

DENNIS YONASHIRO BOCUZZI

POLIPROPILENO/SiO<sub>2</sub> – NANOCOMPÓSITOS COM  
PROPRIEDADES MECÂNICAS MELHORADAS

Trabalho de Formatura apresentado ao  
Departamento de Engenharia Metalúrgica e  
de Materiais da Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo

São Paulo  
2008

DENNIS YONASHIRO BOCUZZI

**POLIPROPILENO/SiO<sub>2</sub> – NANOCOMPÓSITOS COM  
PROPRIEDADES MECÂNICAS MELHORADAS**

Trabalho de Formatura apresentado ao  
Departamento de Engenharia Metalúrgica e  
de Materiais da Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo

Área de Concentração:  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**  
Orientadora: Wang Shu Hui

São Paulo  
2008

## RESUMO

Amostras de Polipropileno-SiO<sub>2</sub> foram sintetizadas usando mini-extrusora simples. As propriedades dos nanocompostos foram estudadas alterando-se o teor em massa da sílica. Com o apoio de análises como DSC, MEV e Difração de Raios-X, tentou-se chegar a um pensamento conclusivo do efeito da sílica nanoescalar assim como a consequência de se obter nanocompostos de polipropileno com diferentes teores de SiO<sub>2</sub>.

Os resultados obtidos acabaram não fornecendo conclusões sólidas de melhoria de propriedades mecânicas em parte devido à dificuldade de se chegar a composições com o nanocomposto uniformemente disperso e também por causa da relativamente baixa variação entre o menor e maior teor de sílica presente na matriz polimérica.

## ABSTRACT

Polypropylene-SiO<sub>2</sub> nanocomposites were synthesized using single-screw extruders. The mechanical properties of the nanocomposites were studied by varying the weight percentage of silica nanoparticles. With the support of DSC, MEV and X-Ray Diffraction analysis, there was an attempt to reach a conclusive thought of the effect of nanoscale silica as well as the consequence of making nanocomposites of polypropylene with different contents of SiO<sub>2</sub>.

The results ended up not providing solid conclusions of improved mechanical properties in part due to the difficulty of reaching uniformly dispersed nanocomposites and also because of the relatively low variation between the smallest and the largest content of silica on the polymer matrix.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|                                                                                                                    |        |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Figura 1 – Mini-Injetora .....                                                                                     | 04     |
| Figura 2 – Mini-Injetora (Cilindro) .....                                                                          | 05     |
| Figura 3 – Esquema de produção de Raios-X .....                                                                    | 08     |
| Figura 4 – Difração de Raios-X por um cristal .....                                                                | 08     |
| Figura 5 - Representação esquemática do comportamento de deformação<br>intrínseca de um material polimérico .....  | 10     |
| Figura 6 – Imagem do ensaio de tração sendo executado .....                                                        | 13     |
| Figura 7 – Imagem do ensaio de tração .....                                                                        | 14     |
| Figura 8 – Gráficos de DSC .....                                                                                   | 16, 17 |
| Figura 9 – Imagens da seção transversal das amostras obtidas em Microscopia<br>Eletrônica de Varredura (MEV) ..... | 18, 19 |
| Figura 10 – Fotos tiradas de microscopia óptica a 500x .....                                                       | 19, 20 |
| Figura 11 – Gráficos de Difração de Raios-X .....                                                                  | 20, 21 |
| Figura 12 – Gráficos de Ensaio de Tração .....                                                                     | 22, 23 |

## LISTA DE ABREVIATURAS

PP – Polipropileno

PPG – Poli(glicol propilênico)

DSC - Calorimetria Diferencial de Varredura

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

DTA – Análise Térmica Diferencial

SiO<sub>2</sub> – Sílica

CP – Corpo de Prova

## LISTA DE TABELAS

|                                                      |    |
|------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 – Temperaturas de Injeção .....             | 13 |
| Tabela 2 – Resultados da Análise DSC .....           | 15 |
| Tabela 3 – Propriedades mecânicas das amostras ..... | 24 |

## SUMÁRIO

|                                                          |    |
|----------------------------------------------------------|----|
| 1. Introdução .....                                      | 01 |
| 2. Revisão Bibliográfica .....                           | 03 |
| 2.1. Processamento de Polímeros .....                    | 03 |
| 2.1.1. Extrusão .....                                    | 03 |
| 2.1.2. Injeção .....                                     | 04 |
| 2.2. Análises e Ensaios .....                            | 05 |
| 2.2.1. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) ..... | 06 |
| 2.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....   | 06 |
| 2.2.3. Difração de Raios-X .....                         | 07 |
| 2.2.4. Ensaio de tração .....                            | 09 |
| 3. Materiais e Métodos .....                             | 11 |
| 3.1. Material utilizado .....                            | 11 |
| 3.2. Preparação e testes mecânicos .....                 | 11 |
| 4. Resultados e Discussão .....                          | 15 |
| 4.1. Análises de DSC .....                               | 15 |
| 4.2. Análises de MEV .....                               | 18 |
| 4.3. Análises de Difração de Raios-X .....               | 20 |
| 4.4. Análises dos Ensaios de Tração .....                | 22 |
| 5. Conclusões .....                                      | 25 |
| 6. Referências bibliográficas .....                      | 27 |

## 1. Introdução

Nanociência e tecnologia se tornaram um identificável campo de pesquisa e aplicações emergentes recentemente. É uma das áreas de pesquisa mais visíveis e crescentes em ciência dos materiais. O laço comum dessas várias formas de materiais é a dimensionalidade em nanoescala (pelo menos uma dimensão inferior a 100nm, mais tipicamente menor que 50nm). Em alguns casos, a física de tais materiais nanoescalares pode ser bastante diferente de suas propriedades macroescalares da mesma substância. Essas diferentes (e geralmente superiores) propriedades que podem ocorrer são a motivação para realização de pesquisas desses materiais.

Características microestruturais nanoescalares não são novas, seja no mundo natural ou em engenharia de materiais. Existe um número de exemplos de melhoria em propriedades mecânicas de materiais estruturados quando uma microestrutura fina foi desenvolvida.

No começo do século passado, quando “microestruturas” foram primeiramente reveladas com o microscópio óptico, ficou reconhecido que microestruturas refinadas, por exemplo, tamanho de grão pequeno, frequentemente proporcionava propriedades atrativas, como aumento de dureza e tenacidade em materiais estruturados. Um exemplo clássico de propriedade superior devido à microestrutura refinada foi o endurecimento por envelhecimento de ligas de alumínio. O fenômeno, descoberto por Alfred Wilm em 1906, foi essencialmente explicado por Merica Walterberg e Scott em 1919, e as características microestruturais responsáveis foram primeiramente inferidas pelos estudos de raios-x de Guinier e Preston em 1938. Com o advento da microscopia eletrônica de transmissão (MET) e métodos sofisticados de difração de raios-x, agora se sabe que a característica microestrutural importante para endurecimento por envelhecimento em ligas de alumínio é nanoescalar.

A habilidade de fabricar nanoestruturas e explorar suas propriedades especiais está ganhando larga atenção como uma fronteira desafiadora. Caracterização e teoria relacionada ao comportamento macroscópico e atômico/molecular têm recebido maior ênfase por décadas. O comportamento

de mesoestruturas (intermediária entre dimensões macroscópica e molecular) exibindo propriedades não prontamente explicadas por modelos macroscópicos ou atômico/molecular provou ser um recente empreendimento de pesquisa.

Descobertas vencedoras de Nobel Prize como Efeito Hall ou a microscopia de efeito túnel providenciaram novos métodos para examinar mesoestruturas. Parâmetros mecânicos são dominados pelas propriedades das superfícies e interfaces quando uma fração significativa de uma amostra é representada pela região interfacial de nanoestruturas.

O comportamento mecânico de nanoestruturas é preponderado pela natureza das interfaces dessas estruturas. Propriedades como dureza, tenacidade e iniciação e propagação de trinca mostram valores significativamente diferentes e, geralmente, melhores comparados àqueles para sólidos “bulk”. Algumas tentativas de usar comportamentos melhorados de nanomateriais encontraram custo proibitivo ou barreiras tecnológicas que impedem a habilidade de fazer esses materiais em largas quantidades. Pesquisas para superar as barreiras oferecem uma oportunidade para inovação.

Materiais designados e fabricados pelo seu comportamento mecânico são usualmente requeridos em quantidades volumétricas. Técnicas de laboratório usadas para demonstrar o comportamento de amostras em miligramas ou gramas são de certo valor para mostrar a viabilidade desses novos materiais. No entanto, para serem incorporadas em tecnologia, quantidades maiores do material precisam ser produzidas a custo competitivo. Isso leva à exigência de se desenvolver métodos custo-eficazes de produção desses materiais em grande volume.

Em se tratando de polímeros, pode ser dito com propriedade, por causa de suas origens principalmente sintéticas, que são importantes devido às suas aplicações, talvez mais do que no caso de materiais mais familiares e convencionais como metais e madeira, que existiriam além do seu uso em atividades humanas.

## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1. Processamento de polímeros

A maioria dos polímeros foi sintetizada sob as mais impetuosas exigências para novas e melhoradas propriedades. As rotas preparatórias para novos polímeros e blendas, bem como a exploração de suas estruturas e propriedades, constituem numerosos temas para estudos, mas é a aplicação final desses materiais em produtos reais e comerciais que providenciam a força conducente a tais desenvolvimentos, daí a tamanha importância do processamento de polímeros.

Dois dos mais importantes métodos foram necessários para que fosse possível a realização das análises e ensaios importantes para a conclusão dos resultados, os quais serão descritos um pouco mais detalhadamente.

#### 2.1.1. Extrusão

O processo de extrusão compreende o forçamento de um plástico ou material fundido através de uma matriz adquirindo a forma pré-determinada pela peça. O processo vem sendo utilizado por muitos anos para metais como o alumínio, que flui plasticamente sob pressão deformante, e na forma mais recente de extrusão para polímeros, máquinas similares foram usadas. No processo moderno, no entanto, parafusos são utilizados para progredir o polímero no estado fundido ou viscoso ao longo do corpo da máquina. O tipo mais usado é a máquina de parafuso simples, também usado na realização deste trabalho, como pode ser visto na figura abaixo.

Polímero sólido é alimentado em uma saída e o extrudado fundido perfilado emerge na outra. Dentro, o polímero funde e torna-se homogêneo (fundamental quando se tem uma nanoquantidade adicionada ao polímero a ser extrudado).

### 2.1.2. Injeção

O princípio básico de moldagem por injeção é injetar polímero fundido em um molde fechado e resfriado, onde ele solidifica para formar o produto. A moldagem é recuperada abrindo-se o molde para liberar a amostra. Uma máquina injetora possui duas secções principais:

- Unidade injetora (área da unidade de injeção)
- Unidade fixa, onde fica o molde (área do molde)

#### A unidade injetora

Na primeira secção, o processo é virtualmente o mesmo da extrusão descrita anteriormente. Essa é a parte “plastificante” do processo. A resposta do polímero é a mesma e o design do parafuso é muito similar. A maior diferença é que o parafuso pode reciprocitar (compensar) durante a parte de injeção do ciclo de produção.

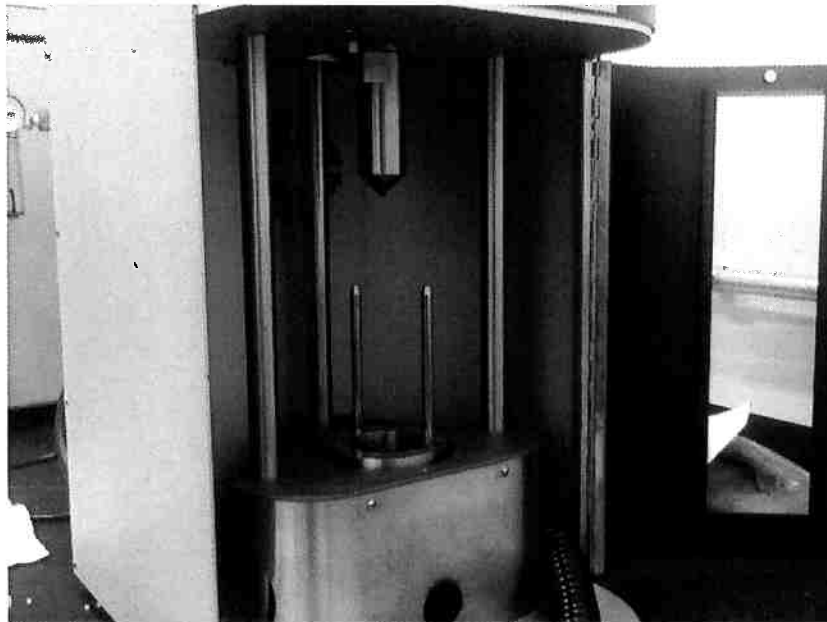


Fig. 1 – Mini-Injetora

Durante a fase plastificante, a saída é fechada por uma válvula e o parafuso acumula uma reserva de fundido. Quando a fase é completada, a

válvula abre e pressão é aplicada para que o fundido acumulado seja forçado através da agulheta conectora para dentro do molde, contido na unidade fixa.

#### A unidade fixa

Essa é essencialmente uma prensa, fechada por um sistema hidráulico ou mecânico. A força disponível nela deve ser grande o suficiente para resistir à força gerada pelo fundido quando este é injetado.

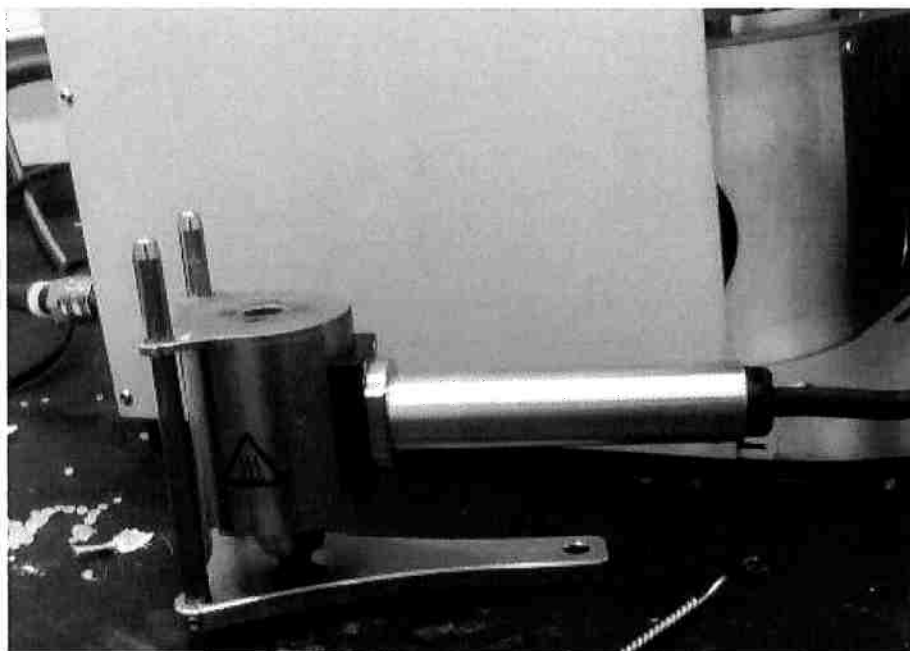


Fig. 2 – Mini-Injetora (Cilindro)

## 2.2. Análises e Ensaios

Como dito anteriormente, algumas análises e ensaios foram realizados para a conclusão da experiência, entre eles Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios-X e ensaios de tração. Para entender o intuito e objetivo da execução de tais análises e ensaios, estes foram sucintamente explicados separadamente.

### 2.2.1. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Quando uma substância sofre uma mudança física ou química, observa-se uma variação correspondente na entalpia. Se o processo for promovido por uma variação controlada de temperatura, isto constitui a base das técnicas conhecidas como análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). Na primeira, a variação, em função da temperatura, é detectada pela medida da diferença de temperatura ( $\Delta T$ ), e na segunda, é medida a variação de entalpia entre o material em estudo, sendo usada uma amostra inerte como referência ou padrão.

Nas duas técnicas, a análise pode ser realizada com um programa de aquecimento ou resfriamento com velocidade de variação de temperatura programável. Há ainda a possibilidade de o sistema ser mantido a uma temperatura constante, isto é, operar no modo isotérmico, a qualquer temperatura dentro da faixa de operação do equipamento, durante um tempo determinado.

O procedimento conhecido como DSC foi desenvolvido para suprir a carência de informações do DTA. As curvas obtidas por meio desta técnica são similares às do DTA, mas representam realmente a quantidade de energia elétrica fornecida para o sistema, e não apenas  $\Delta T$ . Assim, as áreas sob os picos serão proporcionais às variações de entalpia que ocorrem em cada transformação.

A calibração do instrumento irá permitir a determinação quantitativa da capacidade calorífica de uma amostra. Em uma curva de DSC típica, três tipos básicos de transformações podem ser detectados: transformações endotérmicas, exotérmicas e transições de segunda ordem. Como exemplo de transição de segunda ordem pode ser citada a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , na qual a entalpia não sofre variação, mas o calor específico sofre uma mudança repentina.

Dessa maneira, de posse das transformações que ocorreram nas amostras da experiência deste trabalho, pode-se, comparativamente, detectar a alteração de cristalinidade entre elas.

### 2.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um tipo de microscópio eletrônico capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. Devido à maneira com que as imagens são criadas, imagens de MEV têm uma aparência tridimensional característica e são úteis para avaliar a estrutura superficial de uma dada amostra.

Em um MEV típico, os elétrons gerados a partir de um filamento termiônico de tungstênio, por aplicação de corrente, são acelerados por uma diferença de potencial entre catodo e anodo entre 0,3 kV a 30 kV. O feixe gerado passa por lentes condensadoras que reduzem o seu diâmetro e por uma lente objetiva que o focaliza sobre a amostra. Logo acima da lente objetiva existem dois estágios de bobinas eletromagnéticas responsáveis pela varredura do feixe sobre a amostra. Quanto o feixe primário interage com a amostra, os elétrons perdem energia por dispersão e absorção em um volume em forma de gota, conhecido como volume de interação, o qual se estende de menos de 100nm até em torno de 5µm para dentro da superfície da amostra. O tamanho do volume de interação depende da energia dos elétrons, do número atômico da amostra e da densidade da amostra. A troca de energia entre o feixe de elétrons e a amostra resulta na emissão de elétrons e radiação eletromagnética, que é detectada e produz uma imagem.

Para formação da imagem, o fluxo de informação do microscópio para o computador consiste na localização dos pontos de varredura no plano x,y com o conjunto de intensidades correspondentes, originadas pelo detector de elétrons retroespalhados ou pelo detector de elétrons secundários, que estão localizados dentro da câmara de vácuo. Quando a amostra é varrida, a tela do display é varrida simultaneamente com correspondência de posições, utilizando as intensidades dos detectores para cada ponto.

### 2.2.3. Difração de Raios-X

Os Raios-X são gerados quando uma partícula de alta energia cinética é rapidamente desacelerada. O método mais utilizado para produzir raios-x é fazendo com que um elétron de alta energia (gerado no cátodo do tubo catódico) colida com um alvo metálico (ânodo).

Na figura abaixo, tem-se o fenômeno a nível atômico. Quando esse elétron atinge o alvo (I), um elétron da camada K de um átomo do material é liberado na forma de fotoelétron (II), fazendo com que haja uma vacância nessa camada. Para ocupar o espaço deixado por esse elétron, um outro elétron de uma camada mais externa passa à camada K (III), liberando energia na forma de um fóton de raio-x (IV). A energia desse fóton corresponde à diferença de energia entre as duas camadas.

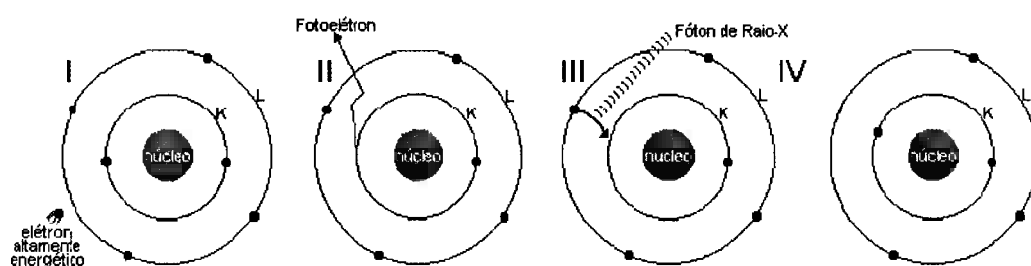


Fig. 3 – Produção de Raios-X

A Espectroscopia Atômica de Raios-X está baseada nas medidas de emissão, absorção, espalhamento, fluorescência e difração da radiação eletromagnética.

O espalhamento dos raios-x pelo ambiente ordenado de um cristal resulta na interferência entre os raios espalhados (construtiva ou destrutiva) porque as distâncias entre os centros espalhadores são da mesma ordem de grandeza que o comprimento da onda da radiação. O resultado é a difração.

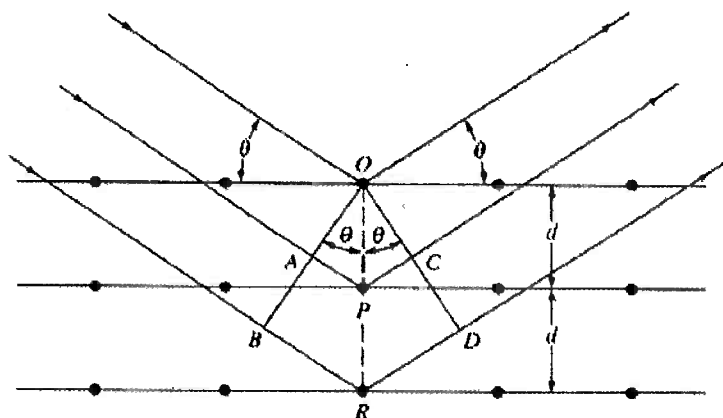


Fig. 4 – Difração de Raios-X por um cristal

Absorção de Raios-X produz íons eletricamente excitados que retornam ao estado fundamental por transições que envolvem elétrons de níveis de energia mais alta. Então, um íon excitado com uma vacância na camada K é produzido quando o chumbo absorve radiação de comprimentos de onda menores que 0,14 Å.

Os métodos cristalográficos permitem determinar as posições relativas de todos os átomos que constituem a molécula (estrutura molecular) e a posição relativa de todas as moléculas na cela unitária do cristal. A primeira é, em grande parte, preservada em solução, e dela dependem as propriedades químicas do material. Da segunda dependem, fundamentalmente, as propriedades físicas. Os cristais que são difratados nos raios-x são formados por milhares de moléculas arranjadas simetricamente e cercadas por água (30-60% do volume total do cristal é água) o que permite a mobilidade das moléculas.

#### 2.2.4. Ensaio de tração

O ensaio de tração consiste em submeter o material a um esforço que tende a alongá-lo até a ruptura. Os esforços ou cargas são medidos na própria máquina de ensaio. No ensaio de tração o corpo é deformado por alongamento, até o momento em que se rompe. Os ensaios de tração permitem conhecer como os materiais reagem aos esforços de tração, quais os limites de tração que suportam e a partir de que momento se rompem.

Com esse tipo de ensaio, pode-se afirmar que praticamente as deformações promovidas no material são uniformemente distribuídas em todo o seu corpo, pelo menos até ser atingida uma carga máxima próxima do final do ensaio e, como é possível fazer com que a carga cresça numa velocidade razoavelmente lenta durante todo o teste, o ensaio de tração permite medir satisfatoriamente a resistência do material. A uniformidade da deformação permite ainda obter medições para a variação dessa deformação em função da tensão aplicada, obtendo-se as curvas de tensão por deformação, tornando possível analisar o comportamento do material ao longo do ensaio.

Uma curva de tensão por deformação típica de um polímero pode ser vista abaixo.

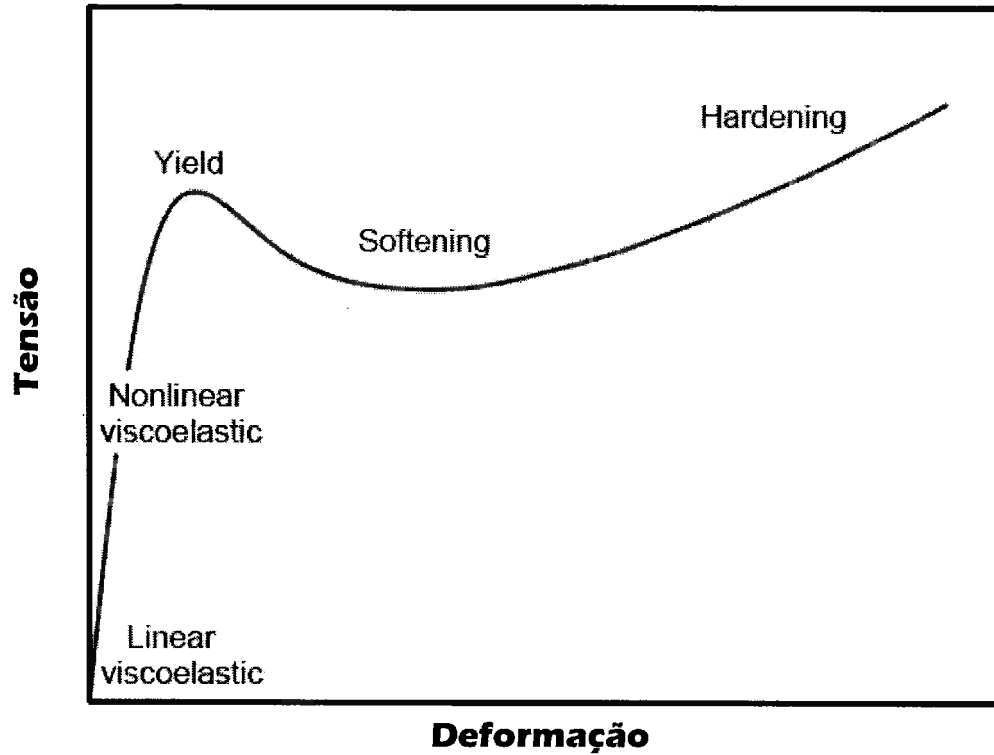


Fig. 5 – Representação esquemática do comportamento de deformação intrínseca de um material polimérico

Nonlinear viscoelastic – região de comportamento elástico

Yield – Limite de Escoamento

Softening – Região de amolecimento

Hardening – Região de encruamento

### 3. Materiais e métodos

O objetivo da experiência consiste em observar as diferenças de propriedades mecânicas geradas pela formação de um nanocompósito de Polipropileno/SiO<sub>2</sub> com diferentes teores de SiO<sub>2</sub> e também comparativamente com as do Polipropileno puro.

As quantidades de SiO<sub>2</sub> escolhidas para a realização das misturas foram de 0,2%; 0,5%; 1,0% e 1,5%.

#### 3.1. Material utilizado

- Polipropileno (PP) granulado
- Sílica + fumed
  - Tamanho de partícula = 0,007µm
  - Área de superfície = 390 ± 40m<sup>2</sup>/g
- Dispersante poli(glicol propilênico) (PPG)

#### 3.2. Preparação e testes mecânicos

Além das quatro composições com teores diferentes de SiO<sub>2</sub>, foi também preparada uma mistura de PP com PPG, mantendo-se a quantidade do dispersante constante (5%) para analisar também o efeito deste nos resultados.

Primeiramente a sílica e o dispersante foram pesados e misturados. A mistura, inicialmente de aparência seca, tornou-se mais viscosa e menos opaca com o constante movimento cisalhante aplicado. A princípio era desejado obter 300g da mistura do PP + PPG + SiO<sub>2</sub>, ou seja, quantidades de sílica de 0,6g; 1,5g; 3,0g e 4,5g. Como a quantidade de sílica era muito pequena, a obtenção dos valores exatos se via muito complicada, portanto chegava-se ao valor mais próximo cuidadosamente conseguido e então se efetuavam os cálculos de PP e PPG necessários para se chegar às composições pré-determinadas. Mesmo com tais dificuldades, todas as

misturas possuíam entre 300g e 320g. Cada uma delas foi devidamente mexida na tentativa de se obter a maior homogeneidade possível.

O próximo passo foi a extrusão das misturas, para se obter um produto uniforme e homogêneo. Devido à presença do dispersante +  $\text{SiO}_2$ , o processo de extrusão encontrou certa dificuldade imprevista, como o escorregamento do material dentro da extrusora devido ao aspecto viscoso atribuído pelo dispersante. Para a conclusão desta etapa foi necessário aplicar uma pressão na entrada de alimentação, forçando o material a passar pelo parafuso e finalmente sair.

O equipamento utilizado foi uma mini-extrusora com temperatura de  $180^\circ\text{C}$  tanto no rotor quanto na saída (Header), com uma rotação variando entre 40 e 50rpm. O resfriamento do material fundido foi feito ao ar. Devido às dificuldades encontradas no processo, apenas uma pequena quantidade foi extrudada, variando entre 50g e 70g cada uma das misturas. Com os produtos obtidos já era possível realizar as análises de DSC e MEV.

Para a análise de difração de raios-x era preciso de uma amostra com certa área de superfície lisa, então foram prensadas pequenas amostras (duas de cada composição). Na prensa, as temperaturas das chapas superiores e inferiores foram de  $188^\circ\text{C}$  igualmente.

Para os ensaios de tração, requeria-se a injeção de corpos de prova. O material alimentado à máquina foi o previamente extrudado. Foram exigidas diferentes temperaturas nos cilindros da injetora para as diferentes composições dos materiais. À medida que se aumentava o teor da sílica, era necessária uma temperatura mais elevada para se atingir a fusão do mesmo. A tabela abaixo mostra a relação do material com as temperaturas utilizadas.

Tabela 1 - Temperaturas de injeção

|                                  | Temperatura do Cilindro<br>(°C) | Temperatura do Molde<br>(°C) |
|----------------------------------|---------------------------------|------------------------------|
| PP                               | 198                             | 40                           |
| PP + PPG                         | 214                             | 51                           |
| PP + PPG + 0,2% SiO <sub>2</sub> | 210                             | 51                           |
| PP + PPG + 0,5% SiO <sub>2</sub> | 235                             | 55                           |
| PP + PPG + 1,0% SiO <sub>2</sub> | 245                             | 55                           |
| PP + PPG + 1,5% SiO <sub>2</sub> | 255                             | 55                           |

Ao todo foram injetados dez corpos de prova (CP) de cada composição, totalizando 60 CPs, com as seguintes dimensões:

- Largura: 3,13mm
- Espessura: 3,24mm
- Comprimento: 14mm

Para o ensaio de tração, utilizou-se uma velocidade de deslocamento de 10mm/min, com uma pré-carga de 0,01%, deslocamento máximo de 120mm e carga máxima permitida de 400N.

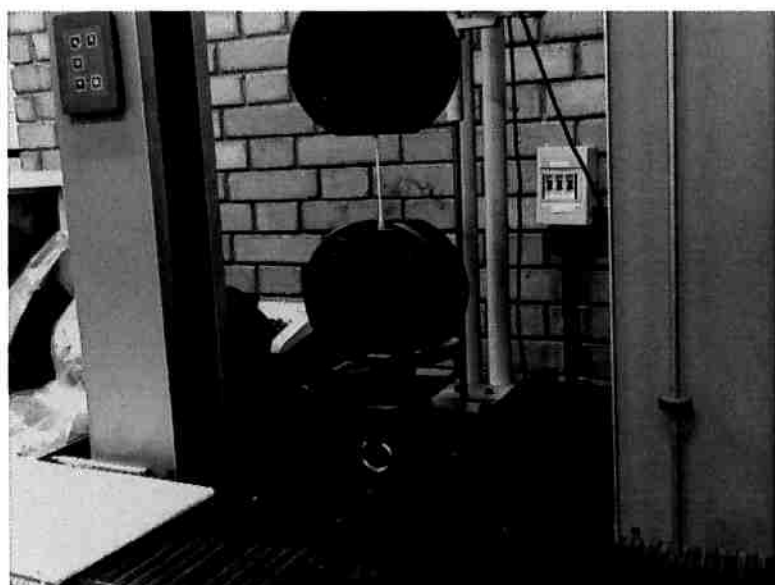


Fig. 6 - Imagem do ensaio de tração sendo executado



Fig. 7 - Imagem do ensaio de tração

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Análises de DSC

A análise de DSC foi realizada a uma taxa de 20°C/min, com temperatura mínima de -50°C e máxima de 200°C e massas de PP; PP+PPG; PP/SiO<sub>2</sub> 0,2%; PP/SiO<sub>2</sub> 0,5%; PP/SiO<sub>2</sub> 1,0% e PP/SiO<sub>2</sub> 1,5% iguais a 14,9mg; 16,1mg; 17,3mg; 14,7mg; 15,4mg e 13,8mg, respectivamente.

Tabela 2 - Resultados da análise DSC

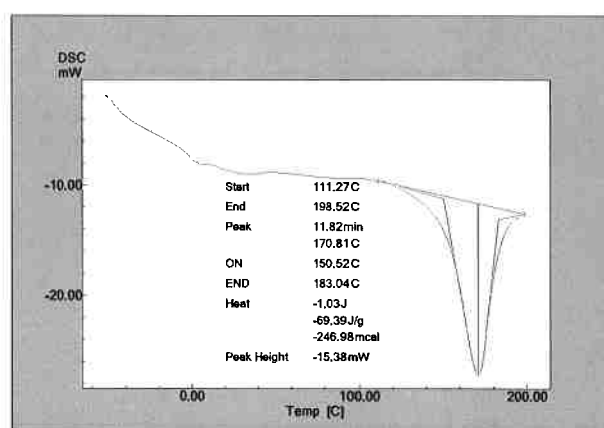
| Amostra                     | Calor de fusão, J/g |       | W <sub>c,x</sub> , % |     |
|-----------------------------|---------------------|-------|----------------------|-----|
|                             | A                   | B     | A                    | B   |
| PP                          | 57.87               | 69.39 | 28%                  | 33% |
| PP+PPG                      | 61.24               | 59.78 | 29%                  | 29% |
| PP+PPG+0,2%SiO <sub>2</sub> | 78.41               | 67.97 | 38%                  | 33% |
| PP+PPG+0,5%SiO <sub>2</sub> | 72.83               | 70.8  | 35%                  | 34% |
| PP+PPG+1,0%SiO <sub>2</sub> | 74.47               | 68.11 | 36%                  | 33% |
| PP+PPG+1,5%SiO <sub>2</sub> | 71.31               | 61.3  | 34%                  | 29% |

Calor de fusão para PP 100% cristalino, J/g = 209 (8)

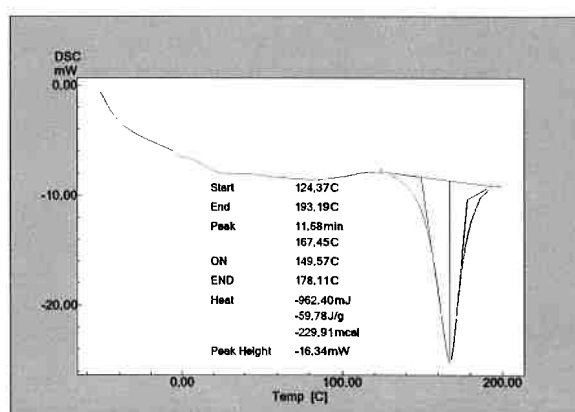
A - 1ª corrida

B - 2ª corrida

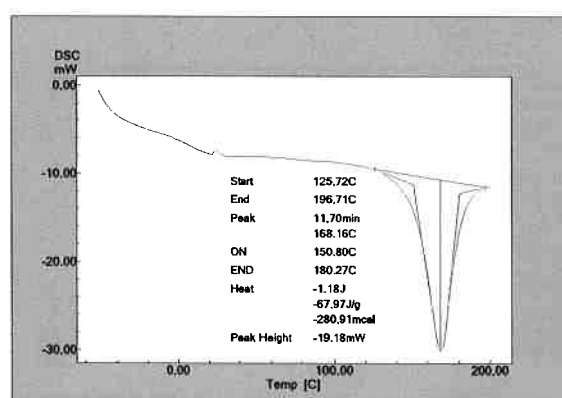
O grau de cristalinidade dos compósitos foi calculado a partir dos gráficos de DSC, usando o calor de fusão para PP 100% cristalino de 209J/g, mencionado na Tabela 2 acima.



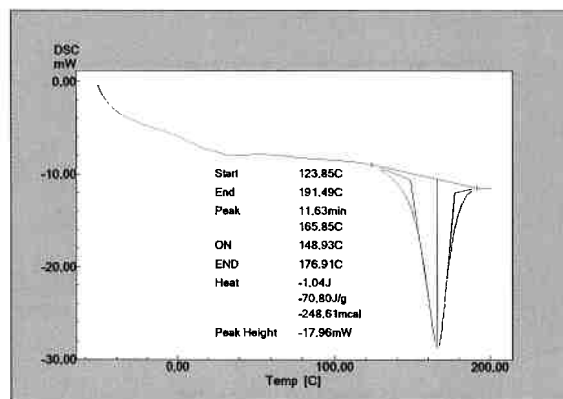
(a)



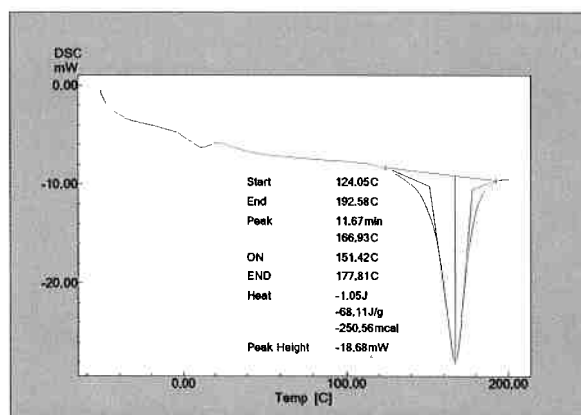
(b)



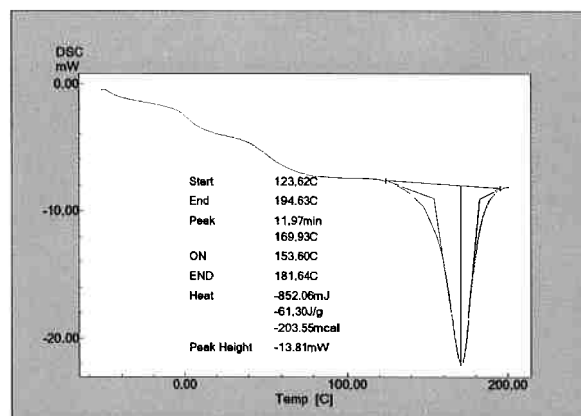
(c)



(d)



(e)



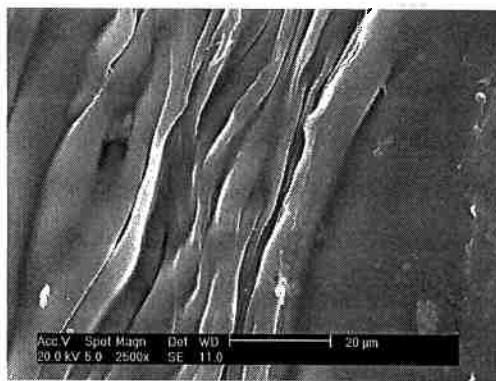
(f)

Fig. 8 – Gráficos de DSC  
(a) PP puro; (b) PP+PPG; (c) PP/SiO<sub>2</sub> 0,2%; (d) PP/SiO<sub>2</sub> 0,5%;  
(e) PP/SiO<sub>2</sub> 1,0%; (f) PP/SiO<sub>2</sub> 1,5%

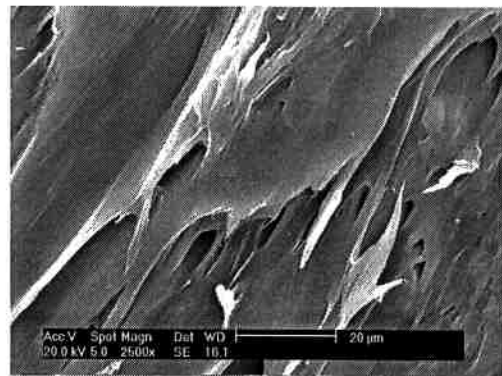
A mudança da temperatura de fusão (do pico e final) para menores valores com a presença da sílica comparativamente com o PP puro pode provavelmente ser atribuída a um decréscimo na espessura lamelar dos cristais poliméricos. A temperatura  $T_1$  (Start) mais elevada do PP adicionado de sílica em comparação com o PP puro talvez justifique a o motivo que necessitou uma maior temperatura do cilindro da mini-injetora para fundir essas amostras.

#### 4.2. Análises de MEV

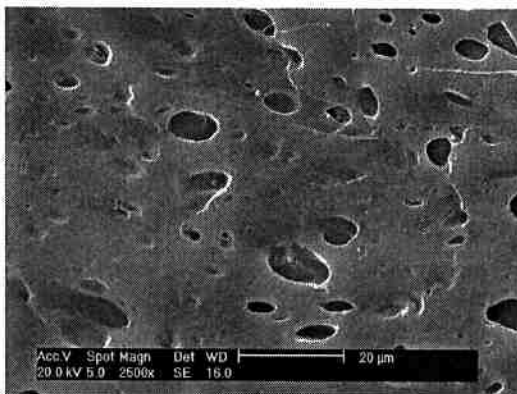
Através das imagens de MEV abaixo, infelizmente não se pode observar conclusivamente a presença da sílica nem tanto a forma de sua dispersão no polipropileno.



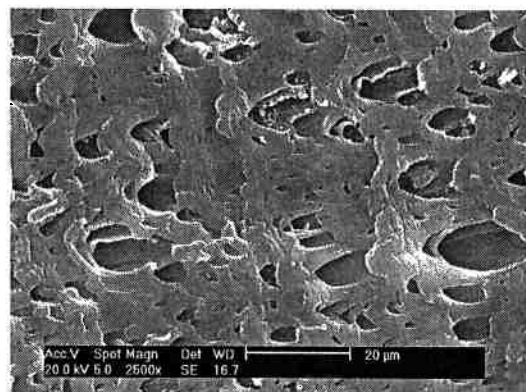
(a)



(b)



(c)



(d)

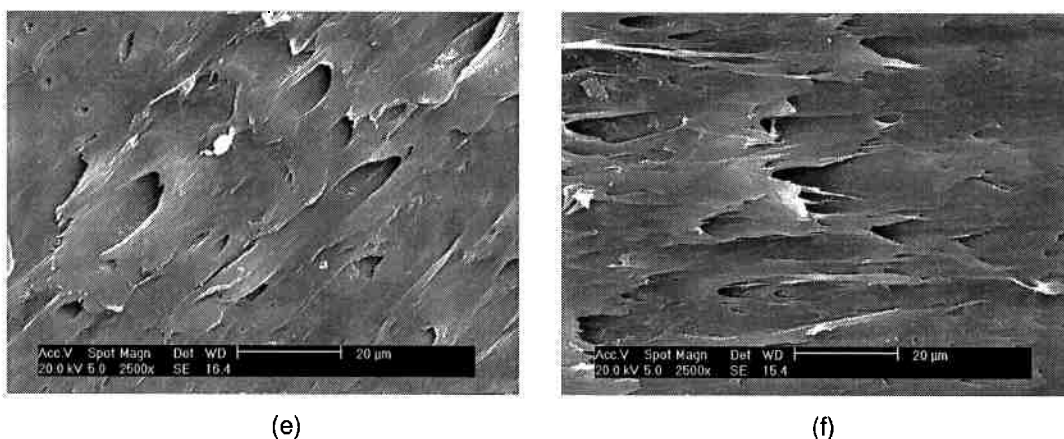
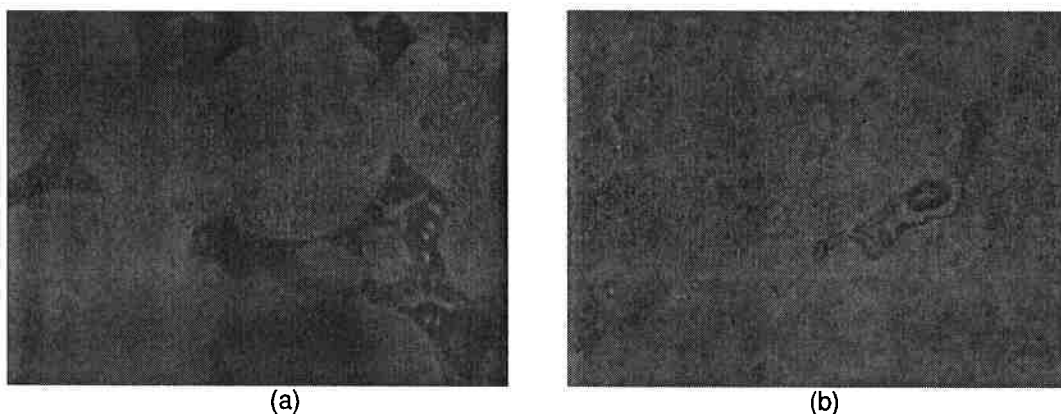


Fig. 9 – Imagens da seção transversal das amostras obtidas em MEV  
 (a) PP; (b) PP+PPG; (c) PP/SiO<sub>2</sub> 0,2%; (d) PP/SiO<sub>2</sub> 0,5%;  
 (e) PP/SiO<sub>2</sub> 1,0%; (f) PP/SiO<sub>2</sub> 1,5%

As figuras 9(a) e 9(b) mostram micrografia MEV de uma superfície fraturada do material extrudado para o polímero puro e com PPG, respectivamente.

Em consequência disso, cogitou-se a hipótese de se observar pedaços das amostras em microscópio óptico, com aumento de 500x, e os resultados foram satisfatórios, como pode ser visto abaixo, notam-se aglomerados de sílica (parte mais escura) na matriz polimérica.



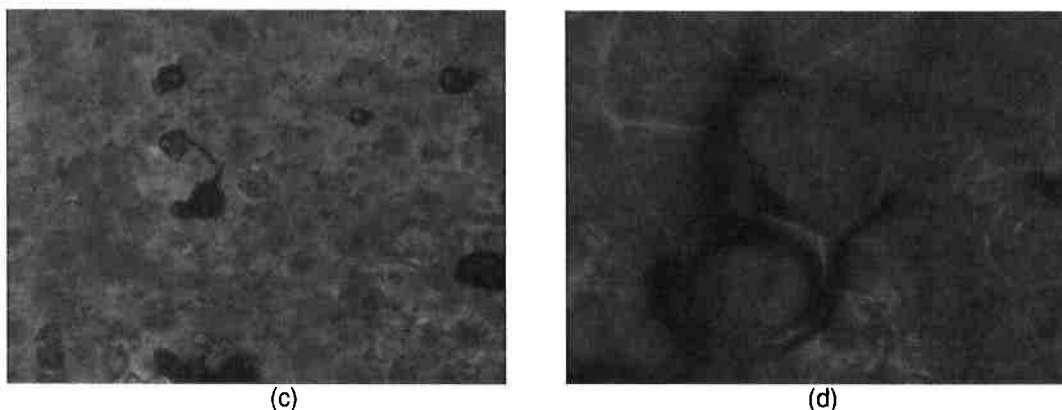
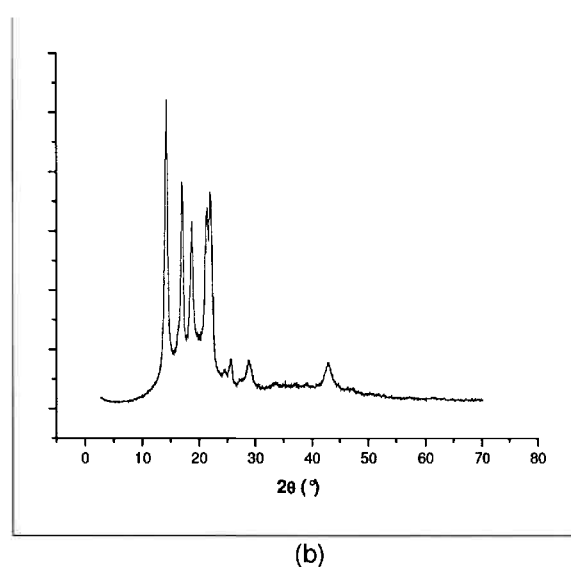
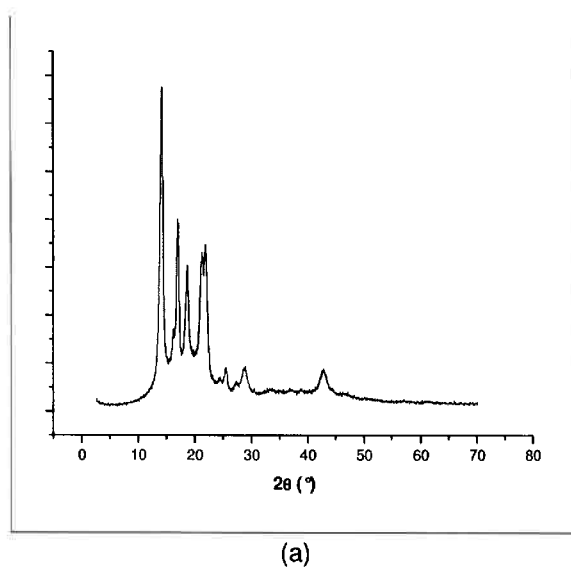
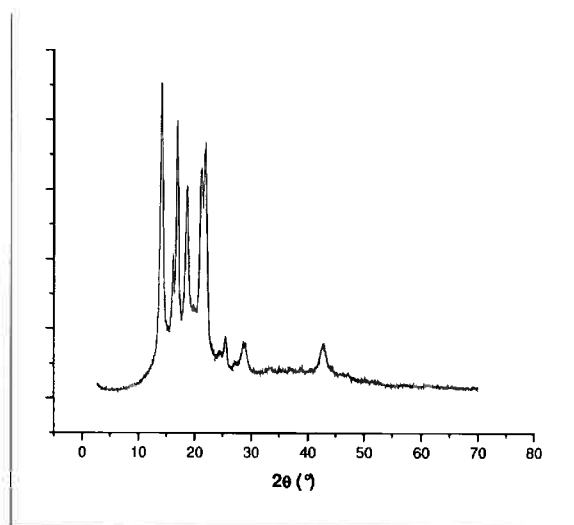


Fig. 10 – (a) PP/SiO<sub>2</sub> 0,2%; (b) PP/SiO<sub>2</sub> 0,5%; (c) PP/SiO<sub>2</sub> 1,0%; (d) PP/SiO<sub>2</sub> 1,5%

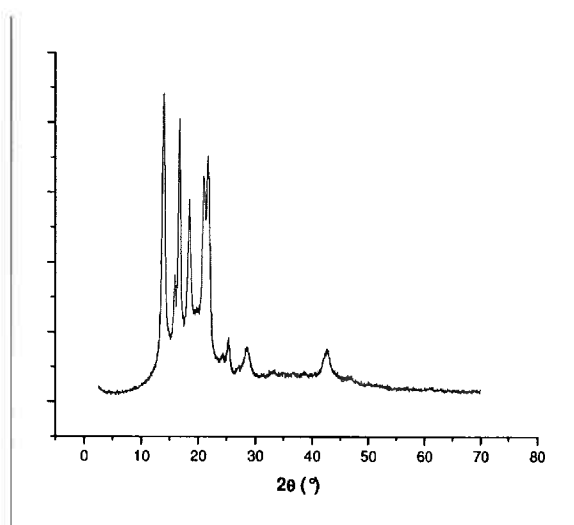
#### 4.3. Análises de Difração de Raios-X

Abaixo se destacam os resultados da análise de difração de raios-x, onde é possível notar os quatro picos característicos para o PP puro (Fig. 11(a)). Com a simples presença do dispersante, nota-se uma relativa aproximação dos três picos secundários ao principal e com a adição de sílica essa aproximação é ainda mais acentuada, que sugestivamente indica um grau de cristalinidade sutilmente diferente, como foi observado com os resultados da análise de DSC.

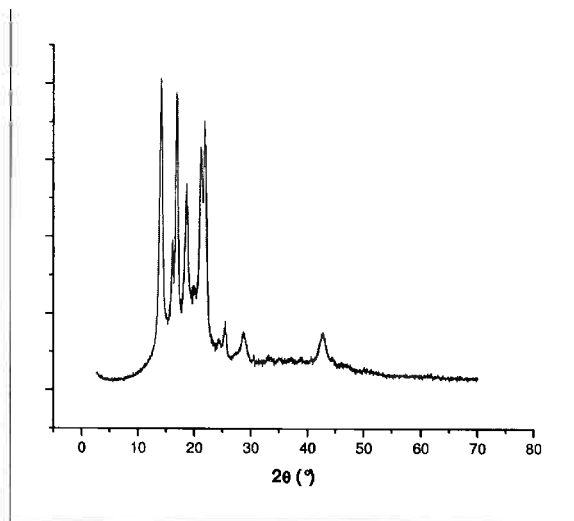




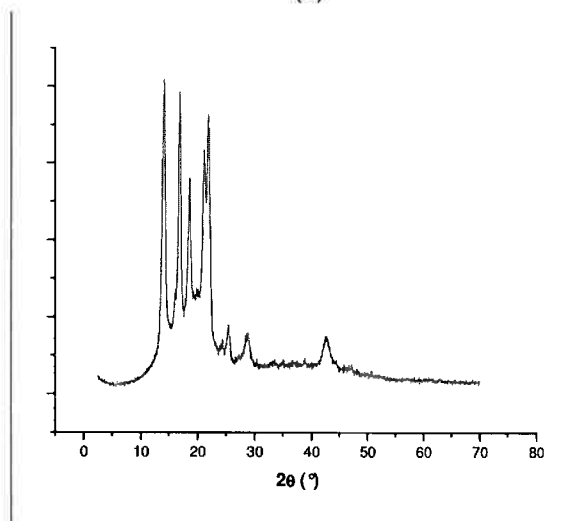
(c)



(d)



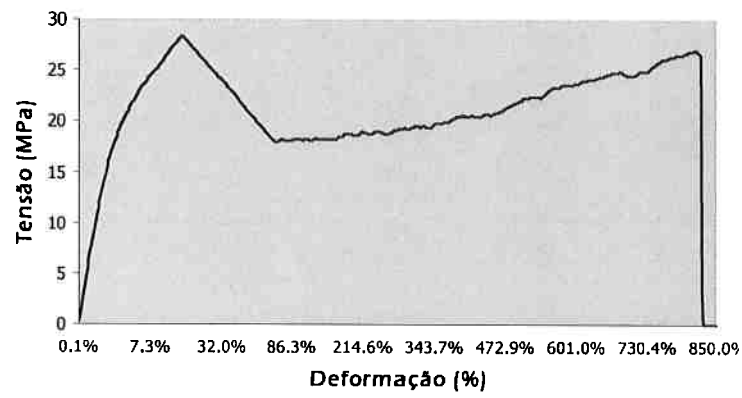
(e)



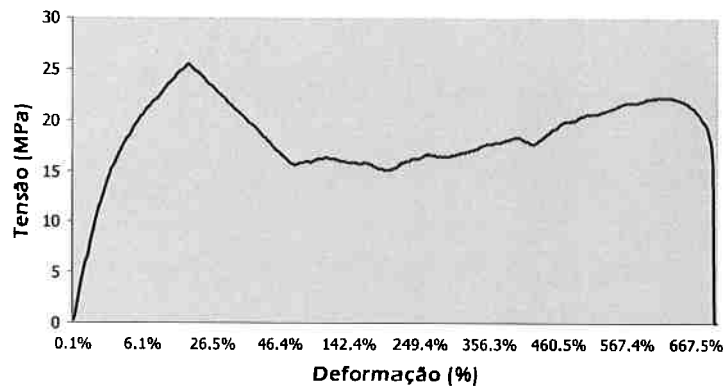
(f)

Fig. 11 – Gráficos de Difração de Raios-X  
(a) PP; (b) PP+PPG; (c) PP/SiO<sub>2</sub> 0,2%; (d) PP/SiO<sub>2</sub> 0,5%; (e) PP/SiO<sub>2</sub> 1,0%; (f) PP/SiO<sub>2</sub> 1,5%

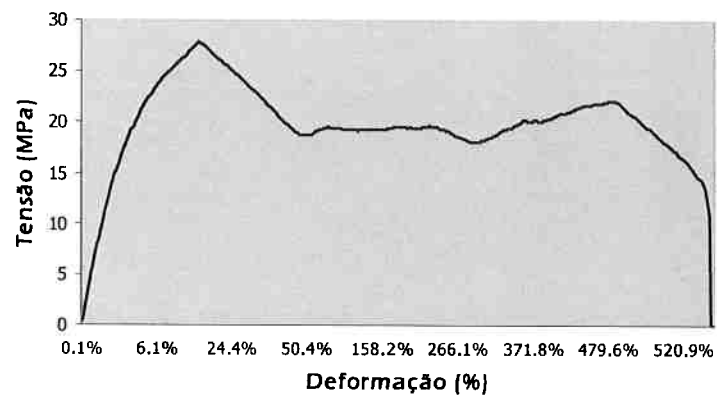
#### 4.4. Análises dos Ensaios de Tração



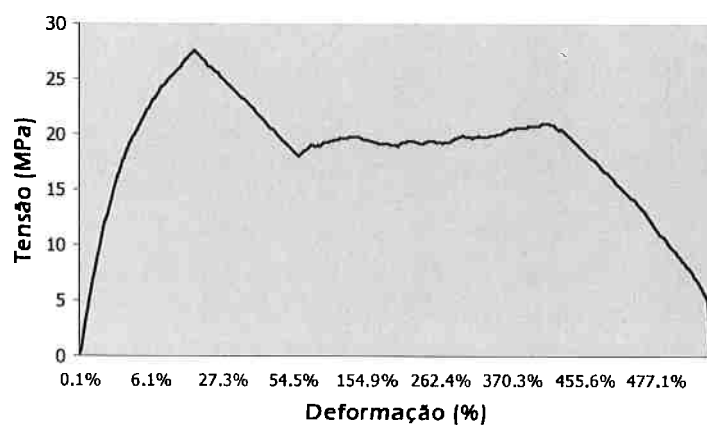
(a)



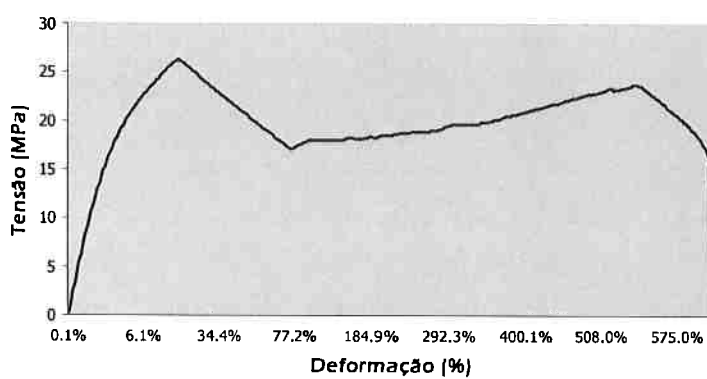
(b)



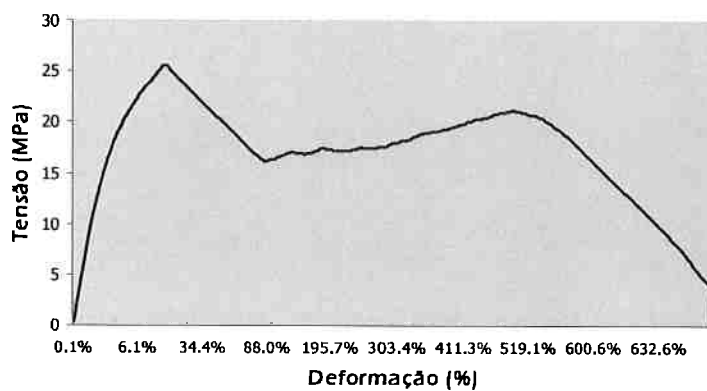
(c)



(d)



(e)



(f)

Fig. 12 – Gráficos de Ensaio de Tração  
(a) PP; (b) PP+PPG; (c) PP/SiO<sub>2</sub> 0,2%; (d) PP/SiO<sub>2</sub> 0,5%; (e) PP/SiO<sub>2</sub> 1,0%; (f) PP/SiO<sub>2</sub> 1,5%

Foram realizados cinco ensaios de tração de cada amostra, sendo representado um gráfico de cada uma delas (Fig. 12), que mostrou ser o mais repetitivo dos resultados. Com os valores, alguns valores de propriedades

mecânicas puderam ser calculados e estão exibidos na Tabela 3. Percebe-se que pouco se pode concluir com os resultados dos ensaios, o que talvez se justifique pelo polipropileno apresentar aumento considerável de limite de escoamento a porcentagens  $\text{SiO}_2$  em massa de 6 a 12% [7].

Tabela 3 - Propriedades mecânicas das amostras

| Amostra                    | Módulo de Elasticidade<br>(GPa) | Limite de Escoamento<br>(MPa) |
|----------------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| PP                         | 1.2                             | 28.3                          |
| PP+PPG                     | 1.0                             | 25.5                          |
| PP+PPG+0,2% $\text{SiO}_2$ | 1.2                             | 27.8                          |
| PP+PPG+0,5% $\text{SiO}_2$ | 1.1                             | 27.5                          |
| PP+PPG+1,0% $\text{SiO}_2$ | 1.1                             | 26.3                          |
| PP+PPG+1,5% $\text{SiO}_2$ | 1.2                             | 25.6                          |

Nota-se decaimento do limite de escoamento já na presença do dispersante, que volta a oscilar na adição de sílica, porém ainda com valores menores que para o PP puro.

## 5. Conclusões

A influência de nanopartículas de sílica no PP foi estudada usando-se diferentes teores em massa de  $\text{SiO}_2$ . Como base para comparação, utilizou-se o PP puro e também o PP adicionado do dispersante poli(glicol propilênico) PPG, na mesma quantidade em que era misturado nas amostras com sílica.

O principal objetivo era analisar as possíveis melhorias de propriedade mecânica devido à presença desse material formando o nanocompósito. Algumas análises como DSC, MEV e Difração de Raios-X foram conduzidas para validar os resultados, assim como os ensaios de tração realizados.

Os resultados da análise de DSC indica uma alteração de cristalinidade devido à adição tanto da sílica quanto do dispersante, mas novamente não nos leva a um encadeamento lógico entre os teores de  $\text{SiO}_2$  utilizados.

A Difração de Raios-X nos proporciona algo parecido, no sentido em que mostra uma sutil alteração de cristalinidade entre o PP puro do resto das amostras, não nos levando a afirmações mais significativas.

Os ensaios de tração, mesmo tendo sido conduzido com várias amostras de cada uma das composições (PP puro, PP + dispersante etc.) nos mostra mínima alteração no módulo de elasticidade e pouca segurança em afirmar uma ligação entre a diferença de limite de escoamento e a sílica presente.

O MEV não forneceu imagens úteis para concluir a interação entre o nanomaterial e a matriz polimérica, ficando aqui uma sugestão de uma outra análise de uma amostra melhor preparada e/ou com um aumento maior, onde seja possível observar a dispersão da sílica, para que a partir daí, com a combinação de resultados e um encadeamento lógico embasado, torne-se possível concluir afirmativamente a melhoria de propriedade mecânica do nanocompósito.

Portanto, conclui-se, finalmente, que nenhuma das análises forneceu valores de resultados que tornasse possível dizer seguramente o avanço das propriedades mecânicas devido à presença de  $\text{SiO}_2$ , sob qualquer teor, apenas indicações de diferenças como temperatura de fusão e cristalinidade; embora

tenha sido comprovada a presença da mesma pela microscopia óptica em aglomerados. Da mesma maneira ocorreu com o ensaio de tração.

## 6. Referências bibliográficas

- [1] Klompen, Edwin T.J., *Mechanical properties of solid polymers: constitutive modelling of long and short term behaviour*, Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2005.
- [2] Koch, Carl C., *Nanostructured Materials Processing, Properties and Applications*
- [3] Edelstein, A.S., Cammarata, R.C., *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications* (1996)
- [4] Morton-Jones, D.H., *Polymer Processing* (1989)
- [5] Instituto de Física, USP, <http://fap01.if.usp.br/~lff/mev.html>, Laboratório de Filmes Finos
- [6] Maia, Allan R.S., <http://nugen.uece.br/arquivos/pdf> Núcleo de Genômica e Bioinformática (NUGEN)
- [7] Sumita, M., Shizuma, T., Misasaka, K. e Ishikawa, K., *J. Macromol. Sci. Phys.* (1983)
- [8] Marinelli, A.L., Bretas, R.E., *Appl. Polym. Sci* (2003)
- [9] Berlin, A.A., Volfson, S.A., Enikolopian, N.S., Negmatov, S.S., *Principles of polymer composites* (Spring-Verlag Heilderberg, 1986)
- [10] Cowie, J.M.G., *Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials* (1991)
- [11] Gächter, R. and Müller, H., *Plastics Additives Handbook, Stabilizers, Processing Aids, Plasticizers, Fillers, Reinforcements, Colorants for Thermoplastics* (1990)
- [12] Crompton, T.R., *Polymer Reference Book* (2006)

[13] Cao, G., *Nanostructured & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications* (2004)

[14] Brandrup, J., Immergut, E.H., Grulke, E.A., Abe, A., Bloch, D.R., *Polymer Handbook* (2003)

[15] Ram, A., *Fundamentals of Polymer Engineering* (1997)

[16] Agassant, J.F., *Polymer Processing: Principles and Modeling* (1991)

[17] Goddard, W.A., Brenner, D.W., Lyshevski, S.E., *Handbook of Nanoscience, Engineering, and Technology* (2003)