

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

**ESTUDO MORFOLÓGICO DE UMA BLENDA DE I-PP E EPDM  
COM ARGILA**

**ARTHUR THOMPSON**

**CAXIAS DO SUL, 2010**

ARTHUR THOMPSON

ESTUDO MORFOLÓGICO DE UMA BLENDAS DE I-PP E EPDM COM  
ARGILA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, com a orientação da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Giovanna Machado e co-orientação da Prof<sup>a</sup>. Janaina da Silva Crespo.

CAXIAS DO SUL, 2010

ARTHUR THOMPSON

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

T468e Thompson, Arthur  
Estudo morfológico de uma blenda de I-PP e EPDM com argila / Arthur Thompson. 2010.  
88 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Materiais, 2009.

“Orientação: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Giovanna Machado e Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Janaina da Silva Crespo”

1. Blendas poliméricas. 2. Argila. 3. Propriedades mecânicas - Testes. 4. Nanocompósitos. 5. Teste dos materiais. I. Título

CDU : 678.7

Índice para catálogo sistemático:

1. Blendas poliméricas	678.7
2. Argila	666.324
3. Propriedades mecânicas – Testes	678.016:620.17
4. Nanocompósitos	678.03-022.532
5. Teste dos materiais	620.1

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

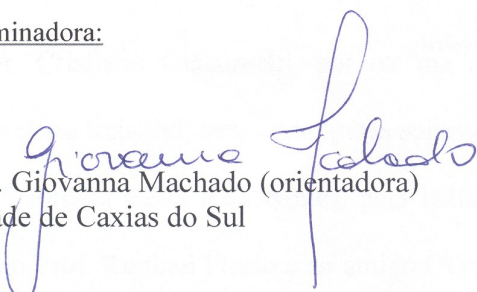
## **"Preparação e caracterização de uma blenda de i-PP e EPDM com argila"**

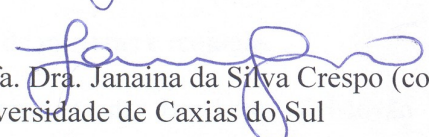
Arthur Thompson

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.

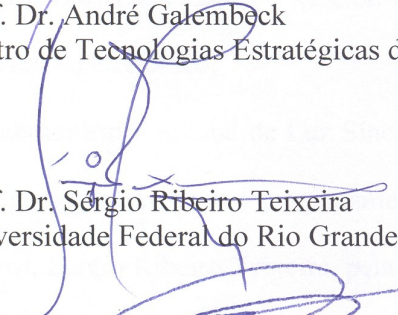
Caxias do Sul, 10 de março de 2010.

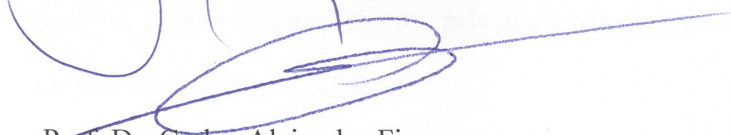
Banca Examinadora:

  
Prof. Dra. Giovanna Machado (orientadora)  
Universidade de Caxias do Sul

  
Prof. Dra. Janaina da Silva Crespo (co-orientadora)  
Universidade de Caxias do Sul

  
Prof. Dr. André Galembeck  
Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste - CETENE

  
Prof. Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

  
Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa  
Universidade de Caxias do Sul

  
Prof. Dra. Andreia Neves Fernandes  
Universidade de Caxias do Sul

## AGRADECIMENTOS

A minha família, por tudo.

À minha orientadora, Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Giovanna Machado, pelos ensinamentos, dedicação, e confiança depositada em mim durante todo o período do mestrado e na elaboração deste trabalho, e à minha co-orientadora, Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Janaína S. Crespo, pela também valiosa ajuda.

Ao Prof. Dr. Cristiano Giacomelli, por ter me ajudado como co-orientador durante o primeiro ano deste trabalho, bem como pelas sugestões para melhora do trabalho.

À Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Regina Célia Reis Nunes, pela idéia do dispositivo de deformação e pelas discussões, ao Prof. Rudinei Fiorio e ao amigo Otávio Bianchi, pela ajuda e treinamento na parte de misturas e reologia.

Ao técnico da Braskem, Cristóvão de Lemos, por ter realizado os cortes de ultramicrotomia, bem como as técnicas do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS, Christiane Lopes e Moema Queiroz, pelo treinamento e análise das amostras no microscópio eletrônico.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncroton (LNLS), bem como ao técnico Harry Westfahl Jr., pela montagem do nosso equipamento a linha de SAXS e pela ajuda nas discussões.

Ao Prof. Sérgio Ribeiro Teixeira, pela ajuda nas discussões, bem como pela companhia nas análises de SAXS no LNLS.

Ao Laboratório de Microscopia da UCS e a Cíntia Amorim pela ajuda e treinamento em DRX.

À CAPES por financiar esta pesquisa de mestrado.

## ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS .....	vii
LISTA DE TABELAS .....	x
SIGLAS E ABREVIATURAS .....	xi
RESUMO .....	xiv
ABSTRACT .....	xv
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
2.1 Indústria do Plástico .....	3
2.2 Polipropileno .....	4
2.3 Terpolímero de Etileno, Propileno e Dieno (EPDM) .....	5
2.4 Blendas de Materiais Poliméricos .....	7
2.5 Montmorilonita .....	8
2.6 Nanocompósitos .....	10
2.7 Deformação em Polímeros .....	12
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	15
3.1 Materiais .....	15
3.2 Métodos de Preparação das Amostras .....	15
3.3 Deformação Uniaxial .....	16
3.3.1 Deformação Uniaxial por Compressão .....	16
3.3.2 Deformação Uniaxial por Tração .....	18
3.4 Técnicas de Caracterização .....	19
3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	19
3.4.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	19
3.4.3 Difração de Raios-X em Alto Ângulo (DRX) .....	20

3.4.4 Reologia em modo oscilatório .....	22
3.4.5 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier .....	22
3.4.6 Análise Termogravimétrica (TGA) .....	22
3.4.7 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) .....	23
3.4.8 Espalhamento de Raios-X à Baixo Ângulo .....	23
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	26
4.1 Difração em Raios-X de Alto Ângulo .....	26
4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	35
4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão .....	38
4.4 Espalhamento de Raios-X à Baixo Ângulo .....	40
4.5 Análises Térmicas e Reológicas .....	52
4.6 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier .....	59
5 CONCLUSÕES .....	61
6 REFERÊNCIAS .....	62

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Unidade de repetição do PP .....	4
Figura 2 – Unidade de repetição do EPDM .....	6
Figura 3 – Estrutura da Montmorilonita .....	9
Figura 4 – Sais de amônio quaternário, agente modificante da Cloisite 15A .....	10
Figura 5 – Tipos de interação polímero-argila .....	11
Figura 6 – Reômetro de torque utilizado nas misturas .....	16
Figura 7 – Câmara utilizada na deformação por compressão .....	17
Figura 8 – Representação do eixo onde é disposta a amostra .....	17
Figura 9 – Dispositivo de deformação por tração .....	18
Figura 10 – Padrão de difração típico para o i-PP, mostrando a divisão entre as fases amorfa e cristalina do material .....	21
Figura 11 – Representação esquemática do período longo lamelar L .....	24
Figura 12 - Representação esquemática do ângulo de rotação lamelar $\varphi$ : (a) lamela de material não deformado; (b) lamela de material após sofrer esforço de rotação proveniente da deformação .....	26
Figura 13 – Difratomogramas: (a) do i-PP e EPDM Puros e das blendas (b) PP 60, (c) PP 75, (d) PP 90 .....	27
Figura 14 – Ampliação da região 1-5° para os difratogramas da blenda PP 75, com 0 e 2 phr de argila e da argila C15A .....	27
Figura 15 - Difratomogramas dos polímeros puros: (a) EPDM não deformado e deformado com pressão de 50 MPa, (b) i-PP não deformado e deformados com pressões de 50, 100 e 1000 MPa.....	28
Figura 16 - Difratomogramas da amostras de PP 60: (a) 0 phr, (b) 1 phr, (c) 2 phr, (d) 4 phr de argila não deformadas e deformadas com pressões de 50, 100 e 1000 MPa .....	29
Figura 17- Difratomogramas da amostras de PP 75: (a) 0 phr, (b) 1 phr, (c) 2 phr, (d) 4 phr de argila não deformadas e deformadas com pressões de 50, 100 e 1000 MPa .....	29
Figura 18 - Difratomogramas da amostras de PP 90: (a) 0 phr, (b) 1 phr, (c) 2 phr, (d) 4 phr de argila não deformadas e deformadas com pressões de 50, 100 e 1000 MPa .....	30



Figura 19 - Difratogramas da amostras de PP 60: (a) 0 phr, (b) 1 phr, (c) 2 phr, (d) 4 phr de argila não deformadas e deformadas com pressão de 1000 MPa e por tração .....	31
Figura 20 - Difratogramas da amostras de PP 75: (a) 0 phr argila, (b) 1 phr argila, (c) 2 phr argila, (d) 4 phr argila não deformadas e deformadas com pressão de 1000 MPa e por tração .....	32
Figura 21 - Difratogramas da amostras de PP 60: (a) 0 phr, (b) 1 phr, (c) 2 phr, (d) 4 phr de argila não deformadas e deformadas com pressão de 1000 MPa e por tração .....	33
Figura 22 – Imagens de MEV para a blenda PP 75: (a) 0 phr, (b) 1 phr, (c) 2 phr, (d) 4 phr de argila .....	36
Figura 23 – Mapeamento da distribuição do silício para a blenda PP 75 com 2 phr de argila .....	37
Figura 24 – Imagens de MEV para a blenda PP 75 com 2 phr de argila (a) sem deformação e deformadas com: (b) 50 MPa, (c) 100 MPa, (d) 1000 MPa, (e) por tração .....	38
Figura 25 – Imagens de MET para a blenda PP 75 com: (a) 1 phr, (b) 2 phr, (c) 4 phr de argila .....	39
Figura 26 – Imagens de MEV para a blenda PP 75 com 2 phr de argila e deformadas: (a) por compressão com 1000 MPa, (b) por tração .....	40
Figura 27 – Perfis de espalhamento das medidas de SAXS para: (a) i-PP, (b) EPDM; e para as blendas sem argila (c) PP 60, (d) PP 75, (e) PP 90 .....	41
Figura 28 – Perfis de espalhamento das medidas de SAXS para a blenda PP 75: (a) 0 phr, (b) 1 phr (c) 2 phr, (d) 4 phr de argila .....	42
Figura 29 – Perfis de espalhamento das medidas de SAXS para a blenda PP 75 2 phr de argila: (a) sem deformação; deformada por compressão de (b) 50 MPa, (c) 100 MPa, (d) 1000 MPa; (e) deformada por tração .....	43
Figura 30 – Gráficos de SAXS para a blenda PP 75 com 2 phr de argila (a) não deformada; (b) deformada sob pressão de 1000 MPa; (c) em destaque valor do ângulo de espalhamento $\varphi_{pol}$ relativo ao $q_{máx}$ da Figura (a) .....	44
Figura 31 – Análise Termogravimétrica sob atmosfera de N <sub>2</sub> das amostras: (a) EPDM e i-PP, (b) PP 60 % em peso, (c) PP 75 % em peso, (d) PP 90 % em peso .....	53
Figura 32 – Varredura de amplitude para o PP 75 com 0 phr de argila .....	57

Figura 33 – Curvas de (a)  $G'$  e (b)  $G''$  para os polímeros puros e para o PP 90, PP 75 e PP 60; (c)  $G'$  e (d)  $G''$  para o PP 75 sem argila e com 1, 2 e 4 phr .....58

Figura 34 – Espectros de FTIR para: (a) o i-PP e o EPDM e para as blendas (b) PP 60, (b) PP 75, (c) PP 90 .....60

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores de $X_c$ para as blendas deformadas por compressão .....	34
Tabela 2 – Valores de $X_c$ para as blendas deformadas por tração .....	35
Tabela 3 - Período longo lamelar $L_{pol}$ e ângulo de rotação lamelar $\phi_{pol}$ para o i-PP e o EPDM .....	45
Tabela 4 - Período longo lamelar ( $L_{pol}$ e $L_{arg}$ ) para as blendas não deformadas .....	46
Tabela 5 - Período longo lamelar ( $L_{pol}$ e $L_{arg}$ ) para as blendas deformadas por compressão .....	47
Tabela 6 – Ângulo de rotação lamelar $\phi_{pol}$ e $\phi_{arg}$ para as blendas deformadas por tração .....	49
Tabela 7 – Período longo lamelar $L_{pol}$ e $L_{arg}$ para as blendas deformadas por tração .....	50
Tabela 8 – Ângulo de rotação lamelar $\phi_{pol}$ e $\phi_{arg}$ para as blendas deformadas por tração .....	50
Tabela 9 – Valores de $d_{pol}$ e $d_{arg}$ para as blendas deformadas por compressão .....	51
Tabela 10 – Valores de $d_{pol}$ e $d_{arg}$ para as blendas deformadas por tração .....	52
Tabela 11 – Valores de Temperatura de Pico e Perda de Massa, em atmosfera de $N_2$ .....	55
Tabela 12 – Valores de $T_c$ , $T_m$ e $X_c$ para o i-PP e suas blendas com EPDM .....	56

## SIGLAS E ABREVIATURAS

% - percentual.

° C – graus Celsius.

Å – ângstrom.

$\alpha$  – radiação “alfa”.

$\beta$  – fase “beta” do polímero.

$\gamma$  – fase “gama” do polímero.

$\varphi$  - ângulo de rotação “phi” no SAXS.

$\theta$  – ângulo de difração “teta” no DRX.

$\lambda$  - comprimento de onda “lambda” no SAXS e DRX.

$\Delta H_f$  - entalpia de fusão.

$\Delta H_c$  - entalpia de cristalização.

arg – argila.

C15A – argila Cloisite® 15A.

C20A – argila Cloisite® 20A.

cm – centímetros.

d – distância interplanar.

DCPD – dicitlopentadieno.

DRX - Difração de Raios-X em Alto Ângulo.

DSC - Calometria Diferencial de Varredura.

ENB – etilideno norborneno.

EPDM - terpolímero de etileno, propileno e dieno.

EPM - copolímero de propileno e etileno.

Fit2D – programa de tratamento de dados do SAXS.

FTIR - Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier.

g – gramas.

$G'$  – módulo de armazenamento.

$G''$  – módulo de perda.

HD – hexadieno.

Hz – Hertz.

I – intensidade.

i-PP – polipropileno isotático.

IMA – Instituto de Macromoléculas.

kV – kiloVolts.

L – período longo lamelar.

LNLS - Laboratório Nacional de Luz Síncroton.

log – logaritmo.

mA – miliAmperes.

máx – máximo.

MET - Microcopia Eletrônica de Transmissão.

MEV - Microcopia Eletrônica de Varredura.

min – minuto.

mL – miliLitros.

mm – milímetros.

MMT – montmorilonita.

MPa – megaPascal.

phr – por cem partes de resina.

pol – polímero.

PC – policarbonato.

PE – polietileno.

PET - poli(tereftalato de etileno).

PP – polipropileno.

PP 60 – blenda com 60% em peso de i-PP.

PP 75 - blenda com 75% em peso de i-PP.

PP 90 - blenda com 90% em peso de i-PP.

PS – poliestireno.

PTFE - poli(tetra flúor etileno).

PU – poliuretano.

PVC - poli(cloreto de vinila).

q – espalhamento.

rpm – rotações por minuto.

SAXS - Espalhamento de Raios-X à Baixo Ângulo.

SASFit - programa de tratamento de dados do SAXS.

$T_c$  - temperatura de cristalização.

$T_m$  - temperatura de fusão.

TGA – Análise Termogravimétrica.

TPO – termoplástico olefínico.

TPV – termoplástico vulcanizado.

TPU – poliuretano termoplástico.

u.a. – unidades aleatórias.

UCS – Universidade de Caxias do Sul.

UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

UV – ultra-violeta.

$X_c$  - grau de cristalinidade

## RESUMO

Neste trabalho foram investigadas a morfologia, a estrutura cristalina e as propriedades térmicas e reológicas de uma blenda de polipropileno isotático (i-PP) e copolímero de etileno, propileno e dieno (EPDM), preparada em laboratório, por processo de mistura reativa, com a adição de argila Cloisite 15A e submetida à deformação uniaxial por tração e compressão à temperatura ambiente. As técnicas utilizadas para caracterização foram a Difração de Raios-X (DRX), o Espalhamento de Raios-X de Baixo Ângulo (SAXS), a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), a Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), a Análise Termogravimétrica (TGA) e a Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). A MEV permitiu observar que ocorreu interação entre a blenda e a argila, o que foi corroborado pelas imagens de MET, a qual permitiu verificar a existência de argila intercalada entre as lamelas da blenda, bem como a existência de alguns pontos de aglomeração da argila na blenda. A análise de DRX também confirmou a intercalação da argila pelo polímero. Da mesma forma, o SAXS nos mostrou que existe um aumento no espaçamento lamelar, com a introdução da argila. Por fim, foi observado também que a deformação uniaxial por compressão do material provocou a quebra de domínios cristalinos na blenda, enquanto na deformação uniaxial por tração o grau de cristalinidade inicial foi mantido.

## ABSTRACT

In this work were investigated the morphological, thermal and rheological properties of a isotactic polypropylene/ethylene-propylene-diene terpolymer rubber/nanoclay Cloisite 15A composite, prepared by mixed melt and submitted to uni-axial plane-strain compression and stretching deformations, both at room temperature. The techniques used for characterization were Wide Angle X-ray Diffraction (WAXD), Small Angle X-ray Scattering (SAXS), Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetric Analysis and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The SEM images showed that interaction occurred between the clay and the blend, which was corroborated by the TEM images, where it was shown the intercalation between blend and clay, as well as the existence of some points of clay's agglomeration in the blend. The WAXD analysis also confirmed the intercalation of the clay in the blend. Furthermore, the SAXS showed an increase in the lamellar long period with the addition of clay. With the mapping of chemical elements we could see the dispersion of clay's organometallics into the blend. Finally, it was verified that the uni-axial plain strain compression deformation of the composites contribute to the break of crystalline domains in the blend, while in the uniaxial stretching deformation the degree of initial crystallinity was sustained.



## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o uso das blendas, formadas por polipropileno (PP) e terpolímero de etileno, propileno e algum tipo de dieno (EPDM), tem se tornado cada vez mais freqüente nos mais diversos processos industriais, tais como na produção de componentes automotivos e no isolamento de fios e cabos, o que se deve principalmente as suas excelentes propriedades químicas e térmicas, aliadas a flexibilidade e versatilidade. Porém, em determinados casos, esses materiais exibem baixa resistência mecânica, o que leva os fabricantes a introduzir cargas, visando à melhora dessa propriedade.

Neste sentido, a introdução de pequenas quantidades de cargas com partículas de dimensão nanométrica, dentro das macromoléculas das resinas plásticas [1-4], tornou-se usual, com o intuito de tentar melhorar as propriedades mecânicas de materiais poliméricos, sendo as blendas poliméricas de materiais termoplásticos e elastoméricos alvo de alguns estudos. Os trabalhos realizados com adição de argilas modificadas entre as cadeias desses materiais têm mostrado uma sensível melhora nas propriedades mecânicas, desde que se observe intercalação da argila pelo polímero e conseqüentemente a formação de um nanocompósito [3-15].

Uma das cargas mais comumente utilizadas em pesquisas com nanocompósitos é a montmorilonita, pura ou quimicamente modificada [2, 16-18], como a Cloisite® 15A (C15A), utilizada neste trabalho. A C15A é uma montmorilonita, modificada com sais de amônio quaternário. Esta argila vem sendo utilizada como carga em polímeros com o propósito de modificar algumas propriedades essenciais, principalmente resistência mecânica e barreira a gases [10-14, 19].

Ainda na tentativa de melhorar as propriedades dos materiais poliméricos, estudos de modificações estruturais com o uso de deformação uniaxial por compressão ou por tração, têm sido realizados em polímeros semi-cristalinos, com o intuito de tentar relacionar os processos associados à orientação ocasionada pela deformação com as mudanças significativas de propriedades do material [20-24].

Neste contexto, o principal objetivo deste trabalho foi caracterizar a morfologia e a estrutura cristalina de blendas de i-PP e EPDM, com e sem a presença de argila Cloisite® 15A, bem como compreender o mecanismo de funcionamento da argila na estrutura lamelar do polímero antes e após a deformação uniaxial por compressão e tração.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Indústria do Plástico

Os materiais plásticos são muito utilizados no cenário atual, devido as suas boas propriedades químicas, térmicas e mecânicas, aliadas ao seu baixo custo, facilidade de processamento e baixo peso, se comparado a materiais metálicos. Os materiais poliméricos, no que se refere à importância industrial, compreendem dois grandes grupos: os *commodities*, que são materiais baratos e usados em aplicações de baixo custo, e os plásticos de engenharia, que englobam materiais mais caros, porém de propriedades superiores aos *commodities* e usados em aplicações que exigem melhor desempenho.

Os *commodities* estão presentes amplamente no nosso cotidiano, sendo que os principais materiais desse grupo são o polipropileno (PP), o polietileno (PE), o poliestireno (PS), o poli(tereftalato de etileno) (PET) e o poli(cloreto de vinila) (PVC). O setor onde mais comumente encontra-se utilização para os polímeros de baixo custo é o de embalagens de produtos alimentícios. É muito comum encontrar copos descartáveis, garrafas de refrigerantes ou sacolas feitas de produtos *commodities*, mas também esses materiais estão presentes em outros setores como: produção hospitalar, indústria automotiva, brinquedos e componentes de fios e cabos.

Os plásticos de engenharia tem sua utilização mais difundida geralmente em aplicações especiais, de melhor desempenho ou necessidade de propriedades bem específicas, como resistência a altas temperaturas e resistência mecânica acima da média. Alguns exemplos destes materiais são o poli(tetra flúor etileno) (PTFE, também conhecido

como teflon), o policarbonato (PC), o poliuretano (PU) e o terpolímero de etileno, propileno e dieno (EPDM) [25].

## 2.2 Polipropileno (PP)

O polipropileno (PP) é um polímero *commoditie*, da família das poliolefinas, obtido através da polimerização em massa do monômero conhecido como propeno ou propileno (Figura 1).

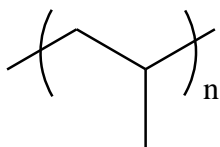


Figura 1 – Unidade de repetição do PP.

A polimerização do PP é obtida geralmente através da utilização dos chamados catalisadores Ziegler-Natta, que permitem a obtenção do PP não ramificado e isotático (i-PP), de maior importância industrial. A polimerização Ziegler Natta envolve um catalisador metálico, como o titânio, e um co-catalisador, geralmente o metal alumínio. Na grande maioria dos casos o par catalisador/co-catalisador em polimerizações Ziegler Natta são o cloreto de titânio III ( $\text{TiCl}_3$ ) com cloreto de dietil-alumínio ( $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ), ou cloreto de titânio I ( $\text{TiCl}$ ) com trietil-alumínio ( $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ) [25].

O i-PP é um material semi-cristalino, com boa resistência mecânica, excelentes propriedades isolantes, boa estabilidade térmica, alta resistência ao impacto, densidade relativamente baixa, praticamente apolar e resistente a maioria dos ácidos e solventes. É

facilmente moldável por processos plásticos convencionais de extrusão, injeção, sopro ou termoformagem [25].

O polipropileno, devido as suas propriedades mecânicas e térmicas, é frequentemente utilizado na indústria automotiva como alternativa à materiais mais caros, em componentes como para-choques, pedais, carcaças de bateria e lanternas. Outras aplicações na indústria se encontram em brinquedos, carcaças de eletrodomésticos, recipientes de alimentos e produtos químicos.

O polipropileno tem baixa resistência à luz UV, sofrendo degradação com facilidade quando exposto a esse tipo de fonte de radiação. Em razão disso, aditivos anti-UV são comumente empregados no polipropileno, principalmente quando ele é empregado em aplicações externas e está exposto à radiação solar. Além disso, o material também possui baixa resistência a agentes oxidantes, por isso aditivos anti-oxidantes são também muito empregados na formulação do polipropileno industrial [25].

Assim como a maioria dos polímeros termoplásticos, o polipropileno é facilmente reciclável e é reaproveitado em larga escala no setor industrial.

### **2.3 Terpolímero de Etileno, Propileno e Dieno (EPDM)**

O EPDM é um elastômero que consiste em um terpolímero de etileno, propileno e dieno. O EPDM difere do EPM tradicional (copolímero de propileno e etileno) pela introdução do dieno na formulação, que introduz insaturação na cadeia polimérica, significando assim maior flexibilidade e possibilidade de vulcanização. Os dienos mais

utilizados são 1,4 hexadieno (1,4 HD), o dicitopentadieno (DCPD) e o etilideno norborneno (ENB), este o mais usado devido à sua fácil incorporação na cadeia [26]. Uma unidade de repetição da molécula EPDM pode ser visualizada na Figura 2.

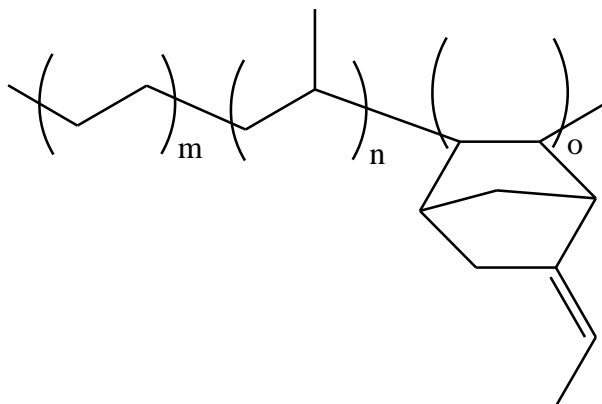


Figura 2 – Unidade de repetição do EPDM.

Em geral, o EPDM tem boa resistência ao calor e ao envelhecimento, boa resistência a temperatura e à luz solar, boa elasticidade, bom poder isolante, excelente resistência ao ozônio e às intempéries, bem como boa resistência química [26-29].

O percentual de etileno, propileno e dieno no EPDM tem relação direta com as suas propriedades. O maior percentual de etileno (e conseqüente menor percentual de propileno) origina compostos de EPDM com melhores propriedades de dureza e resiliência, bem como favorece a moldagem por extrusão. A grande desvantagem desse aumento de etileno é a diminuição da flexibilidade do material. O aumento do percentual de propileno na composição do terpolímero, por sua vez, favorece a diminuição da cristalinidade do material, aumentando a flexibilidade e resistência à tração.

A quantidade de dieno utilizado na formulação também causa modificações nas propriedades do EDPM. Existem três tipos de EPDM [26] segundo classificação pelo teor de dieno na macromolécula: baixo teor (de 2 a 5%), médio teor (de 4 a 6%) e alto teor (de 6 a 8%). A maior quantidade de dieno presente confere insaturação à molécula, favorece a vulcanização, melhora a resistência à deformação por compressão e tração, bem como diminui a resistência a fluidez, a processabilidade e a cristalinidade do material.

O EPDM tem aplicação muito difundida na indústria automotiva (vedantes de portas e janelas, tubos, mangueiras para radiadores) e na fabricação de membranas resistentes a água para telhados. Em geral é aplicável onde o que se espera de um material seja uma boa resistência ao ozônio e às intempéries.

## **2.4 Blendas de Materiais Poliméricos**

Blendas são materiais obtidos a partir da mistura física de dois ou mais materiais poliméricos imiscíveis, com o objetivo de propiciar a blenda propriedades em comum aos materiais usados na mistura [25].

Em uma blenda, os polímeros geralmente são processados através de mistura por fusão, em um misturador de rolos ou em reômetro de torque, embora a mistura possa ser obtida também via dissolução dos polímeros em um solvente.

Um tipo de blenda muito sintetizada na indústria plástica são as blendas envolvendo uma poliolefina, como o PP ou o PE e um material elastomérico, onde busca-se tornar o

material mais flexível e resistente a ação de intempéries, sem gerar tanta perda das propriedades mecânicas, característica das poliolefinas.

Blendas de EPDM dispersas em PP são um recurso comumente utilizado na indústria automotiva [10-14, 19]. Componentes como para-choques e outras partes que estão em contato direto com o ambiente externo necessitam de uma maior proteção contra agentes UV e ação de intempéries. É possível alterar as propriedades da blenda a partir do uso de diferentes percentuais de PP e EPDM na mistura. Misturas de PP e EPDM não vulcanizado são conhecidos como termoplásticos olefínicos (TPO), enquanto blendas contendo PP e EPDM vulcanizado são chamados termoplásticos vulcanizados (TPV) [19]. O TPO atrai mais interesse da indústria automotiva, pois além de ter propriedades mais atraentes para suas aplicações que o TPV, possui a facilidade de processamento do PP e a elasticidade de um elastômero.

## **2.5 Montmorilonita**

A montmorilonita (MMT) é uma argila especial, amplamente difundida na indústria e utilizada como carga em materiais poliméricos, graças à sua alta superfície de contato e facilidade de expansão [30]. Alguns fatores tem favorecido o crescimento do uso da MMT como carga em polímeros em alternativa as cargas industriais convencionais como o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), sendo os principais: alto nível de reforço com a utilização de pouca quantidade de argila, transparência, melhores propriedades mecânicas, maior resistência química, facilidade de incorporação e ainda possuem propriedades de sinergismo com outros aditivos de baixo custo [31].



A montmorilonita é um filossilicato leve, sendo pertencente à família das esmectitas e é considerada uma argila do tipo 2:1, o que significa que possui em sua estrutura duas camadas externas de sílica tetraédrica, com uma camada central de alumina [16]. As camadas se mantêm unidas graças aos átomos de oxigênio comuns as camadas, conforme Figura 3 [32].

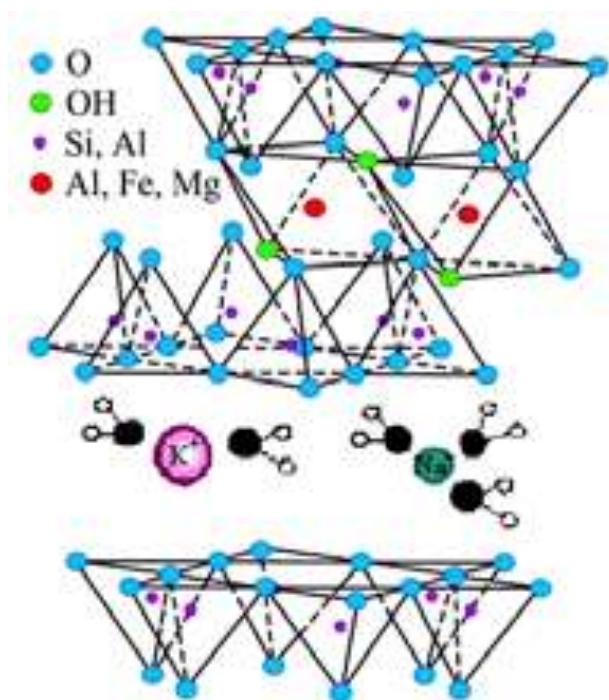


Figura 3 – Estrutura da Montmorilonita.

A MMT possui fórmula molecular  $(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , sendo um composto altamente polar e por isso não possui compatibilidade com a grande maioria das poliolefinas e blendas envolvendo poliolefinas. Devido a esse fato, devem ser introduzidos na MMT agentes modificantes, que tem por finalidade reduzir a energia superficial da argila e permitir a sua interação com o polímero [33].

Na Figura 4 encontra-se a estrutura química do agente modificante adicionado à montmorilonita comercial Cloisite<sup>®</sup> 15A (C15A), utilizada nesse trabalho. Pode-se observar a presença de grupos alifáticos de carbono, ligados ao grupo polar N+, o que diminui a polaridade e torna a argila mais compatível com a blenda de PP e EPDM, que é bastante apolar.

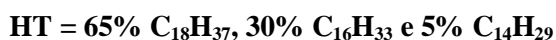
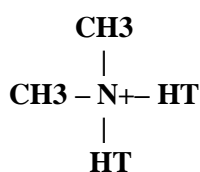


Figura 4 – Sais de amônio quaternário, agente modificante da Cloisite 15A.

## 2.6 Nanocompósitos

Nanocompósitos são materiais envolvendo duas fases, na qual uma delas está dispersa na outra em dimensão nanométrica. Os nanocompósitos de materiais poliméricos e argilas MMT, costumam apresentar propriedades bem melhoradas quando comparados aos microcompósitos convencionais, principalmente no que diz respeito à resistência mecânica e a permeabilidade a gases [14, 19], por essa razão tem se tornado uma alternativa muito interessante na indústria de polímeros.

Cargas com dimensões nanométricas apresentam área superficial elevada, tornando mais fácil a dispersão na matriz polimérica e, com isso, uma melhoria nas propriedades físicas do compósito que dependem da homogeneidade do material. As propriedades do nanocompósito se tornam melhores ou piores conforme ocorre a dispersão da argila pela

matriz polimérica. A Figura 5 ilustra os três tipos de estruturas que podemos encontrar num compósito polímero e argila: aglomeração – acontecem quando a argila não se encontra intercalada entre as cadeias do polímero, não há formação de estruturas nanométricas e o material resultante tem propriedades similares aos microcompósitos; intercalação – quando a argila está intercalada na cadeia polimérica, formando uma estrutura ordenada, que apresenta propriedades superiores a de um compósito convencional; esfoliamento – onde a argila está uniformemente dispersa na matriz polimérica, maximizando as interações polímero-argila e levando a enormes melhorias nas propriedades físicas e mecânicas [16].

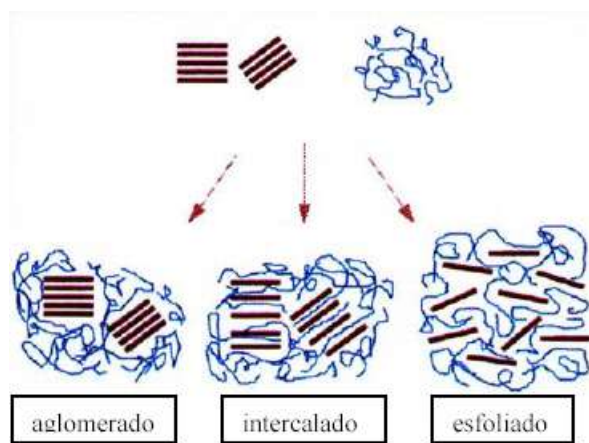


Figura 5 – Tipos de interação polímero-argila.

Nanocompósitos envolvendo blendas de PP e EPDM e montmorilonitas tem sido objetivo de estudos [3-8, 10-14], basicamente em virtude do interesse da indústria automotiva nesses materiais, por serem materiais de melhores propriedades e mais leves que os microcompósitos convencionais.

Recentemente, Mehta *et al.* [10] obtiveram um nanocompósito, com a introdução de C15A em uma blenda com 70% de PP isotático (i-PP) e 30% de EPDM, onde se observou

um aumento de praticamente 100% na tensão de ruptura do material, com a introdução de cerca de 3 phr (por cento de resina) de argila na cadeia polimérica.

Por sua vez, Mishra *et al.* [19] estudaram a incorporação de até 10 phr de argila C20A (polaridade similar a C15A) em uma blenda de PP e EPDM, com 75% de PP, onde também se observou melhora nas propriedades mecânicas (aumento de até 60% na tensão de ruptura e de até 40% no alongamento na ruptura) até 3 phr de argila no polímero, quando então estas propriedades do material tendem a estabilizar e decair. Além disso, obtiveram melhora nas propriedades reológicas do material (aumento de até 100% no módulo de armazenamento).

## **2.7 Deformação em Polímeros**

Muitos estudos tem sido realizados com deformação uniaxial, por tração ou compressão, em polímeros semi-cristalinos, com o objetivo de tentar entender e explicar as modificações estruturais que venham a acontecer, em virtude dos esforços nos processos de compressão e estiramento [34-37].

Sabe-se que os polímeros no estado fundido caracterizam-se por ter um comportamento viscoelástico [38], entretanto quando se encontram no estado sólido possuem comportamento elástico linear, ou seja, eles resistem à deformação permanente até um determinado limite de tempo e tração, após esse limite sofrerá deformação plástica irreversível.

Com relação à deformação por tração, no processo de estiramento, ocorre a diminuição da largura e espessura do corpo de prova, ao mesmo tempo que, acontece o

aumento do comprimento inicial, gerando tensões residuais no material, o que provoca alterações na sua estrutura lamelar e modificações de propriedades.

Vários autores tem se dedicado a trabalhos com deformação por estiramento, observando as modificações de cristalinidade e estrutura a partir da deformação em polímeros semi-cristalinos. O grupo de Aboulfaraj et al. [39] observou diferentes deformações dos esferulitos de diferentes fases do PP sob tração e verificaram que os esferulitos da fase  $\beta$  tendem a sofrer deformação plástica em deformações mais baixas que os da fase  $\gamma$ . Por sua vez, Pluta et al. [40] estudaram a deformação por tração do PP isotático sob temperatura de 110° C e observaram a formação de um material com orientação de cadeia bem definida. Muitos outros importantes trabalhos foram realizados com deformação uniaxial por tração do PP e também de diferentes tipos de PE, sempre observando-se modificações na cristalinidade e formação de diferentes ordenações de molécula [41-46].

Alguns estudos têm sido realizados com deformações por tração em elastômeros e compósitos, obviamente estes materiais tendem a esticar mais que as poliolefinas, antes de sofrerem deformação permanente. Por exemplo, o grupo do professor Finnigan [24] trabalhou com deformação uni-axial por tração em poliuretano termoplástico (TPU), onde relatou a mudança na estrutura do material após deformação, pois a mesma provocou a intercalação de tactóides [47], representados por pontos de aglomeração da argila na blenda, existentes na estrutura do material pré-deformação. Por sua vez, o professor Asami [20] estudou a deformação por estiramento em uma blenda de PP isotático e EPDM dinamicamente vulcanizado, onde observou, no material deformado, uma maior orientação das ligações cruzadas do EPDM na cadeia.

Por sua vez, com relação à deformação uni-axial por compressão, onde o princípio é a aplicação de uma determinada força de compressão em um corpo de prova, fazendo com que ele deforme. Não existem muitos trabalhos relatados na literatura até o momento. Alguns grupos de pesquisa [48-52] têm desenvolvido estudos, procurando observar as alterações na morfologia ocasionadas pela deformação via compressão e buscado interpretar esses resultados e relacioná-los com a estrutura lamelar dos materiais. Estes estudos foram realizados com poliolefinas e outros polímeros semi-cristalinos como PET e PVC.

### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 Materiais**

Foram usados neste trabalho o polipropileno isotático (i-PP) H 606, da Braskem, bem como o EPDM Keltan-27, da Ciaflex, com 53,5 % de etileno, 41,47 % de propileno e 5,03% de dieno (etilideno norborneno), ambos em forma de grânulos. Para a preparação dos compósitos foi utilizado pó de argila Cloisite® 15A (C15A), da Southern Clay Products.

#### **3.2 Método de Preparação das Amostras**

As misturas, de i-PP e EPDM, foram preparadas em um reômetro de torque do tipo Haake (Figura 6), projetado em nosso laboratório, com rotação de 100 rpm, por 15 minutos e sob temperatura de 190° C na câmara de mistura. Foram preparados misturas com 3 diferentes percentuais de i-PP: 60, 75 e 90% em peso, além dos polímero puros. Todas as blendas foram padronizadas com 50g de polímero. A partir de cada uma das misturas, foram preparados quatro compósitos: uma formulação pura e outras três com as seguintes concentrações de argila C15A: 1, 2 e 4 phr. Após a extrusão, as blendas puras e os compósitos foram então triturados em um moinho Primotécnica 75BA e comprimidas à quente, sob uma temperatura de 190° C por 5 minutos, em uma prensa Schulz PHS, com aplicação de 7,5 MPa e 10 MPa respectivamente, visando à obtenção de placas de 1 e 2 mm de espessura, utilizadas para caracterização dos compósitos.



Figura 6 – Reômetro de torque utilizado nas misturas.

### **3.3 Deformação Uniaxial**

Após preparação das amostras, as mesmas foram deformadas uniaxialmente por compressão e por tração.

#### **3.3.1 Deformação Uniaxial Por Compressão**

A partir de placas obtidas por prensagem, foram cortados corpos de prova padronizados em 15x10x2(mm), os quais foram deformados uniaxialmente, via compressão à temperatura ambiente, com o auxílio de uma câmara de deformação (Figura 7) [53], inserida em uma prensa hidráulica Carver Monarch G30-H. As deformações utilizadas foram de 20, 40 e 100% a partir do comprimento inicial da amostra (Equação 1), enquanto as compressões utilizadas foram de 50, 10 e 1000 MPa, obtidas através da relação demonstrada na Equação 2. O tempo de aplicação da pressão pela prensa foi padronizado em 30 segundos e a pressão foi aplicada com a prensa atuando no eixo z, sobre o plano xy (Figura 8), onde foi disposto o corpo de prova.



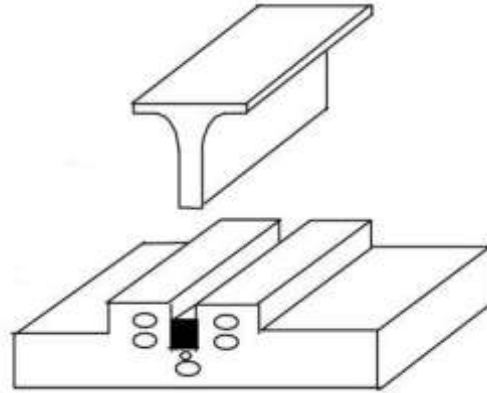


Figura 7 – Câmara utilizada na deformação por compressão.

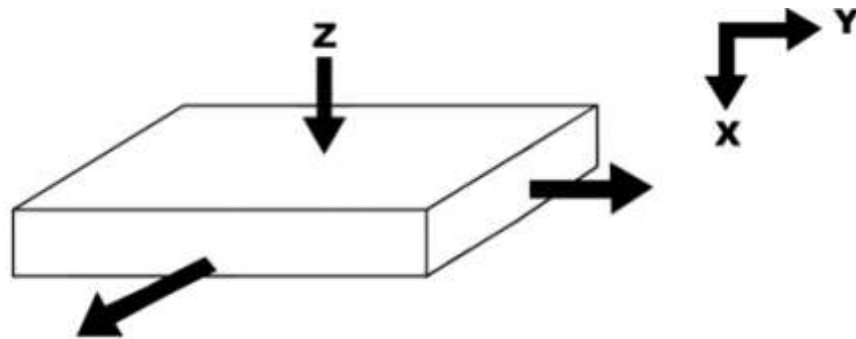


Figura 8 – Representação do eixo onde é disposta a amostra.

$$E = \frac{l_f - l_0}{l_0} \cdot 100 \quad \text{Equação 1}$$

$E$  = deformação da amostra (%).

$l_f$  = comprimento final da amostra (mm).

$l_0$  = comprimento inicial da amostra (mm).

$$P = \frac{F}{A} \quad \text{Equação 2}$$

P = pressão de deformação (MPa).

F = força aplicada pela prensa (N).

A = área da amostra deformada. (mm<sup>2</sup>).

### 3.3.2 Deformação Uniaxial Por Tração

A partir de placas de 1 mm obtidas por prensagem, foram cortados corpos de prova , com 30 mm de comprimento e pescoço de 10 mm, os quais foram deformados uniaxialmente à 100% do comprimento inicial de seu pescoço, via tração, com um dispositivo feito na UFRGS, em parceria com o IMA-RJ (Figura 9).



Figura 9 – Dispositivo de deformação por tração.

### **3.4 Técnicas de Caracterização**

#### **3.4.1 Microcopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Para este ensaio, foi realizada a fratura criogênica do material [54], sendo fixados no suporte metálico e então metalizados por 90 segundos no Sputter Coater, com uma fina camada de ouro, com o propósito de deixar o material com boa condutividade [54, 55]. Foram então obtidas imagens e realizadas análises de mapeamento de Si das blendas de i-PP e EPDM puras e seus compósitos. Essas análises foram feitas no equipamento Shimadzu SSX-550, com uma tensão de aceleração de 10 kV e com o detector no modo de elétrons secundários.

#### **3.4.2 Microcopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

Para a realização desta análise, as blendas foram embutidas em resina EPON, para após serem curadas sob temperatura de 60° C, por 48h. As amostras embutidas foram então trimadas, para posteriormente serem obtidos cortes ultra-finos das amostras (70 nm) no ultramicrótomo Leica Ultracut, da Braskem, sob atmosfera criogênica, à -120° C. Os cortes foram analisados no microscópio JEOL JEM 1200 EX II, da UFRGS, sob uma tensão de aceleração de 80 kV.

### 3.4.3 Difração de Raios-X em Alto Ângulo (DRX)

As medidas das amostras foram realizadas no difratômetro Shimadzu XRD-6000. Os padrões de difração foram coletados em uma geometria  $\theta$ - $2\theta$ , onde se investigou somente os planos paralelos à superfície, os quais satisfaziam a condição Bragg-Brentano. A radiação utilizada foi  $\text{CuK}\alpha$  e o comprimento de onda utilizado foi 1,5405 Å. O equipamento foi operado com uma tensão de 40 kV e corrente 30 mA, o intervalo angular de medida foi de 1,5 a 35°, o passo angular foi de 0,02°, e o tempo de contagem foi de 5 segundos por ponto. A área de exposição foi padronizada em 1,0 cm<sup>2</sup> e as espessuras das amostras variaram entre 1-2 mm (essa variação aconteceu por causa da diminuição da espessura das amostras, quando deformadas).

A Figura 10 mostra o limite entre as frações cristalinas e amorfas de um padrão de difração típico, no caso o do polipropileno isotático (i-PP) [56]. A região hachurada mostra a área correspondente ao halo amorfo (Aa) e as áreas situadas acima desta, correspondem às áreas cristalinas (Ac).

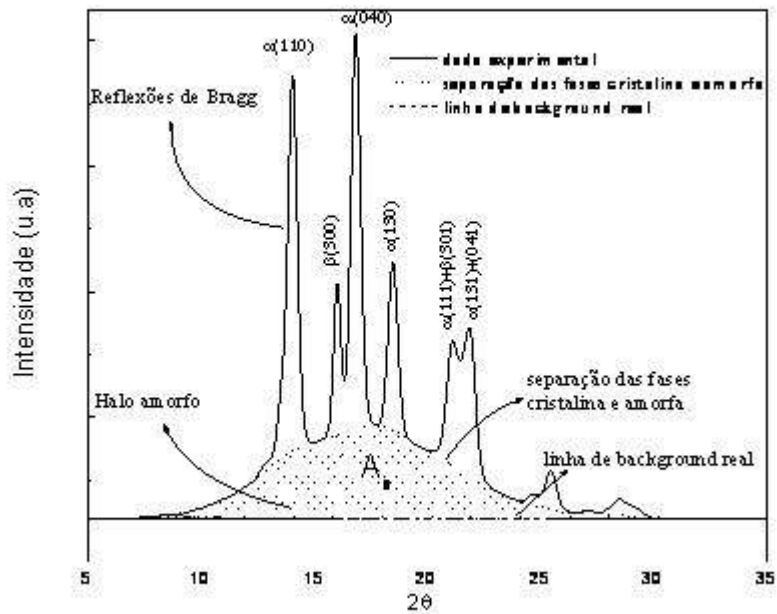


Figura 10 – Padrão de difração típico para o i-PP, mostrando a divisão entre as fases amorfa e cristalina do material [56].

Os difratogramas obtidos para todas as amostras foram normalizados, e então calculado o percentual de fração cristalina ( $X_c$ ) das blendas, a partir da Equação 3:

$$X_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \quad \text{Equação 3}$$

$X_c$  = percentual de material cristalino na blenda (%).

$A_c$  = área cristalina na blenda ( $\text{mm}^2$ ).

$A_a$  = área amorfa na blenda ( $\text{mm}^2$ ).

#### **3.4.4 Reologia em modo oscilatório**

Neste experimento foram utilizados corpos de prova obtidos a partir das amostras moldadas por compressão. As medidas foram obtidas dentro do regime viscoelástico linear [58], utilizando corpos de prova de 25 mm de diâmetro e 2 mm de espessura. O equipamento utilizado no ensaio foi o reômetro Anton Paar MCR 101, do LPOL da UCS. A varredura de frequência foi realizada de 100 a 0,1 Hz, temperatura de 190°, tensão de cisalhamento de 200 Pa, atmosfera de nitrogênio e geometria de placas paralelas.

#### **3.4.5 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

A análise de FTIR foi utilizada para observação de bandas relacionadas à argila, e também para detectar possíveis cargas de reforço originalmente contidas nos polímeros i-PP e EPDM. Para esses ensaios, foram utilizados corpos de prova obtidos por compressão. Após, foram conduzidas análises de transmitância com dos filmes no equipamento Nicolet iS10.

#### **3.4.6 Análise Termogravimétrica (TGA)**

A técnica de TGA foi utilizada para visualização da decomposição total das blendas e para verificação de possíveis pré-cargas contidas nos polímeros. O equipamento utilizado foi o Shimadzu TGA-50. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10° C·min<sup>-1</sup>, os testes foram obtidos sob fluxo de 50 mL de nitrogênio, na faixa de temperaturas entre 25° C e 820° C.

### 3.4.7 Calometria Diferencial de Varredura (DSC)

As análises de DSC foram utilizadas para obtenção da temperatura de fusão ( $T_m$ ), de entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ), além da temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e da entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ). O equipamento utilizado foi o Shimadzu DSC-60. A partir destes dados e do percentual de i-PP nas blendas, foram calculados o grau de cristalinidade  $X_c$  [59] da blenda utilizando a Equação 4. A taxa de aquecimento utilizada foi de  $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , os testes foram obtidos sob fluxo de 50 mL de nitrogênio, na faixa de temperaturas entre  $25^\circ \text{C}$  e  $225^\circ \text{C}$ .

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0 \cdot \Phi_m} \cdot 100 \quad \text{Equação 4}$$

$X_c$  = Percentual de cristalinidade na blenda (%).

$\Delta H_f$  = Entalpia de fusão do i-PP observada na análise de DSC (J/g).

$\Delta H_f^0$  = Entalpia de fusão padrão do i-PP obtida em tabelas (293 J/g [57]).

$\Phi_m$  = é a fração mássica de i-PP na blenda.

### 3.4.8 Espalhamento de Raios-X à Baixo Ângulo (SAXS)

As análises foram realizadas na linha de SAXS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas-SP.

Para as análises de SAXS nas amostras deformadas por compressão, foram usados os corpos de prova das amostras não deformadas e deformadas na prensa com as taxas de deformação 20, 40 e 100%. Para estas medidas, o tempo de exposição foi de 60 segundos, a distância entre o detector e a amostra foi de 1244 mm e o valor de  $\lambda=1,488 \text{ \AA}$ . Para

tratamento dos dados de SAXS foram utilizados os programas Fit2D e SASFit, de onde foram retirados os dados de intensidade,  $I$ , e espalhamento,  $q$ , para obtenção da correção de Lorentz  $I(q) \cdot q^2 \times q$ , para obtenção dos valores de  $q_{\text{máx}}$ , seguido da posterior análise do período longo lamelar  $L = 2\pi/q$  [12, Figura 11], bem como para verificação do ângulo de rotação lamelar  $\varphi$ , ângulo este que se refere ao ângulo formado pelas lamelas com o plano de análise. A rotação das lamelas após sofrer o esforço de estiramento ou compressão faz com que essas lamelas se desloquem e o ângulo  $\varphi$  se modifique (Figura 12). As medidas de SAXS foram realizadas na região central de cada amostra.

Para as amostras deformadas por tração o tempo de exposição foi de 300 segundos, a distância entre plano de detecção do SAXS e a amostra foi de 1446 mm e o valor de  $\lambda = 1,5300 \text{ \AA}$ . O tratamento de dados foi análogo ao utilizado para a deformação por compressão.

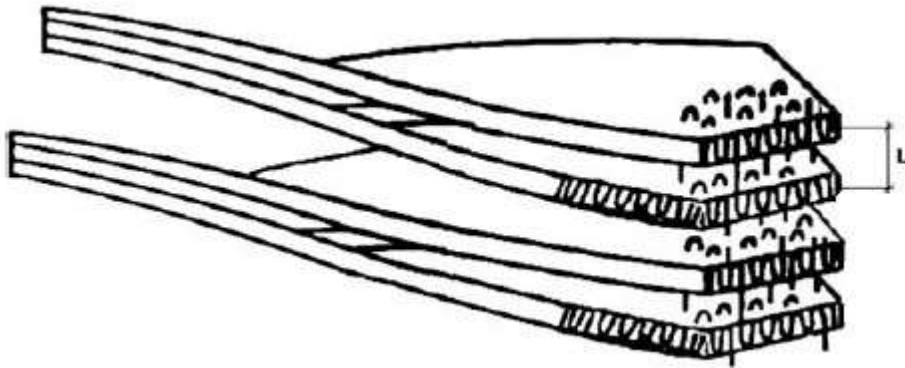


Figura 11 – Representação esquemática do período longo lamelar  $L$  [56].



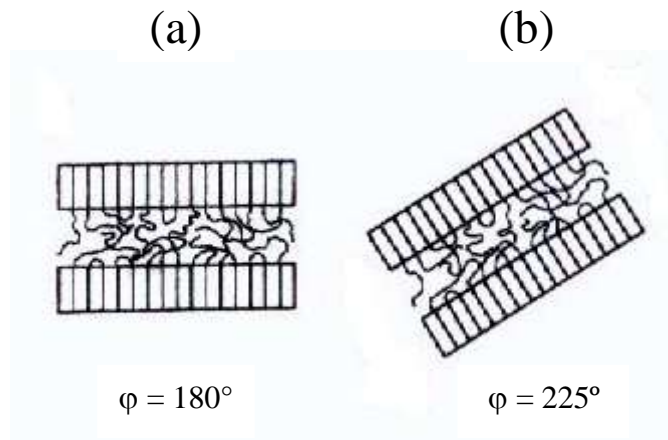


Figura 12 – Representação esquemática do ângulo de rotação lamelar  $\varphi$ : (a) lamela de material não deformado; (b) lamela de material após sofrer esforço de rotação proveniente da deformação [56].

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão discutidos os resultados das análises nas blendas de i-PP e EPDM (90, 75 e 60% em peso de i-PP), com e sem introdução de argila nano Cloisite 15A (1, 2 e 4 phr), bem como dos polímeros puros, utilizados neste trabalho. Para facilitar a descrição dos resultados referentes às blendas estudadas, utilizaremos os códigos PP 60, PP 75 e PP 90 para as blendas com 60%, 75% e 90% em peso de i-PP, respectivamente. Os resultados foram organizados em seções, de acordo com as diferentes técnicas e métodos utilizados.

### 4.1 Difração de Raios X de Alto Ângulo (DRX)

Na Figura 13a, podemos observar os difratogramas para as amostras de i-PP e EPDM puros, onde observamos as reflexões de Bragg do i-PP e o halo amorfo do EPDM. Foi verificado a partir dos difratogramas das blendas de PP 60, PP 75 e PP 90 (Figuras 13b-d), a presença das reflexões do i-PP, porém com menor intensidade em relação às observadas no difratograma do i-PP puro, o que ocorreu devido à ação do halo amorfo do EPDM nessas reflexões. Observou-se que nos difratogramas das blendas, houve deslocamento do primeiro pico cristalino da argila para valores de  $\theta$  menores, em relação a todas as blendas, o que indica intercalação da argila com o polímero. Ainda verificou-se que o segundo pico da argila desapareceu nas blendas, o que demonstra que houve algum esfoliamento a argila na blenda [19, 60]. Visualiza-se o deslocamento do primeiro pico da argila com mais detalhes na Figura 14, referente a uma amostra representativa (no caso o PP 75, com 0 e 2 phr de argila), onde observa-se, em destaque na região  $2\theta$  entre  $1-5^\circ$  para esta blenda, o deslocamento das reflexões de Bragg da argila em relação às blendas (de  $2,75^\circ$  para  $2,30^\circ$ ).

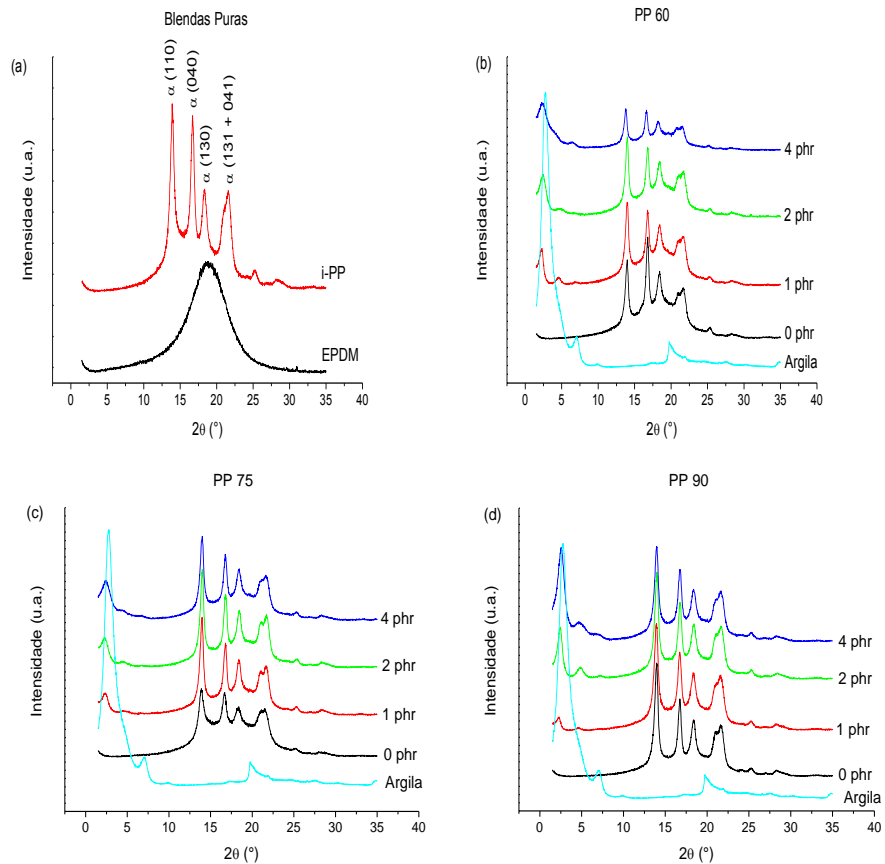


Figura 13 – Difratoogramas: (a) do i-PP e EPDM Puros e das blendas (b) PP 60, (c) PP 75, (d) PP 90.

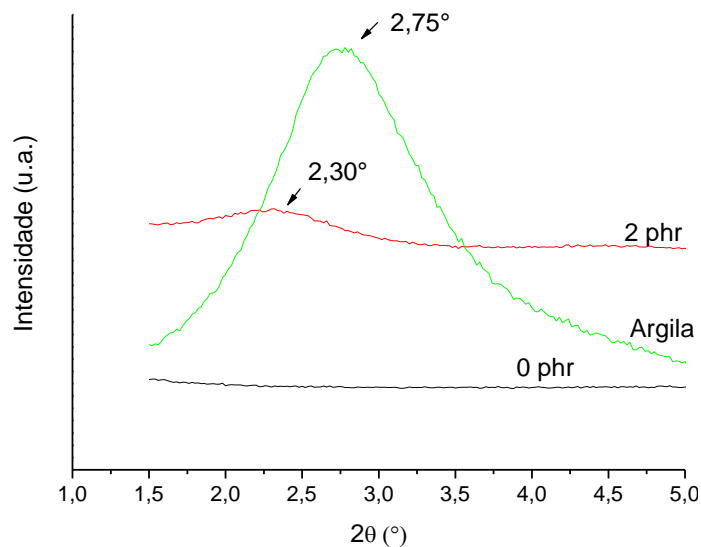


Figura 14 – Ampliação da região 1-5° para os difratogramas da blenda PP 75, com 0 e 2 phr de argila e da argila C15A.

Os difratogramas de DRX das amostras deformadas por compressão com 50, 100 e 1000 MPa, para o i-PP e EPDM puros e para as blendas PP 60, PP 75 e PP 90, são apresentados nas Figuras 15, 16, 17 e 18, onde verificou-se uma mudança na estrutura cristalina do material. A diferença de intensidade dos picos característicos do i-PP na blenda, verificada entre o difratograma do material não deformado e dos deformados, indica que existe uma diminuição na ordem de longo alcance com o aumento da deformação do material, independente do percentual de i-PP presente na formulação.

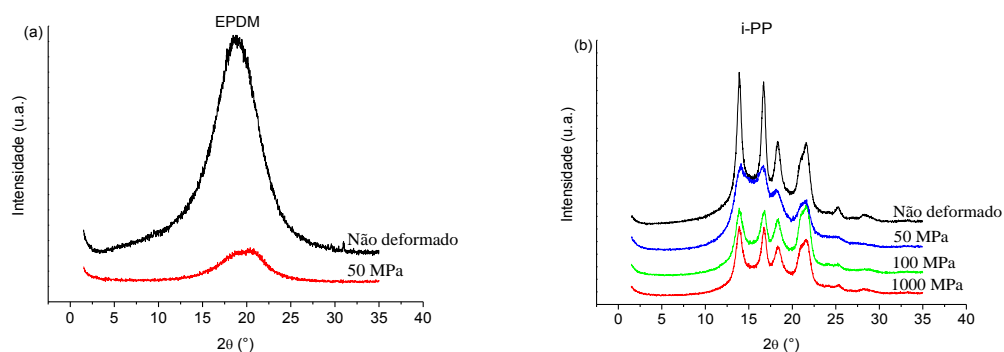
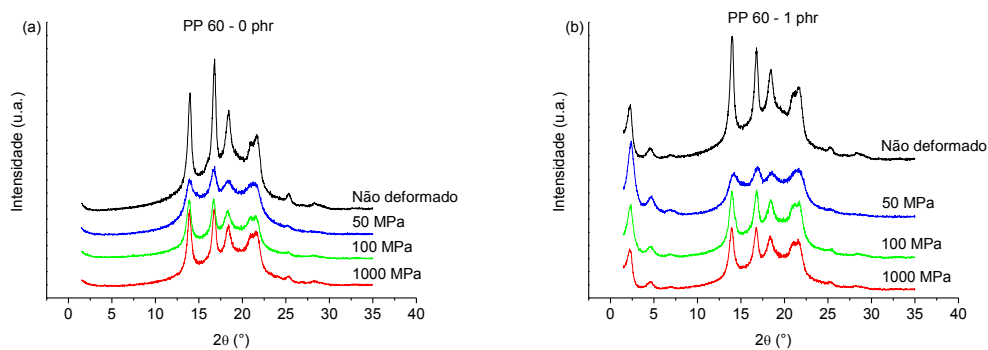


Figura 15- Difratogramas dos polímeros puros: (a) EPDM não deformado e deformado com pressão de 50 MPa, (b) i-PP não deformado e deformados com pressões de 50, 100 e 1000 MPa.



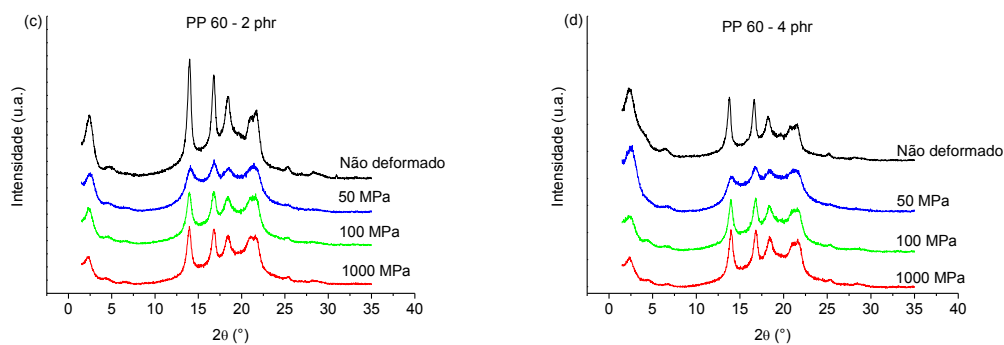


Figura 16 - Difratomogramas da amostras de PP 60: (a) 0 phr, (b) 1 phr, (c) 2 phr, (d) 4 phr de argila não deformadas e deformadas com pressões de 50, 100 e 1000 MPa.

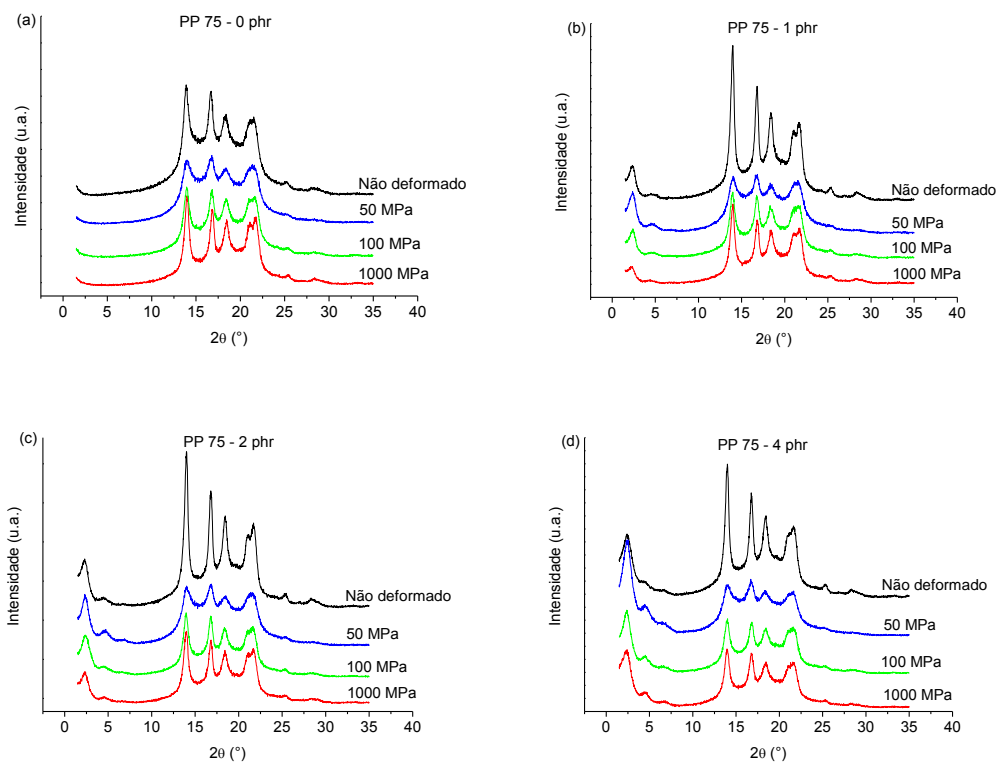


Figura 17- Difratomogramas da amostras de PP 75: (a) 0 phr, (b) 1 phr, (c) 2 phr, (d) 4 phr de argila não deformadas e deformadas com pressões de 50, 100 e 1000 MPa.

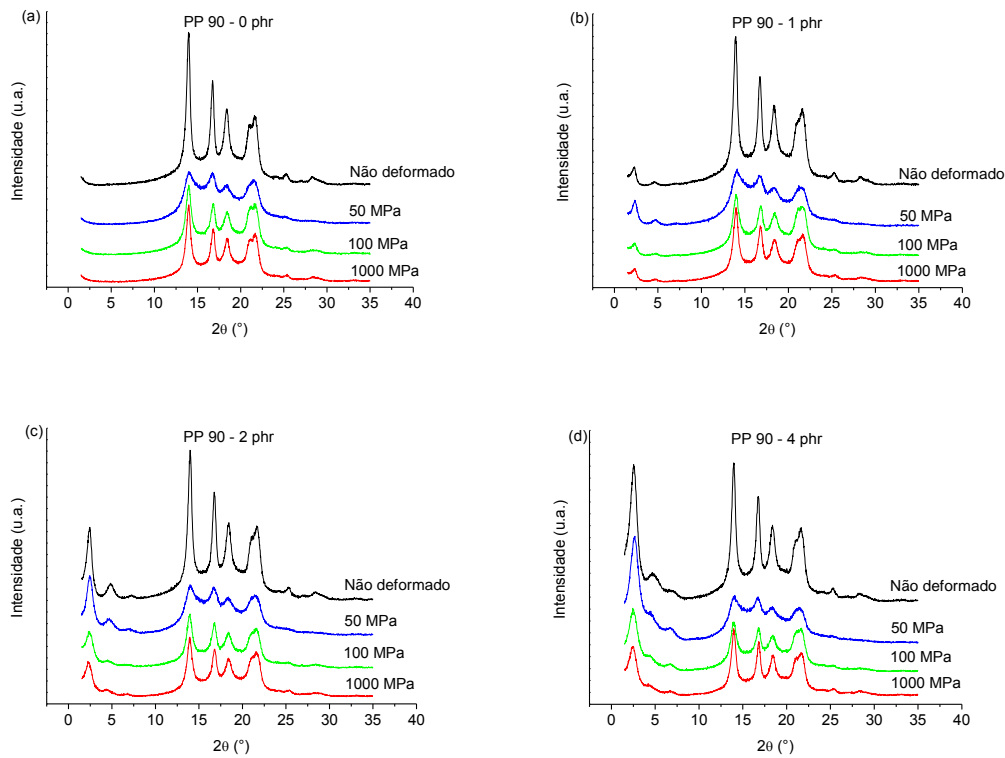


Figura 18 - Difratomogramas das amostras de PP 90: (a) 0 phr, (b) 1 phr, (c) 2 phr, (d) 4 phr de argila não deformadas e deformadas com pressões de 50, 100 e 1000 MPa.

A seguir nas Figuras 19 a 21, são apresentados os difratogramas das amostras deformadas por tração. Similar ao que foi verificado nas amostras deformadas por compressão, uma diferença de intensidade nos picos característicos do i-PP foi observada, para os três tipos de blendas.

Entretanto, a diminuição na intensidade pela deformação por tração foi muito maior. Este comportamento pode ser explicado devido à ocorrência do fenômeno de microestrangulamentos [61], que é a fragmentação das lamelas em blocos de cristalitos

menores, comum em polímeros semi-cristalinos, quando submetidos à deformação uniaxial. Este processo induz uma orientação preferencial na amostra, que provoca a diferença de intensidade nos picos característicos observados. O que pode ser verificado pela relação das intensidades (xxx) e (yyy).

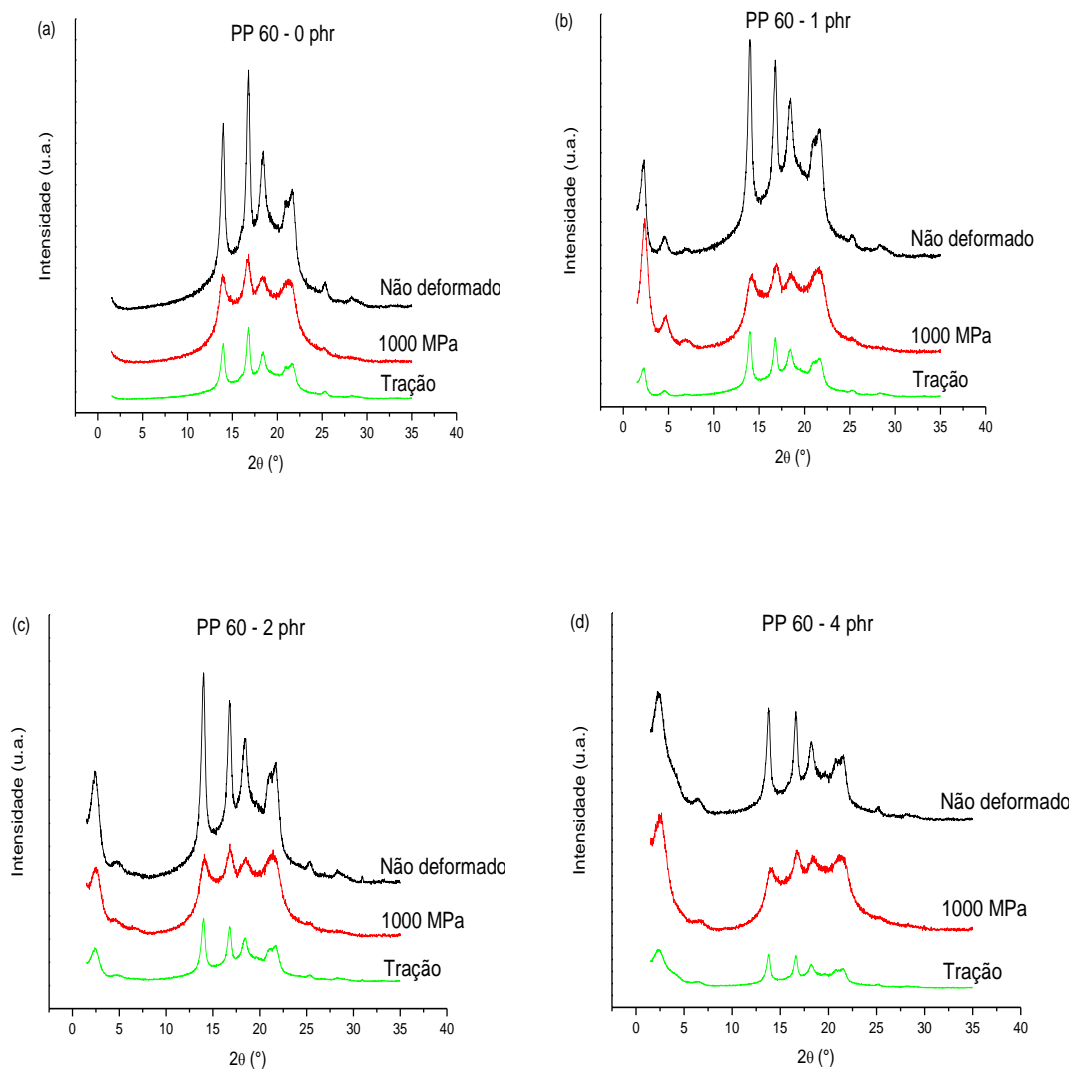


Figura 19 - Difratogramas da amostras de PP 60: (a) 0 phr, (b) 1 phr, (c) 2 phr, (d) 4 phr de argila não deformadas e deformadas com pressão de 1000 MPa e por tração.

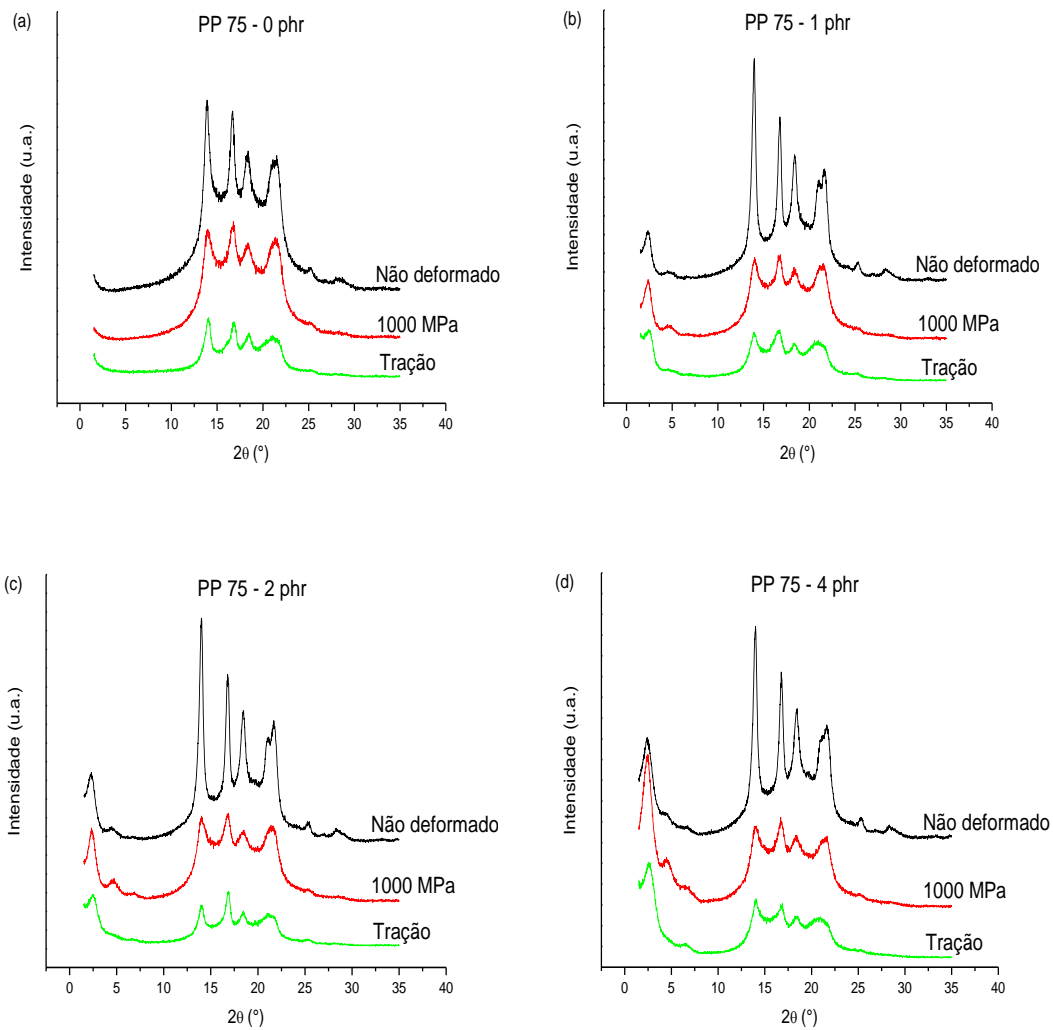


Figura 20 - Difratoogramas da amostras de PP 75: (a) 0 phr argila, (b) 1 phr argila, (c) 2 phr argila, (d) 4 phr argila não deformadas e deformadas com pressão de 1000 MPa e por tração.



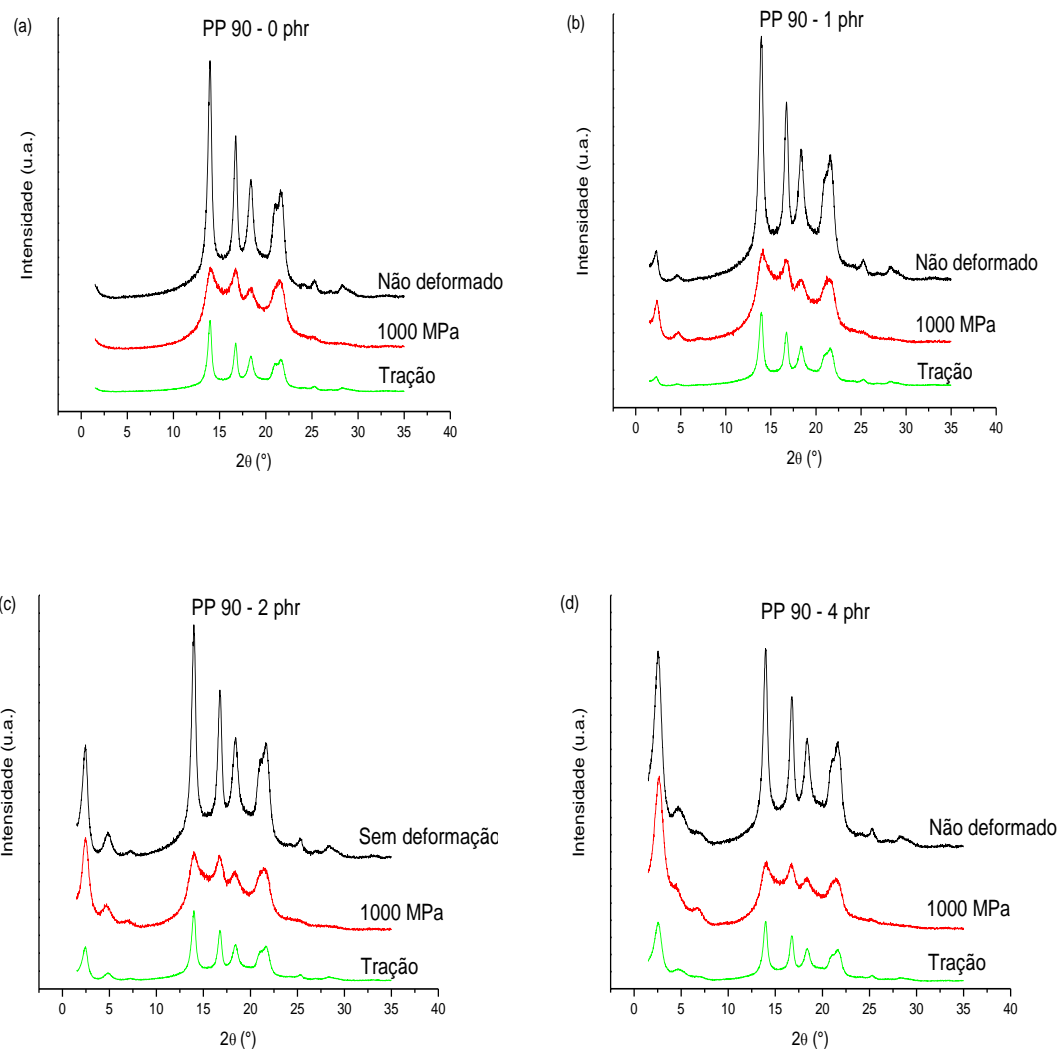


Figura 21 - Difratomogramas da amostras de PP 60: (a) 0 phr, (b) 1 phr, (c) 2 phr, (d) 4 phr de argila não deformadas e deformadas com pressão de 1000 MPa e por tração.

Para observar o grau de cristalinidade das amostras deformadas e não deformadas, foi calculado o grau de cristalinidade aparente do material a partir dos difratogramas, com o auxílio da Equação 3. Os percentuais de  $X_c$  para o i-PP Puro e para as blendas PP 60, PP 75 e PP 90 deformadas por compressão estão demonstrados na Tabela 1. Observa-se que a

cristalinidade diminui com o aumento da pressão de deformação utilizada, para todas as blendas de i-PP e EPDM e também para o i-PP puro, o que indica que a deformação por compressão provoca uma amorfização aparente. Neste caso, não podemos afirmar que houve amorfização total, visto que não foi realizado difração de raios-X nos eixos “x” e “y”. Podemos sugerir uma provável quebra de domínios cristalinos no material, provocada pelos mecanismos de cisalhamento e rotação que ocorrem durante a deformação [48-52]. Também foi observado que a cristalinidade diminui com o decréscimo do percentual de i-PP na composição da blenda, pois isso acarreta um aumento de fase amorfa na blenda, sendo o EPDM um material mais amorfo.

Tabela 1 – Valores de Xc para as blendas deformadas por compressão.

Xc (%) ± 1	Sem Deformação				Deformação 50 MPa				Deformação 100 MPa				Deformação 1000 MPa			
	0*	1*	2*	4*	0*	1*	2*	4*	0*	1*	2*	4*	0*	1*	2*	4*
<b>i-PP</b>	54	-	-	-	47	-	-	-	43	-	-	-	32	-	-	-
<b>PP 60</b>	33	32	21	29	31	28	30	28	27	27	28	27	19	21	19	19
<b>PP 75</b>	42	40	37	38	39	36	35	35	33	31	30	29	25	24	21	20
<b>PP 90</b>	46	43	42	40	43	41	41	39	37	35	34	31	28	26	25	22

Foi calculado também o percentual de cristalinidade Xc para as blendas deformadas por tração, os resultados são observados na Tabela 2. Alterações significativas na cristalinidade do material não foram observadas para este modo de deformação, ou seja, os compósitos, apesar de terem apresentado diminuição na sua intensidade de pico no difratograma, foram capazes de manter o seu percentual de cristalinidade inicial. Isso também pode ser justificado pela ocorrência dos microestrangulamentos, pois os blocos de cristalitos menores formados garantem a formação de micro-regiões cristalinas altamente orientadas no material deformado [61], diferente do que foi observado no modo de

deformação por compressão, onde os fenômenos de cisalhamento e rotação provocaram uma diminuição no grau de cristalinidade das blendas.

Tabela 2 – Valores de Xc para as blendas deformadas por tração.

Xc (%) ± 1	Sem Deformação				Deformada por Tração			
	0*	1*	2*	4*	0*	1*	2*	4*
<b>PP 60</b>	33	32	31	29	32	30	32	28
<b>PP 75</b>	42	40	37	38	41	39	36	37
<b>PP 90</b>	46	43	42	40	44	42	43	40

\*phr de argila

#### 4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias de MEV apresentadas na Figura 22a-d são referentes à blenda PP 75. Nestas imagens, após adição de argila, verifica-se a variação da morfologia da blenda, como consequência da intercalação entre a blenda e a argila, já demonstrada nas análises de DRX. Para confirmar a dispersão da argila na blenda, foi realizado o mapeamento de silício (Si, um dos elementos presente na argila) nas blendas, conforme podemos observar na Figura 23, no mapeamento da blenda PP 75 com 2 phr de argila. A partir do mapeamento foi verificada uma uniformidade dos pontos de Si, o que indica que a argila está dispersa na matriz polimérica de maneira homogênea, quando observado em escala micrométrica.

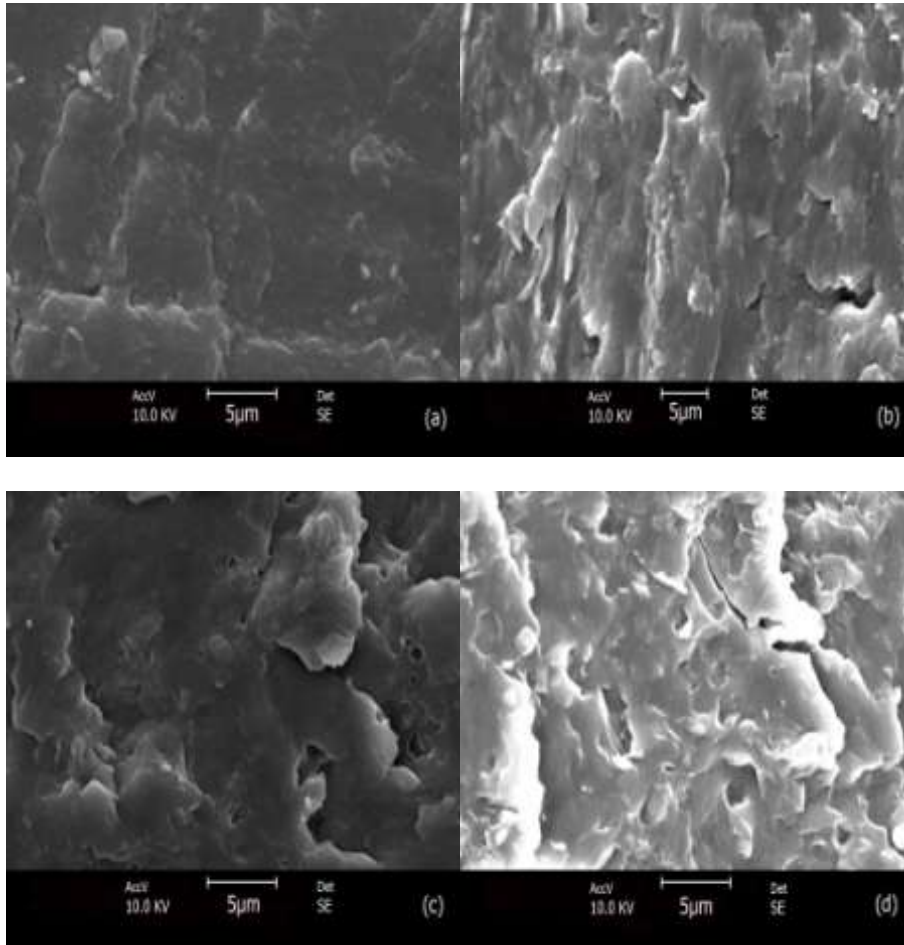


Figura 22 – Imagens de MEV para a blenda PP 75: (a) 0 phr, (b) 1 phr, (c) 2 phr, (d) 4 phr de argila.

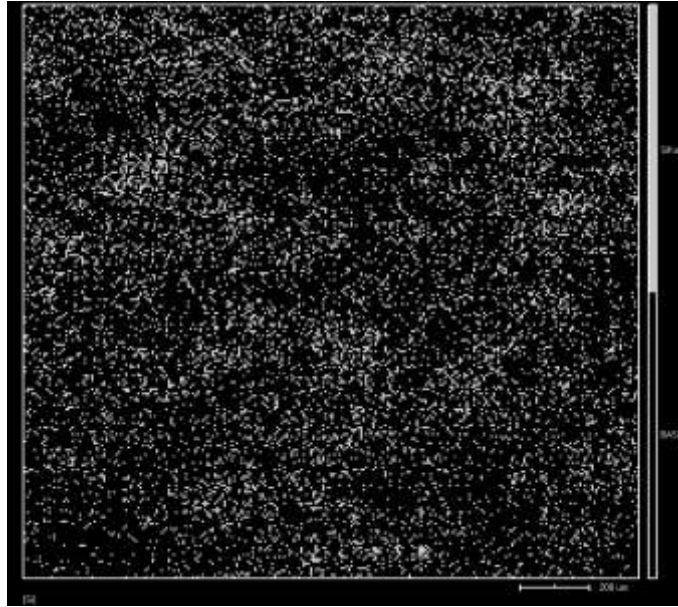
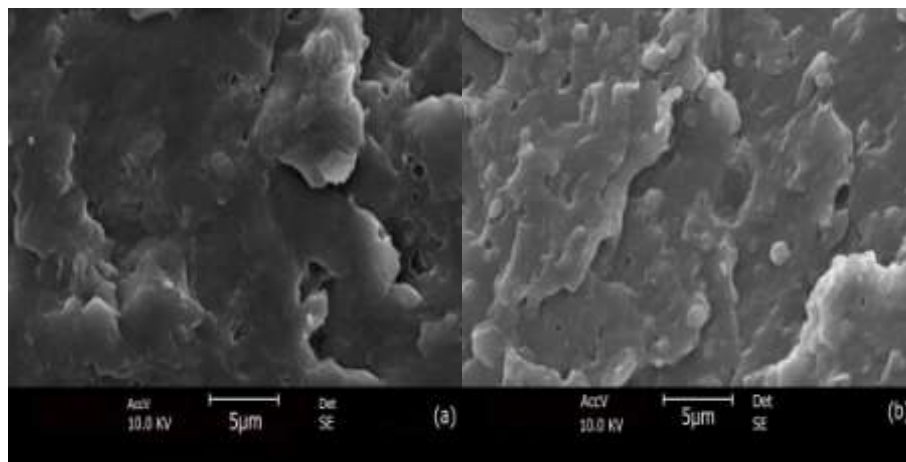


Figura 23 – Mapeamento da distribuição do silício para a blenda PP 75 com 2 phr de argila.

Na Figura 24a-e podemos verificar a micrografia das blendas deformadas, referentes ao compósito PP 75 com 2 phr de argila. Neste caso, a deformação uniaxial provocou uma mudança na textura do material.



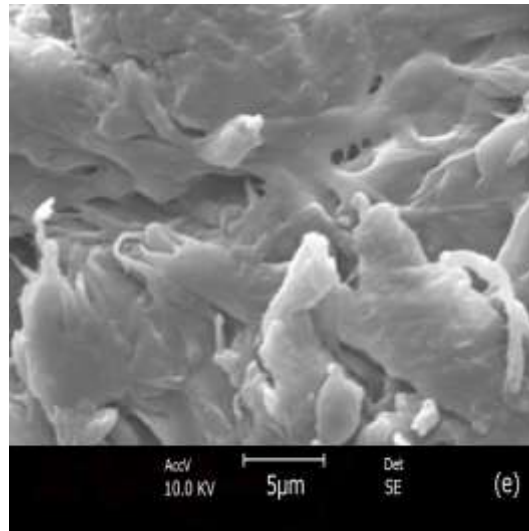
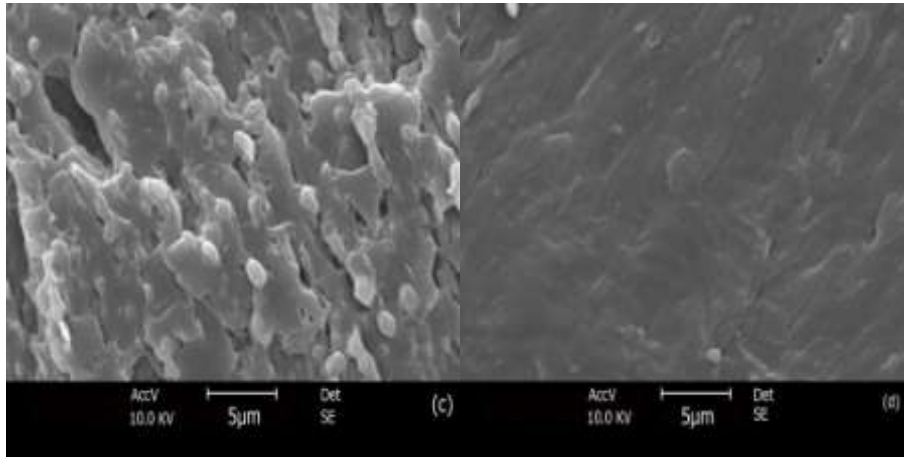


Figura 24 – Imagens de MEV para a blenda PP 75 com 2 phr de argila (a) sem deformação e deformadas com: (b) 50 MPa, (c) 100 MPa, (d) 1000 MPa, (e) por tração.

### 4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens de MET demonstradas na Figura 25a-c são referentes à blenda PP 75. Nestas imagens comprovou-se a intercalação entre a argila e a blenda, bem como foram

observados pontos de aglomeração da argila na blenda (tactóides) [47], principalmente nas amostras com mais argila.

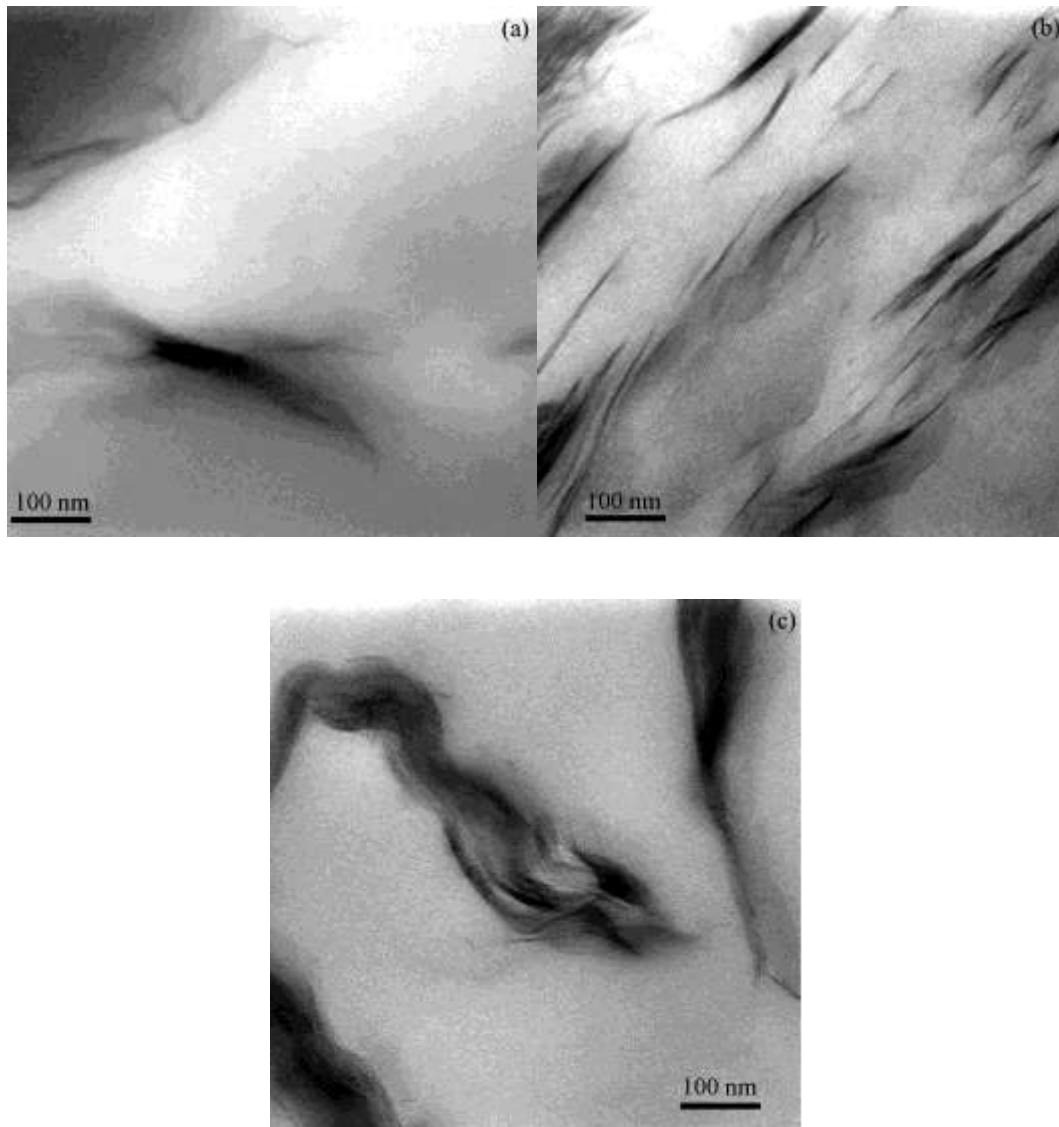


Figura 25 – Imagens de MET para a blenda PP 75 com: (a) 1 phr, (b) 2 phr, (c) 4 phr de argila.

Na Figura 26a e 26b, verifica-se a morfologia das blendas deformadas, referentes ao compósito PP 75 com 2 phr de argila, deformado por compressão a 1000 MPa e por tração. Verificou-se que a deformação diminuiu a quantidade de tactóides na blenda, principalmente na deformação por tração, onde nota-se a argila bem intercalada na blenda.

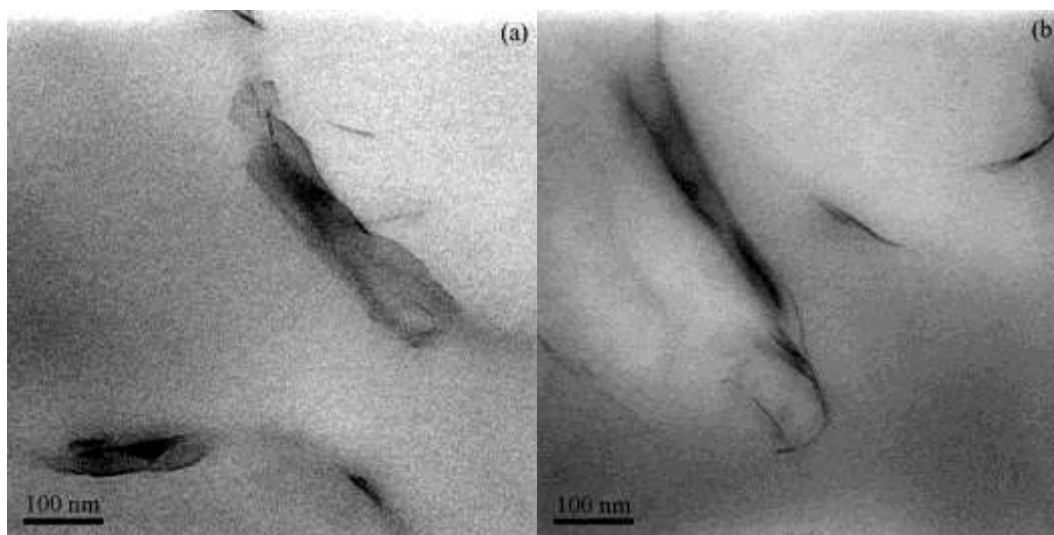


Figura 26 – Imagens de MEV para a blenda PP 75 com 2 phr de argila e deformadas: (a) por compressão com 1000 MPa, (b) por tração.

#### 4.4 Espalhamento de Raios X à Baixo Ângulo (SAXS)

Na Figura 27a-e, observam-se os perfis de espalhamento de SAXS das blendas, PP 60, PP 75 e PP 90, não deformadas e sem a presença de argila, bem como dos polímeros puros i-PP e EPDM. Como podemos observar, os espalhamentos dos polímeros puros são anisotrópicos, enquanto os espalhamentos das blendas são isotrópicos.



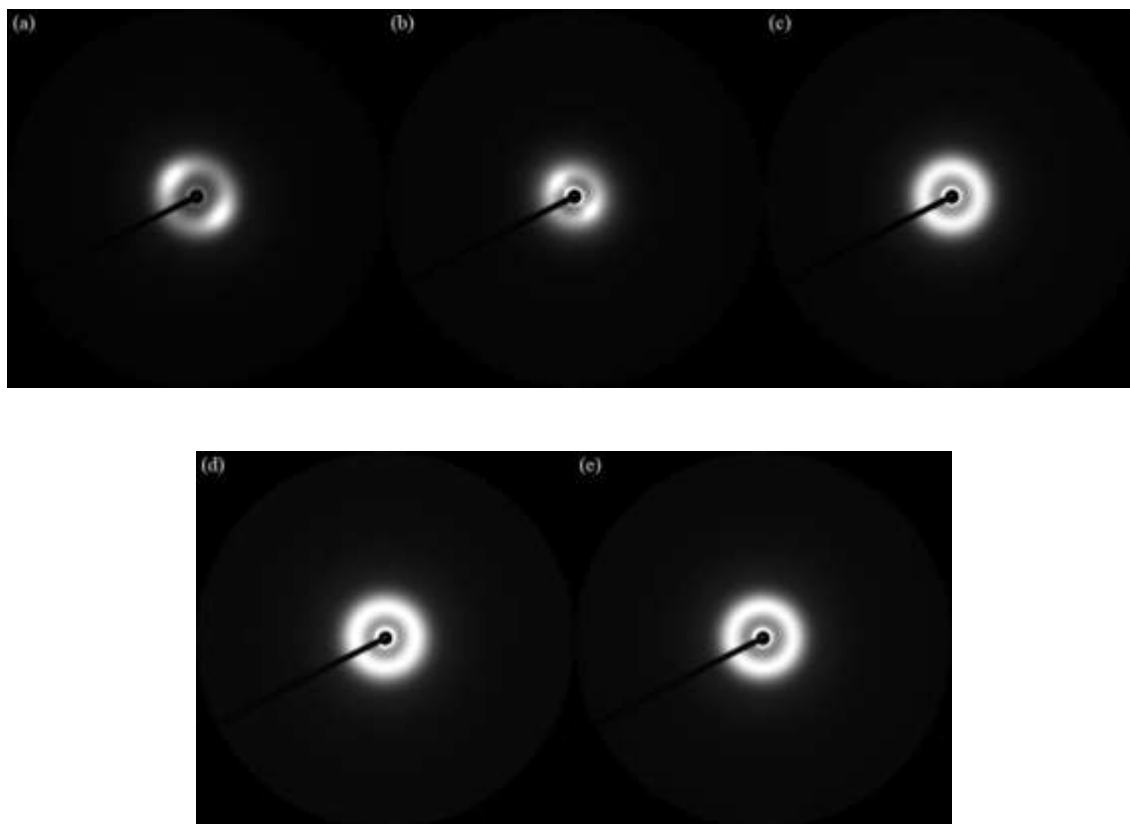


Figura 27 – Perfis de espalhamento das medidas de SAXS para: (a) i-PP, (b) EPDM; e para as blendas sem argila (c) PP 60, (d) PP 75, (e) PP 90.

Na Figura 28a-d, verifica-se a influência do acréscimo de argila nos perfis de espalhamento, para a blenda PP 75. Embora a blenda com 1 phr (Figura 28b) tenha mostrado ainda um perfil de espalhamento isotrópico semelhante a do PP 75 sem argila (Figura 28a), podemos observar que o perfil muda para anisotrópico com adição de mais argila, nas blendas com 2 phr (Figura 28c) e 4 phr (Figura 28d). A argila provoca ainda uma diminuição na intensidade de luz do espalhamento, pois ela age de forma a atenuar o espalhamento.

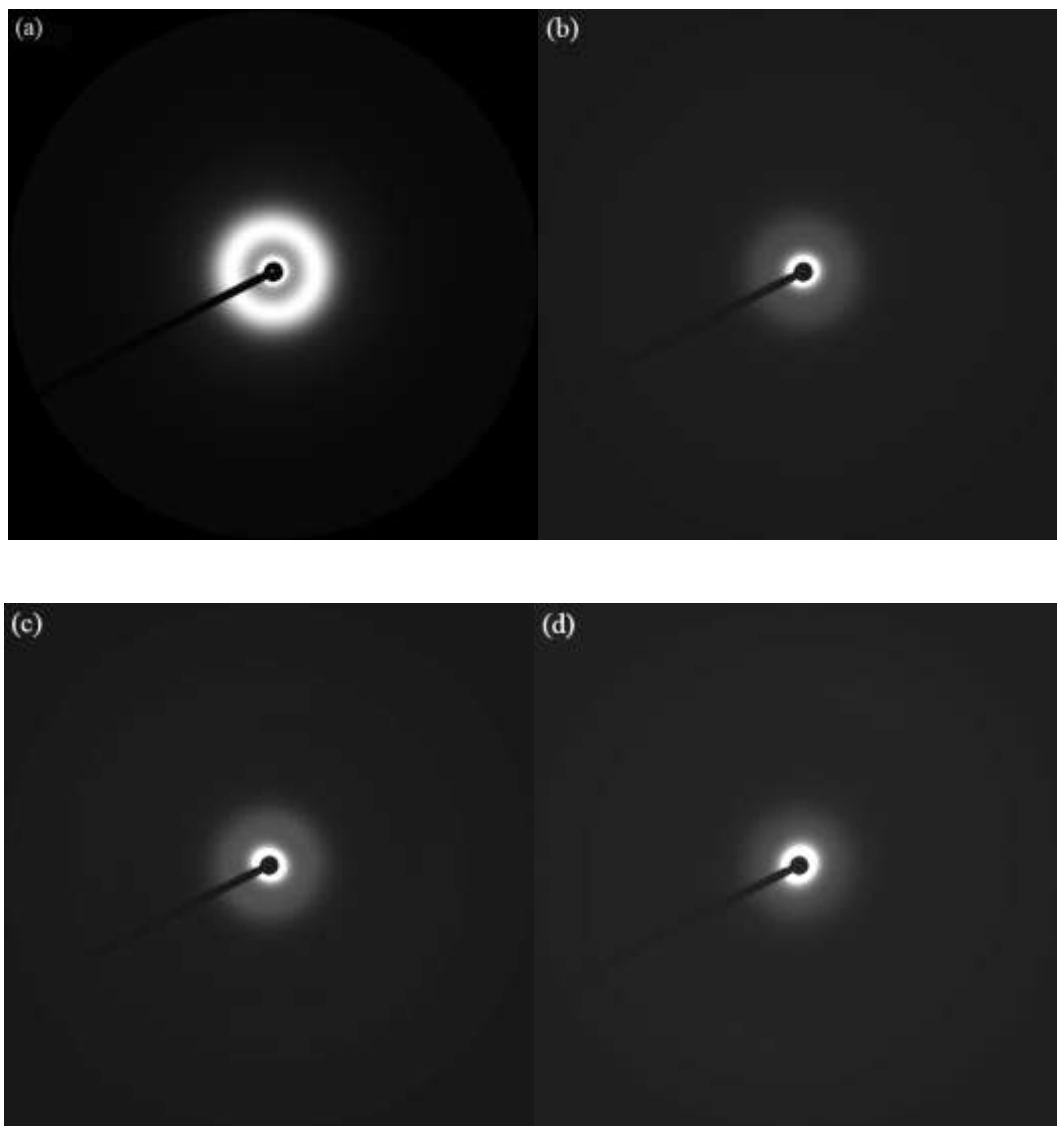


Figura 28 – Perfis de espalhamento das medidas de SAXS para a blenda PP 75: (a) 0 phr, (b) 1 phr (c) 2 phr, (d) 4 phr de argila.

Já na Figura 29a-d, podemos observar a blenda PP 75 com 2 phr de argila, sem deformação e deformadas por compressão com 50, 100 e 1000 MPa, enquanto na Figura 29e é observada a mesma blenda deformada por tração. Verificou-se que a deformação, tanto por compressão como por tração, tornou a blenda anisotrópica, isto é mais evidente na deformação por compressão com 1000 MPa e na deformação por tração.

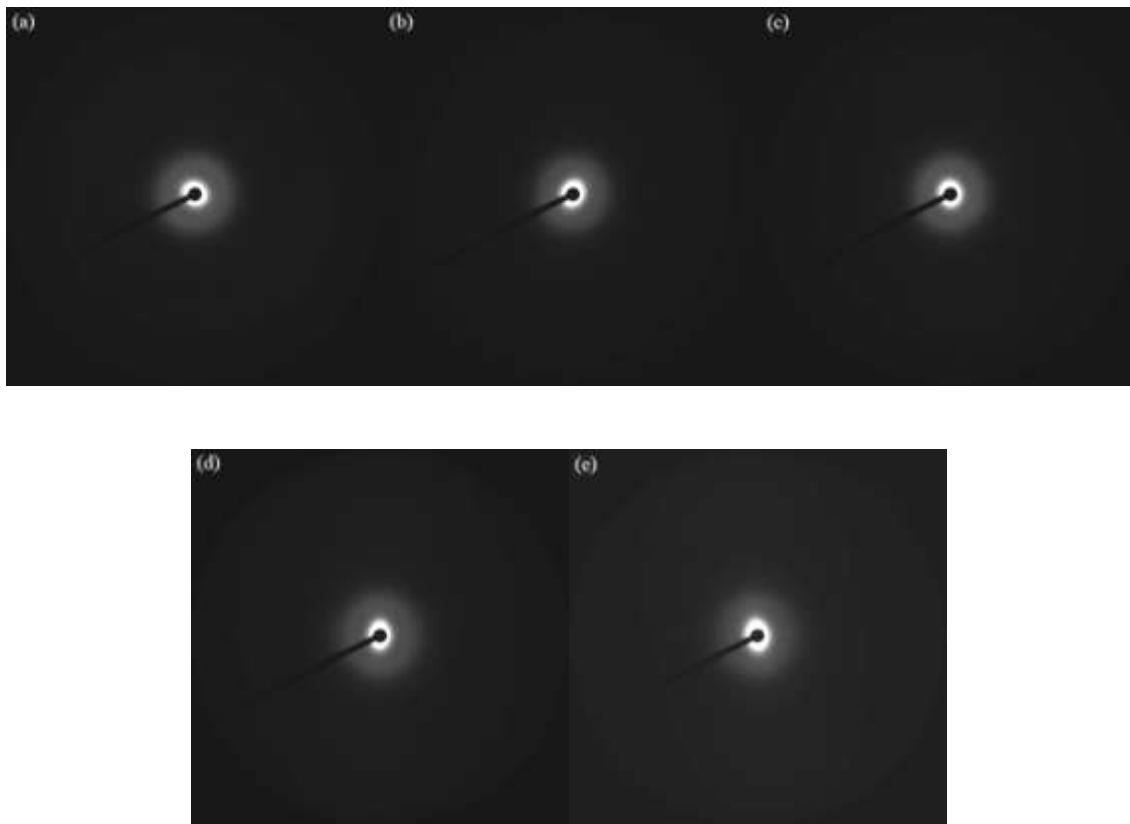


Figura 29 – Perfis de espalhamento das medidas de SAXS para a blenda PP 75 2 phr de argila: (a) sem deformação; deformada por compressão de (b) 50 MPa, (c) 100 MPa, (d) 1000 MPa; (e) deformada por tração.

Na Figura 30a-c, encontram-se os gráficos das análises de SAXS, obtidos para a blenda com 2 phr de C15A, não deformada e deformada por compressão com 1000 MPa, onde observam-se os valores de  $q_{\text{máx}}$  para o polímero, representado por  $q_{\text{pol}}$ , referente ao ponto de máximo do pico do i-PP na blenda, e para a argila, representado por  $q_{\text{arg}}$ , referente ao ponto de máximo do pico da C15A na blenda. A partir dos valores de  $q_{\text{pol}}$  e  $q_{\text{arg}}$ , foram obtidos o período longo lamelar,  $L$  [46], além dos valores dos ângulos de espalhamento relativo à posição lamelar. Esta análise nos permite verificar a distribuição angular das lamelas para um dado ângulo de espalhamento,  $\varphi$ , a partir do  $q_{\text{máx}}$  observado.

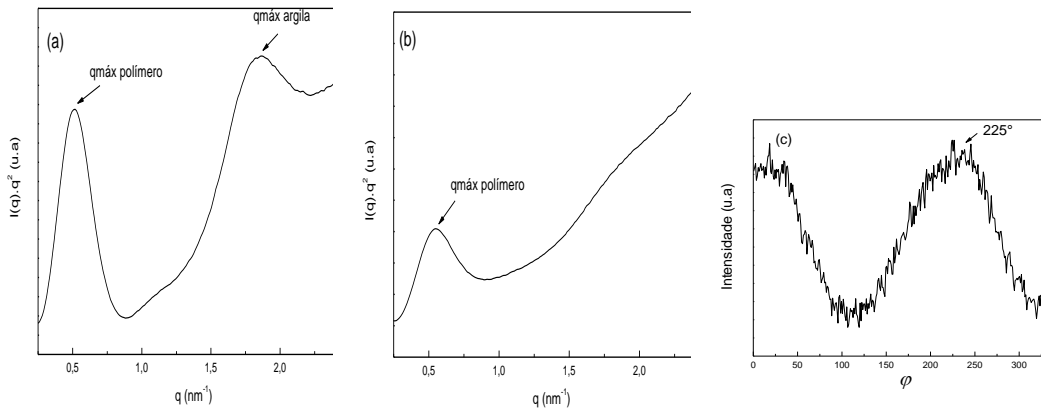


Figura 30 – Gráficos de SAXS para a blenda PP 75 com 2 phr de argila (a) não deformada; (b) deformada sob pressão de 1000 MPa; (c) em destaque valor do ângulo de espalhamento  $\phi_{\text{pol}}$  relativo ao  $q_{\text{máx}}$  da Figura (a).

Para melhor compreender o mecanismo de deformação, analisaremos esses valores de período longo lamelar ( $L$ ) e ângulo de espalhamento ( $\phi$ ), para o polímero e para a argila, tanto nos polímeros puros, quanto nos compósitos. Chamaremos de  $L_{\text{pol}}$ , o valor correspondente a distância entre dois centros espalhadores do polímero, e de  $L_{\text{arg}}$ , o valor correspondente a distância entre dois centros espalhadores da argila. Também convencionamos que o  $\phi_{\text{pol}}$ , se refere ao ângulo de rotação das lamelas do polímero no compósito, enquanto o  $\phi_{\text{arg}}$ , correspondente ao ângulo de rotação das lamelas da argila no compósito.

Observa-se pela Tabela 3, que o  $L_{\text{pol}}$  para o EPDM é maior que para o i-PP, pois no EPDM existe um percentual menor de etileno (53,6%), portanto é um material mais amorfo que o i-PP, que é semi-cristalino, tendo o EPDM centros espalhadores mais espaçados um em relação ao outro. Além disso, observou-se que o ângulo de rotação  $\phi_{\text{pol}}$  aumentou com a deformação nos polímeros, esse aumento é ocasionado pela pressão de deformação, que

faz com que as lamelas rotacionem em relação ao seu eixo inicial, visto que a amostra é deformada com auxílio de uma câmara, como demonstrado na Figura 7. Neste caso, durante a deformação, o eixo “x” fica limitado pelas paredes da câmara e o fluxo de deformação ocorre somente no eixo “y”, o que provoca a rotação das lamelas, devido à limitação pela parede da câmara no eixo “x”. Para o EPDM está representada apenas a deformação de 50 MPa, pois o material já se apresentou em sua deformação máxima com essa compressão.

Tabela 3 - Período longo lamelar  $L_{pol}$  e ângulo de rotação lamelar  $\phi_{pol}$  para o i-PP e o EPDM.

	Sem Deformação		Deformação 50 MPa		Deformação 100 MPa		Deformação 1000 MPa	
	i-PP	EPDM	i-PP	EPDM	i-PP	EPDM	i-PP	EPDM
<b><math>L_{pol}</math> (nm)</b> $\pm 0,02$	12,31	15,32	12,31	13,65	11,21	-	12,08	-
<b><math>\phi_{pol}</math> (°)</b> $\pm 5$	250	240	270	305	290	-	315	-

Verificou-se, na Tabela 4, referente às blendas não deformadas, que o  $L_{pol}$ , para as blendas com PP 75 e PP 90, aumentou com a introdução de argila no material na quantidade de 1 phr de argila, enquanto os compósitos com 2 e 4 phr de argila, mantiveram esse valor de  $L_{pol}$  constante, devido provavelmente a aglomerados de argila que geralmente se formam em compósitos com maior quantidade de carga [47], diminuindo o espaço e a mobilidade dentro das moléculas. Já com relação à blenda com PP 60, ocorreu diminuição no  $L_{pol}$  com a introdução da argila, devido à maior quantidade de EPDM, o que torna o material mais amorfo e com menores espaços para a intercalação da argila, o que provavelmente favoreceu também a ocorrência de aglomerados de argila na blenda. Observa-se que o  $L_{arg}$  praticamente não sofreu alteração para os compósitos não

deformados PP 75 e PP 90, enquanto que no compósito PP 60, houve redução no Larg com a adição de maior quantidade de argila, devido também ao fato do compósito em questão ter uma maior quantidade de EPDM.

Tabela 4 - Período longo lamelar (Lpol e Larg) para as blendas não deformadas.

	PP 60				PP 75				PP 90			
	0*	1*	2*	4*	0*	1*	2*	4*	0*	1*	2*	4*
<b>Lpol (nm)</b> ± 0,02	12,08	11,63	11,42	11,42	11,85	12,08	12,31	12,08	11,72	11,68	11,51	11,38
<b>Larg (nm)</b> ± 0,02	-	3,67	3,29	3,24	-	3,41	3,39	3,32	-	3,39	3,27	3,31

\*phr de argila.

Verificou-se, na Tabela 5, que referente ao compósito PP 60, com relação à deformação uniaxial por compressão, o valor de Lpol tende a aumentar para as blendas deformadas com 50 MPa, para após sofrer decréscimo com as deformações maiores de 100 e 1000 MPa. Observa-se ainda, que a deformação por compressão tende a diminuir o período longo da argila (Larg), provocando inclusive o desaparecimento da reflexão da argila para as amostras que sofreram deformação com pressão de 1000 MPa, o qual se deve em parte a diminuição de cristalinidade com a deformação por compressão, o que já foi evidenciado através dos cálculos de Xc dos difratogramas das amostras deformadas, mas também devido a rotação das lamelas do material, que será comentada a seguir.

Estas tendências de comportamento em relação à deformação por compressão, discutidas de Lpol e Larg do PP 60, são observadas também para as blendas com menor quantidade de EPDM no sistema, PP 75 e PP 90, destacadas também na Tabela 5.

Tabela 5 - Período longo lamelar (Lpol e Larg) para as blendas deformadas por compressão.

	Sem Deformação				Deformação 50 MPa				Deformação 100 MPa				Deformação 1000 MPa			
	0*	1*	2*	4*	0*	1*	2*	4*	0*	1*	2*	4*	0*	1*	2*	4*
<b>PP 60</b>																
<b>Lpol (nm)</b> ± 0,02	12,08	11,63	11,42	11,42	12,56	12,08	12,31	11,85	12,31	11,63	11,85	11,63	11,02	10,83	11,42	11,02
<b>Larg (nm)</b> ± 0,02	-	3,67	3,29	3,24	-	3,59	3,53	3,21	-	3,27	3,41	3,08	-	-	-	-
<b>PP 75</b>																
<b>Lpol (nm)</b> ± 0,02	11,85	12,08	12,31	12,08	13,08	12,56	12,82	12,31	12,56	12,22	12,08	12,04	11,63	11,42	11,61	11,37
<b>Larg (nm)</b> ± 0,02	-	3,41	3,39	3,32	-	3,29	3,22	3,24	-	3,21	3,19	3,12	-	-	-	-
<b>PP 90</b>																
<b>Lpol (nm)</b> ± 0,02	11,72	11,68	11,51	11,38	13,08	12,56	12,82	12,31	12,56	12,22	12,08	12,04	11,63	11,42	11,61	11,37
<b>Larg (nm)</b> ± 0,02	-	3,39	3,27	3,31	-	3,26	3,15	3,09	-	3,17	3,13	3,06	-	-	-	-

\*phr de argila.

Com relação aos valores dos ângulos de rotação lamelar ( $\phi$ ) para as blendas, observou-se na Tabela 6, que com referência à blenda PP 60, a rotação aumenta com a deformação, principalmente os valores dos ângulos  $\phi_{arg}$ , o que explica o fato do pico da argila desaparecer após a deformação com 1000 MPa das blendas, pois o aumento em mais de 90° da  $\phi_{arg}$  que aconteceu com a aplicação dessa taxa de deformação, possibilitando as lamelas a se deslocarem do plano xy (plano original, onde estava disposta a amostra na prensa, que corresponde ao eixo z).

Observa-se ainda que com o acréscimo de argila, há um aumento do  $\phi_{pol}$ . Entretanto é importante destacar que com a adição de 4phr de argila o polímero estabiliza,

não sendo mais observado grande variação na diferença dos ângulos  $\varphi_{pol}$  da blenda com 2 phr para a blenda com 4 phr, devido a formação de tactóides, que restringem o espaço e a mobilidade nas moléculas [47], o qual foi confirmado nas imagens de MET.

Conforme já discutido, o  $L_{pol}$  tende a diminuir com o aumento da deformação por compressão, ou seja, torna o espaçamento entre as lamelas do polímero menor, justificando o fato de o ângulo de rotação  $\varphi_{pol}$  praticamente não se alterar para as amostras deformadas, mesmo com a adição de argila. Já o ângulo  $\varphi_{arg}$  das amostras deformadas segue a tendência das amostras não deformadas e aumenta com a introdução de argila.

É importante destacar que existe uma tendência de distanciamento entre as lamelas da argila e do polímero, com relação ao seu ângulo de rotação com a introdução de argila, mas a deformação provoca a rotação das lamelas da argila e do polímero e isso fez com que novamente os ângulos se tornassem mais próximos, podendo ser evidenciado comparando os ângulos  $\varphi_{pol}$  e  $\varphi_{arg}$ , onde observa-se que os valores se tornam cada vez mais próximos conforme aumenta a pressão de deformação no compósito.

Os comportamentos observados referentes ao  $\varphi_{pol}$  e ao  $\varphi_{arg}$  da blenda PP 60, com relação à adição de argila e pressão de deformação, são similares aos encontrados para as blendas PP 75 e PP 90, que podem ser observados também na Tabela 6.



Tabela 6 – Ângulo de rotação lamelar  $\phi_{pol}$  e  $\phi_{arg}$  para as blendas deformadas por tração.

	Sem Deformação				Deformação 50 MPa				Deformação 100 MPa				Deformação 1000 MPa			
	0*	1*	2*	4*	0*	1*	2*	4*	0*	1*	2*	4*	0*	1*	2*	4*
<b>PP 60</b>																
$\phi_{pol}$ (°) ± 5	240	245	210	210	255	250	285	240	260	255	205	265	265	260	280	280
$\phi_{arg}$ (°) ± 5	-	165	180	185	-	265	220	210	-	260	255	265	-	240	260	270
<b>PP 75</b>																
$\phi_{pol}$ (°) ± 5	240	180	225	220	280	295	240	245	235	230	245	265	260	250	265	265
$\phi_{arg}$ (°) ± 5	-	145	160	190	-	190	230	235	-	220	270	270	-	260	280	305
<b>PP 90</b>																
$\phi_{pol}$ (°) ± 5	235	190	220	215	270	285	245	250	230	240	245	260	265	255	265	265
$\phi_{arg}$ (°) ± 5	-	175	165	185	-	195	225	240	-	225	270	275	-	260	285	300

\*phr de argila.

Foram realizadas ainda análises via deformação por tração nas blendas, in situ no SAXS. Foi observado, na Tabela 7, que assim como nas deformações por compressão de 1000 MPa, a deformação por tração faz com que ocorra uma leve diminuição no período longo lamelar  $L_{pol}$  e  $L_{arg}$ , para as blendas PP 60, PP 75 e PP 90. Além disso, verifica-se na Tabela 8, um grande aumento dos ângulos de rotação lamelar,  $\phi_{pol}$  e  $\phi_{arg}$ , para as blendas PP 60, PP 75 e PP 90, o que foi também verificado nas análises das amostras deformadas por compressão, mostradas anteriormente.

Tabela 7 – Período longo lamelar Lpol e Larg para as blendas deformadas por tração.

	Sem Deformação				Deformação por Tração			
	0*	1*	2*	4*	0*	1*	2*	4*
<b>PP 60</b>								
<b>Lpol (nm)</b> ± 0,02	12,08	11,63	11,42	11,42	10,98	10,85	11,32	10,94
<b>Larg (nm)</b> ± 0,02	-	3,67	3,29	3,24	-	3,57	3,23	3,09
<b>PP 75</b>								
<b>Lpol (nm)</b> ± 0,02	11,85	12,08	12,31	12,08	11,95	11,30	11,33	11,08
<b>Larg (nm)</b> ± 0,02	-	3,31	3,39	3,32	-	3,23	3,17	3,03
<b>PP 90</b>								
<b>Lpol (nm)</b> ± 0,02	13,08	12,08	12,06	11,85	12,94	11,87	11,69	11,45
<b>Larg (nm)</b> ± 0,02	-	3,39	3,27	3,31	-	3,62	3,31	2,88

\*phr de argila.

Tabela 8 – Ângulo de rotação lamelar  $\phi_{pol}$  e  $\phi_{arg}$  para as blendas deformadas por tração.

	Sem Deformação				Deformação por Tração			
	0*	1*	2*	4*	0*	1*	2*	4*
<b>PP 60</b>								
<b><math>\phi_{pol}</math> (°)</b> ± 5	185	185	200	205	280	300	295	300
<b><math>\phi_{arg}</math> (°)</b> ± 5	-	175	180	190	-	270	285	305
<b>PP 75</b>								
<b><math>\phi_{pol}</math> (°)</b> ± 5	180	185	200	210	255	290	300	315
<b><math>\phi_{arg}</math> (°)</b> ± 5	-	170	170	180	-	260	270	310
<b>PP 90</b>								
<b><math>\phi_{pol}</math> (°)</b> ± 5	180	180	195	215	285	285	290	305
<b><math>\phi_{arg}</math> (°)</b> ± 5	-	170	175	200	-	270	280	305

\*phr de argila.

Com o intuito de comparar os resultados obtidos por SAXS e DRX, foram calculadas também as distâncias interplanares e lamelares, “d”, para as blendas deformadas por compressão e tração, a partir da equação de Bragg. Os valores podem ser respectivamente observados nas Tabelas 9 e 10. Foi convenicionado, que o dpol corresponde ao valor das distâncias lamelares do polímero, enquanto o darg refere-se às distâncias interplanares da argila. Verificou-se que os valores de darg são na mesma ordem de grandeza dos valores de L<sub>arg</sub> apontados anteriormente pelos cálculos de SAXS. Por outro lado, os valores de dpol são bem menores que os valores de L<sub>pol</sub> do SAXS, isso se explica porque o dpol é o distanciamento entre os planos de dois cristais do polímero, enquanto o L<sub>pol</sub> é a distância entre dois centros espalhadores do polímero.

Tabela 9 – Valores de dpol e darg para as blendas deformadas por compressão.

	Sem Deformação				Deformação 50 MPa				Deformação 100 MPa				Deformação 1000 MPa				
	0*	1*	2*	4*	0*	1*	2*	4*	0*	1*	2*	4*	0*	1*	2*	4*	
<b>PP 60</b>																	
<b>dpol (nm)</b> ± 0,01	1,27	1,26	1,26	1,29	1,27	1,27	1,27	1,27	1,27	1,27	1,27	1,27	1,27	1,28	1,25	1,26	1,26
<b>darg (nm)</b> ± 0,01	-	3,86	3,68	2,74	-	3,81	3,71	2,73	-	3,78	3,73	2,73	-	3,75	3,71	2,73	
<b>PP 75</b>																	
<b>dpol (nm)</b> ± 0,01	1,27	1,27	1,26	1,27	1,27	1,26	1,27	1,27	1,27	1,27	1,27	1,26	1,28	1,26	1,27	1,26	
<b>darg (nm)</b> ± 0,01	-	3,76	3,89	3,87	-	3,97	3,88	4,02	-	3,94	3,81	3,93	-	3,92	3,74	3,95	
<b>PP 90</b>																	
<b>dpol (nm)</b> ± 0,01	1,27	1,27	1,27	1,27	1,27	1,27	1,27	1,27	1,27	1,27	1,27	1,26	1,26	1,25	1,26	1,25	
<b>darg (nm)</b> ± 0,01	-	3,86	3,64	3,77	-	3,81	4,03	3,91	-	3,73	3,92	3,83	-	3,71	3,77	3,75	

\*phr de argila.

Tabela 10 – Valores de dpol e darg para as blendas deformadas por tração.

	Sem Deformação				Deformação por Tração			
	0*	1*	2*	4*	0*	1*	2*	4*
<b>PP 60</b>								
<b>dpol (nm)</b> ± 0,01	1,27	1,26	1,26	1,29	1,28	1,27	1,27	1,28
<b>darg (nm)</b> ± 0,01	-	3,86	3,28	2,74	-	3,75	3,92	2,76
<b>PP 75</b>								
<b>dpol (nm)</b> ± 0,01	1,27	1,27	1,26	1,27	1,28	1,27	1,26	1,27
<b>darg (nm)</b> ± 0,01	-	3,76	3,89	3,87	-	3,86	3,96	3,93
<b>PP 90</b>								
<b>dpol (nm)</b> ± 0,01	1,27	1,27	1,27	1,27	1,27	1,27	1,27	1,27
<b>darg (nm)</b> ± 0,01	-	3,86	3,64	3,77	-	3,87	3,67	3,77

\*phr de argila.

#### 4.5 Análises Térmicas e Reológicas

Na Figura 31, estão os gráficos referentes às análises termogravimétricas das blendas e dos polímeros puros. Observa-se na Figura 31a, que o EPDM tem a sua decomposição numa temperatura pouco mais elevada que o i-PP, mas o mesmo perfil de curva única de decomposição mássica, o que descarta a presença de aditivos, cargas ou plastificantes nos polímeros. Nas Figuras 31b, 31c e 31d, observa-se que as blendas de i-PP e EPDM seguiram essa tendência e tiveram também sua decomposição em um único evento.

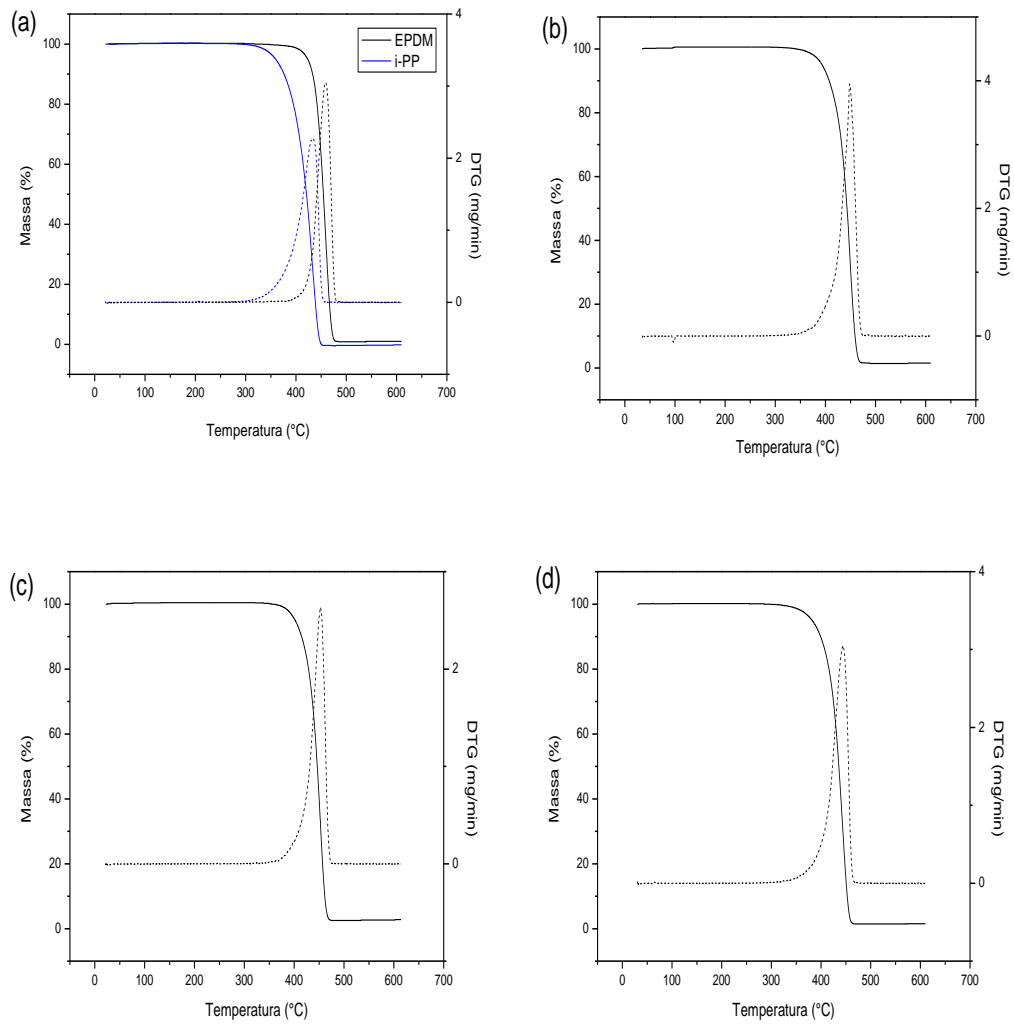


Figura 31 – Análise Termogravimétrica sob atmosfera de N<sub>2</sub> das amostras: (a) EPDM e i-PP, (b) PP 60, (c) PP 75, (d) PP 90.

A análise de TGA foi realizada para todos os compósitos e os dados de temperatura de pico e perda de massa podem ser observados na Tabela 11. Os valores de perda de massa mostraram a decomposição total das três blendas estudadas, exceto pela argila, que não decompõe totalmente nessas temperaturas. Os valores de temperatura de pico mostram pequena variação com a adição de argila, não significativo para a estabilidade ou degradação térmica da blenda.

Na Tabela 12 é apresentado um resumo das transições térmicas obtidas na análise de DSC, com as temperaturas de fusão ( $T_m$ ) e cristalização ( $T_c$ ) das amostras, além do grau de cristalinidade ( $X_c$ ) calculado com base nas entalpias. Nestas temperaturas as blendas não sofreram variações significativas quando comparadas aos i-PP. Por outro lado, foi observado que o  $X_c$  das amostras aumentou com o aumento no percentual de i-PP na blenda, pois o EPDM sendo mais amorfo que o i-PP, diminui a cristalinidade da blenda.

Tabela 11 – Valores de Temperatura de Pico e Perda de Massa, em atmosfera de N<sub>2</sub>.

Amostra	Perda de Massa (%)	Temperatura de Pico (°C)
(phr argila)	± 0,5	± 1
<b>EPDM</b>	99,3	458,7
<b>i-PP</b>	100,0	423,2
<b>PP 60</b>		
0	99,1	448,4
1	97,8	447,9
2	97,1	450,0
4	96,1	445,3
<b>PP 75</b>		
0	98,8	452,5
1	97,9	445,7
2	97,8	446,0
4	97,6	441,3
<b>PP 90</b>		
0	99,6	444,3
1	98,6	444,8
2	96,4	437,1
4	95,0	437,5

Tabela 12 – Valores de Tc, Tm e Xc para o i-PP e suas blendas com EPDM.

Amostra	Tc (°C)	Xc (%)	Tm (°C)	Xc (%)
(phr argila)	± 1	± 2	± 1	± 2
<b>i-PP</b>	118,0	60	150,9	56
<b>PP 60</b>				
0	118,7	34	153,7	31
1	117,9	34	152,3	31
2	118,3	33	152,4	31
4	117,0	32	152,3	30
<b>PP 75</b>				
0	116,6	38	152,3	40
1	115,7	38	151,3	39
2	116,9	37	152,9	39
4	116,6	36	154,0	39
<b>PP 90</b>				
0	117,1	57	154,1	50
1	117,3	55	154,0	49
2	118,4	55	153,3	49
4	117,7	54	153,3	48

Na Figura 32 verificou-se a varredura de amplitude para o PP 75, que foi realizada para obtenção de uma tensão de cisalhamento considerada ideal, que se encontre dentro do regime viscoelástico linear do material, para as análises reológicas de frequência. A partir



do gráfico foi então definida a tensão de 200 Pa, que se encontra bem dentro desse perfil, para todas as análises reológicas.

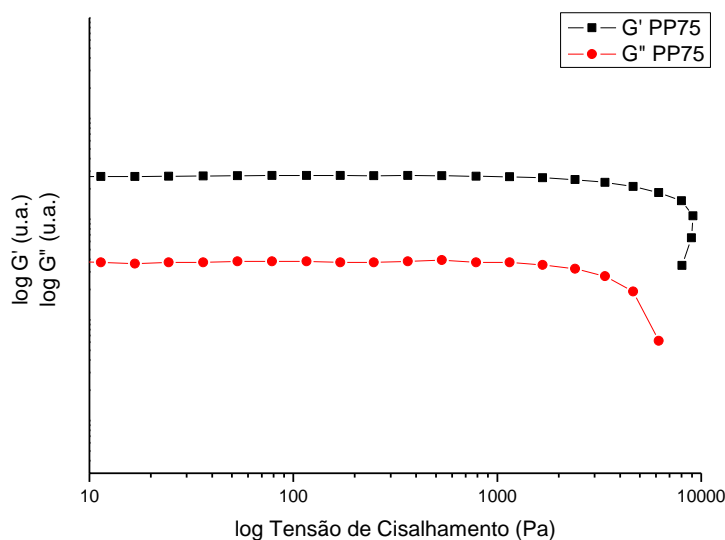


Figura 32 – Varredura de amplitude para o PP 75 com 0 phr de argila.

Na Figura 33, observam-se as curvas de módulo de armazenamento ( $G'$ ) e módulo de perda ( $G''$ ) para os polímeros puros e para as blendas com e sem argila. Conforme verifica-se na Figura 33a e 33b, o  $G'$  e o  $G''$  diminui com o aumento no percentual de i-PP na blenda, pois os módulos  $G'$  e  $G''$  do EPDM são muito maiores que os do i-PP, como se observou. Ainda, observa-se um aumento no  $G'$  e no  $G''$  com o aumento no percentual de argila na blenda, conforme verificado nas Figuras 33c e 33d, pois com a adição de mais carga num polímero ou blenda, tanto a energia armazenada quanto a energia dissipada aumenta, ocasionando o aumento do  $G'$  e  $G''$  respectivamente. Esse comportamento foi relatado também em trabalhos anteriores [19, 62-64].

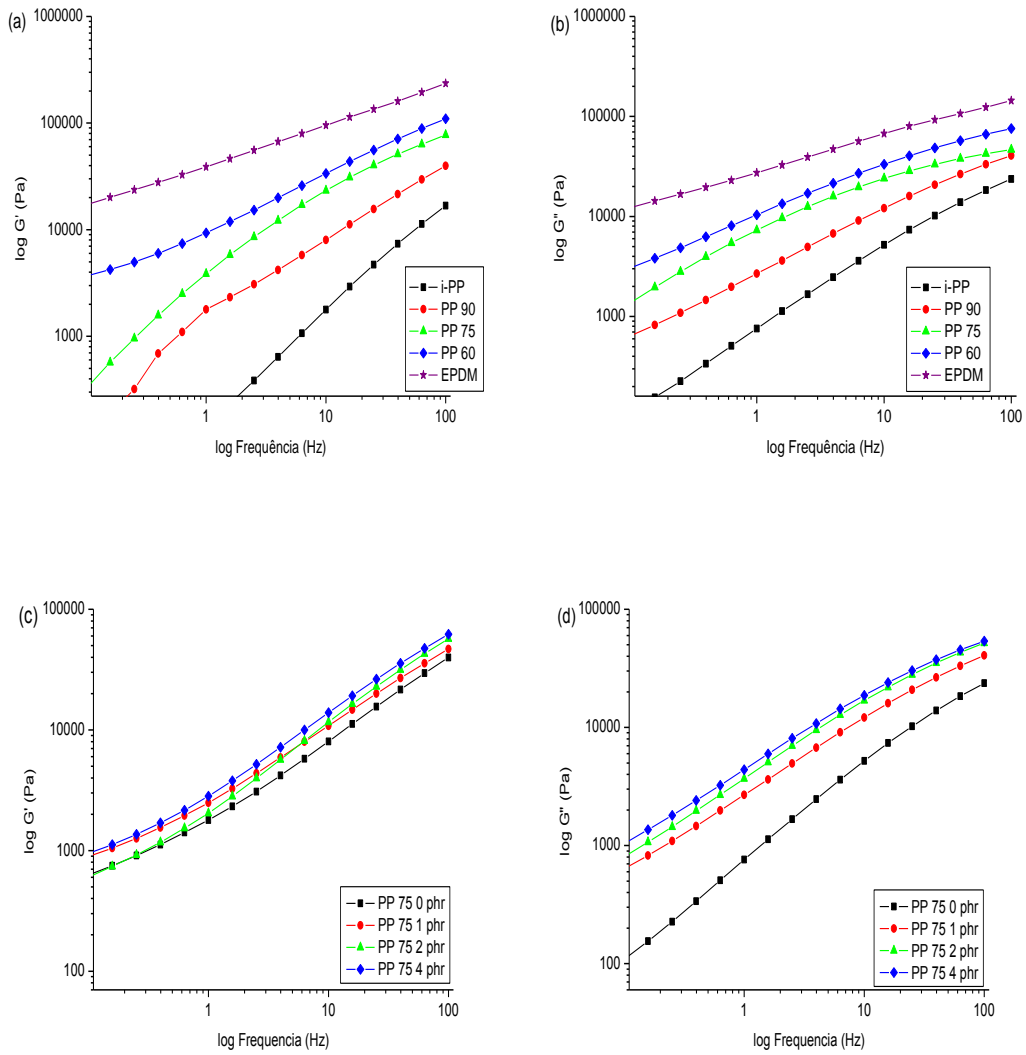


Figura 33 – Curvas de (a)  $G'$  e (b)  $G''$  para os polímeros puros e para o PP 90, PP 75 e PP 60; (c)  $G'$  e (d)  $G''$  para o PP 75 sem argila e com 1, 2 e 4 phr.

#### 4.6 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A estrutura química do i-PP, do EPDM e das blendas PP 60, PP 75 e PP 90, foram analisadas através das vibrações características na região do infravermelho (Figura 34a-d). Conforme observado na Figura 33a, o i-PP possui duas bandas características: uma na região entre 2750-3000  $\text{cm}^{-1}$  (referente à deformação axial da ligação C-H, característica das poliolefinas) e outra na região entre 1300-1500  $\text{cm}^{-1}$  (referente à deformação angular da ligação C-H do monômero etileno). O EPDM, como tem grande parte da sua composição (53,5%) composta por etileno, também apresenta as mesmas bandas, com menor intensidade. Estas duas bandas características foram encontradas também nas três blendas (Figuras 34b, 34c e 34d), as quais apresentaram ainda uma banda na região entre 1000-1100  $\text{cm}^{-1}$ , referente ao estiramento das ligações do alumínio e do silício com o oxigênio (Al-O e Si-O), que ocorrem na molécula da argila C15A [19]. Não foi observada nenhuma outra banda característica, o que comprova que nenhum resquício de pré-carga ou aditivo foi incorporado nos polímeros.

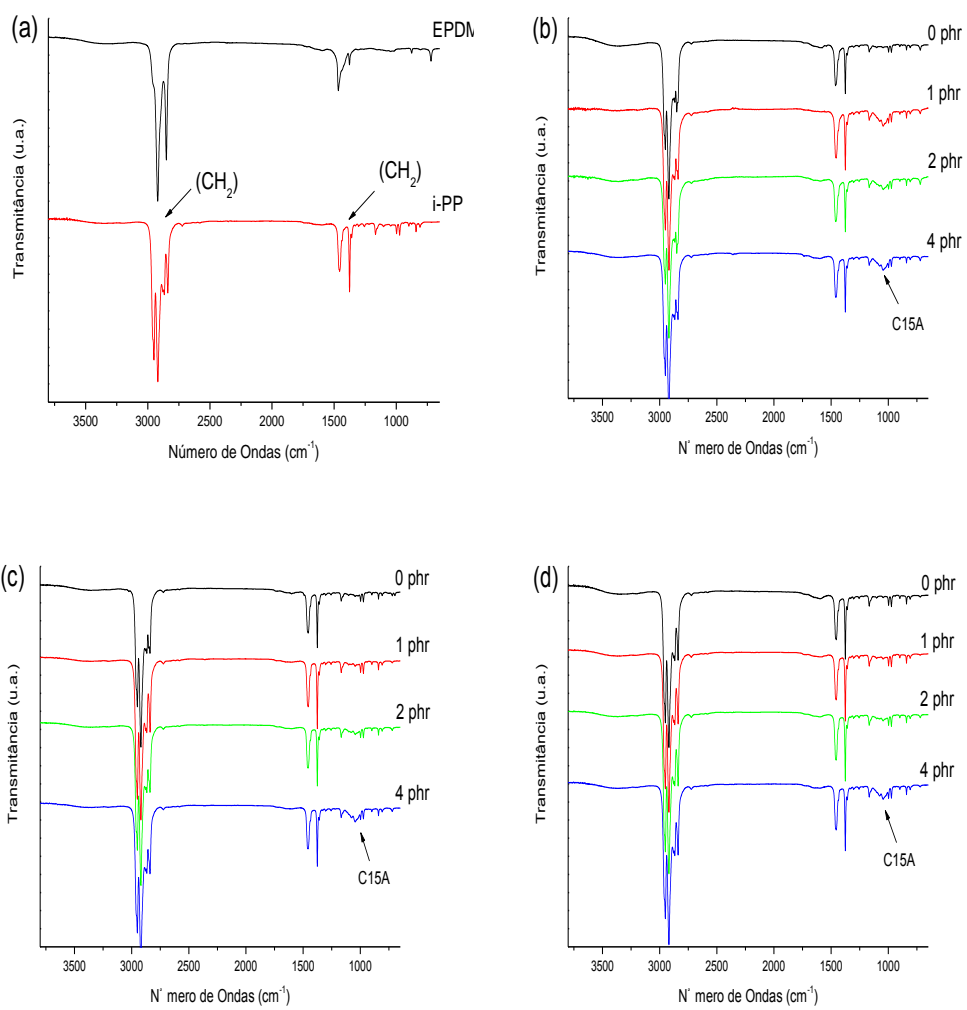


Figura 34 – Espectros de FTIR para: (a) o i-PP e o EPDM e para as blendas (b) PP 60, (b) PP 75, (c) PP 90.

## 5. CONCLUSÕES

Um compósito foi obtido com adição de argila C15A a uma blenda de i-PP e EPDM. Demonstrou-se no trabalho que a argila interagiu com a blenda no compósito, o deslocamento das difrações de Bragg dos compósitos, com relação à blenda sem argila, indicam que ocorreu interação em nível de intercalação. As imagens de TEM confirmaram essa intercalação, mas também atentaram para a existência de pontos de aglomerados de argila no compósito, principalmente nos compósitos com mais argila, com 2 e 4 phr. A deformação uniaxial, principalmente por tração, provocou a diminuição dessa aglomeração de argila nos compósitos, facilitando a intercalação nestes pontos.

A análise de SAXS demonstrou um aumento no espaçamento lamelar, com a introdução da argila, além de destacar a variação no ângulo de espalhamento  $\varphi$ , das lamelas do polímero e da argila.

Foi observado ainda, com auxílio das técnicas de SAXS e DRX, que com relação à deformação uniaxial por compressão, os mecanismos de cisalhamento e rotação provocaram uma quebra de domínios cristalinos da blenda, provocando uma amorfização aparente nos compósitos. Já com relação à deformação por tração, o grau de cristalinidade foi mantido, graças à ocorrência do fenômeno dos micro-estrangulamentos.

Com relação às análises térmicas, não foram observadas grandes variações na estabilidade ou degradação térmica da blenda.

## 6. REFERÊNCIAS

- [1] Wang Z, Pinnavaia TJ. Nanolayer reinforcement of elastomeric polyurethane. *Chemistry of Materials*, v. 10, p. 3769-3771 (1998).
- [2] Xiong J, Zheng Z, Jiag H, Ye S, Wang X. Reinforcement of polyurethane composites with an organically modified montmorillonit. *Composites: Part A* , v. 38, p. 132-137 (2006).
- [3] Kurokaya Y, Yasuda H, Kashiwagi M, Oya A. Structure and properties of a montmorillonite/polypropylene nanocomposite. *Journal of Materials Science Letters*, v. 16, p. 1970-1972 (1997).
- [4] Kato M, Usuki A, Okada A. Synthesis of polypropylene oligomer - clay intercalation compounds. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 66, p. 1781-1785 (1997).
- [5] Hesegawa N, Okamoto H, Kato M, Usuki A. Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids based on modified polypropylene and organophilic clay. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 78, p. 1918-1922 (2000).
- [6] Lee W, Lim YT, Park OO. Thermal characteristics of organoclay and their effects upon the formation of polypropylene/organoclay nanocomposites. *Polymer Bulletin*, v. 45, p. 191-198 (2000).
- [7] Zhang Q, Fu Q, Jiang L, Lei Y. Preparation and properties of polypropylene/montmorillonite layered nanocomposites. *Polymer International*, v. 49, p. 1561-1564 (2000).
- [8] Zheng H, Peng Z, Zhang Y. Preparation and properties of polypropylene/montmorillonite layered nanocomposites. *Polymer Testing*, v.23, p. 217-223 (2004).

- [9] Oldenbo M. Proceedings of Nanocomposite, June 21–27, Chicago, USA 2001.
- [10] Mehta S, Mirabella FM, Riefner K, Bafna A. Thermoplastic olefin/clay nanocomposites: Morphology and mechanical properties . Journal of Applied Polymer Science, v. 92, p. 928-936 (2004).
- [11] Lee H, Fasulo PD, Rodgers WR, Paul DR. TPO based nanocomposites. Part 1. Morphology and mechanical properties. Polymer, v. 46, p. 11673-11689 (2005).
- [12] Lee H, Fasulo PD, Rodgers WR, Paul DR. TPO based nanocomposites. Part 2. Thermal expansion behavior. Polymer, v. 47, p. 3528-3539 (2006).
- [13] Thompson MR, Yeung KK. Recyclability of a layered silicate–thermoplastic olefin elastomer nanocomposite. Polymer Degradation and Stability, v. 91, p. 2396-2407 (2006).
- [14] Liu Y, Kontopoulou M. The structure and physical properties of polypropylene and thermoplastic olefin nanocomposites containing nanosilica. Polymer v. 47, p. 7731-7739 (2006).
- [15] Zanetti M, Camino G, Reichert P, Mullhaupt R. Thermal Behaviour of Poly(propylene) Layered Silicate Nanocomposites. Macromolecular Rapid Communications, v. 22, p. 176-180 (2001).
- [16] Hussain, F, Hojjati M, Okamoto M, Gorga RE. Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview. Journal of Composite Materials, v. 40, p. 1511-1575 (2006).
- [17] Ray SS, Bousmina M. Poly(butylene succinate-*co*-adipate)/montmorillonite nanocomposites: effect of organic modifier miscibility on structure, properties, and viscoelasticity. Polymer, v. 46, p. 12430-12439 (2005).

[18] González JC, Retsos H, Verdejo R, Toki S. Effect of Nanoclay on Natural Rubber Microstructure. *Macromolecules*, v. 41, p. 6763-6772 (2008).

[19] Mishra JK, Hwang KJ, Ha CS. Preparation, mechanical and rheological properties of a thermoplastic polyolefin (TPO)/organoclay nanocomposite with reference to the effect of maleic anhydride modified polypropylene as a compatibilizer. *Polymer*, v. 46, p. 1995-2002 (2005).

[20] Asami T, Nitta K. Morphology and mechanical properties of polyolefinic thermoplastic elastomer I. Characterization of deformation process. *Polymer*, v. 45, p. 5301-5306 (2004).

[21] Sen T, Sharaf M, Mark J, Kloczkowski A. Modeling the elastomeric properties of stereoregular polypropylenes in nanocomposites with spherical fillers. *Polymer*, v. 46, p. 7301-7308 (2005).

[22] Boger A, Heise B, Troll C, Marti O, Rieger B. Orientation of the  $\alpha$ - and  $\gamma$ -modification of elastic polypropylene at uniaxial stretching. *European Polymer Journal*, v. 43, p. 3573-3586 (2007).

[23] Koike Y, Cakmak M. Real time development of structure in partially molten state stretching of PP as detected by spectral birefringence technique. *Polymer*, v. 44, p. 4249-4260 (2003).

[24] Finnigan B, Jack K, Campbell K, Halley P. Segmented Polyurethane Nanocomposites: Impact of Controlled Particle Size Nanofillers on the Morphological Response to Uniaxial Deformation. *Macromolecules*, v. 38, p. 7386-7396 (2005).

[25] Mano E, Mendes, LC. *Introdução à Polímeros*. Blucher, São Paulo, 1999.

[26] Morton M. *Rubber Technology*. Van Nostrand, New York, 1989.



- [27] Nagdi K. *Manuale della Gomma*. Techique Nuove, Roma, 1987.
- [28] Barlow F. *Rubber Compounding*. Marce Dekker, New York, 1988.
- [29] Hofmann W. *Rubber Technology Handbook*. Hanser, New York, 1989.
- [30] Wang Y, Chen FB, Li YC, Wu KC. Effect of maleated polypropylene on the melt compounding of polypropylene/clay nanocomposites. *Antec Conference Proceedings*, p. 3670-3674 (2003).
- [31] Suprakas SR, Mosto B. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. *Progress in Materials Science*, v. 50, p. 962-1079 (2005).
- [32] Pizzatto L, Lizot A, Fiorio R, Crespo JS. Synthesis and characterization of thermoplastic polyurethane/nanoclay composites. *Materials Science and Engineering C*, v. 29, p. 474-478 (2009).
- [33] Pukanszky B. Interfaces and interphases in multicomponent materials: past, present, future. *European Polymer Journal*, v. 41, p. 645-662 (2005).
- [34] Li JX, Cheung WL, Chan CM. On deformation mechanisms of  $\beta$ -polypropylene 3. Lamella structures after necking and cold drawing. *Polymer*, v. 40, p. 3641-3656 (1999).
- [35] Loos, J, Petermann J, Waldofner A. On the plastic deformation of bulk syndiotactic polypropylene. *Colloid and Polymer Science*, v. 275, p. 1088-1092 (1997).
- [36] Kontou E, Farasoglou P. Determination of the true stress-strain behaviour of polypropylene. *Journal of Materials Science*, v. 33, p. 147-153 (1998).

- [37] Bartczak Z, Galenski A. Yield and plastic resistance of  $\alpha$ -crystals of isotactic polypropylene. *Polymer*, v. 40, p. 3677-3684 (1999).
- [38] Bretas R, D'ávila M. *Reologia de Polímeros Fundidos*. Edufscar, São Carlos, 2006.
- [39] Aboulfaraj M, G'Sell C, Ulrich B, Dahoun A. In situ observation of the plastic deformation of polypropylene spherulites under uniaxial tension and simple shear in the scanning electron microscope. *Polymer*, v. 36, p. 731-742 (1995).
- [40] Pluta M, Bartczak Z, Galeski A. Changes in the morphology and orientation of bulk spherulitic polypropylene due to plane-strain compression. *Polymer*, v. 41, p. 2271-2288 (2000).
- [41] Shinoda M, Bathurst R. Lateral and axial deformation of PP, HDPE and PET geogrids under tensile load. *Geotextiles and Geomembranes*, v. 22, p. 205-222 (2004).
- [42] Prasath G, Maiti S. The influence of reactive compatibilization on uniaxial large strain deformation and fracture behavior of polyamide 6 and poly (ethylene-*co*-butyl acrylate) blends. *Polymer Testing*, v. 27, p. 752-764 (2008).
- [43] Abraham F, Alshuth T, Jerrams S. The effect of minimum stress and stress amplitude on the fatigue life of non strain crystallising elastomers. *Materials and Design*, v. 26, p. 239-245 (2005).
- [44] Schoene A, Ziabicki A, Jarecki K. Transient uniaxial orientation of flexible polymer chains in a wide range of elongation rates. *Polymer*, v. 46, p. 3927-3935 (2005).
- [45] Bartczak Z, Galeski A. On the plastic deformation of the amorphous component in semicrystalline polymers. *Polymer*, v. 37, p. 2113-2123 (1996).

- [46] Machado G, Kinast EJ, Vargas T, Thompson A, Scholten JD, Samios D, Teixeira SR. Morphological and crystalline studies of isotactic polypropylene plastically deformed and evaluated by small-angle X-ray scattering, scanning electron microscopy and X-ray diffraction. *European Polymer Journal*, v. 45, p. 700-713 (2009).
- [47] Gefu J, Guiqiang L. Effects of nanoclay morphology on the mechanical, thermal, and fire-retardant properties of vinyl ester based nanocomposite. *Materials Science and Engineering A*, v. 498, p. 327-334 (2008).
- [48] Lin L, Argon AS. Deformation resistance in oriented nylon 6. *Macromolecules*, v. 25, p. 4011-4024 (1992).
- [49] Argon AS, Cohen RE, Bartczak Z. Deformation mechanisms and plastic resistance in single-crystal-textured high-density polyethylene. *Macromolecules*, v. 25, p. 5036-5053 (1992).
- [50] Galeski A, Argon AS, Cohen RE. Morphology of bulk nylon 6 subjected to plane strain compression. *Macromolecules*, v. 24, p. 3953-3961 (1991).
- [51] Galeski A, Argon AS, Cohen RE, Bartczak Z. Morphological alterations during texture-producing plastic plane strain compression of high-density polyethylene. *Macromolecules*, v. 25, p. 5705-5718 (1992).
- [52] Argon AS, Cohen RE, Bartczak Z. Texture evolution in large strain simple shear deformation of high density polyethylene. *Polymer*, v. 35, p. 3427-3441 (1994).
- [53] Samios D, Tokumoto S, Denardin E. Investigation of the large plastic deformation of iPP induced by plane strain compression: Stress-strain behavior and thermo-mechanical properties. *International Journal of Plasticity*, v. 22, p. 1924-1942 (2006).

- [54] Machado G, Gomes CI, Dedavid CA. Microscopia Eletrônica de Varredura Aplicações e Preparação de Amostras. EDIPURS, Porto Alegre, 2007.
- [55] Carter CB, Williams DB. Transmission Electron Microscopy Specimen Preparation, Plenum Press, 1996.
- [56] Machado G, Denardin E, Kinast EJ, Gonçalves MC, De Luca MA, Teixeira SR, Samios D. Crystalline properties and morphological changes in plastically deformed isotactic polypropylene evaluated by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. *European Polymer Journal*, v. 41, p.129-138 (2005).
- [57] Kestemnbach, WJBH. Microscopia Eletrônica de Transição e Varredura. Associação Brasileira de Metais, 1994.
- [58] Ferry JD. Viscoelastic Properties of Polymers 3rd Edition. John Wiley, USA, 1980.
- [59] Canevarolo SV. Técnicas de caracterização de polímeros 1ª edição. ArtLiber, São Paulo, 2004.
- [60] Frounchi M, Dadbin S, Salehpour Z, Noferesti M. Gas barrier properties of PP/EPDM blend nanocomposites. *Journal of Membrane Science*, v. 282, p. 142-148 (2006).
- [61] Peterlin A. Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene. *Journal of Materials Science*, v. 6, p. 490-508 (1971).
- [62] Veja-Baudrit J, Sibaja-Ballesteros M, Vásquez P, Terregrosa-Maciá S, Martín-Martínez JM. Properties of thermoplastic polyurethane adhesives containing nanosilicas with different specific surface area and silanol content. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, v. 27, p. 469-479 (2007).
- [63] Pattanayak A, Jana S. Properties of bulk-polymerized thermoplastic polyurethane nanocomposites. *Polymer*, v. 46, p. 3394-3406 (2005).
- [64] Dan C, Lee M, Kim Y, Min B, Kim J. Effect of clay modifiers on the morphology and physical properties of thermoplastic polyurethane/clay nanocomposites. *Polymer*, v. 47, p. 6718-6730 (2006).