

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS (P²CEM)

P²CEM

DIEGO ADALBERTO TELES CAMPOS

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO ÍNDICE DE FLUIDEZ NA CINÉTICA DE
CRISTALIZAÇÃO DE BLENDS DE PP-HOMOPOLÍMERO/PP-COPOLÍMERO
HETEROFÁSICO E PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS COM ARGILA
ORGANOFÍLICA

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Massayoshi Ueki

SÃO CRISTÓVÃO, SE - BRASIL.

AGOSTO DE 2020

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO ÍNDICE DE FLUIDEZ NA CINÉTICA DE
CRISTALIZAÇÃO DE BLENDA DE PP-HOMOPOLÍMERO/PP-COPOLÍMERO
HETEROFÁSICO E PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS COM ARGILA
ORGANOFÍLICA

Diego Adalberto Teles Campos

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. MARCELO MASSAYOSHI UEKI

SÃO CRISTÓVÃO, SE - BRASIL.
AGOSTO DE 2020

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

C198e Campos, Diego Adalberto Teles
Estudo da influencia do índice de fluidez na cinética de
cristalização de blendas de PP-Homopolímero/PP-Copolímero
heterofásico e propriedades de compósitos com argila organofílica
/ Diego Adalberto Teles Campos ; orientador Marcelo Massayoshi
Ueki. – São Cristóvão, 2020.
118 f. ; il.

Tese (doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal de Sergipe, 2020.

1. Engenharia de materiais. 2. Polipropileno. 3. Etileno. 4.
Cristalização. 5. Compósitos poliméricos. I. Ueki, Marcelo
Massayoshi, orient. II. Título.

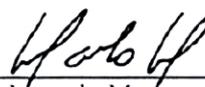
CDU: 620

**“ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO ÍNDICE DE FLUIDEZ NA CINÉTICA DE
CRISTALIZAÇÃO DE BLENDS DE PP-HOMOPOLÍMERO/PP-COPOLÍMERO
HETEROFÁSICO E PROPRIEDADES DE COMPOSITOS COM ARGILA
ORGANOFÍLICA”**

Diego Adalberto Teles Campos

Tese submetida ao corpo docente do PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS da Universidade Federal de Sergipe como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de DOUTOR em CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

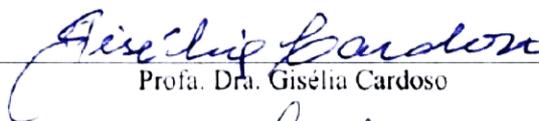
Aprovada por:



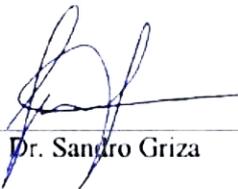
Prof. Dr. Marcelo Masayoshi Ueki



Prof. Dra. Tatianny Soares Alves



Prof. Dra. Gisélia Cardoso



Prof. Dr. Sandro Griza



Prof. Dr. Wilton Walter Batista

SÃO CRISTOVÃO, SE – BRASIL

Agosto/2020

Dedico este trabalho aos meus pais,
irmã, família e amigos por todo apoio,
paciência e compreensão.

AGRADECIMENTOS

À Deus por me guiar, iluminar e me amparar nos momentos mais difíceis, me dando forças para seguir em frente e superar todas as dificuldades.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Marcelo Ueki, por ao longo destes anos de laboratório ter confiado em mim, acreditado no meu potencial e por toda sua orientação e ensinamentos. Agradeço, também, pelas conversas que tanto me ajudaram e contribuíram para minha formação junto com a Prof. Dra. Zora Ionara que sempre me incentivou, amparou com suas palavras de conforto e carinho nos momentos mais difíceis dessa minha caminhada. E aos demais professores que sempre me auxiliaram quando eu necessitei indicando-me onde encontrar as respostas dos meus questionamentos.

A minha mãe, Arai que é a minha maior fã e torceu sempre por mim, mesmo não sabendo o que se passava no meu mundo acadêmico, sempre me deu forças e coragem para enfrentar tudo, em todos os momentos, me fazendo crescer e amadurecer, tornando-se essa pessoa íntegra e esforçada. *Mainha* sem você, não seria o HOMEM que sou hoje e não teria chegado até aqui por que sei que você sempre acreditou em mim. A minha irmã Soraya durante toda essa jornada sempre entendeu meus momentos de falta de paciência, mas sempre torceu pela minha conquista. E a meu pai, Sóstenes muito obrigado, que o senhor um dia possa ter orgulho da pessoa que eu me tornei.

A todos os meus tios, tias, primos, primas e demais parentes por toda torcida e pelo incentivo meu muito obrigado.

Aos meus amigos e colegas da pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, em especial Renata, Silmara, Reinan, Thamires, Bertilia, Thamasia, Mariana, Cristiano, que compartilharam comigo, momentos de tensão das inúmeras pesquisas que passamos, bem como risadas, tornando a rotina mais agradável. Aos amigos que a UFS me trouxe, em especial Wéllida, Cris, Andrezza, Shirlei. Ao grupo de polímeros, muito obrigado pelos momentos de alegria e companheirismo.

Às amigas de infância Priscila, Monique, Dayanne, Tassya, Roberta, Efigênia pela presença, amizade, suporte e palavras de carinho.

Ao meu amigo e companheiro Felipe e a sua família por todo amor, carinho e por estarem sempre presente em todos os momentos.

Agradeço à minha irmã “Thati”, por me incentivar e ajudar sempre que possível na realização desse trabalho.

Ao SENAI CIMATEC/BA pela utilização do Laboratório de Caracterização Mecânica e em especial a Pollyana por me ajudar e tornar possível os ensaios de resistência ao impacto.

Ao Prof. Dr. Edson Noriyuki Ito pela doação das argilas organofílica para produção dos compósitos neste trabalho.

À CAPES pela bolsa e auxílio financeiro.

À todos que contribuíram para que este trabalho fosse possível.

RESUMO

Resumo da Tese apresentada ao P²CEM/UFS como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais (D.Sc.)

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO ÍNDICE DE FLUIDEZ NA CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO DE BLENDA DE PP-HOMOPOLÍMERO/PP-COPOLÍMERO HETEROFÁSICO E PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS COM ARGILA ORGANOFÍLICA

Diego Adalberto Teles Campos

Agosto/2020

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Massayoshi Ueki

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

O presente trabalho teve como objetivo estudar a influência do índice de fluidez do PP homopolímero (PP-h) na cinética de cristalização não isotérmica, nas propriedades reológicas, térmicas e mecânicas das blendas de PP homopolímero (PP-h) com PP copolímero heterofásico (PP-co). Também foram produzidos compósitos das blendas poliméricas de PP-h/PP-co, tendo como fase dispersa reforçante, argilas organofílicas. As blendas foram obtidas utilizando uma extrusora monorosca, variando o teor de PP-co em: 25, 50 e 75%, e os compósitos dessas blendas foram produzidos empregando 3 e 5% de argilas Cloisite 10A e 20A. O estudo das propriedades térmicas das blendas foi realizado por meio de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e os métodos de Jeziorny e Kissinger foram utilizados para avaliar a cinética de cristalização não isotérmica. As propriedades reológicas foram avaliadas em regime dinâmico oscilatório e as propriedades mecânicas foram investigadas sob tração e impacto do tipo Izod. Os resultados indicaram que a variação do índice de fluidez PP-h e do teor de PP-co influenciou no comportamento térmico e reológico das blendas poliméricas estudadas. Foi observado que os componentes são miscíveis entre si, confirmado através

da avaliação dos resultados das propriedades mecânicas, visto que, para todas as composições os valores obtidos foram intermediários em relação aos seus componentes puros. Considerando as argilas utilizadas, foi observado que não houve variação significativa na resistência à tração em função do tipo de argila. Para a resistência ao impacto, quanto maior o teor de copolímero, maior a resistência ao impacto, nas blendas e seus compósitos para ambos os índices de fluidez estudados. Para a cinética de cristalização, utilizando-se o método de Jeziorny, foi constatado que o copolímero heterofásico de polipropileno não produz alteração no mecanismo de nucleação. E a energia de ativação de cristalização calculada pelo método de Kissinger, indicou que esta diminuiu para todas as blendas na presença de polímero heterofásico para ambos os índices de fluidez estudados, indicando uma maior facilidade de cristalização na presença do polipropileno heterofásico.

Palavras-Chave: Polipropileno homopolímero, Polipropileno heterofásico de etileno, Blendas, Compósitos, Cinética de cristalização não-isotérmica.

ABSTRACT

Abstract of Thesis Presented to P²CEM/UFS as partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor in Materials Science and Engineering (D.Sc.)

STUDY OF THE INFLUENCE OF MELT FLOW INDEX IN THE CRYSTALLIZATION KINETICS OF BLENDS OF PP-HOMOPOLYMER / PP- COPOLYMER HETEROPHASIC AND PROPERTIES OF COMPOSITES WITH ORGANOFILIC CLAY

Diego Adalberto Teles Campos

August/2020

Advisors: Prof Dr. Marcelo Massayoshi Ueki

Department of Materials Science & Engineering

This work aimed to study the influence of the homopolymer PP (PP-h) melt flow index on the non-isothermal crystallization kinetics, on the rheological, thermal and mechanical properties of the homopolymer PP (PP-h) blends with heterophasic copolymer PP (PP-co). Composites of the polymeric blends of PP-h/PP-co were also produced, with organophilic clays as reinforcing dispersed phase. The blends were obtained using a single screw extruder, varying the content of PP-co in: 25, 50 and 75%, and the composites of these blends were produced using 3 and 5% Cloisite 10A and 20A clays. The study of the thermal properties of the blends was performed using Differential Scanning Calorimetry (DSC) and the Jeziorny and Kissinger methods were used to evaluate the non-isothermal crystallization kinetics. The rheological properties were evaluated in dynamic oscillatory regime and the mechanical properties were investigated under tensile and impact strength of the Izod type. The results indicated that the variation of the PP-h melt flow index and the PP-co content influenced the thermal and rheological behavior of the studied polymer blends. It was observed that the components are miscible with each other, confirmed through the evaluation of the results of the mechanical properties, since, for all compositions, the values obtained

were intermediate in relation to their pure components. Considering the clays used, it was observed that there was no significant variation in tensile strength depending on the type of clay. For impact resistance, the higher the copolymer content, the greater the impact resistance, in the blends and their composites for both studied fluidity indexes. For the crystallization kinetics, using the Jeziorny method, it was found that the polypropylene heterophasic copolymer does not change the nucleation mechanism. And the crystallization activation energy calculated by the Kissinger method, indicated that it decreased for all blends in the presence of heterophasic polymer for both melt flow index studied, indicating a greater ease of crystallization in the presence of heterophasic polypropylene.

Keywords: Homopolymer polypropylene, Ethylene heterophasic polypropylene, Blends, Composites, Non-isothermal crystallization kinetics.

PUBLICAÇÕES

Congressos:

CAMPOS, D. A. T.; MACEDO, T. C. P.; CERQUEIRA, G. R.; SOUZA, L. B.; UEKI, M. M., “Obtenção e caracterização do comportamento térmico e reológico de blendas (PP-homopolímero/PP-copolímero) modificadas por nanoargilas”. *23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat.*, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, Novembro, 2018. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

CERQUEIRA, G. R.; **CAMPOS, D. A. T.**; GAMA, Z.I, UEKI, M. M. “Efeito da nanocarga (Cloisite 10A) nas propriedades térmicas de nanocompósitos de blendas PP-homopolímero com PP-copolímero”. *23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat.*, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, Novembro, 2018. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

CERQUEIRA, G. R.; SOUZA, L. B.; **CAMPOS, D. A. T.**; UEKI, M. M. “Influência do teor de PP-copolímero nas propriedades térmicas de nanocompósitos de blendas (PP-homopolímero/PP-copolímero) com nanorargilas”. *23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat.*, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, Novembro, 2018. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

CERQUEIRA, G. R.; SOUZA, L. B.; **CAMPOS, D. A. T.**; UEKI, M. M. “Influência do teor de nanoargilas nas propriedades mecânicas de nanocompósitos de blendas (PP-homopolímero/PP-copolímero)”. *4º Encontro Nordeste de Ciência e Tecnologia de Polímeros*. Aracaju, SE, Brasil, Setembro, 2018 (Apresentação de Trabalho/Congresso).

SOUZA, L. B.; CERQUEIRA, G. R.; **CAMPOS, D. A. T.**; UEKI, M. M. “Efeito de de nanocarga (Cloisite 10A) nas propriedades mecânicas de blendas PP-homopolímero com PP-copolímero”. *4º Encontro Nordeste de Ciência e Tecnologia de Polímeros*. Aracaju, SE, Brasil, Setembro, 2018 (Apresentação de Trabalho/Congresso).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da unidade monomérica do polipropileno.	6
Figura 2- Representação da estrutura dos isômeros do polipropileno: a) isotático; b) sindiotático; e c) atático. Fonte:[1].	7
Figura 3 - Representação esquemática da estrutura molecular do PP copolímero heterofásico. Fonte: [Autor].....	8
Figura 4 – Representação esquemática de tipos de morfologia dos nanocompósitos polímero/argila: aglomerada (a), intercalada (b) e esfoliada (c). Fonte: [93].....	17
Figura 5 - Máquina universal de ensaios Instron 3367.....	39
Figura 6 - Curva de G' e G'' de um dado polímero, indicando como a frequência se desloca com a variação do peso molecular e da distribuição de peso molecular. Fonte: [118].	42
Figura 7 - G' e G'' em função da frequência angular para os polímeros modificados com agente compatibilizante.	43
Figura 8 - Viscosidade complexa x frequência angular das blendas: (a) PP- $h_{1,5}$ /PP-co e (b) PP- h_{10} /PP-co.....	44
Figura 9 - Módulo de armazenamento dos polímeros puros e blendas de PP-homo/PP-co em função da frequência angular: (a) PP- $h_{1,5}$ /PP-co e (b) PP- h_{10} /PP-co.	45
Figura 10 - Módulo de perda dos polímeros puros e blendas de PP-homo/PP-co em função da frequência angular: (a) PP- $h_{1,5}$ /PP-co e (b) PP- h_{10} /PP-co.....	45
Figura 11 - Gráficos de Cole-Cole: (a) PP- $h_{1,5}$ /PP-co e (b) PP- h_{10} /PP-co.	46
Figura 12 - Viscosidade complexa a diferentes frequências angulares em função do teor de copolímero: (a) Blenda de PP- $h_{1,5}$ /PP-co e (b) Blenda de PP- h_{10} /PP-co.	47
Figura 13 - Medidas de índice de fluidez das blendas poliméricas. A linha contínua corresponde a linha de aditividade. T=230°C, massa = 2,16 Kg.....	48
Figura 14 - Viscosidade complexa x frequência angular dos polipropilenos com índice de: (a) PP- $h_{1,5}$,.....	49
Figura 15 - Módulo de armazenamento dos polipropilenos: (a) PP- $h_{1,5}$, (b) PP- h_{10} , (c) PP-co $_{0,89}$ e seus compósitos. E módulo de perda (d) PP- $h_{1,5}$, (e) PP- h_{10} e (f) PP-co $_{0,89}$ e seus compósitos.	51
Figura 16- Curvas DSC - Resfriamento das blendas PP-homo/PP-co: (a) PP- $h_{1,5}$ /PP-co (b) PP- h_{10} /PP-co. E aquecimento e resfriamento do PP-co.	54

Figura 17 - Curvas DSC - Aquecimento das blendas PP-homo/PP-co: (a) PP-h _{1,5} /PP-co e (b) PP-h ₁₀ /PP-co.....	55
Figura 18 - Curvas DSC - Resfriamento dos polímeros puros, blendas e compósitos produzidos com PP-homo/PP-co: (a) PP-h _{1,5} /PP-co e (b) PP-h ₁₀ /PP-co e (c) PP-co.....	60
Figura 19 - Curvas DSC - Aquecimento dos polímeros puros, blendas e compósitos produzidos com PP-homo/PP-co: (a) PP-h _{1,5} /PP-co e (b) PP-h ₁₀ /PP-co e (c) PP-co.....	62
Figura 20 - Módulo Elástico das blendas de PP-h/PP-co.	64
Figura 21 – (a) Tensão de Escoamento e (b) Tensão de Ruptura das blendas de PP-h/PP-co.....	66
Figura 22 - Deformação no Escoamento e Ruptura das blendas de PP-h/PP-co.....	67
Figura 23 - Corpos de prova antes e após ensaio de tração (homopolímeros translúcidos e copolímero e blendas mais opacos).	68
Figura 24 - Módulo Elástico dos compósitos com matriz de PP-h ₁₀	70
Figura 25 - Módulo Elástico dos compósitos com matriz de PP-h _{1,5}	70
Figura 26 - Tensão de escoamento dos compósitos com matriz de PP-h ₁₀ e PP-h _{1,5}	72
Figura 27 - Tensão de ruptura dos compósitos com matriz de PP-h ₁₀ e PP-h _{1,5}	73
Figura 28 -Deformação de escoamento dos compósitos com matriz de PP-h ₁₀ e PP-h _{1,5}	75
Figura 29 -Deformação na ruptura dos compósitos com matriz de PP-h ₁₀ e PP-h _{1,5}	76
Figura 30 -Curva típica tensão-deformação para: (a) PP-h _{1,5} puro(b) PP-h ₁₀ puro (c)PP-co puro e seus compósitos, (d)Blendas de PP-h _{1,5} /PP-co e (e) Blendas de PP-h ₁₀ /PP-co e seus compósitos	77
Figura 31 -Resistência ao impacto dos materiais puros e blendas de PP-h/PP-co.....	79
Figura 32 - Resistência ao impacto dos compósitos produzidos de blendas PP-h _{1,5} /PP-co.....	81
Figura 33 - Resistência ao impacto dos compósitos produzidos de blendas de PP-h ₁₀ /PP-co.....	81
Figura 34 -Curvas de cristalização não isotérmica para: (a) PP-h _{1,5} , (b) PP-h ₁₁ , (c) 25 PP-h _{1,5} , (d) 25 PP-h ₁₁ , (e) 50 PP-h _{1,5} , (f) 50 PP-h ₁₁ , (g) 75 PP-h _{1,5} , (h) 75 PP-h ₁₁ , (I) PP-co ₁₂ em diferentes taxas de resfriamento.	89

Figura 35- Cristalinidade relativa em função do tempo para: (a) PP-h_{1,5}, (b) PP-h₁₁, (c) 25 PP-h_{1,5}, (d) 25 PP-h₁₁, (e) 50 PP-h_{1,5}, (f) 50 PP-h₁₁, (g) 75 PP-h_{1,5}, (h) 75 PP-h₁₁, (I) PP-co₁₂ em diferentes taxas de resfriamento..... 92

Figura 36- Gráfico de $\log [-\ln(1 - X(t))]$ em função de $\log t$ para (a) PP-h_{1,5}, (b) PP-h₁₁, (c) 25 PP-h_{1,5}, (d) 25 PP-h₁₁, (e) 50 PP-h_{1,5}, (f) 50 PP-h₁₁, (g) 75 PP-h_{1,5}, (h) 75 PP-h₁₁, (I) PP-co₁₂ em diferentes taxas de resfriamento..... 95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades dos polipropilenos sob as condições estabelecidas de acordo com as normas.	32
Tabela 2 - Propriedades das argilas e Cátions surfactantes utilizados Cloisite®.	32
Tabela 3 -Composição das blendas processados por extrusão.	34
Tabela 4 - Composição dos compósitos processados por extrusão.	35
Tabela 5 -Valores do módulo de perda e armazenamento para os materiais estudados para algumas frequências.....	43
Tabela 6 - Propriedades térmicas das composições estudadas.	53
Tabela 7 - Propriedades térmicas das composições estudadas.	58
Tabela 8 - Resultados obtidos no ensaio de tração.	64
Tabela 9 - Resultados obtidos no ensaio de tração dos compósitos.	69
Tabela 10 - Resultados médios e desvio padrão do ensaio de impacto Izod dos polímeros puros e blendas.	78
Tabela 11 - Resultados médios e desvio padrão do ensaio de impacto Izod dos compósitos produzidos.	80
Tabela 12 -Propriedades dos polipropilenos obtidos da ficha técnica do fabricante Braskem S.A. e Arkema sob as condições estabelecidas de acordo com as normas.....	85
Tabela 13 - Composições e simbologia das blendas processadas.	85
Tabela 14 -Propriedades térmicas das composições estudadas.	87
Tabela 15 -Parâmetros térmicos das amostras durante cristalização não isotérmica em diferentes resfriamentos para as blendas produzidas com PP-co ₁₂	90
Tabela 16 -Meio tempo de cristalização $t_{1/2}$ ($X(t) = 50%$) dos polímeros puros e suas blendas.	93
Tabela 17 -Parâmetros de Jeziorny para cinética de cristalização não isotérmica para as composições de blendas produzidas	96
Tabela 18 -Energia de Ativação, ΔE , para a cinética não isotérmica das amostras.	98

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	vi
RESUMO	viii
ABSTRACT	x
PUBLICAÇÕES	xii
LISTA DE FIGURAS	xiii
LISTA DE TABELAS	xvi
SUMÁRIO	xvii
CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUÇÃO	2
2. OBJETIVOS	5
2.1 Objetivo Geral	5
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	6
3.1 Polipropileno Isotático	6
3.2 Blendas Poliméricas	9
3.3 Processo de Cristalização	10
3.4 Estudo Cinético de Cristalização	12
3.4.1 Cinética de Cristalização Isotérmica	12
3.4.1.1 Teoria de Avrami	12
3.4.2 Cinética de Cristalização Não-Isotérmica	14
3.4.2.1 Modelo de Jeziorny	14
3.4.2.2 Modelo de Kissinger	15
3.5 Compósitos Poliméricos com Nanocargas e Nanocompósitos	15
4. Revisão Bibliográfica	18
4.1 Blendas de polipropileno e fases elastoméricas	18
4.2 Estudos Cinéticos de Cristalização do Polipropileno (PP)	21
4.3 Compósitos de Polipropileno	26
5. MATERIAIS E MÉTODOS	31
5.1 Materiais	31
5.2 Métodos	33
5.2.1 Preparação das blendas e compósitos PP-h/PP-co	33
5.2.2 Preparação dos corpos de prova por injeção	35
	xvii

5.3	Caracterizações das blendas e compósitos	36
5.3.1	Caracterização reológica	36
5.3.2	Medidas de índice de fluidez	37
5.3.3	Caraterização Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	38
5.3.4	Ensaio de tração uniaxial	39
5.3.5	Ensaio de resistência ao impacto pendular tipo IZOD	40
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
6.1	Caracterização reológica das blendas poliméricas	41
6.2	Caracterização reológica dos compósitos poliméricos	48
6.3	Propriedades Térmicas das blendas	52
6.4	Propriedades Térmicas dos compósitos	57
6.5	Propriedades Mecânicas das blendas e compósitos sob tração	63
6.6	Propriedades Mecânicas das blendas e compósitos sob impacto	78
	CAPÍTULO 2	83
7.	INTRODUÇÃO	84
8.	MATERIAIS E MÉTODOS	84
8.1	Materiais	84
8.2	Métodos	85
8.2.1	Preparação das blendas e compósitos PP-h/PP-co	85
8.2.2	Análise Térmica Exploratória Diferencial (DSC)	86
9.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	87
9.1	Propriedades Térmicas das blendas de PP-h/PP-co	87
9.2	Modelo de Jeziorny	94
9.3	Energia de ativação para cristalização não isotérmica	98
9.	CONCLUSÕES	100
10.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	102
11.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, com o avanço da nanotecnologia, muitas pesquisas têm sido realizadas utilizando reforços que exibem dimensões em escala nanométrica, para produção de compósitos de matriz poliméricas. Isso é possível devido a estes reforços apresentarem, mesmo em pequenos teores (1 - 5%), um alto potencial de reforço, além de outras propriedades como: resistência à chama, eletro-óptica, térmicas e elétricas [2, 3]; que são de grande interesse científico e tecnológico, quando comparados aos polímeros individuais e aos compósitos tradicionais [4-6].

Dentre os polímeros de maior consumo no mundo, o polipropileno (PP) destaca-se por apresentar características como: baixo custo, elevado ponto de fusão quando comparado a outras poliolefinas, resistência mecânica e química, baixa densidade, dentre outras, [7-9]; sendo bastante estudado como matriz de compósitos poliméricos. Apesar das vantagens, o polipropileno homopolímero, devido a sua alta cristalinidade, apresenta uma baixa resistência ao impacto à temperatura ambiente ou abaixo dela. Entretanto, é visto na literatura que uma forma de melhorar a resistência ao impacto do PP-homopolímero é a mistura com outros polímeros termoplásticos, como a exemplo do polietileno (PE), poliamidas (PA), ou uso de diferentes elastômeros a base de etileno propileno (EPR), estireno-butadieno (SBR), monômero etileno-propileno-dieno (EPDM), dentre outros [10-12].

A mistura de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros para constituição da blenda permite obter propriedades que não são encontradas nos polímeros constituintes, tornando-se uma das alternativas mais viáveis e com menor custo do que o desenvolvimento de novos polímeros [13, 14]. De acordo com estudos anteriores [15-19], a maioria das pesquisas que envolvem compósitos produzidos a partir de matrizes de blendas poliméricas propõe o efeito da compatibilização de argilominerais em diferentes pares de polímeros. Porém, os estudos tratando do controle de morfologia dos compósitos ternários (polímero/polímero/argila) ainda são incipientes.

Outra limitação do polipropileno relatada na literatura é a sua baixa resistência do fundido. O uso destes materiais para processos que exigem alta resistência do fundido tais como termoformagem, extrusão de filme por sopro, formação de espumas e processos similares, é restrito [20-23]. Este fato advém da estrutura das cadeias serem

lineares e apresentarem média taxa de cristalização. Para melhorar a resistência do fundido e a viscosidade extensional dos polipropilenos algumas estratégias têm sido propostas na literatura, tais como: a introdução de ramificações de cadeia longa, blendas com outros polímeros de elevada resistência ao fundido, a introdução de reticulações [24, 25] e a adição de nanocargas, em particular as argilas organofílicas [26-29].

Dentre as cargas utilizadas às argilas, tipo montmorilonita, são as mais empregadas na produção de nanocompósitos poliméricos. Por causa da característica hidrofílica das argilas, o tratamento com sal quaternário de amônio é necessário para tornar a superfície mais hidrofóbica, promovendo uma maior interação polímero-argila, auxiliando na esfoliação das camadas de silicatos na matriz polimérica durante a mistura do polímero no estado fundido, provocando a melhoria das propriedades mecânicas [30]. O uso do agente de acoplamento é relatado por diversos autores na literatura como necessário para a compatibilização entre argilas e o polipropileno [31-34] devido à interação polímero-argila obtida pela organofilização não ser suficiente para que sistemas esfoliados sejam obtidos. Para esta finalidade destaca-se o polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-g-MA), utilizado com o objetivo de melhorar a interação interfacial da matriz polimérica de polipropileno com a montmorilonita [35], facilitando a intercalação e a esfoliação das camadas de silicatos das argilas.

As considerações supracitadas são críticas na seleção do processo de fabricação dos compósitos com polipropileno. Entre os processos de fabricação, a extrusão de filmes tubulares é amplamente divulgada na literatura [36-41], sendo o mais importante no segmento industrial para fabricação de filme estirado biaxialmente a partir de poliolefinas [42, 43]. Publicações sobre filmes de nanocompósitos de polipropileno como matriz polimérica são incipientes [31, 44-47]. Além disso, faltam investigações sobre o efeito da mistura de polipropileno (copolímero e homopolímero) variando o índice de fluidez.

A investigação da cinética da cristalização de polímeros é significativa do ponto de vista teórico e prático [48]. A cristalização não isotérmica do polímero, portanto, simula de perto as condições de processamento que, por sua vez, controlam a qualidade dos produtos [49]. O índice de fluidez e o peso molar dos componentes influenciam o processo de cristalização nas misturas de polímeros, sendo controlado pela nucleação, crescimento de cristais e diferença de temperatura. A compreensão dos mecanismos de

cristalização com e sem a presença de agentes nucleantes sob condições dinâmicas permite desenvolver as correlações necessárias entre propriedades estruturais importantes para a produção de peças com propriedades ideais [50-52].

Estudos de cinética de cristalização sob condições não isotérmicas de blendas de PP são muito importantes já que este tipo de cristalização se aproxima muito das condições reais de processamento do polímero [49, 52]. Foram observadas a influência da presença de copolímeros em misturas com homopolímero de PP na temperatura de cristalização e na cinética de cristalização. A cinética de cristalização isotérmica é limitada quando usada para descrever a cristalização do polipropileno isotático (iPP) nucleado cuja cristalinidade aumenta rapidamente devido a inúmeros locais de cristalização [53]. Assim, é importante o desenvolver estudos de cinética de cristalização de forma não isotérmica.

É comum misturar polímeros miscíveis de diferentes viscosidades para ajustar o comportamento reológico e, no caso de misturas de polímeros semicristalinos miscíveis, eles apresentam um comportamento muito peculiar em seu processo de cristalização e afetam significativamente a morfologia final e, conseqüentemente, as propriedades finais de um produto acabado [54, 55]. Em uma mistura binária, o índice de fluidez da fase dispersa e da matriz é uma das variáveis mais críticas para o controle da morfologia da fase. Portanto, o estudo do efeito de componentes com diferentes taxas de fluidez na cinética de cristalização do sistema é importante [56].

O presente trabalho será dividido em dois capítulos. No primeiro capítulo é apresentada a fundamentação teórica, resultados e discussões das propriedades térmicas, reológicas e mecânicas dos compósitos produzidos a partir das blendas de polipropilenos homopolímero com seu copolímero heterofásico. No segundo capítulo, é apresentado a avaliação da influência do índice de fluidez no comportamento térmico e na cinética de cristalização não isotérmica em misturas de polipropileno homopolímero com seu copolímero heterofásico utilizando dos modelos de Jeziorny e Kissinger.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

A primeira etapa deste trabalho teve como objetivo geral investigar o efeito do índice de fluidez na preparação de compósitos com argila organofílica produzidos a partir de blendas de polipropileno homopolímero com um polipropileno copolímero heterofásico, nas propriedades mecânicas, térmicas e reológicas. E na segunda etapa estudar o efeito do índice de fluidez na cristalização não isotérmica em misturas miscíveis de polipropileno homopolímero com copolímero heterofásico de polipropileno, a partir da utilização dos modelos de Jeziorny e de Kissinger.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste tópico será apresentado o tema e o seu referencial teórico necessário à análise dos dados a serem alcançados. Primeiramente serão expostos os conceitos sobre os materiais utilizados para o desenvolvimento desta pesquisa, suas características e propriedades. Em seguida serão apresentados os conceitos sobre a cinética de cristalização não isotérmica utilizando os modelos propostos por Jeziorny e por Kissinger.

3.1 Polipropileno Isotático

O polipropileno isotático (i-PP) ou homopolímero é um termoplástico, semicristalino pertencente ao grupo das olefinas, desenvolvido em 1954 através da polimerização do monômero propileno (ou propeno) na presença de catalizador do tipo Ziegler e Natta. Este polímero tornou-se uma das mais importantes resinas da atualidade por ser um plástico com características diferenciadas, tais como: baixo custo, elevada resistência química, além de ser um termoplástico reciclável [57, 58].

A estrutura química é determinada principalmente pelo tamanho do arranjo estrutural da macromolécula, e, do ponto de vista molecular, o principal aspecto da química de polímeros é a cadeia de átomos ligados por covalência. Para o polipropileno, a cadeia polimérica é formada por “n” unidades monoméricas de propileno [59]

Figura 1.

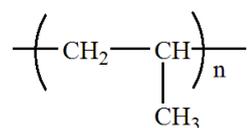


Figura 1 – Representação da unidade monomérica do polipropileno.

O polipropileno apresenta diversos graus de ordem estrutural que podem ser distinguidas pela forma da configuração espacial do grupo metila. Natta criou o termo taticidade para descrever as possíveis configurações moleculares que este polímero pode apresentar, representadas na Figura 2. Se o grupo lateral metila estiver no mesmo plano,

o polímero é denominado isotático (iPP); quando a unidade apresenta uma alternância no plano de referência é dito sindiotático (sPP) e o atático (aPP), por sua vez, é representada pela desordem, sendo uma configuração ao acaso [12].

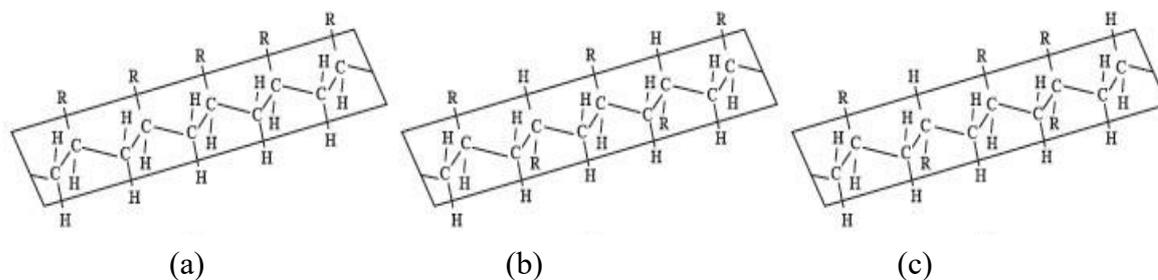


Figura 2- Representação da estrutura dos isômeros do polipropileno: a) isotático; b) sindiotático; e c) atático. Fonte:[1].

O polipropileno (PP) é um polímero semicristalino muito versátil, podendo ser misturado com cargas, agentes de reforço e outros materiais. Além da sua boa processabilidade, este termoplástico apresenta baixa densidade, elevado ponto de fusão, boas propriedades mecânicas. Entretanto, o seu uso como plástico de engenharia é limitado pela baixa resistência ao impacto. A modificação do PP para obter melhores propriedades tem sido bastante explorada nos últimos anos [7-9, 60, 61].

Na indústria, um parâmetro de fácil determinação experimental é utilizado para determinar a qualidade do polímero e relacionar as suas propriedades de fluidez, é o índice de fluidez, correspondente à taxa de escoamento do polímero fundido (*melt flow rate*, MFI) através de um capilar. Diversos trabalhos na literatura consideram a relação entre o valor de MFI de polímeros com um número de características físicas e químicas, tais como massa molar, viscosidade, resistência ao cisalhamento e taxa de cisalhamento [62].

O uso limitado do polipropileno devido a sua baixa resistência ao impacto pode ser melhorado de diversas maneiras, dentre estas podemos destacar a modificação do PP homopolímero pela formulação de blendas poliméricas, adição de elastômeros dispersos na matriz, copolimerização de propeno com eteno ou outra olefina, ou pela adição de agente nucleante, tornando esse polímero mais versátil, de forma a aperfeiçoar as propriedades com viável relação custo/benefício [58, 60, 63].

O polipropileno copolímero heterofásico é polimerizado com eteno formado por uma matriz de PP homopolímero ou copolímero randômico no qual encontram se dispersas borrachas de etileno-propileno ou EPR (*ethylene-propylene rubber*), Figura 3, com propriedades elastoméricas, o que diferenciam do copolímero randômico. A principal propriedade para esse polímero é o aumento da resistência ao impacto à baixa temperatura. A incorporação de um componente elastomérico, aumenta a resistência ao impacto da matriz de PP homopolímero e reduz a rigidez, dureza e resistência ao impacto. Os copolímeros do tipo *random* ou aleatório são produzidos pela copolimerização com pequenas quantidades de etileno que são inseridos de forma aleatória ao longo da cadeia do PP, apresentam menores propriedades de resistência à baixa temperatura e rigidez devido a dificuldade imposta pelo etileno a cristalização do material.

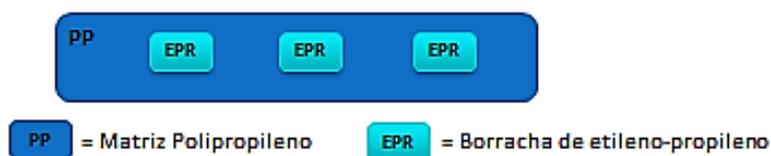


Figura 3 - Representação esquemática da estrutura molecular do PP copolímero heterofásico.
Fonte: [Autor].

Os copolímeros heterofásicos de maior importância industrial contêm entre 5% e 15% de etileno, com um máximo de 20%, o que provoca a redução significativa da cristalinidade do PP [64]. A quantidade de etileno incorporada na cadeia é ditada pelo equilíbrio geralmente entre propriedades térmicas, ópticas e mecânicas [65].

Visando melhorar algumas propriedades típicas do polipropileno, vem sendo realizada a combinação desse material com polímeros de etileno. Foi relatado na literatura que a mistura de PP com polietileno ou copolímeros contendo etileno, ou vários elastômeros, trazem uma redução da rigidez ao PP, por causa da fácil deformabilidade das partículas de borracha. A resistência ao impacto por sua vez, é aumentada devido essas partículas atuarem como barreira durante a propagação de uma trinca, dispersando as tensões em diferentes direções em forma de deformação elástica. A boa compatibilidade do PP com os polímeros de etileno proporcionam um equilíbrio de propriedades ideais [66].

3.2 Blendas Poliméricas

As propriedades dos polímeros podem ser modificadas pela mudança química, ou, alternativamente, pela mistura física de dois ou mais polímeros e ou/copolímeros, existentes no mercado, formando uma blenda polimérica, com a finalidade de desenvolver um novo material, segundo Utracki [63]. A combinação de polímeros estimula pesquisas na área de misturas poliméricas, e apresentam um conjunto de características funcionais para um determinado uso tecnológico e propriedades diferentes dos polímeros individuais, sendo obtidos de forma mais rentável que a síntese de novos polímeros.

As blendas poliméricas são classificadas como miscíveis ou imiscíveis. As blendas miscíveis possuem como característica, do ponto de vista microscópico, apenas uma fase após o processo de mistura de dois polímeros, ou seja, são homogêneas. As blendas imiscíveis, por sua vez, são heterogêneas (caracterizadas pela presença de duas fases distintas), podendo apresentar morfologias de diferentes tipos. Por exemplo, podem apresentar uma fase dispersa numa matriz contínua ou ambas as fases simultaneamente contínuas, conhecida como morfologia co-contínua [63, 67]. Devido à maioria dos pares de polímeros serem imiscíveis, ou seja, os polímeros tendem a separar-se, portanto precisam passar por um processo de compatibilização para alcançarem um desempenho aceitável.

O processamento de blendas poliméricas comumente acontece em duas fases, a primeira denominada de mistura ou preparação, onde ocorre a incorporação dos materiais poliméricos em busca do estado de mistura almejado. A segunda fase é a de moldagem ou conformação, que ocorre com a mistura no estado fundido. Ambas as fases podem influenciar significativamente na morfologia formada e determinarão as propriedades finais do material [68].

De acordo com Mark [69] existem diferentes métodos de preparação de blendas poliméricas, dentre eles podemos citar: mistura mecânica no estado fundido, em solução e preparação por meio de redes poliméricas interpenetrantes (IPN).

O método de mistura mecânica no estado fundido ou “melt blending” é o mais utilizado e economicamente viável na produção das blendas poliméricas, por permitir a mistura de polímeros em grande escala. Os componentes da blenda são misturados no

estado fundido em uma extrusora, preferencialmente do tipo dupla-rosca, que envolve alto cisalhamento e aquecimento garantindo uma mistura mais homogênea [63, 69, 70].

3.3 Processo de Cristalização

Cristalização é o processo no qual a fase cristalina se forma através da organização das cadeias poliméricas em lamelas dobradas. Este processo ocorre, quando o polímero no estado fundido é resfriado a uma temperatura entre a sua transição vítrea e a temperatura de fusão, e o requisito termodinâmico é alcançado para que a cristalização ocorra [71].

A cristalização de polímeros, a partir do estado fundido, envolve três etapas: nucleação primária, crescimento dos cristais e cristalização secundária. A nucleação primária normalmente ocorre pela formação de núcleos cristalinos que são formados no estado fundido. Em seguida, uma nova camada cresce na superfície do núcleo existente (nucleação secundária). O crescimento do cristal ocorre através da difusão das cadeias do polímero fundido até a superfície cristalina e da sua deposição, dobrando-se sobre esta superfície. A cristalização não finaliza com o crescimento dos cristais, mas um processo chamado de cristalização secundária ocorre, causando um aumento na cristalinidade e na espessura dos cristais já formados [72].

A nucleação pode ser ainda homogênea ou heterogênea. A nucleação homogênea ocorre em polímeros fundidos puros, nos quais a intensa temperatura, o movimento e flutuação das macromoléculas resultam na formação aleatória de conjuntos ordenados. A formação desses “clusters” primários ordenados torna-se mais pronunciada com a diminuição da temperatura. Neste caso, a formação de núcleos estáveis é um processo aleatório, portanto, eles podem se formar a qualquer momento durante a cristalização primária em qualquer local do fundido, e conseqüentemente promove uma estrutura pouco homogênea, tendo em vista que os esferulitos que se desenvolvem na amostra apresentam tamanhos significativamente diferentes. No caso de nucleação heterogênea, os núcleos primários são formados em uma superfície heterogênea, presente no material, denominado de agente nucleante. Esses auxiliam no processo de cristalização, desde que apresentem energia superficial maior do que a matriz polimérica. Devem ser estáveis termicamente à temperatura de processamento, e possuir temperatura de fusão

maior que a do material ao qual foi misturado. Geralmente, o processo de cristalização ocorre de forma mais rápida na presença do agente nucleante, devido a maior densidade de núcleos gerados na mesma taxa de crescimento, levando ao aumento da temperatura de cristalização em todos os tipos de polipropilenos. O tamanho do cristalito depende da temperatura de cristalização e do peso molecular, portanto, uma grande variação de tamanhos pode ser encontrada nos polipropilenos [9, 73]. Na prática industrial, o propileno é copolimerizado junto com uma quantidade menor de etileno, a fim de aumentar a tenacidade e resistência em baixas temperaturas do iPP. A presença de copolímeros na cadeia do iPP produz uma regularidade menor na cadeia, reduzindo a temperatura de fusão e cristalização, e conseqüentemente, a espessura da lamela [74].

Em blendas poliméricas, o processo de cristalização é complexo e no caso de blendas miscíveis produzidas por polímeros cristalizáveis, a presença de um componente amorfo pode aumentar ou diminuir a tendência de cristalização no polímero cristalizável. Essa tendência poder ser influenciada por parâmetros como a composição da blenda, as condições de processamento e resfriamento, o grau de miscibilidade, mobilidade dos dois componentes da mistura e a atividade de nucleação do componente amorfo [63]. De acordo com Pracella e colaboradores [74], quando os componentes constituem um sistema miscível, e apenas um componente pode cristalizar (em uma faixa de temperatura definida), a cristalização é controlada principalmente pelos fenômenos de separação de fases que ocorrem anteriormente ao crescimento do cristal. Durante a cristalização, o polímero cristalizável geralmente solidifica, expulsando o componente amorfo, que pode se posicionar fora da borda esferulítica (zonas interesferulíticas), ou pode ser inserido em regiões intraesferulíticas (zonas interlamelares e interfibrilares), dependendo dos valores relativos da taxa de crescimento de cristais e taxa de difusão do componente amorfo. Nesse caso, durante a cristalização, o componente amorfo se comporta como um diluente tal que difunde-se na frente do crescimento do cristal. No entanto, a mobilidade molecular é bastante baixa e o componente amorfo pode ser incorporado na região interlamelar. O componente amorfo nas misturas de polímeros miscíveis geralmente diminui as taxas de cristalização. No caso de misturas miscíveis nas quais ambos os componentes são cristalizáveis, pode-se observar uma cristalização separada, cristalização simultânea ou co-cristalização. A cristalização simultânea pode ocorrer quando a faixa de temperatura de cristalização dos componentes é coincidente, enquanto a co-cristalização é possível

se as cadeias poliméricas são isomorfas, ou seja, dão origem a uma única fase cristalina. Neste último caso, além da miscibilidade por fusão, é necessária uma estreita similaridade de conformação de cadeia, simetria e dimensões da estrutura cristalina [75].

3.4 Estudo Cinético de Cristalização

O estudo da cinética de cristalização é importante, pois as propriedades finais dos polímeros e de suas blendas dependem do grau de cristalinidade. A partir deste estudo, é possível analisar como se desenvolveu o mecanismo de nucleação e crescimento dos cristais ou fase cristalina. Para o estudo de cinética de cristalização de polímeros, pode-se fazer análise isotérmica ou não isotérmica e os resultados podem ser analisados utilizando-se as equações de Avrami e suas derivações.

3.4.1 Cinética de Cristalização Isotérmica

3.4.1.1 Teoria de Avrami

Uma das mais importantes teorias cinéticas do processo de cristalização é a teoria de Avrami [76-78], a partir da qual é possível definir os parâmetros característicos de crescimento dos cristais. Em sua teoria, Avrami considera que a nucleação ocorre ao acaso, sob a taxa de crescimento cristalino e taxa de nucleação constantes. A abordagem clássica de Avrami é frequentemente usada para analisar a cinética de cristalização isotérmica de polímeros, seguindo a Equação 1.

$$1 - X_{(t)} = \exp(-Zt^n) \quad (\text{Equação 1})$$

onde $X_{(t)}$ a fração de material cristalizado no tempo t ; Z é a constante de velocidade, função das velocidades que envolve os parâmetros de nucleação e crescimento; o expoente Avrami n é uma constante do mecanismo de cristalização, fornecendo informações qualitativas sobre os processos de nucleação e dimensão de crescimento. Dependente da geometria do processo de crescimento, n varia entre $0,5 \leq n \leq 4$ [72].

Durante o processo de cristalização, a fração de massa cristalizada ou cristalinidade relativa (X_t) como função do tempo t , em relação a massa total cristalizada, pode ser obtida pela razão da integral das áreas parciais dos picos exotérmicos e da integral da área total, obedecendo a seguinte equação:

$$X_{(t)} = \frac{\int_0^t \left(\frac{dH}{dT}\right) dT}{\int_0^\infty \left(\frac{dH}{dT}\right) dT} \quad (\text{Equação 2})$$

Sendo: dH/dT a taxa de evolução de calor;

t_0 e t_∞ representam o tempo inicial e final da cristalização, respectivamente.

O grau de cristalinidade (X_C) do polipropileno e das blendas será obtido pela entalpia de fusão, e determinado pela Equação 3 [79]:

$$\% (X_C) = \left(\frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f^*}} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

Onde, ΔH_f é a entalpia de fusão do polipropileno, ΔH_{f^*} é a entalpia de fusão teórica do polipropileno 100% cristalino (209 J/g) [79, 80].

Desenvolvendo-se o exponencial da Equação de Avrami, a Equação 1 pode ser alterada para uma forma de uso prático, como:

$$\log [-\ln(1 - X(t))] = \log Z + n \log t \quad (\text{Equação 4})$$

O processo de cristalização homogênea e isotérmica dos polímeros é contínuo e é caracterizado por isotermas em forma sigmoideal. Os parâmetros de Avrami (n e Z) podem ser estimados pela inclinação da reta obtida a partir do gráfico de $\log [-\ln(1 - X(t))]$ em função do $\log t$, onde os valores dos expoentes n e Z correspondem, respectivamente ao coeficiente angular e ao coeficiente linear da curva na representação gráfica.

3.4.2 Cinética de Cristalização Não-Isotérmica

O modelo de Avrami é baseado em várias suposições, tais como o crescimento constante do cristal, a distribuição aleatória dos núcleos, processo de nucleação (sem nucleação secundária) e ausência de sobreposição entre as crescentes frentes de cristalização. Entretanto essas suposições geralmente não são atendidas na cristalização de blendas poliméricas. Em situações reais as condições externas mudam continuamente, tornando a teoria de Avrami limitada a processos isotérmicos.

Do ponto de vista tecnológico a cristalização não isotérmica, se aproxima mais das condições industriais, portanto a cristalização a partir deste processo considera que a cristalização ocorre em um ambiente em contínua mudança de temperatura com o tempo. Desta forma várias modificações foram feitas na equação de Avrami com o objetivo de torná-la aplicável para descrever a cinética de cristalização não isotérmica destacando, os modelos de Jeziorny, Ozawa, Mo dentre outras [71, 73, 81].

3.4.2.1 Modelo de Jeziorny

Para tornar o modelo Avrami aplicável ao processo de cristalização não isotérmica, Jeziorny [82] sugeriu que a Equação 1 pode ser utilizada, desde que o parâmetro Z e o tempo sejam corrigidos conforme as Equações 5 e 6 respectivamente.

$$\log Z_c = \frac{\log Z}{\phi} \quad (\text{Equação 5})$$

$$t = \frac{(T_0 - T)}{\phi} \quad (\text{Equação 6})$$

onde, $k_c Z_c$ é a constante da cinética de cristalização; t é o tempo de cristalização, T_0 é a temperatura de iniciação da cristalização (isto é, temperatura de início da cristalização em $t = 0$), T a temperatura no tempo de cristalização t e Φ é a taxa de resfriamento, considerando que a temperatura alterada em uma determinada taxa de resfriamento afeta

a taxa de nucleação e o crescimento dos esferulitos, que são parâmetros dependentes da temperatura.

3.4.2.2 Modelo de Kissinger

A energia de ativação da cristalização foi proposta por Kissinger [83] e tem sido utilizada por vários autores para analisar o comportamento de cristalização de iPP e outros polímeros [84], considerando a influência de diferentes taxas de resfriamento (Φ) no processo de cristalização não isotérmica, para o transporte dos segmentos macromoleculares para migrar do fundido para a superfície do cristal, uma equação para calcular a energia de ativação (ΔE) pode ser obtida pela variação da temperatura de pico de cristalização com a taxa de resfriamento [85, 86]. O método de Kissinger segue a equação:

$$\frac{d [\ln(\Phi/T_c^2)]}{d (1/T_c)} = -\Delta E/R \quad (\text{Equação 7})$$

onde R é a constante de gás ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e T_c é a temperatura de pico da cristalização exotérmica. A energia de ativação ΔE pode ser determinada para formar a inclinação do gráfico de $\ln(\Phi/(T_c)^2)$ versus $1/T_c$, e os valores de ΔE foram listados na Tabela 18. Para obter o ΔE calculado, foram utilizados os valores médios de T_c .

3.5 Compósitos Poliméricos com Nanocargas e Nanocompósitos

Nanocompósitos poliméricos abrangem uma nova classe de materiais reforçados com uma baixa quantidade de cargas sintéticas ou naturais inorgânicas, com pelo menos uma das suas dimensões na escala nanométrica. As nanocargas devem-se encontrar de forma bem dispersas, com o objetivo de melhorar as propriedades do material ou simplesmente para reduzir custo [87].

Durante os últimos anos, particularmente os nanocompósitos a base de polímeros e argila, despertaram bastante atenção da comunidade de pesquisadores e indústrias.

Esses materiais, na maioria das vezes, demonstram melhorias notáveis em uma gama de propriedades, especialmente quando comparados aos polímeros puros ou aos compósitos [88, 89]. Propriedades como resistência mecânica, alta estabilidade dimensional, melhoria de retardância a chama têm sido reportadas em vários trabalhos da literatura [90, 91].

A respeito da preparação dos nanocompósitos polímero/argila, três estratégias podem ser comumente utilizadas: polimerização “in situ”, a intercalação a partir de uma solução e a intercalação no estado fundido [30]. O método de intercalação no estado fundido possui inúmeras vantagens em relação aos outros, além de ser mais promissor por ser um processo mais rápido e contínuo, e ser compatível com os processos da indústria de transformação. Podemos citar como exemplo, o processo de extrusão e a moldagem por injeção que não utilizam solventes prejudiciais à saúde e ao meio ambiente [92, 93].

Após a mistura do polímero com argilas os nanocompósitos podem exibir três tipos de morfologias distintas, formadas em relação à dispersão da argila no polímero. Quando o polímero não consegue intercalar as camadas do silicato obtém-se uma estrutura com morfologia aglomerada (microcompósito). Se o polímero consegue entrar no espaço interlamelar aumentando o espaço entre as lamelas do polímero, porém sem destruir o empilhamento natural da argila, tem-se uma morfologia intercalada. Já quando o polímero consegue destruir a organização das partículas de argila e penetrar entre as camadas individuais do silicato, de forma bem dispersa, obtém-se uma morfologia esfoliada. Essa é a morfologia usualmente desejada quando se busca obter uma homogeneização de propriedades físicas e mecânicas nos nanocompósitos, entretanto é muito difícil de ser alcançada e depende de vários fatores como, o polímero utilizado como matriz, as técnicas de polimerização, processamento e o teor de argila utilizado [2].

A maior parte dos nanocompósitos pode ser formada pela mistura destas estruturas ou predominância de apenas uma delas. A Figura 4 representa os três tipos de morfologias [93].

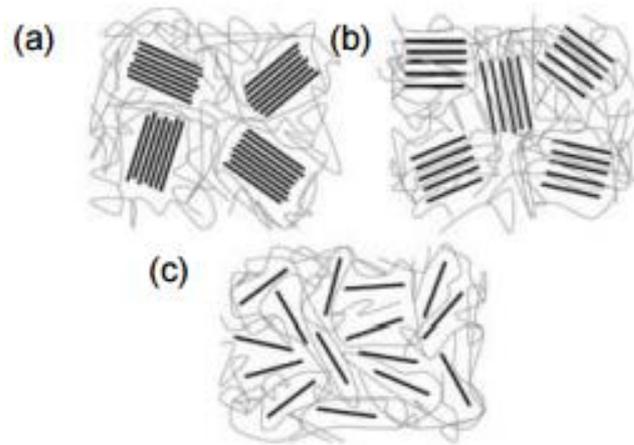


Figura 4 – Representação esquemática de tipos de morfologia dos nanocompósitos polímero/argila: aglomerada (a), intercalada (b) e esfoliada (c). Fonte: [93].

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica reúne artigos que complementam a fundamentação teórica e apresentam o tema abordado nessa tese, além dos mais recentes trabalhos que mostram o grande interesse da comunidade científica sobre no assunto abordado.

4.1 Blendas de polipropileno e fases elastoméricas

Li e colaboradores [94] estudaram um sistema miscível de blendas de PP homopolímero (PP-h) e PP copolímero em bloco (PP-B), utilizando as seguintes proporções de PP-H e PP-B (100/0; 90/10; 70/30; 50/50; 30/70; 10/90; 0/100), onde o copolímero foi utilizado com o objetivo de melhorar o comportamento de cristalização. As blendas foram extrudadas utilizando uma mini extrusora dupla rosca e caracterizadas por análises térmicas e reológicas. Eles relataram em seus resultados de DSC que a temperatura de cristalização (T_c) do PP-B foi maior em torno de 7°C em relação ao HPP. Para as blendas PP-H/PP-B foi observado que os valores de T_c foram semelhantes e próximas ao valor do PP-B, fenômeno que pode ser correlacionado ao equilíbrio entre nucleação e crescimento. Os autores observaram, ainda, que não houve diferença significativa entre as temperaturas de fusão para as diferentes blendas. Para os resultados de medidas reológicas no modo dinâmico oscilatório foi visto que a viscosidade da amostra HPP é maior do que a do PP-B, desta forma a resistência do fundido do HPP é considerada maior em comparação a do PP-B na condição de estudo. Os autores concluíram então que o PP-B pode ser usado como modificador de nucleação utilizado para aumentar a velocidade da cristalização das blendas.

Jahani e colaboradores [95] estudaram propriedades térmicas e reológicas de copolímeros polipropilenos de impacto sintetizados por um processo de polimerização modificado. A copolimerização de etileno e propileno foi realizada em dois estágios de homopolimerização. O primeiro foi realizado em condições de baixa pressão e temperatura e o segundo estágio foi feito a alta pressão e alta temperatura. A partir dos resultados de análise térmica, os autores observaram que o teor de borracha de propileno (EPR) aumentou em até 32% em peso com o aumento do tempo de copolimerização de até 20 minutos. Este aumento também trouxe o aparecimento de outro pico de fusão em torno de 127°C , podendo ser atribuído ao copolímero de etileno-propileno com longos

segmentos de etileno. Os resultados reológicos indicaram que a viscosidade complexa diminuiu para baixas taxas pelo aumento do tempo de copolimerização, sendo mais pronunciada sob a influência da porcentagem de EPR do que a massa molar da matriz. Eles concluíram que a fase de EPR tem efeito na nucleação e cristalização da matriz, e os copolímeros ricos em etileno formados pelo elevado tempo de copolimerização não tem efeito considerável no fenômeno de nucleação e temperatura de cristalização.

Liberman e colaboradores [96] estudaram dois copolímeros heterofásicos obtidos partir de uma matriz homopolimérica de polipropileno (PP) semelhante, contendo a mesma quantidade de fase de borracha etileno-propeno (EPR), com composição e peso molecular diferentes, produzidos pelo catalisador do tipo Ziegler-Natta. Eles investigaram o efeito na morfologia, propriedades e estrutura molecular destes sistemas multicomponentes, os quais apresentaram uma microestrutura complexa e morfologia heterofásica. Os resultados obtidos indicaram que a composição e peso molecular de fase de borracha (EPR) influenciaram na morfologia e nas propriedades mecânicas dos copolímeros. As amostras com maior concentração de etileno na fase de borracha (EPR), relacionada com maior razão de viscosidade devido à presença de domínios maiores e comprovada pela microscopia de força atômica estão relacionados à melhoria das propriedades mecânicas de flexão e impacto izod.

Keskin e Adanur [10] avaliaram as propriedades mecânicas, morfológicas e térmicas de blendas de PP (polipropileno) e dois tipos diferentes de elastômeros termoplásticos na proporção de (50/50) em peso, denominado o primeiro de F1, para o poli (etileno: propileno: dieno) e o segundo de F2, um copolímero polímero em bloco de estireno butadieno. Os resultados das propriedades térmicas indicaram que as cristalinidades das amostras PP/F1 e PP/F2 foram 18,68% e 19,18%, respectivamente, indicando que a cristalinidade do PP de 36,62% reduziu significativamente, essa diminuição da cristalinidade teve efeito no aumento de resistência ao impacto para ambas as blendas PP/F1 e PP/F2.

Carrubba e Brucato [97] investigaram a cinética de cristalização resultante de várias condições de resfriamento de diferentes tipos de polipropileno isotático (iPP) comerciais, em função dos parâmetros da massa molecular (M_w), distribuição de peso molecular (DPM), taticidade ou adição de pequenas unidades monoméricas de etileno e agentes nucleantes. Os resultados indicaram em particular que o efeito do peso

molecular não parece ser muito relevante, considerando que os iPP comerciais estudados eram bastante semelhantes, e portanto apresentavam uma diferença em peso molecular insuficiente para desenvolver cinética de cristalização diferente. Entretanto, foi observado que a distribuição do peso molecular mais ampla proporcionou um aumento significativo da cristalização. Em adição também foi relatado que a incorporação de pequenas quantidades de etileno nas cadeias do polipropileno não influencia os parâmetros cinéticos significativamente. Contudo, pôde ser observado um efeito sinérgico na cinética de cristalização quando estes estavam combinados com agentes nucleantes, devido ao aprimoramento da mobilidade da cadeia polimérica.

Pires e colaboradores [98] estudaram o comportamento de cristalização de cinco blendas de polipropileno isotático (i-PP), copolímero de borracha de etileno-propileno (EPR) e copolímero cristalino de etileno-propileno (EPC) obtidas por um sistema catalítico Ziegler-Natta, com estrutura e composição diferentes de EPR (na faixa de 50 a 70% em mol.). Os autores reportaram que não houve alteração na temperatura de fusão e cristalização dos componentes formados pela fração cristalina de PP e EPC, associado à imiscibilidade destes componentes, por sua vez as blendas formadas de PP e EPC apresentaram variação na temperatura de fusão e cristalização, indicando neste caso uma redução na temperatura de cristalização do PP pela quantidade de EPC presente na mistura, sugerindo o atraso na nucleação, relacionado à alta viscosidade do meio devido à presença de EPC e EPR fundidos, que diminuíram o coeficiente de difusão e conseqüentemente a mobilidade das cadeias de PP para formação dos cristais. Foi observada também a diminuição nas temperaturas de fusão e cristalização de EPC quando este se apresentava em menor quantidade nas blendas, estando relacionado a aspectos morfológicos, bem como alguma miscibilidade de EPC e EPR presente em pequenas quantidades, o EPC permaneceu dentro das partículas de borracha, atrasando cristalização, diminuindo a temperatura de cristalização. Para conteúdos mais altos, este apresentava-se fora da borracha, formando uma única fase bem desenvolvida indicado pelo aumento da temperatura de cristalização. Os resultados de temperatura de fusão e cristalização comportaram-se de maneira semelhante ao observado para o EPC na fração cristalina. Os pesquisadores concluíram que a cristalização do PP e EPC nas blendas foram influenciadas pela presença da borracha, e a temperatura de cristalização do EPC foi atrasada quando este componente estava em menor quantidade devido a compatibilidade com EPR.

Mehrdad e colaboradores [11] avaliaram o efeito do enxerto de um monômero de monometil itaconato (MMI) no polipropileno (PP) e copolímero de etileno propileno randômico (EPR), via reação de radical livre. Foram analisadas as propriedades térmicas e reológicas das blendas produzidas utilizando as proporções de PP/EPR 70/30 e 30/70, na presença e ausência do monômero (MMI). Os resultados reológicos indicaram que a viscosidade complexa das amostras diminuiu gradualmente com frequência angular crescente, apresentando um típico comportamento pseudoplástico para esses materiais. Em altas taxas de cisalhamento, ocorreu o desemaranhamento das cadeias dos polímeros resultando na redução da viscosidade. Por outro lado, a viscosidade das blendas aumentou pelo incremento do teor de borracha que apresenta maior viscosidade. A compatibilização das blendas proporcionou um aumento da viscosidade quando comparada com a das blendas não modificadas, indicando que um aumento de adesão interfacial foi alcançado. Os autores concluíram que o PP e EPR enxertados com MMI se comportaram como compatibilizantes das blendas de PP e EPR.

4.2 Estudos Cinéticos de Cristalização do Polipropileno (PP)

O estudo da cinética de cristalização de polímeros é bastante importante, em virtude de que as propriedades finais dos polímeros e suas blendas como, óptica e mecânica, estão diretamente correlacionadas com o grau de cristalinidade destes materiais [99]. Portanto, torna-se fundamental a obtenção de parâmetros que descrevam a cristalização do polímero nas condições mais próximas possíveis daquelas que ocorrem durante o processamento real e, a partir deste estudo será possível analisar como se desenvolveu o mecanismo de nucleação e crescimento dos cristais poliméricos.

A cristalização isotérmica nos permite ter um domínio sobre as condições de cristalização a partir de um tempo para uma dada temperatura. Por sua vez, na cristalização não isotérmica, o controle está relacionado à taxa de aquecimento durante a formação dos cristais com a variação da temperatura em relação ao tempo. Portanto, vários estudos teóricos e técnicos têm sido reportados sobre a cristalização não isotérmica [100].

A cristalização do polipropileno (PP) é controlada pela nucleação, crescimento de cristais e pela diferença de temperatura do meio ambiente, e compreender os mecanismos de cristalização com e sem a presença de agentes nucleantes sob condições dinâmicas nos permite desenvolver as correlações necessárias entre estrutura-propriedades que são o alvo para produção de materiais com propriedades otimizadas [50-52].

Kang e colaboradores [101] estudaram a influência do peso molecular do polipropileno (PP) na cinética de cristalização não isotérmica. Os resultados revelaram que o aumento da concentração de peróxido, utilizado na preparação das amostras para o desenvolvimento do β -iPP nucleado, provocou uma diminuição significativamente do peso molecular ponderal médio (M_w) do β -iPP e na diminuição gradual da distribuição do peso molecular. Em contrapartida, foi observado que o índice de fluidez das amostras aumentou evidentemente para as maiores concentrações de peróxido. A energia de cristalização calculada pelo método de Kissinger revelou para todas as amostras quanto menor o peso molecular de PP, maior é a barreira energética para a ocorrência da cristalização (ΔE).

Mileva e colaboradores [102] estudaram a cinética de cristalização do copolímero em bloco de polipropileno isotático com copolímero de etileno-propileno heterofásico (iPP-EPC) puro e nucleado em diferentes taxas de aquecimento, bem como o efeito de diferentes tipos de agentes nucleantes como talco, um derivado de sorbitol (DMDBS) e um polímero de vinil-cicloalcano (PVCH). Os resultados indicaram que o comportamento de cristalização para o iPP-EPC puro pode ser descrito como um típico homopolímero de propileno não nucleado, apontando dois eventos exotérmicos, um relacionado com a cristalização do componente de iPP seguido pela cristalização da parte de polietileno (PE) no copolímero. O efeito do tipo de agente de nucleação na cinética de formação da estrutura da matriz de iPP foi observado apenas na faixa de alta temperatura de cristalização isotérmica havendo uma maior eficiência de nucleação para o PVCH seguido de talco e do DMDBS, enquanto que na faixa de temperatura baixa o iPP-EPC puro cristalizou-se tão rápido quanto os nucleados. Os autores também reportaram que comportamento de cristalização do componente de PE no copolímero heterofásico manteve-se idêntico para todas as amostras, isto é, não foi influenciado nem pela taxa de resfriamento aplicada ou pelo sistema de nucleação.

Sharma e Maiti [49] investigaram o efeito do SEBS-g-MA (copolímero de poliestireno em bloco compatibilizado) na cinética de cristalização não isotérmica de blendas de PP/SEBS-g-MA. No estudo utilizaram calorimetria diferencial de varredura e com quatro diferentes taxas de resfriamento. Os resultados foram analisados a partir do modelo Ozawa e Liu. Para blendas, o modelo mais adequado foi o de Ozawa devido ao papel predominante da cristalização primária no processo de cristalização e a negligência da cristalização secundária. A energia de ativação do processo de cristalização não-isotérmico, ΔE , por sua vez foi calculada utilizando o modelo de Augis-Bennet durante e foi observado que diminuiu na presença do copolímero (SEBS-g-MA) devido à sua maior flexibilidade que permitiu que o movimento da cadeia do PP fosse mais fácil.

Wang e colaboradores [52] estudaram a cinética de cristalização de dois polipropileno-homopolímeros e dois polipropilenos-copolímeros (heterofásico, propileno-etileno (EP-HECO)) que foram preparados pelo método de cristalização não isotérmico e isotérmico. Os resultados indicaram que o segmento de etileno restringiu a movimentação das longas sequências do monômero propileno, podendo ter atuado desta forma como um agente nucleante da fase β quando a temperatura de cristalização era muito alta, nesta condição as cadeias moleculares cristalizaram na forma de pequenos cristais defeituosos, resultando em um múltiplo comportamento de fusão comprovado pelos termogramas de DSC.

Qin e colaboradores [103] investigaram o comportamento de fusão, cristalização não isotérmica e a cinética de cristalização isotérmica de blendas de polipropileno (PP) com polietileno linear de baixa densidade (mLLDPE) catalisado por metaloceno, utilizando a equação de Avrami para descrever a cinética de cristalização isotérmica, e a equação de Avrami modificada por Jeziorny, para o processo de cristalização não isotérmica. A energia de ativação das blendas durante a cristalização foi calculada utilizando a relação proposta por Arrhenius e Kissinger. Os autores relataram em seus resultados que as blendas de PP/mLLDPE são parcialmente miscíveis entre as moléculas de PP e mLLDPE, foi observado que a temperatura de fusão do PP foi diminuída com o aumento do teor de mLLDPE, corroborando com o aumento da cristalinidade das blendas, indicando que o mLLDPE entrou no cristal do PP. A cinética de cristalização das blendas investigada pelo modelo de Avrami, mostrou que o

mecanismo de nucleação é heterogêneo, apresentando valores de expoente n para o polímero puro menores do que os das blendas de PP/mLLDPE, indicando que o mLLDPE ajuda o polipropileno a formar esferulitos mais perfeitos, e para uma mesma taxa de resfriamento. Entretanto, na mesma temperatura o comportamento observado foi o inverso. A energia de ativação da cristalização derivada da análise de Kissinger e da equação de Arrhenius por sua vez apresentaram valores próximos, indicando que a presença do mLLDPE aumentou a taxa de cristalização de PP no processo de cristalização não isotérmica e diminuiu no processo isotérmico.

Carrubba e Brucato [97] estudaram a cinética de cristalização de diferentes grades de polipropileno isotático (iPP), em função da massa molecular média, distribuição de massa molecular, copolimerização com pequena quantidade de unidades de etileno, e adição de agentes nucleantes. Os resultados indicaram que os parâmetros cinéticos foram mais influenciados na presença dos agentes nucleantes, indicando em particular que o efeito do peso molecular do polipropileno não parece ser muito relevante; Entretanto o aumento da polidispersidade refletiu significativamente em um aumento na cristalização. Os autores concluíram que adição de pequenas quantidades de etileno não influenciam os parâmetros cinéticos, a menos que estejam combinados com agentes nucleantes.

Wang e Gao [104] avaliaram o comportamento de cristalização não isotérmica de blendas de polipropileno (PP) com copolímero de propileno-etileno (PP-R) por meio da equação de Avrami modificada e o efeito do PP-R no mecanismo de cristalização do polipropileno. Os resultados de análise térmica das amostras apontaram a presença de apenas um único pico durante o processo de fusão e cristalização, indicando que os materiais utilizados na composição da blenda (PP/PP-R) eram miscíveis. A temperatura de fusão (T_m) das blendas foi diminuída com o aumento do teor de PP-R corroborando com os valores de cristalinidade, indicando que a presença do PP-R tornou o esferulito menor aumentando o número de cristais defeituosos. O expoente de Avrami não mostrou dependência com a taxa de resfriamento e com a composição das blendas indicando que a nucleação das blendas foi heterogênea, com crescimento de esferulitos tridimensional e que o mecanismo de nucleação do polipropileno não foi afetado pela presença do copolímero (PP-R). Por sua vez, a energia de ativação pelo método de

Kissinger indicou que a adição de PP-R favoreceu o aumento da taxa de cristalização para o teor de 20%, e reduziu ligeiramente com o aumento do teor para 40%.

Nandi e Ghosh [86] investigaram a cinética de cristalização não isotérmica do PP homopolímero (PPHP), PP copolímero (PPCP) e PP copolímero nucleado (PPCPN) usando calorimetria diferencial de varredura (DSC) em diferentes taxas de resfriamento, e o modelo cinético de Avrami modificado por Jeziorny. Os autores reportaram em seus resultados que o PPCPN apresentou uma maior temperatura de cristalização quando comparado aos polímeros puros, indicando que a presença do agente nucleante, induziu a nucleação heterogênea e a nucleação se deu em temperaturas mais altas. Em baixa taxa de resfriamento, este material mostrou múltiplos picos de cristalização, indicando que o segmento de etileno presente no copolímero nucleado possui uma tendência de se cristalizar separadamente da cadeia principal do PP. Foi verificado que a percentagem de cristalinidade (X_c) do PPHP foi superior ao dos copolímeros de PP nucleados e não nucleados. Os resultados de cristalização não isotérmica indicaram que o tempo de meia vida de cristalização ($t_{1/2}$) aumentou com o aumento da taxa de resfriamento em todas as amostras, e o PPCPN apresentou uma taxa de cristalização mais rápida do que os polímeros puros em uma determinada taxa de resfriamento, indicando que adição do agente nucleante acelerou o processo de cristalização. Entretanto, a inclusão do etileno na cadeia do PP resultou no retardo do processo devido irregularidade estrutural do copolímero. O parâmetro de Avrami indicou que nucleação foi heterogênea na presença do agente nucleante (n entre 3 e 4) e para os polímeros puros foi constatado nucleação homogênea (n entre 2 e 3). A energia de ativação de cristalização determinada pelo método de Kissinger revelou que o composto de PPCPN apresentou uma maior tendência de cristalização em relação aos polímeros puros. Para o PPCP foi verificado uma maior energia quando comparado ao polímero homopolímero indicando que este material tem menor tendência de arranjar-se na superfície cristalina.

4.3 Compósitos de Polipropileno

Compósitos produzidos a partir de blendas de poliolefinas vêm sendo vastamente descritos na literatura científica. A adição de nanopartículas em blendas poliméricas imiscíveis tem sido relatada como uma forma de reduzir e estabilizar o tamanho dos domínios de fase dispersa da blenda podendo, ainda, acarretar na formação de uma morfologia co-contínua e, por ser um método de baixo custo, permite modificar a morfologia desses materiais com o objetivo de aperfeiçoar as propriedades mecânicas dos compósitos [4].

Kashyap e Gosh [44] investigaram o efeito do teor da argila nas propriedades reológicas em regime cisalhante e extensional de compósitos de polipropileno com argila. Os compósitos foram produzidos em uma extrusora dupla rosca, com perfil de temperatura de 190 a 220°C, utilizando polipropileno homopolímero com índice de fluidez de $1,5 \text{ g } 10^{-1} \text{ min}^{-1}$, contendo 1, 3 e 5% em massa de nanoargila modificada com sal de amônio quaternário. Os resultados da caracterização reológica mostraram que em altas taxas de cisalhamento, os compósitos apresentaram menores valores de viscosidade do que a matriz, o que os autores atribuíram ao alinhamento das lamelas da argila na direção do fluxo. Para baixas taxas de cisalhamento, por sua vez, os autores observaram um incremento da viscosidade com o aumento dos teores de argila. Os ensaios de viscosidade extensional dos compósitos realizados em diferentes taxas indicaram que os compósitos apresentam um melhor comportamento de endurecimento por deformação (*strain-hardening*), ou seja, um rápido aumento na viscosidade extensional da amostra deformada, quando comparado ao polímero puro, destacando-se os compósitos contendo 1% em massa para todas as taxas de deformação. As propriedades de resistência à tração dos filmes não apontaram significativa melhoria. Segundo os autores, isso é um indício de aglomeração da nanoargila na ausência do agente compatibilizante, o que pode ter afetado as propriedades mecânicas.

Espinosa e colaboradores [105] estudaram compósitos de polipropileno (PP) homopolímero (de índice de fluidez = $1,8 \text{ g } 10^{-1} \text{ min}^{-1}$) com nanopartículas de talco nas seguintes concentrações: 0, 1, 3 e 5% em massa. Os compósitos foram preparados utilizando uma extrusora dupla rosca co-rotacional, com perfil de temperatura 170–190–200–210–220 °C e velocidade de rosca de 30 rpm. Os autores avaliaram as propriedades térmicas, mecânicas e sua morfologia. Os compósitos apresentaram uma alta

estabilidade do balão durante o processo de extrusão de filme tubular. A ausência de degradação por termo-oxidação durante o processamento foi relatada, além da boa dispersão e distribuição para todas as concentrações produzidas. As microscopias de transmissão indicaram que a nanoestrutura intercalada foi alcançada. Os compósitos apresentaram um comportamento dúctil. O mecanismo de endurecimento por deformação (*strain hardening*) foi notado no fim das curvas em ambas às direções testadas, em consequência da orientação cristalina. Os autores concluíram que as partículas de talco atuaram como agente de nucleação no PP devido à orientação produzida pelo talco, melhorando as propriedades dos compósitos e indicando que estes materiais poderiam ser empregados como embalagens.

Tabatabaei e Aji [47] prepararam filmes por extrusão de filme tubular monocamada de PP com argila com o objetivo de investigar o efeito da adição de nanoargila nas propriedades mecânicas destes filmes. Foram utilizados dois tipos de polipropileno com índice de fluidez de $1,2 \text{ g } 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ (PP-1) e $12 \text{ g } 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ (PP-2), e argila organicamente modificada (Cloisite 20A). Os resultados de DRX acompanhado da caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura mostraram que os compósitos apresentaram fase dispersa com baixa intercalação e esfoliação e alinhamento significativo das lamelas da argila na direção do fluxo. A presença de 5% de argila acarretou em um aumento de aproximadamente 40% no módulo de Young dos compósitos. Entretanto, foi acompanhada por uma redução no alongamento e a resistência à tração permaneceu praticamente inalterada. Os autores concluíram que a falta de compatibilidade entre cadeia apolar de PP e a natureza polar das camadas de silicato acarretou em perda nas propriedades mecânicas.

Mirzadeh e Kokabi [45] estudaram o efeito do teor de argila, compatibilizante, e razão de estiramento longitudinal em filmes de compósitos de polipropileno. Os compósitos foram produzidos utilizando um PP com índice de fluidez igual a $3 \text{ g } 10^{-1} \text{ min}^{-1}$, o PP-g-MA (polipropileno compatibilizado com anidrido maleico) foi empregado como compatibilizador e argila Cloisite 15A modificada como carga. Os resultados de DRX indicaram uma alta intercalação dos compósitos concentrados, comprovando a eficiência da utilização do agente compatibilizante que provocou o aumento do espaço basal entre as lamelas da argila. Esse comportamento também foi observado para os filmes, e foi confirmado pelas microscopias eletrônica de varredura. Os resultados da

análise térmica, dinâmica mecânica (DMTA) indicaram que os módulos de armazenamento dos filmes dos compósitos foram maiores em relação aos filmes de polipropileno, devido à redução da temperatura de transição vítrea.

Meshal e colaboradores [106] estudaram propriedades térmicas e reológicas de nanocompósitos preparados utilizando polipropileno, argila montmorilonita (teores de 1.25, 2.5, e 5% em massa) e dois surfactantes (amônio e imidazólio). A partir dos resultados das propriedades térmicas, os autores observaram que os nanocompósitos produzidos com argila modificada com imidazólio (IMMT) apresentaram temperatura de fusão menor que os produzidos com a argila modificada com amônio (AMMT). Foi notado também que houve um aumento na temperatura de cristalização e no teor de cristalinidade de todos os nanocompósitos, independente da modificação superficial das argilas. Este fato pode ser explicado pelo efeito das camadas de argila terem atuado como um agente de nucleação. Os resultados dos ensaios reológicos mostraram que houve um aumento nas propriedades viscoelásticas à medida que a concentração de argila aumentou, estando associado a dificuldade na mobilidade dos segmentos do polipropileno. Além disso, os nanocompósitos PP-IMMT apresentaram menor viscosidade complexa, devido a menor interação da argila.

Yussuf e colaboradores [107] investigaram as propriedades térmicas e reológicas de compósitos de PP/OMMT produzidos com teores de 1, 2, 3 e 4 pcr (partes por cem de resina), processados em extrusora dupla rosca. Os autores reportaram em seus resultados que o compósito produzido com 3% de MMT apresentou a maior temperatura de fusão quando comparado ao polímero puro, indicando que a adição da argila influencia na estabilidade térmica do polipropileno. Entretanto, essa estabilidade é reduzida com o acréscimo no teor de argila. Em relação às propriedades reológicas, os autores destacaram que a adição de argila no polipropileno aumentou a viscosidade complexa dos compósitos e essa tendência também foi observada para os módulos de perda e de armazenamento, para todos os compósitos.

Alves e colaboradores [108] avaliaram propriedades mecânicas compósitos de PP/argila/PP-g-MA/erucamida contendo 5% (em massa) de argila montmorilonita organofílica (Cloisite 20A), 5 e 15% de PP-g-MA como agente compatibilizante e 0, 0,5% e 1% de cis-13-docosenamida (erucamida) como agente co-intercalante. Os compósitos foram preparados por intercalação no estado fundido pelo processo de

extrusão. Os resultados indicaram que as blendas PP-g-MA/PP apresentaram aumento no módulo de elasticidade e que a resistência à tração não foi alterada com o aumento do teor de compatibilizante. A presença do agente compatibilizante facilitou a ação reforçante da argila por meio de uma maior intercalação. A presença do co-intercalante aumentou significativamente a distância interlamelar da argila em todos os compósitos, em geral, não afetando notavelmente o comportamento mecânico.

Garcia-López e colaboradores [109] avaliaram o efeito de compatibilizantes com agentes de dispersão em compósitos de polipropileno/argila, fazendo uso de maleato de dietila (DEM) e anidrido maleico (MAH) como agentes compatibilizantes. Foram realizadas caracterizações mecânicas e microestrutural dos compósitos com argila montmorilonita comercial e uma argila bentonita sódica purificada e modificada com íons octadecilamônio. A partir dos resultados de resistência ao impacto, os autores observaram, de forma geral, uma diminuição nessa propriedade dos compósitos com aumento do teor de argila. Além disso, mudanças mais efetivas são observadas quando o MAH é utilizado como agente compatibilizante, resultando na diminuição da resistência ao impacto. Os autores concluíram que o módulo de elasticidade e a resistência ao impacto são muito influenciados pelo conteúdo do agente de acoplamento e também pela qualidade da argila, principalmente quando o MAH é usado. O DEM, por sua vez, tem um baixo efeito compatibilizante devido à sua baixa polaridade, o que diminuiu a dispersão da argila na matriz polimérica.

A resistência ao impacto e o comportamento de fratura de compósitos de polipropileno reforçados com argila foi o foco do estudo de Yuan e Misra [110]. De forma específica, os autores avaliaram o micromecanismo da deformação plástica durante o carregamento de impacto, observando que a adição de argila ao polipropileno aumenta a resistência ao impacto na faixa de temperatura de 0 a 70°C. Esse aumento, segundo aos autores, está associado com a mudança no mecanismo primário de deformação plástica do polipropileno de trincas do tipo-v que passa a ser por microvazios-coalescência-fibrilação nos compósitos. Para temperaturas menores que 0°C, não foram observadas variações na resistência ao impacto dos compósitos, quando comparados ao polipropileno puro.

Deshmane, Yuan e Misra [111] avaliaram a combinação de resistência e tenacidade em poliolefina termoplástica reforçada com nanoargila. Foram realizadas

caracterizações mecânicas por ensaios de tração e impactado tipo Izod. A partir dos resultados, os autores afirmaram que a adição de reforço resulta no aumento do módulo de elasticidade, da resistência à tração e da resistência ao impacto. Os autores concluíram que o aumento na resistência ao impacto foi atribuído à forte interação entre a argila e a matriz polimérica, confirmada pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

O comportamento de impacto Charpy de compósitos de polipropileno reforçado com argila/fibra de basalto a várias temperaturas foi foco do estudo desenvolvido por Khalili e colaboradores [112]. Foram obtidos compósitos de PP/argila com e sem fibra de basalto, na presença de PP enxertado com anidrido maléico como compatibilizante. A partir dos resultados, pode-se observar que a adição de teores de argila na matriz de PP pode efetivamente aumentar a resistência ao impacto, independente da temperatura de ensaio realizada. Segundo os autores, isso ocorre, pois a presença da argila aumenta a resistência à propagação de trincas do PP. Os autores destacam que o reforço observado pode estar associado à orientação da camada de argila, bem como a orientação molecular. A melhoria da tenacidade dos compósitos pode ser alcançada, quando a argila na matriz de PP pode suportar a propagação de trincas com o aumento do teor de argila à temperatura ambiente, indicada pelo aumento da resistência ao impacto. Para os compósitos reforçados com argilas e fibras de basalto, os autores observaram que a resistência ao impacto dos compósitos aumentou com a adição de maiores teores em massa de argila. Além disso, observou-se que a resistência ao impacto das amostras de compósitos de PP/argila/BF é menor do que a resistência ao impacto dos compósitos produzidos apenas com argila, devido o comportamento frágil das fibras de basalto.

No estudo de Klitkou, Jensen e Christiansen [113], foi avaliado o efeito de diversas extrusões na resistência ao impacto de compósitos de polipropileno/argila. Os compósitos foram obtidos em extrusora dupla rosca e o processo de extrusão foi repetido várias vezes para aumentar o tempo de residência na extrusora e, através disso, obter uma maior dispersão das partículas. No que diz respeito à resistência ao impacto do tipo Izod, os resultados indicaram um aumento para maiores tempos de residência, ou seja, com uma melhor dispersão da argila na matriz de PP.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Materiais

Os materiais utilizados para realização deste trabalho foram dois polipropilenos homopolímeros de índices de fluidez diferentes (MFI-1,5 e 10) e um copolímero heterofásico de etileno-propileno (MFI-0,8). O agente compatibilizante utilizado foi polipropileno enxertado com anidrido maléico (PP-g-MA) com objetivo de melhorar a dispersão da argila nos polímeros. As características dos polímeros utilizados estão listadas abaixo.

- PP-h_{1,5} - polipropileno homopolímero comercializado e produzido pela Braskem S/A, de nome comercial H604, com índice de fluidez de $1,5 \text{ g } 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ (230°C, 2,16 kg).
- PP-h₁₀ - polipropileno homopolímero comercializado e produzido pela Braskem S/A, de nome comercial H301, com índice de fluidez $10 \text{ g } 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ (230°C, 2,16 kg).
- PP-co_{0,89} - copolímero heterofásico comercializado e produzido pela Braskem S/A, de nome comercial CP741, com fluidez de $0,89 \text{ g } 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ (230°C, 2,16 kg) e elevada resistência do fundido.
- PP-g-MA (OREVAC CA-100)- polipropileno quimicamente funcionalizado com um elevado teor de anidrido maléico comercializado pela Arkema Technical Polymers Division e produzido pela UL Prospector, com índice de fluidez $10 \text{ g } 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ (190°C, 0,325 kg).

Para obtenção dos compósitos, foram utilizados dois tipos de montmorilonita organicamente modificadas e fornecidas comercialmente: Cloisite® (10A e 20A). As argilas foram fornecidas pela empresa Southern Clay Products, INC (BYK Additives Company).

A Tabela 1 apresenta as principais propriedades destes polímeros especificadas na ficha técnica do fabricante e a Tabela 2 mostra as principais características do tratamento das argilas Cloisite®, obtidas da ficha técnica do fabricante.

Tabela 1 - Propriedades dos polipropilenos sob as condições estabelecidas de acordo com as normas.

Propriedades	H 604	H 301	CP 741	CA-100	Método (ASTM)
Índice de fluidez (g/min)	1,5	10	0,89	10	D-1238
Densidade (g/cm ³)	0,905	0,905	0,895	0,905	D-792
Resistência à tração (MPa)	36	32	25	22	D-638
Alongamento na ruptura (%)	12	14	17	12	D-638
Módulo de flexão (GPa)	1,4	1,2	0,9	0,88	D-790
Resistência ao impacto Izod a 23°C (J/m)	52	25	NB	-	D-256
Resistência ao impacto Izod a -20°C	-	-	36	-	D-256
Dureza (Rockwell)	102	100	57	-	D-785
HDT- 0,455 MPa (°C)	89	91	79	-	D-648

Fonte: Tabela de especificação da Braskem S.A e Arkema; NB = Non-break.

Tabela 2 - Propriedades das argilas e Cátions surfactantes utilizados Cloisite®.

	Cloisite® 10A	Cloisite® 20A
Modificador orgânico	2MBHT	2M2HT
Capacidade de troca catiônica	125meq/100g argila	95 meq/100g argila
Porcentagem da mistura	<2%	<2%
d ₀₀₁	19.2Å	31.5Å
Densidade	1,9 g/cc	1,77 g/cc
Cor	Off white	Off white
Estrutura	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{HT} \end{array} \quad \text{HT} \left\{ \begin{array}{l} \sim 65\% \text{ C}_{18}\text{H}_{37} \\ \sim 30\% \text{ C}_{18}\text{H}_{35} \\ \sim 5\% \text{ C}_{18}\text{H}_{29} \end{array} \right.$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{N}^+-\text{HT} \\ \\ \text{HT} \end{array} \quad \text{HT} \left\{ \begin{array}{l} \sim 65\% \text{ C}_{18}\text{H}_{37} \\ \sim 30\% \text{ C}_{18}\text{H}_{35} \\ \sim 5\% \text{ C}_{18}\text{H}_{29} \end{array} \right.$
Nome	(alquil de sebo hidrogenado) benzil dimetil amônio	di(alquil de sebo hidrogenado) dimetil amônio

*T é o alquil de sebo. Fonte: Soutren Clay Products, Inc.

5.2 Métodos

Nesta seção serão descritos os métodos utilizados na produção das blendas e compósitos que foram desenvolvidas nesse trabalho necessários para caracterizar os sistemas quanto às propriedades mecânicas em tração, avaliando os efeitos do índice de fluidez nas blendas e compósitos, o efeito do teor de PP copolímero, bem como o tipo e teor de argila empregada na produção dos compósitos.

5.2.1 Preparação das blendas e compósitos PP-h/PP-co

As matérias-primas antes da produção das blendas foram secas durante quatro horas a temperatura de 120 °C utilizando uma estufa de fluxo de ar. Em seguida as blendas foram produzidas em uma extrusora monorroscas de marca Wortex modelo WEX30, pertencente ao Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe (DCEM), com diâmetro da rosca de 30 mm, razão de rosca de $L/D = 34$, utilizando uma rosca com duplo filete na zona de compressão/fusão e elemento de mistura Maddock no final da zona de dosagem, com objetivo de aumentar a eficiência da mistura. Foi utilizado um perfil crescente de temperatura (160 a 200 °C) e rotação de rosca de 60 rpm. Todas as composições de blendas foram produzidas utilizando 5% em massa de PP-g-MA. As blendas extrudadas e posteriormente cortadas na forma de pellets foram secas durante 4 (quatro) horas a temperatura de 120 °C em estufa e armazenadas para preparação dos compósitos.

As blendas empregadas como matriz dos compósitos e as argilas foram secas antes do processamento durante quatro horas a temperatura de 120 °C utilizando uma estufa de fluxo de ar. O método adotado para obtenção dos compósitos foi o de intercalação no estado fundido. Este método possui inúmeras vantagens em relação ao método de polimerização “*in situ*” e a partir de solução, além de ser mais promissor por ser um processo mais rápido e contínuo, é compatível com os processos da indústria de transformação, além de não utilizar solventes prejudiciais à saúde e ao meio ambiente [92, 93].

As formulações produzidas são mostradas na Tabela 3 e 4. Os compósitos foram preparados na extrusora monorroscas WEX30, utilizando as mesmas características do processamento das blendas poliméricas descritas anteriormente. Após processamento por extrusão, os compósitos produzidos foram secos conforme condição citada e armazenados em embalagens individuais para posteriormente serem utilizados na produção dos corpos de prova.

Tabela 3-Composição das blendas processados por extrusão.

Simbologia (BLENDAS)	Composição (Pcr) (PP-h/PP-co)
PP-h ₁₀	(100)
PP-h _{1,5}	(100)
PP-co _{0,89}	(100)
PP-h ₁₀ /PP-co _{0,89}	(75/25)
	(50/50)
	(25/75)
PP-h _{1,5} /PP-co _{0,89}	(75/25)
	(50/50)
	(25/75)

Onde a sigla PP-h, refere-se ao polipropileno homopolímero e o PP-co, refere - se ao polipropileno copolímero de impacto, também denominado comercialmente de copolímero heterofásico.

Tabela 4- Composição dos compósitos processados por extrusão.

Simbologia (Nano 10A e 20A) com 3%	Composição (Pcr) (PP-h/PP-co_{0,89})	Simbologia (Nano 10A e 20A) com 5%	Composição (Pcr) (PP-h/PP-co_{0,89})
PP-h ₁₀ /310A PP-h ₁₀ /320A	(100/3)	PP-h ₁₀ /510A PP-h ₁₀ /520A	(100/5)
PP-h _{1,5} /310A PP-h _{1,5} /320A	(100/3)	PP-h _{1,5} /510A PP-h _{1,5} /520A	(100/5)
PP-co _{0,89} /310A PP-co _{0,89} /320A	(100/3)	PP-co _{0,89} /510A PP-co _{0,89} /520A	(100/5)
PP-h ₁₀ /PP-co _{0,89} /310A PP-h ₁₀ /PP-co _{0,89} /320A	(75/25/3) (50/50/3) (50/50/3)	PP-h ₁₀ /PP-co _{0,89} /510A PP-h ₁₀ /PP-co _{0,89} /520A	(75/25/5) (50/50/5) (25/75/5)
PP-h _{1,5} /PP-co _{0,89} /310A PP-h _{1,5} /PP-co _{0,89} /320A	(75/25/3) (50/50/3) (25/75/3)	PP-h _{1,5} /PP-co _{0,89} /510A PP-h _{1,5} /PP-co _{0,89} /520A	(75/25/5) (50/50/5) (25/75/5)

5.2.2 Preparação dos corpos de prova por injeção

Antes da produção dos corpos de prova pelo processo de injeção, os polímeros puros, suas blendas e compósitos extrudados na forma de pellets foram secos em estufa de ar circulante por 4h na temperatura de 100 °C. Posteriormente, os materiais foram moldados na forma de gravata com dimensões de acordo com norma ISO 3167, utilizando uma máquina de injeção modelo BATTENFELD HM 45/210 pertencente ao Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe (DCEM). Foram injetados em média 30 corpos de prova de cada composição, para realização dos ensaios mecânicos (tração e impacto IZOD), reológico (dinâmico oscilatório), e de caracterização térmica. As condições de moldagem estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5-Condições de moldagem dos corpos de prova por injeção.

Etapa do ciclo	Condições de processamento
Temperatura	Alimentação= 170°C Compressão=180°C Dosagem= 200°C Bico= 200°C Molde= 30 °C
Injeção	Vazão= 50 cm ³ /s Comutação por pressão=1000 bar
Recalque	Pressão= 700 bar Tempo= 15 s
Dosagem	Rotação da rosca= 150 m/s Volume dosado= 40 cm ³ Volume de descompressão=5 cm ³ Contra-pressão=30 bar
Resfriamento	Tempo= 25 s
Força de fechamento	450 kN
Tempo de ciclo médio	52 s

5.3 Caracterizações das blendas e compósitos

5.3.1 Caracterização reológica

Com o objetivo de avaliar o efeito da argila nas propriedades viscoelásticas em regime dinâmico oscilatório, os compósitos com 3% da argila 10A e 20A foram caracterizados em um reômetro ANTON PAAR, modelo MCR302, pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais –DCEM/UFS. As amostras foram ensaiadas utilizando geometria de placas paralelas de 25 mm diâmetro e 1 mm de espaçamento entre placas e temperatura de 220°C. Os ensaios foram conduzidos em regime dinâmico oscilatório dentro do intervalo de viscoelasticidade linear, no intervalo de frequência angular de 500 a 0,01 rad/s, com amplitude de deformação de 2%. Onde foram obtidas as seguintes propriedades reológicas: viscosidade complexa (η^*), módulo de perda (G'') associado à dissipação de energia em cada ciclo, e módulo armazenamento (G') associado ao armazenamento de energia em cada ciclo, sendo estas propriedades medidas em função da frequência, e os gráficos apresentados em escala logarítmica.

Para cálculo da linha de aditividade, foi feito uso da equação de aditividade logarítmica (Equação 8) proposta em [114, 115]:

$$\log \eta^* (\omega) = \phi_{\beta} (\log \eta^* (\omega))_1 + (1 - \phi_{\beta}) (\log \eta^* (\omega))_2 \quad (\text{Equação 8})$$

Onde: $\eta^* (\omega)$ corresponde a viscosidade complexa em função da frequência angular (os índices 1 e 2 correspondem aos dois polímeros constituintes da blenda polimérica) e ϕ_{β} corresponde ao teor em massa do polímero 1.

5.3.2 Medidas de índice de fluidez

Foram realizadas medidas de índice de fluidez dos polímeros puros e das blendas produzidas com PP-homopolímero com índice de 10 e 1,5 e PP-copolímero com índice de fluidez de 0,89, utilizando um plastômetro da marca DSM, modelo MI-1, seguindo a norma ASTM D 1238/95, que expõe que a temperatura e a massa padrão para o polipropileno devem ser de 230°C e 2,16Kg, respectivamente, pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais –DCEM/UFS. A pesagem das amostras foi realizada em balança de precisão da marca RADWAG, modelo AS 220/C/2.

Para análise dos resultados das blendas poliméricas foi feito uso da linha de aditividade, obtida por meio da regra da mistura [116], correspondente a soma do valor da propriedade de cada polímero vezes sua fração volumétrica, representada pela Equação 9:

$$P = P_1 \times \phi_1 + P_2 \times \phi_2 \quad (\text{Equação 9})$$

Onde P corresponde à propriedade (índice de fluidez) da blenda, ϕ corresponde ao teor em massa dos componentes e os índices 1 e 2 correspondem aos dois polímeros constituintes da blenda polimérica.

5.3.3 Caracterização Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise térmica por DSC é uma técnica amplamente utilizada para medir as mudanças exotérmicas e endotérmicas dos polímeros através da variação de entalpia. Essa análise foi realizada para determinar a temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c) assim como o percentual cristalino ($\%X_c$) das blendas, polímeros puros e compósitos. As análises foram realizadas em equipamento NETZSCH DSC 200F3 MAIA pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais –DCEM/UFS.

As amostras foram analisadas em placas de alumínio fechadas e para cada análise foram utilizadas amostras com massa em torno de 7 mg em uma balança analítica, marca RADWAG, modelo AS 220/C/2. As análises foram realizadas em duplicata, obedecendo a seguinte programação da corrida do DSC: primeiramente foi realizado um aquecimento num intervalo de temperatura de 20°C a 220°C, com uma taxa de 20 °C/min, e esta temperatura foi mantida por um período de 5 minutos com a finalidade de eliminar a história térmica da amostra. Em seguida, as amostras foram submetidas a um resfriamento controlado a 20°C, em uma taxa de 10°C/min, para determinação da temperatura de cristalização (T_c). A temperatura e entalpia de fusão (T_m e ΔH_f) foram determinadas em um segundo utilizando a mesma taxa de aquecimento até 200°C. As análises foram realizadas sob fluxo de nitrogênio como gás de purga e proteção, numa vazão de 25 ml/min.

As temperaturas de máximo de fusão e cristalização (T_m e T_c) foram determinadas nos picos das transições na curva de aquecimento e resfriamento respectivamente, os valores das entalpias de fusão das amostras estudadas foram determinados pela área da região de fusão dos gráficos de fluxo de calor *versus* temperatura. O grau de cristalinidade (X_c) do polipropileno e das blendas será obtido pela entalpia de fusão, e determinado pela Equação 3 [79].

5.3.4 Ensaio de tração uniaxial

Inicialmente foi realizado o ensaio de tração de engenharia nas blendas e compósitos com o objetivo de investigar o comportamento mecânico do material. O ensaio de tração foi realizado segundo a norma ISO 527-1 em uma máquina de ensaio universal Instron, modelo 3367 com capacidade de 30 kN, utilizando célula de carga de 5kN (Figura 5) do Laboratório de Ensaaios Mecânicos do Departamento de Ciências e Engenharia de Materiais (DCEM).

Para realização do ensaio foram utilizados em média 8 corpos de prova na forma de gravata com as seguintes dimensões nominais: largura = 10 mm, comprimento inicial (L_0) = 115 mm e espessura (T) = 4 mm para cada composição de blendas e compósitos. A velocidade de deslocamento do travessão adotada foi de 50 mm/min. Antes da realização dos ensaios, os corpos de prova foram acondicionados no laboratório com temperatura de 23°C por 24 horas. Deste ensaio, foram obtidos o módulo de elasticidade (E), a tensão (σ_y) e a deformação no escoamento (ϵ_y), a tensão (σ_r) e deformação na ruptura (ϵ_r) a partir do software Bluehill próprio do fabricante do equipamento de ensaio mecânico.



Figura 5 - Máquina universal de ensaios Instron 3367.

5.3.5 Ensaio de resistência ao impacto pendular tipo IZOD

Os ensaios de resistência ao impacto foram realizados em uma máquina CEAST INSTRON 9050 pertencente ao Laboratório de Polímeros do Senai/Cimatec/BA com martelo de 2,7 J e configuração IZOD, conforme norma ISO 180:2000 [117]. Para realização do ensaio foram utilizados 5 corpos de prova confeccionados seguindo a norma ISO 527-1A e adaptados para o ensaio de impacto.

Os corpos de prova utilizados nos ensaios foram preparados utilizando uma entalhadeira Ceast modelo Notch Vis com configuração de entalhe tipo V com 45° e 2 mm de profundidade. Antes da realização dos ensaios, os corpos de prova foram acondicionados no laboratório com temperatura de 23°C e umidade de 55% por 24 horas. Os resultados de resistência ao impacto dos polímeros puros e composições estudadas foram obtidas pelo cálculo da energia de impacto em Joule dividida pela área sob o entalhe da média de 5 amostras expressa em kJ/m^2 .

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Caracterização reológica das blendas poliméricas

A caracterização reológica na área de polímeros é primordial, pois estar profundamente relacionada com as propriedades de escoamento destes materiais em diversos processos de transformação (extrusão, injeção, sopro, etc.) [118]. A análise dinâmica oscilatória, por sua vez, nos permite separar a contribuição das componentes elásticas (armazenamento de energia) e viscosas (dissipação de energia) em materiais viscoelásticos, por exemplo, em função da frequência. Neste trabalho os experimentos foram conduzidos isotermicamente.

A compreensão das propriedades reológicas dos materiais puros e blendas poliméricas são importantes na aplicação, desenvolvimento e no processamento destes materiais. Um parâmetro tecnológico no controle da qualidade usado para avaliar a fluidez do material fundido sob condições padrão, é o índice de fluidez (MFI) [119]. Vários pesquisadores que o índice de fluidez possui uma relação entre propriedades físicas e químicas como, por exemplo, a viscosidade, resistência ao cisalhamento, distribuição de massa molar [120].

A elevada massa molecular dos polímeros faz com que estes adquiram várias conformações, o que leva ao emaranhamento entre as cadeias. A Figura 6 adaptada de Bretas [118], nos permite indicar para qual direção o ponto $G' = G''$ vai se deslocar se a massa molar e a distribuição de massa molar forem alteradas. Por meio deste ponto de interseção é possível determinar a polidispersividade que indica a DMM do polímero.

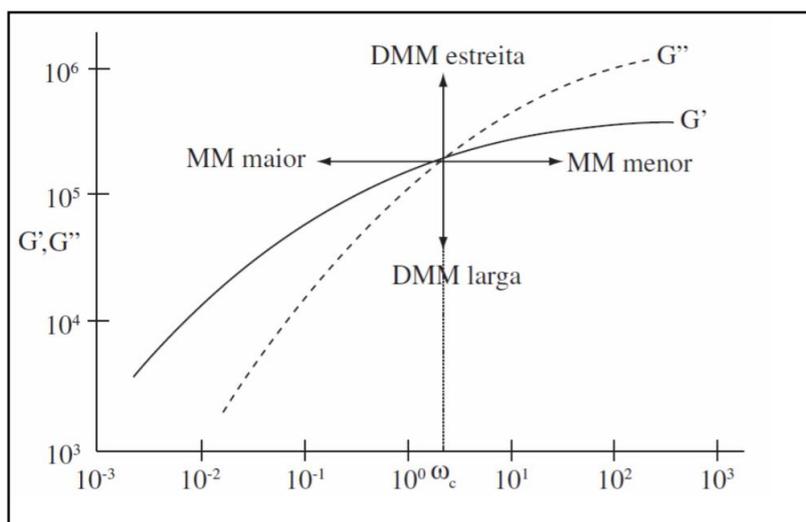


Figura 6 - Curva de G' e G'' de um dado polímero, indicando como a frequência se desloca com a variação do peso molecular e da distribuição de peso molecular. Fonte: [118].

A Figura 7 apresenta as curvas de G' e G'' , dos polímeros usados neste trabalho para a produção das blendas poliméricas. Na frequência em que os módulos de armazenamento (G') e perda (G'') são iguais (ponto de cruzamento) indicados pelas setas, ocorre interação intermolecular, sendo possível determinar empiricamente a massa molar e comparativamente a polidispersão, bem como a avaliação de um tempo de relaxamento, como relatado por diversos autores [121, 122].

Verificou-se que o PP-co apresentou o ponto de interseção entre o G' e G'' em menores frequências, seguido pelo PP-h_{1,5} e PP-h₁₀ na presença do agente compatibilizante, indicando que o copolímero apresenta uma maior massa molar quando comparado ao demais materiais estudados. Isso ocorre, pois à medida que a massa molar aumenta, a curva de interseção desloca-se para frequências menores, ou seja, polímeros de maior massa molecular apresentam maiores valores de módulo de armazenamento [93].

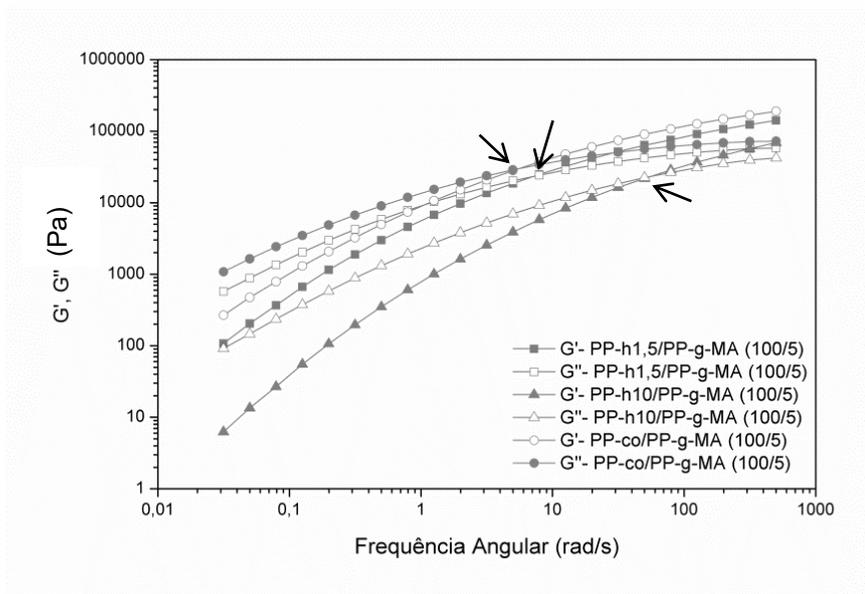


Figura 7 - G' e G'' em função da frequência angular para os polímeros modificados com agente compatibilizante.

Os valores de G' e G'' para algumas frequências estão apresentados na Tabela 5. Fazendo uma análise em relação à distribuição de massa molecular, observando a posição dos pontos nas curvas onde $G' = G''$, pode-se inferir que o PP-copolímero apresenta uma distribuição de massa molar mais estreita e próxima ao comportamento do PP- $h_{1,5}$. O PP- h_{10} por sua vez, apresenta uma distribuição larga de massa molar quando comparado ao copolímero.

Tabela 5-Valores do módulo de perda e armazenamento para os materiais estudados para algumas frequências.

Frequência Angular (rad/s)	PP-co		PP- $h_{1,5}$		PP- h_{10}	
	G' (Pa)	G'' (Pa)	G' (Pa)	G'' (Pa)	G' (Pa)	G'' (Pa)
500	189660,70	72581,35	141071,97	58268,14	69110,41	42246,58
50	90337,46	55927,11	63624,53	42155,14	21705,65	22436,27
5	28089,79	28830,96	18584,90	20186,84	3895,76	6988,86
0,5	4957,29	9024,15	2998,35	5838,00	349,95	1317,48
0,05	473,46	1644,35	203,94	881,59	13,44	146,26

Pelo ensaio reológico, considerando o ponto de interseção de G' e G'' , foi possível determinar que o material com menor índice de fluidez é o que possui maior massa molar, e também maior elasticidade (G') e distribuição de massa molar mais estreita.

As Figuras 8 (a) e (b) apresentam a variação da viscosidade complexa dos polímeros puros e das blendas de PP-h/PP-co, em função da frequência angular. Pode-se observar que houve uma mudança de comportamento no estado fundido entre os grupos devido à diferença de índice de fluidez do PP-h. Nota-se ainda que em ambos os grupos de blendas de PP-h/PP-co, o PP-co mostrou-se mais viscoso sobre toda a faixa de frequência, e as blendas tiveram um comportamento intermediário entre o PP-co e o PP-h, independente do índice de fluidez.

As blendas produzidas com PP- $h_{1,5}$ (Figura 8(a)) não sofreram uma significativa alteração nos valores de viscosidade complexa com o aumento no teor de PP-co. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que os dois polímeros utilizados na produção da blenda apresentam o MFI (índice de fluidez) muito próximos.

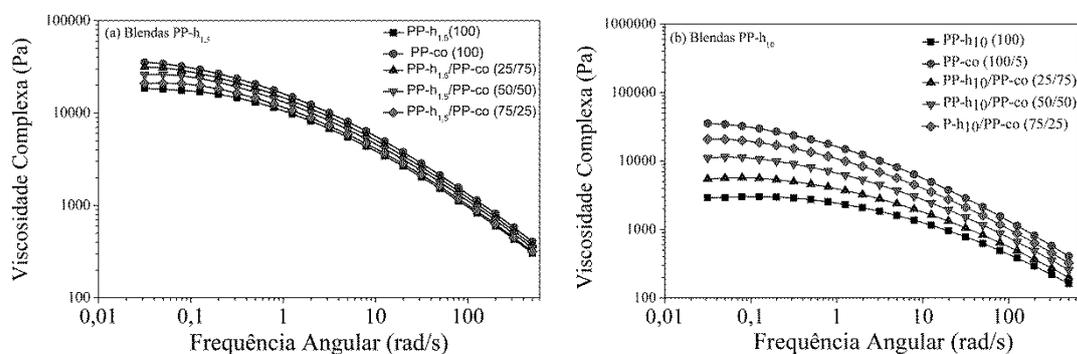


Figura 8 - Viscosidade complexa x frequência angular das blendas: (a) PP- $h_{1,5}$ /PP-co e (b) PP- h_{10} /PP-co.

Para as blendas produzidas com PP- h_{10} (Figura 8 (b)), foi notado que os valores de viscosidade complexa, aumentaram progressivamente, ou seja, a adição de um polímero mais viscoso (PP-co) aumentou a viscosidade das blendas. O comportamento pseudoplástico pode ser observado para todas as amostras pela diminuição gradual da viscosidade complexa com o aumento da frequência angular [11]. Esse comportamento

é mais pronunciado para as blendas produzidas com o PP- $h_{1,5}$. Os resultados obtidos corroboram com os apresentados no trabalho de Maroufkhani e Ebrahimi [123].

As Figuras 9 e 10 apresentam o comportamento dos módulos de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') em função da frequência no regime dinâmico oscilatório na temperatura de 190°C para as blendas e os polímeros puros. Pode-se notar que diferentemente da viscosidade complexa, o aumento da frequência provoca um aumento em ambos os módulos para todos os materiais estudados, sem modificar os perfis das curvas.

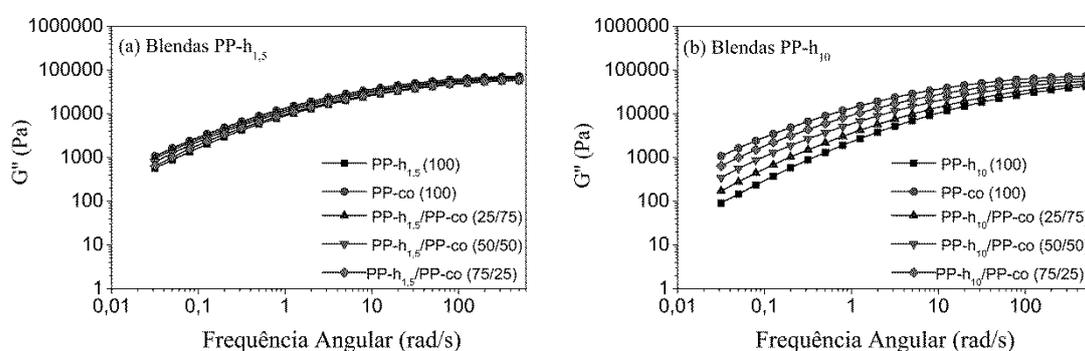


Figura 9 - Módulo de armazenamento dos polímeros puros e blendas de PP-homo/PP-co em função da frequência angular: (a) PP- $h_{1,5}$ /PP-co e (b) PP- h_{10} /PP-co.

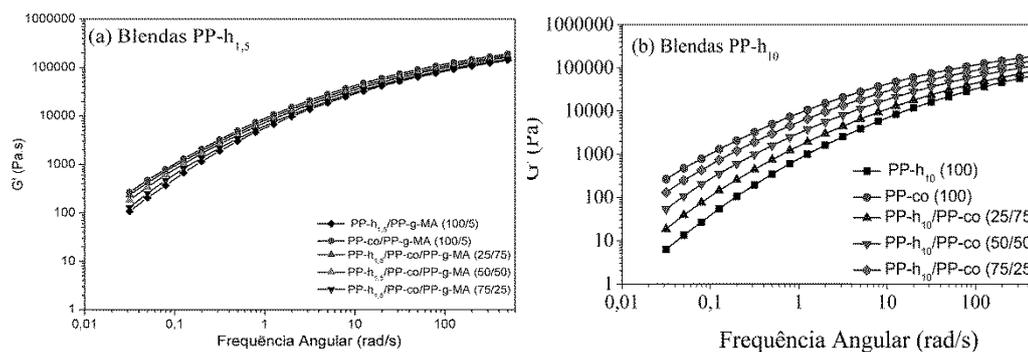


Figura 10 - Módulo de perda dos polímeros puros e blendas de PP-homo/PP-co em função da frequência angular: (a) PP- $h_{1,5}$ /PP-co e (b) PP- h_{10} /PP-co.

A adição de PP-co provocou um incremento na elasticidade das blendas, resultando em maiores valores de módulo de armazenamento e módulo de perda do sistema. Pode-se observar que houve uma maior variação nos resultados de módulo de

armazenamento e perda apenas para as blendas produzidas com o PP-h com índice de fluidez igual a 10 g/10 min. Esse fato está relacionado à maior diferença entre as massas molares dos polímeros utilizados na produção destas blendas, como foi relatado anteriormente pelos gráficos de intersecção.

Visando avaliar a miscibilidade das blendas em estudo, na Figura 11 podem ser observados gráficos de Cole-Cole. Este gráfico é representado pela relação entre a parte imaginária (η'') versus a parte real (η'), da viscosidade complexa (η^*) e tem sido empregada para determinar a miscibilidade de blendas poliméricas [124]. Para sistemas miscíveis, é esperado que o gráfico de Cole-Cole apresente um formato semicircular, representando um sistema com miscibilidade no estado fundido. O aparecimento de um ombro ou um segundo arco circular, representa uma imiscibilidade com existência de segregação de fase.

A partir da Figura 11, observa-se que todas as blendas em estudo apresentaram um formato semicircular, sugerindo a miscibilidade no estado fundido para ambos os índices de fluidez estudados. Nota-se também que as curvas para todas as composições estão entre os valores obtidos para os polímeros puros.

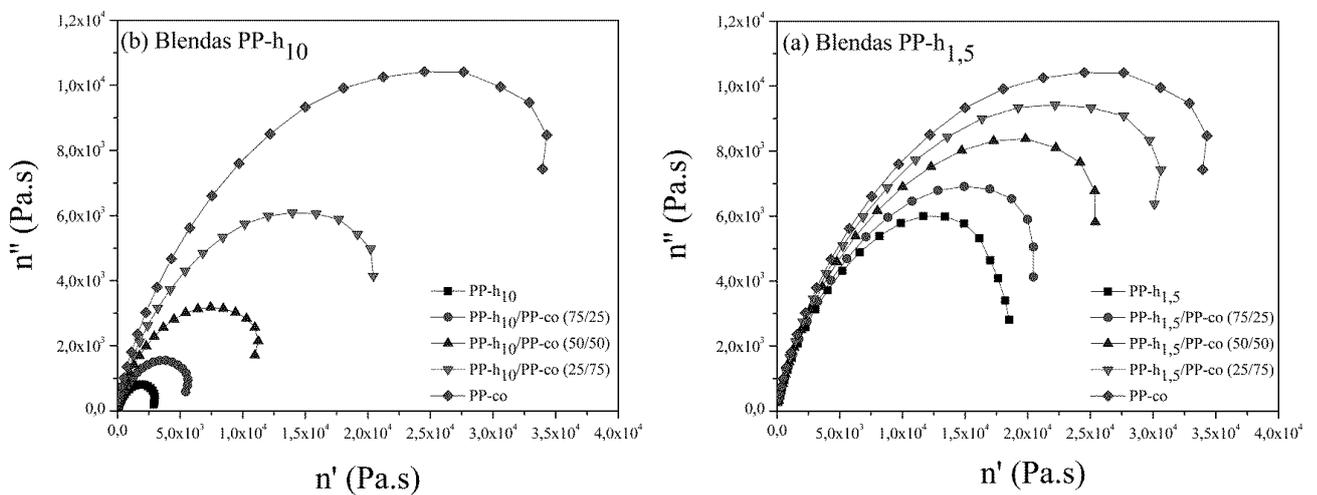


Figura 11 - Gráficos de Cole-Cole: (a) PP-h_{1,5}/PP-co e (b) PP-h₁₀/PP-co.

A regra de aditividade logarítmica da viscosidade (Figura 12) foi empregada para confirmar a miscibilidade dos sistemas estudados. Pode-se notar que em menores frequências, a viscosidade complexa das blendas, PP-h₁₀/PP-co e PP-h_{1,5}/PP-co

apresentaram resultados inferiores ao previsto pela linha de aditividade, característica de blendas miscíveis. Portanto, pode-se concluir que a diferença de viscosidade em função da variação do índice de fluidez das blendas estudadas não afetaram a miscibilidade das blendas de polipropileno homopolímero e copolímero.

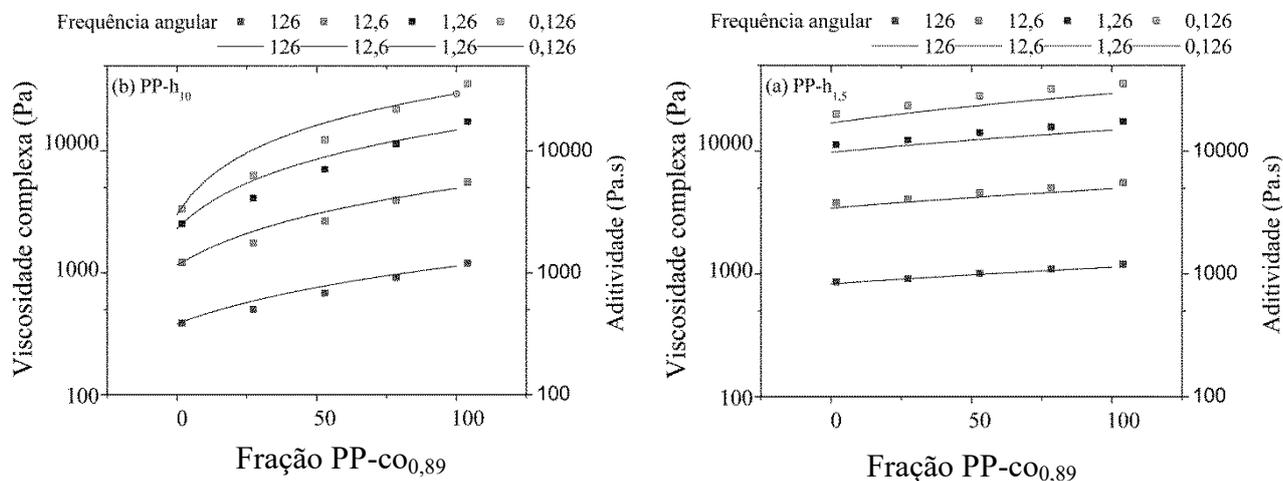


Figura 12 - Viscosidade complexa a diferentes frequências angulares em função do teor de copolímero: (a) Blenda de PP-h_{1,5}/PP-co e (b) Blenda de PP-h₁₀/PP-co.

A Figura 13 mostra o efeito do teor de copolímero sobre as medidas de índice de fluidez das blendas PP-h₁₀/PP-co e PP-h_{1,5}/PP-co. Avaliando o índice de fluidez das blendas, nota-se que elas seguem aproximadamente a mesma tendência dos MFI's dos polímeros puros, onde, para menores teores de PP-co, os índices são mais próximos aos homopolímeros. As blendas produzidas com PP-h₁₀ tiveram uma redução mais significativa do índice pelo aumento do teor de copolímero, indicando uma maior facilidade no processamento destes materiais.

Para fins comparativos, foi feita a representação da linha de aditividade, calculada pelos valores médios em função do percentual em massa de cada um dos componentes adicionados na formulação da blenda polimérica. Todos os materiais apresentaram valores entre os polímeros puros e seguiram a tendência da linha de aditividade, sendo mais um indicativo de miscibilidade para ambas as blendas.

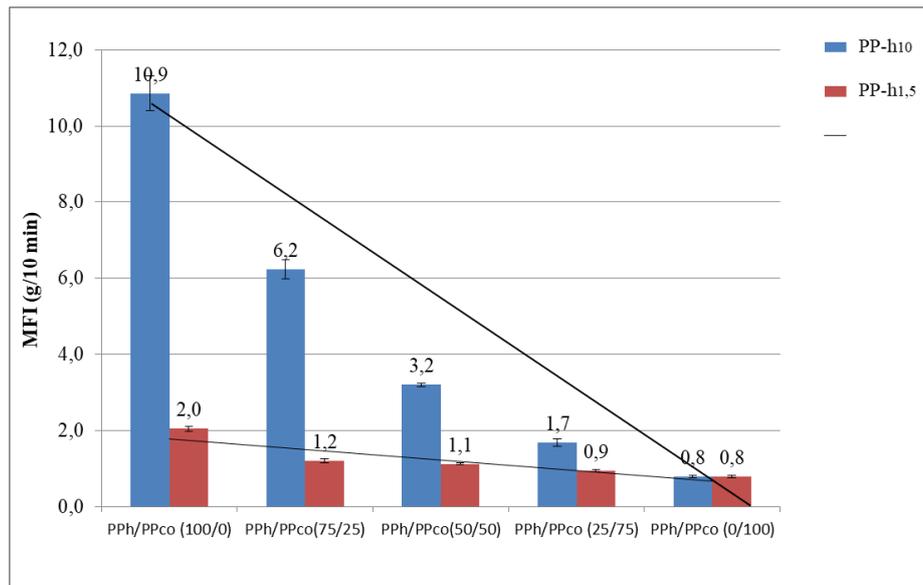


Figura 13 - Medidas de índice de fluidez das blendas poliméricas. A linha contínua corresponde a linha de aditividade. T=230°C, massa = 2,16 Kg.

A miscibilidade está intimamente relacionada com a capacidade de dois ou mais polímeros se misturarem em nível molecular, com formação de uma fase única, resultando numa mistura homogênea. As blendas de polímeros miscíveis geralmente apresentam uma média das propriedades dos materiais constituintes, sendo assim o estudo e obtenção de blendas uma alternativa para modificação das propriedades de materiais poliméricos [125]. Portanto, os resultados dos MFI's corroboram com os observados por reologia no modo dinâmico oscilatório, indicando miscibilidade para as blendas poliméricas estudadas.

6.2 Caracterização reológica dos compósitos poliméricos

Nas Figuras 14 (a), (b) e (c) são apresentados os resultados da viscosidade complexa em função da frequência angular para os polipropilenos homopolímeros, o copolímero e os compósitos produzidos utilizando nanoargilas 10A e 20A, todos na presença do agente compatibilizante. Os resultados foram obtidos em ensaio dinâmico oscilatório a temperatura de 220 °C, dentro do regime de viscoelasticidade linear.

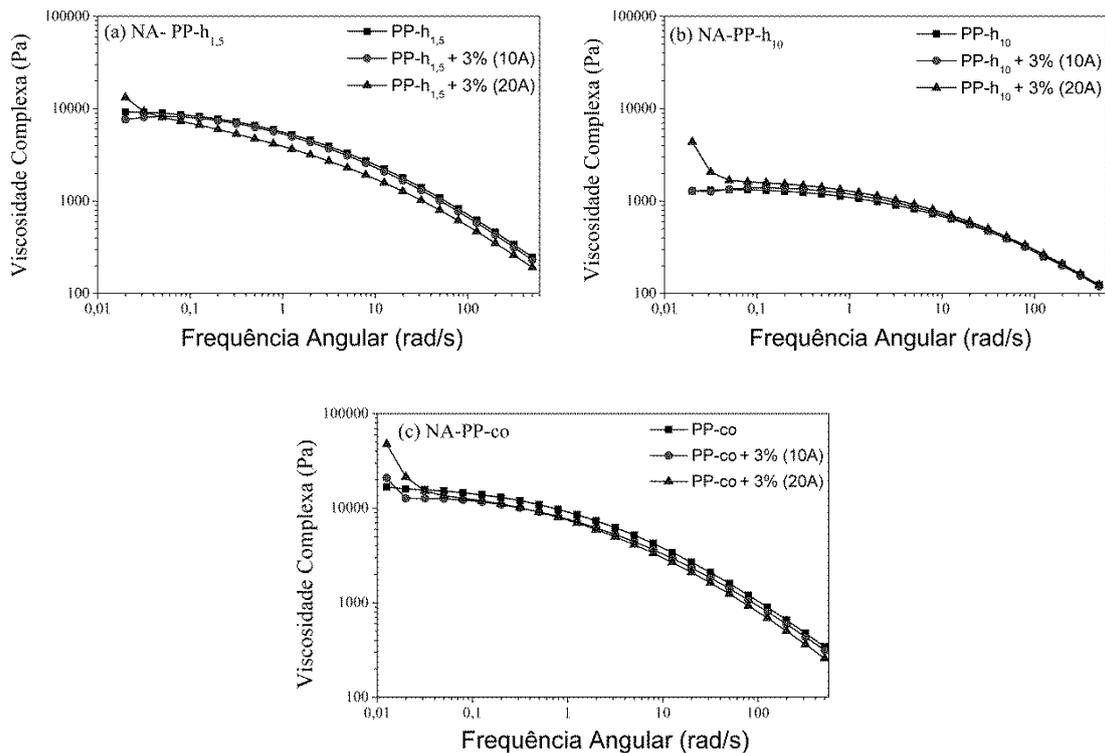


Figura 14 - Viscosidade complexa x frequência angular dos polipropilenos com índice de: (a) PP-h_{1,5}, (b) PP-h₁₀, e (c) PP-co_{0,89} e seus compósitos.

De acordo com os resultados foi possível observar que não houve uma mudança significativa nos perfis de viscosidade do estado fundido dos compósitos contendo 3% de nanoargila 10A e 20A em comparação aos polímeros puros, indicando que o teor de argila não acarretou em um aumento significativo na viscosidade complexa em baixas frequências, comportamento este que poderia ser causado pela presença das nanoargilas, confrontando com os resultados encontrados na com a literatura, que indicam que restrição à movimentação dos segmentos poliméricos, é responsável pelo aumento da resistência ao escoamento, corroborando com o aumento da viscosidade [91, 126]. A diferença do índice de fluidez, por sua vez, apenas confirmou-se que as amostras produzidas com PP-co, mostraram um comportamento mais viscoso sobre toda a faixa de frequência.

O aumento da viscosidade em compósitos segundo Moghri e colaboradores [127] também está relacionado ao teor de argila utilizado na preparação destes, foi relatado pelos autores em seus resultados que quanto maior o teor de nanoargila empregada, maior seria o nível de restrição imposta ao fluxo das cadeias poliméricas. Entretanto de acordo com Thomas e colaboradores [128], em alguns casos, a viscosidade pode

diminuir com o aumento do teor de carga devido à redução na densidade de emaranhamento, aumentando a fluidez do polímero ou reduzindo a viscosidade.

As Figuras 15 (a), (b), (c), (d), (e), (f) representam o comportamento dos módulos de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') em função da frequência no modo dinâmico oscilatório, a temperatura de 220°C respectivamente, para os polipropilenos homopolímeros, copolímero e seus compósitos, no regime de viscoelasticidade linear.

É possível observar, por meio da sobreposição das curvas de G' e G'' , que todas as amostras apresentaram perfil idêntico, com pequenas variações não significativas nos compósitos quando comparados aos polímeros puros. Como a presença da nanocarga não influenciou as propriedades reológicas pode-se concluir que não houve alteração significativa quanto ao processamento quando comparados com o polímero puro. Entretanto, os resultados não corroboram com aqueles encontrados por Yussuf e colaboradores [107], onde nanocompósitos apresentaram um pequeno incremento para os módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') em relação aos polímeros puros, especialmente em regiões de baixa frequência, que refletem na influência da dispersão da nanocarga sobre as propriedades viscoelásticas dos nanocompósitos.

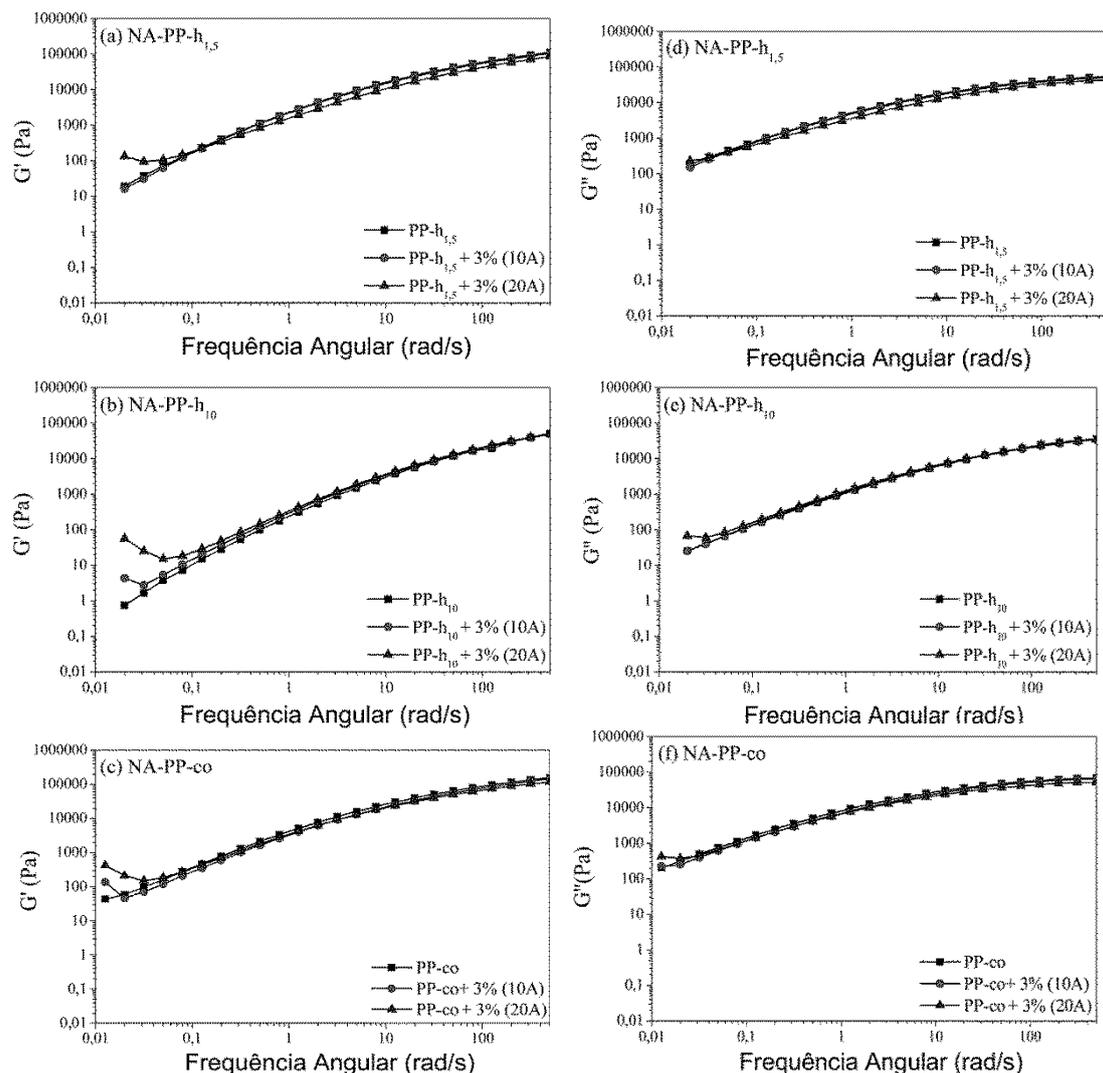


Figura 15 - Módulo de armazenamento dos polipropilenos: (a) PP-h_{1,5}, (b) PP-h₁₀, (c) PP-co_{0,89} e seus compósitos. E módulo de perda (d) PP-h_{1,5}, (e) PP-h₁₀ e (f) PP-co_{0,89} e seus compósitos.

Cassagnau e colaboradores [129] também afirmaram em seus resultados que os polímeros reforçados com nanopartículas sob condições de pequenas deformações e baixas frequências apresentam uma resposta reológica linear sendo comumente observados grandes aumentos no módulo complexo e na viscosidade complexa, bem como a observação de um platô com o aumento da fração volumétrica.

O incremento para os módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') em relação aos polímeros puros, provavelmente não foi observado nos experimentos deste trabalho, devido a má dispersão da nanocarga na matriz polimérica durante o processamento. Outra possível explicação é que a adição da argila organofílica

degradou a matriz polimérica por acelerar as reações de degradação do polímero, bem como a adição do anidrido maleico pode ter também contribuído com o processo degradativo durante o ensaio reológico introduzindo grupos oxigenados para o material, atuando como pró-degradante como relatado por Fitaroni e colaboradores [130].

A elevação do ponto na região de baixa frequência foi notada nas propriedades durante o experimento e pode estar associada a possível degradação do material devido à duração do ensaio reológico. Segundo Manrich [131], após o processamento, os polímeros geralmente apresentam diminuição no valor da viscosidade devido à quebra de macromoléculas submetidas a grandes esforços de cisalhamento, provocada pela redução da massa molar.

6.3 Propriedades Térmicas das blendas

Para uma mistura de polímeros semicristalinos, a estrutura cristalina é um dos fatores mais importantes que afetam as propriedades mecânicas finais [132], desta forma se faz necessário explorar o comportamento de cristalização destes materiais utilizando a técnica DSC.

A Tabela 6 apresenta as propriedades térmicas relacionadas às mudanças de entalpia dos polímeros puros e blendas processados tais como: as temperaturas de fusão (T_m), temperaturas de cristalização (T_c), a entalpia de fusão (ΔH_f), e o grau de cristalinidade ($\%X_c$) referente ao segundo aquecimento. Não foi verificada alteração significativa na temperatura de fusão nas blendas produzidas utilizando o PP-h₁₀.

Tabela 6 - Propriedades térmicas das composições estudadas.

Composição (%)		Xc (%)	ΔH_f (J/g)	T _c (°C)	T _m (°C)
PP-h₁₀	(100/0)	46,34±0,93	96,86± 1,95	109,25± 1,34	167,30± 0,14
PP-h_{1,5}	(100/0)	44,05±1,10	92,06± 2,31	119,55± 0,21	160,20± 0,57
PP-co	(100/0)	32,97±0,15	68,91± 0,31	115,65± 1,06	169,15± 0,35
PP-h₁₀/PP-g-MA	(100/5)	32,17±1,45	67,24 ± 3,04	110,15± 0,07	167,80± 1,56
PP-h_{1,5}/PP-g-MA	(100/5)	38,05±1,01	79,52± 2,12	120,30± 0,28	160,50± 0,28
PP-co/PP-g-MA	(100/5)	27,33±1,65	57,13± 3,46	116,00± 0,14	167,75± 0,07
PP-h₁₀/PP-co_{0,89}	(75/25)	38,97±0,61	81,45± 1,29	113,75± 0,35	167,45± 0,21
	(50/50)	34,75 ±0,97	72,63± 2,04	114,55± 0,21	167,70± 0,14
	(25/75)	34,93±0,45	73,01± 0,95	115,80± 0,42	167,10± 0,99
PP-h_{1,5}/PP-co_{0,89}	(75/25)	37,71±3,07	78,80± 6,42	121,30± 0,21	162,95± 0,42
	(50/50)	36,91±1,54	77,15± 3,23	121,00± 0,28	165,10± 0,28
	(25/75)	36,07±1,81	75,39± 3,79	121,40± 0,71	166,75± 1,20

Pode-se observar que a utilização de 5% em massa do PP-g-MA empregado como compatibilizante não afetou a temperatura de fusão dos polipropilenos utilizados na preparação das blendas, este resultado está de acordo com o relatado no trabalho de Mnif e colaboradores que estudou blendas de PP/EPR com e sem agente compatibilizante e nanopartículas [133].

As Figuras 16 e 17 apresentaram as curvas DSC representativas de resfriamento e aquecimento, respectivamente, dos polímeros puros e das blendas de PP-h com diferentes índices de fluidez e teores de PP-co.

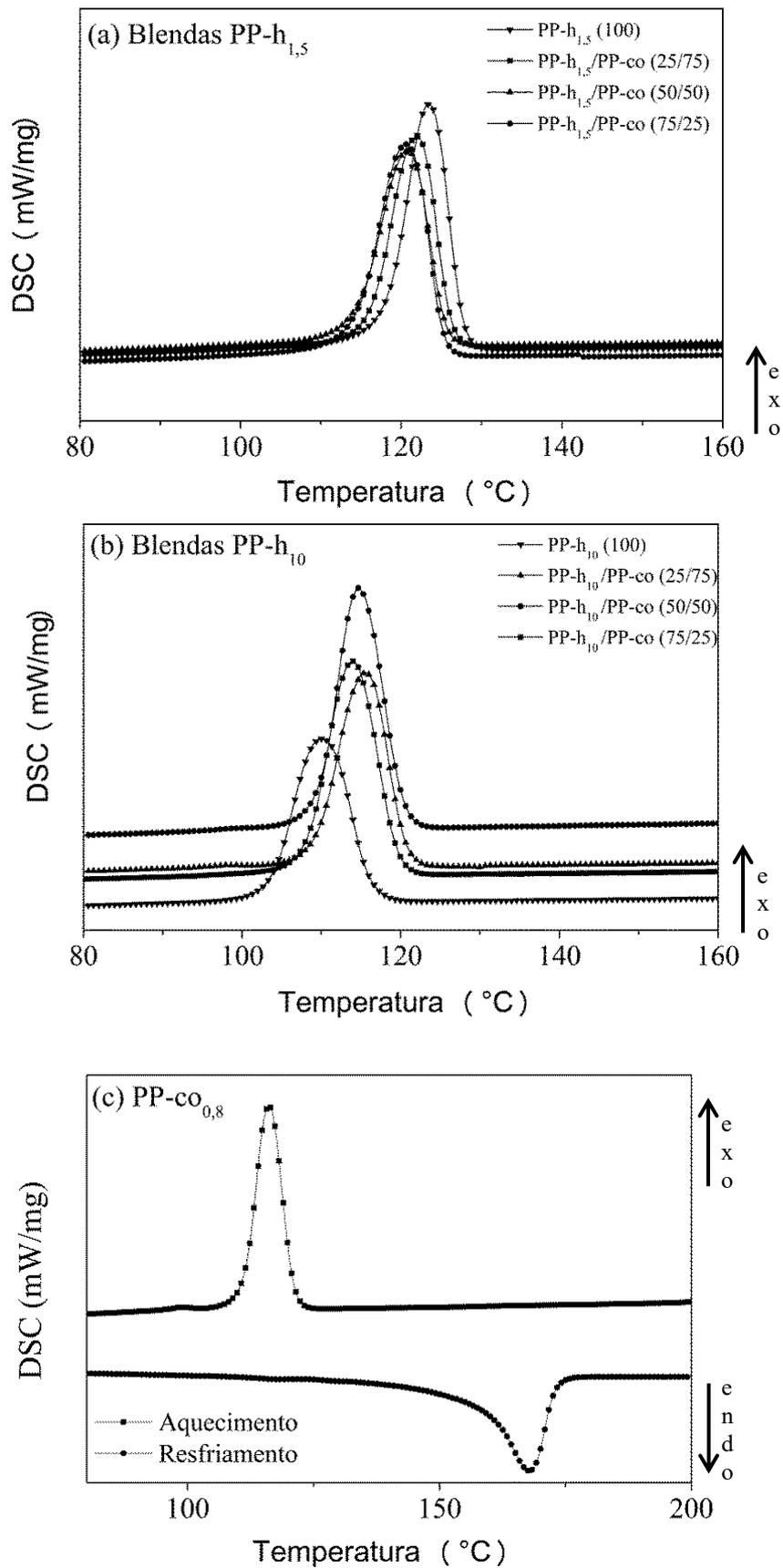


Figura 16- Curvas DSC - Resfriamento das blendas PP-homo/PP-co: (a) PP-h_{1,5}/PP-co (b) PP-h₁₀/PP-co. E aquecimento e resfriamento do PP-co.

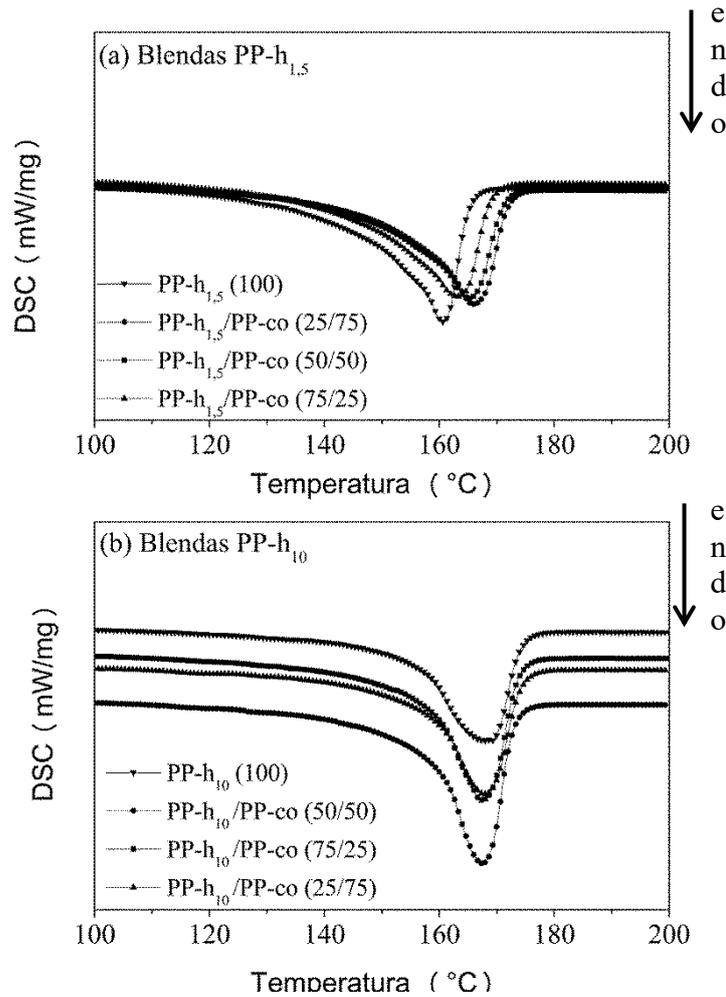


Figura 17 - Curvas DSC - Aquecimento das blendas PP-homo/PP-co: (a) PP-h_{1,5}/PP-co e (b) PP-h₁₀/PP-co.

O mesmo não foi observado para a temperatura de cristalização (Figura 16 (b)), onde foi registrado um incremento de 3% com a adição de 25% de copolímero em relação ao polímero puro na presença do agente compatibilizante indicando que estas blendas tiveram uma maior taxa de cristalização. Estes resultados corroboram com o estudo de Ren e colaboradores [132] para blendas de PPR (polipropileno copolímero random/OBC (copolímero bloco olefina). Entretanto para as blendas contendo 50% e 75% de teor de PP-co o incremento observado não foi significativo (0,70% e 1%, respectivamente). Uma tendência semelhante foi observada por Li e colaboradores [94], que relataram que a temperatura de cristalização (T_c) das blendas foi maior do que a temperatura do PP homopolímero puro, e mais próximo da temperatura do PP-co.

A percentagem de cristalinidade ($\%X_c$) foi determinada pela entalpia de fusão no segundo aquecimento. Pode-se observar que ocorreu um aumento do teor de cristalinidade em 21% para blendas contendo 25% de PP-co, quando comparado ao polímero puro. Entretanto, foi observada uma diminuição dessa percentagem com o aumento no teor de PP-co nas blendas contendo 50% e 75%.

A capacidade de cristalização é determinada pelas características estruturais do polímero [72]. Como o polipropileno heterofásico é formado por uma matriz de PP isotático no qual são adicionados monômeros de etileno-propileno, nas fases finais do processo de polimerização, criando uma fase dispersa de borracha etileno-propileno (EPR) no interior da matriz de PP homopolímero, que desempenham papel de agente de nucleação heterogênea na cristalização. Fenômeno semelhante foi observado no estudo de Yamaguchi e Abe [134] em blendas de LLDPE (com cadeias lineares contendo ramificações de copolímero de etileno-1-hexeno)/LDPE (polietileno de baixa densidade caracterizado por longas ramificações).

De acordo com Quental e colaboradores [135], as cadeias do polímero contendo diferentes teores de comonômero e massa molar, podem segregar no polímero fundido, formando fases cristalinas com características específicas, como por exemplo, espessura de lamela diferenciada, que promovem uma alteração nas temperaturas de fusão. O comonômero pode atuar como um defeito na cadeia, ficando fora da estrutura cristalina. Desta forma, apenas os segmentos de cadeia entre estes "defeitos" são passíveis de cristalização e conseqüentemente quanto menor o tamanho destes segmentos, menor será a espessura da lamela e menor as temperaturas de cristalização e de fusão. Por outro lado, as cadeias livres de comonômeros podem cristalizar em temperaturas maiores formando cristais com lamelas mais espessas, elevando a temperatura de fusão.

Para as blendas produzidas utilizando o PP-h_{1,5}, pode-se observar que o efeito do teor de PP-co não modificou os valores de temperatura de cristalização (T_c). Entretanto, a temperatura de fusão passou de cerca de 160 °C do PP-h_{1,5} para 163, 165 e 167°C para as blendas com 25, 50 e 75% em massa de copolímero, respectivamente. Ou seja, a temperatura de fusão das blendas seguiu a tendência, se aproximando a T_m do PP-co. Para percentagem de cristalinidade pode-se observar que esta não sofreu uma mudança significativa pelo aumento do teor de PP-co. Essa tendência de redução de percentual de cristalinidade também tem sido relatada em diversos trabalhos da literatura, indicando

que a presença de partículas de borracha dispersas em uma matriz de polipropileno normalmente não afeta sua cristalinidade. Entretanto devido a sua maior mobilidade, podem se difundir para camada amorfa interlamelar do PP-homopolímero e atuar como agentes de nucleação da matriz, reduzindo desta forma o tamanho dos esferulitos [133, 136-138].

6.4 Propriedades Térmicas dos compósitos

Para avaliação da influência da presença do copolímero, e presença de argila com dois tipos de tratamento diferentes (10A e 20A) na concentração de 3%, no comportamento das blendas e nanocompósitos produzidos, foram realizados ensaios de DSC nos corpos de prova injetados.

A Tabela 7 apresenta as propriedades térmicas com os valores médios e desvios padrões das amostras testadas em réplica para cada composição formada com o PP-h_{1,5} e com o PP-h₁₀, tais como: as temperaturas de fusão (T_m), temperaturas de cristalização (T_c), a entalpia de fusão (ΔH_f), e o grau de cristalinidade ($\%X_c$) referente ao segundo aquecimento.

Tabela 7 - Propriedades térmicas das composições estudadas.

Composição (%)		Xc (%)	ΔH_f (J/g)	T_c (°C)	T_m (°C)
PP-h₁₀/PP-g-MA	(100/5)	43,32±0,75	90,54±1,56	111,75±0,21	167,80±0,42
PP-h_{1,5}/PP-g-MA	(100/5)	40,73±0,49	85,14±1,03	119,55±0,21	160,50±0,14
PP-co/PP-g-MA	(100/5)	30,93±2,08	64,65±4,34	116,25±0,64	168,20±0,57
PP-h₁₀/PP-co	(75/25)	38,94±2,36	81,38±4,93	113,55±0,35	167,60±0,14
	(50/50)	42,15±0,00	88,09±0,00	113,70±0,84	168,45±0,21
	(25/75)	33,90±1,59	70,86±3,32	114,40±0,42	168,70±0,28
PP-h_{1,5}/PP-co	(75/25)	36,63±1,16	76,56±2,43	120,00±0,28	163,85±0,07
	(50/50)	35,89±0,49	75,00±1,03	121,75±0,21	164,90±0,42
	(25/75)	36,64±1,70	76,58±3,75	120,85±0,49	167,70±0,57
PP-h₁₀/310A	(100/3)	39,94±0,77	83,47±1,62	114,65±0,21	168±0,28
PP-h_{1,5}/310A	(100/3)	41,06±0,35	85,83±0,73	115,9±0,42	166,9±0,42
PP-co/310A	(100/3)	35,57±0,63	74,35±1,32	117,85±0,64	168,5±0,71
PP-h₁₀/PP-co/310A	(75/25/3)	38,41±1,10	80,28±2,30	115,9±1,13	167,05±1,63
	(50/50/3)	34,59±0,84	72,30±1,75	116,3±0,71	168±0,85
	(25/75/3)	33,74±0,68	70,51±1,41	116,55±0,35	168,6±0,49
PP-h_{1,5}/PP-co/310A	(75/25/3)	37,73±1,50	78,86±3,14	121,4±0,28	162,05±0,64
	(50/50/3)	31,67±0,20	66,19±0,41	121,5±0,42	164,95±0,49
	(25/75/3)	35,72±0,00	74,65±0,00	120,5±0,42	168,3±1,27
PP-h₁₀/320A	(100/3)	40,81±0,47	85,3±0,98	114,60±0,42	167,15±0,92
PP-h_{1,5}/320A	(100/3)	40,08±1,40	83,76±2,93	119,80±0,42	160,50±0,28
PP-co/320A	(100/3)	32,64±0,27	68,22±0,57	119,90±0,14	169,20±0,00
PP-h₁₀/PP-co/320A	(75/25/3)	39,16±1,62	81,85±3,39	115,20±0,14	168,10±0,42
	(50/50/3)	36,12±0,15	75,49±50,32	121,10±0,42	165,10±0,28
	(25/75/3)	34,06±1,48	71,19±3,08	116,50±0,42	169,00±0,71
PP-h_{1,5}/PP-co/320A	(75/25/3)	37,39±1,39	78,15±2,90	120,80±0,00	162,85±0,49
	(50/50/3)	35,63±0,29	74,46±0,60	121,10±0,42	165,10±0,28
	(25/75/3)	30,66±2,22	64,08±4,65	121,65±0,49	166,70±0,28

A partir da Tabela 7, é possível observar que o polipropileno PP-h₁₀ apresentou menor temperatura de cristalização, sendo que este resultado associado a menor massa molar desse polímero. De acordo com Arrans-Andre's e colaboradores [139], a menor massa molar deve ser responsável por uma maior mobilidade e, conseqüentemente, facilidade de cristalização, embora os cristais formados devam ser mais finos. Pode-se verificar também, que a adição de polipropileno copolímero em blendas com homopolímeros de índices de fluidez de 1,5 e 10 g/10min, a temperatura de máxima taxa de cristalização (T_c) foi praticamente inalterada em ambas as blendas. Entretanto, para as blendas produzidas com PP-h_{1,5}, foi observado um aumento na temperatura de fusão (T_m) como se observa na Tabela 7.

O intervalo de cristalização dos polipropilenos puros, blendas e seus compósitos estão apresentados na Figura 18. Nota-se que todas as curvas apresentam perfis similares e foi constatado que os materiais apresentam apenas a presença de um pico exotérmico (temperatura de cristalização), além de um comportamento semelhante, entre as curvas dos materiais produzidos com homopolímero com índice de fluidez de 1,5 e 10.

Os compósitos produzidos com polipropileno com índice de 1,5 e 3% de argila 10A apresentaram uma redução na temperatura de cristalização em torno de 3,65 °C quando comparado ao polímero sem argila, resultado não observado para os nanocompósitos produzidos com a argila 20A, que permaneceu inalterado, comportamento semelhante aos compósitos produzidos a partir das blendas utilizando argilas 10A e 20A foi registrado. Neste caso durante a cristalização da matriz polimérica, as camadas de argila podem ter atuado como barreira, restringindo a movimentação das cadeias poliméricas, bem como a maior viscosidade da matriz polimérica ter dificultado o processo de esfoliação da mistura.

Para os compósitos produzidos com PP-h com índice de fluidez igual a 10 g/10min, pode-se notar que o teor de 3% de argila provocou aumento na T_c para ambos os nanocompósitos (10A e 20A) quando comparado ao polímero sem argila, bem como para as suas blendas, destacando-se a amostra de compósito PP-h₁₀/PP-co/320A (50/50)+3%20A), onde houve uma variação em torno de 7,4°C quando comparado a sua blenda na ausência da argila 20A. Este comportamento na presença da argila pode ser explicado pelo fato da argila ter atuado como agente nucleante, como foi relatado no

estudo de Deshmane e colaboradores [140], Yuan e colaboradores. [141] e Liu e Wu [142], Ataefard e Moradian [143] o aumento na temperatura de cristalização de compósitos de PP/PP-MA/argila (Closite 15A), pode ser atribuído às interações das nanopartículas de argila juntamente com a matriz de PP, e o efeito da nanoargila atuar como pontos de iniciação de nucleação, aumentando o número de esferulitos.

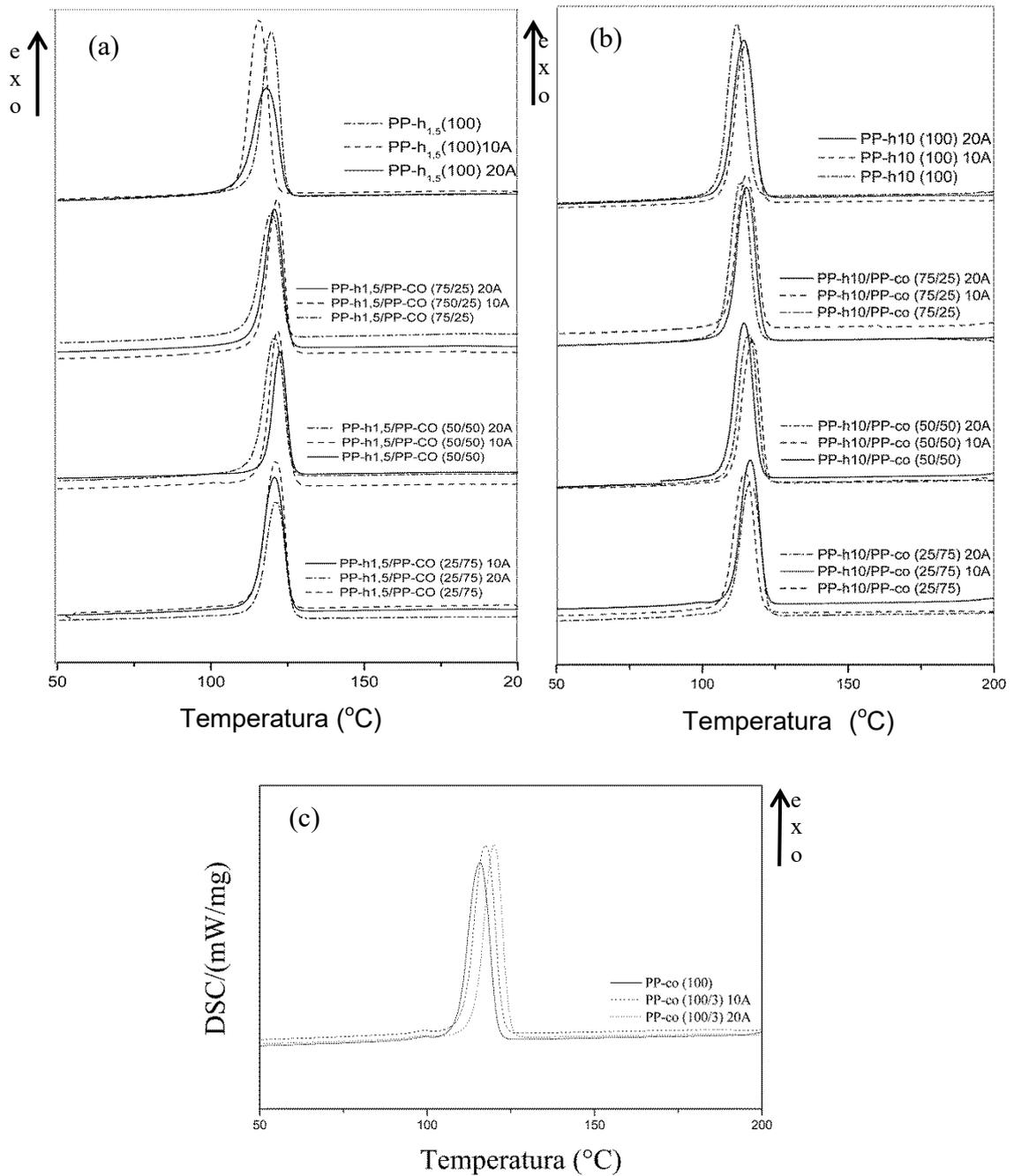


Figura 18 - Curvas DSC - Resfriamento dos polímeros puros, blends e compósitos produzidos com PP-homo/PP-co: (a) PP-h_{1,5}/PP-co e (b) PP-h₁₀/PP-co e (c) PP-co.

Maiores valores de Tc acarretam no aumento no número de esferulitos, que, por outro lado, levam a redução no tamanho dos mesmos, ocasionando a redução na cristalinidade. Esse comportamento foi observado para os compósitos de PP-h₁₀ carregados com 3% de 10 A e 20 A. Para os compósitos produzidos a partir das blendas poliméricas, foi observado que houve uma alteração muito discreta (1%) na cristalinidade das composições (25/75 e 75/25) em relação às blendas. Uma redução mais expressiva foi observada apenas para os compósitos de composição (50/50), que mostraram uma redução de 10 e 8% nos compósitos produzidos com argila 10A e 20A, respectivamente.

Para as blendas e compósitos produzidos com PP-h_{1,5}/PP-g-MA, a cristalinidade se manteve praticamente inalterada quando comparada aos polímeros puros. As blendas, por sua vez, tiveram comportamento semelhante aos compósitos com PP-h com índice de fluidez de 10 g/10min, destacando-se maior redução de cristalinidade para as composições (50/50) produzidas com argila 10A e (25/75) para a argila 20A, onde foi constatada uma alteração de 4 e 6 %, respectivamente, nos teores de cristalinidade. Comportamento semelhante foi relatado por Fitaroni e colaboradores [144], que estudaram a cristalinidade de nanocompósitos de polipropileno com nanoargila, e em seus resultados também mostraram uma redução da cristalinidade na presença da nanoargila, concluindo que este comportamento pode ser atribuído a presença das lamelas de argilas que dificultaram a movimentação do polímero, reduzindo a cristalinidade.

A Figura 19 representa as curvas do segundo aquecimento dos polipropilenos puros, blendas e seus compósitos. Os materiais estudados demonstram um comportamento semelhante, ou seja, não apresentaram uma mudança significativa nos valores de T_m, tanto para os compósitos produzidos com índice de fluidez de 1,5 e 10 g/10min, em relação aos materiais puros, com exceção para a composição (PP-co+3% de argila 10A), que apresentou um aumento de 6°C quando comparado ao polímero puro.

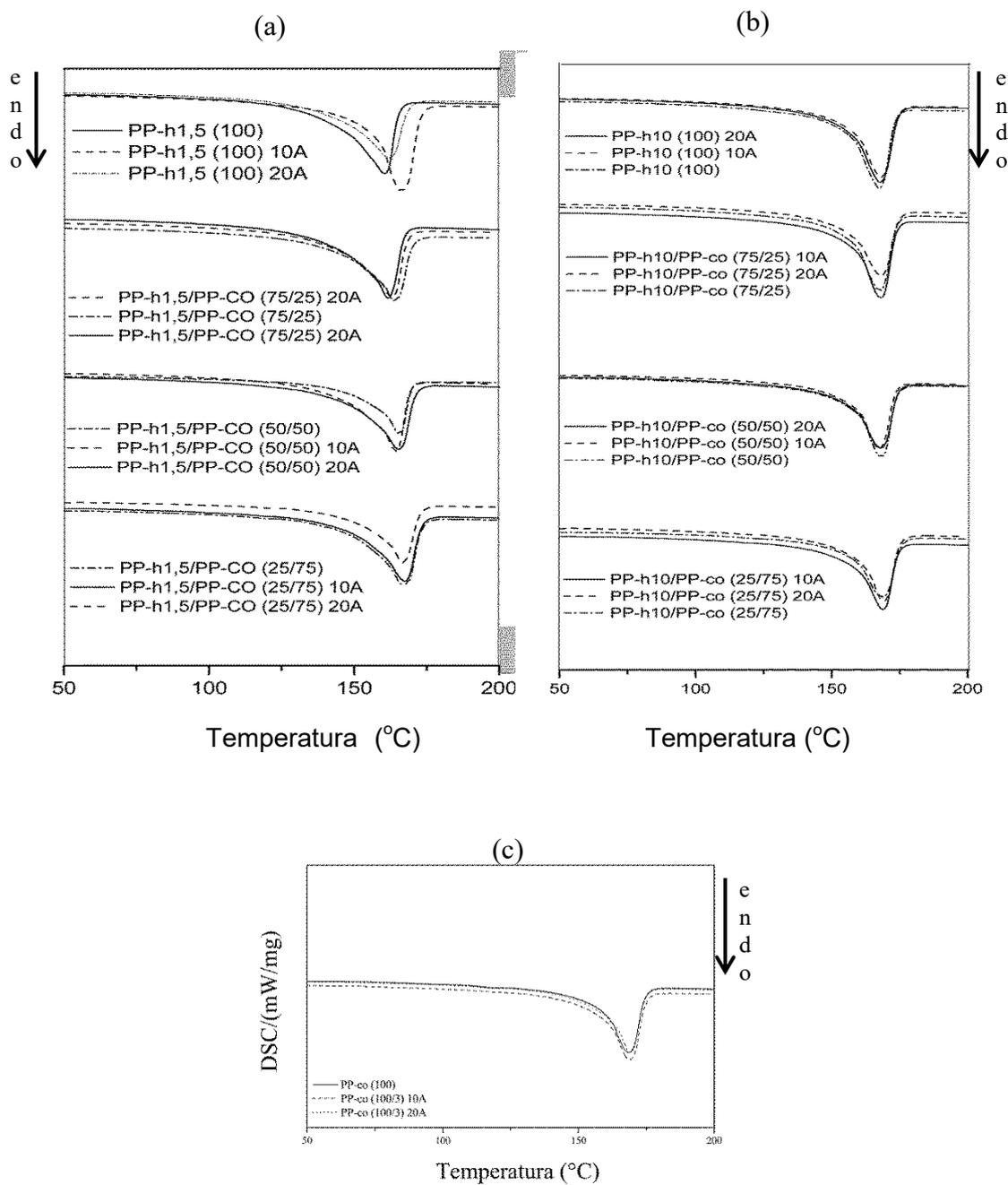


Figura 19 - Curvas DSC - Aquecimento dos polímeros puros, blendas e compósitos produzidos com PP-homo/PP-co: (a) PP-h_{1,5}/PP-co e (b) PP-h₁₀/PP-co e (c) PP-co.

Os compósitos produzidos com as blendas de índice de fluidez de 10 g/10min apresentaram a T_m praticamente inalterada, destacando-se apenas a composição com (50/50/) produzido com 3% de 20A, onde foi notada uma diminuição de 3°C quando comparado a blenda sem argila. Para as blendas com índice de fluidez de 1,5, observou-se o mesmo comportamento de T_m praticamente inalterada com a adição da argila, observado este comportamento que também foi relatado no trabalho de Fitaroni e

colaboradores [144]. A diminuição na temperatura de fusão pode estar relacionada com o aumento da interação da nanoargila com a matriz, que afetam na mobilidade das cadeias interferindo nas propriedades térmicas dos nanocompósitos [145].

6.5 Propriedades Mecânicas das blendas e compósitos sob tração

O conhecimento das propriedades mecânicas de um material é um fator determinante para sugerir suas aplicações. Como já descrito neste trabalho, os ensaios de tração foram realizados conforme norma ISO 527-1A, nos corpos de prova injetados, com todos os materiais processados.

Os resultados obtido da deformação, tensão para o limite elástico, tensão na ruptura e o módulo de elasticidade (no segmento 0.05%-0.25%) correspondente ao valor médio de 6 corpos de provas injetados, e seus respectivos desvios estão apresentados na Tabela 8.

As propriedades mecânicas de blendas de PP-h/PP-co indicaram que o módulo elástico é sensível às diferenças no índice de fluidez estudados, e que esta propriedade também depende da composição da blenda. O tipo de elastômero utilizado na preparação das misturas pode determinar o comportamento na deformação e na sua capacidade em absorver e redistribuir a energia, enquanto que a quantidade e o tamanho dos elastômeros são responsáveis pelo tipo de mecanismo de fratura [58].

O módulo de elasticidade é considerado um parâmetro de rigidez. Os resultados para as blendas produzidas com PP-h/PP-co, com índice de fluidez de 10 e 1,5 (Figura 20) indicaram que houve uma diminuição desta propriedade com o acréscimo do teor de copolímero, podendo-se destacar que essa diminuição foi mais atenuada para as blendas produzidas com índice de fluidez de 1,5, atingindo o valor de 1434 (MPa) para a adição de 75% de PP-co, representando uma redução de 19% em relação a ao polímero matriz (PP-h_{1,5}/PP-g-MA).

Tabela 8 - Resultados obtidos no ensaio de tração.

Composição (%)	Módulo (MPa)	Limite Elástico		Ruptura	
		Tensão de Escoamento (MPa)	Def. no Escoamento (%)	Tensão de Ruptura (MPa)	Deformação na Ruptura (%)
PP-h₁₀ (100)	1342,05±101,41	33,02±0,63	7,10±0,20	17,84±5,79	68,00±48,13
PP-h_{1,5} (100)	1762,57±25,76	33,16±0,58	7,56±0,37	16,62±2,90	38,55±14,16
PP-co (100)	1246,81±13,25	22,96±0,50	11,07±0,59	19,78±0,34	204,68±71,19
PP-h₁₀/PP-co	(75/25)	1493,03±74,73	30,53±0,27	6,74±0,12	12,60±1,46
	(50/50)	1390,23±107,24	28,38±0,22	6,84±0,10	9,55±0,73
	(25/75)	1262,94±128,81	25,94±0,32	8,41±0,62	11,24±6,98
PP-h_{1,5}/PP-co	(75/25)	1513,71±47,99	30,82±0,43	8,56±0,21	6,93±0,80
	(50/50)	1438,85±83,80	28,20±0,64	7,77±0,15	5,37±0,22
	(25/75)	1434,76±27,44	26,31±0,61	8,64±0,16	18,47±1,09

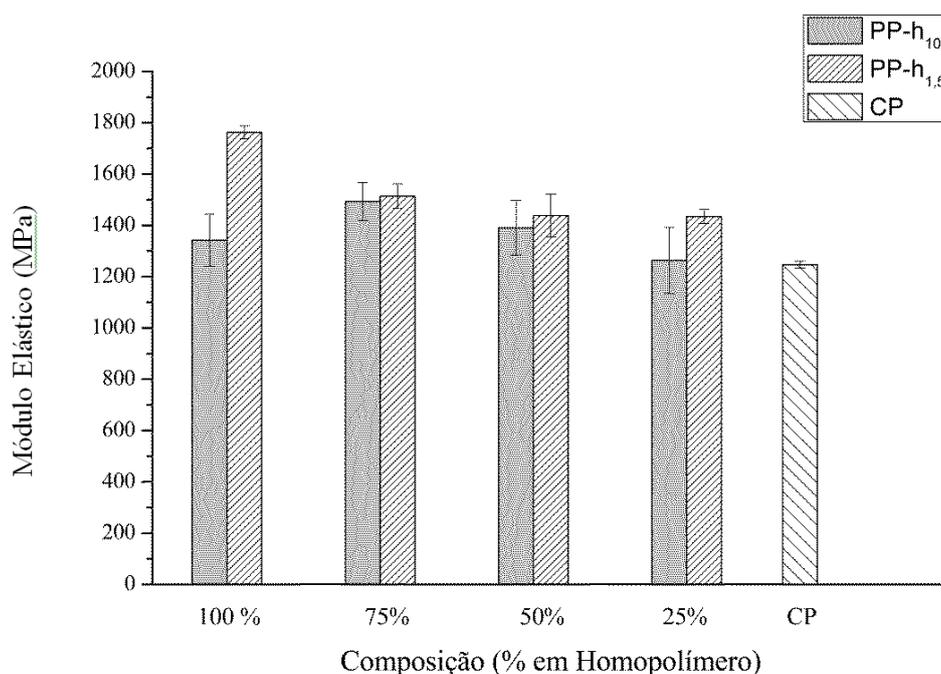


Figura 20 - Módulo Elástico das blendas de PP-h/PP-co.

Foi observado que para as blendas com PP-h₁₀, houve um pequeno incremento com a adição de 25% e 50% no teor de PP copolímero na composição das blendas, atingindo os valores de 1493 e 1390 (MPa) respectivamente. A adição de 75% de PP-co, por sua vez, causou uma redução de 7% quando comparado ao polímero matriz (PP-

h₁₀). De maneira geral, considerando os desvios, constatou-se que as blendas apresentaram valores de módulo bem próximo ao copolímero puro, que é 1246 (MPa).

Esse comportamento de redução de módulo das blendas PP com elastômeros foi relatado em alguns trabalhos da literatura [146-148], e pode ser atribuído pela presença dos domínios da fase elastômerica que atuam como pontos de reticulação. O PP-copolímero apresentou uma menor cristalinidade (X_c (%) = 30,93), como observado nos resultados das análises térmicas, justificando o menor módulo de elasticidade e tensão de escoamento, quando comparado aos PP-h com índice de 10 e 1,5 que apresentaram valores de cristalinidade de X_c (%) = 43,32 e 40,73, respectivamente.

A Figura 21 (a) e (b) apresenta os resultados de tensão no escoamento (MPa) e tensão na ruptura (MPa) para as blendas produzidas com PP-h/PP-co, com índice de fluidez de 10 e 1,5. Foi observado que os valores da tensão de escoamento (MPa) Figura- 21(a) de ambas as blendas reduziram com o aumento do teor de copolímero, diminuindo a resistência do tênil do material. Porém, não foi observada uma variação significativa na tensão de escoamento entre as blendas com diferentes índices de fluidez para os mesmos teores de copolímeros empregados.

As blendas apresentaram resultados de tensão na ruptura Figura-21 (b), análogos à tensão de escoamento. Entretanto, destaca-se um aumento desta propriedade para as blendas com 75% de copolímero para ambos os índices de 10 e 1,5 que passaram a ter valores de 11,24 e 18,47 MPa, respectivamente, quando comparados às suas blendas com 50% e 25% de copolímero. Esse comportamento promoveu, assim, o aumento da deformação na ruptura, conforme mostrado na Figura 22 (b), notando-se um aumento mais pronunciado para as blendas contendo 75% de copolímero, corroborando com os resultados de tensão na ruptura.

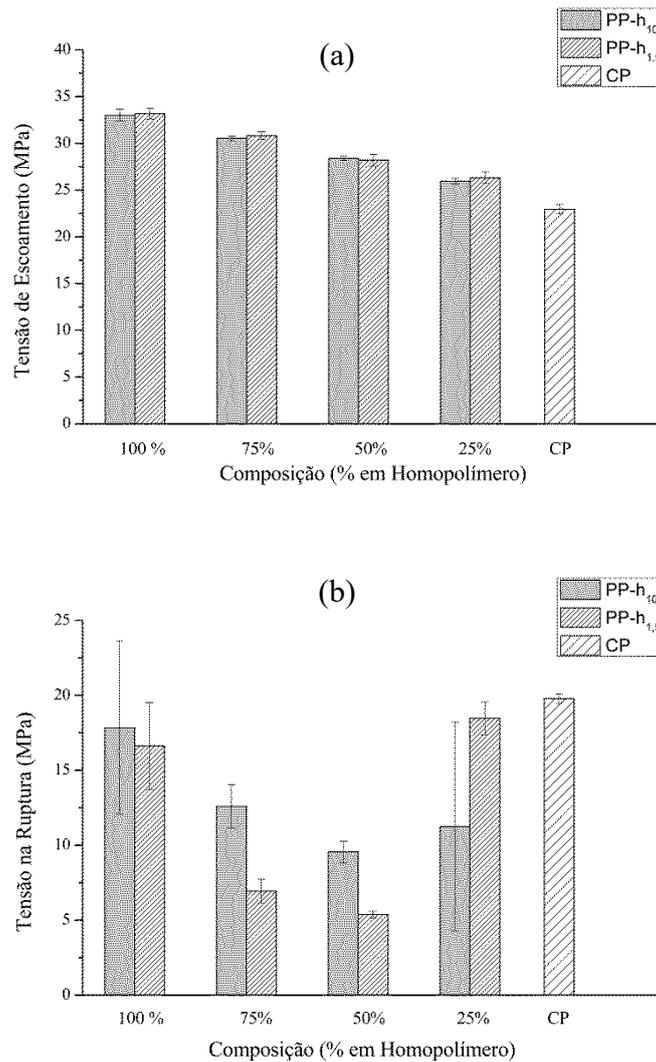


Figura 21 – (a) Tensão de Escoamento e (b) Tensão de Ruptura das blendas de PP-h/PP-co.

A Figura 22- (a) e (b) representa a deformação no escoamento e na ruptura das blendas, podendo-se destacar que a presença do PP copolímero nas blendas provocou um pequeno aumento na deformação até o escoamento. Pode-se observar, também, que a deformação na ruptura atingiu valores máximo de 101 e 1 (%) para as blendas de PPh₁₀/PP-co, PPh_{1.5}/PP-co respectivamente, com a adição de 75% de PP-co. Já que os homopolímeros puros apresentavam uma elongação na ruptura de 68 e 38% contra 204,68 % do copolímero.

De acordo com os dados obtidos da ficha técnica do fabricante dos polímeros (Tabela 1), e os resultados de tração, pode-se notar que os homopolímeros apresentaram maior tensão de escoamento quando comparados ao copolímero. Este comportamento era esperado, uma vez que os copolímeros podem ser constituídos de uma fase

elastomérica, que origina redução na tensão no escoamento. Entretanto foi observado que os valores foram menores quando comparados aos valores fornecidos pelo fabricante dos materiais, o que pode ser explicado pela presença de 5% de agente compatibilizante empregado na produção das blendas que serviu de matriz para produção dos compósitos, além do histórico térmico do material estudado, que passaram por dois processamentos (extrusão e injeção).

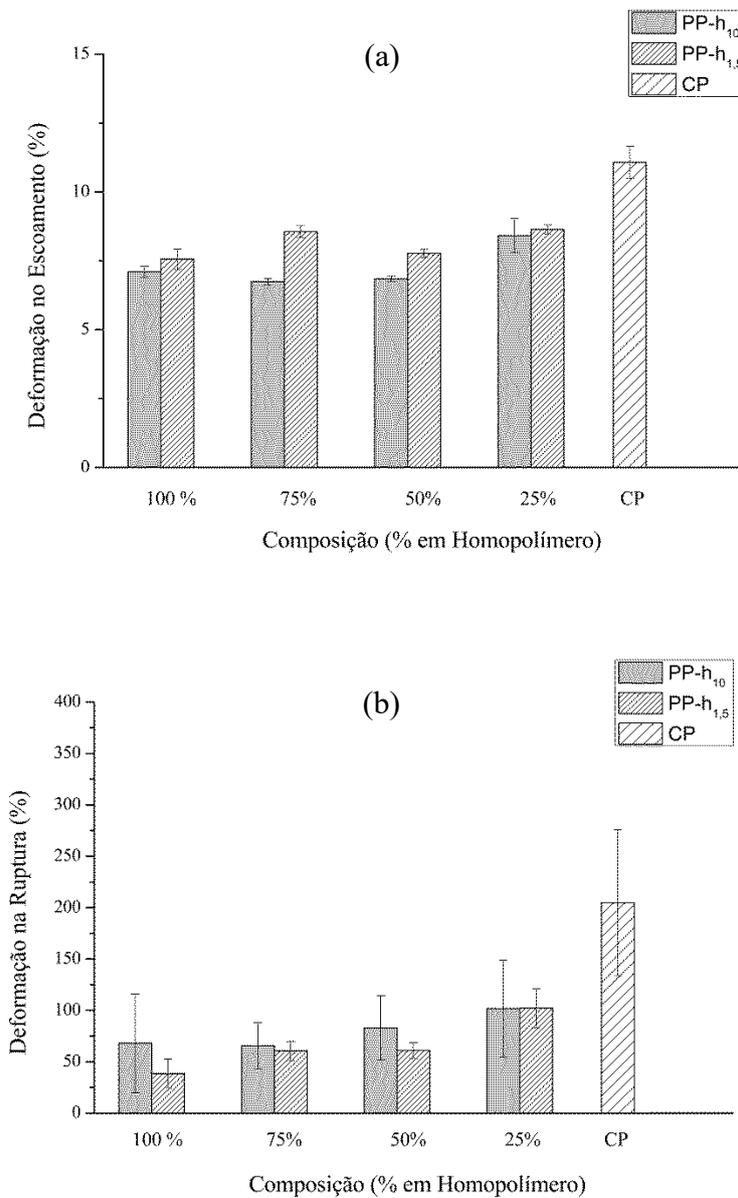


Figura 22 - Deformação no Escoamento e Ruptura das blendas de PP-h/PP-co.

A Figura 23 representa os corpos de prova antes e após o ensaio de tração. Na maior parte dos casos, foi observado um decréscimo da tensão depois do ponto de escoamento, indicando que no início do processo de deformação plástica do material, ocorreu a formação do pescoço no corpo de prova.

Pode-se destacar, ainda, que após o ensaio de tração todo o comprimento útil do corpo de prova das blendas e copolímeros apresentaram uma cor esbranquiçada antes da ruptura como representado na Figura 23. A geração de uma zona esbranquiçada pode ser provocada pelo processo de microfibrilamento ou múltiplas fibrilas e vazios, evidenciando a deformação plástica, como foram relatados em alguns trabalhos da literatura para esse tipo de material [149-152].

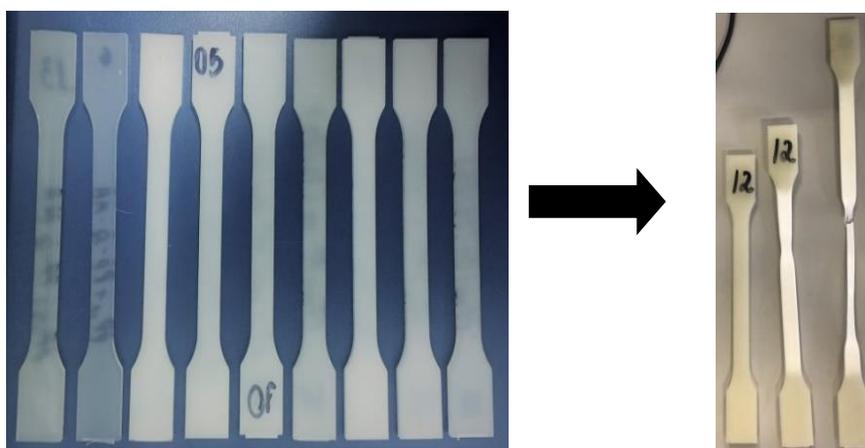


Figura 23 - Corpos de prova antes e após ensaio de tração (homopolímeros translúcidos e copolímero e blendas mais opacos).

No geral, é possível afirmar que as blendas produzidas são miscíveis e compatíveis, já que os valores das propriedades mecânicas das blendas estão entre o intervalo formado pelos valores dos seus componentes constituintes.

A Tabela 9 apresenta os resultados médios de tração dos compósitos produzidos com 3% e 5% usando argilas 10A e 20A e das blendas carregadas com 3% de ambas as argilas, com o objetivo de avaliar a influência da adição das argilas nas propriedades mecânicas dos materiais.

Tabela 9 - Resultados obtidos no ensaio de tração dos compósitos.

Composição (%)	Módulo (MPa)	Limite Elástico		Ruptura		
		Tensão de Escoamento (MPa)	Deformação no Escoamento (%)	Tensão de Ruptura (MPa)	Deformação na Ruptura (%)	
PP-h₁₀/310A (100/3)	1362,36±130,72	31,53±0,35	7,08±0,17	27,60±1,19	14,52±1,14	
PP-h₁₀/510A (100/5)	1310,02±103,82	30,77±0,40	7,07±0,24	28,48±0,59	11,58±1,10	
PP-h₁₀/320A (100/3)	1637,55±122,69	32,37±0,86	6,45±0,15	27,63±2,08	13,20±1,63	
PP-h₁₀/520A (100/5)	1591,19±111,90	31,83±0,66	6,10±0,18	28,84±1,24	10,91±2,09	
PP-h_{1,5}/310A (100/3)	1711,21±60,07	32,98±0,67	7,74±0,12	15,68±4,90	40,36±15,82	
PP-h_{1,5}/510A (100/5)	1324,49±160,53	33,14±0,13	7,60±0,34	18,81±5,94	28,68±15,52	
PP-h_{1,5}/320A (100/3)	1662,93±66,51	32,82±0,45	7,91±0,34	13,78±4,84	61,07±24,59	
PP-h_{1,5}/520A (100/5)	1579,16±36,78	33,25±0,43	7,52±0,03	17,33±8,43	40,81±34,29	
PP-co/310A (100/3)	1070,95±52,04	22,19±0,38	10,74±0,70	12,05±6,89	116,69±27,91	
PP-co/510A (100/5)	1033,76±64,27	22,36±0,30	11,52±0,58	16,44±3,10	132,10±53,63	
PP-co/320A (100/3)	1286,66±24,89	22,77±0,14	10,54±0,27	15,05±6,13	151,77±47,29	
PP-co/520A (100/5)	1142,32±60,02	23,82±0,34	9,29±0,39	14,17±5,21	134,49±56,35	
PP-h₁₀/PP-co/310A	(75/25/3)	1250,64±150,03	29,53±0,19	7,10±0,10	20,65±2,71	26,70±16,10
	(50/50/3)	1289,55±87,23	27,17±0,21	7,27±0,21	11,27±1,57	46,85±18,29
	(25/75/3)	1104,43±87,23	25,26±0,22	8,64±0,10	13,98±6,55	111,79±42,80
PP-h₁₀/PP-co/320A	(75/25/3)	1521,96±87,96	29,89±0,11	6,04±0,13	18,65±2,70	26,04±19,66
	(50/50/3)	1416,32±62,33	27,35±0,22	6,70±0,31	5,35±1,32	79,77±21,15
	(25/75/3)	1286,74±137,34	25,21±0,51	7,49±0,34	6,23±1,07	89,66±15,80
PP-h_{1,5}/PP-co/310A	(75/25/3)	1495,55±72,26	31,39±0,19	8,04±0,17	8,52±1,82	45,08±12,01
	(50/50/3)	1315,10±74,51	28,01±0,42	8,24±0,34	7,77±4,25	58,48±12,42
	(25/75/3)	1224,13±64,15	25,60±0,21	9,82±0,27	11,87±7,18	88,45±25,21
PP-h_{1,5}/PP-co/320A	(75/25/3)	1513,66±39,92	30,71±0,44	7,64±0,18	8,21±2,76	92,39±20,35
	(50/50/3)	1371,94±59,81	28,03±0,39	7,91±0,17	5,62±1,85	118,44±23,51
	(25/75/3)	1251,57±93,86	25,76±0,41	8,51±0,31	6,70±1,96	113,66±25,97

A melhoria nas propriedades mecânicas dos compósitos está relacionada diretamente com a boa dispersão das cargas e a sua interação com a matriz. No caso das argilas isso está associado com o grau de esfoliação das camadas de silicato, que proporciona uma melhoria das propriedades devido a distribuição das camadas de nano-argila na matriz polimérica [153].

Nas Figuras 24 e 25 podem ser comparados os valores referentes ao módulo elástico e a resistência à tração dos materiais carregados com 3 e 5% de argilas Cloisite 10A e 20A com diferentes índices de fluidez.

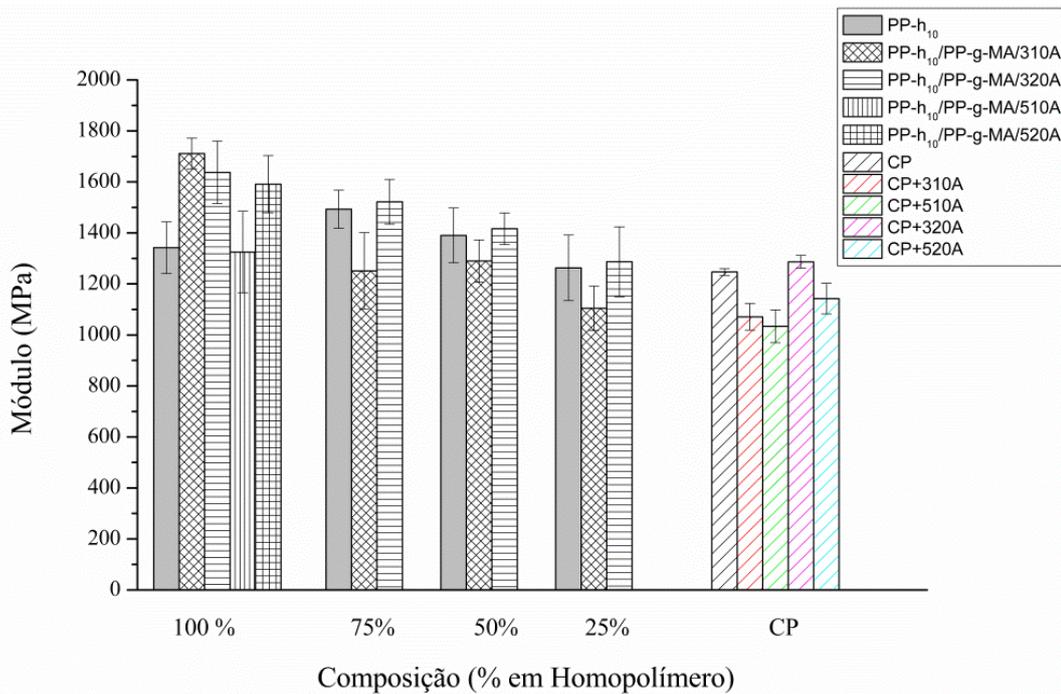


Figura 24 - Módulo Elástico dos compósitos com matriz de PP-h₁₀.

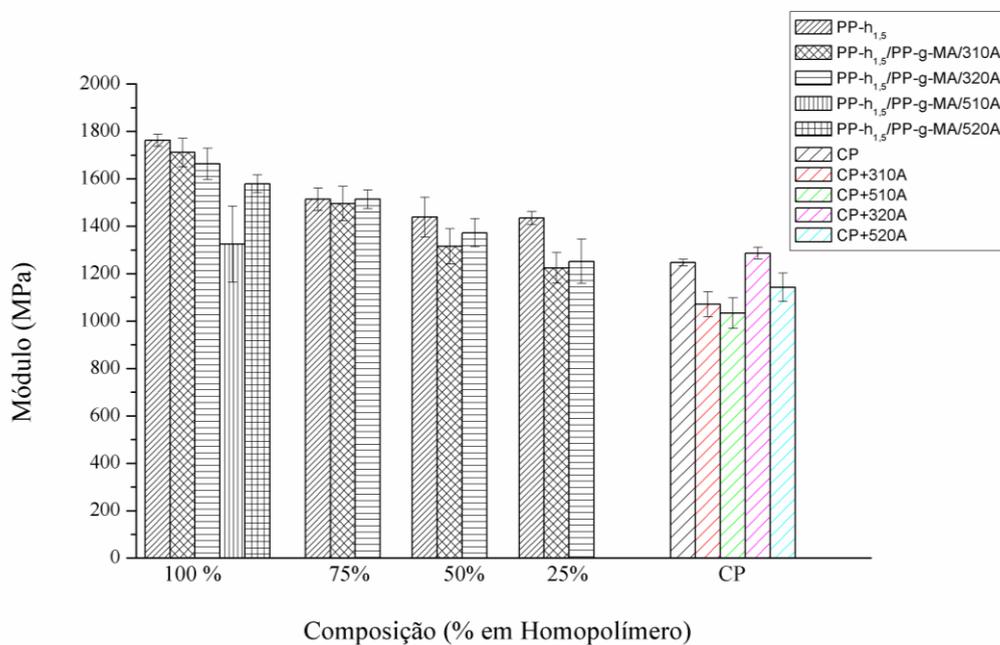


Figura 25 - Módulo Elástico dos compósitos com matriz de PP-h_{1,5}.

Pode-se observar para compósitos produzidos com PP-h₁₀, a partir dos valores apresentados na Tabela 9, que a incorporação de 3% de argila 10A (1362 MPa) não teve

influência sobre o módulo, quando comparado ao polímero puro (1342 MPa), havendo apenas um acréscimo quando foi incorporado 5% da argila 20A (1637 MPa). Comportamento análogo foi observado com a incorporação de 5% de argila 10A (1310 MPa) e argila 20A (1591 MPa). Para as blendas, foi observado um aumento de módulo para as amostras produzidas com 3% de argilas 20A, destacando-se a blenda (75/25) com módulo de 1521(MPa). O aumento de módulo de elasticidade é maior em nanocompósitos esfoliados em comparação com os intercalados [154], devendo-se então o uso de técnicas de MET e/ou DRX para melhor entendimento da estrutura formada pelos materiais produzidos.

Para os compósitos produzidos com PP-h_{1,5} observou-se que a incorporação de 3% de argila 10A não teve influência sobre o módulo (1711 MPa), quando comparado ao do polímero puro (1762 MPa). Para este índice de fluidez, foi observado um decréscimo de módulo quando o teor aumentou para 5%, com uso de ambas as argilas 10A e 20A. Para as blendas, verificou-se que elas apresentaram valores próximos, independente do tipo de argila empregado.

De um modo geral, a inserção de camadas de silicato na cadeia polimérica não proporcionou um aumento no módulo como encontrado em outros estudos, nos quais mencionam o aumento no módulo associado ao aumento da área superficial da interação entre argila e matriz de polímero, assim como pela rigidez exercida pelas camadas de argila contra deformação plástica do polímero, imobilizando-o. O aumento do módulo está associado a uma boa dispersão em escala nanométrica. Dessa forma, atribui-se a redução no módulo à presença de aglomerados de argila nas amostras estudadas, além da diferença de polaridade da matriz e da argila, que pode ter sido comprometida pela ineficiência do agente compatibilizante, ou pela organofilização do silicato não ter sido completa [142, 144].

Nas Figuras 26 e 27 podem ser comparados os valores referentes a tensão de escoamento e ruptura dos materiais com 3 e 5% de argilas Cloisite 10A e 20A com diferentes índices de fluidez. A partir da Tabela 9, pode-se observar que compósitos produzidos com PP-h₁₀, a tensão de escoamento para os materiais processados com 3% em peso de argila 10A e 20A (31 e 32 MPa) e 5 % em peso de argila 10A e 20A (30 e 31 MPa) respectivamente, apresentaram uma redução desta propriedade quando comparados a matriz pura (33MPa). A redução de tensão de escoamento de maneira

geral foi proporcional à concentração em peso de argilas nos materiais preparados com PP-h₁₀. A tensão de ruptura por sua vez foi maior para todos os compósitos produzidos com o PP-h₁₀ quando comparados aos polímeros puros. Considerando as blendas notou-se ambas apresentaram uma redução de tensão de escoamento com aumento do teor de polipropileno copolímero, como esperado devido a presença do PP-co neste materiais.

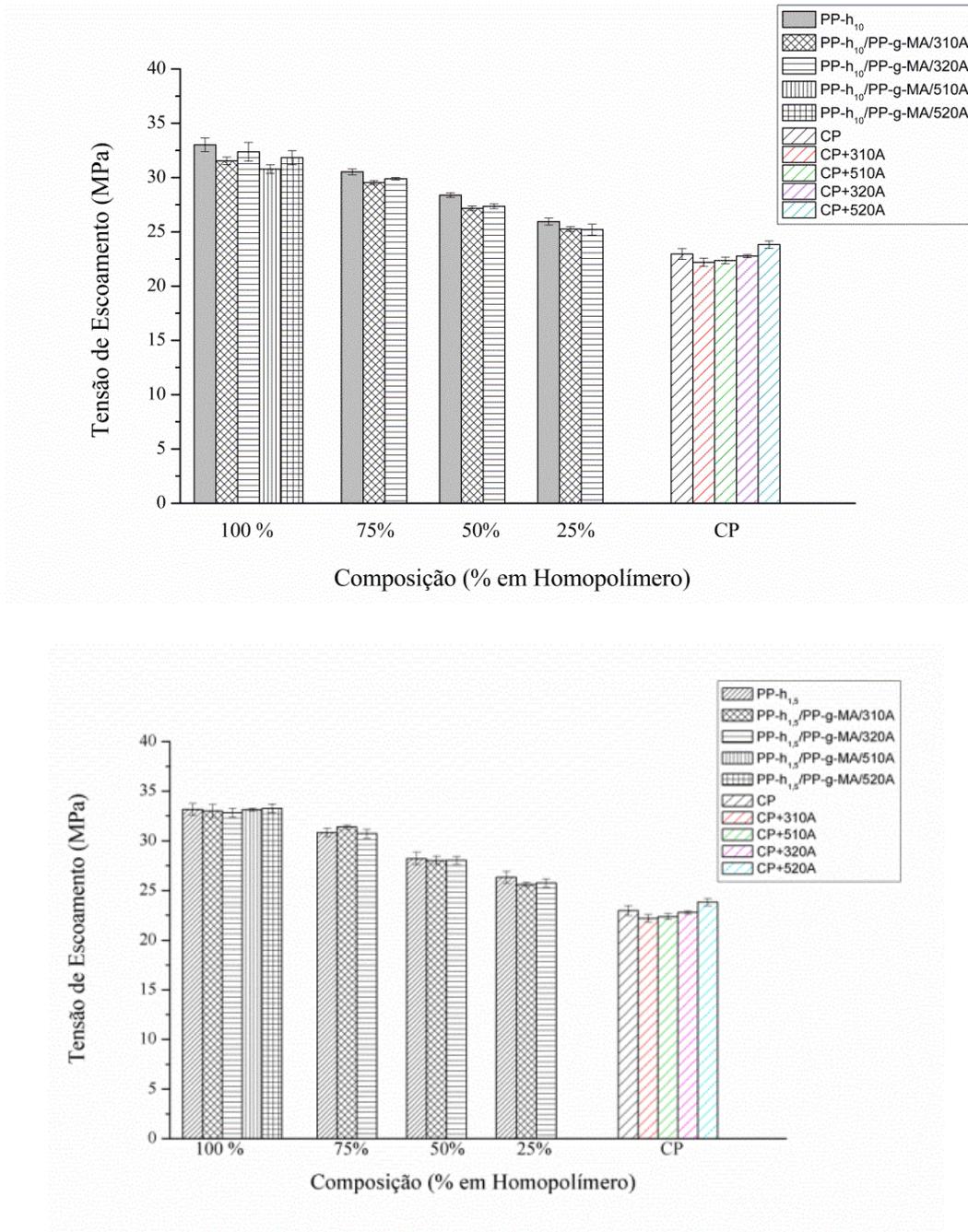


Figura 26 - Tensão de escoamento dos compósitos com matriz de PP-h₁₀ e PP-h_{1,5}.

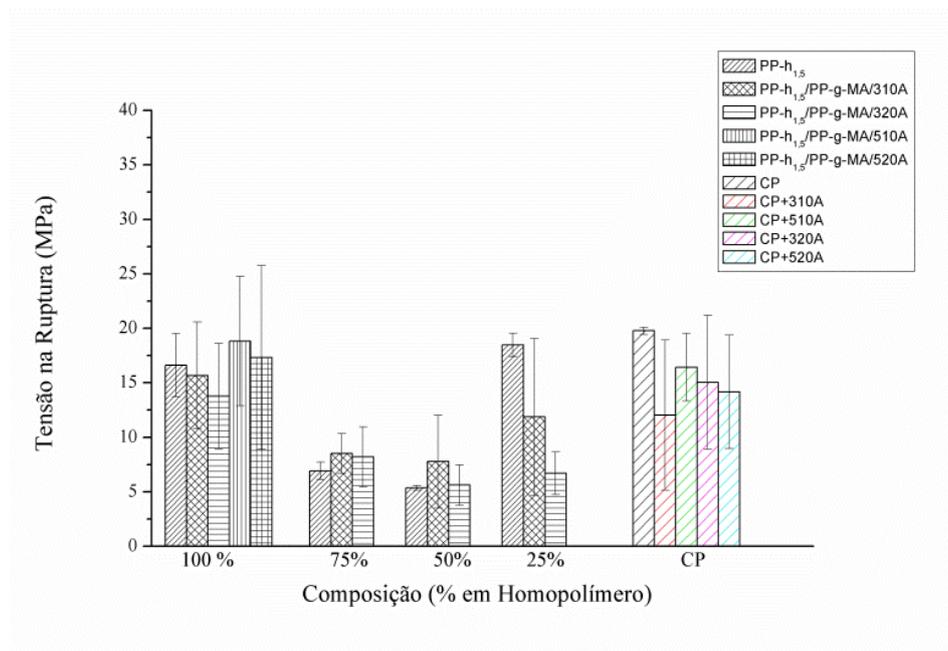
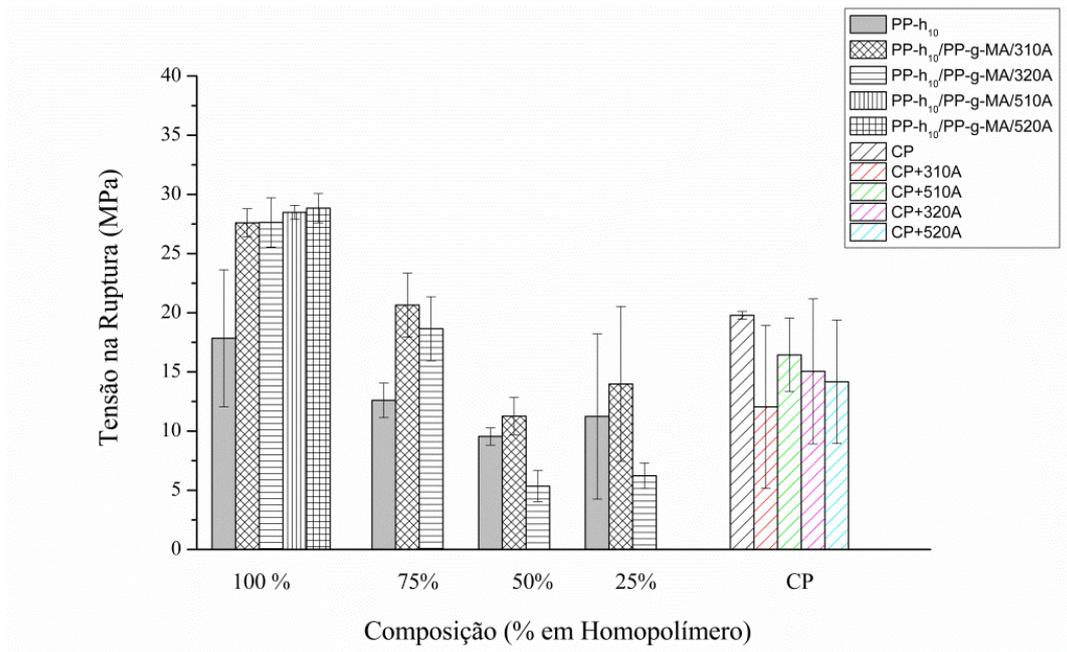


Figura 27 - Tensão de ruptura dos compósitos com matriz de PP-h₁₀ e PP-h_{1.5}.

Para os compósitos produzidos com PP-h_{1.5}, a partir dos valores de tensão de escoamento apresentados na Tabela 9, observou-se que a incorporação de 3% em massa de argila 10A e 20A (32 e 32 MPa) e 5% em peso de argila 10A e 20A (33 e 33 MPa) respectivamente, não apresentaram uma redução nesta propriedade quando comparados a matriz pura (33 MPa) considerando os desvios médios das amostras. As blendas dos mesmos grupos produzidos com PP-₁₀ apresentaram valores próximos de tensão de

escoamento e comportamento análogo de tensão a ruptura. Considerando as argilas utilizadas, nota-se que praticamente que não houve variação na resistência à tração em função do tipo de argila e modificador orgânico das mesmas. Nos materiais de modo geral, foi observado um decréscimo na resistência à tração devido provavelmente aos defeitos .

Nas Figuras 28 e 29 são apresentados os valores referentes as deformações no escoamento e na ruptura dos materiais com 3 e 5% de argilas cloisite 10A e 20A com diferentes índices de fluidez. Pode-se observar que a deformação a ruptura dos para os compósitos produzidos com PP-h₁₀, que a incorporação de 3% de peso em argila 10A e 20A (14 e 13%) e 5 % em peso de argila 10A e 20A (11 e 10%) apresentaram uma redução desta propriedade quando comparados a matriz pura (68%) considerando os desvios das amostras. Para as blendas foi verificado um aumento na deformação a ruptura, provocada pelo aumento do teor de PP-co, independente do tipo de argila e modificador orgânico das mesmas, comportamento análogo para compósitos produzidos com PP-h_{1,5}.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 9 para a deformação na ruptura dos materiais produzidos com PP-h_{1,5} , pode-se observar que a incorporação de 3% de massa de argila 10A e 20A (40 e 28 %) e 5 % em peso de argila 10A e 20A (61 e 40 %) apresentaram um aumento na ruptura quando comparados a matriz pura (38 %), considerando os desvios médios das amostras.

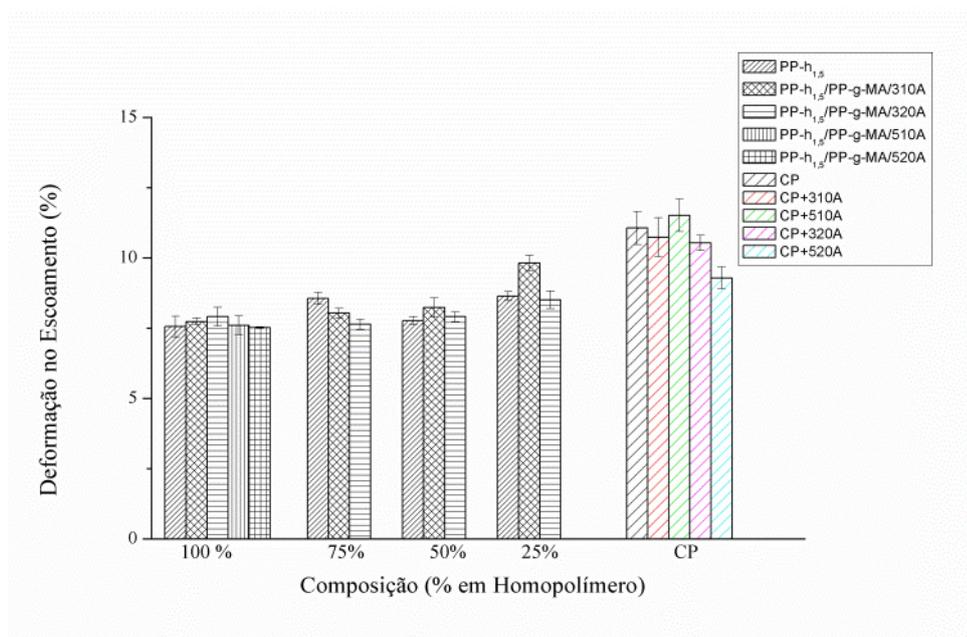
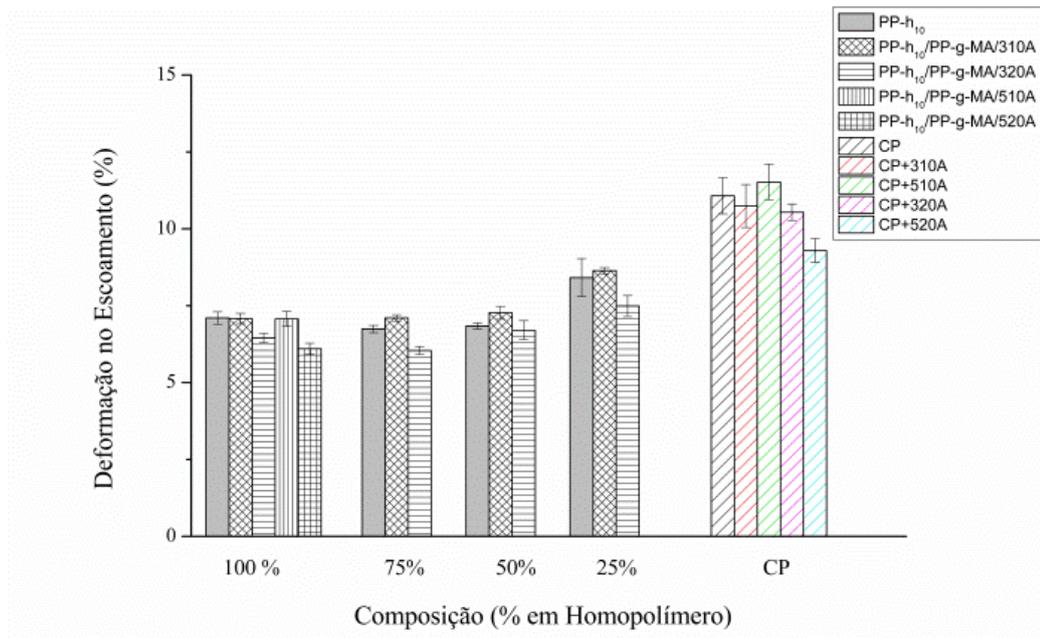


Figura 28-Deformação de escoamento dos compósitos com matriz de PP-h₁₀ e PP-h_{1,5}.

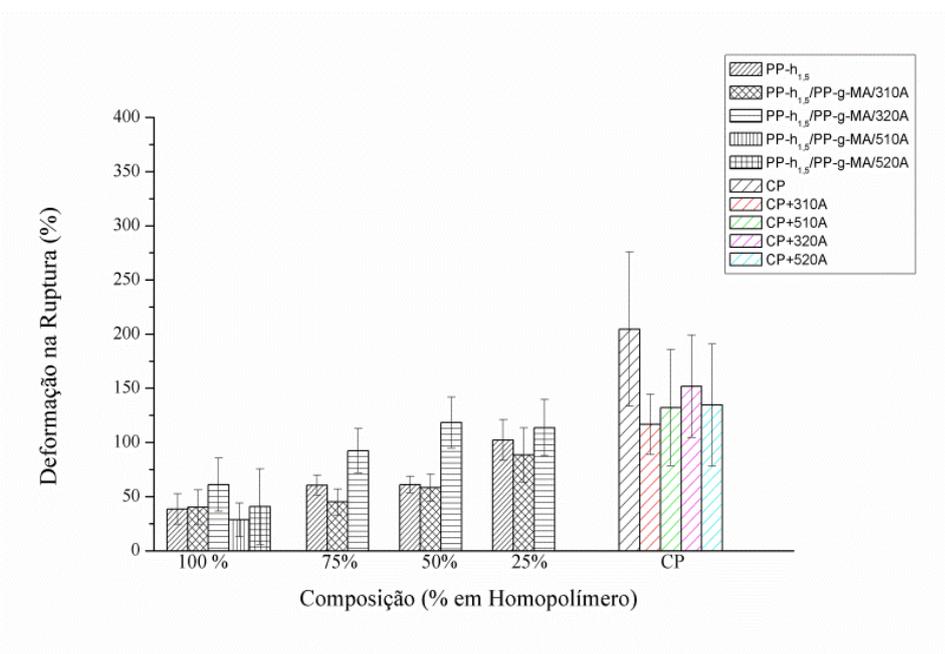
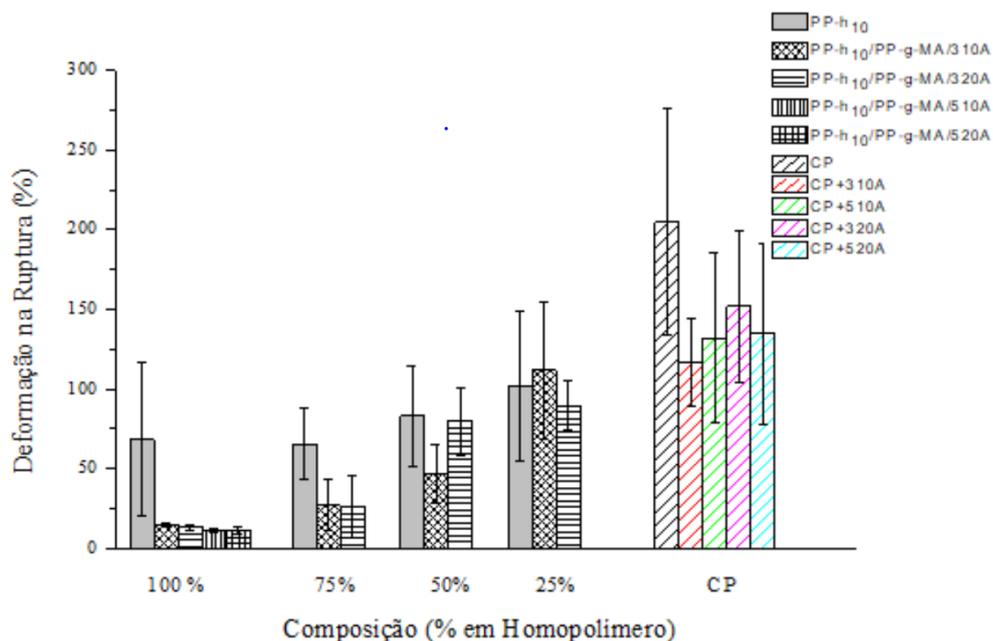


Figura 29-Deformação na ruptura dos compósitos com matriz de PP-h₁₀ e PP-h_{1,5}.

A figura 30 (a) a (e) ilustram as curvas típicas tensão versus deformação para os polipropilenos puros, suas blendas e compósitos carregados com 3% de argila 10A e 20A. Pode-se observar que os PP-h₁₀ e PP-h_{1,5} e PP-co estudados apresentaram um comportamento de um material dúctil. A adição de PP-co nas blendas trouxe um aumento mais notável na propriedade de na deformação até a ruptura para as blendas produzidas com PP-h_{1,5}

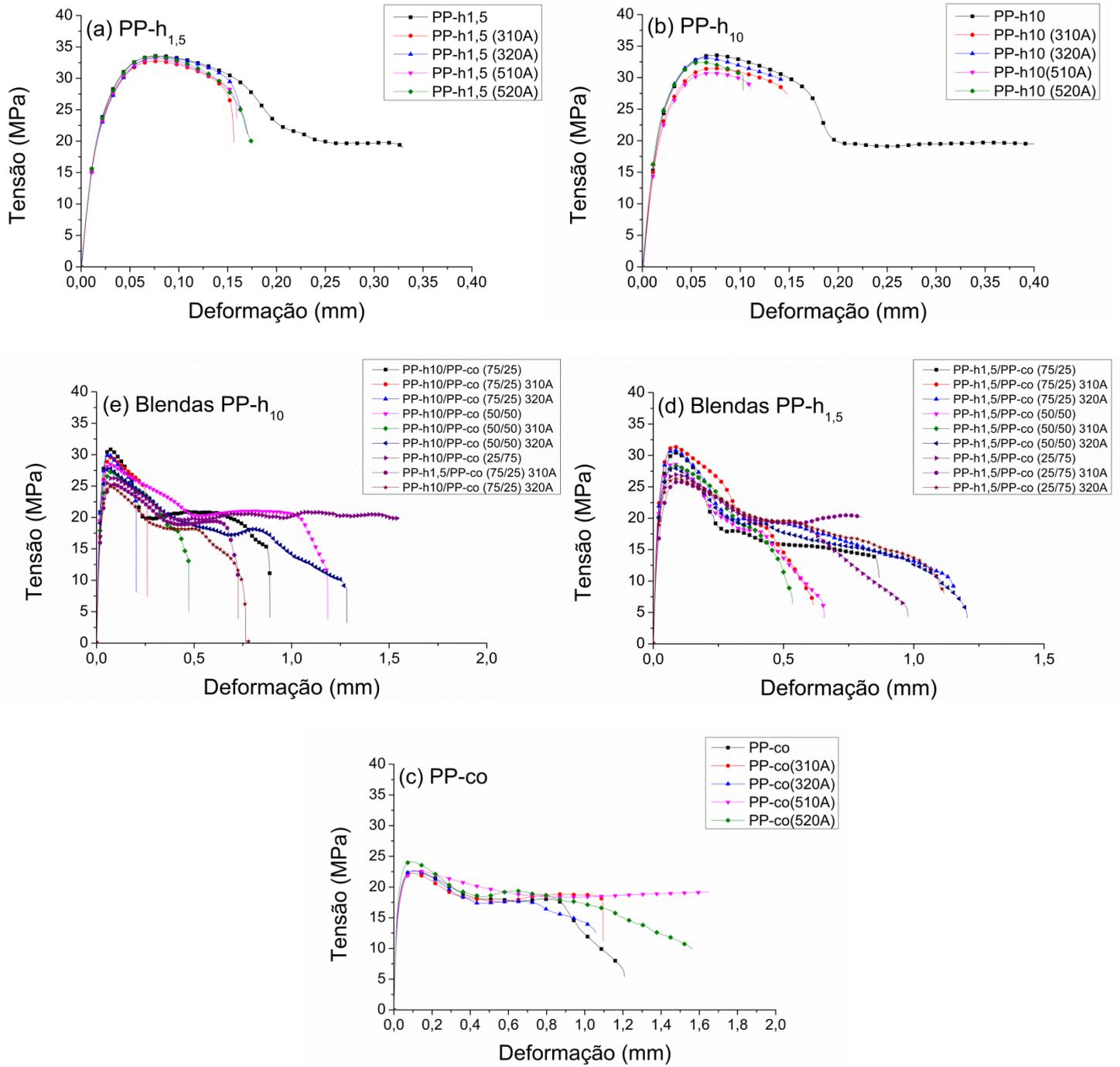


Figura 30-Curva típica tensão-deformação para: (a) PP-h_{1,5} puro (b) PP-h₁₀ puro (c) PP-co puro e seus compósitos, (d) Blendas de PP-h_{1,5}/PP-co e (e) Blendas de PP-h₁₀/PP-co e seus compósitos

6.6 Propriedades Mecânicas das blendas e compósitos sob impacto

A Tabela 10 apresenta o resultado da propriedade mecânica obtida a partir do ensaio mecânico de impacto Izod para os materiais puros e suas blendas produzidas com agente compatibilizante (PP-g-MA).

Tabela 10 - Resultados médios e desvio padrão do ensaio de impacto Izod dos polímeros puros e blendas.

Composição (%)		Resistência ao Impacto Izod (kJ/m ²)
PP-h ₁₀	(100)	5,63±0,40
PP-h _{1,5}	(100)	8,65±0,61
PP-co	(100)	47,71±1,75
PP-h ₁₀ /PP-co	(75/25)	8,54±0,32
	(50/50)	13,33±0,32
	(25/75)	34,27±1,91
PP-h _{1,5} /PP-co	(75/25)	17,08±1,16
	(50/50)	37,71±0,94
	(25/75)	46,77±2,66

A Figura 31 apresenta os resultados médios encontrados para o ensaio de impacto para os materiais puros e as blendas produzidas com polipropilenos homopolímeros com índices de fluidez de 1,5 e 10 g/min. De acordo com os resultados foi possível observar que ambas as blendas exibiram um comportamento intermediário em relação aos componentes individuais, onde os polímeros puros PP-h₁₀ e PP-h_{1,5} atingiram valores de resistência ao impacto de 5,63 e 8,65 kJ/m², respectivamente, e as blendas com 75% de PP-co atingiram valores de 34,27 kJ/m² (25PP-h₁₀) e 46,77 kJ/m² (25PP-h_{1,5}) respectivamente. O aumento da resistência ao impacto está associado à presença de partículas de elastômeros, que podem atuar como barreira durante a propagação de uma trinca, dispersando as tensões em diferentes direções em forma de deformação elástica. A boa compatibilidade do PP-h com o PP-co proporcionou um equilíbrio de propriedades ideais [66].

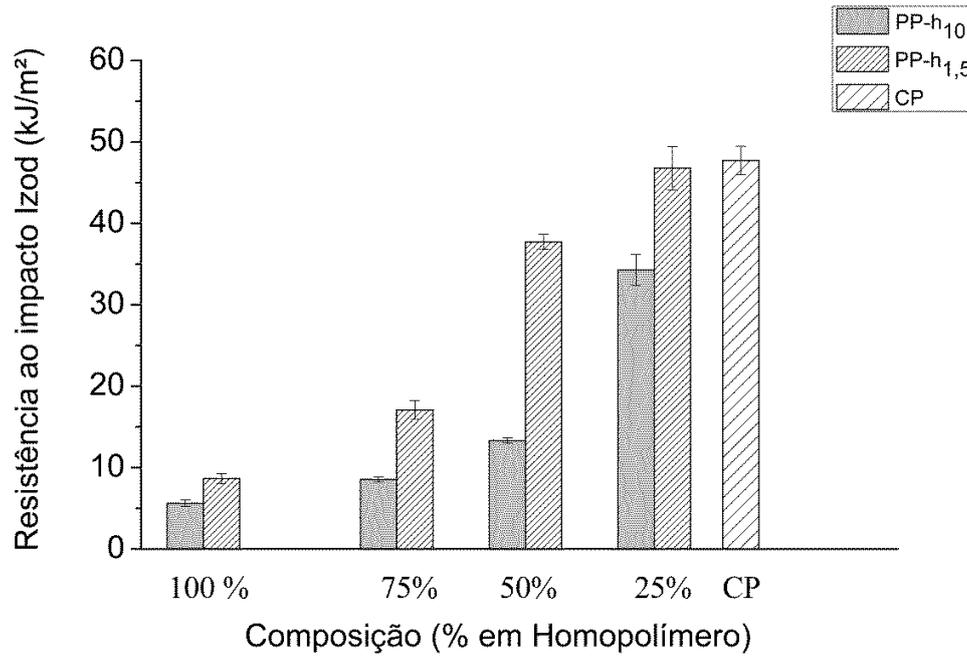


Figura 31-Resistência ao impacto dos materiais puros e blends de PP-h/PP-co.

A adição do PP-copolímero em ambos os tipos de PP-h utilizados aumentou a resistência ao impacto, sendo observado um aumento de aproximadamente 500% para as blends com 75% PP-co em relação aos polímeros puros. Neste caso a matriz torna-se o PP-co, por apresenta-se na formulação em maior quantidade. O aumento pode ser notado melhor nas blends produzidas com PP-h_{1,5}.

A Tabela 11 representa a propriedade mecânica obtidas do ensaio mecânicos de impacto Izod dos compósitos produzidos com 3% de argila 10 e 20A, com o objetivo de avaliar a influência da adição das argilas nas propriedades mecânicas quando comparados aos polipropilenos homopolímeros (PP-h₁₀ e PP-h_{1,5}) e ao copolímero (CP).

Tabela 11 - Resultados médios e desvio padrão do ensaio de impacto Izod dos compósitos produzidos.

Composição (%)		Resistência ao Impacto Izod (kJ/m ²)
PP-h₁₀/310A	(95/5/3)	5,52 ± 0,26
PP-h₁₀/320A	(95/5/3)	5,63 ± 0,40
PP-h_{1,5}/310A	(95/5/3)	7,50 ± 0,40
PP-h_{1,5}/320A	(95/5/3)	8,13 ± 0,56
PP-co/310A	(95/5/3)	39,69 ± 2,33
PP-co/320A	(95/5/3)	45,00 ± 2,24
PP-h₁₀/PP-co/310A	(75/25/3)	7,71 ± 0,32
	(50/50/3)	10,73±1,99
	(25/75/3)	30,42±1,46
PP-h₁₀/PP-co/320A	(75/25/3)	7,60±0,47
	(50/50/3)	15,42±0,3
	(25/75/3)	34,27±0,83
PP-h_{1,5}/ PPco/310A	(75/25/3)	12,81±0,86
	(50/50/3)	26,25±0,88
	(25/75/5)	35,21±1,92
PP-h_{1,5}/PP-co/320A	(75/25/3)	13,23±0,61
	(50/50/3)	24,69±1,71
	(25/75/3)	37,40±1,55

As Figuras 32 e 33 apresenta os resultados médios encontrados para o ensaio de impacto para os materiais puros e os compósitos produzidos com as blendas de polipropilenos homopolímeros com índices de fluidez de 1,5 e 10 g/10 min e o copolímero com índice de 0,8 g/10 min.

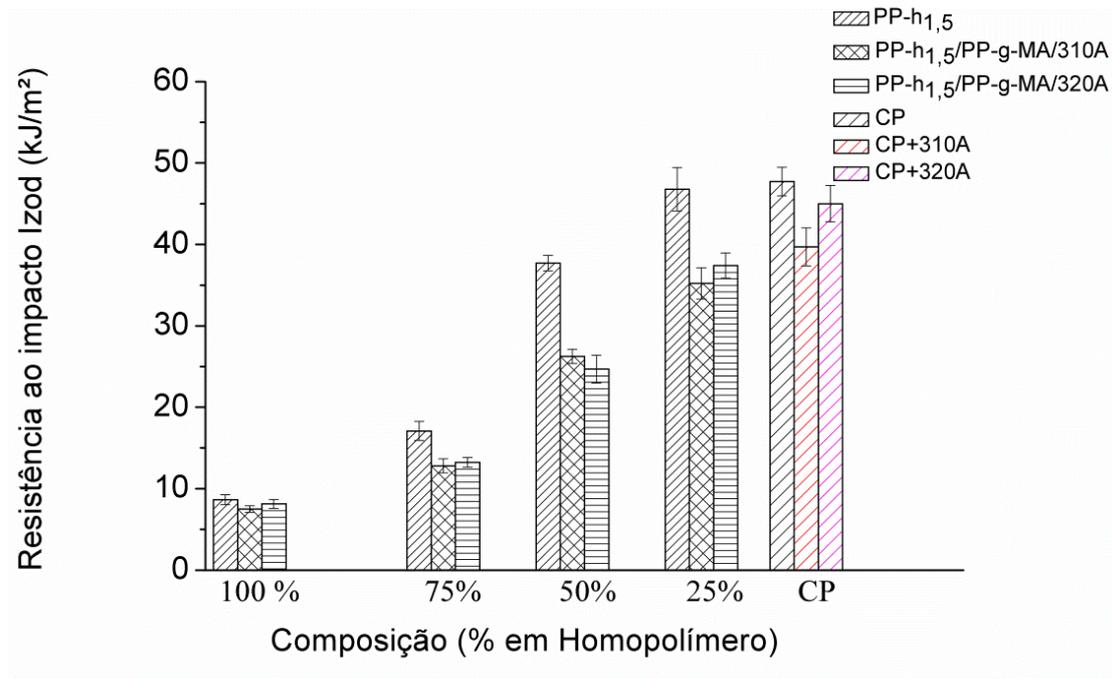


Figura 32 - Resistência ao impacto dos compostos produzidos de blendas PP-h_{1,5}/PP-co.

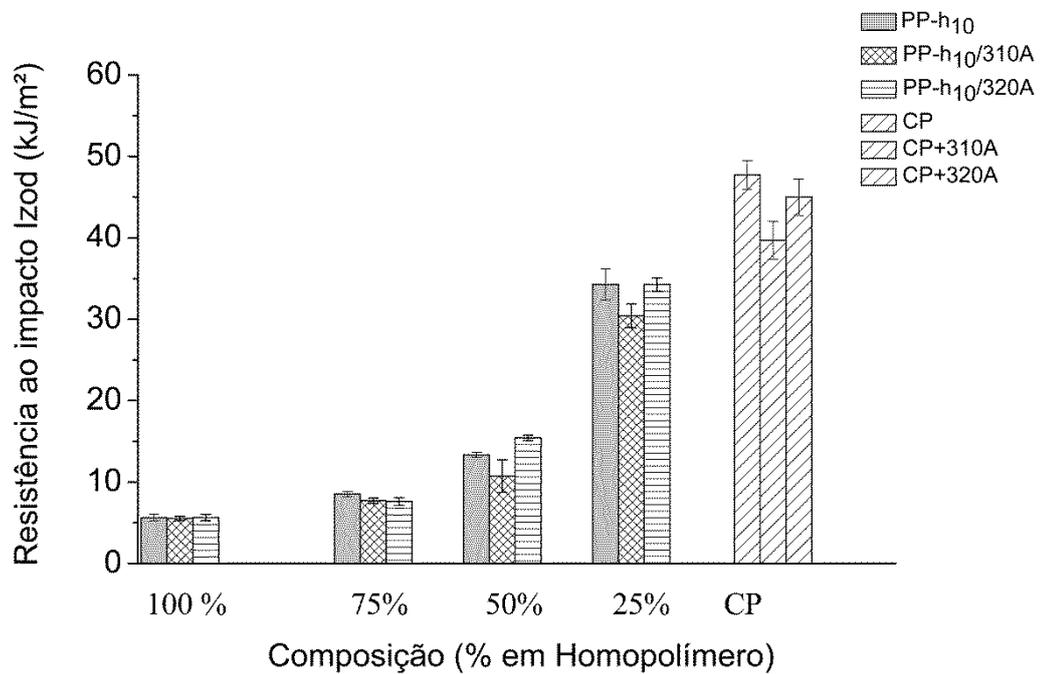


Figura 33 - Resistência ao impacto dos compostos produzidos de blendas de PP-h₁₀/ PP-co.

A melhoria nas propriedades mecânicas dos compósitos está relacionada diretamente com a boa dispersão das cargas e a sua interação com a matriz. No caso das argilas, isso está associado com o grau de esfoliação das camadas de silicato, que proporciona uma melhoria das propriedades devido a distribuição das camadas de nanoargila na matriz polimérica [153].

Para resistência ao impacto foi observado, que ambos os compósitos produzidos a partir das blendas PP-h₁₀/PP-co e PP-h_{1,5}/PP-co exibiram um comportamento intermediário em relação aos componentes individuais, onde os compósitos carregados com 3% de nanoargila 10A e 20A produzidos com PP-h_{1,5} atingiram valores de 7,50 e 8,13 kJ/m² respectivamente, e as blendas com 75% de PP-co atingiram valores de 35,21 kJ/m² (10A) e 37,40 kJ/m² (20A). Esse comportamento semelhante também foi observado para os compósitos produzidos com PP-h₁₀ quando carregados com 3% de nanoargila 10A e 20A atingiram valores de 5,52 e 5,63 kJ/m² respectivamente, e as blendas com 75% de PP-co atingiram valores de 30,42 kJ/m² (10A) e 34,27 kJ/m² (20A) respectivamente. Indicando desta forma que para ambos os índices de fluidez utilizados e argilas com diferentes tratamentos, os valores de resistência ao impacto estão intimamente ligados ao teor de copolímero das blendas, ou seja, quanto maior este, maior foi a energia gasta para ruptura das amostras.

CAPÍTULO 2

7. INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão apresentados os materiais usados, resultados e discussões referentes ao estudo cinético de cristalização não isotérmica das misturas miscíveis de polipropileno homopolímero com copolímero heterofásico de polipropileno, a partir da utilização dos modelos de Jeziorny e Kissinger.

A combinação de dois componentes com um MFI próximo pode causar uma boa dispersão e menor tamanho médio da fase dispersa na fase contínua. A proposta deste capítulo da tese surgiu considerando os trabalhos futuros da dissertação de Emanuela [155] do grupo de pesquisa de polímeros da UFS que estudou o efeito do teor de copolímero em blendas formadas por de PP-h com índices de 1,5 e 11 g/10min e PP-co com índice de 0,89g/10 min no comportamento cinético. Com o objetivo de investigar o efeito do índice de fluidez próximos, nesta segunda etapa, decidiu-se então utilizar PP-h com os mesmos índices utilizados no grupo de pesquisa, desta vez investigando a cinética de cristalização não isotérmica utilizando um PP-co com MFI de 12 g/10 min para comparações futuras entre as blendas e produção do artigo científico do grupo.

8. MATERIAIS E MÉTODOS

8.1 Materiais

Os materiais utilizados nesta segunda etapa do trabalho foram dois polipropilenos homopolímeros de índices de fluidez diferentes e um copolímero heterofásico de etileno. As características dos polímeros utilizados estão listadas abaixo.

- PP-h_{1,5} - polipropileno homopolímero comercializado e produzido pela Braskem S/A, de nome comercial PPH604, com índice de fluidez de 1,5 g 10⁻¹ min⁻¹ (230°C, 2,16 kg).
- PP-h₁₁ - polipropileno homopolímero comercializado e produzido pela Braskem S/A, de nome comercial PPH502N, com índice de fluidez 11 g 10⁻¹ min⁻¹ (230°C, 2,16 kg).
- PP-co₁₂ - copolímero heterofásico de eteno comercializado e produzido pela Braskem S/A, de nome comercial EP440N, com fluidez de 12 g 10⁻¹ min⁻¹ (230°C, 2,16 kg) e elevada resistência do fundido.

Tabela 12-Propriedades dos polipropilenos obtidos da ficha técnica do fabricante Braskem S.A. e Arkema sob as condições estabelecidas de acordo com as normas.

Propriedades	H 604	H 502 N	EP 440N	Método
Densidade (g/cm ³)	0,905	0,905	0,903	D-792
Resistência à tração (MPa)	36	35	22	D-638
Alongamento na ruptura (%)	12	10	6	D-638
Módulo de flexão (GPa)	1,4	1,15	1,05	D-790
Resistência ao impacto Izod a 23°C (J/m)	50	24	140	D-256
Resistência ao impacto Izod a -20°C	-	-	65	D-256
Dureza Rockwell (Escala R)	101	-	67	D-785
Dureza Shore D	-	73	-	D-2240
HDT- 0,455 MPa (°C)	101	96	97	D-648

8.2 Métodos

As etapas experimentais deste capítulo estão descritas no capítulo I deste trabalho, sendo a mesma utilizada, para produção das blendas de PP-h/PP-co com diferentes teores de PP-co e índices de fluidez. As composições produzidas são mostradas na Tabela 13.

Tabela 13- Composições e simbologia das blendas processadas.

Materiais	Composição (%)
PP-h ₁₁	100
PP-h _{1,5}	100
PP-co	100
PP-h ₁₁ /PP-co ₁₂	(75/25), (50/50), (25/75)
PP-h _{1,5} /PP-co ₁₂	(75/25), (50/50), (25/75)

8.2.1 Preparação das blendas e compósitos PP-h/PP-co

As blendas foram produzidas em uma extrusora monorroscas de marca Wortex modelo WEX30, pertencente ao Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe (DCEM), com diâmetro da rosca de 30 mm, razão de rosca de L/D = 34, utilizando uma rosca com duplo filete na zona de compressão/fusão e elemento de mistura Maddock no final da zona de dosagem, com objetivo de aumentar

a eficiência. Foi utilizado perfil crescente de temperatura (160° a 200°C) e rotação de rosca de 60 rpm.

8.2.2 Análise Térmica Exploratória Diferencial (DSC)

As análises térmicas foram realizadas no equipamento NETZSCH DSC 200F3 MAIA pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais DCEM/UFS. As amostras foram analisadas em panelas de alumínio fechadas e para cada análise foram utilizadas amostras com massas em torno de 7 mg (determinados em uma balança analítica, marca RADWAG, modelo AS 220/C/2). As análises foram realizadas em duplicata aquecendo as amostras obedecendo a seguinte programação da corrida do DSC: primeiramente foi realizado um aquecimento num intervalo de temperatura de 20°C a 220°C, com uma taxa de 20 °C/min, e esta temperatura foi mantida por um período de 5 minutos com a finalidade de eliminar a história térmica da amostra. Em seguida, as amostras foram submetidas a um resfriamento controlado a 20°C, utilizando taxas de 5, 10, 15, 20°C/min. A temperatura e entalpia de fusão (T_m e ΔH_f) foram determinadas em um segundo utilizando a mesma taxa até 200°C. As análises foram realizadas sob fluxo de nitrogênio como gás de purga e proteção, numa vazão de 25 ml/min.

9. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste item serão apresentados os resultados discutidos com objetivo de desenvolver as correlações entre os índices de fluidez dos polímeros utilizados e a variação dos teores de copolímeros empregados nas propriedades térmicas e na cinética de cristalização não isotérmica.

9.1 Propriedades Térmicas das blendas de PP-h/PP-co

Para uma mistura de polímeros semicristalinos, a estrutura cristalina é um dos fatores mais importantes que afetam as propriedades mecânicas finais [132], desta forma faz-se necessário explorar os prováveis motivos do possível aumento de tenacidades das blendas, a partir do comportamento de cristalização destes materiais utilizando a técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC).

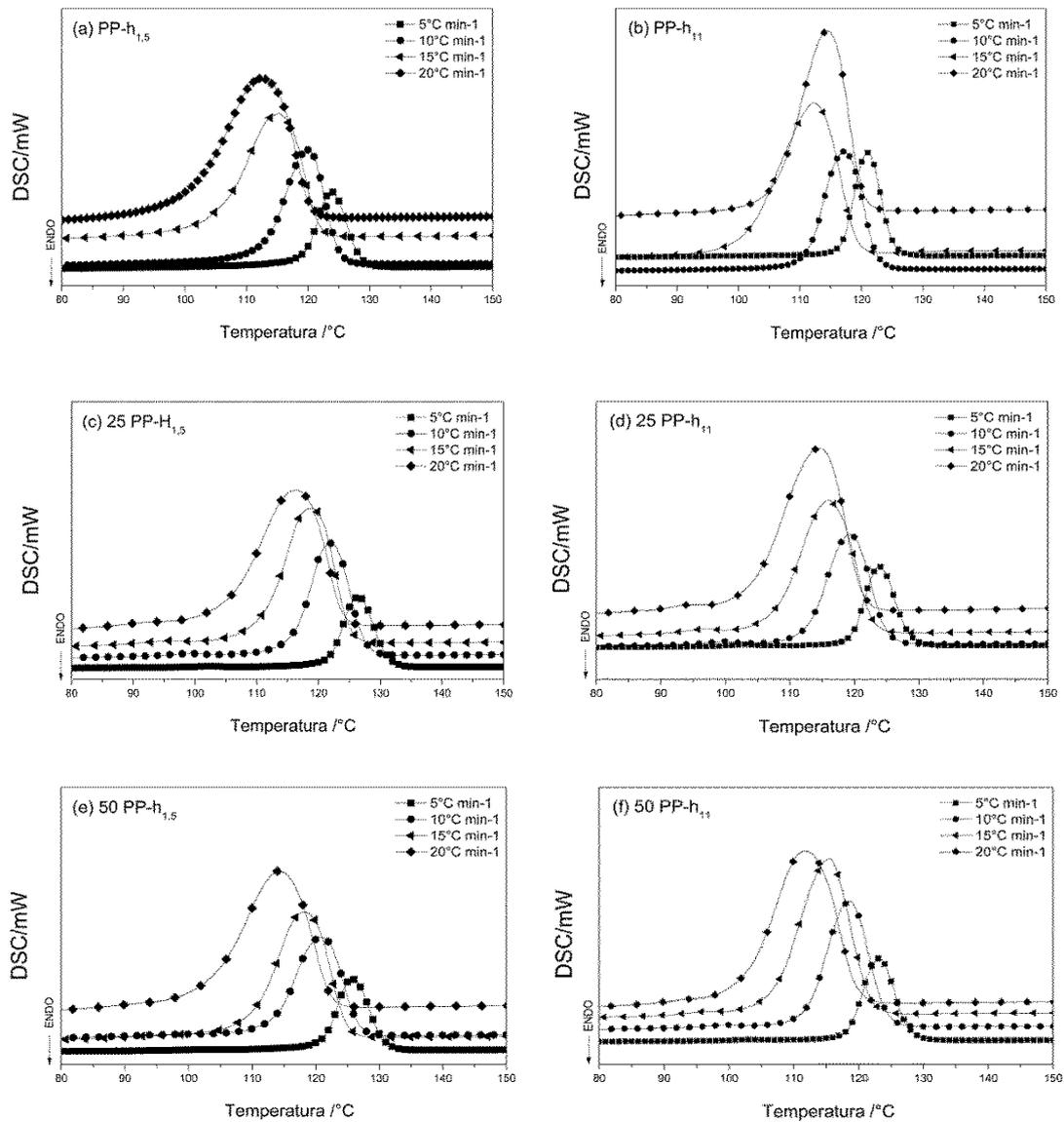
A Tabela 14 apresenta as propriedades térmicas relacionadas às mudanças de entalpia dos polímeros puros e blendas processados tais como: as temperaturas de fusão (T_m), temperaturas de cristalização (T_c), a entalpia de fusão (ΔH_m), e o grau de cristalinidade ($\%X_c$) calculado usando a Equação 1.

Tabela 14-Propriedades térmicas das composições estudadas.

<i>Composição (%)</i>	<i>X_c (%)</i>	<i>ΔH_f (J/g)</i>	<i>T_c (°C)</i>	<i>T_m (°C)</i>	
PP-h₁₁ (100/0)	41,05±2,99	85,80±6,25	117,10±0,14	168,25±0,21	
PP-h_{1,5} (100/0)	30,64±5,06	64,03±10,59	119,05±0,35	160,85± 2,47	
PP-co₁₂ (100/0)	30,65±0,65	64,07±1,36	120,50±0,14	171,50±0,70	
PP-h₁₁/PP-co₁₂	(75/25/5)	39,95±3,55	83,50±7,42	117,05±0,49	173,20±3,39
	(50/50/5)	36,78±0,98	76,86±2,05	118,15±0,49	173,35±0,64
	(25/75/5)	31,51±0,76	65,87±1,59	119,75±0,64	172,85±0,49
PP-h_{1,5}/PP-co₁₂	(75/25/5)	48,72±2,55	101,83±5,34	120,75±0,78	168,80±0,01
	(50/50/5)	33,83±1,05	70,72±2,18	120,55±0,35	169,10±1,98
	(25/75/5)	31,86±0,47	66,58±0,99	121,60±0,42	172,42±0,64

Os resultados apresentados foram obtidos utilizando a taxa de resfriamento de 10°C/min. Os termogramas para o estudo da cinética de cristalização não isotérmica, nas taxas de resfriamento de 5, 10, 15 e 20°C/min, das blendas preparadas com o PPh₁₁ e

com o PPh_{1,5}, com copolímero de 0,8 g/10 min são apresentadas nas Figuras 34 (a-i), respectivamente.



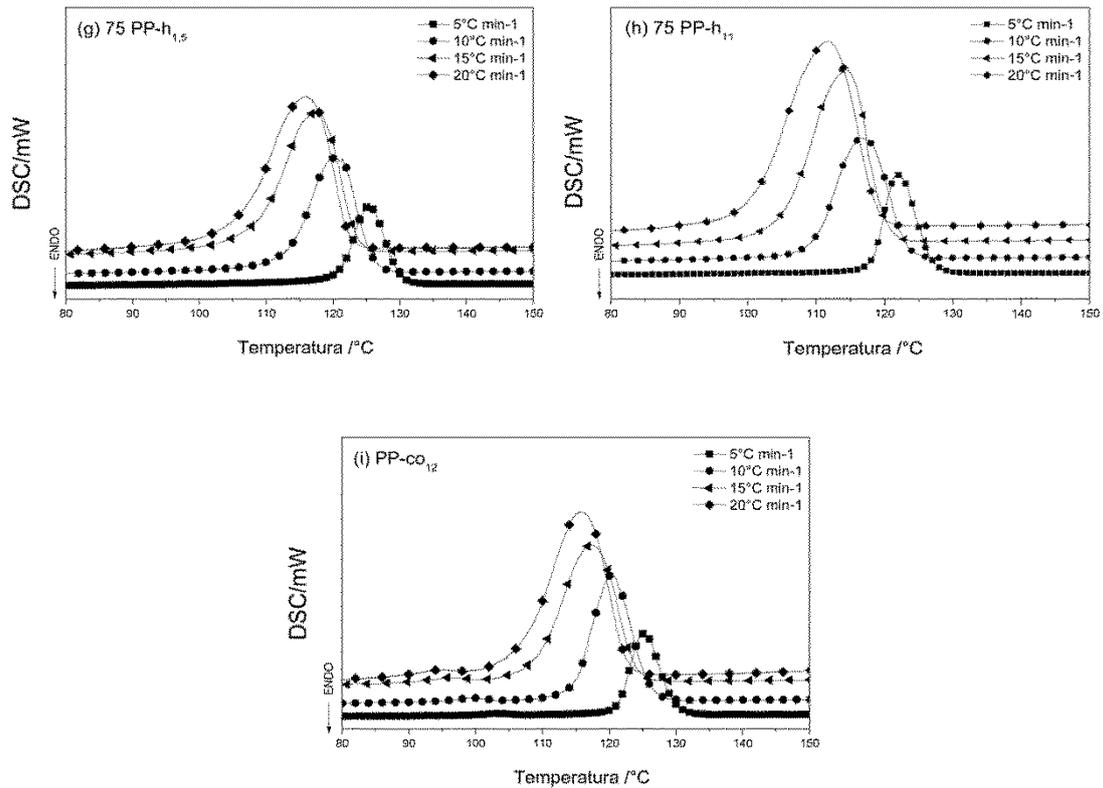


Figura 34-Curvas de cristalização não isotérmica para: (a) PP-h_{1,5}, (b) PP-h₁₁, (c) 25 PP-h_{1,5}, (d) 25 PP-h₁₁, (e) 50 PP-h_{1,5}, (f) 50 PP-h₁₁, (g) 75 PP-h_{1,5}, (h) 75 PP-h₁₁, (I) PP-co₁₂ em diferentes taxas de resfriamento.

De acordo com as curvas de cristalização não isotérmica (Figura 34), foi possível verificar que, a temperatura de cristalização, T_c , foi alterada para temperaturas mais baixas com o aumento da taxa de resfriamento para todos os materiais. Isso ocorre, pois, para menores taxas de resfriamento, o movimento das cadeias poliméricas é mais rápido que a mudança de temperatura, sendo necessário mais tempo para concluir a cristalização [156]. Esta observação pode ser confirmada na Tabela-15 onde estão listadas a temperatura de cristalização (T_c), a entalpia de cristalização (ΔH_c) e o grau de cristalinidade (X_c) de todas as amostras em diferentes taxas de resfriamento.

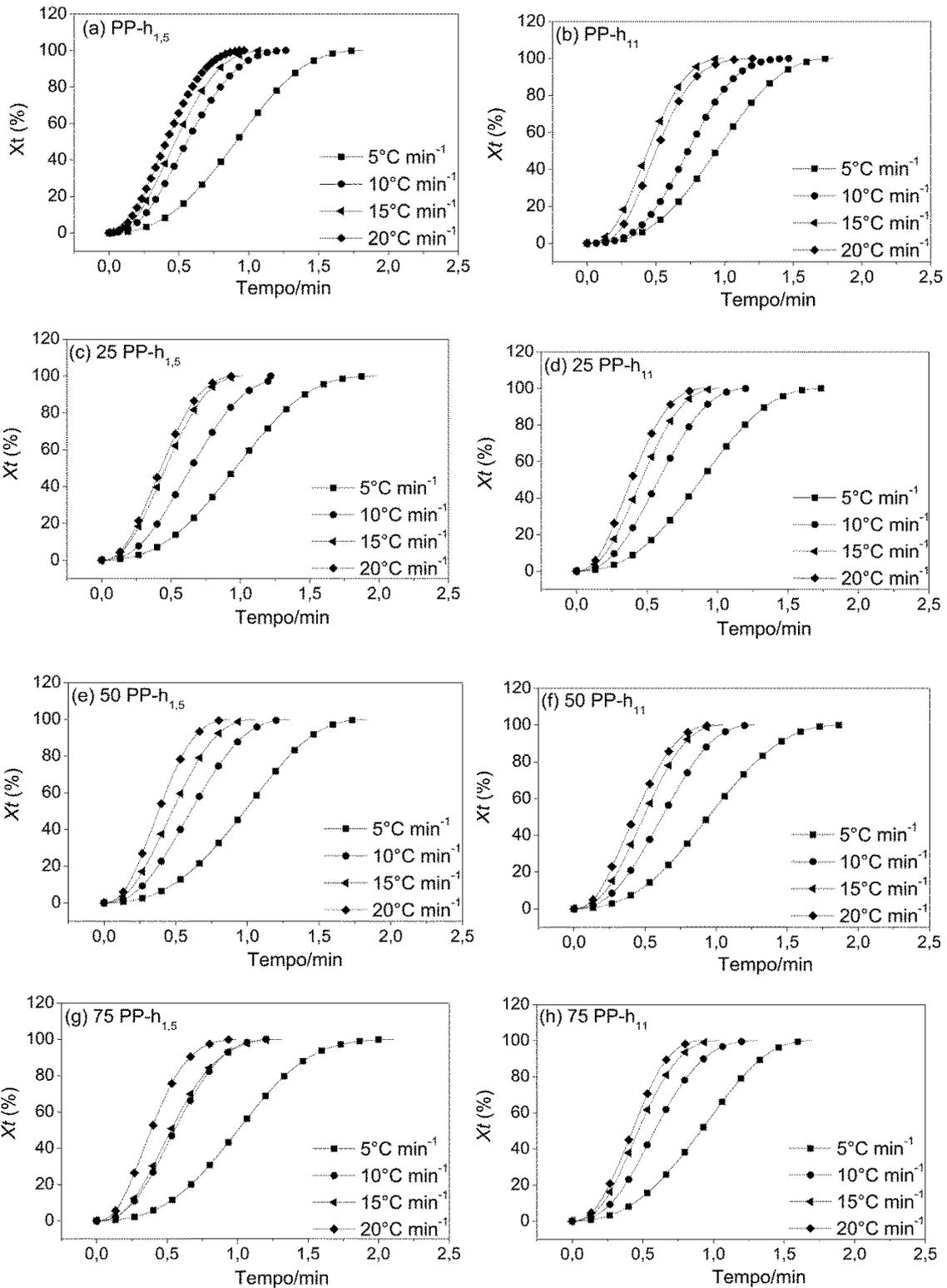
Tabela 15-Parâmetros térmicos das amostras durante cristalização não isotérmica em diferentes resfriamentos para as blendas produzidas com PP-co₁₂.

Composição (%)	$\Phi/$ $^{\circ}\text{C min}^{-1}$	Xc/ %	$\Delta H_c/$ (J/g)	$T_c/$ $^{\circ}\text{C}$	Composição (%)	$\Phi/$ $^{\circ}\text{C}$ mi n^{-1}	Xc/ %	$\Delta H_c/$ (J/g)	$T_c/$ $^{\circ}\text{C}$
PP-h ₁₁ (100)	5	47,9	99,60±1,75	121,1±0,05	PP-h _{1,5} (100)	5	39,5	82,52±3,04	123,30±0,65
	10	43,2	91,90±2,72	117,1±0,10		10	34,2	64,03±10,59	119,05±0,35
	15	47,9	99,40±1,67	114,3±0,05		15	37,2	77,14±3,28	116,90±0,50
	20	38,0	79,46±0,22	112,6±0,30		20	40,36	84,34±0,34	111,50±0,30
PP-h ₁₁ /PP-co ₁₂ (75/25)	5	40,0	83,69±1,56	121,95±0,07	PP-h _{1,5} /PP- co ₁₂ (75/25)	5	30,7	64,31±2,93	125,40±0,00
	10	39,9	83,50±7,42	117,05±0,49		10	46,9	101,83±5,34	120,75±0,78
	15	43,9	91,94±1,01	113,90±0,28		15	37,5	78,31±2,10	117,75±0,07
	20	47,1	98,38±3,28	111,55±0,21		20	38,1	79,61±2,42	115,85±0,07
PP-h ₁₁ /PP-co ₁₂ (50/50)	5	35,0	73,24±3,74	123,05±0,07	PP-h _{1,5} /PP- co ₁₂ (50/50)	5	36,3	75,84±0,32	125,70±0,00
	10	36,8	76,86±2,05	118,15±0,49		10	33,8	70,72±2,18	120,55±0,35
	15	39,8	83,31±2,65	114,9±0,99		15	39,4	82,32±6,06	117,50±0,42
	20	39,5	82,57±4,40	112,05±0,35		20	36,3	75,84±1,03	114,95±1,06
PP-h ₁₁ /PP-co ₁₂ (25/75)	5	31,4	65,65±0,62	124,05±0,21	PP-h _{1,5} /PP- co ₁₂ (25/75)	5	30,8	64,36±5,01	126,80±0,56
	10	31,5	65,87±1,59	119,75±0,64		10	31,9	66,58±0,99	121,60±0,42
	15	35,0	73,35±2,35	115,85±0,21		15	34,0	71,16±0,73	118,15±0,78
	20	37,6	78,65±2,50	114,00±0,71		20	32,1	67,15±3,74	116,35±0,21
PP-co (12)	5	31,6	66,06±1,63	125,35±0,21					
	10	30,6	64,07±1,36	120,5±0,14					
	15	33,8	70,61±1,15	117,75±0,49					
	20	32,9	68,67±0,71	115,35±0,49					

Os resultados de ΔH_c , foram utilizados para calcular o teor de cristalinidade. Pode-se observar ainda de acordo com a Tabela-15 que o teor de cristalinidade de PP-co, entre materiais puros, foi menor do que o dos PP-h e a adição de copolímero nas blendas diminuiu a cristalinidade (Xc) sendo que este comportamento é independente do índice de fluidez do PP homopolímero. Geralmente, a adição de copolímeros ao longo da cadeia de polipropileno diminui a cinética de cristalização [157].

A partir da integral da curva de fluxo de calor *versus* temperatura, foram obtidos dados de cristalinidade relativa *versus* temperatura. Com esses dados, a temperatura de cristalização pode ser convertida no tempo de cristalização usando a Equação (6).

Na Figura 35 (a) a (i) podem ser observados os gráficos da cristalinidade *versus* tempo, Xc vs (t), para os polímeros puros e blendas poliméricas estudadas, para diferentes taxas de resfriamento. Todas as curvas exibem similaridade em forma de S e um menor tempo é necessário para concluir o processo de cristalização com taxas de resfriamento mais altas [86, 156, 158].



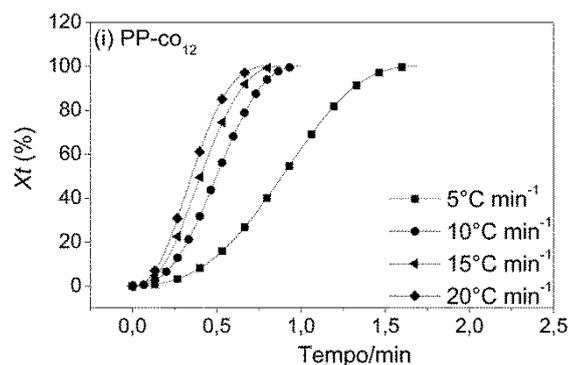


Figura 35- Cristalinidade relativa em função do tempo para: (a) PP-h_{1,5}, (b) PP-h₁₁, (c) 25 PP-h_{1,5}, (d) 25 PP-h₁₁, (e) 50 PP-h_{1,5}, (f) 50 PP-h₁₁, (g) 75 PP-h_{1,5}, (h) 75 PP-h₁₁, (I) PP-co₁₂ em diferentes taxas de resfriamento.

A Tabela 16 apresenta o tempo de cristalização ($t_{1/2}$), obtidas das curvas da Figura 35 para $X_c(t) = 50\%$. Para os polímeros homopolímeros puros, foi observado que quanto maior o índice de fluidez, menor foi o meio tempo de cristalização ($t_{1/2}$), quando comparados ao PP-co, que teve o maior tempo de cristalização. No entanto, observou-se que o meio tempo ($t_{1/2}$) diminuiu com taxas de resfriamento mais altas para todas as blendas de PP-h/PP-co, indicando cristalização mais rápida. Comparando, em específico, a variação do meio tempo das blendas e dos PP-h, para todas as taxas de resfriamento utilizadas, observa-se um aumento no $t_{1/2}$, indicando que a presença de copolímero dificultou o crescimento das lamelas dos cristalitos de PP. Esse comportamento independe do índice de fluidez do PP-h. Sangita Nandi e Anup K. Ghosh [86] relataram que a adição de unidade de etileno na cadeia PP resultou em retardo da taxa de cristalização devido à irregularidade estrutural no copolímero.

De acordo com os valores apresentados na Tabela 16, é possível verificar que o meio tempo ($t_{1/2}$) aumenta com o teor de copolímero presente na composição das blendas produzidas com PP-h_{1,5}, indicando que o menor índice de fluidez teve mais sequência de polímeros entrando na rede para formar grande espessura lamelar. A taxa de resfriamento teve um papel muito importante na nucleação e no crescimento de cristais.

Tabela 16-Meio tempo de cristalização $t_{1/2}$ ($X(t) = 50\%$) dos polímeros puros e suas blends.

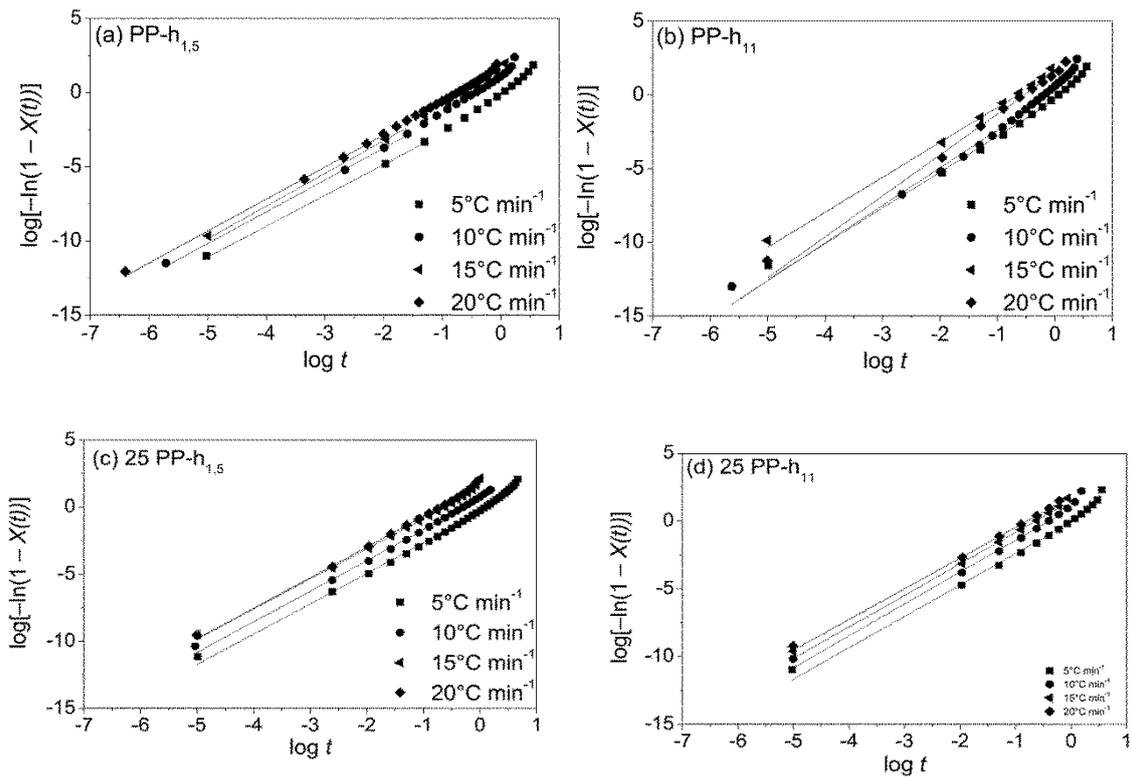
<i>Composição (%)</i>	$\Phi/$ $^{\circ}\text{C min}^{-1}$	$t_{1/2}$ <i>min</i>	<i>Composição (%)</i>	$\Phi/$ $^{\circ}\text{C min}^{-1}$	$t_{1/2}$ <i>min</i>
PP-h ₁₁ (100/0)	5	0,85	PP-h _{1,5} (100/0)	5	0,91
	10	0,50		10	0,56
	15	0,38		15	0,47
	20	0,35		20	0,41
PP-h ₁₁ /PP-co ₁₂ (75/25)	5	0,93	PP-h _{1,5} /PP-co ₁₂ (75/25)	5	0,95
	10	0,61		10	0,54
	15	0,48		15	0,49
	20	0,42		20	0,40
PP-h ₁₁ /PP-co ₁₂ (50/50)	5	0,95	PP-h _{1,5} /PP-co ₁₂ (50/50)	5	0,97
	10	0,61		10	0,63
	15	0,47		15	0,48
	20	0,41		20	0,42
PP-h ₁₁ /PP-co ₁₂ (25/75)	5	0,89	PP-h _{1,5} /PP-co ₁₂ (25/75)	5	0,97
	10	0,57		10	0,64
	15	0,46		15	0,47
	20	0,39		20	0,43
PP-co ₁₂	5	0,95			
	10	0,58			
	15	0,43			
	20	0,39			

Para PP-h₁₁, é possível afirmar dizer que este teve um movimento de cadeia muito mais fácil e levou à formação de grandes esferulitos e a um alto nível de cristalinidade quando comparado ao PP-h_{1,5}. A cristalização isotérmica é uma maneira de diminuir a distribuição do tamanho do cristal [52]. De acordo com Silvestre e colaboradores [159] a presença de sequências de etileno provoca uma redução do crescimento dos esferulitos, essa redução pode ser explicada pelo aumento da barreira energética provocada pela saída dos comonômeros não cristalizáveis das unidades dos cristais formados, influenciando também na mobilidade da cadeia, que modifica as condições de transporte dos segmentos cristalizáveis através da interface dos cristais. Os dados experimentais sugerem que a barreira discutida é positiva e que a taxa de crescimento de cristalização do copolímero é significativamente menor do que a do homopolímero puro.

9.2 Modelo de Jeziorny

Para tornar o modelo de Avrami aplicável ao processo de cristalização não isotérmica, Jeziorny [82] modificou o parâmetro Z introduzindo a taxa de resfriamento (ϕ), como $\log Z_c = \log Z / \phi$, em uma dada temperatura uma determinada taxa de resfriamento afeta a taxa de nucleação e o crescimento do esferulito, que são parâmetros dependentes da temperatura.

A Figura 36 apresenta os gráficos de $\log[-\ln(1 - X(t))]$ versus $\log t$ da amostra em diferentes taxas de resfriamento. Ao ajustar uma reta para cada curva da Figura 35, determina-se os parâmetros Z , sendo o coeficiente linear, n o coeficiente angular desta reta, e R^2 (parâmetro de correlação linear) listados na Tabela 17.



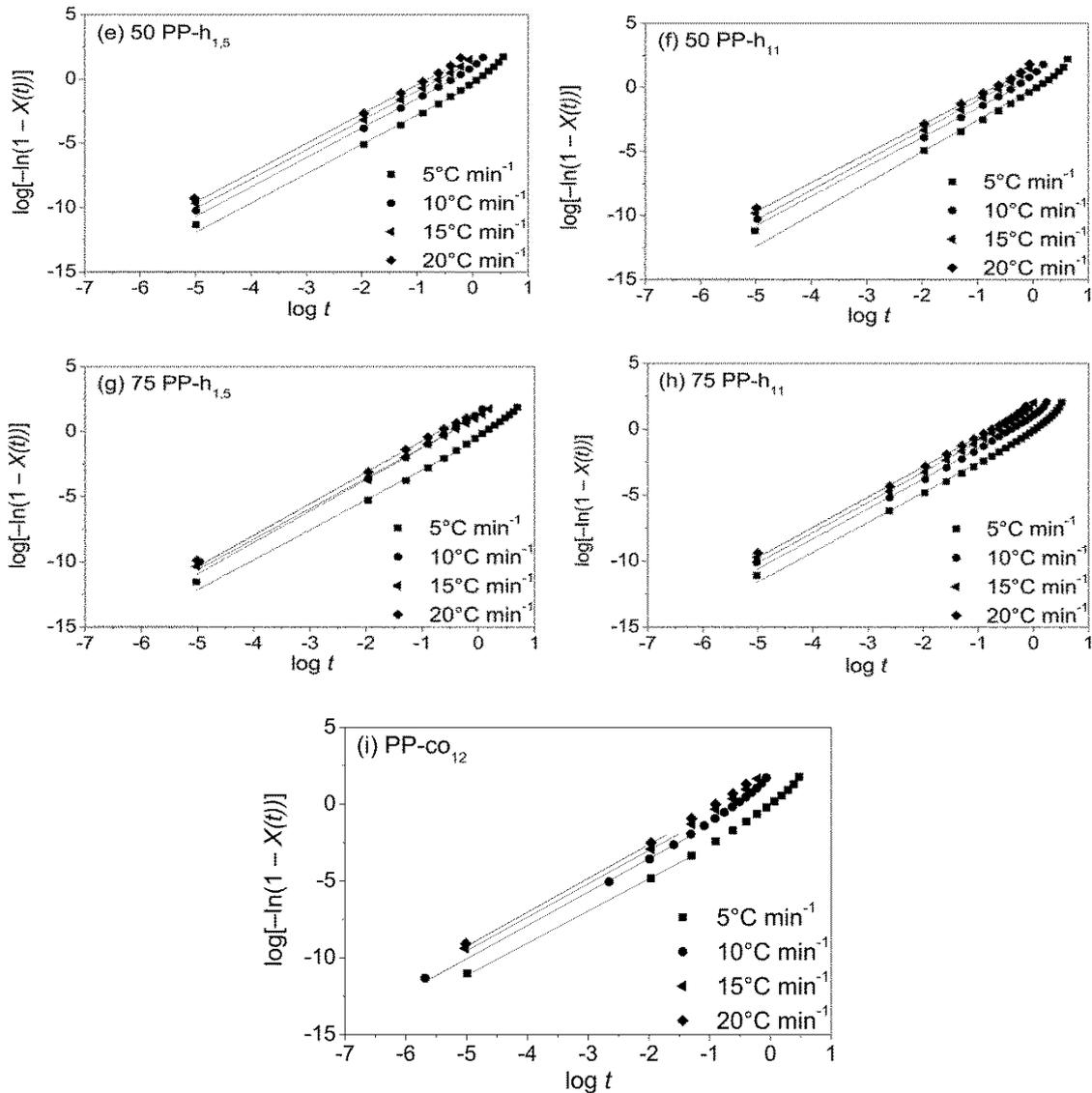


Figura 36- Gráfico de $\log[-\ln(1 - X(t))]$ em função de $\log t$ para (a) PP-h_{1,5}, (b) PP-h₁₁, (c) 25 PP-h_{1,5}, (d) 25 PP-h₁₁, (e) 50 PP-h_{1,5}, (f) 50 PP-h₁₁, (g) 75 PP-h_{1,5}, (h) 75 PP-h₁₁, (I) PP-co₁₂ em diferentes taxas de resfriamento.

De acordo com a literatura, o expoente de Avrami, n , é igual a 2, 3 e 4, indicando uma, duas e três dimensões de crescimento, respectivamente. A morfologia dos polímeros cristalizados mostra indica principalmente a estrutura esferulítica resultante da nucleação de cristais tridimensionais crescendo radialmente em todas as direções, com um valor n de 3 para nucleação instantânea [160-162]. No entanto, o valor de n relatado na literatura nem sempre corresponde à equação de Avrami e mostra-se não verdadeiro, o que é causado por algumas características dos polímeros, como uma alteração na densidade do material, modos de nucleação mista e o processo de cristalização secundário [48, 163].

Tabela 17-Parâmetros de Jeziorny para cinética de cristalização não isotérmica para as composições de blendas produzidas .

Composição (%)	$\Phi/$ $^{\circ}\text{C}$ min^{-1}	Z_c	n	R^2	Composição (%)	$\Phi/$ $^{\circ}\text{C}$ min^{-1}	Z_c	n	R^2
PP-h ₁₁ (100/0)	5	0,9267	2,4310	0,9940	PP-h _{1,5} (100/0)	5	0,8662	2,0739	0,9995
	10	1,0153	2,5522	0,9953		10	1,0525	2,1387	0,9992
	15	1,1122	2,4094	0,9994		15	1,0789	2,1999	0,9990
	20	1,0761	2,7762	0,9976		20	1,0740	2,1567	0,9990
PP-h ₁₁ /PP-co ₁₂ (75/25)	5	0,9442	2,2615	0,9971	PP-h _{1,5} /PP-co ₁₂ (75/25)	5	0,8783	2,3001	0,9963
	10	1,0803	2,2718	0,9974		10	1,1187	2,3487	0,9975
	15	1,0939	2,2967	0,9984		15	1,0791	2,4143	0,9985
	20	1,0890	2,2924	0,9994		20	1,0879	2,4169	0,9985
PP-h ₁₁ /PP-co ₁₂ (50/50)	5	0,9798	2,4621	0,9895	PP-h _{1,5} /PP-co ₁₂ (50/50)	5	0,9001	2,2816	0,9971
	10	1,0703	2,2911	0,9983		10	1,0795	2,2920	0,9987
	15	1,0915	2,3328	0,9984		15	1,0933	2,2826	0,9993
	20	1,0825	2,2612	0,9995		20	1,0965	2,2879	0,9994
PP-h ₁₁ /PP-co ₁₂ (25/75)	5	0,9778	2,3107	0,9961	PP-h _{1,5} /PP-co ₁₂ (25/75)	5	0,9191	2,2598	0,9971
	10	1,0965	2,3482	0,9984		10	1,0596	2,2820	0,9981
	15	1,1034	2,3238	0,9984		15	1,0955	2,2402	0,9995
	20	1,0930	2,2669	0,9995		20	1,0824	2,2893	0,9996
PP-co ₁₂	5	0,8716	2,0918	0,9996					
	10	1,0812	2,1711	0,9989					
	15	1,1033	2,2205	0,9983					
	20	1,0977	2,2317	0,9988					

No trabalho atual, os valores aparentes do expoente de Avrami, n , estavam no intervalo de 2,26 a 2,77 para as blendas produzidas com PP-h₁₁ e de 2,07 a 2,41 para as blendas produzidas com PP-h_{1,5}, indicando que há variações significativas nos valores de n . De acordo com a Tabela 17, este parâmetro é influenciado pela temperatura de cristalização e presença de polipropileno copolímero heterofásico. No geral, o expoente de Avrami n seguiu o que foi descrito por Jeziorny, que propõe que quanto mais rápido o resfriamento, maior o valor de n [82]. Uma diminuição no expoente de Avrami n significa que a adição do copolímero heterofásico influenciou o mecanismo de nucleação e o crescimento de cristalitos de homopolímero PP para os dois índices de fluxo fundidos estudados.

O valor médio de n para todas as formulações foi $2,28 \pm 0,12$ e está de acordo com os valores encontrados em algumas referências [160], [86], [162]. Esse valor médio indica que o desenvolvimento esferulítico surge de uma nucleação atérmica e instantânea que, na ausência de qualquer tipo de agente nucleante externo, leva à nucleação homogênea. Os autores Wenig e Asresahegn [164]. relataram que os polímeros heterofásicos, devido à presença das partículas de EPR (borracha de etileno-

propileno), seria esperado uma nucleação heterogênea, em vez de uma nucleação homogênea, conforme indicado pelo parâmetro n .

As curvas (Figura 36) apresentaram uma região linear, exceto no curso final da cristalização, a região não linear é provavelmente relacionada ao momento em que a cristalização secundária ocorre. Para a mesma composição, o modelo de Jeziorny apresentou parâmetro de correlação linear (R^2) próximos, indicando que o mecanismo de cristalização e a geometria de crescimento de cristais ocorrem de maneira semelhante [104].

O Z_c é a constante de taxa de cristalização não isotérmica. Para todas as amostras, até uma taxa de resfriamento de $15\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, o Z_c aumenta com a taxa de resfriamento, ou seja, a velocidade de cristalização aumenta para os maiores super-resfriamentos [156]. No entanto, para a taxa de resfriamento de $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, os valores de Z_c foram iguais ou inferiores aos observados para uma taxa de $15\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. A taxa de resfriamento de $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ reduz a mobilidade rapidamente limitando a velocidade de crescimento da fase cristalina corroborando com trabalho de Jin e colaboradores [165].

Entre os materiais puros, o PP-h₁₁ apresentou um valor mais alto de Z_c e as suas blendas com esse polipropileno, com maior índice de fluidez, também apresentaram valores de Z_c mais alto do que os observados nas misturas de PP-h_{1,5} / PP-co. Sabe-se que o alto valor de índice de fluidez significa cadeias poliméricas mais curtas, que possuem mobilidade maior e podem ser facilmente organizadas durante a cristalização [166]. Lei e colaboradores [167] observaram que nem o peso molecular numérico médio (M_n), e nem o peso molecular peso médio (M_w) governam a morfologia do estado semi-cristalino de polipropilenos, mas a distribuição de peso molecular (MWD) parecia ser o principal parâmetro linear que melhor correlaciona-se com a morfologia cristalina, essa característica indica que existe um efeito sinérgico entre os pesos moleculares altos e baixos que determinam a morfologia final dos cristais de PP.

9.3 Energia de ativação para cristalização não isotérmica

Sabendo que a taxa de resfriamento influencia o processo de cristalização não isotérmica, o modelo de Kissinger foi utilizado. Os valores da energia de ativação (ΔE) do PP e suas blendas nas amostras e o coeficiente de correlação (r) estão listados na Tabela 18, resultados estes determinados pela inclinação do gráfico de $\ln (\Phi / (T_c)^2)_c$ versus $1/T_c$.

Tabela 18-Energia de Ativação, ΔE , para a cinética não isotérmica das amostras.

Amostras	$-\Delta E / \text{kJ mol}^{-1}$	R^2
PP-co₁₂	186,8	0,998
100PP-h₁₁	212,6	0,999
(100PP-h_{1,5})	(226,2)	(0,998)
75PP-h₁₁	175,4	0,997
(75PP-h_{1,5})	(192,7)	(0,999)
50PP-h₁₁	167,7	0,991
(50PP-h_{1,5})	(173,9)	(0,997)
25PP-h₁₁	178,2	0,987
(25PP-h_{1,5})	(175,9)	(0,998)

Para homopolímeros, o PP-h₁₁, ou seja, de menor massa molar, apresentou energia de ativação para cristalização menor que o PP-h_{1,5}. Para as blendas foi observado que os valores apresentados pelos índices estudados apresentam a energia de ativação abaixo de seus polímeros constituintes. Wang e Gao [104] relataram em seus resultados para misturas de polipropileno (PP) com copolímero aleatório de etileno-propileno (PP-R) a energia de ativação do PP puro foi maior que a das misturas de PP/PP-R, indicando que do ponto de vista cinético, a energia de ativação pode ser correlacionada à taxa de cristalização. Ou seja, a menor energia de ativação da cristalização impulsionou a taxa de cristalização mais rápida.

As blendas produzidas o PP-h₁₁ e copolímero de PP-co₁₂, ou seja, componentes com índices de fluidez próximos apresentaram um energia de ativação menor do que os componentes puros. Como descrito neste estudo, houve uma diminuição relativa na taxa de cristalização na ordem de 50PP-h₁₁ > 75PP-h₁₁ > 25PP-h₁₁ > Puro PP-h₁₁ e

50PP-h_{1,5} > 25PP-h_{1,5} > 75PP-h_{1,5} > puro PP-h_{1,5}. Esse comportamento foi relatado por Kang et.al. [101] indicando que a diminuição do peso molecular de PP aumenta a barreira energética para a ocorrência de cristalização.

Foi observado que energia de ativação (ΔE) das blendas produzidas com o PP-h₁₁, diminuiu com a adição de copolímero, os valores ficaram na faixa de 212,6 a 178,2 (25PP-h₁₁), indicando neste caso, o polímero heterofásico induziu as cadeias PP a cristalizarem mais facilmente, acelerando a taxa de cristalização durante o processo não isotérmico corroborando com os trabalhos na literatura [4848, 168]. Comportamento análogo foi observado para misturas produzidas com o PP-h_{1,5}, diminuindo a energia de ativação em relação ao homopolímero puro, os valores estavam na faixa de 226,2 a 175,9 (25PP-h_{1,5}). A maior viscosidade associada ao menor índice de fluidez dificulta o movimento das macromoléculas, resultando em maior energia de ativação necessária para que o processo de cristalização ocorra. Corroborando com os resultados apresentados para o parâmetro Z_c de Jeziorny, que indicaram que o material com maior índice de fluidez apresentou uma maior velocidade de cristalização.

9. CONCLUSÕES

Capítulo-1

As principais conclusões a partir deste trabalho foram:

- A variação do índice de fluidez dos polipropilenos homopolímeros e do teor de polipropileno copolímero influenciou no comportamento térmico e reológico das blendas poliméricas estudada neste trabalho.
- Na análise térmica das blendas foi observado que houve aumento na temperatura de fusão (T_m) com a introdução do copolímero heterofásico apenas para as blendas produzidas com PPh_{1,5}.
- Para os compósitos foi observado um aumento na (T_c) para os produzidos com PP-h₁₀ quando comparado ao polímero sem argila, bem como suas blendas que pode ser explicado pelo fato da argila ter atuado como agente nucleante.
- A partir dos resultados reológicos para os compósitos, podemos concluir que a adição de 3% de nanoargila 10A e 10A não afetou no processamento dos materiais.
- Considerando as argilas utilizadas, nota-se que praticamente que não houve variação na resistência à tração em função do tipo de argila e modificador orgânico das mesmas. Nos materiais de modo geral, foi observado um decréscimo na resistência à tração.
- As blendas PP-h/PP-co apresentaram comportamento similar independente do índice de fluidez do PP-h utilizado, ou seja, a resistência ao impacto aumenta com o teor de PP-co na mistura, apresentando valores 5X maiores em relação ao PP-puro.

Capitulo-2

- A adição de copolímero nas blendas diminuiu a cristalinidade ($%X_c$) independente do índice de fluidez do PP-h, enquanto o meio tempo de cristalização aumentou com o conteúdo de copolímero presente na composição das misturas produzidas com PP-h_{1,5}.
- O modelo de Jeziorny foi adequado para todos os materiais estudados.
- Os parâmetros cinéticos, n leva a nucleação homogênea, isso significa que a adição do copolímero heterofásico influenciou o mecanismo de nucleação e o crescimento de cristalitos de PP-h para os dois índices de fluxo fundidos estudados.
- A energia de ativação da cristalização diminuiu para todas as misturas na presença de polímero heterofásico para ambas os índices de fluidez estudados, indicando maior tendência de cristalização de PP. Os resultados são consistentes com os da análise cinética de cristalização e corroboram com os parâmetros de Jeziorny.

10. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Analisar o peso molecular das composições em estudo para um melhor entendimento do comportamento reológico.
- Realizar o estudo para verificação do teor de EPR presente no copolímero.
- Verificar o ganho de resistência por deformação alongacional das blendas estudadas.
- Verificar a densidade de nucleação e a taxa de crescimento por microscopia óptica de luz polarizada com estágio a quente.
- Verificar o efeito de agentes nucleantes na cinética de cristalização das blendas estudadas.
- Verificar se os compósitos produzidos formaram nanocompósitos.

11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ROSÁRIO, F., PACHEKOSKI, W. M., SILVEIRA, A. P. J., SANTOS, S. F. D., JÚNIOR, H. S., CASARIN, S. A. "Resíduos de sisal como reforço em compósitos de polipropileno virgem e reciclado", *Polímeros*, vol. 21, pp. 90-97, 2011.
- [2] SILVESTRE, J., SILVESTRE, N., DE BRITO, J. "Polymer nanocomposites for structural applications: Recent trends and new perspectives", *Mechanics of Advanced Materials and Structures*, vol. 23, n. 11, pp. 1263-1277, 2016.
- [3] PAUL, D. R. , ROBESON, L. M. "Polymer nanotechnology: Nanocomposites", *Polymer*, vol. 49, n. 15, pp. 3187-3204, 2008.
- [4] W. S. CHOW, Z. A. M. I. "Polyamide blend-based nanocomposites: A review", *eXPRESS Polymer Letters*, vol. 9, n. 3, pp. 211-232, 2015.
- [5] VIANA, J. D., ARAÚJO, E. M., MÉLO, T. J. A. D. "Avaliação das Propriedades Mecânicas e Morfológicas de Bionanocompósitos PLA/PBAT/Argila organofílica", *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, vol. 7, n. 1, pp. 20-25, 2012.
- [6] OLIVEIRA, A. D. D., CASTRO, L. D. C. D., JUNG, M. K., PESSAN, L. A. "Influência da modificação da argila montmorilonita nas propriedades mecânicas, termo-mecânicas e morfológicas de nanocompósitos de blendas de poliamida 6/Acrilonitrila-EPDM-estireno", *Polímeros*, vol. 25, pp. 219-228, 2015.
- [7] MADDAH, H. A. "Polypropylene as a Promising Plastic: A Review", *American Journal of Polymer Science*, vol. 6, n. 1, pp. 1-11, 2016.
- [8] HUSSAIN, F., HOJJATI, M., OKAMOTO, M., GORGA, R. E. "Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview", *Journal of Composite Materials*, vol. 40, n. 17, pp. 1511-1575, 2006.
- [9] PUKÁNSZKY, B., *Polypropylene Structure, blends and Composites* vol. Volume 3 Composites, Springer Netherlands, 1995.
- [10] KESKIN, R. , ADANUR, S. "Improving Toughness of Polypropylene with Thermoplastic Elastomers in Injection Molding", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 50, n. 1, pp. 20-28, 2011.

- [11] YAZDANI-PEDRAM, M., QUIJADA, R., LÓPEZ-MANCHADO, M. A. "Use of Monomethyl Itaconate Grafted Poly(propylene) (PP) and Ethylene Propylene Rubber (EPR) as Compatibilizers for PP/EPR Blends", *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 288, n. 11, pp. 875-885, 2003.
- [12] SHANG-GUAN, Y., CHEN, F., ZHENG, Q. "Microstructure, morphology, crystallization and rheological behavior of impact polypropylene copolymer", *Science China Chemistry*, vol. 55, n. 5, pp. 698-712, 2012.
- [13] LUNA, C. B. B., SILVA, D. F. D., BASÍLIO, S. K. T., ARAÚJO, E. M. "INFLUÊNCIA DA SEQUÊNCIA DE MISTURA NAS PROPRIEDADES DE BLENDS DE PS/SBRr COMPATIBILIZADA COM SBS", *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração* vol. 12 n. 1, pp. 3-11, 2015.
- [14] AGRAWAL, P., ARAÚJO, E. M., DE MÉLO, T. J. A. "Development of nanocomposites from blends with PA6 matrix", *Polímeros*, vol. 21, n. 5, pp. 383-389, 2011.
- [15] KELNAR, I., ROTREKL, J., KOTEK, J., KAPRÁLKOVÁ, L., HROMÁDKOVÁ, J. "Effect of montmorillonite on structure and properties of nanocomposite with PA6/PS/elastomer matrix", *European Polymer Journal*, vol. 45, n. 10, pp. 2760-2766, 2009.
- [16] WU, D., ZHOU, C., ZHANG, M. "Effect of clay on immiscible morphology of poly(butylene terephthalate)/polyethylene blend nanocomposites", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 102, n. 4, pp. 3628-3633, 2006.
- [17] YANG, J., SUN, L., XIANG, S., HE, J., GU, L., ZHONG, M. "Influence of organoclay and preparation technique on the morphology of polyamide6/polystyrene/organoclay nanocomposites", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 110, n. 1, pp. 276-282, 2008.
- [18] MALLICK, S., KAR, P., KHATUA, B. B. "Morphology and properties of nylon 6 and high density polyethylene blends in presence of nanoclay and PE-g-MA", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 123, n. 3, pp. 1801-1811, 2012.
- [19] ZOU, H., NING, N., SU, R., ZHANG, Q., FU, Q. "Manipulating the phase morphology in PPS/PA66 blends using clay", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 106, n. 4, pp. 2238-2250, 2007.

- [20] GOTSIS, A. D., ZEEVENHOVEN, B. L. F., TSENOGLOU, C. "Effect of long branches on the rheology of polypropylene", *Journal of Rheology*, vol. 48, n. 4, pp. 895-914, 2004.
- [21] LAGUNA-GUTIERREZ, E., VAN HOOGHTEN, R., MOLDENAERS, P., ANGEL RODRIGUEZ-PEREZ, M. "Effects of extrusion process, type and content of clays, and foaming process on the clay exfoliation in HMS PP composites", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 132, n. 47, 2015.
- [22] ZHENG, W. G., LEE, Y. H., PARK, C. B. "Use of nanoparticles for improving the foaming behaviors of linear PP", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 117, n. 5, pp. 2972-2979, 2010.
- [23] CHIKHALIKAR, K., BANIK, S., AZAD, L. B., JADHAV, K., MAHAJAN, S., AHMAD, Z., KULKARNI, S., GUPTA, S., DOSHI, P., POL, H., LELE, A. "Extrusion film casting of long chain branched polypropylene", *Polymer Engineering & Science*, vol. 55, n. 9, pp. 1977-1987, 2015.
- [24] XU, Z., ZHANG, Z., GUAN, Y., WEI, D., ZHENG, A. "Investigation of extensional rheological behaviors of polypropylene for foaming", *Journal of Cellular Plastics*, vol. 49, n. 4, pp. 317-334, 2013.
- [25] CHIKHALIKAR, K., DESHPANDE, A., POL, H., DHOBLE, D., JHA, S., JADHAV, K., MAHAJAN, S., AHMAD, Z., KULKARNI, S., GUPTA, S., LELE, A. "Long chain branched impact copolymer of polypropylene: Microstructure and rheology", *Polymer Engineering & Science*, vol. 55, n. 7, pp. 1463-1474, 2015.
- [26] HWAN LEE, S., CHO, E., RYOUN YOUN, J. "Rheological behavior of polypropylene/layered silicate nanocomposites prepared by melt compounding in shear and elongational flows", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 103, n. 6, pp. 3506-3515, 2007.
- [27] ZENG, Q., LI, Q., HUANG, Y., LV, Y., LIAO, X., YANG, Q. "Influence of Surfactant Functional Groups on Morphology and Rheology of Polypropylene/Organoclay Nanocomposites", *Journal of Macromolecular Science, Part B*, vol. 54, n. 3, pp. 329-347, 2015.
- [28] LI, Q., YANG, Q., HUANG, Y., CHEN, G., LV, Y. "Effect of Compatibilizer Content on the Shear and Extensional Rheology of Polypropylene/Clay Nanocomposites", *Journal of Macromolecular Science, Part B*, vol. 51, n. 9, pp. 1776-1793, 2012.

- [29] RAJABIAN, M., NADERI, G., DUBOIS, C., LAFLEUR, P. G. "Measurements and model predictions of transient elongational rheology of polymeric nanocomposites", *Rheologica Acta*, vol. 49, n. 1, p. 105, 2009.
- [30] PAVLIDOU, S. , PAPASPYRIDES, C. D. "A review on polymer-layered silicate nanocomposites", *Progress in Polymer Science*, vol. 33, n. 12, pp. 1119-1198, 2008.
- [31] SHARMA, S. K., NEMA, A. K., NAYAK, S. K. "Polypropylene nanocomposite film: A critical evaluation on the effect of nanoclay on the mechanical, thermal, and morphological behavior", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 115, n. 6, pp. 3463-3473, 2010.
- [32] EBRAHIMI, F., "Nanocomposites - New Trends and Developments," ed Croacia: InTech, 2012.
- [33] KOUINI, B. , SERIER, A. "Properties of polypropylene/polyamide nanocomposites prepared by melt processing with a PP-g-MAH compatibilizer", *Materials & Design*, vol. 34, pp. 313-318, 2012.
- [34] DIAGNE, M., GUÈYE, M., VIDAL, L., TIDJANI, A. "Thermal stability and fire retardant performance of photo-oxidized nanocomposites of polypropylene-graft-maleic anhydride/clay", *Polymer Degradation and Stability*, vol. 89, n. 3, pp. 418-426, 2005.
- [35] LÓPEZ-QUINTANILLA, M. L., SÁNCHEZ-VALDÉS, S., RAMOS DE VALLE, L. F., MEDELLÍN-RODRÍGUEZ, F. J. "Effect of some compatibilizing agents on clay dispersion of polypropylene-clay nanocomposites", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 100, n. 6, pp. 4748-4756, 2006.
- [36] MARINI, J., BRANCIFORTI, M. C., ALVES, R. M. V., BRETAS, R. E. S. "Effect of EVA as compatibilizer on the mechanical properties, permeability characteristics, lamellae orientation, and long period of blown films of HDPE/clay nanocomposites", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 118, n. 6, pp. 3340-3350, 2010.
- [37] SOMWANGTHANAROJ, A., TANTIVIWATTANAWONGSA, M., TANTHAPANICHAKOON, W. "Mechanical and Gas Barrier Properties of Nylon 6/Clay Nanocomposite Blown Films", *2012*, vol. 16, n. 2, p. 14, 2012.
- [38] HOSSEINKHANLI, H., AALAIE, J., ABDOLLAHI, M., KHALKHALI, T., SHOJAEI, M. "Thermal, mechanical, and barrier properties of

- polyethylene/surlyn/organoclay nanocomposites blown films prepared by different mixing methods", *Journal of Vinyl and Additive Technology*, vol. 21, n. 1, pp. 60-69, 2015.
- [39] KHALILI, S., MASOOMI, M., BAGHERI, R. "The effect of organo-modified montmorillonite on mechanical and barrier properties of linear low-density polyethylene/low-density polyethylene blend films", *Journal of Plastic Film and Sheeting*, vol. 29, n. 1, pp. 39-55, 2013.
- [40] GAROFALO, E., FARIELLO, M. L., DI MAIO, L., INCARNATO, L. "Effect of biaxial drawing on morphology and properties of copolyamide nanocomposites produced by film blowing", *European Polymer Journal*, vol. 49, n. 1, pp. 80-89, 2013.
- [41] LOTTI, C., ISAAC, C. S., BRANCIFORTI, M. C., ALVES, R. M. V., LIBERMAN, S., BRETAS, R. E. S. "Rheological, mechanical and transport properties of blown films of high density polyethylene nanocomposites", *European Polymer Journal*, vol. 44, n. 5, pp. 1346-1357, 2008.
- [42] MAJEED, K., HASSAN, A., BAKAR, A. A., JAWAID, M. "Effect of montmorillonite (MMT) content on the mechanical, oxygen barrier, and thermal properties of rice husk/MMT hybrid filler-filled low-density polyethylene nanocomposite blown films", *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 29, n. 7, pp. 1003-1019, 2016.
- [43] GOSSELIN, R., RODRIGUE, D., GONZÁLEZ-NÚÑEZ, R., DUCHESNE, C. "Potential of Hyperspectral Imaging for Quality Control of Polymer Blend Films", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 48, n. 6, pp. 3033-3042, 2009.
- [44] KASHYAP, M. J. , GHOSH, A. K. "Processing, rheology and characterization of polypropylene nanocomposites and their blown films", *Journal of Plastic Film and Sheeting*, vol. 29, n. 3, pp. 228-248, 2013.
- [45] MIRZADEH, A. , KOKABI, M. "The effect of composition and draw-down ratio on morphology and oxygen permeability of polypropylene nanocomposite blown films", *European Polymer Journal*, vol. 43, n. 9, pp. 3757-3765, 2007.
- [46] COLE, K. C., PERRIN-SARAZIN, F., DORVAL-DOUVILLE, G. "Infrared Spectroscopic Characterization of Polymer and Clay Platelet Orientation in Blown Films Based on Polypropylene-Clay Nanocomposite", *Macromolecular Symposia*, vol. 230, n. 1, pp. 1-10, 2005.

- [47] TABATABAEI, S. H. , AJJI, A. "Structure-orientation-properties relationships for polypropylene nanoclay composite films", *Journal of Plastic Film and Sheeting*, vol. 27, n. 1-2, pp. 87-115, 2011.
- [48] LIU, G. "Isothermal crystallization kinetics of AB2 hyper-branched polymer (HBP)-filled polypropylene (PP)", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 118, n. 3, pp. 1401-1406, 2014.
- [49] SHARMA, R. , MAITI, S. N. "Effects of SEBS-g-MA copolymer on non-isothermal crystallization kinetics of polypropylene", *Journal of Materials Science*, vol. 50, n. 1, pp. 447-456, 2015.
- [50] WANG, J. , DOU, Q. "Non-isothermal Crystallization Kinetics and Morphology of Isotactic Polypropylene (iPP) Nucleated with Rosin-based Nucleating Agents", *Journal of Macromolecular Science, Part B*, vol. 46, n. 5, pp. 987-1001, 2007.
- [51] TANG, J., WANG, Y., LIU, H., BELFIORE, L. A. "Effects of organic nucleating agents and zinc oxide nanoparticles on isotactic polypropylene crystallization", *Polymer*, vol. 45, n. 7, pp. 2081-2091, 2004.
- [52] WANG, S., ZHANG, J., CHEN, S., ZHU, H. "Crystal structure and melting behavior of homo-polypropylene and heterophasic ethylene-propylene copolymer after long time heat treatment", *Journal of Crystal Growth*, vol. 355, n. 1, pp. 151-158, 2012.
- [53] SEO, Y., KIM, J., KIM, K. U., KIM, Y. C. "Study of the crystallization behaviors of polypropylene and maleic anhydride grafted polypropylene", *Polymer*, vol. 41, n. 7, pp. 2639-2646, 2000.
- [54] COELHO, A. M., ESTRELA, V. V., ASSIS, J. T. D., CARVALHO, G. D., "Methodology for Optimization of Polymer Blends Composition," in *Principal Component Analysis - Engineering Applications*, P. Sanguansat, Ed., ed: Intech, 2012.
- [55] LIU, Y.-M., XU, J.-T., FU, Z.-S., FAN, Z.-Q. "Effect of phase separation on overall isothermal crystallization kinetics of PP/EPR in-reactor alloys", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 127, n. 2, pp. 1346-1358, 2013.
- [56] CIARDELLI, F. ,PENCZEK, S., *Modification and Blending of Synthetic and Natural Macromolecules*, 1 ed., Springer Netherlands, 2005.

- [57] KARIAN, H. G., *HANDBOOK OF POLYPROPYLENE AND POLYPROPYLENE COMPOSITES*, Second Edition, Revised and Expanded ed., RheTech, Inc. Whitmore Lake, Michigan, U.S.A., 2003.
- [58] EDWARD, P. , MOORE, J., *Polypropylene Handbook: Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications*, 1 ed., Hanser Gardner Publications, 1996.
- [59] LIEBERMAN, R. B. , BARBE, P. C. "Propylene polymers", *Wiley-Interscience, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering.*, vol. 13, pp. 464-531, 1988.
- [60] TEDESCO, A., *Propriedades de Blendas Ternárias de Polipropileno*. Tese de D.Sc. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, UFRGS, 2007.
- [61] SHUBHRA, Q. T. H., ALAM, A. K. M. M., QUAIYYUM, M. A. "Mechanical properties of polypropylene composites: A review", *Journal of Thermoplastic Composite Material*, pp. 1-30, 2011.
- [62] FERG, E. E. , BOLO, L. L. "A correlation between the variable melt flow index and the molecular mass distribution of virgin and recycled polypropylene used in the manufacturing of battery cases", *Polymer Testing*, vol. 32, n. 8, pp. 1452-1459, 2013.
- [63] UTRACKI, L. A., *Polymer alloys and blends*, Hanser Publishers: Munich, 1989.
- [64] FERRER-BALAS, D., MASPOCH, M. L., MARTINEZ, A. B., SANTANA, O. O. "Influence of annealing on the microstructural, tensile and fracture properties of polypropylene films", *Polymer*, vol. 42, n. 4, pp. 1697-1705, 2001.
- [65] KARIAN, H., *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, Revised and Expanded (Plastics Engineering)*, 2 ed., CRC Press, 2003.
- [66] CHANG, A. C., TAU, L., HILTNER, A., BAER, E. "Structure of blown film from blends of polyethylene and high melt strength polypropylene", *Polymer*, vol. 43, n. 18, pp. 4923-4933, 2002.
- [67] PARAMESWARANPILLAI, J., THOMAS, S., GROHENS, Y., "Polymer Blends: State of the Art, New Challenges, and Opportunities," in *Characterization of Polymer Blends*, ed: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014, pp. 1-6.
- [68] HAGE, E., HALE, W., KESKKULA, H., PAUL, D. R. "Impact modification of poly(butylene terephthalate) by ABS materials", *Polymer*, vol. 38, n. 13, pp. 3237-3250, 1997.
- [69] MARK, H. F., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 4 ed. vol. 15, John Wiley & Sons, 2014.

- [70] PASSADOR, F. R., PESSAN, L. A., RODOLFO JR., A. "Estado de mistura e dispersão da fase borrachosa em blendas PVC/NBR", *Polímeros*, vol. 16, pp. 174-181, 2006.
- [71] GROENINCKX, G., VANNESTE, M., EVERAERT, V., "Crystallization, Morphological Structure, and Melting of Polymer Blends," in *Polymer Blends Handbook*, L. A. Utracki, Ed., ed Dordrecht: Springer Netherlands, pp. 203-294, 2003.
- [72] JR, S. V. C., *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiro*, São Paulo, 2002.
- [73] KARGER-KOCSIS, J. , TAMAS, B., *Polypropylene Handbook: Morphology, Blends and Composites*, 1 ed., Springer International Publishing, 2019.
- [74] ARAI, F., SHINOHARA, K., NAGASAWA, N., TAKESHITA, H., TAKENAKA, K., MIYA, M., SHIOMI, T. "Crystallization behavior and higher-order structure in miscible crystalline/crystalline polymer blends", *Polymer Journal*, vol. 45, n. 9, pp. 921-928, 2013.
- [75] PRACELLA, M., "Crystallization of Polymer Blends," in *Handbook of Polymer Crystallization*, E. Piorkowska and G. C. Rutledge, Eds., 2013.
- [76] AVRAMI, M. "Granulation, phase change, and microstructure kinetics of phase change. III.", *J. Chem. Phys*, vol. 9, n. 2, pp. 177-84, 1941.
- [77] AVRAMI, M. " Kinetics of phase change. I General theory.", *J. Chem. Phys*, vol. 7, n. 12, pp. 1103-12, 1939.
- [78] AVRAMI, M. "Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei", *The Journal of Chemical Physics*, vol. 8, n. 2, pp. 212-224, 1940.
- [79] SPERLING, L. H., "The Crystalline State," in *Introduction to Physical Polymer Science*, ed: John Wiley & Sons, Inc., 2005, pp. 239-323.
- [80] D'ORAZIO, L., MANCARELLA, C., MARTUSCELLI, E., STICOTTI, G. "Polypropylene/ethylene-co-propylene blends: influence of molecular structure of EPR and composition on phase structure of isothermally crystallized samples", *Journal of Materials Science*, vol. 26, n. 15, pp. 4033-4047, 1991.
- [81] WUNDERLICH, B., *Macromolecular physics - Crystal nucleation, growth, annealing*. vol. 2, New York, Academic Press, 1976.

- [82] JEZIORNY, A. "Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by d.s.c", *Polymer*, vol. 19, n. 10, pp. 1142-1144, 1978.
- [83] KISSINGER, H. E. "Variation of Peak Temperature with Heating Rate in Differential Thermal Analysis", *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, vol. 57, n. 4, pp. 217-21, 1956.
- [84] TRANCHIDA, D., GLOGER, D., GAHLEITNER, M. "A critical approach to the Kissinger analysis for studying non-isothermal crystallization of polymers", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 129, n. 2, pp. 1057-1064, 2017.
- [85] SHI, Y.-H. ,DOU, Q. "Non-isothermal crystallization kinetics of β -nucleated isotactic polypropylene", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 112, n. 2, pp. 901-911, 2013.
- [86] NANDI, S. ,GHOSH, A. K. "Crystallization kinetics of impact modified polypropylene", *Journal of Polymer Research*, vol. 14, n. 5, pp. 387-396, 2007.
- [87] ZAIKOV, G. E., "Case Studies on Nanopolymers and Their Chemicals Complexity," in *Functional Polymer Blends and Nanocomposites*, ed: Apple Academic Press, 2014, pp. 264-339.
- [88] ZAIKOV, G. E., BAZYLYAK, L. I., HAGHI, A. K., *Functional Polymer Blends and Nanocomposites: A Practical Engineering Approach*, 2014.
- [89] KOTAL, M. ,BHOWMICK, A. K. "Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges", *Progress in Polymer Science*, vol. 51, pp. 127-187, 2015.
- [90] BITINIS, N., HERNANDEZ, M., VERDEJO, R., KENNY, J. M.,LOPEZ-MANCHADO, M. A. "Recent advances in clay/polymer nanocomposites", *Advanced Materials*, vol. 23, n. 44, pp. 5229-5236, 2011.
- [91] ALATEYAH, A. I., DHAKAL, H. N., ZHANG, Z. Y. "Processing, Properties, and Applications of Polymer Nanocomposites Based on Layer Silicates: A Review", *Advances in Polymer Technology*, vol. 32, n. 4, pp. 2013.
- [92] RODRIGUES, E. J. D. R., NASCIMENTO, S. A. M., TAVARES, M. I. B.,MERAT, P. P. "Investigação da influência do processamento na dinâmica molecular de nanocompósitos de policarbonato e argila organofílica obtidos via intercalação por fusão", *Polímeros*, vol. 22, pp. 436-439, 2012.

- [93] SINHA RAY, S., OKAMOTO, M. "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing", *Progress in Polymer Science*, vol. 28, n. 11, pp. 1539-1641, 2003.
- [94] LI, Z., CHEN, M., MA, W. "Promoting effect of crystallization on the foaming behavior in polypropylene homopolymer/polypropylene block copolymer blends", *Polymer Engineering & Science*, vol. 56, n. 10, pp. 1175-1181, 2016.
- [95] JAHANI, Y., FARAHANI, M., ARABI, H., AHMADJO, S. "The Influence of Copolymerization Condition on Rheology, Morphology and Thermal Behavior of Polypropylene Heterophasic Copolymers", *Journal of Macromolecular Science, Part A*, vol. 52, n. 7, pp. 532-539, 2015.
- [96] LIBERMAN, S., DE AZEREDO, A. P., DOS SANTOS, F. P., DA SILVA, M. A., MONRABAL, B., MAYO, N. "Poly(propylene) Heterophasic Copolymers: Molecular Structure Analysis through Fractionation Techniques", *Macromolecular Symposia*, vol. 330, n. 1, pp. 30-41, 2013.
- [97] LA CARRUBBA, V., PICCAROLO, S., BRUCATO, V. "Crystallization kinetics of iPP: Influence of operating conditions and molecular parameters", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 104, n. 2, pp. 1358-1367, 2007.
- [98] PIRES, M., MAULER, R. S., LIBERMAN, S. A. "Structural characterization of reactor blends of polypropylene and ethylene-propylene rubber", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 92, n. 4, pp. 2155-2162, 2004.
- [99] COBURN, N., DOUGLAS, P., KAYA, D., GUPTA, J., MCNALLY, T. "Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of composites of poly(propylene) and MWCNTs", *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, vol. 1, n. 1, pp. 99-110, 2018.
- [100] ASSOULINE, E., LUSTIGER, A., BARBER, A. H., COOPER, C. A., KLEIN, E., WACHTEL, E., WAGNER, H. D. "Nucleation ability of multiwall carbon nanotubes in polypropylene composites", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 41, n. 5, pp. 520-527, 2003.
- [101] KANG, J., YANG, F., CHEN, J., CAO, Y., XIANG, M. "Influences of molecular weight on the non-isothermal crystallization and melting behavior of β -nucleated isotactic polypropylene with different melt structures", *Polymer Bulletin*, vol. 74, n. 5, pp. 1461-1482, 2017.

- [102] MILEVA, D., WANG, J., GAHLEITNER, M., DOSHEV, P., ANDROSCH, R. "Crystallization behaviour of heterophasic propylene-ethylene copolymer at rapid cooling conditions", *Polymer*, vol. 102, pp. 214-220, 2016.
- [103] QIN, J., GUO, S., LI, Z. "Melting behavior, isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of PP/mLLDPE blends", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 109, n. 3, pp. 1515-1523, 2008.
- [104] WANG, D., GAO, J. "Melting, nonisothermal crystallization behavior and morphology of polypropylene/random ethylene—propylene copolymer blends", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 99, n. 3, pp. 670-678, 2006.
- [105] ESPINOSA, K. R., CASTILLO, L. A., BARBOSA, S. E. "Blown nanocomposite films from polypropylene and talc. Influence of talc nanoparticles on biaxial properties", *Materials & Design*, vol. 111, pp. 25-35, 2016.
- [106] AL-SAMHAN, M., SAMUEL, J., AL-ATTAR, F., ABRAHAM, G. "Comparative Effects of MMT Clay Modified with Two Different Cationic Surfactants on the Thermal and Rheological Properties of Polypropylene Nanocomposites", *International Journal of Polymer Science*, vol. 2017, p. 8, 2017.
- [107] YUSSUF, A. A., AL-SALEH, M. A., AL-ENEZI, S. T. "Investigation of Thermal and Rheological Properties of Polypropylene and Montmorillonite (MMT) Nanocomposites", *Advanced Materials Research*, vol. 1105, pp. 3-6, 2015.
- [108] ALVES, T. S., BARBOSA, R., ANGRIZANI, C. C., COUTINHO, M. G., CARVALHO, L. H. D., CANEDO, E. L. "Efeito do co-intercalante CIS-13-docosenamida na morfologia e propriedades mecânicas de compósitos polipropileno/argila organofílica", *Polímeros*, vol. 23, pp. 672-677, 2013.
- [109] GARC, X, A-LÓPEZ, D., PICAZO, O., MERINO, J. C., PASTOR, J. M. "Polypropylene–clay nanocomposites: effect of compatibilizing agents on clay dispersion", *European Polymer Journal*, vol. 39, n. 5, pp. 945-950, 2003.
- [110] YUAN, Q., MISRA, R. D. K. "Impact fracture behavior of clay–reinforced polypropylene nanocomposites", *Polymer*, vol. 47, n. 12, pp. 4421-4433, 2006.
- [111] DESHMANE, C., YUAN, Q., MISRA, R. D. K. "High strength–toughness combination of melt intercalated nanoclay-reinforced thermoplastic olefins", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 460-461, pp. 277-287, 2007.
- [112] KHALILI, S. M. R., FARSANI, R. E., SOLEIMANI, N., HEDAYATNASAB, Z. "Charpy impact behavior of clay/basalt fiber-reinforced polypropylene

- nanocomposites at various temperatures", *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 29, n. 10, pp. 1416-1428, 2014.
- [113] KLITKOU, R., JENSEN, E. A., CHRISTIANSEN, J. D. C. "Effect of multiple extrusions on the impact properties of polypropylene/clay nanocomposites", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 126, n. 2, pp. 620-630, 2012.
- [114] UTRACKI, L. A. ,SCHLUND, B. "Linear low density polyethylenes and their blends: Part 4 shear flow of LLDPE blends with LLDPE and LDPE", *Polymer Engineering & Science*, vol. 27, n. 20, pp. 1512-1522, 1987.
- [115] UTRACKI, L. A. "Melt flow of polymer blends", *Polymer Engineering & Science*, vol. 23, n. 11, pp. 602-609, 1983.
- [116] FOLKES, M. J. ,HOPE, P. S., *Polymer Blends and Alloys*, 2 ed., Dordrecht, Springer Netherlands, 2012.
- [117] "ISO 180:2000 Plastics - Determination of Izod impact strength," ed.
- [118] BRETAS, R. E. S. , D'ÁVILA, M. A., *Reologia de polímeros fundidos*, Editora da UFSCar, 2000.
- [119] COGSWELL, F. N., "Chapter Two - Rheometry for Polymer Melts," in *Polymer Melt Rheology*, F. N. Cogswell, Ed., ed: Woodhead Publishing, pp. 15-38, 2003.
- [120] SINGH, R., KUMAR, R.,KUMAR, S., "Polymer Waste as Fused Deposition Modeling Feed Stock Filament for Industrial Applications," in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, ed: Elsevier, 2017.
- [121] SHANG, S. W. "The precise determination of polydispersity index (PI) in rheological testing of polypropylene", *Advances in Polymer Technology*, vol. 12, n. 4, pp. 389-401, 1993.
- [122] STERN, C., *On the Performance of Polypropylene: Between Synthesis and End-use Properties*, 2005.
- [123] MAROUFKHANI, M. ,GOLSHAN EBRAHIMI, N. "Melt rheology of linear and long-chain branched polypropylene blends", *Iranian Polymer Journal*, vol. 24, n. 9, pp. 715-724, 2015.
- [124] SULEIMAN, M. A., HUSSEIN, I. A.,WILLIAMS, M. C. "Rheological Investigation of the Influence of Short Chain Branching and Mw of LDPE on the Melt Miscibility of LDPE/PP Blends ", *The Open Macromolecules Journal*, vol. 5, pp. 13-19, 2011.
- [125] LUNA, C. B. B., SILVA, D. F. D., BASÍLIO, S. K. T., ARAÚJO, E. M., SILVA, A. L. D., BEZERRA, A. F. C. "Development of Polymer Blends in order to

- Toughening of Polymers: A review", *Semina: Ciência Exatas e Tecnológicas*, vol. 36, n. 1, pp. 67-80, 2015.
- [126] CHOI, H. J., RAY, S. S. "A Review on Melt-State Viscoelastic Properties of Polymer Nanocomposites", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 11, n. 10, pp. 8421-8449, 2011.
- [127] MOGHRI, M., GARMABI, H., MOLAJAVADI, V. "Correlation of morphology, rheology, and performance improvement in gasoline tubes based on PA-6 nanocomposites", *Journal of Vinyl and Additive Technology*, vol. 16, n. 3, pp. 195-203, 2010.
- [128] MOHAN, S., ABRAHAM, J., OLUWAFEMI, O. S., KALARIKKAL, N., THOMAS, S., "Rheology and Processing of Inorganic Nanomaterials and Quantum Dots/Polymer Nanocomposites," in *Rheology and Processing of Polymer Nanocomposites*, ed: John Wiley & Sons, Inc., pp. 355-382, 2016,
- [129] CASSAGNAU, P. "Melt rheology of organoclay and fumed silica nanocomposites", *Polymer*, vol. 49, n. 9, pp. 2183-2196, 2008.
- [130] FITARONI, L. B., DE LIMA, J. A., CRUZ, S. A., WALDMAN, W. R. "Effect of compatibilizer and Irganox MD 1024 on the thermo-oxidative stability of PP/PP-g-MA/OMMT nanocomposites", *Polymer Testing*, vol. 53, n. Supplement C, pp. 165-173, 2016.
- [131] MANRICH, S., *Processamento de Termoplásticos*, São Paulo, 2004.
- [132] REN, Q., FAN, J., ZHANG, Q., YI, J., FENG, J. "Toughened polypropylene random copolymer with olefin block copolymer", *Materials & Design*, vol. 107, pp. 295-301, 2016.
- [133] MNIF, N., MASSARDIER, V., KALLEL, T., ELLEUCH, B. "Study of the modification of the properties of (PP/EPR) blends with a view to preserving natural resources when elaborating new formulation and recycling polymers", *Polymer Composites*, vol. 30, n. 6, pp. 805-811, 2009.
- [134] YAMAGUCHI, M., ABE, S. "LLDPE/LDPE blends. I. Rheological, thermal, and mechanical properties", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 74, n. 13, pp. 3153-3159, 1999.
- [135] QUENTAL, A. C., HANAMOTO, L. S., FELISBERTI, M. I. "Caracterização de polietilenos lineares de baixa densidade II: fracionamento por cristalização isotérmica a partir do estado fundido", *Polímeros*, vol. 15, pp. 281-288, 2005.

- [136] LOTTI, C., CORREA, C. A., CANEVAROLO, S. V. "Mechanical and Morphological Characterization of Polypropylene Toughened with Olefinic Elastomer", *Material Research*, vol. 3, n. 2, pp. 37-44, 2000.
- [137] JANG, B. Z., UHLMANN, D. R., SANDE, J. B. V. "Rubber-toughening in polypropylene", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 30, n. 6, pp. 2485-2504, 1985.
- [138] CHOU, C. J., VIJAYAN, K., KIRBY, D., HILTNER, A., BAER, E. "Ductile-to-brittle transition of rubber-modified polypropylene", *Journal of Materials Science*, vol. 23, n. 7, pp. 2533-2545, 1988.
- [139] ARRANZ-ANDRÉS, J., PEÑA, B., BENAVENTE, R., PÉREZ, E., CERRADA, M. L. "Influence of isotacticity and molecular weight on the properties of metallocenic isotactic polypropylene", *European Polymer Journal*, vol. 43, n. 6, pp. 2357-2370, 2007.
- [140] DESHMANE, C., YUAN, Q., PERKINS, R. S., MISRA, R. D. K. "On striking variation in impact toughness of polyethylene–clay and polypropylene–clay nanocomposite systems: The effect of clay–polymer interaction", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 458, n. 1, pp. 150-157, 2007.
- [141] YUAN, Q., AWATE, S., MISRA, R. D. K. "Nonisothermal crystallization behavior of polypropylene–clay nanocomposites", *European Polymer Journal*, vol. 42, n. 9, pp. 1994-2003, 2006.
- [142] LIU, X., WU, Q. "PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation", *Polymer*, vol. 42, n. 25, pp. 10013-10019, 2001.
- [143] ATAEFARD, M., MORADIAN, S. "Surface properties of polypropylene/organoclay nanocomposites", *Applied Surface Science*, vol. 257, n. 6, pp. 2320-2326, 2011.
- [144] FITARONI, L. B., DE LIMA, J. A., CRUZ, S. A., WALDMAN, W. R. "Thermal stability of polypropylene–montmorillonite clay nanocomposites: Limitation of the thermogravimetric analysis", *Polymer Degradation and Stability*, vol. 111, n. Supplement C, pp. 102-108, 2015.
- [145] MAITI, P., NAM, P. H., OKAMOTO, M., HASEGAWA, N., USUKI, A. "Influence of Crystallization on Intercalation, Morphology, and Mechanical Properties of Polypropylene/Clay Nanocomposites", *Macromolecules*, vol. 35, n. 6, pp. 2042-2049, 2002.

- [146] VAN DER WAL, A., NIJHOF, R., GAYMANS, R. J. "Polypropylene–rubber blends: 2. The effect of the rubber content on the deformation and impact behaviour", *Polymer*, vol. 40, n. 22, pp. 6031-6044, 1999.
- [147] ABREU, F. O. M. S., FORTE, M. M. D. C., LIBERMAN, S. A. "Propriedades mecânicas e morfologia de blendas de polipropileno com Tpes", *Polímeros*, vol. 16, pp. 71-78, 2006.
- [148] ZHANG, M., LIU, Y., ZHANG, X., GAO, J., HUANG, F., SONG, Z., WEI, G., QIAO, J. "The effect of elastomeric nano-particles on the mechanical properties and crystallization behavior of polypropylene", *Polymer*, vol. 43, n. 19, pp. 5133-5138, 2002.
- [149] MOUZAKIS, D. E., STRICKER, F., MULHAUPT, R., KARGER-KOCSIS, J. "Fracture behaviour of polypropylene/glass bead elastomer composites by using the essential work-of-fracture method", *Journal of Materials Science*, vol. 33, n. 10, pp. 2551-2562, 1998.
- [150] MOHANRAJ, J., CHAPLEAU, N., AJJI, A., DUCKETT, R. A., WARD, I. M. "Fracture behavior of die-drawn toughened polypropylenes", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 88, n. 5, pp. 1336-1345, 2003.
- [151] GONG, G., XIE, B.-H., YANG, W., LI, Z.-M., LAI, S.-M., YANG, M.-B. "Plastic deformation behavior of polypropylene/calcium carbonate composites with and without maleic anhydride grafted polypropylene incorporated using the essential work of fracture method", *Polymer Testing*, vol. 25, n. 1, pp. 98-106, 2006.
- [152] NA, B., LV, R. "Effect of cavitation on the plastic deformation and failure of isotactic polypropylene", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 105, n. 6, pp. 3274-3279, 2007.
- [153] ZDIRI, K., ELAMRI, A., HAMD AOUI, M. "Advances in Thermal and Mechanical Behaviors of PP/Clay Nanocomposites", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 56, n. 8, pp. 824-840, 2017.
- [154] TIWARI RAJKIRAN, R., NATARAJAN, U. "Influence of organic modification on mechanical properties of melt processed intercalated poly(methyl methacrylate)–organoclay nanocomposites", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 105, n. 5, pp. 2433-2443, 2007.
- [155] SILVA, E. S., *Estudo da Influência do Índice de Fluides na cinética de cristalização de blendas PP homopolímero com PP copolímero heterofásico.*

Tese de Msc. Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2017.

- [156] BAI, Z.-F. , DOU, Q. "Non-isothermal crystallization kinetics of polypropylene/poly(lactic acid)/maleic anhydride-grafted polypropylene blends", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 126, n. 2, pp. 785-794, 2016.
- [157] GUPTA, S., YUAN, X., CHUNG, T. C. M., CAKMAK, M., WEISS, R. A. "Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of hydroxyl-functionalized polypropylene", *Polymer*, vol. 55, n. 3, pp. 924-935, 2014.
- [158] LAYACHI, A., MAKHLOUF, A., FRIHI, D., SATHA, H., BELAADI, A., SEGUELA, R. "Non-isothermal crystallization kinetics and nucleation behavior of isotactic polypropylene composites with micro-talc", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 138, n. 2, pp. 1081-1095, 2019.
- [159] SILVESTRE, C., CIMMINO, S., TRIOLO, R. "Structure, morphology, and crystallization of a random ethylene-propylene copolymer", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 41, n. 5, pp. 493-500, 2003.
- [160] DE CARVALHO, B. , BRETAS, R. E. S. "Quiescent crystallization kinetics and morphology of isotactic polypropylene resins for injection molding. I. Isothermal crystallization", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 68, n. 7, pp. 1159-1176, 1998.
- [161] DE CARVALHO, B. , BRETAS, R. E. S. "Quiescent crystallization kinetics and morphology of i-PP resins for injection molding. II. Nonisothermal crystallization as a function of molecular weight", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 72, n. 13, pp. 1733-1740, 1999.
- [162] SUH, J. , WHITE, J. L. "Comparative study on quiescent crystallization kinetics of isotactic polyolefins", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 106, n. 1, pp. 276-282, 2007.
- [163] ZENG, A., ZHENG, Y., QIU, S., GUO, Y. "Isothermal crystallization and melting behavior of polypropylene with lanthanum complex of cyclodextrin derivative as a β -nucleating agent", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 121, n. 6, pp. 3651-3661, 2011.
- [164] WENIG, W. , ASRESAHEGN, M. "The influence of rubber-matrix interfaces on the crystallization kinetics of isotactic polypropylene blended with ethylene-

- propylene-diene terpolymer (EPDM)", *Polymer Engineering & Science*, vol. 33, n. 14, pp. 877-888, 1993.
- [165] JIN, J., CHEN, S. J., ZHANG, J. "Non-isothermal crystallization kinetics of partially miscible ethylene-vinyl acetate copolymer/low density polyethylene blends", *Express Polymer Letters*, vol. 4, n. 3, pp. 141-152, 2010.
- [166] ZHANG, J., CHEN, S., SU, J., SHI, X., JIN, J., WANG, X., XU, Z. "Non-isothermal crystallization kinetics and melting behavior of EAA with different acrylic acid content", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 97, n. 3, p. 959, 2009.
- [167] LEI, H., XU, T., GAO, C. T. "Effect of Molecular Weight and its Distribution on the Crystalline Morphology of Polypropylene Materials", *Polymers and Polymer Composites*, vol. 18, pp. 45-51, 2010.
- [168] SAENGSUWAN, S., TONGKASEE, P., SUDYOADSUK, T., PROMARAK, V., KEAWIN, T., JUNGSUTTIWONG, S. "Non-isothermal crystallization kinetics and thermal stability of the in situ reinforcing composite films based on thermotropic liquid crystalline polymer and polypropylene", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 103, n. 3, pp. 1017-1026, 2011.