP/PDMS (sem a adição da argila nanométrica)

A Figura 32 refere-se à micrografia (MEV) da superfície fraturada das amostras do compósito ternário contendo a mesma concentração dos materiais, mas processado em diferentes sequências de mistura. Os autores correlacionaram as diferentes morfologias, com o mecanismo de deformação/fratura. O processamento feito em duas etapas, na qual a adição da fase elastomérica (PDMS) ocorreu na última etapa de mistura (série P), apresentou um mecanismo de deformação por bandas de cisalhamento em função do alongamento do domínio elastoméricos, o que propiciou o melhor desempenho quanto à resistência ao impacto.

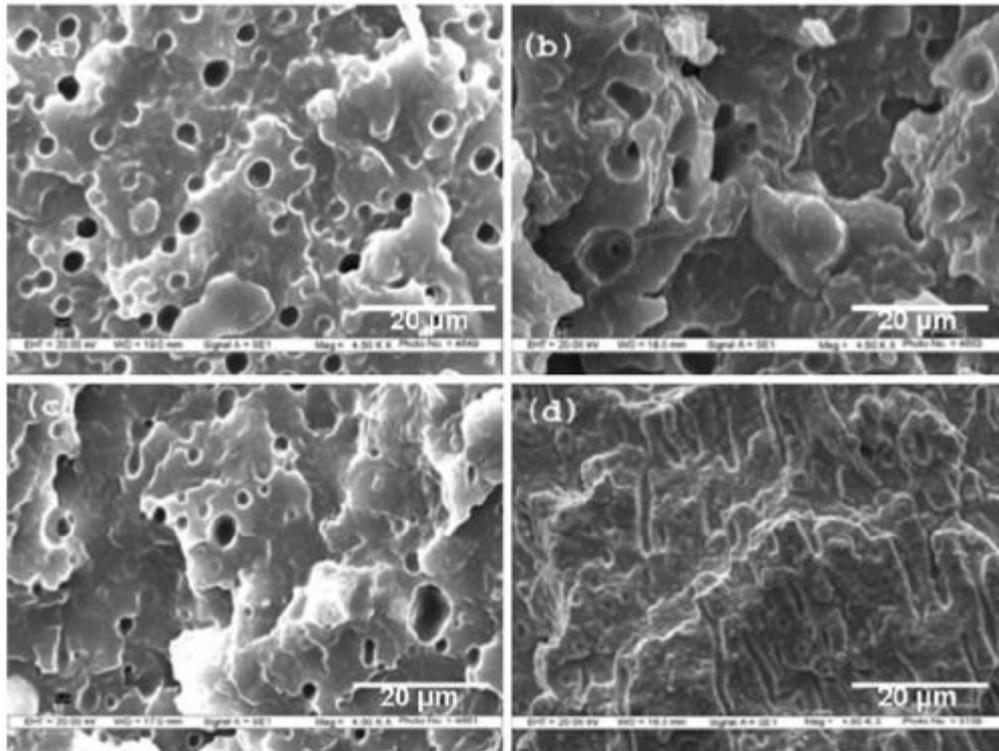


Figura 32 - Micrografia (MEV) da superfície fraturada –impacto do compósito (PP/PDMS-20/SiO<sub>2</sub>-4)

- a) Micrografia da blenda (PP/PDMS-20): indica fratura através de fronteiras do domínio elastoméricos. Provável desprendimento na interface matriz de elastômero facilitou a propagação de fissuras.
- b) Micrografia do compósito – série F: Indica a presença de grandes espaços vazios, devido à retirada de grandes domínios de elastômero encapsulados durante fratura.
- c) Micrografia do compósito – série W: indicou uma fratura frágil através de domínios de elastômero.
- d) Micrografia do compósito – série P: deformação por bandas de cisalhamento que conduz ao alongamento dos domínios de elastoméricos

Notas:

Série F: Duas etapas de processamento, onde as nano argilas foram incorporadas na segunda (ultima) etapa

Série W: O processamento realizado em uma única sequência

Série P: Duas etapas de processamento, onde adição da fase elastomérica (PDMS) na segunda etapa.

Fonte: Autor, adaptado de Prakashan, 2008, p.1467

Não foram identificados artigos ou publicações científicas sobre a potencial influência da sequência de mistura no processamento do nanocompósito de PP/SEBS/MMT com ou sem agente compatibilizante nas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo os materiais e métodos utilizados neste trabalho serão apresentados

#### 3.1 Materiais

Neste trabalho foram utilizados quatro materiais com características e funções distintas, para melhor avaliar a influência da sequência do processamento do compósito nas suas propriedades de engenharia. Segue as especificações dos materiais conforme dados fornecidos por cada fabricante, ou seja, discriminada na respectiva (*data sheet*):

- a) Termoplástico: Polipropileno (PP) H503 (Subfamília: Homopolímero Isotático) de baixo índice de fluidez IF = 3,5g/10min (à 230°C/2,16kg), produzido pela Braskem. O PP H503 apresenta de modo geral uma excelente processabilidade com boa estabilidade do fundido, bom balanço rigidez/impacto e baixa transferência de odor e sabor. H503 possui uma densidade de 0,905g/cm<sup>3</sup> a 23°C, uma temperatura de fusão de 165°C - 175°C e tensão de escoamento de 35MPa.
- b) Agente compatibilizante: Polipropileno graftizado com anidrido maleico (PPgMA) (Polybond3200) produzido pela Crompton-UniroyalChemical. Apresenta concentração de 1% em massa de anidrido maleico, densidade de 0,91g/cm<sup>3</sup> a 23°C, índice de fluidez de 115 g/10min à (190°C/2,16kg) e uma temperatura de fusão de 157°C incorporado em uma matriz polimérica de PP. Rastreabilidade do lote do fabricante: AW8E19X000.
- c) Elastômero Termoplástico (TPE): Copolímero tribloco de estireno-b-(etileno-co-butileno)-b-estireno (SEBS), sob a codificação G1657, produzido pela Kraton. O Kraton G1657 apresenta uma relação de estireno/borracha de 13/87. Apresenta um índice de fluidez de 22g/10 min (à 230°C/5kg), gravidade específica de 0,90 g/cm<sup>3</sup>, tensão de escoamento 3.400 psi e temperatura de fusão de 165°C. Rastreabilidade do lote fabricante: 08NBL1019.
- d) Argila manométrica: Argila Montmorilonita organicamente modificada (MMT) com sal quaternário de amônio (95 meq/100g de argila), produzido pela Southern Clay Minerals sob o código Cloisite 20. Apresenta densidade 0,118 g/cm<sup>3</sup> (23°C), gravidade específica de 1,77 g/cm<sup>3</sup> e a seguinte distribuição do tamanho de partículas: ≤2,0µm=10%; ≤ 6,0µm=50%; ≤13µm=90%. Rastreabilidade do lote fabricante: PPMKM6100CD87762.

## 3.2 Métodos

São apresentados a sequência de processamento e o método de preparação de amostras

### 3.2.1 Processamento: Sequência de processamento e formulação do compósito

Inicialmente, foi estabelecido o processamento de oito formulações (variáveis), que foram classificadas em dois grupos de análise, como segue:

- a) Grupo A: É composto por quatro codificações de amostras (combinação da formulação do compósito versus a sua sequência de processamento), com o objetivo de avaliar a influência da adição de argila manométrica (MMT) na blenda polimérica de referência (PP/SEBS), bem como, o efeito que a sequência de processamento na extrusão do compósito (*grânulo*) pode ocasionar nas propriedades mecânica, térmica e morfológica. Esta sequência de processamento pode ser realizada em única etapa (todos os materiais juntos), ou duas etapas distintas através da incorporação da argila MMT com uma fase da blenda, criando assim uma pré-mistura, para posterior extrusão com a segunda fase remanescente da blenda e vice versa;
  
- b) Grupo B: É composto por quatro codificações de amostras (combinação quanto à formulação do compósito versus a sua sequência de processamento), com os mesmos objetivos estabelecidos e já discriminados no grupo anterior. A única variável que difere do grupo A, é a presença de agente compatibilizante (PPgMA) tanto na blenda de referência, como nos compósitos produzidos através da adição da argila nanométrica MMT. Portanto, os resultados obtidos tanto nas propriedades mecânica, térmica e morfológica poderão ser comparados com o grupo de A, avaliando assim, a influência isoladamente do agente compatibilizante nos resultados obtidos.

Para melhor visualização das amostras contidas nos gráficos e tabelas, foi estabelecida uma codificação de cada material, representado pelas respectivas letras abaixo;

<b>P</b> =	Polipropileno (PP)
<b>M</b> =	Argila Montmorilonita organicamente modificada (MMT)
<b>A</b> =	Polipropileno graftizado com anidrido maleico (PPgMA)
<b>S</b> =	Estireno – (etileno-co-butileno) – estireno (SEBS)

A codificação de cada compósito correlacionando os materiais processados e as respectivas sequências de processamento na extrusão estão discriminadas na Tabela 5 e as proporções de mistura estão discriminadas na Tabela 6.

Tabela 5 - Codificação dos compósitos versus composição de mistura e sequência de processamento

Grupo	Codificação	PPgMA	MMT	PP	SEBS	Sequência de mistura na extrusão	Seq.
A	PS	0	0	1	1	PP/SEBS	1
	PSM	0	1	1	1	PP/SEBS/MMT	1
	PM-S	0	1	1	1	{PP/MMT}.....+SEBS	2
	SM-P	0	1	1	1	{SEBS/MMT}.....+PP	2
B	PSA	1	0	1	1	PP/SEBS/PPgMA	1
	PSMA	1	1	1	1	PP/SEBS/MMT/PPgMA	1
	PMA-S	1	1	1	1	{PP/MMT/PPgMA}.....+SEBS	2
	SMA-P	1	1	1	1	{SEBS/MMT/PPgMA}.....+PP	2

Fonte Autor.

Notas:

{ } Primeira etapa de mistura na extrusão realizada com os materiais contidos dentro do colchete

+ Segunda etapa de mistura na extrusão com a adição do material remanescente (após +)

0 Não contem o material correspondente na formulação da blenda ou compósito

1 Contém o material correspondente na formulação da blenda ou compósito

Tabela 6 - Formulação percentual de mistura de cada compósito e blenda referencial.

Código Amostras	PP (wt%)	SEBS (wt%)	PPgMA (% <sup>b</sup> )	MMT (% <sup>b</sup> )
PS	80	20	0	0
PSM	80	20	0	3
PM-S	80	20	0	3
SM-P	80	20	0	3
PSA	80	20	3	0
PSMA	80	20	3	3
PMA-S	80	20	3	3
SMA-P	80	20	3	3

Fonte: Autor.

Nota: (b) Porcentagem sob a blenda de referência PP/SEBS

Com base na literatura científica, a proporção de mistura do PP e SEBS que compõem a blenda referencial foram estabelecidas na condição em que melhor favorece o balanço entre a rigidez e tenacidade do material. Segundo Bassani (2001), o balanço de rigidez e tenacidade do material foi obtido na proporção de PP80% e SEB20%.

### 3.2.2 Preparação, extrusão e injeção do compósito.

A argila organicamente modificada (MMT) passou por um processo de secagem à 100°C por pelo menos 24 horas, para assegurar eliminação de umidade. Este processo de secagem é importante, devido à característica higroscópica da MMT. Os demais materiais (PP / SEBS / PPgMA) foram disponibilizados em *grânulos* pelo fabricante e não passaram por nenhum processo preparatório antes da extrusão. Antes da alimentação no funil da extrusora, os materiais foram misturados manualmente utilizando-se um saco plástico. Foi estabelecida uma agitação manual de 5 minutos para propiciar uma dispersão homogênea da mistura antes da extrusão.

As formulações dos compósitos foram extrudadas conforme sequência de processamento previamente estabelecido, em uma extrusora corrotacional de rosca dupla, com o diâmetro  $D = 16$  mm e a razão de comprimento sobre diâmetro,  $L/D = 25$ . O modelo da extrusora é o Thermocientific Haake Rheomex PTW 16 (vide Figura 33). Os parâmetros de processos estabelecidos na extrusora foram fixados para todas as formulações e ou sequências de processamento. A rotação da rosca dupla, velocidade de alimentação da mistura (% da rotação da rosca) e o perfil das temperaturas, foram selecionados de modo que o torque resultante da extrusão não ultrapasse uma faixa de 50Nm (limitação extrusora). Estes parâmetros estão discriminados na Tabela 7

Tabela 7 - Parâmetros do processo de extrusão

<b>Parâmetros de extrusão</b>	<b>Valores</b>
Rotação da rosca principal	200 rpm
Rotação de alimentação (% sob rpm)	6,4%
Zona de aquecimento 1 (início)	200°C
Zona de aquecimento 2	200°C
Zona de aquecimento 3	200°C
Zona de aquecimento 4	200°C
Zona de aquecimento 5	200°C
Zona de aquecimento 6 (fim)	195°C
Temperatura do bico	210-213°C
Torque	29 à 46Nm

Fonte: Autor



Figura 33 - Extrusora modelo Haake Rheomex PTW 16  
Fonte: Autor

A Figura 34 apresenta a mistura no funil da extrusora e o compósito extrudado.



Figura 34 - a) Mistura no funil alimentador da extrusora / b) compósito extrudado  
Fonte: Autor

O material extrudado foi posteriormente granulado em um peletizador tipo moinho de facas, de modo a obter os grânulos dos compósitos. O resfriamento do cordão extrudado foi feito por meio de ventilação forçada, com um ventilador de ar.

Os corpos de prova foram moldados por processo de injeção. Foi utilizada a injetora Battenfeld modelo HM 60/350, conforme Figura 35. As dimensões do corpo de prova para ensaios de tração, flexão e impacto, obedeceram às normas ASTM D636-08 (tipo I), D790-08 e D6110-08, respectivamente. Os parâmetros de processo utilizados na injeção dos corpos de prova estão descritos na Tabela 8. É importante salientar que estes parâmetros foram fixados e utilizados em todos os compósitos.



Figura 35 - Injetora Batternfeldmodel HM 60/350  
Fonte: Autor

Tabela 8 - Parâmetros do processo de injeção

item	Descrição do parâmetro	Valor
1	Pressão de injeção	700 bar
2	Vazão de injeção	36,56 cm <sup>2</sup> /s
3	Velocidade de injeção	150 mm/s
4	Pressão de recalque	560 bar
5	Volume comutação recalque	6,43 cm <sup>3</sup>
6	Tempo de recalque	12 s
7	Tempo de resfriamento no molde	20 s
8	Temperatura do bico	215 °C
9	Temperatura Zona 1	210 °C
10	Temperatura Zona 2	205 °C
11	Temperatura Zona 3	195 °C
12	Temperatura do molde	50 °C

Fonte: Autor

### 3.3 Caracterização

Os compósitos e blendas foram caracterizados quanto as suas propriedades de engenharia. A seguir é discriminada a metodologia aplicada na execução de cada ensaio.

#### 3.3.1 Ensaio de tração

O ensaio de tração consiste na aplicação gradativa de uma carga uniaxial no mesmo eixo do corpo de prova, provocando assim, o alongamento do material a uma velocidade constante de atuação (taxa de deformação controlada), de modo que seja registrada simultaneamente a carga instantânea aplicada em função da deformação ocorrida no corpo de prova. Geralmente as amostras são deformadas permanentemente até a sua ruptura (CALISTER, 2007). Os ensaios foram realizados no equipamento universal de ensaios INSTRON modelo 5567. O dimensional do corpo de prova atende os critérios da norma ASTM D638-8 (2012). Segue na Figura 36 a ilustração do ensaio de tração.



Figura 36 - (a) Comportamento típico de um corpo de prova polimérico submetido a tração. (b) Término do ensaio de tração após a ruptura do corpo de prova.

Fonte: Autor

A velocidade de aplicação da carga (taxa de deformação) é definida por norma (ASTM D638), para os materiais discriminados em tabela, porém recomenda-se que de modo geral, a velocidade de ensaio para polímeros deve ser fixada de modo que o ensaio tenha duração de 0,5 e 5 minutos de teste (CANEVAROLO, 2013). Foram utilizadas 6 amostras para cada variável avaliada (blenda/nanocompósitos), totalizando assim 48 amostras.

Os parâmetros do ensaio de tração utilizados foram:

- Temperatura ambiente: 20°C;
- Célula de carga: 5KN;
- Taxa de deformação: 50 mm/min;
- Aplicação de uma pré-tensão 20N (evitar erros de medição);
- Extensômetro de 500 mm para ensaio até sua ruptura ou deformação até 500 mm,
- Extensômetro de 50 mm para determinar o módulo de elasticidade (precisão).

### 3.3.2 Ensaio de flexão

O ensaio de flexão consiste na aplicação de uma carga crescente em determinados pontos de uma barra de geometria padronizada, desta forma o corpo de prova é submetido à um esforço de flexão e tende a curvar-se (fletir). É avaliado o valor da carga versus a deformação máxima. Os apoios devem ter superfícies cilíndricas para evitar endentações ou falhas devido à concentração de tensões no corpo de prova (ASTM D 790). Na Figura 37, segue a ilustração de um ensaio de flexão a três pontos:

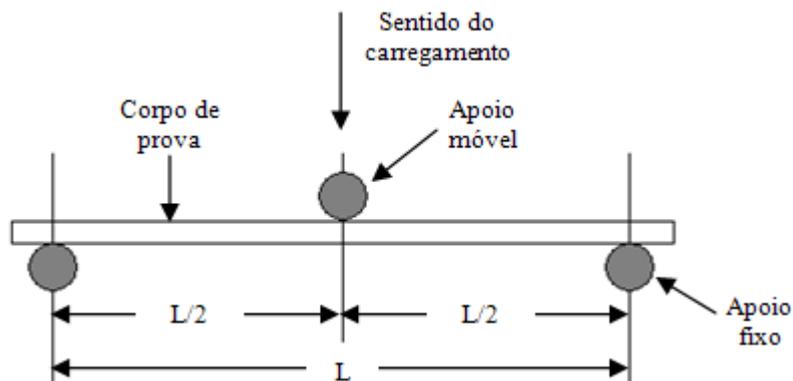


Figura 37 - Esquema do ensaio de flexão a três pontos  
Fonte: Canevarolo, 2013

Este ensaio é geralmente aplicado em materiais poliméricos rígidos e semi-rígidos. O corpo de prova é defletido até que ocorra a ruptura na superfície oposta ao carregamento, ou até que uma deformação máxima de 5 % seja alcançada. Entretanto, não se pode determinar a resistência à flexão para aqueles materiais que não rompem ou não falham dentro de um limite máximo de 5 % de deformação (CANEVAROLO, 2013). Os ensaios foram realizados na Máquina Universal de Ensaio Instron 5567. Foram utilizadas 3 amostras para cada blenda/nanocompósito.

Os parâmetros do ensaio foram:

- a) Temperatura ambiente: 20°C;
- b) Célula de carga 5 kN,
- c) Taxa de deformação: 1,3 mm/min;
- d) Distância entre os apoios de 50 mm,
- e) Deformação do corpo de prova limitado a 5% de deformação.

### 3.3.3 Ensaio de impacto Charpy com entalhe em V

O ensaio de impacto é um dos mais utilizados para o estudo de fratura súbita dos materiais, denominado muitas vezes por ensaio de choque ou de resiliência. O corpo-de-prova utilizado é padronizado e possui um entalhe que produz um estado triaxial de tensões. Neste ensaio de impacto Charpy, o corpo-de-prova é biapoado nos suportes localizados na base da máquina e disposto de modo que o entalhe fique na face oposta àquela que receberá o impacto do martelo pendular (DOWLING, 2013). O corpo de prova apresenta um entalhe tipo V, com um ângulo de 45° e profundidade de aproximadamente 2mm. A energia que o corpo-de-prova absorve é medida pela diferença entre a altura atingida pelo martelo antes e após o impacto, multiplicada pelo peso do martelo. Quanto menor a energia absorvida, mais frágil será o material para determinada solicitação mecânica. O equipamento e entalhe do corpo-de-prova estão esquematizados na Figura 38.

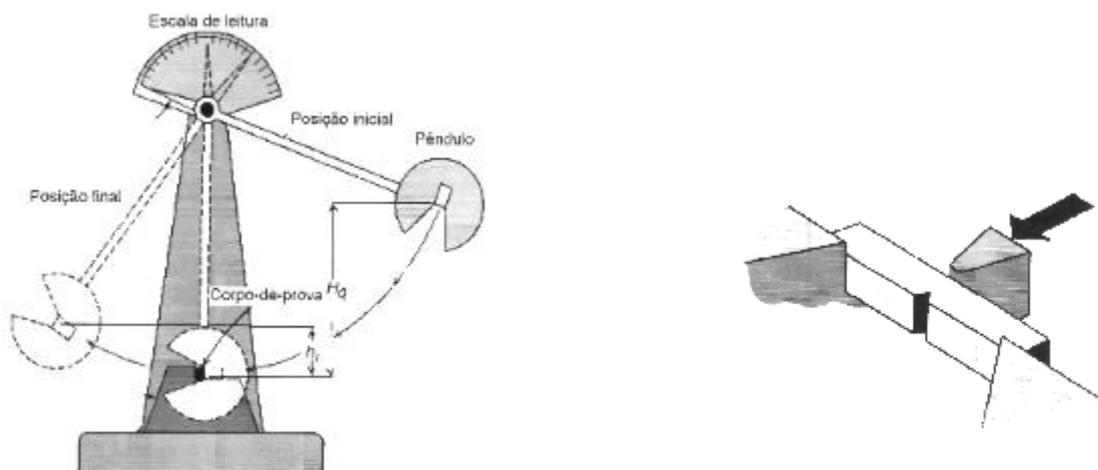


Figura 38 - (a) Representação da máquina utilizada no ensaio de impacto. (b) Representação esquemática de um corpo-de-prova para os ensaios tipo Charpy.

Fonte: Autor “adaptado de” Dowling, 2013, p.148

As propriedades de impacto foram medidas conforme norma ASTM D 611. A distância do eixo de giro ao centro de apoio do corpo de prova foi de 120 mm e a energia fornecida pelo pêndulo igual a 5,4 J para todas as formulações (variáveis). A definição do pêndulo foi feita com o objetivo de obter a energia necessária para a ruptura do material (>80% da secção) e que ocorra dentro de uma faixa percentual (>10%) de operação do equipamento conforme recomendação do fabricante. O ensaio de impacto Charpy foi realizado na máquina Instron Ceast Modelo 9050 Italy e os entalhes dos corpos de prova foram realizados no entalhador TMI 22/05. Foram ensaiadas 15 amostras para cada blenda e nanocompósitos.

### **3.3.4 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)**

Os compósitos foram analisados através da calorimetria diferencial exploratória (DSC) para determinação da temperatura de fusão e do grau de cristalinidade do PP, utilizando-se o equipamento Q20 da TA Instruments. Amostras de 10mg à 12mg foram retiradas de corpos de prova de impacto na região fraturada. No procedimento experimental, a amostra foi submetida a faixa de aquecimento de 30°C a 200°C, com uma temperatura de estabilização inicial de 40°C e uma taxa de aquecimento 10°C/min em atmosfera de nitrogênio. Os ensaios foram realizados em triplicatas para cada composição, na qual foi considerado o resultado mediano na avaliação final. O valor da temperatura de fusão foi obtido através do mínimo das curvas endotérmicas de DSC, e os valores das entalpias de fusão dos polímeros são obtidos pela integração das curvas endotérmicas.

### **3.3.5 Termogravimetria (Thermogravimetric Analysis - TGA)**

Os compósitos foram analisados através de termogravimetria (TGA) para avaliação da estabilidade térmica e temperatura de decomposição. As curvas de TGA foram obtidas utilizando um equipamento SDT 600 da TA Instruments. O ensaio foi realizado em um intervalo de temperatura de 25°C a 550°C, taxa de aquecimento 20°C/min em atmosfera de nitrogênio. As amostras foram ensaiadas em duplicata para cada composição através da extração de fragmento contendo de 15 à 20g do material injetado. Foi utilizada a primeira derivada do termograma (DTG) para determinar as temperaturas de início da decomposição (Tonset) e as temperaturas de máxima perda de massa (T pico).

### 3.3.6 Ensaio de HDT (*Heat Deflection Temperature*)

O ensaio HDT tem o objetivo de medir a temperatura em que uma determinada deformação (deflexão de 0,25mm) ocorre quando o material é exposto a uma dada condição de carga e temperatura. Segundo a norma ASTM D-648-07, para que este ensaio seja realizado, o corpo de prova de seção retangular deve ser apoiado longitudinalmente e de modo que suas bordas da superfície de menor área sejam sustentadas por dois apoios. O conjunto é então mergulhado em um meio aquoso (silicone) que fornece um incremento de calor à uma taxa de 2°C/min e uma carga fixa são aplicadas ao corpo de prova, na face oposta à que se encontra apoiada. Quando o material apresenta deflexão de 0,25 mm à temperatura é registrada e denominada temperatura de deflexão sob a carga de flexão. Os ensaios foram realizados na máquina CEAST HDT-Vicat, conforme Figura 39.

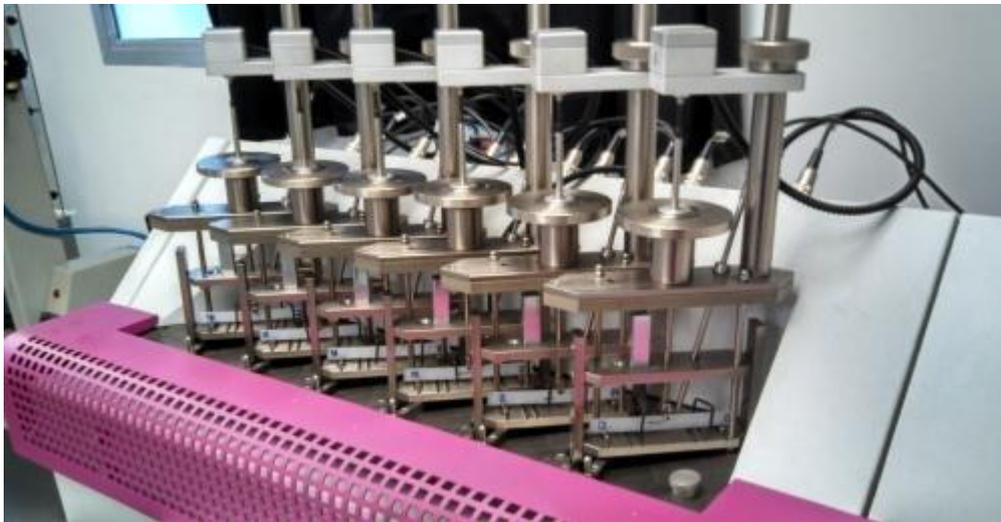


Figura 39 - Equipamento para ensaio HDT CEAST HDT Vicat.  
Fonte: Autor.

Foi adotado o método B da norma ASTM D648, ou seja, uma tensão de flexão 1,82 MPa, taxa de aquecimento de 2°C/min e distância de flexão entre pontos igual a 100 mm (+/- 0,5 mm). As medidas começaram a ser feitas quando a temperatura do banho atingiu 30°C, assumindo que nesta condição a deflexão do corpo de prova é igual à zero. O teste foi encerrado quando a deflexão atingiu 0,25 mm, momento no qual a temperatura do meio foi registrada. Foram utilizados três corpos de prova para cada composição.

### 3.3.7 Difração de Raios X (DRX)

Análises de Difração de Raios X foram realizadas em um aparelho XRD-6000 Shimadzu conforme Figura 40 para avaliar o nível de dispersão e ou intercalação das camadas da argila montmorilonita na matriz polimérica nos corpos de prova injetados.

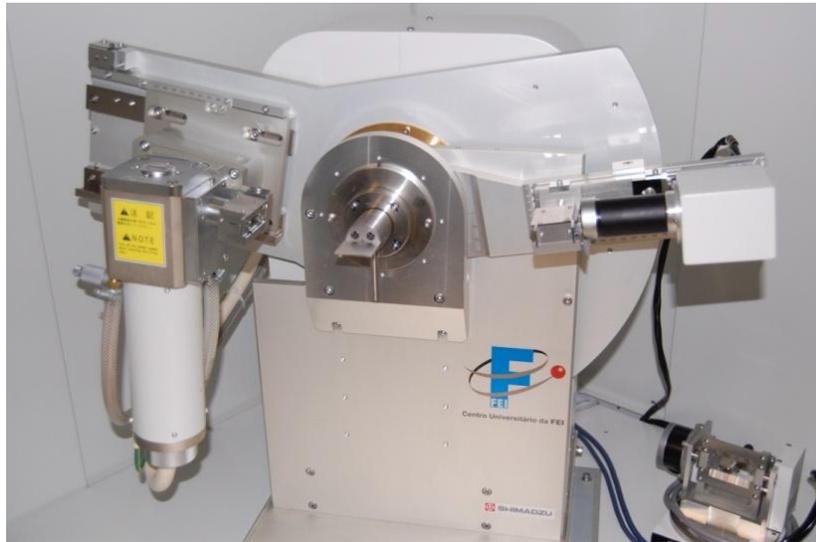


Figura 40 - Equipamento de Raios X (XRD-6000 - Shimadzu)  
Fonte: Autor

O espaçamento basal das lamelas de argila foi determinado pelo pico de difração de Raios X no plano (001) utilizando-se a lei de Bragg, expressa conforme equação (7):

$$\eta\lambda = 2d \sin\theta \quad (7)$$

Onde:  $\eta$  corresponde à ordem de difração (reflexão),  $\lambda$  ao comprimento de onda da radiação incidente,  $d$  ao espaçamento basal das lamelas de argila (distância da estrutura intercalada) e  $\theta$  ao ângulo de difração (CALLISTER, 2007). As condições estabelecidas para realização dos ensaios foram: Fonte de  $K\alpha$  de cromo ( $\lambda = 0,228 \text{ nm}$ ) o que equivale à  $\lambda = 2,28 \text{ \AA}$ , varredura do ângulo de difração de  $2$  a  $10^\circ$  (escala  $2\theta$ ), com avanço (passo) de  $0,02^\circ$ , voltagem de  $30\text{Kv}$  e corrente de  $30\text{mA}$ . Os ensaios foram feitos em triplicata para cada composição, sendo um ensaio no sentido transversal e dois ensaios no sentido longitudinal ao fluxo de injeção em corpos de prova injetado (corpos de prova dos ensaios de impacto).

A indicação do tipo de estrutura morfológica pode ser realizada através da difração de raios-X. Em nanocompósitos (polímero/argila), o espaçamento entre as camadas (plaquetas de argila) pode ser determinado para uma estrutura morfológica constituída por multicamadas

repetidas e ordenadas, oriundo da intercalação das cadeias polimérica com a argila. Em geral, esta condição provoca um aumento no espaçamento basal entre as plaquetas de argila, alterando assim, o pico de difração para um ângulo menor na escala do eixo  $2\theta$ . Em uma estrutura morfológica do tipo esfoliada, a argila apresenta uma maior dispersão na matriz polimérica, não permitindo a visualização do pico de difração raios-X, em função do grande espaçamento entre as camadas ou a não mais existência de uma estrutura ordenada. Além destes dois tipos de estrutura morfológica, outras estruturas intermediárias e organizadas podem ser identificadas, apresentando ambos os aspectos característicos de intercalação e esfoliação. Neste caso, um amaciamento da intensidade dos picos de difração (alargamento da curva) é observado. (TARAPOW; BERNAL; ALVAREZ, 2008)

### 3.3.8 Índice de Fluidiez (IF)

O índice de fluidiez (IF) de um material polimérico é obtido através da taxa de extrusão do material fundido, realizado em condições controladas e específicas de temperatura e pressão, através de um capilar com diâmetro e comprimento conforme ASTM D 1238. Foi utilizado um plastômetro da Melt Flow, modelo 7023 da Ceast Italy. O material utilizado era constituído dos grânulos extrudado anteriormente dos compósitos e foram realizados ensaios em triplicata para cada composição. Adotou-se dois padrões de medição do IF seguindo a metodologia aplicada pelo fabricante do material base avaliado, como segue:

- a) PP puro ou pré mistura com PP: Temperatura 230°C e carga de 2,16Kg.
- b) SEBS puro ou pré mistura com SEBS: Temperatura 230°C e carga de 5,00Kg.

O objetivo desta da medição é avaliar uma potencial variação do IF dos materiais base (PP e SBS) na condição de pré-mistura em função das diferentes sequências de processamento na extrusora conforme Tabela 5. As variações do IF indicam variações na viscosidade, ou seja, uma diminuição do IF indicaria um aumento na sua viscosidade.

### 3.3.9 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Foi utilizada microscopia eletrônica de varredura através do modelo CamScan CS3200LV conforme ilustrado na Figura 41, com o objetivo de observar e avaliar em especial a forma, tamanho e dispersão com que a fase elastomérica está presente na matriz polimérica.

Corpos de prova foram deixados em nitrogênio líquido por uma hora e depois submetidos ao impacto. As imagens de MEV foram feitas sob a superfície fraturada pós-impacto, na qual foram recobertas com ouro. Utilizou-se aceleração do feixe de elétrons de 20KV. Foram obtidas imagem da microscopia com ampliação de 5.000 e 10.000 vezes.



Figura 41 - Microscópio eletrônico de varredura CamScan CS 3200 LV  
Fonte: Autor

Foram obtidas as micrografias de cada blenda e nanocompósito, sendo possível observar a fase dispersa, ou seja, neste caos não foi feito a extração do SEBS da matriz polimérica. A distribuição do diâmetro da fase dispersa foi analisada através utilizando-se o software Analysis-Olympus. Foi possível obter o diâmetro numérico médio ( $D_n$ ) utilizando-se a equação 7, onde  $n_i$  é o número de partículas da fase dispersa que apresentam diâmetro  $D_i$  (TOLA et al., 2004).

$$D_n = \frac{\sum n_i D_i}{\sum n_i} \quad (7)$$

## 4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos nos ensaios com as respectivas análises interpretativa e estatística da propriedade morfológica, reológica, mecânica e térmica.

### 4.1 Propriedades Morfológicas

A morfologia foi avaliada através da tecnologia MEV e DRX e são apresentadas:

#### 4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A Figura 42 e a Figura 43 apresentam as micrografias das superfícies fraturadas dos corpos de prova das blendas referenciais e dos nanocompósitos sem e com PPgMA respectivamente. Foi possível observar a fase elastomérica dispersa na matriz com melhor definição apenas com a ampliação de 10.000x. Todas as imagens estão com a escala (1  $\mu$ m).

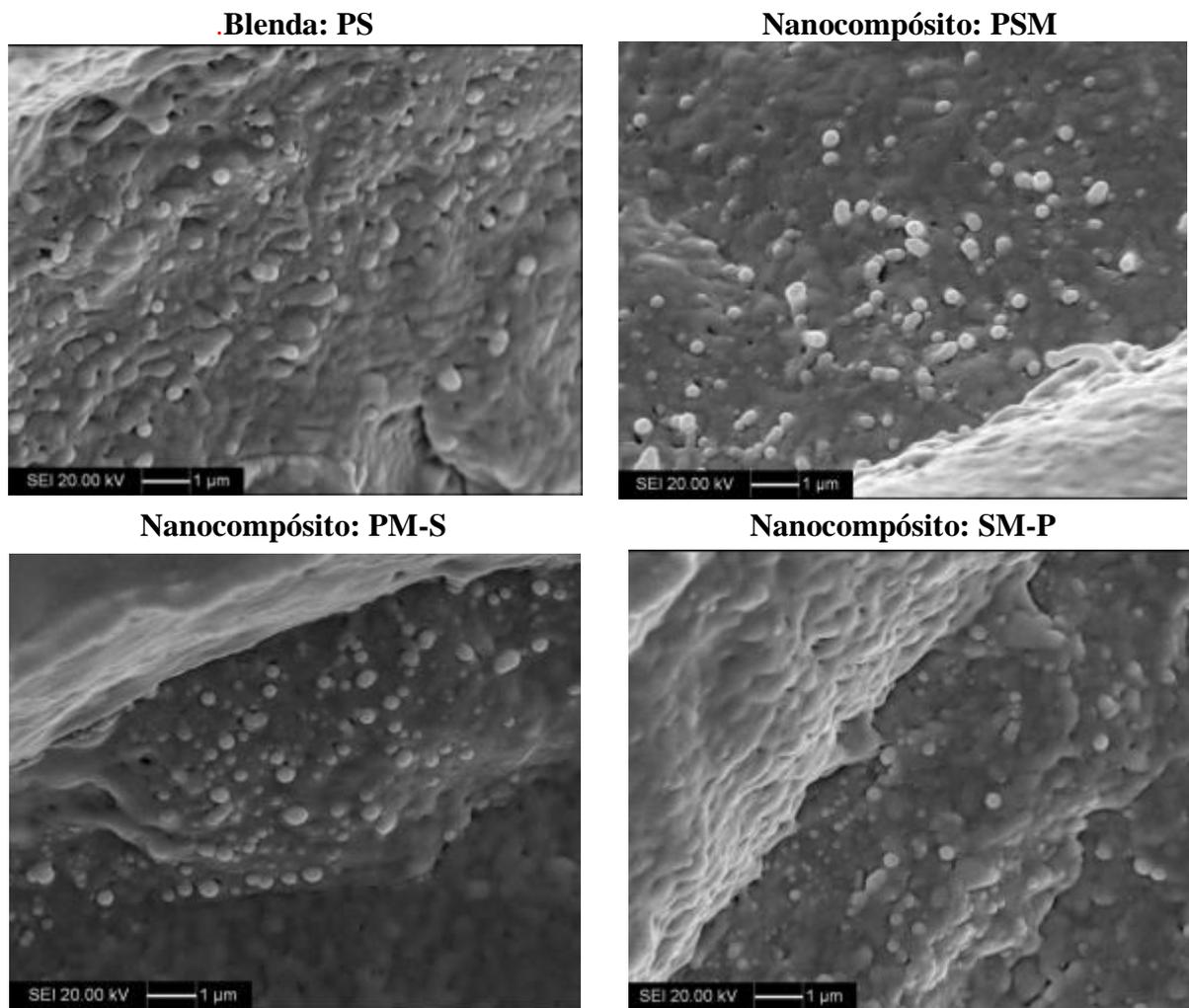


Figura 42 - Micrografia das superfícies fraturada da blenda PS e nanocompósitos PSM, PM-S e SM-P (composições sem adição de PPgMA). Imagem com aplicação de 10.000x.

Fonte: Autor

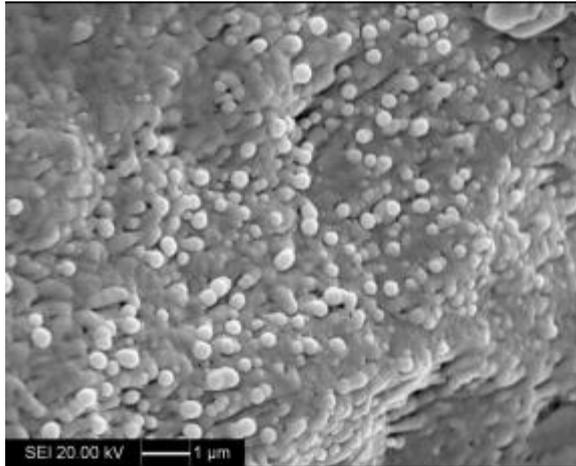
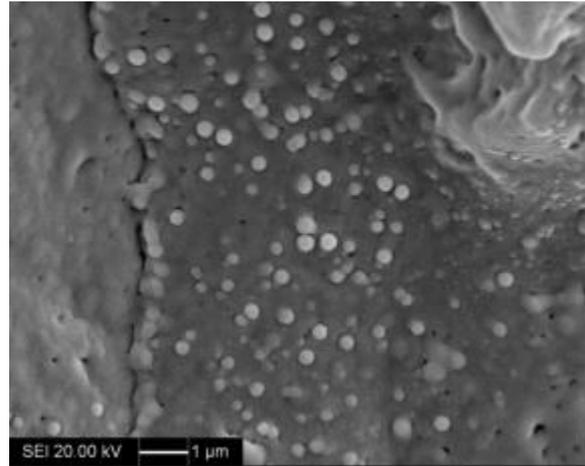
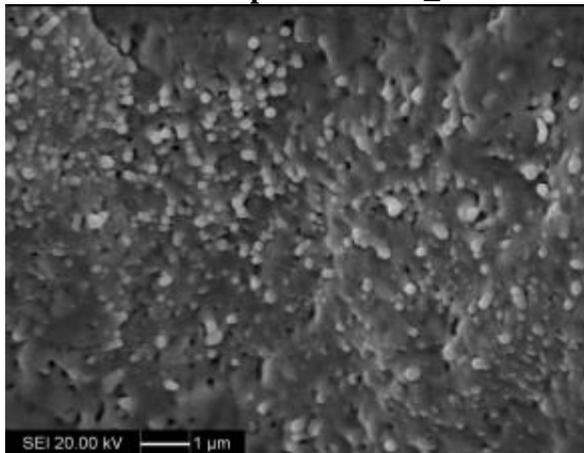
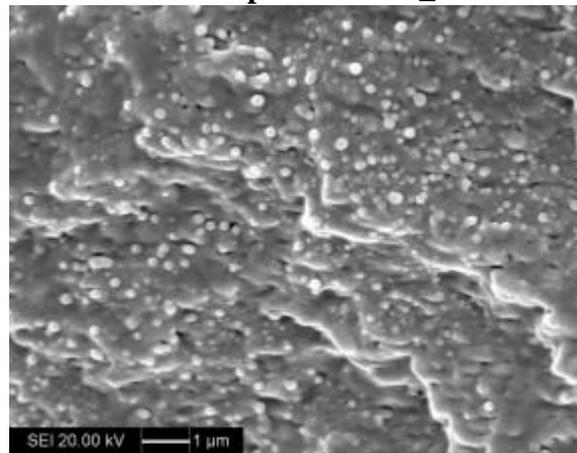
**Blenda: PSA****Nanocompósito: PSMA****Nanocompósito: PMA\_S****Nanocompósito: SMA\_P**

Figura 43 - Micrografia das superfícies fracturadas da blenda PSA e nanocompósitos PSMA, PMA-S e SMA-P (com adição de PPgMA). Imagem com ampliação de 10.000x

Fonte: Autor

As micrografias indicam uma morfologia de dispersão de domínios esféricos (gotas) numa matriz contínua. Foram observadas também algumas características peculiares relacionadas com o tamanho das gotas na matriz em função da sequência de processamento de cada nanocompósito. Por esta razão, as imagens micrográficas do MEV foram tratadas com auxílio de software de imagens para obter a contagem do diâmetro médio ( $D_n$ ) das gotas e sua distribuição (frequência) dos diâmetros identificados. Foram avaliadas (contabilizadas na análise estatística) aproximadamente 2.200 partículas. Com o objetivo de mitigar erros na medição das gotas, foram adotados os seguintes critérios no tratamento das imagens:

- a) A razão de aspecto inferior à 2,5
- b) Exclusão de gotas com diâmetro inferior a  $0,04\mu\text{m}$  (falsas gotas);
- c) Exclusão de gotas com diâmetro superior a  $0,7\mu\text{m}$  (sobreposição de duas gotas);

A Figura 44 e a Figura 45 apresentam o diâmetro médio das gotas da fase dispersa para o grupo de compósitos com e sem adição de PPgMA, respectivamente.

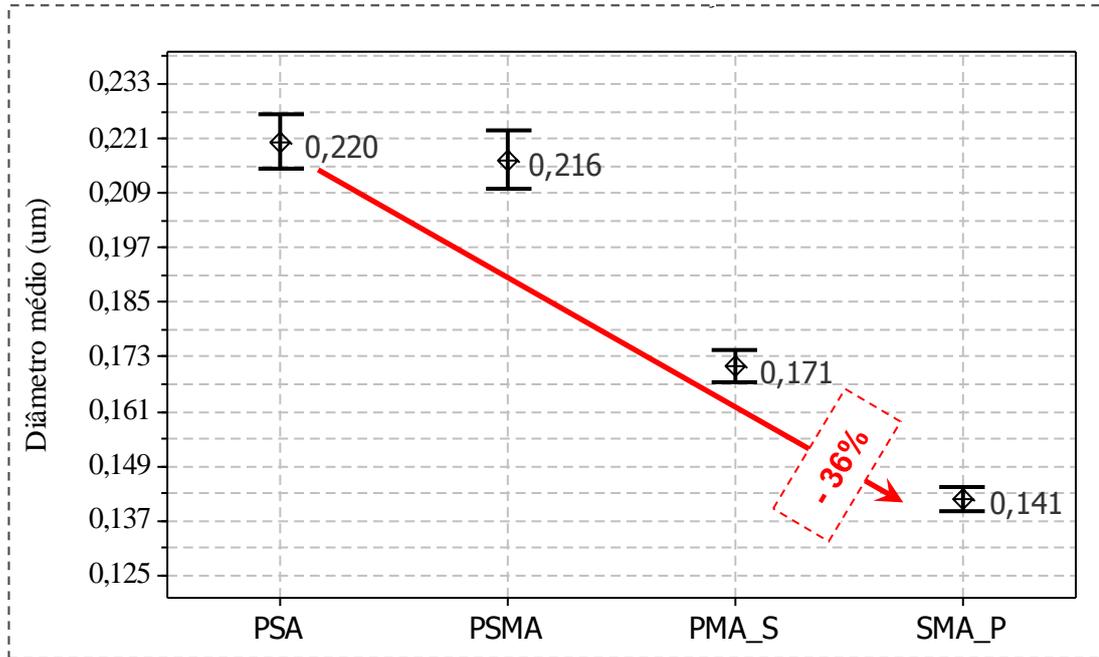


Figura 44 - Diâmetro médio das gotas da fase dispersa com intervalo de  $\pm 1$  desvio padrão para a blenda referencial e nanocompósitos do grupo com adição de PPgMA  
Fonte: Autor

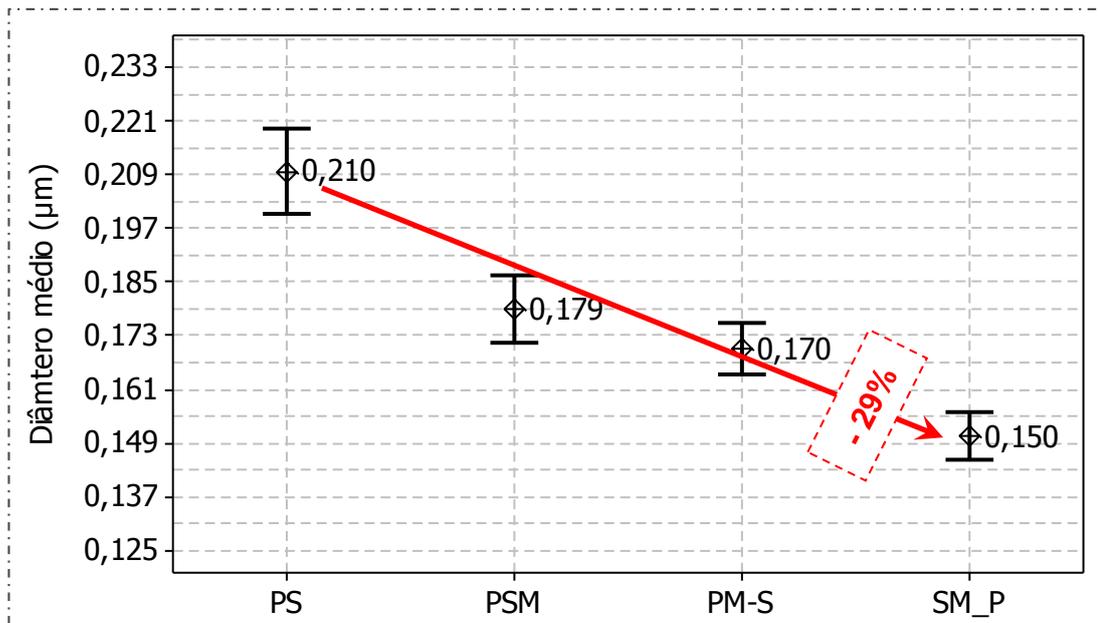


Figura 45 - Diâmetro médio das gotas da fase dispersa com intervalo de  $\pm 1$  desvio padrão para a blenda referencial e nanocompósitos do grupo sem adição de PPgMA  
Fonte: Autor

A Figura 46 e a Figura 47 apresenta a frequência de distribuição em função do diâmetro médio das gotas para o grupo de compósitos com e sem adição de PPgMA.

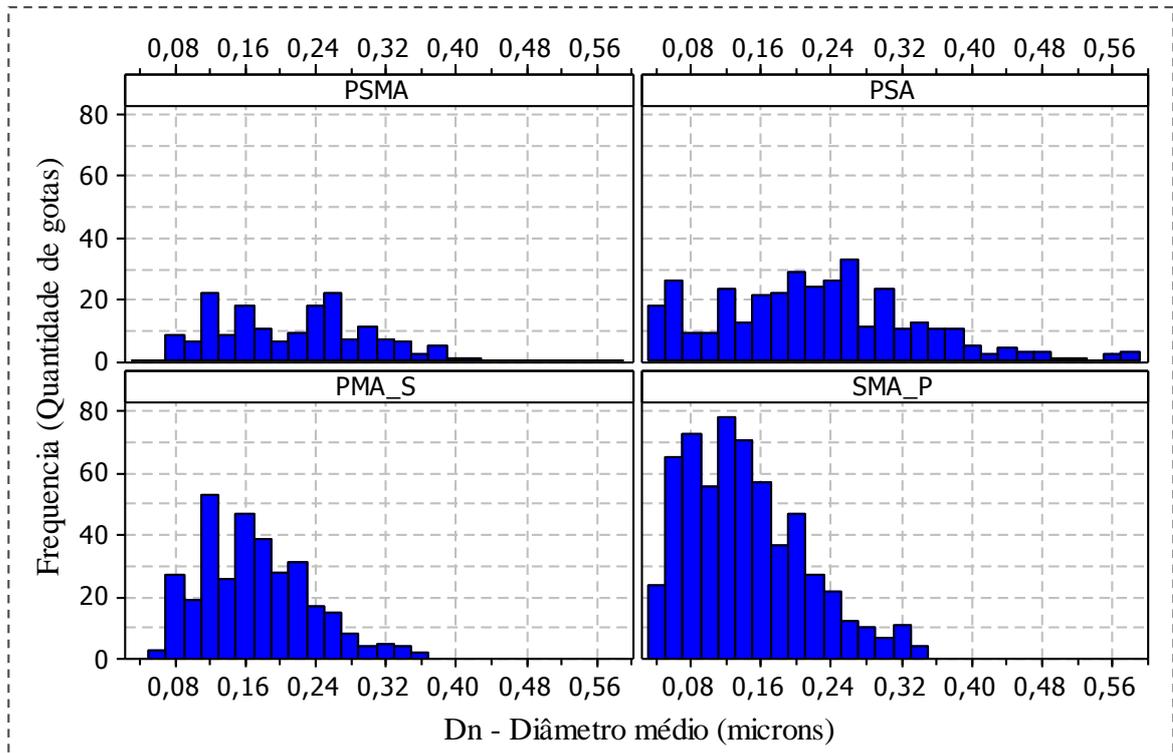


Figura 46 - Distribuição do diâmetro médio de gotas para a blenda e nanocompósitos com PPgMA  
Fonte: Autor

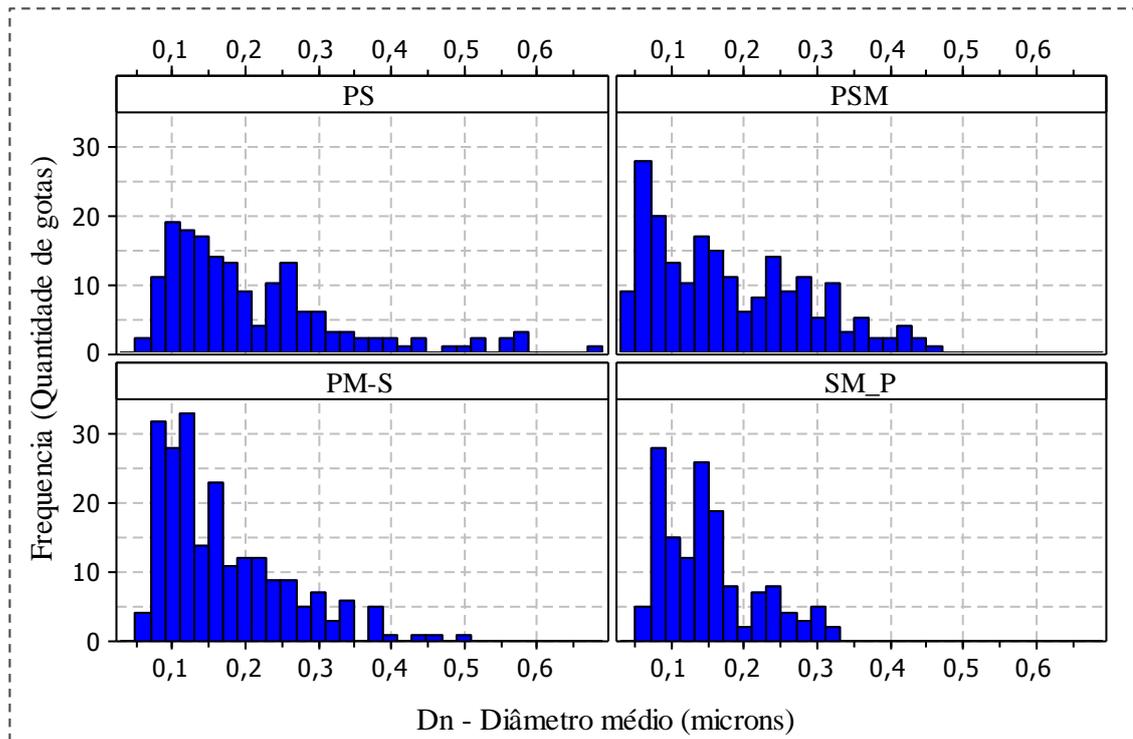


Figura 47 - Distribuição do diâmetro médio de gotas da blenda e nanocompósitos sem PPgMA  
Fonte: Autor

Estes resultados indicam inicialmente que todos nanocompósitos, independentemente do seu grupo de classificação (sem ou com PPgMA), apresentaram um tamanho médio de gotas da fase dispersa inferior que as suas respectivas blendas referencias (PS e PSA), ou seja, a presença da argila MMT promoveu uma redução das gotas da fase dispersa.

Artigos científicos relatam que silicatos em escala nanométrica promovem em geral um aumento significativo na rigidez de uma matriz polimérica, como também podem afetar a morfologia da fase dinâmica de uma blenda imiscível (PINNAVAIA, 2001; KELNAR, 2007). Usualmente observa-se uma diminuição do tamanho da fase dispersa em detrimento à localização da argila e do seu nível de dispersão que geralmente são determinados pela afinidade entre os polímeros e a argila. O mecanismo de refinamento da fase dispersa provocado pela argila foi evidenciado na condição morfológica em que a argila está presente tanto na matriz como na interface ente as fases da blenda, de modo a coibir e ou limitar o fenômeno da coalescência. Neste caso podem ocorrer modificações dos parâmetros de interface e a formação de um encapsulamento “*core-shell*” das partículas (RAY, 2006) e (YANG, 2003). Segundo Ray (2006) a argila dispersa em uma matriz também atua como uma barreira efetiva e também pode prevenir a deformação e a coalescência da fase dispersa.

Avaliando novamente os gráficos da Figura 44 e Figura 45, observa-se ainda uma variação do diâmetro médio das gotas em função da sequência de mistura no estado fundido, sendo que os compósitos processados em duas etapas de mistura obtiveram um tamanho médio de gotas inferior que os compósitos processados em uma única etapa. A Tabela 5 indica quantidade e a sequência de processamento que cada nanocompósito foi submetido na extrusora. Os compósitos (SM-P e SMA-P) obtiveram o menor tamanho de gota da fase elastomérica, sendo que o SMA-P apresentou uma redução de 35% do diâmetro da gota em comparação com o PSMA (única sequência de mistura), e esta mesma tendência também foi observada para o SM-P, porém com uma amplitude menor (-17%). Neste caso, ambos compósitos (SM-P e SMA-P) possuem a mesma sequência de mistura, onde a argila MMT foi inicialmente misturada com a fase elastomérica formando uma pré-mistura, e que posteriormente foi extrudado com o PP.

O efeito da alteração da razão de viscosidade também poderia influenciar no tamanho da fase dispersa (BOUSMINA, 2005), ou seja, as variações da viscosidade da matriz e da fase dispersa em função da composição da pré-mistura no estado fundido, também podem contribuir para a variação do tamanho de gota. Foi realizada a medição do índice de fluidez a ser explorado no próximo tópico, com o objetivo de avaliar indiretamente a potencial tendência de alterações da taxa de viscosidades.

As imagens MEV também identificam que o tipo de dispersão das gotas da fase elastomérica não é do tipo aglomerada. A Figura 48 ilustra tipos de estrutura morfológica relacionado com o estado de dispersão das partículas da fase elastomérica dispersa em uma matriz polimérica. Segundo Liu et al. (1998), existem três estados de dispersão das partículas (borrachosa) da fase dispersa, como segue:

- a) Pseudonetwork: Nível de dispersão intermediário (estabelecimento de uma rede) com altíssima eficiência na tenacificação
- b) Uniforme: Distribuição das partículas uniforme com alta eficiência de tenacificação
- c) Aglomeradas: dispersão pobre e aglomerada das partículas com baixa capacidade de tenacificação

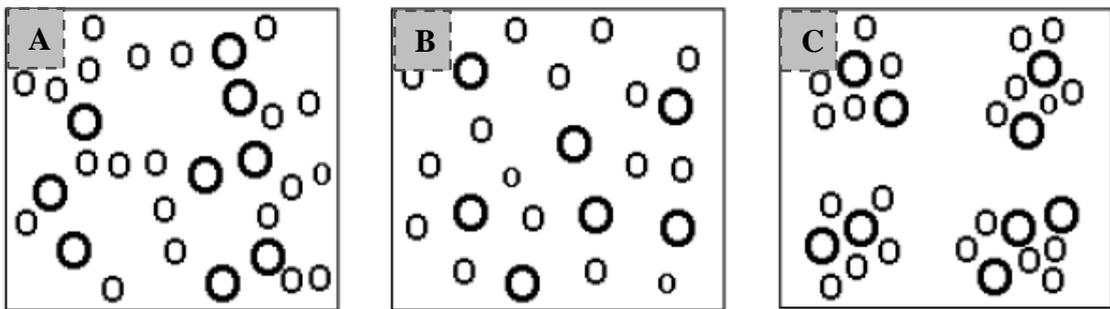


Figura 48 - Esquema ilustrativo do estado de dispersão de partículas elastomérica:

Notas: (A) Pseudonetwork; (b) Dispersa uniforme; (C) Aglomeradas.

Fonte: Autor “adaptado de” Liu et. Al, 1998.

Não foi possível distinguir se o tipo de dispersão das gotas presente na morfologia possui a característica similar ao do pseudonetwork ou uniforme.

#### 4.1.2 Difração de Raio X (DRX)

A Figura 49 apresenta os difratogramas de raios X da argila montmorilonita, das amostras injetadas das blendas referenciais e dos nanocompósitos. No difratograma da argila montmorilonita e nos difratogramas dos nanocompósitos é possível observar o pico característico de difração de raios X correspondente ao plano 001 da argila montmorilonita.

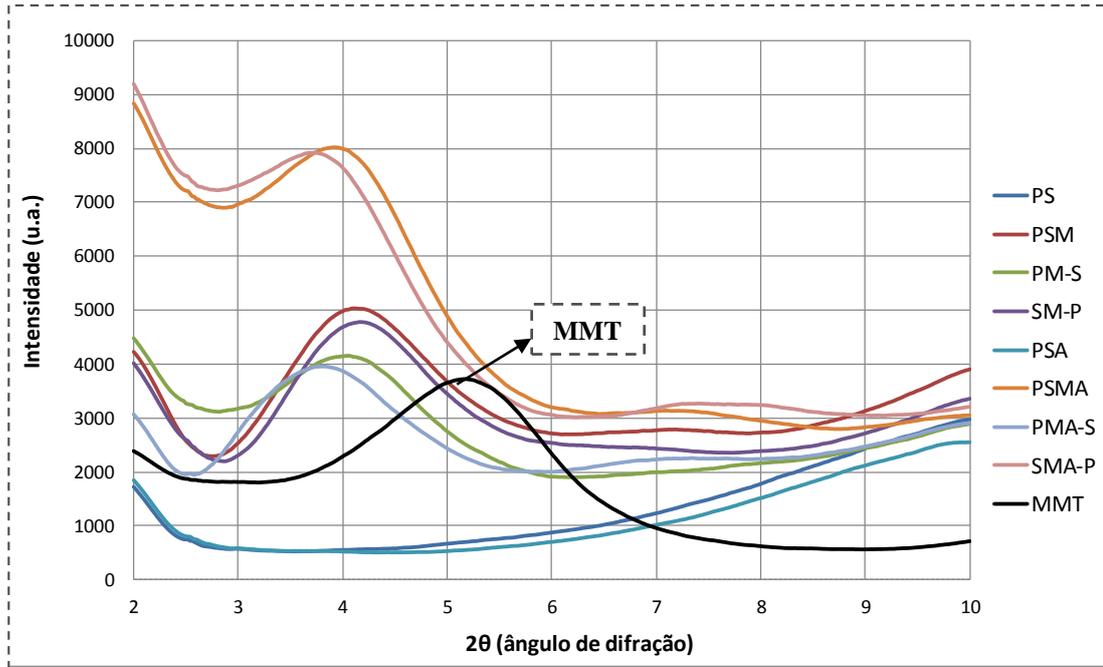


Figura 49 - Difratogramas de raios X da argila MMT, blendas referenciais e nanocompósitos.  
Fonte: Autor

A Tabela 9 apresenta os valores dos ângulos  $2\theta$  e dos respectivos espaçamentos basais calculados a partir dos difratogramas da argila MMT pura e da argila MMT presente nos diferentes nanocompósitos.

Tabela 9 - Ângulo  $2\theta$  (plano 001) e espaçamento basal da argila MMT, blendas e nanocompósitos

PPgMA	MMT	Código	Pico $2\theta$ (°)	d (001) nm
-----	-----	MMT (pura)	5,2	25,0
		PSM	4,127	31,80
0%	3%	PM-S	4,179	31,41
		SM-P	4,151	31,62
		PSMA	3,978	33,00
3%	3%	PMA-S	3,948	33,24
		SMA-P	4,015	32,72

Fonte: Autor

A Figura 50 apresenta de forma comparativa a diferença do ângulo  $2\theta$  (referentes ao plano 001 da argila MMT) entre os grupos de nanocompósitos com e sem agente compatibilizante.

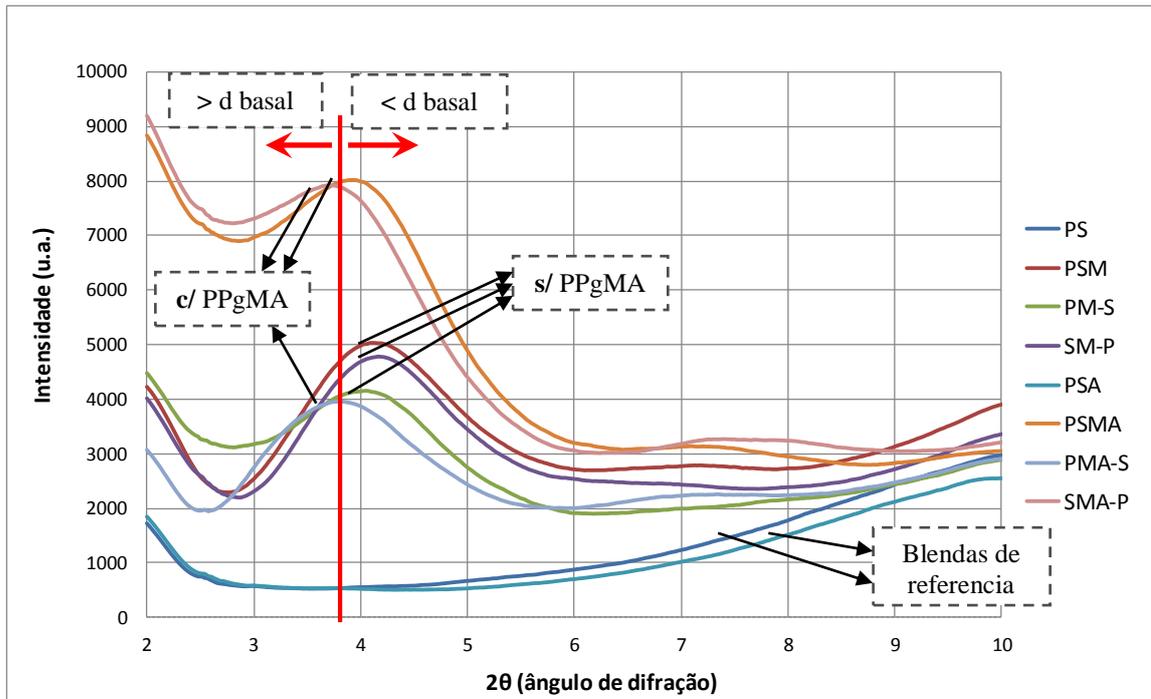


Figura 50 - Difratogramas DRX comparativo entre nanocompósitos com ou sem PPgMA  
Fonte: Autor

Observa-se a na Figura 50 que não houve um pico de difração relevante dentro dos limites da escala  $2\theta$  ( $2-10^\circ$ ) para as blendas referenciais (PS e PSA), confirmando assim, a ausência da argila MMT. Já as curvas DRX dos nanocompósitos processados com ou sem agente compatibilizante em diferentes sequências de processamento apresentam um pico de difração ( $d_{001}$ ) bem definido e deslocado para um ângulo menor no eixo da escala  $2\theta$  (deslocamento para esquerda), uma vez comparado com a curva DRX da argila MMT pura. Este resultado evidencia um aumento da distância basal devido à intercalação das cadeias poliméricas entre as lamelas de argila (dentro das galerias), o que caracteriza uma estrutura morfológica de intercalação. Não foi evidenciada uma estrutura de esfoliação nos nanocompósitos.

Observa-se que a distância basal (média) para o grupo de nanocompósitos com adição de PPgMA foi maior ( $d_{\text{basal}} = 33,0\text{nm}$ ) quando comparado com o grupo de compósitos sem adição de PPgMA ( $d_{\text{basal}} = 31,6\text{nm}$ ), avaliando-se os nanocompósitos independentemente da sequência de processamento. Este resultado indica que o PPgMA facilitou a interação entre os polímeros e a argila, promovendo uma maior intercalação das cadeias poliméricas nas lamelas da argila. Deve-se ressaltar que a não polaridade do PP dificulta a intercalação deste polímero nas lamelas de argila. Esta condição morfológica corrobora os resultados dos ensaios mecânicos relacionados à tensão e rigidez tanto nos ensaios à tração com em flexão, onde o grupo de compósitos com PPgMA sempre apresentaram resultados superiores quando

comparado com o grupo de compósitos sem PPgMA. Os resultados mecânicos estão apresentados e discriminado no tópico 4.2. A variação da distância basal em função da sequência de processamento foi muito pequena. Neste caso seria importante efetuar uma análise com uma amostragem maior para avaliar o nível de significância estatístico.

O mecanismo de intercalação e esfoliação no estado fundido ainda não é compreendido por completo, mas alguns autores sugerem que a intercalação e esfoliação são obtidas pela combinação das forças cisalhantes produzidas durante o processo de extrusão e a difusão de moléculas dentro das camadas de argila promovida através da interação dos grupos polares das cadeias com as superfícies das camadas de argila. (PAUL; ROBESON, 2008). Experiências de sistemas na presença ou ausência de PPgMA indicam em geral um aumento na distância basal de intercalação das lamelas de argila MMT.

A fim de avaliar o efeito do fluxo de injeção na orientação das cadeias poliméricas foram realizados ensaios de DRX tanto na transversal quanto na longitudinal dos corpos de prova. Constatou-se que não houve diferença na distância basal entre as amostras com orientações diferentes.

## **4.2 Propriedade Reológica**

A condição reológica foi avaliada utilizando a medição do índice de fluidez (IF) dos compósitos e blendas referencia e são apresentadas a seguir.

### **4.2.1 Índice de Fluidez (IF)**

Os resultados do índice de fluidez estão contidos no gráfico da Figura 51 e Figura 52 e indicam o IF (g/10min) em função da composição da pré-mistura no estado fundido para as variantes da fase dispersa (SESB) e matriz (PP). A projeção do IF em valores de viscosidade deve ser feita com a devida cautela, neste caso, a análise é restrita a uma projeção de tendência para o comportamento da viscosidade do material em função da tendência observada no IF. O índice de fluidez (IF) refere-se a uma condição específica de pressão e temperatura controlada e sob uma baixa taxa de cisalhamento. Esta condição de ensaio difere das variações de tensão e taxa de cisalhamento presentes ao longo do processo de extrusão.

Foi avaliada a variação do índice de fluidez da matriz e fase dispersa, nas seguintes condições possíveis de pré-mistura no estado fundido, como segue abaixo:

- a) Matriz: PP puro; (PP/MMT) e (PP/MMT/PPgMA). Vide Figura 51;
- b) Fase dispersa: SEBS puro; (SEBS/MMT); (SEBS/MMT/PPgMA). Vide Figura 52;

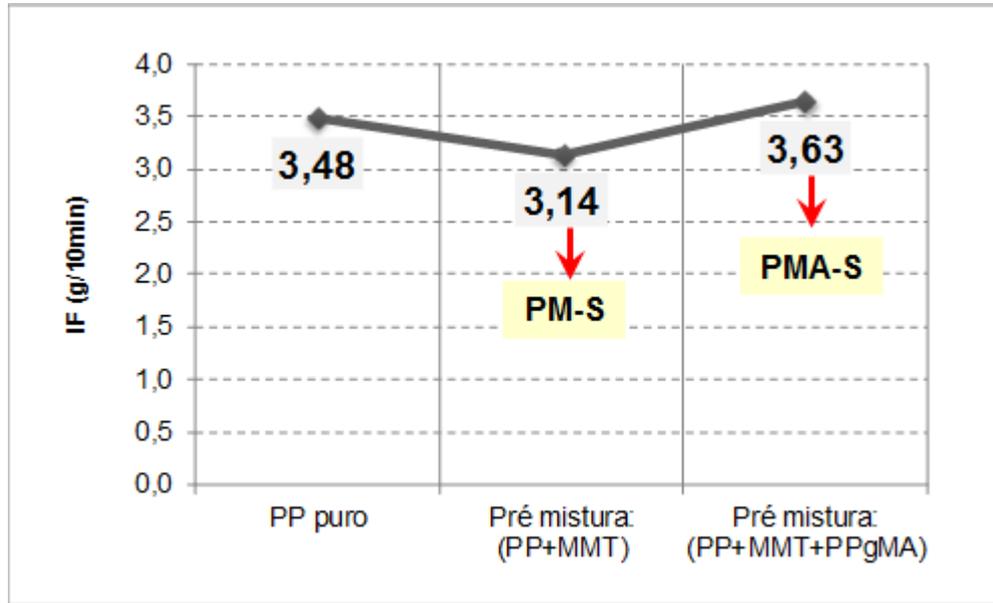


Figura 51 - Índice de fluidez para as variantes da matriz na condição de PP puro e pré-mistura em função da sequência de mistura do estado fundido (IF: 230°C / 2,16Kg).

Notas: **PM**=PP+MMT e **PMA**=PP+MMT+PPgMA

Fonte: Autor

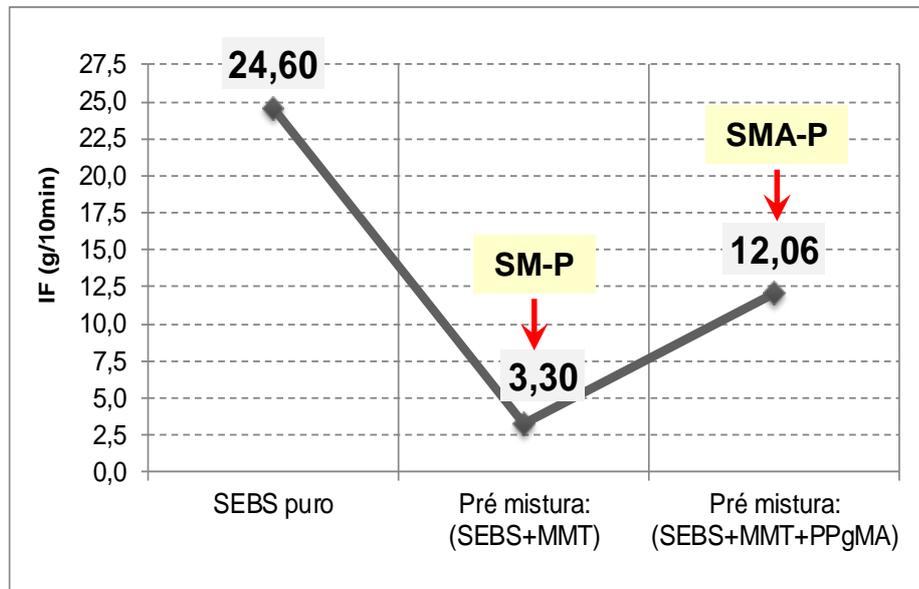


Figura 52 - Índice de fluidez para as variantes da fase dispersa na condição de SEBS puro e pré-mistura em função da sequência de mistura do estado fundido. (IF: 230°C / 2,16Kg)

Notas: **SMA**=SEBS+MMT+PPgMA e **SM**=SEBS+MMT

Fonte: Autor

Os resultados indicam que houve alterações do IF para as variantes da matriz (PP). A argila MMT provocou uma redução do IF em aproximadamente 10% para a pré-mistura (PM), o que sugere que as plaquetas de argila dificultaram a capacidade de fluir do PP, aumentando assim sua viscosidade. Esta mesma condição não foi observada para a pré-mistura contendo agente compatibilizante (PMA), neste caso o PPgMA aumentou o IF em 15,6% em relação a pré mistura (PM). Este resultado sugere que, devido ao seu alto índice de fluidez, o PPgMA pode estar atuando como um lubrificante para as cadeias de PP, facilitando seu escoamento.

As variantes da fase elastomérica (SEBS) representado pela pré-mistura (SMA e SM) apresentam alterações significativas do IF em função da incorporação da argila MMT com ou sem PPgMA. A adição somente da argila MMT reduziu em 87% o IF do SEBS puro, promovendo um aumento significativo no IF da pré mistura (SM). Este resultado também sugere que as lamelas de argila dificultam o escoamento das cadeias poliméricas do SEBS. Observa-se ainda que a adição de PPgMA (SMA) promoveu um menor decréscimo do IF (-49%) em comparação ao SEBS contendo apenas argila MMT (pré-mistura SM). Este resultado também sugere que, devido ao seu alto índice de fluidez, o PPgMA pode estar atuando como um lubrificante para as cadeias de SEBS, facilitando seu escoamento. No entanto, para o SEBS, este efeito é menos significativo que o efeito da argila MMT propicia no ancoramento do movimento das cadeias.

As variações significativas do IF identificadas nas diferentes variantes de composição da pré-mistura tanto para a fase dispersa como para matriz, evidencia indícios de modificação da razão de viscosidade ( $\eta$ ) e do número de capilaridade ( $C_a$ ) entre as fases do material em função da sequência de mistura no estado fundido. Para a validação e ponderação destes fenômenos, faz-se necessário uma investigação das curvas de viscosidade em condições similares à taxa de cisalhamento imposta ao longo do processo de extrusão, a serem realizadas como auxílio de um Reômetro capilar.

### **4.3 Propriedades Mecânicas**

As propriedades mecânicas de todos os compósitos produzidos foram avaliadas quanto à resistência à tração, à flexão e ao impacto. Os resultados obtidos foram avaliados de forma comparativa quanto ao tipo de formulação do compósito e a sua sequência de processamento da extrusão do *grânulo* conforme descrito anteriormente na Tabela 5.

### 4.3.1 Ensaio de Tração

Os resultados obtidos com o ensaio de tração seguem apresentados na Tabela 10. Os resultados obtidos remetem a algumas interpretações e conclusões distintas de acordo com a propriedade mecânica em estudo. Desta forma, os gráficos, análise e a inferência estatística foram alocados de acordo com a característica mecânica.

Tabela 10 - Resultados do ensaio de tração.

PPgMA (%)	MMT (%)	Código	Sequencia de extrusão (processamento do pellet)	Modulo Young (MPa)	Tensão Esc. (MPa)	Alongamento ruptura (%)
0	0	PS	PP/SEBS (ref.)	1470 ±79	25,97 ±0,10	438 ±40,5
		PSM	PP/SEBS/MMT	1782 ±31	25,80 ±0,13	153 ±10,7
	3	PM-S	{ PP/MMT }....+SEBS	1641 ±37	25,84 ±0,07	149 ±27,2
		SM-P	{ SEBS/MMT } .... +PP	1699 ±34	25,43 ±0,13	184 ±17,2
3	0	PSA	PP/SEBS/PPgMA (ref.)	1578 ±58	26,36 ±0,11	386 ±41,7
		PSMA	PP/SEBS/MMT/PPgMA	1967 ±15	26,69 ±0,10	106 ±31,7
	3	PMA-S	{ PP/MMT/PPgMA } ....+SEBS	1808 ±28	26,16 ±0,14	168 ±12,8
		SMA-P	{ SEBS/MMT/PPgMA } ..+PP	1816 ±26	25,85 ±0,05	203 ±12,2

Fonte: Autor

#### 4.3.1.1 Módulo de Young (E) em tração

Foi observado que o comportamento mecânico durante o regime elástico na curva de tensão-deformação não é linear em sua totalidade (comportamento visco-elástico). Este comportamento é típico para a maioria dos polímeros, o que dificulta um pouco a determinação do módulo de elasticidade com devida precisão. Desta forma, foi utilizado o conceito do módulo de elasticidade secante, que consiste na inclinação da curva (tensão–deformação), construída desde a origem até um ponto específico dentro do limite da região de proporcionalidade elástico-linear entre a razão da tensão nominal e a sua deformação correspondente. Em geral, a região de proporcionalidade (elástico linear) dos corpos de prova está limitada a uma deformação ( $\epsilon$ ) de aproximadamente 0,060 (0,60%). Foi adotado o nível de aderência da curva tensão-deformação do ensaio a um regime elástico linear através de

uma regressão linear, quantificado pelo grau de correlação como sendo  $R^2 > 0,98$ , ou seja, uma aderência  $> 98\%$ . O módulo de elasticidade foi obtido através da regressão linear individual de todas as amostras. Uma vez elucidado a metodologia, seguem os resultados do módulo de elasticidade conforme ilustrado na Figura 53. Foi utilizada a codificação de identificação para os compósitos conforme critério da Tabela 6, de modo a facilitar a visualização dos compósitos e blendas no gráfico.

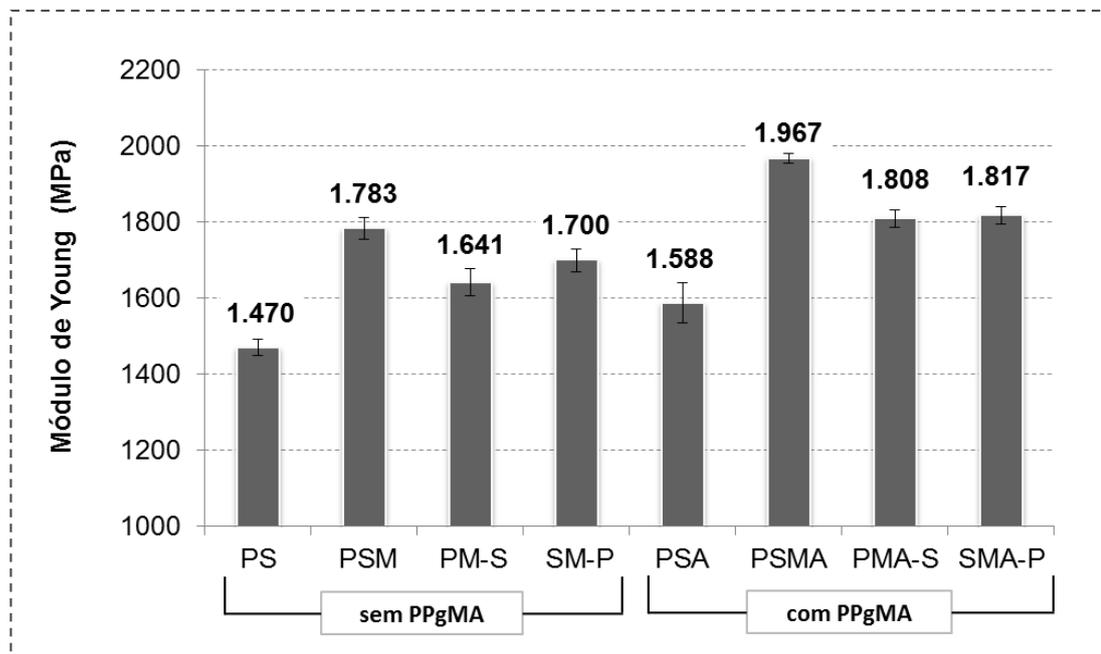


Figura 53 - Representação gráfica do módulo de elasticidade dos compósitos c/ ou s/ argila MMT / compatibilizante e processado em uma ou duas etapas na extrusora  
Fonte: Autor

Para facilitar a análise dos resultados, os compósitos obtidos foram divididos em dois grupos: um grupo de compósitos sem adição do agente compatibilizante (PPgMA) em sua formulação e um segundo grupo com o PPgMA. Nestes dois grupos, a sequência de mistura durante o processo de extrusão foi alterada utilizando-se o mesmo critério.

Os dois grupos de compósitos, contendo ou não adição de PPgMA em sua formulação, apresentaram um comportamento similar (mesma tendência) após a incorporação da argila MMT em relação sua respectiva blenda referencial, seja a blenda (PP/SEBS) sob a codificação de PS ou a (PP/SEBS/PPgMA) sob a codificação de PSA. Os resultados obtidos demonstraram que a argila MMT promoveu um aumento de rigidez do material em média de 17% comparando-se com a blenda de referência. Este incremento médio considera todas as sequências de processamento na extrusão (PSM, PM+S, SM+P) ou (PSMA, PMA+S, SMA+P).

O grupo de compósitos com adição de PPgMA apresentou uma rigidez mais elevada incluindo sua blenda de referência (com módulo de elasticidade de 1.588MPa, o que significa 11% maior quando comparado com a outra blenda de referência do grupo sem adição de PPgMA (1.470MPa)). Portanto, o grupo de compósitos com PPgMA tem um nível de rigidez maior com a incorporação da MMT, podendo chegar até 1.967 MPa representado pelo compósito PMPA. Este comportamento consolida os resultados obtidos no ensaio DRX, que confirmou uma melhor intercalação das lamelas de argila com as cadeias poliméricas decorrente da polaridade do agente compatibilizante (funcionalidade do anidrido maleico) e permitindo assim, uma melhor efetividade da nano carga. A Figura 54 ilustra em especial a influência da adição da argila MMT nos dois grupos de compósitos com ou sem PPgMA em sua composição. Neste gráfico, os compósitos (PSM, PM+S, SM+P) e (PMSA, PMA-S e SMA-P) foram avaliados em conjunto independentemente da sequência de processamento. A adição da MMT promoveu aumento do módulo de Young.

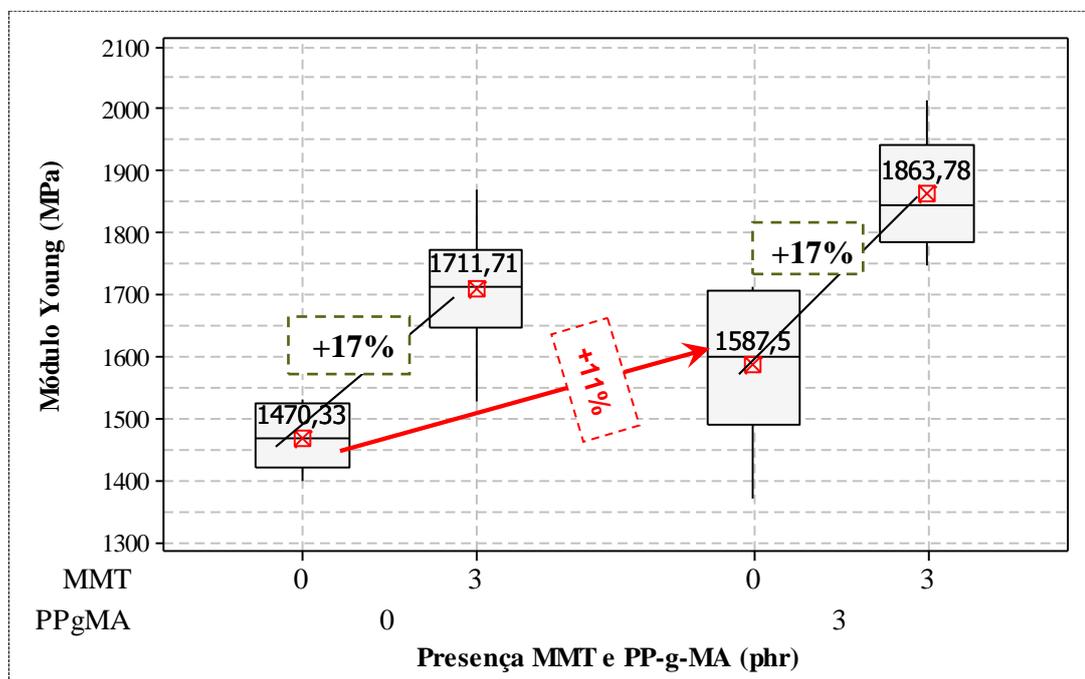


Figura 54 - Representação gráfica da variação do módulo em função do MMT e PPgMA  
 Nota: Box Plot: Caixa cinza representa 75% dos dados coletado e extremidades total 95%  
 Fonte: Autor

Os resultados também indicaram uma influência da sequência de processamento (1 ou 2 etapas de mistura) para os dois grupos de compósitos (com ou sem PPgMA). A Figura 55 apresenta a interação entre a influência da argila MMT, PPgMA, bem como a sua sequência de processamento.

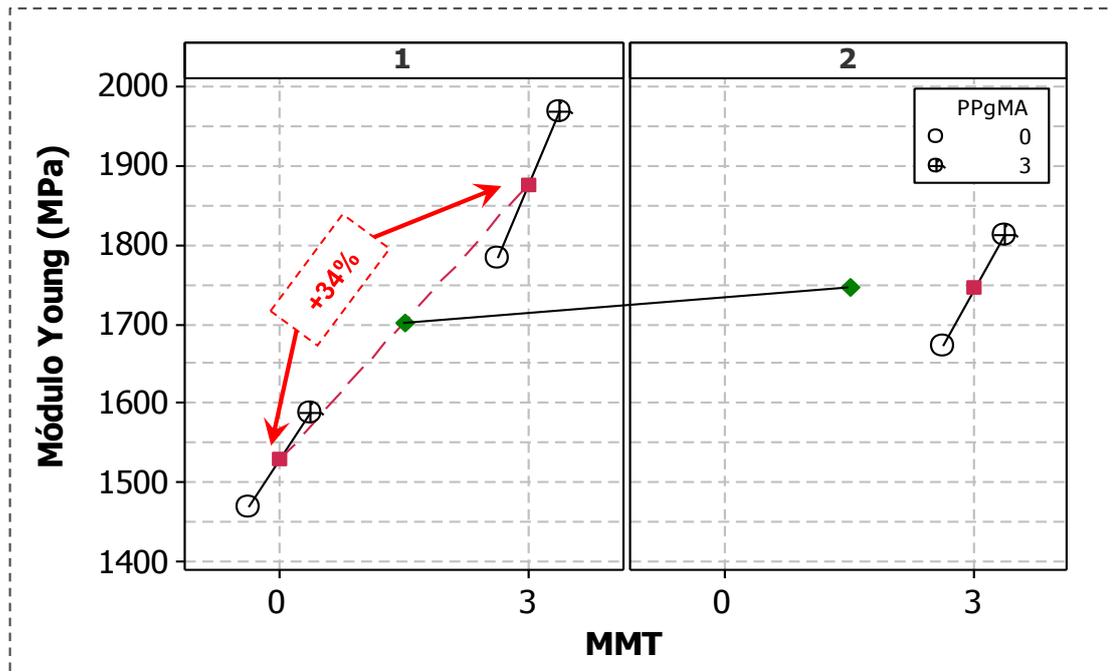


Figura 55 - Análise gráfica multivariada do módulo Young em função da MMT, PPgMA e quantidade de etapas de processamento na extrusora.

Fonte: Autor

Notas de interpretação do gráfico:

- Eixo X (inferior): presença ou não da argila MMT em phr
- Eixo X (superior): Processamento do *grânulo* realizado em 1 ou 2 etapas na extrusão do *grânulo*
- O processamento do *grânulo* feito em duas etapas ocorreu somente com a presença de MMT
- Borda linha: Círculo vazio indica ausência de PPgMA e círculo cheio indica presença de PPgMA

Ranjbar et al. (2013), observaram que a incorporação de MMT (Cloisite 15A) em diferentes concentrações (1%, 3% 5%) na blenda de PP/SEBSgMA (85/15 e 75/25, % em massa), promoveu um aumento considerável na rigidez do material (valores de módulo). Neste caso o aumento da rigidez foi maior em função da concentração da MMT. Foi sugerido que houve uma melhor interação das partículas de argila com os polímeros devido à alta razão de aspecto e área superficial interfacial, causando uma restrição (ancoragem) na mobilidade das cadeias poliméricas. Segundo Paul e colaboradores (2008), quanto maior a dispersão da argila e maior o grau de intercalação e ou esfoliação, maior será a área superficial de interface entre as fases e melhor será a efetividade do reforço na matriz pela argila.

Os resultados dos ensaios foram tratados estatisticamente por meio do Software Minitab 16. Para a análise de regressão múltipla, adotou-se um nível de significância de 0,05, ou seja, a probabilidade do erro  $\alpha$  é de 5% (risco de rejeitar a hipótese) e o intervalo de confiança de 95%. Para essa condição o valor de  $p$  deve ser inferior a 0,05. O valor do coeficiente  $R^2$  ajustado ( $R^2$ -adj) foi fornecido e indica o nível de aderência prática que a característica avaliada (variância do resultado) pode ser explicada exclusivamente em função

dos fatores observados (variáveis de entrada), desconsiderando o erro residual estatístico total. Foi realizada análise de variância ANOVA (GLM) com mais de dois fatores de entrada. As análises postuladas neste trabalho tiveram como premissa a validação e aprovação da normalidade da regressão através da análise dos dados residuais. Foram indicados em adicional os dados estatísticos da ANOVA a ser apresentado ao longo deste trabalho, tal como:

- a) Valor SS: somatório ao quadrado da variação total observada (variabilidade), ou seja, variação dos fatores + variação do erro estatístico;
- b) Valor MS: indica o valor médio do quadrado, ou seja, é o quociente da variação total ao quadrado (SS) dividido pelo grau de liberdade (GL);
- c) Valor F: Significa o quociente da razão entre a regressão individual do fator (MS do fator) dividido pelo erro estatístico residual (MS erro), ou seja, quanto maior o valor F, maior será ponderação do fator (influencia) no resultado obtido;

O Estudo estatístico ANOVA (GLM) está apresentado na Tabela 11. O resultado confirmou o nível de significância estatístico para os três fatores avaliados (MMT, PPgMA e a sequência de processamento). Ressalta-se que a sequência de processamento considera somente a quantidade de vezes em que o *grânulo* foi processado na extrusora, desta forma, os compósitos processados em duas etapas podem ter tido uma sequência de mistura diferente. O coeficiente  $R^2(\text{adj})$  indica que 79,87% das variações do módulo de Young são explicadas exclusivamente pelos fatores avaliados, ou seja, este modelo tem boa aderência.

Tabela 11: Estudo ANOVA (GLM) para a variação do Modulo de Young em função dos fatores

Fatores	GL	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F crítico	valor-p
MMT	1	608730	718296	718296	134,93	0,00
PPgMA	1	240649	247118	247118	46,42	0,00
Seq. Extrusão	1	138411	138411	138411	26,00	0,00
Error	43	228908	228908	5323		
Total	46	1216697				

Nota: O nível de significância é confirmado através do valor p (<0,05) de cada fator.

Fonte: Autor

#### 4.3.1.2 Tensão de escoamento ( $\sigma$ )

Os resultados da tensão de escoamento a tração, pode ser observado na Figura 56.

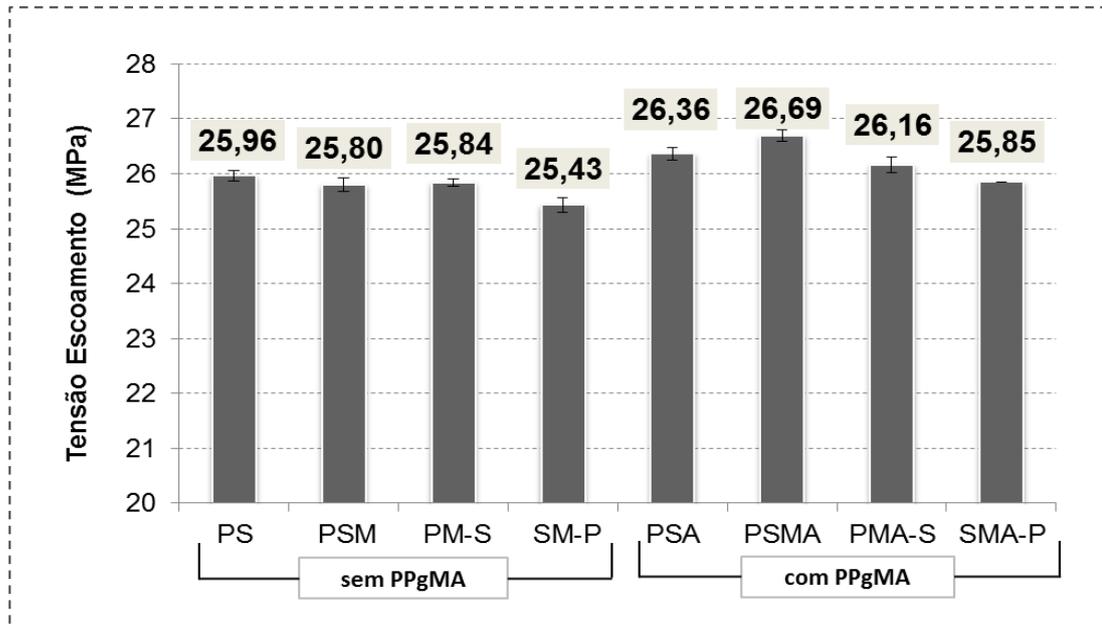


Figura 56 - Representação gráfica da tensão de escoamento à tração dos compósitos com ou sem argila MMT / PPgMA e processado em uma ou duas etapas na extrusora

Fonte: Autor

Os dois grupos de compósitos, contendo ou não PPgMA em sua formulação, não apresentaram alteração significativa na tensão de escoamento do material com adição da argila (MMT) em relação às blendas de referência (PSA) ou (PS), respectivamente. A Figura 57 identifica o intervalo de confiança de 95% para a variação da média obtida inerentes a cada grupo de amostragem. O gráfico sugere que as pequenas variações de tensão observadas estão dentro do intervalo de confiança (interpolação dos resultados), ou seja, a adição de argila MMT não afeta a tensão de escoamento do material. Observa-se ainda que o grupo de compósito com PPgMA apresenta uma tensão de escoamento média ligeiramente maior (+2%) quando comparado com outro grupo. Neste caso o processamento realizado em única etapa (PSMA) obteve o maior nível de tensão (26,69 MPa).

O estudo estatístico ANOVA (GLM) está na Tabela 12 e confirmou o nível de significância estatístico somente para os fatores PPgMA e a sequência de processamento, porém devemos considerar que o coeficiente  $R^2(\text{adj})$  indica que somente 51,86% das variações da tensão são explicadas exclusivamente pelos fatores avaliados, ou seja, apresenta uma baixa aderência, confirmando assim a conclusão de que as variações obtidas entre os compósitos refletem as variação da média dentro do intervalo de confiança estatística de 95% conforme mencionado anteriormente.

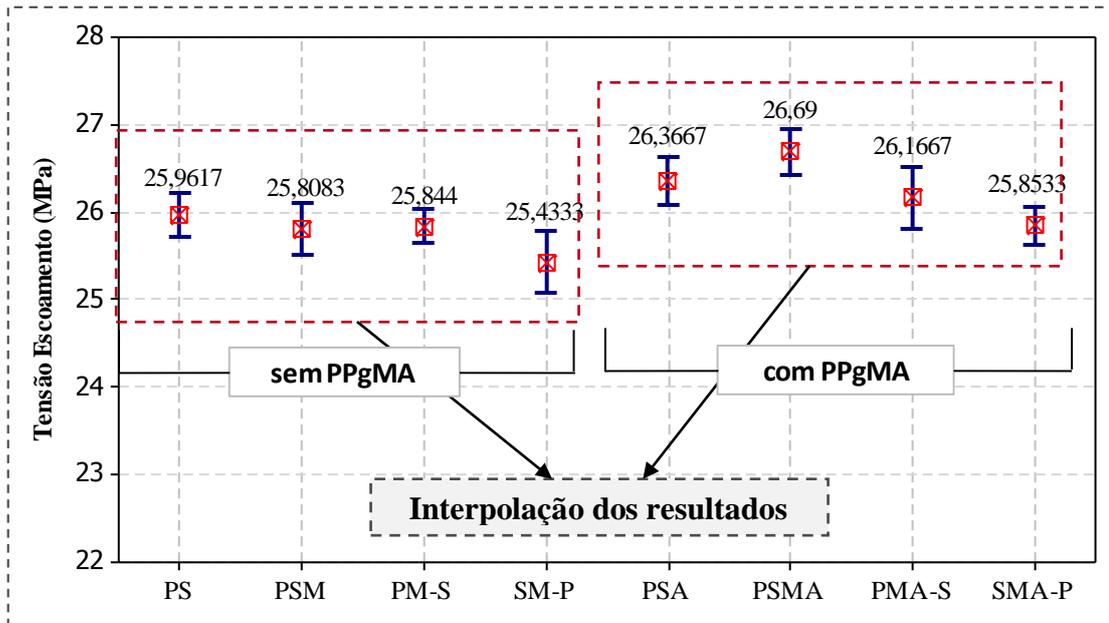


Figura 57 - Variação da tensão de escoamento dentro do intervalo de confiança 95% para cada amostra  
Fonte: Autor

Tabela 12 Estudo ANOVA (GLM) para a variação da tensão de escoamento em função dos fatores

Fatores	GL	Seq SS	Adj SS	Adj MS	valor-F	valor-p
MMT	1	0,3389	0,0433	0,0433	0,46	0,50
PPgMA	1	3,0916	3,1679	3,1679	33,73	0,00
Seq. Extrusão	1	1,5053	1,5053	1,5053	16,03	0,00
Erro	43	4,039	4,039	0,0939		
Total	46	8,9748				

Fonte: Autor

Rajbar et al. (2013), observou um comportamento flutuante relacionado com a tensão de escoamento com a incorporação da argila MMT na blenda PP/SEBS em função do nível de concentração do MMT (% em massa de mistura). Foi sugerido que nanocompósitos com baixa proporção de mistura (<3%) apresentam um nível de esfoliação e ou intercalação adequado e assim, promovem um incremento de tensão, porém em concentração superior, poderia ocasionar aglomeração e separação da MMT, reduzindo a tensão de escoamento.

### 4.3.1.3 Deformação na ruptura (%)

A Figura 58 indica a deformação na ruptura média de cada compósito com variação de um desvio padrão.

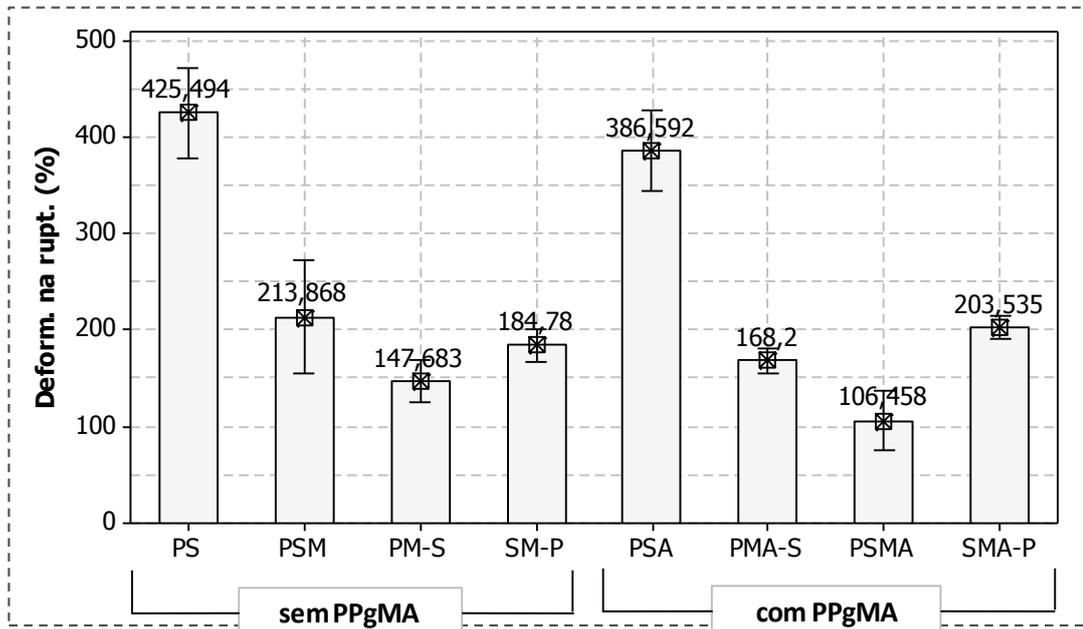


Figura 58- Gráfico: deformação na ruptura. A barra indica  $\pm 1$  desvio padrão partindo da média  
Fonte: Autor

O gráfico denota que a sequência de processamento pouco influenciou a deformação até a ruptura, uma vez comparado com a presença ou não da MMT. Os resultados de deformação na ruptura indicaram que os materiais PP/SEBS (PS) e PP/SEBS/PPgMA (PSA) apresentam maior capacidade de deformação. Os resultados indicam que a argila MMT é fator significativo para deformação na ruptura do material, ou seja, o grupo de compósitos que não contém a argila MMT (PS e PSA), apresenta uma deformação média de 238% maior que os demais compósitos que contêm a argila MMT.

A Figura 59 ilustra em especial a influência da argila MMT e do PPgMA no alongamento na ruptura. Desta forma, os compósitos foram avaliados em função da sua formulação independentemente da sequência de processamento, ou seja, os compósitos foram agrupados considerando os dois fatores (presença de MMT e PPgMA).

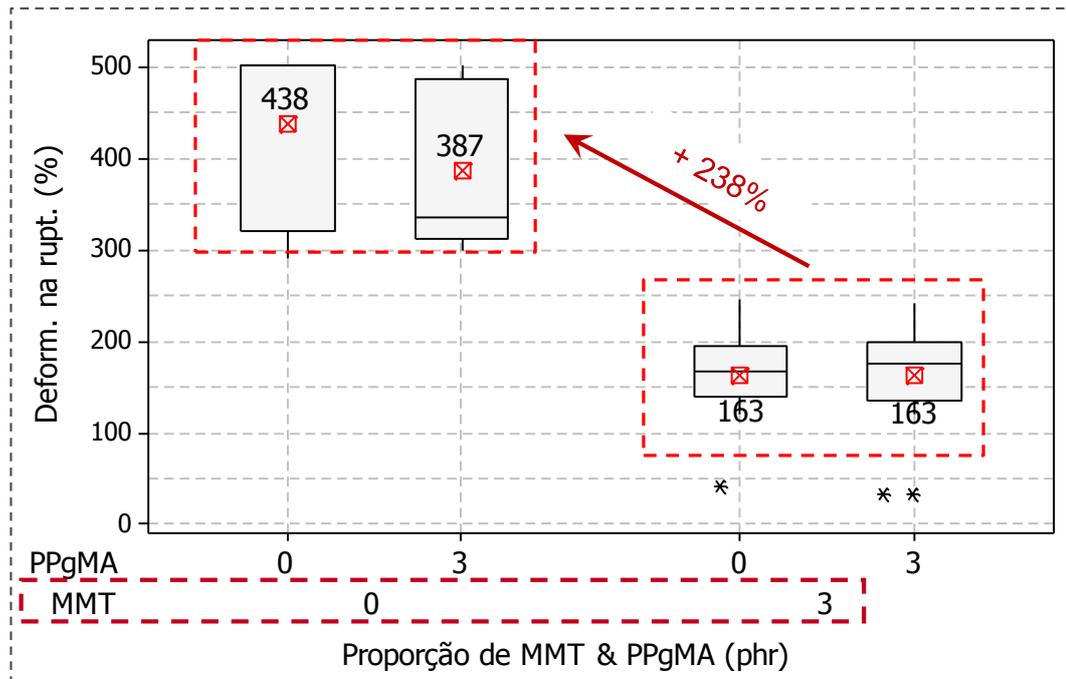


Figura 59 - Representação gráfica da deformação na ruptura versus a influência do MMT e PPgMA na no compósito. Coluna indica a média e distribuição da amostragem conforme conceito boxplot  
Fonte Autor

O resultado indica que a argila atuando de forma isolada altera significativamente à deformação na ruptura, o que reforça a hipótese de que a interação das lamelas de argila provoca certa restrição (ancoragem) na mobilidade das cadeias poliméricas, reduzindo assim a ductilidade do material. O Estudo estatístico ANOVA (GLM) está apresentado na Tabela 13. O resultado confirmou o nível de significância estatístico para a MMT e a sequência de mistura. Porém deve-se considerar que o fator F indica uma ponderação expressiva para argila ( $F=112,67$ ) quando comprado com o fator F da sequência de processamento ( $F=4,12$ ), logo pode-se desprezar a influência da sequência de mistura. O coeficiente  $R^2(\text{adj})$  indica que 75,66% da deformação à ruptura são explicadas exclusivamente pela MMT.

Tabela 13 Estudo ANOVA (GLM) para a variação da def. à ruptura em função dos fatores

Fatores	GL	Seq SS	Adj SS	Adj MS	valor-F	valor-p
MMT	1	527027	439228	439228	112,67	0,00
PPgMA	1	1939	2590	2590	0,66	0,42
Seq. Extrusão	1	16054	16054	16054	4,12	0,05
Erro	41	159832	159832	3898		
Total	44	704851				

Fonte: Autor

### 4.3.2 Ensaios de Flexão

Na deflexão de 6,50mm, a Tabela 14 indica os resultados obtidos no ensaio de flexão. Os resultados demonstram uma resistência nominal menor quando comparado com tensão axial avaliado no ensaio de tração. Não houve ruptura nos ensaios, de modo que todos os compósitos atingiram o limite de 5% de alongamento (6,50mm).

Tabela 14 - Resultados do ensaio de flexão

PPgMA (%)	MMT (%)	Código	Sequencia de extrusão (processamento do pellet)	Módulo em Flexão (MPa)	Resistência à Flexão (MPa)	Alongamento ruptura (%)
0	0	PS	PP/SEBS (ref.)	1026 ±5,2	31,17 ±0,04	S/rupt. (5%)
		PSM	PP/SEBS/MMT	1143 ±1,8	31,55 ±0,12	S/rupt. (5%)
	3	PM-S	{ PP/MMT }....+SEBS	1087 ±2,8	30,63 ±0,08	S/rupt. (5%)
		SM-P	{ SEBS/MMT } .... +PP	1094 ±9,7	30,63 ±0,03	S/rupt. (5%)
3	0	PSA	PP/SEBS/PPgMA (ref.)	1074 ±11,6	31,35 ±0,10	S/rupt. (5%)
		PSMA	PP/SEBS/MMT/PPgMA	1171 ±18	32,2 ±0,27	S/rupt. (5%)
	3	PMA-S	{ PP/MMT/PPgMA } ....+SEBS	1145 ± 3,0	31,53 ±0,11	S/rupt. (5%)
		SMA-P	{ SEBS/MMT/PPgMA } ..+PP	1120 ±11	31,02 ±0,09	S/rupt. (5%)

Fonte: Autor

#### 4.3.2.1 Módulo em flexão

Foram adotados os mesmos critérios de correlação linear  $R_2 > 0,99$  utilizados no módulo em tração para a determinação do módulo em flexão. A Figura 60 demonstra os resultados do módulo de elasticidade em flexão. O módulo em flexão apresenta comportamento similar (mesma tendência) para os dois grupos de formulação dos compósitos, conforme ilustrado na Figura 60. Para o grupo de compósitos (PP+SEBS+MMT) sem adição de PPgMA em sua formulação, observa-se que a adição da argila MMT ocasionou um aumento de 7,9% em média na rigidez do material quando comparado com a blenda de referência (PS). Neste caso, a sequência de processamento na extrusão, também influenciou os resultados de rigidez. Para o grupo de compósitos com adição de PPgMA em sua formulação, os resultados também demonstram um aumento no módulo de flexão quando comparado com a blenda de referência (PSP), com uma tendência similar ao grupo analisado anteriormente, ou seja, a adição da argila MMT trouxe um incremento do módulo de 6,6% em

média. Para este grupo, a sequência de processamento também influenciou o módulo em flexão.

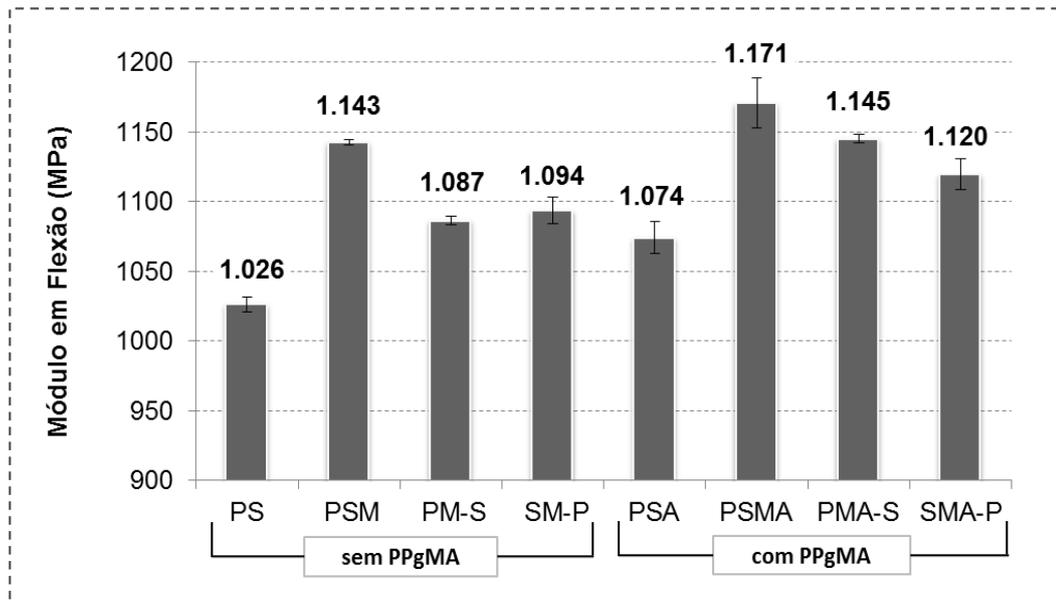


Figura 60 - Representação gráfica do módulo à flexão dos compósitos com ou sem argila MMT / compatibilizante processado em uma ou duas etapas na extrusora

Fonte: Autor

A Figura 61 ilustra em especial a influência da argila MMT e do PPgMA no módulo em flexão. Desta forma, os compósitos foram avaliados em função da sua formulação independentemente da sequência de processamento.

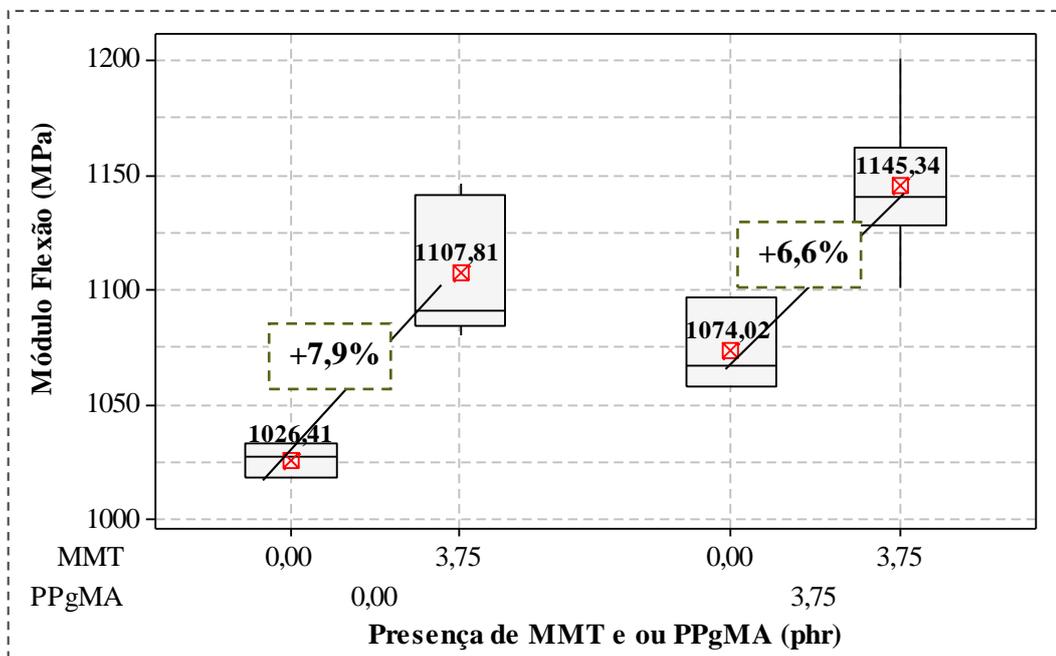


Figura 61 - Representação gráfica da variação do módulo de Flexão em função do MMT e PPgMA

Fonte: Autor

O grupo de compósitos com adição de PPgMA apresentou um nível de rigidez maior com a incorporação da MMT, podendo chegar até 1.171 MPa representado pelo compósito PMAS. Este comportamento também corrobora com os resultados obtidos no ensaio DRX, conforme mecanismo mencionado no módulo de Young a tração.

O Estudo estatístico ANOVA (GLM) está apresentado na Tabela 15. O resultado confirmou o nível de significância estatístico para variação do módulo em flexão em função dos três fatores avaliados (MMT, PPgMA e a sequência de processamento). O coeficiente ( $R^2$  adj) indica que 86,927% das variações do módulo são explicadas exclusivamente pelos fatores avaliados, ou seja, este modelo apresenta uma boa aderência.

Tabela 15 Estudo ANOVA (GLM) para o módulo em flexão em função dos fatores

Fatores	GL	Seq SS	Adj SS	Adj MS	valor-F	valor-p
MMT	1	26240	34148	34148	120,6	0
PPgMA	1	9626	9626	9626	34	0
Seq. Extr	1	8278	8278	8278	29,24	0
Erro	20	5663	5663	283		
Total	23	49808				

Fonte: Autor

#### 4.3.2.2 Resistência à flexão

A Figura 62 demonstra os resultados da resistência à flexão.

A adição da argila MMT para os grupos de compósitos com ou sem PPgMA, promoveu um pequeno aumento (+1% e +3%), respectivamente, na resistência à flexão somente na condição de processamento realizada em única etapa (PMS e PMSA), comparando-se com as respectivas blendas de referência de cada grupo PS e PSA. Os demais compósitos processados em duas etapas apresentaram valores de resistência à flexão estáveis ou ligeiramente inferiores às suas blendas referenciais. Observa-se também que o maior nível de resistência à flexão ocorreu para o grupo de compósitos com PPgMA (PMSA), provavelmente em função da melhor interação interfacial entre a argila MMT e a matriz PP.

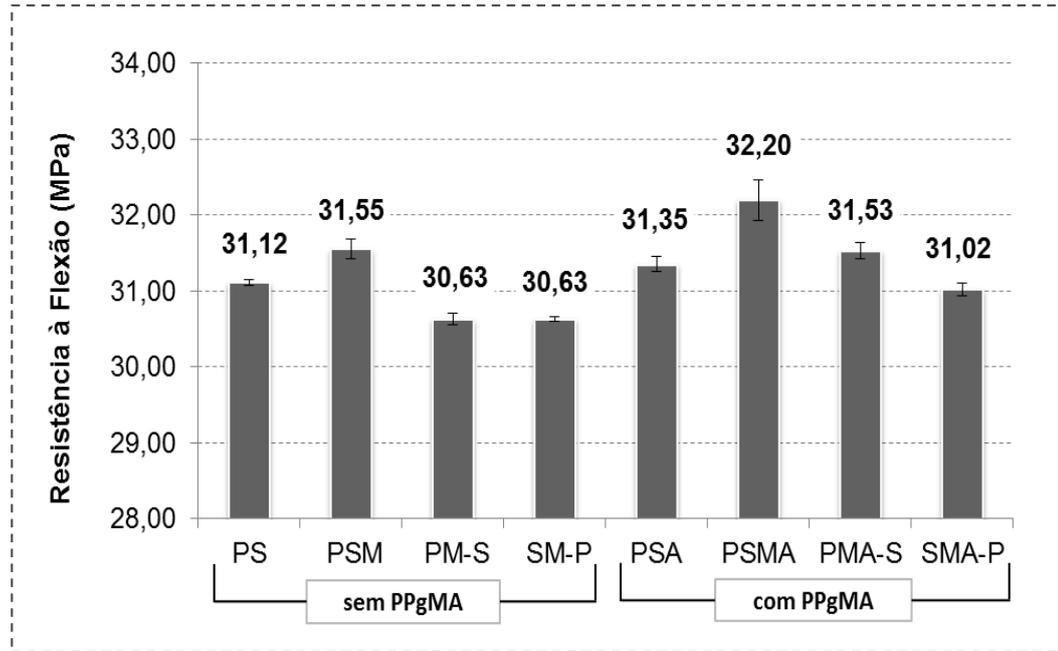


Figura 62 - Representação gráfica da resistência à flexão dos compósitos. Fonte: Autor

O Estudo estatístico ANOVA (GLM) está apresentado na Tabela 11. O resultado confirmou o nível de significância estatístico para variação da resistência em flexão em função dos três fatores avaliados (MMT, PPgMA e a sequência de processamento). O coeficiente ( $R^2$  adj) indica que 76,35% das variações do módulo em flexão são explicadas exclusivamente pelos fatores avaliados, ou seja, apresenta uma boa aderência.

Tabela 16 - Estudo ANOVA (GLM) para resistência em flexão em função dos fatores

Fatores	GL	Seq SS	Adj SS	Adj MS	valor-F	valor-p
MMT	1	0,0032	1,2416	1,2416	18,38	0,00
PPgMA	1	1,7931	1,7931	1,7931	26,54	0,00
Seq. Extrusão	1	3,4225	3,4225	3,4225	50,67	0,00
Erro	20	1,351	1,351	0,0675		
Total	23	6,5697				

Fonte: Autor

### 4.3.3 Resistência ao impacto

A Tabela 17 apresenta os resultados do ensaio de resistência ao impacto ( $\text{KJ/m}^2$ ). A Figura 63 representa graficamente os resultados obtidos no ensaio de impacto Charpy, indicando a média obtida e um desvio padrão. Os limites indicam claramente uma dispersão pequena dentro da amostragem de cada compósito (10 amostras).

Tabela 17 - Resultados do ensaio de impacto

PPgMA (%)	MMT (%)	Código	Sequencia de extrusão (processamento do pellet)	Impacto ( $\text{KJ/m}^2$ )
0	0	PS	PP/SEBS (ref.)	42,61 $\pm$ 0,66
		PSM	PP/SEBS/MMT	57,98 $\pm$ 1,26
	3	PM-S	{ PP/MMT }...+SEBS	57,62 $\pm$ 0,53
		SM-P	{ SEBS/MMT } .... +PP	65,91 $\pm$ 1,02
3	0	PSA	PP/SEBS/PPgMA (ref.)	38,65 $\pm$ 0,37
		PSMA	PP/SEBS/MMT/PPgMA	53,07 $\pm$ 0,56
	3	PMA-S	{ PP/MMT/PPgMA } ...+SEBS	63,11 $\pm$ 0,43
		SMA-P	{ SEBS/MMT/PPgMA } ..+PP	68,80 $\pm$ 0,62

Fonte: Autor

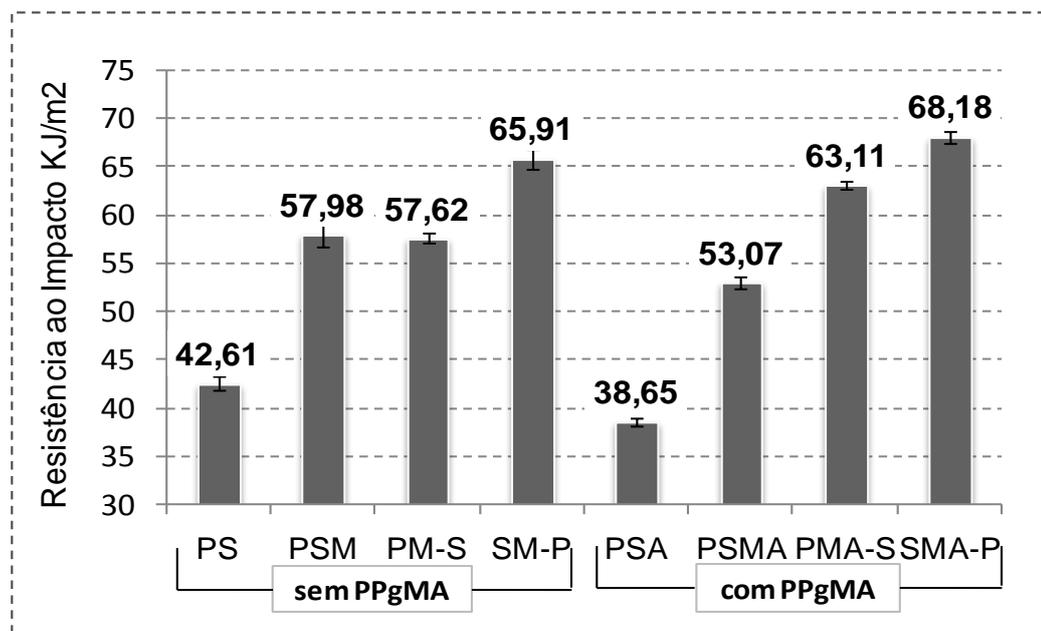


Figura 63 - Representação gráfica da resistência ao impacto de cada compósito com o intervalo estatístico de variação da média  $\pm$  1 desvio padrão

Fonte: Autor

A Figura 64 ilustra a influência da argila MMT, PPgMA e a quantidade de sequências de processamento para a resistência ao impacto. Neste caso, os compósitos foram avaliados independentemente do seu grupo de classificação (com ou sem PPgMA).

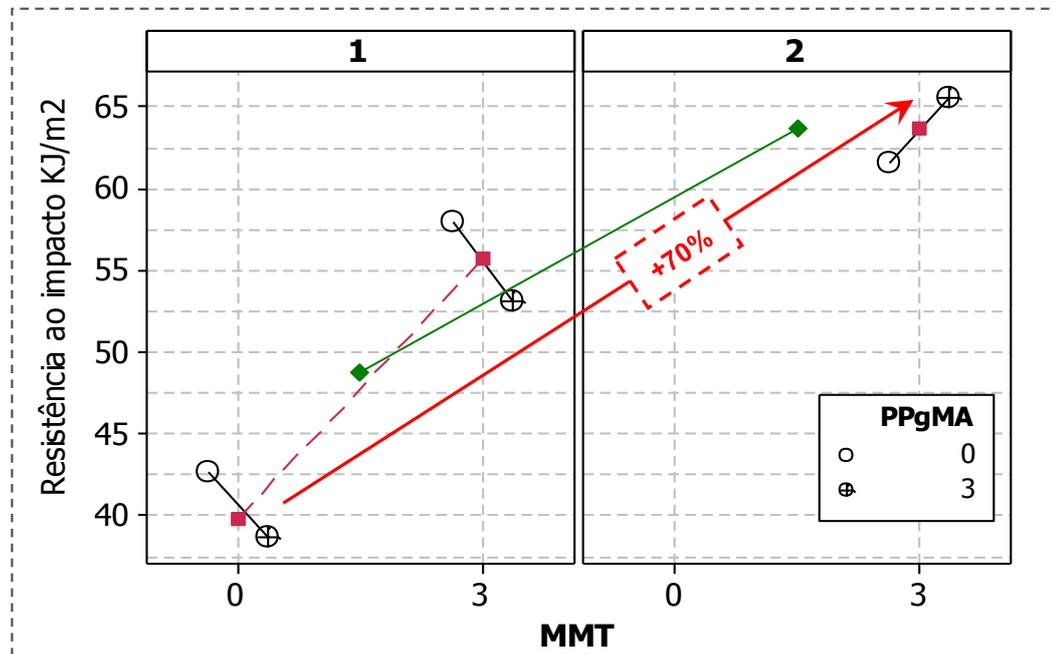


Figura 64 - Representação gráfica da resistência ao impacto dos compósitos agrupados em função da sua formulação e sequência de processamento

Fonte: Autor

Notas:

- Eixo X (inferior): presença ou não da argila MMT em phr
- Eixo X (superior): Processamento do *grânulo* realizado em uma ou duas etapas na extrusora
- O processamento do *grânulo* feito em duas etapas ocorreu somente com a presença de MMT
- Borda linha: círculo vazio indica ausência PPgMA e círculo cheio indica presença PPgMA

A Figura 65 indica que a argila MMT promoveu um aumento na resistência ao impacto. Se agruparmos todos os compósitos que possuem a argila MMT em sua formulação, observamos um aumento na resistência ao impacto de +45% para os compósitos processados em única etapa de mistura e um incremento de 62% para os grupos de compósitos processados em duas etapas distintas independentemente da sequência de mistura estabelecida.

Alguns autores relatam que a presença de agente compatibilizante e argila organofílica aumentam a resistência ao impacto do material, possivelmente devido à modificação da morfologia da blenda. Além disso, a argila poderia absorver a energia do impacto e reduzir a propagação de microfissuras (RABELO, 2013).

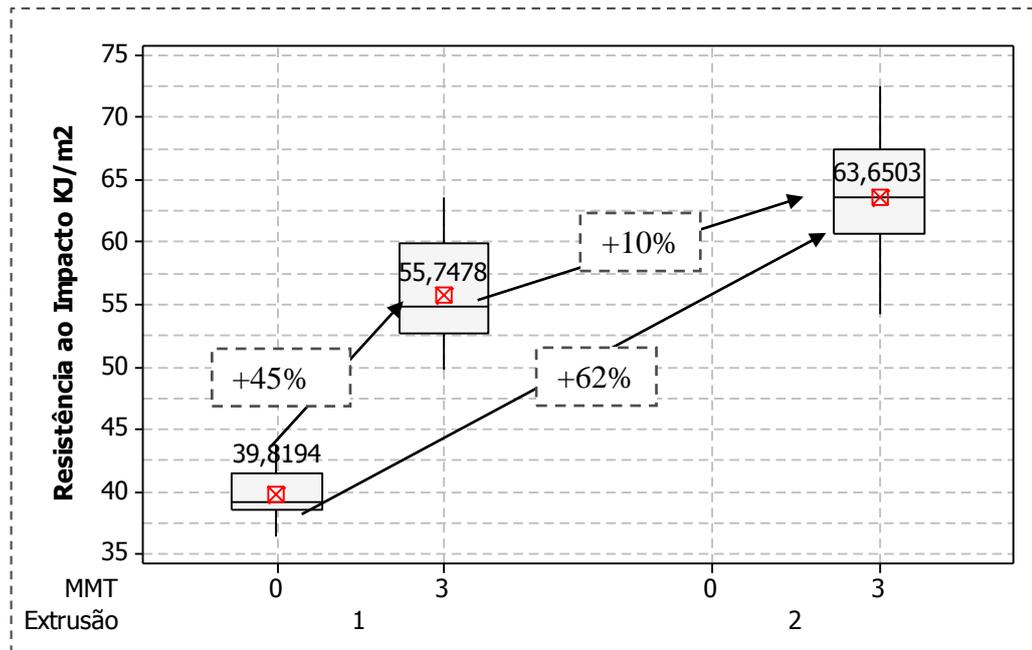


Figura 65 - Representação gráfica da variação da resistência ao impacto em função da presença de argila MMT e da quantidade de sequência de mistura feito no estado fundido na extrusora.

Fonte: Autor

O Estudo estatístico ANOVA (GLM) está apresentado na Tabela 11. O resultado confirmou o nível de significância estatístico da resistência ao impacto em função da argila MMT, sequência de processamento e a interação entre a sequência de processamento e o PPgMA. O coeficiente  $R^2(\text{adj})$  indica que 87,20% das variações da resistência ao impacto são explicadas exclusivamente pelos fatores avaliados, ou seja, este modelo apresenta uma boa aderência.

Tabela 18 - Estudo ANOVA (GLM) para resistência ao impacto

Fatores	GL	Seq SS	Adj SS	Adj MS	valor-F	valor-p
Principais Fatores	3	7177,42	6417,68	2139,23	164,73	0,00
MMT	1	6233,18	1900,57	1900,57	146,36	0,00
PPgMA	1	10,15	0	0	0,00	1,00
Extrusão	1	934,09	969,84	969,84	74,68	0,00
Interações relevantes	2	372,42	372,42	186,21	14,34	0,00
MMT*PPgMA	1	77,61	1,94	1,94	0,15	0,70
PPgMA*Extrusão	1	294,81	294,81	294,81	22,70	0,00
Erro residual	81	1051,87	1051,87	12,99		
Erro puro	81	1051,87	1051,87	12,99		
Total	86	8601,71				

Fonte: Autor

Foi estabelecida uma análise de regressão linear conforme indicada Figura 66 e Figura 67 para os compósitos com e sem compatibilizantes respectivamente, com o objetivo de correlacionar a variação do diâmetro médio das gotas da fase dispersa presente na morfologia característica de cada nanocompósito com a sua resistência ao impacto. As variações do diâmetro médio das gotas em função da sequência de mistura foram discutidas na análise morfológica realizada pelo MEV conforme descrito anteriormente.

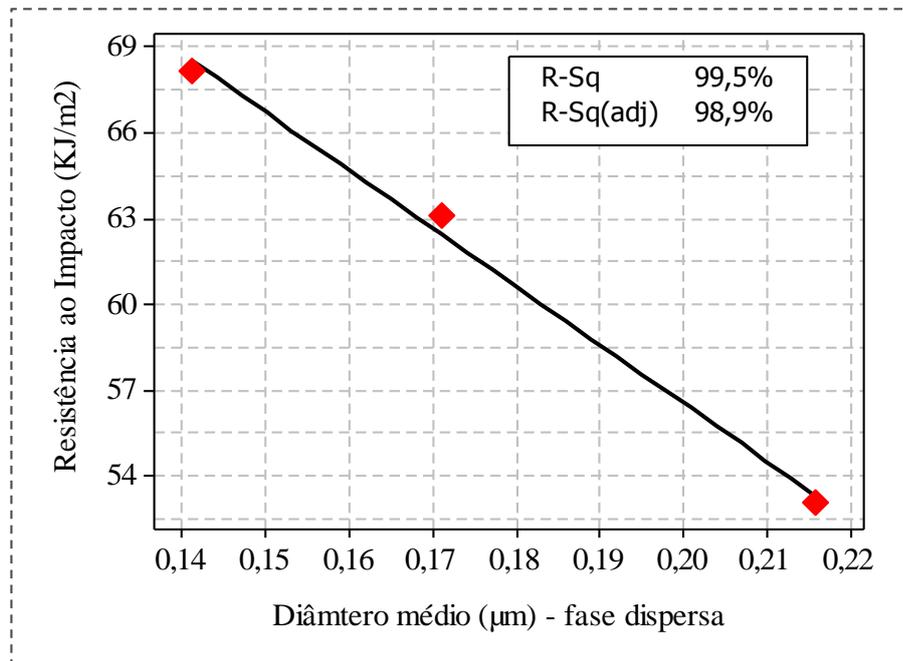


Figura 66 – Regressão linear do  $\emptyset$  médio da gota vs. resistência ao impacto do grupo com PPgMA  
Fonte: Autor

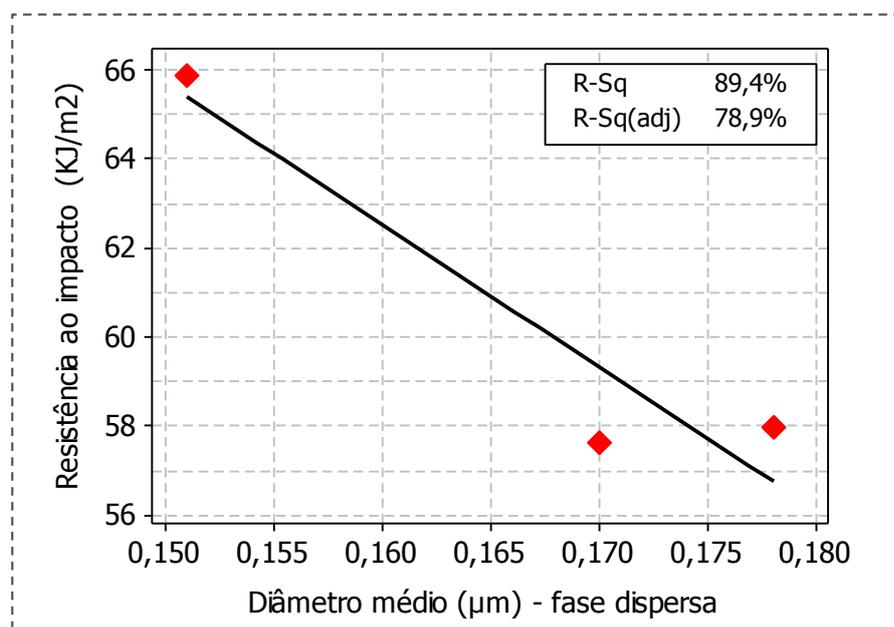


Figura 67 – Regressão linear do  $\emptyset$  médio da gota vs. resistência ao impacto do grupo sem PPgMA  
Fonte: Autor

A regressão linear indica um grau de correlação significativo através do  $R^2(\text{adj})$  de 98,9% para o grupo com PPgMA e 78,9% para o grupo sem PPgMA. Neste caso temos uma tendência de que o menor tamanho de gota promoveu uma maior resistência ao impacto, com alto grau de correlação para os compósitos, ou seja, este modelo apresenta uma ótima aderência para os dois grupos de compósitos (com e sem PPgMA).

Segundo Liu (1998), o tamanho das gotas da fase dispersa e o espaçamento entre elas é uma característica morfológica que influencia o comportamento mecânico dos polímeros tenacificados com elastômeros. Em geral, para uma determinada blenda (matriz/elastômero), existe um tamanho (diâmetro crítico -  $d_c$ ) ideal para os domínios elastomérico de modo a promover um mecanismo de tenacificação altamente eficiente, ou seja, domínios maiores ou menores que ( $d_c$ ) resultam em uma redução da capacidade de tenacificação. O tamanho das gotas também influencia o espaçamento entre elas, ou seja, para gotas pequenas, a distância entre elas também será reduzida. Portanto, os resultados da regressão linear sugerem que o tamanho crítico das gotas ( $d_c$ ) está mais próximo para os compósitos (SM-P e SMA-P), na qual apresentaram o menor diâmetro médio de gotas e com maior resistência ao impacto dentro do respectivo grupo de avaliação. Neste caso, ambos compósitos possuem a mesma sequência de mistura, onde a argila MMT foi inicialmente misturada com a fase elastomérica formando uma pré-mistura, que posteriormente foi extrudado com o PP.

Os resultados observados não foram os esperados uma vez que a literatura relata que a presença de argila na fase elastomérica diminui sua capacidade de cavitariar, resultando em materiais com menor tenacidade. No entanto, Kelnar et al. (2007), observaram uma redução significativa do tamanho da fase dispersa e um aumento da tenacidade da blenda PA6/EPR contendo MMT, utilizando uma sequência de processamento em duas etapas de mistura no estado fundido, onde a argila MMT (Cloisite C15) foi inicialmente misturada com a fase elastomérica (EPR) formando uma pré-mistura, e que posteriormente foi extrudado com a PA6. Neste caso as lamelas de argila, de morfologia intercalada, ficaram alocadas ao redor da partícula elastomérica, formando uma estrutura “core-shell”, conforme indicado na Figura 68. Segundo os autores, esta morfologia provavelmente aumentou a capacidade de absorção de energia da zona deformada plasticamente ao redor das partículas de borracha promovendo um aumento da tenacidade do material. No entanto, os autores destacam que este comportamento necessita de estudos mais aprofundados.

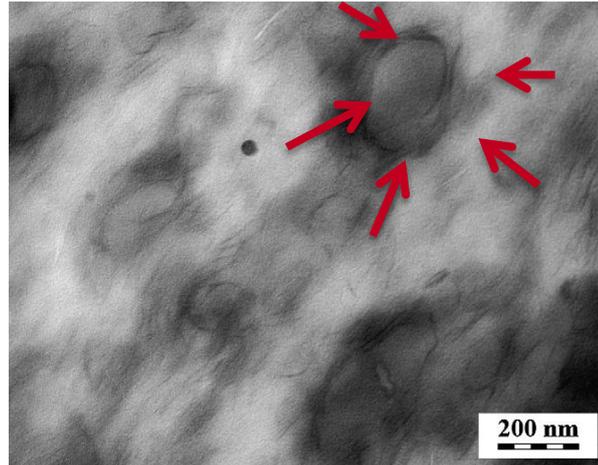


Figura 68 - MET do nanocompósito PA6(EPR/C15A). Detalhe do encapsulamento da fase dispersa pela MMT  
 Fonte: Autor, adaptado de Kelnar, 2007.

#### 4.4 Propriedades Térmicas

As propriedades térmicas dos compósitos e blendas referencias estão apresentadas

##### 4.4.1 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

A Figura 69 apresenta as curvas obtidas nos ensaios DSC, indicando a variação do fluxo de aquecimento ocorrido na amostra entre as temperaturas de 50 a 200°C. A avaliação DSC ocorreu no primeiro aquecimento com o objetivo de caracterizar a morfologia presente nos corpos de prova utilizados nos ensaios mecânicos.

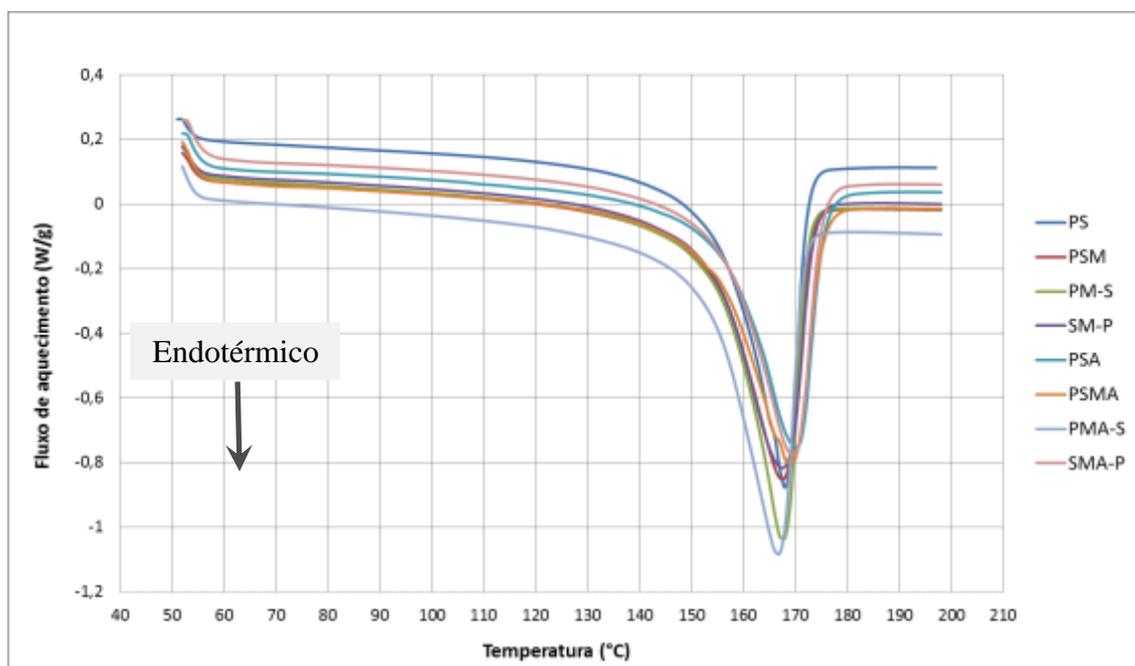


Figura 69 - Curvas de aquecimento dos ensaios de DSC dos compósitos  
 Fonte: Autor

As curvas de DSC apresentam claramente um pico endotérmico (absorção de calor da amostra), indicando a faixa da temperatura de fusão da fase cristalina do PP presente nos compósitos e blendas. A cristalinidade do PP presente nas blendas e nanocompósitos foram calculadas utilizando-se a seguinte equação:

$$\% X_c = \frac{\Delta H_m}{\omega \times \Delta H_m^\circ} \times 100\% \quad (8)$$

onde:  $\Delta H_m$  é a entalpia de fusão obtido no ensaio DSC,  $\omega$  é a fração proporcional do PP presente no compósito e  $\Delta H_m^\circ$  a entalpia de fusão para o PP Isotático na condição de cristalinidade 100%, neste caso foi adotado o valor de referência de 207 J/g conforme recomendação do fabricante do equipamento TA Instruments, Blaine (2003). Os resultados do nível de cristalinidade obtido no DSC e calculados conforme equação (7) estão na Tabela 19.

Tabela 19 - Resultados do ensaio e análise DSC dos compósitos.

PPgMA (%)	MMT (%)	Código	PP (w)	$\Delta H_m^\circ$ (PP puro)	T onset (°C)	Tm (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	Xc%
0	0	PS	0,80	207	157	168	82,7	49,9%
		PSM	0,78	207	151	166	81,0	50,3%
	3	PM-S	0,78	207	152	167	78,2	48,7%
		SM-P	0,78	207	151	166	80,0	49,7%
3	0	PSA	0,78	207	153	167	78,9	49,1%
		PSMA	0,75	207	153	167	78,8	50,5%
	3	PMA-S	0,75	207	154	169	80,3	51,4%
		SMA-P	0,75	207	154	169	79,1	50,6%

Fonte: Autor

A temperatura de fusão do PP presente em todos os compósitos ficou compreendida entre 166°C a 168°C. Observa-se que a temperatura de fusão do PP não apresentou alterações significativas nos compósitos contendo argila MMT e/ou PPgMA. Os resultados também sugerem que a presença de argila montmorilonita com ou sem PPgMA não afetou o nível de cristalinidade do PP (% Xc). As pequenas variações obtidas são insignificantes. Segundo Vuluga (2012), o nível de cristalinidade de um nanocompósitos similar foi de 50,1%, valor este alinhado com os resultados obtidos, e neste caso, o nanocompósito tinha a proporção de mistura contendo 10% de argila nanométrica e 23% de SEBS em uma matriz de PP.

Tarapow (2008, p.770), conclui que os níveis de cristalinidade do PP mantem-se quase que constante ( $X_c = 50,2 \pm 2,1\%$ ) em função da proporção de incorporação da argila MMT, neste estudo  $X_c$  % do PP puro foi de 51% e o  $X_c$ % do PP com a incorporação de 5% de MMT foi de 48,2%. Pérez (2010, p.442) conclui que o nível cristalinidade do PP não afetou em função da incorporação da argila MMT (5% wt) com ou sem PPgMA (5% wt).

#### 4.4.2 Termogravimetria TGA

A Figura 70 apresenta as curvas de variação de massa em função da temperatura obtidas nos ensaios de Termogravimetria (TGA) para todos os compósitos analisados e o detalhamento do resíduo de massa (eixo Y limitado à 6%) na parte inferior.

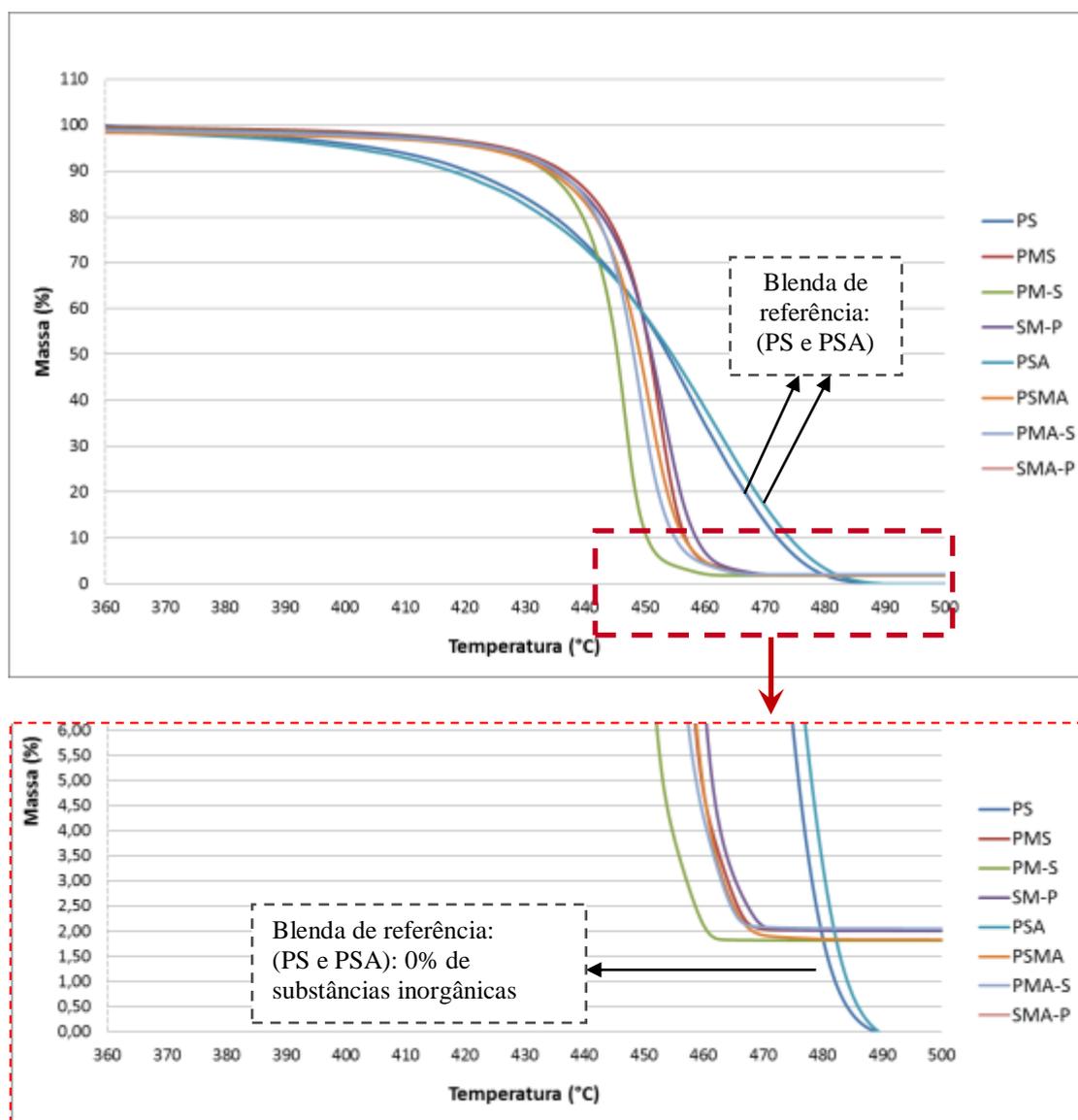


Figura 70 - Curva do ensaio TGA dos compósitos e detalhamento do resíduo em massa %  
Fonte: Autor

A Figura 71 apresenta as derivadas das curvas de TGA (DTG) para facilitar a visualização e análise da temperatura de degradação dos compósitos e a Tabela 20 indica os resultados numéricos das curvas de TGA e DTG.

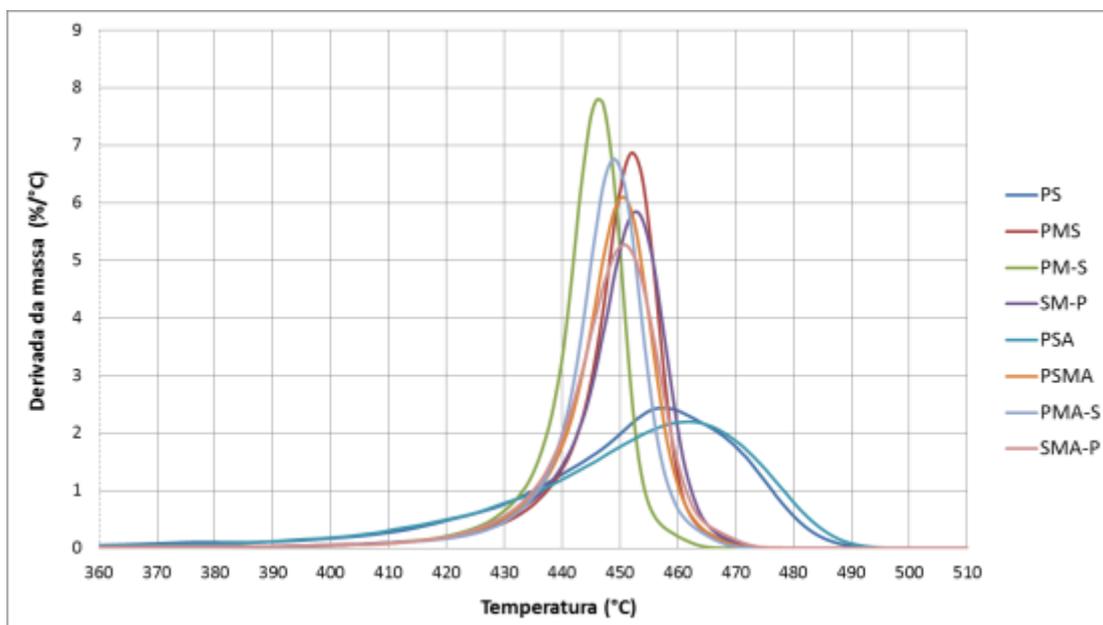


Figura 71 - Curvas do ensaio DTG dos compósitos avaliados.

Fonte: Autor

Tabela 20 - Resultados dos ensaios de TGA dos compósitos e blendas.

<b>Código</b>	<b>TGA Resíduo (%)</b>	<b>DTG Temp. (°C) Onset</b>	<b>DTG Temp. (°C) Máxima</b>	<b>DTG Δ Delta (°C) max - onset</b>	<b>DTG Temp. (°C) Stop</b>
PS	0	421,9	456,6	34,7	509,0
PMS	1,9	441,4	451,8	10,3	499,9
PM-S	1,8	437,0	446,3	9,2	499,9
SM-P	2,0	439,3	451,7	12,4	499,9
PSA	0	419,8	461,0	41,2	516,4
PSMA	1,8	437,0	451,6	14,6	493,1
PMA-S	2,1	437,6	448,2	10,6	487,5
SMA-P	1,8	435,1	449,9	14,8	499,2

Fonte: Autor

As análises de TGA foram utilizadas para verificar a proporção de mistura real de argila MMT contida nos compósitos processados através do porcentual em massa de resíduos

inorgânicos. Inicialmente os resultados TGA confirmam que as blendas referenciais, seja sem ou com PPgMA sob a codificação PS e PSA respectivamente, não contém fase inorgânica (argila MMT) em sua composição. Esta conclusão é respaldada pelo percentual do resíduo inorgânico em massa (0%) após a degradação dos polímeros constituintes. Já os compósitos que contém a argila MMT e independentemente da sequência de processamento apresentaram em média um residual em massa de inorgânico de 1,90%. Observa-se que a porcentagem de argila presente nos compósitos foi inferior à quantidade real processada, o que sugere a ocorrência de perdas durante o processamento do material e também a degradação do sal quaternário de amônio utilizado na modificação da argila. Nota-se claramente também que a curva de degradação dos compósitos é mais acentuada quando se comparado com a curva de degradação das blendas referenciais.

A curva de DTG indica que a processo de degradação dos compósitos e das blendas ocorreram em única etapa (pico), o que confirma que a degradação dos materiais (PP e SEBS) ocorreu simultaneamente. As blendas referenciais (PS e PSA) apresentam o início do processo de degradação (temperatura onset) a  $420,8^{\circ}\text{C}$  em média, e o grupo de compósitos contendo argila MMT, independentemente da sequência de processamento, apresenta uma temperatura onset de  $437,9^{\circ}\text{C}$  em média. Esta diferença da temperatura de degradação indica que a presença da argila MMT promoveu uma retardância na sua temperatura de degradação térmica de  $17,1^{\circ}\text{C}$ , comparando-se com a média das blendas referenciais.

Segundo Castel D.C (2012), o retardo do estágio inicial do processo de degradação térmica dos nanocompósitos contendo argila está provavelmente associado ao efeito barreira do tipo labirinto provocado pelas lamelas da MMT, que dificultam a difusão dos produtos voláteis oriundos da massa dos polímeros (fase gasosa), conforme indicado na Figura 72.

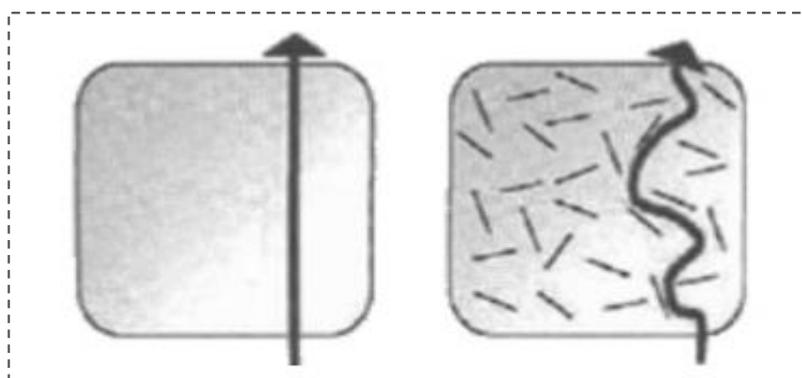


Figura 72 - Efeito labirinto provocado pelas lamelas da montmorilonita na difusão dos produtos voláteis de degradação dos polímeros.

Fonte: Autor “adaptado de” Castel, 2012

Observa-se através da abertura e a altura das curvas DTG conforme ilustrado na Figura 71, que a argila também alterou significativamente a taxa do processo de degradação do material. Este comportamento pode ser quantificado através da diferença da temperatura máxima (pico) com o início do processo de degradação (temp. onset) conforme indicado pela variável ( $\Delta$  = delta) na Tabela 20. Desta forma, os compósitos contendo argila (independentemente da sequência de processamento e de PPgMA), apresentam um delta médio de ( $\Delta = 12,0^{\circ}\text{C}$ ), o que significa uma aceleração do processo de degradação (três vezes mais rápido), uma vez comparado com o delta médio das blendas referencias ( $\Delta = 37,9^{\circ}\text{C}$ ).

Segundo Ray; Okamoto (2003), a argila atua como uma barreira de calor promovendo de modo geral uma melhor estabilidade térmica do sistema, bem como o auxílio na formação de carvão (material inorgânico) após decomposição térmica. Nas fases iniciais de decomposição térmica, a argila desloca a decomposição à uma temperatura superior, e que posteriormente, o efeito imposto pela barreira de calor iria resultar-se em uma estabilidade térmica inversa, ou seja, as camadas de silicato empilhados poderia acumular calor e assim ser usado como uma fonte de aquecimento adicional para acelerar o processo de decomposição acumulada, em conjunto com o fluxo de calor fornecido pela fonte externa.

#### 4.4.3 Temperatura de deflexão térmica (HDT)

Tabela 21. Observa-se que a temperatura de deflexão térmica não variou significativamente em relação às mudanças de composição ou sequência de processamento dos compostos estudados.

Tabela 21 - Resultados do ensaio HDT

PPgMA (%)	MMT (%)	Código	Sequencia de extrusão (processamento do pellet)	Temperatura deflexão Térmica (C°)
0	0	PS	PP/SEBS (ref.)	55,4 ±0,5
		PSM	PP/SEBS/MMT	51,1 ±0,3
	3	PM-S	{ PP/MMT }...+SEBS	54,5 ±0,2
		SM-P	{ SEBS/MMT } .... +PP	51,1 ±0,4
3	0	PSA	PP/SEBS/PPgMA (ref.)	52,3 ±0,2
		PSMA	PP/SEBS/MMT/PPgMA	51,4 ±0,6
	3	PMA-S	{ PP/MMT/PPgMA } ....+SEBS	51,7 ±0,5
		SMA-P	{ SEBS/MMT/PPgMA } ..+PP	50,7 ±0,1

Fonte: Autor

## 5 CONCLUSÃO

Os resultados e as avaliações obtidas nas propriedades mecânicas, térmicas e morfológica observadas em corpos de prova injetados, respaldam e indicam uma influência significativa tanto da argila MMT incorporada com ou sem agente compatibilizante na blenda de PP/SEBS, como da sequência de mistura no estado fundido destes materiais. As alterações promovidas por estes fatores denotam claramente propriedades de engenharia finais diferenciadas.

A análise morfológica foi avaliada pelo ensaio de microscopia eletrônica de varredura e evidenciou que a fase elastomérica está presente em forma de dispersão de gotas em uma matriz contínua e que o tamanho médio da gota foi reduzido com a incorporação da argila MMT. Neste caso, a argila limitou e ou restringiu o fenômeno da coalescência das partículas. Este comportamento morfológico observado sugere que a própria dispersão da argila na matriz pode atuar como uma barreira efetiva na prevenção da coalescência ou que a argila formou um encapsulamento das partículas elastomérica. A sequência de mistura no estado fundido também afetou a variação do diâmetro médio das gotas, observando uma redução mais significativa na condição em que inicialmente a argila MMT foi misturada a fase dispersa (SEBS) e em seguida foi adicionada ao PP (duas etapas). Foi comprovada também através de uma regressão linear uma alta correlação entre a variação do tamanho de gotas com o desempenho obtido no ensaio de impacto. Neste caso, os nanocompósitos com menor tamanho médio das gotas obtiveram um melhor desempenho na resistência ao impacto.

Os resultados dos ensaios de difração de raios X (DRX) evidenciaram uma estrutura morfológica de intercalação, sendo que o grupo de compósitos com PPgMA apresentou maior nível de intercalação da argila, expresso por uma distância basal média superior. Foi evidenciada ainda uma alteração do índice de fluidez (IF) em função da composição da pré-mistura para as variantes da fase dispersa (SEBS) e da matriz (PP) conforme sequência de processamento estabelecido, de modo que a incorporação da MMT reduziu o IF, indicando que as plaquetas de argila dificultaram o escoamento das cadeias, porém a incorporação do PPgMA aumentou o IF da pré-mistura, atuando como um lubrificante e facilitando o escoamento das cadeias poliméricas.

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos indicam uma influência relevante da argila MMT, e que de modo geral, promoveu um melhor balanço entre a rigidez, expresso pelo incremento do módulo de elasticidade em tração e flexão, versus a tenacidade, expresso, pelo aumento significativo da resistência ao impacto. O aumento da rigidez indica que a

MMT estabeleceu maior restrição (ancoragem) das cadeias poliméricas durante o regime puramente elástico e que a presença de PPgMA promoveu em valores absolutos, um nível de rigidez ligeiramente superior, neste caso, a polaridade do anidrido maleico melhorou a interação das lamelas da argila com as cadeias poliméricas, permitindo assim, uma melhor efetividade da nano carga. A deformação até a ruptura do material foi influenciada negativamente pela presença da argila MMT, na qual provocou uma redução drástica da ductilidade do material, confirmando assim a hipótese relacionada com a ancoragem das cadeias. Somente os resultados da tensão de escoamento em tração e tensão à flexão demonstram pouca efetividade da argila MMT, seja nas condições com ou sem PPgMA.

A influência da sequência de processamento na extrusão dos materiais tem maior significância (representatividade) para o módulo de elasticidade à tração, módulo à flexão e a resistência ao impacto. No caso da rigidez do material, os compósitos processados em única etapa apresentaram o melhor desempenho para os dois grupos de estudo (com ou sem PPgMA). Os compósitos processados em duas etapas de mistura apresentaram maior resistência ao impacto, sendo que a sequência de mistura, onde a argila MMT foi inicialmente fundida com a fase elastômera (SEBS) formando assim uma pré-mistura, e que posteriormente foi extrudado com o PP, obteve o melhor desempenho. Este comportamento foi observado nos dois grupos de estudo, porém com maior efetividade para os compósitos com PPgMA. Este resultado indica que as variações morfológicas (tamanho de gotas) ocorridas em função da sequência de processamento afetou o comportamento mecânico dos compósitos.

O ensaio térmico TGA indica que a presença da argila MMT promoveu uma retardância na temperatura de degradação térmica, porém acelerou significativamente a taxa deste processo de degradação. Os ensaios DSC indica que não houve alterações relevantes para o nível de cristalinidade do PP presente nos nanocompósitos.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A dissertação de mestrado descrita ao longo deste trabalho permite sugerir as seguintes investigações adicionais para o desenvolvimento de trabalhos futuros, como segue:

- a. Realizar um estudo referente às alterações de viscosidade dos materiais através da reometria capilar em detrimento da sequência de processamento no estado fundido (variantes da pré-mistura) indicada neste trabalho e em condições similares das taxas de cisalhamento decorrentes do processo de extrusão. Neste sentido, será possível aprofundar uma análise das variações da razão de viscosidade entre as fases do material, bem com modificações no número de capilaridade do compósito que poderia afetar a morfologia da fase dispersa.
- b. Realizar análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) nas amostras injetadas para identificar a localização da argila MMT na morfologia dos corpos de prova. Neste caso, a investigação poderia elucidar e correlacionar a posição / dispersão morfológica da argila no compósito com o mecanismo de prevenção da coalescência. Ressalta-se que a tecnologia MEV utilizada neste trabalho não permite a visualização da argila MMT, o que restringe a análise das características morfológicas dos nanocompósitos na sua totalidade, em especial quanto à sua localização (dentro ou fora do domínio SEBS).
- c. Avaliar a estabilidade das propriedades de engenharia em especial as características morfológicas após processo de envelhecimento dos nanocompósitos.

## PUBLICAÇÕES

1. Effect of Mixing Sequence on Mechanical Properties of PP/ SEBS/ PPgMA/ MMT Blends. Submission of article on 30<sup>th</sup> of May 2014 to XIV SLAP (Latin American Symposium on Polymers) and XII CIP (Ibero American Congress on Polymers) on October 12-16<sup>th</sup>, 2014, Porto de Galinhas, PE, Brazil.

Authors: H.V. Torrecillas, A.M.C. Souza

### **Abstract**

Nanoclay filled polypropylene (PP)/styrene-ethylene-butadiene-styrene tri-block copolymer (SEBS) blends have been studied with emphasis on melt-mix sequence of nanoclay addition. Maleic anhydride grafted polypropylene (PPgMA) was added aiming interaction improvement between blend components and nanoclay. Mechanical properties indicate a significant influence of nanoclay presence and the different mixing sequence established on extrusion process.

## REFERÊNCIAS

ABREU, F; FORTE, C; **Propriedades mecânicas e morfologia de blendas de polipropileno com TPE**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, Revista editada na universidade de São Carlos, São Carlos SP. v.16 p71-78; 2006

ABREU. F.O.M.S. **Blendas de Polipropileno com Elastômeros Termoplásticos tipo SBS e SEBS**. Dissertação de mestrado em engenharia de materiais. – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2004

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) **D 611-08**. Standard Test Method for Determining the Charpy Impact Resistance of Notched Specimens of Plastics. Estados Unidos, 2010.

\_\_\_\_\_. **ASTM D 638-08**, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, West Conshohocken, 2008.

\_\_\_\_\_. **ASTM D 638-10**, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. Estados Unidos, 2012.

\_\_\_\_\_. **ASTM D 648-07**. Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position. Método B. Estados Unidos, 2007.

\_\_\_\_\_. **ASTM D 790-10**. Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. Estados Unidos, 2010

ANADÃO, Priscila et al. **Panorama da pesquisa acadêmica brasileira em nanocompósitos de polímero/argila e tendências para o futuro**. Polímeros. São Paulo, v. 21, p. 443–452, 2011.

BASSANI, A. PESSAN LA, HAGE E. **Toughening of polypropylene with styrene/ethylene-butylene/styrene tri-block copolymer: effects of mixing condition and elastomer content**. Journal Apply Polymer Science. V. 82, p. 2185–2193, 2001

BOWER, David. **An introduction to Polymer physics**. United Kingdom: Cambridge, 2004

BOUSMINA M, RAY, S.S; **Effect of Organic Modification on the Compatibilization, Efficiency of Clay in an Immiscible Polymer Blend**. Macromol. Rapid Communication. v.26, p.1639–1646, 2005

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materias - uma introdução**. 7 ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2007.

CANEVAROLO Jr., S. V. **Ciência dos Polímeros**. Um texto básico para tecnólogos e engenheiros 3. ed. São Paulo: Artliber, 2013.

CARANTI, Lilian Roberta Arisa, **Estudo da influência dos teores de fibra, agente compatibilizante e tamanho de fibra nas propriedades de compósitos de polipropileno com fibra de bambu**. 2011, Tese (Mestrado em Engenharia dos Materiais) – Fundação Educacional Inaciana (FEI), São Bernardo do Campo

CASTES, D. C. **Estudo comparativo na obtenção de nanocompósitos de polipropileno / montmorilonita utilizando diferentes rotas de sínteses**. Dissertação de doutorado do instituto de química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012

DOWLING, N. E. **Mechanical Behavior of Materials: engineering methods for deformation, fracture and fatigue**. ed. 4. New Jersey: Prentice-Hall, Inc., 2013.

FARIA, E. C. **Blendas de Poli(cloreto de vinila) e do elastômero termoplástico poli[estireno-g-(etileno-co-propileno-co-dieno)-g-acrilonitrila]**”. Tese de Mestrado físico químico. Universidade de Campinas, 2008

FIEGENBAUM F. **Estudo da compatibilização das blendas PP/PA e PA/EPR**. Teste de Mestrado em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007

FIGUEIRA, R. C. R. **Análise da processabilidade de blendas PBT/ABS compatibilizadas in situ com copolímeros acrílicos**. Tese de doutorado em ciência e engenharia de matérias. Universidade federal de São Carlos, 2007

FREITAS, A.L.P.L. **Avaliação da morfologia e das propriedades mecânicas, térmicas e de biodegradação de compostos de PLA/PBAT contendo argila montmorilonita e/ou extensores de cadeia**. Tese de Mestrado em Engenharia dos Materiais. – Fundação Educacional Inaciana (FEI), São Bernardo do Campo, 2014

FRIED, J. R. **Polymer Science and Technology**. New Jersey: Prentice, 1995

HIROYUKI, M.A.E; MASAKI, O; KISHIMOTO K. **Toughening Mechanism of PP with Bimodal Distributed SEBS Particle Size**. Shimotakanezawa – Japan, International Congress, 2008

HOLDEN, G. et al. **Thermoplastic elastomers**. New York. 2 ed. Hanser Publishers. 1996.

HORA, J. **Polipropileno aditivado com talco para melhoria das propriedades mecânicas**. Tecnologia em plástico. Faculdade Tecnológica de São Paulo, 2009.

KELNAR, Ivan et al. **Effect of clay treatment on structure and mechanical behavior of elastomer-containing polyamide 6 nanocomposites**. Prague - Czech Republic, Institute of Macromolecular Chemistry, Elsevier, v. 48, p.5332-5339, 2007.

\_\_\_\_\_. **Effect of elastomer type and functionality on the behavior of toughened polyamide nanocomposites**. Prague - Czech Republic, Institute of Macromolecular Chemistry. Wiley Periodicals, Journal of apply Polymers Science p.100-1571, 2006.

KUSMONO, et al. **Influence of SEBS-g-MA on morphology, mechanical, and thermal properties of PA6/PP/organoclay nanocomposites**. Polymer Journal. v44, p. 1023–1039, 2008.

LAURINDO, V. **Desenvolvimento de blendas poliméricas policarbonato / poli (tereftalato de butileno) compatibilizadas e nano estruturas**. Dissertação de mestrado em ciência e engenharia de materiais. Universidade federal de São Carlos, 2012.

LIBIO, I.C. **Efeito de agentes de compatibilização em blendas de PS/EPDM**. Dissertação de Mestrado em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

LIU, Z.H et al. **Effect of morphology on the brittle ductile transition of polymer blends: Influence of rubber particle spatial distribution on the toughening and stiffening efficiency of poly (vinyl chloride)/nitrile rubber blends**. Polymer. v.39. p. 5047-5052, 1998.

BALKAN O; DEMIER H; KAYALI E.S. **Effects of deformation rates on mechanical properties of PP/SEBS blends**, Journal of achievements in Material and Manufacturing Engineering v.47 p. 26-33, 2011.

MORTON Maurice. **Rubber Technology**. 3 ed. Dordrecht: Kluwer, 1999

NATTA, G; CORRADINI, P; GANIS, P. **prediction of the conformation of the chain in the crystallite state of tactic polymers**. Journal of Polymer Science, v.58, p. 1191-1199, 1962.

NOGUEIRA, A. **Síntese sobre a indústria mundial e brasileira de resinas termoplásticas**, Belo Horizonte. INDI, 2012

ODIAN, George. **Principles of polymerization**, 4 ed. New Jersey, USA: John Wiley & Sons, 2004.

OJEDA, T. **Copolímeros de propileno-etileno com baixos teores de etileno: estrutura, morfologia e propriedades**. Dissertação de Doutorado em engenharia de materiais - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1996.

OLIVEIRA A.D. **Dispersão seletiva de argila montmorilonita em blendas poliméricas de PA6/ABS**. Dissertação de mestrado em ciência e engenharia de materiais. Universidade federal de São Carlos, 2009

PAIVA, L. B; MORALES, DÍAZ, A. R. **Argilas organofílica: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização**. Campinas – SP. Cerâmica v.54, p.213-226, 2008

PANAITESCU, D. M. et al. **Morphological investigation of PP/nanosilica composites containing SEBS**. **Polymer Testing**. Bucharest Romania. Elsevier, v. 31, p.355-365, 2011.

PASSADOR F.R; PESSAN, L.A. **Estado de Mistura e Dispersão da Fase Borrachosa em Blendas PVC/NBR**. UFSCAR. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v.16, p. 174-181, 2006

PAUL, D. R.; BUCKNALL, C. B. **Polymer blends formulation**. New York: John Wiley, v.1, 2000.

PAUL, D. R.; BUCKNALL, C. B. **Polymer blends performance**. New York: John Wiley, v.2, 2000.

PAUL, D.R; ROBESON, L.M. **Polymer nanotechnology: Nanocomposites**. Polymer article. Austin – United States. Elsevier, v. 49, p. 3187 – 3204, 2008.

PINNAVAIA T.J; BEALL G.W; **Clay nanolayers reinforcement of a Silicone Elastomers**, New York: John Wiley & Sons; v.13; p. 3760-3765, 2001.

PRAKASHAN, K; GUPTA, S; MAITI, S. N. **Effect of the mixing sequence on the morphology and properties of polypropylene/polydimethylsiloxane;nao-SiO<sub>2</sub> ternary composite**. New Delhi - India. W. Inter Science. 2008

PREZENSZKY A.C. **Análise da influência das condições de mistura por extrusão sobre o comportamento de blendas poliméricas PBT/ABS.** Dissertação de mestrado em ciência e engenharia de materiais. Universidade federal de São Carlos, 2009

RABELLO, M. S. **Aditivação de Termoplásticos,** São Paulo: Artliber, 2013.

RANJBAR, M; AREFAZAR, A; BAKHSHNDEH, G. **Counting balance strength and toughness in nanocomposites based on PP/SEBS-g-MA blends.** Journal of Thermoplastic Composite Materials. Tehran – Iran. Sage. 2013.

RAY, S. S; BOUSMINA, M; **Morphology and Properties of Organoclay Modified Polycarbonate/Poly (methl methacrylate) Blend.** Canada research chair on polymer physics and nanomaterials, Quebec, Polymer Engineering & Science. v.46, p.1121-1129, 2006.

RAY,S.S; OKAMOTO, M; **Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing.** Toyota Technological Institute, Hisakata, Progress in polymer science v28, p.1539–1641, 2003

ROBESON, Lloyd M. **Polymer blends: a comprehensive review.** Ohio, Hanser Gardner, 2007

SATORU, M.; TSUYOSHI, W.; SUSUMU, K. **Polypropylene Compounds for Automotive Applications.** Sumitomo Chemical Co. (S.I) 2010. Tranlated by Sumitomo K. Japan

SHANKS,R; KONG,ING. **Thermoplastic Elastomers.** Applied Sciences. Melbourne Australia. InTech, 2012

SU, F. H; HUANG, H. X; **Mechanical and rheological properties of PP/SEBS/OMMT ternary composites.** Journal Apply Polymers Science, v.112, p.3016–3023, 2009

TA INSTRUMENTS, THERMAL APPLICATIONS NOTE **Polymer Heats of Fusion,** Roger L. Blaine TA Instruments,109, Lukens Drive, New Castle USA, 1972.

TARAPOW, J.A; BERNAL, C. R.; ALVAREZ, V. **Mechanical Properties of Polypropylene/Clay Nanocomposites: Effect of Clay Content, Polymer/Clay Compatibility, and Processing Conditions.** Argentina, Journal of Applied Polymer Science, v.111, p.768–778, 2009.

TIGGEMANM H.M. **Desenvolvimento de nanocompósitos a partir de um elastômero termoplástico**. Dissertação de Mestrado em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007

TJONG, S.C; BAO, S.P; LIANG, G.D. **Polypropylene/montmorillonite nanocomposites toughened with SEBS-g-MA: structure-property relationship**. Journal Polymer Science, (S.I.) v.43, p. 3112–3126, 2005.

TROMBINI,R.C. **Desenvolvimento e caracterização de composições polipropileno/carga retardantes de chamas**. Dissertação de doutorados em Ciência e engenharia de materiais, Universidade Federal de são Carlos, São Carlos. p. 16, 2004

UTRACKI, L. A. “**Polymer alloys and blends: thermodynamics and rheology**. New York. Hanser Publishers, (1992).

\_\_\_\_\_. **Polymer blends handbook: introduction to polymer blends**. Netherlands, Kluwer Academic, 2002, 1 v. p.12.

VIKAS, M. **Polymer Layered Silicate Nanocomposites: A Review**. Zurich, Switzerland. (s.n), v. 2, p. 992-1057, 2009

VULUGA,Z. et al. **Effect of SEBS on morphology, thermal, and mechanical properties of PP/organoclay nanocomposites**. Polym. Bull. Bucharest Romania. Springer V. v. 69, p.1073-10, 2012

WANG, Y; ZHANG,Q; FU,Q. **Compatibilization of immiscible poly (propylene)/ polystyrene blends using clay**. Chengdy – China. Macromol Rapid communication p.231-235, 2003.