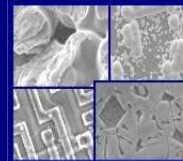




PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E  
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia  
Faculdade de Física  
Faculdade de Química



PGETEMA

## **INCORPORAÇÃO DE NANOCARGAS EM COPOLÍMEROS TRIBLOCO PELO MÉTODO DE MISTURA EM BASE SOLVENTE**

**Tiago Accorsi**

Químico Industrial

ORIENTADOR: Prof. Dr. Marcus Seferin

CO-ORIENTADOR: Prof.(a). Dr.(a). Sandra Mara de Oliveira Einloft

Dissertação realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

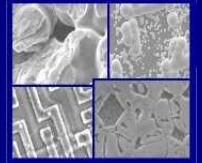
**Porto Alegre  
Março, 2013**



PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E  
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia  
Faculdade de Física  
Faculdade de Química



PGETEMA

## **INCORPORAÇÃO DE NANOCARGAS EM COPOLÍMEROS TRIBLOCO PELO MÉTODO DE MISTURA EM BASE SOLVENTE**

**Tiago Accorsi**

Químico Industrial

**Porto Alegre,**

**Março de 2013**

*"O sofrimento acompanha sempre uma inteligência elevada e um coração profundo. Os homens verdadeiramente grandes devem, parece-me, experimentar uma grande tristeza."*

*(Fiódor Dostoievski)*

## **DEDICATÓRIA**

As pessoas que estiveram ao meu lado durante este período em que submeti meu simples intelecto à tarefa de desenvolver este trabalho, o qual possibilitou a mim um crescimento como pessoa, um aumento e acúmulo de conhecimento que foram de tamanha grandeza que não seria possível colocá-los ou descrevê-los nestas poucas páginas, onde a minoria dos aprendizados deste período teve de ser suprimida para caber.

Dedico também aos que não estiveram ao meu lado e duvidaram, ou muitas vezes com olhares tortos julgavam este como insano. Sem vocês, minha vontade de realizar o trabalho não teria sido tamanha. Obrigado.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente e não poderia ser diferente, gostaria de agradecer a minha família: Meu pai e minha mãe, por sempre acreditarem em mim e me apoiarem desde o início, procurando manter minha estima e fazendo com que eu me sentisse diferenciado por ter feito a opção pela continuidade dos estudos. Ao meu irmão, pelos vários desabafos e troca de conhecimentos e mais do que tudo, apoio e ombro amigo. A minha Vó, Dona Elydia, por me achar bonito e sempre capaz, por sempre acreditar e me fazer nunca desistir.

Ao meu mestre orientador e acima de tudo amigo, Prof. Dr. Marcus Seferin, muito obrigado por tudo. Obrigado pela oportunidade, por acreditar em minha capacidade de poder abraçar esta tarefa e realizá-la, pelas conversas, pelos cafés e aconselhamentos. Com suas próprias palavras, *“falho é o mestre cujo discípulo não o supera”*, gostaria de dizer que sem um grande mestre nenhum discípulo chegaria a lugar algum, ainda que atrasado!

A Prof<sup>a</sup>. Dra. Sandra Einloft, minha co-orientadora neste trabalho, por acreditar em mim, por sempre mostrar que por mais difícil e impossível que seja, sempre podemos analisar e ver que existe uma saída e uma alternativa. Obrigado pela sua amizade e parceria.

Ao Dr. Nei Domingues Jr., por ter se tornado um grande amigo neste tempo todo de projetos em parceria, desde a graduação até este trabalho, e que certamente prosseguirá por tantos outros. Sem a tua parceria este trabalho não teria acontecido. Obrigado por compartilhar de seu conhecimento para aprimorar este trabalho e engrandecer o meu conhecimento, assim como também sempre acreditar em minha capacidade e meu potencial.

A Kraton Polymers do Brasil, por financiar este projeto e possibilitar este estudo, muito obrigado.

Ao Prof. Dr. Carlos Alexandre dos Santos e Prof. Felipe Dalla Vechia, por sempre terem uma opinião que se encaixava exatamente na dúvida que eu procurava sanar. Grandes amigos com muito conhecimento!

Aos meus amigos, os de sempre e para sempre, sem problema, pela parceria indescritível, por nesse momento eu não ter palavras para descrever a amizade de sempre e o apoio recebido. Esta conquista é de vocês também, moçada!

Aos meus amigos, muito antes do que colegas de laboratório: Wagner, Flávio, Cristiane, Martina, Pedro, Vítor, Natália e Vanessa. Muito obrigado por fazerem parte disso tudo, desde os momentos de conversa séria até os momentos de descontração e papo furado. Obrigado pelos cafés... Obrigado não, quem fazia o café era sempre eu não é? Muito obrigado amigos!

A Morgana, Fabiana e Renato, por terem sempre sido meus exemplos de dedicação. Saudades de vocês.

Ao PGTEMA

A PUCRS.

A vocês, meus sinceros agradecimentos.

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA</b> .....	<b>4</b>
<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>5</b>
<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>7</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>9</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>11</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS</b> .....	<b>12</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>13</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>14</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>18</b>
2.1. Objetivos Específicos .....	18
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>19</b>
3.1. Blendas Poliméricas .....	19
3.1.1. Blendas miscíveis, imiscíveis e parcialmente miscíveis.....	21
3.2. Copolímeros .....	29
3.3. Nanocargas.....	36
3.4. Nanocompósitos poliméricos .....	40
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>44</b>
4.1. Processos e procedimentos realizados .....	44
4.1.1. Nanocargas.....	44
4.1.2. Método de incorporação de nanocargas na matriz polimérica .....	46
4.1.3. Caracterização dos nanocompósitos .....	47
4.1.3.1. Análises de Fluência x Recuperação (Creep/Recovery).....	47
4.1.3.2. Análises de Tensão x Deformação .....	48
4.1.3.3. Módulo de Young, tensão na ruptura, alongamento na ruptura e resistência à tração. ....	48
4.1.4. Análise Térmica .....	48
4.1.5. Análise Morfológica.....	49

<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>50</b>
<b>5.1. Análise de propriedades mecânicas .....</b>	<b>50</b>
5.1.1. Ensaios de Mecânicos para os nanocompósitos incorporados com nanocargas de TiO <sub>2</sub> e argila. ....	50
<b>5.2. Análise de propriedades térmicas .....</b>	<b>62</b>
5.2.1. Análise Termogravimétrica (TGA).....	62
<b>5.3. Análise morfológica .....</b>	<b>63</b>
5.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	63
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>68</b>
<b>7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>69</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>71</b>



## LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1: Imagem de uma blenda polimérica com formação de morfologia de separação de fases e formação de gotículas não dispersas na matriz polimérica. Extraído de Harrats, et al. (2009).....25
- Figura 3.2: Descrição esquemática da evolução da morfologia durante o processamento de dois polímeros imiscíveis, quando a temperatura de fusão do polímero A é assumida como sendo mais baixa que a do polímero B. Adaptado de Lee et al., (1999). .....27
- Figura 3.3: Representação esquemática dos tipos de formação de copolímeros. Adaptado de [www.enotes.com](http://www.enotes.com).....30
- Figura 3.4: Imagem representativa de micrografias por SFM para SBS tribloco, representando a separação de microfases e a dispersão de fases dos blocos, esquematizando a morfologia distinta do material. Adaptado de Huy et al. (2003b).....32
- Figura 3.5: Representação esquemática dos “hard blocks” e “soft blocks” constituintes de um copolímero em bloco. Adaptado de [www.wittenburgbv.nl](http://www.wittenburgbv.nl).....34
- Figura 3.6: Estrutura 2:1 dos filosilicatos. Adaptado de Alexandre, et al. (2000).....39
- Figura 3.7: Estruturas morfológicas esperadas em nanocompósitos com argilas. Adaptado de Alexandre et al. (2000).....40
- Figura 4.1: Esquema ilustrativo do procedimento adotado para a obtenção de nanocompósitos poliméricos. Fonte: O autor .....47
- Figura 5.1: Gráfico de fluência para os nanocompósitos de  $\text{TiO}_2$ . .....51
- Figura 5.2: Gráfico de recuperação para os nanocompósitos de  $\text{TiO}_2$ . .....51
- Figura 5.3: Gráfico de fluência para os nanocompósitos de argila. ....53
- Figura 5.4: Gráfico de recuperação para os nanocompósitos de argila. ....53
- Figura 5.5: Gráfico de análise de tensão-deformação para nanocompósitos incorporados com nanocargas de  $\text{TiO}_2$ . .....55
- Figura 5.6: Gráfico de análise de tensão-deformação para nanocompósitos incorporados com nanocargas de argila. ....55

Figura 5.7: Gráfico de resistência à tração de nanocompósitos de TiO <sub>2</sub> .....	56
Figura 5.8: Gráfico de alongamento na fratura para nanocompósitos de TiO <sub>2</sub> . ....	57
Figura 5.9: Gráfico de tensão na ruptura para nanocompósitos de TiO <sub>2</sub> . ....	57
Figura 5.10: Gráfico de resistência à tração de nanocompósitos de argila.....	58
Figura 5.11: Gráfico de alongamento na ruptura para nanocompósitos de argila. ...	59
Figura 5.12: Gráfico de tensão na ruptura para nanocompósitos de argila. ....	60
Figura 5.13: Gráfico de Módulo de Young para nanocompósitos de TiO <sub>2</sub> . ....	61
Figura 5.14: Gráfico de Módulo de Young para nanocompósitos de argila. ....	61
Figura 5.15: Análise termogravimétrica dos nanocompósitos com nanocargas de TiO <sub>2</sub> e argila.....	62
Figura 5.16: Micrografia da fratura de nanocompósito com 0,5% de nanoargila. ....	64
Figura 5.17: Micrografia da fratura de nanocompósito com 1% de nanoargila. ....	65
Figura 5.18: Micrografia da fratura de nanocompósito com 2% de nanoargila. ....	65
Figura 5.19: Micrografia da fratura de nanocompósito com 3% de nanoargila. ....	66
Figura 5.20: Micrografia da fratura de nanocompósito com 1% de TiO <sub>2</sub> . ....	66
Figura 5.21: Micrografia da fratura de nanocompósito com 2% de TiO <sub>2</sub> . ....	67

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1: Composição química dos principais filosilicatos. Adaptado de Alexandre, et al. (2000). .....39
- Tabela 2: Resultados obtidos de análise de fluência/recuperação para o polímero SBS puro (KD 1102) e para os nanocompósitos de SBS com TiO<sub>2</sub> e argila. ....54

## LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

PC	Policarbonato
PBT	Polibutilenotereftalato
PS	Poliestireno
PET	Polietilenotereftalato
HIPS	Poliestireno de alto impacto
ABS	Acrilonitrila-Butadieno-Estireno
$T_g$	Temperatura de transição vítrea
$T_m$	Temperatura de amolecimento
$T_{cf}$	Temperatura crítica de fluxo
TGA	Análise termogravimétrica
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DMTA	Análise dinâmico-mecânica
PE	Polietileno
SBS	Estireno-Butadieno-Estireno
SEBS	Estireno-Etileno-Butadieno-Estireno
PB	Polibutadieno
PS	Poliestireno
SFM	Microscopia de força atômica multimodal
AFM	Microscopia de força atômica
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
SAXS	Espalhamento de raio-X de ângulo fechado
SANS	Espalhamento de nêutrons de baixo ângulo

## RESUMO

ACCORSI, Tiago. **Incorporação de nanocargas em copolímeros tribloco pelo método de mistura em base solvente**. Porto Alegre. 2013. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Elastômeros termoplásticos do tipo copolímeros tribloco, especificamente neste trabalho copolímeros SBS de arranjo linear foram utilizados para a obtenção de nanocompósitos. Empregou-se a utilização de nanocargas esféricas de  $\text{TiO}_2$ , e nanocargas de argila, com estrutura lamelar, através de método de mistura em base solvente seguido por dispersão em agitação mecânica e banho de ultrassom, onde foram incorporadas as nanocargas nas quantidades de 0,5%, 1%, 2% e 3%, em relação à massa da matriz polimérica. A caracterização foi realizada por métodos analíticos térmico-mecânicos, como TGA, e DMTA, e o acompanhamento da estrutura morfológica do nanocompósito e da nanocarga utilizada foi feito por micrografias através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados obtidos indicam a viabilidade da técnica proposta para incorporação de nanocargas na matriz e evidenciam a necessidade de tratamentos superficiais para melhorias no desempenho. A utilização de nanocargas com características morfológicas distintas serve como parâmetro para o direcionamento de estudos sobre a relação carga-matriz polimérica e avaliação de propriedades na interface carga-matriz.

Palavras-Chaves: Nanocompósito, elastômero termoplástico, nanocargas, copolímeros tribloco.

## ABSTRACT

ACCORSI, T. **Nanofiller incorporation in triblock copolymer by solvent based mixing method.** Porto Alegre. 2013. Master Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Thermoplastic elastomers, like triblock copolymers, more specifically SBS with linear arrangement, were used to obtain polymeric nanocomposites. Employing spherical TiO<sub>2</sub> nanofiller and nanofiller clay with lamellar structure, through mixing method, based on solvent followed by dispersion into mechanical stirring and ultrasound batch, which nanofiller were incorporated in quantities of 0,5%, 1%, 2% and 3% relative to the polymeric matrix mass. The characterization was done using thermal mechanical analytical methods like thermal gravimetric analysis (TGA) and dynamic mechanical thermal analysis (DMTA). The monitoring of the morphological structure of nanocomposite and nanofiller was performed by scanning electron microscopy. The results indicate the availability of the proposed technique for incorporation of nanofillers into the matrix and highlight the requirement for surface treatments for improved performance. The use of nanofillers with distinct characteristics can be used for directing the studies of the relation with charge and polymeric matrix and evaluation of properties in charge-matrix interface.

Key-words: Nanocomposite, thermoplastic elastomer, nanofiller, triblock copolymers.

## 1. INTRODUÇÃO

Durante os últimos 50 anos, polímeros sintéticos têm substituído materiais convencionais, como madeira, metal, cerâmica e fibras naturais em uma vasta gama de aplicações, na indústria automotiva, de construção civil, aeroespacial, têxteis e de vestuário, dentre outros novos mercados e nichos de aplicação destes materiais que foram abertos. A união entre as propriedades destes materiais, a versatilidade em suas aplicações e a facilidade de processamento, conferem a eles um cenário bastante promissor, onde é possível, através de melhorias em propriedades específicas, obter materiais que sejam destinados a aplicações bastante específicas, atendendo também a requisitos de sustentabilidade, uma vez que é possível através de avaliações anteriores ao uso, estimar a solicitação de materiais com propriedades específicas, concebê-lo, e desta maneira minimizar o descarte de material ou o reprocessamento do mesmo. O que ocorre é o direcionamento do uso em função da solicitação a que se destina (Huy, 2003b; Sakurai, 1993; Lonkar, S, 2009).

A utilização de nanocargas para a produção de nanocompósitos é uma área de estudos que agrupa um enorme potencial tanto para desenvolvimento de materiais com propriedades cada vez mais distintas e superiores à dos materiais já concebidos, como também para concepção de materiais que substituam aqueles já existentes e utilizados nas aplicações industriais, idealizando a redução de massa e também a redução do custo de produção destes materiais. Desde a obtenção do primeiro material nanocompósito, produzido por um grupo de pesquisadores da Toyota em 1993, um nanocompósito de argila em matriz de nylon, estes materiais vêm ganhando espaço e a atenção de grupos de pesquisa (Feng-Hua, 2008).

Nanocargas em geral são adicionadas a matrizes poliméricas em uma quantidade bastante baixa, inferiores a 10% do peso da matriz, conferindo aumentos significativos em propriedades mecânicas como resistência à tração, resistência à flexão e a deformação, melhorias em propriedades térmicas e também de barreira à gases.

O aumento do interesse em se obter um maior conhecimento sobre as características mecânicas destes materiais, assim como as relações existentes entre as propriedades e a estrutura, requerem a utilização de métodos de caracterização cada vez mais sofisticados e que forneçam informações que possam ser transpostas para uma condição real de uso destes materiais. Trata-se de situações de uso onde é necessário que se saiba como o material irá se comportar, como por exemplo, em situações de uso severo destes materiais quando expostos ao calor e sob a aplicação de uma determinada tensão. É de grande importância que se estabeleça um padrão de comportamento sob essas condições, para que o profissional responsável pela seleção de materiais para as aplicações a que se destinarão saiba aonde e como estes materiais podem e devem ser utilizados (Zhong, 2005).

Da mesma maneira, para que se tenha um padrão produtivo constante, sem variações de comportamento no produto final, é necessário que se faça o acompanhamento quanto ao método de incorporação das nanocargas, através de padrões de dispersão da carga, prevendo a estabilidade das propriedades desejadas para o nanocompósito, desde que conhecido o potencial de melhoria que a nanocarga poderá possibilitar à matriz polimérica em questão.

As matrizes poliméricas utilizadas para a incorporação destas nanocargas são escolhidas de acordo com a aplicação à que se destinam, e, dentre elas, destacam-se PP, PS, PE, blendas poliméricas como HIPS, ABS e copolímeros, como SBS, SEBS, dentre outros.



Neste trabalho é estudada a incorporação de nanocargas de  $\text{TiO}_2$  e argila montmorilonita em copolímeros SBS tribloco, com arranjo linear, através de um sistema de incorporação através de métodos em base solvente.

## **2. OBJETIVOS**

O objetivo geral deste trabalho é a obtenção de nanocompósitos poliméricos através da incorporação de nanocargas de  $\text{TiO}_2$  e argilas em uma matriz polimérica tribloco do tipo SBS, enquanto a mesma encontra-se dispersa em um solvente orgânico adequado.

### **2.1. Objetivos Específicos**

O principal objetivo deste trabalho é promover o aumento de propriedades características dos materiais poliméricos utilizados através da incorporação de nanocargas.

Objetivam-se ganhos em propriedades como: Propriedades térmicas, visando o aumento da temperatura inicial de degradação do material, melhorias em propriedades mecânicas, como resistência a tração, alongamento na ruptura, módulo de Young, fluência e recuperação, tensão/deformação e tensão na ruptura, bem como a avaliação de características morfológicas dos nanocompósitos produzidos, através de técnicas de micrografia.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1. Blendas Poliméricas**

A mistura de materiais poliméricos diferentes, isto é, com características físico-químicas distintas, possibilita a formação de um material final diferenciado, com propriedades distintas, combinação de propriedades e/ou propriedades pré-concebidas pelo formulador, o qual dependendo do método em que é obtido e dos componentes específicos presentes, pode ser compreendido por blenda polimérica (Kirk Othmer, 2004).

Estima-se que, aproximadamente 30% da quantidade total dos materiais poliméricos comercializados em todo o mundo sejam feitos na forma de blendas (Runt, 2002).

Nesta área, inúmeras empresas vêm dedicando uma atenção especial, e investimentos consideráveis vêm sendo feitos, principalmente no que tange ao desenvolvimento de materiais para aplicações específicas, como é o caso de biopolímeros (Imre, B. 2013), membranas de troca protônica para uso em células de combustíveis (Hazarika, M. 2013), composição polimérica de materiais para aplicações que demandem condutividade elétrica (Gkourmpis, T. 2013), dentre outras.

O tema sobre blendas poliméricas recebe um destaque e uma atenção especial também no que tange ao reaproveitamento consciente de materiais poliméricos provenientes de rejeitos, sejam eles industriais ou domésticos, desde que corretamente manejados para que sua reutilização seja possibilitada (Kirk Othmer, 2004).

A mistura de dois ou mais polímeros é amplamente reconhecida como um caminho efetivo para melhorias nas propriedades destes, o que justifica o grande interesse industrial nestes sistemas poliméricos. O que se espera é o resultado da sinergia entre as propriedades dos componentes distintos em uma blenda polimérica (Soontaranum, 1996; Runt, 2002).

O maior interesse na melhoria de propriedades concentra-se no aumento da resistência ao impacto, melhorias na processabilidade, resistência à tração, rigidez e propriedades de barreira térmica. Cabe citar que, ganhos ou melhorias em uma propriedade levam geralmente à deterioração ou diminuição de outra, tanto que, pesquisas, desenvolvimentos e ensaios cada vez mais são realizados a fim de que se atinja um balanço equivalente entre as propriedades afins, dentro de uma esfera de requisições referentes ao contexto em que irá se enquadrar este material (Kirk Othmer, 2004).

Exemplos de blendas poliméricas disponíveis comercialmente e de vasta utilização incluem: PC/PBT, tipicamente utilizado na indústria automotiva e PS/PET, utilizado na indústria alimentícia como embalagem de alimentos. Pode-se citar mais especificamente como exemplos, o HIPS, onde o PS sofre uma modificação na forma de melhoria de sua resistência ao impacto, o ABS, onde o que ocorre é uma blenda com possível equivalência das propriedades dos componentes, em que o estireno contribui para a boa processabilidade e rigidez, o butadieno acrescenta boa resistência ao impacto, e a acrilonitrila impõe melhorias na resistência pela deformação ao calor e a exposição a agentes químicos (Soontaranum, 1996).

Para que ocorram as melhorias preditas alguns fatores precisam ser observados e levados em conta quando se trabalha na concepção de blendas, porém, o processo de mistura, é fator chave na obtenção de resultados satisfatórios.

A formação de blendas é tratada de três formas distintas: (i) blendas miscíveis, (ii) blendas imiscíveis e (iii) blendas parcialmente miscíveis. De modo a seguir um delineamento estratégico, o detalhamento de cada tipo de blenda será feito posteriormente (Lee, 1999; Lee, 2000).

Industrialmente, o processo de obtenção de blendas é feito de duas maneiras: Processo de mistura utilizando misturador de rolos interno (tipo Banbury ou Brabender) e processo de mistura contínua, utilizando geralmente um equipamento do tipo extrusora de rosca dupla com elementos de mistura. Durante o processamento, as variáveis do processo formam um grupo de fatores que precisam ser cuidadosamente ajustados, para não interferirem nas propriedades do material final, situação a que estão diretamente ligados se considerada a sensibilidade dos componentes a temperatura, cisalhamento, tempo de residência e derivações que possam ocorrer nas cadeias poliméricas devido a combinações destes fatores, o que possivelmente levaria, caso não observados estes fatores, à obtenção de condições de interface supracitadas (Lee, 1999; Lee, 2000).

### 3.1.1. Blendas miscíveis, imiscíveis e parcialmente miscíveis.

Como mencionado acima, três grupos de blendas são reconhecidos na literatura: (i) blendas miscíveis, (ii) blendas imiscíveis e (iii) blendas parcialmente miscíveis. Estima-se que aproximadamente 90% das blendas poliméricas caracterizam-se por possuir em sua estrutura um sistema multifásico ou completamente imiscível, ou multifásico com algum percentual de mistura limitado (Runt, 2002).

Esse comportamento observado deve-se primariamente ao resultado da baixa entropia de mistura existente na combinação de cadeias poliméricas dissimilares. O percentual restante condensa-se em uma estrutura de fase única, de misturas miscíveis (Runt, 2002).

Entende-se por blendas miscíveis uma mistura de dois ou mais polímeros com características de homogeneidade a nível molecular e, que atendam as condições termodinâmicas para um sistema multicomponente. Para tais misturas poliméricas, uma aproximação termodinâmica para o comportamento dos constituintes, a título de regra, segue conforme as equações 1 e 2:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S < 0 \quad (1)$$

e

$$\mu^i = \mu'^i, \text{ sendo } i = 1, 2, \dots, n \quad (2)$$

onde,  $\Delta G_{mix}$ ,  $\Delta H_{mix}$  e  $\Delta S_{mix}$  são, respectivamente, a energia de Gibbs, a entalpia e a entropia de mistura de um sistema constituído de  $i$  componentes, onde, respectivamente,  $\mu^i$  e  $\mu'^i$  são os potenciais químicos do componente  $i$  na fase ' e na fase " (Kirk Othmer, 2004).

Obviamente, se estas condições fossem atendidas em todos os casos, a idealidade seria alcançada e ter-se-ia somente misturas homogêneas. Porém este comportamento não é o que se observa na maioria dos casos, onde encontram-se misturas poliméricas imiscíveis ou parcialmente miscíveis. É comum processar polímeros para a formação de blendas que, a nível molecular são incompatíveis e, após serem processados, por não atenderem as condições termodinâmicas, tenderem a formar uma separação de fases, que quando não ocorre a nível macroscópico, ocorre a nível microscópico nas interfaces entre os componentes, onde se formam microfases. De acordo com a enciclopédia de tecnologia química Kirk Othmer (2004), "*blendas imiscíveis obtidas por mistura simples mostram uma forte tendência à separação dos componentes, levando à formação de uma estrutura grosseira e com baixa adesão interfacial*".

Este fenômeno observado no comportamento destes materiais se dá devido à interface existente na formação, presentes nestes sistemas. A interface é tratada como uma região de gradientes de composição e constitui um volume, cuja quantidade é dependente diretamente da força motriz de separação das fases. Esta é uma condição bastante interessante do ponto de vista prático, pois acredita-se que seja possível determinar algumas propriedades do material "*bulk*", como resistência à tração e ao impacto. Devido a este comportamento e a existência de interfaces, os quais também são encontrados em copolímeros em bloco, é possível uma ligação

entre os materiais, distintos em formação, porém, semelhantes no comportamento termodinâmico no que tange a interfaces (Huy, 2003b).

As principais finalidades para que sejam produzidas blendas poliméricas são: a possibilidade de melhorias em propriedades e o uso de materiais poliméricos na formulação das blendas que possuam um valor de mercado menos expressivo, possibilitando um menor custo de produção para a indústria. Diante disso, e sempre observando e levando em conta fatores como a dispersão e a formação de fases, algumas variáveis de processo e a utilização de agentes capazes de aumentar a interação entre as fases distintas constituem-se como algumas das principais alternativas e um dos campos em que se concentram os interesses e a maioria das pesquisas e desenvolvimentos das empresas deste segmento (Kirk Othmer, 2004; Runt, 2002).

As variáveis de processo são entendidas como as condições básicas necessárias para a ocorrência da mistura de polímeros distintos, a fim de produzir uma blenda polimérica. As principais variáveis são: temperatura do processo, velocidade dos rolos (quando o processamento é feito em um misturador interno), velocidade da rosca (quando o processamento é feito em uma extrusora, chamado de processo contínuo), e tempo de processamento, que também é chamado de tempo de residência (Lee, 1999; Lee, 2000).

A partir destas variáveis, pode ocorrer a formação de morfologias distintas no composto final, e frequentemente quando analisado, apresenta morfologia co-contínua e/ou morfologia dispersa. A morfologia dispersa é tratada como sendo a ideal a ser encontrada em um sistema com formação de blendas, onde o que ocorre é a dispersão completa de um componente em outro, onde o componente que irá formar a fase matriz será aquele que estiver em maior quantidade mássica na composição ou, quando a composição for equivalente, o componente que possuir um valor de viscosidade menor (Soontaranum, 1996).

Quando se fala em morfologia co-contínua, refere-se a uma estrutura morfológica tratada como transitória, que é formada quando as temperaturas de fusão dos homopolímeros envolvidos no processamento não são atingidas. Neste

caso, durante o processamento, para que a dispersão seja efetiva, é necessário que as variáveis do processo sejam contempladas, sendo que elas são bastante específicas para cada tipo de blenda, e, quando se trata de blendas de polímeros imiscíveis, há a formação da estrutura co-contínua (Soontaranum, 1996).

Quando a blenda for constituída de polímeros amorfos e cristalinos, há ainda outra condição a ser levada em conta: a temperatura crítica de fluxo ( $T_{cf}$ ), característica para polímeros amorfos e que é reconhecida na prática por ser praticamente igual à  $T_g$  acrescida de  $55^\circ\text{C}$ , de acordo com a expressão:

$$T_{cf} \cong T_g + 55^\circ\text{C} \quad (3).$$

Entende-se que para um polímero amorfo, quando atinge esta temperatura pode-se considerá-lo como líquido pelas suas características de escoamento, isto é, a baixa viscosidade que apresenta a esta temperatura. Nestas condições, o fluxo torna-se constante e homogêneo, possibilitando assim a formação de blendas com fases dispersas, sem o aparecimento de interfaces termodinâmicas entre os homopolímeros (Lee, 1999; Lee, 2000).

Levando em conta os conceitos de temperatura de amolecimento ( $T_m$ ) e temperatura crítica de fluxo ( $T_{cf}$ ) para os polímeros, que estão intimamente relacionados à viscosidade do material, uma vez que estes valores característicos de temperaturas não forem atingidos, a viscosidade do sistema torna-se bastante elevada dificultando a dispersão e possibilitando o aparecimento da morfologia co-contínua. O que pode acontecer durante o processamento é a elevação da temperatura de processo em um nível que ou somente a  $T_m$  ou a  $T_{cf}$  sejam atingidas, o que ocasiona a diminuição da viscosidade para apenas um dos componentes da mistura, em se tratando de uma blenda binária. Este homopolímero que está com a viscosidade mais baixa, passa a constituir a fase dispersa ou matriz, enquanto que o outro homopolímero continua com a viscosidade elevada por não atingir sua temperatura de escoamento. Exemplificando, um sistema com um homopolímero cristalino e um homopolímero amorfo pode ser representado da seguinte maneira: em uma condição de processamento, levando em conta somente



a temperatura, em que  $T_m < T < T_{cf}$ , o homopolímero cristalino passa a ser a fase matriz ou dispersa, uma vez que na temperatura  $T$  a  $T_m$  do material foi atingida, possibilitando o escoamento da fase, e o homopolímero amorfo passa a formar uma fase semelhante ao comportamento heterogêneo, de formação de pequenas gotículas na matriz, podendo as mesmas serem dispersas ou não na matriz, como visto na Figura 3.1. Quando esta situação se apresenta no sistema polimérico, a morfologia que se apresenta é a co-contínua. Esta formação de pequenas gotículas será chamada a partir de agora de fase discreta (Lee, 1999; Lee, 2000).

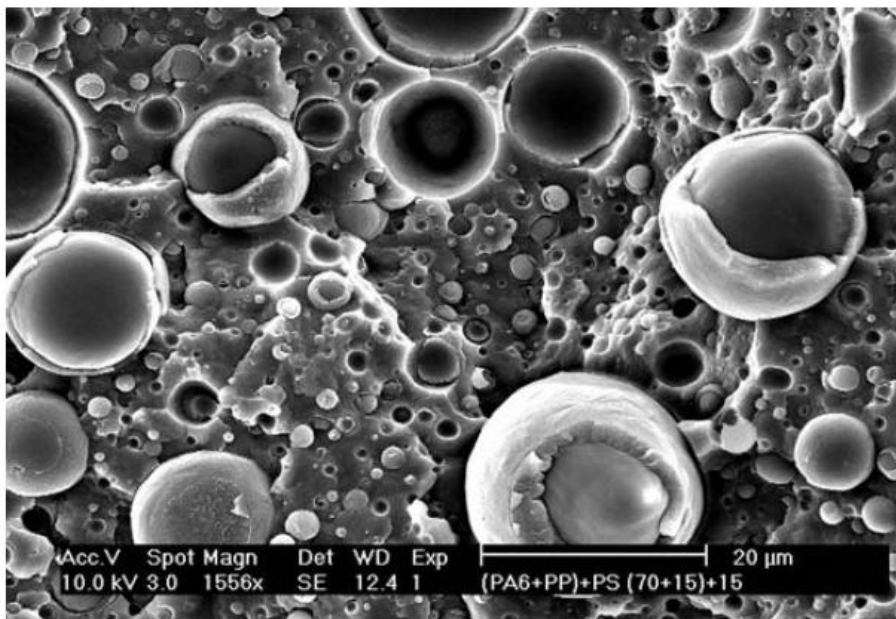


Figura 3.1: Imagem de uma blenda polimérica com formação de morfologia de separação de fases e formação de gotículas não dispersas na matriz polimérica. Extraído de Harrats, et al. (2009).

Para a maioria das blendas poliméricas, existe ainda a possibilidade de que este sistema seja desfeito, havendo inclusive a troca de papéis entre os homopolímeros, ou seja, quem estava na forma de fase discreta passa a ser matriz, e a matriz passa a ser fase dispersa. A este comportamento é dado o nome de inversão de fases. Isso ocorre, geralmente, quando algumas variáveis do processo são modificadas: o tempo de processamento é aumentado, a temperatura é elevada até que se atinja a temperatura de fluxo dos materiais componentes da blenda ou a razão entre os polímeros é alterada (Lee, 2000).

Esta morfologia co-contínua que se forma possui características de instabilidade, pois se o material for submetido a uma mistura posterior para a incorporação de algum agente de reforço, pigmentos, etc. e alguma das variáveis citadas acima forem modificadas, a fase discreta pode formar uma emulsão na fase matriz, podendo ou não ocorrer à inversão de fase (Lee, 2000).

Do ponto de vista do princípio da mínima dissipação de energia no canal de fluxo de dois líquidos imiscíveis, o componente que possui a menor viscosidade é esperado a formar a fase matriz ou dispersa, pela maior facilidade que irá encontrar em molhar as paredes do canal, onde a tensão de cisalhamento é maior. Há uma relação bastante delicada, que controla o estado de dispersão de uma blenda polimérica imiscível, entre a fração de volume e a taxa de viscosidade. Três fatores devem ser observados para a ocorrência da inversão de fases: (i) quando o componente que tiver a maior  $T_m$  ou  $T_{cf}$ , que inicialmente forma a fase discreta, tiver uma viscosidade menor que o outro componente, para misturas em proporções equivalentes ou muito próximas a isso, em condições onde a temperatura é elevada para próximo da  $T_m$  ou  $T_{cf}$  dos polímeros constituintes; (ii) de acordo com a taxa de viscosidade, quando o componente que tiver maior  $T_m$  ou  $T_{cf}$  que forma inicialmente a fase discreta, for o componente majoritário após a temperatura de mistura elevar-se para próximo da  $T_m$  ou  $T_{cf}$  de ambos componentes, e (iii) quando a taxa de viscosidade dos componentes constituintes, sendo a blenda composta de maneira equivalente ou próxima, mude ao se elevar a temperatura à condições próximas à  $T_m$  ou à  $T_{cf}$  dos polímeros (Lee, 1999; Lee, 2000).

Esquemáticamente na Figura 3.2 observa-se que quando a temperatura de processo for igual à  $T_{mA} < T < T_{mB}$  ou  $T_{cfA} < T < T_{cfB}$ , o componente A formará a fase matriz e o componente B formará a fase discreta. Quando a  $T > T_{mA} > T_{mB}$  ou  $T > T_{cfA} > T_{cfB}$ , o que ocorre é a formação de fase discreta por parte do componente B na fase matriz, formada pelo componente A, porém, ambos com bom fluxo de escoamento, em um comportamento de emulsão. A esta temperatura  $T$ , se a viscosidade do componente B for menor que a do componente A, e/ou se o componente B for o componente majoritário, ocorrerá à inversão de fases, passando o componente B a ser a fase matriz e a fase A será a fase discreta (He, 2004).

Estas condições, quando observadas e atendidas, tendem a possibilitar a formação de blendas poliméricas onde não ocorre a formação de interfaces. Estas condições buscam driblar o efeito termodinâmico desfavorável, quando é pronunciado, e facilitar a formação de um sistema homogêneo em que, ao submetermos o material a análises térmicas, encontre-se somente uma  $T_g$ , evidenciando a total miscibilidade do sistema, condição na qual a melhoria pretendida nas propriedades foi alcançada (Runt, 2002; Soontaranum, 1996).

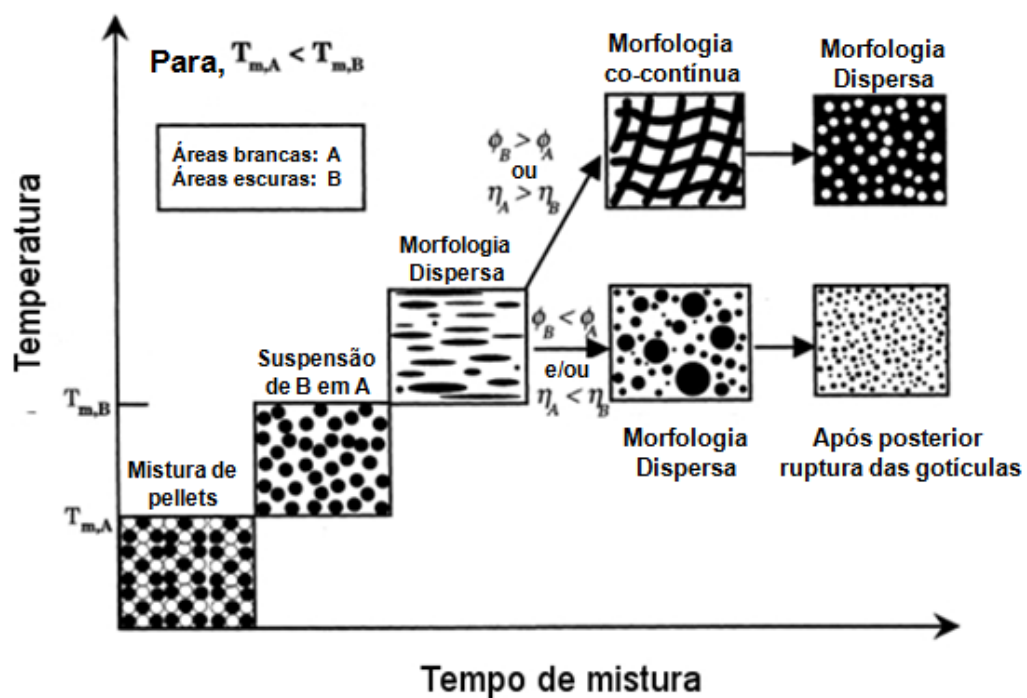


Figura 3.2: Descrição esquemática da evolução da morfologia durante o processamento de dois polímeros imiscíveis, quando a temperatura de fusão do polímero A é assumida como sendo mais baixa que a do polímero B. Adaptado de Lee et al., (1999).

Análises por DSC permitem acompanhar o número e a localização de  $T_g$ 's, características dos materiais poliméricos. Sabe-se que materiais poliméricos distintos, ou seja, cada homopolímero presente na composição da blenda polimérica possui uma  $T_g$  característica, que é única e está diretamente ligada ao grau de mobilidade das cadeias poliméricas a uma dada temperatura (Mikitaev, 2006).

Para o caso de misturas binárias, antes de ocorrer à compatibilização, ao analisar o material termicamente é esperado que se encontrasse Tg's distintas, com valores que correspondem aos valores dos componentes da blenda quando analisados isoladamente. Após o processamento adequado, se o comportamento térmico se mantiver igual, com valores de Tg idênticos aos dos homopolímeros, há evidências de que estes materiais são imiscíveis. O que é esperado, a título de resultado de análise, para polímeros miscíveis, é que se encontre um novo valor de Tg e o mesmo deverá ser intermediário aos valores obtidos pela análise dos homopolímeros (Lee, 1999; Lee, 2000).

Há também a existência de sinais de Tg idênticos aos valores encontrados nas análises dos homopolímeros, porém, com sinal gráfico mais pronunciado. Este comportamento evidencia uma miscibilidade das cadeias poliméricas apresentando compatibilidade, e o indicador é o pronunciamento do sinal gráfico (Harrats, 2009).

Muitas vezes ao se constituir uma blenda polimérica com polímeros cristalinos a visualização da Tg se torna prejudicada devido à amplitude da transição, pelo fato da mobilidade dos segmentos amorfos serem restringidas pelos segmentos cristalinos ou, muitas vezes pela proximidade dos sinais de Tg dos materiais constituintes das blends. É possível para estes casos que se utilize a técnica de entalpia de relaxação, que consiste em elevar a blenda e os homopolímeros da mesma, quando conhecidos, às suas respectivas temperaturas de fusão, e após resfriá-los fisicamente até uma temperatura abaixo das respectivas Tg's, em um período de tempo padronizado para todos os ensaios. A entalpia de relaxação que ocorre durante o resfriamento é recuperada em um aquecimento subsequente caracterizando-se como um sinal gráfico exotérmico na região da Tg. A localização e a intensidade deste sinal é função do tratamento térmico e da estrutura polimérica da blenda. Ao compararmos os sinais obtidos, o problema de proximidade de Tg's pode ser solucionado (Harrats, 2009).

Existem ainda outras técnicas que podem ser utilizadas para o acompanhamento da ocorrência de blends poliméricas e o comportamento de fases do sistema, como as técnicas de microscopia, como ótica e eletrônica, além de microscopia de força atômica (AFM), que consiste em uma técnica bastante

interessante quando o que se deseja é caracterizar estruturas de fase separadas em blendas e copolímeros com formação de fases.

No entanto, pela disponibilidade de equipamento e o amplo conhecimento da técnica, bem como a rapidez e a facilidade de operação, as técnicas de análise térmica são as mais difundidas para acompanhamento e observação de comportamentos de materiais poliméricos (Harrats, 2009; Soontaranum, 1996).

### **3.2. Copolímeros**

Copolímeros são caracterizados como macromoléculas cujas cadeias são constituídas por duas ou mais unidades monoméricas diferentes. Estas unidades podem estar arranjadas na estrutura de diversas maneiras, de acordo com a Figura 3.3.

Há para estes materiais, quatro arranjos diferenciados pela sequência monomérica dos copolímeros. Trata-se de copolímeros randômicos, alternados, em bloco e graftizados. Para copolímeros randômicos, a probabilidade de encontrarmos uma dada unidade monomérica em qualquer lugar da cadeia é independente da natureza das unidades adjacentes. Outra definição mais usual para este mesmo termo é a de que refere-se a copolímeros onde as unidades co-monoméricas estão distribuídas aleatoriamente ao longo da cadeia polimérica (Kirk Othmer, 2004).

Um copolímero alternado consiste em um copolímero onde duas espécies monoméricas estão distribuídas em uma sequência alternada.

Copolímeros gradientes são formados por cadeias poliméricas em composição, ou seja, o segmento monomérico subsequente muda gradualmente ao longo da cadeia.

Copolímeros em bloco são definidos como polímeros que possuem um arranjo linear de blocos de composições monoméricas distintas. Em outras palavras, estes materiais são combinações de dois ou mais polímeros unidos um ao final do

outro, em uma formação do tipo cabeça-cauda. Os blocos constituintes destes materiais podem ser homopolímeros diferentes, combinações de homopolímeros e copolímeros, ou copolímeros de diferentes composições químicas em blocos adjacentes (Kirk Othmer, 2004; Lecommandoux, 2006; Mikitaev, 2006).

Copolímeros graftizados são estruturas poliméricas compreendidas de um ou mais blocos, conectados ao esqueleto ou cadeia principal como cadeias laterais, tendo características constitucionais ou configuracionais que as fazem diferenciar-se da cadeia principal (Harrats, 2009; Kirk Othmer, 2004; Lecommandoux, 2006; Mikitaev, 2006.).

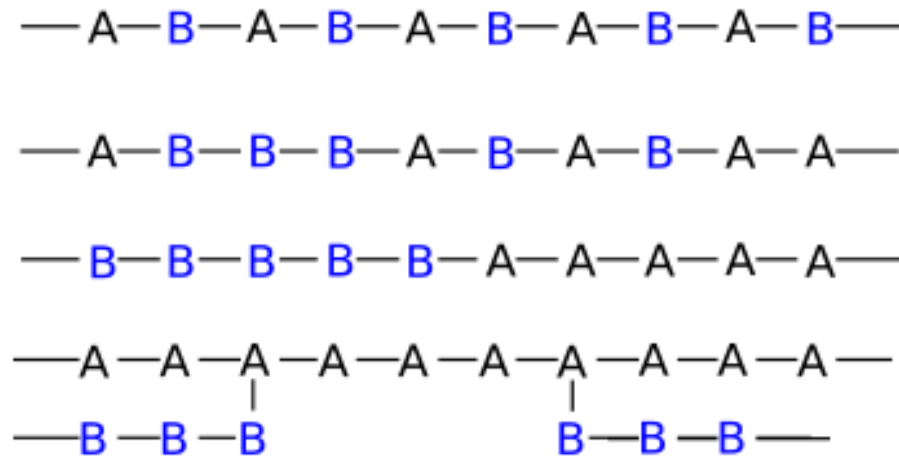


Figura 3.3: Representação esquemática dos tipos de formação de copolímeros. Adaptado de [www.enotes.com](http://www.enotes.com)

Neste trabalho utilizaram-se copolímeros em bloco, com arranjo de cadeia linear para a obtenção de nanocompósitos, sendo tratado este tema de uma maneira mais específica.

Copolímeros em bloco constituem uma área de materiais que despertam grande interesse em cientistas da área de polímeros bem como pesquisadores do setor industrial, desde o desenvolvimento da primeira técnica de síntese de polímeros, há mais de 50 anos atrás, até a presente data (Sakurai, 1993; Szwarc, 1997).

Por um lado, isto é explicado pela sua intrigante organização supramolecular na fase “*bulk*”, que resulta numa segregação microscópica das fases, devido à imiscibilidade dos diferentes segmentos químicos (Lodge, 2003).

Por outro lado, sua organização quando em solução, suas propriedades de interface e adesividade tornam copolímeros em bloco materiais bastante usuais para um número bastante vasto de aplicações, como por exemplo, compatibilização de blendas poliméricas, modificação da superfície e da interface de outros polímeros, encapsulamento e controle de entrega de outros compostos, por exemplo, drogas. Aplicações avançadas variam de *template* para nanopartículas metálicas cataliticamente ativas, formação de padrões de em escala nanométrica e nanoestruturas poliméricas reticuladas, a novos materiais eletroativos (Ciardelli, 2006; Göltner, 1999; Manners, 2007; Krausch, 2002; Wurm, 2011).

A produção destes materiais pode-se dar através de diversos mecanismos de polimerização, o que inclui processos de polimerização aniônica, polimerização por abertura de anel, polimerização por etapas de crescimento de cadeia, polimerização catalítica, polimerização via radicais livres controlada, ou ainda através de processos de polimerização que combinem alguns destes métodos (Kirk Othmer, 2004; Lecommandoux, 2006).

De acordo com a observação de Huy et al. (2003b), há fatores que influenciam a formação de copolímeros em bloco. Além de parâmetros como tipo de monômeros ou composição química, o histórico de processamento destes materiais exerce um papel fundamental. É ainda mais significativo e importante se tratarmos de métodos de preparação de copolímeros em bloco onde o processo empregado trata de fundir o material, ou ainda utiliza sistema solvente.

Durante o processo de extrusão por fusão, ou *melt mixing*, onde ocorre de maneira semelhante à formação de morfologias co-contínuas, a morfologia pode variar, devido ao fato e especificamente para o material polimérico utilizado neste trabalho se um copolímero em bloco do tipo SBS, com uma razão entre blocos de PS e PB de 30/70, dependendo do histórico do material, o PS pode estar disperso na fase PB de diversas maneiras formando diversas arquiteturas de conformação.

Esta condição é observada com sendo diretamente influenciada pelo tipo de interface que existe entre os blocos poliméricos durante o processo de polimerização. Huy et al. (2003b) propuseram um estudo sobre a morfologia e a maneira como ocorre o interfaceamento entre os blocos. Utilizaram para o estudo copolímeros em bloco do tipo SBS que possuíam a mesma composição química e a mesma distribuição em massa dos blocos constituintes, 70% PS e 30% PB. Os autores observaram em seus resultados através de estudos por SFM, uma técnica de microscopia de força atômica multimodal, que independente da técnica utilizada para a obtenção dos corpos de prova, se por base solvente ou por processo de injeção, há a formação de morfologias distintas. Estas podem ser melhor visualizadas na Figura 3.4, e ainda, observaram que há a tendência dos blocos constituintes separarem suas fases, evidenciando a imiscibilidade e a incompatibilidade termodinâmica, visto que o parâmetro de solubilidade para o PS é de  $9,5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ , enquanto que para o PB é de  $8,4 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ .

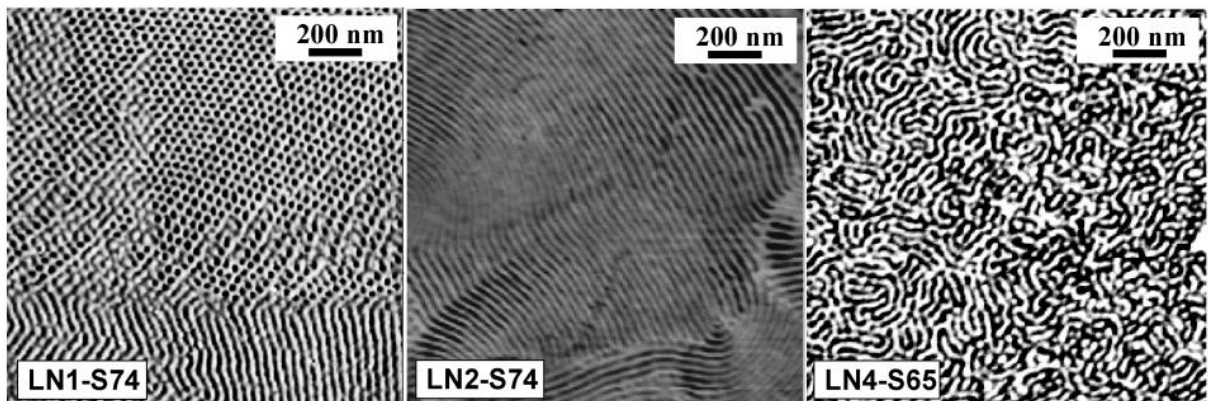


Figura 3.4: Imagem representativa de micrografias por SFM para SBS tribloco, representando a separação de microfases e a dispersão de fases dos blocos, esquematizando a morfologia distinta do material. Adaptado de Huy et al. (2003b)

Ainda, a ocorrência de interfaces distintas de acordo com a arquitetura, leva a morfologias distintas como na morfologia de formação lamelar, a qual possui uma arquitetura assimétrica com uma interface côica entre o bloco estirênico e o bloco elastomérico, a estrutura com arquitetura simétrica, onde blocos estirênicos em forma cilíndrica estão imersos na fase estirênica, formando interfaces bem definidas e caracterizando uma morfologia denominada de cilíndrica, e, uma morfologia a qual



foi dada a nomenclatura de dispersa, semelhante à anterior, porém, com blocos estirênicos, rígidos, dispersos de forma randômica na fase elastomérica.

Da mesma maneira, modificando-se as condições de processamento, como temperatura, pressão, taxa de cisalhamento ou tempo de processamento. Em um método em que se utilize sistema solvente, a escolha do solvente é a questão fundamental devido a taxas de evaporação distintas dos solventes, etapa essencial para a formação da estrutura do copolímero. Mesmo com composições químicas idênticas, através da aplicação de diferentes solventes no processo podem-se obter morfologias distintas. O contrário também é válido, composições químicas distintas podem resultar em morfologias idênticas, através da escolha e utilização de diferentes solventes no processo (Sakurai, 1993; Zhao, 1992).

A partir da viabilidade operacional destas técnicas de polimerização e dispondo da matéria prima necessária para que o processo tome forma, é possível obter copolímeros em bloco de modo que sejam apontados para campos de aplicação específicos, como é o caso de elastômeros termoplásticos (TPE), fibras elastoméricas, resinas termoplásticas de alta resistência, adesivos, agentes compatibilizantes para blendas poliméricas e surfactantes (Harrats, 2009).

A principal aplicação destes materiais concentra-se no campo de elastômeros termoplásticos, materiais estes que possuem uma ampla aplicabilidade devido a sua estrutura configuracional conter segmentos de cadeia com características de  $T_g$ , preponderantes a baixas temperaturas, que são chamados de “*soft blocks*” e segmentos de cadeia que possuem sua característica de  $T_g$  a temperaturas mais elevadas, que são chamados de “*hard blocks*”, como ilustrado na Figura 3.5 (Pavlidou, 2008; Soontaranum, 1996).

Esta combinação de propriedades, conferidas pelas diferentes características de  $T_g$  dos materiais acabam por constituir um material polimérico com ótima processabilidade a temperaturas elevadas, pelo fato de ocorrer fusão do material como um todo, e a baixas temperaturas, prevalecerem características de rigidez do material, semelhantes a das borrachas. Nestas temperaturas mais baixas, os segmentos rígidos ou “*hard blocks*” sofrem uma segmentação, formando uma

estrutura tridimensional com reticulações físicas, estrutura semelhante àquela existente em compostos elastoméricos, mais especificamente borrachas vulcanizadas, que possuem reticulações por enxofre.

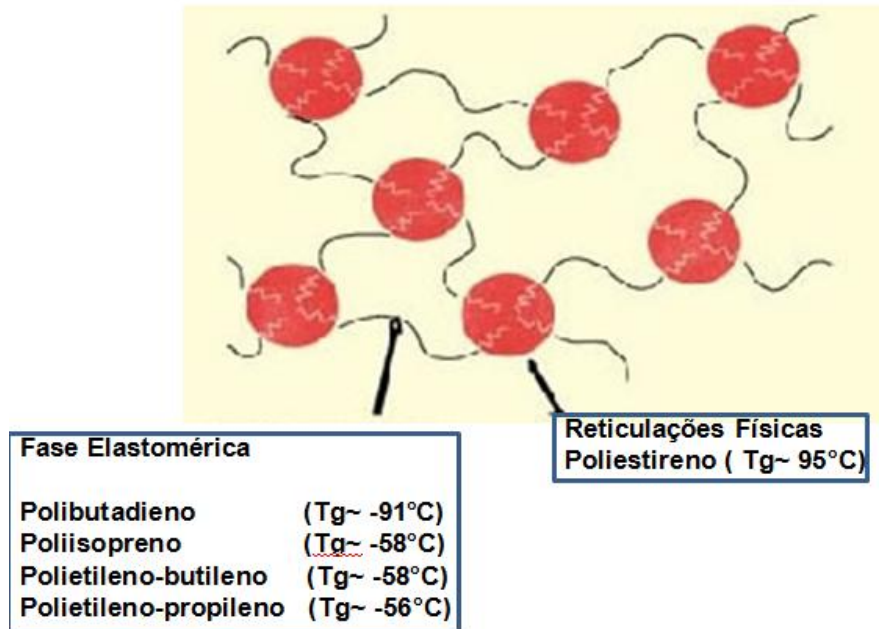


Figura 3.5: Representação esquemática dos “hard blocks” e “soft blocks” constituintes de um copolímero em bloco. Adaptado de [www.wittenburgbv.nl](http://www.wittenburgbv.nl)

Quando se eleva a temperatura a valores acima aos da Tg dos blocos rígidos, estas reticulações físicas tendem a atenuar obtendo-se desta forma, a fusão do material polimérico.

Copolímeros em bloco do tipo A-B-A, onde o segmento A é estirênico e o segmento B geralmente é um elastômero, constituem o maior grupo de materiais de interesse industrial nesse segmento. O bloco elastomérico, na maioria dos casos, trata-se de polímeros butadieno ou isopreno (Alexandre, 2000; Pavlidou, 2008; Soontaranum, 1996; Swiss Federal Institute of Technology, 2011).

Pelo motivo do estireno ser um polímero amorfo e que possui afinidade com diversos solventes, estes copolímeros em bloco possuem baixa resistência a óleos e solventes, porém, esta condição pode apresentar-se de maneira favorável e vantajosa, uma vez que possibilita a aplicabilidade de compostos com estes

materiais na forma de dispersões (Alexandre, 2000; Pavlidou, 2008; Soontaranum, 1996; Swiss Federal Institute of Technology, 2011).

Copolímeros SBS comerciais exibem composições moleculares que, por sua natureza, possibilitam a ocorrência de interfaces, que tratam-se de regiões de gradientes de composição e constituem um volume, cuja quantidade depende da força motriz existente na separação das fases, comportamento este, semelhante ao observado em blendas poliméricas. Esta condição de existência é de grande interesse prático, pois são possíveis de serem determinadas algumas propriedades do material ainda na fase *bulk*, como resistência à tração e ao impacto. Como citado anteriormente, analogamente a uma blenda polimérica, as terminações das cadeias favorecem a formação de interfaces termodinâmicas, sendo este o ponto de contraste destes materiais e relação às blendas poliméricas, onde a formação de interfaces se dá na terminação das cadeias, geralmente na superfície ou limite superficial do material (Huy, 2003b).

A principal diferença observada entre as diferentes estruturas morfológicas é a arquitetura de arranjos dos blocos que constituem o copolímero

Para copolímeros em bloco do tipo SBS, quando submetidos à tensão, observa-se uma orientação das cadeias dos blocos constituintes na direção da tensão a que o material é submetido. Devido ainda ao baixo valor de módulo de Young do polibutadieno - que é característico de materiais elastoméricos - ocorre primeiramente a orientação destes blocos (Huy, 2003a).

Em SBS's que têm morfologia lamelar, o alinhamento das lamelas na direção de alongamento influencia fortemente o aparecimento de deformações. Em SBS's que possuem em sua morfologia cilindros elastoméricos imersos na matriz estirênica, o grau de orientação em ambas as fases se dá de maneira igualitária. Para esta morfologia, o comportamento frágil a nível macroscópico pode ser explicado pelo aparecimento de fissuras a nível microscópico e também ao alto grau de alinhamento das cadeias estirênicas a nível molecular, assim que submetidas a qualquer força de tensão. SBS's que possuem morfologia dispersa, contendo

domínios rígidos dispersos na matriz elastomérica, apresentam diferenças de orientação entre as fases estirênicas e elastoméricas.

Devido ao baixo valor de módulo de Young da fase elastomérica, e o seu papel desempenhado como fase matriz nesta morfologia, há uma concentração da tensão aplicada nesta fase que resulta em um alongamento local muito elevado e, conseqüentemente, elevado grau de orientação das cadeias elastoméricas, mesmo em baixos valores de força de tensão. A fragmentação dos domínios rígidos, causada pela deformação plástica resultante de tensões de deformação aplicadas, que foram distribuídas de maneira não equivalente entre as fases, é a razão para o baixo grau de orientação na fase estirênica, em qualquer estágio de deformação (Huy, 2003a).

### **3.3. Nanocargas.**

Nanocargas são conhecidas por constituírem um grupo especial de cargas para materiais poliméricos, devido a uma situação bastante específica e peculiar às cargas, onde ao menos uma das dimensões deverá estar na escala nanométrica (Alexandre, 2000; Marques, 2011).

Conforme Mikitaev et al. (2006), há três maneiras de se obter nanocargas, que referem-se diretamente às dimensões das mesmas: a primeira, quando a partícula da nanocarga é em formato esférico, possuindo assim todas suas dimensões na mesma escala, nanométrica, conhecida como carga isodimensional, a segunda, que reside no conceito chamado de nanotubos ou nanofibras, onde duas dimensões da nanocarga estão em escala nanométrica, e a terceira, onde apenas uma das dimensões encontra-se na escala nanométrica; esta terceira categoria de nanocargas é onde encontramos materiais como aluminossilicatos, capazes de formarem lâminas ou folhas, onde a espessura destas está em escala nanométrica.

Existe, no campo da obtenção de nanocompósitos, uma linha bastante tênue que muitas vezes acaba confundindo por fins de conceito, a diferença entre cargas usuais utilizadas como aditivos em compostos poliméricos e nanocargas utilizadas com a finalidade de promover ganhos nas propriedades dos materiais poliméricos.

Negro de fumo e sílica são algumas das cargas usuais que encontram aplicabilidade como aditivos em compostos poliméricos, sendo que, mesmo possuindo geometria esférica e isodimensional, não se encontram em dimensões nanométricas, atuando assim somente como carga de reforço ou de enchimento, não possibilitando por impedimentos referentes à dimensão, sua atuação ou interação de maneira efetiva entre a rede de cadeias poliméricas.

No campo de nanocargas esféricas, pode-se citar nanosilicas, nanocargas de  $\text{TiO}_2$ , nanocargas de negro-de-fumo, estas dentre as mais conhecidas. No entanto, as que encontram maior aplicabilidade industrial concentram-se na área de nanocargas em camadas, conhecidas como Filossilicatos, sendo a mais conhecida a argila.

A rede cristalina destes materiais consiste em camadas de duas dimensões, onde a folha central octaédrica, de alumina ou magnésio, é fundida com duas sílicas tetraédricas externas, pelas pontas, de modo que os íons oxigênio da folha octaédrica possam também pertencer às folhas tetraédricas. A espessura destas camadas é de aproximadamente 1nm e a dimensão lateral destas camadas pode variar de 300 angstroms a alguns microns, ou ainda maiores, dependendo do silicato em particular. Estas camadas se auto-organizam de maneira a empilharem-se umas as outras, com um *gap* resultante de interações do tipo Van der Waals regular, entre as galerias, ou também chamado "entre camadas" (Alexandre, 2000; Marques, 2011; Mikitaev, 2006).

A substituição isomórfica que pode ocorrer no interior das galerias (como por exemplo,  $\text{Al}^{3+}$  substituído por  $\text{Mg}^{2+}$  ou por  $\text{Fe}^{2+}$ , ou  $\text{Mg}^{2+}$  substituído por  $\text{Li}^+$ ) é capaz de gerar cargas negativas que são contrabalançadas por íons alcalinos ou alcalinos terrosos, situados entre as camadas. Como as forças que mantêm unidas as camadas são relativamente fracas, a intercalação de moléculas pequenas entre as camadas é favorecida (Alexandre, 2000; Marques, 2011; Mikitaev, 2006).

Com a finalidade de possibilitar o aumento do caráter organofílico destes filossilicatos com elevada hidrofobicidade, os cátions hidratados das galerias podem ser trocados por surfactantes catiônicos, tais como o alquilamônio ou alquifosfônio.

Esta argila então modificada acaba por estar organofilizada, tendo sua energia superficial diminuída e sendo assim mais compatível com polímeros orgânicos. Estes polímeros podem ser capazes de intercalarem-se dentro das galerias destas argilas, sob condições bastante específicas (Marques, 2011).

Montmorilonita, hectorita e saponita são os silicatos mais comumente utilizados. Suas estruturas estão demonstradas na Figura 3.6, e sua constituição química principal na Tabela 1.

Estes tipos de argilas são caracterizadas por uma carga de energia superficial negativa moderada (conhecida também como capacidade de troca de cátion, CEC, do inglês "*cation exchange capacity*", e é expressa em meq/100g).

Dependendo da natureza dos constituintes e o método de preparação empregado, a partir do que foi especificado, pode-se obter três tipos principais de nanocompósitos, como ilustrado na Figura 3.7.

Quando o polímero é capaz de intercalar-se entre as folhas de silicatos, um compósito com formação de fases separadas é obtido (Figura 3.7a), cujas propriedades provavelmente estarão em uma faixa semelhante à de microcompósitos. Além desta, outras duas morfologias para esses nanocompósitos são esperadas: Estruturas intercaladas (Figura 3.7b) na qual uma única, e às vezes mais de uma cadeia polimérica é intercalada entre as lamelas, resultando em uma estrutura com morfologia multicamada bem ordenada, construída alternando-se camadas poliméricas e inorgânicas, e, quando as camadas de silicatos estão completamente e uniformemente dispersas em uma matriz polimérica contínua, uma estrutura esfoliada ou delaminada é obtida (Figura 3.7c), constituindo o terceiro tipo de morfologia esperada para nanocompósitos onde a nanocarga consiste em filosilicatos, como é o caso da argila (Alexandre, 2000; Pavlidou, 2008).

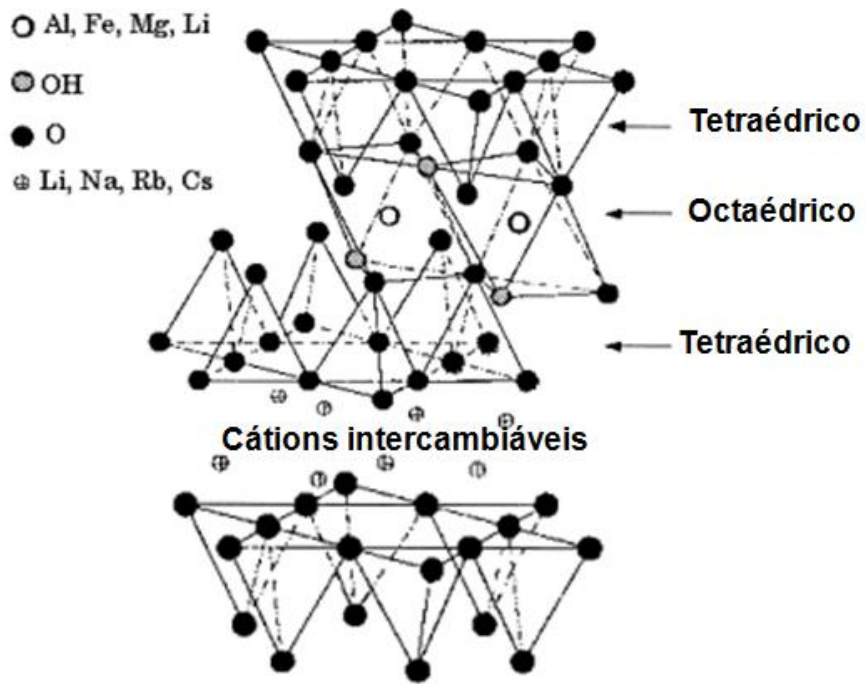


Figura 3.6: Estrutura 2:1 dos filossilicatos. Adaptado de Alexandre, et al. (2000).

Tabela 1: Composição química dos principais filossilicatos. Adaptado de Alexandre, et al. (2000).

2:1 Filossilicato	Fórmula Geral
Montmorilonita	$M_x(\text{Al}_{4-x}\text{Mg})\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
Hectorita	$M_x(\text{Mg}_{6-x}\text{Li}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
Saponita	$M_x\text{Mg}_6(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$

<sup>a</sup>M=Cátion monovalente; x=grau de substituição isomórfica (entre 0.5 e 1.3).

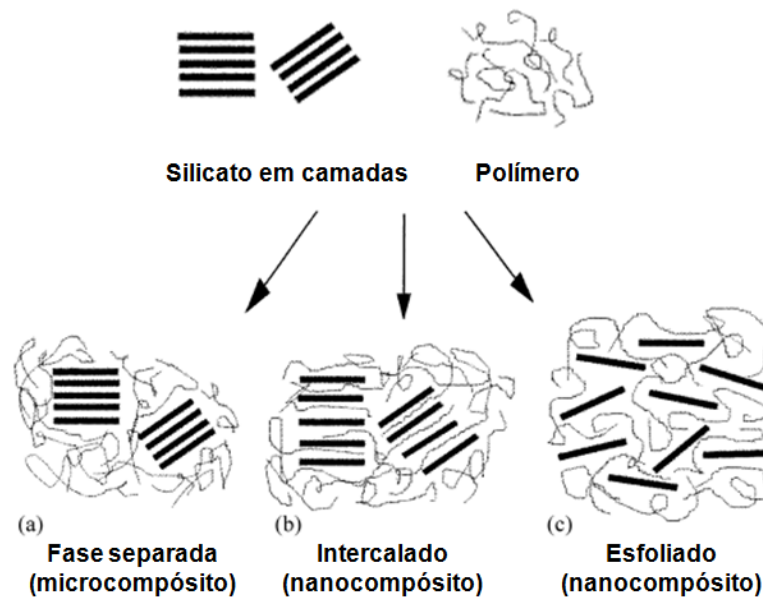


Figura 3.7: Estruturas morfológicas esperadas em nanocompósitos com argilas. Adaptado de Alexandre et al. (2000)

### 3.4. Nanocompósitos poliméricos

Materiais nanoestruturados, como é o caso de copolímeros em bloco, têm sido bastante estudados, e, são bastante compreensíveis que o sejam, devido a seus atributos estruturais, suas propriedades físicas e o amplo espectro de aplicações funcionais que foram identificadas desde o início das pesquisas e observações acerca destes materiais. A combinação de copolímeros em bloco e nanopartículas, na figura de nanocargas promovem e favorecem a formação de novos materiais, nanocompósitos poliméricos, com propriedades distintas e, sinergisticamente, proporcionando uma combinação entre as propriedades de ambos, de modo a conferir propriedades específicas a estes novos materiais. (Ganß, 2009; Chatterjee, 2008).

Nanopartículas incorporadas em matrizes poliméricas vem despertando e aumentando o interesse de pesquisadores, assim como, cada vez mais pesquisas fomentadas pelo setor público tanto quanto pelo privado, além de parcerias estabelecidas entre setores públicos e privados e parcerias de instituições de pesquisa com o setor privado neste tema, vem sofrendo um crescente aumento a partir de demandas que, puxadas pela necessidade de propriedades diferenciadas, apresentam-nos condições atuais de crescimento neste segmento.



Nanocompósitos poliméricos tornam-se materiais que centralizam grandes interesses, pois há um potencial de mudanças em suas características fundamentalmente no que tange a ganhos e melhorias em propriedades gerais da matriz polimérica, em muitos ou na maioria dos casos sem que haja modificação alguma nas propriedades usuais de produção, ou, mesmo que seja necessário fazê-las, não demandam grandes investimentos, residindo na maioria dos casos em mudanças de condições de trabalho empregadas nos equipamentos conhecidos para processamento de materiais poliméricos. A focalização no crescente interesse por estes materiais reside também na possibilidade de combinação de melhorias em propriedades mecânicas, físicas e térmicas, ao passo que a adição de nanocargas para incorporarem-se à matriz é extremamente baixa, na faixa de 0,5% a 10% em massa. (Chatterjee, 2008; Ren, 2003)

O processo de obtenção pode ser realizado utilizando-se técnicas de processo diferenciadas. Processos de dispersão são necessários para que seja efetivada a transferência da nanocarga de um estado geralmente aglomerado, para um sistema homogêneo disperso. A incorporação direta destas nanocargas na matriz pode ser feita através do emprego de altas taxas de cisalhamento durante a dispersão e também através da utilização de processos químicos, que exemplificam os métodos mais comuns utilizados. O processo de ultracavitação, a partir da aplicação de ultrassom, é conhecido também como método para incorporação de nanocargas em uma matriz. Entretanto, para se impor um aumento efetivo nas propriedades dos nanocompósitos é fundamental e importante que se tenha um tratamento químico adicional na superfície da nanocarga, promovendo qualitativamente a interação com a matriz. A interface polímero – nanocarga deve ser levado em consideração na predição das propriedades aferidas. A interface pode ser definida como uma região próxima à superfície da argila onde a mobilidade do polímero é reduzida e a concentração de surfactantes aumenta. (Anoukou, 2011 A;)

Sabe-se também que há uma relação bastante estreita entre a estrutura dos materiais e suas propriedades, principalmente quando se tratam de nanocompósitos poliméricos de aluminossilicatos. Acredita-se que, em geral, ao incorporarmos nanocargas de aluminossilicatos, neste caso argilas, à matriz polimérica, a situação

ideal que permitiria um aumento efetivo nas propriedades desejadas é a de esfoliação total da nanocarga, como citado anteriormente, condição que dificilmente é atingida. O que usualmente encontramos é a esfoliação parcial, e na maioria dos casos a estrutura intercalada. (Anoukou, 2011 B; Anthoulis, 2008; Fertig III, 2004; Luo, 2003; Pollet, 2004; Vaia, 1997; Zeng, 2008).

Trata-se de um requisito chave para que se possa impor uma melhoria nas propriedades da matriz o grau de esfoliação atingido pela nanocarga quando dispersa no polímero. (Fornes, 2002).

Adicionalmente, a estrutura lamelar única e a perfeita capacidade de troca catiônica destas argilas favorecem a inserção de cadeias poliméricas nos espaços interlamelares, permitindo até mesmo tornarem-se camadas individuais, atingindo os requisitos de esfoliação necessária, promovendo uma maior interação entre a carga e a matriz, e conseqüentemente promovendo uma melhora nas propriedades, de maneira geral (Vaia, 1997).

Pode-se destacar, para nanocargas de aluminossilicatos, neste caso a argila montmorilonita, o seu desempenho quando há a formação da estrutura esfoliada na criação de materiais auto-reparáveis às fraturas, retardante de chama, incremento em propriedades de barreira a líquidos e gases, propriedades de barreira térmica, aumento de resistência mecânica, entre muitas outras (Wu, 2008; Porter, 2000; Lange, 2003).

Para nanocargas esféricas, como é o caso de nanocargas de  $\text{TiO}_2$ , a adesão interfacial nanocarga - matriz polimérica é o fator determinante para que haja o aumento esperado nas propriedades do novo material nanocompósito. A grande investida por parte de pesquisadores está na fabricação destes nanocompósitos, devido a sua elevada incompatibilidade, já que trata-se de um material hidrofílico, devido à presença de grupamentos OH na sua superfície, enquanto que a matriz polimérica utilizada é hidrofóbica. Ainda, nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , nas dimensões em que são necessárias para promoverem aumentos nas propriedades dos materiais como esperado, possuem uma grande área superficial, e, levando em conta sua incompatibilidade com a matriz, tendem a aglomerar-se, devido à sua alta energia

superficial, o que favorece esta interação carga-carga. Este comportamento quando observado leva a uma dispersão pobre na matriz polimérica, ocasionando na maioria dos casos a perda de propriedades dos nanocompósitos formados em relação ao polímero puro (Nguyen, 2013; Reijnders, 2009; Chatterjee, 2008; Ray, 2003).

A alternativa encontrada para que a interação destas nanocargas esféricas seja efetiva e promova o aumento de propriedades esperado, é o tratamento da superfície de contato, fortalecendo as interações que existirão entre a carga e a matriz, o que leva ao fortalecimento destas ligações formadas e consequente aumento nas propriedades esperadas, que, dentre as quais pode-se destacar: melhoria em propriedades mecânicas, redução de degradação quando exposto a radiação UV e a calores excessivos, além de aplicações destes materiais como potenciais conversores fotoelétricos em células solares, inibidores de odor, e materiais com comportamento antibactericida (Nguyen, 2013; Reijnders, 2009).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados para este trabalho foram selecionados de acordo com sua disponibilidade comercial. O copolímero tribloco SBS utilizado foi gentilmente fornecido pela empresa parceira no desenvolvimento deste projeto, KRATON Polymers do Brasil, na forma de pellets. Esta matriz polimérica possui estrutura morfológica linear, e a razão PB/PS é de 30/70. As cargas inorgânicas escolhidas para o trabalho foram dióxido de titânio (rutilo), da marca Rheotix, dióxido de titânio em escala nanométrica, com tamanho de partícula inferior a 54nm (Sigma-Aldrich), e nanoargila (Orbys), com a nomenclatura definida como Imbrink.

A escolha destas cargas se deu devido à diferença de morfologia existente entre as mesmas, de modo que se possa avaliar a variação existente entre elas quando se trabalha com cargas isonanométricas, como é o caso do  $\text{TiO}_2$ , e com cargas quem possuem dimensão nanométrica apenas em uma das dimensões, possuindo estrutura semelhante a uma lâmina ou uma lamela, como é o caso de aluminossilicatos como a argila.

### 4.1. Processos e procedimentos realizados

#### 4.1.1. Nanocargas

Quando se trata de nanocargas estima-se que pelo menos uma das dimensões esteja na escala nanométrica. No caso do  $\text{TiO}_2$  comercial, por se tratar de uma carga esférica e que não possuía nenhuma especificação de tamanho de partícula, realizou-se um tratamento na carga a fim de reduzir seu tamanho e melhorar a distribuição de tamanho da nanocarga a ser incorporada.

A amostra foi submetida ao processo de moagem, utilizando para este procedimento um moinho de bolas de bancada, com jarro e esferas de cerâmica, com tamanhos variados, dotado de um sistema de rotação que desempenha 19 rotações por minuto (RPM) por 12 horas.

Ao final da moagem, o material passou por um processo de separação por sistemas de peneiras, onde separou-se os tamanhos de acordo com a granulometria atingida na moagem.

O material particulado coletado após o tamiz de malha de 200 mesh (diâmetro máximo de 100nm) foi selecionado e utilizado.

Este material foi então levado à estufa a uma temperatura de 60° por 24 horas e após, acondicionado em um frasco dessecador para evitar a contaminação por umidade.

Além da obtenção desta nanocarga de dióxido de titânio, para fins de comparação, utilizou-se uma nanocarga da marca Sigma-Aldrich, a qual possui, de acordo com especificações técnicas, tamanho de partícula abaixo de 54nm.

A nanoargila para este trabalho foi fornecida pela empresa já em dimensões nanométricas, como citado acima, não sendo necessário submetê-la a nenhum processamento posterior. O único cuidado que foi mantido refere-se à umidade na amostra. Para que a proporção seja a mais fiel possível, é necessário que o material seja isento ou que tenha baixíssima concentração de umidade. Para minimizar este efeito, antes de realizar a dispersão da nanocarga, submetemos por 24 horas à temperatura de 60°C em uma estufa e após acondicionamos o material em um frasco dessecador para resfriamento, sem contato com o ar atmosférico, e posteriormente a utilizamos. É importante salientar que não foi possível obter dados referentes à razão estabelecida entre as dimensões desta nanocarga, denominada pela expressão *aspect ratio*, bem como dados referentes à funcionalização da mesma.

#### 4.1.2. Método de incorporação de nanocargas na matriz polimérica

Para a incorporação de nanocargas na matriz polimérica, realizou-se o processo em duas etapas distintas para que posteriormente, fosse possível realizar a incorporação da nanocarga propriamente dita na matriz polimérica.

Como descrição de um ensaio típico de preparação de nanocompósitos, pesou-se a quantidade de 30g de polímero, e o volume de 115 ml de solvente Tolueno (Vetec), para que o sistema disperso atingisse um teor de sólidos igual a 30%. O polímero foi então adicionado ao solvente, para que se permitisse a solvatação das cadeias que, com o posterior processo de agitação mecânica à aproximadamente 4000 RPM, possibilitasse a incorporação das nanocargas nas cadeias poliméricas. Após esta etapa, adicionou-se à dispersão polimérica uma quantidade adequada de nanocarga para que se pudesse obter o nanocompósito desejado, mantendo a agitação do sistema para fins de homogeneização do conjunto.

Ao findar-se esta etapa, o sistema todo foi submetido ao processo de agitação em altas rotações, em um equipamento conhecido como Ultra-Turrax, da marca IKA, o qual imprime ao sistema uma rotação de 4500 RPM, durante um período de aproximadamente 15 minutos. Após a agitação do sistema, submeteu-se o mesmo ao processo de cavitação por ultrassom, pelo período de 1 hora.

Posteriormente, foi realizada a formação de um filme polimérico, para que se possibilitasse a análise do novo material através de evaporação do solvente tolueno.

A formação do filme polimérico foi realizada em capela, durante 24 horas, para que se permitisse a evaporação lenta do solvente e se possibilitasse a formação de um filme polimérico uniforme, sem a formação de bolhas ou imperfeições na superfície.

O processo de evaporação lenta favorece a formação de nanocompósitos, uma vez que, ao forçar-se a evaporação, em um sistema com ventilação forçada, é possível que se favoreça a orientação da nanocarga na matriz, ou até a

aglomeração, onde se possibilitam a formação de tactóides, favorecidos pela ação termodinâmica exercida.

A Figura 4.1 mostra uma esquematização do processo de produção dos nanocompósitos poliméricos, desde a etapa de redução de tamanho, para o  $\text{TiO}_2$ , até a formação do sistema homogêneo polímero – nanocarga – solvente.

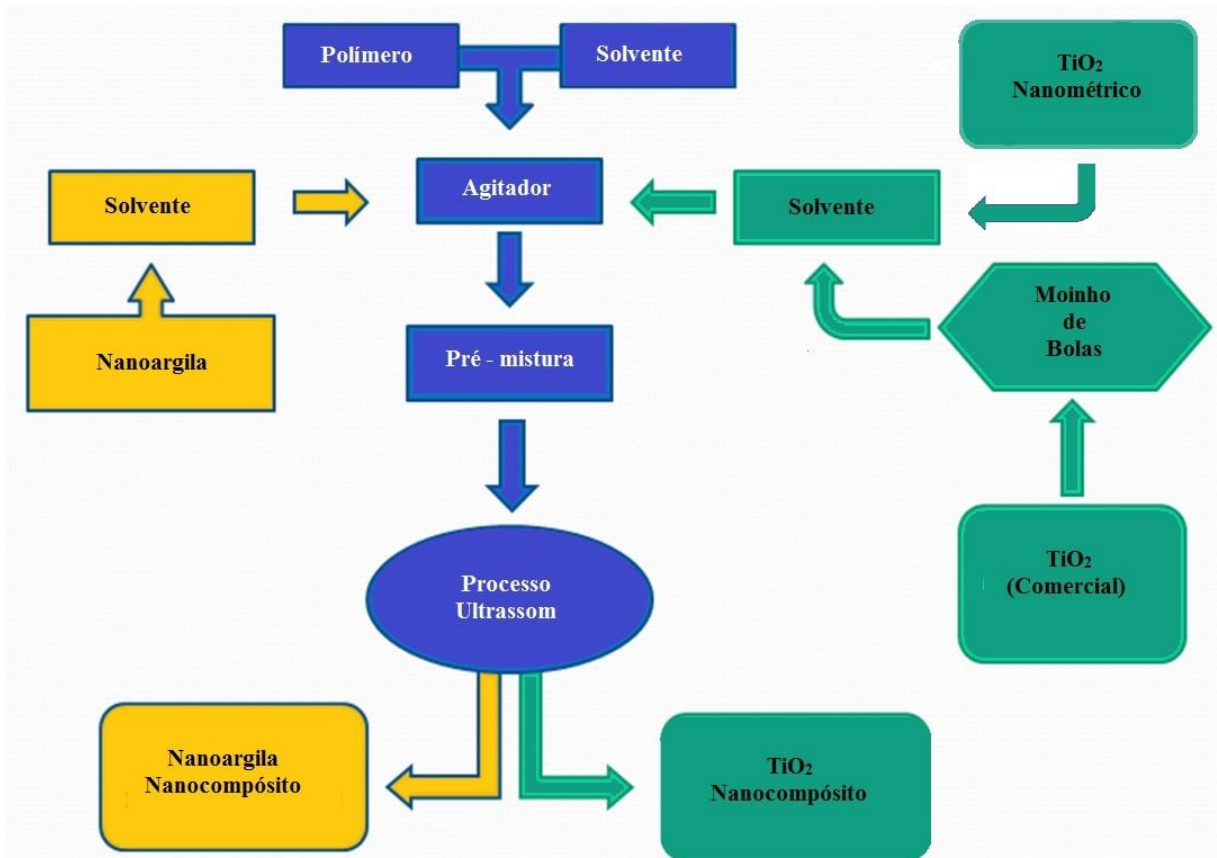


Figura 4.1: Esquema ilustrativo do procedimento adotado para a obtenção de nanocompósitos poliméricos. Fonte: O autor

#### 4.1.3. Caracterização dos nanocompósitos

##### 4.1.3.1. Análises de Fluência x Recuperação (Creep/Recovery)

As análises de fluência e recuperação foram realizadas nos nanocompósitos obtidos, em um equipamento DMTA Q800 (TA Instruments), em temperatura ambiente, geometria média de corpo de prova retangular, 6 mm x 4 mm x 1 mm, com 3 repetições para cada nanocompósito obtido, aplicando-se a tensão de 2 MPa de maneira constante durante o período de 5 minutos, correspondente ao período

de fluência do material, e permitindo ao mesmo recuperar-se da deformação sofrida pelo período de 15 minutos, afim de avaliar a capacidade do material de retornar às condições originais.

#### 4.1.3.2. *Análises de Tensão x Deformação*

Análises de tensão x deformação foram realizadas em um equipamento de análise térmico dinâmico-mecânicas (DMTA) modelo Q800 (TA Instruments), permitindo ao material sofrer a deformação em função da tensão aplicada sobre o corpo de prova. As limitações analíticas ficam por conta dos parâmetros do equipamento, onde a tensão máxima aplicada não excede 18N, bem como o distanciamento entre as garras, fator analítico limitante para a análise. As dimensões médias dos corpos de prova foram de 4 mm x 6 mm x 1 mm, sendo realizadas 3 repetições para cada corpo de prova.

#### 4.1.3.3. *Módulo de Young, tensão na ruptura, alongamento na ruptura e resistência à tração.*

Os materiais nanocompósitos obtidos foram submetidos a testes em um equipamento universal de ensaios, LR5K Plus (Lloyd Instruments), de acordo com as especificações obtidas na norma ASTM D 882, com geometria de corpo de prova no modelo gravata, nas dimensões especificadas na norma. As repetições foram observadas e seguidas de acordo com as especificações da norma, sendo realizadas 7 repetições para cada nanocompósito em ensaio.

#### 4.1.4. *Análise Térmica*

Análises térmicas por termogravimetria foram executadas em um equipamento SDT Q200 (TA Instruments). A faixa de temperatura utilizada para estas análises foi da temperatura ambiente até 1000°C, em atmosfera de nitrogênio, utilizando uma rampa de 20°C/min. até a temperatura de 600°C, sendo tocado o gás de arraste para atmosfera oxidante de ar sintético após esta temperatura, até 1000°C. A massa inicial dos corpos de prova foi de 12 miligramas.



#### 4.1.5. Análise Morfológica

Análises da morfologia dos nanocompósitos foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura, em um microscópio Phillips XL-30. Analisou-se a fratura dos materiais nanocompósitos, onde o que se observa é a dispersão da nanocarga na superfície do material, sendo possível, em alguns casos, observar-se o aparecimento de aglomerações e a formação de tactóides, condições não desejadas no processo de obtenção de nanocompósitos poliméricos. A fratura no material nanocompósito é realizada através de processo criogênico, resfriando-se o material em nitrogênio líquido e em seguida procedendo a fratura, expondo a superfície para análise.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Análise de propriedades mecânicas

5.1.1. Ensaio mecânico para os nanocompósitos incorporados com nanocargas de  $\text{TiO}_2$  e argila.

As análises mecânicas a que foram submetidos os nanocompósitos poliméricos incorporados com nanocargas de  $\text{TiO}_2$  e argila, permitem monitorar a efetiva incorporação de nanocargas nas matrizes poliméricas, causando o efeito esperado para estes materiais, de melhoria nas propriedades mecânicas neste caso, ou o contrário, a não incorporação.

Nas análises de fluência e recuperação, para os nanocompósitos de  $\text{TiO}_2$ , o comportamento observado nos gráficos das Figura 5.1 e Figura 5.2 foge ao padrão observado em estudos como o trabalho apresentado por Nguyen et al. (2013). O comportamento esperado é que, quando há a incorporação de nanocargas rígidas como  $\text{TiO}_2$  na matriz polimérica a mesma tende a incrementar a rigidez do material causando a diminuição da resposta à fluência, evidenciando valores, medidos em % de deformação menores do que os obtidos para a matriz polimérica pura. Da mesma forma, a resposta de recuperação destes materiais, quando há a retirada da tensão a que foram submetidos, deve ser da mesma forma relativamente menor à recuperação da matriz polimérica pura.

Não foi observada relação de dependência entre a quantidade de  $\text{TiO}_2$  incorporada à matriz de SBS e a deformação dos materiais em resposta à tensão aplicada, efeito também não observado nos ensaios de recuperação.

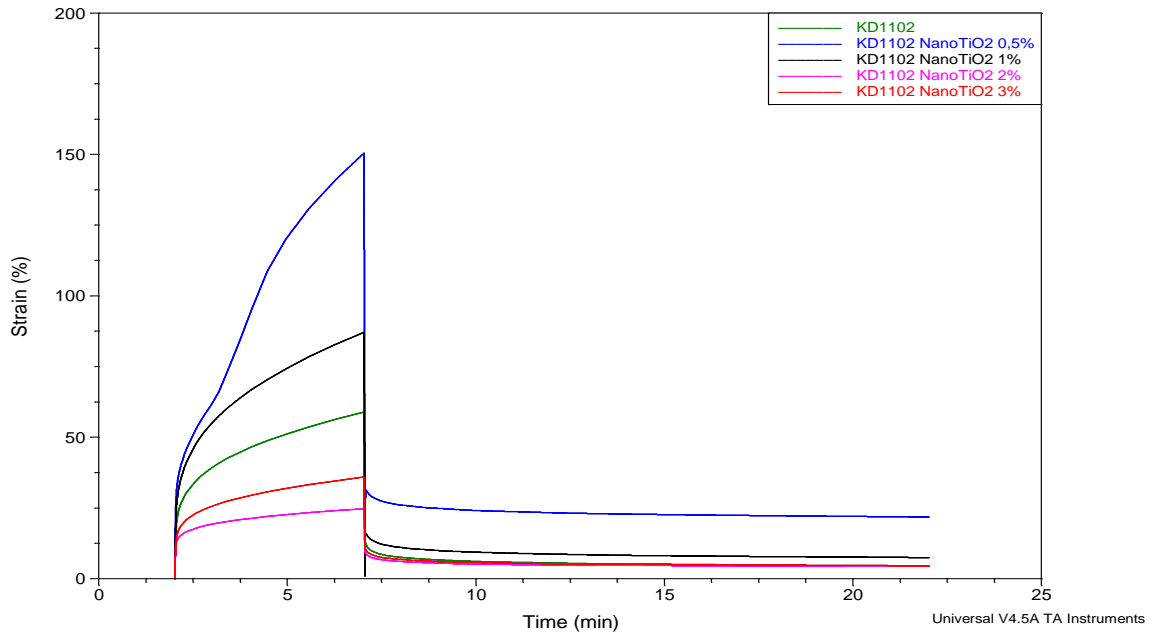


Figura 5.1: Gráfico de fluência para os nanocompósitos de  $\text{TiO}_2$ .

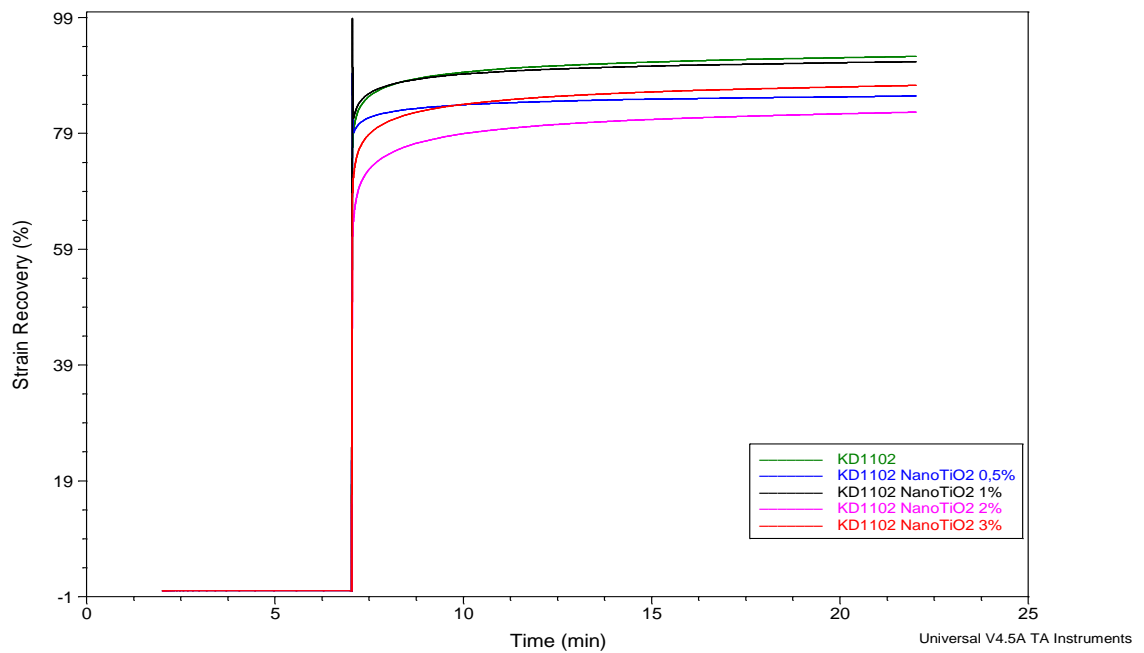


Figura 5.2: Gráfico de recuperação para os nanocompósitos de  $\text{TiO}_2$ .

A dependência direta entre teor de carga e resposta à tensão (e recuperação) não tende a ser observada em materiais cujas características de interação interfacial

entre a carga e matriz polimérica não foram atingidas, por fatores conhecidos, como o não tratamento prévio da nanocarga em uma etapa anterior à de incorporação na matriz, bem como o fator termodinâmico de aglomeração e formação de clusters, que conforme Móczó, et al. (2008) leva a formação de falhas e pontos de acúmulo de tensões, gerando distorções nos resultados.

O modelo matemático utilizado para expressar os resultados gráficos em análises de fluência e recuperação, citado em Menard, K (1999), é o de Kelvin – Voight, que consiste no sistema de quatro elementos, chamado de *dashpot – spring*, ou mola – amortecedor. Este conceito de modelagem serve para demonstrar visualizações de curva semelhantes à de materiais sólidos e rígidos em materiais elastoméricos viscoelásticos, como é o caso. O arranjo da modelagem mola – amortecedor dá um caminho para visualizar a resposta dependente do tempo de como a força de atuação do amortecedor – condição viscosa do material – diminui em função da recuperação de força da mola – condição elástica do material. Em outras palavras, este sistema não mostra a resposta instantânea em função da força aplicada, nem mesmo a fluência contínua depois de atingido o equilíbrio em função da tensão, mas consegue demonstrar a resposta do material instantaneamente, logo após a tensão ser aplicada até atingir seu equilíbrio e a sua recuperação até a condição elástica ser recuperada, considerando a perda de recuperação como a parte plástica do material.

O comportamento mais próximo ao esperado e proposto pelo modelo de quatro elementos pode ser visualizado nos gráficos das Figura 5.3 e Figura 5.4, de fluência e recuperação, respectivamente, para os nanocompósitos incorporados com nanoargila. Observa-se para estes materiais que a adição das quantidades definidas de nanocargas resulta em propriedades mecânicas positivas quando observados os aspectos de fluência e também de recuperação, sugeridos pela modelagem proposta. Há evidências de que a nanocarga incorporada na matriz polimérica atua de forma a possibilitar o ancoramento das cadeias na sua superfície, restringindo a mobilidade e diminuindo a atividade viscoelástica do material, o que interfere diretamente nos valores de fluência, que tendem a ser menores do que a matriz polimérica pura, e por conseqüência, a redução de valores

de recuperação em função do aumento da quantidade de nanocarga incorporada a matriz.

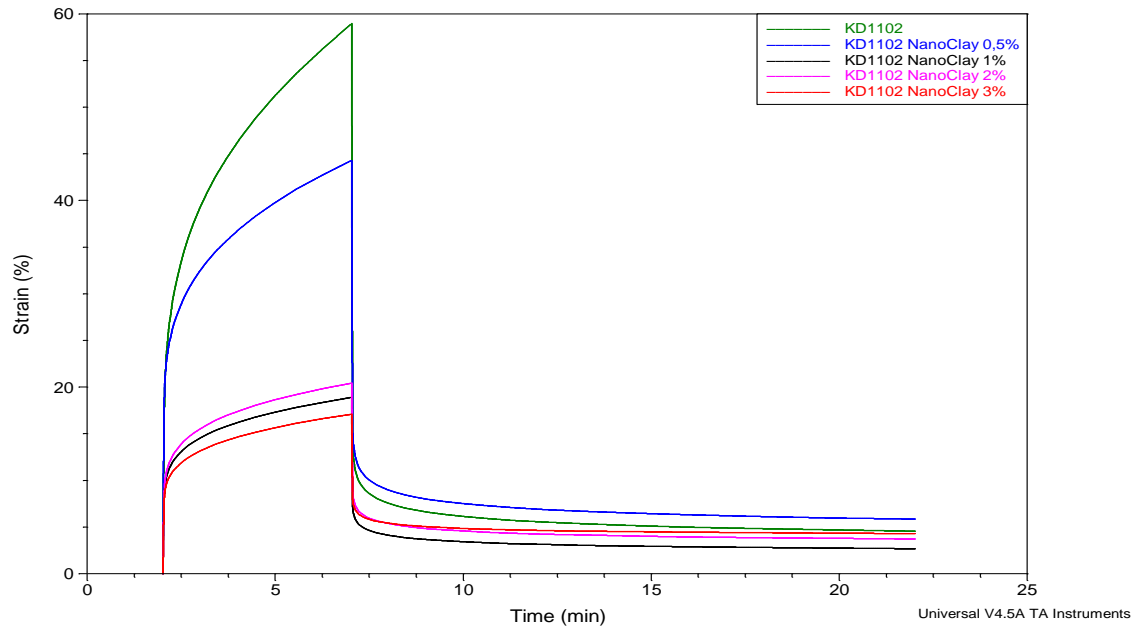


Figura 5.3: Gráfico de fluência para os nanocompósitos de argila.

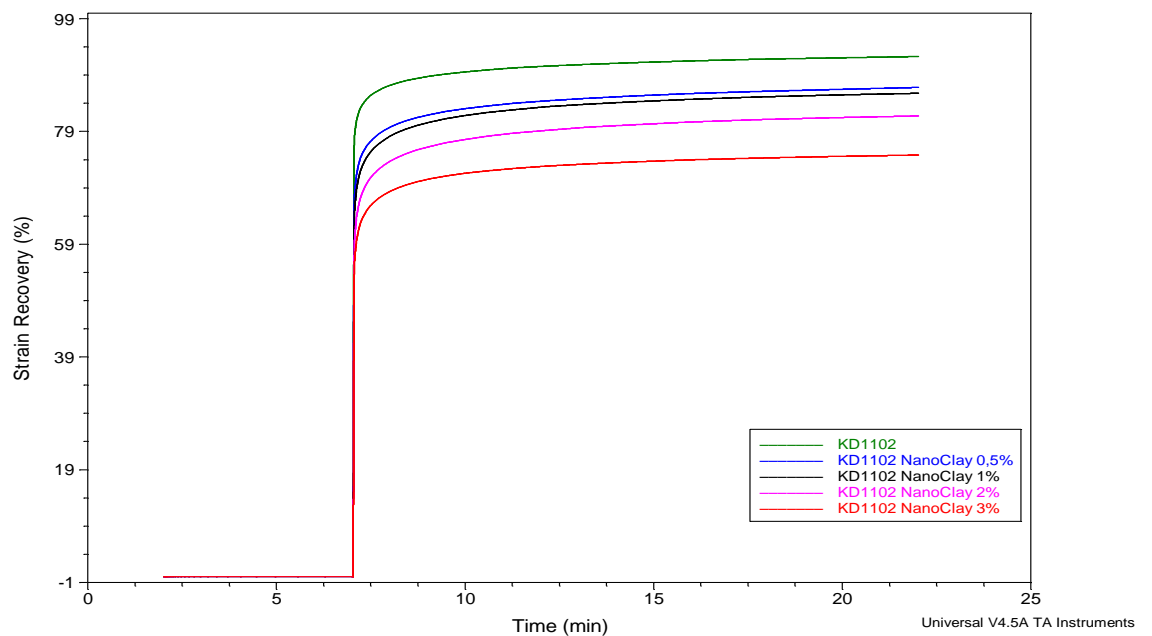


Figura 5.4: Gráfico de recuperação para os nanocompósitos de argila.

Os valores encontrados para as análises de fluência e recuperação dos nanocompósitos, tanto os incorporados com nanocargas de  $\text{TiO}_2$  quanto os incorporados com nanocargas de argila, podem ser mais bem visualizados na Tabela 2, abaixo.

Tabela 2: Resultados obtidos de análise de fluência/recuperação para o polímero SBS puro (KD 1102) e para os nanocompósitos de SBS com  $\text{TiO}_2$  e argila.

Nanocarga (%)	Deformação (%)		Recuperação (%)	
	$\text{TiO}_2$	Argila	$\text{TiO}_2$	Argila
<b>3,00</b>	35,96	17,09	87,28	78,41
<b>2,00</b>	24,74	20,43	82,68	81,78
<b>1,00</b>	87,14	18,55	91,37	85,78
<b>0,50</b>	150,10	44,24	85,46	86,79
<b>0,00</b>	58,96		92,27	

Diferentemente ao proposto pelo modelo citado acima, a análise de tensão x deformação submete o material a uma resposta instantânea em função da tensão aplicada ao mesmo, ou seja, a resistência mecânica que o material irá oferecer será plotada graficamente como o aumento ou não da tensão, sofrendo o material mais ou menos deformação, comparativamente. O modelo proposto utilizado para estas análises segue o que é sugerido por Maxwell, que consiste em permitir que o material deforme o tanto que for submetido a tensões, até que atinja o limite de suas resistências mecânicas (Menard, 1999). Como a análise de tensão-deformação foi realizada em um equipamento com limitações de deslocamento dinâmico, as resistências mecânicas não foram postas a prova, sendo que a análise transcorreu na região linear viscoelástica do material, e demonstra tanto para os nanocompósitos incorporados com nanocargas de  $\text{TiO}_2$ , Figura 5.5, quanto para os nanocompósitos incorporados com argila, Figura 5.6, comportamentos que levam a acreditar que houve de fato a interação desejada e esperada entre as nanocargas incorporadas e a matriz polimérica.

Comparativamente, os nanocompósitos incorporados com nanocargas de argila obtiveram resultados mecânicos de resposta à tensão com valores mais elevados em relação ao grupo de nanocompósitos incorporados com nanocargas de  $\text{TiO}_2$ .

Feng-Hua et al. (2008) fala sobre a resistência mecânica em ensaios de tensão-deformação em nanocompósitos, relatando comportamentos semelhantes aos obtidos neste trabalho quando a incorporação de nanocargas nas matrizes poliméricas se dá de forma efetiva.

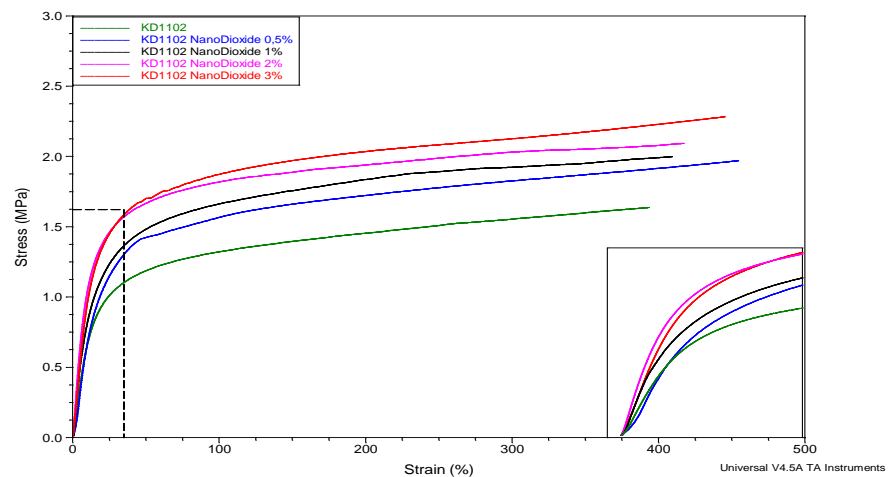


Figura 5.5: Gráfico de análise de tensão-deformação para nanocompósitos incorporados com nanocargas de  $\text{TiO}_2$ .

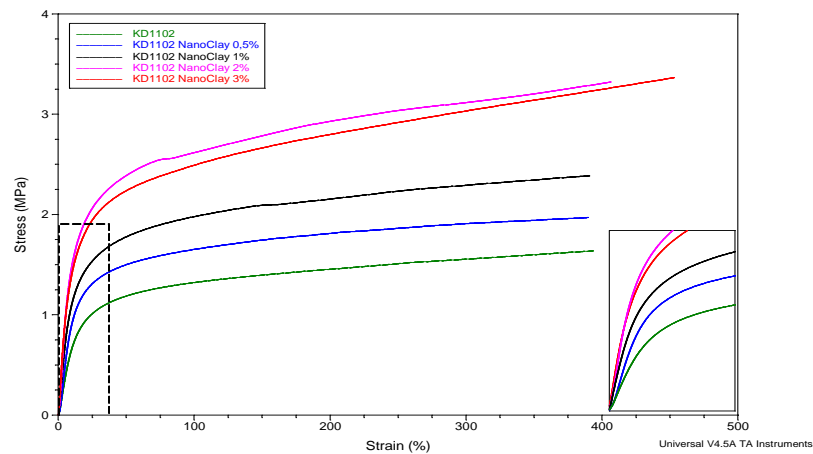


Figura 5.6: Gráfico de análise de tensão-deformação para nanocompósitos incorporados com nanocargas de argila.

Os ensaios mecânicos de resistência à tração, alongamento na ruptura e tensão na ruptura, submeteram o material a exaustão suas resistências mecânicas, sendo que para nenhum dos nanocompósitos, tanto com nanocargas de  $\text{TiO}_2$ , Figura 5.7, Figura 5.8 e Figura 5.9, quanto para nanocargas de argila, Figura 5.10, Figura 5.11 e Figura 5.12, o resultado foi satisfatório ou semelhante ao comportamento observado anteriormente. As análises dos nanocompósitos para estas propriedades demonstraram que houve um decréscimo nas propriedades quando comparados a matriz polimérica pura, e, mesmo entre os nanocompósitos, há um comportamento onde não é possível que seja observada a relação entre o aumento da quantidade de nanocarga e a melhoria da propriedade.

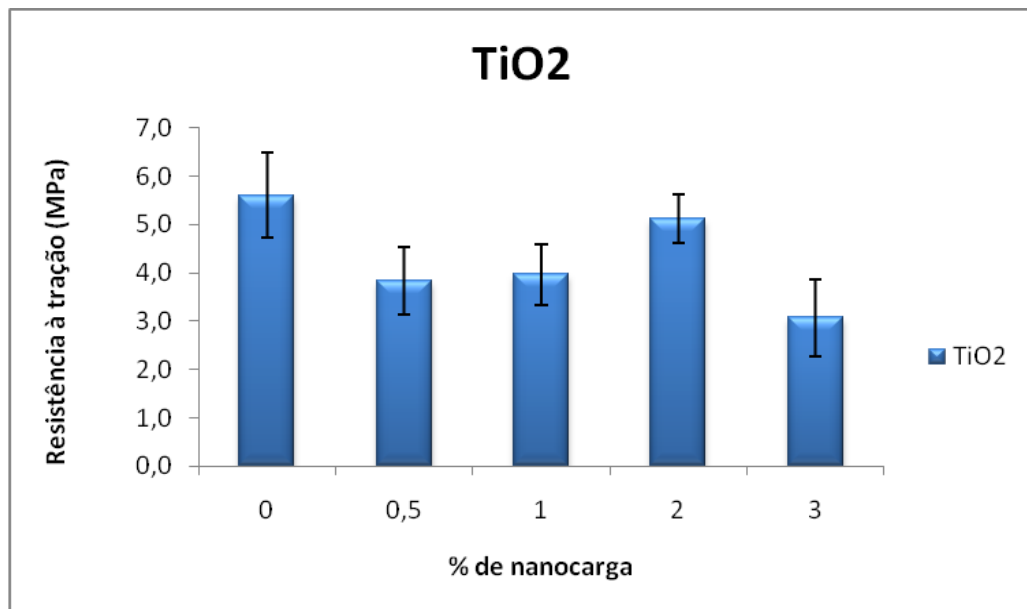


Figura 5.7: Gráfico de resistência à tração de nanocompósitos de  $\text{TiO}_2$ .

Este comportamento não linear foi observado anteriormente por Ren et al. (2003), em nanocompósitos incorporados com nanocargas de argila, que caracterizou este fato ao método analítico empregado. Quando se submete este material incorporado com nanocargas que possuem estrutura lamelar, é sabido que a melhora nas propriedades mecânicas se dá ao atingir-se a condição de esfoliação da nanocarga na matriz polimérica.



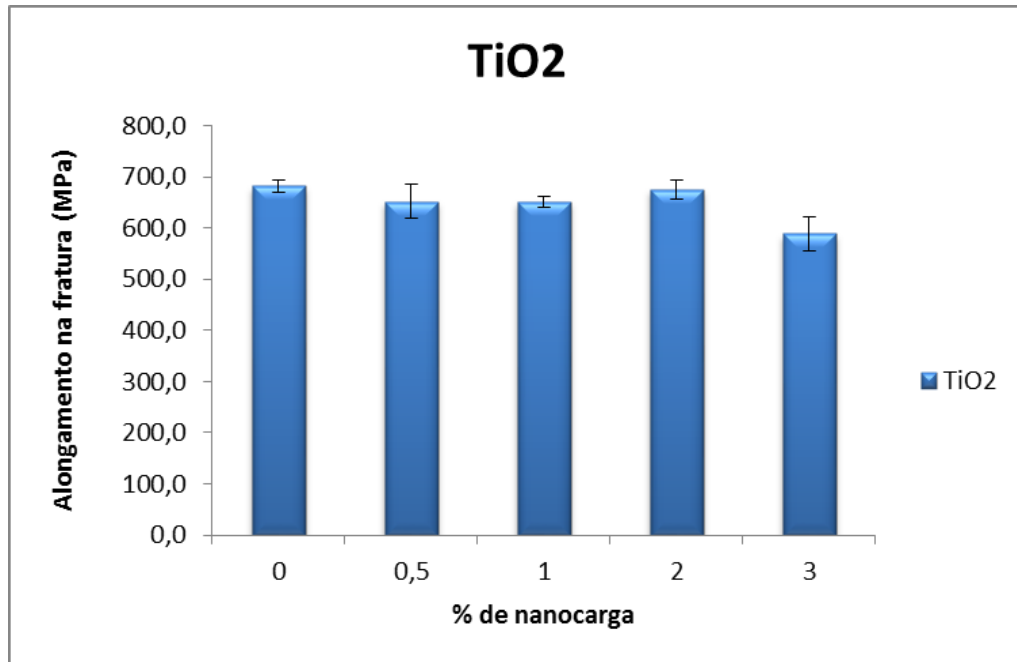


Figura 5.8: Gráfico de alongamento na fratura para nanocompósitos de TiO<sub>2</sub>.

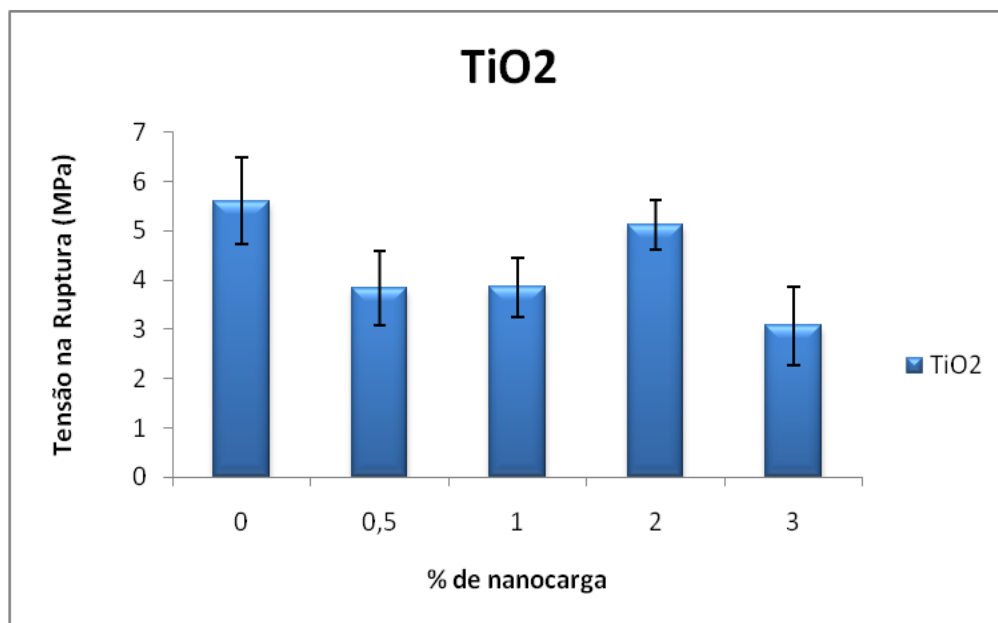


Figura 5.9: Gráfico de tensão na ruptura para nanocompósitos de TiO<sub>2</sub>.

Ao submeter este material a ensaios mecânicos onde há um estiramento bastante acentuado, levando o mesmo a romper, as nanocargas passam a não exercer mais o efeito de reforço esperado, pois há um alinhamento das mesmas na direção da tensão aplicada. Por tratar-se de materiais anisotrópicos, o sentido de aplicação da tensão é indiferente, pois é justamente a direção da tensão que irá nortear o alinhamento da nanocarga na matriz.

Observa-se em ensaios de cisalhamento a altas taxas que, uma fração muito baixa das lamelas das argilas permanece em uma orientação diferenciada a orientação imposta pelo fluxo cisalhante, porém este comportamento foi monitorado por Schmidt ET al. (2000); Medellin-Rodriguez ET al. (2001) e Okamoto, ET al. (2001), através de análises de SAXS e TEM, além de SANS. No entanto, os autores relatam a raridade deste comportamento, prevalecendo a orientação da nanocarga na direção do fluxo.

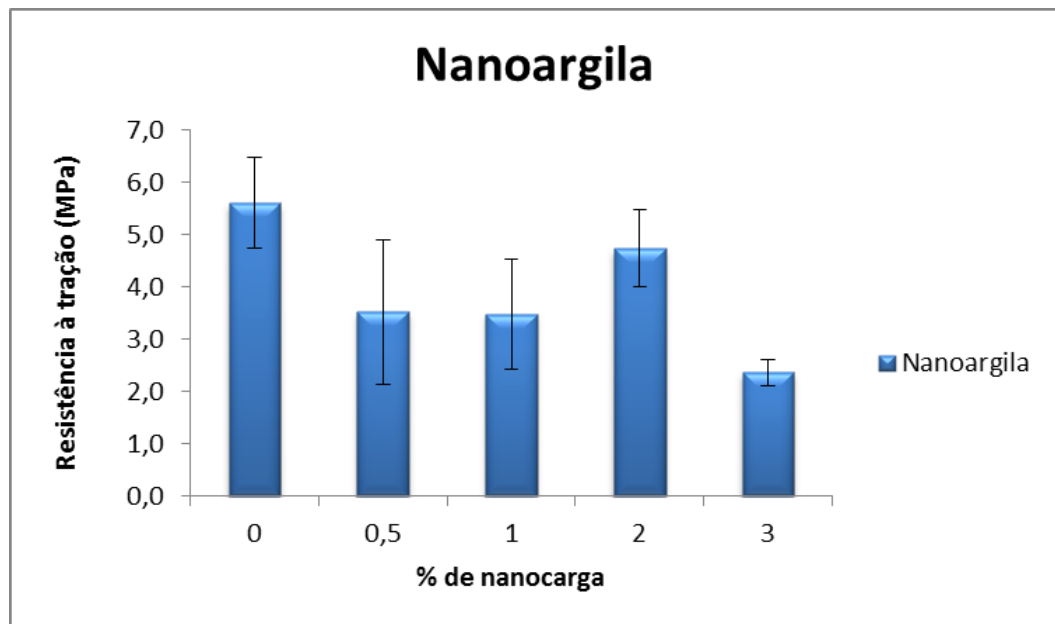


Figura 5.10: Gráfico de resistência à tração de nanocompósitos de argila.

Wu et al. (2005) quando realizou análises de cisalhamento em nanocompósitos de polibutilenotereftalato (PBT) com diferentes concentrações de montmorilonita visualizaram que, ao aumentar a concentração de nanocarga na matriz, a mesma passava a exibir um comportamento viscoelástico não linear, afirmando que a região linear viscoelástica diminuía drasticamente em relação a da matriz polimérica pura e que o comportamento linear é bastante sensível à adição de nanocarga.

Ainda, Krishnamoorti et al. (2001) e Chung et al. (2008), observam que quando submetidos a altas taxas de tensão, materiais nanocompósitos que possuem características de reforço mecânico, onde prevalece a estrutura semelhante a de materiais com rigidez elevada, ou como os autores denominam

como comportamento *solid-like*, tendem a perder esta característica, passando a ter comportamento semelhante a materiais puramente líquidos, fluidos, com baixa característica viscosa, ou *liquid-like*. No caso de elastômeros, prevalecem as características viscoelásticas da matriz polimérica.

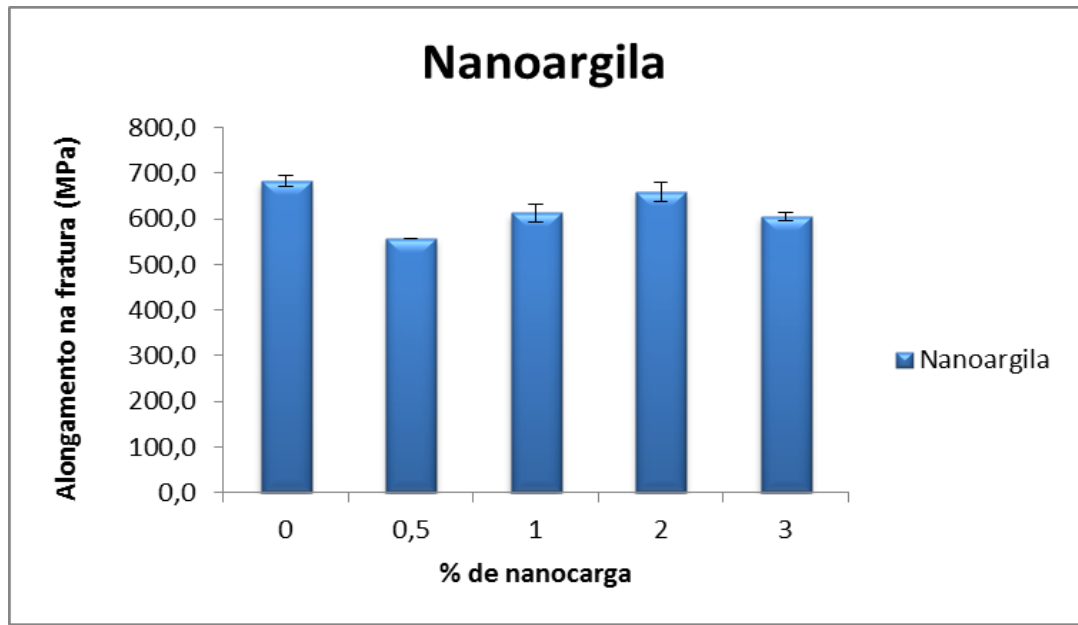


Figura 5.11: Gráfico de alongamento na ruptura para nanocompósitos de argila.

O módulo de Young é a medida da quantidade de energia necessária para que o material sofra deformações, no estado *bulk* do material (Thomas, S.P, 2009) e, o comportamento esperado e coerente para nanocompósitos poliméricos incorporados com nanocargas rígidas e lamelares, neste caso  $\text{TiO}_2$  e argila seria o de incremento desta propriedade.

Thomas et al. (2009) descrevem em seus resultados que, para compósitos poliméricos com  $\text{TiO}_2$  sem tratamento prévio em matriz polimérica de poliestireno, a adição de 20% de carga com tamanho médio de partícula de 0,19 micrômetros leva a um incremento de aproximadamente 50% nos valores de módulo. Para o mesmo sistema, porém com tratamento prévio na carga, o aumento nos valores de módulo de Young chega a 70% dos valores obtidos para o polímero puro.

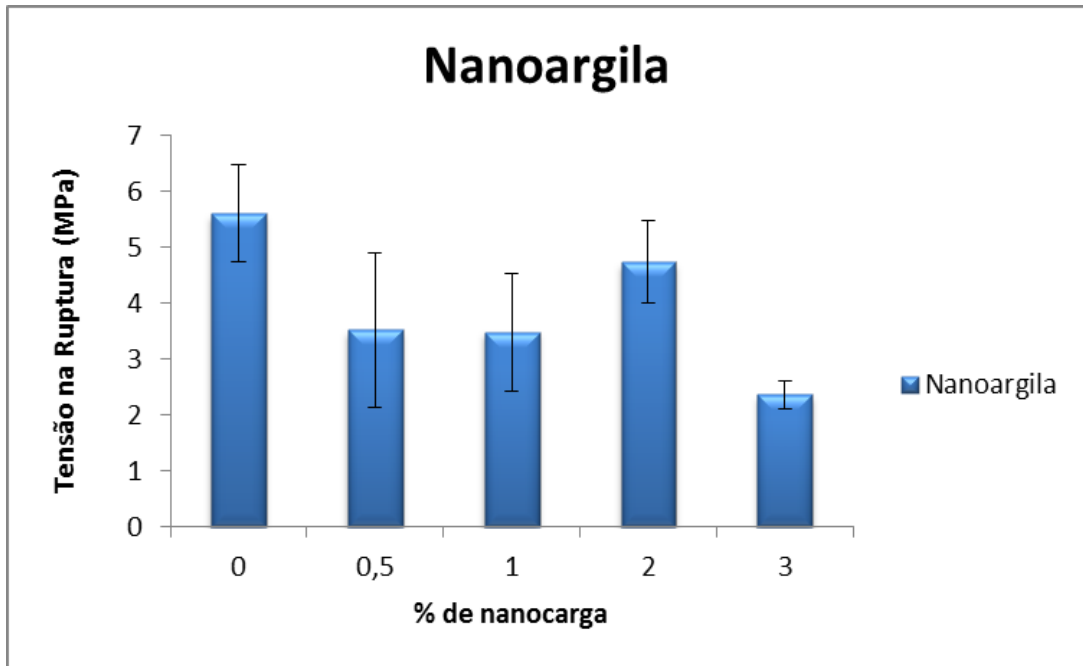


Figura 5.12: Gráfico de tensão na ruptura para nanocompósitos de argila.

Porém, o que se pode observar no presente trabalho é o decréscimo nesta propriedade também, a exemplo das citadas anteriormente.

As análises onde se observa o módulo de Young podem ser visualizadas nas Figura 5.13 e Figura 5.14, onde visivelmente não há uma melhora efetiva nas propriedades de módulo. Há uma melhora muito discreta para os nanocompósitos incorporados com nanoargila, porém não há como observar um padrão, pois o nanocompósito com 0,5% demonstra um maior valor de módulo, enquanto que o nanocompósito com 1% já apresenta um valor menor do que o anterior, permanecendo praticamente igual para o nanocompósito com 2% de nanocarga.

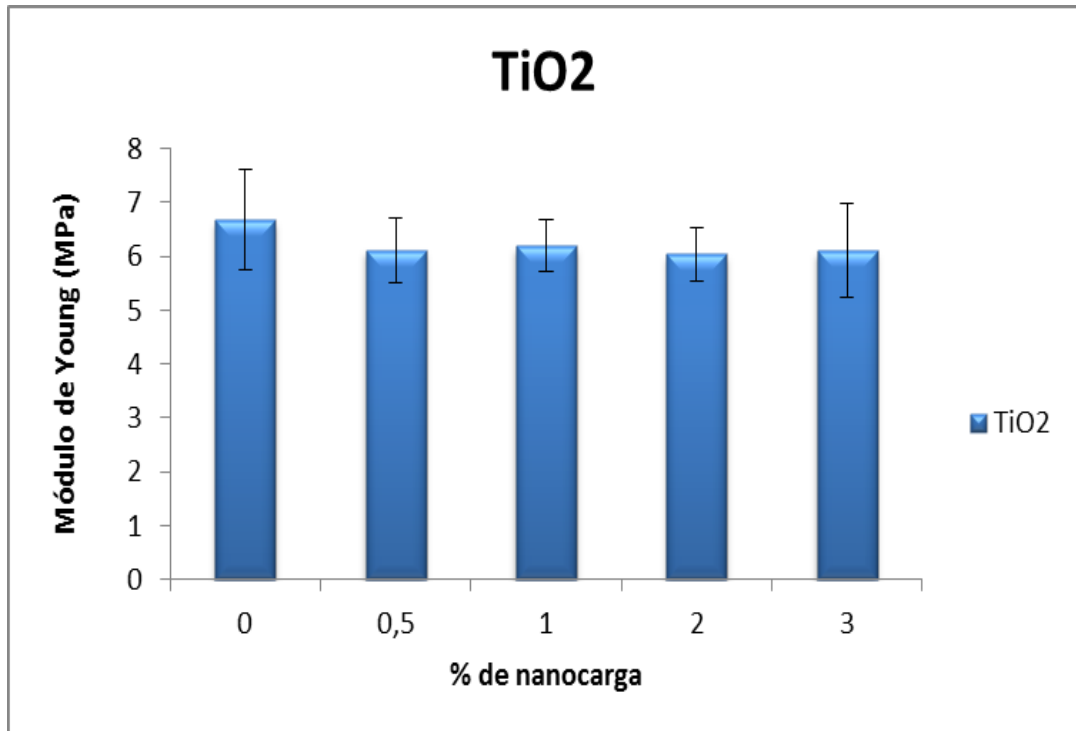


Figura 5.13: Gráfico de Módulo de Young para nanocompósitos de TiO<sub>2</sub>.

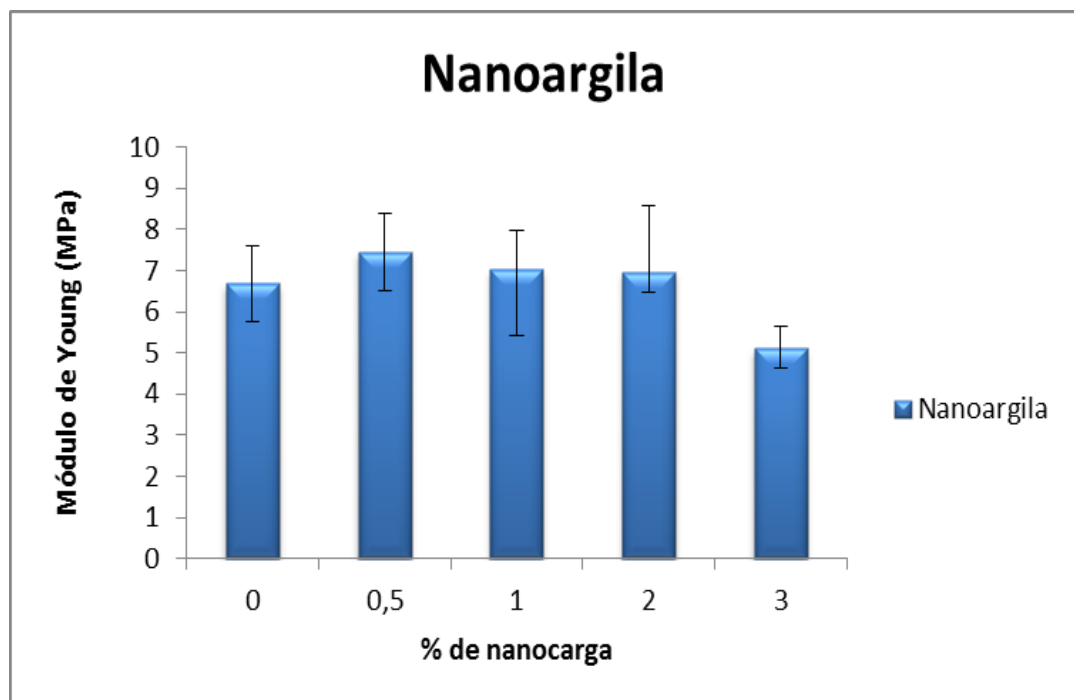


Figura 5.14: Gráfico de Módulo de Young para nanocompósitos de argila.

## 5.2. Análise de propriedades térmicas

### 5.2.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

Os ensaios de termogravimetria indicam, de acordo com a Figura 5.15, que não há deslocamento da temperatura inicial de degradação dos nanocompósitos obtidos em relação à matriz polimérica pura. O aspecto da curva permanece inalterado, sobrepondo umas as outras, o que pode ser mais claramente observado na ampliação da região da curva, na Figura 5.15.

Zhong et al. (2005) relatam que para o efetivo incremento nas propriedades térmicas, neste caso o aumento da temperatura inicial de decomposição do material analisado, seria atingido se a estrutura da nanocarga nos nanocompósitos de argila fosse totalmente esfoliada, onde a mesma atuaria como barreira térmica e possibilitaria este comportamento. De acordo com as análises, visualizadas, a condição de esfoliação não foi alcançada, de modo que é visível o não aumento da temperatura inicial de degradação do material analisado, independente da quantidade de nanocarga utilizada na obtenção do nanocompósito.

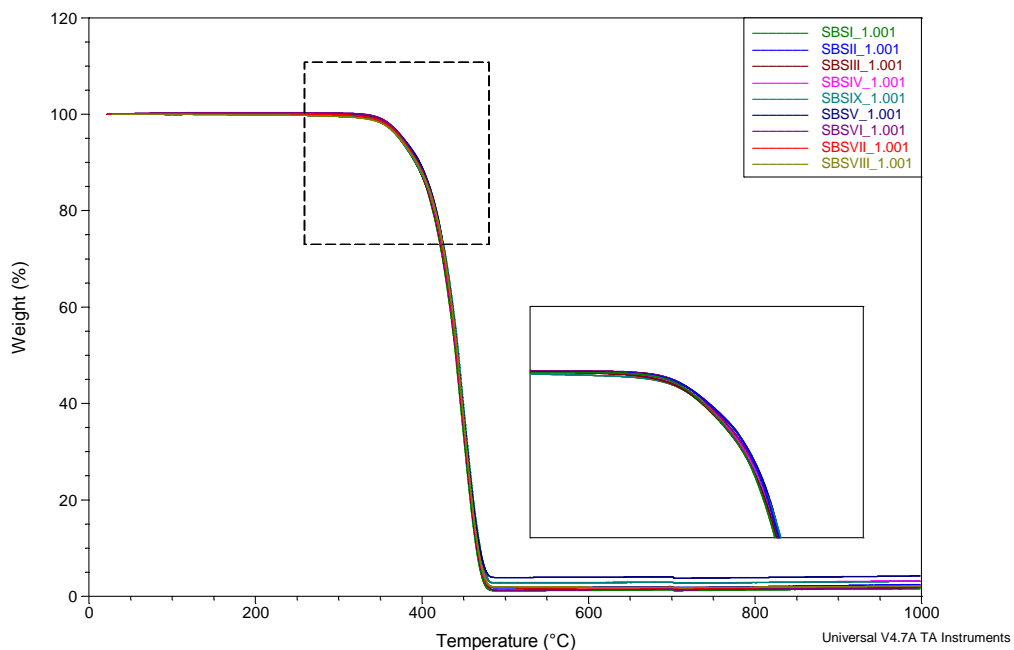


Figura 5.15: Análise termogravimétrica dos nanocompósitos com nanocargas de  $\text{TiO}_2$  e argila.

A maioria dos trabalhos indica que, para uma melhor incorporação das nanocargas na matriz, é importante o uso de agentes de compatibilização, como surfactantes, para que possibilitem uma maior interação entre a carga-matriz polimérica. Neste caso nenhum tipo de tratamento na superfície da nanocarga foi realizado sendo possível observar que o comportamento obtido e observado nas análises está diretamente ligado à falta deste tratamento para melhor compatibilização da nanocarga com a matriz.

No caso dos nanocompósitos obtidos com nanocargas de dióxido de titânio, o comportamento observado segue a risca as citações feitas anteriormente, no que tange ao comportamento observado nas análises de termogravimetria, uma vez que estas nanocargas também não passaram por tratamento prévio na sua superfície, prejudicando sua interação com a matriz polimérica.

### **5.3. Análise morfológica**

#### **5.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Análises morfológicas realizadas por microscopia eletrônica de varredura de corpos de prova fraturados são auxiliares para que a análise da dispersão das nanocargas na matriz polimérica seja estudada. Por se tratar de um fator determinante para que haja incremento nas propriedades desejadas no material, a dispersão torna-se um objeto de estudo de primeira importância, devendo esta análise ser tomada como método analítico de acompanhamento auxiliar a técnica adotada para a dispersão das nanocargas na matriz.

A partir das micrografias realizadas para os nanocompósitos obtidos, observa-se que para os nanocompósitos com nanocargas de argila, Figura 5.16, Figura 5.17, Figura 5.18 e Figura 5.19, respectivamente para as quantidades de 0,5%, 1%, 2% e 3% de nanocargas em relação à massa de matriz polimérica, evidenciam que há uma dispersão homogênea na matriz. Esta condição contribui para que o fator aglomeração ou formação de tactóides para estas nanocargas seja desconsiderado, de acordo com esta análise, que se trata de uma técnica auxiliar e de acompanhamento.

Para os nanocompósitos com nanocargas de  $\text{TiO}_2$ , Figura 5.20 e Figura 5.21, correspondendo aos nanocompósitos com 1% e 2% de nanocargas em relação à massa inicial de matriz polimérica, respectivamente, evidenciam que há a formação de aglomerados na matriz, mesmo que a dispersão da nanocarga esteja satisfatória. Observa-se ainda, na Figura 5.20 nanocargas com diferentes tamanhos de partícula, evidenciando a não homogeneidade na distribuição de tamanho das nanocargas de  $\text{TiO}_2$ .

Na Figura 5.21, pode se observar diversos pontos de aglomeração que, como relatado em Móczó et al. (2008), são acumuladores de tensões, que podem levar ao início precoce de pontos de fratura, fragilizando o material e possivelmente ocasionando a ruptura do material brevemente, antes mesmo de atingir a tensão necessária para que seja rompida a matriz polimérica pura.

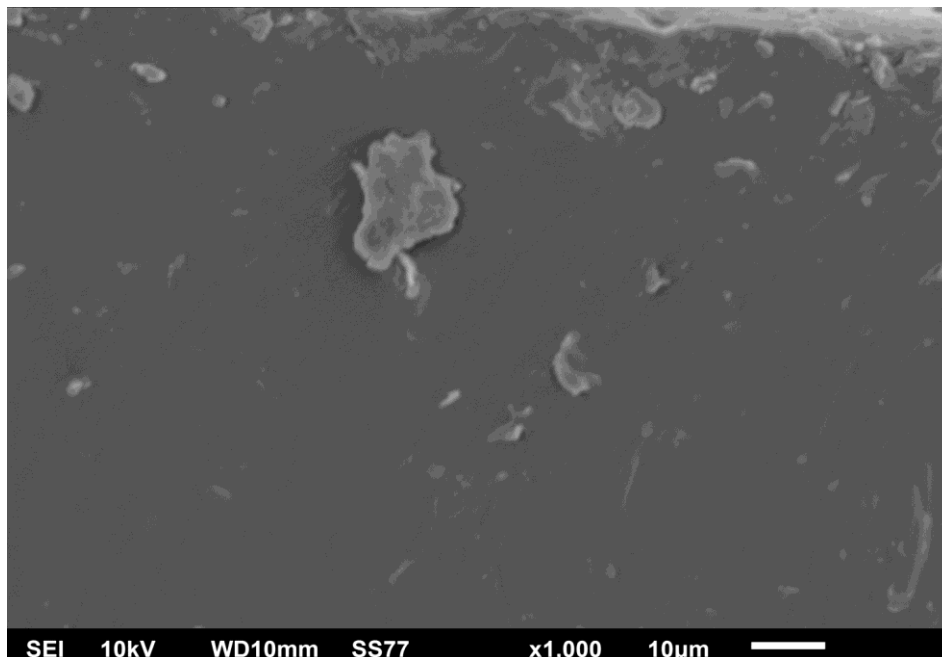


Figura 5.16: Micrografia da fratura de nanocompósito com 0,5% de nanoargila.



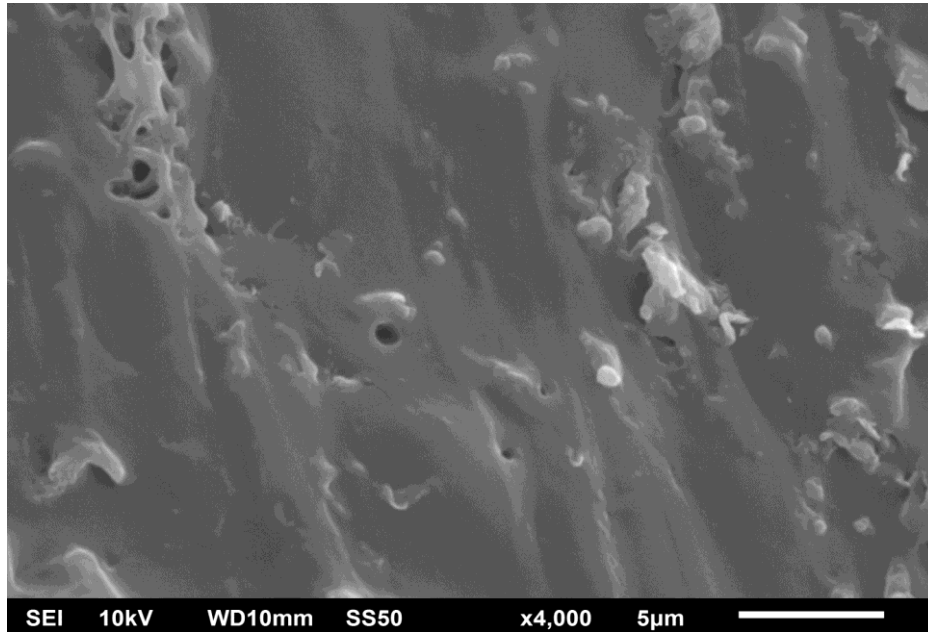


Figura 5.17: Micrografia da fratura de nanocompósito com 1% de nanoargila

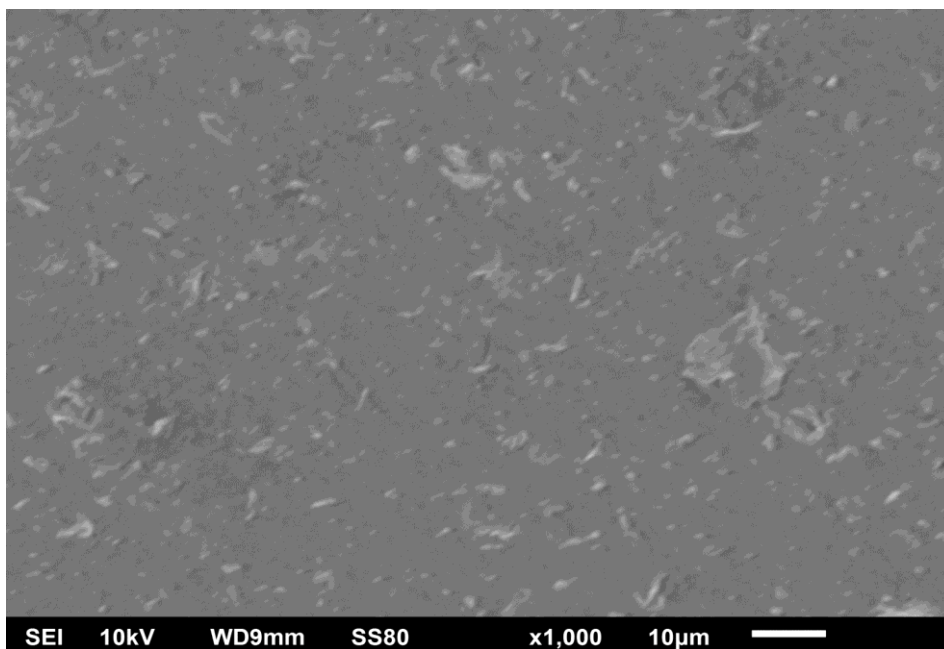


Figura 5.18: Micrografia da fratura de nanocompósito com 2% de nanoargila.

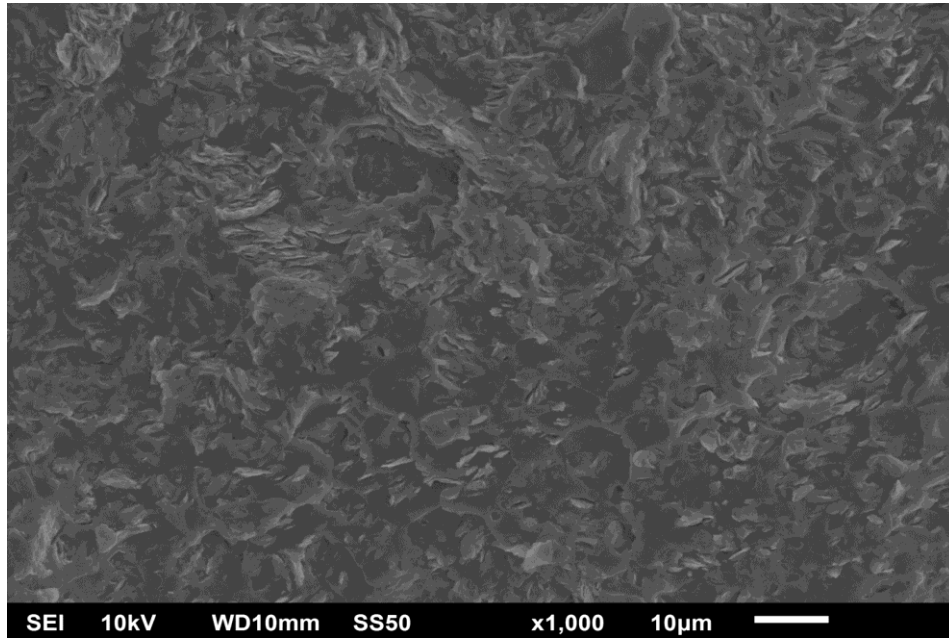


Figura 5.19: Micrografia da fratura de nanocompósito com 3% de nanoargila.

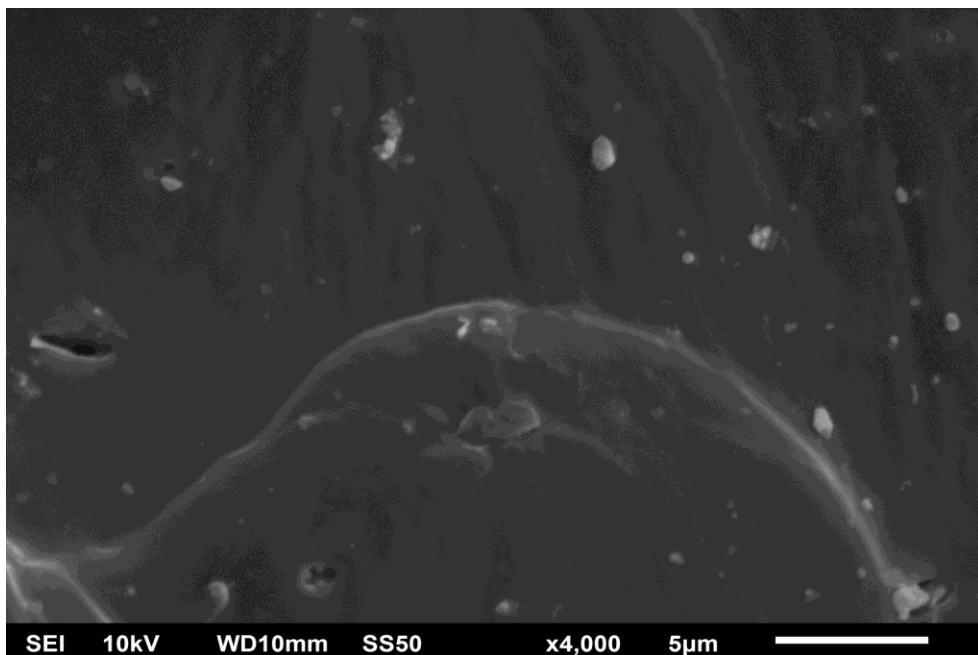


Figura 5.20: Micrografia da fratura de nanocompósito com 1% de TiO<sub>2</sub>.

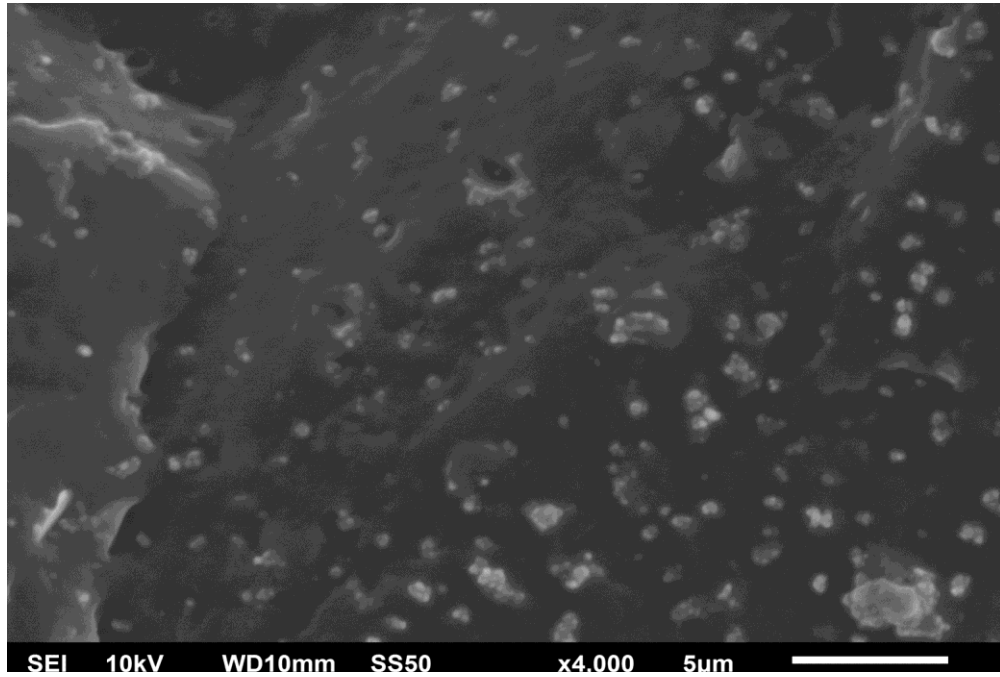


Figura 5.21: Micrografia da fratura de nanocompósito com 2% de TiO<sub>2</sub>.

## 6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos para a formação de nanocompósitos poliméricos, a partir do escopo proposto para o estudo, que tratava da possibilidade de se realizar a dispersão e incorporação de nanocargas em matriz polimérica pelo método em base solvente foi alcançado. Pôde-se observar a formação de estruturas morfológicas onde a incorporação efetiva de nanocargas atuou de forma positiva, aumentando as propriedades dos nanocompósitos em relação à matriz pura.

Pode-se levar em conta também como fator positivo, a avaliação de resultados não satisfatórios ou que não condizem com o comportamento esperado para estes materiais, principalmente para os nanocompósitos de  $\text{TiO}_2$ , pois a previsão de resultados não satisfatórios era conhecida, devido a não utilização de agentes de acoplamento e ou surfactantes, tratando previamente a matriz.

Para os nanocompósitos incorporados com nanocargas de argila, faltam estudos que possam comprovar qual a estrutura lamelar foi atingida na matriz, porém, de acordo com resultados de fluência e recuperação e os ensaios de tensão-deformação, pode-se concluir que há a formação de estruturas que possibilitem o aumento das propriedades mecânicas em relação àquelas obtidas para o polímero puro.

Com os resultados de MEV, pôde-se perceber que há a formação de pontos de aglomeração para os nanocompósitos de  $\text{TiO}_2$ , condição que influenciou o desempenho destes materiais de maneira negativa, mas como mencionado anteriormente esta nanocarga não possui tratamento interfacial, que possibilitaria uma maior interação da mesma com a matriz e uma diminuição da sua interação termodinâmica carga-carga.

## 7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

A interação de nanocargas com matrizes poliméricas a fim de promover melhorias em suas propriedades é um campo que estará cada vez mais presente nas linhas de pesquisa de grandes centros inovadores. Para tanto, o conhecimento dos mecanismos que levam a realizarmos efetivamente a incorporação de nanocargas em matrizes poliméricas precisam ser amplamente conhecidos e testados. Para trabalhos futuros, é importante que se tenha conhecimento de comportamentos que ocorreram com os materiais obtidos para a realização deste trabalho, como análises de microscopia de transmissão eletrônica (TEM) e de varredura (MEV), nos materiais submetidos à análise mecânica em que houve a ruptura, sendo possível a realização de análises no corpo de prova propriamente dito e na fratura.

É necessário que se submeta à análise de raios-x, DRX, a nanoargila utilizada, assim como o nanocompósito polimérico obtido com esta nanocarga, a fim de que se conheça e se possam obter dados referentes à distância interplanar das galerias, podendo assim ter maior conhecimento sobre a maneira como a nanocarga está disposta na matriz polimérica.

A pesquisa acerca da utilização de agentes de compatibilização para que seja feito o tratamento prévio, objetivando uma maior interação entre a carga e a matriz é de fundamental importância em trabalhos futuros, assim como análises de absorção UV e análises para que se possa avaliar o envelhecimento de nanocompósitos incorporados com nanocargas de  $\text{TiO}_2$ .

É importante que se estude e se avalie também o tipo de interação que é obtida entre a nanocarga e a matriz, conhecendo a natureza da superfície da nanocarga e, no caso de copolímeros em bloco, qual a fase preferencial de

interação entre a carga e a matriz, para que se possa cada vez mais desenhar as propriedades que se deseja obter nos materiais que se desenvolve.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDRE, M.; Dubois, P. Polymer layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, v.28, p. 1-63, 2000.

ANOUKOU, K.; Zaïri, F.; Naït-Abdelaziz, M.; Zaoui, A.; Messenger, T.; Gloaguen, J.M. On the overall elastic moduli of polymer–clay nanocomposite materials using a self-consistent approach. Part I: Experimental verification. **Composites science and technology**, v.71, p. 197 - 205, 2011.

ANOUKOU, K.; Zaïri, F.; Naït-Abdelaziz, M.; Zaoui, A.; Messenger, T.; Gloaguen, J.M. On the overall elastic moduli of polymer–clay nanocomposite materials using a self-consistent approach. Part II: Experimental verification. **Composites science and technology**, v.71, p. 206 – 215, 2011.

ANTHOULIS, G.I.; Kontou, E. Micromechanical behaviour of particulate polymer nanocomposites. **Polymer**, v.49, p. 1934 – 1942, 2008.

CIARDELLI, F.; Pertici, P.; Vitulli, G.; Giaiacopi, S.; Ruggeri, G.; Pucci, A. Catalytic and Optical behaviour of polymer embedded metal nanoparticles. **Macromolecular symposia**, v.231, p. 125 – 133, 2006.

CHATTERJEE, A.; Islam, M.S. Fabrication and characterization of TiO<sub>2</sub>-epoxy nanocomposite. **Materials science and engineering A**, v.487, p. 574 – 585, 2008.

DI CREDICO, B.; Levi, M.; Turri, S. An efficient method for the output of new self-repairing materials through a reactive isocyanate encapsulation. **European polymer journal**, *in press*, 2013.

[www.enotes.com/topic/Copolymer](http://www.enotes.com/topic/Copolymer); acessado em 23/02/2011.

FERTIG III, R.S.; Garnich, M.R. Influence of constituent properties and microstructural parameters on the tensile modulus of a polymer/clay nanocomposite. **Composites science and technology**, v.64, p. 2577 – 2588, 2004.

FORNES, T.D.; Yoon, P.J.; Hunter, D.L.; Keskkula, H. Paul, D.R. Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties. **Polymer**, v.43, p. 5915 – 5933, 2002.

GANß, M.; Satapathy, B.K.; Thunga, M.; Staudinger, U.; Weidich, R.; Jehnichen, D.; Hempel, J.; Rettenmayr, M.; Garcia-Marcos, A.; Goertz, H.H. Morphology and mechanical response of S-B star block copolymer-layered silicate nanocomposites. **European polymer journal**, v.45, p. 2549 – 2563, 2009.

GÖLTNER, C.G.; Berton, B.; Krämer, E.; Antonietti, M. Nanoporous sílicas by casting the aggregates of amphiphilic block copolymers: The transition from cylinders to lammellae and vesicles. **Advanced materials**, v.11, p 395 – 398, 1999.

HARRATS, C. In: **CRC Press**. Multiphase polymer-based materials: An atlas of phase morphology at the nano and micro scale. Londres, 2009, v.1,p. 1-15.

HAZARIKA, M.; Jana, T. Novel proton exchange membrane for fuel cell developed from blends of polybenzimidazole with fluorinated polymer. **European polymer journal**, *in press*, 2013.

HE, Y.; Zhu, B.; Inoue, Y. Hydrogen bonds in polymer blends. **Progress in Polymer Science**, v. 29, p. 1021-1051, 2004.



HUY, T.A.; Adhikari, R.; Michler, G.H. Deformation behavior of styrene – *block* – butadiene – *block* – styrene triblock copolymers having different morphologies. **Polymer**, v.44, p. 1247-1257, 2003a.

HUY, T.A.; Hai, L.H.; Adhikari, R.; Weidisch, R.; Michler, G.H.; Knoll, K. Influence of interfacial structure on morphology and deformation behavior of SBS block copolymers. **Polymer**, v.44, p. 1237 – 1245, 2003b.

IMRE, B.; Pukánszky, B. Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends. **European Polymer Journal**, *in press*, 2013.

Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Berlin, 2004, 5<sup>a</sup> edição, 20 v.  
KRAUSCH, G.; Magerle, R. Nanostructured thin films vi self-assembly of block copolymers. **Advanced materials**, v.14, p. 1579 – 1583, 2002.

Lange, J.; Wyser, Y.; Recent innovations in barrier technologies for plastic packaging—a review. **Packaging Technology and Science**, v.16, p.149–58, 2003.

LECOMMANDOUX, S.; Lazzari, M.; Liu, G. In: **Wiley VCH**. Block copolymers in nanoscience. Berlin, 2006, v.1, p. 1-9.

LEE, J.K.; Han, C.D. Evolution of polymer blend morphology during compounding in an internal mixer. **Polymer**, v.40, p. 6277-6296, 1999.

LEE, J.K.; Han, C.D. Evolution of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder. **Polymer**, v.41, p. 1799-1815, 2000.

LODGE, T.P. Block copolymers: Past successes and future challenges. **Macromolecular chemistry and physics**, v.204, p. 265 – 273, 2003.

LONKAR, S.P.; Morlat-Therias, S.; Caperaa, N.; Leroux, F.; Gardette, J.L.; Singh, R.P. Preparation and nonisothermal crystallization behavior of polypropylene/layered double hydroxide nanocomposites. **Polymer**, v. 50, p. 1505-1515, 2009.

LUO, J.J.; Daniel, I.M.; Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites. **Composites science and technology**, v.63, p. 1607 – 1616, 2003.

MANNERS, I. Block copolymers with functional inorganic blocks: Living addition polymerization of inorganic monomers. **Angewandte chemie**, v.46, p. 1565 – 1568, 2007.

MARQUES, D.M.; Guillaume, E.; Chivas-Joly, C. **In: Intech Open**. Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods. Rijeka, Croácia, 2011, v.1, p. 261-284

MEDELLIN-RODRIGUEZ, F.J.; Burger, C. H.; Hsiao, B.S.; Chu, B.; Vaia, R.A.; Phillips, S. Time-resolved shear behavior of ended-tethered nylon 6-clay nanocomposites followed by non-isothermal crystallization. **Polymer**, P, 2001.

MENARD, K.P. **In: CRC Press**. Dynamic Mechanical Analysis – A practical introduction. New York, 1999, v. 1, cap. 1 – 3.

MIKITAEV, H.K.; Lednev, O.B.; Bedanokov, A.Y.; Mikitaev, M.A. Polymers, Polymers Blends, Polymer Composites and Filled Polymers. **In: Nova Science Publishers**. New York, 2006, v.1, p. 1-16

NGUYEN; V.G.; Thai, H.; Mai, D. H.; Tran, H.T.; Tran, D.L.; Vu, M.T. Effect of titanium dioxide on the properties of polyethylene/TiO<sub>2</sub> nanocomposites. **Composites: Part B**, v. 45, p. 1192 – 1198, 2013.

OKAMOTO, M.; Nam, P.H.; Maiti, P.; Kotaka, T.; Hasegawa, N.; Usuki, A. A house of cards structure in polypropylene/clay nanocomposites in elongational flow. **Nanoletters**, v. 1, p. 295-298, 2001.

PAVLIDOU, S.; Papaspyrides, C.D. A review on polymer-layered silicate nanocomposite. **Progress in Polymer Science**, v.33, p. 1119-1198, 2008.

POLLET, E.; Delcourt, C.; Alexandre, M.; Dubois, P. Organic-inorganic nanohybrids obtained by sequential copolymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone and L,L-Lactide from activated clay surface. **Macromolecular chemistry and physics**, v.205, p. 2235 – 2244, 2004.

PORTER, D.; Metcalfe, E.; Thomas, M.J.K.; Nanocomposite fire retardants—a review. **Fire and Materials**, v.24, p. 45–52, 2000.

RAY, S.S.; Okamoto, M. Polymer-layered silicate nanocomposite: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v.28, p.1539–641, 2003.

REIJNDERS, L. The release of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SiO}_2$  nanoparticle from nanocomposites. **Polymer degradation and stability**, v.94, p. 873 – 876, 2009.

REN, J.; Krishnamoorti, R. Nonlinear viscoelastic properties of layered-silicate-based intercalated nanocomposites. **Macromolecules**, v.36, p. 4443 – 4451, 2003.

RUNT, JAMES; Huang, Jiang. In: **Elsevier Science**. Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Applications to Polymers and Plastics. Amsterdam, 2002, v.3, p. 273-294.

SAKURAI, S.; Sakamoto, J.; Shibayama, M.; Nomura, S. Effects of Microdomain Structures on the Molecular Orientation of Poly(styrene-block-butadiene-block-styrene) Triblock Copolymer. **Macromolecules**, v.26, p. 3351 – 3356, 1993.

SCHMIDT, G.; Nakatani, A.I.; Butler, P.D.; Karim, A.; Han, C.C. Shear orientation of viscoelastic polymer-clay solutions probed by flow birefringence and SANS. **Macromolecules**, v. 33, p. 7219-7222, 2000.

SAKURAI, S.; Sakamoto, J.; Shibayama, M.; Nomura, S. Effects of microdomain structure on the molecular orientation of poly(styrene-*block*-butadiene-*block*-styrene) triblock copolymer. **Macromolecules**, v. 26, p. 3351 – 3356, 1993.

SENGUPTA, R.; Chakrabarty, S.; Bandyopadhyay, S.; Dasgupta, S.; Mukhopadhyay, K.; Deuri, A.S. A short review on rubber/Clay nanocomposites with emphasis on mechanical properties. **Polymer engineering and science**, DOI 10.1002/polb.1174, p. 1955-1974, 2007.

SOONTARANUM, W.; Higgins, J.s.; Papathanasiou, T.D. Rheology and Thermodynamics in Partially Miscible polymer Blends. **Journal of non-newtonian Fluid Mechanics**, v.67, p. 191-212, 1996.

Swiss Federal Institute of Technology Zurich. Research Plan. Elastomeric Nanocomposites. Zurich, 2011, 11p.

SZWARC, M. Living Polymers. Their discovery, characterization and properties. **Journal of polymer science: Part A: Polymer chemistry**, v.36, p. ix – xv, 1998.

THOMAS, S.P.; Thomas, S.; Bandyopadhyay. Mechanical, atomic force microscopy and focused ion beam studies of isotactic polystyrene/titanium dioxide composites. **Composites: Part A**, v. 40, p. 36 – 44, 2009.

VAIA, R.A.; Giannelis, E.P. Lattice Model of Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates. **Macromolecules**, v.30, p. 7990 – 7999, 1997.

WU, D.; Zhou, C.; Hong, Z.; Mao, D.; Bian, Z. Study on rheological behavior of poly(butylenes terephthalate)/montmorillonite nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 41, p. 2199 – 2207, 2005.

WU, D.Y.; Meure, S.; Solomon, D.; Self-healing polymeric materials: A review of recent developments. **Progress in Polymer Science**, v.33, p. 479–522, 2008.

WURM, F.; Frey, H. Linear-dendritic block copolymers: The state of the art and exciting perspectives. **Progress in polymer science**, v.36, p. 1 – 52, 2011.

<http://www.wittenburgbv.nl>, acessado em 05/03/2012

ZENG, Q.H.; Yu, A.B.; Lu, G.Q. Multiscale modeling and simulation of polymer nanocomposites. **Progress in polymer science**, v.33, p. 191 – 269, 2008.

ZHAO, Y. Structural changes upon annealing in a deformed styrene-butadiene-styrene triblock copolymer as revealed by infrared dichroism. **Macromolecules**, v.25, p. 4705 – 4711, 1992.

ZHONG, Y.; Zhu, Z.; Wang, S. Synthesis and rheological properties of polystyrene/layered silicate nanocomposites. **Polymer**, v. 46, p. 3006 – 3013, 200




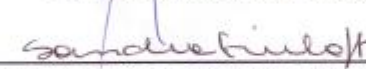
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul  
FACULDADE DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

## INCORPORAÇÃO DE NANOCARGAS EM COPOLÍMEROS TRIBLOCO PELO MÉTODO DE MISTURA EM BASE SOLVENTE

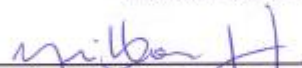
**CANDIDATO: TIAGO ACCORSI**

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

  
\_\_\_\_\_  
**DR. MARCUS SEFERIN - ORIENTADOR**

  
\_\_\_\_\_  
**DRA. SANDRA MARA OLIVEIRA EINLOFT - CO-ORIENTADORA**

### BANCA EXAMINADORA

  
\_\_\_\_\_  
**DR. NEI SEBASTIÃO DOMINGUES JUNIOR - DA ARTECOLA INDÚSTRIAS QUÍMICAS**

  
\_\_\_\_\_  
**DR. FELIPE DALLA VECCHIA - DA FACULDADE DE ENGENHARIA - PUCRS**

  
\_\_\_\_\_  
**DR. CARLOS ALEXANDRE DOS SANTOS - DO PGETEMA/FENG - PUCRS**

**PUCRS**

Campus Central  
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 30 - Sala 103 - CEP: 90619-900  
Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625  
E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br  
www.pucrs.br/feng