

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**  
**COORDENADORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS**

**PROCESSAMENTO REATIVO**  
**DE NANOCOMPÓSITOS *i*PP-POSS**

**SERGIO GRANIERO ECHEVERRIGARAY**

**Caxias do Sul**

**2009**

**SERGIO GRANIERO ECHEVERRIGARAY**

**PROCESSAMENTO REATIVO  
DE NANOCOMPÓSITOS *i*PP-POSS**

Dissertação submetida à Universidade de Caxias do Sul como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Robinson Carlos Dudley Cruz, Dr-Ing.

Co-Orientador: Prof. Ricardo Vinícius Bof de Oliveira, Dr.

Caxias do Sul

Junho de 2009

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Universidade de Caxias do Sul  
UCS - BICE - Processamento Técnico

E18p Echeverrigaray, Sergio Graniero  
Processamento reativo de nanocompósitos iPP-POSS / Sergio  
Graniero Echeverrigaray. 2009.  
140 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul,  
Programa de Pós-Graduação em Materiais, 2009.  
“Orientação: Prof. Dr. Robinson Carlos Dudley Cruz e Prof.  
Dr. Ricardo Vinícius Bof de Oliveira”

1. Nanocompósitos. 2. Silsesquioxano poliédrico oligomérico  
(POSS). 3. Polímeros híbridos. 4. Viscoelasticidade. 5. Teste dos  
materiais. I. Título

CDU : 678.03-022.532

Índice para catálogo sistemático:

1. Nanocompósitos	678.03-022.532
2. Silsesquioxano poliédrico oligomérico (POSS)	620
3. Polímeros híbridos	678.7
4. Viscoelasticidade	544.236.4
5. Teste dos materiais	620.1

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária  
Kátia Stefani – CRB 10/1683

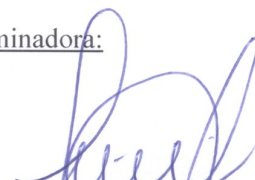
**“Processamento reativo de nanocompósitos iPP-POSS”.**

Sergio Graniero Echeverrigaray

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento e Simulação de Materiais.

Caxias do Sul, 22 de junho de 2009

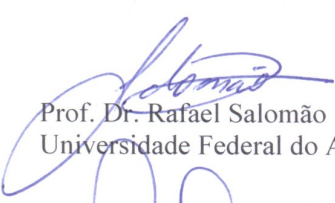
Banca Examinadora:



Prof. Dr.-Ing. Robinson Carlos Dudley Cruz (orientador)  
Universidade de Caxias do Sul



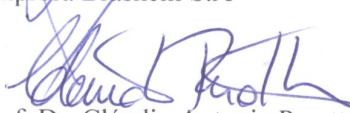
Prof. Dr. Ricardo Vinicius Bof de Oliveira (co-orientador)  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul



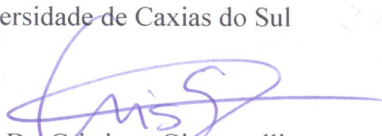
Prof. Dr. Rafael Salomão  
Universidade Federal do ABC



Dr. Mauro Alfredo Soto Oviedo  
Empresa Braskem S.A



Prof. Dr. Cláudio Antonio Perottoni  
Universidade de Caxias do Sul



Prof. Dr. Cristiano Giacomelli  
Universidade de Caxias do Sul

Dedicado a minha família.

*“Join me, and together we can rule the galaxy.”*

*Darth Vader*

## AGRADECIMENTOS

À minha mãe por tudo.

Ao meu pai pelo apoio sempre, além do exemplo e incentivo na vida acadêmica.

Ao professor e amigo Robinson C. D. Cruz pela orientação científica e pessoal, amizade, dedicação, paciência e tempo despendido a realização deste projeto. Sem o qual este trabalho nunca haveria sido realizado.

Ao professor e “pai” Ricardo V. B. de Oliveira por me acalmar nos momentos de tensão com um “-*Não da nada...*”, por todas as aulas de química, discussões filosóficas e ter sempre um cantinho em sua casa para me receber.

À “mãe” Rosane M. Soares pelo acolhimento, papos sérios sobre o futuro na vida acadêmica e parceria nos momentos de *relax*.

Ao professor Leonardo Canto pelo apoio e colaboração.

À Carolina F. P. Oliveira pelo amor, carinho, paciência, dedicação...

Aos meus irmãos pela compreensão.

Aos amigos e colegas: Alan Kauling, Arthur Susin, Cesar Agozzoli, Cíntia, Larissa, Luciane Calabria, Margarida Henz, Otávio Bianchi, Raquel Milani, Rudinei Fiorio e Tatiana Weber, pela contribuição, amizade e atenção indispensáveis.

À família *rocker*: Aline, Ana Lee, Batista, Cesar, Charles, Dali, Dani, Diego, Fran, Fred, Godi, Juli, Lú, Luís Paulo, Miri, Muri, Nani, Oliveira, Rochele, Silvio, Titi e Xânxere, pela compreensão nos momentos de ausência e imensa amizade de sempre.

Ao Toninho por sempre cobrar minha presença e acreditar em mim como poucos.

À banca examinadora pela enorme contribuição neste trabalho.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste.

Muito obrigado!

## RESUMO

Os modos de interação de silsesquioxano poliédrico oligomérico (POSS) de gaiolas fechadas com distintos grupos funcionais foram avaliados na nanoestruturação de polipropileno isotático (*iPP*) *via* processamento reativo. Analisaram-se POSS com grupos substituintes isobutila, alila e vinila em concentrações de 0,5, 1, 2 e 5% m misturados a *iPP* fundido utilizando peróxido de dicumila (DCP) como iniciador.

Na caracterização dos nanocompósitos foram utilizadas diversas técnicas. A morfologia foi avaliada através de cromatografia por exclusão de tamanho, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, microscopia de transmissão e difração de raios X. O comportamento viscoelástico dos materiais no estado fundido foi medido por reologia oscilatória e no estado sólido por análises dinâmico-mecânicas. As transições térmicas foram levantadas tanto por análises dinâmico-mecânicas como por calorimetria diferencial de varredura.

Modificações morfológicas e viscoelásticas importantes foram observadas para os nanocompósitos em dependência do tipo e teor de POSS empregado. A adição do Octaisobutil-POSS (OI) sugere ação estabilizante radicalar e lubrificante para este POSS. Os efeitos da incorporação do Alilisobutil-POSS (AL) indicam que este atuou como agente plastificante em função da concentração. Com Octavinil-POSS (OV) os nanocompósitos parecem adquirir estrutura ramificada ou interligada em dependência da concentração. A ativação radicalar promovida pelo DCP mostrou-se fundamental na enxertia de alguns POSS.

Assim, a forma e intensidade das interações entre nanocargas e matriz foram definidas pelos grupos funcionais e concentração dos POSS. Alterações observadas na morfologia, propriedades térmicas e viscoelásticas são resultantes dessas formas e graus de interação. Deste modo, foi possível propor mecanismos de interação e arranjos morfológicos entre *iPP*, DCP e POSS pela avaliação do conjunto de resultados obtidos.

**Palavras-chave:** Nanocompósitos, processamento reativo, polímeros híbridos, silsesquioxano poliédrico oligomérico, polipropileno isotático, peróxido de dicumila, viscoelasticidade, morfologia.



## ABSTRACT

The interaction modes of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) of closed cages with distinct functional groups were evaluated on isotactic polypropylene (*i*PP) nanostructuration *via* reactive processing. POSS were analyzed with isobutyl, allyl and vinyl substituent groups in concentrations of 0.5, 1, 2 and 5m% mixed with melting *i*PP using dicumil peroxide (DCP) as initializer.

Several techniques were used to characterize the nanocomposites. The morphology was evaluated through size exclusion chromatography, Fourier transformed infrared spectroscopy, transmission electron microscopy and X-ray diffraction. The samples viscoelastic behavior in melting state was measured by oscillatory rheometry and in solid state by dynamic mechanical analysis. The thermal transitions were obtained through dynamic mechanical analysis and differential scanning calorimetry.

Important morphology and viscoelastic modifications were observed in nanocomposites by dependency on the type and content of POSS used. The addition of OctaIsobutyl-POSS (OI) suggests lubricant and radicalar stabilizing action for this POSS. The AllylIsobutyl-POSS (AL) incorporation effects indicate that this one acted as plasticizing agent in function of concentration. With OctaVinyl-POSS (OV), the nanocomposites seem to acquire ramified or interlinked structure in dependency on concentration. The radicalar activation promoted by DCP was decisive in the grafting efficiency for some POSS.

Therefore, the mode and the interaction intensity between nanoparticles and polymeric matrix were defined by functional groups and POSS concentration. Changes observed in morphology, thermal and viscoelastic properties as in solid state as in melting state are results of these modes and interaction degrees. It was possible to propose interaction mechanisms and morphology arrangements among *i*PP, DCP and POSS by evaluation of the obtained results as a whole.

**Key-words:** Nanocomposites, reactive processing, hybrid polymers, polyhedral oligomeric silsesquioxane, isotactic polypropylene, dicumil peroxide, viscoelasticity, morphology.

## SUMÁRIO

	Página
<b>INTRODUÇÃO</b> _____	1
<b>CAPÍTULO II</b>	
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA _____	3
<b>CAPÍTULO III</b>	
3 OBJETIVOS _____	12
3.1 OBJETIVO GERAL _____	12
3.1.1 Objetivos Específicos _____	12
<b>CAPÍTULO IV</b>	
4 MATERIAIS E MÉTODOS _____	13
4.1 MATERIAIS _____	13
4.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS _____	15
4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO _____	16
4.3.1 Cromatografia por Exclusão de Tamanho _____	16
4.3.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier__	18
4.3.3 Reometria Oscilatória _____	18
4.3.4 Calorimetria Diferencial de Varredura _____	20
4.3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão _____	21
4.3.6 Difratomia de Raios X _____	21
4.3.7 Análise Dinâmico-Mecânica _____	23
<b>CAPÍTULO V</b>	
5 RESULTADO E DISCUSSÕES _____	25
5.1 EFEITO DO PROCESSAMENTO E DO PERÓXIDO DE DICUMILA SOBRE O POLIPROPILENO ISOTÁTICO _____	25
5.1.1 Cromatografia por Exclusão de Tamanho _____	25
5.1.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier__	26
5.1.3 Reometria Oscilatória _____	27
5.1.4 Calorimetria Diferencial de Varredura _____	29
5.1.5 Difratomia de Raios X _____	29
	vii

5.1.6	Análise Dinâmico-Mecânica_____	30
5.1.7	Discussão_____	32
5.2	EFEITO DO OCTAISOBUTIL-POSS SOBRE O POLIPROPILENO ISOTÁTICO POR PROCESSAMENTO REATIVO_____	41
5.2.1	Cromatografia por Exclusão de Tamanho_____	41
5.2.2	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier__	41
5.2.3	Reometria Oscilatória _____	42
5.2.4	Calorimetria Diferencial de Varredura _____	44
5.2.5	Difratometria de Raios X _____	44
5.2.6	Análise Dinâmico-Mecânica_____	45
5.2.7	Microscopia Eletrônica de Transmissão_____	47
5.2.8	Discussão_____	48
5.3	EFEITO DO ALILISOBUTIL-POSS SOBRE O POLIPROPILENO ISOTÁTICO POR PROCESSAMENTO REATIVO_____	56
5.3.1	Cromatografia por Exclusão de Tamanho_____	56
5.3.2	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier__	56
5.3.3	Reometria Oscilatória _____	58
5.3.4	Calorimetria Diferencial de Varredura _____	59
5.3.5	Difratometria de Raios X _____	60
5.3.6	Análise Dinâmico-Mecânica_____	61
5.3.7	Microscopia Eletrônica de Transmissão_____	62
5.3.8	Discussão_____	63
5.4	EFEITO DO OCTAVINIL-POSS SOBRE O POLIPROPILENO ISOTÁTICO POR PROCESSAMENTO REATIVO_____	71
5.4.1	Cromatografia por Exclusão de Tamanho_____	71
5.4.2	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier__	72
5.4.3	Reometria Oscilatória _____	72
5.4.4	Calorimetria Diferencial de Varredura _____	74
5.4.5	Difratometria de Raios X _____	74
5.4.6	Análise Dinâmico-Mecânica_____	75
5.4.7	Microscopia Eletrônica de Transmissão_____	77

5.4.8 Discussão	78
<b>CAPÍTULO VI</b>	
6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	86
6.1 CONCLUSÕES	86
6.2 PERSPECTIVAS	90
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	92
<b>ANEXOS</b>	
Anexo I – Ajuste Matemático dos Difrátogramas de Raios X	97

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- % – Percentual, Percentual mássico
- AL – Alilisobutil-POSS
- ATR – Reflectância total atenuada
- BR – Nanocompósitos sem peróxido de dicumila
- DCP – Peróxido de dicumila
- DMA – Análise dinâmico-mecânica
- DSC – Calorimetria exploratória diferencial
- DV – Detector viscométrico
- $E'$  – Módulo elástico
- $E''$  – Módulo viscoso
- $E^*$  – Módulo complexo
- $G'$  – Módulo elástico para ensaios oscilatórios
- $G''$  – Módulo viscoso para ensaios oscilatórios
- $G^*$  – Módulo complexo para ensaios oscilatórios
- H – Entalpia
- HDPE – Polietileno de alta densidade
- iPP – Polipropileno isotático
- IR – Infravermelho
- $M_n$  – Massa molar média
- $M_w$  – Massa molar média ponderal
- OI – Octaisobutil-POSS
- OV – Octavinil-POSS
- PEG – Poli(etileno glicol)
- PP – Polipropileno
- POSS – Silsesquioxano poliédrico oligomérico
- $R\bullet$  – Radical metila
- RI – Índice de refração
- $RO\bullet$  – Radical metil fenil cetona
- SEC – Cromatografia por exclusão de tamanho

SEM – Microscopia eletrônica de varredura  
TBPB – Perbenzoato de tert-butila  
TEM – Microscopia eletrônica de transmissão  
 $T_c$  – Temperatura de cristalização  
 $T_{c\text{endset}}$  – Temperatura final de cristalização  
 $T_{c\text{onset}}$  – Temperatura inicial de cristalização  
 $T_g$  – Temperatura de transição vítrea  
 $T_m$  – Temperatura de fusão  
 $T_{m\text{endset}}$  – Temperatura final de fusão  
 $T_{m\text{onset}}$  – Temperatura inicial de fusão  
 $t_{\text{relax}}$  – Tempo de relaxação  
 $T_{\alpha}^*$  – Temperatura onde ocorre o deslizamento entre cristais  
 $X_{c_c}$  – Grau de cristalinidade pela entalpia de cristalização  
 $X_{c_m}$  – Grau de cristalinidade pela entalpia de fusão  
XRD – Difração de raios X  
 $\Delta$  – Taxa de variação  
 $\Delta H_c$  – Entalpia de cristalização  
 $\Delta H_m$  – Entalpia de fusão  
 $\gamma$  – Deformação  
 $\eta$  – Viscosidade  
 $\eta^*$  – Viscosidade complexa  
 $\eta_0^*$  – Viscosidade complexa para frequência angular tendendo a zero  
 $\eta_{\infty}^*$  – Viscosidade complexa para frequência angular tendendo a infinito  
 $\lambda$  – Comprimento de onda  
 $\tau$  – Tensão de cisalhamento  
 $\tau_c$  – Tensão de cisalhamento crítica  
 $\omega$  – Frequência angular  
 $\omega_c$  – Frequência angular crítica

## LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 – Fórmula estrutural do polipropileno _____	3
Figura 2 – Mecanismo da decomposição do DCP pela ação da temperatura _____	5
Figura 3 – Relação esquemática de propriedades entre materiais orgânicos, inorgânicos e híbridos _____	6
Figura 4 – Tipos de estruturas dos silsesquioxanos: (a) aleatória, (b) em escada, (c-e) em gaiola (os termos $T_8$ , $T_{10}$ e $T_{12}$ referem-se ao número de átomos de silício na gaiola) e (f) gaiola parcial _____	7
Figura 5 – Esquema da estrutura geral do POSS $(\text{SiO}_{1,5})\text{R}_7\text{X}$ _____	8
Figura 6 – Representação esquemática das cadeias (a) isotáticas, (b) sindiotática e (c) atática do <i>i</i> PP _____	14
Figura 7 – Representação da cadeia helicoidal de <i>i</i> PP _____	14
Figura 8 – Fórmula estrutural das nanocargas: (a) OI, (b) AL e (c) OV _____	14
Figura 9 – Esquema teórico do comportamento do torque em função do tempo na câmara de mistura _____	15
Figura 10 – Curva teórica da distribuição de massa molar mostrando as média $M_n$ e $M_w$ _____	17
Figura 11 – Espectro de XRD de um <i>i</i> PP padrão ilustrando: (a) reflexões de Bragg, (b) fração amorfa com área $A_a$ , e (c) a linha de base real _____	22
Figura 12 – Espectro de Infravermelho para os <i>i</i> PP com número de onda entre 1800 e 400 $\text{cm}^{-1}$ _____	26
Figura 13 – (a) Viscosidade complexa e (b) módulos de armazenamento e perda dos sistemas <i>i</i> PP em função da frequência angular _____	28
Figura 14– Difratoograma de raios X para <i>i</i> PP Puro e <i>i</i> PP DCP em função do ângulo $2\theta$ _____	30
Figura 15 – Comportamento do (a) módulo de armazenamento e perda e (b) $\tan\delta$ em dependência da temperatura para os <i>i</i> PP _____	31
Figura 16 – Mecanismo das reações de degradação do DCP _____	32
Figura 17 – Mecanismo das reações de degradação entre <i>i</i> PP e DCP _____	33

Figura 18 – Mecanismo das possíveis reações entre os radicais formados na degradação do DCP e as cadeias de <i>iPP</i>	34
Figura 19 – Dependência da $\eta_0^*$ em função da massa molar para os sistemas <i>iPP</i>	35
Figura 20 – Ângulo de fase ( $\delta$ ) dos sistemas <i>iPP</i> em função da frequência angular	37
Figura 21 – Espectro de infravermelho dos sistemas OI DCP	42
Figura 22 – (a) Viscosidade complexa e (b) módulos de armazenamento e perda dos sistemas OI DCP em dependência da frequência angular	43
Figura 23 – Difratoograma de raios X dos sistemas OI DCP em função do ângulo $2\theta$	45
Figura 24 – Comportamento do (a) módulo de armazenamento e perda e (b) $\tan\delta$ em função da temperatura para dos sistemas OI DCP	46
Figura 25 – Micrografias de transmissão do sistema OI 2% DCP, com magnificação de (a) 200k e (b) 20k	47
Figura 26 – Representação do mecanismo de estabilização dos radicais formados durante o processamento reativo do <i>iPP</i> pela presença do OI	48
Figura 27 – $\delta$ dos sistemas OI DCP em dependência da frequência angular	50
Figura 28 – Temperaturas de fusão e cristalização por DSC em função da concentração para os sistemas OI DCP	51
Figura 29 – Módulo complexo em dependência da (a) temperatura e (b) concentração de OI	53
Figura 30 – Espectros de infravermelho dos sistemas AL DCP	57
Figura 31 – (a) Viscosidade complexa e (b) módulos de armazenamento e perda dos sistemas AL DCP em dependência da frequência angular	58
Figura 32 – Difratoograma de raios X dos sistemas AL DCP em dependência do ângulo $2\theta$	60
Figura 33 – Comportamento do (a) módulo de armazenamento e perda e (b) $\tan\delta$ em função da temperatura para os sistemas AL DCP	61
Figura 34 – Micrografias de transmissão do sistema AL 2% DCP, com magnificação de (a) 200k e (b) 20k	63
Figura 35 – Representação do mecanismo de estabilização dos radicais formados durante o processamento reativo do <i>iPP</i> pela presença do AL	64
Figura 36 – $\delta$ dos sistemas AL DCP em dependência da frequência angular	65
Figura 37 – Temperaturas de fusão e cristalização por DSC em função da concentração do AL	67



Figura 38 – Módulo complexo em dependência da (a) temperatura e (b) concentração de AL _____	70
Figura 39 – Espectros de FTIR dos sistemas OV DCP _____	72
Figura 40 – (a) Viscosidade complexa e (b) módulos de armazenamento e perda dos sistemas OV DCP em dependência da frequência angular _____	73
Figura 41 – Difratoograma de Raios X dos sistemas OV DCP em função do ângulo $2\theta$ _____	75
Figura 42 – Comportamento do (a) $E'$ e $E''$ e (b) $\tan\delta$ em função da temperatura para os sistemas <i>i</i> PP DCP contendo OV _____	76
Figura 43 – Micrografias de transmissão do sistema OV DCP com 2% de POSS, magnificação de (a) 20k e (b) 200k _____	77
Figura 44 – Representação do mecanismo de estabilização dos radicais formados durante o processamento reativo do <i>i</i> PP pela presença do OV _____	79
Figura 45 – $\delta$ dos sistemas OV DCP em dependência da frequência angular _____	81
Figura 46 – Temperaturas de fusão e cristalização por DSC em função da concentração para os sistemas OV DCP _____	82
Figura 47 – Módulo complexo em dependência da (a) temperatura e (b) concentração para os sistemas OV DCP _____	85

## LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1 – Condições de análise de SEC para os sistemas em estudo _____	17
Tabela 2 – Dados cristalográficos e modificações do polipropileno isotático _____	23
Tabela 3 – Variação da massa molecular resultante do processamento dos <i>iPP</i> _____	25
Tabela 4 – Bandas de FTIR e atribuições para os <i>iPP</i> _____	27
Tabela 5 – Propriedades térmicas do <i>iPP</i> em estudo por DSC _____	29
Tabela 6 – Variáveis obtidas do ajuste através da lei de potência para os sistemas <i>iPP</i> _____	36
Tabela 7 – Índice de potência para $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ em baixas frequências para os sistemas <i>iPP</i> _____	36
Tabela 8 – Tempos de relaxação ( $t_{relax}$ ) dos sistemas <i>iPP</i> _____	37
Tabela 9 – Valores medidos da $\eta_{\omega}^*$ para os sistemas <i>iPP</i> e da $ \Delta\eta^* $ calculada _____	37
Tabela 10 – Valores calculados de viscosidade complexa, $\eta_0^*$ , e da frequência de transição, $\omega_c$ , pelo modelo de Krieger-Dougherty para os sistemas <i>iPP</i> _____	38
Tabela 11 – Grau de cristalinidade para os <i>iPP</i> calculados a partir da XRD _____	39
Tabela 12 – Massas molares e polidispersidade dos sistemas OI DCP com 1 e 2% _____	41
Tabela 13 – Bandas de FTIR e atribuições para os sistemas OI DCP _____	42
Tabela 14 – Propriedades térmicas dos sistemas OI DCP por DSC _____	44
Tabela 15 – Temperatura da $T_{\alpha}^*$ dos sistemas OI DCP _____	47
Tabela 16 – Grau de cristalização dos sistemas OI DCP extraídos por XRD _____	51
Tabela 17 – Variação do $E^*$ em relação ao <i>iPP</i> Puro e <i>iPP</i> DCP para os nanocompósitos com OI _____	54
Tabela 18 – Cromatografia por exclusão de tamanho para os sistemas AL DCP _____	56
Tabela 19 – Bandas de FTIR e atribuições para os sistemas AL DCP _____	57
Tabela 20 – Propriedades térmicas dos sistemas AL DCP por DSC _____	59
Tabela 21 – Temperatura da $T_{\alpha}^*$ para os sistemas AL DCP _____	62
Tabela 22 – Índice de potência para $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ em baixas frequências para os sistemas AL DCP _____	65
Tabela 23 – Valores medidos da $\eta_{\omega}^*$ para os sistemas AL DCP e da $ \Delta\eta^* $ calculada _____	66

Tabela 24 – Valores calculados pelo modelo de Krieger-Dougherty para os sistemas AL DCP _____	66
Tabela 25 – Grau de cristalização dos sistemas AL DCP extraídos por XRD _____	68
Tabela 26 – Variação do $E^*$ em relação ao <i>i</i> PP Puro e <i>i</i> PP DCP para os nanocompósitos com AL _____	69
Tabela 27 – Cromatografia de permeação em gel dos sistemas OV DCP _____	71
Tabela 28 – Propriedades térmicas dos sistemas com OV DCP por DSC _____	74
Tabela 29 – Temperatura da $T_\alpha^*$ para os sistemas OV DCP _____	77
Tabela 30 – Valores medidos de viscosidade complexa para os sistemas OV DCP _____	79
Tabela 31 – Valores calculados pelo modelo de Krieger-Dougherty para os sistemas OV DCP _____	80
Tabela 32 – Índice de potência para $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ em baixas frequências para os sistemas OV DCP _____	80
Tabela 33 – Grau de cristalinidade dos sistemas OV DCP extraídos por XRD _____	83
Tabela 34 – Variação do $E^*$ em relação ao <i>i</i> PP Puro e <i>i</i> PP DCP para os nanocompósitos com OV _____	84

## LISTA DE EQUAÇÕES

	Página
(1) Massa molar média, $M_n$ _____	16
(2) Massa molar média ponderal, $M_w$ _____	16
(3) Modelo de Krieger-Dougherty _____	20
(4) Frequência crítica, $\omega_c$ _____	20
(5) Dependência da $\eta^*$ com a $M_w$ _____	20
(6) Variação da $\eta^*$ em função da $\omega$ _____	38

## INTRODUÇÃO

O crescente interesse em materiais com propriedades diferenciadas proporcionou a impulsão de áreas de pesquisa como a nanotecnologia. Os materiais poliméricos foram fortemente beneficiados por este interesse científico, principalmente por meio da utilização de nanocargas em matrizes poliméricas para produção de nanocompósitos [1]. Desta forma, a enorme importância comercial de poliolefinas, como o polipropileno (PP), gerou o interesse em pesquisas com materiais dessa natureza reforçados por nanopartículas. Como em outros materiais multifásicos, a interface (neste caso entre a matriz e a nanocarga) tem um papel reconhecidamente importante na modificação das propriedades dos nanocompósitos [2].

O silsesquioxano poliédrico oligomérico (POSS) tem grande potencial de utilização na preparação de materiais por síntese de copolímeros orgânico-inorgânicos, também conhecidos como polímeros híbridos. Isto é possível uma vez que as moléculas de POSS podem ser funcionalizadas a fim de que possam sofrer reações de polimerização e, na presença de monômeros orgânicos, formarem polímeros híbridos nanoestruturados.

Os nanocompósitos devem apresentar propriedades similares a de plásticos de engenharia ou diferenciadas à suas matrizes puras, e.g. propriedades tribológicas, térmicas, mecânicas, entre outras. A natureza inorgânica do POSS atribui a seus nanocompósitos grandes aperfeiçoamentos em relação aos materiais tradicionais. Alguns dos principais aprimoramentos são: mudanças de hidrofobicidade, melhoria na compatibilidade com sistemas biológicos, aumento na resistência a oxigênio, aumento do módulo de elasticidade, aumento da resistência à tração e aumento da temperatura de início de degradação térmica [3-8].

Dentre os métodos de preparação de nanocompósitos estão: a intercalação de polímero ou pré-polímero em solução, o método de polimerização na presença da nanocarga e de catalisadores (*in situ*) e o método de mistura no estado fundido. Neste último, a mistura é realizada sob cisalhamento podendo ou não ocorrer reação de acoplamento entre a matriz polimérica e a carga (processamento reativo). Este método possui vantagens sobre os demais,

pois é menos agressivo do ponto de vista ambiental por não utilizar solventes orgânicos, além de ser compatível com processos industriais de larga escala como extrusão e injeção [1]. Economicamente esta rota de processamento é viável para pequenas quantidades de material, para produções em larga escala torna-se mais atraente a modificação do processo de polimerização para inserção dos POSS.

No processamento, o POSS pode realizar ligações covalentes com uma matriz polimérica já sintetizada, passando a ser parte integral da cadeia do polímero e não estar simplesmente disperso [8].

A formação de ligações covalentes entre matrizes poliméricas e cargas pode ser realizada através de diversas estratégias, destacando-se entre estas a extrusão reativa. Este processo consiste na utilização de reações químicas rápidas ( $t < 3$  min) para formar as ligações polímero/carga. Muitas classes de reações vêm sendo estudadas para este fim, como reações de esterificação, pericíclicas do tipo Diels-Alder e radicalares. As reações radicalares são interessantes por proporcionarem reações com grande grau de conversão e transcorrerem através de um mecanismo de retro-alimentação (reações em cadeia), o que necessita de pequenas quantidades ( $< 5000$  ppm) de iniciadores para que ela ocorra. Uma grande gama de iniciadores pode ser utilizada, como por exemplo, halogenetos, peróxidos, azo compostos ou luz ultravioleta [9].

Trabalhos recentes vêm sendo apresentados por diversos centros de pesquisa utilizando POSS em diferentes matrizes poliméricas, tanto com função de nanocarga interligada na cadeia polimérica como sendo apenas um componente de reforço sem qualquer ligação química. O que difere como o POSS interage com a cadeia polimérica são as possíveis reações que podem acontecer entre ambos os materiais e o modo como essas espécies podem interagir em diferentes situações experimentais, como em alto cisalhamento e temperatura ou ativação da cadeia polimérica seguida de reações inter e intramolecular.

Neste trabalho buscou-se o entendimento da formação de radicais no *i*PP com o processamento reativo iniciado por peróxido de dicumila, bem como das reações químicas decorrentes da adição de distintas nanocargas de POSS com grupos substituintes isobutila, alila e vinila em diversas concentrações. Estudou-se sobretudo a morfologia e resposta termomecânica destes materiais tanto no estado fundido quanto no sólido.

## CAPÍTULO II

### 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A modificação da estrutura molecular dos polímeros por extrusão reativa após a polimerização pela ação de peróxido com a geração de radicais vem sendo uma das formas de controle reológico utilizadas, pois desta forma pode-se obter um polímero com índice de fluidez, tamanho de cadeia ou distribuição de peso molecular diferenciados para aplicações específicas partindo de uma mesma base polimérica [10].

A estrutura química do polipropileno (Figura 1) é geralmente influenciada pelo tipo de sistema de polimerização usado durante sua produção. A distribuição da massa molecular é amplamente responsável pela determinação das propriedades reológicas do PP fundido, assim sendo, este parâmetro deve ser controlado para melhorar a resposta do material durante o processamento e para conseguir a diversidade apropriada nas classes do polímero para diferentes aplicações [11].

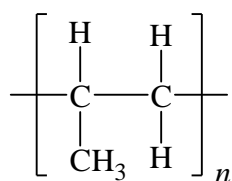


Figura 1 – Fórmula estrutural do polipropileno

Para promover a processabilidade do PP e obter varias classes, as massas moleculares médias  $M_n$  e  $M_w$  podem ser modificadas em operação pós-reator por meio dos diferentes métodos de degradação [11]. O peróxido de dicumila é um dos agentes que vem sendo estudados com esta finalidade. Azizi, et al. [10, 11], vem apresentando estudos sobre produção por extrusão, propriedades mecânicas, térmicas e reológicas de polipropilenos modificados por DCP em diversas concentrações. Os autores finalizam expondo que a mistura de DCP e PP reduz a viscosidade complexa, o módulo de armazenamento e o tempo de

relaxação, assim como apresenta um comportamento mais Newtoniano e menos elástico comparado ao PP não modificado. Da mesma forma, através de cálculos partindo dos dados da reometria dinâmica afirmam que a  $M_w$  e a polidispersidade da mistura são reduzidas.

W. Zhou e S. Zhu [12] realizaram estudos quantitativos de reação utilizando quatro tipos distintos de peróxidos em *i*PP, sendo estes: perbenzoato de tert-butila (TBPB), peróxido de dicumila (DCP), 2,5-dimetil-2,5-bis(tert-butilperoxi)hex-3-ino e peróxido de benzoíla. Avaliaram o tipo de peróxido, a concentração, a temperatura e o tempo de reação. Em seguida, foram selecionados o TBPB e o DCP para posteriores análises qualitativas. O DCP mostrou-se eficiente quanto ao nível e tempo de reação, apresentando pico máximo de formação radicalar para 180° C em aproximadamente 75 s após o início de reação em todas as concentrações avaliadas.

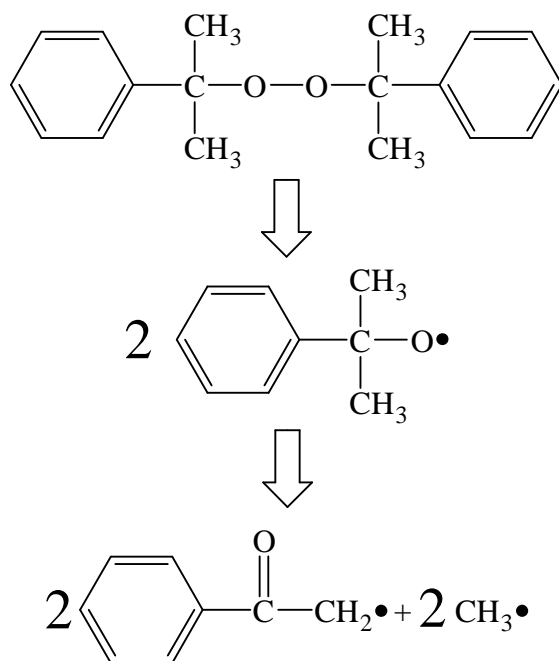
Pela ação da temperatura, as moléculas do peróxido se decompõem gerando radicais preliminares, os quais são tão energéticos que podem abstrair átomos, geralmente prótons (pela remoção de um  $H^+$ ), da cadeia do polímero e ceder radicais à mesma. A estabilidade dos radicais reativos do polímero (ou macro-radical) é correlacionada com a estrutura da cadeia deste. Os macro-radicais poliméricos podem sofrer reações de cisão, ramificação e reticulação, assim como enxertia (*grafting*), na presença de outras espécies como o POSS [13, 14].

Uma variedade de fatores deve ser considerada para a escolha de um iniciador para experimentos de enxertia: a meia vida do iniciador, a reatividade e a especificidade dos radicais do iniciador e os radicais derivados do substrato polimérico, o monômero, o iniciador, e outros fatores referentes à fusão; a concentração de iniciador a ser utilizada; a solubilidade do iniciador; e a extensão da reação [9].

Os iniciadores mais utilizados são os peróxidos de dialquila. O mecanismo de decomposição destes peróxidos é bem conhecido por envolver a quebra homogênea da ligação inicial O–O para gerar os radicais alcóxidos correspondentes mostrados na Figura 2 para o DCP.

Se os radicais alcóxido não são utilizados pela reação com o substrato, os radicais inicialmente formados submetem-se a cisão- $\beta$  com clivagem preferencial da ligação mais fraca C–C. Ligações para carbonos  $sp^3$  sofrem menos quebras que ligações de carbonos  $sp$  (acetilênicas) ou  $sp^2$  (aromáticas, olefínicas). As ligações das cadeias alquila são quebradas, preferencialmente àquelas de radical metila [9].





**Figura 2 – Mecanismo da decomposição do DCP pela ação da temperatura [9].**

Estas reações radiculares vêm sendo utilizadas na produção de nanocompósitos poliméricos ou polímeros híbridos por processamento reativo.

Os nanocompósitos são comumente definidos como materiais que apresentam heterogeneidades de espécies químicas em escala nanométrica, ou seja, são materiais multifásicos onde uma das fases tem dimensões menores que 100 nm (ou 300 nm para materiais poliméricos, segundo alguns autores). [15]

Como em outros materiais multifásicos, a interface, neste caso entre a matriz e a nanocarga, tem um papel reconhecidamente importante na melhora ou limitação das propriedades dos nanocompósitos [16]. A descoberta de novos materiais, processos e fenômenos em nanoescala, bem como o desenvolvimento de novas técnicas experimentais e teóricas proporcionaram a oportunidade para pesquisa e desenvolvimento de nanossistemas e materiais nanoestruturados, ampliando os horizontes da ciência e tecnologia [17].

Os nanocompósitos poliméricos que utilizam argilas modificadas, POSS ou outras nanocargas pertencem a uma classe de materiais que apresentam características intermediárias aos materiais cerâmicos e os poliméricos, denominados híbridos (Figura 3). Os materiais híbridos possuem temperatura de uso superior aos polímeros convencionais e maior flexibilidade que as cerâmicas. Dentro dessa classe de matérias encontram-se os POSS que

são formados por um núcleo constituído por átomos inorgânicos, o que garante uma boa resistência térmica [18].



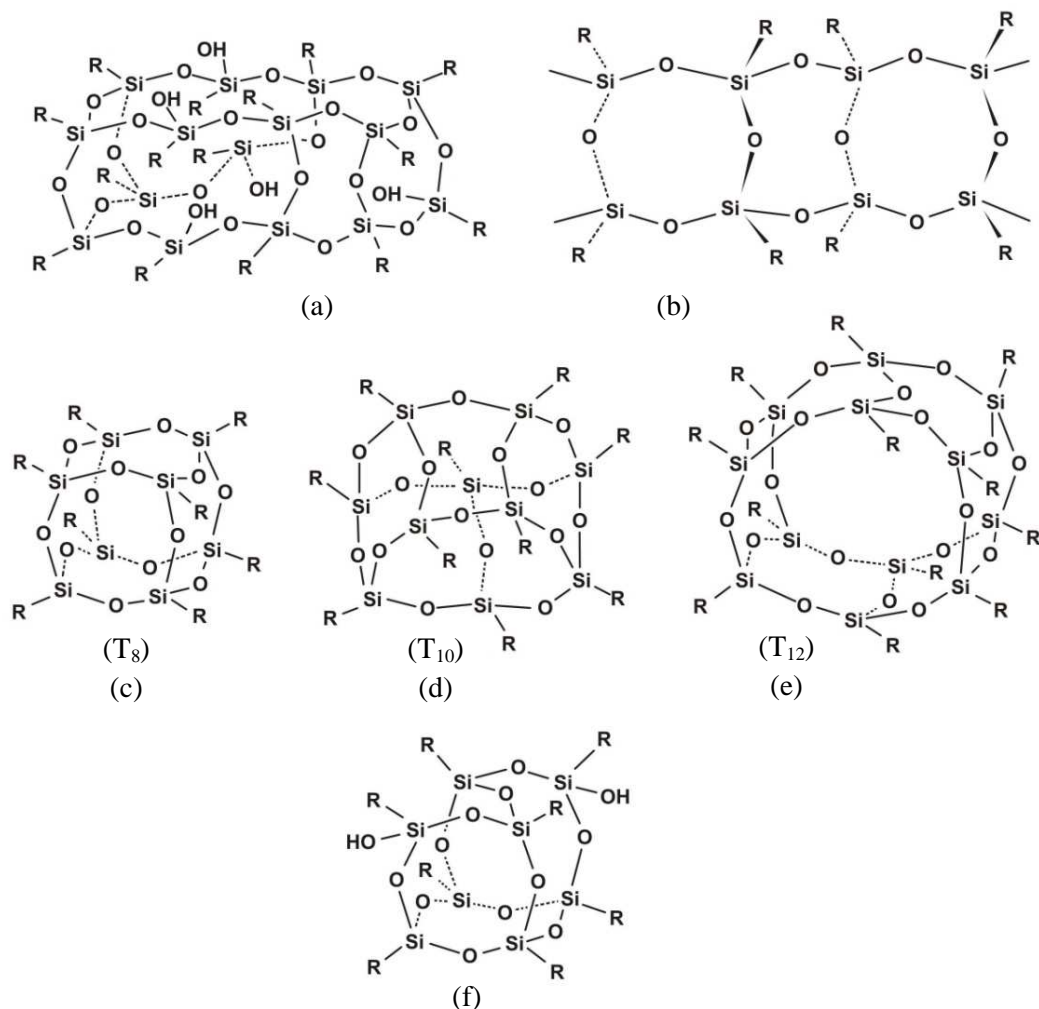
**Figura 3 – Relação esquemática de propriedades entre materiais orgânicos, inorgânicos e híbridos.**  
Adaptado de [18].

O termo silsesquioxano se refere a todas as estruturas com fórmula empírica  $RSiO_{1,5}$  onde o grupo  $R$  pode ser o hidrogênio ou qualquer grupo alquila, alcenila, arila e ainda todos os derivados destes.

A classe dos silsesquioxanos inclui diversas moléculas, com estruturas distintas: estruturas aleatórias, em forma de escada (“*ladder*”), de gaiolas e gaiolas parciais, como ilustrado pela Figura 4. Entretanto, uma maior atenção tem sido dada nos últimos anos aos silsesquioxanos com estruturas em gaiola. Estes silsesquioxanos poliédricos oligoméricos são conhecidos pela abreviação POSS [8].

As propriedades químicas dos POSS são muito versáteis, pois estas estruturas podem combinar diferentes radicais orgânicos reativos ( $X$ ) e não reativos ( $R$ ) ligados à estrutura em forma de gaiola (Figuras 5). Os radicais reativos são utilizados em reações de enxertia, copolimerização ou homopolimerização. Os radicais  $R$  dos POSS são responsáveis pela solubilidade e compatibilidade com os sistemas poliméricos.

Os radicais não reativos mais utilizados nos POSS normalmente são derivados de hidrocarbonetos como: ciclohexila, ciclopentila, fenila, metila e isobutila [18].



**Figura 4 – Tipos de estruturas dos silsesquioxanos: (a) aleatória, (b) em escada, (c-e) em gaiola (os termos  $T_8$ ,  $T_{10}$  e  $T_{12}$  referem-se ao número de átomos de silício na gaiola) e (f) gaiola parcial [8].**

Os radicais  $X$  podem ter capacidade de polimerizar-se entre si, ou com outras moléculas, formando um polímero. Os radicais reativos podem ser: vinila, metacrilatos, epóxi, alila ou até mesmo álcool. As reações dessas estruturas são normalmente realizadas com o auxílio de catalisadores ou iniciadores que geram radicais livres. No caso de uma estrutura  $T_8$  (Figura 4c) quando todos os radicais da gaiola são reativos ( $X$ ), o POSS pode agir como um agente reticulante, dando assim origem às reticulações em escala nanométrica [18, 19].

Devido a suas características estruturais únicas (Figura 5) o POSS vem sendo avaliado para as mais diversas aplicações, dentre as quais podemos ressaltar:

- A utilização em suspensões farmacológicas e cosméticas para estética, o que possibilita a liberação gradual dos agentes reativos por períodos mais

prolongados, o desenvolvimento combinatório de drogas e a sustentação de catalisadores e aplicações biomédicas como veículo para entrega de drogas;

- O emprego em polímeros convencionais e de engenharia, o que pode promover grandes alterações nas propriedades térmicas, mecânicas, viscoelásticas, tribológicas, de barreira, redução da inflamabilidade, entre outras. [8]

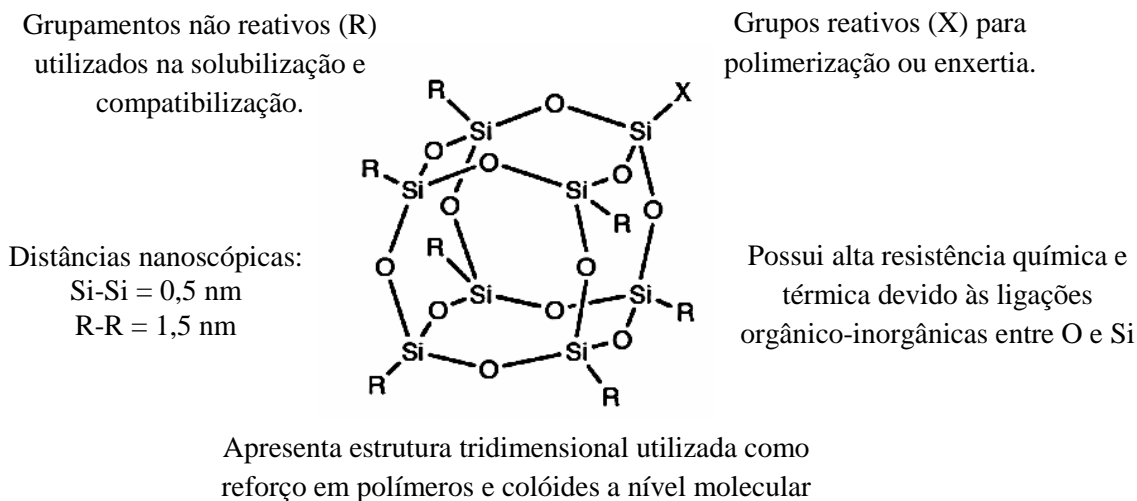


Figura 5 – Esquema da estrutura geral do POSS (SiO<sub>1,5</sub>)R<sub>7</sub>X. Adaptado de [20].

Desta forma, polímeros nanoestruturados podem receber uma variedade de novas aplicações, como por exemplo: a de revestimentos fotoresistentes para dispositivos eletrônicos e ópticos, intercâmara dielétrica e filme protetor para dispositivos semicondutores, elementos para *display* de cristal líquido, dispositivos de gravação magnética, revestimentos de fibra óptica, membranas de separação de gases, ligantes para cerâmicas, ou ainda substituir outros polímeros de maior valor agregado em aplicações que exigem propriedades mecânicas e térmicas diferenciadas. A aplicação de monômeros de POSS é especialmente conveniente por não requerer grandes mudanças no processamento.

Grande número de estudos vem sendo realizados utilizando diversos POSS e matrizes poliméricas. M. Joshi, et al [21, 22], empregaram octametil-POSS em matriz de polietileno de alta densidade (HDPE) para estudos reológicos acerca da viscoelasticidade e análises térmicas para avaliar a cristalização isotérmica do nanocompósito. Elda Markovic, et al [23], produziu nanocompósitos de poli(etileno glicol) (PEG) com octa(dimetilsiloxil)-POSS para análises de difração de raios X (XRD) e reometria. Edward T. Kopesky, et al [24], estudaram a

miscibilidade e as propriedades viscoelásticas de diferentes POSS acrílicos misturados ao Poli(metacrilato de metila).

Estudos sobre PP nanoestruturado com POSS vêm sendo realizados em diversos centros. Na Itália, no *Centro di Cultura per l'Ingegneria delle Materie Plastiche*, Alberto Fina e colaboradores [25] estudaram a influencia do grupo funcional de distintos POSS nas propriedades térmicas e na morfologia dos nanocompósitos preparados por mistura em câmara fechada. Utilizando octaisobutil-, octametil- e octaoctil-POSS executaram análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria, microscopia eletrônica de varredura (SEM) e XRD. Com isso, observaram substancial diferença entre a morfologia dos sistemas com a variação do tamanho da cadeia alquílica. O octametil-POSS apresentou baixa compatibilidade com o PP sendo distribuído dentro da matriz somente por meio de ação mecânica (não funde na faixa de temperatura estudada); o octaisobutil-, que possui cadeia maior ao anterior, exibiu grande capacidade de dispersão; por outro lado, o aumento ainda maior da cadeia como no caso do octaoctil-POSS não trouxe nenhuma melhoria aparente na dispersão, embora a natureza líquida deste POSS apresente resultados de SEM menos expressivos do que no caso dos cristalinos.

Os autores também afirmam que o octaisobutil-POSS em baixas concentrações (< 3%) agiu como retardante da cinética de cristalização e atribuem isto à alta dispersão desta nanocarga por estar na fase líquida durante a cristalização do PP. Por outro lado, octametil-POSS agiu como agente nucleante no PP por provocar aumento de até 3° C na temperatura de cristalização dependendo da concentração. Do mesmo modo, concluíram que o octaisobutil-POSS realça a morfologia esferulítica do PP e atua provavelmente como um centro de crescimento dos cristais, além de induzir o polimorfismo da matriz polimérica permitindo a cristalização das fases  $\beta$  e  $\gamma$ . Além disso, o comportamento termo-oxidativo é melhorado com todos os POSS, principalmente nos que apresentam melhor dispersão [26].

Yu Bian e Jovan Mijovic [27] do *Polytechnic Institute of New York* apresentaram trabalhos utilizando misturas de PP, POSS e DCP. Foram usados dois tipos de POSS, o octaglicidildimetilsilil- e o octaepóxi-ciclo-hexildimetilsilil-POSS para estudos acerca da influência dos grupos funcionais. Em ambos os casos obtiveram sucesso em realizar nanoredes com a formação de ligações covalentes entre partícula-matriz obtendo resultados interessantes de propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas.

Na China, do *Research Institute of Polymer Materials*, Zhiyong Zhou, et al. [28-31], realizaram estudos utilizando misturas de *i*PP e octavinil-POSS com intuito de avaliar as propriedades e a forma de produção dos nanocompósitos produzidos-os de três formas distintas: (i) mistura física em câmara de mistura fechada; (ii) mistura reativa com DCP como iniciador; (iii) e mistura reativa seguida pela dissolução do nanocompósito em refluxo de xileno e posterior precipitação e lavagem em acetona para remoção dos segregados, sendo esse processo realizado ao menos 3 vezes antes da secagem.

Avaliando os resultados das análises de espectroscópicas, térmicas e morfológicas, entre outras, Zhou, et al. [28], garantem a ocorrência da reação de enxertia (*grafting*) entre POSS e polímeros em um reômetro de torque com câmara fechada. Da mesma forma, apontam que através da mistura reativa é possível obter maior compatibilidade entre POSS e PP do que *via* mistura física. Propõem inclusive, que nesta última o octavinil-POSS atua como agente nucleante da fase cristalina  $\beta$  do PP, uma vez que a formação desta fase decorre principalmente das moléculas dissolvidas do POSS, e não dos cristais segregados na matriz do polímero. Nos compósitos produzidos por mistura reativa a formação de fase cristalina  $\beta$  não foi observada, inclusive em nanocompósitos com POSS sem grupos reativos, os quais poderiam atuar como agentes nucleantes efetivos dessa fase.

Através de análises térmicas os autores observaram que a temperatura de cristalização dos nanocompósitos aumenta para as misturas reativas e praticamente não é alterada na mistura física. Assim como as análises termomecânicas mostram que os módulos aumentam nas misturas com DCP e diminuem sem este, comprovando o aumento da interação entre POSS e PP na presença do peróxido [28].

Em outros trabalhos Zhiyong Zhou e colaboradores [29-31] exibem estudos acerca da cinética de cristalização, do comportamento reológico e das propriedades mecânicas e térmicas dos sistemas desenvolvidos pelos métodos de produção (i) e (ii) enunciados acima. Além disto, observaram que o octavinil-POSS pode agir como agente nucleante, acelerando a cristalização do PP. Os efeitos do POSS na taxa de cristalização e na temperatura de fusão se apresentaram mais significantes na mistura reativa do que na mistura física [29].

Da mesma forma, Z. Zhou et.al. mostraram que as temperaturas de início de degradação e a de máxima perda de massa são mais elevadas nos sistemas produzidos com DCP. As propriedades mecânicas seguem o mesmo caminho, chegando a atingir resistência ao impacto 50% superior e módulo de flexão 20% maior em misturas com 2% de POSS e

0,1% de DCP em relação ao PP puro, sendo inclusive mais balanceadas as propriedades das misturas reativas comparadas às misturas físicas [30].

Os resultados reológicos mostram que a viscosidade decai para baixas concentrações de POSS e sobe para concentrações superiores a 1% nas misturas físicas. Por outro lado, nas misturas reativas a viscosidade aumenta com o aumento do conteúdo de POSS. As misturas com DCP exibem resposta reológica de um sólido com mais de 1% de POSS, sem DCP não há essa resposta para nenhuma das concentrações estudadas, o que sugere a forte interação entre partícula-matriz nas misturas reativas causando certa gelificação [31].

O presente trabalho propõe o desenvolvimento e caracterização de nanocompósitos poliméricos e polímeros híbridos nanoestruturados *via* processamento reativo iniciado por peróxido, utilizando como carga distintos silsesquioxanos poliédricos oligoméricos. Buscou-se compreender as reações químicas que ocorrem no processamento destes nanocompósitos. Para tanto, realizaram-se estudos morfológicos, por meio de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) microscopia de transmissão (MEV) e difração de raios-X (XRD); térmicos, por calorimetria diferencial de varredura (DSC), bem como termomecânicos, tanto no estado sólido quanto fundido, por análises dinâmico-mecânicas (DMA) e reológicas.

## CAPÍTULO III

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver e caracterizar nanocompósitos poliméricos e polímeros híbridos nanoestruturados utilizando como carga silsesquioxanos poliédricos oligoméricos com distintos grupos substituintes através de processamento reativo.

##### *3.1.1 Objetivos Específicos*

- Obter nanocompósitos e polímeros híbridos de *i*PP e POSS em diferentes proporções;
- Avaliar a morfologia dos nanocompósitos e polímeros híbridos através de técnicas espectroscópicas e microscópicas;
- Estudar como diferentes fatores, e.g., a concentração e distinção dos grupos reativos dos POSS, influenciam a formação da morfologia dos nanocompósitos e polímeros híbridos;
- Avaliar as mudanças viscoelásticas provocadas pelo tipo e teor de POSS por reometria oscilatória;
- Avaliar o efeito do teor e tipo de POSS nas propriedades térmicas pelas técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise dinâmico-mecânica (DMA);
- Analisar possíveis mudanças de cristalinidade e/ou de fases cristalinas pela técnica de difração de raios X (XRD).
- Avaliar o efeito do DCP nos sistemas de *i*PP com POSS por meio da comparação das propriedades citadas acima entre sistemas preparados com e sem a adição de peróxido para uma concentração fixa de POSS.



## CAPÍTULO IV

### 4 MATERIAIS E MÉTODOS

No presente capítulo serão apresentados os materiais utilizados no desenvolvimento deste trabalho. Foram também incluídas características morfológicas e propriedades dos materiais.

Do mesmo modo, serão explicadas algumas técnicas de caracterização, as condições de ensaio e a metodologia de preparação das amostras.

#### 4.1 MATERIAIS

Neste trabalho utilizou-se como matriz o homopolímero polipropileno isotático (*i*PP), com índice de fluidez  $1,5 \text{ g.10min}^{-1}$  ( $230^\circ \text{ C}$  e  $2,16 \text{ Kg}$ ) produzido pela Braskem Petroquímica. O *i*PP empregado não possui qualquer espécie de aditivos, pois foi retirado diretamente do reator de polimerização. Optou-se por esse *i*PP com intenção de excluir os efeitos dos aditivos comerciais e evidenciar os modos de interação do iniciador com as macromoléculas e nanocargas.

A taticidade da cadeia influencia diretamente na capacidade de cristalização do polímero. O polipropileno (PP) resulta da repetição de monômeros de propileno e é caracterizado por possuir três configurações morfológicas mistas: isotáticas, sindiotáticas e atáticas. Esta estereoespecificidade polimérica refere-se à consistência (ordem) da colocação do grupo metila ( $\text{CH}_3$ ). Nas cadeias isotáticas (Figura 6a) os grupos metila sempre têm a mesma colocação com respeito à cadeia de C-C, formando assim uma cadeia helicoidal (Figura 7) com os grupos metila voltados para fora. Quanto mais isotático for o polímero, maior sua cristalinidade. Já nas cadeias sindiotáticas (Figura 6b) os grupos metila têm posicionamento alternado. Por outro lado, as cadeias atáticas (Figura 6c) não possuem ordem no arranjo dos grupos metila. [32, 33]

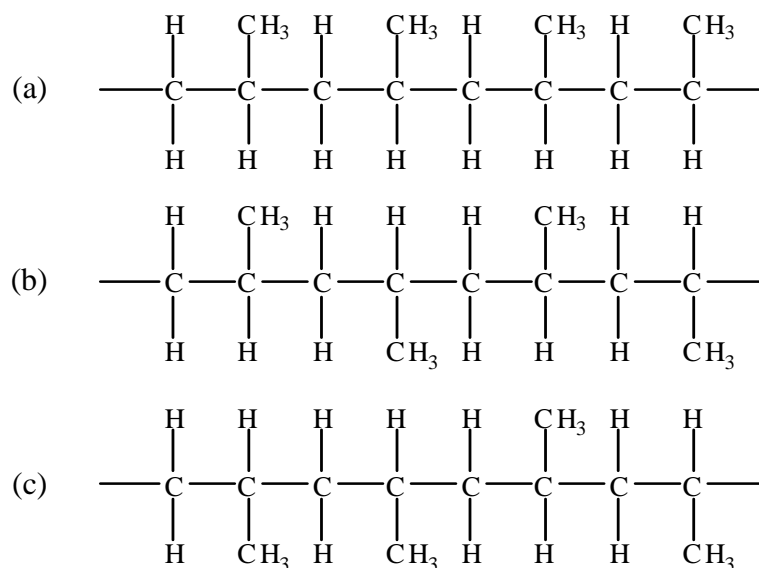


Figura 6 – Representação esquemática das cadeias (a) isotáticas, (b) sindiotática e (c) atática do *i*PP [33].



Figura 7 – Representação da cadeia helicoidal de *i*PP.

Três diferentes POSS do tipo  $T_8$  foram utilizados como nanocargas. O octaisobutil-POSS (OI) (MS0825 –  $C_{32}H_{72}O_{12}Si_8$ ), alilisobutil-POSS (AL) (OL1118 –  $C_{31}H_{68}O_{12}Si_8$ ) e o octavinil-POSS (OV) (OL1160 –  $C_{16}H_{24}O_{12}Si_8$ ), todos adquiridos da empresa Hybrid Plastic Co, USA. O OI possui oito radicais não reativos ( $R$ ) isobutila, o AL possui um radical reativo do tipo alila e sete não reativos isobutila e o OV possui oito radicais reativos vinila, conforme ilustrado na Figura 8. Todos os três se encontram no estado sólido à temperatura ambiente e possuem a aparência de pó com coloração branca.

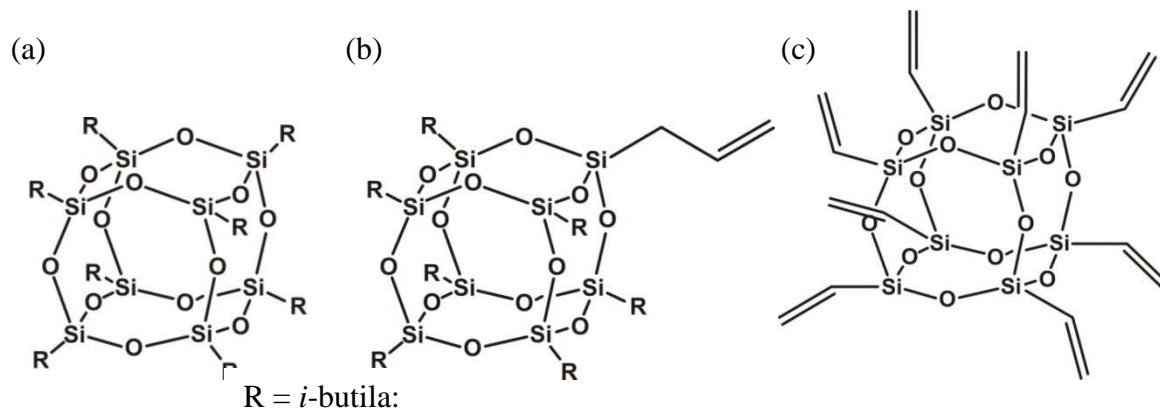


Figura 8 – Forma estrutural das nanocargas: (a) OI, (b) AL e (c) OV.

Como iniciador empregou-se o peróxido de dicumila (DCP) ( $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2$  – 99% de pureza mínima) fornecido pela Sigma-Aldrich Co, USA. O polímero, POSS e demais reagentes foram utilizados como recebidos.

## 4.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram preparadas por processamento reativo em um misturador interno acoplado a um reômetro de torque Haake, a temperatura de 190° C e velocidade de 60 rpm durante um total de 10 min. Após a fusão do *i*PP, caracterizada pela tendência de estabilização do torque, realizou-se a adição dos POSS aos 2 min de processamento (Figura 9, t1). A concentração de POSS nas misturas foi variada em quatro níveis: 0,5, 1, 2 e 5% em massa para cada tipo de POSS. O peróxido de dicumila foi diluído em 1 ml de metil-etil-cetona (MEK) e acrescido na proporção de 0,1 partes por cem de resina (1000 ppm) à mistura, com vazão controlada, durante o intervalo de tempo compreendido entre aproximadamente os 5 e 6 min de processamento (Figura 9, t2 e t3).

Posteriormente as amostras foram moídas em moinho criogênico, sendo uma alíquota retirada para análises e o restante injetado em uma micro-injetora (Hakee MiniJet) na forma de corpos de prova com dimensões de 120 x 10 x 3,3 mm.

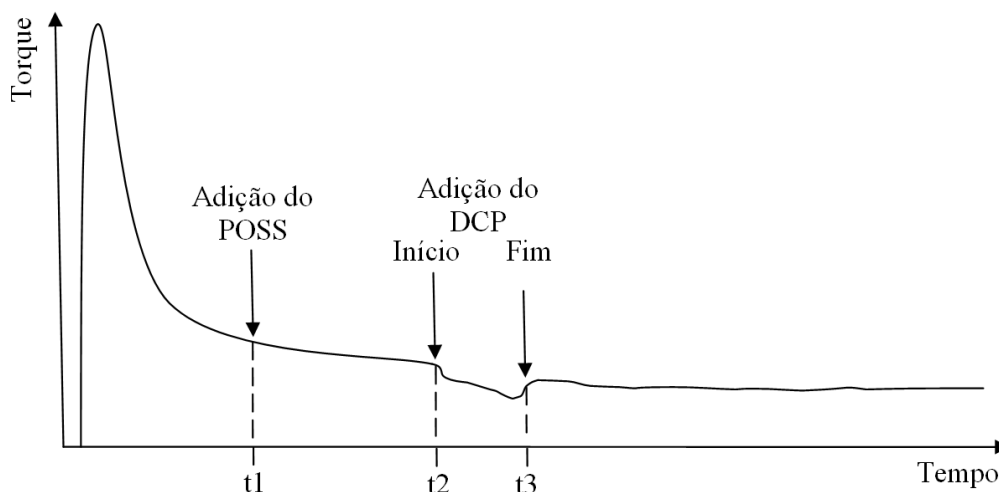


Figura 9 – Esquema teórico do comportamento do torque em função do tempo na câmara de mistura.

Foi adotada a seguinte codificação:

- Amostras de polipropileno: *i*PP Virgem refere-se aos pellets não processados, *i*PP Puro ao obtido por mistura física e *i*PP DCP ao obtido por mistura reativa;

- Para os nanocompósitos seguiu-se a sequência: tipo de POSS (OI ou AL ou OV), teor de POSS (0,5, 1, 2 ou 5%), utilização ou não de peróxido, e.g., OI 2% DCP para nanocompósitos com DCP e OI 2% BR sem DCP.

## 4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

### 4.3.1 Cromatografia por Exclusão de Tamanho

Polímeros possuem variação na sua massa molar decorrente dos processos de polimerização que, como a maioria das reações químicas, são governados pelas probabilidades de interação entre duas entidades químicas. Para determinar a massa molar média numérica ( $M_n$ ), a massa molar ponderal ou massa molar média por peso ( $M_w$ ) e a polidispersidade (razão entre  $M_w$  e  $M_n$ ), a técnica de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) é a mais utilizada.

A SEC baseia-se na separação molecular pelo volume hidrodinâmico (tamanho molar em solução). É realizada passando uma amostra do polímero em solução através de um meio poroso. A filtração causa a separação por tamanho. Este ensaio é realizado primeiramente analisando uma série de padrões com peso molecular conhecido. O tempo de retenção para estes padrões é usado então para criar uma curva de calibração. O tempo de retenção para um material desconhecido pode então ser determinado baseado no volume de retenção.

A  $M_n$  é definida como sendo a massa molecular de todas as cadeias dividida pelo número total de cadeias (Equação 1), i.e., leva em conta fortemente o número de cadeias.

Na  $M_w$  a massa das cadeias poliméricas é o mais importante, sendo que a massa molar de cada fração contribui de maneira ponderada para o cálculo dessa média (Equação 2).

$$\overline{M}_n = \sum_{i=0}^n \frac{n_i M_i}{n_t} \quad (1)$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} \quad (2)$$

Onde:

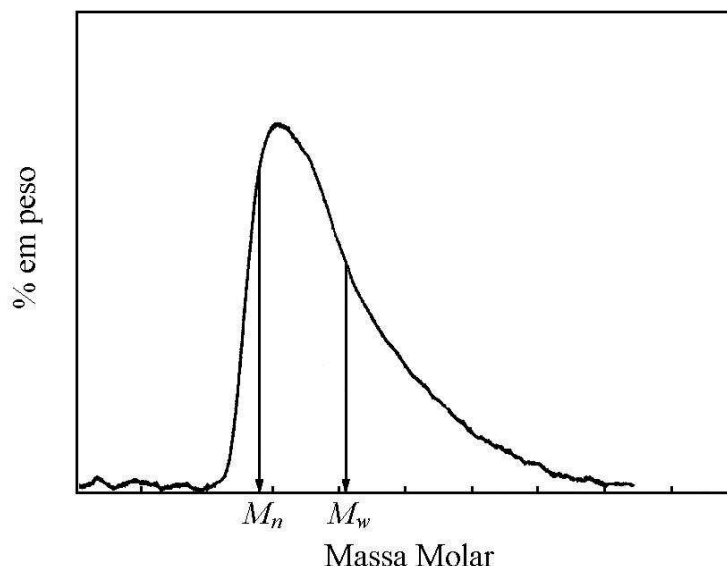
$n_i$  = Número de cadeias de um determinado tamanho

$M_i$  = Massa molar de uma determinada cadeia

$n_t$  = Número total de cadeias

$w_i$  = quantidade em gramas de material com massa molar igual a  $M_i$

A distribuição ponderal das massas molares existentes em uma amostra polimérica é uma distribuição contínua conhecida por Curva de Distribuição de Massa Molar (Figura 10). Um modo usual de avaliar a largura dessa curva de distribuição é através da polidispersidade, definida pela relação  $M_w/M_n$ .



**Figura 10** – Curva teórica da distribuição de massa molar mostrando as média  $M_n$  e  $M_w$ .

Utilizou-se um cromatógrafo líquido Waters modelo SEC-V2000 dotado de um detector de índice de refração (RI) e um detector viscosimétrico (DV) modelo Viscotek. Para calibração do equipamento utilizaram-se uma série de padrões monodispersos de poliestireno, para montagem da curva de calibração, como descrito na Tabela 1. Para checagem da curva, foi utilizado um padrão polidisperso de polietileno NBS 1475, onde se determinou a flutuação dos resultados e o erro sistemático como sendo da ordem de 10% para os valores de massa molar e 8% para a polidispersidade. As SEC foram gentilmente realizadas pela Braskem S/A.

**Tabela 1** – Condições de análise de SEC para os sistemas em estudo

Colunas	4 colunas Tosoh-Hass (HT3, HT4, HT5, HT6) e uma pré-coluna 500 Å
Solvente	1,2,4-Triclorobenzeno aditivado com 0,1 g L <sup>-1</sup> de BHT <sup>a</sup>
Temperatura	140° C
Fluxo	1 mL min <sup>-1</sup>
Volume de Injeção	314 µL
Concentração das amostras	1 mg mL <sup>-1</sup>
Calibração	Padrões monodispersos de poliestireno de 7.800.000 a 500 g mol <sup>-1</sup>

<sup>a</sup>BHT: 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol

Usualmente utiliza-se a  $M_w$  na comparação da massa molar à outras propriedades dos materiais poliméricos, e.g., propriedades viscoelásticas [34], pois esta considera a massa das cadeias poliméricas como sendo o fator de cálculo mais significativo.

#### **4.3.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier**

Moléculas orgânicas absorvem e convertem radiação infravermelha (IR) em vibração molecular. Uma alteração na energia vibracional é acompanhada por variações na energia rotacional das moléculas. As bandas de energia vibracional/rotacional aparecem entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ . A frequência ou o comprimento de onda da absorção dependem da massa relativa dos átomos, da constante de força das ligações, e da geometria dos átomos. [35]

O espectro de FTIR do PP revela bandas de absorção típicas das ligações C-H presentes neste polímero como o estiramento de grupos CH/CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub> entre 2850 e 2980  $\text{cm}^{-1}$ , a deformação angular de grupos CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub> em 1354 e 1460  $\text{cm}^{-1}$  e dos grupos C-H entre 720 e 890  $\text{cm}^{-1}$ . Também podem ser observadas bandas de absorção associadas à ligação Si-O entre 980 e 1200  $\text{cm}^{-1}$ .

Para verificar possíveis modificações químicas ocasionadas pelo processamento reativo ou pela adição dos POSS, utilizou-se um espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo Spectrum One, empregando-se a faixa de varredura compreendida entre 4000 e 450  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , com 32 corridas de leitura. Os ensaios foram realizados em filmes finos das amostras sobre suporte de Si. Os filmes foram obtidos pela deposição por atrito dos corpos injetados sobre placas aquecidas a aproximadamente 170° C. O POSS foi analisado em pó utilizando um espectrofotômetro Thermo Scientific Nicolet, modelo iS10 com módulo ATR (*attenuated total reflectance*), com a qual é estudada a superfície do material.

#### **4.3.3 Reometria Oscilatória**

Polímeros fundidos normalmente apresentam comportamento viscoelástico. Essa característica mecânica é obtida através de medidas oscilatórias. Em ensaios oscilatórios aplica-se uma tensão ( $\tau$ ) ou deformação ( $\gamma$ ) de modo senoidal pré-definida e variável no tempo, e.g.,  $\gamma = \gamma_0 \text{sen}(\omega t)$ , e são medidas as amplitudes resultantes  $\tau_0$  e ângulo de fase  $\delta$  ( $0^\circ < \delta < 90^\circ$ ) entre tensão e deformação, e.g.,  $\tau = \tau_0 \text{sen}(\omega t + \delta)$ .

O ângulo de fase  $\delta = 90^\circ$  caracteriza uma resposta viscosa newtoniana ( $\tau = \eta \dot{\gamma}$ ), ao contrário,  $\delta = 0^\circ$  caracteriza uma resposta elástica hookiana ( $\tau = G \dot{\gamma}$ ). Para ângulos de fase  $0^\circ < \delta < 90^\circ$  trata-se do comportamento viscoelástico de um material.

Os ensaios oscilatórios são efetuados numa faixa de medição conhecida como região de viscoelasticidade linear. A resposta viscoelástica nessa região é independente da deformação pré-ajustada. É assumido para esta região de viscoelasticidade linear que nenhuma alteração irreversível da estrutura da massa fundida polimérica ocorra, i.e., tensão e deformação são mutuamente proporcionais.

Mecanicamente  $G'$  representa o módulo de armazenamento, o qual corresponde à componente que representa o comportamento de um sólido elástico (armazena energia). A porção de energia que é dissipada corresponde ao comportamento de líquidos viscosos, e é descrita pelo módulo de perda ( $G''$ ). O valor dos módulos varia com a frequência ( $\omega$ ) aplicada. Para apresentar as características de materiais viscoelásticos a forma complexa do módulo é a mais conveniente. Assim, a representação matemática do módulo complexo ( $G^*$ ) é a soma de uma parte real,  $G'$ , e uma parte imaginária,  $G''$  ( $G^* = G' + iG''$ ).  $G^*$  é também conhecido como módulo dinâmico. Da mesma forma, a viscosidade ( $\eta$ ) pode ser expressa na forma complexa ( $\eta^*$ ) e é definida matematicamente por  $\eta^* = G^* (i\omega)^{-1}$ .

Para a interpretação dos aspectos estruturais dos polímeros fundidos, vários modelos matemáticos são propostos na literatura, e.g., Carrau, Carreau-Gahleitner, Phillips-Deutsche, Krieger-Dougherty, entre outros [36]. Neste trabalho o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de Krieger-Dougherty (Equação 3) [37].

Este modelo leva em consideração a existência de dois patamares onde a viscosidade é constante (comportamento Newtoniano), um para  $\omega \rightarrow 0, \eta_0^*$ , e o outro  $\omega \rightarrow \infty, \eta_\infty^*$ , separados por uma região de transição onde ocorre diluição por cisalhamento (deformação) (*shear thinning*), a qual tem seu início caracterizada por uma frequência (Equação 4) ou tensão crítica,  $\omega_c$  e  $\tau_c$  respectivamente. Estruturalmente, essa região evidencia a alteração de um polímero fundido com cadeias entrelaçadas que continuamente se transforma num com cadeias orientadas às deformações impostas.

Os valores da  $\omega_c$  e da  $\eta_0^*$  foram obtidos aplicando-se o modelo Krieger-Dougherty aos dados experimentais.

$$\mathbf{y} = \frac{\mathbf{y}_0 - \mathbf{y}_\infty}{1 + (\mathbf{a} \cdot \mathbf{x})} + \mathbf{y}_\infty \quad (3)$$

$$\omega_c = \frac{1}{a} \quad (4)$$

Onde:

$y$  = Viscosidade complexa ( $\eta^*$ )

$y_0$  = Viscosidade complexa ( $\eta_0^*$ ) para  $\omega \rightarrow 0$

$y_\infty$  = Viscosidade complexa ( $\eta_\infty^*$ ) para  $\omega \rightarrow \infty$

$x$  = Frequência ( $\omega$ )

$a$  = Constante de Carreau

$\omega_c$  = Frequência crítica

Para avaliar a dependência da  $\eta_0^*$  com a  $M_w$  também utiliza-se a lei de potência, Equação 5.

$$\eta_0^* = a (M_w)^b \quad (5)$$

Para avaliar o comportamento viscoelástico dos nanocompósitos no estado fundido realizaram-se ensaios oscilatórios utilizando-se um reômetro rotacional (Anton Paar Physica MCR101), equipado com placas paralelas com 25 mm de diâmetro. A  $\eta^*$ , assim como os  $G'$  e  $G''$ , foram obtidos por ensaios com varredura de frequência angular entre 0,1 e 100 Hz a temperatura de 190° C na região de viscoelasticidade linear (modo de tensão controlada com  $\tau = 100$  Pa). As amostras foram cortadas dos corpos injetados em comprimentos de 25 mm. Neste trabalho, considerou-se repetibilidade de 5% [36].

#### 4.3.4 Calorimetria Diferencial de Varredura

Materiais sujeitos a ciclos térmicos apresentam transições de fase. As análises térmicas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) fornecem a temperatura de transição vítrea ou gelificação ( $T_g$ ), a temperatura de início ( $T_{m\text{onset}}$ ), fim ( $T_{m\text{endset}}$ ) e pico ( $T_m$ ) de fusão, entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ); além da temperatura de início ( $T_{c\text{onset}}$ ), fim ( $T_{c\text{endset}}$ ) e pico ( $T_c$ ), entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ) de cristalização e grau de cristalinidade ( $X_c$ ) tanto na fusão ( $X_{c_m}$ ) como na cristalização ( $X_{c_c}$ ), para polímeros que possuam essas transições demonstradas pela amostra durante o ciclo de realização do ensaio.



Estudou-se o comportamento da fusão e da cristalização dos sistemas utilizando-se um DSC TA Q-20 com atmosfera inerte de nitrogênio. As amostras encontravam-se em pó (moído criogenicamente) e cada cadinho continha aproximadamente  $10 \text{ mg} \pm 0,5$ .

Todas as amostras receberam um primeiro ciclo de aquecimento até  $225^\circ \text{ C}$  para anular o histórico de processamento. Em seguida foram resfriadas a  $-50^\circ \text{ C}$  e novamente aquecidas até  $225^\circ \text{ C}$ . Com exceção dos POSS Puros que receberam um ciclo único de aquecimento em até  $500^\circ \text{ C}$ . Todas estas etapas foram realizadas com taxas de  $10^\circ \text{ C min}^{-1}$ .

Neste trabalho, admitiram-se erros da ordem  $2^\circ \text{ C}$  para os valores de temperatura e de 6,2% para repetibilidade, para intervalo de confiança de 95% [38].

#### ***4.3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão***

Para avaliar a morfologia de materiais na escala nanométrica utiliza-se a microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Nesta análise, um feixe de elétrons atravessa um espécime ultrafino. A imagem é formada pelo resultado da interação entre os elétrons transmitidos e a amostra, sendo ampliada e focalizada em um dispositivo de imagem tipo tela fluorescente ou câmera CCD.

As amostras foram cortadas com auxílio de um ultramicrótomo Leica Ultracut UCT, operando com módulo criogênico, em espessuras entre 125 e 75 nm para que fosse possível avaliar a forma do POSS dentro da matriz polimérica.

Realizaram-se as análises no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) utilizando o microscópio eletrônico de transmissão JEOL, modelo JEM-1200 EXII, com aumentos de 20000 e 200000 vezes.

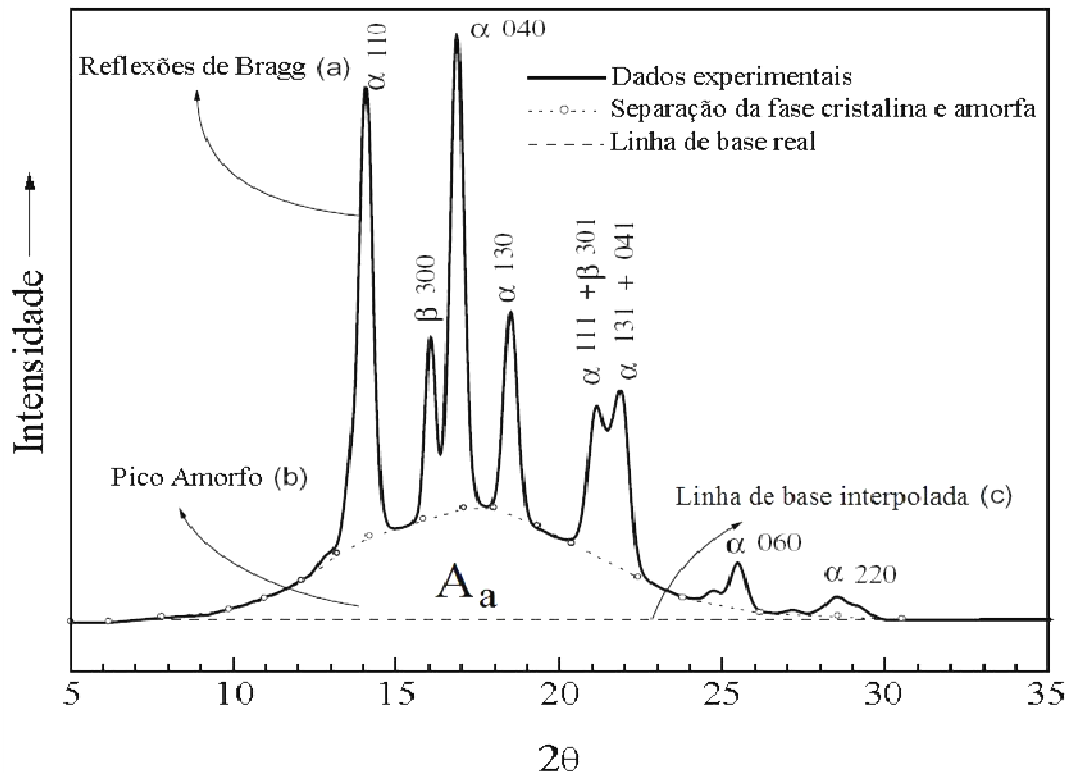
#### ***4.3.6 Difractometria de Raios X***

O *iPP* no estado sólido pode exibir diversas formas cristalinas primárias. Essas formas exibem diferentes simetrias cristalinas e/ou ordenamento nas cadeias. [33]

Para quantificar a cristalinidade, definir o surgimento de segregações, analisar as formas cristalinas e a existência de orientação preferencial dos cristais realizaram-se estudos de difração de raios X (XRD).

A Figura 11 mostra (a) as reflexões de Bragg do *iPP*, (b) uma linha teórica separando a fase cristalina da amorfa, (c) a linha de base real, assim como o índice de Miller e a identificação das fases características desse polímero.

A reflexão de Bragg em  $14^\circ$ ,  $17^\circ$ ,  $18,5^\circ$ ,  $21^\circ$ ,  $22^\circ$ ,  $25,5^\circ$  e  $28,5^\circ$  correspondem aos planos indexados ao cristal monoclinico  $\alpha$  do *i*PP com índices de Miller (110), (040), (130), (111), (131) + (041), (060) e (220) respectivamente. Para a forma cristalina  $\beta$  os ângulos de Bragg em  $16^\circ$  e  $21^\circ$  correspondem aos índices (300) e (301) [39]. O *i*PP não é completamente cristalino, portanto exibe uma fração amorfa,  $A_a$  (Figura 11).



**Figura 11 – Difratograma de XRD de um *i*PP padrão ilustrando: (a) reflexões de Bragg, (b) fração amorfa com área  $A_a$ , e (c) a linha de base real. Adaptado de [39].**

A forma cristalina dominante no *i*PP é a monoclinica trigonal  $\alpha$ , a qual é diferenciada em dois grupos espaciais de simetria (Tabela 2), sendo estes:  $C2/c$  (forma  $\alpha_1$ ), formada principalmente em resfriamentos rápidos, e  $P2_1/c$  (forma  $\alpha_2$ ) formada preferencialmente em resfriamentos lentos após a conformação. As principais diferenças observadas entre as formas  $\alpha$  estão no ângulo de difração e dimensão da estrutura. Todas as diferentes formas cristalinas do *i*PP são compostas de cadeias helicoidais com repetição à distancia comum de  $6,5 \text{ \AA}$ , mas diferem na simetria da célula unitária, no empacotamento entre cadeias e na desordem estrutural. [33]

A forma  $\alpha$  pode apresentar variações nas dimensões estruturais. Comumente observada, a forma cristalina hexagonal  $\beta$  é proveniente da deformação do cristal monoclinico

$\alpha$  decorrente de cisalhamento durante o resfriamento no processamento do PP. Esta forma está presente normalmente na superfície do material onde o cisalhamento é maior. Menos comum, a forma triclinica  $\gamma$  não é observada com frequência em polipropilenos comerciais em condições normais de cristalização, pois sua formação ocorre por meios específicos. [33]

As amostras moldadas por injeção (3,3 mm de espessura) foram analisadas usando difratômetro de raios X da Shimadzu, modelo XRD-6000, com radiação de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=0,15418$  nm) e passo de  $0,05^\circ$ .

A quantificação das formas cristalinas existentes e do grau de cristalinidade do polímero foi realizada por meio do ajuste de curvas teóricas às geradas nas análises de XRD, com auxílio de programas computacionais para ajustes matemáticos. Foram utilizados modelos de Voigt, pseudo-Voigt ou Gauss segundo adequação. A incerteza nos valores obtidos pelo ajuste destes modelos matemáticos também foi obtida *via* modelamento computacional.

**Tabela 2 – Dados cristalográficos típicos e modificações para o polipropileno isotático. [32]**

Forma Cristalina	Grupo Espacial	Dimensão estrutural [nm]			$\alpha, \beta$ ou $\gamma$	Nº de cadeia por célula unitária	Densidade Cristalina [g/cm <sup>3</sup> ]
		<i>a</i>	<i>B</i>	<i>c</i>			
		Monoclínica $\alpha$	C2/C	0,665			
Monoclínica $\alpha_1$	C2/C	0,666	2,078	0,6495	$\beta = 99,62^\circ$	4	0,946
Monoclínica $\alpha_2$	P2 <sub>1</sub> /C	0,666	2,078	0,6495	$\beta = 99,62^\circ$	4	0,946
Hexagonal $\beta$		1,274		0,635	$\gamma = 120^\circ$	9	0,921
Hexagonal $\beta_1$		0,635		0,635	$\gamma = 120^\circ$	9	0,921
Hexagonal $\beta_2$		1,908		0,649	$\gamma = 120^\circ$	9	0,922
Triclinica $\gamma$		0,654	2,140	0,650	$\alpha = 89^\circ$ $\beta = 99,6^\circ$ $\gamma = 99^\circ$	2	0,954

#### 4.3.8 Análise Dinâmico-Mecânica

Polímeros no estado sólido apresentam resposta mecânica em duas componentes, uma elástica e outra viscosa. Esse comportamento é caracterizado através de medidas dinâmicas oscilatórias frequentemente realizadas através da análise dinâmico-mecânica (DMA).

Na DMA aplica-se uma força senoidal simultaneamente a variação da temperatura. Os ensaios podem iniciar a baixas temperaturas (criogênicas) até valores próximos a temperatura de amolecimento do material. [40]

Com aumento da temperatura é possível observar em materiais poliméricos a transição vítrea ( $T_g$ ) através da variação do módulo elástico e pela razão entre os módulos ( $\tan\delta$ ) elástico ( $E'$ ) e viscoso ( $E''$ ). Visto que a  $T_g$  ocorre somente na fase amorfa dos materiais, um material 100% cristalino não apresenta  $T_g$  [40]. Esta transição ocorre quando um grande número de segmentos da cadeia polimérica começa a possuir liberdade de movimento. A  $T_g$  depende do grau de polimerização até um valor conhecido como a  $T_g$  crítica ou  $M_w$  crítica. Acima desse valor, a  $T_g$  normalmente torna-se independente da  $M_w$  [41].

A  $T_g$  é a transição principal para muitos polímeros, onde propriedades físicas mudam drasticamente. Define o um dos limites na escala de temperatura onde o polímero pode ser usado em funções que exijam resistência ou rigidez. Em borrachas e em alguns materiais semi-cristalinos, e.g., polietileno e polipropileno, representa a temperatura de operação mais baixa [42].

Mudanças na temperatura da  $T_g$  são comumente usadas para monitorar mudanças no polímero como plastificação ou entrelaçamento entre as cadeias (*cross-linking*).

Continuado o aquecimento alguns materiais poliméricos cristalinos e semi-cristalinos revelam outra transição caracterizada pelo escorregamento entre cristais ( $T_\alpha^*$ ) (*crystal-crystal slip transition*). Assim, neste ponto alguns autores (Boyd, R. H. citado em [42]) propõem que a fase amorfa começa a permitir o deslizamento entre cristais, resultando em um comportamento predominantemente viscoso do material.

Na DMA, o módulo complexo ( $E^*$ ), o módulo elástico ou de armazenamento ( $E'$ ) e o módulo viscoso ou de perda ( $E''$ ) são calculados a partir da resposta do material frente a uma força aplicada com intensidade variando de modo senoidal. Estes diferentes módulos permitem examinar a habilidade do material de armazenar, perder ou dissipar energia.

Assim, a fim de analisar o comportamento viscoelástico dos nanocompósitos no estado sólido, realizaram-se ensaios dinâmico-mecânicos com variação de temperatura empregando o DMA modelo Q800 da *TA Instruments Co.*, com geometria *single cantilever*, frequência fixa de 1 Hz e taxa de aquecimento de 3° C/min para amostras injetadas de aproximadamente 35 x 12,5 x 3,3 mm. Os ensaios foram conduzidos entre -50 e 150° C. Para a determinação da  $T_\alpha^*$  foi utilizado o método de intersecção das tangentes. Admitiram-se erros da ordem  $\pm 2^\circ$  C para os valores de temperatura e de 5% para as tensões detectadas.

## CAPÍTULO V

### 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta de forma separada os resultados e discussões acerca dos efeitos trazidos pela ação do processamento (cisalhamento e temperatura), pela degradação do peróxido de dicumila, pela presença dos diferentes tipos de POSS, bem como a combinação destes fatores sobre o *i*PP em estudo.

#### 5.1 EFEITO DO PROCESSAMENTO E DO PERÓXIDO DE DICUMILA SOBRE O POLIPROPILENO ISOTÁTICO

##### 5.1.1 Cromatografia por Exclusão de Tamanho

Os efeitos do processamento na câmara de mistura sobre a massa molecular do *i*PP foram medidos por SEC. A ação simultânea da temperatura e do torque aplicados à massa fundida tem como consequência à quebra nas cadeias do *i*PP, Tabela 3.

Tabela 3 – Variação da massa molecular resultante do processamento dos *i*PP.

Amostra	$M_n$ [kg mol <sup>-1</sup> ]	$M_w$ [kg mol <sup>-1</sup> ]	Polidispersidade
<i>i</i> PP Virgem	71,9 ± 7	387,9 ± 39	5,4 ± 0,4
<i>i</i> PP Puro	58,4 ± 6	317,1 ± 32	5,4 ± 0,4
<i>i</i> PP DCP	38,9 ± 4	145,5 ± 14	3,7 ± 0,3

Verifica-se a redução de 19% da  $M_n$  e 18% do  $M_w$  durante o processamento do *i*PP e a manutenção da polidispersidade inicial do *i*PP Virgem.

Por outro lado, a adição do DCP causa uma fragmentação mais eficaz, provocando redução de 33% da  $M_n$  e de 54% do  $M_w$  quando comparado ao *i*PP Puro. A variação da  $M_n$  e  $M_w$  não é proporcional, indicando que moléculas com massas molares maiores sofrem maior

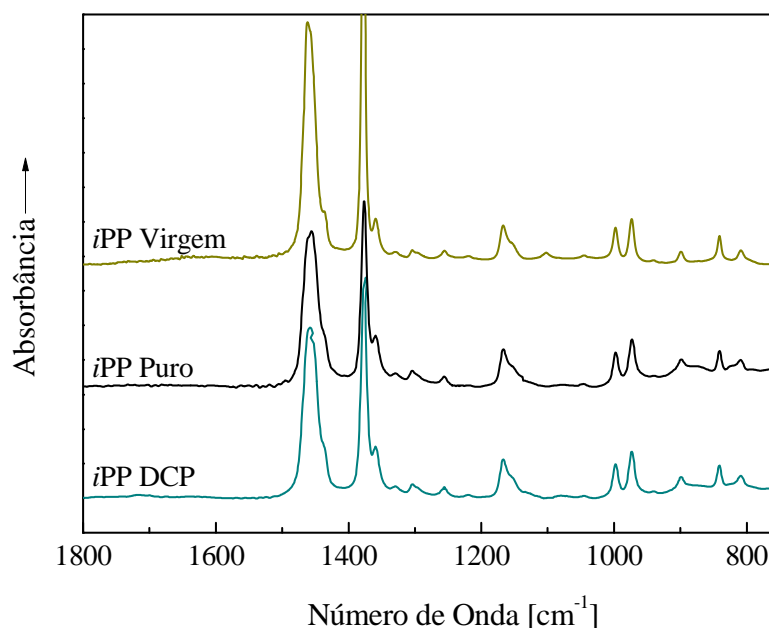
degradação ocasionando redução na polidispersidade do *i*PP. Este processo é conhecido por degradação controlada [43].

Para evidenciar o efeito total da degradação do *i*PP DCP no ciclo completo de processamento tem-se redução de 46% da  $M_n$  e 62% do  $M_w$  em relação ao *i*PP Virgem.

### 5.1.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros de FTIR para o *i*PP apresentam bandas de absorvância características em duas regiões, sendo uma entre 3050 e 2750  $\text{cm}^{-1}$  e a outra entre 1500 e 700  $\text{cm}^{-1}$  ambas referentes as frequências específicas e modos vibracionais, indicando como os grupos estão localizados na cadeia polimérica [44].

A Figura 12 mostra os espectros de FTIR para os *i*PP, sendo as principais bandas de absorção resumidas na Tabela 4.



**Figura 12 – Espectro de Infravermelho para os *i*PP com número de onda entre 1800 e 400  $\text{cm}^{-1}$ .**

Bandas associadas ao estiramento e deformação dos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  são observadas logo abaixo de 3000  $\text{cm}^{-1}$  e próximos a 1460  $\text{cm}^{-1}$ . Há dependência do FTIR tanto com a tacticidade quanto com a forma das cadeias poliméricas. As bandas em 1165, 998, 899 e 840  $\text{cm}^{-1}$  são relativas à forma helicoidal da cadeia isotáctica típica das moléculas do *i*PP. As

demais bandas de absorção do espectro em baixas frequências são referentes à oscilação e torção dos grupos  $\text{CH}_x$ . [35, 44]

Não foram observadas mudanças significativas, indicando que não houve reações químicas secundárias. O peróxido não modificou o *iPP*, ocasionando apenas a redução de massa molar identificada no SEC.

**Tabela 4 – Bandas de FTIR e atribuições [35] para os *iPP*.**

Número de Onda Esperado [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Número de Onda Medido [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Atribuição
2962	2960	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$
2872	2869	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$
2924	2920	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$
2853	2839	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$
1467	1456	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_2$
1450	1450 (ombro)	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$
1378	1378	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$
1167	1167	$\tau\text{CH}_2$ ( <i>twisting</i> )

v: estiramento,  $\delta$ : deformação no plano,  $\tau$ : deformação fora do plano, s: simétrico, as: assimétrico

### 5.1.3 Reometria Oscilatória

Para todas as amostras ensaiadas observou-se a diminuição da viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) com o aumento da frequência angular ( $\omega$ ), Figura 13a.

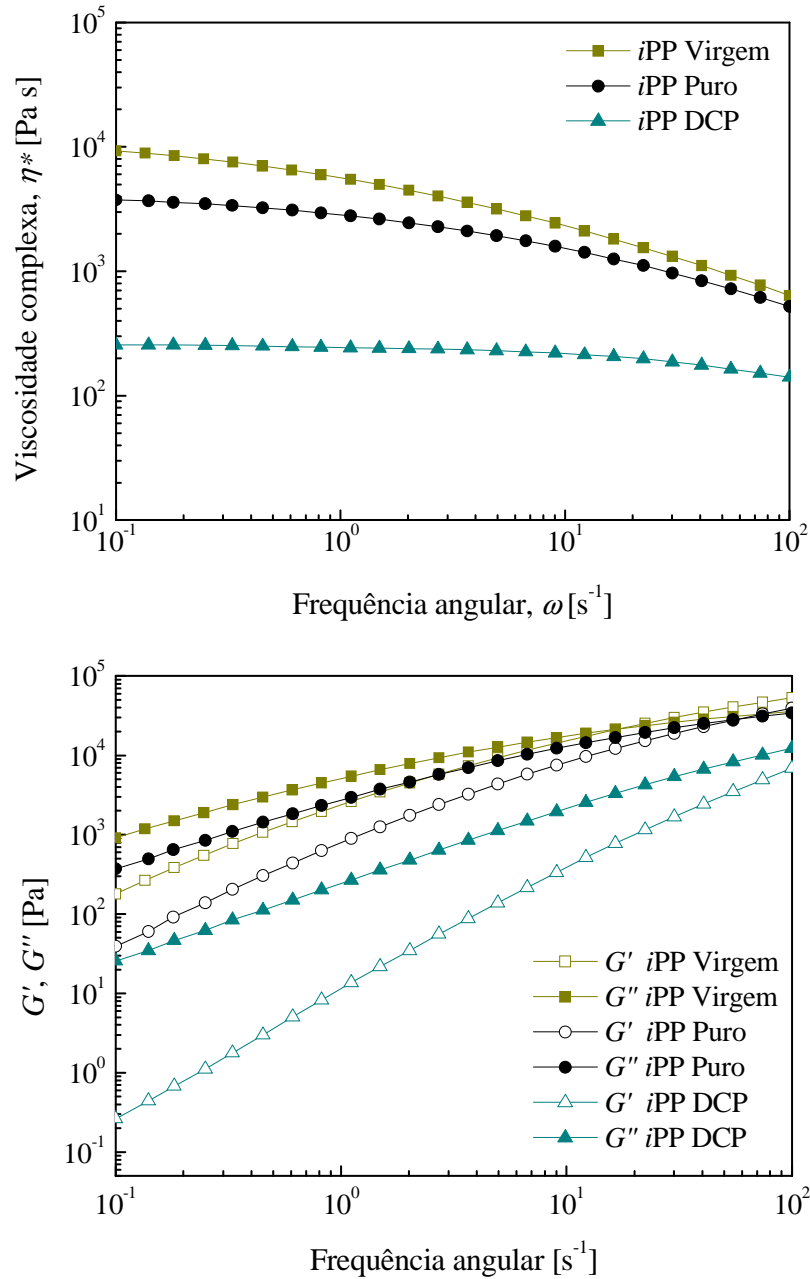
A taxa de variação da  $\eta^*$  é menor quanto maior a redução do tamanho e da massa das cadeias poliméricas causadas pelo processamento, i.e., menor para *iPP* DCP e maior para *iPP* Virgem.

A redução da viscosidade é mais evidente na região de baixas frequências, e.g., a  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$  obtém-se valores de viscosidade de aproximadamente 9300 Pa s para o *iPP* Virgem, 3750 Pa s para o *iPP* Puro e 255 Pa s para o *iPP* DCP.

A Figura 13b mostra o comportamento dos módulos de armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) em função da  $\omega$  à temperatura constante de  $190^\circ \text{ C}$  para todas as amostras de *iPP*.

Diferentemente da  $\eta^*$  o aumento da  $\omega$  aumenta os módulos  $G'$  e  $G''$  para cada etapa do processamento. Além disso, para as amostras *iPP* Virgem e *iPP* Puro,  $G''$  é maior que  $G'$  até o ponto de intersecção (*crossover*),  $16 \text{ s}^{-1}$  para o *iPP* Virgem e  $75 \text{ s}^{-1}$  no *iPP* Puro, indicando que nesta faixa de frequências predomina o comportamento viscoso. Para

frequências maiores que a frequência de intersecção essa tendência é invertida, predominando o comportamento elástico do polímero.



**Figura 13 – (a) Viscosidade complexa e (b) módulos de armazenamento e perda dos sistemas *i*PP em função da frequência angular.**

É possível observar também que o processamento desloca a intersecção dos módulos para frequências mais altas e valores de  $G'$  e  $G''$  maiores. Não é observado frequência de intersecção quando da adição do DCP na faixa de frequências estudadas.



### 5.1.4 Calorimetria Diferencial de Varredura

Era esperado que quanto menor a massa molar do *iPP* menores fossem as temperaturas e maiores as entalpias tanto de fusão quanto de cristalização. Fato que não foi detectado de maneira conclusiva pela análise de DSC (Tabela 5), provavelmente devido à baixa sensibilidade do método para a detecção das entalpias de transição de fase para polímeros e consequentemente no cálculo de cristalinidade.

Tabela 5 – Propriedades térmicas do *iPP* em estudo por DSC.

Material	2ª Fusão				Cristalização			
	$T_m^{rm}$ [°C]	$T_{m,onset}$ [°C]	$\Delta H_m^{rm}$ [J g <sup>-1</sup> ]	$Xc_m^{rm}$ [%]	$T_c$ [°C]	$T_{c,onset}$ [°C]	$\Delta H_c$ [J g <sup>-1</sup> ]	$Xc_c$ [%]
<i>iPP</i> Virgem	163,2	154,4	116,6 ± 7,2	61 ± 4	115,7	121,3	115,1 ± 7,1	61 ± 4
<i>iPP</i> Puro	161,1	152,6	115,4 ± 7,1	61 ± 3	115,5	120,9	110,5 ± 6,8	58 ± 4
<i>iPP</i> DCP	158,7	151,6	107,1 ± 6,6	56 ± 4	113,1	117,0	102,7 ± 6,4	54 ± 4

*rm*: segunda fusão (*remelting*)

### 5.1.5 Difractometria de Raios X

A Figura 14 apresenta os espectros de raios X para as amostras moldadas por injeção do *iPP* Puro e *iPP* DCP, onde a intensidade de difração detectada é mostrada em função do ângulo de difração (2θ).

O espectro de difração de raios X para o *iPP* Puro apresenta os picos característicos do *iPP*, caracterizados pela presença das fases α e β. As reflexões de Bragg medidas em 13,9°, 16,7°, 18,4°, 21,1°, 21,7°, 25,3° e 28,3° correspondem aos planos indexados ao cristal monoclinico α do *iPP* com índices de Miller (110), (040), (130), (111), (131) + (041), (060) e (220) respectivamente. Da mesma forma, para a forma cristalina β, os ângulos de Bragg medidos em 15,9° e 21,1° correspondem aos índices (300) e (301), conforme Anexo Ia.

Pode ser observado que com a adição de DCP ao *iPP* não aparece o pico referente à fase β em 2θ = 15,9° com índice de Miller (300). Observa-se também a redução do pico em 2θ = 21,1° referente a α (111) e β (301).

A diferença observada na intensidade dos diferentes picos da fase α não é significativa, pois indica apenas diferentes alinhamentos dos cristais durante a medição.

Devido à incapacidade da realização da análise de raios X da amostra de *iPP* Virgem sem a moagem criogênica e consequente alteração da morfologia do mesmo, este estudo não foi realizado.

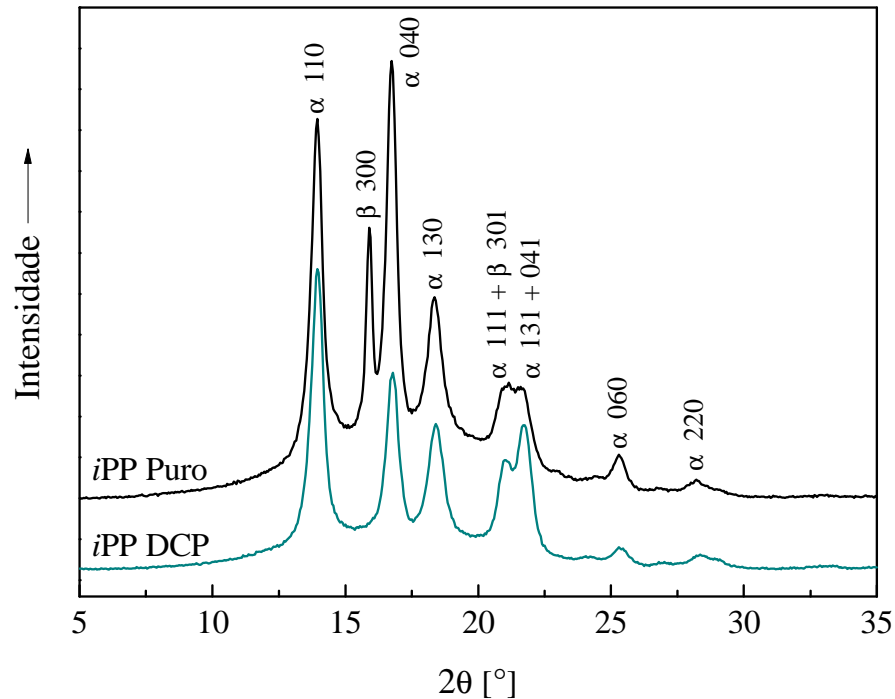


Figura 14– Difratoograma de raios X para *iPP* Puro e *iPP* DCP em função do ângulo  $2\theta$ .

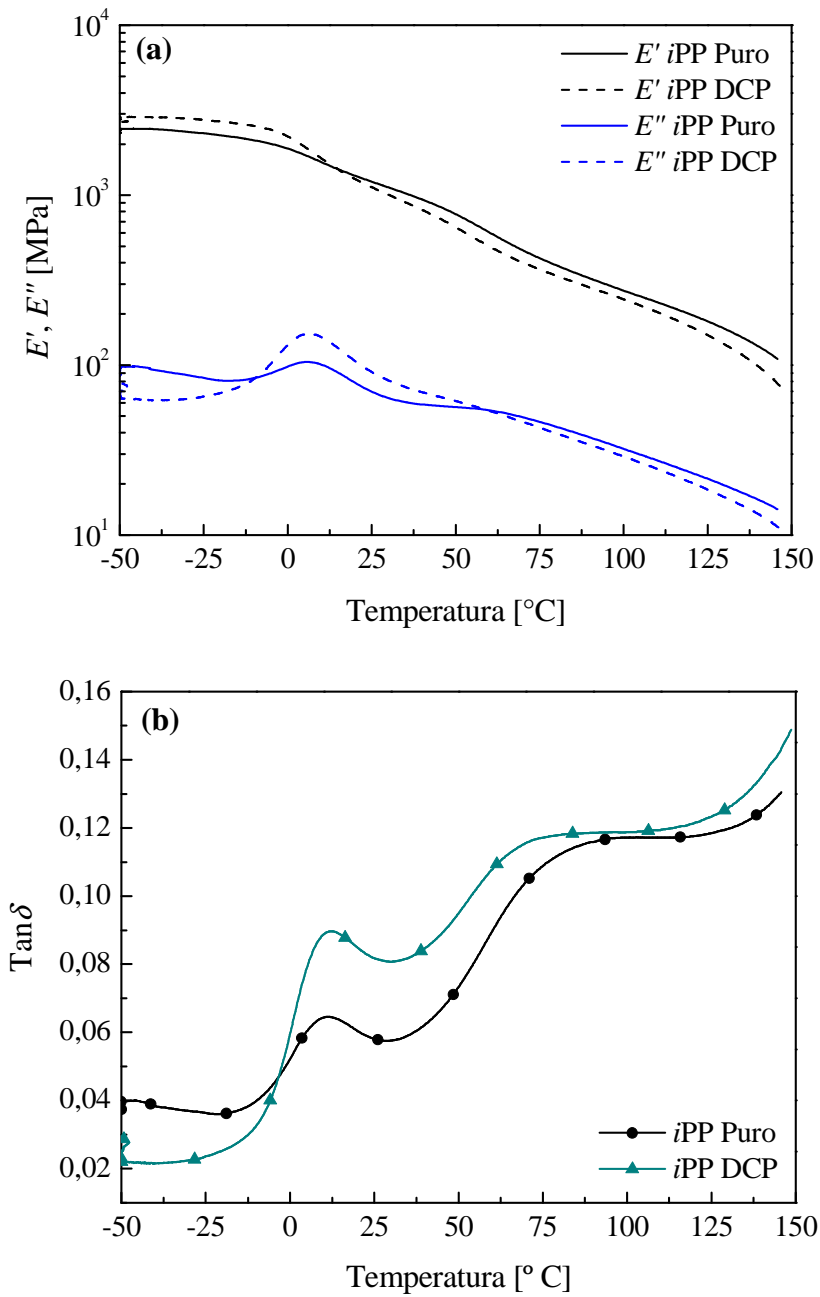
### 5.1.6 Análise Dinâmico-Mecânica

A Figura 15 apresenta (a) as curvas da variação dos módulos de armazenamento ( $E'$ ) e perda ( $E''$ ) e (b) as curvas da variação de  $\tan\delta$ , ambos em função da temperatura, para corpos de *iPP* Puro e de *iPP* DCP a frequência constante de 1 Hz.

A Figura 15a mostra que  $E'$  para o *iPP* DCP é maior que  $E'$  para *iPP* Puro para temperaturas menores que  $10^\circ\text{C}$ . Acima dessa temperatura a relação se inverte ( $E'$  PP Puro  $>$   $E'$  PP DCP).

Por outro lado, a componente viscosa,  $E''$ , é menor para o *iPP* Puro no intervalo entre  $10^\circ < T < 60^\circ\text{C}$ . Fora desse intervalo o comportamento se inverte e o  $E''$  para o *iPP* DCP é menor que o  $E''$  do *iPP* Puro.

As curvas de  $\tan\delta$  ilustram a relação entre os módulos. A  $\tan\delta$  do *iPP* Puro é maior que a do *iPP* DCP até cerca de  $0^\circ\text{C}$  (Figura 15b), para temperaturas maiores esta relação se inverte,  $\tan\delta$  *iPP* DCP  $>$   $\tan\delta$  *iPP* Puro, comportamento que se mantém para todo o restante da faixa de temperatura ensaiada.



**Figura 15 – Comportamento do (a) módulo de armazenamento e perda e (b)  $\text{Tan } \delta$  em dependência da temperatura para os iPP.**

A temperatura da  $T_g$  encontra-se em  $12^{\circ}\text{C} \pm 1$  para ambos os sistemas. Por outro lado, a temperatura de pico da  $T_{\alpha}^*$  é de 78 e  $68^{\circ}\text{C}$  para o iPP Puro e iPP DCP, respectivamente.

### 5.1.7 Discussão

A redução de massa molecular do *i*PP durante o processamento deve-se à efeitos relacionados a ação da temperatura e do cisalhamento. A quebra das cadeias proveniente da ação do processamento se torna ainda mais evidente e acentuada devido a falta de aditivos, e.g. estabilizantes, neste homopolímero.

Durante o processamento, a energia térmica degrada o *i*PP gerando radicais em sua cadeia e o cisalhamento (energia mecânica) movimenta esses radicais proporcionando um maior número de choques entre as espécies reativas e, conseqüentemente, a redução de massa molar.

Na câmara de mistura os elementos estão sujeitos à ação da temperatura e a altas taxas de cisalhamento. O peróxido de dicumila (DCP) é sensível a temperatura, o que leva a quebra homolítica da ligação entre oxigênios existente (Figura 16), dando origem a duas moléculas instáveis, que por sua vez geram dois radicais metil fenil cetona (RO•) e dois radicais metila (R•) que se estabilizam transferindo o radical do alcóxido.

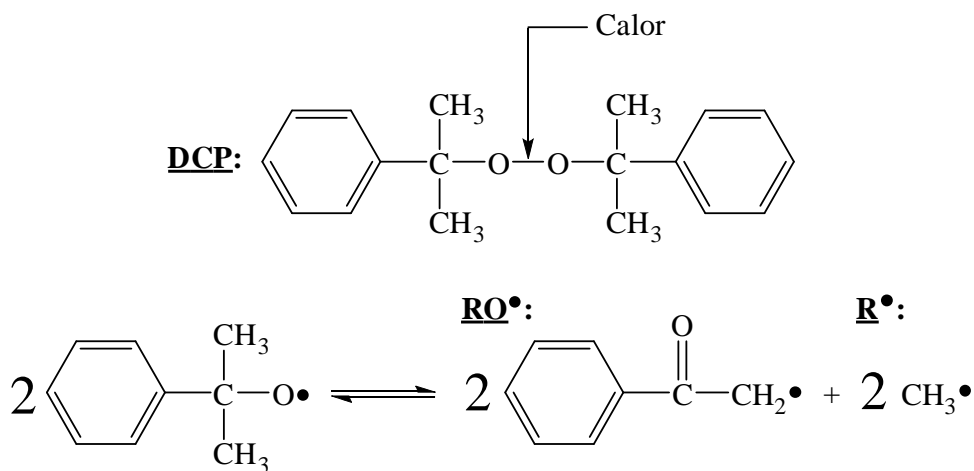


Figura 16 – Mecanismo das reações de degradação do DCP. Adaptado de [43]

A ação do DCP no *i*PP inicia com uma reação de transferência dos radicais do peróxido para a cadeia do polímero, o que gera mais grupos radicalares. Dorn e Tzoganakis (citados em [43]) propõem que ocorra uma série de reações radicalares durante a degradação do PP com peróxidos (Figura 17), envolvendo quatro etapas: iniciação, cisão, propagação e terminação.

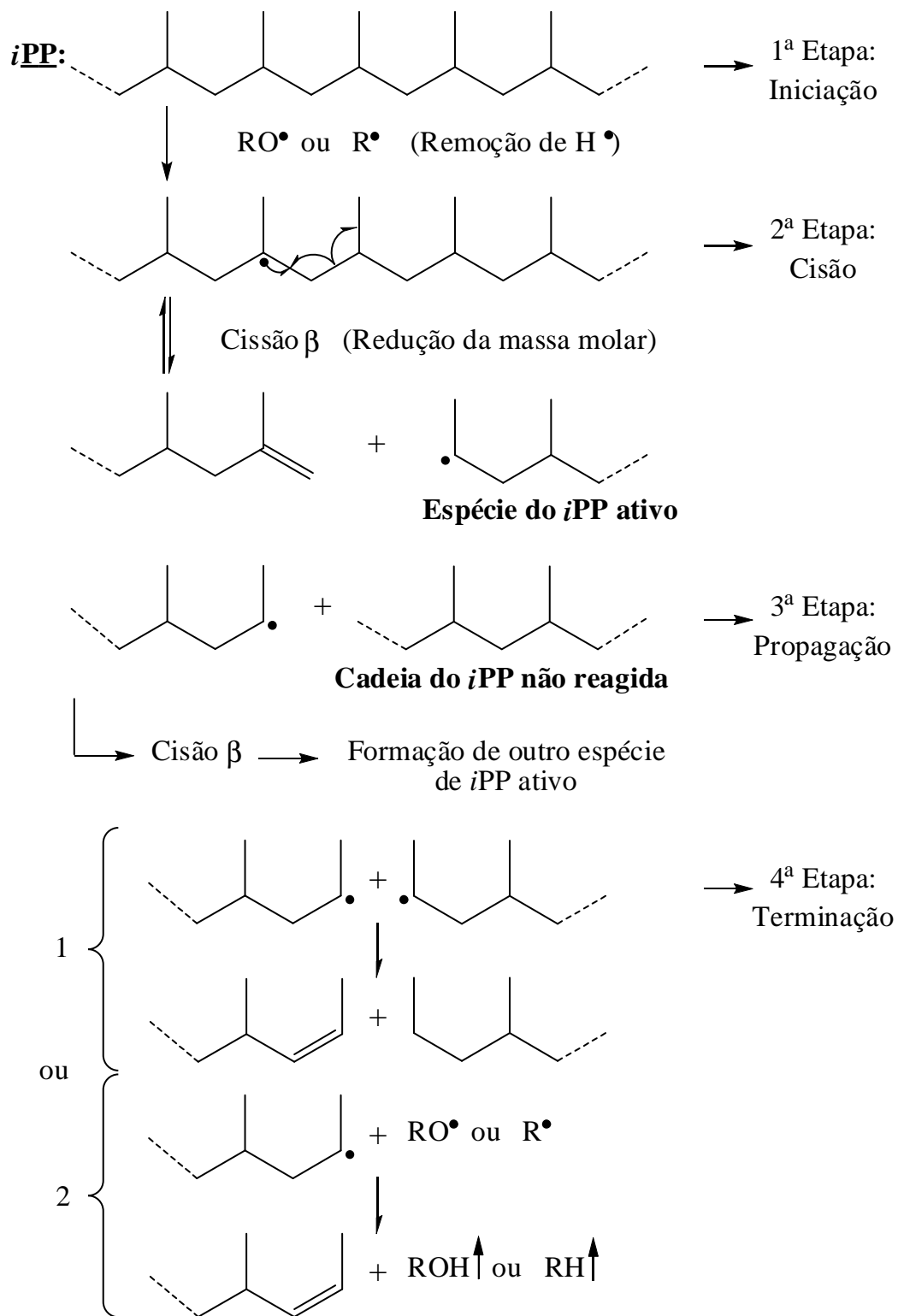
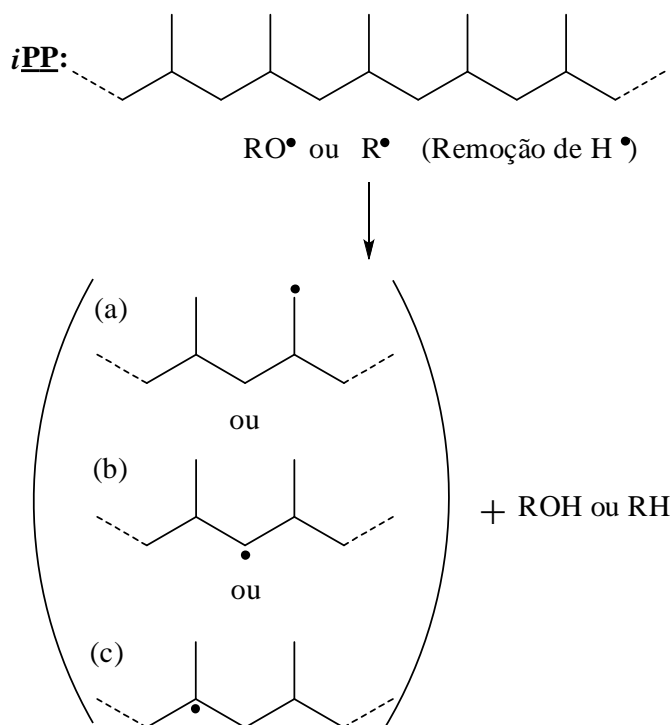


Figura 17 – Mecanismo das reações de degradação entre *iPP* e DCP. Adaptado de [43]

Segundo o mecanismo de transferência radicalar proposto por E. Borsig et.al (citados em [45]), Figura 18, os macrorradicais formados são uma mistura de (a) primário, (b) secundário e (c) terciário na taxa de 1:14:18, respectivamente.



**Figura 18 – Mecanismo das possíveis reações entre os radiais formados na degradação do DCP e as cadeias de *iPP*.**

Contudo, a redução da massa molar ocorre pela subtração do H de um átomo de carbono terciário da cadeia do *iPP*, como mostra a Figura 17. No início do processo a remoção do H se dá preferencialmente pelos radicais do DCP, porém o DCP possui meia vida de aproximadamente 25 s a 190° C, logo na etapa de propagação as reações ocorrem preferencialmente pelos radicais poliméricos gerados pela clivagem das cadeias (cisão  $\beta$ ). O processo pode ter seu término pela desproporção ou recombinação dos radicais livres do polímero. O oxigênio, a presença de estabilizantes de processamento e antioxidantes interferem no processo de degradação [43]. Neste caso o *iPP* não possui qualquer tipo de aditivos para evidenciar a ação do DCP e consequentemente dos POSS.

Assim, observou-se que não ocorreu nenhuma modificação química inesperada nos *iPP*, como foi visto nos espectros de FTIR (Figura 12), sendo que todos os picos encontrados são referentes ao *iPP* conforme a literatura. Também não foram detectadas as bandas

características do DCP ( $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ , anel aromático) ou do MEK ( $\sim 1720\text{ cm}^{-1}$ , carbonila), sugerindo que os mesmos foram eliminados durante o processamento.

A dependência da viscosidade complexa com a massa molar do *i*PP é evidenciada na Figura 19 e Tabela 6. Experimentalmente,  $\eta_0^*$  foi obtido para frequências angulares de  $0,1\text{ s}^{-1}$  e também através do modelo de Krieger-Dougherty. Como pode ser visto, tanto os dados experimentais como os calculados pelo modelo se ajustaram concordantemente, tendo como valor para o índice de potência  $b = 3,6$ , característico para polímeros fundidos e amplamente referenciado na literatura [46].

Isso significa que pequenas variações de  $M_w$  conduzem a grandes variações em  $\eta_0^*$ . Portanto, pode-se avaliar por medidas oscilatórias pequenas variações na estrutura do polímero, sejam elas causadas pelo processamento ou pela adição de cargas. Os resultados da reometria oscilatória concordam com o que foi observado por H. Azizi, et.al. [10]. Dessa forma validam-se os experimentos reológicos com os *i*PP fundidos como indicadores do efeito causado pela adição de POSS.

O efeito da massa molar do polímero também justifica as alterações de  $G'$  e  $G''$  em função da frequência angular. De fato, para um mesmo valor de  $G'$  e  $G''$ , estes se deslocam para frequências cada vez maiores a medida que  $M_w$  diminui. Isso se deve a uma diminuição de entrelaçamentos entre as cadeias, o que conduz a um caráter viscoso mais acentuado do polímero fundido.

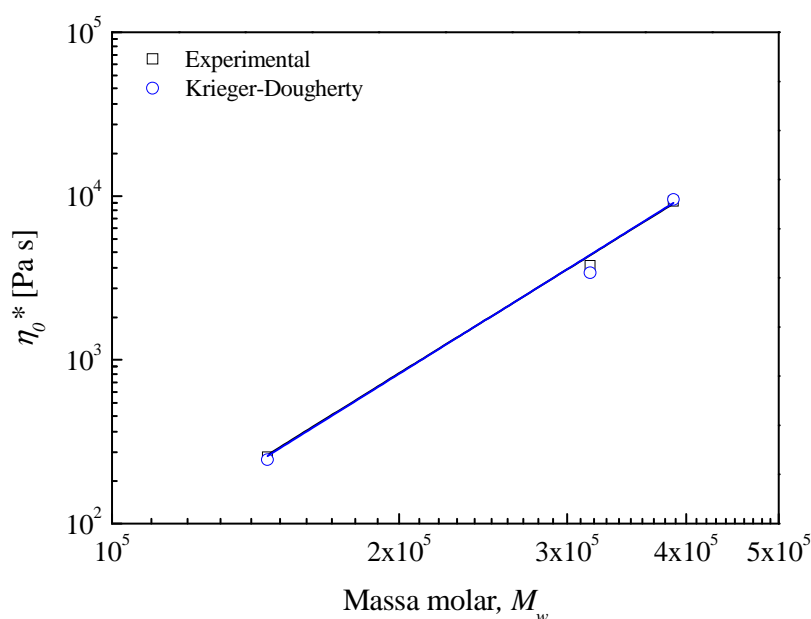


Figura 19 – Dependência da  $\eta_0^*$  em função da massa molar para os sistemas *i*PP.

**Tabela 6 – Variáveis obtidas do ajuste através da lei de potência para os sistemas iPP.**

Ajuste	a	b	R <sup>2</sup>
Experimental	6,21 x 10 <sup>-17</sup>	3,61	0,989
Krieger-Dougherty	4,75 x 10 <sup>-17</sup>	3,63	0,974

A dependência dos módulos com a massa molar do polímero é quantificada de modo mais evidente pela inclinação das curvas utilizando os valores dos módulos na região de baixas frequências (menores 10s<sup>-1</sup>). Para tanto, foram realizados os ajustes com modelos matemáticos baseados em leis de potência aos dados experimentais. Os valores teóricos do índice da função dos módulos (inclinação das curvas) para fluidos viscoelásticos são  $G' \sim \omega^2$  e  $G'' \sim \omega^1$ . [36]

A Tabela 7 exhibe os valores dos índices de potência para  $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$  em baixas frequências para os sistemas iPP.

**Tabela 7 – Índice de potência para  $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$  em baixas frequências para os sistemas iPP.**

Sistema	$G'(\omega)$	$G''(\omega)$
iPP Virgem	1,11	0,75
iPP Puro	1,30	0,87
iPP DCP	1,70	0,98

Assim, observa-se que a dependência apresentada pelos módulos segue a lei de potência de acordo com a literatura. O valor dos índices aumenta com a queda da  $M_w$ , indicando uma transição de comportamento de um polímero mais entrelaçado (iPP Virgem), o qual possui características de uma estrutura parcialmente gelificada, que devido ao processamento passa a revelar um caráter mais acentuado e compatível ao de um fluido viscoelástico ideal.

A predominância do caráter viscoso sobre o elástico é facilmente comprovada pelo aumento da diferença de  $G''$  em relação a  $G'$  para uma mesma frequência (na região  $\omega < \omega_{crossover}$ ), representada por  $\delta(\omega)$  (Figura 20). Como era de se esperar, a diferença é mais pronunciada para baixas frequências, uma vez que os tempos de relaxação dos polímeros ( $t_{Relax}$ , Tabela 8) nesta região são inferiores ao tempo experimental, estado que possibilita rearranjos moleculares.



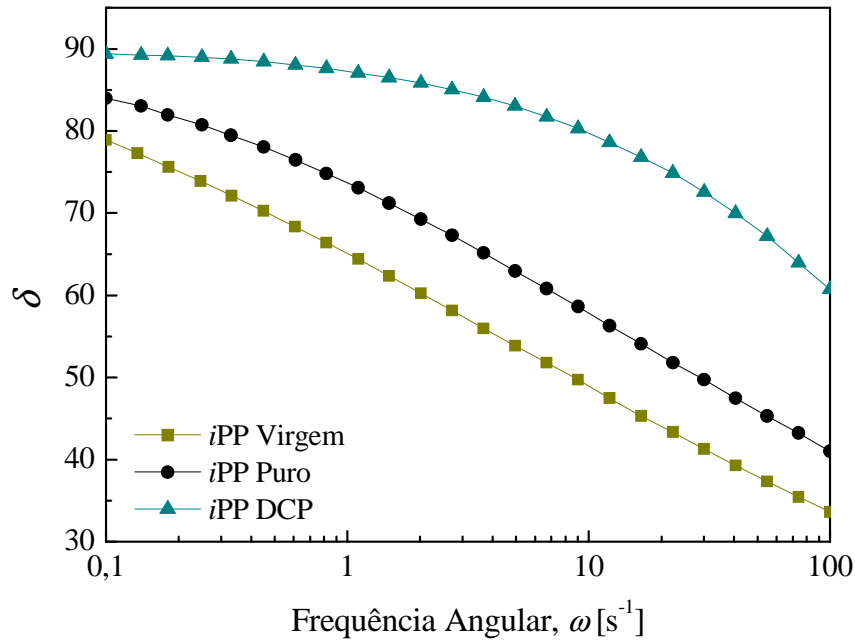


Figura 20 – Ângulo de fase ( $\delta$ ) dos sistemas *iPP* em função da frequência angular.

Tabela 8 – Tempos de relaxação ( $t_{relax}$ ) dos sistemas *iPP*.

Sistema	$G' = G''$ [GPa]	$t_{relax}$ [ms]
<i>iPP</i> Virgem	~ 21,5	57,3
<i>iPP</i> Puro	~ 28,0	17,5
<i>iPP</i> DCP	~ 31,8	3,0*

\* valor extrapolado

Foi considerado também o efeito da distribuição da  $M_w$  ou polidispersidade no comportamento reológico do *iPP*. Quanto menor a polidispersidade tanto menos suscetível é a  $\eta^*$  às variações nas frequências de deformação, como explicitado pela diferença da viscosidade complexa,  $|\Delta\eta^*|$ , Tabela 9 e equação 6.

Tabela 9 – Valores medidos da  $\eta^*$  para os sistemas *iPP* e da  $|\Delta\eta^*|$  calculada.

Sistema	$ \Delta\eta^* $ [%]
<i>iPP</i> Virgem	$1387 \pm 69$
<i>iPP</i> Puro	$553 \pm 28$
<i>iPP</i> DCP	$74 \pm 4$

$$|\Delta\eta^*| = \frac{\eta_{\omega=10^2}^* - \eta_{\omega \rightarrow 0}^*}{\eta_{\omega=10^2}^*} \quad (6)$$

De fato a transição do patamar newtoniano para a zona de diluição com o cisalhamento (Figura 13a) ocorre para frequências cada vez maiores, uma vez que cadeias longas retardam o instante em que os entrelaçamentos iniciam a se desfazer e/ou orientar às deformações aplicadas. Tal fenômeno é caracterizado pela  $\omega_c$  (Tabela 10). Conseqüentemente também diminui a elasticidade do polímero,  $G'$ , com a diminuição da polidispersidade (Figura 13b).

**Tabela 10 – Valores calculados de viscosidade complexa,  $\eta_0^*$ , e da frequência de transição,  $\omega_c$ , pelo modelo de Krieger-Dougherty para os sistemas *iPP*.**

Sistema	$\eta_0^*$ [Pa s]	$\omega_c$ [s <sup>-1</sup> ]
<i>iPP</i> Virgem	9520	3,7
<i>iPP</i> Puro	3400	7,0
<i>iPP</i> DCP	246	115,4

Através da análise de DSC não foram observadas diferenças significativas nas transições térmicas, pois a variação da massa molar tem influência limitada nestas transições, geralmente sendo mais acentuada para compostos de baixa massa molar (e.g. série homóloga de alcanos lineares). Da mesma forma, a cristalinidade observada não condiz com a literatura, uma vez que com a redução da massa molar mais fácil deve ser a cristalização para um mesmo sistema.

Por outro lado, na XRD, a ausência da fase  $\beta$  no *iPP* DCP sugere que cadeias menores têm maior facilidade para se movimentar e formar cristais. Através do ajuste de modelos matemáticos aos dados experimentais pôde-se obter, entre outras grandezas, a cristalinidade dos polímeros (Tabela 11). Os ajustes encontram-se no Anexo Ia e Ib. Observou-se a tendência de aumento da cristalinidade no sistema *iPP* DCP quando comparado ao *iPP* Puro. Esta tendência já era esperada, uma vez que cadeias menores possuem maior mobilidade e, conseqüentemente, maior facilidade de empacotamento durante a cristalização. Assim, o *iPP* DCP apresenta maior quantidade de moléculas arranjadas em cristais.

Este comportamento é contrário ao observado por DSC. Entretanto, acredita-se que a XRD seja mais indicada para análise de cristalinidade nestes sistemas, pelos motivos elucidados anteriormente.

**Tabela 11 – Grau de cristalinidade para os iPP calculados a partir da XRD.**

Amostra	Cristalinidade [%]
iPP Puro	$60 \pm 2,8$
iPP DCP	$65 \pm 2,4$

As respostas dos módulos elástico e viscoso obtidos pela DMA são globalmente semelhantes para os sistemas analisados (Figura 15a). O iPP DCP apresentou valores de  $E'$  maiores na faixa de temperatura abaixo da  $T_g$ . Por outro lado, os valores de  $E''$  mostraram que a contribuição da dissipação de energia para esse sistema foi maior entre aproximadamente  $10 < T < 60^\circ \text{C}$ .

A relação dos módulos é melhor visualizada pela  $\tan\delta$  (Figura 15b). Na região vítrea, para  $T < T_g$ , a  $\tan\delta$  é menor para o iPP DCP. Isso pode ser explicado pelo aumento da fração cristalina, verificado através da XRD (Tabela 11). De fato, essa fração cristalina atribui ao material maior elasticidade. Conseqüentemente há queda na mobilidade molecular com a diminuição das interações secundárias, o que torna o material mais rígido.

Os valores da  $T_g$  não apresentaram variações significativas em função da redução da massa molar entre os iPP. A variação da massa molar provavelmente não foi suficiente para causar grande variação no volume livre das macromoléculas e, conseqüentemente, provocou a manutenção do valor da  $T_g$ . Dessa forma, a temperatura de operação dos iPP se mantém a mesma.

Para  $T > T_g$  o iPP DCP apresenta comportamento mais viscoso quando comparado ao iPP Puro para toda a faixa de temperatura restante. Novamente, esse comportamento pode ser justificado pela diminuição da  $M_w$ , a qual confere ao sistema maior mobilidade molecular refletindo no aumento do efeito dissipativo da energia termomecânica.

Contudo, observou-se diminuição na temperatura da  $T_\alpha^*$  em  $10^\circ \text{C}$  para o iPP DCP. Além de possuir menor  $M_w$ , esse sistema apresenta menor fração volumétrica da fase amorfa, a qual globalmente necessita de menor energia térmica para aumentar sua mobilidade. Esse

efeito combinado resulta no adiantamento do início do deslizamento intercrystalino característico desta transformação.

Por outro lado, o platô borrachoso, o qual representa uma medida de transição entre as fases viscoelásticas e de fluxo viscoso, não apresentou mudanças na sua extensão. A diferença entre início e fim de transição é de 59° C para o *iPP* DCP e 60° C para o *iPP* Puro. Isso significa que as diferenças nas  $M_w$  não são significativas a ponto de alterar o regime dessa transformação. Esse comportamento é confirmado e concorda com o observado nas temperaturas de transição obtidas pela análise DSC.

A resultante global do processamento reativo pode ser relacionada principalmente com a variação da fase cristalina. Desta forma, em baixas temperaturas a maior cristalinidade do *iPP* DCP frente a uma solicitação mecânica resulta em uma resposta mais rígida, enquanto em altas temperaturas as cadeias menores possuem maior mobilidade resultando em uma resposta viscosa mais acentuada.

Acredita-se que embora as modificações geradas pelo processamento reativo sejam significativas, a matriz polimérica *iPP* DCP é adequada para as etapas posteriores de incorporação dos POSS.

## 5.2 EFEITO DO OCTAISOBUTIL-POSS SOBRE O POLIPROPILENO ISOTÁTICO POR PROCESSAMENTO REATIVO

### 5.2.1 Cromatografia por Exclusão de Tamanho

A Tabela 12 mostra os resultados obtidos pela análise de SEC dos nanocompósitos com matriz de *i*PP DCP contendo OI em concentrações de 1 e 2%, e com matriz de *i*PP Puro com 2% de OI (OI 2% BR).

A adição do OI estreitou a polidispersidade e restringiu a queda da massa molecular tanto decorrente do processamento (temperatura e cisalhamento), evidenciado pelo OI 2% BR quando comparado ao *i*PP Puro, quanto pelo efeito do DCP, observado para os demais nanocompósitos comparados ao *i*PP DCP.

Com OI DCP a variação da  $M_w$  foi de 34 e 50% para as concentrações de 1 e 2% respectivamente. Assim, os valores médios de massa molecular não apresentaram queda tão significativa como no *i*PP DCP, 62%, quando comparados ao *i*PP Virgem. Por outro lado, ocorreu estreitamento da polidispersidade, chegando a 2,3 para a maior concentração analisada.

Tabela 12 – Massas molares e polidispersidade dos sistemas *i*PP DCP com 1 e 2% de OI.

Amostra	$M_n$ [kg mol <sup>-1</sup> ]	$M_w$ [kg mol <sup>-1</sup> ]	Polidispersidade
<i>i</i> PP Virgem	71,9 ± 7	387,9 ± 39	5,4 ± 0,4
<i>i</i> PP Puro	58,4 ± 6	317,1 ± 32	5,4 ± 0,4
<i>i</i> PP DCP	38,9 ± 4	145,5 ± 14	3,7 ± 0,3
OI 2% BR	81,4 ± 8	345,4 ± 34	4,2 ± 0,3
OI 1% DCP	82,3 ± 8	254,6 ± 25	3,1 ± 0,2
OI 2% DCP	82,9 ± 8	191,3 ± 19	2,3 ± 0,2

### 5.2.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

Como esperado, todos os sistemas apresentam as bandas de absorção de FTIR (Figura 21) características do *i*PP, qualificadas no capítulo 5.1.2.

O OI Puro apresenta sua banda de absorbância mais intensa em 1105.

É possível observar o aumento na intensidade das bandas em destaque (linha tracejada) na Figura 21 e descritas na Tabela 13 nos sistemas com OI com o aumento da

concentração de POSS. Assim, em 1043 e 1105  $\text{cm}^{-1}$  encontram-se as regiões de absorbância das vibrações específicas do estiramento de moléculas de Si-O-Si de modo simétrico e assimétrico respectivamente. Da mesma forma, em 1230  $\text{cm}^{-1}$  encontra-se um pico relacionado à deformação simétrica fora do plano de Si-CH<sub>2</sub>.

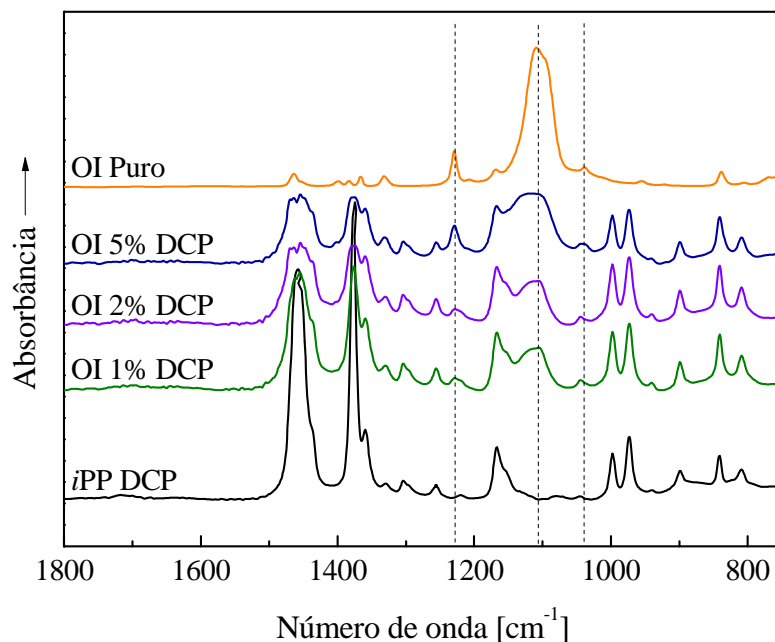


Figura 21 – Espectro de infravermelho dos sistemas OI DCP.

Tabela 13 – Bandas de FTIR e atribuições [35] para os sistemas OI DCP.

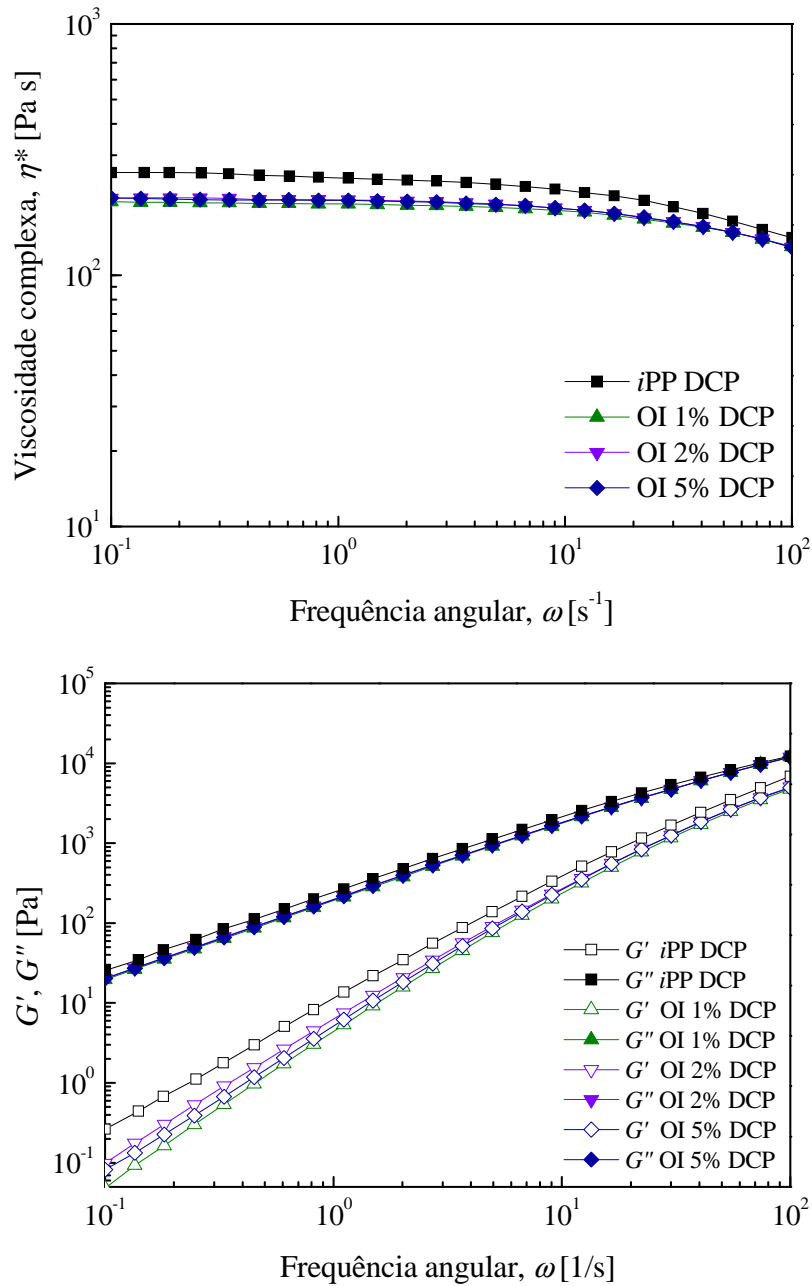
Número de Onda Esperado [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Número de Onda Medido [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Atribuição
1040	1043	$\nu_s\text{Si-O-Si}$
1105	1105	$\nu_{as}\text{Si-O-Si}$
1240	1230	$\tau_s\text{Si-CH}_2$

v: estiramento,  $\delta$ : deformação no plano,  $\tau$ : deformação fora do plano, s: simétrico, as: assimétrico

### 5.2.3 Reometria Oscilatória

A Figura 22 mostra o comportamento (a) da  $\eta^*$ , e (b) do  $G'$  e  $G''$  em função  $\omega$  para os sistemas com DCP e OI à temperatura constante de 190° C.

Todas as amostras apresentaram queda da  $\eta^*$  com o aumento da  $\omega$ . Observa-se que entre os sistemas com POSS não há grande variação da  $\eta^*$  com o aumento da concentração de OI. Comparados ao *iPP* DCP os sistemas com POSS possuem queda média da  $\eta_0^*$  de 21%.



**Figura 22 – (a) Viscosidade complexa e (b) módulos de armazenamento e perda dos sistemas OI DCP em dependência da frequência angular.**

O comportamento dos módulos em função da frequência angular é visualizado na Figura 22b. Na faixa de frequência estudada a componente viscosa, referente ao módulo  $G''$ , é superior em relação a componente elástica em toda a faixa de frequência para todas as amostras. Ambos os módulos apresentam queda monotônica com a frequência, típica de fluidos viscoelásticos com dependência de  $G' \sim \omega^{1,93}$  e  $G'' \sim \omega^{0,98}$ .

Assim como a viscosidade complexa,  $G''$  não apresenta variação com a concentração de OI. Porém em relação ao *i*PP DCP a adição de POSS provoca uma leve queda no valor absoluto de  $G'$ .

#### 5.2.4 Calorimetria Diferencial de Varredura

Os sistemas contendo OI e DCP não apresentam variações significativas nas temperaturas e entalpias de transições de fase descritas na Tabela 14. Assim, apesar das variações de massa molecular quando da adição do OI, poucas variações foram observadas no grau de cristalinidade por esta técnica.

**Tabela 14 – Propriedades térmicas dos sistemas OI DCP por DSC.**

Material	2ª Fusão				Cristalização			
	$T_m^{rm}$ [°C]	$T_m^{rm,onset}$ [°C]	$\Delta H_m^{rm}$ [J g <sup>-1</sup> ]	$Xc_m^{rm}$ [%]	$T_c$ [°C]	$T_{c,onset}$ [°C]	$\Delta H_c$ [J g <sup>-1</sup> ]	$Xc_c$ [%]
<i>i</i> PP Puro	161,2	158,4	115,4 ± 7,1	61 ± 3	115,5	118,5	110,5 ± 6,8	58 ± 4
<i>i</i> PP DCP	158,8	156,5	107,1 ± 6,6	56 ± 4	113,1	114,6	102,7 ± 6,4	54 ± 4
OI Puro	58,6	55,3	27,1	---	50,9	52,9	25,8	---
OI 1% DCP	159,5	156,3	107,3 ± 6,6	56 ± 3	112,8	115,4	108,1 ± 6,7	57 ± 3
OI 2% DCP	158,9	156,0	116,6 ± 7,2	61 ± 4	112,2	115,3	107,7 ± 6,7	57 ± 3
OI 5% DCP	159,4	155,7	116,9 ± 7,2	61 ± 4	110,9	113,4	111,4 ± 6,9	59 ± 3

*rm*: segunda fusão (*remelting*)

Ressalta-se que quando o *i*PP cristaliza ( $T_c = 113,1^\circ \text{C}$ ), o OI ainda encontra-se no estado fundido ( $T_c = 50,9^\circ \text{C}$ ).

#### 5.2.5 Difractometria de Raios X

A Figura 23 apresenta o difratograma de raios X dos sistemas OI com DCP.

Todos os sistemas com *i*PP apresentam as fases características deste polímero como apresentado anteriormente no capítulo 5.1.5.

Com relação ao *i*PP DCP os sistemas com OI não apresentaram variações significativas das fases do *i*PP, como pode ser melhor observados no Anexo Id-f pela área dos picos referentes a mesma fase. Independente da adição de DCP (OI 2% BR), não foi observada a formação do pico referente à fase  $\beta$  do *i*PP nem de outra forma cristalina não descrita anteriormente para os nanocompósitos, como pode ser observado nos Anexos Ig.



Observou-se que as reflexões de Bragg características do OI Puro se apresentaram mais intensas em 7,9 e 8,8° de  $2\theta$ . No sistema OI 5% DCP esses picos tornam-se perceptíveis nas misturas (picos 1 e 2, Anexo If).

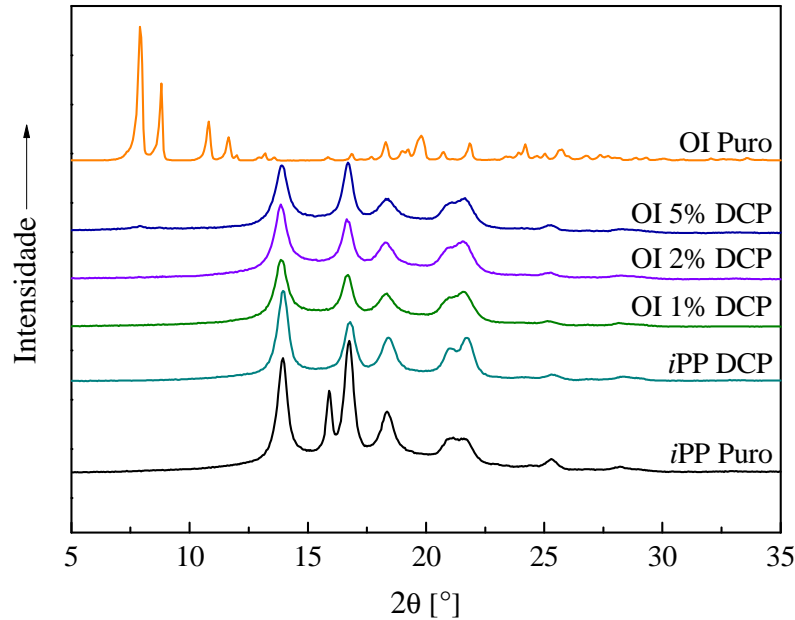


Figura 23 – Difratograma de raios X dos sistemas OI DCP em função do ângulo  $2\theta$ .

### 5.2.6 Análise Dinâmico-Mecânica

Através de análises de DMA observa-se o comportamento de  $E'$  e  $E''$  (Figura 24a) e da  $\tan \delta$  (Figura 24b) em função da temperatura à frequência constante de 1 Hz.

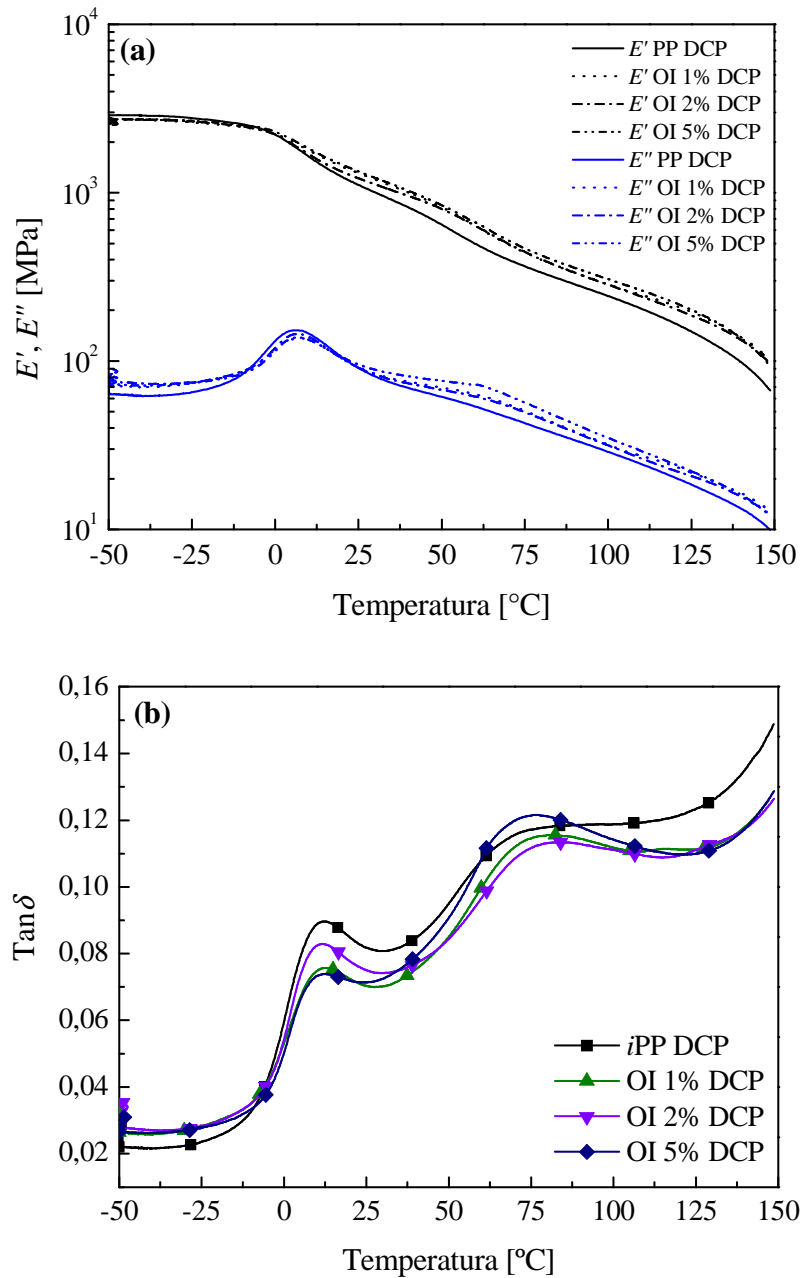
Por um lado, a Figura 24a mostra que  $E'_{OI DCP} < E'_{iPP DCP}$  até a  $T = 0^\circ C$ . Para  $T > 0^\circ C$ ,  $E'_{OI DCP} < E'_{iPP DCP}$ .

Comparativamente, os sistemas com OI apresentam valores de  $E'$  similares ao longo de toda a faixa de temperatura.

Por outro lado,  $E''_{iPP DCP} > E''_{OI DCP}$  somente no intervalo entre  $-10 < T < \sim 20^\circ C$ . Na faixa de temperaturas compreendida entre 20 e  $125^\circ C$  o  $E''_{OI 5\% DCP}$  é maior quando comparado aos demais nanocompósitos.

Comparando o valor dos módulos dos sistemas com OI em relação ao  $iPP DCP$  temos variações dos módulos  $E'$  e  $E''$  de até 7 e 21% para  $T = -50^\circ C$ , e de 32 e 36% para  $T = 65^\circ C$ , respectivamente.

Por sua vez, a  $\tan\delta$  (Figura 24b) para  $T < -9^\circ\text{C}$  é maior para todos os sistemas com OI. Para  $T > -9^\circ\text{C}$  os valores de  $\tan\delta$  do *i*PP DCP são superiores, exceto na faixa compreendida entre  $60 < T < 88^\circ\text{C}$ , onde são encontrados valores maiores para o OI 5% DCP.



**Figura 24 – Comportamento do (a) módulo de armazenamento e perda e (b)  $\tan\delta$  em função da temperatura para dos sistemas OI DCP.**

A curva da  $\tan\delta$  para os nanocompósitos em função da concentração de OI possui comportamento semelhante, caracterizado pela existência de dois picos de transformação de

fase. A  $T_g$  para todos os sistemas ocorre à temperatura de 12° C, porém a  $T_{\alpha}^*$  varia conforme mostra a Tabela 15.

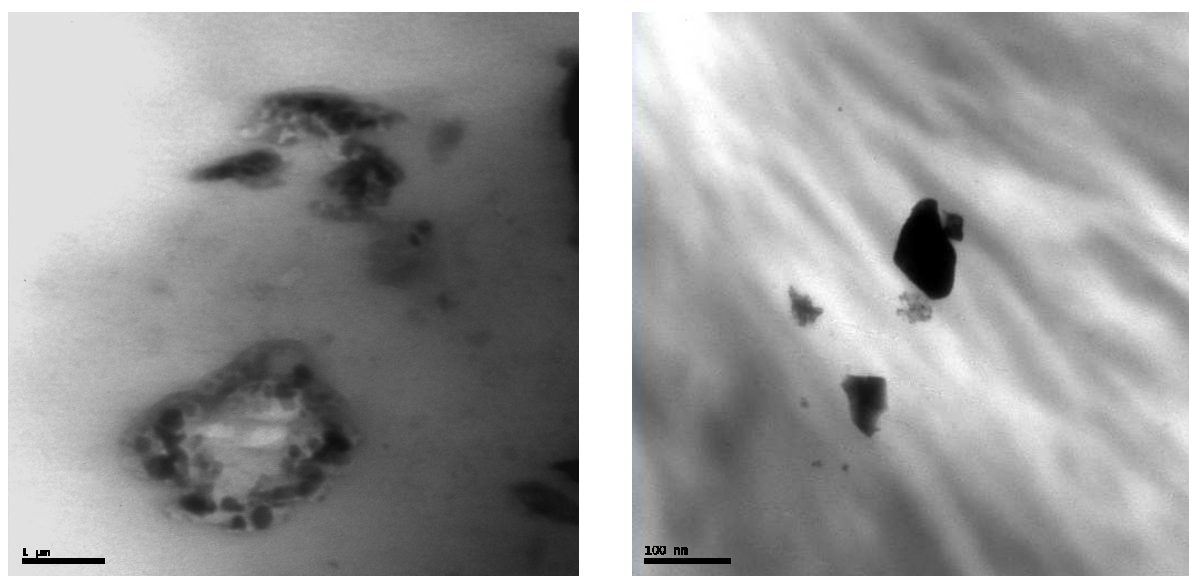
**Tabela 15 – Temperatura da  $T_{\alpha}^*$  dos sistemas OI DCP.**

Amostra	$T_{\alpha}^*$ [° C]
iPP DCP	68
OI 1% DCP	73
OI 2% DCP	74
OI 5% DCP	68

### 5.2.7 Microscopia de Transmissão

Através das micrografias de transmissão obtêm-se informações sobre a morfologia dos nanocompósitos.

No caso do OI foram observadas formações cristalinas segregadas (Figura 25b). O grau de dispersão desses cristais não é uniforme. São observados com maior frequência arranjos aleatórios de cristais concentrados em regiões da matriz (Figura 25a) formando aglomerados.



**Figura 25 – Micrografias de transmissão do sistema OI 2% DCP, com magnificação de (a) 20k e (b) 200k.**

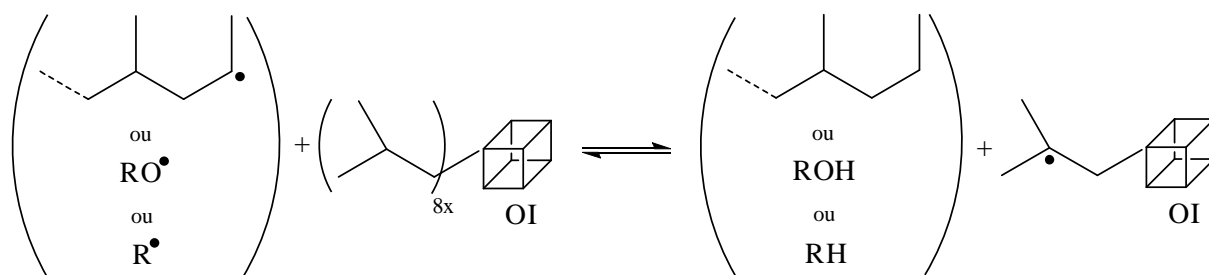
### 5.2.8 Discussão

Há redução na queda da massa molar e estreitamento da polidispersidade resultantes da ação do processamento reativo devido à presença do OI nos nanocompósitos, o que evidencia a interferência do POSS nas reações de decomposição. O mecanismo proposto relaciona isso à estabilização dos radicais formados nesse processamento, como ilustrado na Figura 26.

Observa-se maior influência da degradação nas cadeias de massas molares maiores ( $M_w$ ) do que nas menores ( $M_n$ ). A quebra das cadeias maiores é mais rápida, devido à maior probabilidade de colisão entre os membros dessas cadeias com radicais reativos. Entretanto, o OI pode estar estabilizando tanto os radicais formados na degradação do DCP quanto os formados nas macromoléculas, limitando a propagação dos radicalar resultando na redução da degradação do polímero.

A estabilização pode ocorrer pela presença de um carbono terciário nos grupos isobutila do OI (Figura 26). Os carbonos terciários são mais suscetíveis a liberação de um H, por serem espécies mais estáveis. Os radicais isobutila parecem permanecer incapazes de reagir com o *i*PP mesmo instáveis quimicamente, pois inclusive podem possuir maior afinidade entre si do que com as macromoléculas. Devido ao consumo de radicais, o OI favorece a etapa de terminação.

Assim, cadeias maiores sofrem de modo mais acentuado este processo degradativo, permitindo a formação de cadeias menores pela estabilização radicalar, o que aumenta a média da massa molar em número (vide  $M_n$ ).



**Figura 26 – Representação do mecanismo de estabilização dos radicais formados durante o processamento reativo do *i*PP pela presença do OI.**

Contudo, não ocorre nenhuma reação química lateral com a formação de novos grupos funcionais como pode ser observado por FTIR. Da mesma forma, os picos referentes aos

produtos de decomposição do DCP e do MEK não estão presentes, indicando que não houve contaminação. Além disso, o aumento na intensidade das bandas descritas na Tabela 13 refere-se à concentração de OI. Porém, o espectro não evidenciou nenhum tipo de interação entre o polímero e as nanocargas.

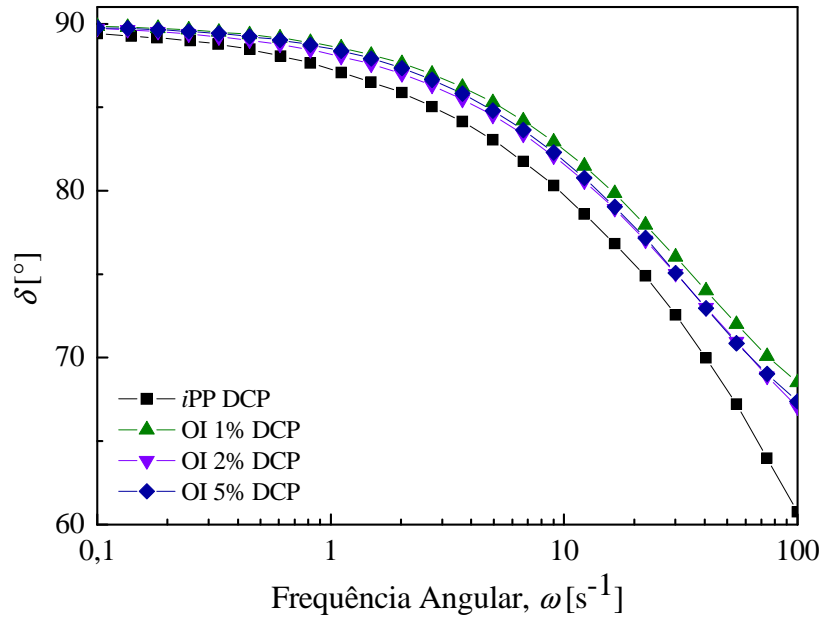
No estado fundido, o decréscimo na  $\eta^*$ , analisado por reometria oscilatória, discorda com que foi encontrado nas análises de SEC, pois teoricamente quanto maior a massa molar maior a viscosidade (também observado no Capítulo 5.1.7). É indispensável ressaltar que nessa faixa de temperatura o OI encontra-se no estado fundido, o que promove ao nanocompósito queda na  $\eta^*$ . Contudo, a baixa interação entre os radicais isobutila e o polipropileno, resulta na baixa influência da concentração de OI na viscosidade complexa.

Das curvas de  $G'$  e  $G''$  evidenciou-se a dependência dos módulos em função da  $\omega$  para baixas frequências como sendo característico de fluidos viscoelásticos. Pelo ajuste matemático de funções de potência aos dados experimentais, não se observou grande variação entre os nanocompósitos. Os valores médios encontrados  $G' \sim \omega^{1,86}$  e  $G'' \sim \omega^{0,98}$ , os quais são muito próximos aos valores teóricos ( $G' \sim \omega^2$  e  $G'' \sim \omega^1$ ), reforçam que o OI não alterou o comportamento viscoelástico do *i*PP DCP, o qual contribui principalmente na variação da componente elástica, i.e., atua como um lubrificante.

Esse efeito corrobora com a queda apresentada pela componente elástica ( $G'$ ) nos sistemas com OI quando comparado ao *i*PP DCP indicando um enfraquecimento das interações intermoleculares do polímero no estado fundido.

As curvas de  $\delta$  em função de  $\omega$  (Figura 27) mostram que na faixa de frequência analisada os sistemas com OI apresentam um comportamento predominantemente viscoso ( $\delta > 60^\circ$ ).

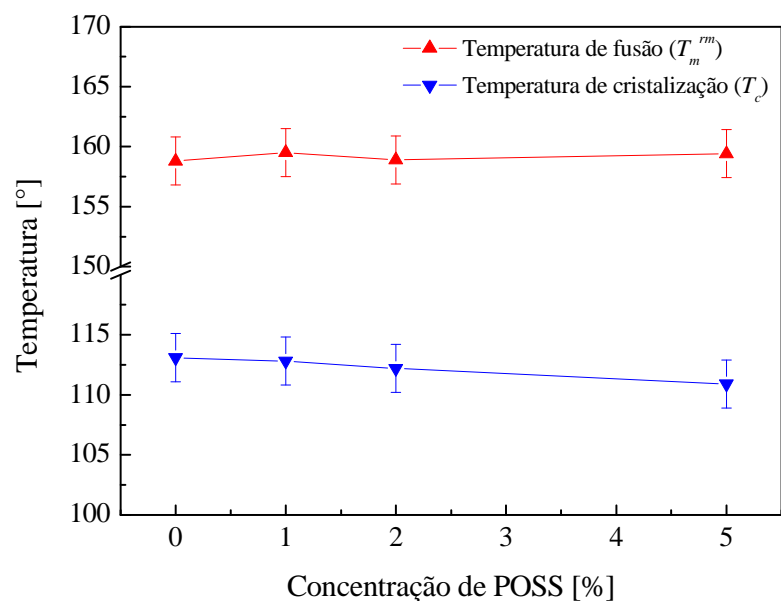
O OI não influenciou nas temperaturas das transições térmicas do polímero, como pode ser observado por DSC (Figura 28). Comparativamente, sistemas sem DCP, como foi apresentado por Fina et.al. [25], revelaram o mesmo comportamento observado para a fusão dos nanocompósitos com DCP. Contudo, Pracella et.al. [47] e Fina et.al. observaram redução significativas da temperatura de cristalização. Essa redução foi relacionada à formação das fases cristalinas  $\beta$  e  $\gamma$  observada por XRD, as quais possuem estabilidade térmica inferior à fase  $\alpha$  [25].



**Figura 27 –  $\delta$  dos sistemas OI DCP em dependência da frequência angular.**

Apesar das variações de massa molecular, poucas variações foram observadas no grau de cristalinidade por DSC. Possivelmente a técnica de DSC não seja a mais indicada para avaliação da cristalinidade para estes sistemas, uma vez que o aumento da massa molar geralmente resulta na diminuição da cristalinidade de polímeros. Provavelmente, alterações morfológicas causadas pelo POSS podem estar interferindo na análise. Porém, Pracella et.al. observaram para nanocompósitos sem DCP a manutenção da cristalinidade com 3%, redução para 6% e aumento para 10% de OI. Tanto Pracella et.al. quanto Fina et.al. observaram a formação de cristais de PP em torno de cristais de OI para sistemas com 10% de POSS, ou seja, o OI atua como agente nucleante quando em excesso.

Do ponto de vista morfológico, observa-se a formação de aglomerados de POSS na estrutura do *i*PP DCP, como observado nas micrografias por TEM (Figura 25a). Essas estruturas aglomeradas, que são compostas de vários cristalitos de POSS, podem ter sua formação a partir do processo de resfriamento do nanocompósito. Na temperatura em que *i*PP cristaliza ( $T_c = 113,1^\circ \text{C}$ ) o OI encontra-se no estado fundido. Por sua vez, o OI não possui ramificações compatíveis com o *i*PP, limitando sua solubilidade, o que facilita sua segregação pela matriz. Essa fase líquida segregada solidifica somente à temperatura de  $50,9^\circ \text{C}$ , o que da origem a estruturas cristalinas como observado por TEM na Figura 25b.



**Figura 28 – Temperaturas de fusão e cristalização por DSC em função da concentração do OI para os sistemas com DCP.**

Por outro lado, por XRD observa-se um decréscimo na cristalinidade para os sistemas com OI com e sem DCP (Tabela 16). O resultado do ajuste de modelos matemáticos as curvas teóricas pode ser visto nos Anexos Ic-g.

Contudo, essa redução não é tão afetada com a variação da concentração de OI. Isso se deve provavelmente ao modo como o OI interage com as cadeias do *i*PP DCP. O POSS não favorece a nucleação das fases cristalinas do *i*PP até a concentração analisada (5%) e eventualmente pode dificultar o crescimento dos cristais, pois a energia de ligação intermoleculares é reduzida pela presença do OI nas interfaces das macromoléculas.

**Tabela 16 – Grau de cristalização dos sistemas OI DCP extraídos por XRD.**

Amostra	Cristalinidade [%]
<i>i</i> PP Puro	60 ± 2,8
OI 2% BR	55 ± 1,9
<i>i</i> PP DCP	65 ± 2,4
OI 1% DCP	51 ± 2,5
OI 2% DCP	51 ± 1,3
OI 5% DCP	56 ± 1,7

O surgimento dos picos  $2\theta$  em  $7,9$  e  $8,8^\circ$  no sistema OI 5% DCP estão associados aos picos característicos principais do OI (Anexo Ic e If). Esses picos são referentes a cristais de segregados (estrutura aglomerada) desse POSS no sistema.

Os picos não foram resolvidos para concentrações inferiores a 5% de OI devido à metodologia de ajuste utilizada. Porém, foram identificadas estruturas cristalinas para concentrações de 2% de OI por TEM. Ocorrência de fases cristalinas de OI também foram observadas por TEM para concentrações inferiores em outros estudos [25]. Contudo, a presença desses cristais de OI não foi resolvida por XRD neste trabalho.

O OI não influencia na formação de fases isoladas do *iPP*, uma vez que não são observadas variações significativas nas áreas calculadas referentes a cada fase cristalina (Anexo Id-g). Em desacordo com Fina et.al., não é observada pela XRD a formação da fase cristalina  $\beta$  e  $\gamma$  nos nanocompósitos com este POSS, mesmo sem a adição de DCP (Anexo Ig). De fato, Fina et.al. justificaram o surgimento de um pico em  $2\theta = 19,8^\circ$  para teores de 10% de OI como sendo referente à fase cristalina  $\gamma$  do PP, apesar de ser observado que o terceiro pico com maior área (quarto em intensidade) do OI encontra-se em  $2\theta = 19,76^\circ$ . Portanto, não pode ser afirmado que o OI é um nucleante da fase cristalina  $\gamma$ . Assim, estudos mais detalhados devem ser realizados para esclarecer esse efeito.

Através de análises de DMA observou-se que o OI confere ao *iPP* DCP módulos elástico e viscoso mais elevados (Figura 24a), principalmente em temperatura maiores que  $0$  e  $\sim 20^\circ$  C, respectivamente.

A Figura 29 exhibe o comportamento do módulo complexo  $E^*$ , o qual evidencia os efeitos do OI nas propriedades viscoelásticas do nanocompósito no estado sólido em função da (a) temperatura e (b) concentração de POSS. Do mesmo modo, a Tabela 17 exhibe a variação de  $E^*$  em relação ao *iPP* DCP e *iPP* Puro para temperaturas de trabalho usuais ( $0 < T < 60^\circ$  C).

A adição de OI não causa grandes variações no  $E^*$  dos nanocompósitos. Isso pode ser explicado pela baixa interação da carga com a matriz. Contudo, o aumento do módulo complexo observado pode ser relacionado ao consumo dos radicais do processamento pelo OI e sua consequente manutenção das massas molares médias. Da mesma forma, o processamento reativo apresentou baixa influência sobre esta grandeza, uma vez que os valores encontrados para o OV 2% BR são similares aos observados para o processamento



reativo. Contudo, considerando as diferentes matrizes de *i*PP o OV 2% BR parece contribuir com os valores do  $E^*$  para temperaturas abaixo da  $T_g$  (vide  $E^*$  para  $T = 0^\circ\text{C}$ ).

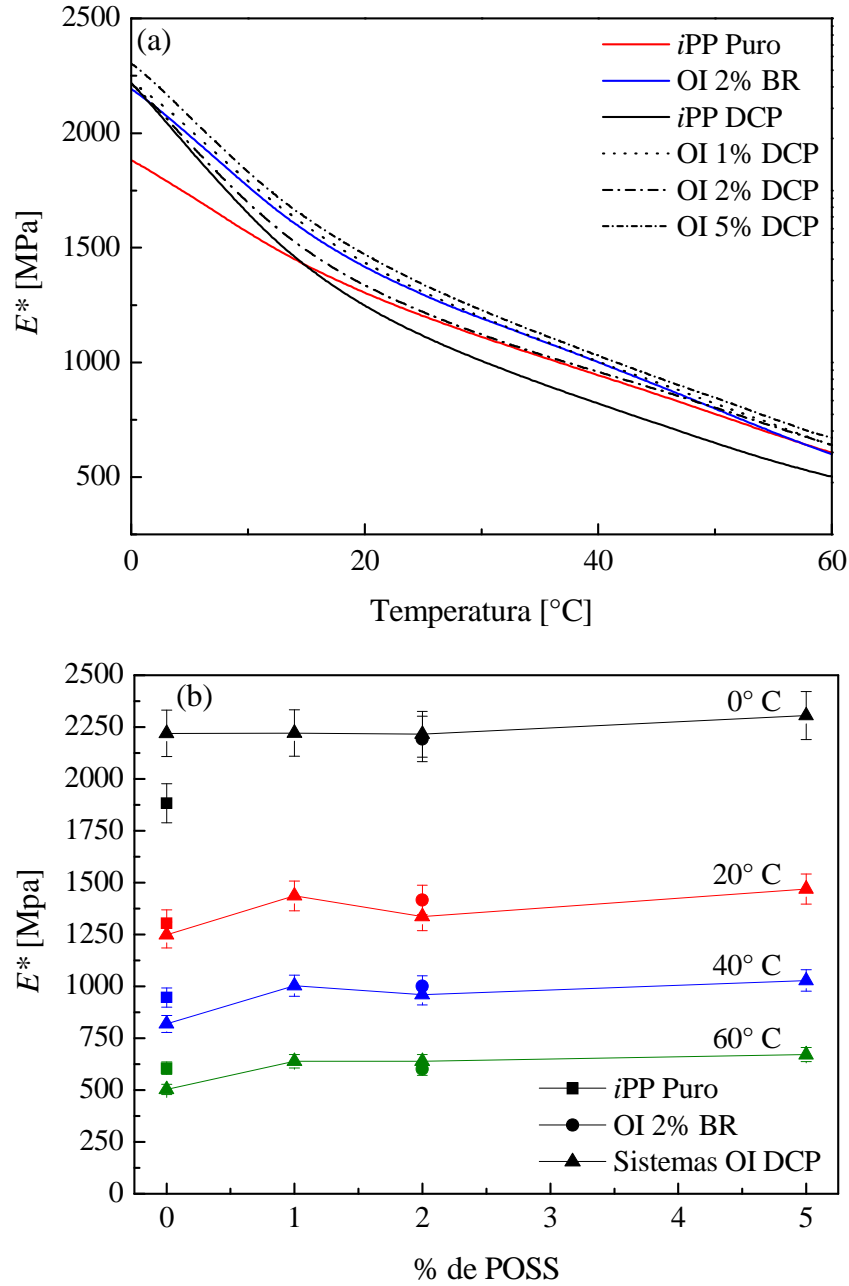


Figura 29 – Módulo complexo em dependência da (a) temperatura e (b) concentração de OI.

Da mesma forma, a  $\tan\delta$  em dependência da temperatura exibe de forma clara o comportamento viscoelástico dos sistemas (Figura 24b). Os nanocompósitos com DCP apresentam uma resposta mais viscosa na faixa de temperatura antes da  $T_g$ , o que caracteriza

menor rigidez. Esta resposta concorda com a redução na cristalinidade observada por XRD. A diminuição da cristalinidade resulta no aumento da mobilidade molecular, a qual confere ao nanocompósito um caráter predominantemente viscoso nessa faixa de temperatura.

**Tabela 17 – Variação do  $E^*$  em relação ao *iPP* Puro e *iPP* DCP para os nanocompósitos com OI.**

	Temperatura [° C]							
	0	20	40	60	0	20	40	60
Amostra	$\Delta$ em relação ao <i>iPP</i> DCP [%]				$\Delta$ em relação ao <i>iPP</i> Puro [%]			
OI 1% DCP	0,0	15,0	34,7	27,0	17,9	10,1	16,6	5,5
OI 2% DCP	0,2	7,1	17,1	27,0	17,6	2,5	1,4	5,5
OI 5% DCP	3,4	17,7	25,5	33,4	22,4	12,7	8,7	10,7
OI 2% BR	-1,3	13,5	22,1	19,5	16,4	8,6	5,7	-7,9

A temperatura da  $T_g$  permanece constante para todos os sistemas, indicando que não há influencia do OI sobre a faixa de temperatura de trabalho, a qual continua sendo definida pela matriz polimérica.

Porém, observa-se variação na  $T_\alpha^*$  (Tabela 15) com a concentração de OI. Os sistema com 1 e 2% de OI apresentam valores mais elevados de  $M_w$  quando comparado ao *iPP* DCP. Logo, esses nanocompósitos necessitam de mais energia térmica para promover o início do deslizamento entre cristais. Porém, quando a concentração de OI atinge 5% a temperatura da transição  $T_\alpha^*$  se iguala à do *iPP* DCP, ou seja, há uma inversão do efeito aditivo causado pelas baixas concentrações de POSS. Esse comportamento pode ser resultado do maior volume no estado fundido do OI nessa faixa de temperatura, o que pode contribuir para o aumento do deslizamento entre cristais. Este efeito se sobrepõe as variações advindas da  $M_w$ .

Não obstante a diferença observada na temperatura da  $T_\alpha^*$  todos os sistemas OI tendem ao mesmo valor de  $\tan\delta$  para  $T > T_\alpha^*$ . Esse valor de  $\tan\delta$  é inferior ao do *iPP* DCP nessa faixa de temperatura. Tal comportamento caracteriza uma predominância elástica para os nanocompósitos.

Mesmo na presença do OI no estado fundido, a maior  $M_w$  dos nanocompósitos (cadeias mais longas e menor cristalinidade) domina a resposta termomecânica independente da concentração de POSS, por conferir ao nanocompósito menor mobilidade molecular, caracterizada por um comportamento predominantemente elástico na faixa de temperatura acima da  $T_g$ .

A adição do OI ao processamento reativo do *iPP* provoca diferentes efeitos tanto no estado fundido quanto no estado sólido dos nanocompósitos. Nos sistemas fundidos, mesmo restringindo a queda da  $M_w$ , a adição do POSS provoca queda no valor dos módulos  $G'$  e  $G''$ , e da  $\eta^*$ , atuando como um lubrificante (auxiliar de processamento). Esses efeitos observados no estado fundido são resultantes da baixa temperatura de fusão do OI e da pouca interação entre o POSS e a matriz, visto que não ocorreu aumento no entrelaçamento ou interligações nas cadeias que pudessem alterar de maneira significativa o comportamento viscoelástico.

No estado sólido o OI (até aproximadamente 60° C) aumenta a rigidez ( $E^*$ ) do nanocompósito em relação ao *iPP* DCP . Esse aumento é devido tanto a diferença de  $M_w$  resultante da restrição imposta pelo OI à ação do DCP quanto pela presença de uma segunda fase formada pelos cristais, as quais provocam a redução na mobilidade molecular dos nanocompósitos.

### 5.3 EFEITO DO ALILISOBUTIL-POSS SOBRE O POLIPROPILENO ISOTÁTICO POR PROCESSAMENTO REATIVO

#### 5.3.1 Cromatografia por Exclusão de Tamanho

A Tabela 18 mostra os resultados obtidos pela análise de SEC dos nanocompósitos de *i*PP DCP com AL.

Observa-se que as médias da massa molar caem com a adição de AL ao *i*PP, como evidencia o AL 2% BR, i.e., independente da ação do DCP o POSS reduziu a massa molar e aumentou consideravelmente a polidispersidade do sistema.

Do mesmo modo, as massas molares médias de todos os sistemas com AL DCP apresentaram redução quando comparados ao *i*PP Puro, chegando a até 54 e 60% para  $M_n$  e  $M_w$ , respectivamente, para o nanocompósito com 1% de AL.

O sistema AL 0,5% DCP exhibe valor de  $M_n$  e  $M_w$  mais elevados em comparação ao *i*PP DCP, porém com polidispersidade semelhante.

Contudo, com o aumento da concentração de AL as massas molares médias dos nanocompósitos passa a ser menor que a do *i*PP DCP, sendo a  $M_n$  31 e 23% e o  $M_w$  14 e 5% inferiores para as concentrações de 1 e 2% respectivamente. Todavia, a polidispersidade é mais elevada, chegando a 4,6.

Tabela 18 – Cromatografia por exclusão de tamanho para os sistemas AL DCP.

Amostra	$M_n$ [kg mol <sup>-1</sup> ]	$M_w$ [kg mol <sup>-1</sup> ]	Polidispersidade
<i>i</i> PP Virgem	71,9 ± 7	387,9 ± 39	5,4 ± 0,4
<i>i</i> PP Puro	58,4 ± 6	317,1 ± 32	5,4 ± 0,4
<i>i</i> PP DCP	38,9 ± 4	145,5 ± 14	3,7 ± 0,3
AL 2% BR	34,7 ± 3	280,4 ± 28	8,1 ± 0,6
AL 0,5% DCP	45,8 ± 5	158,7 ± 16	3,5 ± 0,3
AL 1% DCP	26,8 ± 3	126,3 ± 13	4,6 ± 0,4
AL 2% DCP	30,0 ± 3	138,5 ± 14	4,6 ± 0,4

#### 5.3.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

Todos os sistemas apresentam as bandas características de absorvância do *i*PP por FTIR. Não foram observadas bandas na região compreendida entre 1600 e 1800 cm<sup>-1</sup> (Figura 30), o que indica que não há resíduos do DCP ou do MEK no polímero.

O AL Puro exibe seu pico mais intenso de absorvância em  $1093\text{ cm}^{-1}$ , seguido em intensidade pelo pico (ombro) em  $1043\text{ cm}^{-1}$ .

É possível observar também o aumento da intensidade de absorvância de bandas referentes ao POSS (descritas na Tabela 19 e em destaque na Figura 30) com o aumento da concentração de AL. Assim, nota-se o aumento dos picos em aproximadamente 1108 e 1229 nos nanocompósitos. Estes picos referem-se ao POSS presente nos nanocompósitos, especificamente ao estiramento assimétrico de moléculas de Si-O-Si e a deformação simétrica fora do plano de moléculas de Si-CH<sub>2</sub>. De modo mais discreto, também se observa aumento na intensidade do pico em  $1043\text{ cm}^{-1}$  relacionado ao estiramento simétrico de moléculas de Si-O-Si.

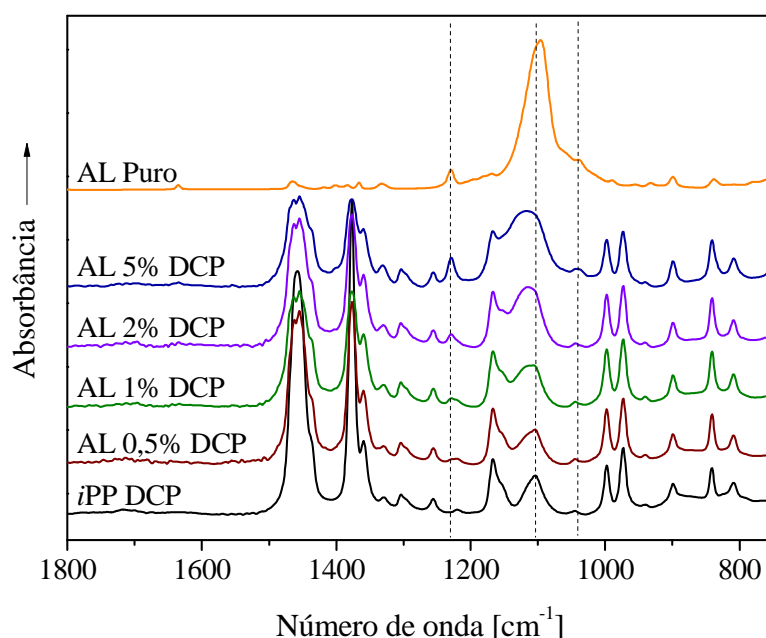


Figura 30 – Espectros de infravermelho dos sistemas AL DCP.

Tabela 19 – Bandas de FTIR e atribuições [35] para os sistemas AL DCP.

Número de Onda Esperado [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Número de Onda Medido [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Atribuição
1040	1043	$\nu_s\text{Si-O-Si}$
1105	1108	$\nu_{as}\text{Si-O-Si}$
1240	1229	$\tau_s\text{Si-CH}_2$

v: estiramento,  $\delta$ : deformação no plano,  $\tau$ : deformação fora do plano, s: simétrico, as: assimétrico

### 5.3.3 Reometria Oscilatória

Através da técnica de reometria oscilatória de polímeros fundidos obteve-se o comportamento da  $\eta^*$  (Figura 31a) e dos módulos  $G'$  e  $G''$  (Figura 31b) dos sistemas com DCP e AL em função da  $\omega$  a temperatura constante de 190° C.

Observa-se a diminuição da  $\eta^*$  com o aumento da  $\omega$  para todos os sistemas estudados.

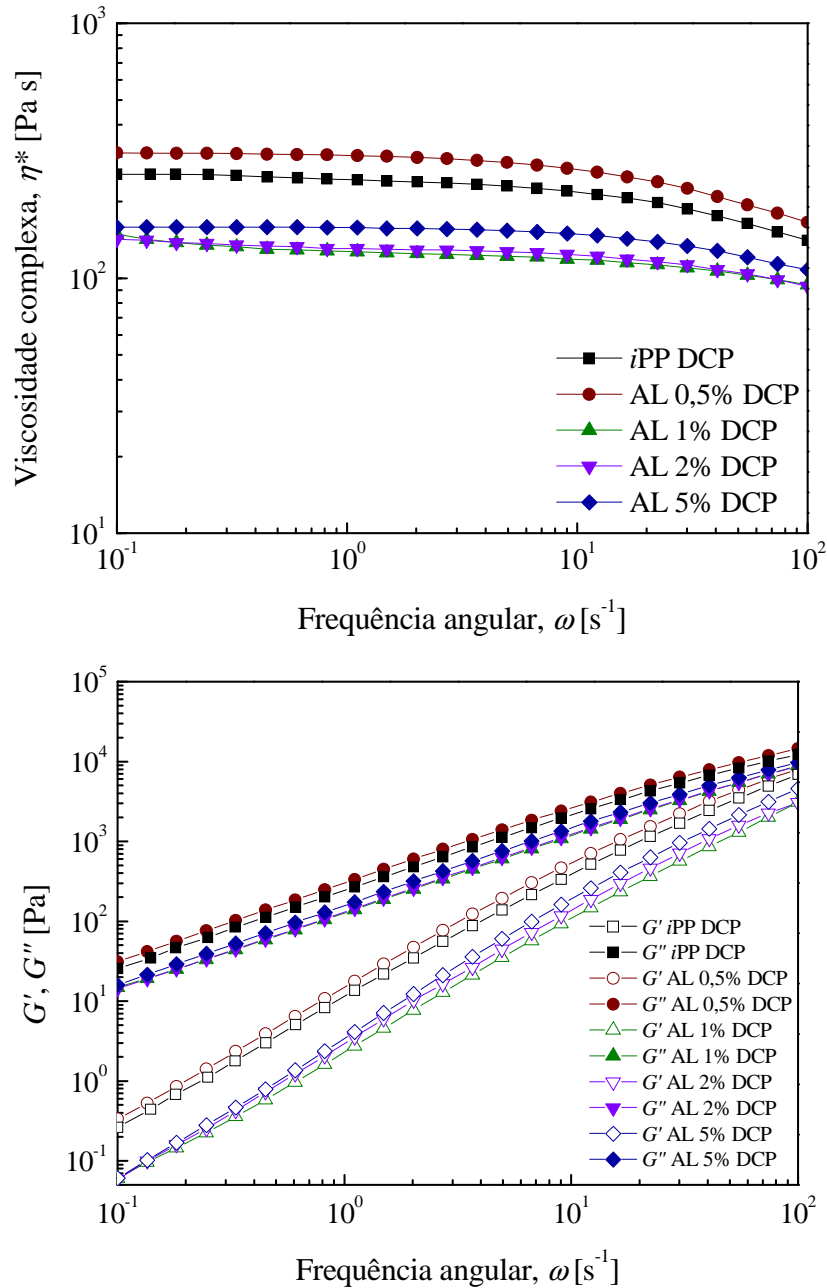


Figura 31 – (a) Viscosidade complexa e (b) módulos de armazenamento e perda dos sistemas AL DCP em dependência da frequência angular.

A viscosidade dos nanocompósitos com AL não varia de forma linear com o aumento da concentração de POSS. Para a concentração de 0,5% observou-se valores superiores de  $\eta_0^*$  em até 17% com relação ao *iPP* DCP. Por outro lado, a viscosidade decresce para os demais sistemas, chegando em média a  $\eta_0^*$  41% menor para as demais concentração estudadas, quando comparadas *iPP* DCP.

Da mesma forma como  $\eta^*$ , os módulos  $G'$  e  $G''$  apresentam variação irregular em relação à concentração de AL, e possuem a mesma tendência de comportamento elucidada pela viscosidade.

Assim sendo, obtiveram-se valores maiores para  $G'$  e  $G''$  no nanocompósito AL 0,5% DCP em comparação ao *iPP* DCP, sendo estes de 22 e 18% respectivamente para  $\omega = 0,1 \text{ s}^{-1}$ . Para as demais concentrações em estudo os módulos são inferiores ao *iPP* DCP, chegando a apresentar em média redução de 41% na componente elástica e 32% na componente viscosa na mesma frequência.

#### 5.3.4 Calorimetria Diferencial de Varredura

Não é possível observar variações significativas nas temperaturas de transição de fase de fusão e cristalização através da técnica de DSC (Tabela 20).

No sistema AL 5% DCP observa-se decréscimo nas entalpias tanto de fusão como de cristalização. Porém, o valor encontrado encontra-se dentro do erro sistemático adotado.

**Tabela 20 – Propriedades térmicas dos sistemas AL DCP por DSC.**

Material	2ª Fusão				Cristalização			
	$T_m^{rm}$ [°C]	$T_{m,onset}$ [°C]	$\Delta H_m^{rm}$ [J g <sup>-1</sup> ]	$Xc_m^{rm}$ [%]	$T_c$ [°C]	$T_{c,onset}$ [°C]	$\Delta H_c$ [J g <sup>-1</sup> ]	$Xc_c$ [%]
<i>iPP</i> Puro	161,2	158,4	115,4 ± 7,1	61 ± 3	115,5	118,5	110,5 ± 6,8	58 ± 4
<i>iPP</i> DCP	158,8	156,5	107,1 ± 6,6	56 ± 4	113,1	114,6	102,7 ± 6,4	54 ± 4
AL 0,5% DCP	158,5	156,0	105,2 ± 6,5	56 ± 3	112,7	114,6	100,6 ± 6,2	53 ± 3
AL 1% DCP	159,0	156,5	109,7 ± 6,8	58 ± 3	113,6	115,6	104,8 ± 6,5	56 ± 3
AL 2% DCP	159,6	156,4	105,7 ± 6,5	57 ± 2	112,8	115,2	101,7 ± 6,3	55 ± 2
AL 5% DCP	158,5	155,5	97,9 ± 6,1	54 ± 1	111,9	113,9	94,9 ± 5,9	53 ± 1

*rm*: segunda fusão (*remelting*)

Embora os nanocompósitos apresentem variação de massa molar, poucas variações foram observadas no grau de cristalinidade por esta técnica.

O AL não possui transições de fase na temperatura em que ocorreram os processamentos, desta forma, não consta listado na Tabela 20. O AL Puro apresenta na sua fusão separada em dois picos (*double melting*), um menor com temperatura de pico em 230° C seguido por outro maior com temperatura de pico em 273° C.

### 5.3.5 Difratomia de Raios X

Os nanocompósitos em estudo apresentam as reflexões de Bragg (Figura 32) características do *iPP*, como visto anteriormente no capítulo 5.1.5. Da mesma forma, independente da ação do DCP, a adição de AL parece não favorecer a formação da fase  $\beta$  do *iPP* em concentrações superiores a 1%, como pode ser observado no Anexo In (vide AL 2% BR).

Assim, somente nas concentrações de 0,5 e 1% de AL destaca-se o surgimento da fase cristalina  $\beta$  do *iPP*. Tal fenômeno pode ser mais bem visualizado nos ajustes apresentados nos Anexos Ih-n.

É possível observar ainda o surgimento de um pico largo em  $2\theta < 10^\circ$  para os sistemas com concentração de 2 e 5%.

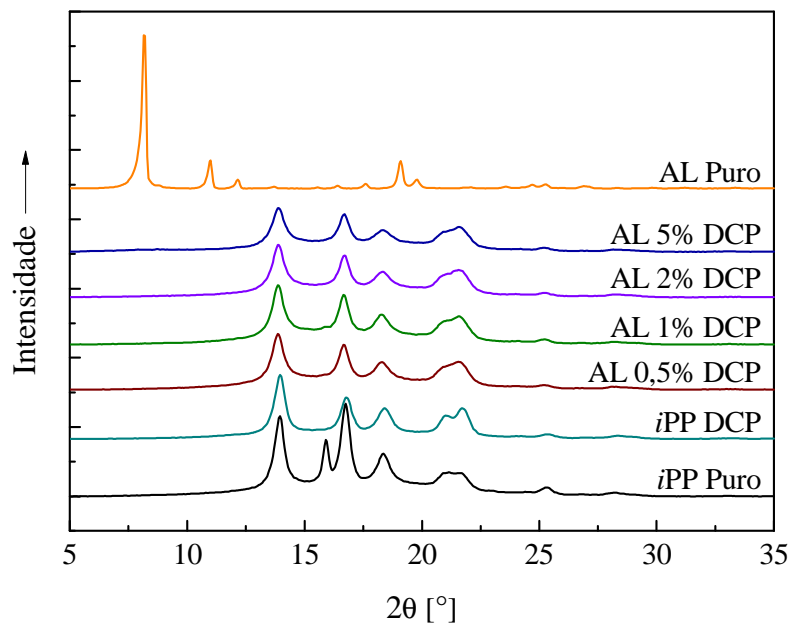


Figura 32 – Difrátograma de raios X dos sistemas AL DCP em dependência do ângulo  $2\theta$ .



### 5.3.6 Análise Dinâmico-Mecânica

Através das análises dinâmico-mecânicas obtém-se o comportamento viscoelástico de sólidos. Desta forma, a Figura 33 apresenta (a) o comportamento dos módulos  $E'$  e  $E''$ , e (b)  $\tan\delta$  em função da temperatura.

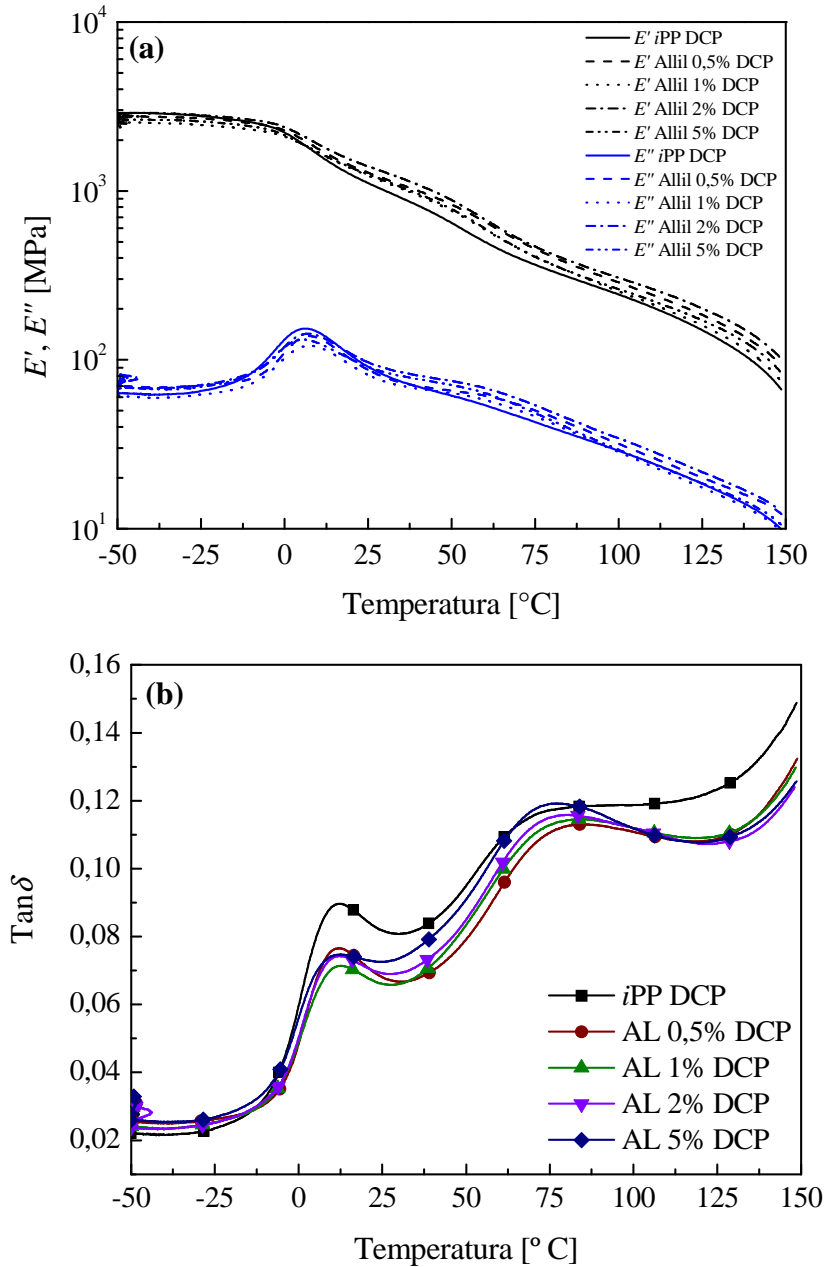


Figura 33 – Comportamento do (a) módulo de armazenamento e perda e (b)  $\tan\delta$  em função da temperatura para os sistemas AL DCP.

Com relação ao módulo elástico, observa-se que o sistema AL 2% DCP possui valores de  $E'$  semelhantes, porém levemente superiores ao *iPP* DCP até aproximadamente 25° C. Contudo,  $E'_{AL\ 2\% \ DCP} \gg E'_{iPP \ DCP}$  para  $T > 25^\circ \text{ C}$ . Os demais nanocompósitos com AL possuem  $E'$  inferior ao *iPP* DCP até o intervalo onde ocorrem as intersecções dos módulos, entre aproximadamente  $-5 < T < 6,5^\circ \text{ C}$ . Assim, em temperaturas mais elevadas apresentam  $E'$  maior.

No que diz respeito ao módulo viscoso,  $E''_{AL\ 1\% \ DCP} < E''_{iPP \ DCP}$  até  $T = 44^\circ \text{ C}$ . Assim,  $E''_{AL\ 1\% \ DCP} > E''_{iPP \ DCP}$  para  $T > 44^\circ \text{ C}$ .

Os demais nanocompósitos apresentam valores superiores de  $E''$  por toda a faixa de temperatura analisada, com exceção do intervalo compreendido entre as temperaturas médias de  $-11 < T < 27^\circ \text{ C}$ .

Todos os sistemas com AL exibem valores de  $\tan\delta$  (Figura 33b) maiores que o *iPP* DCP até a intersecção das curvas na temperatura média de 12° C para concentrações de até 2% de POSS e 5° C para o AL 5% DCP. Para temperaturas superiores à intersecção das curvas de  $\tan\delta$  o *iPP* DCP apresenta valores superiores para toda a faixa de temperatura restante, com exceção do intervalo entre  $64 < T < 87^\circ \text{ C}$ , onde o AL 5% DCP exibe  $\tan\delta$  maior.

A temperatura da  $T_g$  é de ~12° C para todos os sistemas. Contudo a temperatura da  $T_\alpha^*$  varia de modo inversamente proporcional à concentração de AL, conforme mostra a Tabela 21.

**Tabela 21 – Temperatura da  $T_\alpha^*$  para os sistemas AL DCP.**

Amostra	$T_\alpha^*$ [° C]
<i>iPP</i> DCP	68
AL 0,5% DCP	76
AL 1% DCP	75
AL 2% DCP	73
AL 5% DCP	71

### 5.3.5 Microscopia de Transmissão

Por microscopia de transmissão observa-se que o AL gera aglomerados com formas indefinidas como ilustrado pela Figura 34b. Assim sendo, não parece formar um cristal único. Contudo, o AL encontra-se distribuído por toda a matriz (Figura 34a).

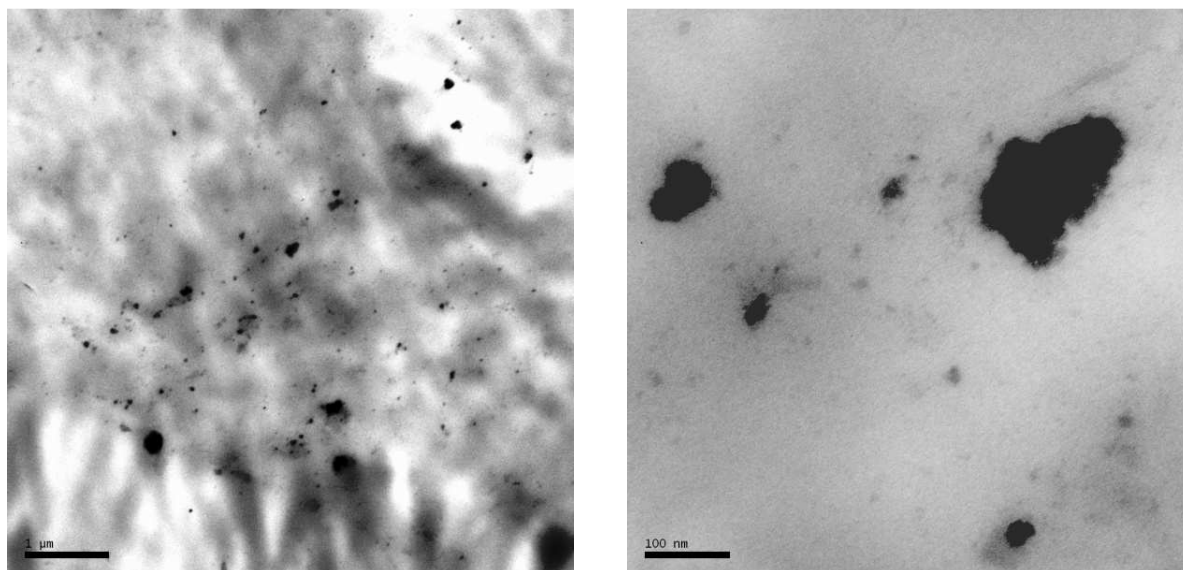


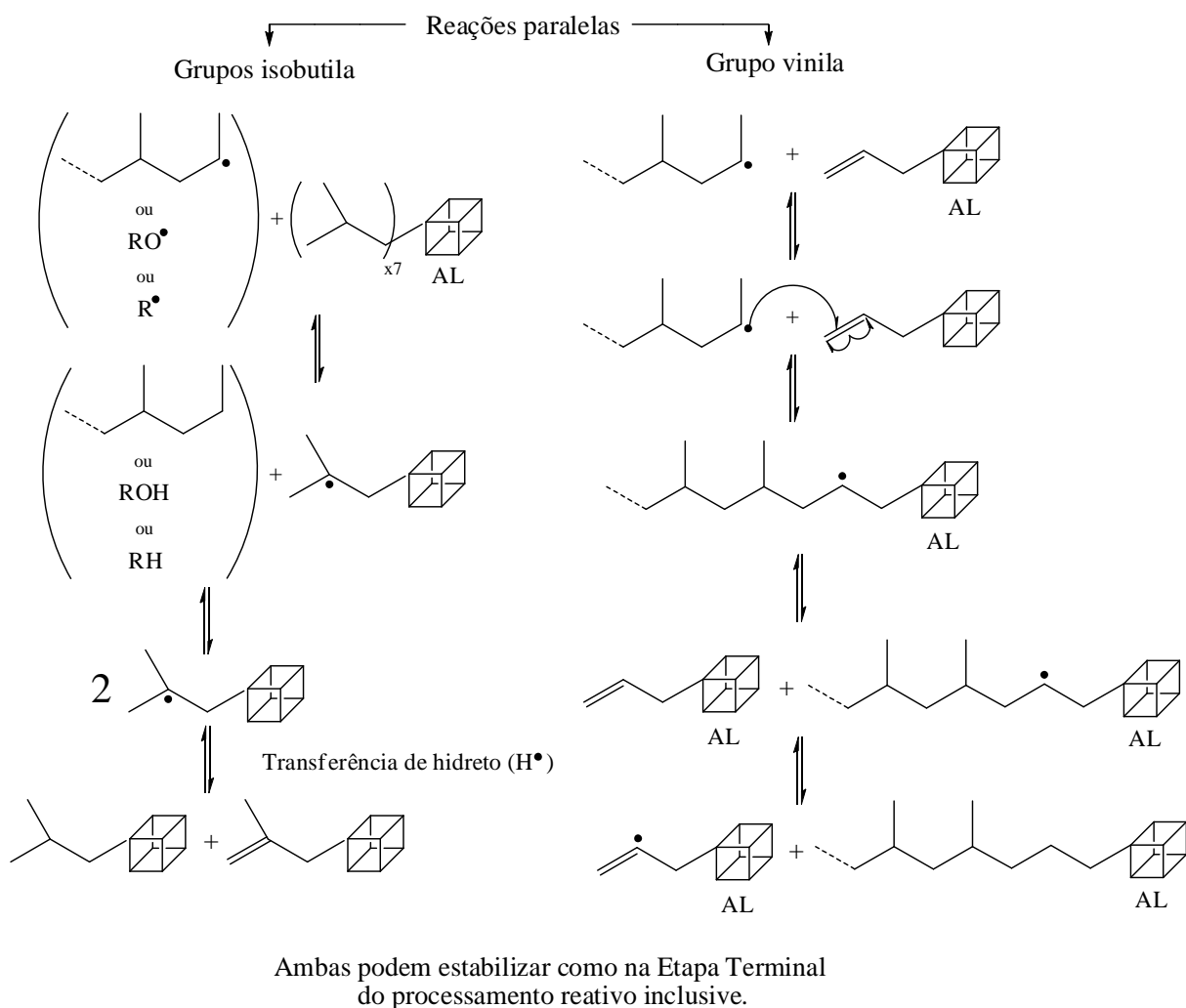
Figura 34 – Micrografias de transmissão do sistema AL 2% DCP, com magnificação de (a) 20k e (b) 200k.

### 5.3.7 Discussão

A adição de AL ao *i*PP por processamento reativo tende a diminuir ainda mais a  $M_n$  e  $M_w$  e a alargar a polidispersidade com o aumento de sua concentração.

Como proposto pelo mecanismo ilustrado na Figura 35, o AL pode estabilizar os radicais formados pela ação do processamento reativo devido à presença de carbonos terciários nos seus grupos isobutila. Contudo, ao encontro de cadeias poliméricas reativas é quimicamente mais fácil que ocorra uma combinação com o grupo reativo alila do AL. Assim, através do grupo alila, o POSS pode estar se ligando as cadeias do *i*PP, mantendo um radical ativo, o qual pode se estabilizar, entre outras formas, pela transferência de um hidrogênio de outro AL. Este por sua vez torna-se um espécime ainda mais reativo, possuindo maior capacidade de combinação com macromoléculas reativas. Dessa forma, o AL torna-se ainda mais apto a quebrar as cadeias poliméricas, ligando-se a elas, o que gera cadeias curtas “presas” a um AL.

Assim, o polímero parece sofrer o processo reativo de degradação, o que reduz  $M_w$ . Da mesma forma, as ligações entre o AL e cadeias reativas do *i*PP também reduzem a  $M_n$  por formarem cadeias curtas e estáveis. Ambos os efeitos resultam no aumento da polidispersidade.



**Figura 35 – Representação do mecanismo de estabilização dos radicais formados durante o processamento reativo do *i*PP pela presença do AL.**

Não foram observadas bandas de absorvância por FTIR referentes ao DCP e ao MEK. Isso indica que não há resíduos do processamento reativo nos nanocompósitos. O aumento na intensidade das bandas referentes ao AL encontradas nos nanocompósitos refere-se ao aumento da concentração de POSS. Contudo, não foram observadas evidências de interação entre a matriz e a nanocarga por esta técnica.

Concordando com os resultados encontrados por SEC, a análise reológica dos sistemas com AL apresenta valores da  $\eta^*$  e dos módulos  $G'$  e  $G''$  em função da  $\omega$  proporcionais a  $M_w$ , e.g., quanto menor a massa molar menores os valores dos módulos e da  $\eta^*$ .

Ajustando os dados experimentais a funções de potência para valores de frequências inferiores a  $10 \text{ s}^{-1}$ , foram calculados os índices referentes à dependência da frequência com a

componente viscosa e elástica. A dependência do  $G''$  com a  $\omega$  se assemelha ao de um fluido de Maxwell, e possui baixa variação com a concentração de AL. Porém, a componente elástica ( $G'$ ) diminui proporcionalmente à concentração de AL, verificado pelo aumento no índice de potência que aumenta tendendo a 2 (Tabela 22). Portanto, o AL afeta principalmente a elasticidade do polímero, sugerindo enfraquecimento das interações intermoleculares do polímero no estado fundido.

Tabela 22 – Índice de potência para  $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$  em baixas frequências para os sistemas AL DCP.

Sistema	$G'$	$G''$
iPP DCP	1,70	0,98
AL 0,5% DCP	1,68	0,99
AL 1% DCP	1,71	0,95
AL 2% DCP	1,73	0,96
AL 5% DCP	1,77	0,99

As curvas de  $\delta$  em função de  $\omega$  (Figura 36) comprovam que na faixa de frequência analisada os sistemas com AL apresentam um comportamento predominantemente viscoso ( $\delta > 60^\circ$ ) para todas as concentrações.

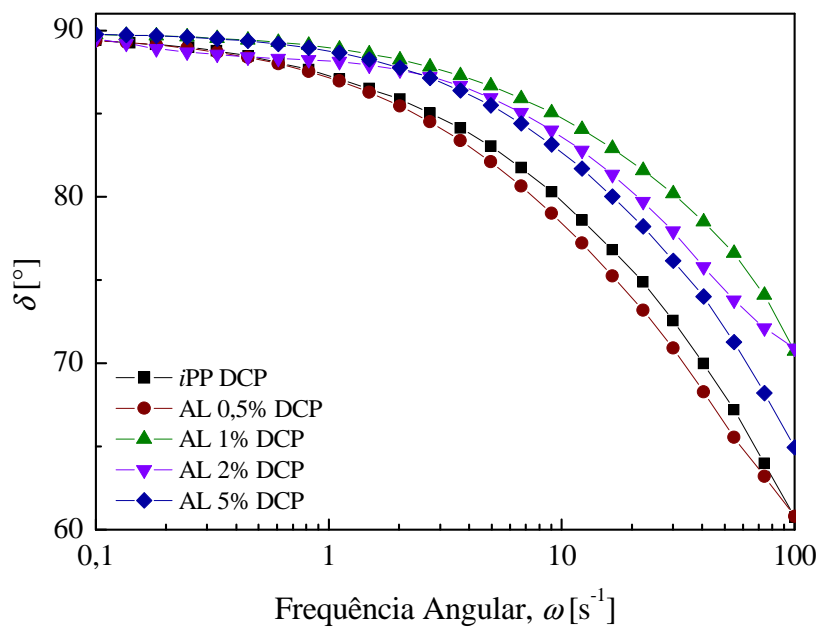


Figura 36 –  $\delta$  dos sistemas AL DCP em dependência da frequência angular.

O efeito da  $M_w$  e da polidispersidade no comportamento reológico de polímeros é comumente observado pela diferença da viscosidade complexa ( $|\Delta\eta^*|$ ). De maneira geral, quanto maior a diferença no tamanho e massa das cadeias maior a alteração de  $\eta^*$  com a variação da  $\omega$ .

Da mesma forma, para os nanocompósitos com AL tem-se o comportamento de  $\eta^*(\omega)$  concordante com o resultado obtido pela SEC, e.g., quanto menor as massas molares médias menor o valor da  $\eta^*$  e maior a  $\omega_c$ .

Contudo, não foi possível observar variações significativas desses efeitos para os nanocompósitos com teores de AL maiores que 1%, como mostram as Tabelas 23 e 24. Isso pode ocorrer devido à dependência da  $\eta^*$  e da  $\omega_c$  com os efeitos e a concentração da nanocarga. De fato, observa-se para 1% de AL mudanças acentuadas de comportamento tanto reológicos (ponto de mínimo da  $\eta_0^*$  e máximo da  $\omega_c$ ) como morfológicos (menor  $M_w$ ). A dependência da viscosidade em relação a  $M_w$  torna-se mais evidente com o aumento da concentração de POSS (0,5 para 1%). Nesse caso, tanto as variações de  $\eta_0^*$  quanto de  $\Delta\eta^*$  foram proporcionais a variação de  $M_w$ .

**Tabela 23 – Valores medidos da  $\eta_0^*$  para os sistemas AL DCP e da  $|\Delta\eta^*|$  calculada.**

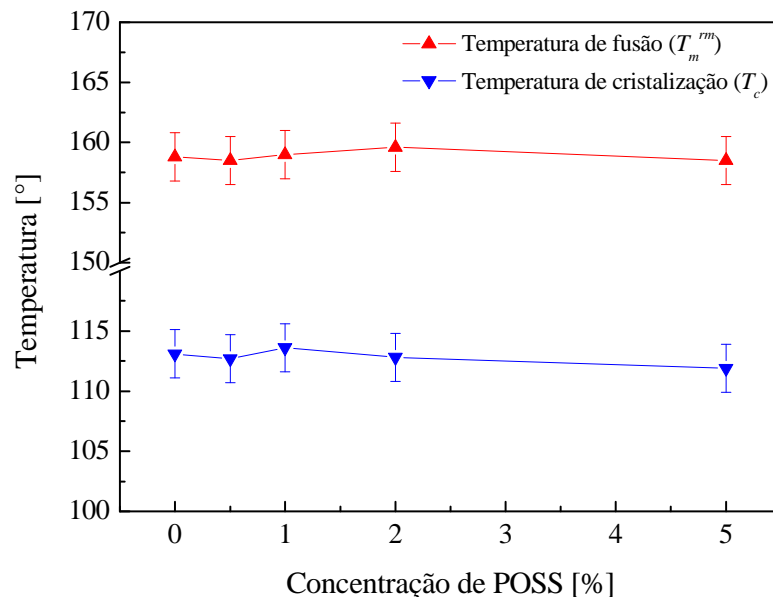
Sistema	$ \Delta\eta^* $ [%]
AL 0,5% DCP	$59 \pm 3$
AL 1% DCP	$24 \pm 1$
AL 2% DCP	$28 \pm 1$
AL 5% DCP	$31 \pm 2$

**Tabela 24 – Valores calculados pelo modelo de Krieger-Dougherty para os sistemas AL DCP.**

Sistema	$\eta_0^*$ [Pa s]	$\omega_c$ [ $s^{-1}$ ]
<i>i</i> PP DCP	246	115,4
AL 0,5% DCP	308,5	41,35
AL 1% DCP	127,7	239,7
AL 2% DCP	132,8	204,5
AL 5% DCP	158,1	192,2

Os efeitos da ação e concentração de AL observados por reometria oscilatória podem ocorrer devido a interações químicas entre matriz e carga. O AL parece enfraquecer as interações intermoleculares do *i*PP, e dificultar a mobilidade das moléculas, principalmente em teores de 1%. O AL funciona quase como plastificante devido à cadeia alifática do POSS.

Não foi possível detectar variações significativas nas temperaturas de transição térmicas pela análise de DSC dos nanocompósitos (Figura 37). Da mesma forma, não formaram encontradas diferenças na cristalinidade. Possivelmente as alterações observadas para a  $M_w$  não tenham sido suficientes para alterar significativamente a cristalinidade dos nanocompósitos de modo a serem perceptivas por DSC.



**Figura 37 – Temperaturas de fusão e cristalização por DSC em função da concentração do AL.**

Como visto anteriormente, somente a presença de DCP no sistema já implica na não formação da fase  $\beta$  do *i*PP. Porém, é observado o surgimento do pico característico dessa fase nas concentrações de 0,5 e 1% de AL. Isso se deve provavelmente a uma tensão aplicada aos cristais durante sua formação na injeção, possivelmente causada pelas alterações nas interações intermoleculares pela ação do POSS.

Por XRD os nanocompósitos com DCP exibiram redução na cristalinidade, enquanto sem DCP não houve alterações (Anexos Ii-n). A redução observada é pouco influenciada pela concentração de AL, como demonstra a Tabela 25. Supõe-se que apesar de ter  $M_w$  inferior a

crystalinidade decai devido à alterações nas interações intermoleculares causada pela ação do AL, principalmente quando ativado pelo DCP, como descrito anteriormente.

O pico largo observado em baixos ângulos de  $2\theta$  nas concentrações de 2 e 5% (Anexos II-m) referem-se ao POSS segregado, o qual possivelmente não está interagindo quimicamente com a matriz de *iPP*.

**Tabela 25 – Grau de cristalização dos sistemas AL DCP extraídos por XRD.**

Amostra	Cristalinidade [%]
<i>iPP</i> Puro	$60 \pm 2,8$
AL 2% BR	$60 \pm 1,8$
<i>iPP</i> DCP	$65 \pm 2,4$
AL 0,5% DCP	$52 \pm 1,2$
AL 1% DCP	$51 \pm 6,7$
AL 2% DCP	$53 \pm 1,6$
AL 5% DCP	$52 \pm 1,6$

Mesmo com a formação de cristais de POSS, não foi observado efeito nucleante desses cristais no *iPP* DCP para as concentrações de AL em estudo.

Através de análises de DMA (Figura 33a) observou-se que o AL atribui aos sistemas módulos elástico e viscoso mais elevados, sobretudo em temperaturas mais elevadas ( $T > T_g$ ).

Pela  $\tan\delta$  o comportamento viscoelástico dos sistemas fica mais evidente (Figura 33b). Os nanocompósitos apresentam uma resposta similar, porém pouco mais viscosa na faixa de temperatura antes da  $T_g$ . Essa resposta concorda com a redução na cristalinidade observada por XRD, já que uma menor cristalinidade resulta no aumento da mobilidade molecular.

A temperatura da  $T_g$  permanece constante para todos os sistemas, indicando que o mesmo provocando alterações nas interações intermoleculares o AL não influencia na faixa de temperatura de trabalho dos nanocompósitos, sendo esta definida pela matriz polimérica.

A concentração de AL provoca alterações na temperatura de  $T_{\alpha}^*$  (Tabela 21). Quanto maior a concentração menor a temperatura de  $T_{\alpha}^*$ . Porém, independente da  $T_{\alpha}^*$ , os nanocompósitos apresentaram valores inferiores ao *iPP* DCP, contudo similares entre si após essa transição, o que caracteriza um comportamento predominantemente elástico, indicando maior rigidez.



Como é evidenciado pelo  $E^*$  em função da (a) temperatura e (b) concentração, Figura 38, a rigidez dos nanocompósitos é maior que a do *iPP* DCP e *iPP* Puro. O sistema AL 2% DCP apresenta valores de máximo para todas as temperaturas analisadas. Contudo, o sistema sem DCP (AL 2% BR) apresentou valores semelhantes de  $E^*$  ao *iPP* Puro para toda a faixa de temperaturas acima da  $T_g$ , ficando evidente a influência do DCP na reatividade dos nanocompósitos de *iPP* com 2% de AL, Tabela 26.

**Tabela 26 – Variação do  $E^*$  em relação ao *iPP* Puro e *iPP* DCP para os nanocompósitos com AL.**

Amostra	Temperatura [° C]							
	0	20	40	60	0	20	40	60
	$\Delta$ em relação ao <i>iPP</i> DCP [%]				$\Delta$ em relação ao <i>iPP</i> Puro [%]			
AL 0,5% DCP	2,6	12,8	22,3	30,6	20,9	8,0	5,9	8,4
AL 1% DCP	-5,5	8,6	14,9	17,5	11,5	3,9	-0,5	-2,5
<b>AL 2% DCP</b>	<b>8,0</b>	<b>22,2</b>	<b>32,7</b>	<b>34,8</b>	<b>27,3</b>	<b>16,9</b>	<b>14,9</b>	<b>11,9</b>
AL 5% DCP	-3,7	10,3	17,3	19,1	13,5	5,5	1,6	-1,2
AL 2% BR	-2,8	6,1	14,2	19,3	14,6	1,5	-1,2	-1,0

Em função do desempenho mecânico apresentado pelo nanocompósito no estado fundido sugere-se que o AL tenha função plastificante no *iPP*, i.e., de modo geral, provoca redução das massas molares, da  $\eta^*$  e dos módulos  $G'$  e  $G''$ , assemelhando seu comportamento ao de um fluido viscoelástico ideal (Tabela 22) quando aumentada a concentração de AL. Isso se deve ao enfraquecimento das forças de interação intermoleculares da matriz pela ação do POSS. Aditivos plastificantes convencionais também reduzem a elasticidade dos polímeros sólidos e seu efeito é diretamente dependente do tipo e concentração utilizado. Comumente são incorporados em concentração entre 10 e 30% [48]. Para os nanocompósitos analisados pela DMA (até 5% POSS) foi observado o efeito contrário para temperaturas maiores que a  $T_g$ , indicando o caráter singular da ação do POSS como carga. De fato, os efeitos plastificantes do AL para esses teores (baixos se comparados aos níveis citados na literatura para outros tipos de carga convencionais) tornaram-se mais evidentes para os nanocompósitos analisados no estado fundido (reometria oscilatória).

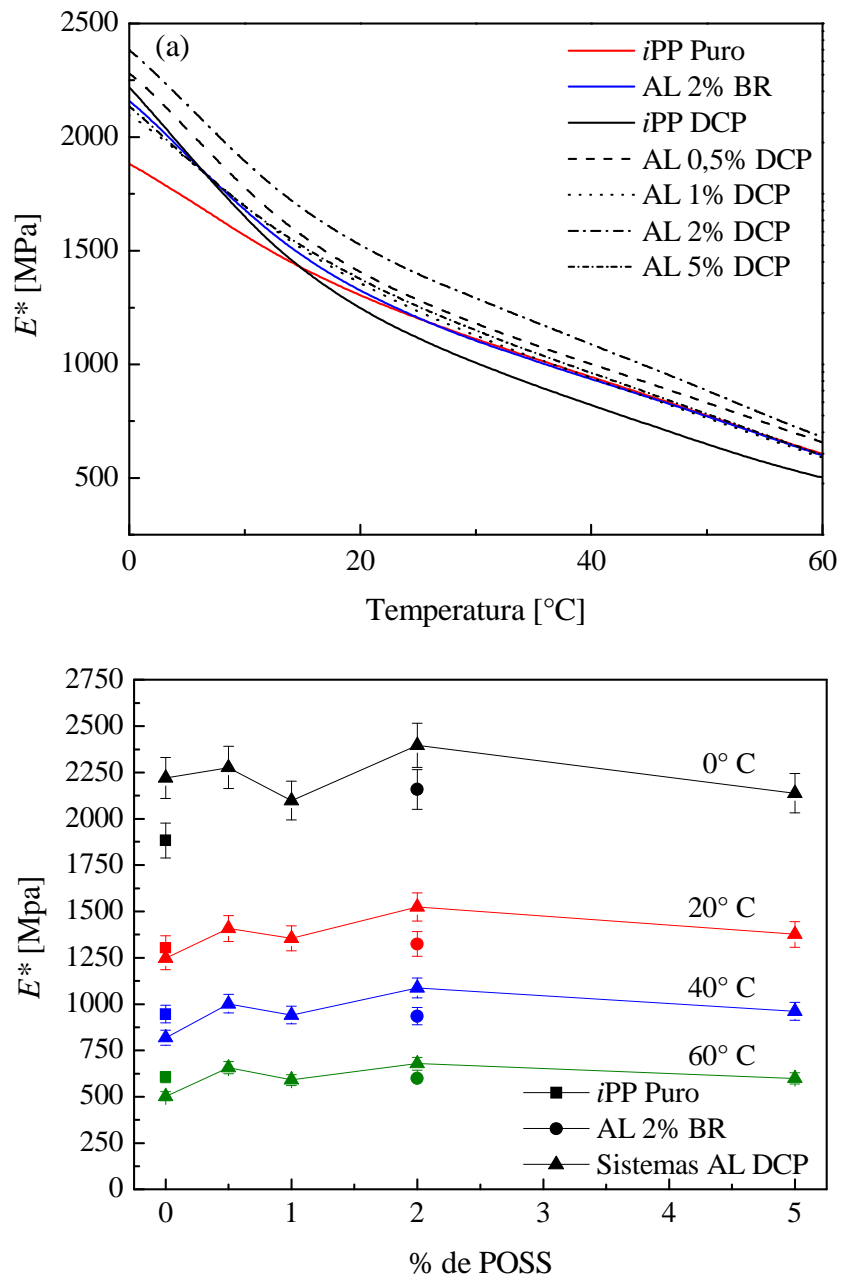


Figura 38 – Módulo complexo em dependência da (a) temperatura e (b) concentração de AL.

## 5.4 EFEITO DO OCTAVINIL-POSS SOBRE O POLIPROPILENO ISOTÁTICO POR PROCESSAMENTO REATIVO

### 5.4.1 Cromatografia por Exclusão de Tamanho

Os resultados obtidos pela análise da SEC dos sistemas com OV obtidos pelo processamento reativo do *i*PP são apresentados na Tabela 27.

Todos os sistemas com OV analisados apresentam massa molar maior que o *i*PP DCP. Os nanocompósitos exibem valores da  $M_n$  na mesma ordem de grandeza do *i*PP Puro. No entanto, apresentam valores de  $M_w$  inferiores, com redução menos intensa do que a observada para o *i*PP DCP.

O sistema OV 0,5% DCP atinge a maior queda entre os sistemas OV quando comparados ao *i*PP Virgem, 25 e 59% para  $M_n$  e  $M_w$  respectivamente. Com o aumento da concentração de POSS a queda de  $M_n$  é menos intensa chegando a 17 e 12% para 1 e 2% de POSS respectivamente. Porém, a  $M_w$  parece encontrar um mínimo de queda em 1% de OV chegando a 40%.

O sistema OV 1% DCP mantém a polidispersidade semelhante ao *i*PP DCP. Os demais nanocompósitos apresentam estreitamento da mesma, chegando a 3,0.

A capacidade do OV de manter as massas molares médias e a polidispersidade do *i*PP é evidenciada pelo OV 2% BR, pois sem a adição de DCP os efeitos observados são semelhantes quando comparado ao *i*PP Puro.

Tabela 27 – Cromatografia de permeação em gel dos sistemas PP/DCP/OI e suas referências.

Amostra	$M_n$ [kg mol <sup>-1</sup> ]	$M_w$ [kg mol <sup>-1</sup> ]	Polidispersidade
<i>i</i> PP Virgem	71,9 ± 7	387,9 ± 39	5,4 ± 0,4
<i>i</i> PP Puro	58,4 ± 6	317,1 ± 32	5,4 ± 0,4
<i>i</i> PP DCP	38,9 ± 4	145,5 ± 14	3,7 ± 0,3
OV 2% BR	59,8 ± 6	334,7 ± 33	5,6 ± 0,4
OV 0,5% DCP	53,7 ± 5	160,2 ± 16	3,0 ± 0,2
OV 1% DCP	59,4 ± 6	230,4 ± 23	3,9 ± 0,3
OV 2% DCP	62,9 ± 6	186,6 ± 19	3,0 ± 0,2

#### 5.4.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

Todos os sistemas OV apresentam as bandas características de absorbância da matriz de *i*PP descritas no Capítulo 5.1.2.

O OV apresenta sua banda de absorção mais intensa em  $1106\text{ cm}^{-1}$ .

Nos nanocompósitos com OV não são observados picos entre  $1500$  e  $1800\text{ cm}^{-1}$ . Contudo, é observado o aumento da intensidade de absorção na banda em  $1106\text{ cm}^{-1}$  causado pelo aumento na concentração de OV, como destacado na Figura 39 (linha tracejada vertical). Nessa banda encontra-se a região de absorbância das vibrações específicas referentes ao estiramento assimétrico de moléculas de Si-O-Si.

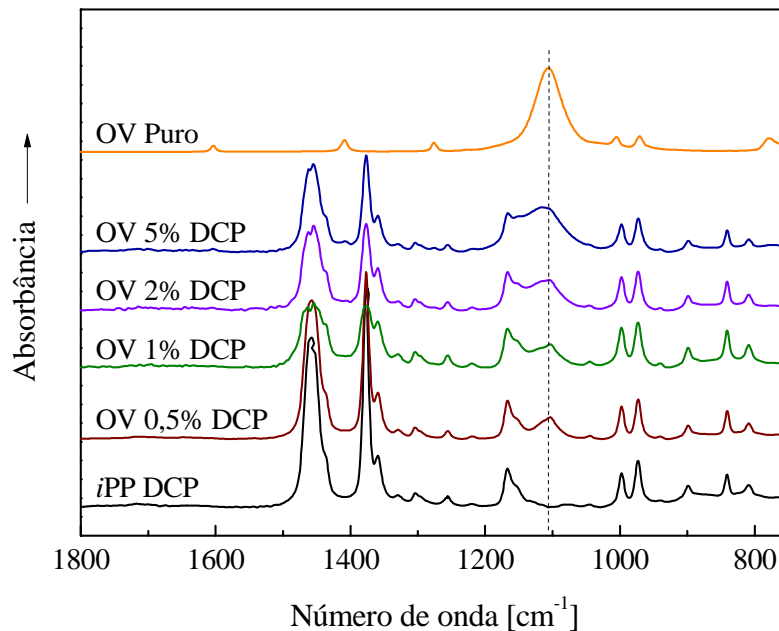


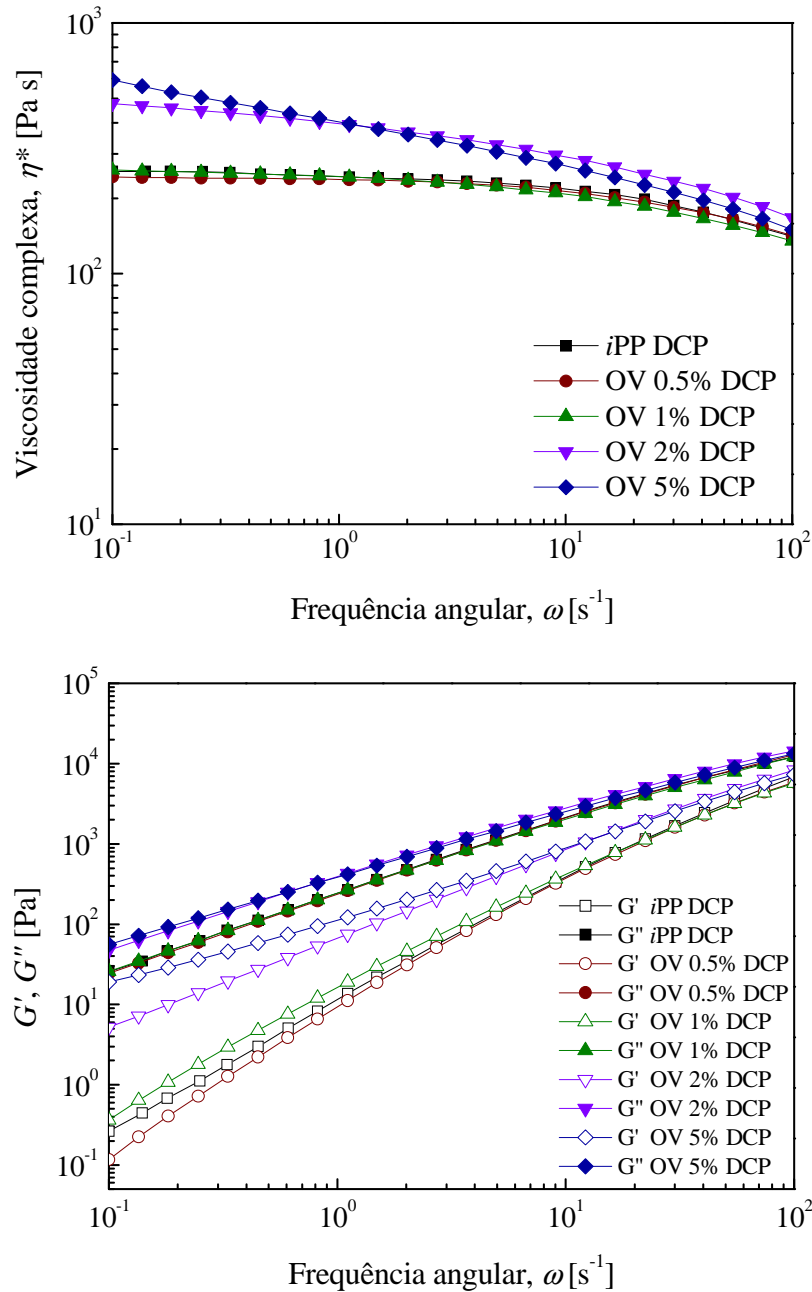
Figura 39 – Espectros de FTIR dos sistemas *i*PP DCP com OV.

#### 5.4.3 Reometria Oscilatória

A Figura 40 mostra o comportamento (a) da  $\eta^*$  e (b) dos módulos  $G'$  e  $G''$  dos nanocompósitos com OV em função da  $\omega$  à temperatura constante de  $190^\circ\text{ C}$ .

Os sistemas com OV não exibem variação significativa na  $\eta^*$  até concentrações de 1% de POSS quando comparados ao *i*PP DCP. Por outro lado, sistemas com concentrações de OV a partir de 2% apresentam valores maiores da  $\eta^*$ , principalmente para regiões de baixa  $\omega$ , com variações de  $\eta_0^*$  de até 131% para o sistema OV 5% DCP.

O  $G''$  para concentrações de até 1% de OV apresentaram variações concordante com variação da  $\eta^*$ . A partir de 2% de OV a componente viscosa também aumenta. Essa variação é de 119% em  $\omega = 10^{-1}$  para o OV 5% DCP.



**Figura 40 – (a) Viscosidade complexa e (b) módulos de armazenamento e perda dos sistemas OV DCP em dependência da frequência angular.**

Para  $G'$  o efeito da adição de OV é diferente. Observa-se para 0,5% uma queda do módulo e para concentrações maiores que 1% o módulo aumenta fortemente em relação ao

*i*PP DCP e proporcionalmente ao teor de OV. Esse efeito é mais acentuado para as regiões de baixas frequências, atingindo variações de 7190% ( $\omega = 10^{-1}$ ) para o OV 5% DCP.

#### 5.4.4 Calorimetria Diferencial de Varredura

Os nanocompósitos contendo OV e DCP não apresentam variações significativas nas propriedades relacionadas à fusão obtidas por DSC, como mostra a Tabela 28. Contudo, as temperaturas de cristalização, tanto de início de transição ( $T_{c,onset}$ ) quanto de pico ( $T_c$ ), aumentam com a concentração de OV. O sistema OV 5% DCP alcança aumento de 7,5° C para ambas as temperaturas.

O OV não apresenta transições de fase na faixa de temperatura em que ocorreram os processamentos, logo não consta na Tabela 28. O OV apresenta  $T_m = 352^\circ$  C. Foram observadas também variações no grau de cristalinidade com a concentração de OV.

**Tabela 28 – Propriedades térmicas dos sistemas com OV DCP por DSC.**

Material	2ª Fusão				Cristalização			
	$T_m^{rm}$ [°C]	$T_{m,onset}$ [°C]	$\Delta H_m^{rm}$ [J g <sup>-1</sup> ]	$Xc_m^{rm}$ [%]	$T_c$ [°C]	$T_{c,onset}$ [°C]	$\Delta H_c$ [J g <sup>-1</sup> ]	$Xc_c$ [%]
<i>i</i> PP Puro	161,1	152,6	115,4 ± 7,1	61 ± 3	115,5	118,5	110,5 ± 6,8	58 ± 4
<i>i</i> PP DCP	158,7	151,6	107,1 ± 6,6	56 ± 4	113,1	114,6	102,7 ± 6,4	54 ± 4
OV 0,5% DCP	159,2	152,2	104,5 ± 6,5	55 ± 3	114,5	119,4	99,8 ± 6,2	53 ± 3
OV 1% DCP	160,6	152,2	111,1 ± 6,9	59 ± 3	116,2	120,7	106,6 ± 6,6	57 ± 3
OV 2% DCP	161,6	152,6	110,5 ± 6,8	59 ± 3	119,8	123,6	103,1 ± 6,4	55 ± 3
OV 5% DCP	161,9	152,0	110,0 ± 6,8	61 ± 1	120,6	124,5	104,8 ± 6,5	58 ± 1

*rm*: segunda fusão (*remelting*)

#### 5.4.5 Difractometria de Raios X

A Figura 41 mostra o espectro de raios X dos nanocompósitos de *i*PP DCP com OV em função do ângulo de  $2\theta$ .

Todos os sistemas apresentam as reflexões de Bragg características da matriz de *i*PP, vistas no Capítulo 5.1.5, página XX.

Porém, independente da adição de DCP o OV não favorece a formação da fase cristalina  $\beta$  característica desse material, como pode ser observado pelos Anexos Ip-t, onde uma pequena parcela (comparado ao *i*PP Puro) de fase cristalina  $\beta$  foi detectada para os

nanocompósitos com DCP em concentrações inferiores a 5% (Anexos Ip-r) e no sistema sem DCP (OV 2% BR), Anexo It.

O OV apresenta seu pico mais intenso de difração em  $2\theta = 9,6^\circ$  e para os nanocompósitos esse pico característico é detectado para todas as concentrações, vide Anexos Io-t.

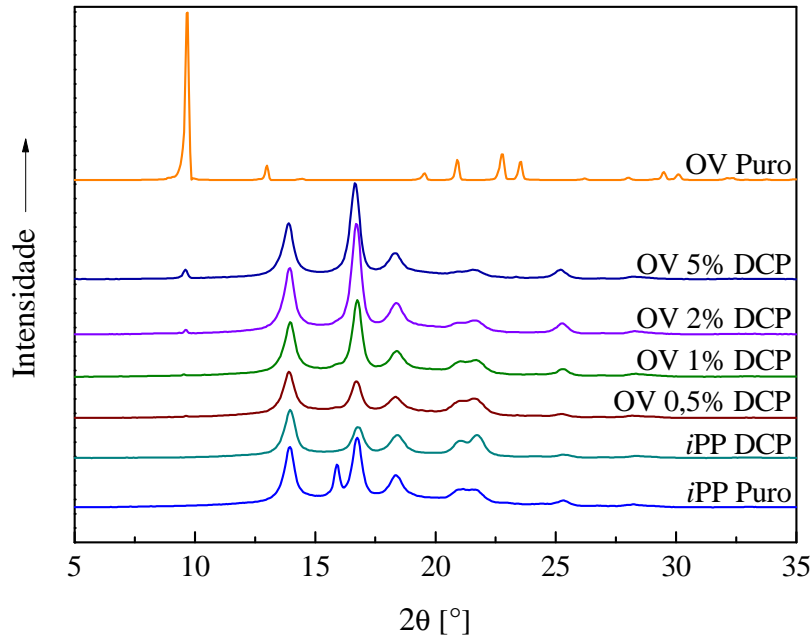


Figura 41 – Difratograma de Raios X dos sistemas OV DCP em função do ângulo  $2\theta$ .

#### 5.4.6 Análise Dinâmico-Mecânica

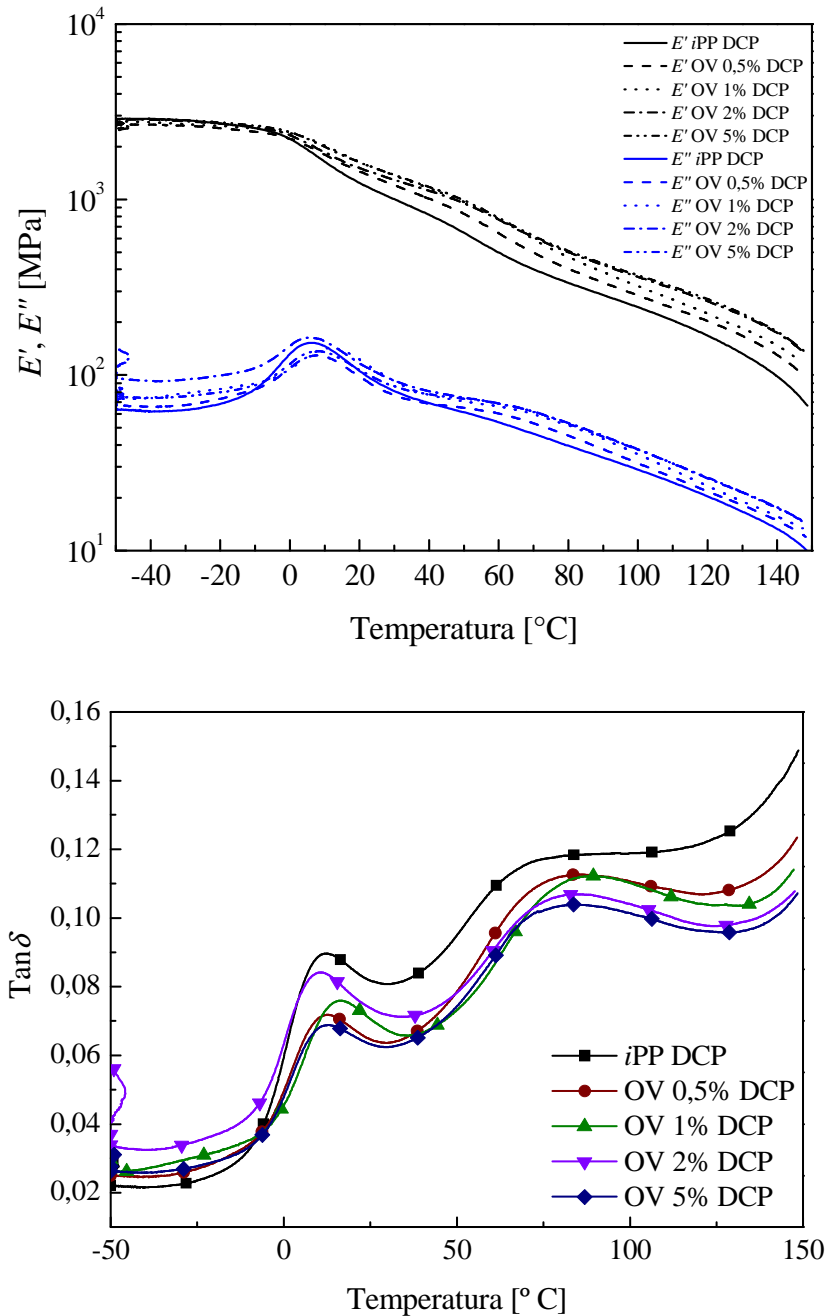
A Figura 42 apresenta o comportamento (a) dos módulos  $E'$  e  $E''$ , e (b) da  $\tan\delta$  em dependência da temperatura a frequência constante de 1 Hz.

Todos os sistemas possuem módulo elástico mais elevado que o módulo viscoso para toda a faixa de temperatura analisada.

Observa-se que para os nanocompósitos  $E'_{OV\ DCP} < E'_{iPP\ DCP}$  até a temperatura de intersecção, onde  $E'_{OV\ DCP} = E'_{iPP\ DCP}$ . Esses valores de intersecção do  $E'_{OV\ DCP}$  para os nanocompósitos com o  $E'_{iPP\ DCP}$  ocorrem para temperaturas crescentes entre  $-32 < T < 0^\circ\text{C}$ , proporcionalmente ao aumento do teor de OV nas misturas. Para  $T > 0^\circ\text{C}$  todos os nanocompósitos  $E'_{OV\ DCP} > E'_{iPP\ DCP}$ .

Contudo, os nanocompósitos possuem  $E''_{OV\ DCP} > E''_{iPP\ DCP}$  em baixas temperaturas, com exceção do  $E''_{OV\ 2\%\ DCP}$  que é maior para toda a faixa de temperatura.

O  $E''_{OV\ 0,5\% \text{ DCP}} < E''_{iPP \text{ DCP}}$  para  $-10 < T < 40^\circ \text{ C}$ . Da mesma forma, o  $E''_{OV\ 1\% \text{ DCP}} < E''_{iPP \text{ DCP}}$  para  $-7 < T < 10^\circ \text{ C}$  e o  $E''_{OV\ 5\% \text{ DCP}} < E''_{iPP \text{ DCP}}$  para  $-7 < T < 18^\circ \text{ C}$ . Para temperaturas fora desse intervalo  $E''_{OV \text{ DCP}} > E''_{iPP \text{ DCP}}$  para todos os teores de OV.



**Figura 42 – Comportamento do (a)  $E'$  e  $E''$  e (b)  $\tan\delta$  em função da temperatura para os sistemas  $iPP$  DCP contendo OV.**

Pela  $\tan\delta$  (Figura 42b) observam-se valores maiores para os sistemas com OV quando comparados ao  $iPP$  DCP somente em temperaturas abaixo de  $\sim 0^\circ \text{ C}$ .



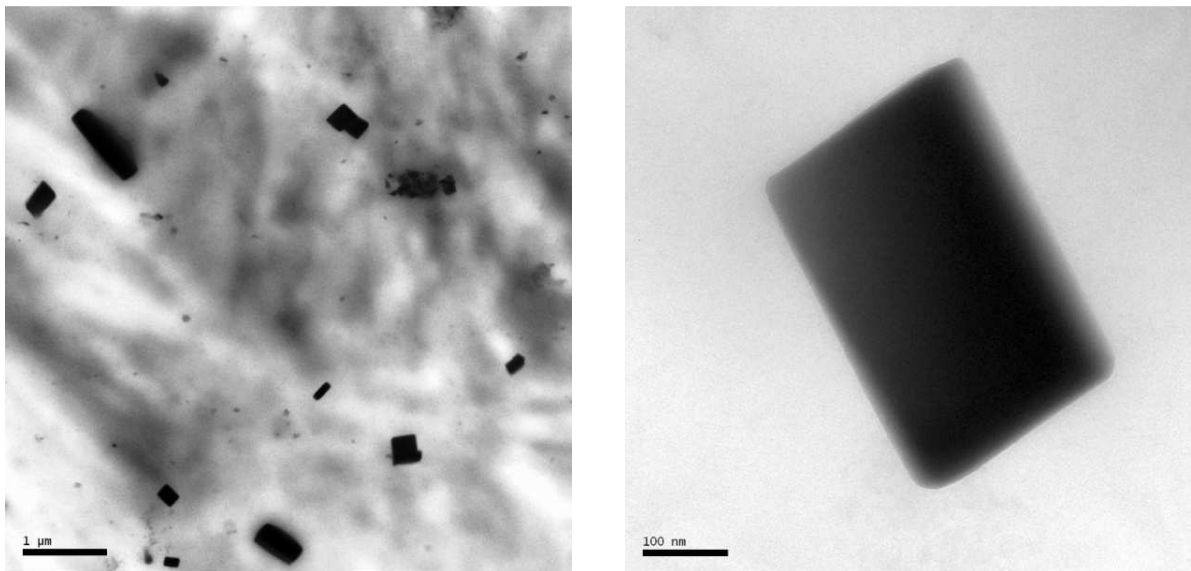
A temperatura da  $T_g$  varia para as concentrações de 1 e 2% de OV. Para OV 1% DCP a temperatura da  $T_g$  é de 16° C e para o OV 2% DCP é de 10° C. Para as demais concentrações a temperatura dessa transição se mantém igual à matriz 12° C. Com o aumento da temperatura, observa-se que a  $T_{\alpha}^*$  aumenta com a concentração de OV, conforme a Tabela 29.

**Tabela 29 – Temperatura da  $T_{\alpha}^*$  para os sistemas AL DCP.**

Amostra	$T_{\alpha}^*$ [° C]
<i>i</i> PP DCP	68
OV 0,5% DCP	74
OV 1% DCP	80
OV 2% DCP	77
OV 5% DCP	75

#### 5.4.7 Microscopia de Transmissão

O OV forma cristais que possuem geometria definida, Figura 43b. Esses cristais encontram-se bem dispersos na matriz de *i*PP DCP, Figura 43a, preservando a regularidade geométrica independente do tamanho observado.



**Figura 43– Micrografias de transmissão do sistema OV DCP com 2% de POSS, magnificação de (a) 20k e (b) 200k.**

#### 5.4.7 Discussão

A presença de OV restringe a queda da massa molar decorrente do processamento reativo, evidenciando a interferência do POSS nas reações de decomposição do *i*PP. O mecanismo proposto de interação do OV com o *i*PP DCP é mostrado na Figura 44.

A redução de massa molar foi afetada pela presença do OV. As cadeias de massas molares maiores ( $M_w$ ) sofrem maior ação do processamento reativo do que as menores ( $M_n$ ). Este fato pode indicar que a quebra das cadeias maiores é mais rápida, devido à maior probabilidade de colisão entre os meros dessas cadeias com os radicais reativos. Entretanto, durante a formação dos radicais nas macromoléculas, o OV pode estar se combinando as moléculas numa reação de adição, conforme o mecanismo proposto (Figura 44). Nesse mecanismo, propomos que ocorra a estabilização dos agentes reativos pela recombinação dos radicais livres do polímero, inicialmente pela ligação com o OV e finalmente da mesma forma como na etapa terminal do processamento reativo descrita na Figura 17. Acreditamos que o OV seja capaz de se combinar duas ou mais cadeias poliméricas, formando cadeias ramificadas e/ou nanoredes pela interligação dessas cadeias ramificadas (*crosslinking*).

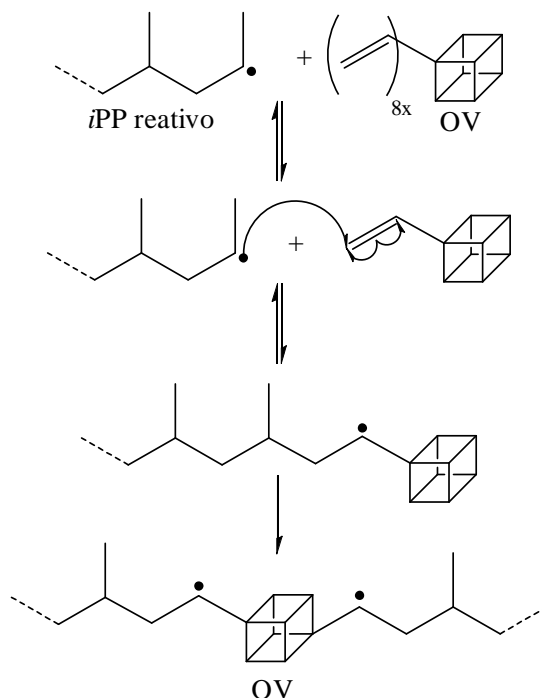
Esta ligação pode reduzir os efeitos de quebra das cadeias. Como resultado da continuidade da degradação, um número maior de cadeias é quebrado, aumentando a possibilidade de ligação com os POSS, produzindo um polímero híbrido orgânico-inorgânico. Assim, cadeias maiores sofrem de modo mais acentuado este processo de degradação, ficando as cadeias menores menos suscetíveis à redução de massa molar (vide  $M_n$ ).

Nos nanocompósitos com OV não foram observadas bandas na região compreendida entre 1500 e 1800  $\text{cm}^{-1}$ , o que indica que os grupos reativos vinila foram consumidos durante o processamento na presença de peróxido. Da mesma forma, não foram encontrados picos referentes ao DCP ( $\sim 1500\text{cm}^{-1}$ ) e ao MEK ( $\sim 1720\text{cm}^{-1}$ ).

A banda em 1106  $\text{cm}^{-1}$  é um marcador característico da presença de OV no nanocompósito. O aumento na intensidade dessa banda observado nos nanocompósitos é diretamente proporcional à concentração de POSS.

No estado fundido os nanocompósitos revelaram, de maneira geral, comportamento de  $\eta^*(\omega)$  concordante com o resultado obtido pela SEC, i.e., quanto maior a massa molar maior o valor da  $\eta^*$ . Porém, a variação observada no comportamento viscoso não é diretamente dependente somente da  $M_w$ , mas sim também pela polidispersidade e efeitos causados pela ação e concentração de OV. De fato para 1% de OV a viscosidade aumenta com o aumento da

$M_w$ , porém de modo pouco expressivo, uma vez que há concomitantemente o aumento da polidispersidade, reduzindo essa dependência.



Estabiliza do mesmo modo como a Etapa Terminal do processamento reativo

**Figura 44 – Representação do mecanismo de estabilização dos radicais formados durante o processamento reativo do *i*PP pela presença do OV.**

O comportamento viscoelástico é também função do número, comprimento e distribuição de cadeias laterais ao longo da cadeia principal do polímero [36, 46, 49]. Os resultados indicam que o efeito da interação do OV ( $\% > 1$ ) contribui para o aumento do grau de ramificação e interligação das cadeias do *i*PP DCP. Este efeito é verificado pelo aumento da  $\eta^*$  com o teor de OV (Figura 40a) e quantificado pela maior dependência da  $|\Delta\eta^*|$  conforme Tabela 30.

**Tabela 30– Valores medidos de viscosidade complexa para os sistemas OV DCP.**

Sistema	$ \Delta\eta^* $ [%]
OV 0,5% DCP	$67 \pm 3$
OV 1% DCP	$80 \pm 4$
OV 2% DCP	$144 \pm 7$
OV 5% DCP	$196 \pm 10$

A transição do primeiro patamar newtoniano (Figura 40a) ocorre para frequências cada vez menores com o aumento da concentração de OV. Isso indica a presença de cadeias mais ramificadas que retardam o instante em que os entrelaçamentos iniciam a se desfazer e/ou orientar às deformações aplicadas.  $\omega_c$  caracteriza essa transição (Tabela 31). Conseqüentemente, também aumenta a elasticidade do nanocompósito,  $G'$ , com o aumento do teor de OV (Figura 40b).

**Tabela 31 – Valores calculados pelo modelo de Krieger-Dougherty para os sistemas OV DCP.**

Sistema	$\eta_0^*$ [Pa s]	$\omega_c$ [s <sup>-1</sup> ]
<i>i</i> PP DCP	246	115,4
OV 0,5% DCP	236,9	130,2
OV 1% DCP	243,1	102,3
OV 2% DCP	407,4	53,4
OV 5% DCP	443,9	36,7

A dependência dos módulos em função da  $\omega$  para baixas frequências é caracterizada pelo ajuste matemático das funções de potência aos dados experimentais (Tabela 32). Os valores dos índices de potência encontrados para  $G'(\omega)$ , reforçam que o OV alterou substancialmente o comportamento viscoelástico do *i*PP DCP, principalmente na variação da componente elástica. O nanocompósito revela maior elasticidade, que é proporcional a concentração de POSS e tende ao comportamento característico de uma estrutura parcialmente entrelaçada, ou seja,  $G' \ll 2$  e  $G'' \ll 1$ .

A predominância do caráter elástico sobre o viscoso é representada por  $\delta(\omega)$ , Figura 45, e é mais evidente para regiões de baixa frequência e teores de OV > 1%, e.g.,  $\delta_{OV\ 5\% \text{ DCP}}(\omega) < 75^\circ$ .

**Tabela 32 – Índice de potência para  $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$  em baixas frequências para os sistemas OV DCP.**

Sistema	$G'$	$G''$
<i>i</i> PP DCP	1,70	0,98
OV 0,5% DCP	1,82	0,99
OV 1% DCP	1,57	0,97
OV 2% DCP	1,12	0,91
OV 5% DCP	0,79	0,84

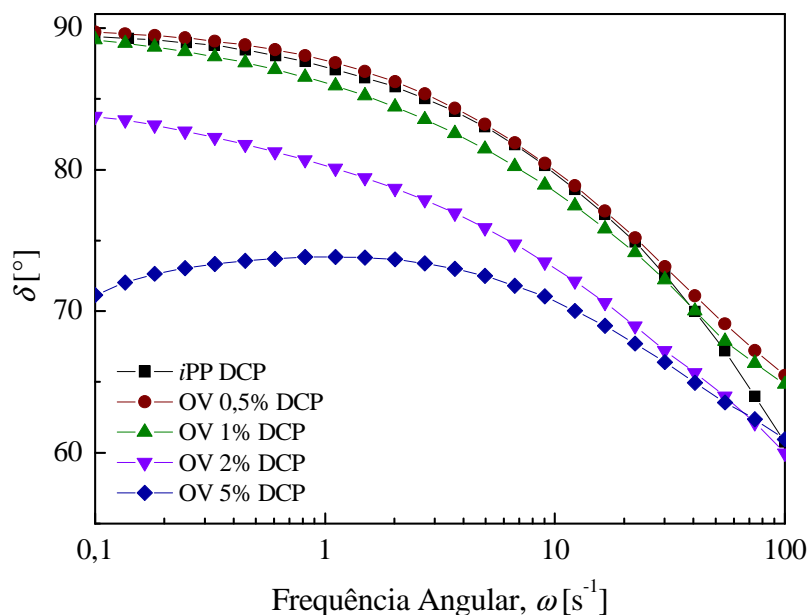


Figura 45 –  $\delta$  dos sistemas OV DCP em dependência da frequência angular.

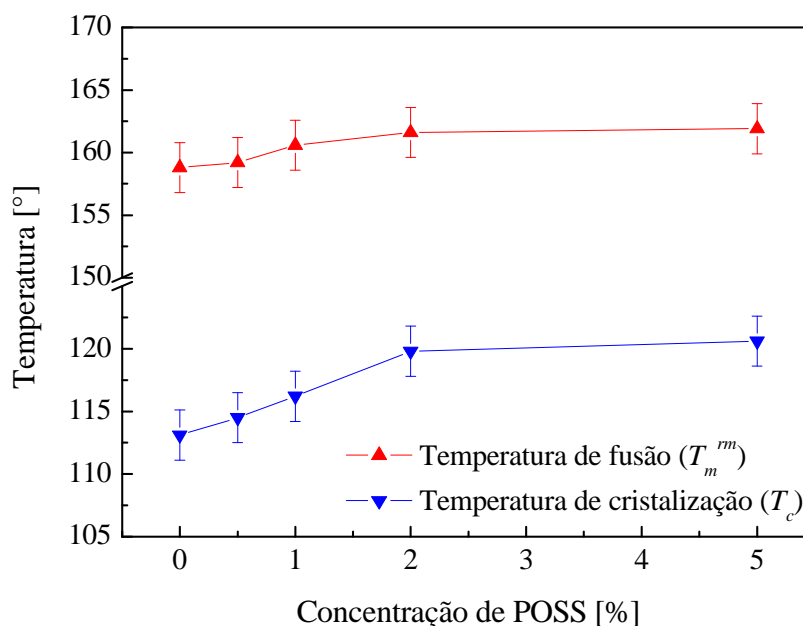
Esses resultados sugerem que o efeito da ação de OV modifica a morfologia em dois modos distintos. O primeiro, para baixas concentrações (até OV 1% DCP), é responsável principalmente pelo aumento da massa molar, a qual aumenta até atingir um tamanho crítico, conforme observado por SEC. Como consequência, há também aumento na polidispersidade, já que o OV disponível parece favorecer a formação de cadeias ramificadas. No segundo, para concentrações de OV maiores que 1%, há queda da massa molar e polidispersidade. Esses dois regimes podem ser justificados pela forma de interação do OV com as cadeias de *iPP*. Supõe-se que inicialmente o POSS reaja principalmente formando cadeias ramificadas, até atingir uma concentração crítica (1%). A seguir, diferente do primeiro modo, o OV contribui de modo seletivo para a formação de cadeias interligadas, com a consequente redução da  $M_w$  e polidispersidade. Isso pode ser justificado pela desestabilização de cadeias longas ramificadas, as quais possuem energia de interação mais baixa. Isso levaria a uma maior ordenação das cadeias resultantes desse novo arranjo, favorecendo também a cristalização do nanocompósito, comprovado pelo aumento da  $T_c$  por DSC.

O comportamento viscoelástico obtido pela reometria oscilatória para os nanocompósitos fundidos é semelhante ao encontrado por Zhiyong Zhou et.al. [31] para os sistemas com OV produzidos por processamento reativo. Da mesma forma, Z. Zhou observa mudanças comportamentais com o aumento da concentração de OV, principalmente a partir de teores de 2%. Contudo, os nanocompósitos com DCP de Z. Zhou et.al. apresentaram

variações mais acentuadas da  $\eta^*$  e dos módulos, principalmente em baixas frequências. As diferenças observadas devem-se provavelmente a utilização de diferentes *iPP* nos dois trabalhos, sendo neste um *iPP* sem aditivos.

O aumento na  $T_c$  observado por DSC para os nanocompósitos indica que o OV possui efeito nucleante para o *iPP* DCP. Da mesma forma, os valores obtidos de cristalinidade exibem aumento com a concentração de POSS, porém essa propriedade será discutida por XRD. Contudo, a  $T_m^{mm}$  não varia de forma tão expressiva a concentração de POSS (Figura 46). Concordantemente, Zhiyong Zhou [28] et.al. também observou aumento na  $T_c$  e no  $X_c$ , além da manutenção na  $T_m$  por DSC. Da mesma forma, atribuem esses efeitos a forma de ligação do OV as cadeias do *iPP* e não aos cristais de segregados (os quais podem agir para outros POSS como nucleantes, aumentando a  $X_c$ ).

Por outro lado, o efeito do OV no grau de cristalização dos nanocompósitos fica evidenciado pela cristalinidade obtida através ajuste de modelos aos dados da XRD (Tabela 30).



**Figura 46 – Temperaturas de fusão e cristalização por DSC em função da concentração do OV para os sistemas com DCP.**

Independente da  $M_w$ , observou-se por XRD a manutenção da cristalinidade dos nanocompósitos com DCP para concentrações maiores que 0,5% de OV e aumento para o

sistema sem DCP (OV 2% BR), como mostra a Tabela 33 e Anexos 1o-t. Isso se deve ao modo como as partículas de OV interagem com o polímero. O OV gera, baseado no resultado das medidas reológicas, redes de cadeias ramificadas e interligadas pela ligação do POSS com mais de uma cadeia polimérica, o que provoca a restrição de movimentos de segmentos.

**Tabela 33 – Grau de cristalinidade dos sistemas OV DCP extraídos por XRD.**

<b>Amostra</b>	<b>Cristalinidade [%]</b>
<i>i</i> PP Puro	60 ± 2,8
OV 2% BR	68 ± 5,3
<i>i</i> PP DCP	65 ± 2,4
OV 0,5% DCP	59 ± 1,6
OV 1% DCP	64 ± 2,5
OV 2% DCP	67 ± 2,6
OV 5% DCP	65 ± 5,3

O pico observado por XRD em  $2\theta = 9,6^\circ$  para os nanocompósitos refere-se ao OV. Isso comprova a existência de segregados cristalinos em todos os sistemas compostos por OV. A área dos picos aumenta com a concentração de POSS, porém não foi possível quantificar a porção segregada por esta técnica.

Distintamente ao observado por Z. Zhou et.al. [28], o OV não parece favorecer a nucleação da fase cristalina  $\beta$  do *i*PP para as concentrações estudadas, mesmo sem adição de DCP (Anexo It).

Supõe-se que parte do OV ligue-se quimicamente a uma ou mais cadeias do *i*PP restringindo a mobilidade molecular, enquanto outra parte segrega formando estruturas cristalinas (como visto por TEM, Figura 43b) geometricamente bem definidas (ligações de primeira e segunda ordem).

Pela DMA avaliou-se o comportamento viscoelástico dos nanocompósitos no estado sólido. A adição de OV confere aos sistemas um caráter predominantemente elástico maior do que *i*PP DCP para temperaturas acima do intervalo  $-32 < T < 0^\circ \text{C}$ , proporcionalmente ao aumento do teor de OV nas misturas, como observado na Figura 42a. Esse comportamento concorda com o que foi observado por Zhiyong Zhou et.al. [28] em suas análises.

A  $\tan\delta$  (Figura 42b) reflete a razão entre os módulos, logo o comportamento viscoelástico dos nanocompósitos. Para temperaturas abaixo da  $T_g$  o comportamento

predominante é o viscoso. Para temperaturas mais elevadas predomina o caráter elástico para todas as concentrações de OV. Esses efeitos concordam com o comportamento observado na reometria oscilatória e XRD, uma vez que há dependência direta dos fatores morfológicos, como o grau de cristalinidade, de ramificações e interligações no desempenho mecânico em função da temperatura para os nanocompósitos.

A temperatura da  $T_g$  e  $T_{\alpha}^*$  (Tabela 29) são modificadas pela presença do POSS, evidenciando alterações na estrutura morfológica dos nanocompósitos. Também foi observado que esses efeitos parecem ocorrer em dois regimes distintos. O primeiro para teores de até 1% de OV, e o segundo para concentrações mais elevadas. Como essa transição é dependente da morfologia do nanocompósito, principalmente da fração amorfa, não foi possível justificar com base nos resultados experimentais a oscilação dessas temperaturas.

Concordantemente, as temperaturas de  $T_g$  observadas por Z. Zhou et.al. [28] apresentam variações com a adição de POSS. Contudo, os autores não apresentam maiores explicações acerca do assunto.

São evidenciadas variações no módulo complexo ( $E^*$ ) em dependência da temperatura para uma faixa de temperatura de trabalho usual ( $0 < T < 60^\circ \text{C}$ ) na Figura 47 e Tabela 34.

**Tabela 34 – Variação do  $E^*$  em relação ao *iPP* Puro e *iPP* DCP para os nanocompósitos com OV.**

Amostra	Temperatura [ $^\circ \text{C}$ ]							
	0	20	40	60	0	20	40	60
	$\Delta$ em relação ao <i>iPP</i> DCP [%]				$\Delta$ em relação ao <i>iPP</i> Puro [%]			
OV 0,5% DCP	-0,1	16,0	23,8	28,0	17,8	11,0	7,2	6,3
OV 1% DCP	4,7	21,2	37,4	53,1	23,5	16,0	18,9	27,1
OV 2% DCP	7,5	31,7	41,5	54,7	26,8	26,1	22,5	28,4
OV 5% DCP	9,1	30,7	44,0	56,7	28,6	25,1	24,6	30,0
OV 2% BR	14,5	32,9	45,1	48,9	35,1	27,1	25,6	23,6

Todos os nanocompósitos apresentaram rigidez maior ou igual quando comparados ao *iPP* DCP e *iPP* Puro (Tabela 34). Os sistemas obtidos por processamento reativo com 2 e 5% de OV apresentam resposta viscoelástica semelhante ao OV 2% BR para a faixa de temperatura acima da  $T_g$  analisada. Assim, a presença do DCP parece possibilitar a produção de nanocompósitos com cadeias poliméricas mais curtas e com rigidez superior ao *iPP* Puro, similares à de nanocompósitos sem DCP produzidos a partir desse polímero.



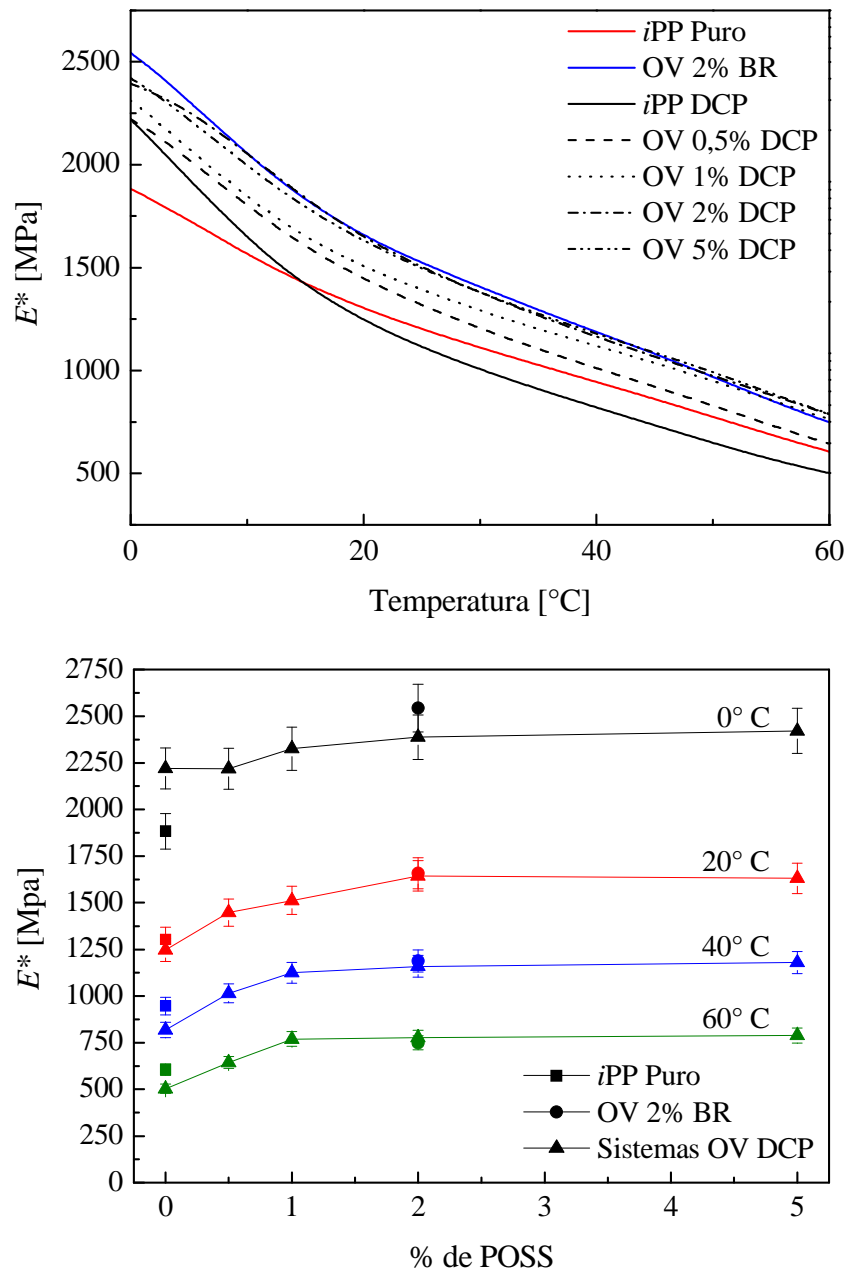


Figura 47 – Módulo complexo em dependência da (a) temperatura e (b) concentração para os sistemas OV DCP.

## CAPÍTULO VI

### 6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

#### 6.1 CONCLUSÕES

Prepararam-se nanocompósitos de *iPP* com diferentes tipos e teores de POSS por processamento reativo para avaliar a influência dos diferentes grupos funcionais na nanoestruturação de *iPP* na presença de DCP.

A forma e intensidade de interação entre nanocarga e matriz foram definidas pelos grupos funcionais e concentração dos POSS. As propriedades morfológicas, térmicas e viscoelásticas observadas para os nanocompósitos tanto no estado sólido como no fundido são resultantes dessas formas e graus de interações. Assim, foi possível propor mecanismos de interação e arranjos morfológicos entre *iPP*, DCP e POSS pela avaliação do conjunto de resultados obtidos.

#### *Efeito do processamento e do DCP sobre o iPP*

Os processamentos degradaram o *iPP* em formas diferentes. Os efeitos resultantes dessa degradação foram avaliados isoladamente. Para avaliar o grau de degradação do *iPP* causados pela adição do DCP paralelamente foram processadas amostras de referência sem adição desse peróxido. O processamento reativo com DCP confere ao *iPP* maior grau de degradação. Por SEC observou-se o nível de degradação pela redução da  $M_w$ . Quanto maior o nível de degradação menor os módulos  $G'$  e  $G''$  e a  $\eta^*$  do polímero no estado fundido. Por XRD foram identificadas e quantificadas as fases cristalinas e amorfa do *iPP*. Observou-se que a adição de DCP não favorece a formação da fase cristalina  $\beta$  e provoca o aumento da cristalinidade, devido à maior facilidade que cadeias menores possuem de se movimentar e formar cristais. Isso fundamenta o aumento da rigidez e redução da  $T_{\alpha}^*$ , como observado por DMA. Contudo, não foram percebidas variações significativas nas demais transições térmicas, e.g.,  $T_g$ ,  $T_m^{rm}$  e  $T_c$ .

### *Efeitos do OI sobre o iPP*

Quanto à adição de OI, observou-se a manutenção da  $M_w$  e a redução da polidispersidade por SEC. Contudo, as análises reológicas dos nanocompósitos fundidos revelaram  $G'$ ,  $G''$  e  $\eta^*$  menores. Mesmo com a fusão do OI a  $\sim 58^\circ\text{C}$  não foram observadas variações significativas na  $T_m^{rm}$  e  $T_c$  por DSC. Estudos morfológicos dos nanocompósitos com OI no estado sólido (XRD) mostraram a redução da cristalinidade e a não formação da fase cristalina  $\beta$ , independente da forma de processamento. Contudo, por TEM observou-se a formação de segregados cristalinos e aglomerados de POSS na matriz polimérica, os quais não puderam ser resolvidos pelos métodos adotados de análise dos dados de XRD. As DMA apontaram que o OI não influenciou na  $T_g$ , porém alterou a  $T_\alpha^*$  em função da sua concentração. Sua adição parece contribuir também com a rigidez nos nanocompósitos para temperaturas inferiores à  $T_g$ .

Os efeitos globais observados para o OI caracterizaram sua baixa compatibilidade com o iPP. Contudo, há interação entre os grupos isobutila e os radicais formados durante o processamento do iPP, principalmente com a adição do DCP, como comprovado por SEC. O OI atua como estabilizante radicalar e como auxiliar de processamento (auxiliar de fluxo devido à ação lubrificante), pois pode reduzir o atrito molecular durante o processamento devido à alteração das interações intermoleculares (lubrificação interna), tendo como efeito global a redução da  $\eta^*$ . O OI pode vir a ser aplicado para lubrificar mecanismos poliméricos a baixa temperatura.

### *Efeitos do AL sobre o iPP*

A incorporação de AL promoveu efeitos distintos. Mesmo com sete grupos isobutila, o AL não mostrou ser capaz de impedir a redução da  $M_w$ , mas sim favoreceu a redução da mesma em proporção maior, o que resultou no aumento da polidispersidade. Esse efeito específico do AL foi verificado de forma independente ao tipo de processamento aplicado. Com relação ao desempenho mecânico no estado fundido, observou-se de modo geral a redução da  $\eta^*$  e dos módulos  $G'$  e  $G''$ . O AL conferiu ao nanocompósito um comportamento cada vez mais semelhante ao de um fluido viscoelástico de Maxwell e esse efeito é proporcional ao aumento da sua concentração, o que sugere a esse POSS a função plastificante no iPP.

No estado sólido, observou-se expressiva redução da cristalinidade. Contudo, para a amostra com 2% de AL obtida por processamento reativo observou-se aumento do módulo  $E^*$  ao longo de toda a faixa de temperatura analisada. Os valores obtidos são mais elevados que os obtidos para o *i*PP Puro e para o nanocompósito AL 2% BR obtido pelo processamento convencional. Isso indica modificações na reatividade dos sistemas causadas pela adição de DCP.

O AL não atuou como agente nucleante e dificultou a formação da fase cristalina  $\beta$  como verificado para o AL 2% BR. Quanto às transições de fase, não foram observadas diferenças significativas para  $T_m^{mm}$  e  $T_c$  por DSC e de  $T_g$  por DMA. Contudo, há variação da  $T_{\alpha}^*$  com a concentração de AL.

Os efeitos observados pela inclusão de AL se devem ao enfraquecimento das forças de interação intermolecular da matriz causadas pela forma e grau de ligação do grupo alila desse POSS as cadeias do *i*PP. Observou-se competição entre o efeito de reforço e plastificação.

#### *Efeitos do OV sobre o iPP*

O OV manteve a  $M_w$  em relação ao *i*PP DCP porém reduziu a polidispersidade segundo a SEC. Houve mudança das propriedades viscoelásticas analisadas por reometria oscilatória dos nanocompósitos fundidos, e.g., aumento dos módulos  $G'$  e  $G''$  e da  $\eta^*$ , o que impôs uma resposta cada vez mais elástica com a concentração, caracterizando-o como o POSS com maior compatibilidade com o *i*PP. Assim, esses nanocompósitos tenderam ao comportamento característico de uma estrutura entrelaçada.

Quanto às propriedades térmicas medidas por DSC, o OV mantém a  $T_m$  e aumenta a  $T_c$  com a concentração. Contudo, por DMA, a  $T_{\alpha}^*$  é maior para todos os nanocompósitos em relação ao *i*PP DCP e a  $T_g$  oscila com a concentração.

O desempenho mecânico dos nanocompósitos no estado sólido mensurado por DMA revelou aumento da rigidez para todos os nanocompósitos em temperaturas acima da  $T_g$ . As amostras com teor de 2% ou mais de OV, independente da forma de processamento, apresentaram aumento expressivo do  $E^*$  para a faixa de temperatura analisada acima de 0° C.

Com oito grupos vinila, o OV parece formar tanto polímeros com cadeias ramificadas quanto com cadeias interligadas com graduação dependente da sua concentração. Isso se deve à ligação de mais de um grupo reativo vinila às cadeias do *i*PP.

De modo geral, o fator concentração se mostrou determinante nas propriedades para nanocompósitos com POSS. Todos os nanocompósitos analisados revelaram mudanças de propriedades com pontos de máximo ou mínimo em função do teor de POSS. Para a matriz em estudo com processamento reativo, o OI em baixas concentrações ( $\leq 1\%$ ) parece reter de forma mais eficiente a propagação dos radicais de degradação. O AL apresentou um ponto de mínimo para a concentração de 1% para todas as propriedades analisadas e um ponto de máximo para 2% em relação à rigidez no estado sólido. Os efeitos com OV dividem-se em dois regimes, o primeiro para concentrações de até 1% de OV e o segundo para teores maiores que 2%. Foi proposto que o OV reaja principalmente formando cadeias ramificadas (até 1%) e, para maiores concentrações, contribua de modo seletivo para a formação de cadeias interligadas.

O comportamento viscoelástico dos nanocompósitos é afetado principalmente pelo grau de interação/reação dos POSS como entidades individuais com as cadeias do *iPP* obtido por processamento reativo. Eventualmente, poderia ocorrer uma variação da viscoelasticidade dos nanocompósitos pela presença de nanocargas dispersas na matriz, como verificado por TEM. Porém, esse efeito causado pela presença de geometrias cristalinas em diferentes graus de ordenamento e razão de aspecto, não provocariam modificações nas variáveis reológicas ( $\eta^*$ ,  $G'$  e  $G''$ ) em função da frequência no grau e tipo de dependência caracterizados neste trabalho. As alterações provocadas pelos efeitos geométricos das cargas adicionadas e de suas concentrações em matrizes poliméricas viscoelásticas esta exemplarmente documentado na literatura [50].

Não houve alterações na processabilidade dos nanocompósitos com DCP. Foi possível inclusive produzir nanocompósitos com rigidez maior (AL e OV) e massa molecular menor devido à maior reatividade imposta pelo DCP ao *iPP* e POSS. Assim, pode-se processar os nanocompósitos da mesma forma como um PP de baixo peso molecular, e.g., *iPP* DCP, já que não foram observadas mudanças reológicas ou na temperatura de fusão que solicitem alterações de processamento.

### *Técnicas de Caracterização*

Quanto às técnicas de caracterização utilizadas, elas se complementaram. De modo global revelaram alterações químicas e físicas provocadas pela ação do tipo de processamento

e POSS empregados, o que possibilitou propostas de mecanismos de reação e interação entre matriz e nanocargas. Assim, analisando as técnicas utilizadas, observamos que:

- A SEC foi concludente para os *iPP* sem nanocargas, confirmando os resultados obtidos em literatura. Foi possível correlacionar os resultados obtidos para todas as amostras às propriedades macroscópicas quando sujeitos a esforços oscilatórios (estado fundido e sólido). Contudo, as massas molares e a polidispersidade não puderam ser utilizadas como parâmetros isolados para a predição e controle das propriedades viscoelásticas dos nanocompósitos. Isso se deve principalmente às diferentes morfologias resultantes dos nanocompósitos pelo tipo e teor de POSS.

- Por FTIR não foi possível comprovar quaisquer interações químicas entre os POSS e a matriz, visto que os espectros revelaram apenas picos referentes às frequências específicas dos modos de vibração característicos do *iPP* e dos POSS. Porém, não fornecera informações acerca de alterações químicas provocadas pela adição de POSS. Possivelmente o número de ligações ocorridas entre POSS e *iPP* não seja suficiente para ser observado por esta técnica.

- As análises de DSC não foram concludentes quanto ao grau de cristalinidade, uma vez que não foi possível relacionar os resultados de cristalinidade obtidos por esta técnica com os demais resultados. Por outro lado, as temperaturas de transição de fase foram bem captadas e serviram de base para entendimento da morfologia dos nanocompósitos.

- O método de análise adotado para avaliação dos resultados obtidos por XRD foi capaz de revelar aproximadamente o grau de cristalinidade dos nanocompósitos e possibilitou a correlação destes resultados com as demais técnicas possibilitando a melhor compreensão do efeito dos POSS na morfologia. Contudo, não se mostrou sensível o suficiente para captar a presença de segregados de POSS, os quais foram observados por TEM, e que poderiam estar encobertos pela porção amorfa, uma vez que se trata apenas de um ajuste matemático e não leva em consideração a morfologia atômica dos nanocompósitos.

- As técnicas de caracterização das propriedades mecânicas dos nanocompósitos tanto no estado sólido (DMA) quanto no fundido (reometria oscilatória) foram as mais concludentes na avaliação morfológica dos nanocompósitos. A adição dos POSS revelou ser mais influente principalmente na componente elástica ( $G'$  e  $E'$ ) dos nanocompósitos. Na DMA essa resposta elástica é muito superior a resposta viscosa, sendo então a principal componente do módulo elástico complexo. Na reometria oscilatória, observaram-se respostas mais acentuadas para  $G'$ , principalmente em baixas frequências, uma vez que o tempo de

resposta do material frente a uma solicitação mecânica é maior, evidenciando a influência dos POSS na mobilidade das macromoléculas.

## 6.2 PERSPECTIVAS

- Obtenção e caracterização de nanocompósitos com teores de adições na escala decimal, principalmente próximas aos pontos de máximo e mínimo.
- Utilização de um SEC com *Multi-Angle Light Scattering Device* acoplado, o que pode vir a revelar valores de massa molar e polidispersidade absolutos.
- Realização de análises morfológicas com a utilização de um microscópio óptico de luz polarizada para avaliação mais aprofundadas da cristalização.
- Realização de refinamentos de Rietveld aos resultados obtidos por XRD com a utilização de *softwares* específicos, e.g., *Fullproof*, para avaliação mais aprofundada de modificações moleculares.
- Realização de ensaios mecânicos de tração e impacto para avaliar o grau da influência da rigidez obtida com a adição dos POSS nestas propriedades.
- Determinação dos espectros de relaxação para os nanocompósitos com auxílio de *softwares* específicos, e.g., NLREG.
- Avaliar efeito dos POSS em um *iPP* com massa molar semelhante ao *iPP* DCP.
- Realizar comparação de propriedades com amostra de *iPP* Virgem com massa molar semelhante a do *iPP* DCP.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Sinha Ray, S., Okamoto, M., *Polymer/layered silicate nanocomposite: a review from preparation to processing*. **Progress in Polymer Science**, 28, p. 1539-1641, 2003.
- [2] Jordan, J., Jacob, K. L., Tannenbaum, R., Sharafb, M. A., Jasiuk, I., *Experimental trends in polymer nanocomposites - a review* **Materials Science and Engineering A**, 393, p. 1-11, 2005.
- [3] Chen, J. H., Yaoa, B. X., Sua, W. B., Yanga, Y. B., *Isothermal crystallization behavior of isotactic polypropylene blended with small loading of polyhedral oligomeric silsesquioxane* **Polymer**, 48, p. 1756-1769, 2007.
- [4] Chen, J.-H., Chiou, Y.-D., *Crystallization behavior and morphological development of isotactic polypropylene blended with nanostructured polyhedral oligomeric silsesquioxane molecules*. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, 44(15), p. 2122-2134, 2006.
- [5] Drazkowski, D. B., Lee, A., Haddad, T. S., Cookson, D. J., *Chemical Substituent Effects on Morphological Transitions in Styrene–Butadiene–Styrene Triblock Copolymer Grafted with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes*. **Macromolecules**, 39, p. 1854-1863, 2006.
- [6] Kim, B. S., Mather, P. T., *Morphology, Microstructure, and Rheology of Amphiphilic Telechelics Incorporating Polyhedral Oligosilsesquioxane*. **Macromolecules**, 39, p. 9253-9260, 2006.
- [7] Kim, J. K., Yoon, K. H., Bang, D. S., Park, Y.-B., Kim, H.-U., Bang, Y.-H., *Morphology and rheological behaviours of poly(ethylene terephthalate) nanocomposites containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes*. **Journal of Applied Polymer Science**, 107(1), p. 272-279, 2008.
- [8] Li, G., Wang, L., Ni, H., Pittman Jr., C. U., *Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polymers and Copolymers: A Review* **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers**, 11(3), p. 123-154, 2001.
- [9] Moad, G., *The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion* **Progress in Polymer Science**, 24, p. 81-142, 1999.



- [10] Azizi, H., Ghasemi, I., Karrabi, M., *Controlled-peroxide degradation of polypropylene: Rheological properties and prediction of MWD from rheological data* **Polymer Testing**, 27, p. 548-554 2008.
- [11] Azizi, H., Ghasemi, I., *Reactive extrusion of polypropylene: production of controlled-rheology polypropylene (CRPP) by peroxide-promoted degradation.* **Polymer Testing**, 23, p. 137-143, 2004.
- [12] Zhou, W., Zhu, S., *ESR study on peroxide modification of polypropylene.* **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 36, p. 1130-1135, 1997.
- [13] Suwanda, D., Lew, R., Balke, S. T., *Reactive extrusion of polypropylene II: Degradation kinetic modeling.* **Journal of Applied Polymer Science**, 35(4), p. 1033-1048, 1988.
- [14] Tzoganakis, C., Vlachopoulos, Hamielec, A. E., *Production of controlled-rheology polypropylene resins by peroxide promoted degradation during extrusion.* **Polymer Engineering and Science**, 28(3), p. 170 - 180, 1988.
- [15] Paul, D. R., Robeson, L. M., *Polymer nanotechnology: Nanocomposites.* **Polymer**, 49(15), p. 3187-3204, 2008.
- [16] Ajayan, P. M., Schadler, L. S., Braun, P. V., **Nanocomposite Science and Technology**, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH. 230, 2003.
- [17] Bhushan, B., **Springer Handbook of Nanotechnology**, New York: Springer, 2004.
- [18] Hybrid Plastics Inc., *POSS user's guide: a guide to development v2.06*, disponível em <http://www.hybridplastics.com/pdf/user-v2.06.pdf>, acessado em março de 2009.
- [19] Liu, H., Zheng, S., *Polyurethane Networks Nanoreinforced by Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane.* **Macromolecular Rapid Communications**, 26, p. 196-200, 2005.
- [20] Giannelis, E. P., *Polymer-layered silicate nanocomposites: Synthesis, properties and applications.* **Applied Organometallic Chemistry**, 12, p. 675-680, 1998.
- [21] Joshi, M., Butola, B. S., Simon, G., Kukaleva, N., *Rheological and Viscoelastic Behavior of HDPE/Octamethyl-POSS Nanocomposites.* **Macromolecules**, 39(5), p. 1839-1849, 2006.
- [22] Joshi, M., Butola, B. S., *Isothermal crystallization of HDPE/octamethyl polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites: Role of POSS as a nanofiller.* **Journal of Applied Polymer Science** 105(2), p. 978-985, 2007.

- [23] Markovic, E., Matisons, J., Hussain, M., Simon, G. P., *Poly(ethylene glycol) octafunctionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane : WAXD and rheological studies*. **Macromolecules**, 40(13), p. 4530-4534, 2007.
- [24] Kopesky, E. T., Haddad, T. S., Cohen, R. E., McKinley, G. H., *Thermomechanical Properties of Poly(methyl methacrylate)s Containing Tethered and Untethered Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes*. **Macromolecules**, 37(24), p. 8992-9004, 2004.
- [25] Fina, A., Tabuani, D., Frache, A., Camino, G., *Polypropylene-polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) nanocomposites*. **Polymer**, 46(19), p. 7855-7866, 2005.
- [26] Fina, A., Tabuani, D., Carniatob, F., Frachea, A., Boccalerib, E., Caminoa, G., *Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) thermal degradation* **Thermochimica Acta**, 440(1), p. 36-42, 2006.
- [27] Bian, Y., Mijovic, J., *Nanonetworks of Multifunctional Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane and Polypropylene Oxide*. **Macromolecules**, 41(19), p. 7122-7130, 2008.
- [28] Zhou, Z., Cui, L., Zhang, Y., Zhang, Y., Yin, N., *Preparation and properties of POSS grafted polypropylene by reactive blending*. **European Polymer Journal**, 44(10), p. 3057-3066, 2008.
- [29] Zhou, Z., Cui, L., Zhang, Y., Zhang, Y., Yin, N., *Isothermal crystallization kinetics of polypropylene/POSS composites*. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, 46(17), p. 1762-1772, 2008.
- [30] Zhou, Z., Zhang, Y., Zeng, Z., Zhang, Y., *Properties of POSS-filled polypropylene: comparison of physical blending and reactive blending*. **Journal of Applied Polymer Science**, 110(6), p. 3745-3751, 2008.
- [31] Zhou, Z., Zhang, Y., Zhang, Y., Yin, N., *Rheological behavior of polypropylene/octavinyl polyhedral oligomeric silsesquioxane composites*. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, 46(5), p. 526-533, 2008.
- [32] Brandrup, J., Immergut, E. H., Grulke, A. E., **Polymer handbook**. 4 ed, New York: John Wiley & Sons Inc. 2366, 1999.
- [33] Moore, E. P., **Polypropylene handbook: polymerization, characterization, properties, applications**, New York: Hanser. 420, 1996.

- [34] Castro, A. G., Covas, J. A., Diogo, A. C., **Reologia e suas aplicações industriais** Lisboa: Instituto Piaget, 2001.
- [35] Silverstein, R. M., Webster, F. X., **Spectroscopic identification of organic compounds**. 6 ed, New York: John Wiley & Sons Inc. 496, 1998.
- [36] Schramm, G., **Reologia e reometria - fundamentos teóricos e práticos**. 1 ed: Artliber. 240, 2006.
- [37] **Rheoplus Software - Instruction Manual**. Analysis. Vol. 3, Graz: Anton Paar Germany GmbH. 234, 2004.
- [38] Höhne, G. W. H., Hemminger, W. F., Flammersheim, H.-J., **Differential Scanning Calorimetry**. 2 ed, Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 298, 2003.
- [39] Machado, G., Denardin, E. L. G., Kinast, E. J., Gonçalves, M. C., de Luca, M. A., Teixeira, S. R., Samios, D., *Crystalline properties and morphological changes in plastically deformed isotactic polypropylene evaluated by X-ray diffraction and transmission electron microscopy*. **European Polymer Journal**, 41(1), p. 129-138, 2005.
- [40] Menard, K. P., **Dynamic mechanical analysis: a practical introduction**, New York: CRC Press. 206, 1999.
- [41] Sperling, L. H., **Introduction to Physical Polymer Science**. 3 ed, New York: Wiley-Interscience. 720, 2001.
- [42] Perkin-Elmer, *Dynamic mechanical analysis basics*, disponível em [www.perkinelmer.com](http://www.perkinelmer.com), acessado em abril de 2009.
- [43] Xanthos, M., **Reactive extrusion: principles and practice**, New York: Hanser Publishers. 304, 1992.
- [44] Miller, F. A., Mayo, D. W., Hannah, R., W., **Course notes on the interpretation of infrared and raman spectra**, New Jersey: John Wiley & Sons Inc. 584, 2004.
- [45] Rätzsch, M., Arnold, M., Borsig, E., Bucka, H., Reichelt, N., *Radical reactions on polypropylene in the solid state*. **Progress in Polymer Science**, 27, p. 1195-1282, 2002.
- [46] Barnes, H. A., **A handbook of elementary rheology**, Aberystwyth: The University of Wales Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics. 212, 2000.

- [47] Pracella, M., Chionna, D., Fina, A., Tabuani, D., Frache, A., Camino, G., *Polypropylene-POSS nanocomposites: morphology and crystallization behaviour*. **Macromolecular Symposia**, 234(Trends and Perspectives in Polymer Science and Technology), p. 59-67, 2006.
- [48] Osswald, T. A., Menges, G., **Material science of polymers for engineers**. 2 ed, Kempten: Hanser. 622, 2003.
- [49] Malkin, A. Y., **Rheology fundamentals**, Montreal: ChemTec Publishing. 236, 1994.
- [50] Hochstein, B., **Rheologie von kugel- und fasersuspensionen mit viskoelastischen matrixflüssigkeiten**, Karlsruhe: MVM. 172, 1997.

## **ANEXOS**

## SUMÁRIO DE ANEXOS

	Página
<b>Anexo I</b>	
Ajuste de modelos matemáticos aos dados experimentais de XRD _____	101
<b>Anexo Ia</b>	
Figura Ia – Ajuste de XRD para amostra <i>i</i> PP Puro _____	102
Tabela Ia – Valores e erros dos ajustes de XRD para amostra <i>i</i> PP Puro _____	103
<b>Anexo Ib</b>	
Figura Ib – Ajuste de XRD para amostra <i>i</i> PP DCP _____	104
Tabela Ib – Valores e erros dos ajustes de XRD para amostra <i>i</i> PP DCP _____	105
<b>Anexo Ic</b>	
Figura Ic – Ajuste de XRD para amostra OI Puro _____	106
Tabela Ic – Valores e erros dos ajustes de XRD para amostra OI Puro _____	107
<b>Anexo Id</b>	
Figura Id – Ajuste de XRD para amostra OI 1% DCP _____	109
Tabela Id – Valores e erros dos ajustes de XRD para amostra OI 1% DCP _____	110
<b>Anexo Ie</b>	
Figura Ie – Ajuste de XRD para amostra OI 2% DCP _____	111
Tabela Ie – Valores e erros dos ajustes de XRD para amostra OI 2% DCP _____	112
<b>Anexo If</b>	
Figura If – Ajuste de XRD para amostra OI 5% DCP _____	113
Tabela If – Valores e erros dos ajustes de XRD para amostra OI 5% DCP _____	114
<b>Anexo Ig</b>	
Figura Ig – Ajuste de XRD para amostra OI 2% BR _____	115
Tabela Ig – Valores e erros dos ajustes de XRD para amostra OI 2% BR _____	116

<b>Anexo Ih</b>	
Figura Ih – Ajuste de XRD para amostra AL Puro _____	117
Tabela Ih – Valores e erros dos ajustes de XRD para amostra AL Puro _____	118
<b>Anexo Ii</b>	
Figura Ii – Ajuste de XRD para amostra AL 0,5% DCP _____	119
Tabela Ii – Valores e erros dos ajustes de XRD para amostra AL 0,5% DCP _____	120
<b>Anexo Ij</b>	
Figura Ij – Ajuste de XRD para amostra AL 1% DCP _____	121
Tabela Ij – Valores e erros dos ajustes de XRD para amostra AL 1% DCP _____	122
<b>Anexo II</b>	
Figura II – Ajuste de XRD para amostra AL 2% DCP _____	123
Tabela II – Valores e erros dos ajustes de XRD para amostra AL 2% DCP _____	124
<b>Anexo Im</b>	
Figura Im – Ajuste de XRD para amostra AL 5% DCP _____	125
Tabela Im – Valores e erros dos ajustes de XRD para amostra AL 5% DCP _____	126
<b>Anexo In</b>	
Figura In – Ajuste de XRD para amostra AL 2% BR _____	127
Tabela In – Valores e erros dos ajustes de XRD para amostra AL 2% BR _____	128
<b>Anexo Io</b>	
Figura Io – Ajuste de XRD para amostra OV Puro _____	129
Tabela Io – Valores e erros dos ajustes de XRD para amostra OV Puro _____	130
<b>Anexo Ip</b>	
Figura Ip – Ajuste de XRD para amostra OV 0,5% DCP _____	131
Tabela Ip – Valores e erros dos ajustes de XRD para amostra OV 0,5% DCP _____	132
<b>Anexo Iq</b>	
Figura Iq – Ajuste de XRD para amostra OV 1% DCP _____	133
Tabela Iq – Valores e erros dos ajustes de XRD para amostra OV 1% DCP _____	134
<b>Anexo Ir</b>	
Figura Ir – Ajuste de XRD para amostra OV 2% DCP _____	135
Tabela Ir – Valores e erros dos ajustes de XRD para amostra OV 2% DCP _____	136

**Anexo Is**

Figura Is – Ajuste de XRD para amostra OV 5% DCP \_\_\_\_\_ 137

Tabela Is – Valores e erros dos ajustes de XRD para amostra OV 5% DCP\_\_ 138

**Anexo It**

Figura It – Ajuste de XRD para amostra OV 2% BR \_\_\_\_\_ 139

Tabela It – Valores e erros dos ajustes de XRD para amostra OV 2% BR \_\_\_\_ 140

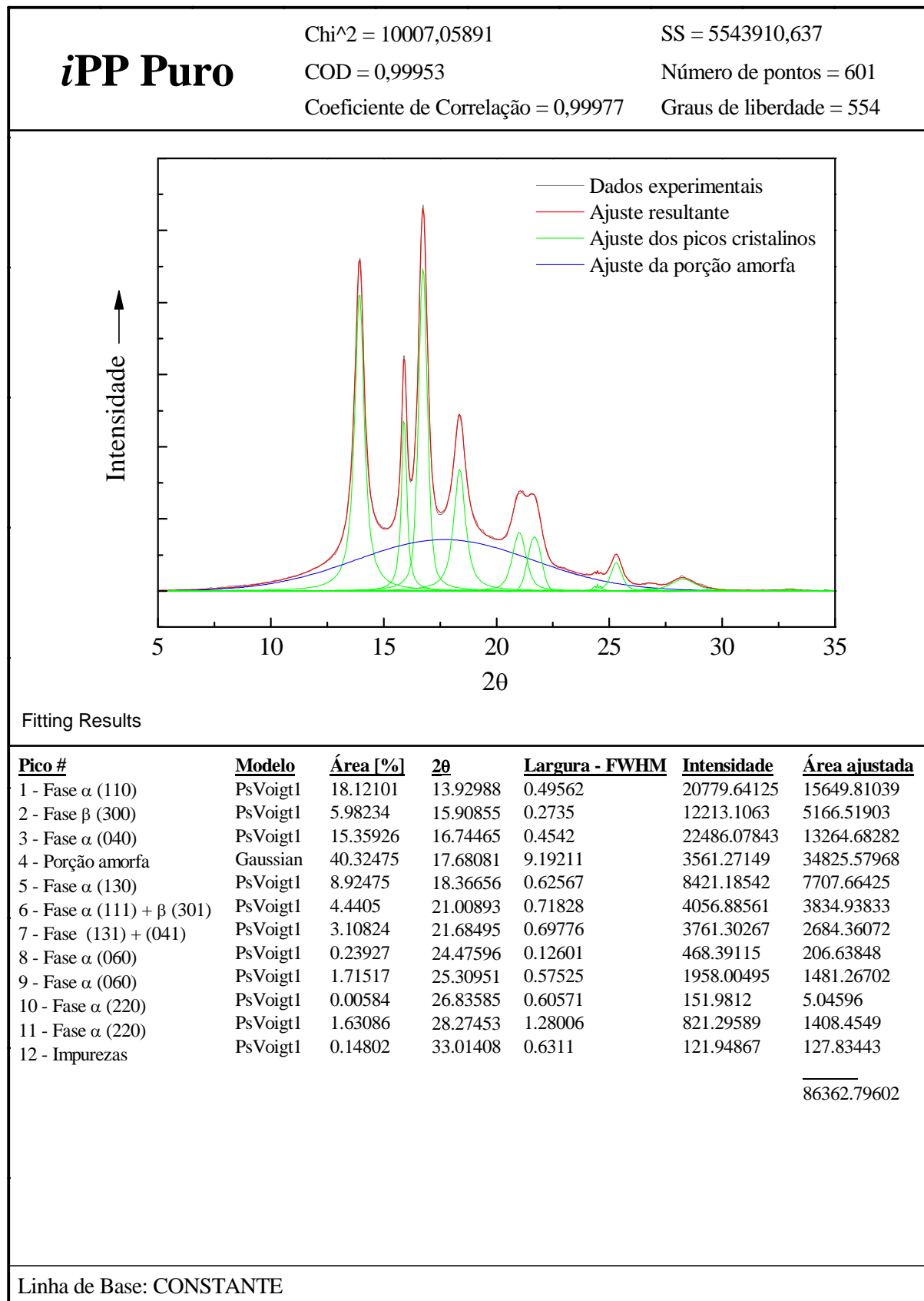


## **ANEXO I**

### **Ajuste de modelos matemáticos aos dados experimentais de XRD**

## Anexo Ia

### Figura Ia – Ajuste de XRD para amostra *i*PP Puro

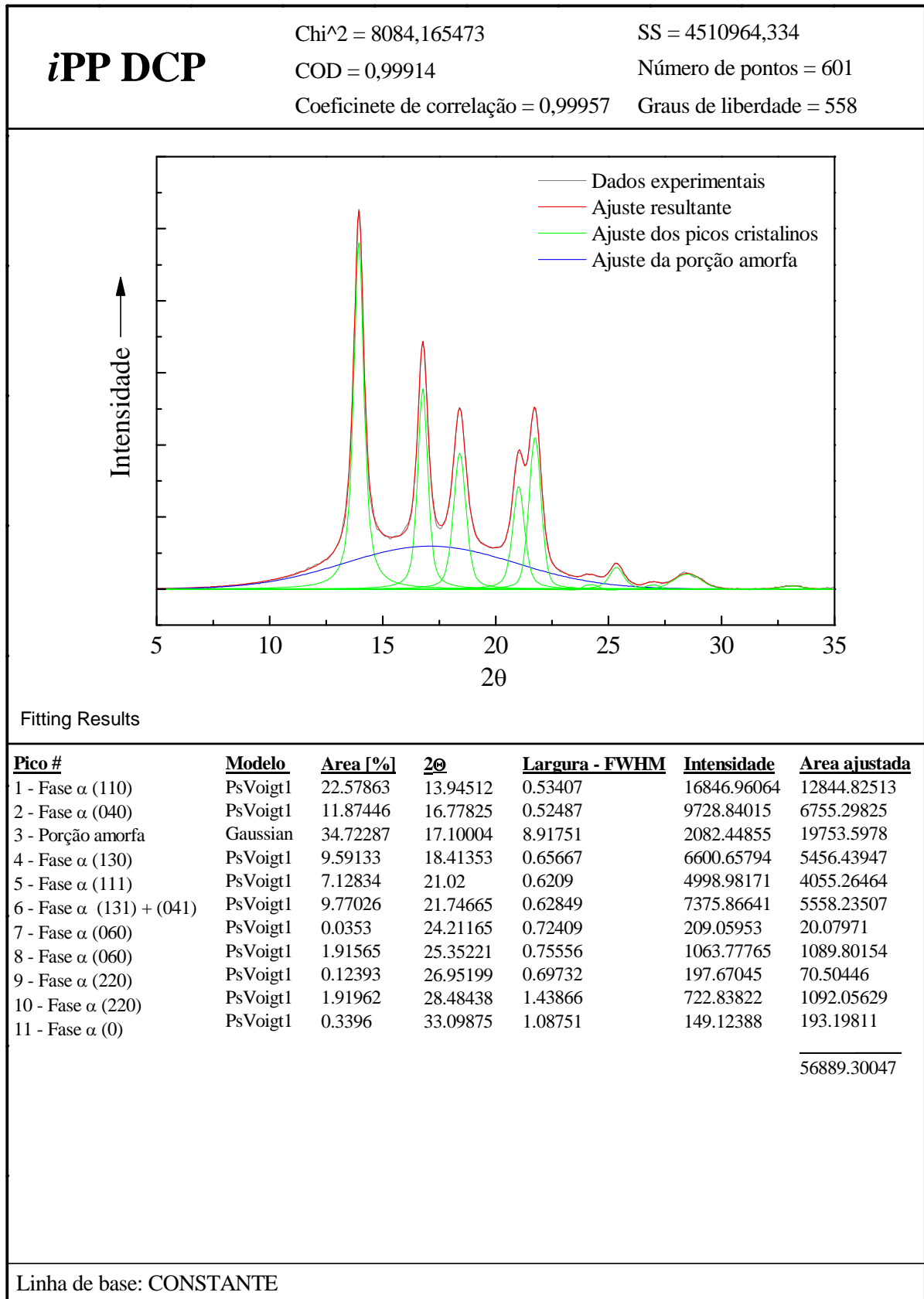


**Tabela Ia – Valores e erros dos ajustes de XRD para amostra iPP Puro.**

<b>Pico #</b>	<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Erro</b>	<b>Erro [%]</b>
1 - PsVoigt1	2 $\theta$	13,930	0,001	0,0
	Área ajustada	15649,810	111,047	0,7
	Largura - FWHM	0,495	0,003	0,6
2 - PsVoigt1	2 $\theta$	15,909	0,001	0,0
	Área ajustada	5166,519	74,991	1,5
	Largura - FWHM	0,272	0,003	1,1
3 - PsVoigt1	2 $\theta$	16,744	0,001	0,0
	Área ajustada	13264,683	121,442	0,9
	Largura - FWHM	0,453	0,002	0,4
4 - Gaussian	2 $\theta$	17,787	0,197	1,1
	Área ajustada	34825,580	979,736	2,8
	Largura - FWHM	8,976	0,226	2,5
5 - PsVoigt1	2 $\theta$	18,366	0,002	0,0
	Área ajustada	7707,664	248,88	3,2
	Largura - FWHM	0,617	0,007	1,1
6 - PsVoigt1	2 $\theta$	21,013	0,016	0,1
	Área ajustada	3834,938	368,029	9,6
	Largura - FWHM	0,705	0,029	4,1
7 - PsVoigt1	2 $\theta$	21,689	0,015	0,1
	Área ajustada	2684,361	600,856	22,4
	Largura - FWHM	0,682	0,033	4,8
8 - PsVoigt1	2 $\theta$	23,573	11,146	47,3
	Área ajustada	206,638	261,77	126,7
	Largura - FWHM	3,685	9,53	258,6
9 - PsVoigt1	2 $\theta$	25,300	0,008	0,0
	Área ajustada	1481,267	499,134	33,7
	Largura - FWHM	0,568	0,052	9,2
10 - PsVoigt1	2 $\theta$	27,795	24,585	88,5
	Área ajustada	5,046	345,398	6845,0
	Largura - FWHM	8,766	17,342	197,8
11 - PsVoigt1	2 $\theta$	28,269	0,029	0,1
	Área ajustada	1408,455	955,213	67,8
	Largura - FWHM	1,142	0,254	22,2
12 - PsVoigt1	2 $\theta$	32,932	0,191	0,6
	Área ajustada	127,834	400,164	313,0
	Largura - FWHM	1,090	0,464	42,6

## Anexo Ib

Figura Ib – Ajuste de XRD para amostra *i*PP DCP

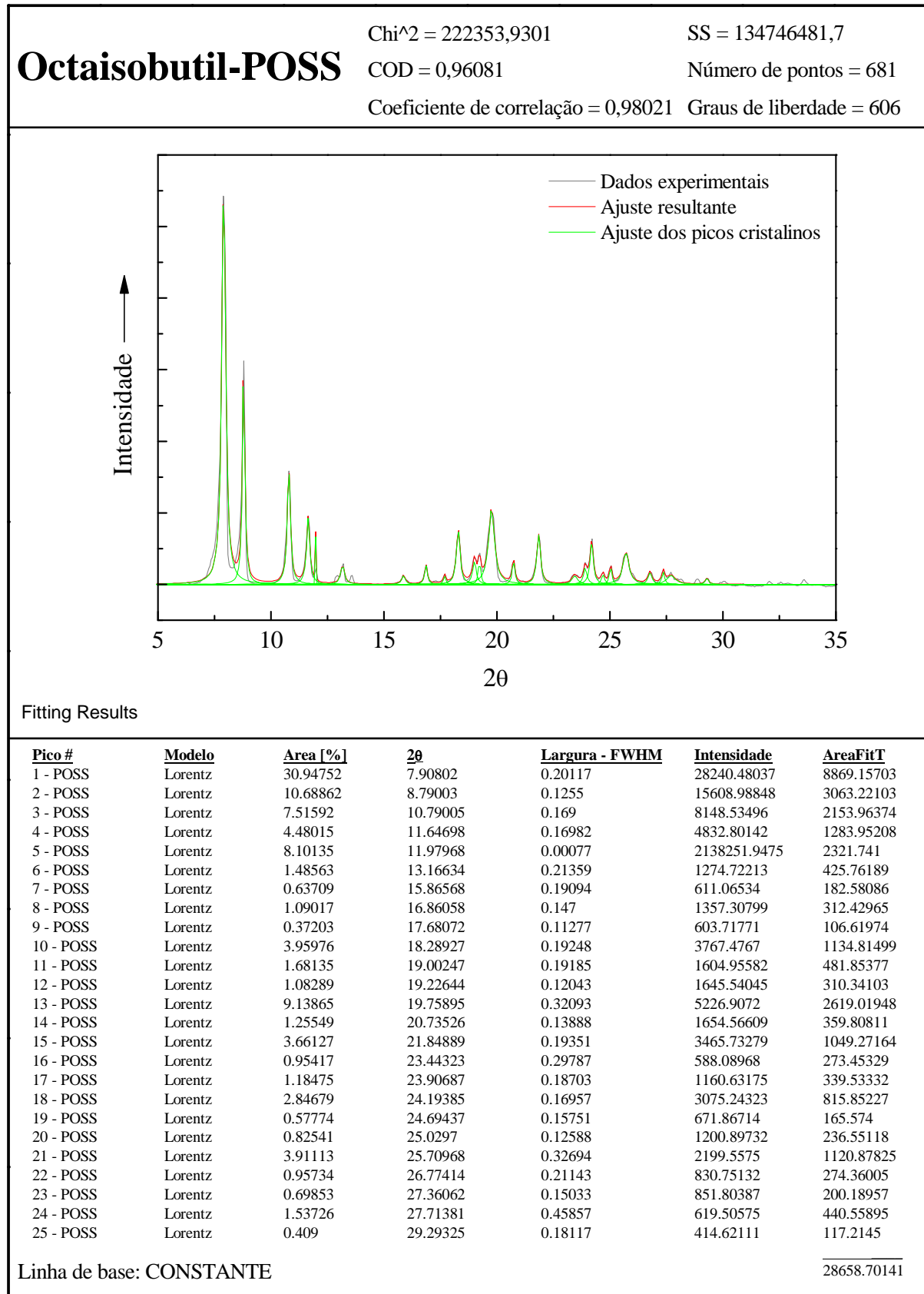


**Tabela Ib – Valores e erros dos ajustes de XRD para amostra iPP DCP.**

<b>Pico #</b>	<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Erro</b>	<b>Erro [%]</b>
1 - PsVoigt1	2θ	13,945	0,001	0,0
	Área ajustada	12844,825	88,862	0,7
	Largura - FWHM	0,534	0,002	0,4
2 - PsVoigt1	2θ	16,778	0,001	0,0
	Área ajustada	6755,298	101,609	1,5
	Largura - FWHM	0,525	0,004	0,8
3 - Gaussian	2θ	17,100	0,097	0,6
	Área ajustada	19753,598	466,546	2,4
	Largura - FWHM	8,918	0,139	1,6
4 - PsVoigt1	2θ	18,414	0,002	0,0
	Área ajustada	5456,439	141,784	2,6
	Largura - FWHM	0,657	0,006	0,9
5 - PsVoigt1	2θ	21,020	0,004	0,0
	Área ajustada	4055,265	175,834	4,3
	Largura - FWHM	0,621	0,011	1,8
6 - PsVoigt1	2θ	21,747	0,003	0,0
	Área ajustada	5558,235	149,655	2,7
	Largura - FWHM	0,628	0,007	1,1
7 - PsVoigt1	2θ	24,212	0,060	0,2
	Área ajustada	20,080	160,860	801,1
	Largura - FWHM	0,724	0,109	15,1
8 - PsVoigt1	2θ	25,352	0,016	0,1
	Área ajustada	1089,802	238,174	21,9
	Largura - FWHM	0,756	0,054	7,1
9 - PsVoigt1	2θ	26,952	0,058	0,2
	Área ajustada	70,504	225,049	319,2
	Largura - FWHM	0,697	0,120	17,2
10 - PsVoigt1	2θ	28,484	0,040	0,1
	Área ajustada	1092,056	144,891	13,3
	Largura - FWHM	1,439	0,094	6,5
11 - PsVoigt1	2θ	33,099	0,10322	0,3
	Área ajustada	193,198	79,26555	41,0
	Largura - FWHM	1,087	0,32485	29,9

## Anexo Ic

Figura Ic – Ajuste de XRD para amostra OI Puro



**Tabela Ic – Valores e erros dos ajustes de XRD para amostra OI Puro.**

<b>Pico #</b>	<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Erro</b>	<b>Erro [%]</b>
1 - Lorentz	2 $\theta$	7,908	0,001	0,0
	Área ajustada	8869,157	119,380	1,3
	Largura - FWHM	0,201	0,004	2,0
2 - Lorentz	2 $\theta$	8,790	0,002	0,0
	Área ajustada	3063,221	94,114	3,1
	Largura - FWHM	0,126	0,005	4,0
3 - Lorentz	2 $\theta$	10,790	0,004	0,0
	Área ajustada	2153,964	109,721	5,1
	Largura - FWHM	0,169	0,012	7,1
4 - Lorentz	2 $\theta$	11,647	0,007	0,1
	Área ajustada	1283,952	117,131	9,1
	Largura - FWHM	0,170	0,021	12,4
5 - Lorentz	2 $\theta$	11,980	0,030	0,3
	Área ajustada	2321,741	191,036	8,2
	Largura - FWHM	0,001	0,005	500,0
6 - Lorentz	2 $\theta$	13,166	0,030	0,2
	Área ajustada	425,762	122,536	28,8
	Largura - FWHM	0,214	0,087	40,7
7 - Lorentz	2 $\theta$	15,866	0,060	0,4
	Área ajustada	182,581	116,341	63,7
	Largura - FWHM	0,191	0,171	89,5
8 - Lorentz	2 $\theta$	16,861	0,024	0,1
	Área ajustada	312,430	102,322	32,8
	Largura - FWHM	0,147	0,067	45,6
9 - Lorentz	2 $\theta$	17,681	0,044	0,2
	Área ajustada	106,620	93,851	88,0
	Largura - FWHM	0,113	0,152	134,5
10 - Lorentz	2 $\theta$	18,289	0,010	0,1
	Área ajustada	1134,815	123,476	10,9
	Largura - FWHM	0,192	0,029	15,1
11 - Lorentz	2 $\theta$	19,002	0,027	0,1
	Área ajustada	481,854	190,172	39,5
	Largura - FWHM	0,192	0,087	45,3
12 - Lorentz	2 $\theta$	19,226	0,018	0,1
	Área ajustada	310,341	164,979	53,2
	Largura - FWHM	0,120	0,077	64,2
13 - Lorentz	2 $\theta$	19,759	0,009	0,0
	Área ajustada	2619,019	170,913	6,5
	Largura - FWHM	0,321	0,029	9,0
14 - Lorentz	2 $\theta$	20,735	0,019	0,1
	Área ajustada	359,808	101,235	28,1
	Largura - FWHM	0,139	0,055	39,6
15 - Lorentz	2 $\theta$	21,849	0,011	0,1
	Área ajustada	1049,272	117,133	11,2
	Largura - FWHM	0,194	0,030	15,5

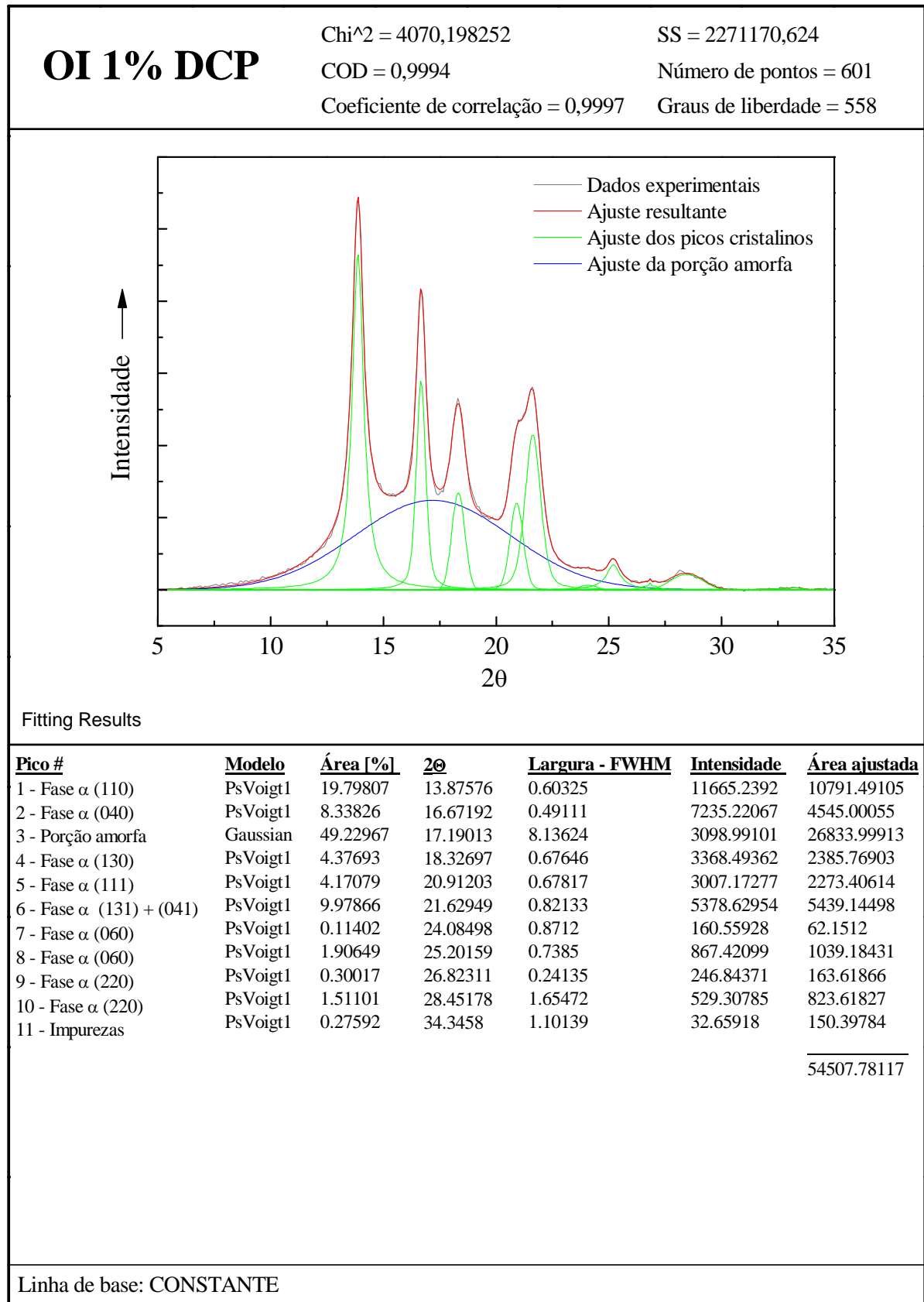
Continuação da Tabela Ic – Valores e erros dos ajustes de XRD para a OI Puro.

Pico #	Parâmetro	Valor	Erro	Erro [%]
16 - Lorentz	2 $\theta$	23,443	0,082	0,3
	Área ajustada	273,453	183,660	67,2
	Largura - FWHM	0,298	0,259	86,9
17 - Lorentz	2 $\theta$	23,907	0,035	0,1
	Área ajustada	339,533	197,009	58,0
	Largura - FWHM	0,187	0,124	66,3
18 - Lorentz	2 $\theta$	24,194	0,012	0,0
	Área ajustada	815,852	165,292	20,3
	Largura - FWHM	0,170	0,040	23,5
19 - Lorentz	2 $\theta$	24,694	0,051	0,2
	Área ajustada	165,574	126,215	76,2
	Largura - FWHM	0,158	0,157	99,4
20 - Lorentz	2 $\theta$	25,030	0,024	0,1
	Área ajustada	236,551	114,676	48,5
	Largura - FWHM	0,126	0,085	67,5
21 - Lorentz	2 $\theta$	25,710	0,022	0,1
	Área ajustada	1120,878	164,520	14,7
	Largura - FWHM	0,327	0,066	20,2
22 - Lorentz	2 $\theta$	26,774	0,047	0,2
	Área ajustada	274,360	135,153	49,3
	Largura - FWHM	0,211	0,141	66,8
23 - Lorentz	2 $\theta$	27,361	0,040	0,1
	Área ajustada	200,190	193,871	96,8
	Largura - FWHM	0,150	0,147	98,0
24 - Lorentz	2 $\theta$	27,714	0,127	0,5
	Área ajustada	440,560	317,897	72,2
	Largura - FWHM	0,459	0,370	80,6
25 - Lorentz	2 $\theta$	29,293	0,087	0,3
	Área ajustada	117,214	114,135	97,4
	Largura - FWHM	0,181	0,245	135,4



## Anexo Id

Figura Id – Ajuste de XRD para amostra OI 1% DCP

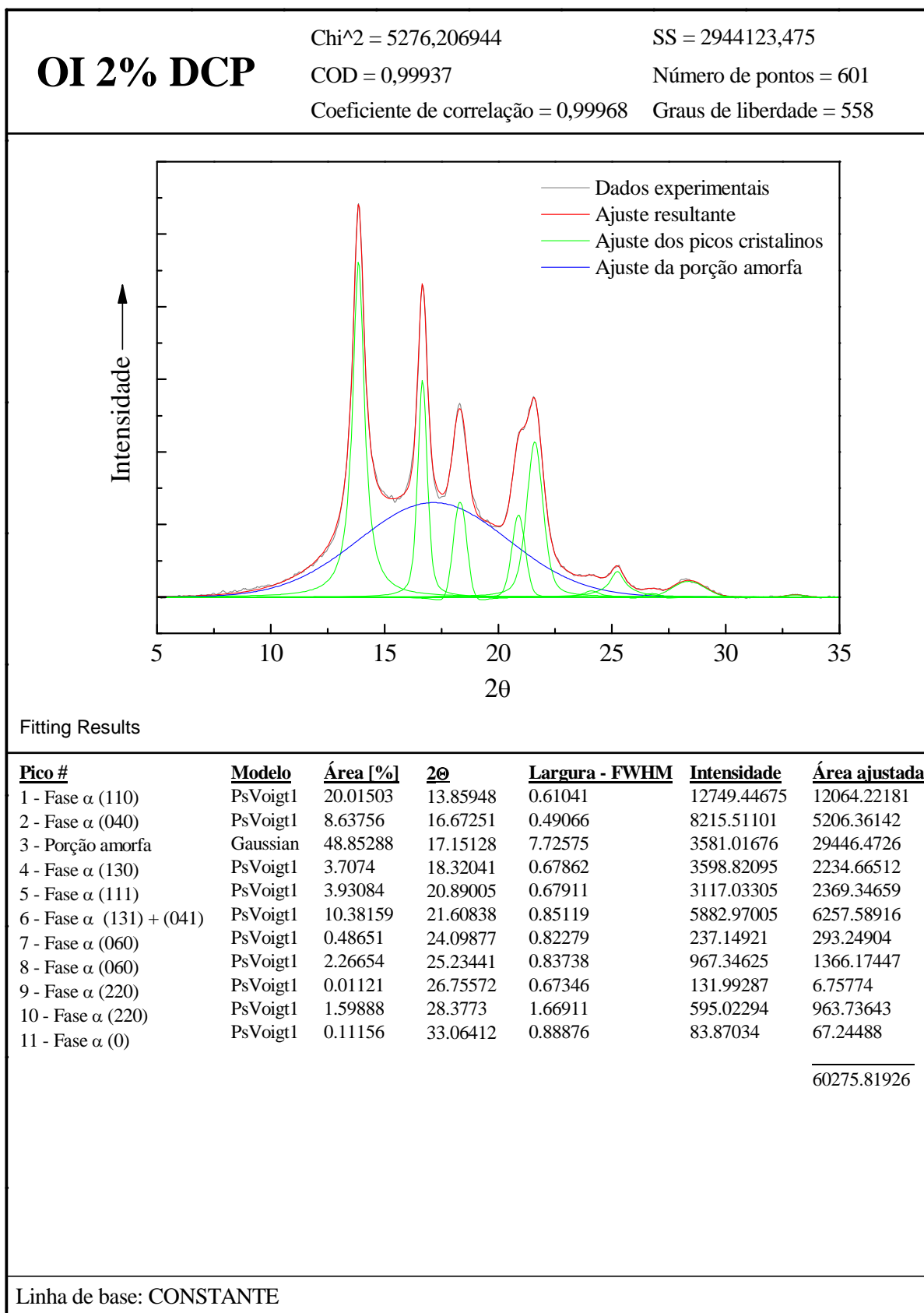


**Tabela Id – Valores e erros dos ajustes de XRD para amostra OI 1% DCP.**

<b>Pico #</b>	<b>Parâmetro</b>	<b>Valor bruto</b>	<b>Erro</b>	<b>Erro [%]</b>
1- PsVoigt1	2 $\theta$	9,532	0,015	0,2
	Área ajustada	98,123	27,611	28,1
	Largura - FWHM	0,135	0,082	60,7
2- PsVoigt1	2 $\theta$	13,947	0,001	0,0
	Área ajustada	15817,681	132,447	0,8
	Largura - FWHM	0,526	0,003	0,6
3- PsVoigt1	2 $\theta$	16,272	0,048	0,3
	Área ajustada	518,883	394,043	75,9
	Largura - FWHM	1,095	0,066	6,0
4- PsVoigt1	2 $\theta$	16,752	0,001	0,0
	Área ajustada	14375,986	319,967	2,2
	Largura - FWHM	0,439	0,002	0,5
5 - Gaussian	2 $\theta$	17,403	0,069	0,4
	Área ajustada	26580,105	665,738	2,5
	Largura - FWHM	8,881	0,132	1,5
6- PsVoigt1	2 $\theta$	18,395	0,002	0,0
	Área ajustada	6587,993	250,560	3,8
	Largura - FWHM	0,636	0,009	1,4
7 - PsVoigt1	2 $\theta$	20,992	0,010	0,0
	Área ajustada	3488,200	227,674	6,5
	Largura - FWHM	0,666	0,023	3,5
8 - PsVoigt1	2 $\theta$	21,709	0,008	0,0
	Área ajustada	3267,708	219,009	6,7
	Largura - FWHM	0,765	0,017	2,2
9 - PsVoigt1	2 $\theta$	24,453	0,032	0,1
	Área ajustada	379,930	76,699	20,2
	Largura - FWHM	0,256	0,055	21,5
10 - PsVoigt1	2 $\theta$	25,303	0,006	0,0
	Área ajustada	2005,304	138,302	6,9
	Largura - FWHM	0,557	0,020	3,6
11 - PsVoigt1	2 $\theta$	26,895	0,052	0,2
	Área ajustada	105,451	166,707	158,1
	Largura - FWHM	0,669	0,108	16,1
12 – PsVoigt1	2 $\theta$	28,442	0,031	0,1
	Área ajustada	1507,517	164,310	10,9
	Largura - FWHM	1,373	0,085	6,2
13 – PsVoigt1	2 $\theta$	33,013	0,148	0,4
	Área ajustada	112,942	113,012	100,1
	Largura - FWHM	1,326	0,371	28,0

## Anexo Ie

Figura Ie – Ajuste de XRD para amostra OI 2% DCP.

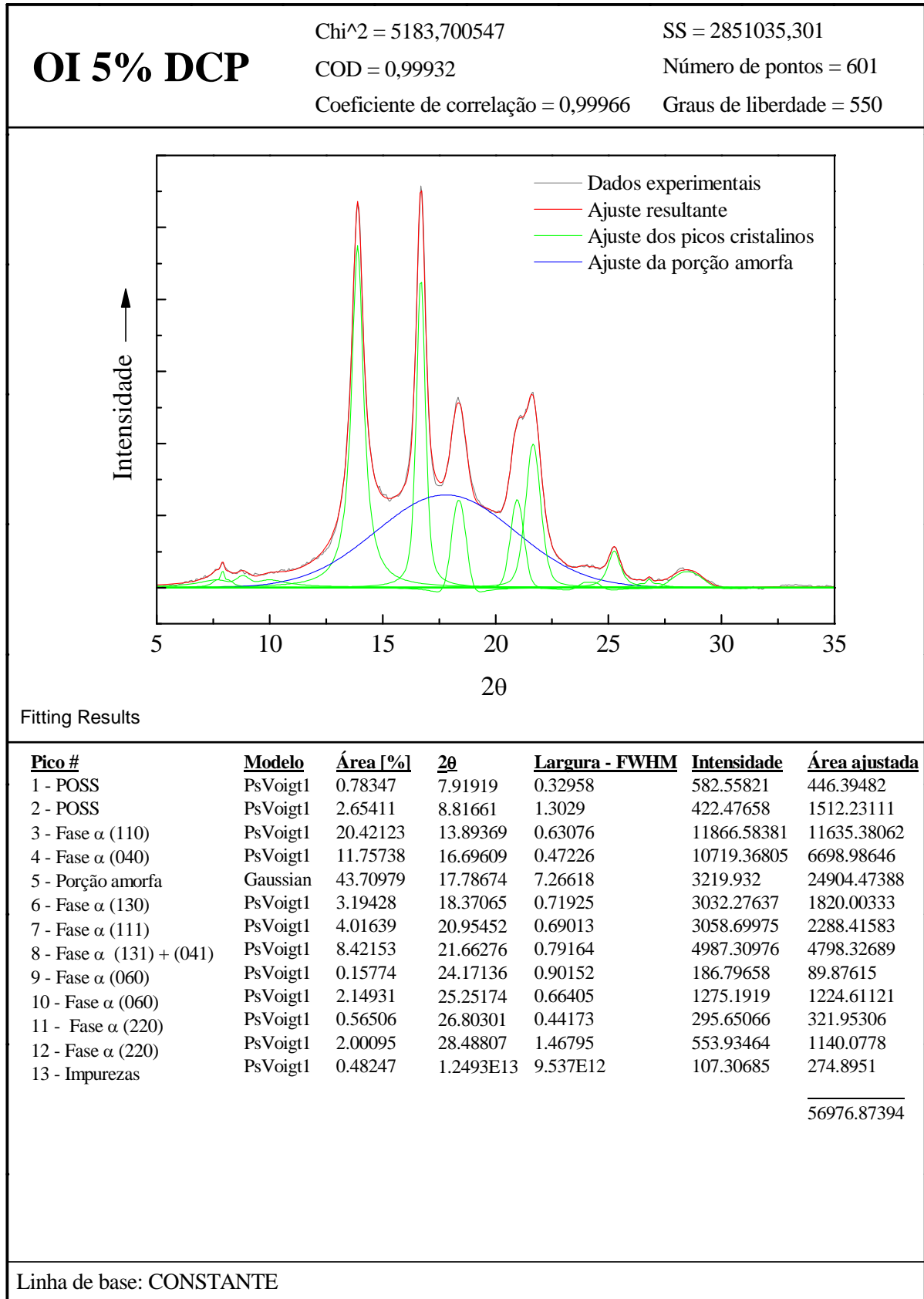


**Tabela Ie – Valores e erros dos ajustes de XRD para amostra OI 2% DCP.**

<b>Pico #</b>	<b>Parâmetro</b>	<b>Valor bruto</b>	<b>Erro</b>	<b>Erro [%]</b>
1- PsVoigt1	2 $\theta$	13,859	0,001	0,0
	Área ajustada	12064,222	87,683	0,7
	Largura - FWHM	0,610	0,003	0,5
2- PsVoigt1	2 $\theta$	16,673	0,001	0,0
	Área ajustada	5206,361	85,182	1,6
	Largura - FWHM	0,491	0,003	0,6
3- Gaussian	2 $\theta$	17,151	0,048	0,3
	Área ajustada	29446,473	393,903	1,3
	Largura - FWHM	7,726	0,062	0,8
4- PsVoigt1	2 $\theta$	18,320	0,003	0,0
	Área ajustada	2234,665	136,519	6,1
	Largura - FWHM	0,679	0,007	1,0
5 - PsVoigt1	2 $\theta$	20,890	0,010	0,0
	Área ajustada	2369,347	186,494	7,9
	Largura - FWHM	0,679	0,017	2,5
6- PsVoigt1	2 $\theta$	21,608	0,007	0,0
	Área ajustada	6257,589	173,952	2,8
	Largura - FWHM	0,851	0,014	1,6
7 - PsVoigt1	2 $\theta$	24,099	0,072	0,3
	Área ajustada	293,249	189,297	64,6
	Largura - FWHM	0,823	0,254	30,9
8 - PsVoigt1	2 $\theta$	25,234	0,017	0,1
	Área ajustada	1366,174	308,065	22,5
	Largura - FWHM	0,837	0,084	10,0
9 - PsVoigt1	2 $\theta$	26,756	0,061	0,2
	Área ajustada	6,758	204,335	3023,6
	Largura - FWHM	0,673	0,118	17,5
10 - PsVoigt1	2 $\theta$	28,377	0,043	0,2
	Área ajustada	963,736	122,193	12,7
	Largura - FWHM	1,669	0,098	5,9
11 – PsVoigt1	2 $\theta$	33,064	0,118	0,4
	Área ajustada	67,245	58,255	86,6
	Largura - FWHM	0,889	0,294	33,1

## Anexo If

Figura If – Ajuste de XRD para amostra OI 5% DCP.

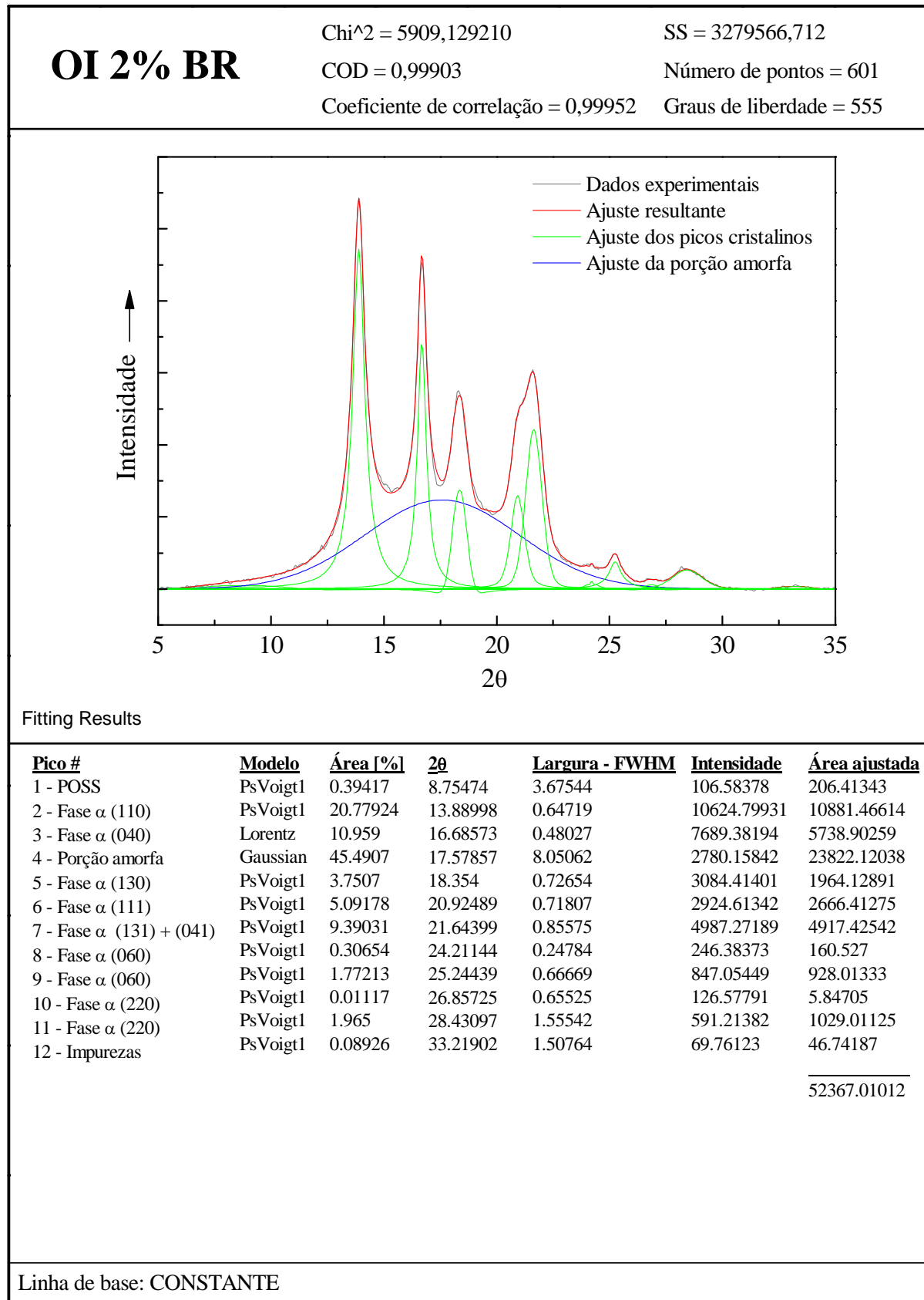


**Tabela If – Valores e erros dos ajustes de XRD para amostra OI 5% DCP.**

<b>Pico #</b>	<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Erro</b>	<b>Erro [%]</b>
1- PsVoigt1	2 $\theta$	7,919	0,014	0,2
	Área ajustada	446,395	56,145	12,6
	Largura - FWHM	0,330	0,053	16,1
2- PsVoigt1	2 $\theta$	8,817	0,040	0,5
	Área ajustada	1512,231	145,072	9,6
	Largura - FWHM	1,303	0,079	6,1
3- PsVoigt1	2 $\theta$	13,894	0,001	0,0
	Área ajustada	11635,381	98,034	0,8
	Largura - FWHM	0,631	0,004	0,6
4- PsVoigt1	2 $\theta$	16,696	0,001	0,0
	Área ajustada	6698,986	87,426	1,3
	Largura - FWHM	0,472	0,003	0,6
5 - Gaussian	2 $\theta$	17,787	0,050	0,3
	Área ajustada	24904,474	412,937	1,7
	Largura - FWHM	7,266	0,088	1,2
6- PsVoigt1	2 $\theta$	18,371	0,003	0,0
	Área ajustada	1820,003	146,227	8,0
	Largura - FWHM	0,719	0,008	1,1
7 - PsVoigt1	2 $\theta$	20,955	0,012	0,1
	Área ajustada	2288,416	184,399	8,1
	Largura - FWHM	0,690	0,019	2,8
8 - PsVoigt1	2 $\theta$	21,663	0,009	0,0
	Área ajustada	4798,327	181,965	3,8
	Largura - FWHM	0,792	0,016	2,0
9 - PsVoigt1	2 $\theta$	24,171	0,050	0,2
	Área ajustada	89,876	163,252	181,6
	Largura - FWHM	0,902	0,086	9,5
10 - PsVoigt1	2 $\theta$	25,252	0,012	0,0
	Área ajustada	1224,611	123,735	10,1
	Largura - FWHM	0,664	0,036	5,4
11 - PsVoigt1	2 $\theta$	26,803	0,033	0,1
	Área ajustada	321,953	98,531	30,6
	Largura - FWHM	0,442	0,116	26,2
12 – PsVoigt1	2 $\theta$	28,488	0,029	0,1
	Área ajustada	1140,078	133,606	11,7
	Largura - FWHM	1,468	0,064	4,4
13 – PsVoigt1	2 $\theta$	32,989	0,102	0,3
	Área ajustada	274,895	83,581	30,4
	Largura - FWHM	0,953	0,264	27,7

## Anexo Ig

Figura Ig – Ajuste de XRD para amostra OI 2% BR.



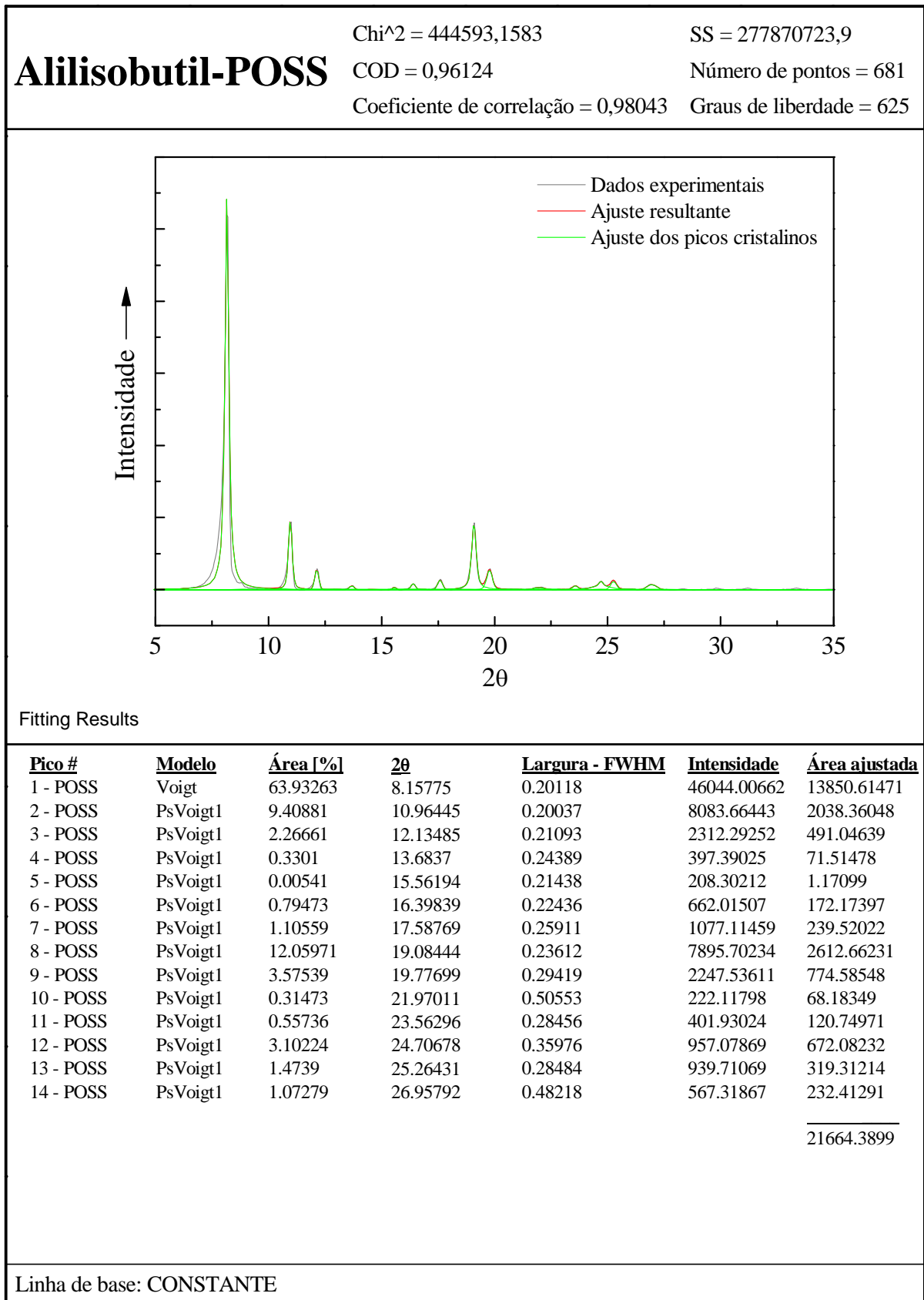
**Tabela Ig – Valores e erros dos ajustes de XRD para amostra OI 2% BR.**

<b>Pico #</b>	<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Erro</b>	<b>Erro [%]</b>
1 - PsVoigt1	2 $\theta$	8,755	0,262	3,0
	Área ajustada	206,413	312,639	151,5
	Largura - FWHM	3,675	0,459	12,5
2 - PsVoigt1	2 $\theta$	13,890	0,001	0,0
	Área ajustada	10881,466	128,641	1,2
	Largura - FWHM	0,647	0,005	0,8
3 - Lorentz	2 $\theta$	16,686	0,001	0,0
	Área ajustada	5738,903	60,206	1,0
	Largura - FWHM	0,480	0,005	1,0
4 - Gaussian	2 $\theta$	17,579	0,065	0,4
	Área ajustada	23822,120	448,206	1,9
	Largura - FWHM	8,051	0,128	1,6
5 - PsVoigt1	2 $\theta$	18,354	0,003	0,0
	Área ajustada	1964,129	156,007	7,9
	Largura - FWHM	0,727	0,008	1,1
6 - PsVoigt1	2 $\theta$	20,925	0,013	0,1
	Área ajustada	2666,413	190,739	7,2
	Largura - FWHM	0,718	0,023	3,2
7 - PsVoigt1	2 $\theta$	21,644	0,009	0,0
	Área ajustada	4917,425	202,802	4,1
	Largura - FWHM	0,856	0,016	1,9
8 - PsVoigt1	2 $\theta$	24,211	0,030	0,1
	Área ajustada	160,527	62,152	38,7
	Largura - FWHM	0,248	0,080	32,3
9 - PsVoigt1	2 $\theta$	25,244	0,015	0,1
	Área ajustada	928,013	136,106	14,7
	Largura - FWHM	0,667	0,064	9,6
10 - PsVoigt1	2 $\theta$	26,857	0,060	0,2
	Área ajustada	5,847	140,143	2396,8
	Largura - FWHM	0,655	0,116	17,7
11 - PsVoigt1	2 $\theta$	28,431	0,039	0,1
	Área ajustada	1029,011	148,409	14,4
	Largura - FWHM	1,555	0,098	6,3
12 - PsVoigt1	2 $\theta$	33,219	0,150	0,5
	Área ajustada	46,742	119,557	255,8
	Largura - FWHM	1,508	0,333	22,1



## Anexo Ih

Figura Ih – Ajuste de XRD para amostra AL Puro

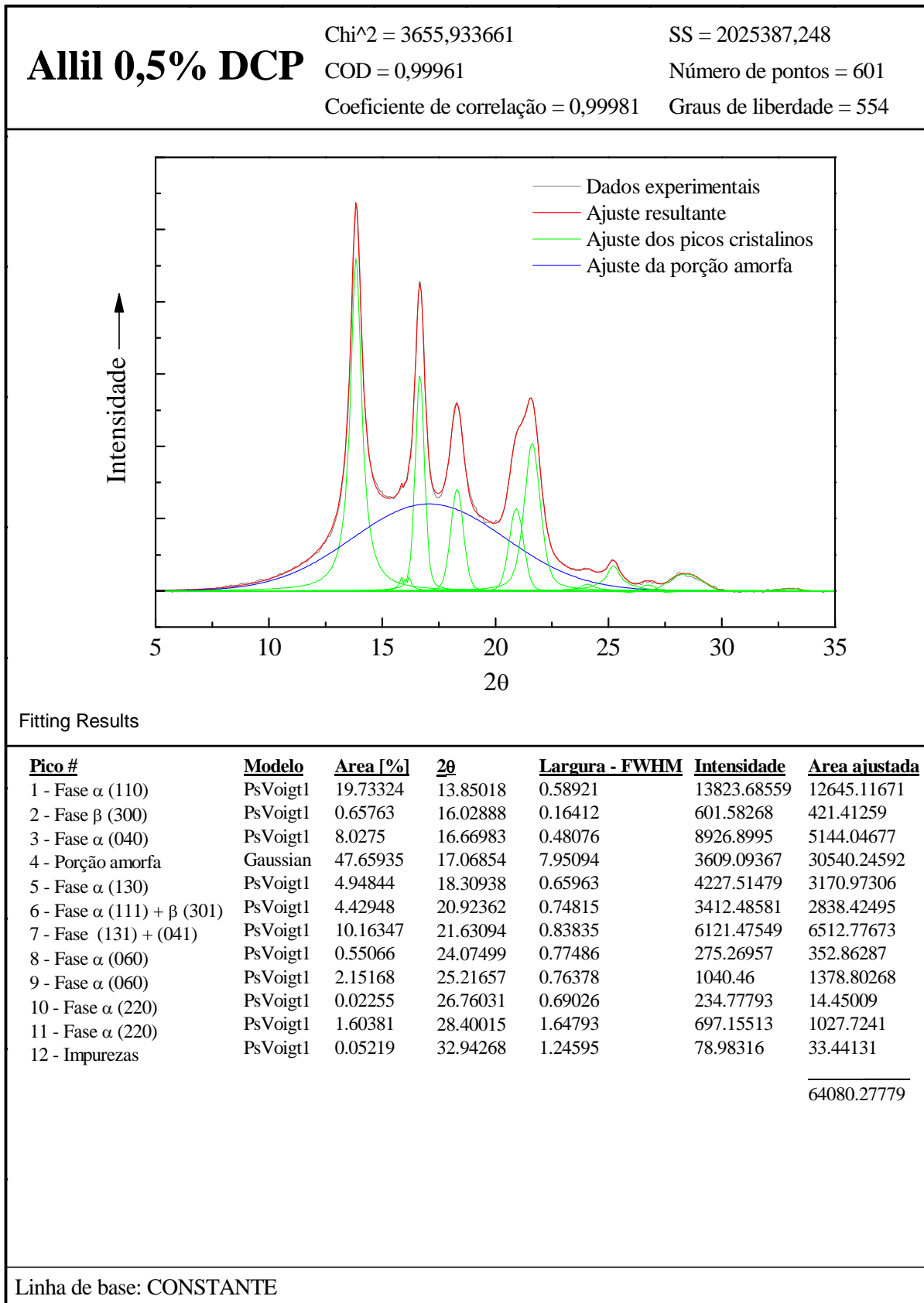


**Tabela Ih – Valores e erros dos ajustes de XRD para amostra AL Puro.**

<b>Pico #</b>	<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Erro</b>	<b>Erro [%]</b>
1- Voigt	2 $\theta$	8,158	0,001	0,0
	Área ajustada	13850,615	205,423	1,5
	Largura - FWHM	0,051	0,019	37,3
2- PsVoigt1	2 $\theta$	10,964	0,006	0,1
	Área ajustada	2038,360	203,348	10,0
	Largura - FWHM	0,200	0,019	9,5
3- PsVoigt1	2 $\theta$	12,135	0,020	0,2
	Área ajustada	491,046	213,839	43,5
	Largura - FWHM	0,211	0,053	25,1
4 - PsVoigt1	2 $\theta$	13,684	0,115	0,8
	Área ajustada	71,515	228,528	319,6
	Largura - FWHM	0,244	0,266	109,0
5 - PsVoigt1	2 $\theta$	15,562	0,163	1,0
	Área ajustada	1,171	239,518	20454,1
	Largura - FWHM	0,214	0,311	145,3
6- PsVoigt1	2 $\theta$	16,398	0,076	0,5
	Área ajustada	172,174	244,525	142,0
	Largura - FWHM	0,224	0,224	100,0
7 - PsVoigt1	2 $\theta$	17,588	0,046	0,3
	Área ajustada	239,520	244,656	102,1
	Largura - FWHM	0,259	0,112	43,2
8 - PsVoigt1	2 $\theta$	19,084	0,007	0,0
	Área ajustada	2612,662	284,587	10,9
	Largura - FWHM	0,236	0,025	10,6
9 - PsVoigt1	2 $\theta$	19,777	0,026	0,1
	Área ajustada	774,585	325,025	42,0
	Largura - FWHM	0,294	0,077	26,2
10 - PsVoigt1	2 $\theta$	21,970	0,283	1,3
	Área ajustada	68,183	364,343	534,4
	Largura - FWHM	0,506	0,635	125,5
11 - PsVoigt1	2 $\theta$	23,563	0,137	0,6
	Área ajustada	120,750	322,722	267,3
	Largura - FWHM	0,285	0,379	133,0
12 - PsVoigt1	2 $\theta$	24,707	0,090	0,4
	Área ajustada	672,082	589,410	87,7
	Largura - FWHM	0,360	0,412	114,4
13 - PsVoigt1	2 $\theta$	25,264	0,066	0,3
	Área ajustada	319,312	437,089	136,9
	Largura - FWHM	0,285	0,194	68,1
14 - PsVoigt1	2 $\theta$	26,958	0,118	0,4
	Área ajustada	232,413	337,404	145,2
	Largura - FWHM	0,482	0,288	59,8

## Anexo II

Figura II – Ajuste de XRD para amostra AL 0,5% DCP

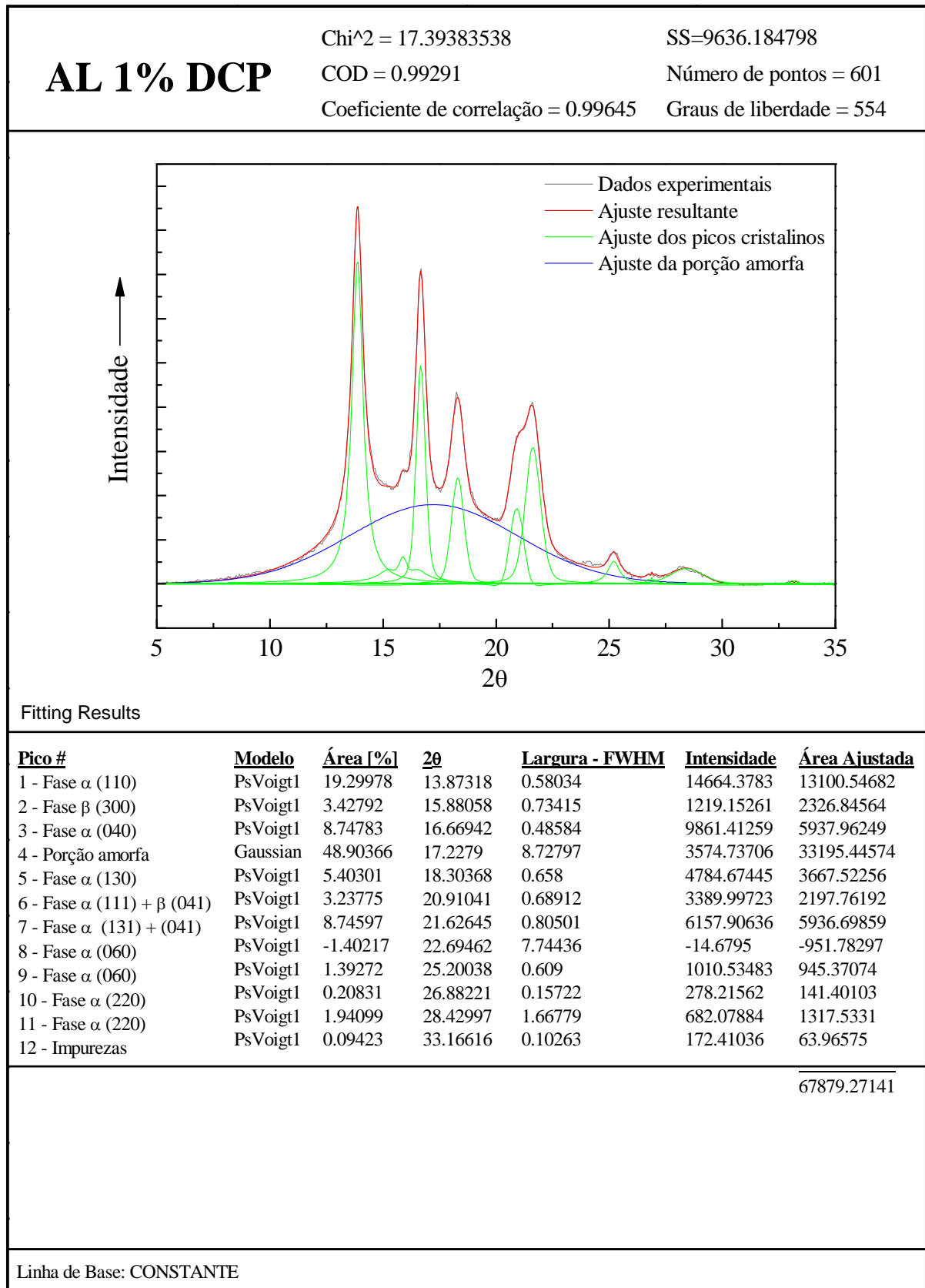


**Tabela Ii – Valores e erros dos ajustes de XRD para amostra AL 0,5% DCP.**

<b>Pico #</b>	<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Erro</b>	<b>Erro [%]</b>
1 - PsVoigt1	2 $\theta$	13,850	0,001	0,0
	Área ajustada	12645,117	72,616	0,6
	Largura - FWHM	0,589	0,003	0,5
2 - PsVoigt1	2 $\theta$	16,029	0,004	0,0
	Área ajustada	421,413	31,453	7,5
	Largura - FWHM	0,164	0,008	4,9
3 - PsVoigt1	2 $\theta$	16,670	0,001	0,0
	Área ajustada	5144,047	72,858	1,4
	Largura - FWHM	0,481	0,002	0,4
4 - Gaussian	2 $\theta$	17,069	0,042	0,2
	Área ajustada	30540,246	358,273	1,2
	Largura - FWHM	7,951	0,055	0,7
5 - PsVoigt1	2 $\theta$	18,309	0,002	0,0
	Área ajustada	3170,973	119,753	3,8
	Largura - FWHM	0,660	0,006	0,9
6 - PsVoigt1	2 $\theta$	20,924	0,011	0,1
	Área ajustada	2838,425	176,417	6,2
	Largura - FWHM	0,748	0,017	2,3
7 - PsVoigt1	2 $\theta$	21,631	0,007	0,0
	Área ajustada	6512,777	150,889	2,3
	Largura - FWHM	0,838	0,012	1,4
8 - PsVoigt1	2 $\theta$	24,075	0,050	0,2
	Área ajustada	352,863	149,801	42,5
	Largura - FWHM	0,775	0,203	26,2
9 - PsVoigt1	2 $\theta$	25,217	0,012	0,0
	Área ajustada	1378,803	210,601	15,3
	Largura - FWHM	0,764	0,059	7,7
10 - PsVoigt1	2 $\theta$	26,760	0,039	0,1
	Área ajustada	14,450	158,421	1096,3
	Largura - FWHM	0,690	0,073	10,6
11 - PsVoigt1	2 $\theta$	28,400	0,035	0,1
	Área ajustada	1027,724	118,693	11,5
	Largura - FWHM	1,648	0,075	4,6
12 - PsVoigt1	2 $\theta$	32,943	0,095	0,3
	Área ajustada	33,441	73,133	218,7
	Largura - FWHM	1,246	0,193	15,5

## Anexo Ij

Figura Ij – Ajuste de XRD para amostra AL 1% DCP

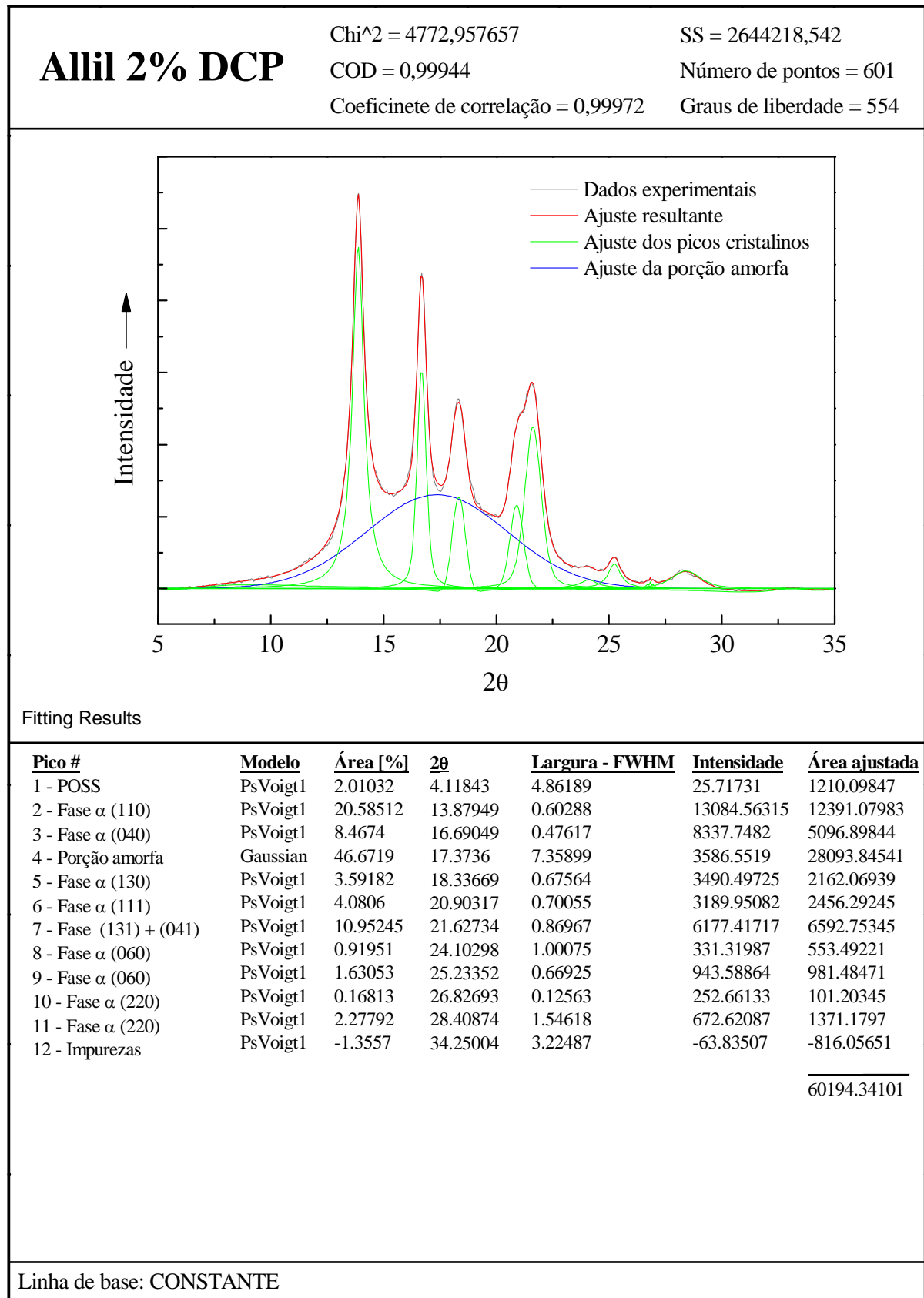


**Tabela Ij – Valores e erros dos ajustes de XRD para amostra AL 1% DCP.**

<b>Pico #</b>	<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Erro</b>	<b>Erro [%]</b>
1 - PsVoigt1	2 $\theta$	13,873	0,004	0,0
	Área ajustada	13294,731	352,015	2,6
	Largura - FWHM	0,580	0,017	2,9
2 - PsVoigt1	2 $\theta$	15,881	0,047	0,3
	Área ajustada	2402,608	660,234	27,5
	Largura - FWHM	0,734	0,153	20,8
3 - PsVoigt1	2 $\theta$	16,669	0,006	0,0
	Área ajustada	5967,137	397,467	6,7
	Largura - FWHM	0,486	0,015	3,1
4 - Gaussian	2 $\theta$	17,228	0,229	1,3
	Área ajustada	33195,546	2234,336	6,7
	Largura - FWHM	8,728	0,252	2,9
5 - PsVoigt1	2 $\theta$	18,304	0,009	0,0
	Área ajustada	3682,031	583,202	15,8
	Largura - FWHM	0,658	0,027	4,1
6 - PsVoigt1	2 $\theta$	20,910	0,050	0,2
	Área ajustada	2183,981	630,545	28,9
	Largura - FWHM	0,689	0,069	10,1
7 - PsVoigt1	2 $\theta$	21,626	0,037	0,2
	Área ajustada	5974,081	503,107	8,4
	Largura - FWHM	0,805	0,056	7,0
8 - PsVoigt1	2 $\theta$	22,695	1,045	4,6
	Área ajustada	-3101,146	1654,381	-53,3
	Largura - FWHM	7,744	1,199	15,5
9 - PsVoigt1	2 $\theta$	25,200	0,019	0,1
	Área ajustada	959,226	188,393	19,6
	Largura - FWHM	0,609	0,079	13,0
10 - PsVoigt1	2 $\theta$	26,882	0,018	0,1
	Área ajustada	142,777	39,146	27,4
	Largura - FWHM	0,157	0,036	22,6
11 - PsVoigt1	2 $\theta$	28,430	0,032	0,1
	Área ajustada	1337,812	256,231	19,2
	Largura - FWHM	1,668	0,076	4,5
12 - PsVoigt1	2 $\theta$	33,166	0,010	0,0
	Área ajustada	116,078	8,563	7,4
	Largura - FWHM	0,103	0,014	13,5

## Anexo II

Figura II – Ajuste de XRD para amostra AL 2% DCP



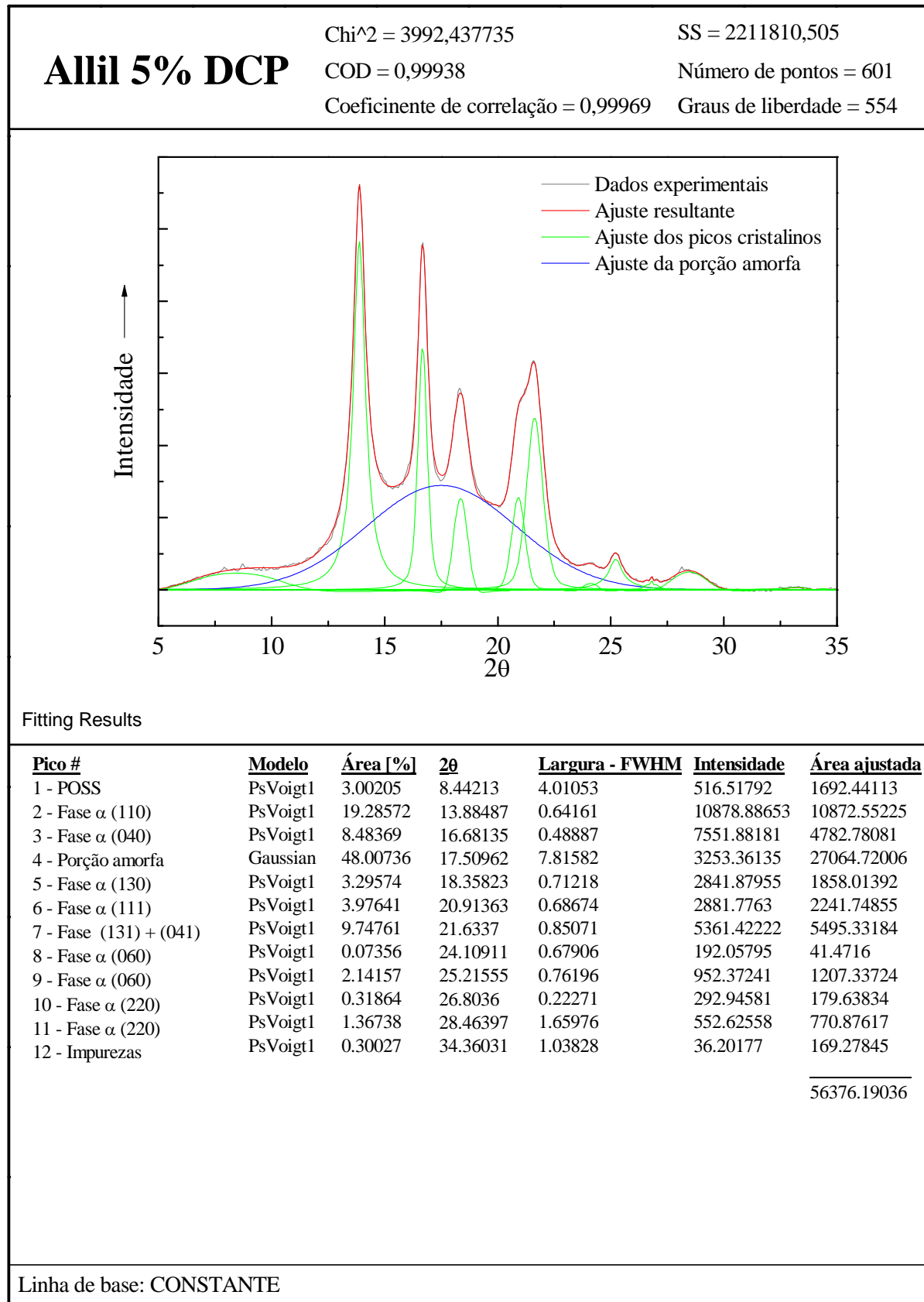
**Tabela II – Valores e erros dos ajustes de XRD para amostra AL 2% DCP.**

<b>Pico #</b>	<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Erro</b>	<b>Erro [%]</b>
1 - PsVoigt1	2 $\theta$	13,880	0,001	0,0
	Área ajustada	1210,098	127,581	10,5
	Largura - FWHM	0,600	0,003	0,5
2 - PsVoigt1	2 $\theta$	13,880	0,001	0,0
	Área ajustada	12391,080	88,811	0,7
	Largura - FWHM	0,600	0,003	0,5
3 - PsVoigt1	2 $\theta$	16,691	0,001	0,0
	Área ajustada	5096,898	86,683	1,7
	Largura - FWHM	0,478	0,004	0,8
4 - Gaussian	2 $\theta$	17,419	0,053	0,3
	Área ajustada	28093,845	438,518	1,6
	Largura - FWHM	7,998	0,069	0,9
5 - PsVoigt1	2 $\theta$	18,335	0,003	0,0
	Área ajustada	2162,069	138,347	6,4
	Largura - FWHM	0,681	0,007	1,0
6 - PsVoigt1	2 $\theta$	20,900	0,013	0,1
	Área ajustada	2456,293	193,530	7,9
	Largura - FWHM	0,690	0,019	2,8
7 - PsVoigt1	2 $\theta$	21,625	0,009	0,0
	Área ajustada	6592,753	197,553	3,0
	Largura - FWHM	0,857	0,016	1,9
8 - PsVoigt1	2 $\theta$	24,119	0,052	0,2
	Área ajustada	553,492	144,894	26,2
	Largura - FWHM	0,768	0,109	14,2
9 - PsVoigt1	2 $\theta$	25,226	0,015	0,1
	Área ajustada	981,485	104,871	10,7
	Largura - FWHM	0,706	0,053	7,5
10 - PsVoigt1	2 $\theta$	26,816	0,021	0,1
	Área ajustada	101,203	42,191	41,7
	Largura - FWHM	0,212	0,051	24,1
11 - PsVoigt1	2 $\theta$	28,419	0,025	0,1
	Área ajustada	1371,180	119,822	8,7
	Largura - FWHM	1,559	0,065	4,2
12 - PsVoigt1	2 $\theta$	33,097	0,135	0,4
	Área ajustada	-816,056	476,517	58,4
	Largura - FWHM	1,123	0,280	24,9



## Anexo Im

Figura Im – Ajuste de XRD para amostra AL 5% DCP

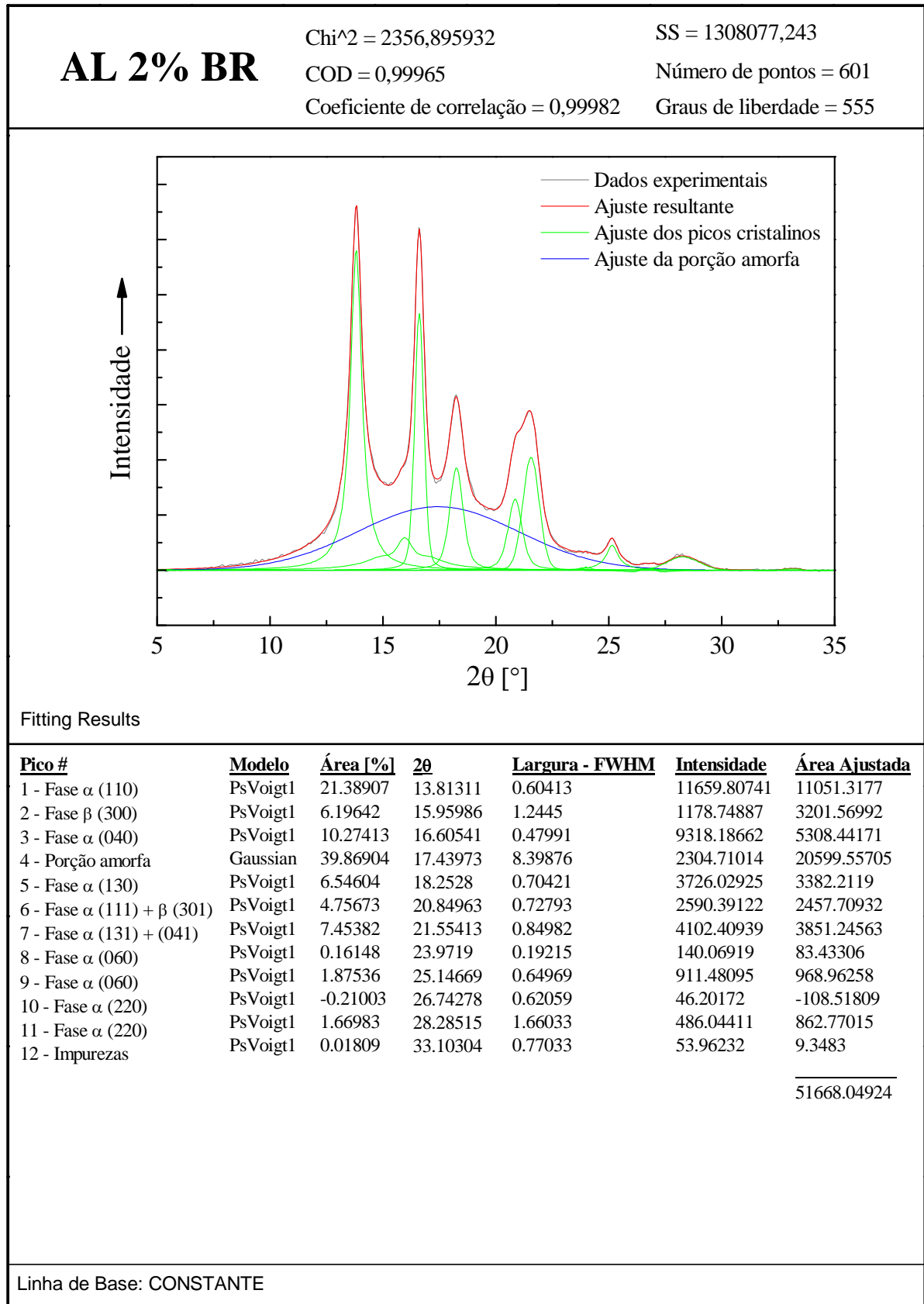


**Tabela Im – Valores e erros dos ajustes de XRD para amostra AL 5% DCP.**

<b>Pico #</b>	<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Erro</b>	<b>Erro [%]</b>
1 - PsVoigt1	2 $\theta$	8,442	0,061	0,7
	Área ajustada	1692,441	355,815	21,0
	Largura - FWHM	4,011	0,107	2,7
2 - PsVoigt1	2 $\theta$	13,885	0,001	0,0
	Área ajustada	10872,552	102,829	0,9
	Largura - FWHM	0,642	0,004	0,6
3 - PsVoigt1	2 $\theta$	16,681	0,001	0,0
	Área ajustada	4782,781	79,560	1,7
	Largura - FWHM	0,489	0,003	0,6
4 - Gaussian	2 $\theta$	17,510	0,050	0,3
	Área ajustada	27064,720	441,359	1,6
	Largura - FWHM	7,816	0,114	1,5
5 - PsVoigt1	2 $\theta$	18,358	0,003	0,0
	Área ajustada	1858,014	130,484	7,0
	Largura - FWHM	0,712	0,008	1,1
6 - PsVoigt1	2 $\theta$	20,914	0,010	0,0
	Área ajustada	2241,748	159,839	7,1
	Largura - FWHM	0,687	0,017	2,5
7 - PsVoigt1	2 $\theta$	21,634	0,007	0,0
	Área ajustada	5495,332	176,834	3,2
	Largura - FWHM	0,851	0,013	1,5
8 - PsVoigt1	2 $\theta$	24,109	0,037	0,2
	Área ajustada	41,472	112,580	271,5
	Largura - FWHM	0,679	0,076	11,2
9 - PsVoigt1	2 $\theta$	25,216	0,013	0,1
	Área ajustada	1207,337	96,892	8,0
	Largura - FWHM	0,762	0,052	6,8
10 - PsVoigt1	2 $\theta$	26,804	0,019	0,1
	Área ajustada	179,638	37,395	20,8
	Largura - FWHM	0,223	0,045	20,2
11 - PsVoigt1	2 $\theta$	28,464	0,023	0,1
	Área ajustada	770,876	97,692	12,7
	Largura - FWHM	1,660	0,057	3,4
12 - PsVoigt1	2 $\theta$	34,360	0,095	0,3
	Área ajustada	169,278	76,793	45,4
	Largura - FWHM	1,038	0,149	14,4

## Anexo In

### Figura In – Ajuste de XRD para amostra AL 2% BR

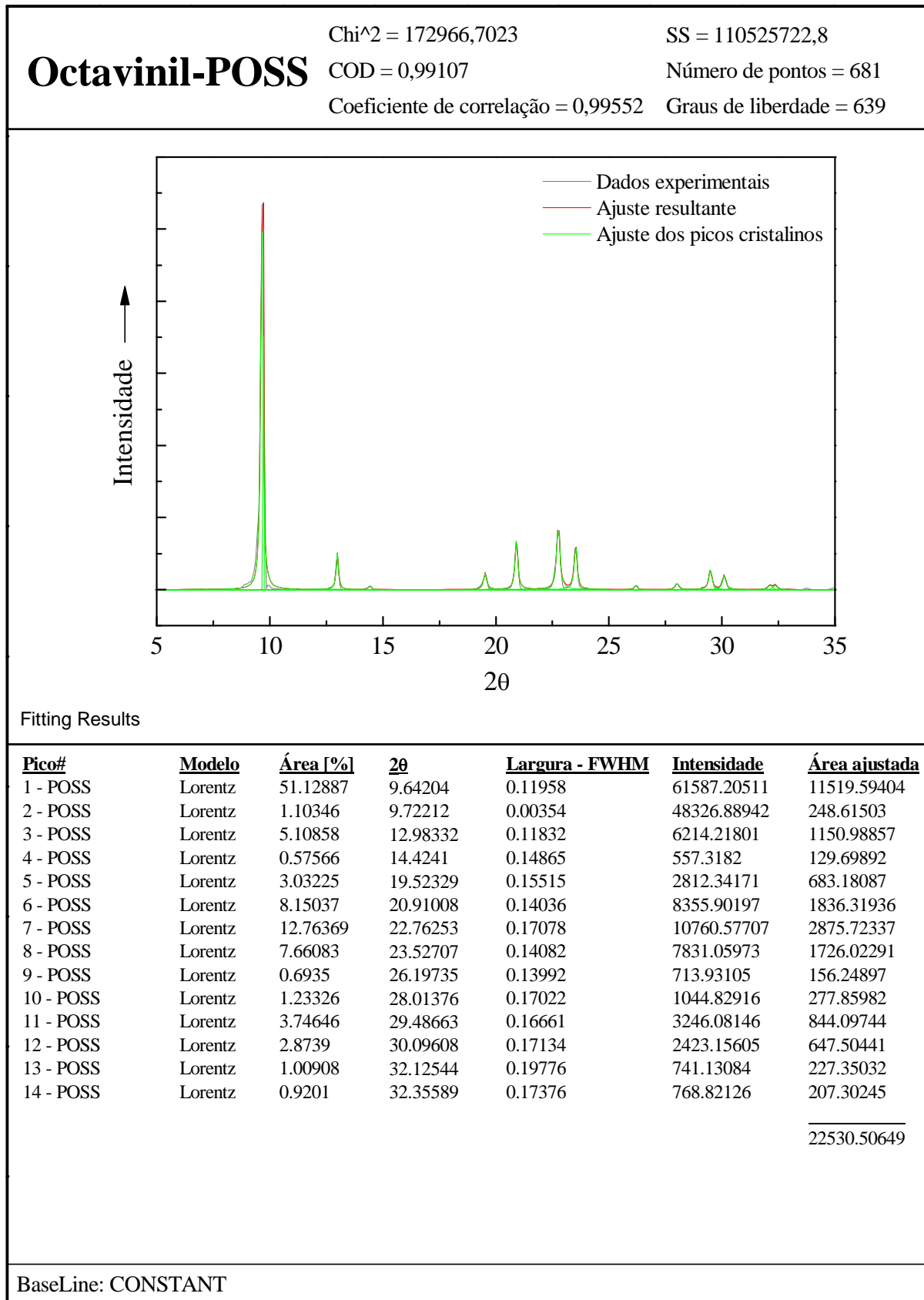


**Tabela In – Valores e erros dos ajustes de XRD para amostra AL 2% BR.**

<b>Pico #</b>	<b>Parâmetro</b>	<b>Valor bruto</b>	<b>Erro</b>	<b>Erro [%]</b>
1 - PsVoigt1	2 $\theta$	13,813	0,001	0,0
	Área ajustada	11051,318	73,239	0,7
	Largura - FWHM	0,604	0,003	0,4
2 - PsVoigt1	2 $\theta$	15,960	0,019	0,1
	Área ajustada	3201,570	269,685	8,4
	Largura - FWHM	1,245	0,073	5,9
3 - PsVoigt1	2 $\theta$	16,605	0,001	0,0
	Área ajustada	5308,442	80,422	1,5
	Largura - FWHM	0,480	0,002	0,5
4 - Gaussian	2 $\theta$	17,440	0,050	0,3
	Área ajustada	20599,557	372,863	1,8
	Largura - FWHM	8,399	0,073	0,9
5 - PsVoigt1	2 $\theta$	18,253	0,002	0,0
	Área ajustada	3382,212	92,179	2,7
	Largura - FWHM	0,704	0,007	1,0
6 - PsVoigt1	2 $\theta$	20,850	0,011	0,1
	Área ajustada	2457,709	96,816	3,9
	Largura - FWHM	0,728	0,016	2,3
7 - PsVoigt1	2 $\theta$	21,554	0,008	0,0
	Área ajustada	3851,246	126,961	3,3
	Largura - FWHM	0,850	0,013	1,5
8 - PsVoigt1	2 $\theta$	23,972	0,025	0,1
	Área ajustada	83,433	26,867	32,2
	Largura - FWHM	0,192	0,051	26,7
9 - PsVoigt1	2 $\theta$	25,147	0,008	0,0
	Área ajustada	968,962	71,205	7,3
	Largura - FWHM	0,650	0,036	5,5
10 - PsVoigt1	2 $\theta$	26,743	0,041	0,2
	Área ajustada	-108,518	78,879	-72,7
	Largura - FWHM	0,621	0,065	10,4
11 - PsVoigt1	2 $\theta$	28,285	0,030	0,1
	Área ajustada	862,770	79,140	9,2
	Largura - FWHM	1,660	0,072	4,3
12 - PsVoigt1	2 $\theta$	33,103	0,087	0,3
	Área ajustada	9,348	34,855	372,9
	Largura - FWHM	0,770	0,166	21,6

Anexo Io

Figura Io – Ajuste de XRD para amostra OV Puro.

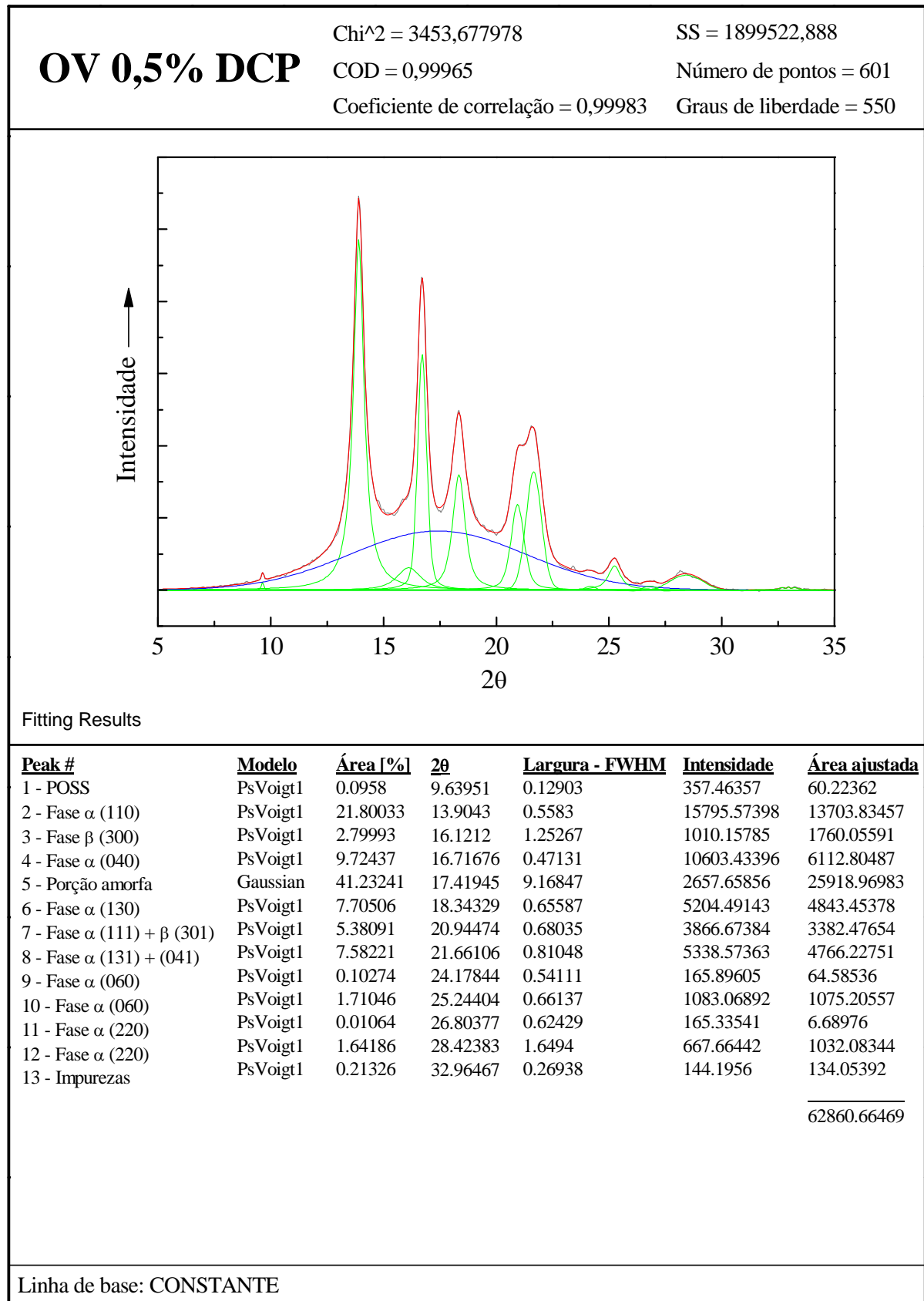


**Tabela Io – Valores e erros dos ajustes de XRD para amostra OV Puro.**

<b>Pico #</b>	<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Erro</b>	<b>Erro [%]</b>
1- Lorentz	2 $\theta$	9,642	0,001	0,0
	Área ajustada	11519,594	336,414	2,9
	Largura - FWHM	0,120	0,003	2,5
2- Lorentz	2 $\theta$	9,722	0,001	0,0
	Área ajustada	248,615	76,247	30,7
	Largura - FWHM	0,004	0,096	2400,0
3- Lorentz	2 $\theta$	12,983	0,004	0,0
	Área ajustada	1150,989	81,470	7,1
	Largura - FWHM	0,118	0,012	10,2
4 - Lorentz	2 $\theta$	14,424	0,050	0,3
	Área ajustada	129,699	90,842	70,0
	Largura - FWHM	0,149	0,150	100,7
5 - Lorentz	2 $\theta$	19,523	0,010	0,1
	Área ajustada	683,181	92,638	13,6
	Largura - FWHM	0,155	0,030	19,4
6- Lorentz	2 $\theta$	20,910	0,003	0,0
	Área ajustada	1836,319	87,220	4,7
	Largura - FWHM	0,140	0,009	6,4
7 - Lorentz	2 $\theta$	22,763	0,003	0,0
	Área ajustada	2875,723	97,562	3,4
	Largura - FWHM	0,171	0,008	4,7
8 - Lorentz	2 $\theta$	23,527	0,003	0,0
	Área ajustada	1726,023	89,727	5,2
	Largura - FWHM	0,141	0,011	7,8
9 - Lorentz	2 $\theta$	26,197	0,040	0,2
	Área ajustada	156,249	86,315	55,2
	Largura - FWHM	0,140	0,105	75,0
10 - Lorentz	2 $\theta$	28,014	0,029	0,1
	Área ajustada	277,860	96,433	34,7
	Largura - FWHM	0,170	0,083	48,8
11 - Lorentz	2 $\theta$	29,487	0,009	0,0
	Área ajustada	844,097	98,739	11,7
	Largura - FWHM	0,167	0,027	16,2
12 - Lorentz	2 $\theta$	30,096	0,013	0,0
	Área ajustada	647,504	99,642	15,4
	Largura - FWHM	0,171	0,036	21,1
13 - Lorentz	2 $\theta$	32,125	0,057	0,2
	Área ajustada	227,350	201,105	88,5
	Largura - FWHM	0,198	0,180	90,9
14 - Lorentz	2 $\theta$	32,356	0,050	0,2
	Área ajustada	207,302	190,419	91,9
	Largura - FWHM	0,174	0,160	92,0

## Anexo Ip

Figura Ip – Ajuste de XRD para amostra OV 0,5% DCP.



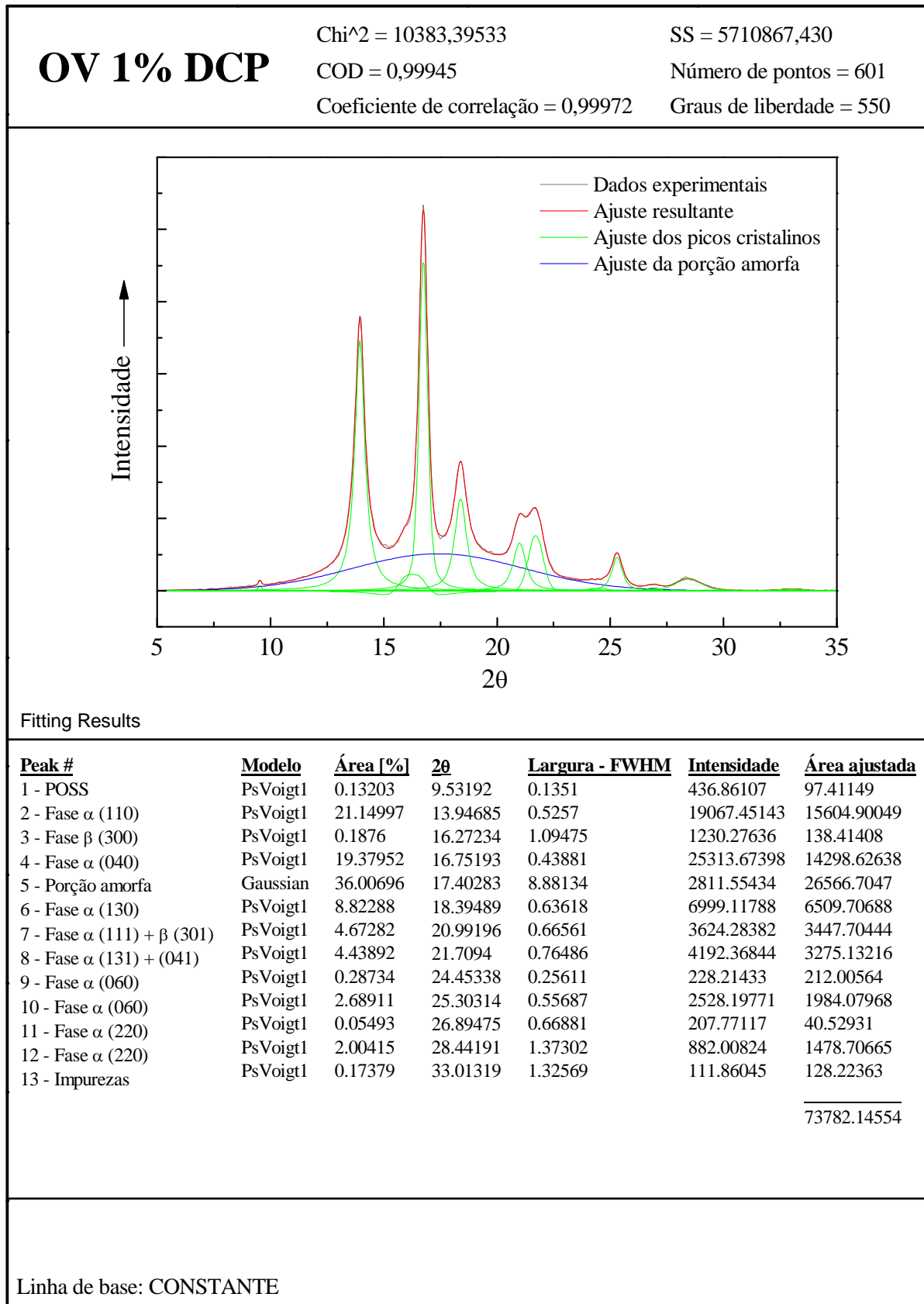
**Tabela Ip – Valores e erros dos ajustes de XRD para amostra OV 0,5% DCP.**

<b>Pico #</b>	<b>Parâmetro</b>	<b>Valor bruto</b>	<b>Erro</b>	<b>Erro [%]</b>
1- PsVoigt1	2 $\theta$	9,640	0,010	0,1
	Área ajustada	60,224	15,776	26,2
	Largura - FWHM	0,129	0,032	24,8
2- PsVoigt1	2 $\theta$	13,904	0,001	0,0
	Área ajustada	13703,835	85,251	0,6
	Largura - FWHM	0,558	0,002	0,4
3- PsVoigt1	2 $\theta$	16,121	0,076	0,5
	Área ajustada	1760,056	320,772	18,2
	Largura - FWHM	1,253	0,145	11,6
4- PsVoigt1	2 $\theta$	16,717	0,001	0,0
	Área ajustada	6112,805	221,255	3,6
	Largura - FWHM	0,471	0,005	1,1
5 - Gaussian	2 $\theta$	17,419	0,062	0,4
	Área ajustada	25918,970	423,990	1,6
	Largura - FWHM	9,168	0,113	1,2
6- PsVoigt1	2 $\theta$	18,343	0,002	0,0
	Área ajustada	4843,454	135,135	2,8
	Largura - FWHM	0,656	0,007	1,1
7 - PsVoigt1	2 $\theta$	20,945	0,007	0,0
	Área ajustada	3382,476	140,843	4,2
	Largura - FWHM	0,680	0,012	1,8
8 - PsVoigt1	2 $\theta$	21,661	0,005	0,0
	Área ajustada	4766,227	155,021	3,3
	Largura - FWHM	0,810	0,010	1,2
9 - PsVoigt1	2 $\theta$	24,178	0,044	0,2
	Área ajustada	64,585	88,980	137,8
	Largura - FWHM	0,541	0,099	18,3
10 - PsVoigt1	2 $\theta$	25,244	0,009	0,0
	Área ajustada	1075,206	116,330	10,8
	Largura - FWHM	0,661	0,033	5,0
11 - PsVoigt1	2 $\theta$	26,804	0,035	0,1
	Área ajustada	6,690	112,887	1687,4
	Largura - FWHM	0,624	0,065	10,4
12 – PsVoigt1	2 $\theta$	28,424	0,027	0,1
	Área ajustada	1032,083	89,201	8,6
	Largura - FWHM	1,649	0,060	3,6
13 – PsVoigt1	2 $\theta$	32,965	0,030	0,1
	Área ajustada	134,054	23,827	17,8
	Largura - FWHM	0,269	0,047	17,5



## Anexo Iq

Figura Iq – Ajuste de XRD para amostra OV 1% DCP.

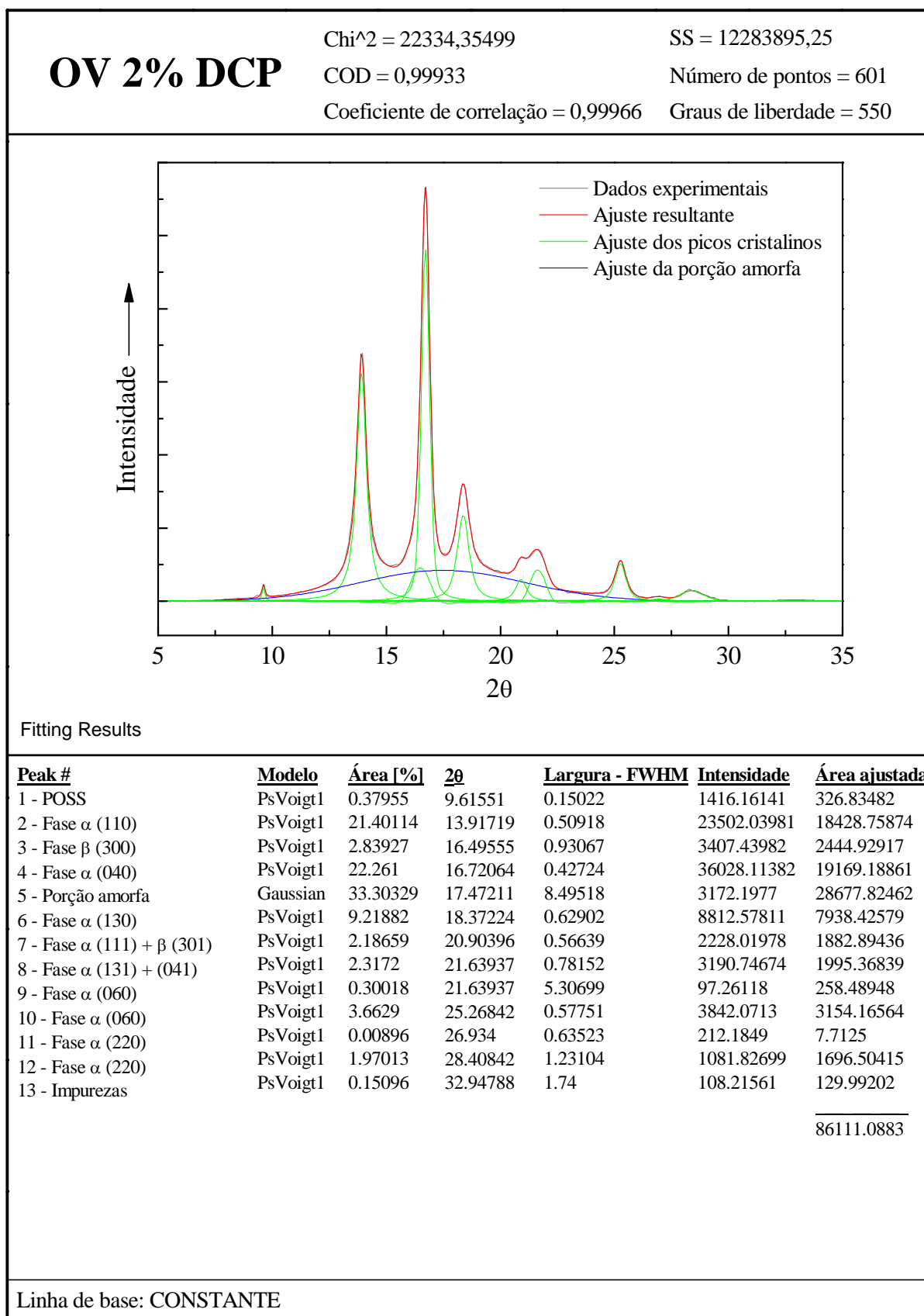


**Tabela Iq – Valores e erros dos ajustes de XRD para amostra OV 1% DCP.**

<b>Pico #</b>	<b>Parâmetro</b>	<b>Valor bruto</b>	<b>Erro</b>	<b>Erro [%]</b>
1- PsVoigt1	2θ	9,532	0,015	0,2
	Área ajustada	97,414	27,611	28,3
	Largura - FWHM	0,135	0,082	60,7
2- PsVoigt1	2θ	13,947	0,001	0,0
	Área ajustada	15604,901	132,447	0,8
	Largura - FWHM	0,526	0,003	0,6
3- PsVoigt1	2θ	16,272	0,048	0,3
	Área ajustada	138,414	394,043	284,7
	Largura - FWHM	1,095	0,066	6,0
4- PsVoigt1	2θ	16,752	0,001	0,0
	Área ajustada	14298,626	319,967	2,2
	Largura - FWHM	0,439	0,002	0,5
5 - Gaussian	2θ	17,403	0,069	0,4
	Área ajustada	26566,705	665,738	2,5
	Largura - FWHM	8,881	0,132	1,5
6- PsVoigt1	2θ	18,395	0,002	0,0
	Área ajustada	6509,707	250,560	3,8
	Largura - FWHM	0,636	0,009	1,4
7 - PsVoigt1	2θ	20,992	0,010	0,0
	Área ajustada	3447,704	227,674	6,6
	Largura - FWHM	0,666	0,023	3,5
8 - PsVoigt1	2θ	21,709	0,008	0,0
	Área ajustada	3275,132	219,009	6,7
	Largura - FWHM	0,765	0,017	2,2
9 - PsVoigt1	2θ	24,453	0,032	0,1
	Área ajustada	212,006	76,699	36,2
	Largura - FWHM	0,256	0,055	21,5
10 - PsVoigt1	2θ	25,303	0,006	0,0
	Área ajustada	1984,080	138,302	7,0
	Largura - FWHM	0,557	0,020	3,6
11 - PsVoigt1	2θ	26,895	0,052	0,2
	Área ajustada	40,529	166,707	411,3
	Largura - FWHM	0,669	0,108	16,1
12 – PsVoigt1	2θ	28,442	0,031	0,1
	Área ajustada	1478,707	164,310	11,1
	Largura - FWHM	1,373	0,085	6,2
13 – PsVoigt1	2θ	33,013	0,148	0,4
	Área ajustada	128,224	113,012	88,1
	Largura - FWHM	1,326	0,371	28,0

## Anexo Ir

Figura Ir – Ajuste de XRD para amostra OV 2% DCP.

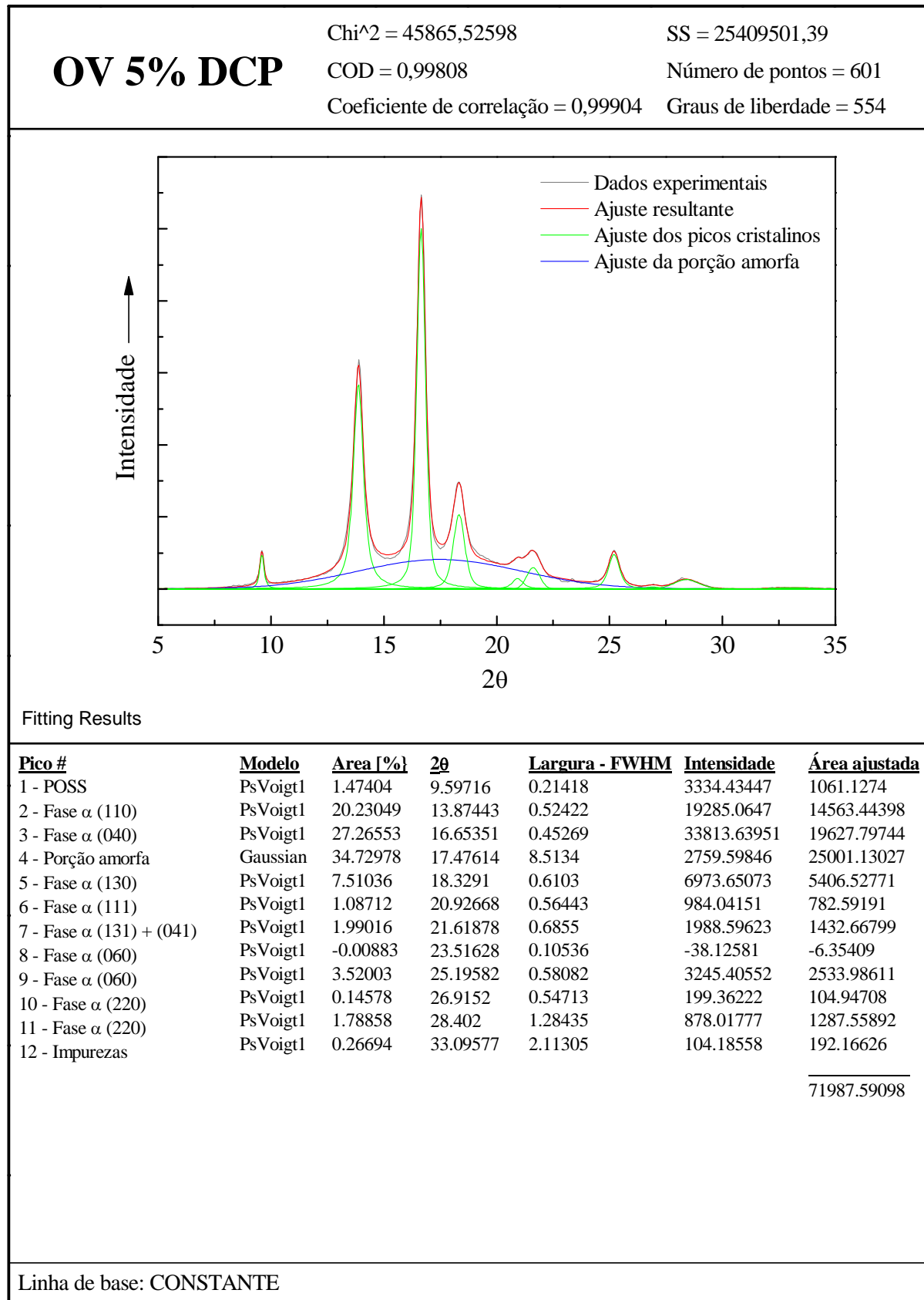


**Tabela Ir – Valores e erros dos ajustes de XRD para amostra OV 2% DCP.**

<b>Pico #</b>	<b>Parâmetro</b>	<b>Valor bruto</b>	<b>Erro</b>	<b>Erro [%]</b>
1- PsVoigt1	2 $\theta$	9,616	0,007	0,1
	Área ajustada	326,835	45,703	14,0
	Largura - FWHM	0,150	0,030	20,0
2- PsVoigt1	2 $\theta$	13,917	0,001	0,0
	Área ajustada	18428,759	210,878	1,1
	Largura - FWHM	0,509	0,003	0,6
3- PsVoigt1	2 $\theta$	16,496	0,054	0,3
	Área ajustada	2444,929	1491,958	61,0
	Largura - FWHM	0,931	0,043	4,6
4- PsVoigt1	2 $\theta$	16,721	0,001	0,0
	Área ajustada	19169,189	1393,135	7,3
	Largura - FWHM	0,427	0,008	1,9
5 - Gaussian	2 $\theta$	17,472	0,900	5,2
	Área ajustada	28677,825	754,641	2,6
	Largura - FWHM	8,495	0,812	9,6
6- PsVoigt1	2 $\theta$	18,372	0,003	0,0
	Área ajustada	7938,426	547,744	6,9
	Largura - FWHM	0,629	0,013	2,1
7 - PsVoigt1	2 $\theta$	20,904	0,018	0,1
	Área ajustada	1882,894	341,805	18,2
	Largura - FWHM	0,566	0,048	8,5
8 - PsVoigt1	2 $\theta$	21,639	0,012	0,1
	Área ajustada	1995,368	593,750	29,8
	Largura - FWHM	0,782	0,030	3,8
9 - PsVoigt1	2 $\theta$	21,639	5,230	24,2
	Área ajustada	258,489	8943,392	3459,9
	Largura - FWHM	5,307	12,836	241,9
10 - PsVoigt1	2 $\theta$	25,268	0,005	0,0
	Área ajustada	3154,166	437,073	13,9
	Largura - FWHM	0,578	0,024	4,2
11 - PsVoigt1	2 $\theta$	26,934	0,071	0,3
	Área ajustada	7,712	324,375	4206,1
	Largura - FWHM	0,635	0,144	22,7
12 – PsVoigt1	2 $\theta$	28,408	0,032	0,1
	Área ajustada	1696,504	435,161	25,7
	Largura - FWHM	1,231	0,099	8,0
13 – PsVoigt1	2 $\theta$	32,948	0,233	0,7
	Área ajustada	129,992	347,582	267,4
	Largura - FWHM	1,740	0,580	33,3

## Anexo Is

Figura Is – Ajuste de XRD para amostra OV 5% DCP.

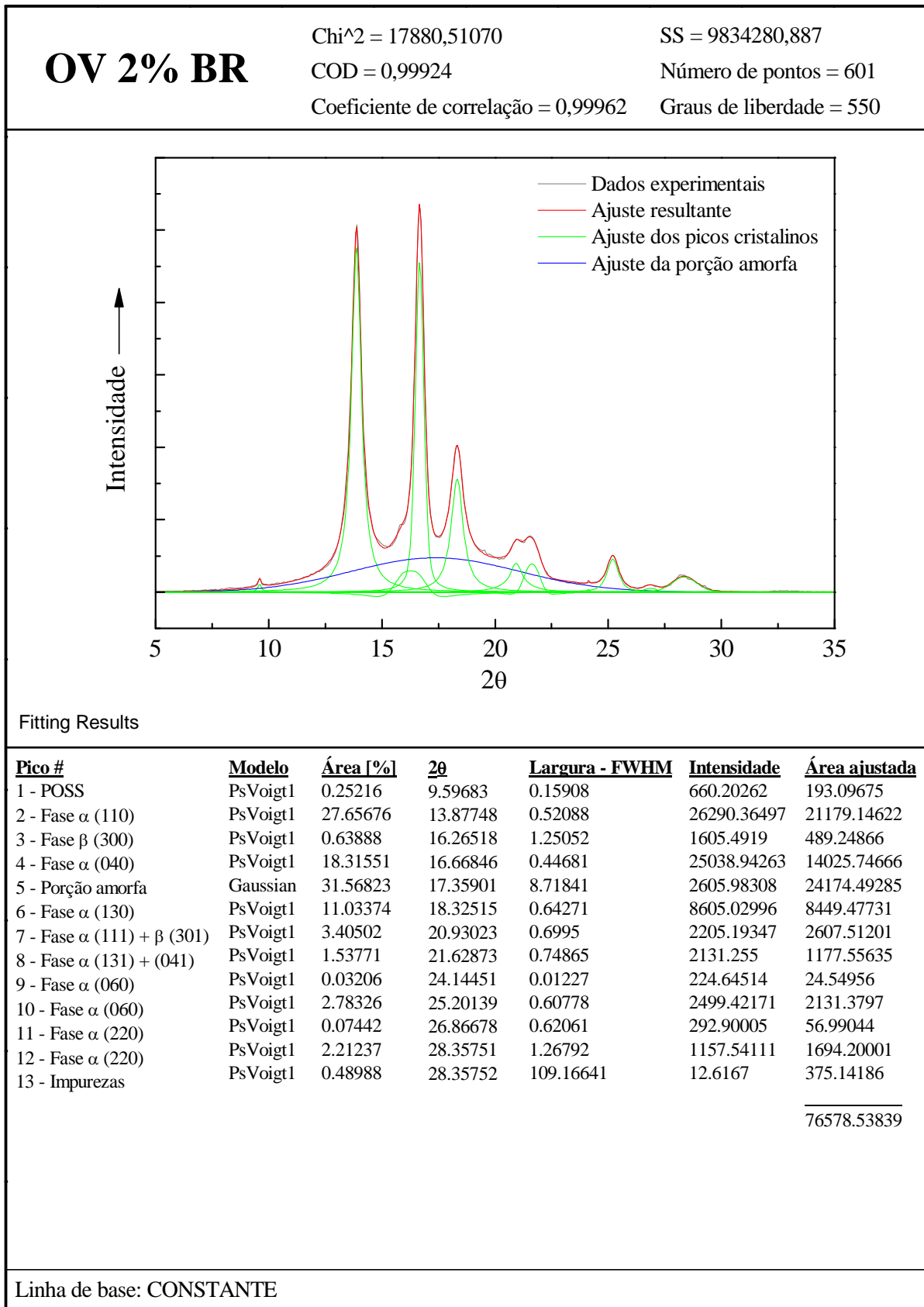


**Tabela Is – Valores e erros dos ajustes de XRD para amostra OV 5% DCP.**

<b>Pico #</b>	<b>Parâmetro</b>	<b>Valor bruto</b>	<b>Erro</b>	<b>Erro [%]</b>
1 - PsVoigt1	2 $\theta$	9,597	0,005	0,1
	Área ajustada	1061,127	73,944	7,0
	Largura - FWHM	0,214	0,020	9,3
2 - PsVoigt1	2 $\theta$	13,874	0,001	0,0
	Área ajustada	14563,444	199,042	1,4
	Largura - FWHM	0,524	0,005	1,0
3 - PsVoigt1	2 $\theta$	16,654	0,001	0,0
	Área ajustada	19627,797	209,825	1,1
	Largura - FWHM	0,453	0,002	0,4
4 - PsVoigt1	2 $\theta$	17,476	0,126	0,7
	Área ajustada	25001,130	878,459	3,5
	Largura - FWHM	8,513	0,200	2,3
5 – Gaussian	2 $\theta$	18,329	0,004	0,0
	Área ajustada	5406,528	288,568	5,3
	Largura - FWHM	0,610	0,013	2,1
6 - PsVoigt1	2 $\theta$	20,927	0,056	0,3
	Área ajustada	782,592	333,963	42,7
	Largura - FWHM	0,564	0,139	24,6
7 - PsVoigt1	2 $\theta$	21,619	0,027	0,1
	Área ajustada	1432,668	378,512	26,4
	Largura - FWHM	0,686	0,061	8,9
8 - PsVoigt1	2 $\theta$	23,516	0,359	1,5
	Área ajustada	-6,354	59,450	935,6
	Largura - FWHM	0,105	0,195	185,7
9 - PsVoigt1	2 $\theta$	25,196	0,009	0,0
	Área ajustada	2533,986	203,783	8,0
	Largura - FWHM	0,581	0,029	5,0
10 - PsVoigt1	2 $\theta$	26,915	0,127	0,5
	Área ajustada	104,947	222,868	212,4
	Largura - FWHM	0,547	0,332	60,7
11 - PsVoigt1	2 $\theta$	28,402	0,054	0,2
	Área ajustada	1287,559	440,362	34,2
	Largura - FWHM	1,284	0,145	11,3
12 - PsVoigt1	2 $\theta$	33,096	0,422	1,3
	Área ajustada	192,166	529,336	275,5
	Largura - FWHM	2,113	1,168	55,3

## Anexo It

Figura It – Ajuste de XRD para amostra OV 2% BR.



**Tabela It – Valores e erros dos ajustes de XRD para amostra OV 2% BR.**

<b>Pico #</b>	<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Erro</b>	<b>Erro [%]</b>
1- PsVoigt1	2 $\theta$	9,597	0,016	0,2
	Área ajustada	193,097	44,904	23,3
	Largura - FWHM	0,159	0,064	40,3
2- PsVoigt1	2 $\theta$	13,877	0,001	0,0
	Área ajustada	21179,146	188,889	0,9
	Largura - FWHM	0,521	0,003	0,6
3- PsVoigt1	2 $\theta$	16,265	0,055	0,3
	Área ajustada	489,249	729,104	149,0
	Largura - FWHM	1,251	0,068	5,4
4- PsVoigt1	2 $\theta$	16,668	0,001	0,0
	Área ajustada	14025,747	613,544	4,4
	Largura - FWHM	0,447	0,004	0,9
5 - Gaussian	2 $\theta$	17,359	0,127	0,7
	Área ajustada	24174,493	1290,507	5,3
	Largura - FWHM	8,718	0,315	3,6
6- PsVoigt1	2 $\theta$	18,325	0,002	0,0
	Área ajustada	8449,477	397,234	4,7
	Largura - FWHM	0,643	0,012	1,9
7 - PsVoigt1	2 $\theta$	20,930	0,023	0,1
	Área ajustada	2607,512	412,263	15,8
	Largura - FWHM	0,700	0,064	9,1
8 - PsVoigt1	2 $\theta$	21,629	0,018	0,1
	Área ajustada	1177,556	289,160	24,6
	Largura - FWHM	0,749	0,035	4,7
9 - PsVoigt1	2 $\theta$	24,145	0,062	0,3
	Área ajustada	24,550	394,776	1608,0
	Largura - FWHM	0,012	0,032	266,7
10 - PsVoigt1	2 $\theta$	25,201	0,007	0,0
	Área ajustada	2131,380	163,052	7,7
	Largura - FWHM	0,608	0,026	4,3
11 - PsVoigt1	2 $\theta$	26,867	0,047	0,2
	Área ajustada	56,990	170,109	298,5
	Largura - FWHM	0,621	0,097	15,6
12 – PsVoigt1	2 $\theta$	28,358	0,027	0,1
	Área ajustada	1694,200	357,146	21,1
	Largura - FWHM	1,268	0,072	5,7
13 – PsVoigt1	2 $\theta$	28,358	0,629	2,2
	Área ajustada	375,142	148,284	39,5
	Largura - FWHM	109,166	26,547	24,3