

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS
A PARTIR DE UM ELASTÔMERO
TERMOPLÁSTICO

Hugo Mauricio Tiggemann

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Porto Alegre

2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Hugo Mauricio Tiggemann

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para a obtenção do grau de Mestre
em Química.

Prof.^a. Dr.^a. Sônia M. B. Nachtigall
Orientadora

Prof. Dr. Fabricio Celso
Co-orientador

Porto Alegre, Abril de 2012.

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e no laboratório de pesquisa e desenvolvimento da empresa Softer Brasil Compostos Termoplásticos LTDA, no período compreendido entre Março/2010 a Abril/2012, sob orientação da Prof.^a Dr.^a. Sônia M. B. Nachtigall e co-orientação do Prof. Dr. Fabricio Celso.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

Profa. Dra. Marly A. M. Jacobi

Prof. Dr. Ricardo V. B. de Oliveira

Profa. Dra. Sônia M. B. Nachtigall

Prof. Dr. Fabrício Celso

Hugo Mauricio Tiggemann

**Dedico ao meu filho Luís Arthur, à minha
esposa Alceni, aos meus pais e irmãos.**

AGRADECIMENTOS

- À professora Sônia M. B. Nachtigall, pela orientação, amizade e principalmente por ter acreditado em mim, me dando a oportunidade de ingressar na pesquisa polimérica.
- Ao professor Fabrício Celso, pela amizade e companheirismo e pela oportunidade de bolsa.
- A Empresa Softer Brasil e aos colegas da Softer (Dionatan, Tatiane, Taciane, Tassia e Daiane) e principalmente à Vanda, pela amizade e o apoio durante esse tempo.
- À minha mãe Ana Rosa, por todo apoio e incentivo, ao meu pai Paulo pelos bons conselhos, à minha irmã Ana Paula pelo carinho dado, à minha irmã Ana Luiza e meu cunhado Jeferson pelo carinho, apoio, zelo e por todos os socorros, ao meu irmãozinho Vitor pelo carinho.
- À minha esposa Alcení, pelo amor e paciência destes últimos anos, ao meu filho Luis Arthur, que me impulsiona e me dá a melhor das razões de viver, amo você filho.
- À minha tia Rose e família (Tio Verce, Lísia, Rafael e Luís Alfredo), por todo incentivo e carinho.
- Aos colegas do LPA, pela amizade, força e carinho, especialmente aos grandes irmãos que encontrei (Luiz, Charles, Johnny, Otávio, Tales e Gustavinho) e às grandes amigas (Creusa, Larissa, Simone, Virgínia, Kelly, Evelise e Eveline).
- Aos funcionários de UFRGS, Raul e Julio, por todo apoio oferecido.
- Aos meus outros irmãos de apartamento (Lauro, Leonardo, Gabriel, Dione e Pablo) pelo apoio, amizade e discussões.

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

- 3rd French Brazilian Meeting on Polymers, realizado em Florianópolis – Brasil/2011. Título do trabalho: Properties of TPEs filled with different clays.
- 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, realizado em Campos do Jordão – Brasil/2011. Título do trabalho: Eficiência de uma nova argila modificada em nanocompósitos de matriz termoplástica elastomérica.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	vii
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xiv
RESUMO	xvi
ABSTRACT	xvii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS	1
1.2 OBJETIVOS	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS	4
2.1.1 Morfologia dos elastômeros termoplásticos	5
2.1.2 Poli(estireno-(etileno-co-butileno)-estireno) (SEBS)	7
2.1.3 Polipropileno (PP).....	8
2.2 bLENDAS POLIMÉRICAS	9
2.2.1 Blendas SEBS/PP.....	11
2.2.1.1 Morfologia das blendas SEBS/PP/Óleo.....	12
2.2.1.2 Propriedades Mecânicas e Reológicas	14
2.3 Compósitos	15
2.3.1 Wollastonita	15
2.4 Nanocompósitos.....	16
2.4.1 Propriedades e estrutura da montmorilonita	18
2.4.2 Modificadores orgânicos.....	19

2.4.3 Morfologia dos nanocompósitos de MMT	20
2.4.4 Obtenção de nanocompósitos	20
2.4.4.1 Intercalação em solução	21
2.4.4.2 Polimerização <i>in situ</i>	21
2.4.4.3 Intercalação no estado fundido	21
2.4.5 Propriedades dos nanocompósitos	22
2.4.5.1 Propriedades mecânicas	22
2.4.5.2 Propriedades térmicas	22
2.4.5.3 Propriedades de barreira	23
2.4.5.4 Resistência a chamas.....	23
3. PARTE EXPERIMENTAL	25
3.1 MATERIAIS E FORMULAÇÕES.....	25
3.2 Preparação das amostras	26
3.3 Caracterização.....	27
3.3.1 Análise granulométrica	27
3.3.2 Ensaio mecânicos de tração.....	27
3.3.3 Análises termogravimétricas (TGA).....	28
3.3.3.1 Análise termogravimétrica acoplada a um espectrômetro de massas (TGA-MS) ...	28
3.3.4 Análises dinâmicomecânicas (DMA)	29
3.3.5 Índice de fluidez.....	29
3.3.6 Densidade.....	29
3.3.7 Dureza.....	29
3.3.8 Envelhecimento acelerado em estufa.....	30
3.3.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	30
3.3.10 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	30
3.3.11 Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	30

3.3.12 Difração de raios X (DRX)	31
4. RESULTADO E DISCUSSÃO	31
4.1 Caracterização das cargas	31
4.1.1. Morfologia	31
4.1.2. Granulometria	34
4.1.3 Estabilidade térmica.....	35
4.1.4 Difractometria de raios X	38
4.2 Caracterização dos Nanocompósitos	39
4.2.1. Propriedades mecânicas	39
4.2.2. Densidade e Dureza Shore A	43
4.2.3. Índice de Fluidez.....	43
4.2.4. Análise Termogravimétrica	45
4.2.5 Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	52
4.2.6 Envelhecimento em estufa.	55
4.2.7 Morfologia dos nanocompósitos.....	58
4.2.8 Análises dinâmicomecânicas	64
5. CONCLUSÕES	72
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química do copolímero estireno-isopreno-estireno (SIS).....	6
Figura 2. Possíveis microestruturas dos copolímeros em bloco de estireno ^[1]	6
Figura 3. Estrutura química dos copolímeros em bloco SBS e SEBS ^[1]	7
Figura 4. Esquema da morfologia do elastômero termoplástico SEBS ^[17]	8
Figura 5. Estruturas possíveis das cadeias de PP.....	9
Figura 6. Morfologia dispersa em uma blenda PVC/NBR (90/10) ^[21]	10
Figura 7. Morfologia estratificada em uma blenda PC/ABS (90/10) ^[22]	11
Figura 8. Morfologia co-continua de uma blenda SEBS/PP (60/40) ^[11]	11
Figura 9. Módulo de armazenamento em função da temperatura em misturas SEBS/PP ^[23]	14
Figura 10. Fotografia dos cristais de wollastonita. ^[31]	16
Figura 11. Tipos de nanocargas. ^[34]	17
Figura 12. Estrutura cristalina da MMT ^[39]	18
Figura 13. Exemplos de modificadores orgânicos à base de sal de amônio quaternário ...	19
Figura 14. Tipos de morfologia: (a) compósito convencional, (b) nanocompósito intercalado e (c) nanocompósito esfoliado ^[36]	20
Figura 15. Esquema de polimerização <i>in situ</i> na preparação de nanocompósitos.....	21
Figura 16. Representação esquemática da difusão de gases na matriz polimérica.....	23
Figura 17. Combustão de uma matriz polimérica pura (esquerda) e de um nanocompósito polimérico (direita).	24
Figura 18. Representação dos corpos de prova utilizados nos testes de tração.....	28
Figura 19. Imagem de MEV da wollastonita.....	32
Figura 20. Imagem de MEV da argila Cloisite.....	32
Figura 21. Imagem de MEV da argila Nanofil.....	33

Figura 22. Imagem de MEV da argila Novaclay	33
Figura 23. Diferença de comportamento entre argila modificada e não modificada, em água ^[53]	34
Figura 24. Curvas de distribuição de tamanho das cargas.	35
Figura 25. Curva de decomposição térmica da wollastonita.	36
Figura 26. Curvas de decomposição térmica das argilas.	37
Figura 27. Difrátogramas de raios X das argilas.....	38
Figura 28. Curvas tensão x deformação da matriz TPE e dos nanocompósitos contendo 2 phr de carga.....	40
Figura 29: Tensão na ruptura em função da concentração de carga.	40
Figura 30: Deformação na ruptura em função da concentração de carga.	42
Figura 31: Curvas DTG do TPE e de seus componentes.....	45
Figura 32: Curvas DTG dos componentes da matriz TPE com óleo plastificante.	46
Figura 33. Curva de DTG do TPE e curvas de intensidade de íons detectados no espectrômetro de massas.....	47
Figura 34. Curva de íons específicos detectadas no espectrômetro de massas.....	48
Figura 35. Espectro de massas do estireno ^[64]	48
Figura 36: Curvas DTG dos TPEs contendo a argila Cloisite.	49
Figura 37: Curvas DTG dos TPEs contendo a argila Nanofil.	50
Figura 38: Curvas DTG dos TPEs contendo a argila Novaclay.	51
Figura 39. Curvas DTG dos TPEs contendo wollastonita.	51
Figura 40. Termogramas do TPE e de seus componentes.	52
Figura 41. Termogramas de resfriamento do TPE e seus constituintes (2ºCiclo).	53
Figura 42. Termogramas de resfriamento do TPE e seus constituintes (1º Ciclo).	54
Figura 43. Comportamento dos TPEs antes e depois do envelhecimento térmico.	56
Figura 44. Imagem de MET dos nanocompósitos contendo 2phr de argila	59
Figura 45. Imagem de MET nanocompósitos contendo contendo 5 e 7 phr de argila.	60

Figura 46. Imagem de MET do nanocompósito contendo 2 phr de argila Novaclay, após coramento dos blocos de PS.	61
Figura 47. Imagem de MET do nanocompósito contendo 2 phr de wollastonita.	62
Figura 48. Imagem de MET do nanocompósito contendo 2 phr de wollastonita.	63
Figura 49. Imagens de MEV dos nanocompósitos com wollastonita.....	63
Figura 50. Comportamento de Tan delta e módulo de armazenamento da matriz TPE.	64
Figura 51. Comportamento de Tan delta e módulo de armazenamento em um sistema SEBS/Óleo (1/1,577)	65
Figura 52. Curvas de tan delta dos nanocompósitos.....	66
Figura 53. Comportamento do módulo de armazenamento dos nanocompósitos.	68
Figura 54. Comportamento do módulo de armazenamento dos nanocompósitos.	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Argilas organicamente modificadas e wollastonita.	25
Tabela 2: Composição dos TPEs (em percentual)	26
Tabela 3: Diâmetros das partículas determinados por difração de laser.....	35
Tabela 4: Ângulos e distância intrerplanar determinados por difração de raio X.	38
Tabela 5: Valores de módulo dos TPEs.....	42
Tabela 6: Valores de densidade e dureza dos nanocompósitos.	43
Tabela 7: Índices de fluidez dos materiais	44
Tabela 8: Massa residual a 700°C.....	52
Tabela 9: Dados da análise térmica por DSC (obtidos a partir do 2º ciclo de aquecimento e resfriamento).....	54
Tabela 10: Dados de perda de massa.	57
Tabela 11: Temperaturas de transição vítrea da fase elastomérica dos TPEs.....	67
Tabela 12: Valores de módulo de armazenamento dos TPEs em várias temperaturas.....	70

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABS – Copolímero acrilonitrila butadieno estireno

c/e – Razão entre o comprimento e a espessura das lamelas de argila (razão de aspecto)

CEC – Capacidade de troca catiônica

d_{001} – Distância interplanar

d_{50} – Distribuição a 50% da população

DMA - Análise mecânico dinâmica

DRX – Difração de raios X

DSC – Calorimetria diferencial de varredura

DTG – Derivada da perda de massa em função da temperatura

E' – Módulo de armazenamento

E'' – Módulo de perda

EB – Blocos de etileno-butileno

HDT – Temperatura de deflexão térmica

MA – Anidrido maleico

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MMT – Montmorilonita

M_n – Peso molecular numérico médio

M_w – Peso molecular ponderal médio

NBR – Copolímero acrilonitrila - butadieno

nm – Nanômetros

PC - Policarbonato

PD – Polidispersidade

PP – Polipropileno

PS – Poliestireno

PVC – Poli(cloreto de vinila)

rpm – Rotações por minuto

SEBS - poli(estireno-(etileno-co-butileno)-estireno)

T – Temperatura

T_c – Temperatura de cristalização

T_g – Temperatura de transição vítrea

TGA – Termogravimetria

T_m - Temperatura de fusão

TPE – Elastômero termoplástico

TPU - Poliuretano termoplástico

X_c – Grau de cristalinidade

X_c – Grau de cristalinidade

ΔG_s – Variação molar de energia livre do sistema

ΔH_s - Variação molar de entalpia do sistema

ΔS_s – Variação molar de entropia do sistema

μm – Micrometros

ε – Deformação

ε – Deformação

θ – Ângulo de difração

λ – Comprimento de onda da radiação incidente

λ – Comprimento de onda da radiação incidente

σ – Tensão

RESUMO

Elastômeros termoplásticos baseados em misturas SEBS/PP/Óleo encontram aplicação em diversas áreas. Visando a obtenção de melhores propriedades mecânicas e boa processabilidade, foram preparados nanocompósitos utilizando um TPE à base de SEBS/PP/Óleo juntamente com 2, 5 e 7 phr de três argilas organicamente modificadas e wollastonita. Os nanocompósitos foram preparados através da intercalação no estado fundido em câmara de mistura e analisados através de suas propriedades mecânicas, reológicas, dureza, densidade, propriedades térmicas e de degradação térmica, dinâmico-mecânicas e morfológicas. Os resultados mostraram que a concentração de 2phr de todas as cargas foi a mais eficiente na melhoria das propriedades avaliadas. As argilas utilizadas mostraram incrementos em diferentes propriedades: a argila Novaclay mostrou as melhores propriedades mecânicas, enquanto que as argilas Cloisite e Nanofil proporcionaram uma maior estabilidade térmica. As análises das temperaturas de transição vítrea indicaram que não ocorre interação entre as argilas e o componente elastomérico da matriz. A wollastonita apresentou resultados promissores em relação às propriedades mecânicas.

ABSTRACT

Thermoplastic elastomers based on SEBS/PP/oil blends find applications in many areas. Nanocomposites of a SEBS/PP/oil TPE were prepared, using 2, 5 and 7 phr of three organically modified clays and wollastonite, with the aim of achieving better mechanical properties and processability. The nanocomposites were prepared by melt compounding using a melt mix chamber and analyzed regarding mechanical properties, rheological properties, hardness, density, thermal properties and thermal degradation, dynamic mechanical analysis and morphological characteristics. Results showed that 2 phr of filler was the best concentration to increase the properties. The clays used showed improvements in several properties: Novaclay showed the higher mechanical properties, while Cloisite and Nanofil clays improved thermal stability. The glass transition temperature analysis indicated that no interaction was developed between clays and the elastomeric component of the matrix. Wollastonite showed to be promising in relation to mechanical properties.

1. INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Muitas pesquisas têm sido realizadas com intuito de desenvolver novos materiais buscando propriedades diferenciadas. Devido ao seu baixo custo e boa processabilidade, os polímeros têm tido destaque no desenvolvimento de novos materiais visando à utilização em aplicações inovadoras.

Uma classe de polímeros que vem abrindo espaço para novas aplicações é constituída pelos elastômeros termoplásticos (TPEs). Os TPEs são materiais poliméricos que apresentam comportamento semelhante a elastômeros convencionais (como as borrachas vulcanizadas), mas que podem ser processados e reciclados como os termoplásticos (extrusão, injeção, etc...)^[1, 2]. Essas características possibilitam a moldagem de objetos com formas complexas e a combinação de materiais rígidos e flexíveis, com ótimo acabamento.

A combinação de propriedades dos TPEs deriva de sua estrutura bifásica: possuem uma fase flexível constituída por um elastômero, responsável por atribuir as propriedades elastoméricas no estado sólido, e uma fase rígida, geralmente constituída por um termoplástico com alta temperatura de transição vítrea, responsável pela resistência mecânica do material.

Devido a considerações ambientais e ao desenvolvimento de novos métodos de produção, a substituição de elastômeros vulcanizados convencionais por TPEs vem crescendo rapidamente. Entre os TPEs com os melhores desempenhos encontram-se as blendas do copolímero tribloco poli(estireno-(etileno-co-butileno)-estireno) (SEBS) e polipropileno (PP) ^[3]. A combinação de um termoplástico com o SEBS melhora sua processabilidade, resistência à tração, dureza e resistência térmica ^[4]. O polipropileno é um dos polímeros mais utilizados na indústria de transformação de plástico, pois associa o baixo custo com a facilidade no processamento, sendo utilizado em diversas aplicações.

A adição de cargas inorgânicas a matrizes poliméricas pode reduzir o custo do material e melhorar algumas de suas propriedades mecânicas e térmicas. O efeito das partículas inorgânicas nas propriedades mecânicas depende principalmente de sua forma, tamanho, concentração, presença e tamanho de agregados, características de superfície, além das propriedades intrínsecas da matriz. A dispersão da carga, o tipo de

partícula e a interação partícula – matriz são, também, muito importantes^[4]. Cargas de medidas micrométricas como talco, carbonato de cálcio e fibra de vidro, tem sido muito usadas. Nos últimos anos, uma carga que vem apresentando um interesse especial como reforço é a wollastonita^[5]. No caso do PP, a wollastonita afeta sua nucleação, aumentando a cristalinidade e o módulo de tração, bem como a resistência ao risco. Outras cargas inorgânicas que levam a uma grande melhoria nas propriedades das matrizes poliméricas, tais como na estabilidade térmica e desempenho mecânico, mesmo em baixo teor, são os silicatos em camadas, dispersos em escala nanométrica, tais como a montmorilonita a qual apresenta estrutura em multicamadas e possui elevada razão de aspecto^[6].

A principal limitação dos TPEs é a sua baixa resistência térmica em relação a outras borrachas, quando sujeitos a elevadas temperaturas, especialmente durante o processamento, onde pode ocorrer a degradação da sua estrutura molecular. Sendo assim, inúmeras aplicações dos elastômeros termoplásticos podem se beneficiar da inclusão de nanocargas. A redução da permeabilidade, a mudança na temperatura de transição vítrea e no módulo de armazenamento bem como melhores resistências à tração são ganhos interessantes para muitas aplicações^[7].

A quantidade restrita de trabalhos na literatura relacionado a TPEs com matriz constituída por SEBS/PP/Óleo, indica a relevância no estudo deste tema. A adição de nanocargas torna-o um sistema único, com propriedades promissoras. Sendo assim, esse trabalho tem como objetivo avaliar as propriedades morfológicas, mecânicas e térmicas de nanocompósitos de TPEs, com nanocargas à base de montmorilonita e wollastonita.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho consiste no desenvolvimento de nanocompósitos de elastômeros termoplásticos baseados em SEBS/PP/Óleo, utilizando diferentes nanocargas, visando à obtenção de materiais com boas propriedades térmicas, mecânicas e adequada processabilidade.

Os objetivos específicos deste trabalho consistem em:

- Obter nanocompósitos de elastômeros termoplásticos em reômetro de torque, adicionando diferentes nanocargas comerciais à base de argilas e wollastonita;
- Estudar as características reométricas dos nanocompósitos através do índice de fluidez;
- Realizar ensaios mecânicos de resistência à tração, dureza e deformação permanente, bem como análises termo-dinâmico-mecânicas (DMTA);
- Analisar a morfologia dos nanocompósitos utilizando microscopia eletrônica de transmissão e varredura (MET e MEV), e difração de raios X (DRX).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS

O preço da borracha natural, já em crescimento desde 1902, atingiu seu valor mais elevado por volta de 1910^[8]. Esse fato impulsionou a Alemanha a dar início às pesquisas visando à obtenção de borracha sintética, buscando assim sua autossuficiência. Além do alto custo da borracha natural, as barreiras comerciais existentes em tempo de guerra induziam à necessidade de se obter substitutos para os produtos em falta. Durante a II Segunda Guerra Mundial, a invasão do Japão a áreas produtoras de borracha natural na Malásia levou os americanos a também iniciar a produção da borracha sintética, indústria que vem se expandindo até os dias de hoje. Além disso, havia a impossibilidade da borracha natural disponível em atender à demanda exigida pela indústria automotiva, que estava em considerável crescimento nesse período^[9]. Logo após a II Guerra Mundial, a química de organometálicos e a polimerização esteroespecífica abriram novas linhas de pesquisas e a descoberta de novas estruturas macromoleculares. Assim, a borracha natural foi logo sendo substituída pelas borrachas sintéticas.

Os elastômeros termoplásticos (TPEs) surgiram como uma nova classe de polímeros com propriedades semelhantes às dos elastômeros convencionais (borracha vulcanizada), mas que podem ser processados como os termoplásticos (extrusão, injeção, etc...)^[1, 2]. Os TPEs apareceram na forma de produtos comerciais por volta de 1950, com a introdução do poliuretano termoplástico (TPU) produzido pela BF Goodrich Co. Esse lançamento foi precedido por pesquisas de desenvolvimento na década de 30 e 40 que levaram a introdução do TPU na Alemanha e do policloreto de vinila (PVC) nos Estados Unidos. A década de 60 foi marcada por um grande desenvolvimento na pesquisa, onde esforços foram dedicados ao desenvolvimento de novos TPEs baseados em copolímeros em bloco e em uma variedade de misturas de poliolefinas termoplásticas com elastômeros (TPOs)^[10].

A tecnologia dos TPEs seguiu seu desenvolvimento com a introdução, em 1963, dos copolímeros em tribloco de estireno/butadieno/estireno (Cariflex TR, Kraton) pela Shell. Em 1970, surgiram os copoliésteres comerciais da DuPont e misturas de PP e EPDM da Uniroyal. E em 1972, a Shell apresentou um novo TPE, o Kraton G(SEBS),

formado por blocos de estireno/etileno/butileno/etileno, resultado da hidrogenação do Cariflex^[10].

Normalmente, a combinação de propriedades nos TPEs é obtida através da sua estrutura bifásica, sendo uma fase flexível constituída por um elastômero, responsável por atribuir propriedades elastoméricas no estado sólido, e uma fase rígida, constituída por um termoplástico com alta temperatura de transição vítrea, responsável pela resistência mecânica. Na temperatura de trabalho, a fase rígida atua como um ponto de reticulação físico para a fase do elastômero, e em temperaturas acima da temperatura de transição vítrea ou temperatura de fusão a fase rígida amolece, fazendo com que os TPEs se tornem processáveis^[11].

Copolímeros em bloco com arranjos sequenciais que contêm dois ou mais blocos rígidos por macromolécula são capazes de apresentar comportamento elastomérico e termoplástico simultaneamente^[1]. Os copolímeros estireno-butadieno-estireno (SBS) e estireno-isopreno-estireno (SIS) são exemplos de elastômeros termoplásticos onde os blocos de estireno são responsáveis pela característica termoplástica e os blocos de butadieno ou isopreno são responsáveis pelas características elastoméricas^[1, 10].

Uma das vantagens dos TPEs em comparação com os elastômeros convencionais é a facilidade de modificação de suas propriedades pelo uso de aditivos. Por exemplo, é possível ajustar sua dureza pela adição de óleo plastificante, cargas sólidas, ou mesmo outro polímero termoplástico. Além disso, as propriedades termoplásticas dos TPEs permitem a fabricação de objetos com formas complexas, com ótimo acabamento. Além das considerações ambientais e do desenvolvimento de novos métodos de produção, a substituição de elastômeros vulcanizados convencionais por TPEs vem crescendo rapidamente^[3].

2.1.1 Morfologia dos elastômeros termoplásticos

A estrutura dos TPEs é multifásica, sendo composta por blocos com características muito distintas, onde cada bloco mantém diversas das propriedades dos seus homopolímeros. Por exemplo, os TPEs apresentam dois valores de T_g , característicos de cada um dos blocos presentes na macromolécula. As propriedades finais são dadas em função da estrutura, que pode ser do tipo A-B-A, onde A é um termoplástico, como o PS, um poliéter ou PMMA, e o bloco B é composto por um elastômero como, por exemplo, poli-isopreno, polibutadieno ou poli-isobutileno^[1]. A

Figura 1 mostra a estrutura química do copolímero estireno-isopreno-estireno (SIS), que é um típico elastômero termoplástico do tipo A-B-A ^[12].

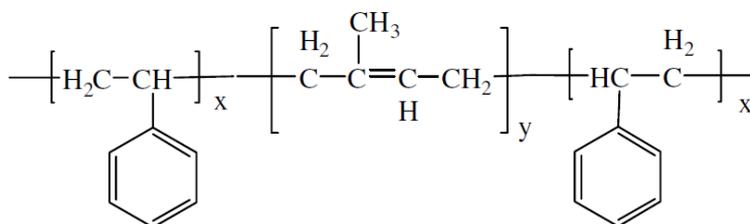


Figura 1. Estrutura química do copolímero estireno-isopreno-estireno (SIS).

Morfologicamente, os domínios rígidos ficam dispersos na matriz elastomérica, que é a fase contínua. Esses domínios atuam como pontos de reticulação física, similar ao processo de reticulação química das borrachas convencionais. Algumas estruturas morfológicas foram postuladas a partir do comportamento mecânico e reológico dos copolímeros estirênicos, as quais podem ser observadas na Figura 2 ^[1].

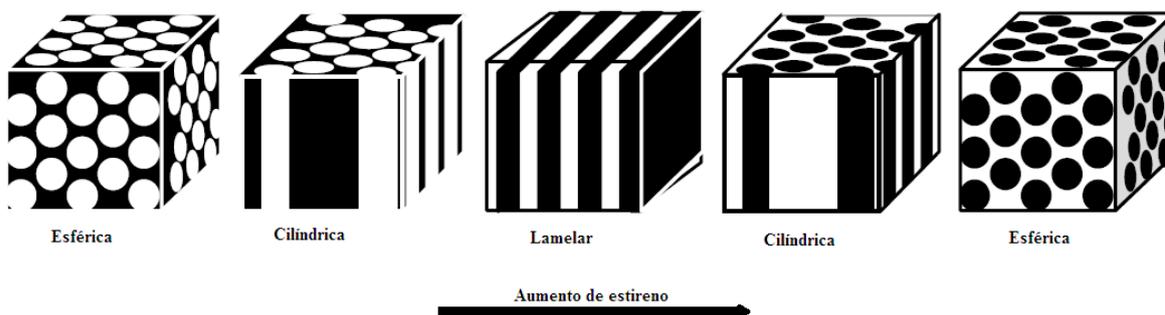


Figura 2. Possíveis microestruturas dos copolímeros em bloco de estireno ^[1].

Quando o conteúdo de estireno é pequeno a morfologia do bloco estirênico é esférica, porém com o aumento do seu teor passa a ser cilíndrica, continuando dispersa na matriz elastomérica conforme estudo sobre a mesma em SBS ^[13]. Quando a composição de estireno e elastômero é equimolar, o copolímero assume a forma de lamela. Aumentado ainda mais a quantidade de estireno ocorre uma inversão de fase, onde o estireno passa a ser a fase contínua e o elastômero a fase dispersa. A composição dos TPEs normalmente tem em torno de 30 % de estireno em massa, distribuídos em blocos nas extremidades das cadeias, apresentando uma morfologia esférica.

2.1.2 Poli(estireno-(etileno-co-butileno)-estireno) (SEBS)

O SEBS é um copolímero tribloco, com uma parte elastomérica (copolímero etileno-co-butileno) e terminações em PS, onde os blocos de PS formam domínios, agindo como pontos de reticulação física para o elastômero. Acima da T_g do termoplástico, os blocos de PS ganham mobilidade e são capazes de se reorganizar, tornando o polímero processável.

O SEBS é um elastômero termoplástico obtido pela hidrogenação do SBS, que foi introduzido no final da década de 50. O SBS é fabricado por polimerização aniônica do butadieno, que mantém os grupos finais da cadeia polimérica ativos, permitindo a polimerização sequencial do estireno. Este tipo de polimerização também é conhecido como “polimerização viva” [1, 14]. Dessa maneira, o comprimento e a composição de cada bloco podem ser controlados.

Na fabricação do SEBS, dependendo da estrutura das unidades derivadas do butadieno encontradas no SBS, podem ser obtidas unidades de etileno substituídas ou unidades de butileno (Figura 3). A vantagem de se saturar o SBS é o aumento da T_g , a estabilidade frente à radiação ultravioleta e a solventes.

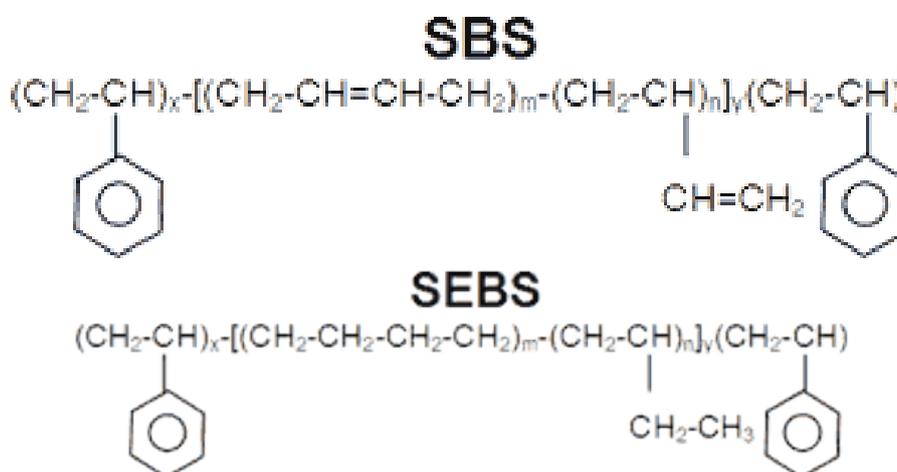


Figura 3. Estrutura química dos copolímeros em bloco SBS e SEBS^[1].

O SEBS nunca é utilizado na sua forma pura, pois sua capacidade de processamento é limitada e seu alto valor deixaria o custo dos produtos fabricados muito elevado. O produto final normalmente contém no máximo 50% do copolímero^[15]. Em baixos teores (1-20%), o SEBS atua como um modificador de impacto em polímeros apolares, como PE, PP e PS. Em blendas poliméricas, a adição de SEBS atua

como compatibilizante, tornando a blenda morfologicamente mais estável. O SEBS também é utilizado em forma de gel (TPE-G) onde cerca de 5 a 20% de SEBS é adicionado a óleos minerais e ceras, produzindo assim um material com durezas muito baixas^[16].

A combinação do SEBS com um menor teor de poliolefina (normalmente PP ou PE) produz TPEs com melhor processabilidade e maior módulo. A adição de óleo mineral também melhora a processabilidade e torna a mistura mais macia.

A morfologia do SEBS utilizado neste trabalho, que tem em torno de 33% de blocos de estireno, consiste em domínios esféricos dos blocos de PS dispersos em uma matriz contínua de etileno-co-butileno conforme esquema apresentado na Figura 4.

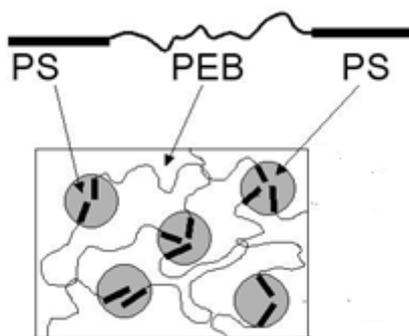


Figura 4. Esquema da morfologia do elastômero termoplástico SEBS^[17].

2.1.3 Polipropileno (PP)

O polipropileno é um polímero termoplástico, semicristalino, produzido principalmente pela polimerização por coordenação do propeno através da catálise Ziegler-Natta. O PP pode apresentar três tipos de microestruturas: isotática, sindioática e atática^[14]. O PP isotático apresenta regularidade espacial, onde todos os grupos metílicos estão dispostos no mesmo lado da cadeia, sendo o principal polímero produzido comercialmente (grau de isotaticidade maior que 95%). O PP sindiotático tem os grupos metílicos alternando o lado da cadeia, e o PP atático é o resultado de uma cadeia alternada sem ordem preferencial. O esquema das configurações pode ser visto na Figura 5.

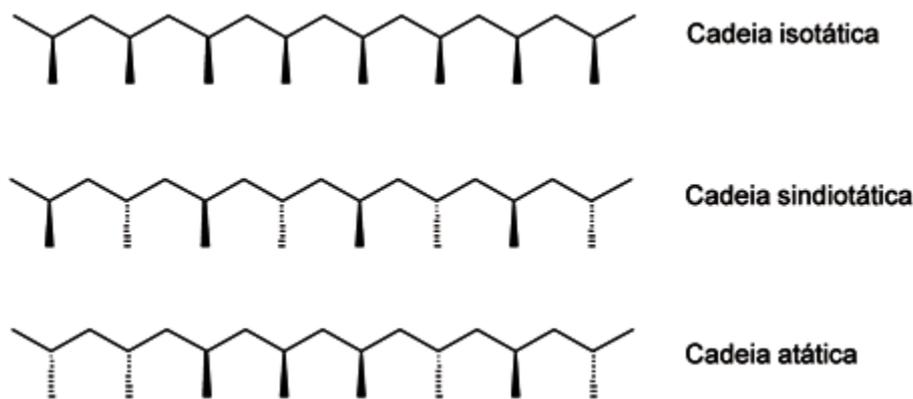


Figura 5. Estruturas possíveis das cadeias de PP.

As principais propriedades do PP no estado sólido são reflexo da sua cristalinidade. O PP apresenta fases amorfa e cristalina, sendo que a proporção entre as mesmas depende não somente das suas características estruturais e estereoquímicas, mas também da técnica utilizada no seu processamento. O PP apresenta um bom balanço de propriedades físicas, mecânicas e térmicas na temperatura ambiente, com uma rigidez intermediária, baixa densidade e alta temperatura de fusão e deflexão térmica. Essas características, aliadas a um baixo custo de produção e facilidade na reciclagem, são de grande atrativo para a indústria^[18].

2.2 BLENDA POLIMÉRICAS

Blendas poliméricas são misturas físicas ou mecânicas de dois ou mais polímeros, de forma que existam apenas interações intermoleculares entre eles. Vários trabalhos científicos têm sido desenvolvidos com blendas de termoplásticos e elastômeros, sendo que o maior mercado consumidor deste tipo de material é o setor automotivo e o de utensílios domésticos.

As propriedades das blendas são determinadas pela morfologia, tamanho, forma, e distribuição de seus componentes. A morfologia, por sua vez, depende das propriedades interfaciais, reológicas e das condições de processamento^[19]. A tensão interfacial é um fator relevante quando se deseja aumentar a tenacidade de um material pela adição de elastômero: dependendo de sua dispersão pode ocorrer uma concentração de tensões e o enfraquecimento na interface. Nestes casos tem sido comum a utilização de compatibilizantes, ou a modificação dos polímeros *in situ*, melhorando as

propriedades^[20]. Em alguns casos, entretanto, a energia interfacial é suficientemente baixa, de forma que a dispersão não necessita de agente compatibilizante e pode ser atingida simplesmente com a mistura dos polímeros no estado fundido ^[20].

De modo geral as morfologias das blendas poliméricas podem apresentar três formas: dispersas, estratificadas e co-contínuas. Na morfologia dispersa, o componente em menor quantidade forma domínios esféricos ou levemente alongados dispersos na matriz, sendo este o tipo mais comumente encontrado ^[21]. Na Figura 6 são apresentados exemplos de uma blenda com morfologia dispersa.

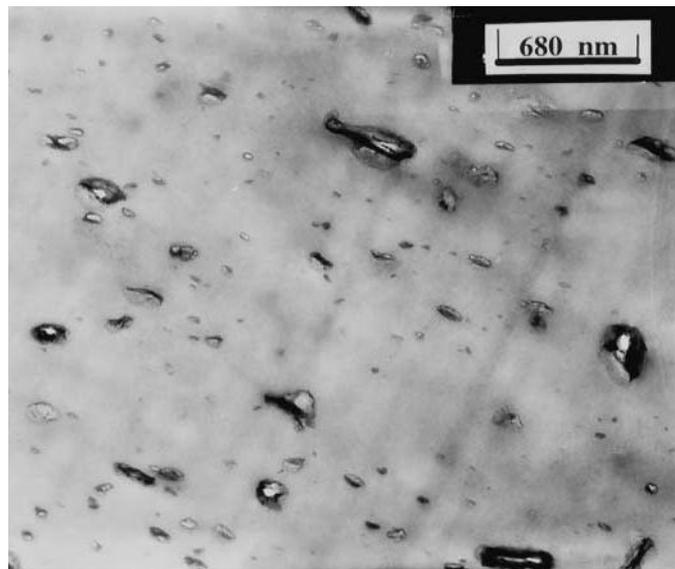


Figura 6. Morfologia dispersa em uma blenda PVC/NBR (90/10) ^[21].

A morfologia estratificada ou fibrosa (Figura 7) é obtida a partir da orientação das cadeias dos polímeros nos moldes de injeção^[22]. Essa morfologia é muito interessante quando se desejam propriedades de barreira.

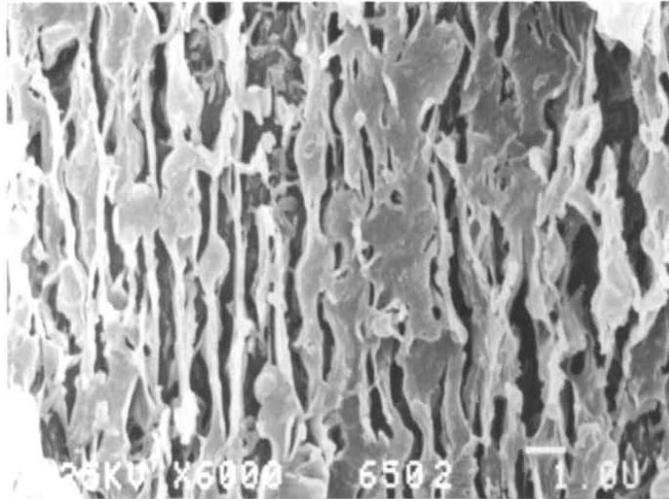


Figura 7. Morfologia estratificada em uma blenda PC/ABS (90/10)^[22].

A morfologia co-continua é normalmente observada em blendas de composição equivalente entre os componentes, apresentando estrutura de formas alongadas e estáveis, cujos domínios não sofrem quebra nem retração. São normalmente formadas em composições próximas ao ponto de inversão de fase ^[11, 17, 23]. Exemplo de morfologia co-continua é apresentado na Figura 8.

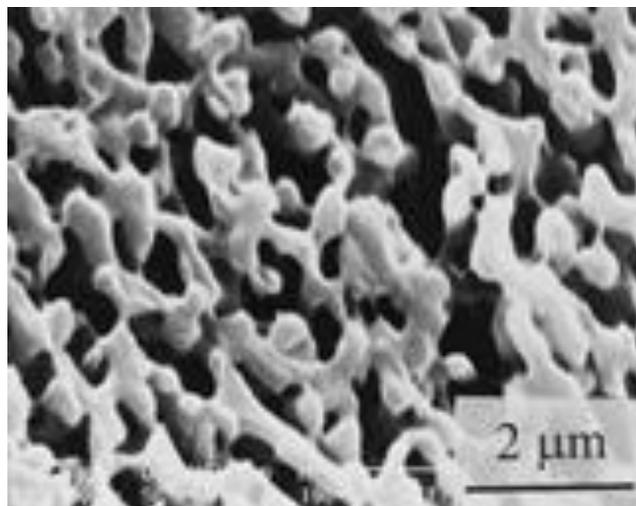


Figura 8. Morfologia co-continua de uma blenda SEBS/PP (60/40)^[11].

2.2.1 Blendas SEBS/PP

De acordo com a literatura, as blendas de PP e SEBS têm mostrado o melhor desempenho entre os elastômeros termoplásticos, sendo utilizados em muitas aplicações ^[3, 24]. Entre elas, pode ser citado o uso em adesivos, selantes, revestimentos, indústria de calçados, peças automotivas, isolamento elétrico, entre outras. ^[25]

2.2.1.1 Morfologia das blendas SEBS/PP/Óleo.

Estudos têm mostrado que as blendas SEBS/PP podem apresentar uma morfologia estável na forma co-contínua. Veenstra^[23] sugeriu que essas estruturas são estáveis devido à baixa tensão interfacial e à presença de pontos de reticulação físicos devido aos domínios de PS. O intervalo de composição que permite a obtenção de estruturas co-contínuas depende das características dos polímeros utilizados (massa molar, cristalinidade, etc...) e das condições de processamento.

Sengupta^[11] analisou a morfologia de blendas SEBS/PP adicionadas de óleo utilizando microscopia eletrônica de transmissão (MET). O autor mostrou que o tamanho dos domínios da fase do elastômero variava entre 0,5 e 2 μm . O aumento do teor de PP produziu uma diminuição do tamanho dos domínios do SEBS e a diminuição da interconexão entre as fases. A adição de óleo plastificante provocou a expansão da fase elastomérica.

Veenstra^[23] e Sengupta^[17] estudaram, também, o efeito das condições de processamento na formação de estruturas co-contínuas. Verificaram que o aumento da temperatura de processamento em um misturador resultou em um decréscimo na interconectividade da fase de SEBS. Em extrusora, o aumento da taxa de cisalhamento ocasionou uma elevada deformação e alongação, levando à dissolução do óleo nos blocos de elastômeros. A introdução de elementos de transporte, onde a tensão de cisalhamento é menor, produz um aumento no tamanho dos domínios dos elastômeros.

Uma grande dificuldade na caracterização morfológica das blendas SEBS/PP/óleo está na identificação da distribuição do óleo plastificante nas fases. O óleo é normalmente adicionado em uma quantidade considerável, a fim de reduzir o módulo e a dureza dos materiais, melhorando também sua processabilidade. Óleos parafínicos têm afinidade tanto com o PP quanto com a fração elastomérica do SEBS. Na fase PP o óleo tem um efeito plastificante no conteúdo amorfo, diminuindo sua Tg.

Na tentativa de avaliar o comportamento da Tg do PP em misturas PP/SEBS/Óleo, Ohlsson *et al*^[2], fizeram medições da Tg em várias concentrações, mostrando que a mesma diminui linearmente com o aumento do teor de óleo plastificante, passando de 8 °C para -25 °C com a adição de 25% de óleo. Assim, o valor da Tg do PP na mistura pode ser utilizado para determinar a concentração de óleo

na fase PP. Foi sugerido, então, um modelo simples para determinação da distribuição do óleo nas fases, regida por um coeficiente de distribuição k , conforme a Equação 1, onde m'_1 e m_1 denotam a fração de peso do óleo no PP e no SEBS:

$$k = m'_1/m_1 \quad (\text{Eq. 01})$$

Nas Equações 2 e 3 os valores de m_1 e m'_1 são definidos em termos de a , que é a fração mássica inicial de óleo na mistura SEBS/óleo; n , a quantidade de PP em 100g de blenda; e x , a quantidade de óleo na fase PP por 100g de blenda.

$$m'_1 = x/(n+x) \quad (\text{Eq. 02})$$

$$m_1 = (a(100-n)-x)/(100-n-x) \quad (\text{Eq.03})$$

Ao aplicar esse modelo, os coeficientes de distribuição resultaram em um valor médio de $k = 0,35$, para teores de PP superiores a 20% (para concentrações muito baixas de PP os valores das Tgs não podem ser determinados com grande precisão). O modelo proposto foi validado através da utilização do modelo de Flory-Huggins para distribuição de um solvente comum em duas fases poliméricas. De acordo com o modelo de Flory-Huggins, o coeficiente de distribuição do óleo deve variar de 0,47 para misturas com 90% de PP a 0,33 para 10% de PP.

Outros métodos foram utilizados para estimar a distribuição de óleo nos componentes dessas blendas. Sengers *et al*^[26], determinaram o valor de k em misturas SEBS/PP/Óleo pelo comportamento dinâmico-reológico ponderado de misturas binárias PP/óleo e SEBS/óleo. De modo geral, os valores de k encontrados foram menores do que 1, mostrando que a distribuição de óleo foi preferencial na fase elastomérica. Esse coeficiente de distribuição mostrou-se dependente da composição da blenda, diminuindo com o aumento do conteúdo de PP. Entretanto, um aumento no teor de óleo não mostrou alteração no valor de k nas blendas PP/SEBS.

Em trabalho posterior, Sengers^[27] afirma que os modelos descritos acima têm deficiência, pois a dinâmica da Tg do PP e das fases elastoméricas se sobrepõem, sendo assim impreciso o uso da Tg . Além disso, o módulo dinâmico depende da morfologia da mistura. Então, propôs um novo método baseado na espectroscopia de relaxação dielétrica de banda larga (DRS). Em relação ao trabalho de Ohlsson, houve uma grande mudança nos valores, com o valor de k variando entre 0,73 a 0,79, o que evidencia maior interação com o PP. Porém, os polímeros e os óleos usados foram diferentes. Considerando-se que o óleo não se dispersa na fase cristalina do PP, nem nos domínios

de PS, então recalculando para as frações de PP amorfo e EB, o valor médio de k fica em torno de 0,51 na massa fundida e 0,76 no estado sólido.

2.2.1.2 Propriedades Mecânicas e Reológicas

As propriedades mecânicas das blendas poliméricas são muito influenciadas por suas morfologias. Veenstra e colaboradores ^[23] prepararam blendas SEBS/PP de composição similar, porém com diferentes morfologias. As misturas com morfologias co-contínuas apresentaram um maior valor no módulo de armazenamento em comparação com as misturas com morfologia dispersa, conforme ilustrado na Figura 9. Isso ocorre porque, na morfologia co-contínua, ambas as fases contribuem para o módulo.

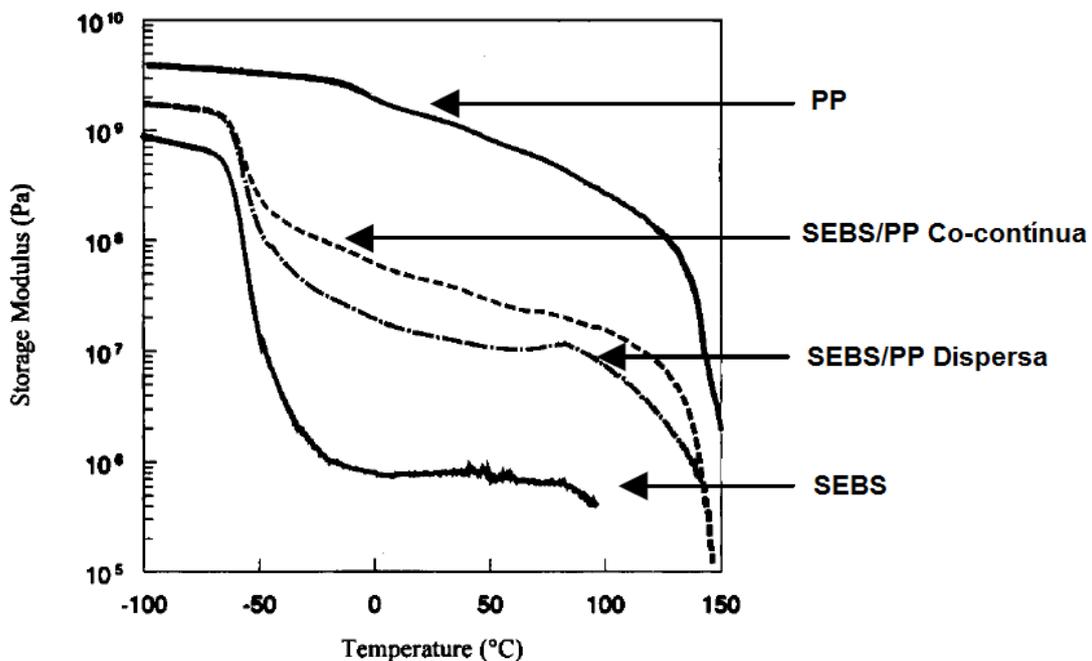


Figura 9. Módulo de armazenamento em função da temperatura em misturas SEBS/PP^[23].

As propriedades de resistência à tração dos sistemas SEBS/PP/Óleo, têm sido bastante estudadas, comprovando que, quando a fase do SEBS é contínua, as misturas têm comportamento elastomérico. Ao contrário, quando a fase SEBS é descontínua, sua curva de tensão-deformação mostra uma tensão de escoamento, causada pela fase do PP. Os módulos de Young dessas misturas são controlados pela rede elastomérica e pelos cristalitos de PP ^[17].

As misturas SEBS/PP/Óleo têm um comportamento reológico onde o estado fundido consiste de duas fases: uma fase altamente viscosa, a do elastômero, e uma de baixa viscosidade, a do PP. A blenda PP/SEBS se apresenta como um pseudoplástico em altas taxas de cisalhamento, sendo que alguns dados experimentais indicam que o fluxo de cisalhamento é dominado pela fase PP^[15, 23].

2.3 COMPÓSITOS

Compósitos são definidos como materiais formados pela combinação de dois ou mais constituintes que diferem entre si em forma e/ou composição química e que são essencialmente imiscíveis. Esses componentes devem juntos oferecer propriedades sinérgicas diferenciadas de apenas um aditivo ou seja, devem atribuir melhores propriedades que as de seus componentes individuais^[28].

A utilização de cargas inorgânicas visando melhorar as propriedades mecânicas dos polímeros generalizou-se nos últimos anos^[4]. Essa tecnologia também tem sido aplicada aos elastômeros termoplásticos^[3, 4, 29]. O efeito das partículas inorgânicas nas propriedades mecânicas depende fortemente de sua forma, tamanho, concentração, presença e tamanho de agregados, características de superfície, além das propriedades intrínsecas da matriz.

A dispersão da carga, o tipo de partícula e a interação partícula – matriz são, também, muito importantes^[4]. Cargas de medidas micrométricas como talco, carbonato de cálcio^[3, 4], sílica^[3] e fibra de vidro^[30], são muito usados, mas o que vem trazendo um interesse especial como reforço é a wollastonita^[5].

2.3.1 Wollastonita

A wollastonita é um metasilicato de cálcio (CaSiO_3), um mineral metamórfico similar ao piroxênio, de ocorrência natural na forma acicular (em forma de agulha), descoberta em 1822 pelo químico e mineralogista Inglês, W.H. Wollaston, sendo que na sua forma pura se apresenta branca e brilhante, conforme pode ser observado na Figura 10.



Figura 10. Fotografia dos cristais de wollastonita.^[31]

A partir do final dos anos 1950, a wollastonita se tornou amplamente conhecida como um importante mineral industrial, com aplicações em cerâmica e tintas. Na década de 1970, sua comercialização se expandiu significativamente devido à substituição do amianto em várias indústrias, tais como em revestimentos de alto desempenho industrial, materiais de atrito (lonas de freio, pastilhas de freio, discos de embreagem, equipamentos de mineração, blocos de fricção rígidos em guindastes), cerâmicas, refratários, e metalurgia. O uso da wollastonita em plásticos ganhou impulso na década de 1980. Devido à sua natureza acicular, com razão de aspecto entre 10 e 20, a wollastonita é um reforço muito promissor para os termoplásticos. Os benefícios da adição da wollastonita a matrizes termoplásticas e termorrígidas giram em torno das propriedades mecânicas em geral, com foco principal na resistência à tração, elevação da temperatura de deflexão permanente, aumento no módulo e impacto ^[5, 32, 33]. Entretanto, outros aspectos, tais como condutividade térmica, comportamento reológico e resistência ao risco também tem sido investigados.

2.4 NANOCOMPÓSITOS

Nanocompósitos apresentam uma definição similar à dos compósitos porém ambos diferem em relação ao tamanho da fase dispersa. As nanocargas utilizadas em nanocompósitos devem possuir pelo menos uma das suas dimensões na escala nanométrica. A partir desta definição, as nanocargas podem ser classificadas conforme a Figura 11:

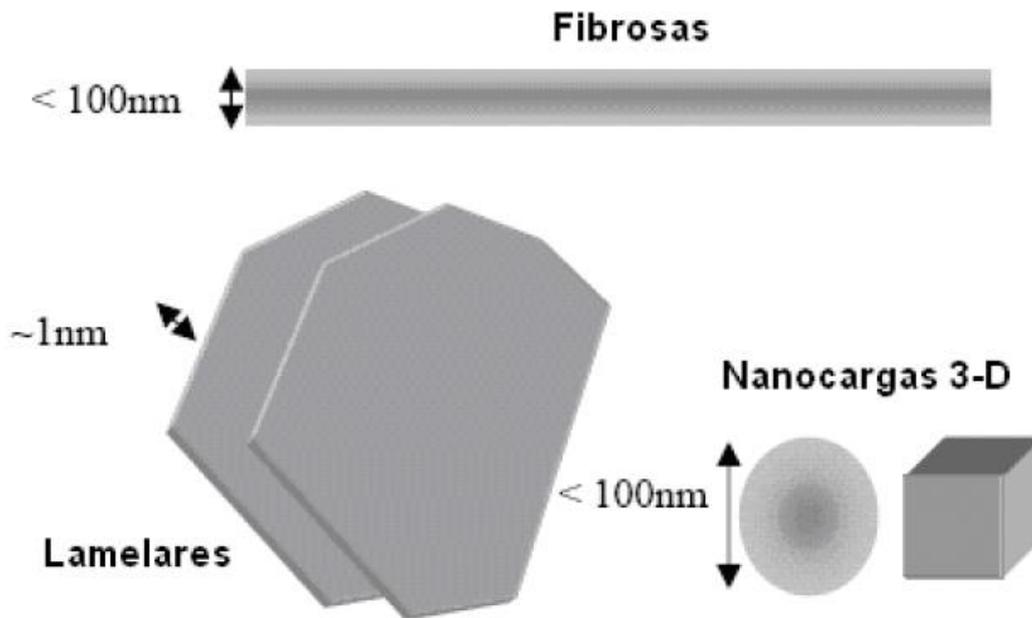


Figura 11. Tipos de nanocargas.^[34]

- Lamelares: apresentam uma dimensão em escala nanométrica, geralmente da ordem de 1 nm. Ex.: argilas, grafite.
- Fibrilares e tubulares: têm seu diâmetro na escala nanométrica e uma elevada razão de aspecto. Ex.: nanocristais de celulose (*whiskers*) e nanotubos de carbono.
- Tridimensionais: partículas nanométricas regulares, que apresentam estruturas tridimensionais na escala de até 100 nm. Ex.: nanoesferas de sílica, negro-de-fumo.

De modo geral, o uso de nanocargas é muito mais comum do que se imagina. Por exemplo, o negro-de-fumo é muito utilizado em borrachas no mundo inteiro, há muito tempo, sendo esta uma nanocarga tridimensional. Nanocargas fibrilares e tubulares também têm sido adicionadas a polímeros termoplásticos e, recentemente, a elastômeros termoplásticos, como por exemplo os nanotubos de carbono^[35]. Porém apesar de serem relativamente poucas as pesquisas envolvendo TPEs em comparação

com outros polímeros, como o PP, a maioria dessas pesquisas está voltada ao estudo de nanocompósitos contendo silicatos lamelares (argilas)^[25].

Uma das principais vantagens dos silicatos lamelares é a melhoria das propriedades dos polímeros com pequenas concentrações de carga, em geral concentrações menores que 5 %^[36]. Com pequenas concentrações a massa específica do material fica próximo ao do polímero, tornando assim este tipo de carga muito apropriada em algumas áreas industriais, tais como a automobilística e aeroespacial, onde a redução de peso significa a redução de custos.

Além disso, a incorporação dessas cargas origina materiais com maior resistência mecânica, maior estabilidade térmica, melhores propriedades ópticas, magnéticas, elétricas, além de significativo aumento na resistência a chamas e propriedades de barreira.

2.4.1 Propriedades e estrutura da montmorilonita

A argila montmorilonita (MMT) pertence à família dos filosilicatos 2:1, formados por camadas constituídas por dois tetraedros de sílica e um octaedro de óxido e hidróxido de alumínio. O cátion Si^{+4} nas posições tetraédricas pode sofrer substituição isomórfica por Al^{+3} , e já nas posições octaédricas o cátion Al^{+3} pode ser substituído por Mg^{+2} , Fe^{+2} ou outro íon, gerando potencial negativo na superfície da argila, a qual será contrabalanceada por cátions metálicos (Na, Ca, Mg, Fe, Li) trocáveis^[37, 38]. A representação da estrutura cristalina da MMT é mostrada na Figura 12.

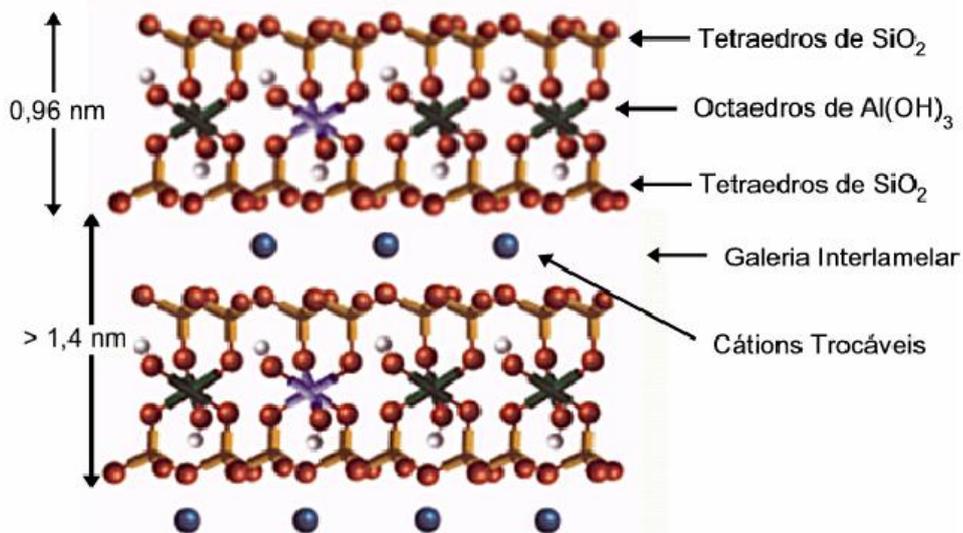


Figura 12. Estrutura cristalina da MMT^[39].

As dimensões das lamelas variam de nanômetros a micrômetros, enquanto que sua espessura tem aproximadamente 1 nm. Sendo assim, as lamelas podem chegar a ter uma razão de aspecto de até 1000. Além disso, o tamanho e a forma de suas camadas são variados e as forças que mantêm as lamelas empilhadas são relativamente fracas, sendo possível a intercalação de pequenas moléculas entre elas ^[38].

Os cátions trocáveis podem ser substituídos por meio de reações estequiométricas, por outros íons, sejam eles orgânicos ou inorgânicos. A capacidade de troca catiônica (CEC), ou seja, a quantidade total de cátions adsorvidos nas lamelas da argila é expressa em mequiv/100g de argila seca.

Sendo assim as características que levam a MMT a ser uma das nanocargas mais utilizadas, são sua origem natural (originária da alteração das cinzas vulcânicas) e grande disponibilidade, grande capacidade de inchamento e troca iônica (CEC de 60 a 170 meq/100g), elevada razão de aspecto (10-1000), plasticidade, boa capacidade de delaminação e elevada rigidez (módulo de Young de 178 GPa)^[37].

2.4.2 Modificadores orgânicos

Os modificadores orgânicos são cátions orgânicos que substituem os cátions presentes nas galerias da argila, tendo com função modificar as características hidrofílicas das lamelas tornando-as mais compatíveis com as propriedades dos polímeros, bem como aumentar a distância interlamelares para facilitar a penetração do polímero nas lamelas.

Os modificadores tem uma extremidade positiva, que é atraída pela superfície da argila, e uma ou mais cadeias alquílicas com uma grande quantidade de carbonos (podendo ter outros grupos orgânicos ligados), para aumentar a interação com o polímero, monômero ou solvente orgânico utilizados. Esses modificadores normalmente são constituído por sais de amônio quaternários como os observados na Figura 13 ^[38].

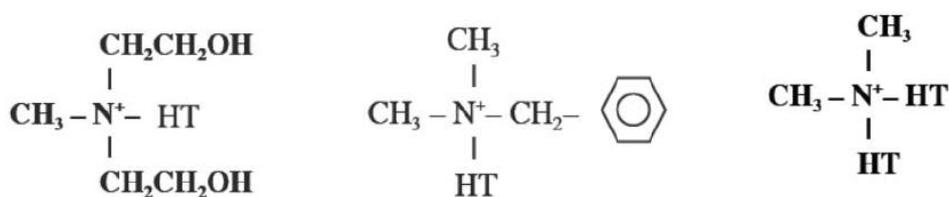


Figura 13. Exemplos de modificadores orgânicos à base de sal de amônio quaternário (HT corresponde a ~ 65% C₁₈, 30% C₁₆ e 5% C₁₄)

2.4.3 Morfologia dos nanocompósitos de MMT

Existem duas morfologias básicas nos nanocompósitos de MMT: intercalados ou esfoliados. Quando o polímero consegue penetrar na galeria da lamela, aumentando seu espaço interlamelar, mas sem alterar a ordenação da lamelas, tem-se uma morfologia intercalada. Se a interação entre o polímero e as lamelas for muito grande ou se houver uma força externa muito forte a ponto de separar as lamelas individualmente, dispersando-as uniformemente na matriz, a morfologia é classificada como esfoliada. Não ocorrendo nenhuma interação entre o polímero e a argila, a ponto de não haver qualquer penetração do polímero, o que se obtém é um compósito convencional na escala micrométrica. Os aglomerados de argila presentes são chamados de tactóides, A Figura 14 ilustra os três tipos de morfologia citados ^[36].

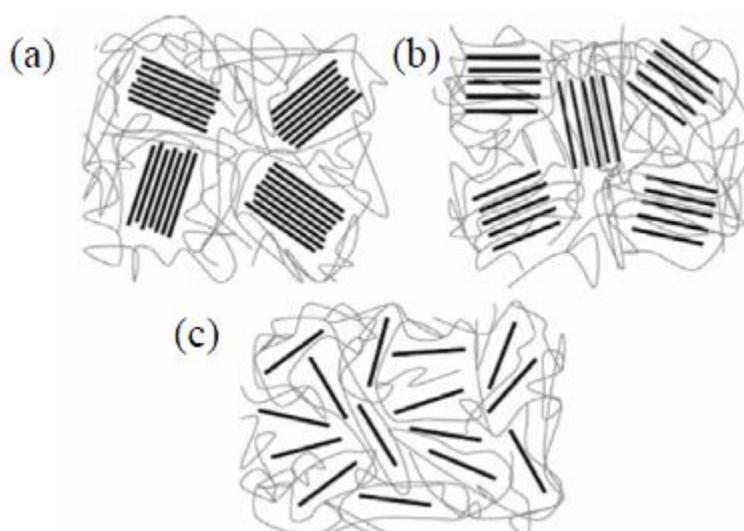


Figura 14. Tipos de morfologia: (a) compósito convencional, (b) nanocompósito intercalado e (c) nanocompósito esfoliado^[36].

2.4.4 Obtenção de nanocompósitos

Existem três métodos principais para a obtenção de nanocompósitos de MMT: intercalação em solução, polimerização *in situ* e intercalação no estado fundido.

2.4.4.1 Intercalação em solução

As argilas organofílicas ao serem imersas em solvente adequado tendem a inchar, esfoliando parcialmente ou até mesmo completamente. Se este solvente for capaz de dissolver o polímero desejado é possível fazer uma mistura dos três, facilitando dessa maneira a penetração do polímero que tende a ser adsorvido na superfície da lamela. Após a retirada do solvente as lamelas não se reagrupam novamente, pois o polímero fica intercalado entre elas.

2.4.4.2 Polimerização *in situ*

Neste método uma solução de monômero se intercala dentro das camadas da argila e em seguida a polimerização é iniciada por calor, radiação, iniciador ou catalisador. É possível obter estruturas intercaladas ou esfoliadas, dependendo do tipo de polimerização e seus monômeros. Este método primeiramente foi desenvolvido por pesquisadores da Toyota^[40]. A técnica permite a preparação de nanocompósitos de termofixos com resina epóxi que apresentam bons níveis de esfoliação. A Figura 15 ilustra o método de polimerização *in situ*.

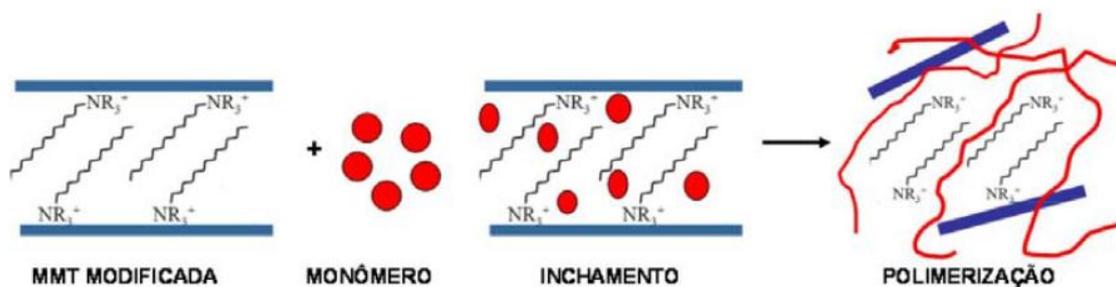


Figura 15. Esquema de polimerização *in situ* na preparação de nanocompósitos.

2.4.4.3 Intercalação no estado fundido

Intercalação no estado fundido é a técnica mais utilizada industrialmente. Neste processo, a argila é misturada com um polímero acima do seu ponto de amolecimento (termoplásticos amorfos) ou acima do seu ponto de fusão (termoplásticos semicristalinos), de modo que o polímero possa penetrar nas galerias da argila. A intercalação pode ocorrer de modo estático (a argila é intercalada pelo simples aquecimento) ou dinâmico (com auxílio de cisalhamento, por extrusão ou misturador).

As grandes vantagens deste método são a ausência de solventes orgânicos, assim sendo menos nocivo ao meio ambiente, e principalmente por ser compatível com os processos industriais convencionais de extrusão e injeção, tornando este método o mais estudado ultimamente ^[41].

Para compósitos com alta afinidade química entre o polímero e a argila, a esfoliação ocorre com relativa facilidade. Se a afinidade química for menor, porém ainda razoável, o cisalhamento introduzido pelo processamento auxilia na delaminação dos silicatos.

2.4.5 Propriedades dos nanocompósitos

Nanocompósitos tem apresentado melhorias interessantes em algumas propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e resistência à chama. Essas melhorias estão diretamente relacionadas com a esfoliação do material na matriz.

2.4.5.1 Propriedades mecânicas

Nanocompósitos podem apresentar um aumento no módulo e na resistência à tensão sem perder o alongamento, porém esse tipo de propriedade está relacionado diretamente com o grau de esfoliação na matriz, além de sua orientação ^[42, 43]. Uma elevada esfoliação e uma orientação adequada aumentam a resistência mecânica, reduzindo a propagação de microfissuras ^[44].

2.4.5.2 Propriedades térmicas

Em geral, os nanocompósitos de matrizes termoplásticas semicristalinas apresentam uma elevação na temperatura de cristalização, pois a argila proporciona uma nucleação heterogênea na matriz, favorecendo a formação de esferulitos menores e mais irregulares ^[45]. O mesmo fenômeno não foi observado em nanocompósitos de matriz à base de SEBS/PP ^[44]. Segundo os autores do trabalho, nesse caso a argila teria preferência pelo componente elastomérico da matriz, não afetando a região cristalina do PP. Outro estudo mais específico mostrou que a argila tem preferência pelos blocos de PS do elastômero ^[6].

Além disso, tem sido observado que a incorporação da argila aumenta a estabilidade térmica da matriz polimérica, restringindo a saída dos voláteis formados pela decomposição do polímero^[38]. Porém, em muitos casos observa-se uma degradação térmica em temperaturas inferiores à do polímero puro, geralmente atribuída ao efeito catalisador dos sítios ácidos criados pela decomposição térmica do modificador orgânico da argila^[46].

Um aumento na temperatura de deflexão térmica (HDT) em relação à matriz pura tem sido também relatado^[47], fato que está relacionado com a estabilidade mecânica e térmica adquirida pela incorporação da nanocarga.

2.4.5.3 Propriedades de barreira

A capacidade de reduzir a permeabilidade a gases possibilita aplicações promissoras dos nanocompósitos em diversos setores industriais, principalmente no ramo alimentício. Esta propriedade, assim como as demais, está diretamente relacionada com a dispersão da argila na matriz, além do valor da sua razão de aspecto e da orientação da argila em relação a matriz. Na Figura 16 é apresentada a representação esquemática relativa à difusão de gases na matriz polimérica e seus nanocompósitos.



Figura 16. Representação esquemática da difusão de gases na matriz polimérica.

2.4.5.4 Resistência a chamas

A MMT auxilia na redução das chamas e na propagação do fogo, além de diminuir a incidência de novos focos de incêndio devido à baixa capacidade de

escoamento do material. A Figura 17 mostra o comportamento de queima de um material polimérico puro e do mesmo material polimérico modificado com nanocargas.

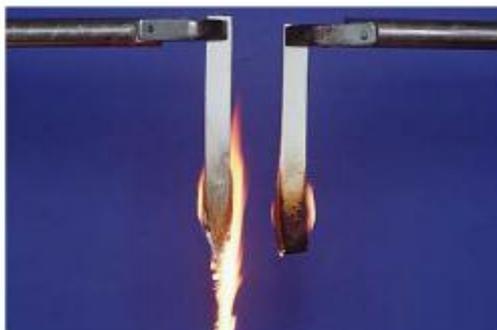


Figura 17. Combustão de uma matriz polimérica pura (esquerda) e de um nanocompósito polimérico (direita).

Esta propriedade é fundamental para a indústria, especialmente para a indústria automobilística, sendo alcançada provavelmente devido à migração da argila para a superfície da matriz, formando assim uma camada de cinza protetora, com elevado poder isolante, que atua como uma barreira para o transporte de massas, reduzindo a velocidade de combustão ^[48-51].

A modificação das propriedades de blendas SEBS/PP/óleo pela introdução de diferentes nanocargas se constitui em um grande desafio na busca por elastômeros termoplásticos com melhores propriedades. As características complexas da matriz, bem como o tipo, teor e modo de distribuição das cargas devem interferir significativamente nas propriedades mecânicas, térmicas e reológicas dos nanocompósitos, produzindo materiais com possibilidade de novas aplicações.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS E FORMULAÇÕES

Para a realização deste trabalho foram utilizados três tipos de argila e uma amostra de wollastonita, cujas características estão representadas na Tabela 1.

Tabela 1: Argilas organicamente modificadas e wollastonita.

Nome	Tipo	Modificador orgânico	Umidade máxima (%)	d_{001} (Å)	Perda de massa ao fogo (%)	Tamanho das partículas a D_{50} (µm)	Fornecedor
Cloisite 15A	argila	$(CH_3)_2(HT)_2N^+$	2	31,5	42,0	6	Southern Clay
Nanofil SE 3000	argila	$(CH_3)_2(HT)_2N^+$	3	24,2	43,0	10	Rockwood Clay
Novaclay 028	argila	AMS - 32	-	28,8	40,2	9	Ioto Internacional
Nyad M 325	wollastonita	Sem modificador	0,2	-	0,4	9	Nyco

HT = grupamento graxo hydrogenado ($\cong 65\% C_{18}$, $\cong 30\% C_{16}$, $\cong 5\% C_{14}$) e contra-íon Cl⁻

AMS - 32 = Agente modificador de superfície sem sal de amônio, patenteado pela Ioto Internacional (DEPR 015100000646).

Os demais materiais utilizados na preparação dos TPEs foram:

- Homopolímero de polipropileno (PP, H603) na forma de pellets (MFI 1,5 g/10 min a 230 °C e densidade 0,905 g/cm³), produzido pela Braskem.
- Copolímero em bloco de estireno - etileno/butileno - estireno (SEBS, T6151) de alta massa molecular (densidade 0,910 g/cm³), produzido pela Taipol, contendo de 31% a 34% de estireno em massa.
- Óleo plastificante NYPAR 303 (viscosidade 11,85 mm²/s, a 100°C, e densidade 0,874 g/cm³) com 64% de óleos parafínicos e 36% de óleos naftênicos, produzido pela Nynas.
- Sunox 1010: antioxidante fenólico, produzido pela Sunny, com ponto de fusão entre 110 °C e 125 °C.

Para a preparação dos compósitos foi utilizada a proporção 100/35,5/157,7 phr (SEBS/PP/óleo), com teores de carga variando de 2 a 7 phr, conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 2: Composição dos TPEs (em percentual)

Nome	SEBS, %	PP, %	Óleo, %	Carga, %	Carga/Polímero, g/100g
Matriz TPE	34,11	12,11	53,79	0	0
Cloisite 2phr	33,88	12,03	53,43	0,68	1,47
Cloisite 5phr	33,53	11,90	52,88	1,68	3,68
Cloisite 7phr	33,31	11,83	52,53	2,33	5,15
Nanofil 2phr	33,88	12,03	53,43	0,68	1,47
Nanofil 5phr	33,53	11,90	52,88	1,68	3,68
Nanofil 7phr	33,31	11,83	52,53	2,33	5,15
Novaclay 2phr	33,88	12,03	53,43	0,68	1,47
Novaclay 5phr	33,53	11,90	52,88	1,68	3,68
Novaclay 7phr	33,31	11,83	52,53	2,33	5,15
Wollastonita 2phr	33,88	12,03	53,43	0,68	1,47
Wollastonita 5phr	33,53	11,90	52,88	1,68	3,68
Wollastonita 7phr	33,31	11,83	52,53	2,33	5,15

Observação: Foi adicionado 0,25% de antioxidante, considerando a massa total.

3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os componentes dos sistemas foram inicialmente pré-misturados à temperatura ambiente e deixados em repouso até que o plastificante fosse absorvido. O processamento no estado fundido foi feito em uma câmara de mistura Rheomix 600 OS, acoplada a um Rheo-Drive 7 PolyLab, ambos fabricados pela Haake. As amostras foram processadas utilizando rotores do tipo *roller*, à temperatura de 180 °C, 100 rpm, durante 10 minutos.

A massa de material utilizada na câmara de mistura do reômetro foi calculada considerando-se 70 % do volume livre (70% de 69 cm³), por recomendação do fabricante. Para isso foram consideradas as densidades dos componentes utilizados. O produto obtido foi prensado em um molde de 2 mm de espessura, a 180 °C, a 90 psi, durante 60 segundos

3.3 CARACTERIZAÇÃO

As cargas foram analisadas quanto à sua distribuição granulométrica, morfológica e térmica, os nanocompósitos foram avaliados por análise mecânica (tração), termogravimetria (TGA), análises dinâmico-mecânicas (DMA), reológicas (índice de fluidez), térmicas(DSC) e morfológicas(MET, MEV). Foram realizados, também, testes de densidade, dureza e envelhecimento em estufa.

3.3.1 Análise granulométrica

O tamanho das partículas foi determinado utilizando a técnica de difração de laser. Nesse método as partículas são dispersas em um fluido em movimento, causando uma descontinuidade no fluxo, sendo detectadas por um feixe de laser incidente. O feixe incide sobre as partículas, interagindo com elas. A intensidade e o ângulo da luz espalhada são detectados e convertidos em um sinal que permite determinar o tamanho e a distribuição de tamanhos das partículas . O equipamento utilizado foi um analisador de tamanho de partículas CILAS 1180, com varredura de 0,04 μm a 2500 μm . As partículas foram previamente dispersas em água deionizada com o uso de ultrassom durante 60 segundos.

3.3.2 Ensaios mecânicos de tração

Os testes de tração foram realizados à temperatura ambiente, utilizando uma Máquina Universal de Ensaios Mecânicos EMIC DL 2.000, com velocidade de separação de garras de 200 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$, célula de carga de 1.000 N e extensômetro apropriado para elastômeros, de acordo com a Norma DIN 53.504 (Determination of tensile stress/strain properties of rubber. 1994). Os corpos de prova foram cortados utilizando navalha do tipo S2. As dimensões dos corpos de prova podem ser observadas na Figura 18. A dimensão 20mm corresponde ao espaço que fica entre as garras do extensômetro.

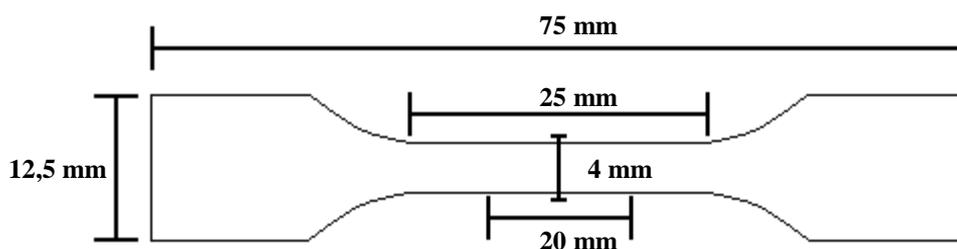


Figura 18. Representação dos corpos de prova utilizados nos testes de tração.

3.3.3 Análises termogravimétricas (TGA)

As análises foram feitas em um analisador termogravimétrico da T.A. Instruments, modelo Q A 50, em atmosfera inerte de N_2 a uma vazão $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ e realizadas no intervalo de temperatura de 20°C a 1000°C para as cargas e de 20°C a 700°C para os compósitos, com taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. A quantidade de amostra utilizada foi de 10 mg a 15 mg.

3.3.3.1 Análise termogravimétrica acoplada a um espectrômetro de massas (TGA-MS)

A análise foi feita em um analisador termogravimétrico da T.A. Instruments, modelo Q5000IR, com um aquecimento balístico até 200°C . A partir dessa temperatura foi feita uma rampa de aquecimento a $5^\circ\text{C}/\text{min}$, em uma atmosfera inerte de N_2 que serve como gás de arraste para o espectrômetro de massa Shimadzu modelo QP 2010 acoplado ao TGA. O espectrômetro de massas, ao receber o gás formado na degradação térmica, incide um feixe ionizador que quebra as moléculas em fragmentos de diferentes estabilidades. Os fragmentos produzidos como íons positivos são detectados, sendo plotados gráficos de intensidade de cada íon (identificados pela razão massa/carga, m/z) em função da temperatura. No espectrômetro de massas foi feita a varredura dos íons com m/z 40 a 150.

3.3.4 Análises dinâmicomecânicas (DMA)

As propriedades dinâmicomecânicas foram determinadas no equipamento Q800 AT DMA da TA Instruments, no módulo de multifrequência, e as amostras analisadas na forma de barra duplamente engatada (dual cantilever). A geometria dos corpos de prova foi de 36 mm (comprimento) x 14 mm (largura) x 2,1 mm (espessura). As análises foram feitas na faixa de temperatura de -140 °C a 180 °C, com taxa de aquecimento de 3 °C.min⁻¹, na frequência de 1 Hz e deformação de 0,1 %. O módulo de armazenamento (E') e o fator de perda (tan δ) foram plotados em função da temperatura. A temperatura de transição vítrea (T_g) foi estimada pelo valor máximo do pico da curva tan δ.

3.3.5 Índice de fluidez

Os índices de fluidez foram determinados utilizando-se um Melt Flow Modular Line produzido pela Ceast. O teste realizado feito usando 5,0 Kg a uma temperatura de 200 °C, baseado na norma ASTM D1238-95 (Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer). Foram realizadas três análises para cada amostra, e considerado o valor médio das mesmas.

3.3.6 Densidade

A densidade (massa específica) de um corpo define-se como o quociente entre a massa e o volume desse corpo. As densidades das amostras foram determinadas utilizando o método hidrostático, onde a densidade é o quociente entre o peso da amostra e a diferença entre o peso da amostra e o peso da amostra submersa na água, multiplicados pela densidade da água na mesma temperatura, conforme a Equação 1.

$$\rho = \frac{Massa}{Massa - Massa_{(sub)}} \times \rho_{(água)} \quad (Eq.04)$$

As análises foram realizadas em triplicata, e foi considerado o valor médio.

3.3.7 Dureza

A dureza Shore A das amostras foi determinada através de um Durômetro Bareiss Digital HPE Shore A. Cinco medidas foram feitas para cada amostra, durante 3

segundos, usando três placas sobrepostas, para obter 6 mm de espessura conforme a norma DIN 53505 (Shore hardness testing A and D. 2000) .

3.3.8 Envelhecimento acelerado em estufa

As amostras foram submetidas a aquecimento em estufa, a 105 °C, durante sete dias (168 horas). Após esse tempo as amostras foram condicionadas à temperatura ambiente por 48 horas, antes da realização de testes de tração, conforme ASTM D 573 (Test method for rubber. Deterioration in an air oven. 1999).

3.3.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os corpos de prova foram fraturados criogenicamente e as nanocargas espalhadas em uma fita condutora, ambos foram analisados por um microscópio Jeol JSM 6060 operando a 10 kV, sendo que a superfície fraturada foi anteriormente metalizada com ouro.

3.3.10 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Para a preparação das amostras dos nanocompósitos para análise de MET, foi utilizado o ultramicrotomo RMC CXL, com uma câmara criogênica mantida a uma temperatura de -130 °C. Posteriormente ao resfriamento, utilizando uma lâmina de diamante, foram realizados cortes com espessuras de aproximadamente 70 nm, que foram coletados em telas de cobre de 300 mesh e analisados em um microscópio eletrônico de transmissão Jeol JEM-1200 Ex II com tensão de aceleração de 80 kV.

3.3.11 Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises térmicas por calorimetria exploratória diferencial foram realizadas em um DSC Thermal Analyst 2100/TA Instruments. O grau de cristalinidade foi determinado a partir da seguinte relação:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{w \cdot \Delta H_m^0} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 05})$$

Onde: ΔH_m é o calor de fusão da substância pura com 100% de cristalinidade; w é a fração em peso do PP encontrado no nanocompósito. O valor de ΔH_m^0 para o PP foi de 207,1 J/g^[52].

Para a realização das análises foram utilizadas em torno de $8,0 \pm 0,3$ mg de amostra. As amostras foram submetidas a aquecimento de -50°C até 200°C a uma velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Na temperatura desejada, foi mantida por 5 minutos e resfriadas até -50°C , na mesma taxa e reaquecida novamente, sob atmosfera de nitrogênio. O ciclo foi repetido e os valores de T_m , T_c e X_c foram obtidos no segundo ciclo.

3.3.12 Difração de raios X (DRX)

As amostras foram analisadas em forma de pó, em radiação de CuK_α com filtro de comprimento de onda de $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$ em um difratômetro Siemens D-500. Em condições de análise de ângulo inicial de $0,5^\circ$, ângulo final 45° e a um passo de $0,05^\circ$ a 1 segundos por ponto.

4. RESULTADO E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS CARGAS

4.1.1. Morfologia

A morfologia e as características das cargas utilizadas já são bem descritas na literatura, porém para melhor avaliar as diferenças existentes entre elas, foram feitas análises por microscopia eletrônica de varredura. A imagem da wollastonita vista na Figura 19 mostra que seus cristais têm formato aciculado, com fibras de tamanhos variados, podendo chegar a $\sim 50 \mu\text{m}$.

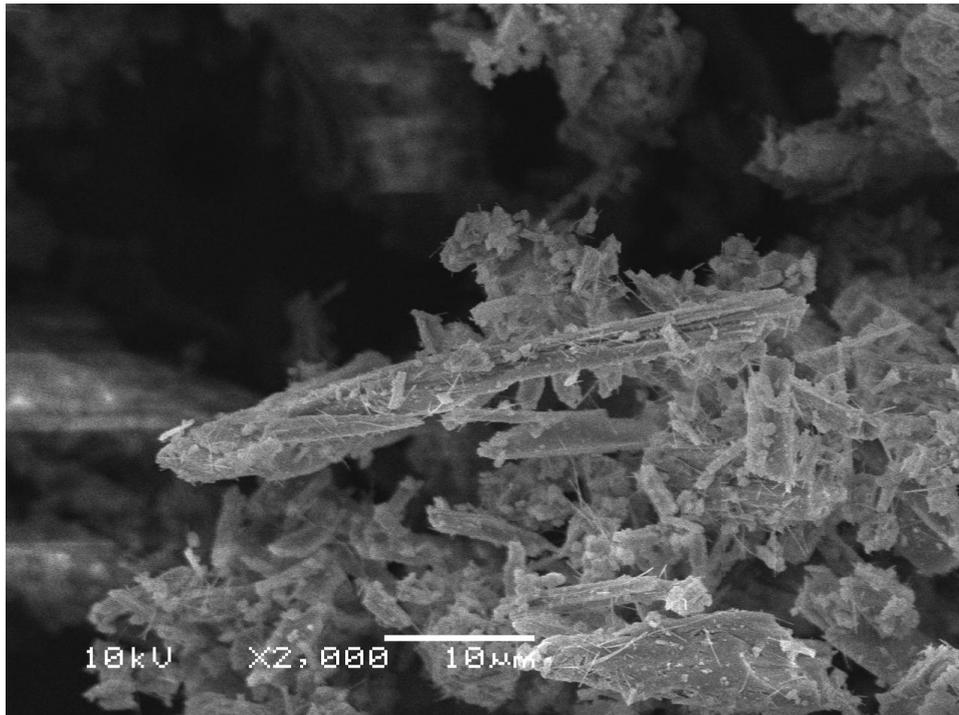


Figura 19. Imagem de MEV da wollastonita.

A morfologia das partículas das argilas Cloisite (Figura 20) e Nanofil (Figura 21) é muito semelhante, porém pode-se observar que a Nanofil apresenta unidades com dimensões muito maiores que a Cloisite, o que pode se refletir na dispersão e nas propriedades dos nanocompósitos obtidos.

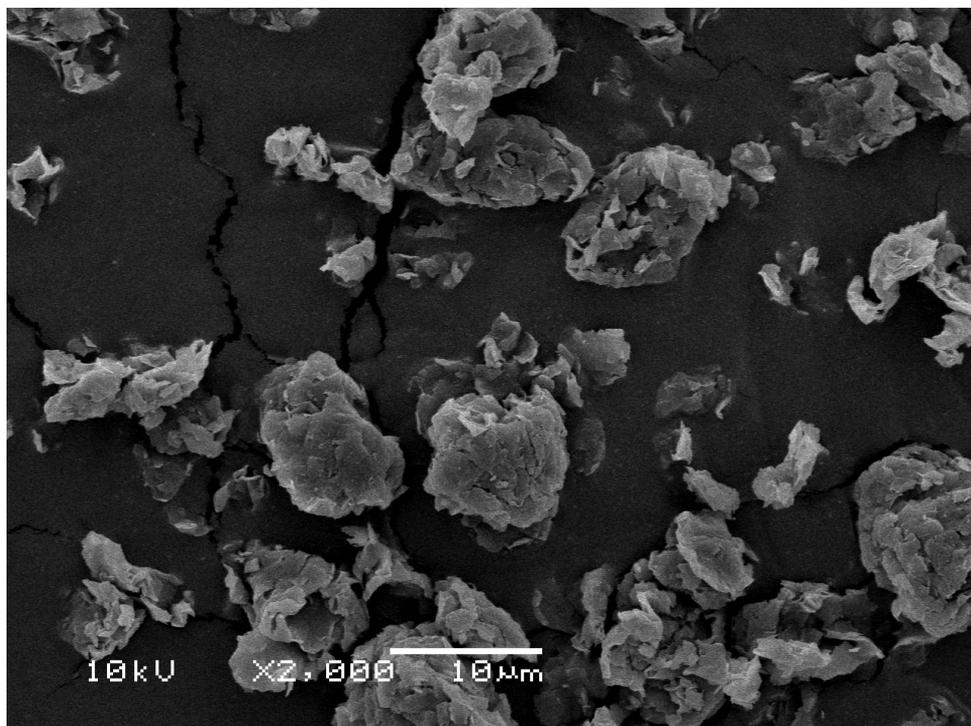


Figura 20. Imagem de MEV da argila Cloisite

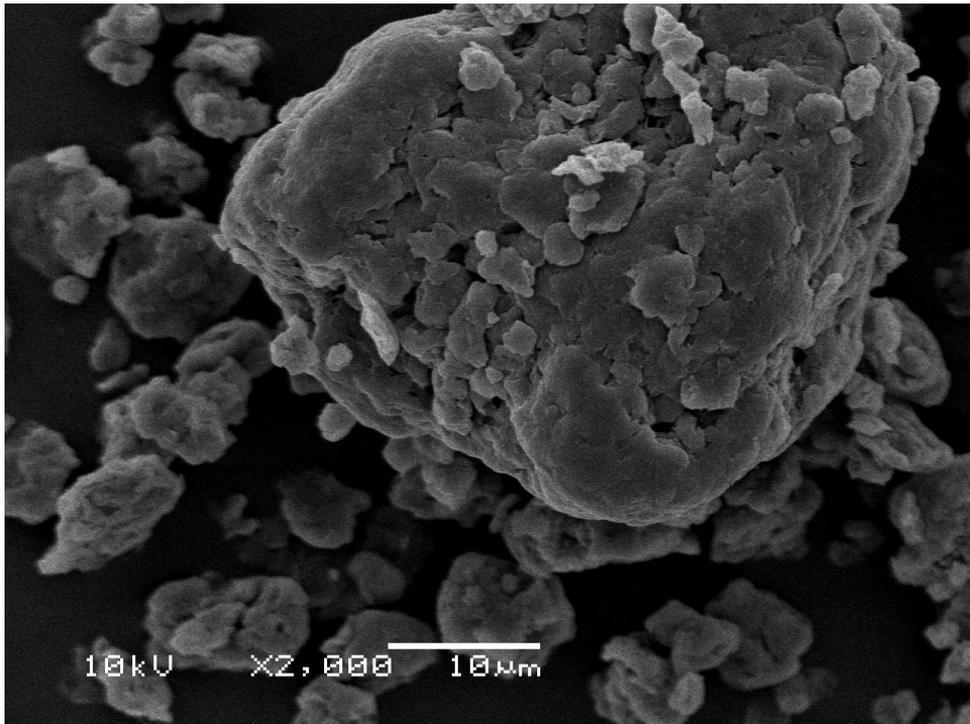


Figura 21. Imagem de MEV da argila Nanofil

A diferença da argila Novaclay quando comparada a outras argilas do mesmo tipo, como Cloisite e Nanofil, está no perfil e no tamanho de partícula, como pode ser visto na Figura 22.

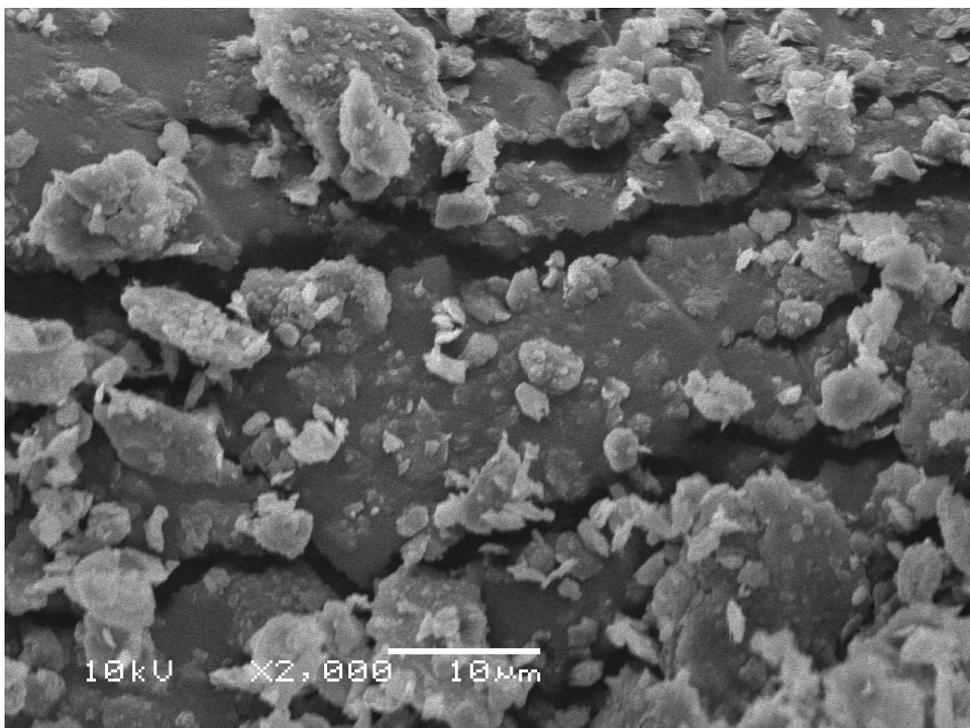


Figura 22. Imagem de MEV da argila Novaclay

4.1.2. Granulometria

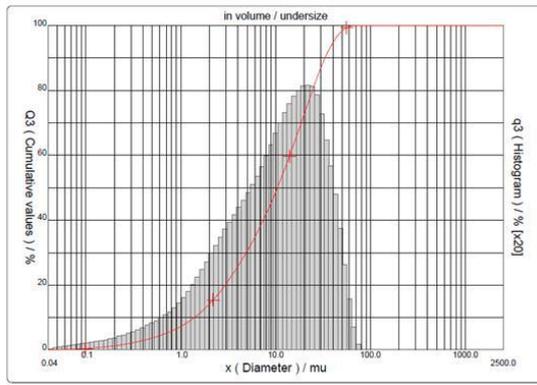
A análise granulométrica permite avaliar o tamanho e a distribuição de tamanho das cargas. Assim, através da análise granulométrica foi possível avaliar o tamanho dos cristais de wollastonita e dos aglomerados de argilas. Nas argilas foram obtidas as dimensões dos tactóides, ou camadas de silicatos, que precisam ser esfoliados na preparação dos nanocompósitos.

Uma inconveniência encontrada na realização da análise granulométrica foi a necessidade de utilização de meio aquoso para a dispersão das cargas, o que pode induzir à aglomeração das argilas modificadas organicamente, apesar da utilização de ultrassom como método auxiliar da dispersão. A Figura 22 ilustra a tendência à aglomeração de argilas organofílicas em meio aquoso em comparação com argilas não modificadas (argilas sódicas).

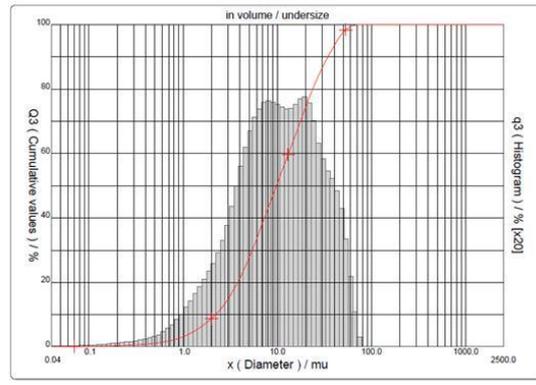


Figura 23. Diferença de comportamento entre argila modificada e não modificada, em água^[53].

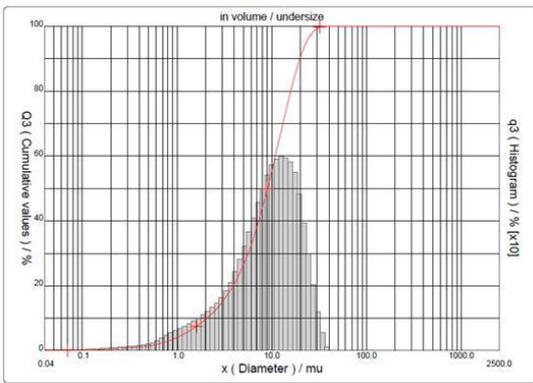
As curvas de distribuição de tamanhos de partículas estão mostradas na Figura 24. Pode-se verificar que a argila Novaclay apresentou distribuição claramente bimodal, enquanto que a argila Nanofil apresentou um ombro na região de partículas com maior tamanho.



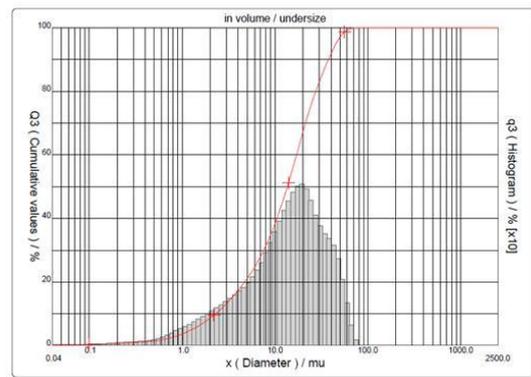
Wollastonita



Novaclay 028



Cloisite 15A



Nanofil SE 3000

Figura 24. Curvas de distribuição de tamanho das cargas.

Os valores de D_{10} , D_{50} e D_{90} determinados através da análise granulométrica, assim como os valores de D_{50} informados pelos fornecedores são mostrados na Tabela 3. Verifica-se que os valores de D_{50} determinados para as amostras das argilas Cloisite 15A e Nanofil foram um pouco superiores àqueles informados pelos fornecedores, o que pode indicar alguma aglomeração das mesmas na presença de água ou, até mesmo, uma expansão por absorção de água. Comparando as cargas entre si, observa-se que a argila Cloisite apresenta diâmetro médio e D_{90} inferiores às demais cargas, o que pode ter algum efeito positivo na sua dispersão na matriz.

Tabela 3: Diâmetros das partículas determinados por difração de laser.

Carga	D_{10}	D_{50}	D_{90}	Diâmetro Médio	D_{50} ¹
Cloisite 15A	2,06 μm	9,00 μm	19,76 μm	10,16 μm	6 μm
Nanofil SE 3000	2,28 μm	13,56 μm	37,66 μm	16,97 μm	10 μm
Novaclay 028	2,20 μm	9,76 μm	34,54 μm	14,44 μm	9 μm
Wollastonita Nyad M 325	1,39 μm	10,45 μm	33,26 μm	14,29 μm	9 μm

¹ Informado pelo fornecedor

4.1.3 Estabilidade térmica

A análise termogravimétrica (TGA) permite acompanhar as variações de massa que ocorrem em uma amostra com a elevação da temperatura. Estas variações na massa ocorrem devido a transformações químicas ou físicas, como perda de material por volatilização, decomposição, vaporização ou oxidação. As análises de TGA foram utilizadas para obtenção de informações a respeito do perfil de decomposição térmica das cargas.

A wollastonita utilizada é uma carga pura e não contém modificador orgânico. Quimicamente se constitui em um metasilicato de cálcio, de fórmula CaSiO_3 , formado pela combinação de CaCO_3 e SiO_2 , com perda de CO_2 .

De acordo com o fabricante a perda de massa até $1000\text{ }^\circ\text{C}$ não deveria ultrapassar $0,5\%$ (Ficha de catálogo do produto). Porém, a análise termogravimétrica mostrou uma perda de $5,5\%$ de massa, com velocidade máxima de decomposição em torno de $700\text{ }^\circ\text{C}$, conforme se pode observar na Figura 25.

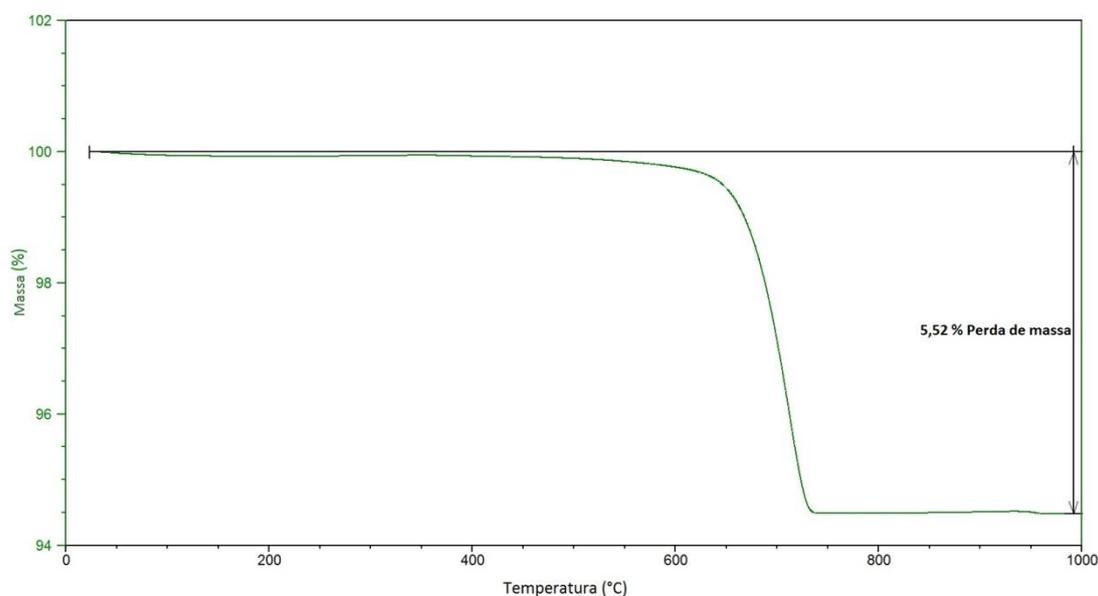


Figura 25. Curva de decomposição térmica da wollastonita.

Abaixo de $150\text{ }^\circ\text{C}$ pode-se observar um decréscimo muito pequeno de massa, da ordem de $0,5\%$, pode ser atribuído à umidade adsorvida. A perda de massa mais significativa, que ocorre entre $470\text{ }^\circ\text{C}$ e $740\text{ }^\circ\text{C}$, tem sido atribuída à degradação de carbonato de cálcio residual na composição da wollastonita. A degradação do CaCO_3 forma óxido de cálcio (CaO) e dióxido de carbono (CO_2) e sua faixa de decomposição está entre $500\text{ }^\circ\text{C}$ e $900\text{ }^\circ\text{C}$ [54].

Na Figura 26 estão representadas as curvas de decomposição térmica das argilas. As argilas NovaClay 028 e Cloisite 15A são argilas montmorilonita, enquanto que a argila Nanofil SE 3000 é uma bentonita, que é uma mistura de argilas contendo de 60% a 80% de montmorilonita^[54]. Verifica-se, por meio das curvas de degradação, que as argilas Nanofil e Cloisite perderam pouco mais de 1% de massa abaixo de 150 °C, indicando baixa adsorção de água. Entretanto, a argila Novaclay apresentou maior teor de decomposição nessa faixa de temperatura (~5%), mostrando a presença de maior teor de água adsorvida^[55].

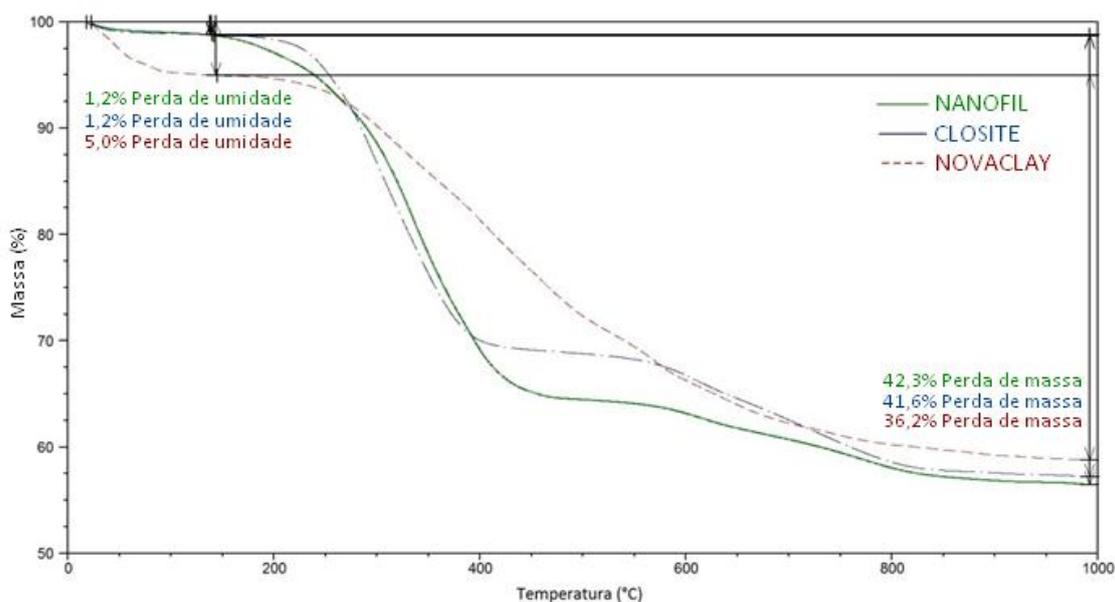


Figura 26. Curvas de decomposição térmica das argilas.

Tanto a Cloisite quanto a Nanofil foram modificadas organicamente, utilizando o mesmo sal de amônio quaternário. Acima de 150 °C é possível notar que as curvas de degradação da Nanofil e da Cloisite seguem o mesmo perfil, o que realmente indica que elas têm o mesmo tipo de modificador orgânico. Os percentuais de degradação nessa etapa confirmam a presença de teores equivalentes de modificador orgânico nas duas argilas, em torno de 42 %. As diferenças nas temperaturas de início de decomposição (T_{onset}) e temperatura de máxima velocidade de decomposição (T_{max}), na região de 400 a 600 °C dessas duas argilas se refere, provavelmente, às diferenças de tamanho de cadeia no modificador, que podem acelerar ou retardar o processo de degradação.

De acordo com o fabricante, a argila Novaclay foi modificada com um modificador orgânico sem sal de amônio. Devido a isso a curva de decomposição da Novaclay apresenta um perfil diferente das anteriores, com uma perda de massa relativa ao modificador indicando um teor de cerca de 36%.

4.1.4 Difratomia de raios X

A técnica de difratometria de raios X é muito utilizada para a determinação das distâncias entre os planos de silicato nas argilas. Essa distância varia de acordo o tipo de argila, com a quantidade e a estrutura do modificador orgânico presente entre suas camadas, além da sua densidade de carga iônica e da temperatura.

Na Figura 27 estão apresentadas as curvas de difração de raio-x de todas as argilas bem como os ângulos usados para calcular as distâncias interplanares. Esses valores de ângulos 2θ estão na faixa de 1° a 10° , e são característicos das argilas organizadas em multicamadas.

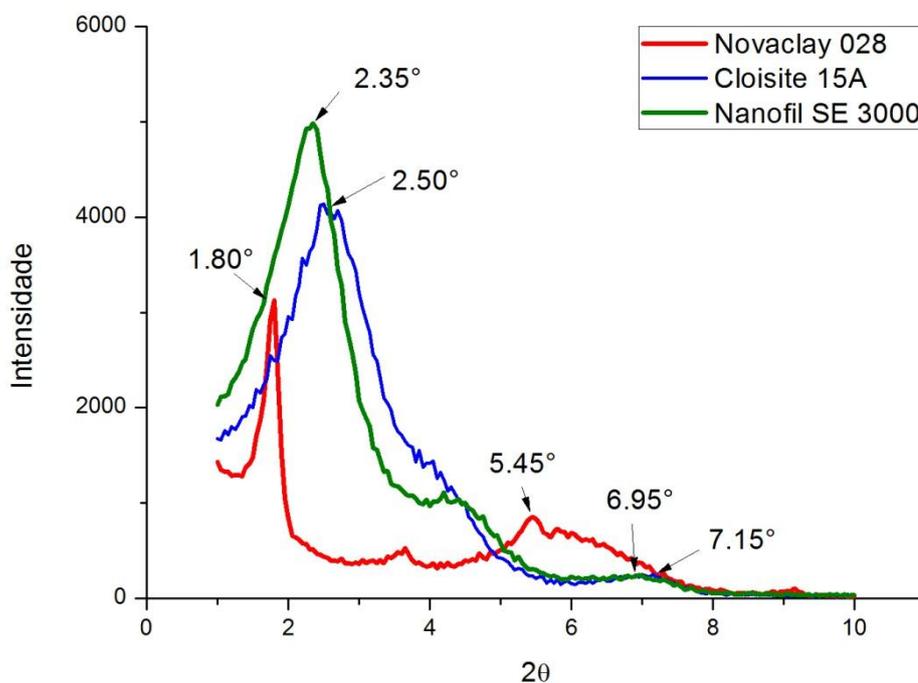


Figura 27. Difratogramas de raios X das argilas.

Através da lei de Bragg foi possível calcular as distâncias interplanares d_{001} e d_{002} de cada argila, essas medidas podem ser observadas na tabela 4.

Tabela 4: Ângulos e distância intrerplanar determinados por difração de raio X.

Argila	2θ 1° Pico	2θ 2° Pico	D_{001} (nm)	D_{002} (nm)
Cloisite 15A	2,50	7,15	3,35	1,23
Nanofil SE 3000	2,35	6,95	3,75	1,27
Novaclay 028	1,80	5,45	4,90	1,61

Segundo os fabricantes, as argilas Cloisite e Nanofil têm o mesmo tipo de modificador orgânico. Por difração de raios-x verificou-se uma pequena diferença nos valores de suas d_{001} , com a Nanofil apresentando uma medida 0.5 nm maior que a Cloisite. Essa diferença pode ser atribuída às diferentes origens das argilas e às metodologias de modificação utilizadas em cada uma, considerando que os teores de modificador determinados por TGA foram muito próximos (42,3 % na argila Nanofil e 41,6 % na argila Cloisite). A argila Cloisite apresentou a menor distância interplanar entre as três, no valor de 3.35 nm.

A maior distância interplanar foi encontrada para a argila Novaclay, no valor de $d_{001} = 4,90$ nm. Essa argila contém um modificador orgânico diferente que, apesar de estar em menor concentração (ver capítulo 4.1.3), é mais efetivo, pois confere a maior distância entre as lamelas, facilitando a entrada do polímero e a esfoliação. Porém, a menor quantidade de modificador orgânico se reflete no pico d_{002} , que é mais largo e tem maior intensidade em relação às demais argilas, comprovando o maior teor de argila não expandida na Novaclay.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

4.2.1. Propriedades mecânicas

A melhoria nas propriedades mecânicas dos compósitos está diretamente relacionada à boa dispersão das cargas e à sua interação com a matriz. No caso das argilas isso está relacionado com a esfoliação das camadas de silicato, produzindo partículas com dimensões nanométricas e, assim, a obtenção de nanocompósitos^[56].

Na Figura 28 são mostrados perfis típicos dos testes de tração x deformação da matriz TPE e dos nanocompósitos preparados com 2 phr das diferentes cargas. As curvas apresentam um comportamento totalmente elástico, tendo grandes deformações mesmo em pequenos níveis de tensão, típico dos elastômeros.

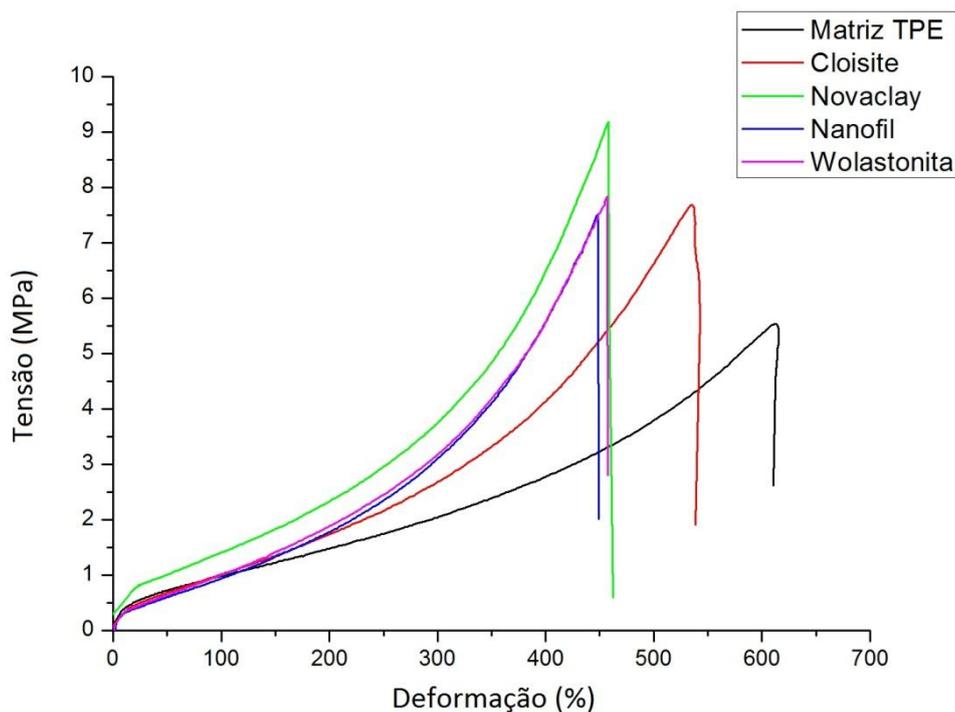


Figura 28. Curvas tensão x deformação da matriz TPE e dos nanocompósitos contendo 2 phr de carga

É possível ver que houve um aumento na tensão de ruptura e uma redução na elasticidade dos materiais com cargas, conforme se poderia esperar pela adição de uma carga rígida a uma matriz elastomérica. Entretanto, a elasticidade apresentada pelos materiais continua elevada, caracterizando-os como materiais tenazes.

Na Figura 29 estão plotados os valores de tensão na ruptura dos diferentes materiais, em função do teor de carga utilizado.

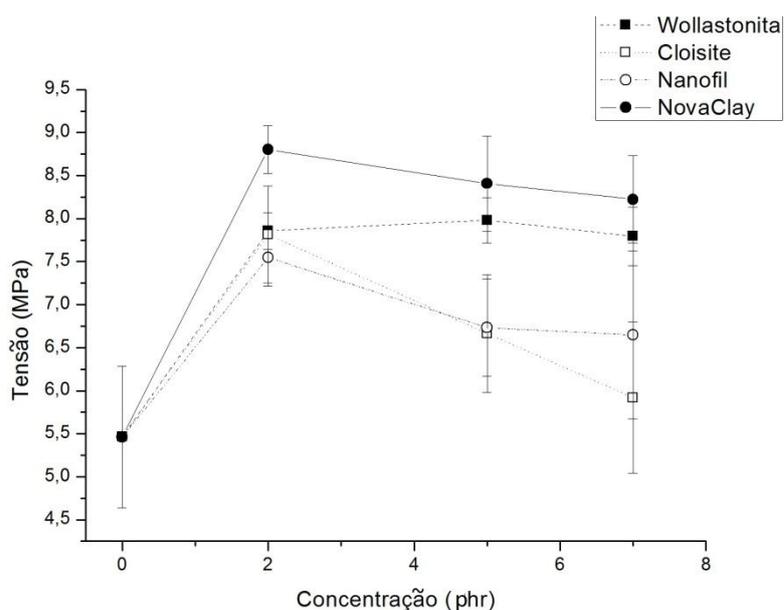


Figura 29: Tensão na ruptura em função da concentração de carga.

Verificou-se que todas as composições apresentaram maior resistência à tração que a matriz de TPE pura. Pode-se observar que a argila NovaClay apresentou a mais elevada tensão de ruptura em todas as concentrações utilizadas. Na concentração de 2phr dessa carga o valor de tensão máxima foi 61 % superior à da matriz. A propriedade diminuiu nas concentrações de 5 e 7phr de argila NovaClay, sugerindo uma possível aglomeração das partículas. Comportamento semelhante foi verificado para as argilas Cloisite e Nanofil, com um máximo em 2phr e posterior decréscimo para 5 e 7phr. Porém, os valores de tensão máxima dos compósitos preparados com essas argilas foi sempre inferior às composições preparadas com a argila NovaClay. Esses resultados sugerem que a maior distância interplanar da argila NovaClay teve um efeito positivo sobre a interação matriz/argila, facilitando a penetração do polímero no interior dos tactóides e, possivelmente, aumentando a esfoliação. Além disso, verificou-se que as argilas Cloisite e Nanofil apresentaram propriedades muito semelhantes, apesar de terem mostrado uma pequena diferença na distância interplanar.

Com relação aos compósitos contendo wollastonita, houve um aumento na tensão máxima com o teor de 2phr da carga, e essa tensão máxima se manteve estável nas concentrações mais elevadas. Apesar de não se esperar sua dispersão na forma de partículas nanométricas, as propriedades dos materiais produzidos com 5 e 7phr de wollastonita apresentaram tensão máxima muito próxima aos nanocompósitos preparados com a mesma concentração de argila NovaClay e superior àqueles preparados com o mesmo teor das outras argilas.

Os resultados de deformação na ruptura (Figura 30) mostram que a mesma diminuiu com o aumento na concentração das cargas. Entretanto, a adição de wollastonita mostrou uma queda inicial na deformação (comparável às demais cargas), para 2phr de wollastonita, estabilizando-se com o aumento no seu teor. Entretanto, a redução da elasticidade em todos os casos, apesar de significativa, não limita a utilização desses materiais nas aplicações usuais.

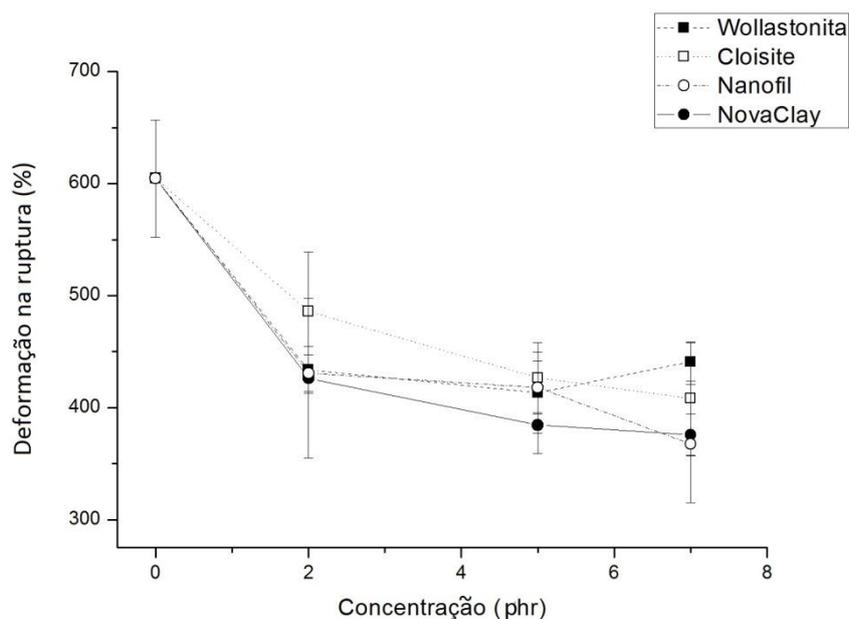


Figura 30: Deformação na ruptura em função da concentração de carga.

Na Tabela 5 são mostrados os valores de módulo para 100, 200 e 300% de deformação. Pode-se verificar um aumento no módulo em todos os compósitos, comparados à matriz de TPE sem carga. Os maiores valores de módulo, em todos os percentuais de alongamento, foram apresentados pelos materiais contendo a argila NovaClay.

Tabela 5: Valores de módulo dos TPEs.

Amostras	Módulo 100% (MPa)	Módulo 200% (MPa)	Módulo 300% (MPa)
Matriz TPE	0,895	1,381	1,946
Cloisite 2phr	1,109	1,933	3,144
Cloisite 5phr	1,192	2,141	3,551
Cloisite 7phr	1,169	2,048	3,329
NanoFil 2phr	1,034	1,941	3,381
NanoFil 5phr	1,108	2,000	3,382
NanoFil 7phr	1,097	2,047	4,003
NovaClay 2phr	1,553	2,639	4,476
NovaClay 5phr	1,566	2,797	4,922
NovaClay 7phr	1,645	2,903	5,084
Wollastonita 2phr	1,111	2,067	3,560
Wollastonita 5phr	1,146	2,124	3,656
Wollastonita 7phr	1,084	1,996	3,395

4.2.2. Densidade e Dureza Shore A

A adição de cargas minerais com maior massa específica tende a elevar a densidade das matrizes poliméricas. A densidade dos TPEs obtidos neste trabalho praticamente não aumentaram após a adição das cargas, devido aos baixos teores de carga adicionados, conforme se pode observar na Tabela 6.

Tabela 6: Valores de densidade e dureza dos nanocompósitos.

Amostras	Densidade (g.cm ⁻³)	Dureza (Shore A)
Matriz TPE	0,89	37,2
Cloisite 2phr	0,90	39,0
Cloisite 5phr	0,90	39,4
Cloisite 7phr	0,91	40,2
NanoFil 2phr	0,89	39,8
NanoFil 5phr	0,89	38,5
NanoFil 7phr	0,89	38,8
NovaClay 2phr	0,90	37,8
NovaClay 5phr	0,90	38,4
NovaClay 7phr	0,90	38,3
Wollastonita 2phr	0,90	38,5
Wollastonita 5phr	0,90	38,9
Wollastonita 7phr	0,90	38,9

A dureza é uma propriedade muito importante na caracterização dos materiais elastoméricos. Os resultados de dureza mostraram uma pequena elevação após a adição das cargas (Tabela 6), comparativamente à matriz de TPE sem carga. Entretanto, o aumento no teor de carga de 2 para 7phr não produziu aumento significativo na dureza, ficando entre 38 e 40 Shore A nos compósitos.

4.2.3. Índice de Fluidiez

O índice de fluidez corresponde à massa de polímero em gramas, que flui através de um capilar com geometria conhecida, durante um tempo determinado a uma dada temperatura. Um aumento na fluidez indica melhor processabilidade. O efeito das cargas na viscosidade depende de diversos parâmetros, incluindo sua concentração, tamanho,

forma, razão de aspecto, presença de aglomerados, alinhamento, além das interações com o polímero, que podem ser modificadas por tratamento de superfície^[57].

A Tabela 7 mostra os valores de índice de fluidez determinados para os materiais em estudo.

Tabela 7: Índices de fluidez dos materiais

Amostras	MFI (g.10min ⁻¹)
Matriz TPE	29,7
Cloisite 2phr	27,9
Cloisite 5phr	24,6
Cloisite 7phr	26,8
NanoFil 2phr	25,5
NanoFil 5phr	20,8
NanoFil 7phr	21,6
NovaClay 2phr	24,1
NovaClay 5phr	30,8
NovaClay 7phr	33,0
Wollastonita 2phr	23,5
Wollastonita 5phr	20,2
Wollastonita 7phr	22,9

Com exceção dos compósitos contendo a argila NovaClay, todos os demais apresentaram diminuição no índice de fluidez em comparação à matriz sem carga, indicando que a viscosidade do material aumentou na presença das cargas. O compósito preparado com 2phr da argila NovaClay apresentou comportamento similar aos demais. Entretanto, a adição de 5 e 7 phr de NovaClay produziu materiais com índices de fluidez superiores ao da matriz de TPE sem carga. Duas razões podem ser propostas para esses resultados: a) dispersão adequada das cargas em escala manométrica, não oferecendo restrição ao fluxo das cadeias poliméricas; e b) ação plastificante do agente de modificação da argila. A primeira hipótese pode ser excluída pelo simples fato de que a NovaClay contendo 2 phr ter uma menor fluidez, ficando então com a possibilidade de uma ação plastificante da agente de modificação da mesma.

Entre as cargas, a wollastonita apresentou os menores valores de índice de fluidez, mostrando que esta carga apresenta um efeito mais pronunciado sobre a fluência das cadeias poliméricas durante o ensaio.

4.2.4. Análise Termogravimétrica

Os TPEs à base de SEBS normalmente se decompõem em etapas^[58], correspondentes à decomposição de seus constituintes, no presente caso SEBS/PP/óleo. Para melhor entender esse comportamento foi feita a análise termogravimétrica dos materiais puros e da matriz de TPE, mostradas na Figura 31.

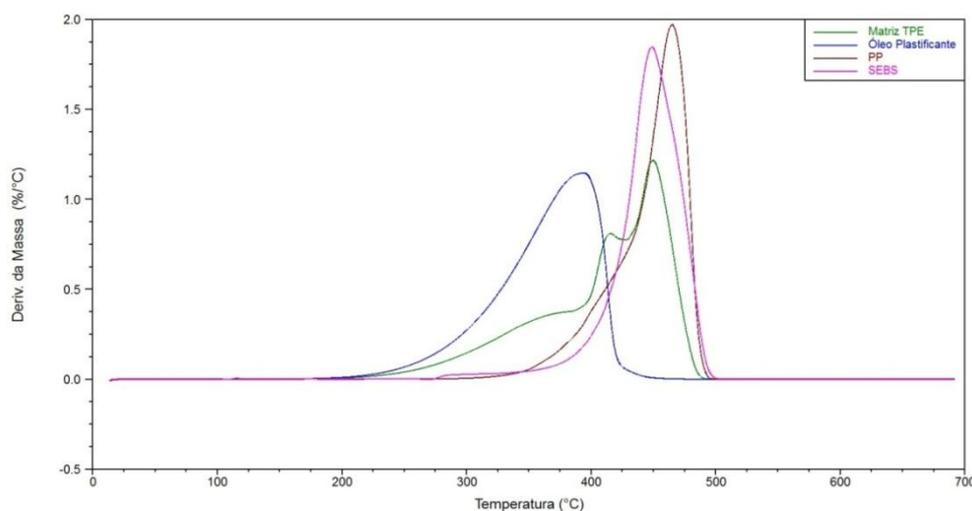


Figura 31: Curvas DTG do TPE e de seus componentes.

Pode se verificar que o óleo plastificante, por ser o constituinte de menor massa molecular, inicia sua degradação na menor temperatura. Essa degradação ocorre em uma etapa, com T_{max} em 392 °C. De acordo com o fabricante, o óleo utilizado é uma mistura de óleos naftênicos e parafínicos. Os polímeros PP e SEBS se decompõem aproximadamente na mesma faixa de temperatura, sendo que suas curvas de degradação térmica (na presença de nitrogênio) estão parcialmente sobrepostas. Entretanto, a análise detalhada das curvas DTG mostra que as temperaturas de máxima velocidade de decomposição do SEBS e do PP puros apresentam uma pequena diferença, sendo 449 °C para o SEBS e 465 °C para o PP. O óleo mineral, o SEBS e o PP apresentaram baixa massa residual a 700°C, sendo essas menores que 1%.

A curva de degradação térmica da matriz de TPE mostra um mecanismo de decomposição em etapas, correspondendo aos três constituintes do material. O primeiro pico refere-se ao óleo mineral, pois a temperatura do máximo desse pico está na mesma faixa de decomposição do óleo mineral puro. Os picos de decomposição do PP e do SEBS podem ser observados em temperaturas inferiores às desses componentes puros, provavelmente influenciados pela presença do óleo.

Visando avaliar somente o efeito do teor de óleo na degradação térmica do PP e do SEBS foram preparadas composições binárias de PP e SEBS com óleo. A Figura 32 mostra as curvas de decomposição desses sistemas. Pode-se verificar que a presença do óleo diminuiu a temperatura de degradação dos dois polímeros, sendo que a T_{max} do PP passou de 465°C para 445 °C, enquanto que a T_{max} do SEBS passou de 449 °C para 431 °C. A maior área do pico de degradação de óleo, visível na curva da mistura óleo-SEBS, sugere que o óleo tenha mais afinidade com o SEBS do que com o PP.

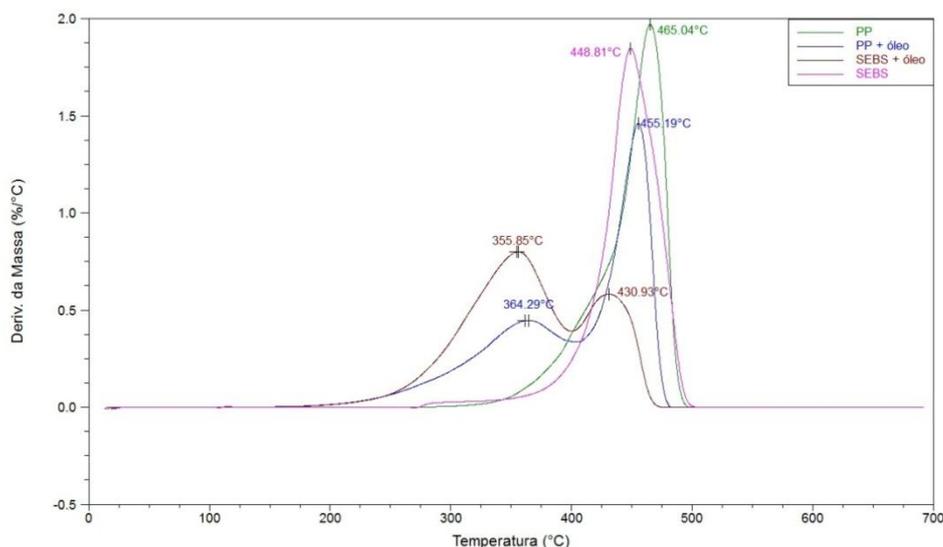


Figura 32: Curvas DTG dos componentes da matriz TPE com óleo plastificante.

Alguns trabalhos foram publicados propondo cinéticas de degradação para PP e o PS^[59-61], porém visando avaliar com mais detalhes o comportamento de degradação térmica da matriz de TPE foi feita uma nova análise, utilizando um equipamento de TGA acoplado a um espectrômetro de massas. Na Figura 33 estão representadas a curva de derivada de perda de massa em função da temperatura da matriz de TPE e as curvas de intensidade de íons produzidos no processo de degradação.

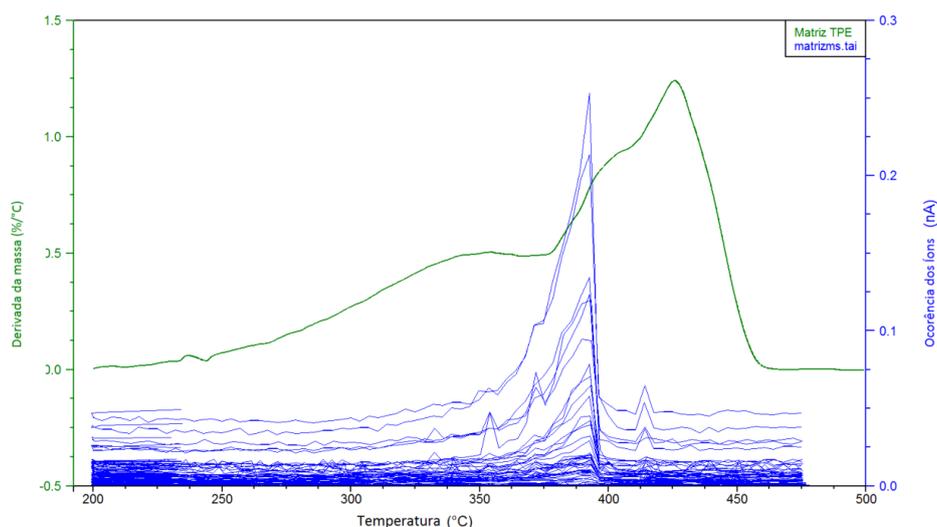


Figura 33. Curva de DTG do TPE e curvas de intensidade de íons detectados no espectrômetro de massas.

Verifica-se que o perfil da curva de decomposição térmica da matriz de TPE é muito semelhante ao que foi apresentado na Figura 31, com três máximos correspondendo, em ordem crescente de temperatura, à degradação do óleo plastificante, do SEBS e do PP. As pequenas diferenças observadas se devem à maior quantidade de massa utilizada no experimento TGA/EM, necessária para facilitar a captação dos íons formados na degradação, bem como às diferentes rampas de aquecimento utilizadas.

Apesar das cadeias poliméricas apresentarem elevadas massas moleculares, sabe-se que cadeias lineares como o PP ou a parte elastomérica do SEBS formam fragmentos muito pequenos, geralmente contendo 2 a 4 átomos de carbono, quando se degradam termicamente em atmosfera de nitrogênio^[62, 63]. Segundo o fornecedor, o óleo mineral utilizado é uma mistura de componentes parafínicos e naftênicos. Os componentes parafínicos degradam de modo semelhante ao PP, porém em temperaturas menores, por serem cadeias mais curtas. Esses íons de pequena massa não são adequados, portanto, para distinguir um componente do outro.

Na Figura 34 são mostrados os íons de maior massa formados durante a decomposição da matriz de TPE.

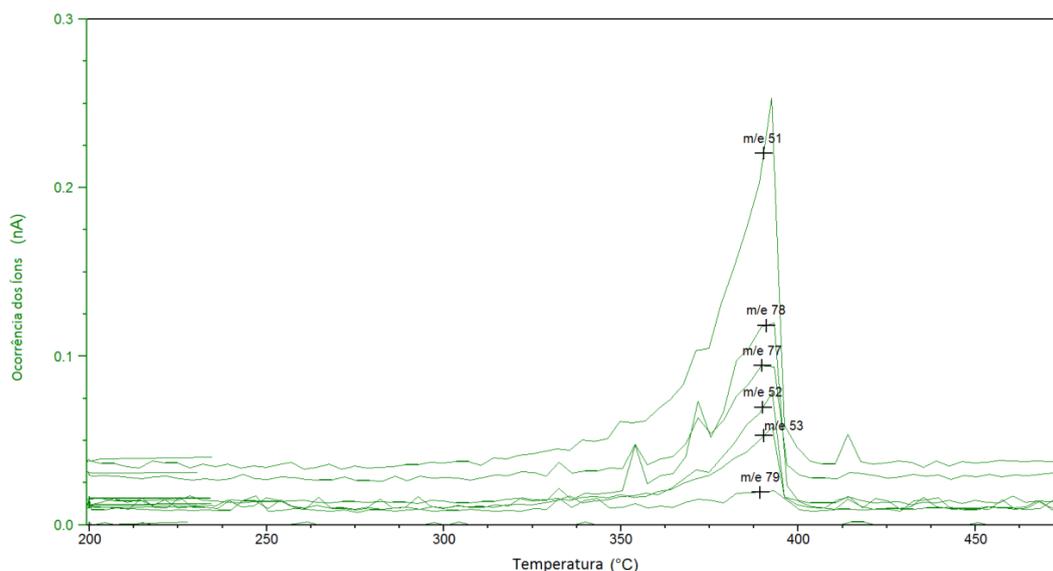


Figura 34. Curva de íons específicos detectadas no espectrômetro de massas.

Os íons mostrados na Figura 34 são basicamente os mesmos encontrados nas análises de espectroscopia de massas do estireno, cujo espectro está mostrado na Figura 35. Na sua decomposição, o estireno forma fragmentos característicos em m/z 78 e 77, típicos do anel benzênico e fragmentos com m/z 51 e 52, referentes à quebra desse anel. Observa-se que esses fragmentos são formados principalmente no intervalo de temperatura correspondente ao segundo pico de decomposição, confirmando que essa região se refere à decomposição do SEBS. É possível visualizar, entretanto, picos de baixa intensidade referentes a alguns desses íons na região de decomposição do óleo mineral, os quais devem se atribuídos aos componentes naftênicos constituintes desse óleo.

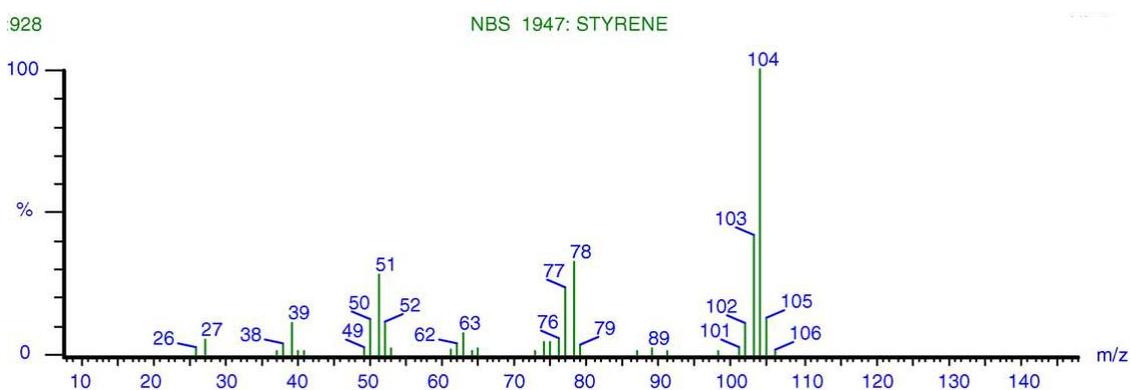


Figura 35. Espectro de massas do estireno^[64].

A presença de partículas inorgânicas pode inibir ou acelerar a degradação da matriz polimérica^[55]. Na presença de oxigênio, o aumento da estabilidade térmica é o efeito mais comum, e tem sido relacionado à redução da permeabilidade ao oxigênio, que reduz a degradação oxidativa. Em alguns casos, entretanto, alguns nanocompósitos têm apresentado degradação mais rápida que as matrizes de origem. Tem sido sugerido que a absorção de antioxidantes pelas cargas pode diminuir sua ação como agentes de proteção da resina. Outro fator que pode interferir é o modificador orgânico da carga, que geralmente começa a degradar antes, induzindo a degradação da matriz.

Na ausência de oxigênio a modificação da estabilidade térmica das matrizes poliméricas com a adição de cargas inorgânicas não é esperada. Entretanto, estudando nanocompósitos de PP com argila, Golebiewski^[65] verificou que a presença de estruturas esfoliadas aumentou a estabilidade térmica da matriz, prevenindo sua degradação anaeróbica. A maior estabilização foi verificada com um teor de carga entre 2,5 a 5 %. Abaixo disso não foi observada diferença. Esse efeito de estabilização foi atribuído à mudança na capacidade calorífica do meio, embora outras explicações tenham sido propostas anteriormente, tais como uma maior dificuldade de difusão dos produtos voláteis formados na decomposição, ou a inativação dos centros ativos da decomposição por interação com as cargas.

A Figura 36 mostra as derivadas de degradação térmica dos TPEs contendo diferentes teores da argila Cloisite, obtidas com experimentos feitos em atmosfera de nitrogênio.

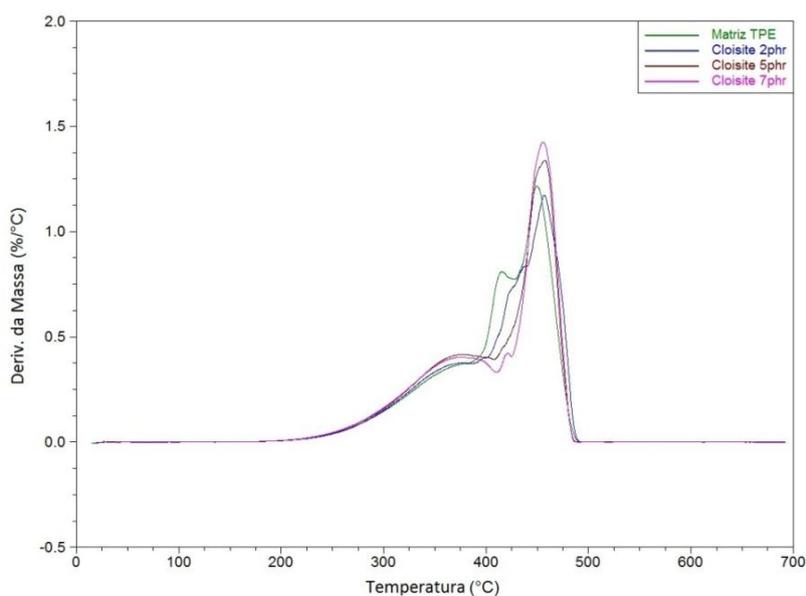


Figura 36: Curvas DTG dos TPEs contendo a argila Cloisite.

Pode-se observar que a intensidade dos picos de degradação do óleo plastificante aumentou na presença da argila, podendo ser indicativo da degradação do modificador orgânico nessa faixa de temperatura. Entretanto, o pico relativo à decomposição do SEBS diminuiu progressivamente com o teor de argila. Esse comportamento sugere que a argila possa ter maior afinidade com o SEBS, inserindo-se nos seus domínios, e aumentando assim a estabilidade térmica desse componente, que passa a se decompor na mesma faixa de temperatura do PP. Esta hipótese está em concordância com estudos descritos por Martín *et al.*^[6], que mostraram através de imagens obtidas por microscopia de transmissão de raios-x (*scanning transmission X-ray microscopy*) que a argila Cloisite se encontra na fase SEBS em nanocompósitos de PP, SEBS e MMT. Estudando sistemas semelhantes, Wang *et al.*^[25] verificaram um aumento na T_g dos blocos de PS do SEBS, evidenciando uma preferência mais específica da argila pelos blocos estirênicos do SEBS. Os picos relativos à decomposição do PP aumentaram de intensidade na presença de argila, possivelmente devido à decomposição concomitante do SEBS.

As curvas de decomposição dos TPEs contendo a argila Nanofil apresentaram comportamento semelhante ao anterior, conforme mostrado na Figura 37. Entretanto, o pico de decomposição do SEBS não diminuiu progressivamente com o aumento do teor de carga. Esse resultado pode indicar falta de homogeneidade nas amostras analisadas, considerando que as partículas de Nanofil têm diâmetro superior às da Cloisite.

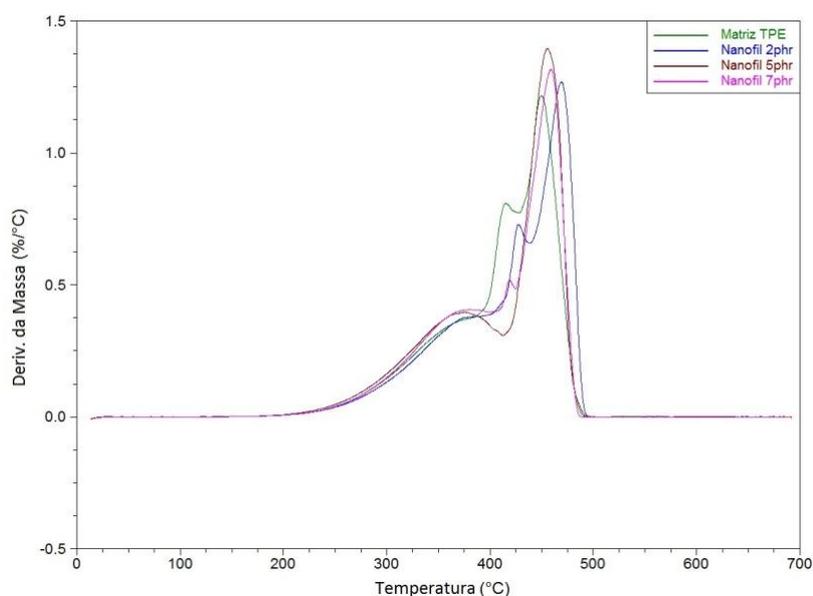


Figura 37: Curvas DTG dos TPEs contendo a argila Nanofil.

A introdução da argila Novaclay não afetou significativamente a degradação térmica dos TPEs, conforme se pode observar na Figura 38. Dessa maneira, não se pode sugerir qualquer distribuição preferencial dessa argila nas fases constituintes do material. O mesmo comportamento foi observado com a adição da wollastonita (Figura 39).

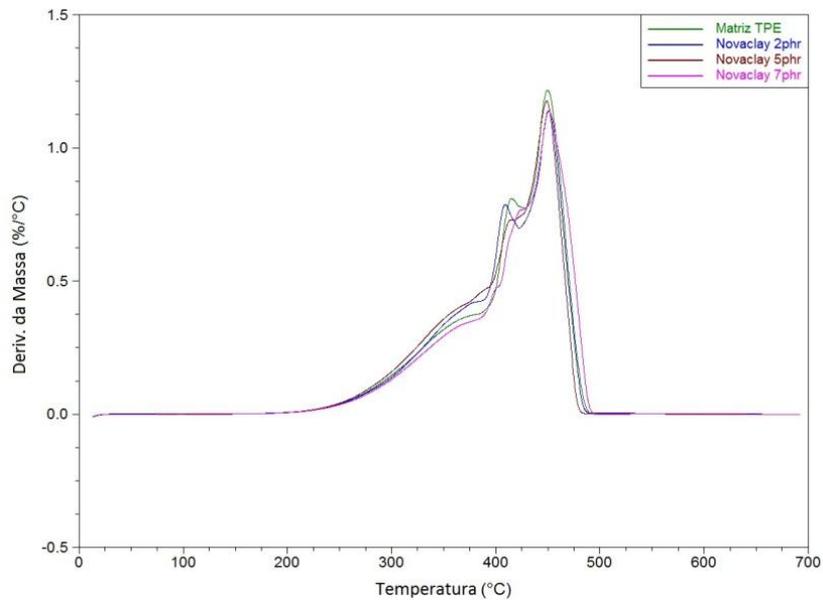


Figura 38: Curvas DTG dos TPEs contendo a argila Novaclay.

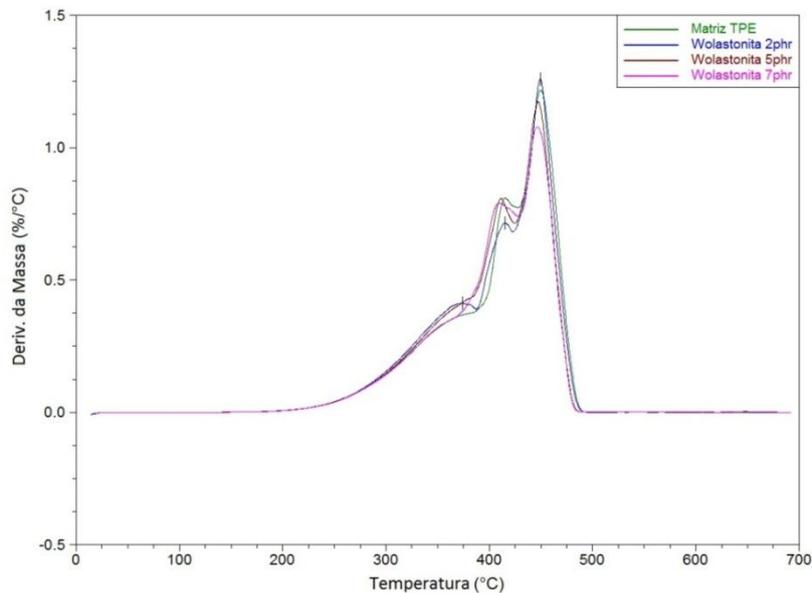


Figura 39. Curvas DTG dos TPEs contendo wollastonita.

As massas restantes no final da análise são mostradas na Tabela 8. Verifica-se que a matriz apresenta um teor de resíduos muito baixo e que esse teor aumenta com a massa de carga adicionada. As composições com Cloisite apresentaram o menor resíduo

entre todas, provavelmente devido ao menor tamanho das partículas de Cloisite, que favorecem a decomposição. Já as composições contendo 5 e 7 phr de wollastonita apresentaram o maior teor de resíduo, o que pode ser relacionado a ausência de modificador orgânico e ao maior tamanho de partícula desse material.

Tabela 8: Massa residual a 700°C

Amostras	Massa residual (%)
Matriz TPE	0,4
Cloisite 2phr	0,7
Cloisite 5phr	1,1
Cloisite 7phr	1,9
NanoFil 2phr	1,4
NanoFil 5phr	1,6
NanoFil 7phr	2,9
NovaClay 2phr	1,5
NovaClay 5phr	1,8
NovaClay 7phr	2,2
Wollastonita 2phr	0,7
Wollastonita 5phr	1,8
Wollastonita 7phr	3,8

4.2.5 Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Foram realizados experimentos de DSC visando, primeiramente, verificar a ocorrência de um fenômeno chamado de cristalização a frio ou *cold crystallization*^[66]. Essa transição se refere à cristalização de cadeias poliméricas que acontece acima da Tg da fase amorfa e que pode produzir um aumento no módulo do material.

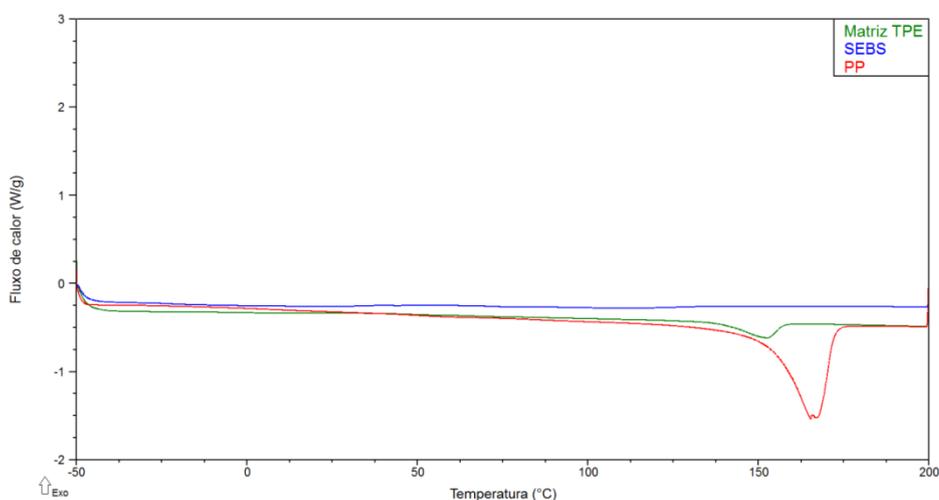


Figura 40. Termogramas do TPE e de seus componentes.

O termograma acima (Figura 40) corresponde ao primeiro ciclo de aquecimento da matriz TPE, do PP e do SEBS. É possível visualizar na curva do PP somente o pico endotérmico correspondente à fusão da fração cristalina do PP, que ocorre em 165°C. As transições que se referem às T_gs das fases amorfas do PP e do PS não são observadas em nenhuma das curvas, assim como não é encontrado nenhum pico referente à cristalização a frio. Na curva de aquecimento da matriz de TPE verifica-se uma redução na T_m do PP (máximo em 152 °C), como resultado da presença do óleo plastificante e do SEBS. Não são visualizados outros eventos térmicos nessa curva.

Os termogramas correspondentes ao segundo ciclo de resfriamento do PP, SEBS e da matriz de TPE estão representados na Figura 41. Observa-se que a cristalização do PP ocorre com máximo em 108°C, porém na matriz de TPE essa temperatura diminui para 96 °C. Esse comportamento reflete o caráter diluente dos demais componentes do sistema, que retardam o processo de cristalização das cadeias de PP.

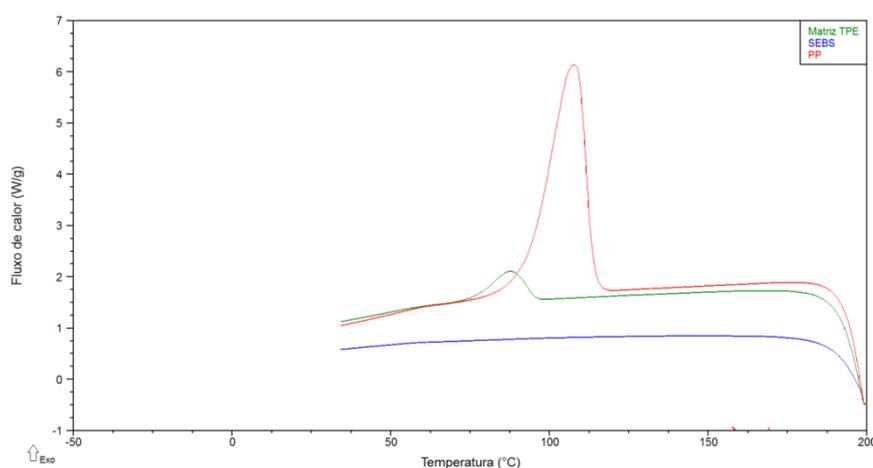


Figura 41. Termogramas de resfriamento do TPE e seus constituintes (2ºCiclo).

A curva do primeiro resfriamento do SEBS mostra um pequeno evento térmico em torno de 4,5 °C, o qual não é encontrado no termograma do PP puro (Figura 42). Eventos similares podem ser visualizados entre -10 °C e -13°C na matriz de TPE e, também, nos seus compósitos (não mostrados na Figura). Esses desvios da linha de ΔC_p sugerem a ocorrência de uma transição vítrea. Entretanto, não foram encontrados relatos na literatura descrevendo transições vítreas nessa região para o SEBS. Sierra et al. [67] verificaram que a temperatura do pico correspondente à fusão dos blocos de etileno do SEBS varia com o teor desse componente, podendo chegar a - 14 °C, pois o aumento dos blocos de butileno, diminui a cristalinidade do etileno. No presente estudo, o evento térmico observado pode estar, então, relacionado à cristalização dos blocos de etileno do SEBS, sendo necessárias mais investigações para sua confirmação.

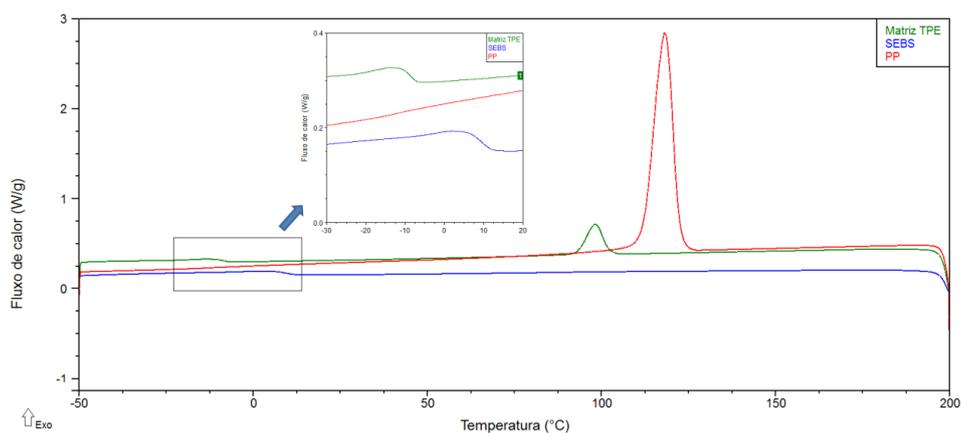


Figura 42. Termogramas de resfriamento do TPE e seus constituintes (1º Ciclo).

Na Tabela 9 são mostrados os dados de temperatura de fusão do PP ($T_{m(PP)}$), temperatura de cristalização do PP ($T_{c(PP)}$), cristalinidade do PP ($X_{c(PP)}$), temperatura de cristalização das sequências de etileno do SEBS ($T_{c(PE)}$) e possíveis entalpia de cristalização das sequências de etileno do SEBS (ΔH_{PE}).

Tabela 9: Dados da análise térmica por DSC (obtidos a partir do 2º ciclo de aquecimento e resfriamento).

Amostra	$T_{m(PP)}$ (°C)	$T_{c(PP)}$ (°C)	$X_{c(PP)}$ (%)	$T_{c(PE)}$ (°C)	ΔH_{PE}
PP Puro	165	108	43	-	-
SEBS Puro	-	-	-	2	2,80
Matriz TPE	152	96	47	-13	1,36
Cloisite 2phr	152	90	44	-12	1,21
Cloisite 5phr	150	94	47	-12	1,62
Cloisite 7phr	151	94	45	-11	1,22
Nanofil 2phr	151	86	41	-11	1,13
Nanofil 5phr	151	85	42	-12	1,45
Nanofil 7phr	151	86	42	-11	1,58
Novaclay 2phr	152	90	45	-13	1,25
Novaclay 5phr	151	96	43	-13	1,17
Novaclay 7phr	151	94	36	-13	1,11
Wollastonita 2phr	153	87	36	-14	1,59
Wollastonita 5phr	151	94	44	-12	1,40
Wollastonita 7phr	151	92	41	-12	1,45

Considerando-se os dados mostrados na Tabela 9 pode-se concluir que a adição das diferentes cargas não modificou a T_m do PP, indicando que as mesmas não interferem na estrutura cristalina desse componente. Entretanto, a temperatura de cristalização do PP nos compósitos foi, de modo geral, inferior à encontrada para a matriz sem carga, sugerindo que a presença das argilas e da wollastonita dificultou a mobilidade das cadeias de PP na formação dos cristalitos.

Com relação ao grau de cristalinidade do PP, as diferenças encontradas não foram muito significativas e podem estar dentro da margem de erro esperada na análise, considerando se tratar de sistemas complexos contendo diferentes teores de diversos componentes.

Já em relação à $T_{c(PE)}$, houve um decréscimo nessa temperatura comparando a matriz TPE com o SEBS puro, variando ainda de 2 °C a - 14 °C, mostrando o efeito diluente do óleo e dos demais componentes sobre a fase elastomérica do SEBS. Da mesma forma, a cristalinidade das sequências de polietileno do SEBS diminuiu na matriz de TPE, em comparação com o SEBS puro, como se pode observar pelos valores das entalpias relativas à fusão desse componente. A presença do óleo plastificante provoca o inchamento dos blocos de EB, distanciando as cadeias entre si e diminuindo a cristalinidade.

4.2.6 Envelhecimento em estufa.

O envelhecimento em estufa é muito utilizado na indústria de elastômeros. Consiste em acelerar o envelhecimento das amostras, submetendo-as a uma certa temperatura, com um fluxo de ar contínuo. Logo após é realizado um ensaio de tração para verificar se houve variação nas propriedades. A Figura 43 mostra as curvas de tensão máxima das amostras envelhecidas (Ev) e não envelhecidas.

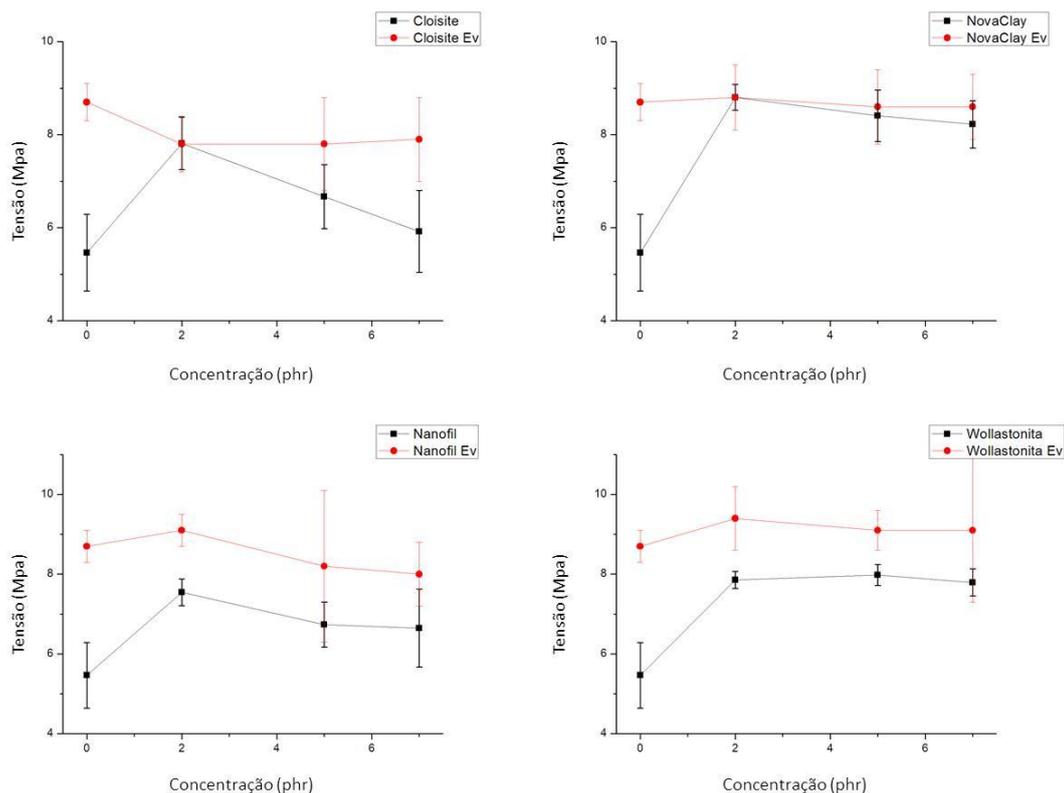


Figura 43. Comportamento dos TPEs antes e depois do envelhecimento térmico.

Observou-se que o envelhecimento térmico produziu um aumento na resistência mecânica em quase todas as composições. A matriz de TPE teve um ganho em tensão máxima que ultrapassou 3 MPa. Os nanocompósitos envelhecidos contendo Cloisite apresentaram perda na propriedade em relação à matriz pura envelhecida, ficando a tensão máxima estável para qualquer concentração de Cloisite. Entretanto, os nanocompósitos reforçados com a argila NovaClay não apresentaram perda de propriedade após o tratamento térmico de envelhecimento acelerado. Quanto às composições contendo a argila Nanofil e Wollastonita, essas apresentaram um aumento na tensão de cerca de 1,5 Mpa em todas as concentrações.

De acordo com a literatura, o ganho em propriedades mecânicas nesse caso se dá especialmente pelo processo de recozimento do polímero ou *annealing* [68, 69], onde as cadeias dos polímeros, ao serem aquecidas acima das temperaturas de transição vítrea, adquirem energia suficiente para se organizarem formando novas ou maiores regiões cristalinas (PP) ou pontos de reticulação física (PS).

Outra razão para o aumento nas propriedades mecânicas poderia estar relacionado à perda de óleo plastificante pelo aquecimento. Assim, foi avaliada a perda de massa dos corpos de prova, mostrada na Tabela 10.

Tabela 10: Dados de perda de massa.

Amostra	Massa perdida (%)	Relacionada ao Óleo (%)
Matriz TPE	0,74	1,37
Novaclay 2phr	0,70	1,31
Novaclay 5phr	0,69	1,30
Novaclay 7phr	0,70	1,33
Cloisite 2phr	0,50	0,93
Cloisite 5phr	0,58	1,10
Cloisite 7phr	0,57	1,09
Nanofil 2phr	0,66	1,24
Nanofil 5phr	0,64	1,21
Nanofil 7phr	0,65	1,24
Wollastonita 2phr	0,51	0,96
Wollastonita 5phr	0,50	0,95
Wollastonita 7phr	0,56	1,07

Na Tabela 10 são apresentadas as massas absolutas perdidas em cada corpo de prova (em % do total) e o percentual relativo somente ao teor de óleo presente antes do experimento de envelhecimento. Pode-se verificar uma pequena perda de massa correspondendo ao intervalo de 0,93 a 1,37% com relação à massa de óleo lubrificante utilizada. Nota-se ainda, que a maior perda de massa foi observada nos nanocompósitos reforçados com a argila Novaclay (cerca de 1,3% com relação ao teor de óleo). Considerando que após o tratamento térmico esses materiais não apresentaram aumento de propriedade, pode-se deduzir que a perda de óleo nesse nível não apresenta efeito considerável.

4.2.7 Morfologia dos nanocompósitos

As técnicas de microscopia eletrônica de transmissão e de varredura são muito utilizadas para avaliar a morfologia de blendas^[11, 15, 17, 19, 23, 26, 27] e de nanocompósitos^[4, 6, 25, 33, 35-38, 40-42, 45, 70]. Em especial, a morfologia dos TPEs pode ser extensamente estudada pela microscopia, onde é possível ver a morfologia da blenda^[17, 19] ou até mesmo ver a morfologia do elastômero corando-a com tetróxido de rutênio^[11, 15].

A Figura 44 abaixo se refere aos nanocompósitos contendo 2 phr de argila. Em todos os casos foi encontrada uma morfologia co-contínua, onde a fase mais escura corresponde ao SEBS e a fase mais clara ao PP, conforme a literatura^[15, 17]. O óleo plastificante encontra-se bem distribuído no meio, provavelmente presente em ambas as fases. A imagem com maior resolução sugere que a argila se concentre na fase mais escura, o SEBS. Os materiais preparados com 2phr da argila Cloisite apresentam poucas evidências de esfoliação, sendo que a maior parte da carga se encontra na forma de aglomerados ou tactóides. Já a argila Nanofil mostrou maior esfoliação. Esse resultado pode ser consequência da maior distância interplanar entre as camadas de silicato da argila Nanofil, conforme se observou por difração de raios-x. As imagens dos nanocompósitos preparados com a argila Novaclay não permitem visualizar lâminas de argila esfoliadas. Ao contrário, somente partículas pequenas, com baixa razão de aspecto, são visíveis. Essas partículas podem ter sido formadas por ação do cisalhamento na câmara de mistura, que levou à quebra das partículas originais. Entretanto, as partículas de Novaclay apresentaram boa dispersão na matriz, sem a presença de aglomerados.

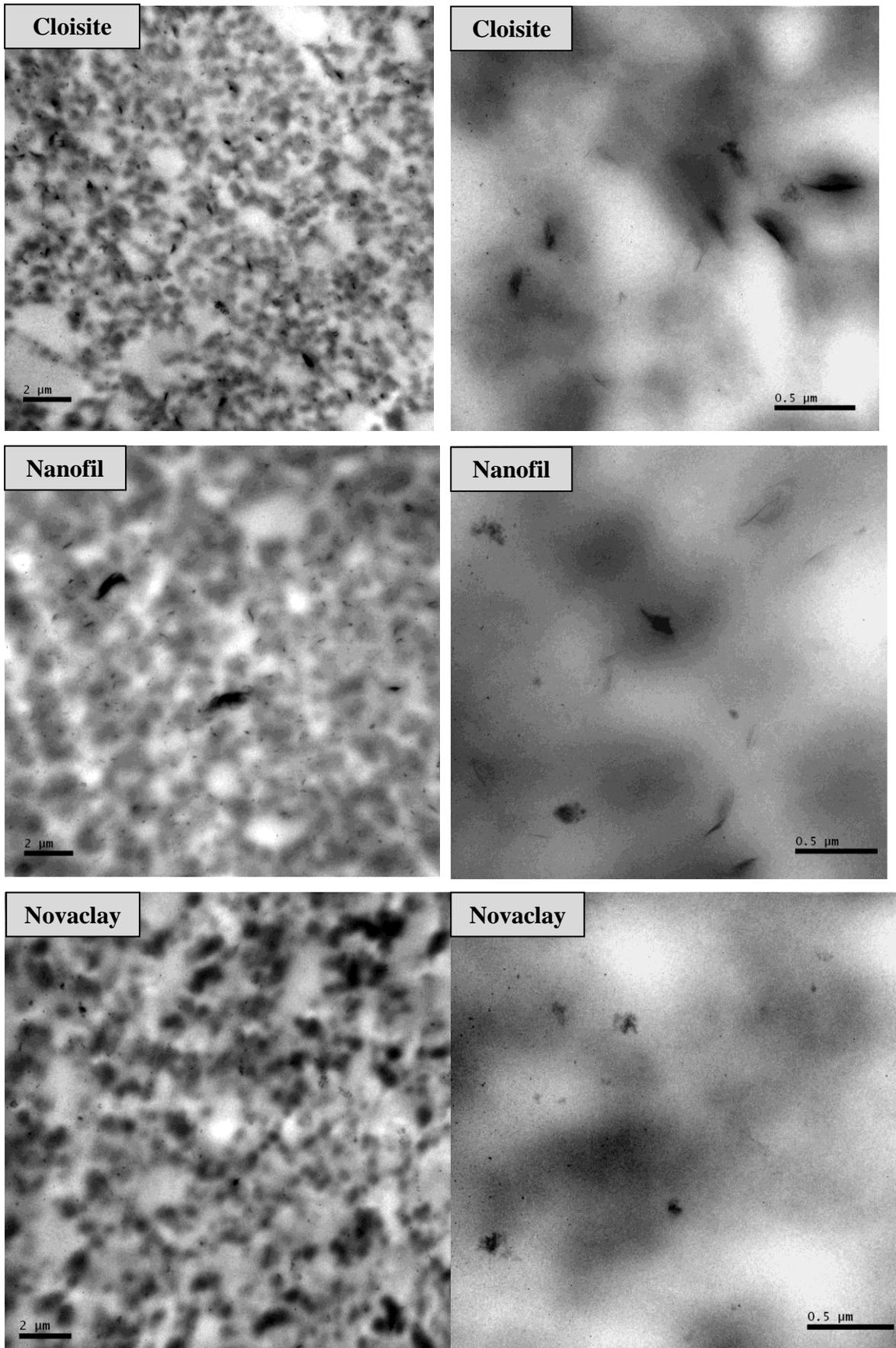


Figura 44. Imagem de MET dos nanocompósitos contendo 2phr de argila

Como era esperado, à medida que maior quantidade de carga foi adicionada à matriz, maiores se tornaram os agregados da argila, conforme se pode observar nas micrografias dos nanocompósitos preparados com 5 e 7 phr das argilas Nanofil e Novaclay (Figura 45).

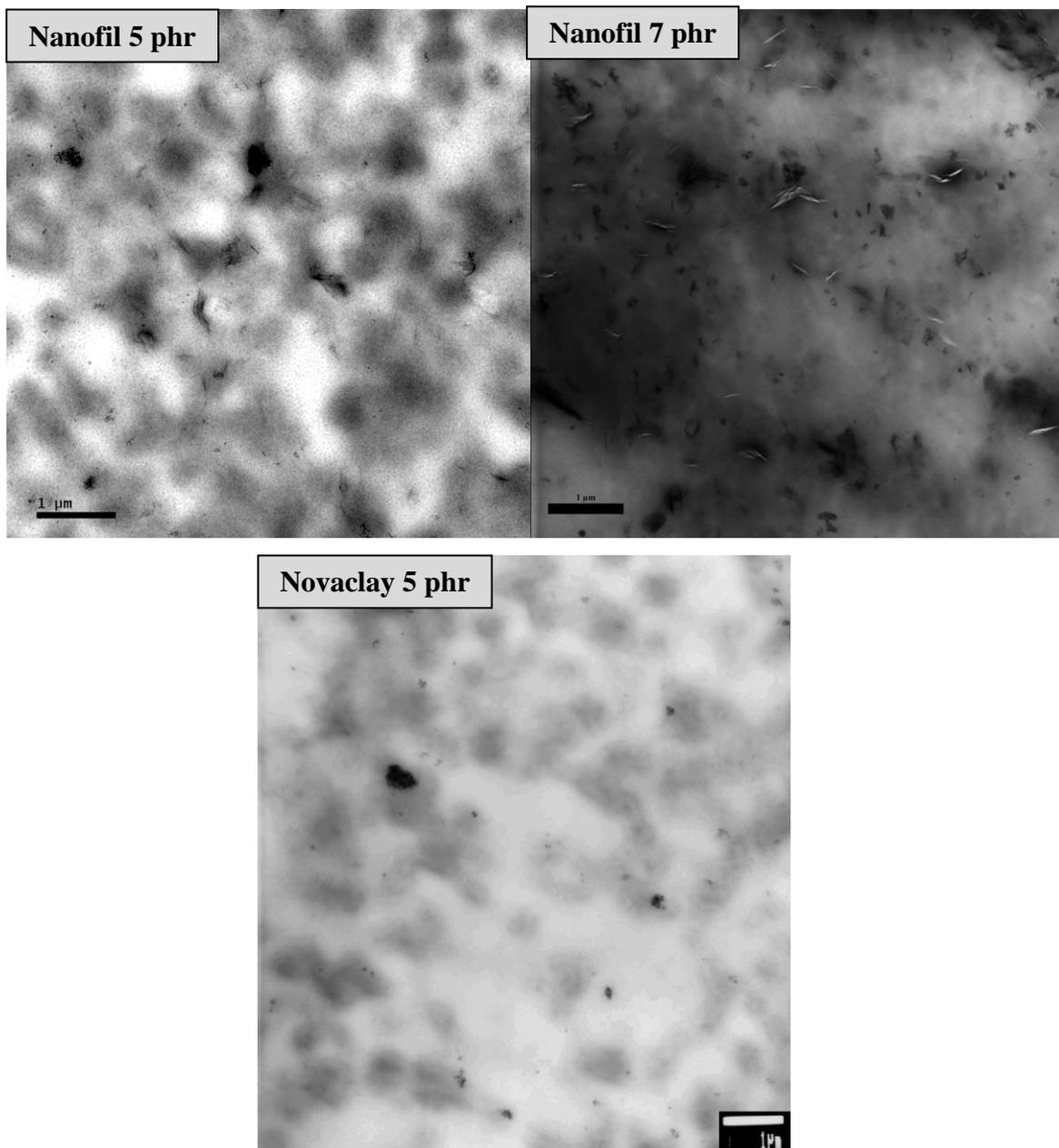


Figura 45. Imagem de MET nanocompósitos contendo contendo 5 e 7 phr de argila.

Na tentativa de visualizar melhor a morfologia, foi analisada a superfície de corte da amostra do nanocompósito contendo 2 phr da argila Novaclay, após coramento dos blocos de PS com tetróxido de rutênio. A imagem obtida está representada na Figura 46. Podem ser visualizados blocos esféricos de PS (esferas pretas) ao longo da parte mais escura, constituída pelo SEBS. Em algumas regiões são observados

aglomerados de blocos de PS. Porém, é possível que nem todos os blocos de PS tenham sido corados. É interessante notar que a argila Novaclay não se encontra nos blocos de PS e sim distribuída nas regiões constituídas pela fase EB do SEBS (regiões escuras) e pelo PP (regiões claras), não evidenciando uma preferência específica por nenhuma delas.

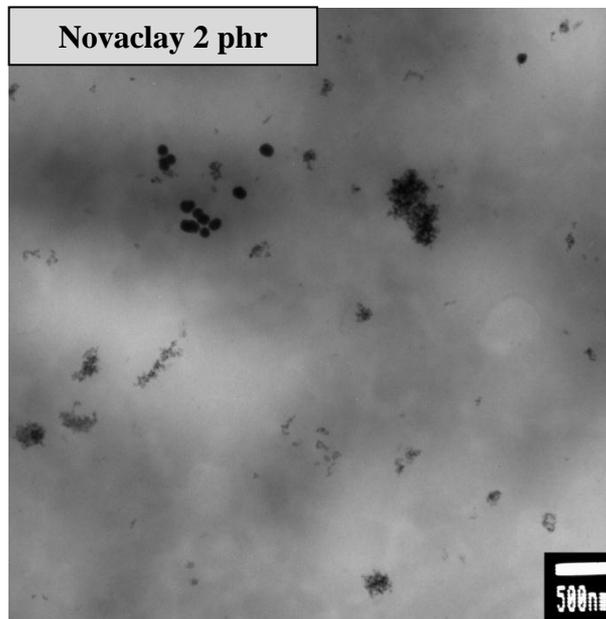


Figura 46. Imagem de MET do nanocompósito contendo 2 phr de argila Novaclay, após coramento dos blocos de PS.

As imagens de MET dos materiais preparados com wollastonita (Figura 47) confirmam a morfologia co-continua da matriz. É possível visualizar pequenos pontos escuros dispersos nas fases escuras da matriz, constituídas pelo SEBS. Esses pontos têm dimensões muito menores do que as dimensões das partículas de wollastonita originais determinadas por difração de raios laser (diâmetro médio = 14 μm). Assim, propõe-se que as mesmas tenham sido fraturadas por cisalhamento durante o processo de mistura.

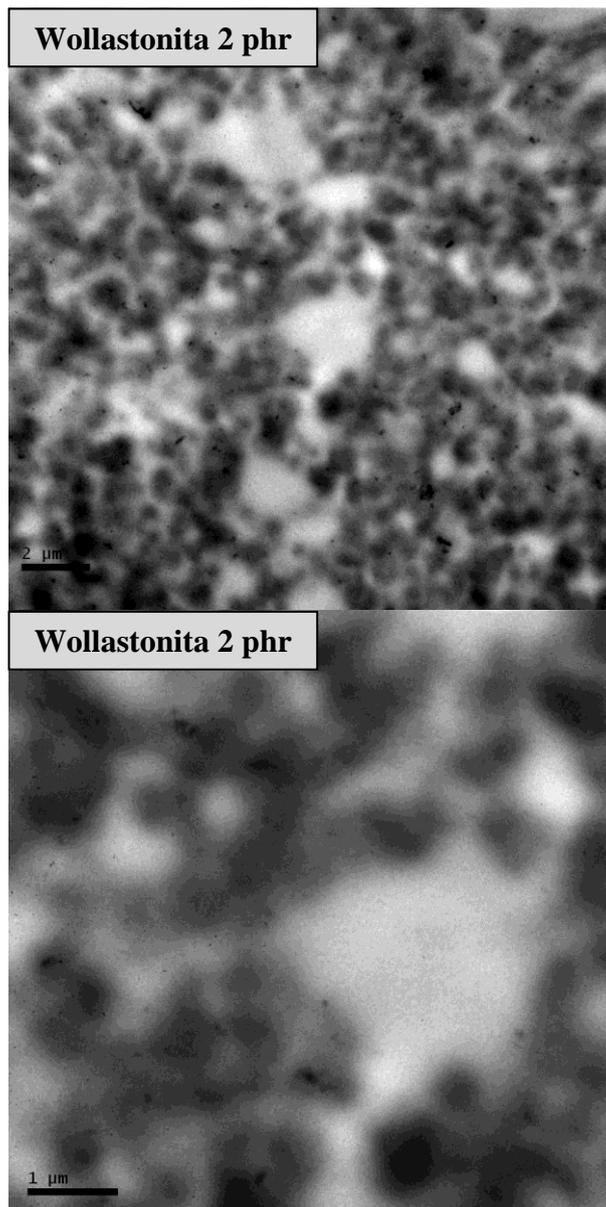


Figura 47. Imagem de MET do nanocompósito contendo 2 phr de wollastonita.

A imagem da mesma amostra com maior ampliação, após coramento com tetróxido de rutênio, mostra uma estrutura alongada que é, provavelmente, uma partícula de wollastonita fraturada que ainda mantém seu formato acicular (Figura 48). Essa partícula apresenta dimensões compatíveis com nanocargas: ~100 nm de espessura e ~500 nm de comprimento. Essa morfologia explica as boas propriedades mecânicas obtidas com os compósitos (agora, nanocompósitos) de wollastonita.

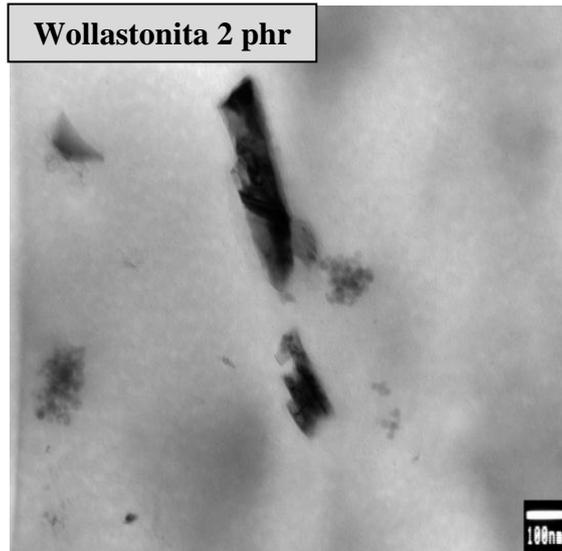


Figura 48. Imagem de MET do nanocompósito contendo 2 phr de wollastonita.

Foram feitas algumas análises por MEV dos nanocompósitos com wollastonita. As imagens obtidas estão representadas na Figura 49. Podem ser vistas poucas partículas de wollastonita como protuberâncias na superfície. Considerando a baixa adesão entre a carga (polar) e a matriz (apolar), é possível que as partículas pequenas se soltem facilmente da superfície após a fratura, não permitindo sua visualização.

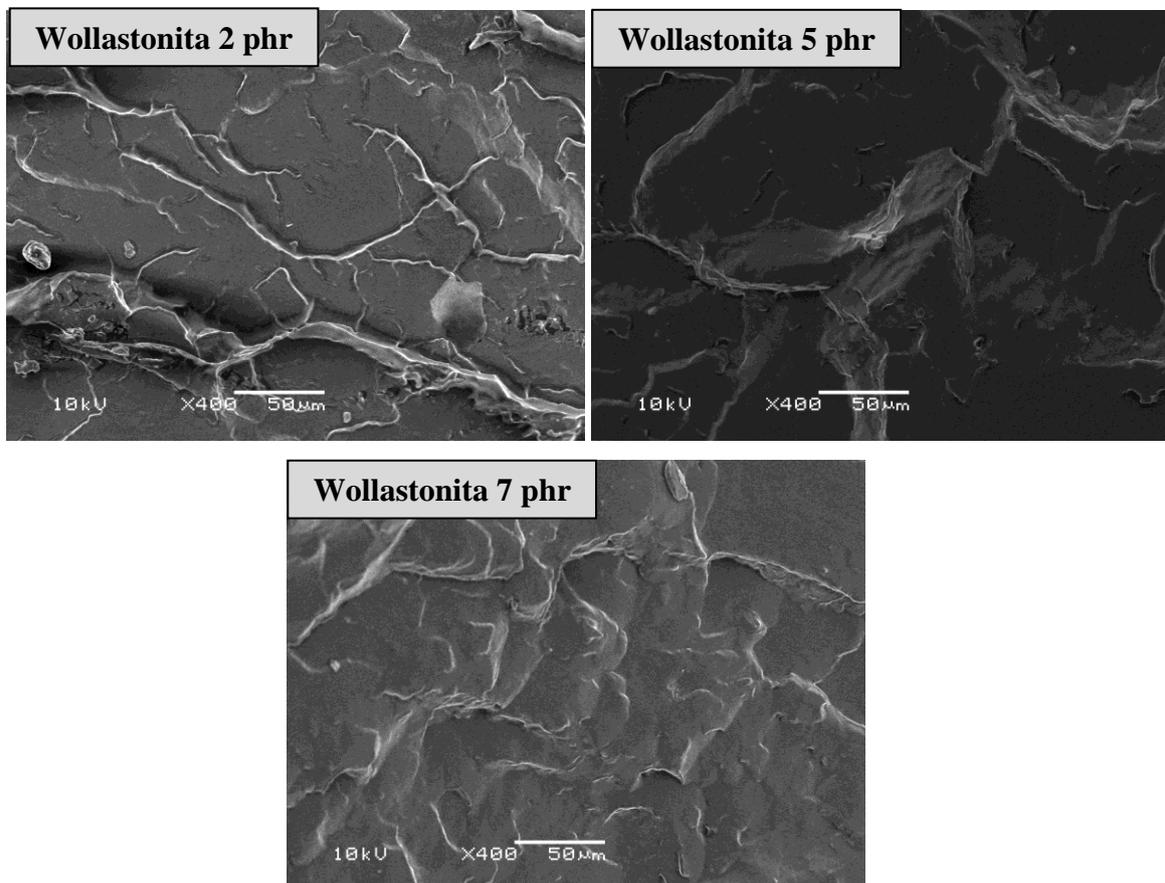


Figura 49. Imagens de MEV dos nanocompósitos com wollastonita

4.2.8 Análises dinâmicomecânicas

Figura 50 mostra as curvas de módulo de armazenamento e tan delta da matriz de TPE utilizada na preparação dos compósitos. As variações nas curvas de DMA dependem não só da composição, mas também do teor de cada constituinte e da morfologia da blenda. Sendo este TPE composto por múltiplos componentes (PP), óleo mineral e um copolímero tribloco constituído por um segmento elastomérico etileno-butileno (EB) com terminações de PS, a interpretação dos eventos observados torna-se complexa.

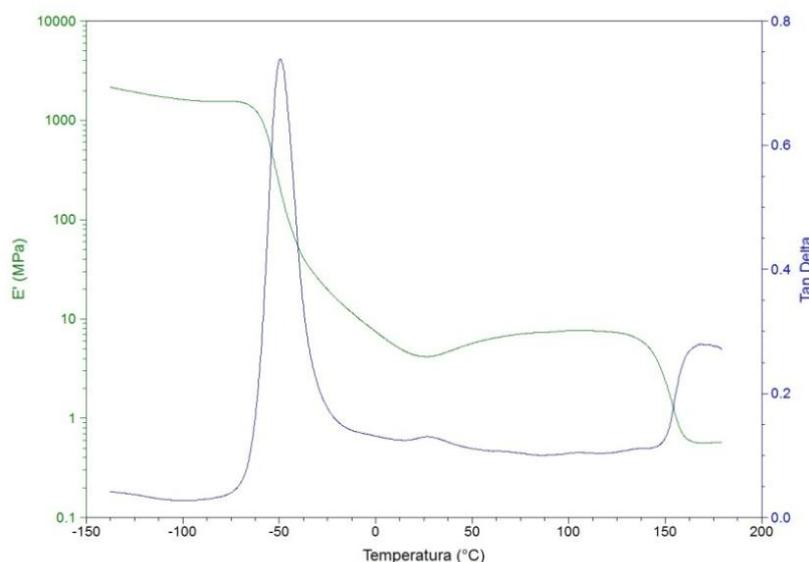


Figura 50. Comportamento de Tan delta e módulo de armazenamento da matriz TPE.

A curva de tan delta da matriz de TPE mostra um pico intenso com máximo em torno de -50°C , correspondente à transição vítrea do componente elastomérico do SEBS. A adição de óleo geralmente diminui a T_g dos polímeros devido à sua ação plastificante, que aumenta a mobilidade das cadeias ^[69]. Entretanto, quando a T_g do óleo é muito próxima à T_g do polímero, esse efeito pode não ser observado.

Centrada em $\sim 26^{\circ}\text{C}$ é possível visualizar uma transição, que poderia ser atribuída aos componentes amorfos do PP ou do PS. Segundo a literatura, a T_g do PP fica em torno de 8°C ^[70], enquanto que a T_g do PS usualmente se encontra na região de 90°C ^[71]. De acordo com Sengers ^[15, 26] o efeito da adição de óleo sobre a T_g do PP é muito grande, já que o PP é um material com alta cristalinidade, e somente as frações amorfas do polímero são acessíveis ao óleo. Assim, a adição de óleo afeta muito a fração amorfa, reduzindo drasticamente sua T_g . Sengers relata que cerca de 30% de óleo plastificante são suficientes para fazer a T_g do PP praticamente desaparecer. Desse modo, não se

espera visualizar a Tg do PP nesse sistema porque, além de sua intensidade ser baixa, deve estar ainda deslocada para temperaturas muito próximas à do bloco EB do SEBS. A Tg próxima a 26 °C provavelmente se refere ao PS plastificado, especialmente porque acima dessa região não foi detectada nenhuma outra transição que possa corresponder à Tg do PS. Wang e colaboradores^[25] encontraram um valor de 50,8 °C para a Tg dos blocos de PS em um sistema ternário SEBS/óleo plastificante/PP (1/1/0,8). Considerando que o sistema utilizado neste trabalho tem uma proporção maior de óleo (SEBS/óleo plastificante/PP: 1/1,577/0,355) o efeito de redução na Tg do PS deve ser, também, maior.

A análise da curva de módulo de armazenamento mostra um comportamento rígido em temperaturas baixas (< - 50°C). A partir dessa temperatura o módulo rapidamente decresce, correspondendo à região da transição vítrea do componente elastomérico do SEBS. Acima de 20°C o módulo apresenta um pequeno aumento, que poderia ser causado por um processo de cristalização de cadeias devido à mobilidade adquirida após a Tg (cristalização a frio)^[66]. O mesmo comportamento foi observado na curva de E' da blenda binária SEBS/óleo (1/1,577), mostrada na Figura 51. Entretanto, não foi possível visualizar um evento que pudesse ser associado a processos de cristalização a frio nas análises de DSC. O aumento na rigidez dos sistemas acima de 10 – 20 °C pode ser, então, atribuído a duas possíveis causas: a) migração do plastificante do interior das fases EB e PP para a superfície com a temperatura; b) com o ganho de temperatura ao passar da Tg do PS o polímero ganhe mobilidade para se reagrupar e formar novos blocos (crosslinks) de PS.

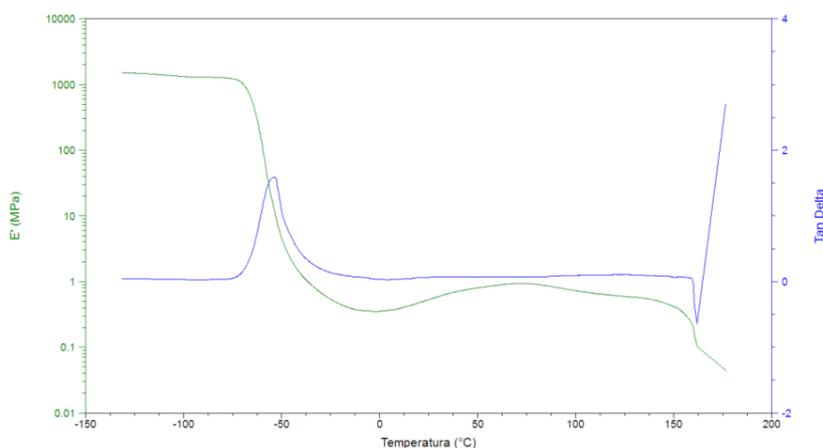


Figura 51. Comportamento de Tan delta e módulo de armazenamento em um sistema SEBS/Óleo (1/1,577)

As curvas de tan delta dos nanocompósitos estão representadas na Figura 52.

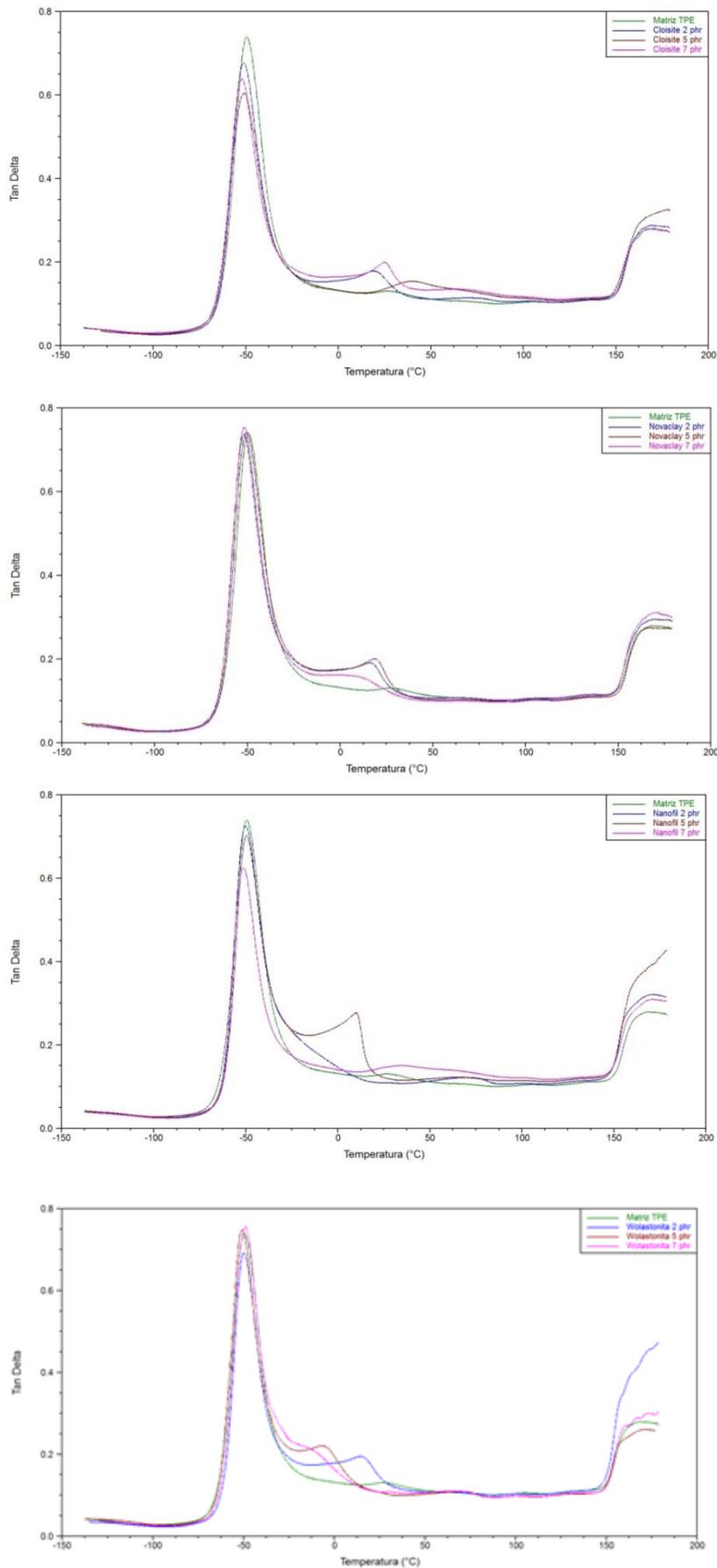


Figura 52. Curvas de tan delta dos nanocompósitos.

A análise das curvas de tan delta dos nanocompósitos mostrou que a Tg da fase elastomérica do SEBS não sofreu modificação significativa com a adição das cargas. Esse comportamento pode ser mais bem visualizado na Tabela 11, onde é mostrada a Tg da fase elastomérica de todas as composições. Esses resultados indicam que as cargas possivelmente se distribuíram fora dos domínios elastoméricos do SEBS, mostrando baixa afinidade com os blocos EB do SEBS. Como as análises de TGA mostraram um efeito significativo da presença das cargas na degradação do SEBS, sugerindo maior afinidade com esse componente, pode-se propor sua distribuição preferencial no componente rígido do SEBS, o PS.

Tabela 11: Temperaturas de transição vítrea da fase elastomérica dos TPEs.

Amostras	Tg elastômero
Matriz TPE	-49 °C
Cloisite 2phr	-51 °C
Cloisite 5phr	-51 °C
Cloisite 7phr	-52 °C
NanoFil 2phr	-50 °C
NanoFil 5phr	-50 °C
NanoFil 7phr	-51 °C
NovaClay 2phr	-52 °C
NovaClay 5phr	-50 °C
NovaClay 7phr	-52 °C
Wollastonita 2phr	-50 °C
Wollastonita 5phr	-51 °C
Wollastonita 7phr	-49 °C

Na faixa de temperatura entre -25°C até 100°C o comportamento de tan delta apresentou muitas diferenças em função do tipo e teor de carga adicionada. A transição observada em torno de 26°C na matriz sem carga apresentou deslocamentos para temperaturas mais baixas e mais altas, sem mostrar regularidade. De acordo com Wang^[25] a adição de 4% de argila a um TPE de composição similar aumentou em 39 °C a Tg do PS.

Nos nanocompósitos reforçados com a argila Cloisite o comportamento de E' sugere a presença de duas Tgs, que podem estar associadas às fases amorfas do PP e do PS, sendo essas transições bem separadas da transição relativa à Tg do bloco EB. Entretanto, nos materiais contendo as argilas Nanofil e Novaclay, a presença de duas Tgs não é tão evidente, com exceção da composição contendo 5 phr de argila Nanofil,

que apresentou um sinal muito intenso em torno de 10 °C, possivelmente relativo ao componente amorfo do PP e outro em temperatura mais alta, que é atribuído ao PS. Os nanocompósitos preparados com wollastonita apresentaram comportamento similar aos demais, com variações não regulares entre si. Esses resultados pouco definidos podem estar relacionados aos baixos teores de carga utilizados, os quais se distribuem em diferentes fases dos TPEs, produzindo efeitos pouco acentuados nas propriedades de cada fase individualmente. Além disso, as transições observadas são produzidas por domínios de fases muito pequenos. Se for considerado que o teor de PP é de 12% da massa total e, desses, somente uma fração corresponde às regiões amorfas responsáveis pela transição vítrea, é de se esperar um reflexo muito pequeno dessa transição nas propriedades do material. A mesma consideração pode ser feita com relação ao SEBS, que corresponde a 34% da massa, mas que contém na sua estrutura cerca de 12% de PS, responsável pela transição vítrea.

As Figuras 53 e 54 mostram as curvas relativas à variação do módulo de armazenamento dos nanocompósitos em função da temperatura.

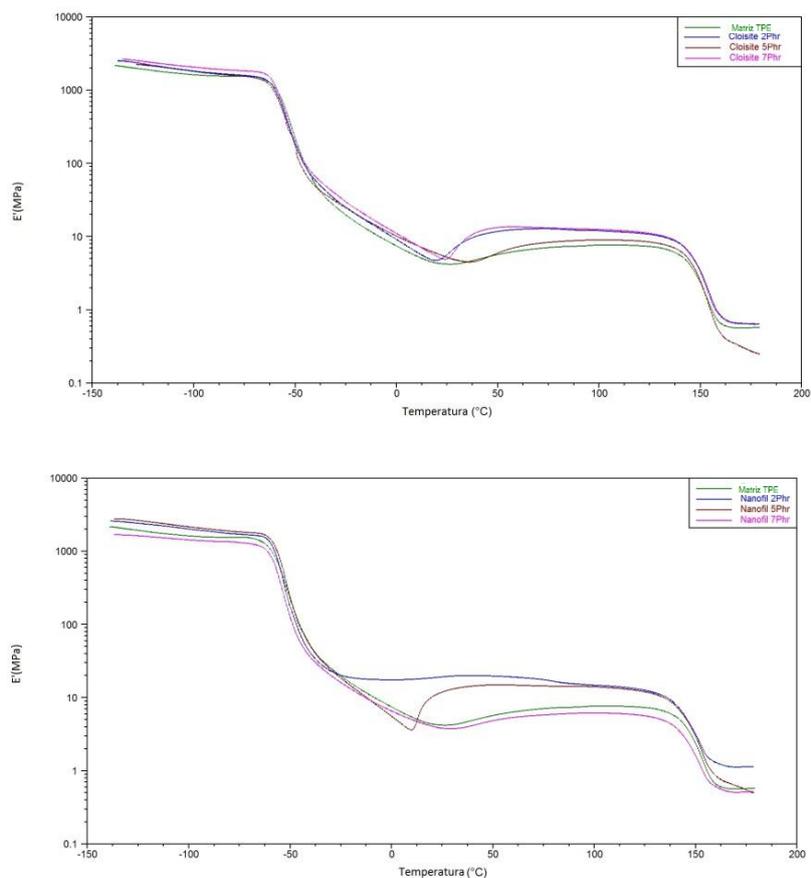


Figura 53. Comportamento do módulo de armazenamento dos nanocompósitos.

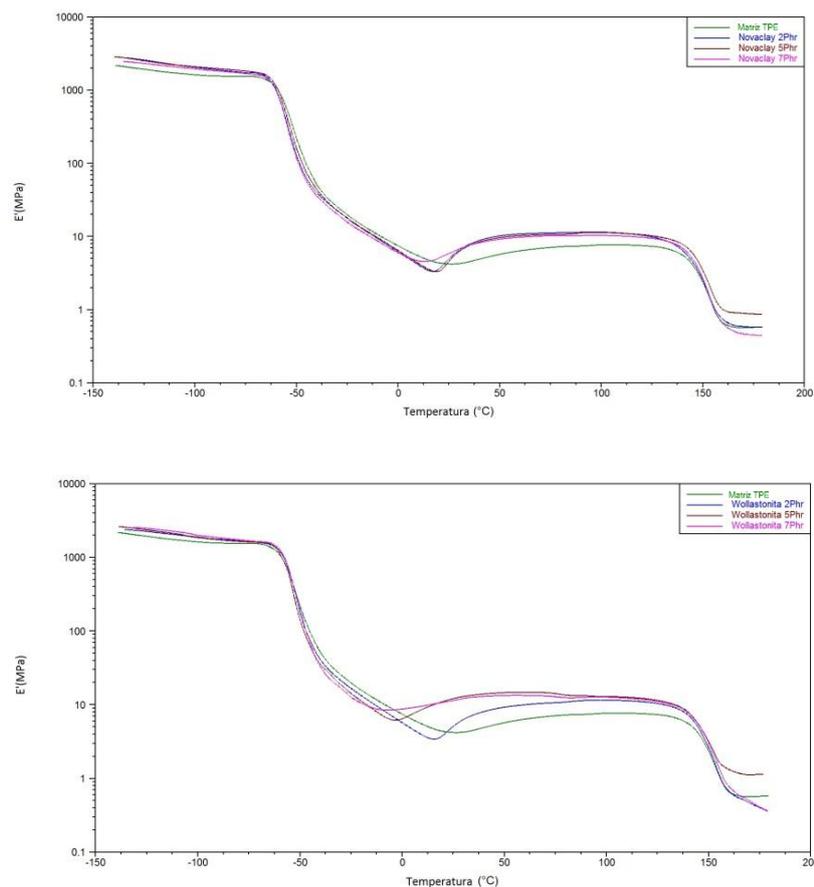


Figura 54. Comportamento do módulo de armazenamento dos nanocompósitos.

Considerando o comportamento do módulo dos nanocompósitos reforçados com argila Cloisite, verifica-se um perfil semelhante àquele observado com a matriz de TPE. A principal diferença se refere ao maior aumento no módulo acima de 25 °C, mostrando a maior rigidez dos sistemas contendo as cargas. Veenstra^[7] desenvolveu vários modelos mecânicos que refletem o efeito da morfologia de blendas SEBS/PP sobre os valores dos módulos. O autor comprovou que misturas com morfologias co-contínuas apresentam módulo maior do que misturas com morfologias de fase dispersa. A análise morfológica mostrou que todos materiais produzidos apresentam morfologia co-contínua.

As composições contendo a argila bentonita Nanofil não apresentaram comportamento regular. A composição contendo 5 phr apresentou novamente um perfil especial, com decréscimo acentuado no módulo logo acima de 0 °C, seguido de elevação. Esse comportamento anômalo pode indicar alguma heterogeneidade na amostra utilizada. O material preparado com 2phr de Nanofil apresentou o melhor comportamento do módulo de armazenamento, produzindo um platô elastomérico

estável a partir de $\sim -25^{\circ}\text{C}$, com o maior valor de módulo entre todas as formulações nessa faixa de temperatura. Esse módulo, da ordem de 20 MPa, corresponde a um valor bastante elevado, considerando que se trata de um elastômero ^[22] e sugere que essa composição apresente a carga bem dispersa nos domínios amorfos do material, com baixa migração do óleo plastificante durante o aquecimento. Essas características são importantes na utilização do material, pois garantem uma estabilidade de propriedades em uma ampla faixa de temperatura.

Os nanocompósitos reforçados com a argila Novaclay mostraram módulos de armazenamento muito próximos entre si, confirmando os resultados de resistência mecânica obtidos nos testes de tração. Todos os materiais apresentaram módulo superior à matriz de TPE na faixa de temperatura ambiente.

A análise das curvas de módulo de armazenamento mostrou que o aumento no teor de wollastonita diminuiu a temperatura de início do platô elastomérico das composições de TPE, bem como produziu um aumento no módulo na região da temperatura ambiente, mostrando um efeito reforçante significativo.

Na Tabela 12 podem ser encontrados os valores dos módulos em algumas temperaturas selecionadas. Verifica-se que a presença das cargas produz um pequeno aumento no módulo na região abaixo da Tg do componente elastomérico do SEBS (abaixo de -50°C). Porém a maior diferença é encontrada na faixa de temperatura acima desse evento.

Tabela 12: Valores de módulo de armazenamento dos TPEs em várias temperaturas.

Amostras	E' -100°C	E' -50°C	E' 0°C	E' 25°C	E' 50°C	E' 100°C
Matriz TPE	1619 MPa	224 MPa	7 MPa	4 MPa	6 MPa	8 MPa
Cloisite 2phr	1818 MPa	184 MPa	9 MPa	6 MPa	12 MPa	12 MPa
Cloisite 5phr	1804 MPa	179 MPa	10 MPa	5 MPa	6 MPa	9 MPa
Cloisite 7phr	2059 MPa	191 MPa	11 MPa	5 MPa	13 MPa	12 MPa
NanoFil 2phr	2003 MPa	173 MPa	17 MPa	19 MPa	20 MPa	15 MPa
NanoFil 5phr	2164 MPa	234 MPa	6 MPa	12 MPa	15 MPa	14 MPa
NanoFil 7phr	1428 MPa	126 MPa	7 MPa	4 MPa	5 MPa	6 MPa
NovaClay 2phr	2047 MPa	130 MPa	6 MPa	4 MPa	10 MPa	11 MPa
NovaClay 5phr	2088 MPa	163 MPa	6 MPa	5 MPa	10 MPa	11 MPa
NovaClay 7phr	1953 MPa	120 MPa	6 MPa	6 MPa	9 MPa	10 MPa
Wollastonita 2phr	1882 MPa	176 MPa	6 MPa	5 MPa	9 MPa	12 MPa
Wollastonita 5phr	1846 MPa	140 MPa	6 MPa	12 MPa	15 MPa	13 MPa
Wollastonita 7phr	1987 MPa	200 MPa	9 MPa	11 MPa	13 MPa	13 MPa

Nos TPEs contendo as argilas montmorilonita Cloisite e Novaclay verificou-se um comportamento muito semelhante para todos os teores de argila, ou seja, um mínimo no módulo de armazenamento na região de 10 a 40 °C, com aumento acima dessa temperatura. O aumento observado nesses casos foi superior ao aumento observado na matriz de TPE pura – os materiais contendo Cloisite apresentaram um módulo até 172 % superior, enquanto que aqueles contendo Novaclay apresentaram um aumento de até 245%.

Comparando os resultados de módulo de armazenamento a 25 °C com os resultados de módulo elástico determinados nos testes de tração não é possível estabelecer uma relação direta. Isso se deve, provavelmente, ao fato de que mudanças reológicas significativas acontecem nessa faixa de temperatura durante as análises micromecânicas, tornando os resultados muito dependentes da homogeneidade dos corpos de prova utilizados.

Assim, considerando os resultados de módulo elástico e a morfologia bem dispersa dos nanocompósitos contendo 2 phr de todas as cargas, chega-se à conclusão de que esse teor foi o mais adequado para a obtenção das melhores propriedades nos nanocompósitos preparados.

5. CONCLUSÕES

Visando a obtenção de melhores propriedades térmicas e mecânicas foram adicionadas duas argilas montmorilonita organicamente modificadas (Cloisite e Nanoclay), uma argila bentonita (Nanofil) e wollastonita a uma matriz de um composto elastômero termoplástico, constituído por SEBS/PP/óleo, através do método de intercalação por fusão em câmara de mistura. O estudo resultou nas seguintes conclusões:

- ✓ De modo geral, a adição das cargas produziu uma diminuição no índice de fluidez da matriz de TPE, indicando um aumento de viscosidade. Entretanto, as composições com 5 e 7 phr da argila Novaclay mostraram aumento do índice de fluidez, o que caracteriza uma melhor processabilidade, que pode ser atribuída ao efeito plastificante do modificador orgânico presente na argila.
- ✓ Todas as cargas utilizadas produziram aumento na resistência mecânica e no módulo elástico dos TPEs, demonstrando seu efeito reforçante. Os materiais reforçados com wollastonita não apresentaram diferenças entre si. Para as argilas, o teor de 2 phr resultou no maior efeito sobre a resistência mecânica, decrescendo para 5 e 7 phr. A composição contendo 2 phr da argila NovaClay apresentou a melhor resistência mecânica, que foi cerca de 60% superior à da matriz. Esse resultado pode estar relacionado com a maior distância entre os planos de silicato nessa argila, conforme determinado por difração de raios-x. Os valores de alongamento na ruptura foram compatíveis com aplicações de TPEs.
- ✓ As análises dinamicomecânicas mostraram aumento no módulo de armazenamento dos materiais reforçados, na região da temperatura ambiente, acima a T_g do componente elastomérico, confirmando os resultados dos testes de tração. Esse resultado pode estar associado a uma possível migração do óleo plastificante para a superfície dos materiais, aumentando a rigidez dos sistemas, já que as análises de DSC permitem descartar a possibilidade de cristalização a frio das cadeias (*cold crystallization*).
- ✓ Os resultados de DMTA sugerem uma interação entre as cargas e o componente PS da matriz, considerando a influência dessas cargas na T_g do PS.

- ✓ As imagens obtidas por MEV e MET mostraram que a morfologia da matriz de TPE apresentou os componentes SEBS e PP na forma co-contínua em todos os materiais, sendo que todas as cargas ficaram dispersas na forma de partículas nanométricas, incluindo a wollastonita. As imagens sugerem uma preferência das cargas pela fase SEBS, que estariam localizadas possivelmente nos domínios de PS conforme os resultados de DMTA.
- ✓ Apesar de se tratarem de cargas minerais, não foi observado aumento significativo na densidade dos materiais, somente um pequeno aumento na dureza.
- ✓ Análises termogravimétricas mostraram que a estabilidade térmica dos materiais aumentou com a adição das argilas. O mesmo efeito não foi observado com a adição de wollastonita.
- ✓ O envelhecimento em estufa mostrou um aumento na resistência à tração, evidenciando um processo de recozimento das amostras (*annealing*), em que as cadeias de PP ainda não cristalizadas e as cadeias de PS se rearranjaram.

A alta concentração de óleo plastificante na matriz TPE em relação aos polímeros torna este sistema complexo. A interpretação de seus interessantes resultados constitui-se em um grande desafio. Foram observadas melhorias em algumas propriedades do TPE com a adição de nanocargas, que produziram efeitos diferentes entre si.

Estudos mais aprofundados deverão ser feitos para melhor entender alguns fenômenos que ocorrem neste sistema, como por exemplo, o aumento do módulo de armazenamento nas análises de DMA e as curvas calorimétricas obtidas por DSC. Estudos reológicos (reologia capilar) e morfológicos (por AFM) poderão proporcionar novas explicações, permitindo que o comportamento desses sistemas seja conhecido com maior profundidade em trabalhos futuros.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Holden, G.; *Thermoplastic elastomers*; H.R.K.R.P. Quirk: Ohio, 1996
2. Ohlsson, B., H. Hassander, and B. Törnell; *Polymer Engineering & Science*, **1996**, 36, 501-510.
3. Deniz, V.K., Nusel; Ersoy, Osman (2010) *Effects of fillers on the properties of thermoplastic elastomers*. Society of Plastics Engineers Plastics Research Online, 4 DOI: 10.1002/spepro.200912.002518.
4. Mae, H., M. Omiya, and K. Kishimoto; *Journal of Applied Polymer Science*, **2008**, 110, 1145-1157.
5. Švab, I., et al.; *Polymer Engineering & Science*, **2007**, 47, 1873-1880.
6. Martín, Z., et al.; *Macromolecules*, **2009**, 43, 448-453.
7. Schadler, L.S., *Polymer-Based and Polymer-Filled Nanocomposites*, in *Nanocomposite Science and Technology*. 2004, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 77-153.
8. Mano, E.B. and L.C. Mendes; *Introdução a Polímeros*; 1999
9. Nunes, D.S.S., F.M.B. Coutinho, and I.L. Mello; *Polímeros*, **2005**, 15, 296-305.
10. Bhowmick, A.K.; *Current Topics in Elastomers Research*; 1: New York, 2008
11. Sengupta, P. and J.W.M. Noordermeer; *Journal of Elastomers and Plastics*, **2004**, 36, 307-331.
12. Ni, H. and X. Wang; *Surface Science*, **2007**, 601, 1560-1565.
13. Spontak, R.J., M.C. Williams, and D.A. Agard; *Polymer*, **1988**, 29, 387-395.
14. Odian, G.; *Principles of Polymerization*; F. Edition: New York, 2004
15. Sengers, W.G.F., *Rheological properties of olefinic thermoplastic elastomer blends*; Delft University of Technology, Delft, **2005**.
16. Carvalho, A.J.F.; *Polímeros*, **2000**, 10, 01-07.
17. Sengupta, P., *MORPHOLOGY OF OLEFINIC THERMOPLASTIC ELASTOMER BLENDS* PhD Thesis, Twente University, Enschede, **2004**.
18. Jansson, A., K. Möller, and T. Gevert; *Polymer Degradation and Stability*, **2003**, 82, 37-46.
19. Veenstra, H., et al.; *Polymer*, **1999**, 40, 6661-6672.
20. Utracki, L.A., *Polymer Blends Handbook, Volumes 1-2*, Springer - Verlag.
21. Li, J.-X. and C.-M. Chan; *Polymer*, **2001**, 42, 6833-6839.

22. Lee, M.P., A. Hiltner, and E. Baer; *Polymer*, **1992**, 33, 685-697.
23. Veenstra, H., *A Study on Co-continuous Morphologies in Polymer Blends*; Phd Thesis, Delft University of Technology, **1999**.
24. Birley, A.W.; *British Polymer Journal*, **1989**, 21, 181-181.
25. Wang, X., et al.; *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **2006**, 16, Supplement 2, s524-s528.
26. Sengers, W.G.F., et al.; *Polymer*, **2004**, 45, 8881-8891.
27. Sengers, W.G.F., et al.; *Polymer*, **2005**, 46, 6391-6401.
28. Callister, J.W.D.; *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING An Introduction*; Wiley: New York, 1991
29. Amornsakchai, T., et al.; *Polymer*, **1999**, 40, 2993-2999.
30. Tjong, S.C., et al.; *Composites Science and Technology*, **2002**, 62, 831-840.
31. Mindat.org. *Wollastonite*. 2012 [cited 2012 24/03/2012]; Available from: <http://www.mindat.org/photo-91985.html>.
32. Xanthos, M., *Wollastonite*, in *Functional Fillers for Plastics*. 2005, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 241-247.
33. Luyt, A.S., et al.; *Polymer Testing*, **2009**, 28, 348-356.
34. Sperling, L.H., *Polymer Surfaces and Interfaces*, in *Introduction to Physical Polymer Science*. 2005, John Wiley & Sons, Inc. p. 613-686.
35. Matzeu, G., et al.; *Sensors and Actuators A: Physical*,
36. Sinha Ray, S. and M. Okamoto; *Progress in Polymer Science*, **2003**, 28, 1539-1641.
37. Kim, Y. and J.L. White; *Journal of Applied Polymer Science*, **2006**, 101, 1657-1663.
38. Pavlidou, S. and C.D. Papaspyrides; *Progress in Polymer Science*, **2008**, 33, 1119-1198.
39. Luckham, P.F. and S. Rossi; *Advances in Colloid and Interface Science*, **1999**, 82, 43-92.
40. Usuki, A., *Clay-based Polymer Nanocomposites*, in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)*, K.H.J.B. Editors-in-Chief: , et al., Editors. 2001, Elsevier: Oxford. p. 1233-1236.
41. Dennis, H.R., et al.; *Polymer*, **2001**, 42, 9513-9522.
42. Lai, S.M., W.-C. Chen, and C.M. Chen; *European Polymer Journal*, **2008**, 44, 3535-3547.

43. Lai, S.M. and C.M. Chen; *European Polymer Journal*, **2007**, 43, 2254-2264.
44. Su, F.-H. and H.-X. Huang; *Journal of Applied Polymer Science*, **2009**, 112, 3016-3023.
45. Nam, P.H., et al.; *Polymer*, **2001**, 42, 9633-9640.
46. Chrissafis, K. and D. Bikiaris; *Thermochimica Acta*, **2011**, 523, 1-24.
47. upov, et al.; *Science of Advanced Materials*, **2011**, 3, 1-25.
48. Szustakiewicz, K., et al.; *Polymer Degradation and Stability*, **2011**, 96, 291-294.
49. Tang, Y. and M. Lewin; *Polymer Degradation and Stability*, **2007**, 92, 53-60.
50. Tang, Y. and M. Lewin; *Polymer Degradation and Stability*, **2008**, 93, 1986-1995.
51. Horrocks, A.R., et al.; *Polymer Degradation and Stability*, **2005**, 88, 3-12.
52. Bu, H.S., S.Z.D. Cheng, and B. Wunderlich; *Makromolekulare Chemie-Rapid Communications*, **1988**, 9, 75-77.
53. Sudchemistre. *New Generation of Nanocomposites for thermoplastic Polymer*. 2007 [27/03/2012]; Available from: http://www.nano-enac.com/webgestion/php/webgestion/accion_descarga.php?acc=5&IdDescarga=25.
54. Dana, J.D.H., C. S; *Manual de Mineralogia*; Editora Livros Técnicos e Científicos: 1986
55. Nowicki, A., et al.; *Radiation Physics and Chemistry*, **2007**, 76, 893-900.
56. Kausar, A., et al.; *Polymer Bulletin*, **2007**, 59, 457-468.
57. Xanthos, M., *Modification of Polymer Mechanical and Rheological Properties with Functional Fillers*, in *Functional Fillers for Plastics*. 2005, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 17-38.
58. Sanglar, C., H. Nguyen Quoc, and M.F. Grenier-Loustalot; *Polymer Degradation and Stability*, **2010**, 95, 1870-1876.
59. Singh, B. and N. Sharma; *Polymer Degradation and Stability*, **2008**, 93, 561-584.
60. Faravelli, T., et al.; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2003**, 70, 761-777.
61. Munteanu, S.B., M. Brebu, and C. Vasile; *Polymer Degradation and Stability*, **2005**, 89, 501-512.
62. Duc, S. and N. Lopez; *Polymer*, **1999**, 40, 6723-6728.

63. Saikrasun, S. and S. Saengsuwan; *Journal of Materials Processing Technology*, **2009**, 209, 3490-3500.
64. Burns, D.T. and K.P. Doolan; *Analytica Chimica Acta*, **2005**, 539, 145-155.
65. Golebiewski, J. and A. Galeski; *Composites Science and Technology*, **2007**, 67, 3442-3447.
66. Kevin, M. and B. Witold, *Author*, in *Dynamic Mechanical Analysis*. 2008, CRC Press. p. xix-xix.
67. Sierra, C.A., et al.; *Polymer*, **1997**, 38, 4325-4335.
68. Ryan, T.G. and P.D. Calvert; *Polymer*, **1982**, 23, 877-883.
69. Blom, H.P., et al.; *Polymer*, **1998**, 39, 4011-4022.
70. Mishra, J.K., et al.; *Materials Letters*, **2004**, 58, 3481-3485.
71. Sugimoto, M., et al.; *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **2009**, 47, 955-965.