

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**NANOCOMPÓSITOS DE BORRACHAS
TERMOPLÁSTICAS DO TIPO POLI(ESTIRENO-*b*-
BUTADIENO- *b*-ESTIRENO) – SBS E SUA
APLICAÇÃO EM BLENDA POLIMÉRICAS**

Patrícia Alves da Silva

Tese de Doutorado

Porto Alegre, Outubro de 2013

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**NANOCOMPÓSITOS DE BORRACHAS
TERMOPLÁSTICAS DO TIPO POLI(ESTIRENO-*b*-
BUTADIENO- *b*-ESTIRENO) – SBS E SUA
APLICAÇÃO EM BLENDA POLIMÉRICAS**

Patrícia Alves da Silva

Tese realizada sob a orientação da Prof^a Dr^a Raquel Santos Mauler, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre

2013

O trabalho descrito na presente tese foi realizado no Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, no período compreendido entre maio de 2007 e setembro de 2013, sob orientação da Prof^a Dr^a Raquel Santos Mauler.

Comissão Examinadora:

Dra. Adriane Gomes Simanke

Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa

Dr. Johnny Ferraz Dias

Dra. Sônia Marli Bohrz Nachtigall

**Agradecimentos, primeiramente, a Deus
e dedicado ao amor da minha vida, Juliana.**

AGRADECIMENTOS

- À Prof^a. Dra. Raquel Santos Mauler pela orientação, amizade e oportunidade de aprofundar meus conhecimentos na área polimérica;
- Ao Prof. Dr. Ricardo Vinicius Bof de Oliveira pela contribuição nos artigos científicos e amizade demonstrada neste trabalho;
- À Prof^a Marly M. Jabobi, pelo fornecimento das borrachas epoxidadas e apoio à pesquisa;
- À Petroflex Indústria e Comércio S.A, pelos materiais fornecidos e apoio financeiro; gostaria de agradecer também ao Dr. Paulo L. de Andrade Coutinho pelo suporte à pesquisa;
- Aos professores da banca examinadora: Dra. Naira M. Balzaretto e Dr. Johnny Ferraz Dias pela contribuição e sugestões dadas neste trabalho; Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa pela presença e incentivo à pesquisa; Dra Adriane Simanke pela troca de experiências e apoio para finalização deste estudo e Dra. Sônia Marli Bohrz Nachtigall pelas sugestões de correção e amizade demonstrada no decorrer deste período.
- Ao meu irmão Fábio Siqueira Alves, que é meu companheiro de caminhada de vida e sempre esteve ao meu lado. Aos meus demais familiares e amigos que de alguma forma ajudaram na realização e conclusão deste trabalho.
- À amiga Simone Leal Rosa que é mais que uma amiga, é uma irmã de coração;
- A todos os colegas e aos amigos do laboratório K-212, principalmente aos colegas: Kelly Silva, Gustavo Petry e Vinicius Pistor que ajudaram nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão e microscopia de força atômica;
- Aos colegas do SENAI-CETEPO pela amizade, ajuda e companheirismo durante este período, principalmente à diretora Viviane H. Lovison.
- À Braskem pelo material fornecido (PP);

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSO

Resultados parciais deste trabalho foram apresentados nos seguintes eventos:

- 9º Congresso Brasileiro de Polímeros- CBPol, realizado em campina Grande – PB-Brasil 2007. Título do trabalho: Blendas de Polipropileno com Nanocompósitos de SBS.
- VII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais - SBPMat realizado em Guarujá, SP- Brasil 2008. Título do trabalho: Blends of polypropylene and PP-g-MA with nanocomposites of SBS.

TRABALHOS PUBLICADOS E EM PUBLICAÇÃO

Resultados parciais deste trabalho foram apresentados nas seguintes revistas:

- Silva P.A, Jacobi M.A.M, Santos K.S, Oliveira R.V.B, Barbosa R.V, Mauler R.S. Efeito do SBS Epoxidado como um Agente Compatibilizante para Obtenção de Nanocompósitos de SBS/Argila Cloisite 10 A. Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2013.
- Silva P.A, Pistor V., Gonçalves G.P., Santos K.S, Oliveira R.V.B, Mauler R.S. Influence of the epoxidation degree of polystyrene-polybutadiene-polystyrene (SBS) triblock copolymer on the compatibization with the organomodified nanocalay. Journal of Materials Science, 2013.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	v
TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSO	vi
TRABALHOS PUBLICADOS E EM PUBLICAÇÃO	vi
SUMÁRIO.....	vii
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xv
LISTA DE EQUAÇÕES	xvi
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xvii
RESUMO	xx
ABSTRACT	xxi
1.INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1Elastômeros Termoplásticos.....	4
3.1.1 Morfologia dos Elastômeros Termoplásticos	6
3.1.2 Características Gerais dos Elastômeros Termoplásticos	14
3.2 Nanocompósitos Poliméricos	15
3.2.1 Nanocompósitos com matriz de Elastômeros Termoplásticos	21
3.3 Agentes Compatibilizantes	22
3.4 Epoxidação de Borrachas	23
3.5 Aplicações do SBS e dos Nanocompósitos de SBS	25
3.6 Blendas Poliméricas de Polipropileno com Elastômeros	27
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	33

4.1 Polímeros, Reagentes e Solventes	33
4.2 – Formação do nanocompósito de SBS	34
4.2.1 – Obtenção de Nanocompósitos de SBS a partir da solução da SBS	34
4.2.2 – Obtenção das Blendas PP/Nanocompósitos de SBS _n (SBS _n 5 e SBS _n 30).....	35
4.3 – Caracterização	36
4.3.1 – Propriedades Mecânicas	36
4.3.2 – Difração de Raios-X	36
4.3.3 – Índice de Fluidez – MFI	36
4.3.4 – Propriedades Dinâmico-Mecânicas (DMA)	37
4.3.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	37
4.3.6 – Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET	37
4.3.7 – Microscopia de Força Atômica – MFA	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
5.1 Obtenção de nanocompósito de SBS em solução utilizando a SBS _{epox13,9mol%}	39
5.1.1. Difração de Raios-X (RX)	40
5.1.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão – (MET).....	41
5.1.3 Microscopia de Força Atômica – (MFA)	44
5.1.4 Propriedades Mecânicas	54
5.1.5 Análises dinâmicomecânicas (DMA).....	57
5.2 Obtenção de nanocompósito de SBS utilizando a SBS _{epox12,0mol%} e SBS _{epox6,0mol%} como compatibilizante – Efeito do grau de epoxidação.....	63
5.3 Obtenção de nanocompósito de SBS a partir da solução da SBS utilizando a borracha epoxidada como compatibilizante alterando a proporção de argila de 3% para 5%	64
5.4 Obtenção de Nanocompósito de SBS em solução utilizando a SBS _{epox6,0mol%} – Efeito da proporção MMT/SBS _{epox6mol%}	66
5.4.1 Difração de Raios-X (RX)	66
5.4.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão – (MET).....	67
5.4.3 Microscopia de Força Atômica – (MFA)	70
5.4.4 Propriedades Mecânicas	76
5.4.5 Análise dinâmicomecânica (DMA)	78
5.5 Comparação de propriedades entre os dois graus de epoxidação (13,9 mol% e 6,0 mol%)	83
5.5.1 Difração de Raios-X (RX).....	83
5.5.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão – (MET).....	84
5.5.3 Microscopia de Força Atômica- (MFA).....	86

5.5.4 Propriedades Mecânicas	91
5.5.5 Análises dinâmicomecânicas – (DMA).....	93
5.6 Blendas de PP/ Nanocompósitos de SBS (SBS _n) –(SBS _{n5} e SBS _{n30}) produzidos em escala industrial	98
5.6.1 Caracterização dos nanocompósitos SBS _{n5} e SBS _{n30}	98
5.6.2 Blendas de PP (MFI = 10g/10min) com SBS _{n5} e SBS _{n30}	100
5.6.3 Blendas de PP (MFI = 3,1 g/10min) com SBS _{n5} e SBS _{n30}	102
5.7 Comparação Morfológica entre as Blendas PP/ SBS _n – MFI=10 e 3,1g/10min....	103
6. CONCLUSÕES.....	108
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática dos domínios de poliestireno na estrutura do copolímero tribloco estireno-butadieno-estireno.....	7
Figura 2 - Morfologias exibidas por sistemas amorfos de duas fases.....	7
Figura 3 - Constituição do segmento elastomérico da SBS.....	9
Figura 4 -Elastômeros termoplásticos – preço €/kg vs. desempenho.....	10
Figura 5 – Obtenção da SBS por polimerização aniônica.....	12
Figura 6 – Razão de aspecto da MMT	16
Figura 7 - Estrutura 2:1 dos Filossilicatos	17
Figura 8: Modificação química da argila.....	17
Figura 9 - Esquema dos diferentes tipos de interação entre silicatos e polímeros: (a) fase separada: o microcompósito; (b) o nanocompósito intercalado e (c) nanocompósito esfoliado	18
Figura 10 (a-d): Orientação da argila dentro da matriz polimérica, (a) estrutura intercalada, dispersão não ordenada; (b) estrutura esfoliada, dispersão não ordenada; (c) estrutura intercalada, dispersão ordenada e (d) estrutura esfoliada, dispersão ordenada.....	19
Figura 11- Reação de epoxidação do copolímero em bloco estireno/butadieno.....	24
Figura 12- Tamanho ideal de partículas em função da densidade de emaranhados para alguns tipos de polímeros	30
Figura 13 - Preparação do nanocompósito de SBS a partir da suspensão de MMT em ciclohexano e mistura com solução de SBS.....	34
Figura 14 – Difratoograma de raios-x dos nanocompósitos de SBS/MMT 10 A. Grau de epoxidação 13,9 mol%	41
Figura 15 – Imagens de MET dos nanocompósitos de SBS/MMT/SBSepox 13,9mol% , em diferentes proporções (P) argila/compatibilizante : (A) e (B), P=0 ; (C) e (D) P=0,6 em diferentes aumentos, respectivamente, nos tamanhos de 500nm e 200nm;.....	42
Figura 16 – Imagens de MET dos nanocompósitos de SBS/MMT/SBSepox 13,9mol%, em diferentes proporções (P) argila/compatibilizante: (A) e (B) P=1,0 ; (C) e (D) P=2,0; (E) e (F) P=3,0 em diferentes aumentos, respectivamente, nos tamanhos de 500nm e 200nm;.....	43

Figura 17 – Imagens de MFA da amostra pura em fase (A) e amplitude (B) nos aumentos de 4 μ m e 8 μ m.....	45
Figura 18 – Amostra SBS pura em ampliação de 200nm. (A) Fase, (B) Amplitude e (C) 3D.....	46
Figura 19 – Curva dos valores medidos entre as lamelas de estireno da SBS pura.....	47
Figura 20 – Imagens de MFA da amostra (97/3/0) em fase (A) e amplitude (B) nos aumentos de: 2, 4 μ m e 8 μ m.....	48
Figura 21 - Amostra SBS/MMT em 200nm. (A) Fase, (B) Amplitude e (C) 3D.....	49
Figura 22 – Curva dos valores medidos dos blocos de estireno da amostra SBS/MMT.....	49
Figura 23 – Imagens de MFA da amostra (95/0/5) em fase (A) e amplitude (B) nos aumentos de: 4 μ m e 8 μ m. Grau de epoxidação: 13,9 mol%.....	50
Figura 24 – Imagens de MFA da amostra (92/3/5) em fase (A) e amplitude (B) nos aumentos de: 2, 4 μ m e 8 μ m. Grau de epoxidação: 13,9 mol%.....	51
Figura 25 – Imagens de MFA da amostra (99/0/1) em fase (A) e amplitude (B) nos aumentos de: 2, 4 μ m e 8 μ m. Grau de epoxidação: 13,9 mol%.....	52
Figura 26 – Imagens de MFA da amostra (96/3/1) em fase (A) e amplitude (B) nos aumentos de: 2, 4 μ m e 8 μ m. Grau de epoxidação: 13,9 mol%.....	53
Figura 27 – Curvas tensão-deformação para o SBS puro e SBS/SBSePOX13,9mol% em diferentes proporções de compatibilizante.....	56
Figura 28 – Curvas tensão-deformação para o SBS puro e seus nanocompósitos em diferentes proporções de argila/compatibilizante.....	57
Figura 29 – Curvas de módulo de armazenamento x temperatura para as misturas: SBS /SBSePOX13,9 mol%;.....	58
Figura 30 – Curvas de módulo de armazenamento x temperatura para as misturas: SBS/MMT/SBSePOX13,9 mol% ;.....	58
Figura 31 – Curvas de Tan delta x temperatura para as misturas: SBS/SBSePOX13,9 mol% e SBS/MMT/SBSePOX13,9 mol% - fase butadiênica;	61
Figura 32 – Curvas de Tan delta x temperatura para as misturas: SBS, SBS/SBSePOX13,9 mol%;.....	62
Figura 33 – Curvas de Tan delta x temperatura para as misturas: SBS, SBS/MMT/SBSePOX13,9mol%;.....	62

Figura 34 – Curva tensão-deformação das misturas SBS/MMT/ SBSepox com os dois diferentes graus de epoxidação, 6mol% e 12 mol%.....	64
Figura 35 - Curva tensão-deformação das misturas SBS/MMT/SBSepox com dois diferentes graus de epoxidação contendo 5% de argila.....	65
Figura 36 – Difração de raios-x dos nanocompósitos utilizando a SBSepox 6mol%.....	67
Figura 37 – Imagens de MET dos nanocompósitos sem compatibilizante (A) e (B), com proporção argila compatibilizante P=0,6 (C) e (D) e P=1,0 (E) e (F). Grau de epoxidação 6 mol%.....	68
Figura 38 – Imagens de MET para os nanocompósitos com proporção P=2,0 (A) e (B) e P=3,0 (C) e (D). Grau de epoxidação 6 mol%.	69
Figura 39 – Imagens de MFA para amostra SBS/MMT/SBSepox6mol% (95/0/5) para diferentes ampliações 4 e 8 nm. (A) fase e (B) amplitude.....	71
Figura 40 – Imagens de MFA para amostra SBS/MMT/SBSepox6mol% (92/3/5) para diferentes ampliações 4 e 8 nm. (A) fase e (B) amplitude.....	72
Figura 41 – Imagens de MFA para a amostra SBS/MMT/SBS epox6 mol% (A) Fase, (B) amplitude e (C) 3D.....	73
Figura 42 – Imagem da curva para cálculo da medida média entre as lamelas de estireno da SBS na amostra (97/3/5). Grau de epoxidação 6 mol%.....	73
Figura 43 – Imagens de MFA para amostra SBS/MMT/SBSepox6mol% (99/0/1) para diferentes ampliações, 4 e 8 nm. (A) fase e (B) amplitude.....	74
Figura 44 – Imagens de MFA para amostra SBS/MMT/SBSepox6mol% (96/3/1) para diferentes ampliações, 4 e 8 nm. (A) fase e (B) amplitude.....	75
Figura 45 – Curva tensão-deformação das amostras pura e SBSepox6mol% sem argila em diferentes proporções.....	77
Figura 46 – Curva tensão-deformação da amostra pura, amostra contendo 3% de argila sem compatibilizante e amostras com argila e compatibilizante em diferentes proporções. Grau 6 mol%.....	78
Figura 47 – Curvas de módulo de armazenamento x temperatura para as misturas SBS /SBSepox 6mol%.....	79
Figura 48 – Curvas de módulo de armazenamento x temperatura para as misturas SBS/MMT/SBSepox6mol%.....	80
Figura 49 – Curvas de Tan delta x temperatura para as misturas SBS /SBSepox6mol%.....	81

Figura 50 – Curvas de tan delta x temperatura para as misturas SBS/MMT /SBSEpox6mol%.....	81
Figura 51 – Curvas de tan delta x temperatura na fase butadiênica das amostras: SBS, SBS/MMT, SBS/SBSEpox6mol% e SBS/MMT/SBSEpox6mol%.....	82
Figura 52 – Difrátogramas da amostra SBS/MMT e nanocompósitos de SBS epox 13,9 mol% e SBS epox 6,0 mol%.....	84
Figura 53 – Imagens de MET para amostra sem compatibilizante e nanocompósitos de SBS nos graus de epoxidação 13,9 mol% e 6,0 mol%.....	85
Figura 54 – Imagens de MFA das amostras: SBS pura e SBS/MMT. Comparação entre os dois graus de epoxidação 13,9 mol% e 6,0 mol%.....	86
Figura 55 – Imagens de MFA das amostras: SBS/SBSEpox 13,9 mol% e 6mol% P=3,0.....	87
Figura 56 – Imagens de MFA das amostras: SBS/SBSEpox 13,9 mol% e 6mol% P=0,6.....	88
Figura 57 – Imagens de MFA das amostras: SBS/MMT/SBSEpox 13,9 mol% e 6mol% P=3,0.....	89
Figura 58 – Imagens de MFA das amostras: SBS/MMT/SBSEpox 13,9 mol% e 6mol% P=0,6.....	90
Figura 59 – Curvas tensão x deformação da amostra pura, SBS/SBSEpox contendo os dois diferentes graus de epoxidação 13,9 mol% e 6,0 mol%.....	92
Figura 60 – Curvas tensão x deformação da amostra pura, SBS/MMT, SBS/MMT/SBSEpox contendo os dois diferentes graus de epoxidação 13,9 mol% e 6,0 mol%.....	92
Figura 61 – Módulo de armazenamento x temperatura das amostras SBS, e SBS/SBSEpox, grau 13,9 mol% e 6,0 mol%.....	93
Figura 62 – Módulo de armazenamento x temperatura das amostras SBS, SBS/MMT e SBS/MMT/SBSEpox, grau 13,9 mol% e 6,0 mol%.....	94
Figura 63 – Curvas de Tan δ x temperatura das amostras SBS pura, SBS/SBSEpox, grau 13,9 mol% e 6,0 mol%.....	95
Figura 64 – Curvas de Tan δ x temperatura das amostras SBS, SBS/MMT e SBS/MMT/SBSEpox, grau 13,9 mol% e 6,0 mol%.....	95
Figura 65 – Curvas de tan delta x temperatura para as amostras: SBS, SBS/SBSEpox e SBS/MMT/SBSEpox para os graus de epoxidação 13,9 mol% e 6,0 mol%.....	96
Figura 66 - Raio-X dos nanocompósitos SBSn5, SBSn30 e da argila MMT	99

Figura 67 - TGA dos nanocompósitos de SBSn5, SBSn30 e da argila MMT 10 A.....	100
Figura 68 – MEV das blendas PP/SBS (90,10) para os dois tipos de PP utilizados – sem adição de argila.....	104
Figura 69 – MEV das blendas PP/SBSn5 (90,10) para os dois tipos de PP – sem compatibilizante.....	104
Figura 70 – MEV das blendas PP/SBSn30 (90,10) para os dois tipos de PP – sem compatibilizante.....	105
Figura 71 – O efeito do compatibilizante nas blendas PP/nano de SBS planta Petroflex proporção 1:1.....	105
Figura 72 – MEV das blendas PP/SBSn5 proporção 1:1 (a) sem compatibilizante e (b) com compatibilizante.....	106
Figura 73 – MEV das blendas PP/SBS concentrada proporção 1:1 (a) sem compatibilizante e (b) com compatibilizante.....	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação da propriedade de resistência à tensão do SBS e do polibutadieno	8
Tabela 2 – Principais grupos de elastômeros termoplásticos.....	10
Tabela 3 – Formulação dos nanocompósitos de SBS _{epox 13,9 mol%}	39
Tabela 4 – Propriedades mecânicas dos nanocompósitos de SBS _{epox 13,9 mol%} com diferentes proporções de argila/compatibilizante.....	55
Tabela 5 – Temperatura de transição vítrea (Tg) da SBS pura, SBS/SBS _{epox13,9mol%} e SBS/MMT/SBS _{epox13,9mol%} ;.....	59
Tabela 6 – Propriedades mecânicas dos nanocompósitos de SBS com diferentes graus de epoxidação, proporção 1:1; P=1,0.....	63
Tabela 7 – Propriedades mecânicas dos nanocompósitos de SBS contendo 5% de argila.....	65
Tabela 8 – Propriedades mecânicas dos nanocompósitos de SBS com diferentes proporções de argila/SBS _{epox6,0mol%}	76
Tabela 9 – Temperatura de transição vítrea (Tg) da SBS pura, SBS/SBS _{epox6mol%} e SBS/MMT/SBS _{epox6mol%} ;.....	82
Tabela 10 – Propriedades mecânicas dos nanocompósitos de SBS com diferentes proporções de argila/compatibilizante para amostras com compatibilizante contendo os dois diferentes graus de epoxidação 13,9 mol% e 6,0 mol%.....	91
Tabela 11 – Temperatura de transição vítrea (Tg) da SBS pura, SBS/SBS _{epox} e SBS/MMT/SBS _{epox} – Comparação entre os dois graus de eoxidação 6 e 13,9 mol%.....	97
Tabela 12 - Resultados das propriedades mecânicas dos nanocompósitos SBSn5 e SBSn30.....	98
Tabela 13 - Propriedades mecânicas das blendas PP ₁₀ / SBSn (80,20). MFI= 10g/10min.....	101
Tabela 14 – Propriedades mecânicas das blendas de PP ₁₀ com SBSn30 e PP-g-MA.....	101
Tabela 15 - Módulo de flexão e impacto das blendas PP ₃ / SBSn. MFI = 3,1g/10min.....	102
Tabela 16 - Blendas contendo 10% de SBS ou SBSn – 1:1 (argila/compatibilizante).....	103

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: Equação de energia livre de Gibbs.....	28
Equação 2: Condição termodinâmica para a miscibilidade e estabilidade de blendas poliméricas.....	29

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

BR – Borracha Butílica;

Cemento – Termo utilizado para descrever a borracha em solução usada no processo industrial;

CM – Câmara de mistura;

CPN – Nanocompósitos polímero argila;

CR – Borracha policloropreno;

DMA - Análise mecânico dinâmica (*Dynamic Mechanic Analysis*);

EDS – Energia dispersiva de raios-x (*energy dispersive spectroscopy*);

ENR – Borracha natural epoxidada;

EPDM – Borracha etileno propileno-dieno;

EVA – Copolímero de etileno-acetato de vinila;

HIPS – Poliestireno de alto impacto

HNBR – Borracha nitrílica hidrogenada;

IES- Imagem de Elétrons Secundários;

MET – Microscopia eletrônica de transmissão;

MEV – Microscopia eletrônica de varredura;

MFA – Microscopia de Força Atômica (*Atomic Force Microscopy*);

MFI – Índice de fluidez (*Melt Flow Index*);

MMT 10 A (MMT- $M_2B(HT)N^+$) – Montmorillonita modificada organicamente MMT 10 A ;

Mn – Peso molecular numérico médio;

MO – Microscópio Óptico;

NR – Borracha Natural;

NR⁴⁺-MM – Tipo de argila da marca Nanomer;

PLA – Polilactato;

PP – Polipropileno;

PP₃ – Polipropileno com fluidez 3g/10min;

PP₁₀ – Polipropileno com fluidez 10g/10min;

PP-g-MA – Polipropileno grafitizado com anidrido maleico;

PS – Poliestireno;

PU – Poliuretano;

RE – Rotor para elastômeros - CAM rotors FCR rheomix 600 ;

SEBS – Borracha estireno-etileno-butadieno-estireno;

SEBS-g-MA – Borracha etileno-butadieno-estireno grafitizada com anidrido maleico;

SB – dibloco copolímero, estireno e butadieno

SBR – Borracha estireno-butadieno;

SBS – Borracha termoplástica estireno-butadieno-estireno;

SBS_{n5} - é um composto de 95 % de borracha SBS e 5% de argila MMT 10 A;

SBS_{n30} - é uma mistura composta de 70% de SBS, 15% de argila MMT 10 A e 15% de argila Nanomer M de marca Nanocor

s-PB –Polibutadieno Sindiotático;

Tan δ – Tan delta; Razão adimensional entre energia perdida por ciclo (normalmente dissipada na forma de calor) pela energia máxima estocada por ciclo (e, portanto, totalmente recuperável) é dito amortecimento, atrito ou tangente de perda Tan δ .

Tg – Temperatura de transição vítrea;

Tm ou Tf - Temperatura de fusão;

TPE – Elastômero termoplástico;

TPV – Elastômero termoplástico vulcanizado;

TR – Borracha termoplástica (Thermoplastic rubber);

TR-1061 - É um copolímero linear, formado por blocos de estireno e de butadieno que apresenta uma estrutura (SBS) com um teor em estireno de 30% em peso;

WDS – espectroscopia de dispersão de comprimento de onda de raios-x (*wavelength dispersive spectroscopy*);

XRD – Difração de Raios-X - (*x ray diffraction*);

β -NA – Agente nucleante;

ΔG_m – Variação molar de energia livre de mistura;

ΔH_m - Variação molar de entalpia de mistura;

ΔS_m – Variação molar de entropia de mistura.

E' – Módulo de armazenamento;

E'' – Módulo de perda;

ε – Deformação;

λ – Comprimento de onda da radiação incidente;

θ – Ângulo de difração;

RESUMO

Neste trabalho foram obtidos nanocompósitos de SBS com montmorillonita modificada organicamente. Foi utilizada como compatibilizante a SBS epoxidada com dois diferentes percentuais de epoxidação, com o objetivo de melhorar suas propriedades mecânicas em relação à borracha pura.

Os nanocompósitos foram preparados em câmara de mistura. Muitos destes nanocompósitos apresentaram melhoria em suas propriedades com a adição da argila e SBS epoxidada. Os nanocompósitos que foram obtidos contendo SBS de menor grau de epoxidação apresentaram maiores valores de módulo secante, sem perder muito alongamento e tensão máxima. Para a maioria das misturas contendo argila e compatibilizante grau de epoxidação de 13,9 mol% e 6 mol% ocorreu ganho de módulo secante. Os nanocompósitos com grau de epoxidação mais elevado, para as diferentes proporções, apresentaram melhoria de suas propriedades com a adição da argila. A borracha epoxidada atuou como agente de compatibilização melhorando as propriedades dos nanocompósitos comparados com a borracha pura, ou seja, a adição da argila e o uso do agente de compatibilização aumenta a força de interação entre a argila e a matriz de borracha, destacando-se os resultados obtidos com a MMT 10 A e compatibilizante com menor grau de epoxidação. Esses efeitos são mostrados nas propriedades mecânicas, MET, MFA e análise de DMA.

Para finalizar o trabalho, foi avaliado o efeito de nanocompósitos de SBS obtidos em planta industrial em blendas de polipropileno para verificar sua influência como modificadores de impacto. As blendas com os nanocompósitos de SBS não apresentaram ganho de propriedades mecânicas porque, provavelmente, não tiveram uma boa dispersão da argila na formação do nanocompósito e também pelo uso do compatibilizante não apresentar uma boa compatibilidade entre as fases PP e nanocompósito de SBS. O PP-g-MA auxiliou no ganho de módulo de flexão e resistência ao impacto, porém seus resultados foram inferiores aos das blendas PP/SBS. O aumento no tamanho dos domínios de borracha com a presença do compatibilizante pareceu ser mais eficaz na absorção de impacto.

ABSTRACT

In this work nanocomposites with organically modified montmorillonite SBS were obtained. Epoxidized SBS was used as compatibilizer, with two different percentages of epoxidation, with the aim of improving their mechanical properties compared to the pure rubber.

The nanocomposites were prepared in the mixing chamber. Many of these nanocomposites showed improvement in their properties with the addition of clay and SBS epoxidized. The nanocomposites were obtained containing SBS with lower degree of epoxidation showed higher drying module, without lower losing in stretching and maximum tension. Most of the mixtures containing clay and epoxidized SBS caused a gain in the secant modulus. The epoxidized rubber acted as compatibilizer to improve the properties of the nanocomposites. The addition of clay and the use of compatibilizer increases the strength of the interaction between the clay and the rubber matrix. The results The use of MMT 10 and the compatibilizer with lower epoxidation degree presented the best results on the mechanical properties and DMA analysis. The morphology was observed by TEM and AMF.

To complete the work, the SBS nanocomposites obtained in industrial plant were used in blends of polypropylene to verify their influence as impact modifiers. It was used PP-g-MA as compatibilizer. The blends showed no gain in mechanical properties probably due to the poor dispersion of clay in the nanocomposite and the poor effect of the aompatibilizer between PP and nanocomposite phases of SBS. The use of PP-g-MA increased the flexural modulus and impact resistance, but their results were lower than those of the blends PP / SBS. The increase in the size of the rubber domains with the presence of compatibilizer proved more effective to aborb the impact.

1. INTRODUÇÃO

Elastômeros termoplásticos do tipo poli(estireno-b-butadieno-b-estireno) (SBS) são copolímeros que combinam as propriedades da borracha com a facilidade de processamento dos plásticos [1,2]. Esses materiais representam um marco importante na evolução do processamento de polímeros, uma vez que o produto final obtido exhibe todas as características dos elastômeros tais como tenacidade, elasticidade, além de uma ampla faixa de valores de dureza, sem a necessidade de utilização do método tradicional de vulcanização [3-5]. Permite o uso em embalagens onde se requer flexibilidade e resistência à quebra por choque mecânico (embalagens alimentícias refrigeradas) [6].

Os nanocompósitos constituem uma classe de materiais formados por híbridos de materiais orgânicos e inorgânicos, onde a fase inorgânica está dispersa em nível nanométrico em uma matriz polimérica [7]. Para ser considerada como uma nanocarga, pelo menos uma das dimensões da carga deve estar na escala nanométrica. As nanocargas mais utilizadas são: filossilicatos, nanotubos de carbono, sílica ou carbonato de cálcio. Os altos valores de área superficial e alta razão de aspecto são responsáveis pelas propriedades dos nanocompósitos.

Por ser polar, a montmorillonita não é compatível com a maioria dos polímeros pouco polares ou apolares e portanto ela deve ser modificada [8, 9]. Para tanto, são utilizados agentes compatibilizantes que se ligam à superfície da montmorillonita e vão interagir com a resina para formar um sistema compatível. Muito da tecnologia em nanocompósitos reside nessa compatibilização. Um tratamento usual é pela troca iônica onde cátions inorgânicos do silicato são substituídos por sais de amônio quartenário organofílico [10].

Apenas a mistura entre o polímero e a nanocarga não garante a formação de um material com propriedades desejadas. Uma das características importantes a ser considerada é a miscibilidade ou grau de interação entre os componentes [11,12]. Assim, o grau de interação entre os componentes do sistema determina direta ou indiretamente o comportamento do novo material desenvolvido.

Para aumentar a interação da matriz polimérica com as nanopartículas, utiliza-se agentes de compatibilização para melhor dispersão da carga [13].

Atualmente, existem vários trabalhos publicados utilizando diferentes matrizes em nanocompósitos [14-19] e muitos são de borracha [20, 21], entre eles: borracha natural (NR) [22-24], borracha de silicone [25], borracha estireno-butadieno, (SBR) [26], borracha butílica (BR) [27,28], borracha nitrílica hidrogenada (HNBR) [29], poliuretano (PU) [30], copolímero estireno-co-acrilonitrila (SAN) [31], e borracha estireno-butadieno-estireno (SBS) [10,32,33-35].

Nos artigos citados anteriormente, foi observado que os nanocompósitos apresentaram ganho de propriedades mecânicas, aumentando a resistência à tração, melhorando a estabilidade térmica, apresentando melhor propriedade de barreira e sendo utilizados como agente de reforçamento entre as fases. Os nanocompósitos também foram utilizados para aumento de tenacidade em blendas com polipropileno.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é avaliar o efeito da proporção argila/compatibilizante e a influência do grau de epoxidação nas propriedades finais dos nanocompósitos de SBS a partir da argila modificada. Além disso, utilizar o nanocompósito obtido como modificador de propriedades em matriz polimérica de polipropileno.

Para que estes objetivos sejam atingidos, foram definidos alguns objetivos específicos:

- Otimizar a proporção argila/compatibilizante utilizada na obtenção dos nanocompósitos de SBS através da avaliação das propriedades mecânicas e sua correlação com a morfologia;
- Avaliar o efeito do grau de epoxidação da borracha SBS como compatibilizante na obtenção dos nanocompósitos;
- Utilizar os nanocompósitos em blenda de polipropileno;
- Verificar a influência do PP-g-MA com compatibilizante nas blendas de PP/SBS.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS

Vários fatores contribuíram para a procura de alternativas para a síntese de elastômeros com boas propriedades elásticas [36-42]. Entre esses, o preço da borracha natural, que vinha em constante crescimento desde 1902, atingiu o seu custo mais elevado em 1910. Este fato foi suficiente para dar início na Alemanha à pesquisa na obtenção da borracha sintética visando a auto-suficiência nacional para a demanda comercial e tecnológica. Além disso, as barreiras comerciais em tempo de guerra induzem a necessidade de se obter substitutos para os produtos em falta. O início da II Guerra Mundial, que provocou a suspensão do fornecimento de borracha natural para os Estados Unidos devido à invasão das áreas produtoras (Malásia) pelo Japão, levou os americanos a se organizarem para a planificação de uma indústria de borracha sintética, que se expandiu até os dias de hoje [36].

Após a segunda guerra mundial, as borrachas naturais e sintéticas foram, em parte, substituídas pelas borrachas termoplásticas onde as exigências principais eram a flexibilidade e elasticidade elevada. Adicionalmente, o uso de borrachas termoplásticas foi acompanhado também por economia na produção [3].

Os primeiros elastômeros termoplásticos foram baseados na copolimerização em bloco de estireno e de butadieno e foram desenvolvidos pela empresa Shell Chemical em 1965. No início da década de 70 a Du Pont de Nemours introduziu no mercado os copolímeros de copoliéster em bloco. No final da década de 70 também foram introduzidos no mercado pela Uniroyal Chemical Company as olefinas termoplásticas (TO's) e as borrachas termoplásticas vulcanizadas (TPR's) pela Monsanto Chemical Company. Estes materiais são produzidos no chamado “processo de vulcanização dinâmica”, em que é obtido um sistema de mais de uma fase, sendo a fase de borracha dispersa finamente dividida numa fase contínua de poliolefina. Em 1985, a empresa *Du Pont de Nemours* introduziu os materiais que foram designados por borrachas processáveis por fusão (MPR's – Melt Processible Rubbers) material que é constituído por uma única fase. Na década de 80 surgiram os elastômeros termoplásticos com poliamida, materiais de elevado desempenho, comercializados com a marca Rilsan e desenvolvidos pela atual Arkema [43].

Os elastômeros termoplásticos constituem uma classe de materiais intermediários que apresentam as características elásticas dos elastômeros, a reversibilidade e a processabilidade dos materiais termoplásticos. Podem ser utilizados em aplicações onde haja flexibilidade e elasticidade a condições moderadas de deformação e temperatura [44].

A característica física mais importante dos elastômeros, que os diferencia dos outros materiais, é a sua capacidade de sofrer grandes deformações elásticas sob aplicação de forças relativamente baixas, isto é, podem alcançar elongações 5 a 10 vezes maiores que seu comprimento inicial, não sofrendo deformação permanente, e retornando espontaneamente a suas dimensões iniciais após remoção de força [1]. Para que um elastômero termoplástico alcance este desempenho, um sistema de duas fases deve ser gerado, composto por uma fração menor de um componente mais rígido, e uma fração maior de um componente mais elástico. A escolha de monômeros, o comprimento dos blocos e as frações mássicas de cada componente são fundamentais para a observação das propriedades acima citadas [45].

Os elastômeros termoplásticos (TPE) são copolímeros em bloco com estrutura geral A-B-A, onde A representa um bloco de polímero termoplástico e B um bloco de polímero elastomérico [45]. Nesses sistemas, os blocos do componente rígido associam-se formando microdomínios. O início do processamento térmico do polímero é possível a partir de uma temperatura acima da Tg desse componente [45].

Somente arranjos sequenciais que contém dois ou mais blocos rígidos na cadeia polimérica são capazes de exibir comportamento elastomérico e termoplástico, simultaneamente. Portanto, todos os elastômeros termoplásticos são baseados nos arranjos seqüenciais A-B-A ou (A-B)_n (em que “A” é o componente rígido e “B” é o componente elastomérico). Copolímeros em bloco do tipo A-B ou B-A-B não apresentam o comportamento característico dos elastômeros termoplásticos, porque somente um dos terminais da cadeia elastomérica está quimicamente ligado a um bloco de um componente mais rígido [45, 46].

Copolímeros triblocos do tipo S-B-S e S-I-S são exemplos de elastômeros termoplásticos, onde B representa poli(butadieno), I poli(isopreno) e S poliestireno .

Nesses copolímeros, os blocos de poliestireno, $T_g = 100^\circ \text{ C}$, são responsáveis pelo comportamento termoplástico do copolímero, e os blocos de poli(butadieno), $T_g = -90^\circ \text{ C}$, e poli(isopreno), $T_g = -70^\circ \text{ C}$, responsáveis pelo comportamento elastomérico [45].

3.1.1 Morfologia dos Elastômeros Termoplásticos

Na formação dos copolímeros, um sistema de duas fases deve ser gerado com uma fração maior do componente elastomérico, que constitui a fase contínua, e uma fração menor do componente mais rígido, dispersa na forma de microdomínios [42].

A melhor combinação entre propriedades elastoméricas e termoplásticas é alcançada quando o peso molecular situa-se na faixa entre $M_n = 10.000$ a 25.000 para os blocos de poliestireno, e entre $M_n = 30.000$ a 100.000 para os blocos de polidieno, com uma fração mássica de poliestireno em torno de 25 a 40% [45]. O limite inferior de peso molecular é devido, provavelmente, ao peso molecular mínimo requerido para assegurar a formação de microdomínios rígidos de poliestireno, enquanto que o limite superior, devido a uma limitação da viscosidade desses sistemas, que poderá dificultar a formação dos microdomínios [45].

Assim, um sistema de morfologia de microdomínios esféricos de poliestireno dispersos numa matriz básica de polidieno é gerado quando a fração mássica de poliestireno é de até 25%, como mostra a Figura 1. Os microdomínios vítreos imobilizam os finais das cadeias do polidieno, funcionando como pontos de junção múltipla [42,45, 46], formando um reticulado físico tridimensional reversível, que apresenta propriedades semelhantes as de uma borracha vulcanizada. Essas propriedades são dependentes do grau de perfeição atingido pela estrutura reticulada, de maneira que, a presença de impurezas, como homopolímeros, deve ser minimizada, para evitar a perda de detalhes tridimensionais [45, 46].

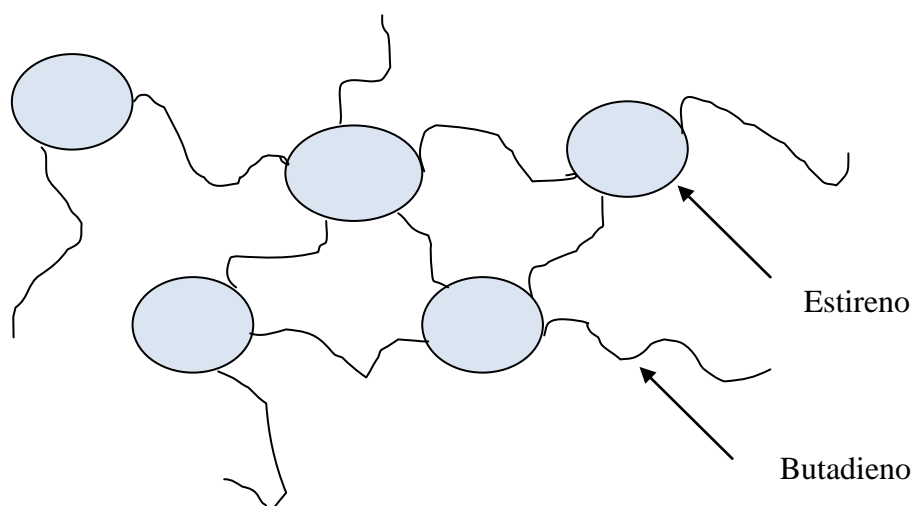


Figura 1 – Representação esquemática dos domínios de poliestireno na estrutura do copolímero tribloco estireno-butadieno-estireno

Um aumento na proporção de poliestireno no copolímero pode alterar significativamente a morfologia desses sistemas, que irá refletir numa mudança de suas propriedades físicas. Para frações mássicas acima de 25%, microdomínios na forma de cilindros são formados e, para frações entre 50 a 60%, o sistema passa a apresentar lamelas correspondentes a cada componente [42,45, 46] (Figura 2). Acima desses valores, ocorre a inversão das fases, sendo que, no caso extremo, microdomínios esféricos de polidieno estariam dispersos numa matriz de poliestireno. No caso de microdomínios cilíndricos foi verificada que a orientação é paralela ao substrato [47]



Figura 2 - Morfologias exibidas por sistemas amorfos de duas fases [42,45, 46]

A medida que aumenta a proporção de poliestireno no copolímero, ocorre uma diminuição progressiva das características elastoméricas, com redução acentuada na capacidade de deformação. O polímero vai ficando com características mais termoplásticas [45]. A matriz de PB garante o comportamento elastomérico do produto, como baixo módulo e excelentes propriedades à baixa temperatura. Estes materiais apresentam excelente resistência á água, aos ácidos e bases [48-50].

Na formação do copolímero, a morfologia desses sistemas é também grandemente afetada pela natureza do solvente e de suas interações com os segmentos poliméricos. O emprego de solventes seletivos na obtenção de filmes desses copolímeros pode induzir a ordem em que irão se formar as fases, determinando qual delas constituirá a fase contínua e a fase dispersa [42,45]. Isso produz uma grande variação na morfologia, principalmente em copolímeros onde ambos os segmentos podem formar fases contínuas. Também a velocidade de evaporação do solvente exerce influência na morfologia desses sistemas [46], durante a confecção de filmes. Velocidades baixas de evaporação permitem a formação de microdomínios esféricos, enquanto que em velocidades altas, ocorre a formação de lamelas ou ainda de estruturas completamente desordenadas [42,45], ou seja, em uma velocidade muito rápida não dá tempo para a formação dos domínios. A morfologia dos microdomínios dos copolímeros em bloco também depende das condições de processamento [42,45,47,51].

Os pequenos domínios de PS (300Å) não permitem difração da luz visível no polímero, que é transparente, e garantem a alta resistência à tensão do material se comparado com polibutadieno (Tabela 1).

Tabela 1 - Comparação da propriedade de resistência à tensão do SBS e do polibutadieno [48]

<i>Polímero</i>	<i>Resistência à tensão no ponto de ruptura (MPa)</i>
Polibutadieno	0,3 - 0,5
Polibutadieno vulcanizado (Enxofre)	3 - 5
Polibutadieno vulcanizado (Enxofre + carga)	15 - 20
SBS	30 - 35

Existem diversos tipos de elastômeros termoplásticos que são classificados de acordo com a composição. Podem ser reticulados, elastômeros termoplásticos vulcanizados (TPV) e não reticulados, elastômeros termoplásticos olefínicos (TPO) em base olefínica, co-poliésteres, copolímeros em bloco com poliuretanos e com poliamidas e borrachas termoplásticas estirênicas [44].

Blendas de elastômeros termoplásticos vulcanizados podem ser formados a partir de uma base olefínica e EPDM vulcanizado disperso nesta base, durante o processo de

mistura na presença da base polimérica fundida. As blendas de elastômeros termoplásticos vulcanizados de base olefínica são utilizados em peças automotivas, embalagens e cabos de utensílios domésticos. [52-54].

As borrachas termoplásticas estirênicas apresentam estrutura química em duas fases, com a fase estirênica dispersa na fase elastomérica. A fase elastomérica pode ser constituída de isopreno (SIS) ou butadieno (SBS). Em ambos os casos, o segmento elastomérico contém duplas ligações, as quais são reativas e limitam a estabilidade do produto frente á degradação por oxigênio, ozônio e radiação ultravioleta [53]. No caso da SBS, o segmento elastomérico pode ser constituído de duplas ligações *cis* e *trans* originadas na polimerização 1,4 do butadieno e de duplas vinílicas obtidas na polimerização 1,2, conforme mostra a Figura 3. Estudos sobre a reticulação do SBS através de radiação ultravioleta mostraram que no butadieno, as duplas ligações vinílicas são mais reativas do que as duplas *cis* e as *trans* frente à radiação [52,55].

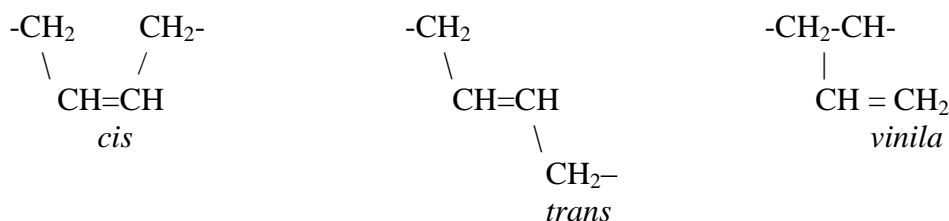


Figura 3 - Constituição do segmento elastomérico da SBS

A importância comercial dos elastômeros termoplásticos estirênicos tem crescido nos últimos anos. Estes materiais podem ser utilizados em combinação com diversos polímeros, com fibras inorgânicas e óleos minerais gerando uma grande variedade de compostos [52, 53, 56-57].

Atualmente existem 7 principais grupos de elastômeros termoplásticos. A Tabela 2 apresenta estes principais grupos [43]:

Tabela 2 – Principais grupos de elastômeros termoplásticos [43]

<i>Grupo</i>	<i>Fase Rígida</i>	<i>Fase Elástica</i>	<i>Exemplo</i>
Poliestirénicos	Poliestireno	Polibutadieno, poliisopreno ou polietileno butileno	SBS, SIS, SEBS
Poliiolefínicos	Polipropileno	EPM ou EPDM	TPE-O
Poliuretanos	Poliuretano	Poliésteres ou poliéteres	TPU
Poliésteres	Poliéster (Polietileno ou butileno tereftalato)	Poliéter	COPE
Poliamidas	Poliamida	Poliéter	PEBA
Vinilos	PVC	EVA ou TPE	EVA/VC TPE/PVC
Ligas Poliméricas (TPV)	Polipropileno	Borrachas vulcanizadas (NR, NBR, EPDM, CIIR)	PP NR TPV PP NBR TPV PP EDPM TPV PP CIIR TPV
	Amida ou Poliéster	Borracha de silicone vulcanizada	TPSiV

Uma análise do custo por kg de alguns elastômeros termoplásticos em função do seu nível de desempenho é mostrada na Figura 4.

O melhor desempenho é obtido com os elastômeros termoplásticos com matriz de poliéter-poliamida (PEBA), seguindo-se os elastômeros termoplásticos de poliuretano (TPU éter e TPU éster), os elastômeros termoplásticos com borracha vulcanizada (TPV's), os elastômeros termoplásticos poliestirénicos (SEBS e SBS), e finalmente os elastômeros termoplásticos poliolefínicos (TPO) [43].

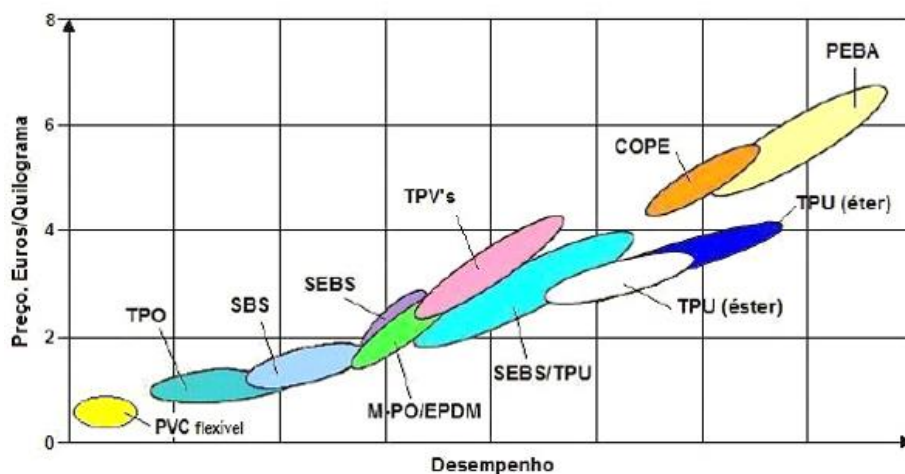


Figura 4 -Elastômeros termoplásticos – preço €/kg vs. desempenho [43]

Os elastômeros termoplásticos estirênicos apresentam um nível satisfatório de propriedades mecânicas, boa resistência à água e conservação de propriedades a baixa temperatura (-60°C), facilidade de pigmentação, processamento fácil e bom preço [44].

A característica termoplástica impõe limitações às temperaturas máximas de serviço, que se situam entre 60 e 65°C para o SBS e SIS, e um pouco acima disso para o SEBS (100°C), tem-se ainda para a SBS baixa resistência ao envelhecimento acelerado ao calor, ao ozônio e a óleos e solventes de hidrocarbonetos [44]. Já o SEBS se caracteriza por apresentar excelente resistência ao envelhecimento acelerado ao calor, ozônio e a ultra-violeta (UV) devido a característica saturada da cadeia macromolecular [44].

Já o SEBS se caracteriza por apresentar excelente resistência ao envelhecimento acelerado ao calor, ozônio e a ultra-violeta (UV) devido a característica saturada da cadeia macromolecular [44].

Os elastômeros termoplásticos SBS são considerados pela indústria como copolímeros em bloco de primeira geração e são obtidos por polimerização aniônica, como mostra a Figura 5. O PS é obtido por polimerização em solução, de estireno, iniciada por iniciadores do tipo alquil lítio (RLi) [1a], seguida da adição do monômero butadieno [1b] e a conversão em copolímero tribloco [1c]. A terminação da polimerização é feita pela adição de um álcool (ROH) [1d], ou de um agente de acoplamento (organo halogenado). O polímero formado pode possuir estrutura linear em bloco ou em estrela, dependendo do tipo de agente de acoplamento utilizado. O controle do peso molecular do polímero ou da relação entre os pesos moleculares dos blocos permite projetar materiais com propriedades aceitáveis ou necessárias para uma determinada aplicação do produto [42,48,49,53, 58].

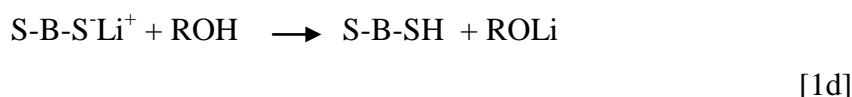
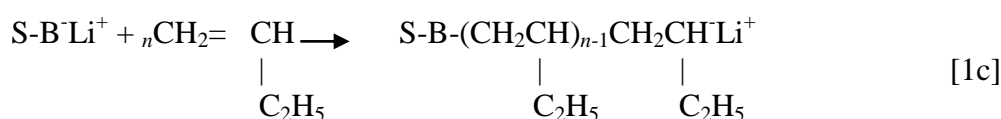
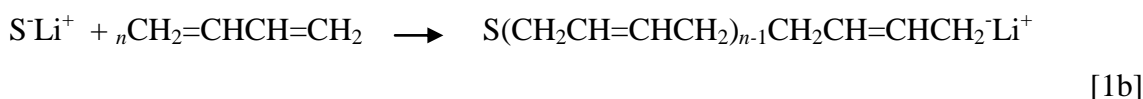
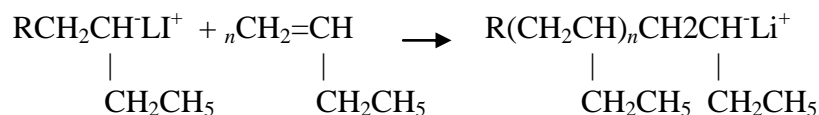


Figura 5 – Obtenção da SBS por polimerização aniônica [52]

A Coperflex TR-1061, uma borracha do tipo SBS, é um copolímero linear, formado por blocos de estireno e de butadieno que apresenta uma estrutura com um teor em estireno de 30% em peso. Esse copolímero possui um estabilizante que não afeta as características visuais do polímero. Este elastômero termoplástico é produzido por um processo de polimerização em solução com iniciador de butil-lítio. A cadeia polimérica possui a micro-estrutura diênica constituída por 40% de unidades “cis”, 50% de unidades “trans” e 10% de unidades vinílicas. O elastômero apresenta cor clara.

Uma das principais aplicações da SBS - Coperflex TR-1061 é ser utilizada como um modificador de plástico por apresentar suficiente compatibilidade e por permitir uma dispersão fina e uniforme, melhorando todos os requisitos para reforço de vários plásticos de engenharia tais como poliestireno, polietilenos e polipropilenos. É empregado também na formulação de adesivos e tintas devido à sua solubilidade em uma gama de solventes [6].

Copolímeros em bloco incompatíveis com polímeros permitem a construção de novas morfologias e arquiteturas moleculares que polímeros clássicos não podem

apresentar. Exemplos: copolímeros em bloco SB e SBS. A formação morfológica do copolímero em bloco é influenciada por diferentes fatores. Além de parâmetros como tipo de monômero, composição química e processamento, é importante saber se as amostras são preparadas a partir de massa fundida ou solução. No processamento a morfologia pode ser influenciada pela variação de temperatura, pressão, cisalhamento e tempo de processamento. Em solução é importante saber a escolha do solvente, pois é importante para a formação da estrutura e evaporação do mesmo. Copolímeros em bloco com mesma composição química podem apresentar diferentes morfologias em solventes diferentes e o uso de um solvente específico em copolímeros em bloco com diferentes composições pode resultar na mesma morfologia. Também deve ser levado em conta as condições de polimerização: temperatura, tipo e concentração do iniciador e características moleculares (como por exemplo, peso molecular, polidispersão). Os monômeros podem ser organizados em arquiteturas de dibloco, tribloco, multi-bloco, estrela ou enxerto em bloco, o que resulta em diferentes morfologias e propriedades mecânicas. Propriedades mecânicas como resistência a tração e impacto dependem da interface de sistemas heterogêneos, pois nesta região ocorre a mobilidade molecular e formação morfológica dos copolímeros em bloco. No trabalho de Huy e colaboradores [58] foi observada a influência da estrutura interfacial de alguns copolímeros em bloco tipo SBS na sua morfologia e comportamento de deformação mecânica. Neste estudo, foi apresentado que as propriedades mecânicas de sistemas poliméricos heterogêneos são regidos pela compatibilidade dos constituintes, composição, morfologia e estrutura interfacial. Neste contexto, três fatores principais desempenham um papel importante [58]:

- Propriedades mecânicas são dependentes do campo de tensão no plano da interface, estando em escala macroscópica;
- Os processos de deformação plástica dos polímeros em ambos lados da interface, em particular aquele constituinte mais macio, estão em escala microscópica;
- Estrutura molecular na interface, responsável pela transferência de tensão entre as fases estão em escala molecular;

O mesmo autor e seus colaboradores também avaliaram o comportamento da deformação mecânica de copolímeros em bloco tipo SBS de diferentes morfologias utilizando as técnicas de FTIR e MFA [51].

3.1.2 Características Gerais dos Elastômeros Termoplásticos

Os elastômeros termoplásticos são ditos “auto-reforçantes” e sua estrutura confere as seguintes características [44]:

- A coesão do material deve-se a fase termoplástica (fase rígida) e, portanto, a base de interações físicas e não de ligações químicas propriamente ditas. Toda elevação de temperatura diminui a coesão até sua total anulação no ponto de fusão ou na temperatura de transição vítrea da fase rígida. No decorrer do resfriamento reforçam-se as ligações físicas “termolábeis”.
- Apresentam duas temperaturas de transição vítrea, correspondentes respectivamente às duas fases (rígida e flexível), e também uma temperatura de fusão se a fase rígida for semicristalina.

O domínio de utilização desses materiais em serviço é, portanto, limitado pela:

- temperatura de transição vítrea e temperatura de fusão da fase rígida;
- temperatura de transição vítrea da fase flexível.

Quanto mais elevada for a T_g ou a T_f (T_m) da fase rígida, melhor será a sua resistência ao calor. Quanto mais baixa for a T_g da fase flexível, melhor será sua resistência ao frio.

Os fatores que contribuem para as propriedades dos TPES são:

- Tipos de polímeros utilizados;
- Massa molecular de cada uma das fases;
- Forças intermoleculares de cada fase e rigidez das cadeias das duas fases;
- Natureza da interface e sua aptidão em transferir à deformação de uma fase a outra (a interação e as propriedades na interface);
- Relação fase flexível (elastômero)/fase rígida (termoplástico);

- Morfologia da fase dispersa, ou seja, o tamanho das partículas da fase dispersa;
- Fase flexível (elastomérica) ser reticulada ou não reticulada;

3.2 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Nos últimos anos, tem sido difundido o emprego de cargas em escala nanométrica com o intuito de desenvolver novas técnicas para melhorar o desempenho mecânico dos materiais poliméricos [20]. Os nanocompósitos poliméricos são sistemas híbridos constituídos de partículas inorgânicas em escala nanométrica na matriz polimérica [59].

A montmorillonita (MMT), negro de fumo [28] e a sílica são alguns exemplos de materiais usados para reforçar elastômeros (borracha pura). O grafeno também foi utilizado para comparação com o negro de fumo [60] para posterior substituição do mesmo.

A montmorillonita é a argila mineral mais utilizada para a preparação dos nanocompósitos poliméricos [61]. Ela apresenta alta razão de aspecto, o que permite melhoria nas propriedades mecânicas da matriz polimérica utilizando menores quantidades de carga [7]. Essas melhorias normalmente são maiores do que as que se verificam em compósitos tradicionais. Nanocompósitos normalmente contêm de 2% a 10% de carga (base massa) com melhoria de propriedades igual ou superior ao observado em compósitos tradicionais contendo de 29% a 35% de carga [62].

Nanocompósitos poliméricos começaram a ser desenvolvidos nos anos 80 por laboratórios de pesquisa acadêmicos e de empresas. Em 1990, o Toyota central R&D Laboratories divulgou sua tecnologia de obtenção de nanocompósito a partir da poliamida 6 e da argila montmorillonita (4%), comprovando ganhos significativos nas propriedades mecânicas, nas de barreira e na resistência térmica em relação ao polímero puro [7,62,63].

As nanocargas podem apresentar-se de diferentes formas em relação às dimensões, comprimento, largura e espessura [59]:

Esférica: quando as três dimensões estão na ordem de nanômetros;

Fibrosa: quando largura e espessura estão na ordem de nanômetros;

Lamelares: quando somente uma das dimensões está na ordem manométrica (espessura).

A relação entre as dimensões da partícula (comprimento versus espessura) é denominada razão de aspecto, sendo que, quanto maior for esta relação, melhor seu efeito sobre a resina-base (Figura 6).

Outros fatores como concentração, forma de dispersão e a homogeneidade da distribuição da nanopartícula na matriz polimérica [64, 65] também são muito importantes para o ganho de propriedades.

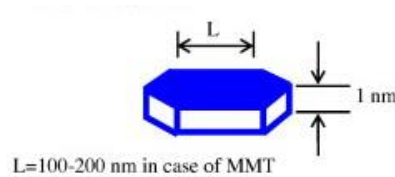


Figura 6 – Razão de aspecto da MMT [66]

A montmorillonita é uma argila originada de erosão de cinza vulcânica que apresenta estrutura em camadas. É um filossilicato do grupo estrutural dos 2:1 (Figura 7) de alumínio e magnésio com camadas de espessura na ordem de 1nm [22]. As principais razões que levaram à popularização de seu emprego em nanocompósitos são a sua origem natural, a elevada relação de aspecto e a boa capacidade de delaminação (separação das camadas de argila). Os principais fornecedores da montmorillonita são a Nanocor e a Rockwood Additives.

Na sua forma original, a montmorillonita apresenta resíduos de cristobalita, zeólita, biotita, quartzo, feldspato, zircônio e outros minerais normalmente encontrados em rochas vulcânicas. Logo, para utilização em nanocompósito, ela deve ser purificada [62]. A MMT em seu estado natural tem caráter hidrofílico [67].

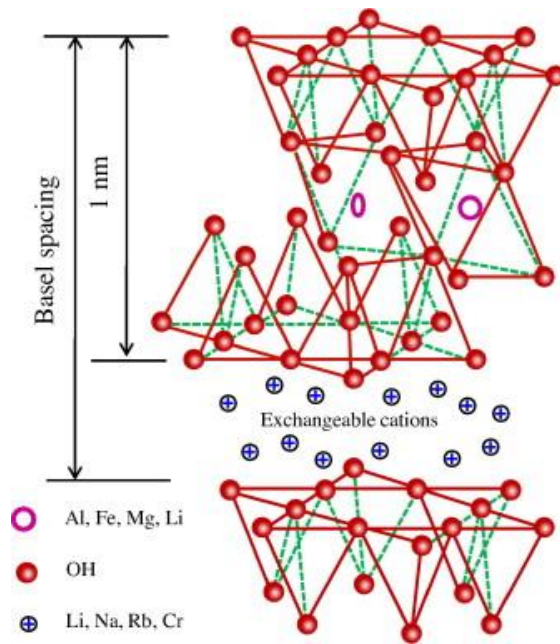


Figura 7- Estrutura 2:1 dos Filossilicatos [42, 66]

Por ser polar, a montmorilonita não é compatível com a maioria dos polímeros que são menos polares ou apolares, portanto ela tem sido modificada para torná-la mais organofílica [8, 9]. Para tanto, são utilizados sais orgânicos, usualmente sais de amônio quaternários organofílicos, que substituem os cátions inorgânicos entre as lamelas da MMT e vão facilitar a dispersão na matriz do polímero. Muito da tecnologia em nanocompósitos reside nessa dispersão [10]. A Figura 8 apresenta a modificação química da argila. Muitos trabalhos empregam a mistura de resina polimérica com argilas modificadas [68].

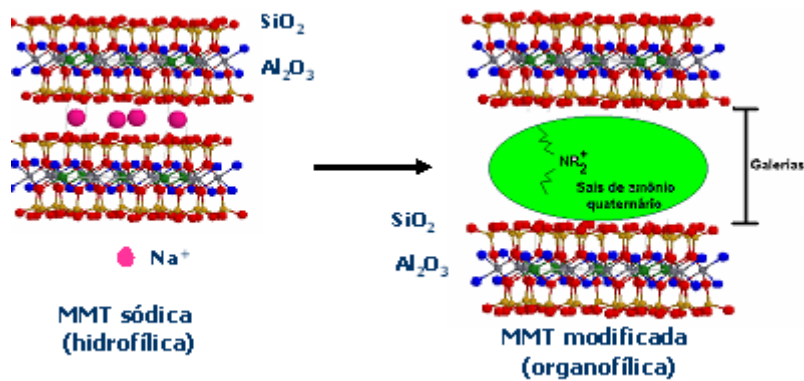


Figura 8: Modificação química da argila [69]

A distância interplanar nas argilas depende do tamanho do cátion utilizado. Quando se emprega um sal de amônio quaternário, o seu tamanho está relacionado ao tamanho dos grupos alquilas ligados a ele, e na maioria dos casos são utilizados um ou dois grupos graxos hidrogenados e não hidrogenados que possuem até 16 C's [70].

Na obtenção de nanocompósitos, como é mostrado na Figura 9, dependendo da natureza dos componentes usados, podem ser obtidos três principais tipos de morfologia: quando o polímero é incapaz de intercalar entre as folhas do silicato, o composto (9a) é obtido, cujas propriedades permanecem na mesma escala das dos tradicionais microcompósitos. Além desta família clássica dos compostos, dois tipos de nanocompósitos podem ser obtidos. A estrutura intercalada (9b) em que há uma inserção regular do polímero entre as camadas da argila e quando as camadas do silicato são dispersas completamente e uniformemente na matriz contínua do polímero é obtida a estrutura esfoliada ou delaminada (9c). Através da XRD (difração de raios-X) é possível identificar os tipos de estruturas. Em nanocompósitos intercalados, a estrutura multicamada repetitiva é preservada, permitindo determinar o espaçamento intercamadas. A intercalação do polímero aumenta o afastamento das camadas, conduzindo a um deslocamento do pico de difração para valores de ângulos menores. Quando a estrutura está esfoliada o pico não é mais visível nos difractogramas de XRD devido a um afastamento muito grande entre as camadas [64].

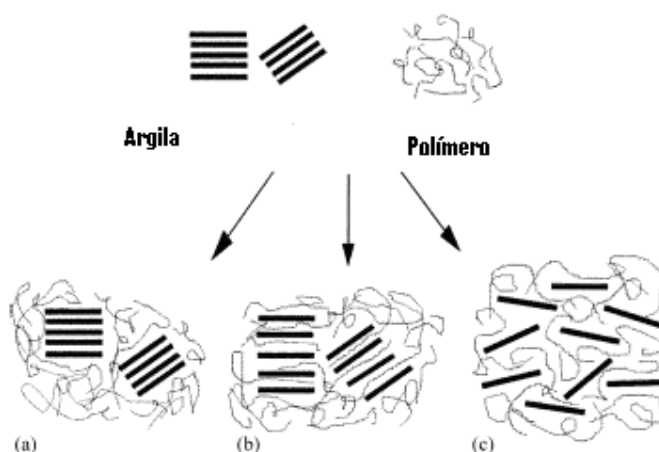


Figura 9 - Esquema dos diferentes tipos de interação entre silicatos e polímeros: (a) fase separada: o microcompósito; (b) o nanocompósito intercalado e (c) nanocompósito esfoliado [64].

A estrutura morfológica do nanocompósito, ou seja, sua dispersão na matriz polimérica influenciará nas propriedades finais do produto e isto dependerá da natureza do polímero utilizado, razão de aspecto da nanocarga, efeito do processamento, orientação das cargas bem como composição e quantidade da argila (1 – 6%) utilizada [71-72].

A argila pode ficar orientada ou não orientada dentro da matriz, e isto também influencia nas propriedades mecânicas do material (Figura 10).

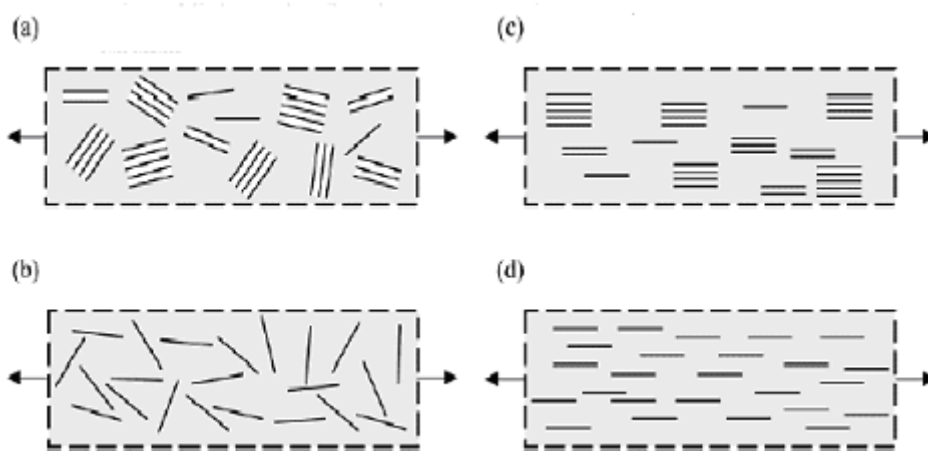


Figura 10 (a-d): Orientação da argila dentro da matriz polimérica, (a) estrutura intercalada, dispersão não ordenada; (b) estrutura esfoliada, dispersão não ordenada; (c) estrutura intercalada, dispersão ordenada e (d) estrutura esfoliada, dispersão ordenada [73]

Os nanocompósitos podem ser obtidos de três maneiras principais [64]:

I) Polimerização *in situ*: no qual as nanopartículas da argila são dispersas em um monômero e o polímero é formado entre as suas camadas, facilitando a dispersão da carga na matriz polimérica. A polimerização *in situ* pode ser de duas maneiras:

- a) Inchamento com monômero – polimerização dentro das galerias
- b) Suporte com catalisadores dentro das galerias da argila

II) Intercalação em solução: a argila é inchada em um solvente com o objetivo de aumentar a distância interplanar das camadas e é dispersa em uma solução do polímero, permitindo que as cadeias poliméricas difundam entre as camadas da argila. Ao evaporar o solvente, o nanocompósito é obtido com estrutura intercalada ou esfoliada.

III) Intercalação do fundido: onde a dispersão das camadas da argila é efetuada no polímero fundido em um misturador sem a presença de solvente (extrusora ou câmara de mistura)

As vantagens de formar nanocompósitos por intercalação no estado fundido são: a) é ambientalmente correta devido a não necessidade de uso de solventes orgânicos; b) minimiza custos devido a sua compatibilidade com os processos de transformação de termoplásticos utilizados pela indústria [74]

As principais pesquisas e aplicações comerciais de nanocompósitos concentram-se na área automobilística e de embalagem. No primeiro caso o enfoque é na melhoria de propriedades mecânicas, sem comprometimento do custo e permitindo a redução de peso do produto. Na área de embalagem, o principal motivo é a melhoria de propriedades de barreira a gases de filmes ou de embalagens rígidas [67,75]. Outra aplicação que merece destaque é a utilização de nanocompósitos para redução da carga estática, de interesse na área de embalagens para produtos inflamáveis [63].

A avaliação de nanocompósitos como retardante de chama foi preparado em policondensação *in situ*, com diferentes matrizes de PS e PU, na matriz de PS foi obtida morfologia esfoliada e no PU intercalada. Os nanocompósitos apresentaram luz colorida e excelente resistência a água [76]. Szustakiewics e colaboradores também avaliaram o efeito dos nanocompósitos, obtidos por extrusão, como antichama em matriz de PP [77], concluindo que a resistência à queima depende de uma adequada concentração de compatibilizante e da morfologia obtida: esfoliada ou intercalada.

Venkatesh e colaboradores utilizaram diferentes composições de montmorilonita para verificar sua influência nas propriedades viscoelásticas, em matriz de PP [78]. A análise dinâmica mecânica mostrou aumento de módulo de armazenamento, atribuída ao efeito de reforçamento dado pela presença da argila.

Dong mapeou através de modelos teóricos, “Halpin-Tsai” e simulação numérica a previsão de módulos elásticos dos nanocompósitos de PP [79]. Através dos modelos foi possível observar que a orientação da argila é de grande impacto no módulo elástico; a dispersão uniforme da argila é ponto fundamental tanto experimental quanto

numérico, pois aglomerados de argila favorecem a concentração de tensões gerando falhas.

3.2.1 Nanocompósitos com matriz de Elastômeros Termoplásticos

Nanocompósitos termoplásticos apresentam grandes vantagens em relação à resina-base, como, por exemplo, o aumento significativo do módulo, da resistência à tração e da temperatura de distorção térmica, sem aumentar muito a densidade do material, mantendo o brilho e a transparência. Outras propriedades já comprovadas de nanocompósitos são as de barreira a gases e ação como retardante de chamas [62,67].

Alguns exemplos de obtenção de compósitos de elastômeros termoplásticos com nanomateriais são citados na literatura [80,81]. Estes nanocompósitos apresentam propriedades mecânicas atrativas, como aumento da rigidez sem perda da tenacidade do material que dependem do grau de dispersão do nanomaterial na matriz polimérica [52].

Zhang e colaboradores [10] adicionaram argila durante a polimerização aniônica da SBS, e a esfoliação foi obtida com uma forte interação entre a argila e a SBS.

Liao e colaboradores [33] formaram o nanocompósito de SBS através da dispersão da argila e SBS em tolueno e após precipitaram em etanol onde foi obtido o nanocomposito intercalado com ganho de módulo de armazenamento, estabilidade térmica e alongação. Xu,H e colaboradores [34] preparam o nanocompósito por intercalação no estado fundido, onde também foi obtida a intercalação dentro das galerias da argila.

Atualmente, são realizados trabalhos com diferentes elastômeros [82] e nanoargilas. Como exemplo: a utilização da borracha policloropreno [83] e da borracha clorobutilada [84]; Outro desenvolvimento envolvendo argila em matrizes elastoméricas é a substituição da sílica por nanoargila em formulação de borracha natural por método de cilindro aberto [85]. Neste mesmo artigo, na revisão bibliográfica, foi comentado sobre a substituição de negro de fumo por nanoargilas em compostos de borracha natural onde com 10 phr de argila foram obtidos valores de propriedades mecânicas comparáveis com compostos contendo 40 phr de negro de fumo.

3.3 AGENTES COMPATIBILIZANTES

Misturar dois polímeros imiscíveis é um grande problema, pois os materiais resultantes da mistura são dificilmente processados, extrudados ou injetados além de apresentarem propriedades mecânicas inadequadas. Tais dificuldades aparecem porque não há adesão entre os polímeros já que a tensão superficial entre eles é muito alta [86]. Esse problema também acontece na formação de compósitos e nanocompósitos quando a matriz polimérica não apresenta uma interação adequada com a carga.

Uma das soluções mais empregadas para melhorar a interação entre dois polímeros imiscíveis ou a interação polímero/carga é a adição de um terceiro componente à mistura que permite a interação entre as duas fases, chamado de agente compatibilizante [86]. Os agentes compatibilizantes são macromoléculas que deverão atuar na região interfacial em misturas poliméricas heterogêneas ou compósitos. Usualmente, as cadeias do agente interfacial têm uma estrutura em bloco ou graftizada, com um bloco constituído por um dos componentes da blenda e um segundo bloco similar ou miscível com outro componente da mistura [11, 12, 87-89].

O efeito da tensão superficial para compatibilização de blendas foi avaliado por Li e colaboradores [90] onde é explicado que a adição de compatibilizante, quando localizado entre as fases imiscíveis reduz a tensão superficial e o tamanho das partículas.

Elastômeros termoplásticos (SBS e SEBS) podem ser utilizados como agentes compatibilizantes em blendas de polímeros imiscíveis, como por exemplo em blendas de poliestireno/polietileno [53,91-92]. Entretanto para este fim, muitas vezes é necessário que se faça a funcionalização do elastômero para melhorar sua interação com materiais polares, como os plásticos de engenharia ou mesmo cargas inorgânicas [55].

A borracha SBS também tem sido utilizada como agente compatibilizante em blendas de poliestireno de alto impacto (HIPS) e copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA) com resíduos de pneu de borracha, onde a SBS foi eficaz na melhoria das propriedades mecânicas. Contudo, o aumento de sua quantidade enfraqueceu o Efeito

Payne, que é a interação carga-carga [71] e levou ao decréscimo do módulo de armazenamento [93]

Lai e seus colaboradores avaliaram a influência do SEBS-g-MA e PP-g-MA nos nanocompósitos de SEBS/argila 20A [94]. O SEBS-g-MA obteve parcial esfoliação em comparação com PP-g-MA.

A utilização da nanocarga como agente compatibilizante entre as borrachas policloropreno (CR) e EDPM [95] foi estudada. Verificou-se que a argila ficou localizada na interface entre as duas fases, reduzindo a tensão superficial entre as fases e melhorando as propriedades mecânicas dos compostos. Ali e seus colaboradores também avaliaram o efeito de compatibilização das nanoargilas em blendas de borracha HNBR e NR [96].

Na utilização da borracha natural epoxidada como compatibilizante entre a borracha natural e argila, Arroyo e seus colaboradores verificaram que a argila ficou localizada entre as interfaces, reduzindo a tensão superficial e como consequência levou a redução do tamanho de partícula [17].

3.4 EPOXIDAÇÃO DE BORRACHAS

A epoxidação da borracha natural (ENR) foi realizada a mais de 50 anos (Bloomfield & Farmer), mas somente por volta de 1980 que o interesse se transformou mais do que acadêmico. Em consequência do trabalho iniciado pela associação de pesquisa do produtor de borracha Malaysian, a produção comercial de até 1500 toneladas por ano (tpa) de ENR foi anunciada por Guthrie em 1987, que introduziu o material no mercado com o nome de Dynaprene. O material é de interesse porque apresenta boa resistência ao óleo e baixa permeabilidade do ar. A epoxidação da borracha natural resulta em um aumento sistemático na sua polaridade [3, 42].

A SBS não é um polímero polar, mas às vezes é necessário aumentar sua polaridade para obtenção de um material com características diferenciadas. Entre estas melhorias, estão a resistência a óleos e solventes, redução da permeabilidade a gases e

melhor adesão à cerâmica, metais e têxteis [97,98]. No entanto a técnica de polimerização aniônica até hoje utilizada não é apropriada para inserção de comonômeros polares durante a polimerização [99].

Epoxidação é a formação de um éter ciclístico de três membros através da reação de perácidos com olefinas [100]. A epoxidação de elastômeros diênicos pode ser obtida pela ação de peróxidos na presença de catalisadores ou de perácidos. O grau de epoxidação dependerá do agente de epoxidação, temperatura, concentração do agente de epoxidação e do solvente [101].

A Figura 11 apresenta o esquema de reação de epoxidação do copolímero em bloco estireno/butadieno com perácido gerado “in situ”. O bloco de polibutadieno sofre modificação química resultando em unidades epoxídicas.

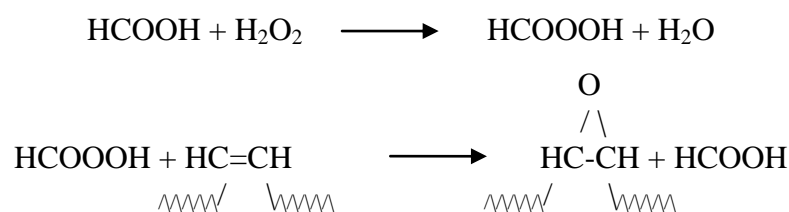


Figura 11 - Reação de epoxidação do copolímero em bloco estireno/butadieno [101]

A primeira etapa, a formação do perácido pela reação de H_2O_2 com o ácido é lenta e endotérmica; a segunda etapa a epoxidação é rápida e exotérmica [101]

A borracha epoxidada já foi utilizada para a compatibilização de borracha natural com polipropileno, no trabalho realizado por Nakason e colaboradores [98]. A borracha natural epoxidada também foi utilizada em matriz de PLA para aumentar a alongação e resistência ao impacto [102].

O efeito da epoxidação na morfologia e propriedades mecânicas no componente dieno do copolímero em bloco SBS foi estudado por Pandit e seus colaboradores [99]. Neste artigo, foi verificado que o bloco elastomérico do copolímero é drasticamente alterado pela inserção de grupos epoxídicos no butadieno. O aumento no grau de epoxidação influencia a termodinâmica da compatibilidade. Foi visto também, a

indicação da degradação do peso molecular dos polímeros devido à cisão das cadeias e formação de cadeias laterais e ramos de ligação cruzada que dificultam a mobilidade molecular atrasando o equilíbrio termodinâmico afetando a morfologia. Estas sugestões dos autores devem ainda ser provadas por testes complementares. Com o aumento do grau de epoxidação foi observado aumento de dureza.

3.5 APLICAÇÕES DO SBS E DOS NANOCOMPÓSITOS DE SBS

As nanopartículas inorgânicas podem ser sintetizadas com diferentes materiais através de métodos químicos e físicos, com partículas que se diferem pela sua composição, estrutura, tamanho e propriedades químicas e físicas. Estas nanocargas possuem as mais diferentes aplicações, como por exemplo: dispersão de superfície modificada, em solventes orgânicos, aplicações fotocatalíticas e antibacteriana, aplicações biomédicas e remoção de íons de metais pesados [13].

Os nanocompósitos modificados organicamente apresentam aumento de propriedades mecânicas, ópticas e térmicas. Exemplos de algumas empresas que utilizaram nanoargilas para obtenção de novos produtos: Toyota com Nylon 6, Bayer AG também com Nylon 6 em barreira a filmes, Clariant com embalagens de PP/argila e GM Astra Safari e Vans com poliimida/argila [13].

Entre as principais aplicações da borracha SBS estão a utilização em selantes, adesivos (*hot melt*), revestimentos e modificação de asfalto melhorando a performance na pavimentação e lâminas de impermeabilização [57]. Também é utilizada na área calçadista como solados, amortecedores, contrafortes, tacão ou outras peças deste segmento [103]. Entre as vantagens da utilização da SBS, destacam-se: a facilidade de processamento, o baixo custo de processo, excelente flexibilidade inclusive à baixas temperaturas, boa elasticidade, ótima aderência e reciclabilidade [104].

O “toque borrachoso” proporcionado por estes elastômeros termoplásticos, além do fato de serem antialérgicos, permitem a utilização em artefatos que tenham contato com o ser humano, como brinquedos, cabos de ferramentas, dispositivos de equipamentos médicos como êmbolos de seringas [44].

Substituição total ou parcial de artefatos de borracha ou plástico convencionais para o interior de automóveis [44].

Os tipos mais resistentes a ozônio e a UV são indicados para a fabricação de artefatos para exposição em “outdoor”, tais como frisos da indústria automotiva e perfis de vedação. São empregados também para melhorar a resistência ao impacto dos termoplásticos rígidos e para melhorar a compatibilidade entre polímeros [44].

Em elastômeros, com no máximo 5% de quantidade de material, a MMT poderia melhorar as propriedades de barreira, permeação a gases, abrasão, resistência ao rasgo, entre outras propriedades, permitindo que possa ser utilizada em aplicações em que estas propriedades sejam importantes. Outra possível aplicação é sua utilização como retardante de chamas. Na área de embalagens, poderia ser utilizado nas embalagens de SBS buscando maior propriedade de barreira.

Outra possível aplicação é a utilização da SBS linear para modificação em asfaltos [105] e a influência dos modificadores orgânicos utilizados nos nanocompósitos para esta aplicação [105].

Uma série limitação de muitos materiais plásticos, especialmente os chamados vítreos, é a baixa resistência ao impacto, notadamente em temperaturas abaixo da ambiente. Para melhorar a tenacidade de polímeros pode-se adicionar plastificantes, mas este procedimento altera significamente outras propriedades do material (como o módulo elástico e a temperatura máxima de uso) e está limitado a uns poucos polímeros comerciais (como o PVC). Uma segunda possibilidade é a realização de copolimerização com monômeros que gere polímeros mais flexíveis, diminuindo a temperatura de transição vítrea do material. Uma terceira opção é a utilização de modificadores de impacto, que pode ser através de adição de partículas de borracha através de mistura mecânica ou através de polimerização do polímero vítreo na presença do componente elastomérico, obtendo-se um copolímero do tipo enxertado (*grafting*). Neste tipo de reação, o grau de enxertia é normalmente baixo [107].

As borrachas quando possuem baixa miscibilidade com o polímero podem fazer o papel de um modificador de impacto [107]. O comportamento mecânico do polímero

tenacificado por borracha está intimamente relacionado com a sua morfologia. Aspectos como tamanho de partícula, concentração (normalmente de 5-15% em peso) e grau de adesão são importantes.

As condições essenciais para se obter uma mistura com alta resistência ao impacto são: temperatura vítrea do componente elastomérico deve ser abaixo da temperatura ambiente; a borracha deve formar uma segunda fase, dispersa na matriz vítrea e deve haver boa adesão entre as fases. No caso de polímeros enxertados a adesão é conferida pela fase *graft*, que migra para a interface entre a fase vítrea e a borrachosa, servindo de agente de compatibilização. Caso não exista boa adesão entre os componentes da blenda mecânica, pode-se adicionar agentes externos de compatibilização que normalmente são copolímeros com boa afinidade com ambas as fases. É importante que não haja miscibilidade total entre o polímero e o modificador, o que impediria formação de partículas de borracha e inviabilizaria os mecanismos de tenacificação proveniente deste tipo de morfologia [107].

O polipropileno pela sua versatilidade tem sido um dos materiais mais utilizados em embalagens e peças automotivas, porém é um material pouco tenaz com baixa resistência ao impacto [108]. Em trabalho anterior [109], foi utilizado nanocompósitos de SBS como modificador de impacto em matriz de polipropileno e o resultado foi muito satisfatório. Este resultado sugere que este material pode ser útil na obtenção de peças automotivas com maior tenacidade.

3.6 BLENDA POLIMÉRICAS DE POLIPROPILENO COM ELASTÔMEROS

Blendas poliméricas representam as misturas físicas de dois ou mais polímeros, de forma que entre as cadeias moleculares dos diferentes polímeros só exista interação intermolecular secundária, ou que não haja qualquer reação química tradicional entre as cadeias moleculares dos polímeros diferentes; muitas blendas poliméricas são utilizadas como plástico de engenharia, com aplicações industriais importantes [86].

As blendas poliméricas podem ser obtidas de duas formas:

- 1) em misturador ou numa extrusora, onde a temperatura de trabalho é suficientemente alta para fundir ou amolecer os componentes poliméricos e não causa degradação dos mesmos;
- 2) ou dissolvendo os polímeros num bom solvente comum aos mesmos e deixando o solvente evaporar posteriormente.

Misturas de polímeros são sistemas poliméricos originários da mistura física (principalmente) de dois ou mais polímeros e/ ou copolímeros, sem que haja um elevado grau de reações químicas entre eles. Para ser considerada uma mistura, os compostos devem ter concentração acima de 2% em massa do segundo componente [11,110-111].

Apenas a mistura entre os dois polímeros não garante a formação de um material com propriedades desejadas. Uma das características importantes a ser considerada em uma mistura polimérica é a miscibilidade ou grau de interação entre seus componentes, que corresponde ao nível de mistura molecular entre os polímeros ou fases constituintes do sistema [11,111]. A miscibilidade ou o grau de interação entre as possíveis fases presentes no sistema determina direta ou indiretamente o comportamento do novo material desenvolvido.

As misturas poliméricas são miscíveis quando os segmentos moleculares dos componentes poliméricos se misturam intimamente sem que haja qualquer segregação entre as moléculas, ou seja, são homogêneas em escala molecular. No caso de blendas imiscíveis há formação de mais de uma fase, onde nenhuma molécula de uma fase se encontra intimamente ligada à fase vizinha [42,110-111].

Termodinamicamente, o comportamento de equilíbrio de fases em misturas é controlado pela variação da energia livre de mistura, através da equação de energia livre de Gibbs:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

Onde ΔG_m é a variação molar de energia livre de mistura, ΔH_m é a variação molar de entalpia de mistura, T é a temperatura absoluta e ΔS_m é a variação molar de entropia de mistura.

Analisando a equação de energia livre de mistura, é possível obter três situações diferentes para sistemas poliméricos:

- a) se $\Delta G_m > 0$, o sistema será imiscível, havendo duas ou mais fases presentes;
- b) se $\Delta G_m = 0$, o sistema estará em equilíbrio dinâmico;
- c) se $\Delta G_m < 0$, o sistema será miscível constituído por uma única fase.

Para que o sistema seja miscível e estável, além de $\Delta G_m < 0$, deve satisfazer a relação:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_i^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (2)$$

Onde ϕ_i é a fração volumétrica de cada componente i. Esta relação assegura a estabilidade contra a separação de fases. A energia livre de mistura é dependente da temperatura e da composição [110].

O grau de miscibilidade entre as fases pode ser avaliado indiretamente por determinação da temperatura de transição vítrea. Fases completamente imiscíveis apresentam duas Tg's com valores iguais às Tg's dos componentes isolados. Sistemas completamente miscíveis apresentam uma só Tg, a qual é proporcional à fração dos componentes na mistura. No caso de misturas parcialmente miscíveis, observam-se duas transições vítreas, mas com posições deslocadas: a Tg da fase vítrea diminui enquanto a Tg da fase borrachosa aumenta [107].

Miscibilidade implica na formação de uma fase única, com dispersão molecular. Compatibilidade é quando as propriedades desejadas são alcançadas. Sistemas imiscíveis, portanto, podem ser compatíveis.

Para a tenacificação dos polímeros é condição essencial possuir a presença de partículas dispersas e boa adesão entre as fases. Além disso, o tamanho das partículas de borracha também é um fator importante. Com a diminuição no tamanho das partículas

tem-se uma melhor distribuição de tensões e, como consequência, um aumento na área superficial das fissuras, representando um aspecto positivo na tenacificação. Por outro lado, partículas menores significam uma menor distância entre as microfibrilações, o que pode levar à formação de trincas com mais facilidade. Existe, portanto, um tamanho de partícula ideal para se obter um máximo efeito de tenacificação pelo mecanismo de microfibrilamento, situando-se geralmente na faixa de 0,1-1 μm (Figura 12). O tamanho de partículas de borracha obtido depende das condições de mistura e da adesão interfacial entre os componentes. A presença de agentes de compatibilização, portanto, reduz o tamanho das partículas do modificador [107].

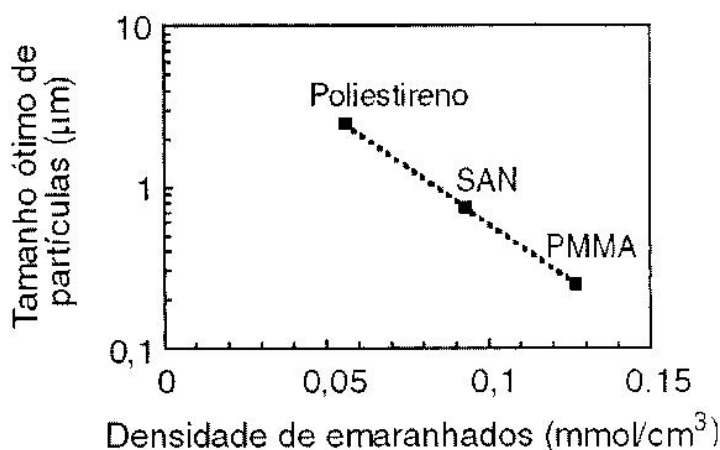


Figura 12- Tamanho ideal de partículas em função da densidade de emaranhados para alguns tipos de polímeros (Walker & Collyer, 1994). A ductilidade da matriz aumenta com o aumento da densidade de emaranhados [107].

Sistemas imiscíveis quando propriamente compatibilizados podem ser uma alternativa para ganho de propriedades mecânicas. Em polímeros semicristalinos, a resistência ao impacto, pode ser melhorada pela incorporação de uma fase elastomérica (na forma de blenda ou copolimerização) ou pela adição de uma carga reforçante, como as fibras, na matriz polimérica [111-113].

Os critérios mais importantes para selecionar o modificador de impacto do polipropileno são: compatibilidade, estabilidade térmica e processabilidade. Borrachas em forma de grânulos ou flocos são mais fáceis de incorporar quando pré-misturadas ao PP ou quando incorporadas diretamente na moldagem. Um aspecto importante, que é também comum a todos os polímeros modificados com borrachas, é a maior suscetibilidade à degradação térmica ou fotooxidativa [107].

Ma e colaboradores [114] estudaram em termoplásticos vulcanizados (TPV), a adição de um agente nucleante (β -NA) em matrix de PP isotático com EPDM para ganhar resistência ao impacto.

Ichazo e colaboradores avaliaram as propriedades mecânicas e reológicas da blenda de PP e SBS através da vulcanização dinâmica e estática [115], onde observaram que a incorporação do elastômero causou aumento da viscosidade e tenacidade da blenda e o tipo de vulcanização também afetou o comportamento mecânico e reológico da blenda. A cura com peróxido resultou em materiais com alta tenacidade e pequena alongação e a vulcanização dinâmica com enxofre resultou em blendas com alta tenacidade podendo ser processadas pelo método convencional.

Gonzalez et al. obtiveram blendas de PP/SBS vulcanizadas por irradiação gama [116] e as misturas apresentaram decréscimo do módulo de Young, com aumento de alongação. Este artigo mostrou que é possível fazer a vulcanização sem a necessidade de aditivos tóxicos, podendo ser aplicados em embalagens para alimentos.

Nas blendas de PP e EPR-g-Ma a adição de 5% de argila (NR_4^+ -MM) impôs uma barreira física para a coalescência, reduzindo a mobilidade e diminuindo o tamanho de partícula [117]. Em blendas de EPR/PP também ocorreu redução de tamanho de partícula, ou seja, redução da tensão superficial, ocasionando forte adesão entre a borracha e a matriz que é extremamente importante para a resistência ao impacto [118].

Outras matrizes poliméricas também foram utilizadas, Sánchez e colaboradores avaliaram a morfologia e as propriedades termomecânicas das blendas de PS/SBS e SBS/Polibutadieno Síndiotático (s-PB) [119] mostrando que a blenda com homopolímero de PS apresentou pequenos domínios e com pobre adesão entre as fases enquanto que com Polibutadieno Síndiotático ocorreu aumento de módulo no estado vítreo.

A compatibilização de blendas imiscíveis de polipropileno e poliestireno, utilizando argila como compatibilizante foi avaliada por Wang e colaboradores, onde foi verificado que a adição de argila reduz o tamanho de partícula do PS devido ao aumento da viscosidade pela intercalação das moléculas do PS nas galerias da argila retardando a

coalescência da dispersão das partículas de PS. Outro fator seria a compatibilidade do PP e PS dentro das galerias da argila. O autor e colaboradores afirmam que o desenvolvimento da morfologia de blendas de polímeros imiscíveis incluem alguns passos: (1) formação de folhas de menor fase, (2) formação da entrada da MMT nas folhas, (3) quebra do ordenamento das argilas, formando gotículas e (4) coalescência das gotículas [120].

O desenvolvimento de blendas poliméricas é comercialmente atrativo, pois raramente um único polímero reúne todas as propriedades necessárias para a aplicação final da maioria dos produtos. Muitas vezes o tempo e os recursos necessários para o desenvolvimento de uma blenda são menores do que os necessários para o desenvolvimento de um novo polímero com propriedades semelhantes às da blenda [86].

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 POLÍMEROS, REAGENTES E SOLVENTES

Os polímeros, reagentes e solventes utilizados neste trabalho são os seguintes:

- SBS - Borracha termoplástica do tipo SBS fornecida pela Petroflex com 30% g/g de estireno.
- Argila montimorilonita organicamente modificada (MMT-M₂B(HT)N⁺): comercializada pela Southern Clay Products Co. sob o nome Cloisite® 10A, com d₀₀₁ = 1,96 nm (informado pelo fornecedor). É uma montimorilonita natural modificada com sal de amônio quaternário (2MBHT) com concentração de 125 meq/100g argila, onde MMT=montimorillonita, M=metil, B=benzil e HT=(grupamento graxo hidrogenado).
- SBS epoxidadas* – graus de epoxidação de 6,0 mol %, 12 mol % e 13,9 mol %;
* as borrachas epoxidadas foram fornecidas pelo laboratório K-206 do Instituto de Química dessa Universidade.
- Ciclohexano: procedência Nuclear, grau de pureza PA.
- Antioxidante Irganox B-215: procedência Ciba
- Polipropileno com diferentes grades, fornecidos pela Braskem: PP H 301 com MFI = 10g/10min e PP H 503 com MFI = 3,0 g/10min
- Nanocompósitos obtidos na planta da indústria da Petroflex, onde **SBSn5** é um composto de 95 % de borracha SBS e 5% de argila MMT 10 A. SBS concentrada, **SBSn30** que foi uma mistura composta de 70% de SBS, 15% de argila MMT 10 A e 15% de argila Nanomer M de marca Nanocor; Como referência foi utilizada a SBS pura, sem a adição de nanocargas;
- Polipropileno enxertado com Anidrido Maleico (PP-g-MA) - Polybond 3002 da Crompton com 0,2% de Anidrido Maleico, MFI = 7,0g/10min
- Resina Araldite Durcupan ACM, marca Fluka, para fazer os cortes para a microscopia de transmissão eletrônica.

4.2 – FORMAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO DE SBS

4.2.1 – Obtenção de Nanocompósitos de SBS a partir da solução da SBS

Uma suspensão contendo 3% em peso de MMT em 20ml de ciclohexano (preparada 24 horas antes da adição na SBS) foi acrescentada na solução de borracha em ciclohexano contendo 19% de teor de sólidos. Os ingredientes foram misturados por um agitador mecânico com velocidade elevada durante 1 hora a temperatura ambiente. A mistura foi colocada em um vasilhame aberto para permitir a evaporação do solvente na capela. As amostras foram cortadas em pedacinhos pequenos. Depois foi colocada numa estufa à vácuo (Napco modelo 5830) por 4 horas a 40°C. Após foram processadas na câmara de mistura (CM), Haake Polylab, com temperatura de 120°C a rotação 60 rpm, rotor de elastômeros (RE). A Figura 13 apresenta a preparação de nanocompósitos de SBS a partir da SBS em solução.

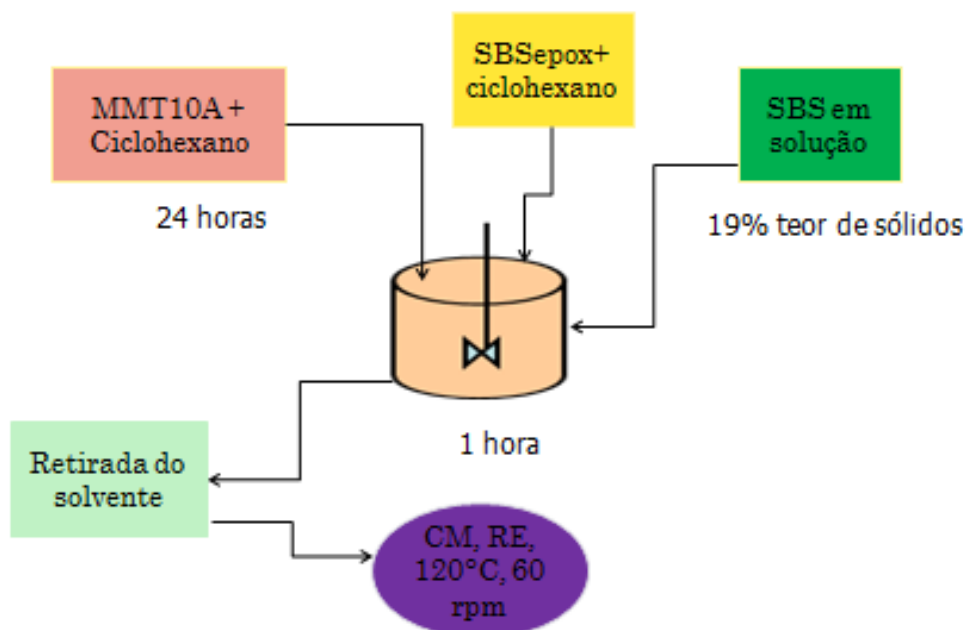


Figura 13 - Preparação do nanocompósito de SBS a partir da suspensão de MMT em ciclohexano e mistura com solução de SBS.

Depois de processada, a borracha foi prensada (prensa hidráulica Carver, série Monarch, modelo 3710) em um molde de 105 mm X 120mm X 2,16 mm na temperatura de 130°C com 5 minutos de pré-aquecimento, mais 5 minutos de compressão de 4,5 lbf e resfriamento até 100°C . O tapete (placa) de borracha foi

deixado em repouso durante 24 horas para relaxação das tensões internas e preparados os respectivos tapetes para ensaio de tração e DMA.

A SBS epoxidada (grau de epoxidação = 13,9 mol%) também foi dissolvida em 5 ml de ciclohexano para facilitar a mistura da borracha com a MMT.

4.2.2 – Obtenção das Blendas PP/Nanocompósitos de SBSn (SBSn5 e SBSn30)

No trabalho de mestrado do mesmo autor desta tese foi obtido em escala laboratorial, nanocompósitos de SBS com excelentes propriedades que foram utilizados como modificadores de impacto de polipropileno [109]. A preparação destes nanocompósitos foi patenteada pela empresa Petroflex e nossa Universidade [121]. Para dar continuidade neste trabalho, foi obtido na planta da Petroflex no RJ, nanocompósitos de SBS para aumentar a tenacidade do polipropileno. O método de preparação destes nanocompósitos não foram os mesmos utilizados pela patente, que utilizou como compatibilizante borracha epoxidada. As misturas com polipropileno foram realizadas no campus da UFRGS da nossa Universidade.

Os nanocompósitos obtidos na planta da Petroflex receberam o nome de **SBSn5** que é uma mistura contendo 95% de SBS e 5% de argila Cloisite 10A e **SBSn30** que é uma mistura de 70% de SBS, 15% de argila Cloisite 10 A e 15% de argila Nanomer M.

Para caracterização e preparação de corpos de prova (cdp) de SBSn5 e SBSn30 puros, antes da mistura com o PP, foi necessário processar estes materiais em câmara de mistura. Os nanocompósitos foram processados em câmara de mistura Haake com rotor de elastômeros na temperatura de 120°C, velocidade de 60 rpm. Depois de processada, a borracha foi prensada em um molde de 105 mm X 120 mm X 2,16 mm na temperatura de 130°C com 5 minutos de pré-aquecimento, mais 5 minutos de compressão de 4,5 lbf e resfriamento até 100°C. O tapete (Placa) de borracha foi deixado em repouso durante 24 horas para relaxação das tensões internas e preparados os respectivos corpos de prova para ensaio de tração.

As blendas com PP foram obtidas em extrusora dupla rosca modelo Rheomex PTW 16/25, D= 16mm, L/D = 25, marca Haake, com perfil de temperatura de 170°C, 175°C, 175°C, 180°C, 185°C e 190°C. Velocidade da rosca 80 rpm e alimentação 50 rpm. Após a extrusão dos compostos, o material foi injetado na empresa Braskem

(parceira deste projeto). No laboratório da Braskem foram realizados os ensaios de flexão e de resistência ao impacto.

O ensaio de MFI foi realizado em nossa Universidade.

4.3 – CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 – Propriedades Mecânicas

Após o processamento e preparação das placas de borracha, deixou-se repousar as amostras durante 24 horas para relaxação das tensões internas; para obtenção dos corpos de prova (cdp) foi utilizada uma prensa hidráulica de bancada “*Maschinen-U*” e faca de corte tipo c, conforme norma ASTM D412. Os testes de tração versus deformação foram feitos na máquina universal de ensaios Emic, com célula de carga de 500N, com velocidade de 50 mm/min e à temperatura ambiente.

O ensaio de flexão e resistência ao impacto das blendas de PP e nanocompósitos de SBSn foram realizados na empresa Braskem segundo normas ASTM D790 e ASTM D256.

4.3.2 – Difração de Raios-X

As análises de Raios- X foram feitas em um difratômetro marca Siemens D-500 utilizando fonte de CuK_α (com $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), ângulo inicial de 1° e final de 45° com incremento de $0,05^\circ$.

4.3.3 – Índice de Fluidez – MFI

O ensaio de MFI para as blendas de PP/ SBSn foi realizado na temperatura de 230°C com peso de 2,16 kg, equipamento Melt Flow Júnior da Ceast. Norma ASTM D1238.

4.3.4 – Propriedades Dinâmico-Mecânicas (DMA)

As análises dinâmicomecânicas (DMA) foram realizadas em um aparelho T.A Instruments modelo Q A 800 operando em modo de tensão. Para as amostras que tiveram inchamento em MEK e para as demais misturas foi utilizado single cantilever. As dimensões das amostras foram 0,15x 5,0x12 mm, respectivamente. As medidas foram realizadas a 1Hz. As amostras foram analisadas em perfil de temperaturas de -100°C até 130°C com taxa de 3°C/min. As amostras para análise de DMA foram retiradas das placas de borracha, obtidas nas condições descritas anteriormente no item 4.2.1.

4.3.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

As amostras para análise de microscopia de varredura foram injetadas na Braskem. Estas amostras ficaram imersas em nitrogênio líquido durante 1 hora e após foram quebrados dentro do nitrogênio. Após foi feita a extração por solvente para retirar a borracha da matriz de polipropileno. Estas amostras ficaram em contato com THF durante 4 horas, sob agitação constante em temperatura ambiente, para remoção da SBS.

Após, suas superfícies receberam um tratamento com ouro e foram observadas no microscópio eletrônico de varredura, modelo JEOL JSM – 6060, do centro de microscopia eletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

4.3.6 – Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET

Para obtenção dos cortes dos nanocompósitos (que foram retirados do tapete de borracha e inseridos em resina) foi utilizada a câmara criogênica acoplada ao ultramicrotomo (Leica Ultracut UCT) e esta foi mantida na temperatura de -80°C. Posteriormente, com o auxílio de lâmina de vidro, obteve-se cortes ultra-finos com espessura de aproximadamente 80nm, que foram coletados em telas de cobre de 200 mesh. Todas as amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de transmissão, modelo JEOL-JEM 1200 ExII, com tensão de aceleração de 80kV.

4.3.7 – Microscopia de Força Atômica – MFA

Para obtenção das amostras para microscopia de força atômica, foram retirados da placa de borracha pedaços de amostras, obedecendo o mesmo sentido de corte da placa, a superfície da amostra foi preparada como se fosse cortar para transmissão. Foi utilizada a câmara criogênica acoplada ao ultramicrótomo e esta foi mantida na temperatura de -120°C para polimento das amostras para posterior visualização no microscópio de AFM. Equipamento de marca Agilent 5500 SPM, utilizando ponta de silício com frequência de ressonância de 240 - 440 kHz e constante de força de 22 - 100 N/m.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITO DE SBS EM SOLUÇÃO UTILIZANDO A SBS_{EPOX13,9MOI%}

Na procura de uma melhor condição para a obtenção dos nanocompósitos de SBS, foi realizado um estudo com diferentes proporções argila/compatibilizante. Neste estudo, a proporção de argila e compatibilizante foi modificada entre a razão (P) = 0,6 até 3,0 para verificar a influência desta proporção nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos. Inicialmente, o grau de epoxidação da SBS utilizado foi de 13,9 mol % unidades epoxídicas.

A letra P representa a quantidade de argila dividida pela quantidade de compatibilizante, ou seja, P = 1 representa que tem uma parte de argila para uma parte de compatibilizante. Proporção P= 0,6 significa que tem 3 partes de argila para 5 de compatibilizante, ou seja, maior quantidade de compatibilizante em relação a da argila, assim como P = 3,0 existe 3 vezes mais argila do que compatibilizante.

A Tabela 3 apresenta a formulação dos nanocompósitos de SBS.

Tabela 3 – Formulação dos nanocompósitos de SBS_{epox 13,9 mol%}

<i>Amostra (%)</i> (SBS,MMT,SBS _{epox13,9})	<i>SBS (%)</i>	<i>MMT (%)</i>	<i>SBS_{epox 13,9 mol (%)}</i>
		HT = 65% C ₁₈ , 30% C ₁₆ e 5% C ₁₄	
(100/0/0)	100	0	0
(95/0/5)	95	0	5
(97/3/0)	97	3	0
(92/3/5) *P = 0,6	92	3	5
(97/0/3)	97	0	3
(94/3/3) P = 1,0	94	3	3
(98,5/0/1,5)	98,5	0	1,5
(95,5/3/1,5) P = 2,0	95,5	3	1,5
(99/0/1)	99	0	1
(96/3/1) P = 3,0	96	3	1

*P = Proporção (MMT/SBS_{epox13,9 mol%});

5.1.1. Difração de Raios-X (RX)

Segundo Ray e colaboradores, existem três principais morfologias na obtenção dos nanocompósitos, [65] intercalada, intercalada-floculada e esfoliada. Na morfologia intercalada-floculada o polímero penetra entre as camadas da argila, mantendo ainda sua estrutura (organização). Na Figura 14 é possível observar que a argila 10 A tem um pico característico (d 001) em $2\Theta = 4,58^\circ$, que corresponde a uma distância interplanar de $d = 1,93$ nm. Os nanocompósitos de SBS apresentaram picos em $2\Theta = 2,07^\circ$, $4,24^\circ$ e $6,2^\circ$ onde provavelmente os dois últimos são a reflexão do primeiro. Uma parcial intercalação ocorreu tendo em vista que o pico da argila mudou de $4,58^\circ$ para $2,07^\circ$, isto é, ampliou a distancia interplanar de 1,93 nm para 4,28 nm. Os picos de difração de interesse na caracterização de nanocompósitos são os que aparecem em regiões entre 2° e 3° , escala em 2θ . Esses picos são referentes aos espaçamentos basais, ou seja, picos do plano (001) da argila. Os picos que estão na região de 4° a 5° são considerados picos de segunda ordem (002) e podem ser identificados como segunda ordem ou picos univocamente identificados como qualquer outro plano (hkl) [7]. De acordo com o artigo, estes resultados sugerem que os nanocompósitos de SBS apresentaram uma distribuição heterogênea de suas cadeias entre as folhas de MMT independente do uso de um compatibilizante. O nanocompósito com a proporção $P = 3,0$ apresentou uma diminuição em sua intensidade possivelmente caracterizando uma estrutura parcialmente esfoliada [122]. O pico em $6,2^\circ$ com $d = 1,45$ nm pode ser um pico de reflexão do em $2,07^\circ$ pode corresponder ao pico característico da argila sódica, que tem sido apontado como uma pequena porcentagem da argila pode não ter modificado totalmente pelo sal de amônio quartenário [17,123]. Outra sugestão é que durante o processamento, ocorreu quebra de ligações iônicas entre a superfície dos silicatos da argila e o sal quartenário de amônio devido ao efeito do cisalhamento, diminuindo o espaçamento basal entre as camadas de argila [7].

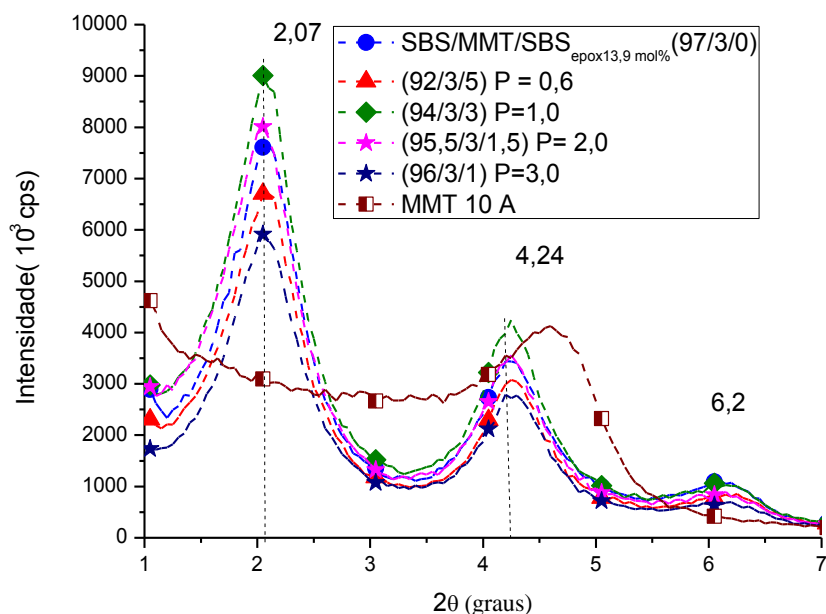


Figura 14 – Difratoograma de raios-x dos nanocompósitos de SBS/MMT 10 A. Grau de epoxidação 13,9 mol%

Muitas vezes a técnica de raios- x torna-se inconclusiva quanto à morfologia do nanocompósito. Os difratogramas fornecem um indicativo de intercalação-esfoliação, porém a presença de estruturas aglomeradas e/ou agregadas pode estar mascarada. Assim, a microscopia eletrônica de transmissão (MET) permite conhecer com mais detalhamento o tipo de morfologia ou mistura de morfologias que um nanocompósito pode apresentar [124].

Todos os nanocompósitos podem ter ficado intercalados, pois pode ter ocorrido efeito cola, "effect glue", onde Lee e seus colaboradores afirmam que a introdução de grupos polares podem ter um papel de adesivo e a morfologia fica intercalada [125].

5.1.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão – (MET)

As Figuras 15 e 16 apresentam as imagens de MET dos nanocompósitos de SBS. Na Figura 15, as imagens (A) e (B) sem compatibilizante mostram que a morfologia da argila é aglomerada. Em (C) e (D), com 5% de compatibilizante (P=0,6), a argila apresentou orientação e estruturas menos espessas devido a presença do compatibilizante. Na Figura 16, também foi observada estruturas intercalada, orientada e alongada, mesmo quando o percentual de compatibilizante diminuiu. Nas Figuras 15 e 16 foi possível observar que a presença da borracha epoxidada como agente

compatibilizante orientou as folhas de argila produzindo estruturas mais alongadas o que poderiam contribuir para o ganho de propriedades mecânicas [126].

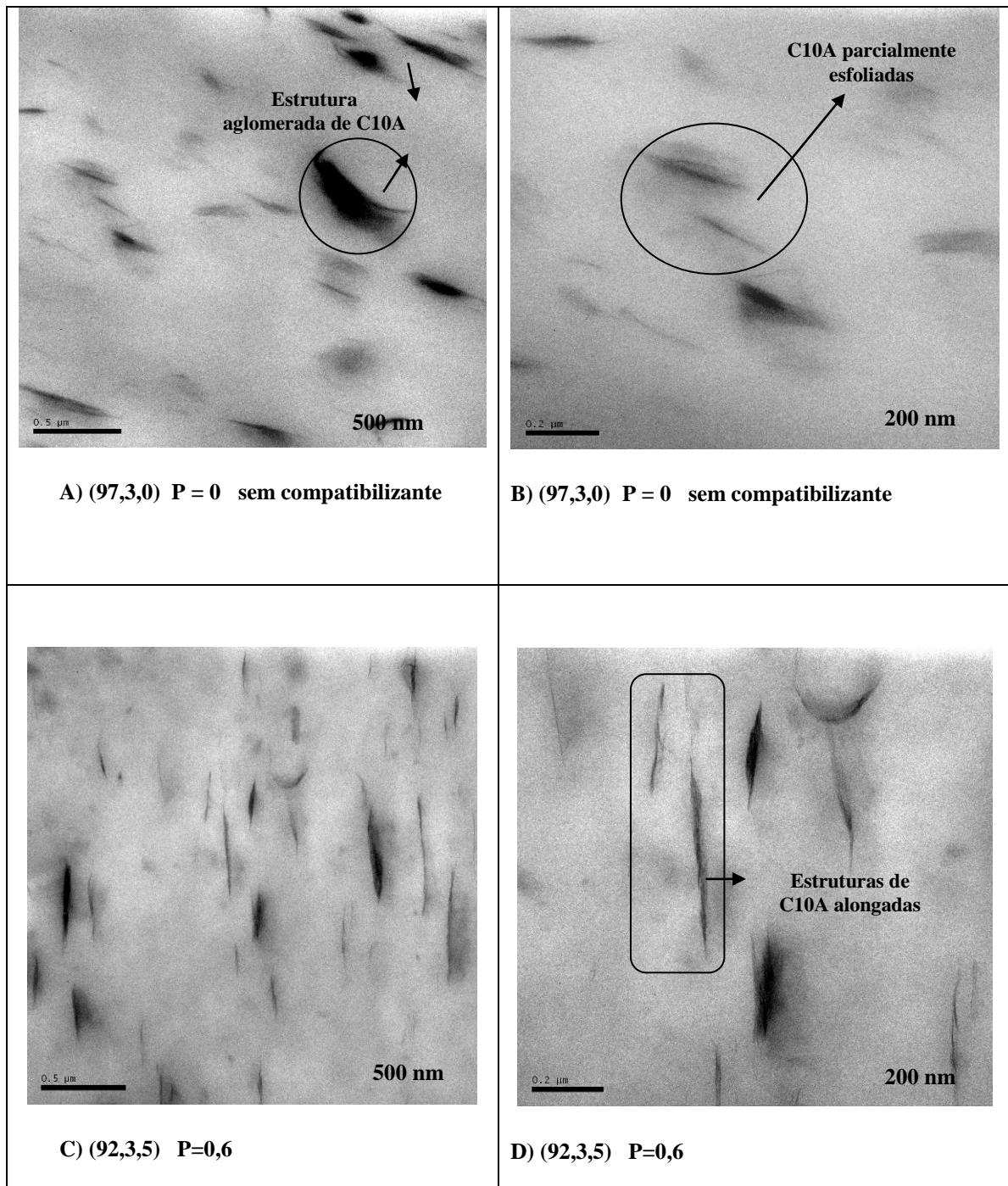


Figura 15– Imagens de MET dos nanocompósitos de SBS/MMT/SBS_{epox13,9 mol%}, em diferentes proporções (P) argila/compatibilizante : (A) e (B), P=0 ; (C) e (D) P=0,6 em diferentes aumentos, respectivamente, nos tamanhos de 500nm e 200nm;

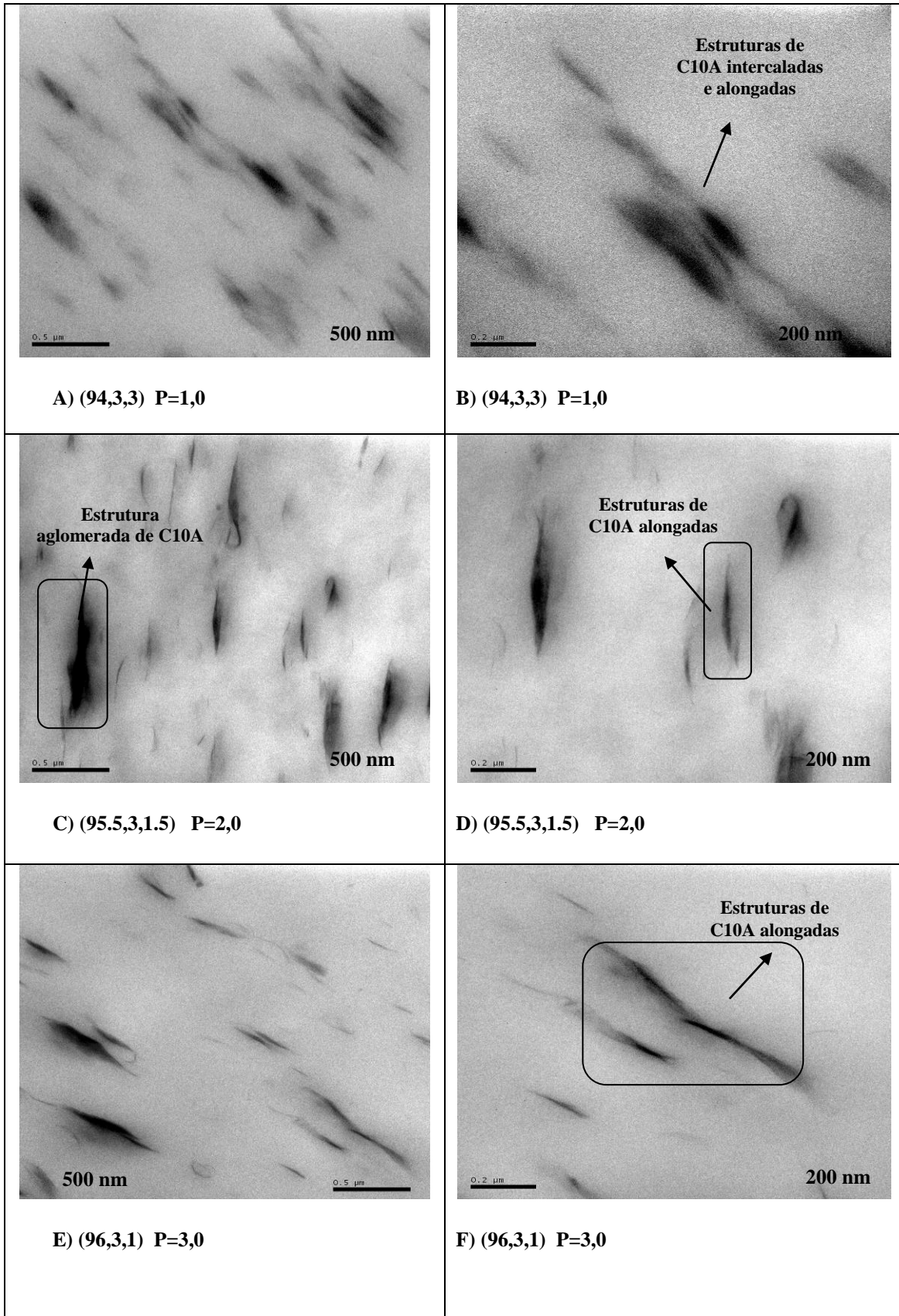


Figura 16 – Imagens de MET dos nanocompósitos de SBS/MMT/SBS_{epox13,9 mol%}, em diferentes proporções (P) argila/compatibilizante: (A) e (B) P=1,0 ; (C) e (D) P=2,0; (E) e (F) P=3,0 em diferentes aumentos, respectivamente, nos tamanhos de 500nm e 200nm;

5.1.3 Microscopia de Força Atômica – (MFA)

A Figura 17 apresenta as imagens da MFA para a SBS pura, onde as imagens (A) são as de fase e as (B) são as de amplitude. Na imagem de fase, é possível ver a formação da morfologia lamelar, principalmente na imagem mais ampliada. A Figura 18 apresenta imagens mais ampliadas da SBS pura. A Figura 19 apresenta o gráfico utilizado para cálculo dos valores médios entre as lamelas do estireno da SBS.

Os copolímeros em bloco podem formar morfologias diferentes quando os blocos são incompatíveis e pelas imagens de contraste de fase, juntamente com a comparação de artigos científicos [51,58,99] foi possível observar a formação da morfologia lamelar. Esse tipo de microestrutura é o resultado de diferentes empacotamentos das cadeias desses blocos de estireno e butadieno. Através das imagens é possível medir as distâncias médias entre as lamelas do estireno de acordo com o gráfico da Figura 19. O resultado médio para 25 pontos medidos foi de $d = 25,35 \text{ nm}$ com desvio de 4,45nm. Valores de medida mínimos de 17,31nm, máximos de 36,94nm e valores medianos de 24,82nm.

Amostra: SBS/MMT/SBS_{epox13,9 mol%}(100/0/0)

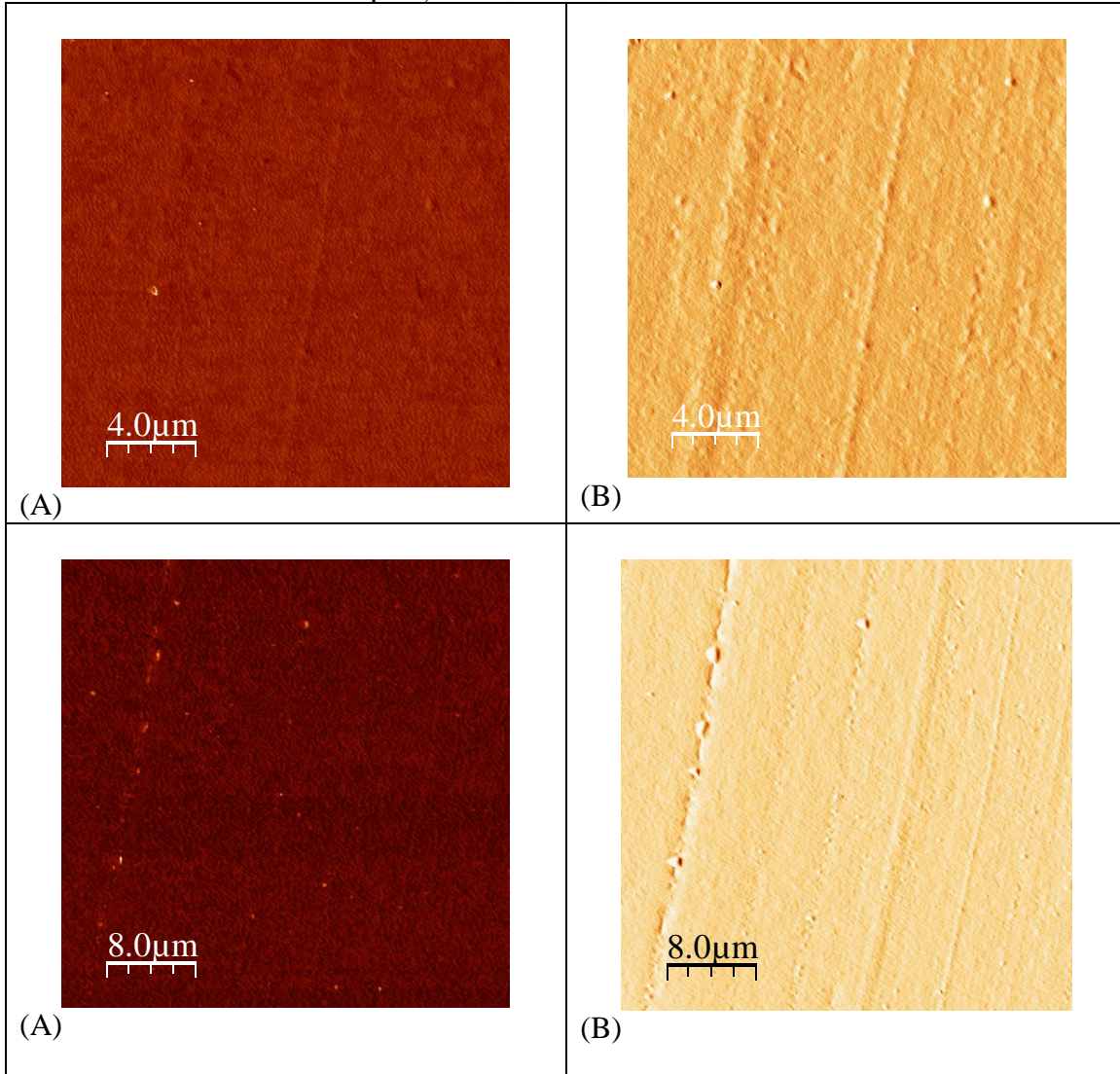


Figura 17 – Imagens de MFA da amostra pura em fase (A) e amplitude (B). Ampliação de 4 e 8 nm.

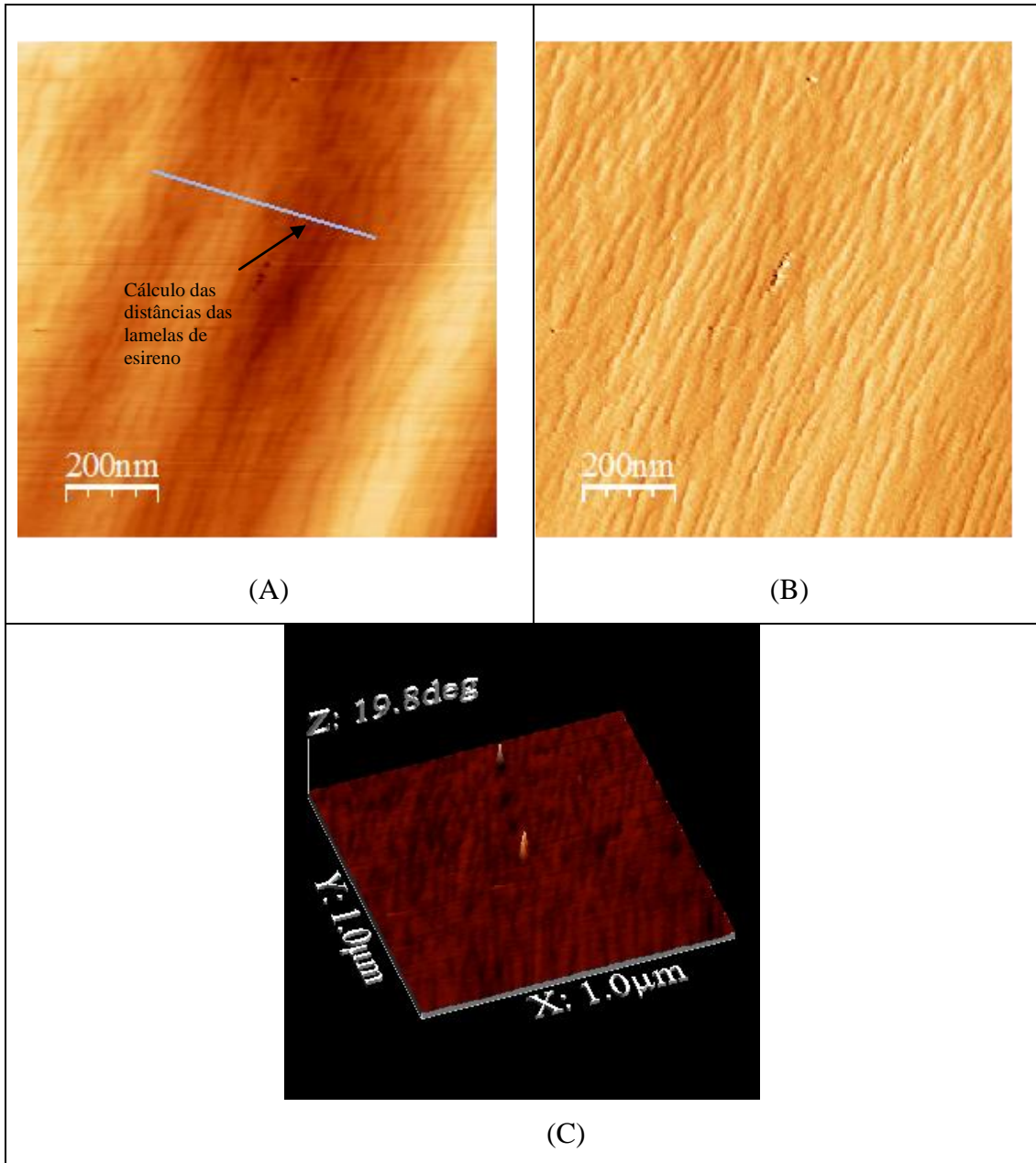


Figura 18 – Amostra SBS pura em ampliação de 200nm. (A) Fase, (B) Amplitude e (C) 3D

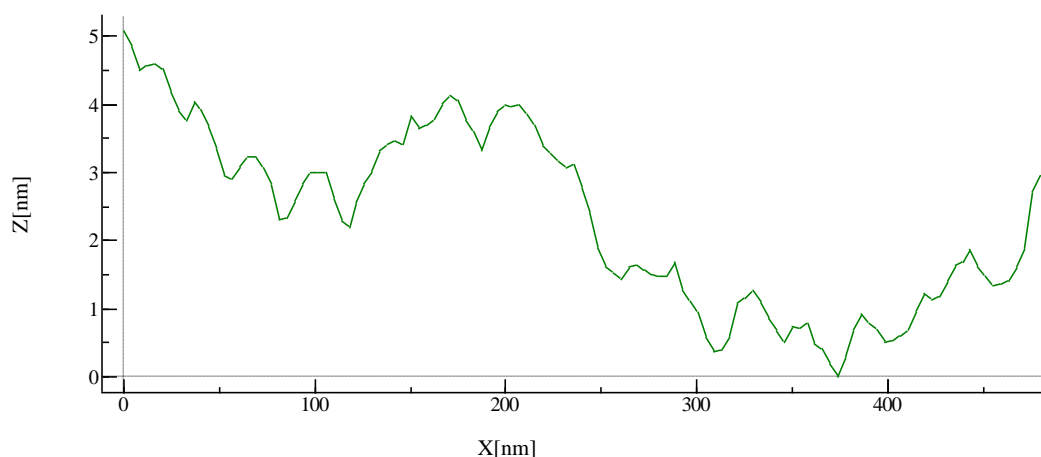


Figura 19 – Curva dos valores medidos entre as lamelas de estireno da SBS pura.

A Figura 20 apresenta as imagens da MFA para a SBS/MMT, onde as imagens (A) são as da fase e as e (B) são as de amplitude. A Figura 21 apresenta a amostra SBS/MMT (97/3/0) em 200nm em (A) Fase, (B) Amplitude e (C) 3D.

A Figura 22 apresenta a curva de valores medidos entre as lamelas do bloco estireno. O resultado médio para 24 pontos medidos foi de $d = 19,35 \text{ nm}$ com desvio de 3,88. Valores mínimos de 10,08, máximos de 27,50 e valores medianos de 19,70nm. Através dos resultados obtidos é possível observar que a argila diminui o tamanho médio entre as lamelas de estireno.

As Figuras 23 a 26 apresentam as imagens da MFA para a SBS e suas misturas com SBS_{epox13,9 mol%} e MMT, onde as imagens (A) são as da fase e as e (B) são as de amplitude.

Amostra: SBS/MMT/SBS_{epox13,9mol%} (97,3,0)

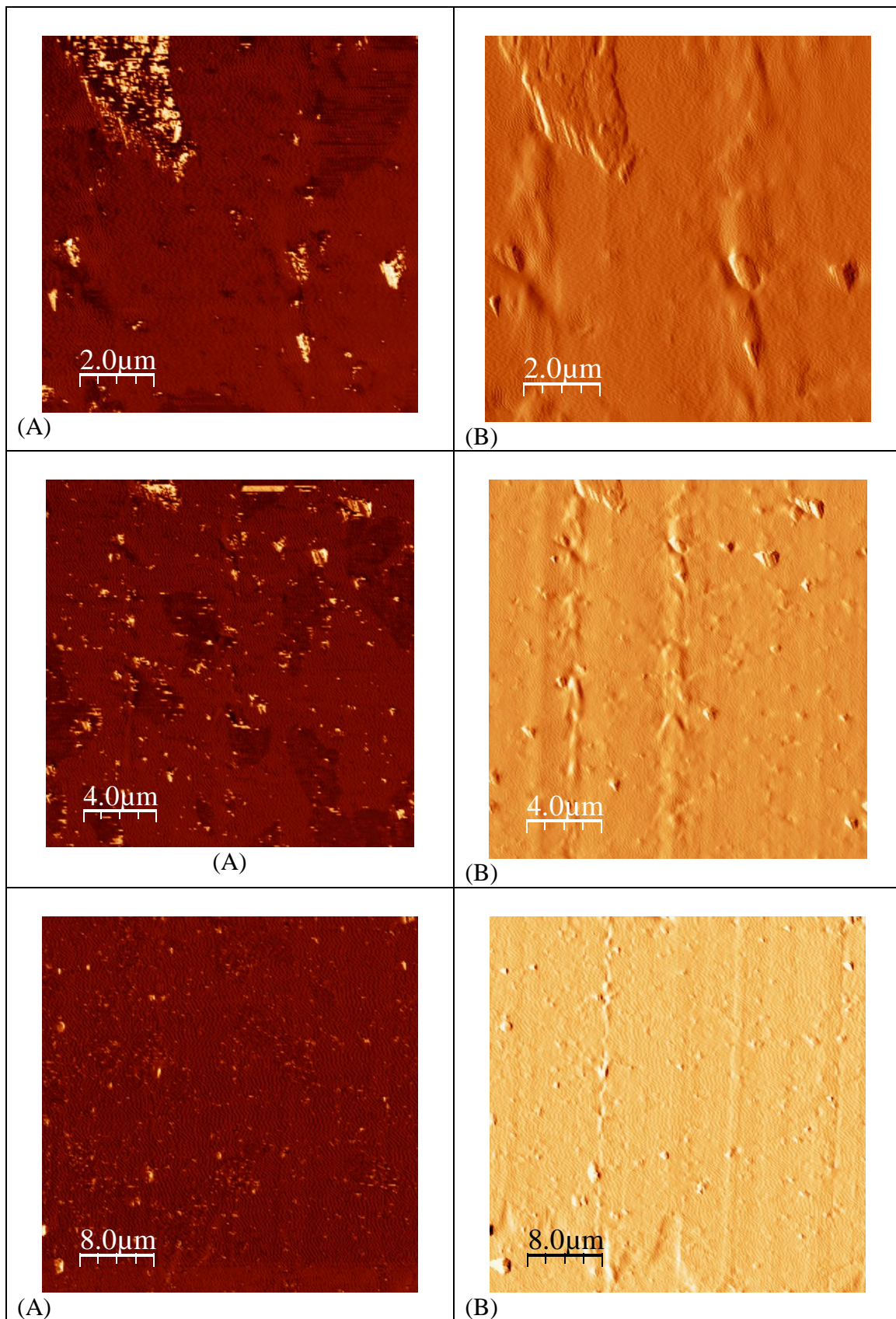


Figura 20 – Imagens de MFA da amostra (97/3/0) em fase (A) e amplitude (B) .Ampliação de: 2, 4μm e 8 μm.

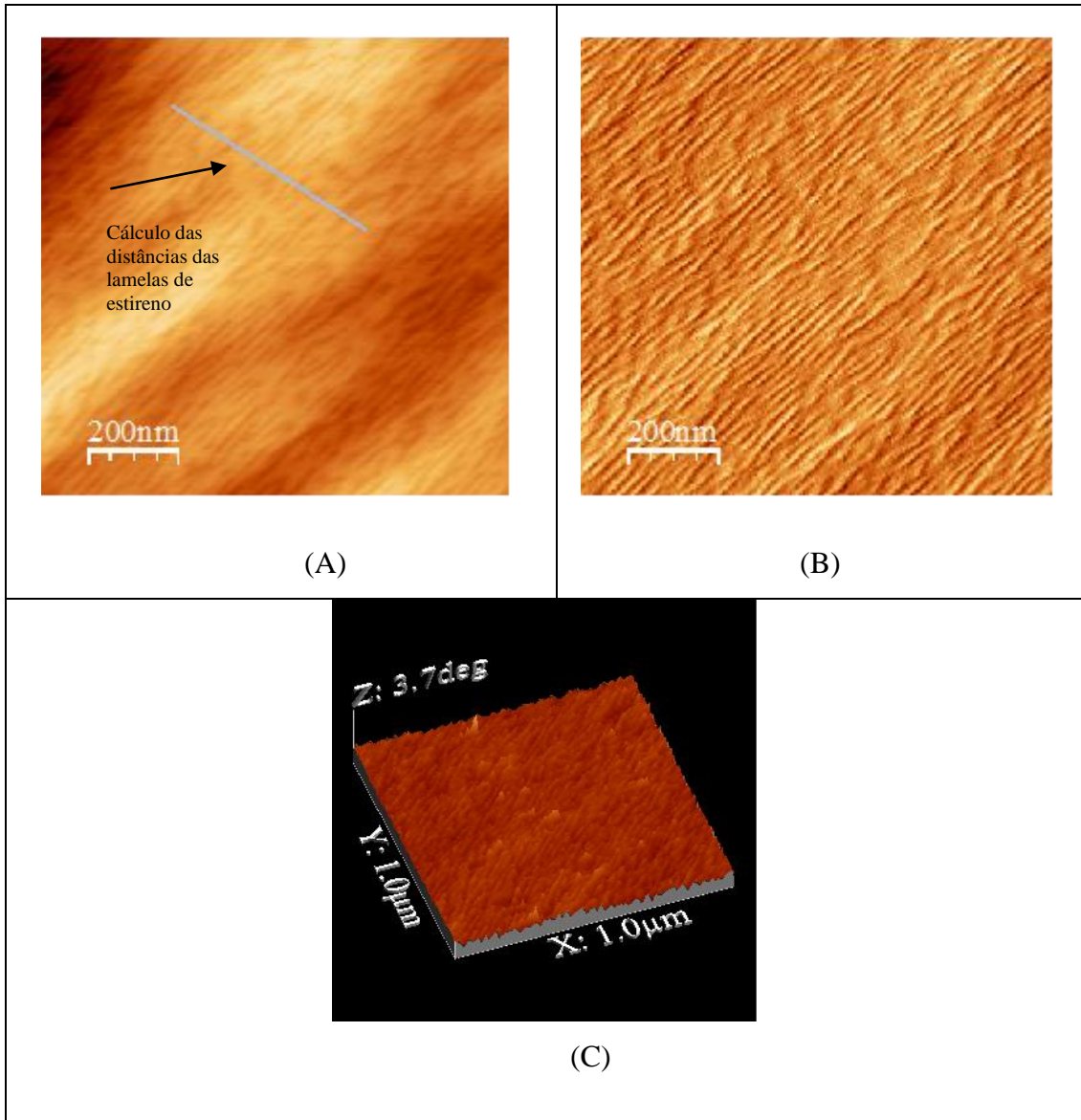


Figura 21 - Amostra SBS/MMT /SBS_{epox}(97/3/0) em 200nm. (A) Fase, (B) Amplitude e (C) 3D.

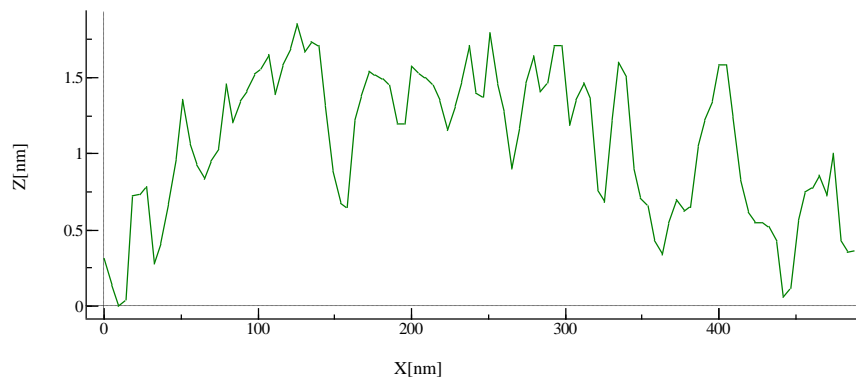


Figura 22 – Curva dos valores medidos das lamelas de estireno da amostra SBS/MMT.

Amostra: SBS/MMT/SBS_{epox} 13,9mol% (95,0,5)

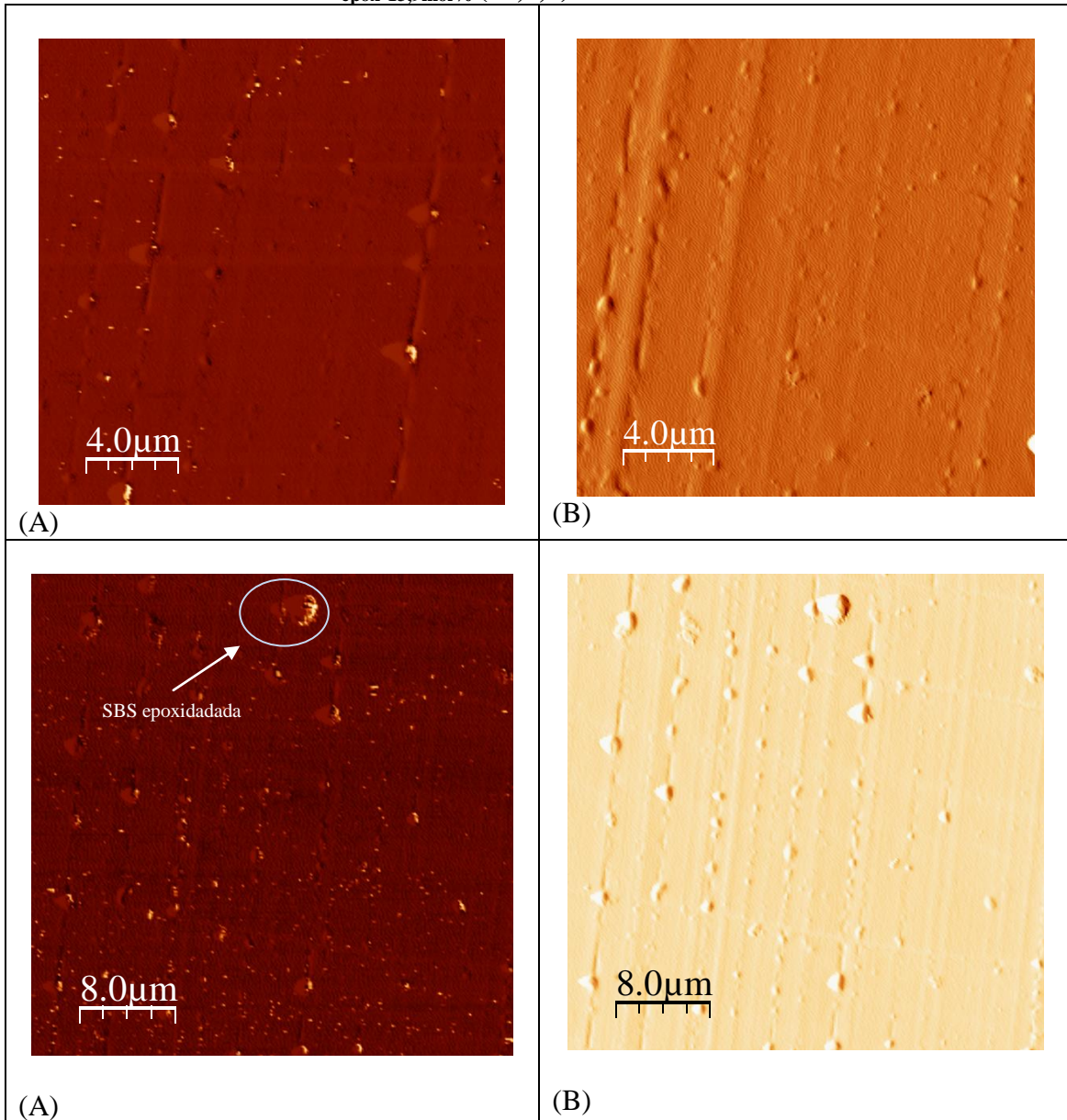


Figura 23– Imagens de MFA da amostra SBS/MMT/SBSepox (95/0/5) em fase (A) e amplitude (B) .
Ampliação de : 4μm e 8 μm. Grau de epoxidação: 13,9 mol%

Amostra : SBS/MMT/SBS_{epox13,9mol%} (92,3,5)

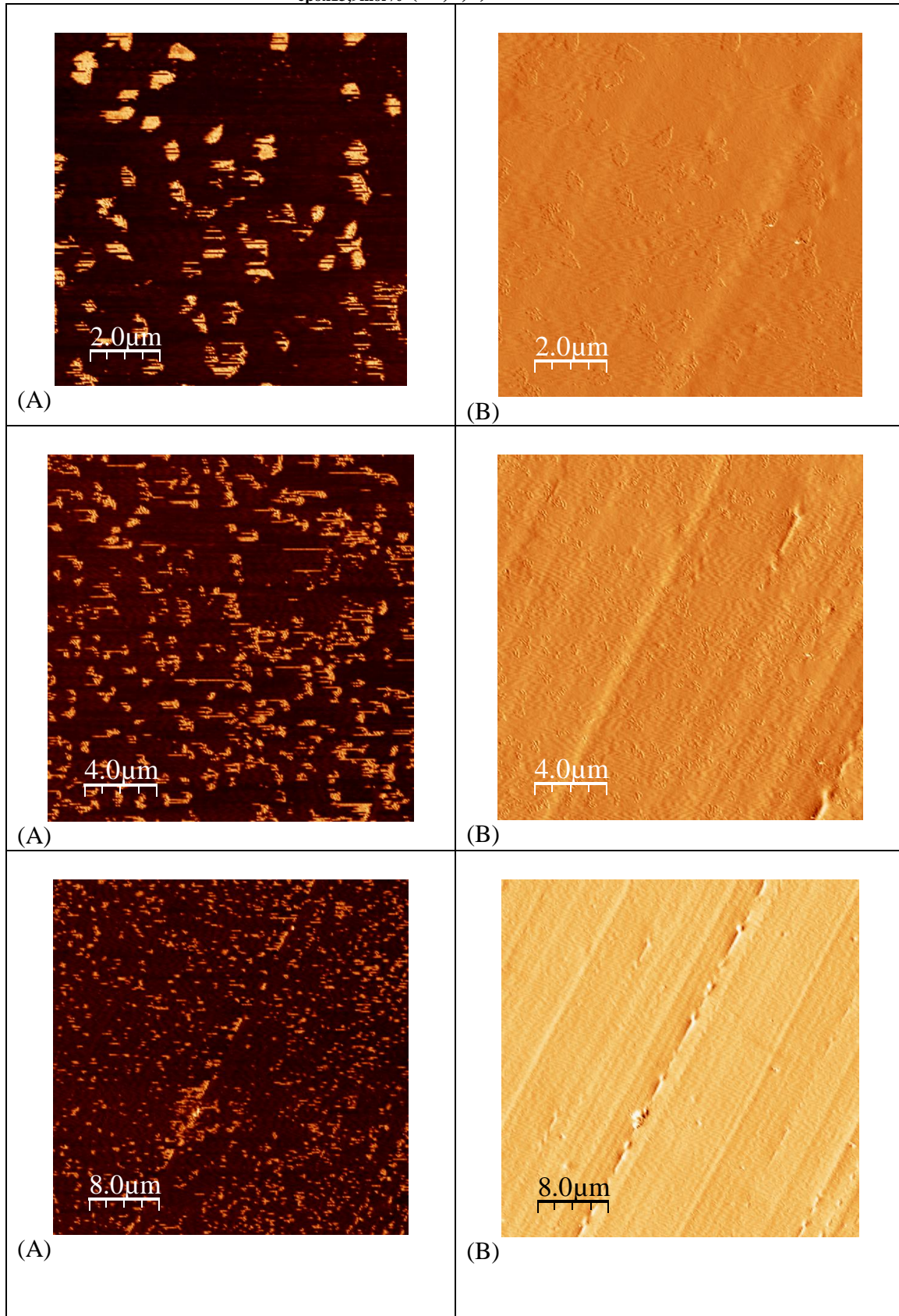


Figura 24 – Imagens de MFA da amostra (92/3/5) em fase (A) e amplitude (B). Ampliação: 2, 4 μm e 8 μm. Grau de epoxidação: 13,9 mol%

Amostra: SBS/MMT/SBS_{epox13,9 mol%} (99,0,1)

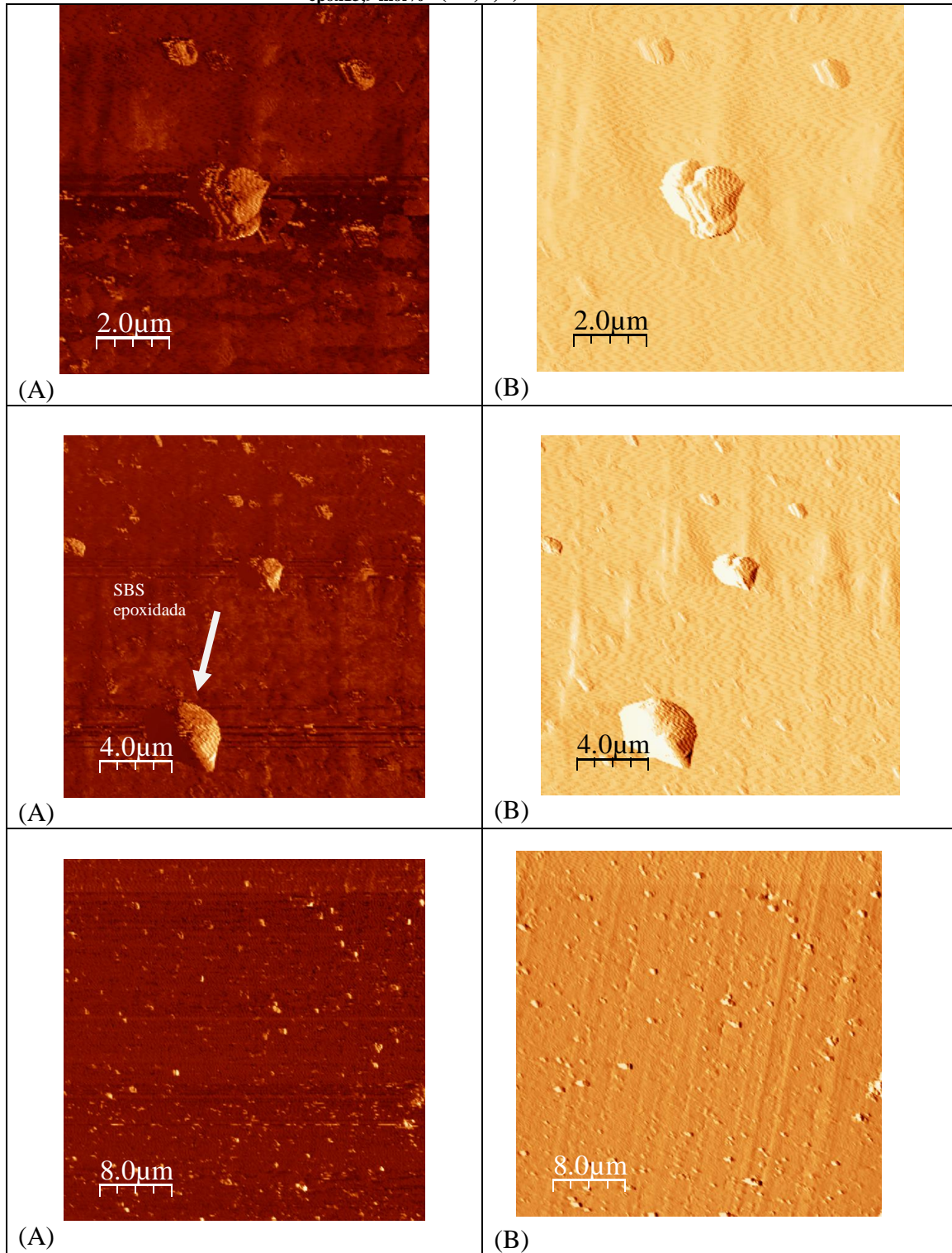


Figura 25 – Imagens de MFA da amostra (99/0/1) em fase (A) e amplitude (B). Ampliação de: 2, 4 μ m e 8 μ m. Grau de epoxidação: 13,9 mol%

Amostra: SBS/MMT/SBS_{epox13,9 mol%}: (96,3,1)

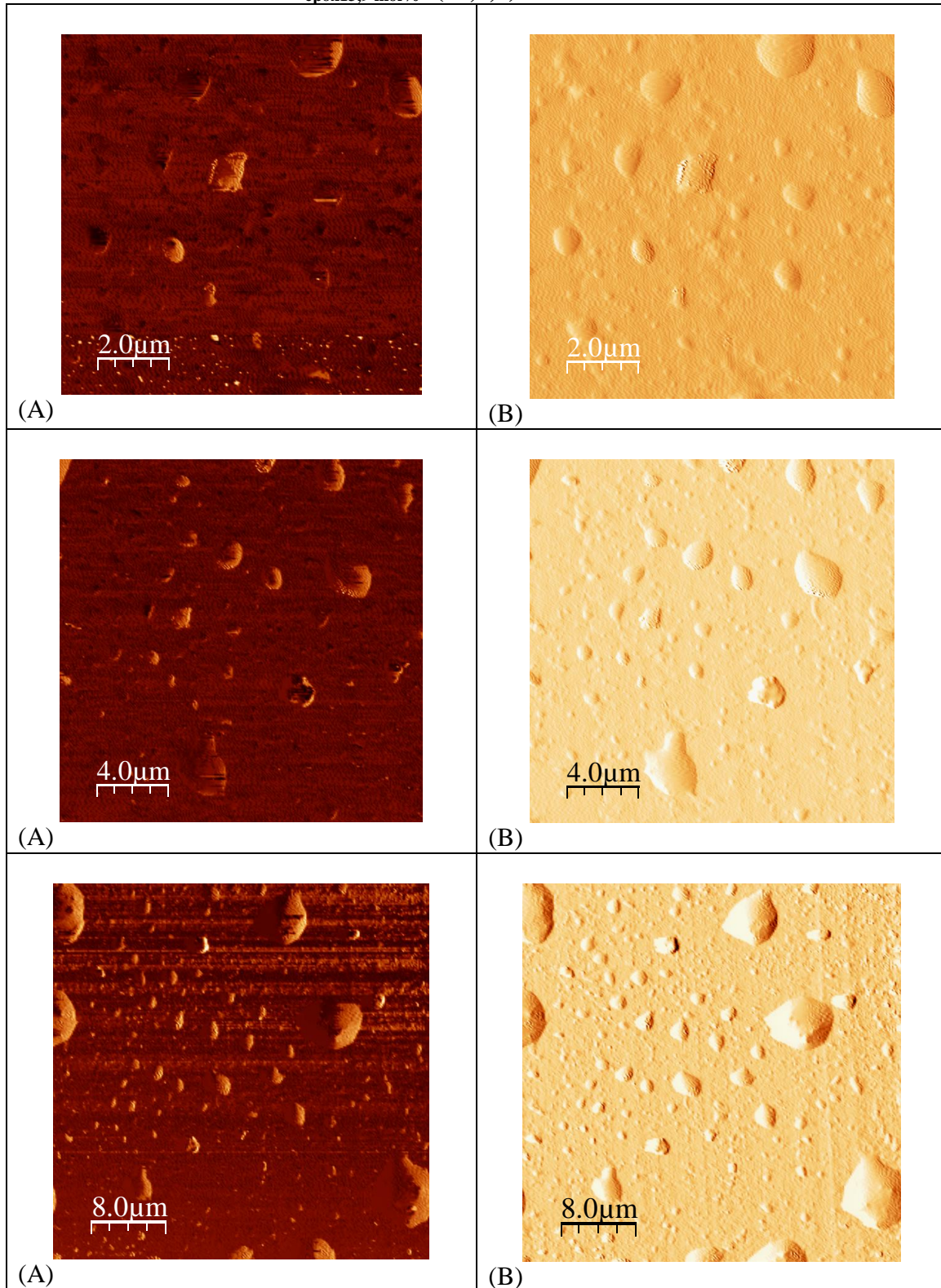


Figura 26 – Imagens de MFA da amostra (96/3/1) em fase (A) e amplitude (B). ampliação de: 2, 4 μm e 8 μm. Grau de epoxidação: 13,9 mol%

As imagens de MFA para a mistura de SBS com a SBS epoxidada mostram a separação de fase da borracha epoxidada na matriz de SBS e a amostra que continha menor quantidade de compatibilizante ficou com maiores domínios e em menores quantidades (Figuras 23 e 25). A presença de argila aumentou estes domínios e para a amostra com maior quantidade de compatibilizante, os domínios ficaram menores e em maior número (Figuras 24 e 26). Provavelmente, o compatibilizante envolveu a argila formando uma interfase com a SBS [95].

Uma maior quantidade de compatibilizante com o grau de epoxidação de 13,9 mol% diminui o tamanho dos domínios de $SBS_{epox13,9mol\%}$ e, neste caso, a presença da argila reduz os domínios de $SBS/MMT/SBS_{epox13,9 mol\%}$. Isto pode estar associado a um grau maior de epoxidação que altera a degradação do peso molecular dos polímeros, criando cadeias laterais que dificultam a mobilidade [99]. Em menores quantidades de compatibilizante com o grau de epoxidação 13,9 mol% os domínios são maiores e a presença da argila aumenta estes domínios, mostrando que em maiores quantidades de compatibilizante para este grau de epoxidação pode não ocorrer interação $SBS_{epox13,9 mol\%}/MMT$ devido aos domínios não formarem fases e em quantidades menores este efeito é possível.

5.1.4 Propriedades Mecânicas

A Tabela 4 apresenta as propriedades mecânicas dos nanocompósitos de $SBS_{13,9 mol\%}$. As Figuras 27 e 28 apresentam típicas curvas tensão x deformação dos ensaios mecânicos para as amostras de SBS, $SBS_{epox13,9 mol\%}$ e Nano de $SBS_{epox 13,9 mol\%}$.

Tabela 4 – Propriedades mecânicas dos nanocompósitos de SBS_{epox} 13,9 mol% com diferentes proporções de argila/compatibilizante

<i>Amostra (%) (SBS/MMT/SBS_{epox})</i>	<i>Tensão Máx (MPa)</i>	<i>Alongamento na Ruptura (%)</i>	<i>Módulo Tangente (5%) (MPa)</i>	<i>Torque Final (Nm)</i>
(100/0/0)	10,9 ± 1,4	1328 ± 86	11,3 ± 0,8	15,7
(95/0/5)	11,7 ± 1,2	1225 ± 19	12,1 ± 0,4	15,5
(97/3/0)	12,9 ± 1,0	1111 ± 11	15,4 ± 1,2	15,4
(92/3/5) P = 0,6	11,3 ± 0,1	1146 ± 28	17,1 ± 0,2	14,4
(97/0/3)	12,4 ± 0,3	1173 ± 18	13,0 ± 2,0	15,3
(94/3/3) P = 1,0	10,2 ± 0,3	1067 ± 63	21,2 ± 4,3	14,8
(98,5/0/1,5)	13,1 ± 0,9	1245 ± 9,8	10,5 ± 0,9	15,4
(95,5/3/1,5) P = 2,0	11,5 ± 0,1	1072 ± 17	16,0 ± 1,5	14,6
(99/0/1)	13,9 ± 0,7	1264 ± 12	9,6 ± 1,1	15,4
(96/3/1) P = 3,0	13,1 ± 0,3	1082 ± 42	19,0 ± 1,5	14,5

P = proporção argila/compatibilizante

Os ensaios mecânicos mostraram que a adição da argila aumentou o módulo e a borracha epoxidada ajudou a aumentar a tensão da borracha. Todas as proporções apresentaram bons resultados, destacando-se a proporção argila/compatibilizante 3:1, que foi a proporção com menor quantidade de compatibilizante e mais favorável no ganho de propriedades finais, pois houve melhor sinergia entre a mistura argila/compatibilizante e a matriz de SBS. Os grupos epoxídicos presentes no compatibilizante juntamente com a argila, tornaram a borracha SBS mais rígida na fase butadiênica e mais flexível na fase estirênica, visto que este compatibilizante promoveu uma boa interação entre os componentes. A presença do compatibilizante orientou a argila e promoveu a formação de estruturas mais alongadas, como mostra as imagens de MET favorecendo um ganho de propriedades mecânicas. A adição da borracha epoxidada como compatibilizante e a avaliação de diferentes proporções argila/compatibilizante favoreceram no ganho de propriedades e na escolha da melhor proporção de argila/compatibilizante.

Pandit e seus colaboradores [99] observaram que com o aumento do grau de epoxidação ocorre mudança no comportamento nas cadeias do butadieno. A fase limite torna-se mais influenciada com o aumento do grau de epoxidação implicando em modificações químicas que alteram a compatibilidade termodinâmica. Sugere-se que ocorra degradação do peso molecular dos polímeros devido à cisão das cadeias e formação de cadeias laterais e ramos de ligação cruzada dificultando a mobilidade molecular atrasando a obtenção do equilíbrio termodinâmico. Por isso, para uma menor quantidade de compatibilizante, as propriedades mecânicas podem ser mais

interessantes. Uma quantidade maior de compatibilizante pode ser excessiva e neste caso, o desempenho mecânico pode não ser o mais apropriado. Também é importante ressaltar que a borracha epoxidada influencia no ganho de tensão, mas o ganho de módulo está diretamente associado à interação do compatibilizante com a argila. Separados, argila e compatibilizante não apresentam o mesmo efeito que quando juntos; Dayma afirma em seu artigo, que a presença de compatibilizante reduz a tensão superficial entre dois polímeros incompatíveis, formando uma terceira fase com alta razão de reforço [127].

O torque final, para todas as misturas, apresentaram menores valores comparados com a amostra pura; principalmente, nos nanocompósitos epoxidados indicando interação entre a borracha epoxidada e a argila [17]. A presença dos grupos epoxídicos aumenta o valor do torque final nas amostras sem argila, comparadas com as amostras contendo argila, devido à introdução dos grupos rígidos na cadeia de elastomérica de SBS.

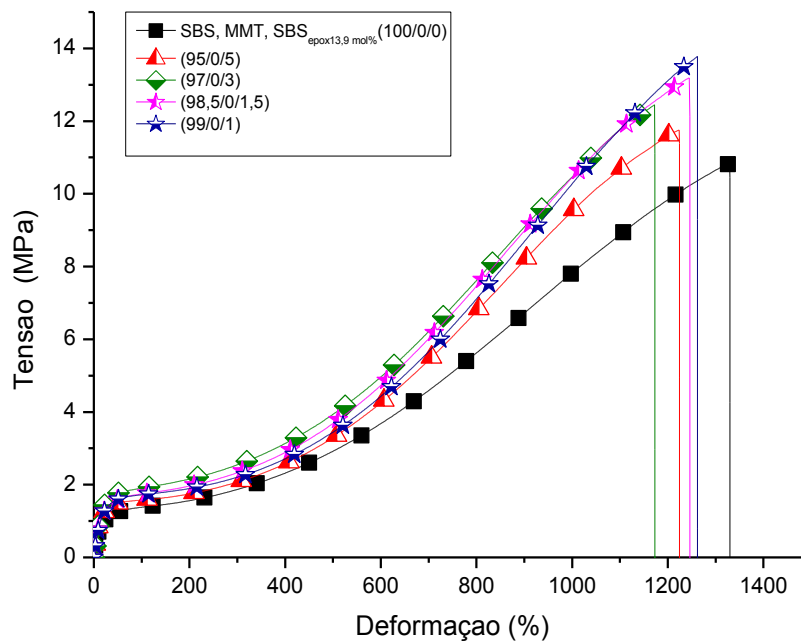


Figura 27 – Curvas tensão-deformação para o SBS puro e SBS/SBS_{epox13,9mol%} em diferentes proporções de compatibilizante

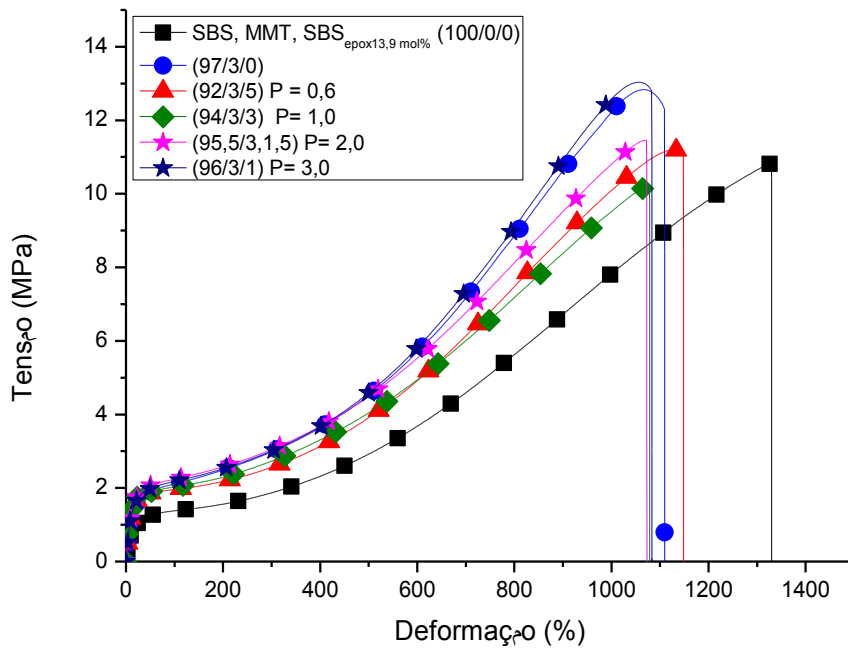


Figura 28 – Curvas tensão-deformação para o SBS puro e seus nanocompósitos em diferentes proporções de argila/compatibilizante

5.1.5 Análises dinâmicomecânicas (DMA)

As Figuras 29 e 30 apresentam o módulo de armazenamento (E') para a borracha pura e para as misturas com compatibilizante sem argila e com MMT. Nas curvas de DMA dos nanocompósitos de SBS pode ser observado que os valores de E' diminuem à medida que a temperatura aumenta, mostrando um patamar borrachoso em temperaturas da ordem de -50 a 100 °C. Foi observado que para todos os percentuais de $SBS_{epox13,9 mol\%}$ o valor de módulo de armazenamento foi inferior ao da borracha pura, exceto para a mistura contendo 3% que apresentou maiores valores de módulo. O percentual de 5% de compatibilizante apresentou o menor valor de módulo de armazenamento. Estes resultados sugerem que o percentual de 3% de compatibilizante seria o valor ótimo de mistura e 5% poderia ser um valor em excesso, onde para estes valores as propriedades são inferiores a amostra pura.

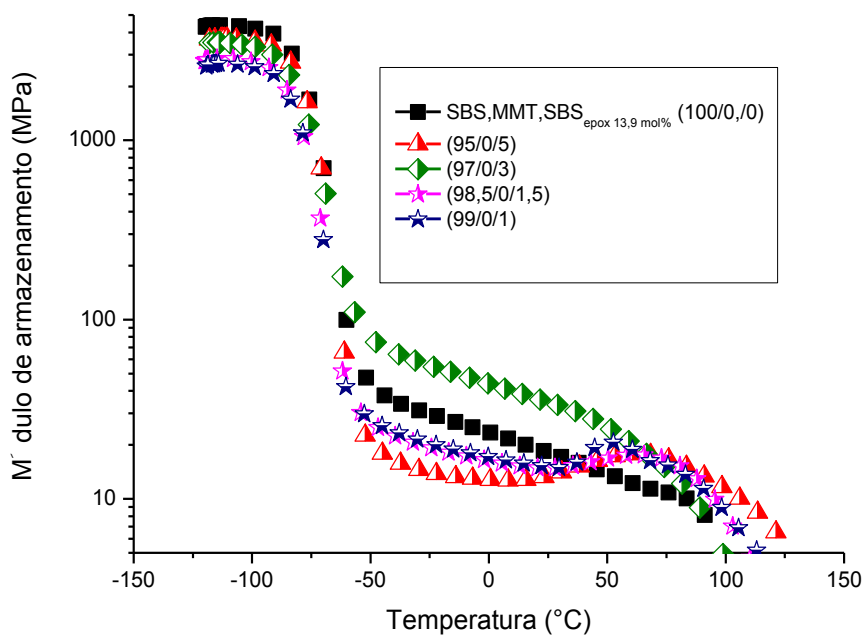


Figura 29– Curvas de módulo de armazenamento x temperatura para as misturas: SBS /SBS_{epox 13,9 mol%};

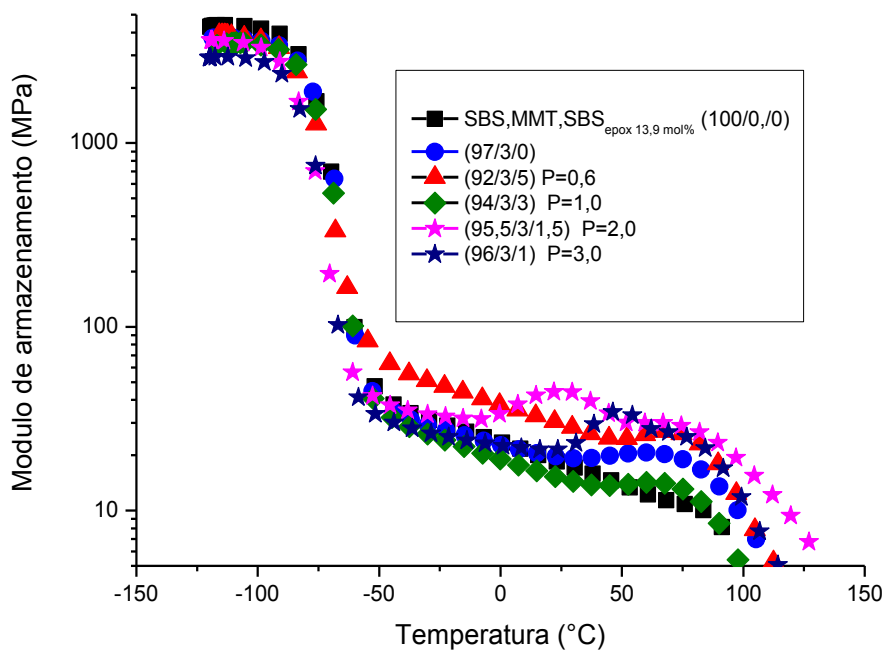


Figura 30 – Curvas de módulo de armazenamento x temperatura para as misturas: SBS/MMT/SBS_{epox 13,9 mol%} ;

Na Figura 30 foi observado que a combinação de argila com o compatibilizante promoveu um ligeiro aumento na rigidez da SBS indicando uma boa interação entre a

argila/compatibilizante e matriz polimérica. Na temperatura acima da temperatura ambiente, todos os nanocompósitos apresentam rigidez maior que a borracha pura evidenciando as interações entre o compatibilizante e a carga. O nanocompósito (94,3,3) apresentou menor módulo de armazenamento e o com maior quantidade de compatibilizante (92,3,5) apresentou o maior. Nas misturas com somente o compatibilizante este comportamento foi o contrário, mas avaliando o desempenho geral das propriedades, foi verificado que mesmo na proporção P=0,6 onde se obteve melhores valores de módulo tangencial e de armazenamento, o equilíbrio poderia estar na mistura P=3,0 onde com menor quantidade de compatibilizante, com o grau de epoxidação de 13,9 mol%, se obteve valores interessantes de módulo e morfologia parcialmente esfoliada e orientada. Na verdade para todas as proporções ocorreu ganho de propriedades mecânicas comparadas com a amostra pura.

A Tabela 5 apresenta os valores de temperatura de transição vítrea das amostras na fase butadiênica, através da análise por DMA. Na SBS pura, o valor da T_g foi de $-68,7^{\circ}\text{C}$ e a amostra (95,5/3/1,5) apresentou T_g de $-74,4^{\circ}\text{C}$, para as demais amostras também ocorreu um pequeno deslocamento da T_g para temperatura mais baixas. O deslocamento da temperatura de transição vítrea para menores valores de temperatura, indica maior flexibilidade entre as cadeias das misturas em relação à amostra pura.

Tabela 5 – Temperatura de transição vítrea (T_g) da SBS pura, SBS/SBS_{epox13,9mol%} e SBS/MMT/SBS_{epox13,9mol%};

<i>Amostra (%)</i> <i>(SBS/MMT/SBS_{epox13,9 mol%})</i>		<i>T_g</i> <i>(°C)</i>
(100/0/0)		-68,7
(95/0/5)		-68,7
(97/3/0)		-68,9
(92/3/5)	P = 0,6	-70,1
(97/0/3)		-69,0
(94/3/3)	P = 1,0	-68,6
(98,5/0/1,5)		-71,4
(95,5/3/1,5)	P = 2,0	-74,4
(99/0/1)		-72,4
(96/3/1)	P = 3,0	-71,4

P = proporção argila/compatibilizante

Por outro lado, a flexibilização dos segmentos da cadeia do polibutadieno parece seguir uma via oposta do módulo de elasticidade, ou seja, enquanto o módulo de elasticidade aumenta, devido à deformação da fase restringido o polibutadieno, os seus

segmentos correntes tornam-se mais susceptíveis de adquirir mobilidade. Este fenômeno é anômalo e descrito na literatura para a adição de nanopartículas de polímeros termoendurecíveis, porém o mesmo conceito pode ser usado para explicar os resultados. Pellice e colaboradores, [128] avaliaram as propriedades da rede tridimensional de uma resina epoxídica com a adição de uma nanopartícula e observou que módulo de elasticidade aumentou e ao mesmo tempo mostrou uma diminuição da T_g . Os autores descrevem que, esta relação pode ser descrita pelo aumento da energia de coesão no sistema, isto é, a adição de nanopartículas aumenta a energia total necessária para mover os segmentos da cadeia ao longo da estrutura, ao passo que as perturbações entre as cadeias e as nanopartículas mostrou maior suscetibilidade ao movimento pelas oscilações de volume em sua interface. São dois mecanismos diferentes, onde um sugere que as propriedades mecânicas possuem dependência em macroescala, enquanto a mobilidade é manifestada pela interface em escala microscópica.

Na Figura 31, a amostra contendo 5% de compatibilizante, sem MMT, apresentou maior amortecimento. Uma maior quantidade de compatibilizante, por ser preferencialmente miscível com a fase do butadieno, aumentou a sua fração volumétrica, que é caracterizado pelo aumento de amortecimento. Contudo, a presença da argila provocou um aumento da rigidez da cadeia caracterizado pela redução do amortecimento. A adição de argila e compatibilizante na SBS pura apresentou uma pequena redução do valor da T_g , nesta avaliação estavam ocorrendo efeitos competitivos da fase rígida com a fase flexível e efeito carga-matriz [129-130].

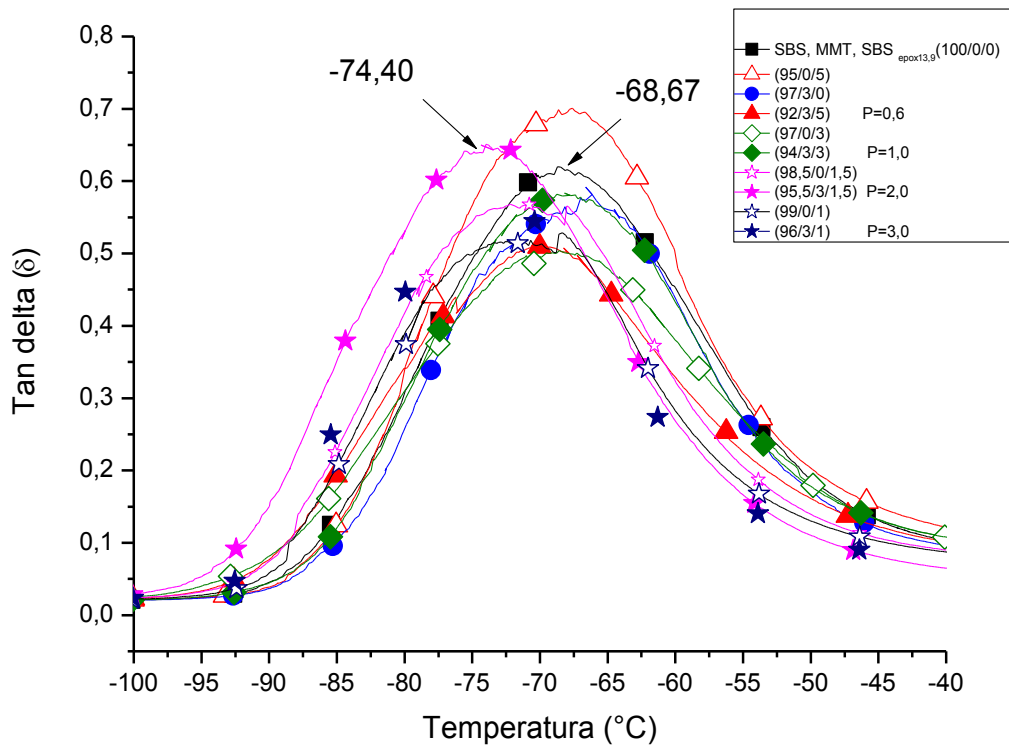


Figura 31 – Curvas de Tan delta x temperatura para as misturas: SBS/SBS_{epox13,9 mol%} e SBS/MMT/SBS_{epox13,9 mol%} - fase butadiênica;

Por meio das Figuras 32 e 33 foi possível observar que o pico característico da T_g do estireno (aproximadamente 100°C) foi deslocado para temperaturas mais baixas para a amostra pura e para a amostra contendo 3% de compatibilizante. A presença de compatibilizante juntamente com a argila afetou as fases da borracha SBS, tornando a fase estirênica mais flexível e a fase butadiênica com menor amortecimento.

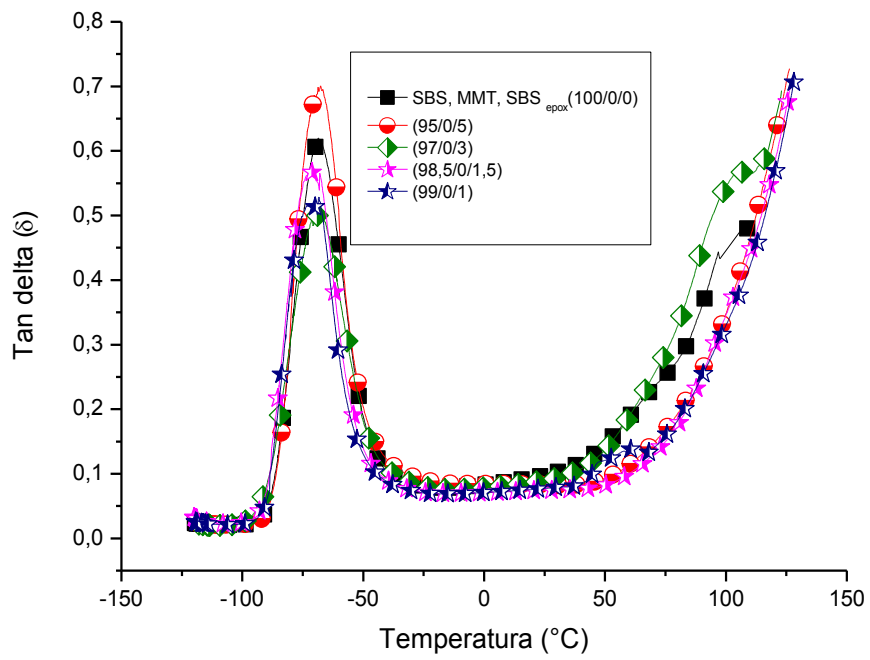


Figura 32 – Curvas de Tan delta x temperatura para as misturas: SBS, SBS/SBS_{epox}13,9 mol%;

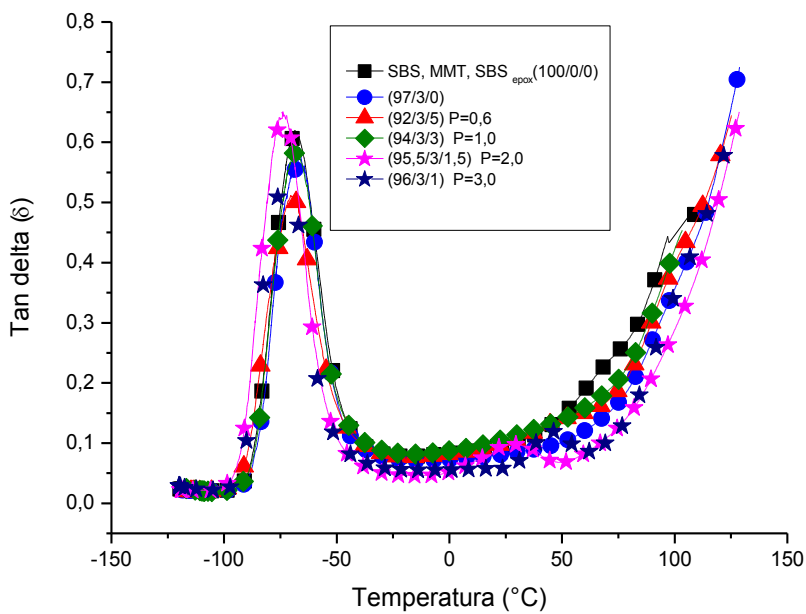


Figura 33 – Curvas de Tan delta x temperatura para as misturas: SBS, SBS/MMT/SBS_{epox}13,9mol%;

5.2 OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITO DE SBS UTILIZANDO A SBS_{EPOX12,0MOL%} E SBS_{EPOX6,0MOL%} COMO COMPATIBILIZANTE – EFEITO DO GRAU DE EPOXIDAÇÃO.

Tendo em vista, no estudo anterior, que uma das melhores proporções argila/compatibilizante foi 1:1, foi realizado o mesmo estudo utilizando as mesmas condições de obtenção e processamento, adicionando a SBS epoxidada como compatibilizante, com dois diferentes graus de epoxidação, um com 12 mol% e outro com 6 mol% unidades epoxídicas.

A Tabela 6 apresenta os valores das propriedades mecânicas dos nanocompósitos de SBS com esses diferentes graus de epoxidação.

Tabela 6 – Propriedades mecânicas dos nanocompósitos de SBS com os diferentes graus de epoxidação, proporção 1:1; P=1,0

<i>Amostra (%) (SBS/MMT/SBS_{epox})</i>	<i>Tensão máx (MPa)</i>	<i>Alongamento na ruptura (%)</i>	<i>Módulo Tangente (5%) (MPa)</i>	<i>Torque Final (Nm)</i>
(100/0/0)	10,9 ± 1,4	1328 ± 86	11,3 ± 0,8	15,7
(97/3/0)	12,9 ± 1,0	1111 ± 11	15,4 ± 1,2	15,4
(97/0/3) 12 mol%	14,9 ± 1,2	1237 ± 28	11,5 ± 2,5	14,4
(94/3/3) 12 mol%	10,9 ± 0,2	1022 ± 46	26,5 ± 0,7	14,4
(97/0/3) 6mol%	13,5 ± 0,3	1226 ± 40	11,0 ± 2,0	13,6
(94/3/3) 6mol%	11,1 ± 0,8	1075 ± 79	35,2 ± 3,2	14,6

A adição da argila em conjunto com o compatibilizante aumentou o módulo tangente significativamente e sem causar grandes alterações nas propriedades de tensão e alongamento. A mistura com o grau de epoxidação mais baixo obteve o maior valor de módulo tangente.

Os valores de torque final para os nanocompósitos epoxidados foram inferiores ao da borracha pura, indicando uma interação maior argila/compatibilizante [17].

A Figura 34 apresenta as curvas tensão-deformação das misturas SBS/MMT/SBS_{epox} com diferentes graus de epoxidação. Foi possível observar que a adição somente da SBS_{epox} aumentou a tensão e diminuiu o alongamento em relação a borracha pura. Com a adição da nanocarga e do compatibilizante, os valores de tensão são reduzidos, porém o módulo aumenta significativamente [33-34] indicando efeito de reforço da matriz. Além disso, este efeito reforçante foi obtido sem ocorrer a perda significativa da alongação.

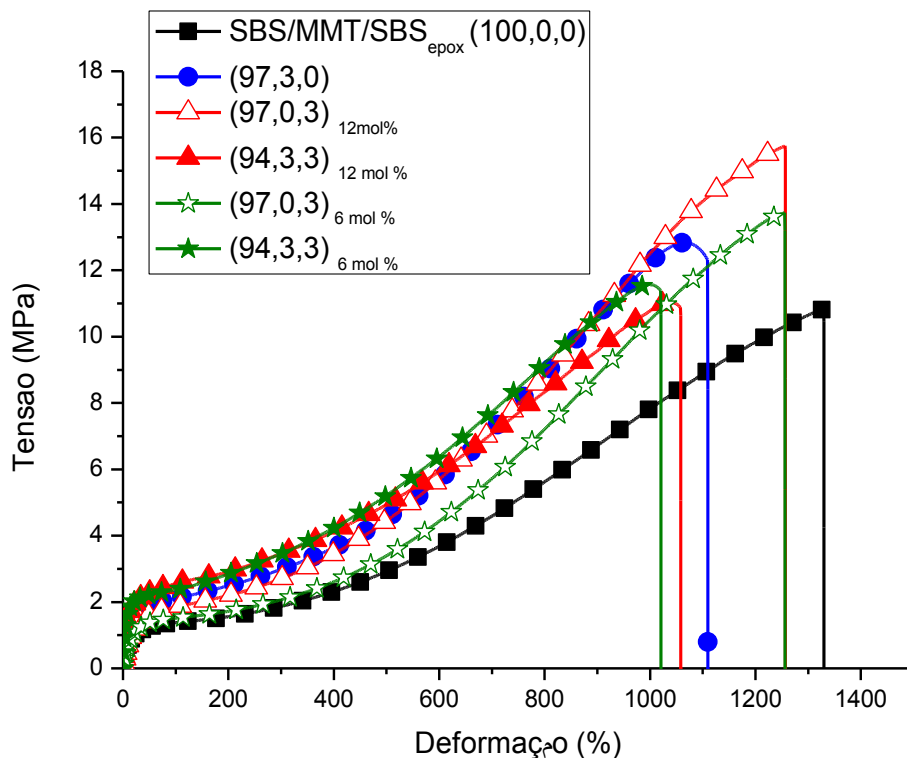


Figura 34 – Curva tensão-deformação das misturas SBS/MMT/ SBS_{epox} com os dois diferentes graus de epoxidação, 6mol% e 12 mol%.

5.3 OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITO DE SBS A PARTIR DA SOLUÇÃO DA SBS UTILIZANDO A BORRACHA EPOXIDADA COMO COMPATIBILIZANTE ALTERANDO A PROPORÇÃO DE ARGILA DE 3% PARA 5%.

A Tabela 07 apresenta os valores das propriedades mecânicas dos nanocompósitos de SBS contendo 5% de MMT 10 A. Foram utilizadas as mesmas condições de processamento descritas anteriormente, foi alterada a proporção de argila de 3% para 5% proporção e mesma proporção de argila/compatibilizante de 1:1.

Tabela 07 – Propriedades mecânicas dos nanocompósitos de SBS contendo 5% de argila

<i>Amostra (%) (SBS/MMT/SBS_{epox})</i>	<i>Tensão máx (MPa)</i>	<i>Alongamento na ruptura (%)</i>	<i>Módulo Tangente (5%) (MPa)</i>	<i>Torque Final (Nm)</i>
(100/0/0)	10,9 ± 1,4	1328 ± 86	11,3 ± 0,8	15,7
(95/5/0)	9,9 ± 0,7	1015 ± 85	23,8 ± 0,8	12,2
(95/0/5) 12 mol%	11,5 ± 0,8	1303 ± 48	8,8 ± 2,9	14,5
(90/5/5) 12 mol%	10,5 ± 0,6	1051 ± 11	19,9 ± 1,7	11,4
(95/0/5) 6 mol%	9,8 ± 1,4	1188 ± 109	12,0 ± 3,5	14,1
(90/5/5) 6 mol%	10,0 ± 0,8	1112 ± 70	16,8 ± 0,4	12,3

Com o aumento do percentual de 3% para 5% de argila, o efeito do compatibilizante foi menos efetivo. Provavelmente, 5% de argila seja um excesso de carga na formação do nanocompósito.

A adição da SBS_{epox} à SBS reduziu os valores de torque e a diminuição desses valores foi menor para a borracha com maior grau de epoxidação, devido a presença dos grupos epoxídicos. Com a adição da argila juntamente com o compatibilizante os valores de torque ficaram menores, sugerindo melhor interação argila/compatibilizante [17].

A Figura 35 apresenta as curvas tensão-deformação das misturas SBS/MMT/SBS_{epox}, onde é avaliado o efeito da quantidade de compatibilizante

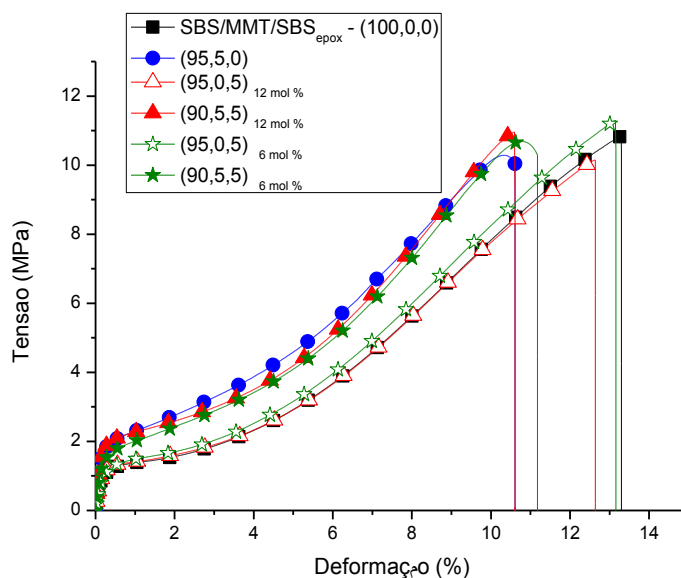


Figura 35 - Curva tensão-deformação das misturas SBS/MMT/SBS_{epox} com os dois diferentes graus de epoxidação contendo 5% de argila.

A adição da argila e do compatibilizante com maior grau de epoxidação, isto é o $SBS_{epox12mol\%}$, reduziu o alongamento comparada com a borracha pura. As misturas com as nanocargas apresentaram maiores valores de módulo, porém os valores de módulo foram inferiores comparados com as misturas contendo 3% de argila. A adição de 5% de argila, provavelmente, é um excesso para o ganho de propriedades. Já o efeito do grau de epoxidação da SBS não foi tão significativo na obtenção dos nanocompósitos contendo 5% de argila.

5.4 OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITO DE SBS EM SOLUÇÃO UTILIZANDO A $SBS_{EPOX6,0MOL\%}$ – EFEITO DA PROPORÇÃO MMT/ $SBS_{EPOX6MOL\%}$

Tendo em vista os resultados anteriores que apontaram que a SBS com menor teor de epoxidação mostrou o melhor balanço de propriedades, foi realizado um estudo para avaliar a influência da proporção argila/compatibilizante nas misturas de SBS. Com esta avaliação será possível chegar a melhor condição de obtenção de nanocompósitos com melhor desempenho mecânico.

5.4.1 Difração de Raios-X (RX)

A Figura 36 apresenta os difratogramas de Raios- X dos nanocompósitos de $SBS_{epox6,0mol\%}$ em difentes proporções de argila e compatibilizante.

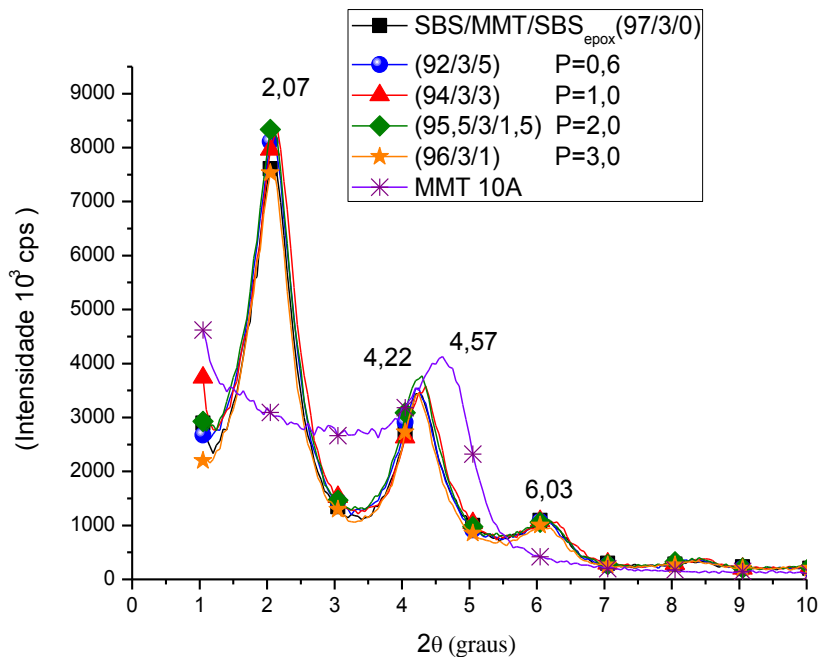


Figura 36 – Difração de Raios-X dos nanocompósitos utilizando a SBS_{epox6mol%}

Através da Figura 36 foi possível observar que todas as amostras ficaram com morfologia intercalada. Nos difratogramas de raios-x não foi possível observar grandes diferenças entre as diferentes proporções argila/compatibilizante. Aparentemente, todas as misturas apresentam picos característicos muito semelhantes ($2\theta = 2,07^\circ$, $4,22^\circ$ e $6,03^\circ$), como já discutido anteriormente.

5.4.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão – (MET)

As imagens de MET mostradas na Figura 37 apresentam os picos de raios-x e mostram que as placas de argila estão homogeneamente dispersas em todas as amostras com uma pequena orientação. Na proporção P=1,0, a morfologia se apresentou curva, envolvendo provavelmente um domínio da borracha epoxidada, sugerindo que a argila está localizada na interface dos domínios do compatibilizante com a matriz polimérica. Em publicações anteriores [95,109, 127, 131] foi verificado que a presença da argila na interface promove o ganho de propriedades mecânicas, pois reduz a tensão superficial entre as fases e forma uma terceira fase mais resistente que as duas anteriores. A Figura 37 (C) e (D) com nanocompósitos com maior quantidade de compatibilizante apresentaram a espessura das placas da argila menores.

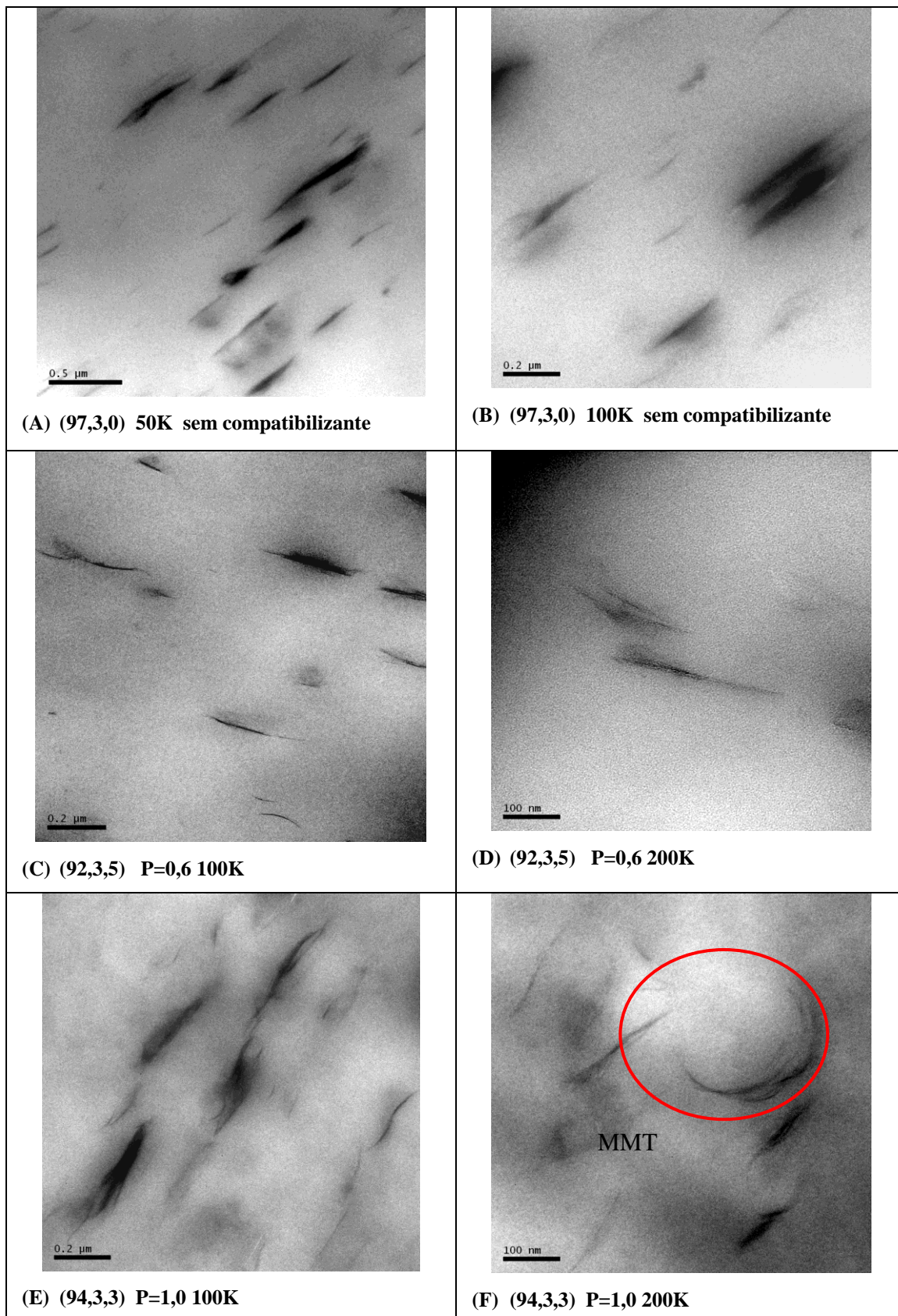


Figura 37- Imagens de MET dos nanocompósitos sem compatibilizante (A) e (B), com proporção argila compatibilizante P=0,6 (C) e (D) e P=1,0 (E) e (F). Grau de epoxidação 6 mol%.

A Figura 38 apresenta as imagens das proporções P=2,0 e P=3,0 em diferentes aumentos de MFA. Através das imagens foi possível verificar que ocorreu orientação da argila para as duas diferentes proporções, P=2,0 e P=3,0 e aparentemente para a proporção P=2,0 as estruturas da argila foram menos espessas e mais alongadas.

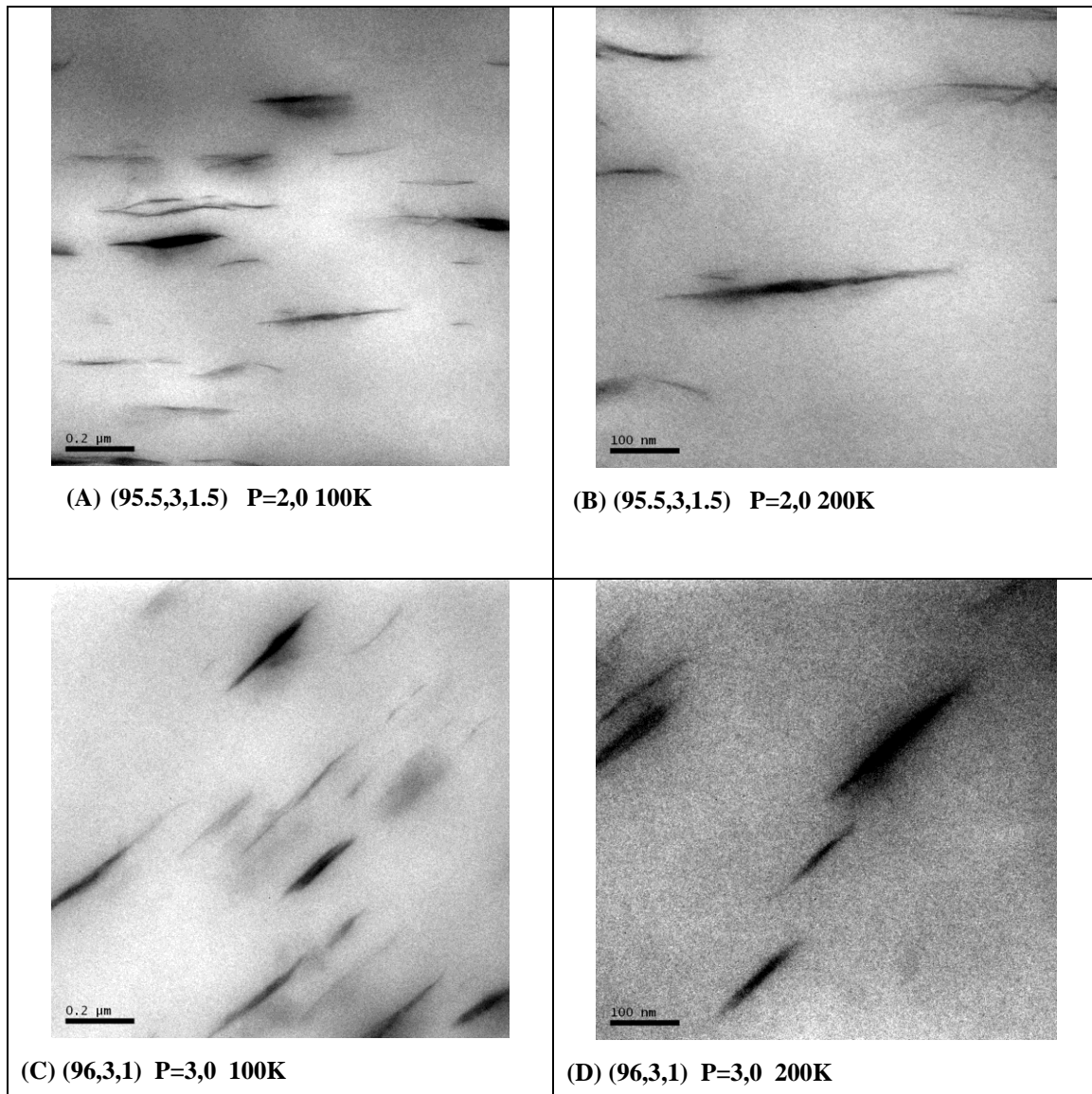


Figura 38 – Imagens de MET para os nanocompósitos com proporção P=2,0 (A) e (B) e P=3,0 (C) e (D). Grau de epoxidação 6 mol%.

5.4.3 Microscopia de Força Atômica – (MFA)

As Figuras 39 e 40 apresentam as imagens de microscopia de força atômica para as amostras SBS/SBS_{epox6mol%} e SBS/MMT/SBS_{epox6mol%} para diferentes proporções de argila/compatibilizante em diferentes aumentos e na forma fase(A) e amplitude (B). A Figura 41 apresenta a amostra SBS/MMT/SBS_{epox6mol%} (92/3/5) em maiores ampliações e a Figura 42 apresenta a curva dos valores medidos das lamelas de estireno da SBS para a amostra (92/3/5).

O resultado médio para 26 pontos medidos foi de $d = 14,65 \text{ nm}$ com desvio de 2,09. Valores mínimos de 11,14, máximos de 19,63 e valores medianos de 14,59nm. Através deste resultado, e comparando com os valores obtidos para a amostra pura (**25,34 nm**) e SBS/MMT (**19,35nm**) é possível observar que a presença da argila diminui a distância entre as lamelas do estireno e na presença do compatibilizante estes valores são menores, decorridos provavelmente, pela desordem na estrutura, formação de fases e formação dos domínios.

As Figuras 43 e 44 apresentam as imagens de microscopia de força atômica para as amostras SBS/SBS_{epox6mol%} e SBS/MMT/SBS_{epox6mol%} para diferentes proporções de argila/compatibilizante em diferentes ampliações e na forma fase(A) e amplitude (B).

Através das imagens foi possível verificar que com 5% de compatibilizante sem argila ocorre um fenômeno de formação de fases provavelmente dos domínios dos grupos epoxídicos. A adição da argila diminui o tamanho dos domínios, formando estruturas alongadas e mais finas, coerente com as imagens de MET.

Na proporção 1% de compatibilizante também ocorreu este efeito, porém com menor intensidade. Neste percentual de compatibilizante, a argila também reduziu o tamanho dos domínios dos grupos epoxídicos.

Amostra: SBS/MMT/SBS_{epox6mol%} (95,0,5)

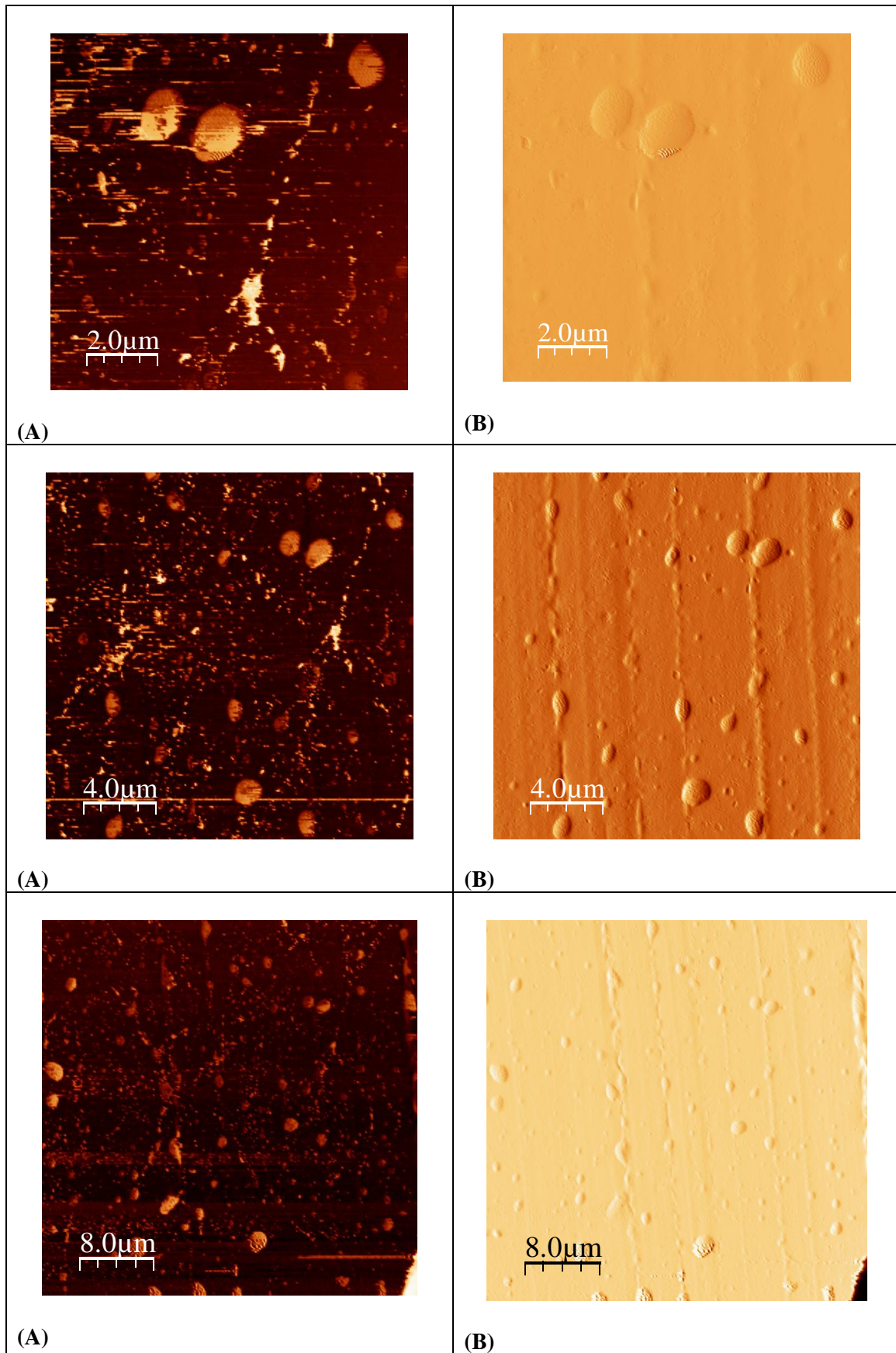


Figura 39 – Imagens de MFA para amostra SBS/MMT/SBS_{epox6mol%} (95/0/5) para diferentes ampliações 4 e 8 nm. (A) fase e (B) amplitude

Amostra: SBS/MMT/SBS_{epox6mol%} (92,3,5)

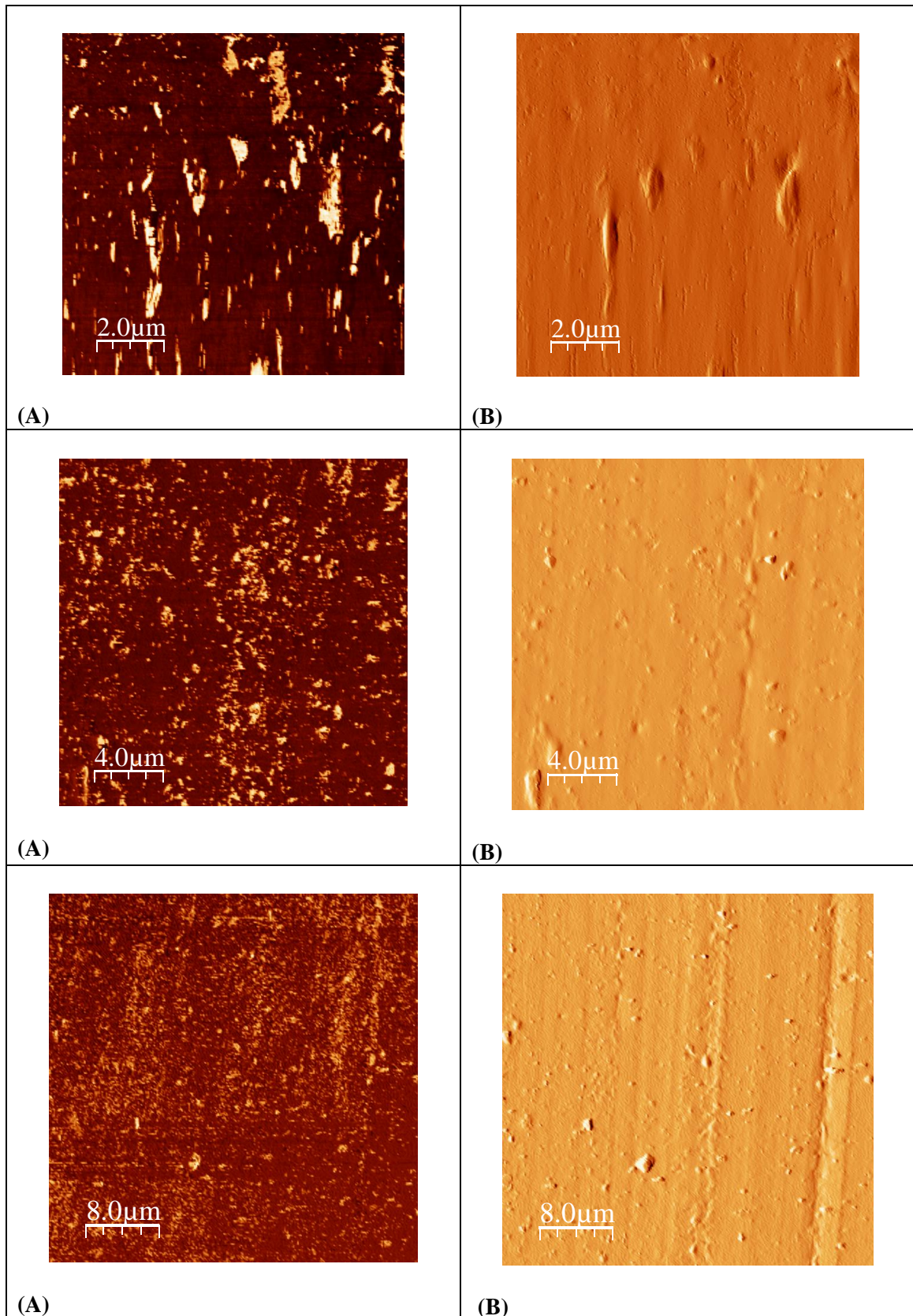


Figura 40 – Imagens de MFA para amostra SBS/MMT/SBS_{epox6mol%} (92/3/5) para diferentes ampliações 4 e 8 nm. (A) fase e (B) amplitude

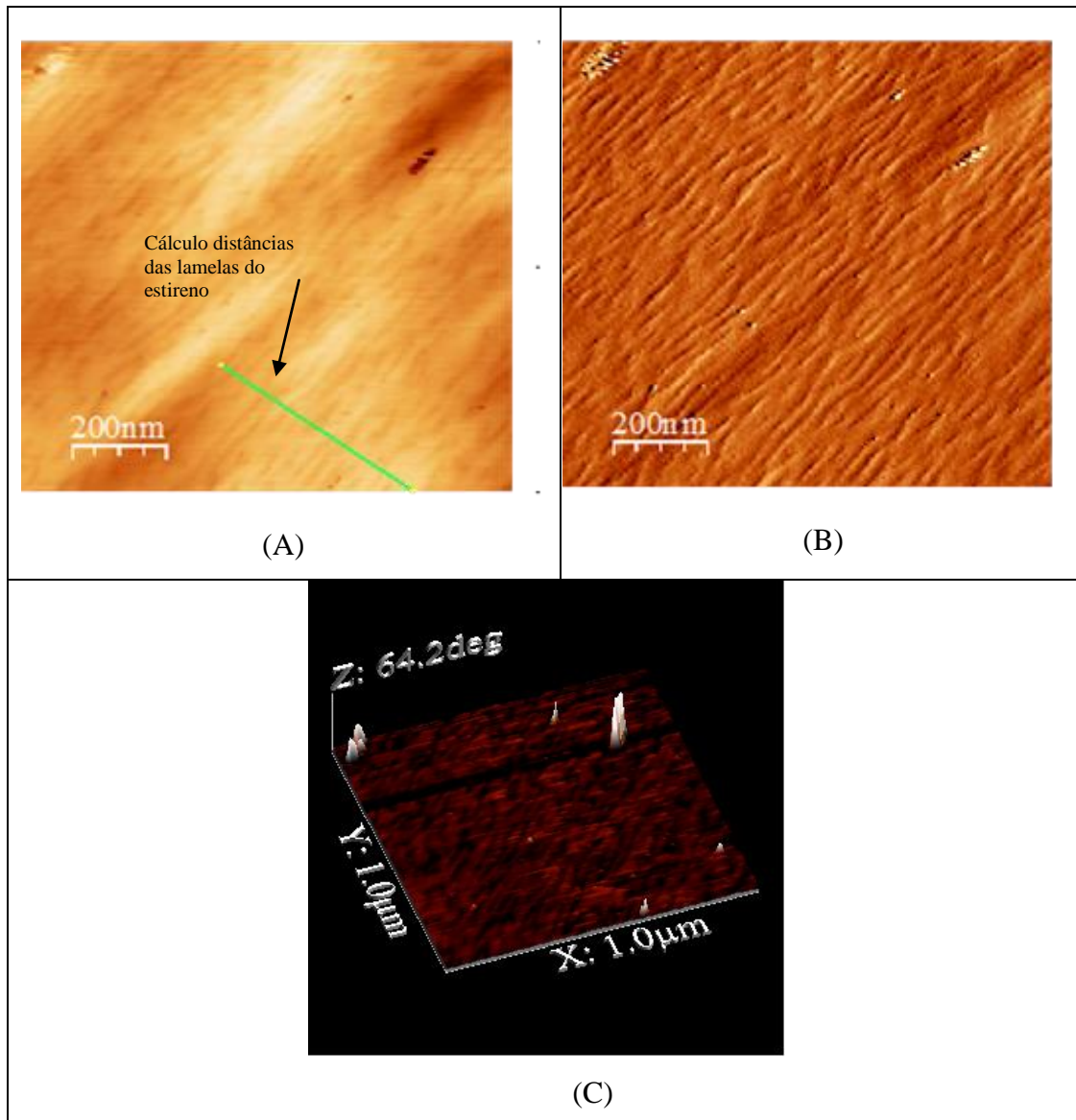


Figura 41 – Imagens de MFA para a amostra SBS/MMT/SBS_{epoxy 6 mol%} (A) Fase, (B) amplitude e (C) 3D.

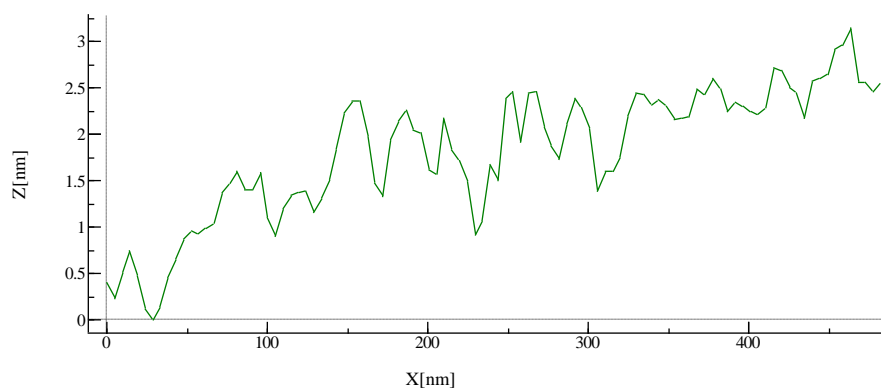


Figura 42 – Imagem da curva para cálculo da medida média entre as lamelas de estireno da SBS na amostra (97/3/5). Grau de epoxidação de 6 mol%.

Amostra: SBS/MMT/SBS_{epox6mol%} (99,0,1)

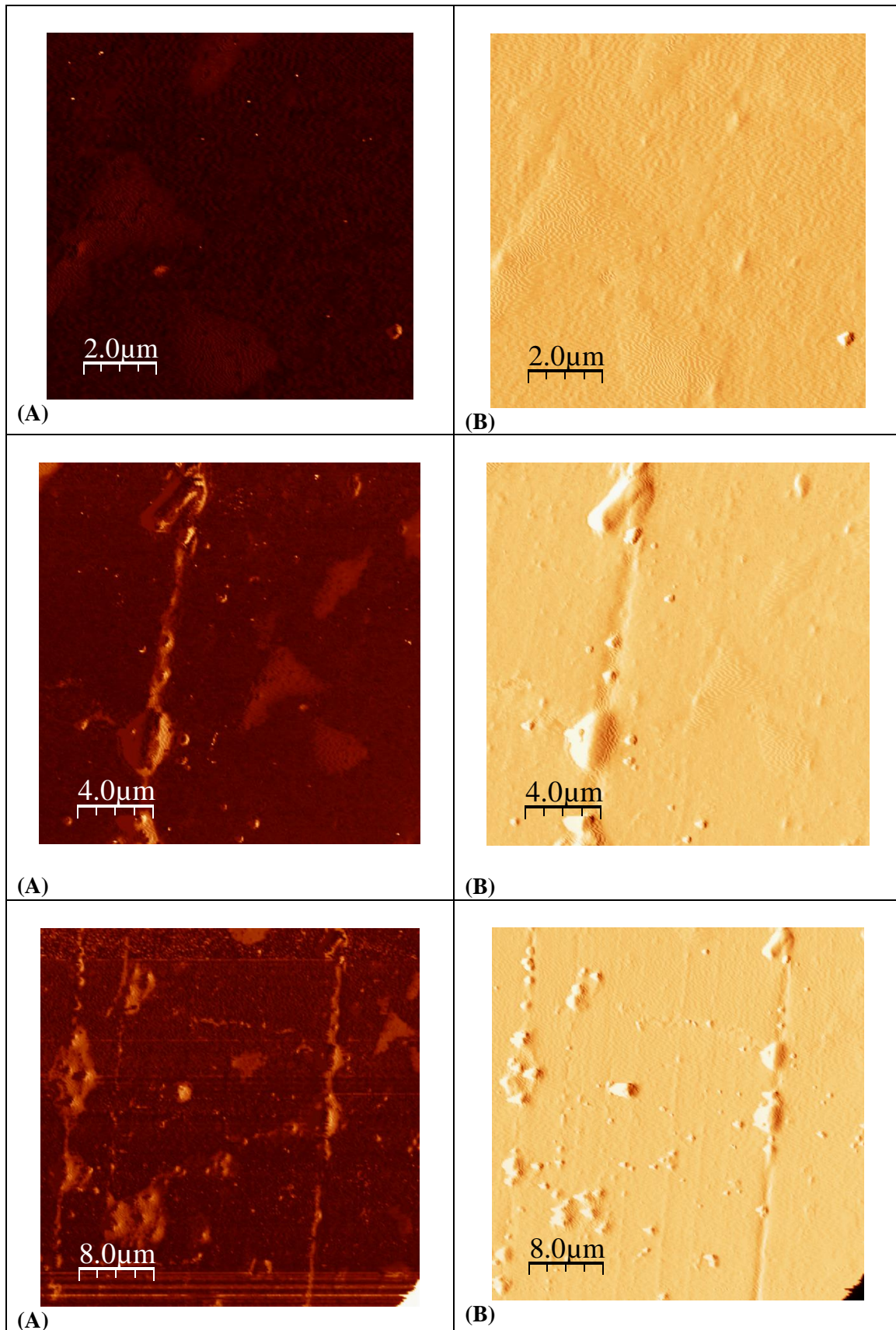


Figura 43 – Imagens de MFA para amostra SBS/MMT/SBS_{epox6mol%} (99/0/1) para diferentes ampliações, 4 e 8 nm. (A) fase e (B) amplitude

Amostra: SBS/MMT/SBS_{epox6mol%} (96,3,1)

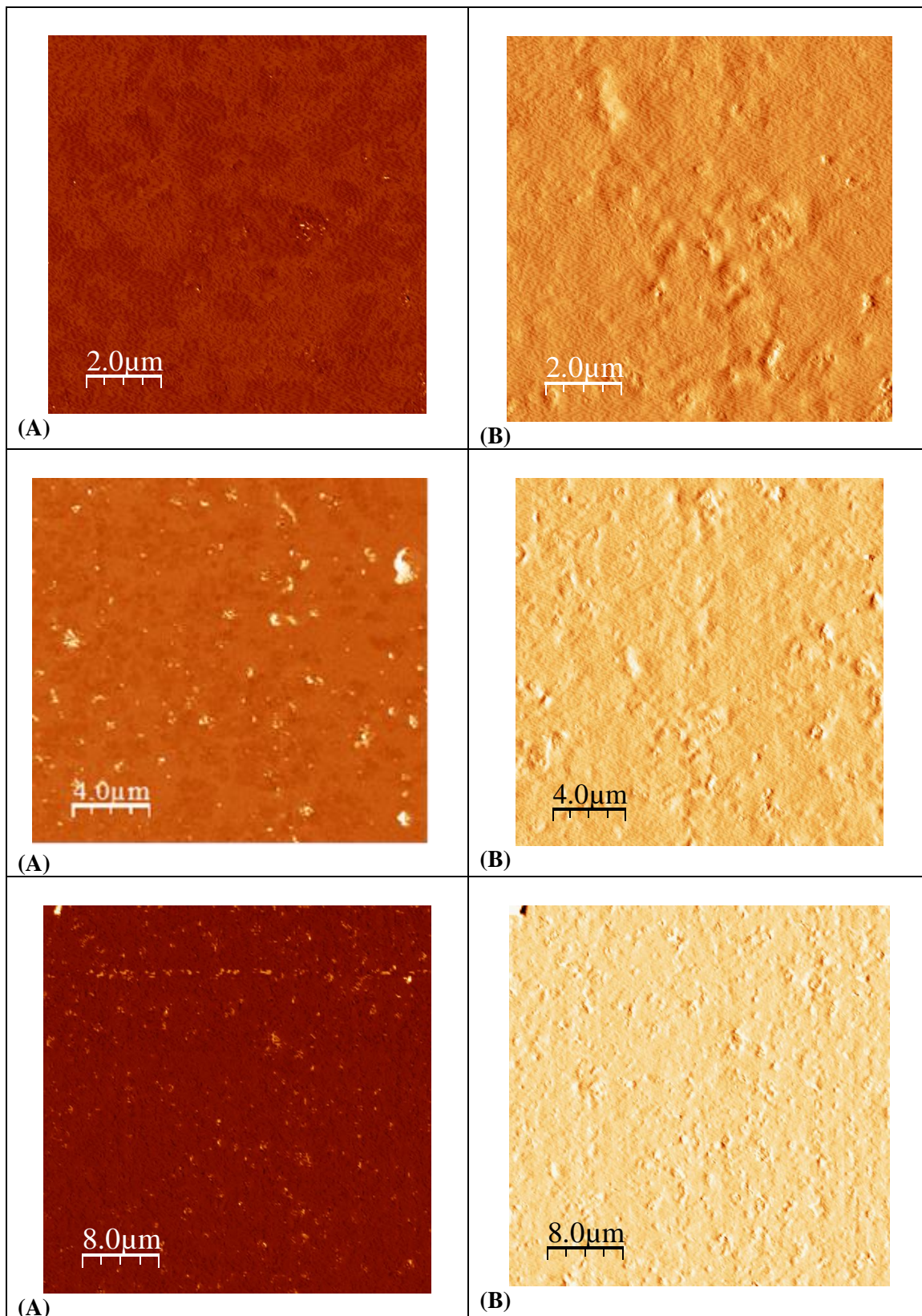


Figura 44 – Imagens de MFA para amostra SBS/MMT/SBS_{epox6mol%} (96/3/1) para diferentes ampliações, 4 e 8 nm. (A) fase e (B) amplitude

5.4.4 Propriedades Mecânicas

A Tabela 8 e as Figuras 45 e 46 apresentam os resultados do ensaio de tração e de torque final da amostra pura e dos nanocompósitos de SBS.

Tabela 8 – Propriedades mecânicas dos nanocompósitos de SBS com diferentes proporções de argila/SBS_{epox6,0mol%}

<i>Amostra (%) (SBS/MMT/SBS_{epox})</i>	<i>Tensão Máx (MPa)</i>	<i>Alongamento na Ruptura (%)</i>	<i>Módulo Tangente (5%) (MPa)</i>	<i>Torque Final (Nm)</i>
(100/0/0)	10,9 ± 1,4	1328 ± 86	11,3 ± 0,8	15,7
(95/0/5)	12,1 ± 0,7	1324 ± 40	10,1 ± 1,1	17,5
(97/3/0)	12,9 ± 1,0	1111 ± 11	15,4 ± 1,2	15,4
(92/3/5) P = 0,6	11,0 ± 0,3	1078 ± 20	40,3 ± 2,0	17,5
(97/0/3)	10,6 ± 0,6	1156 ± 55	16,8 ± 0,3	18,6
(94/3/3) P = 1,0	13,5 ± 0,8	1266 ± 62	28,3 ± 6,3	17,1
(98,5/0/1,5)	14,6 ± 1,1	1468 ± 13	11,5 ± 1,5	20,3
(95,5/3/1,5) P = 2,0	11,3 ± 0,5	1146 ± 30	38,9 ± 3,3	17,6
(99/0/1)	13,2 ± 1,2	1472 ± 48	8,8 ± 3,9	18,7
(96/3/1) P = 3,0	11,3 ± 0,7	1187 ± 46	27,2 ± 5,6	17,7

P = proporção argila/compatibilizante

Através dos resultados obtidos no ensaio de tração é possível observar que para as diferentes proporções de argila/SBS_{epox6,0mol%} ocorreu aumento significativo do módulo tangente sem grandes perdas da elongação. A adição da argila sem compatibilizante causa um pequeno aumento do módulo. O ganho de propriedades está relacionado com a sinergia entre a argila e o compatibilizante, mostrando que os grupos epoxídicos introduzidos na cadeia do SBS interagem com a argila. Para todas as misturas o torque final foi maior do que para a SBS pura. Este aumento de torque pode estar associado ao fato dos domínios de SBS_{epox6,0mol%} estarem maiores, e com formação de fases. Pandit e seus colaboradores [99] sugerem que graus menores de epoxidação mantem a estrutura morfológica da SBS.

A Figura 45 apresenta as curvas tensão x deformação da amostra pura e das amostras SBS/SBS_{epox6mol%} em diferentes proporções.

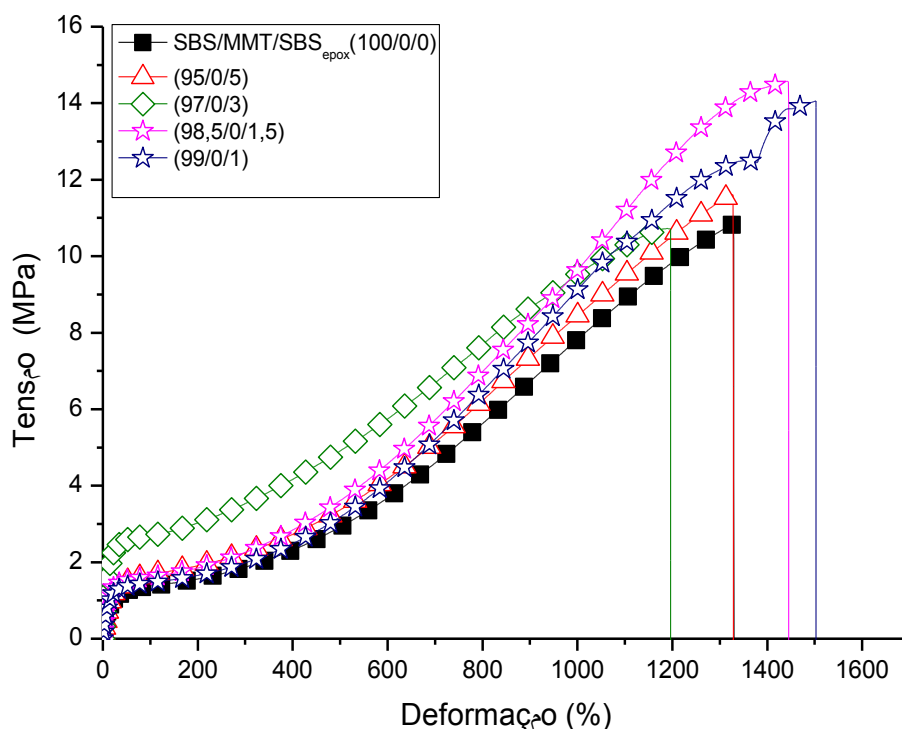


Figura 45 – Curva tensão-deformação das amostras pura e SBS_{epox6mol%} sem argila em diferentes proporções.

Através da Figura 45 é possível observar que para menores quantidades de compatibilizante ocorre aumento de tensão e alongamento e redução do módulo tangente. O grupo epoxídico tende a enrijecer a borracha, assim em menor quantidade ele não causa o efeito na perda da elongação.

A Figura 46 mostra as curvas tensão x deformação da amostra pura e dos nanocompósitos de SBS. A adição da argila aumentou em aproximadamente 20% a tensão máxima comparado com a SBS pura. Contudo ela decresce com a adição da SBS_{epox}. A SBS é composta por 15% de estireno em cada uma das pontas e 60% de butadieno no centro do copolímero. Provavelmente o segmento de butadieno é que é responsável pelo ancoramento da argila. Esse ancoramento é consistente com o aumento do módulo e o pequeno decréscimo na elongação.

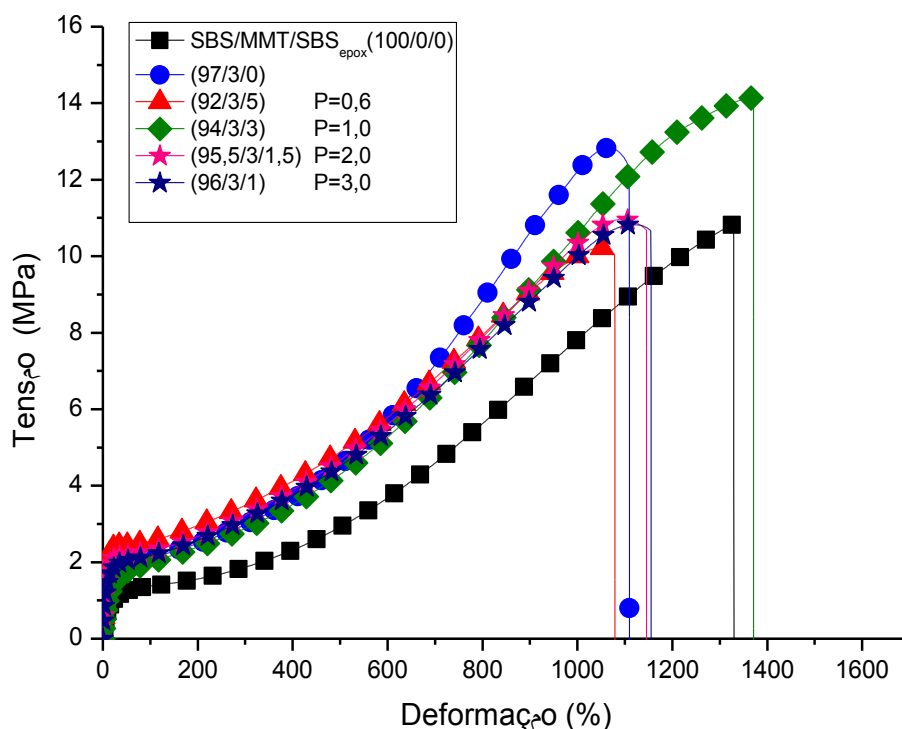


Figura 46 – Curva tensão-deformação da amostra pura, amostra contendo 3% de argila sem compatibilizante e amostras com argila e compatibilizante em diferentes proporções. Grau de epoxidação 6mol%.

A proporção com maior quantidade de compatibilizante para grau de epoxidação de 6mol% parece ser mais favorável para o ganho de propriedades e foi a que obteve maior valor de módulo tangente. Os outros percentuais de compatibilizante também apresentaram propriedades mecânicas com aumento de módulo em relação à amostra pura. No menor percentual, além de se utilizar menos compatibilizante, as propriedades de tensão e alongamento se mantiveram sem perder muito o módulo. A escolha do percentual estará associada à aplicação da borracha em peças técnicas ou como modificador de impacto e sua relação custo benefício de compatibilizante.

5.4.5 Análise dinâmicomecânica (DMA)

As Figuras 47 e 48 apresentam as curvas de módulo de armazenamento das amostras de SBS/SBS_{epox6mol%} e SBS/MMT/SBS_{epox6mol%}, respectivamente.

Os valores de E' na temperatura de referência de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, no plateau vítreo, foram 4,2, 3,6, 3,3 e 3,7 GPa para a SBS, SBS/MMT, SBS/MMT/1% $\text{SBS}_{\text{epox}6,0\text{mol}\%}$ e SBS/MMT/5% $\text{SBS}_{\text{epox}6,0\text{mol}\%}$, respectivamente. Na região vítrea, o módulo é relacionado às interações intermoleculares. Como os segmentos de butadieno são não polares, as diferenças de E' podem somente ser relacionadas com o grau de liberdade durante a conformação. Isso significa, que a argila está ocupando um espaço preferencialmente na fase de butadieno, reduzindo as forças intermoleculares na interfase e conseqüentemente reduzindo o valor de T_g .

Os valores de E' não mostraram uma tendência na região elastomérica (-45 a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$). A SBS/MMT e a que contem 5% de SBS_{epox} mostraram um aumento do módulo, que pode ser associado com a formação do rearranjo na fase do estireno antes da zona terminal de aproximadamente $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (fluidez do estireno). Comparativamente, a presença desses rearranjos podem ser relacionadas com os valores de E' baixos na região elastomérica e após essa região a fluidez vai depender da estabilidade da fase do estireno. Na T_g do estireno não foi observada outras mudanças, reforçando que a argila se encontra na região elastomérica.

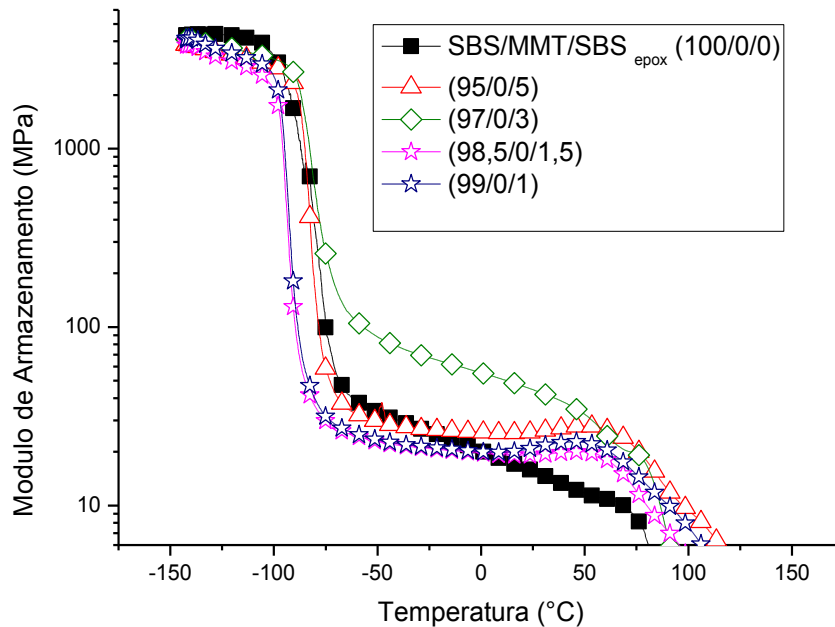


Figura 47 – Curvas de módulo de armazenamento versus temperatura para as misturas SBS / $\text{SBS}_{\text{epox}6\text{mol}\%}$

A Figura 48 apresenta as curvas de módulo de armazenamento para a amostra pura e nanocompósitos de SBS.

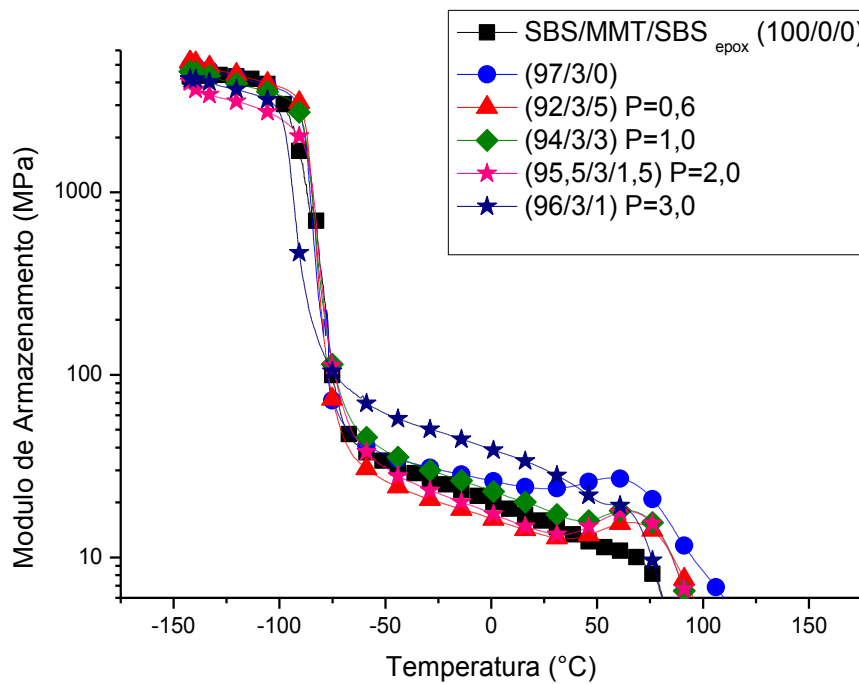


Figura 48 – Curvas de módulo de armazenamento x temperatura para as misturas SBS/MMT/SBS_{epox}6mol%.

As Figuras 49 e 50 mostram as curvas de $\text{Tan } \delta$ da amostra pura, SBS/SBS_{epox} e dos nanocompósitos de SBS e SBS_{epox}. Foi possível observar duas regiões de transição vítrea, onde somente na fase do butadieno essa transição foi facilmente distinguível.

Como já salientado, a adição de argila e SBS epoxidada reduz a T_g da fase de butadieno comparado com a SBS pura (Figura 51). Essa redução reflete a interação da argila com a fase do polibutadieno, mas essa flexibilização segue o caminho contrário ao do módulo elástico.

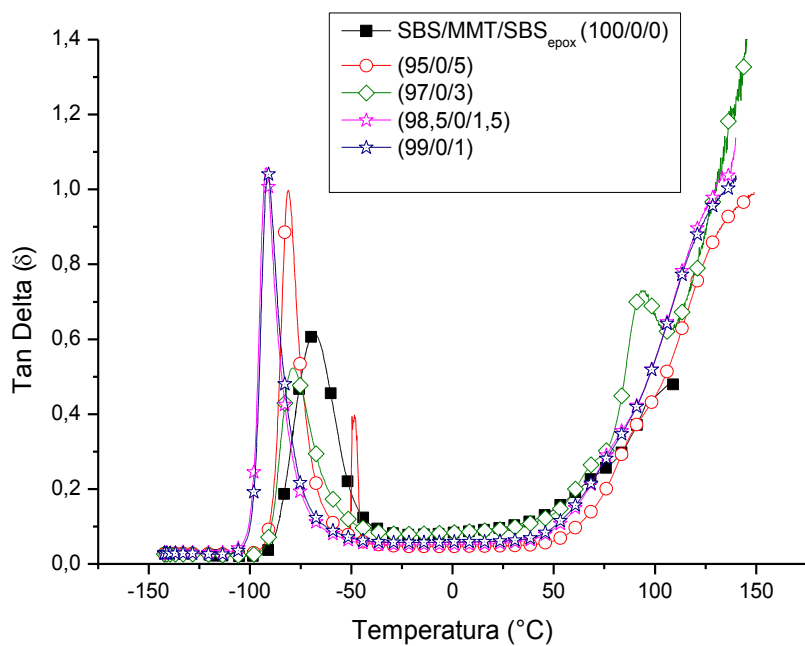


Figura 49 – Curvas de Tan delta x temperatura para as misturas SBS /SBS_{epox6mol%}

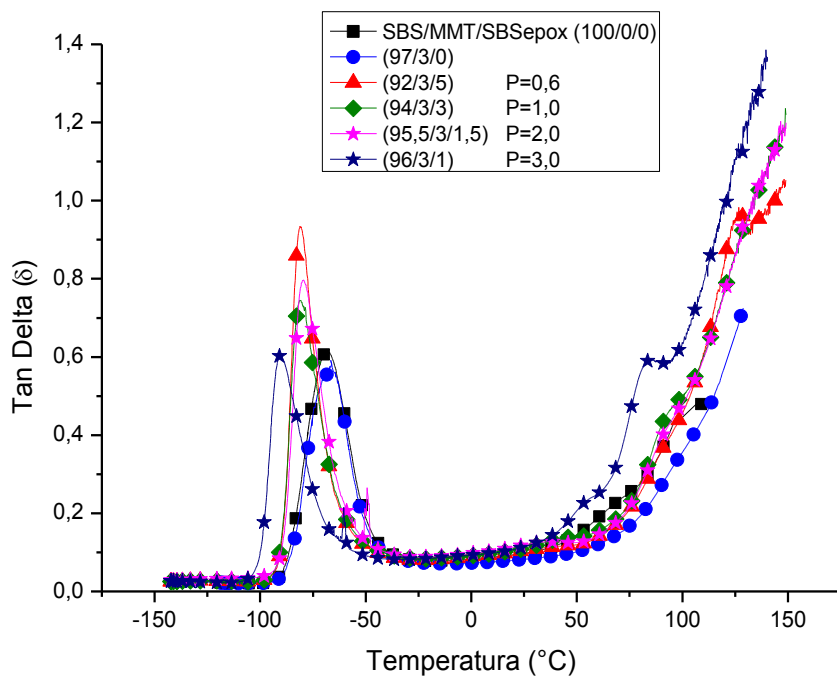


Figura 50 – Curvas de tan delta x temperatura para as misturas SBS/MMT /SBS_{epox6mol%}

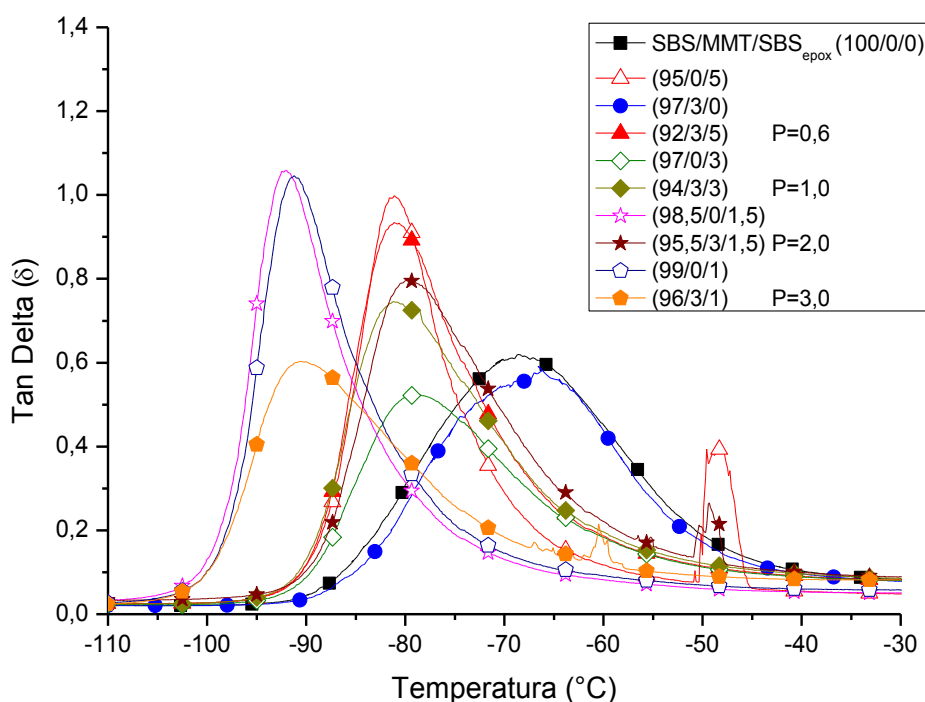


Figura 51 – Curvas de tan delta x temperatura na fase butadiênica das amostras: SBS, SBS/MMT, SBS/SBS_{epox6mol%} e SBS/MMT/SBS_{epox6mol%}.

A Tabela 9 apresenta os valores da temperatura de transição vítrea (T_g) das amostras: SBS, SBS/MMT, SBS/SBS_{epox6mol%} e SBS/MMT/SBS_{epox6mol%}.

Tabela 9 – Temperatura de transição vítrea (T_g) da SBS pura, SBS/SBS_{epox6mol%} e SBS/MMT/SBS_{epox6mol%}

Amostra (%) (SBS/MMT/SBS _{epox6mol%})		T_g (°C)
(100/0/0)		-68,7
(95/0/5)		-80,9
(97/3/0)		-68,9
(92/3/5)	P = 0,6	-80,6
(97/0/3)		-79,4
(94/3/3)	P = 1,0	-80,9
(98,5/0/1,5)		-92,7
(95,5/3/1,5)	P = 2,0	-80,9
(99/0/1)		-91,7
(96/3/1)	P = 3,0	-90,2

P = proporção argila/compatibilizante

Novamente, a flexibilização dos segmentos da cadeia do polibutadieno, parece seguir uma via oposta do módulo de elasticidade, ou seja, enquanto o módulo de

elasticidade aumenta, devido à deformação da fase do polibutadieno, os seus segmentos tornam-se mais susceptíveis a adquirir mobilidade. Este fenómeno anômalo tem sido observado e descrito na literatura. A coexistência destes dois mecanismos é observada nas imagens de MET e MFA (Figuras 39-44), onde ocorre maior interação entre os domínios do compatibilizante e argila. Além disso, estes mecanismos diferentes sugerem que as propriedades mecânicas apresentam dependência em resposta macroescala, enquanto a mobilidade é manifestada pela interface em escala microscópica [99, 128].

5.5 COMPARAÇÃO DE PROPRIEDADES ENTRE OS DOIS GRAUS DE EPOXIDAÇÃO (13,9 MOL% E 6,0 MOL%)

Para melhor chegar a uma conclusão sobre que influência do grau de epoxidação exerce na formação dos nanocompósitos, foi realizada uma comparação entre os dois graus de epoxidação nas mesmas condições de processamento e obtenção, nas proporções P=0,6 e P=3,0.

Nesta comparação foram utilizadas as mesmas análises realizadas anteriormente: de difração de raios-x, microscopia eletrônica de transmissão, propriedades mecânicas, análise de DMA e microscopia de força atômica.

5.5.1 Difração de Raios-X (RX)

A Figura 52 apresenta os difratogramas dos nanocompósitos de SBS_{epox 13,9 mol%} e SBS_{epox 6mol%}.

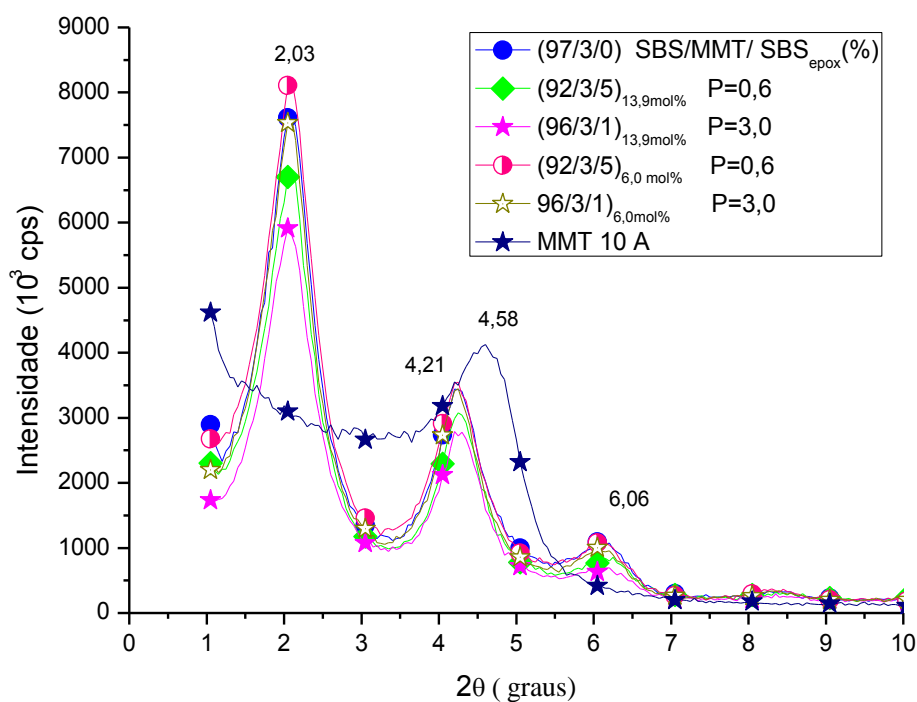


Figura 52 – Difratomogramas da amostra SBS/MMT e nanocompósitos de SBS_{epox} 13,9 mol% e SBS_{epox} 6,0 mol%.

Os resultados das análises de Raio-X é semelhante aos anteriores e percebe-se que os sinais dos nanocompósitos com maior grau de epoxidação apresentaram menores intensidades de picos, sugerindo maior esfoliação e menor ordenamento das lamelas da argila.

5.5.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão – (MET)

A Figura 53 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras sem compatibilizante e com compatibilizante nos dois graus de epoxidação, 13,9 mol% e 6,0 mol%.

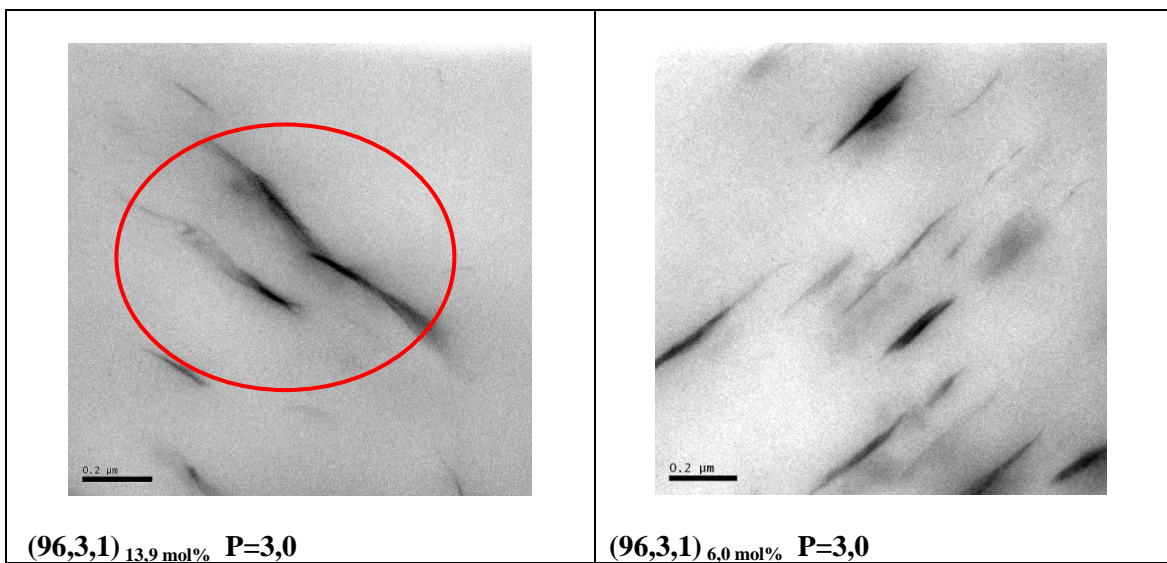
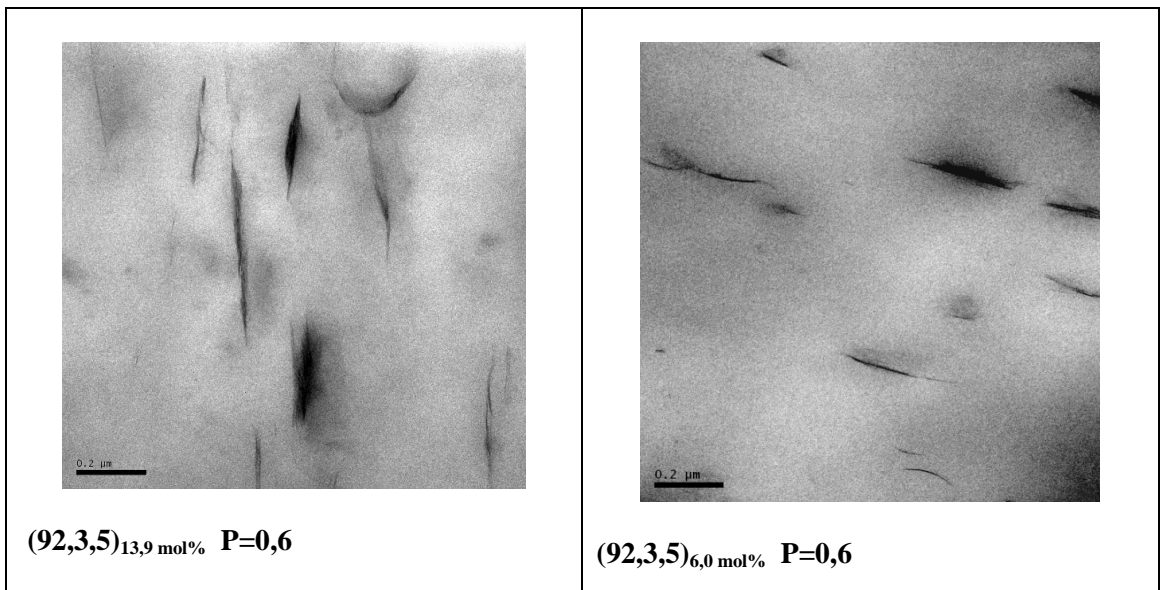
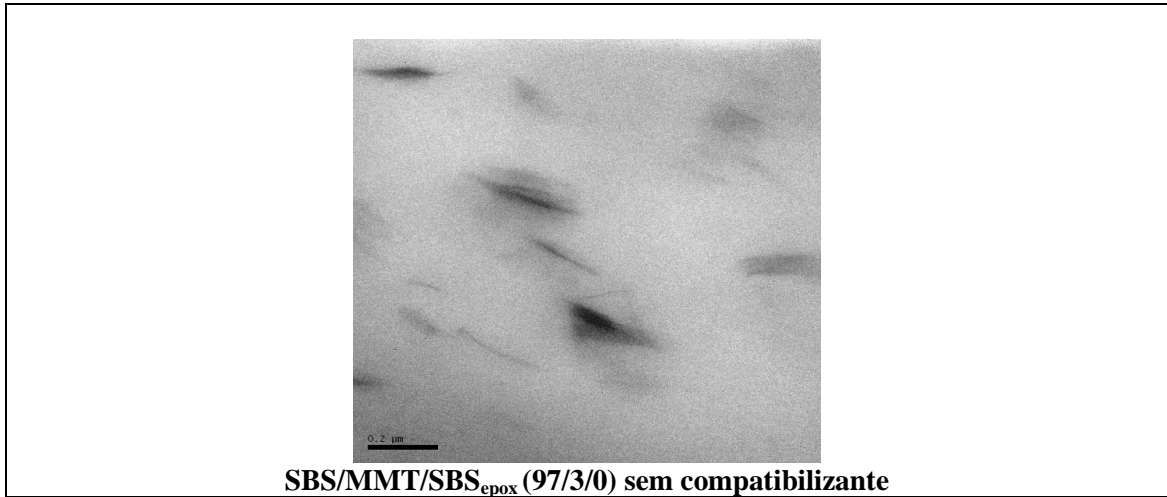


Figura 53 – Imagens de MET para amostra sem compatibilizante e nanocompósitos de SBS nos graus de epoxidação 13,9 mol% e 6,0 mol%.

As imagens de MET mostram maior orientação da argila, estrutura mais alongada nas amostras com maior grau de epoxidação. Aparentemente as amostras com $\text{SBS}_{\text{epox}13,9 \text{ mol\%}}$ apresentaram estruturas mais finas e mais orientadas

5.5.3 Microscopia de Força Atômica- (MFA)

As Figuras 54-58 apresentam as imagens de microscopia de força atômica para as amostras SBS, SBS/MMT, SBS/ SBS_{epox} , SBS/MMT/ SBS_{epox} para os dois diferentes graus de epoxidação no aumento de $4\mu\text{m}$ na forma de fase (A) e amplitude (B)

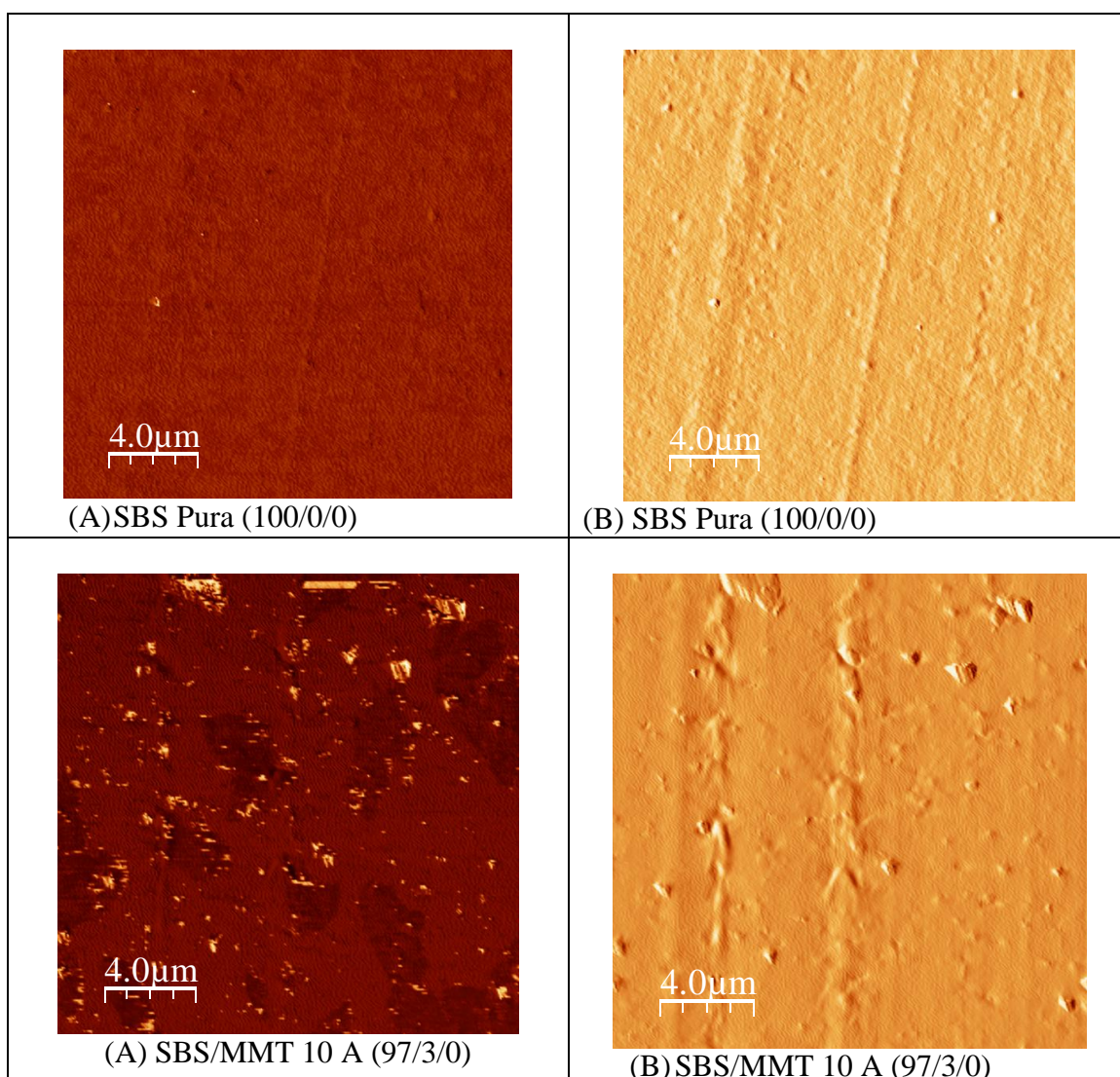


Figura 54 – Imagens de MFA das amostras: SBS pura e SBS/MMT. Comparação entre os dois graus de epoxidação, 13,9 mol% e 6,0 mol%.

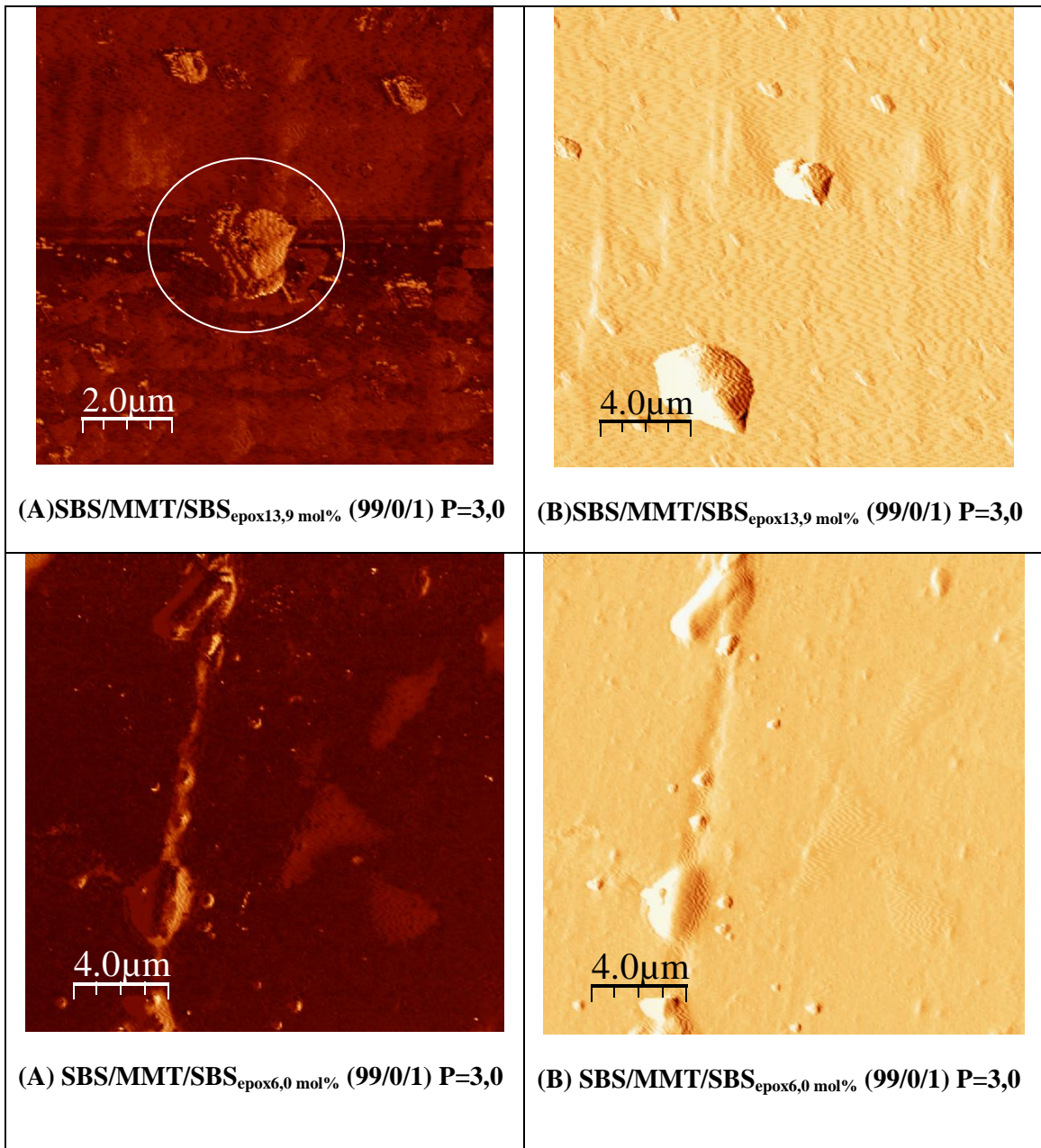


Figura 55 – Imagens de MFA das amostras: SBS/SBS_{epox} 13,9 mol% e 6mol% P=3,0

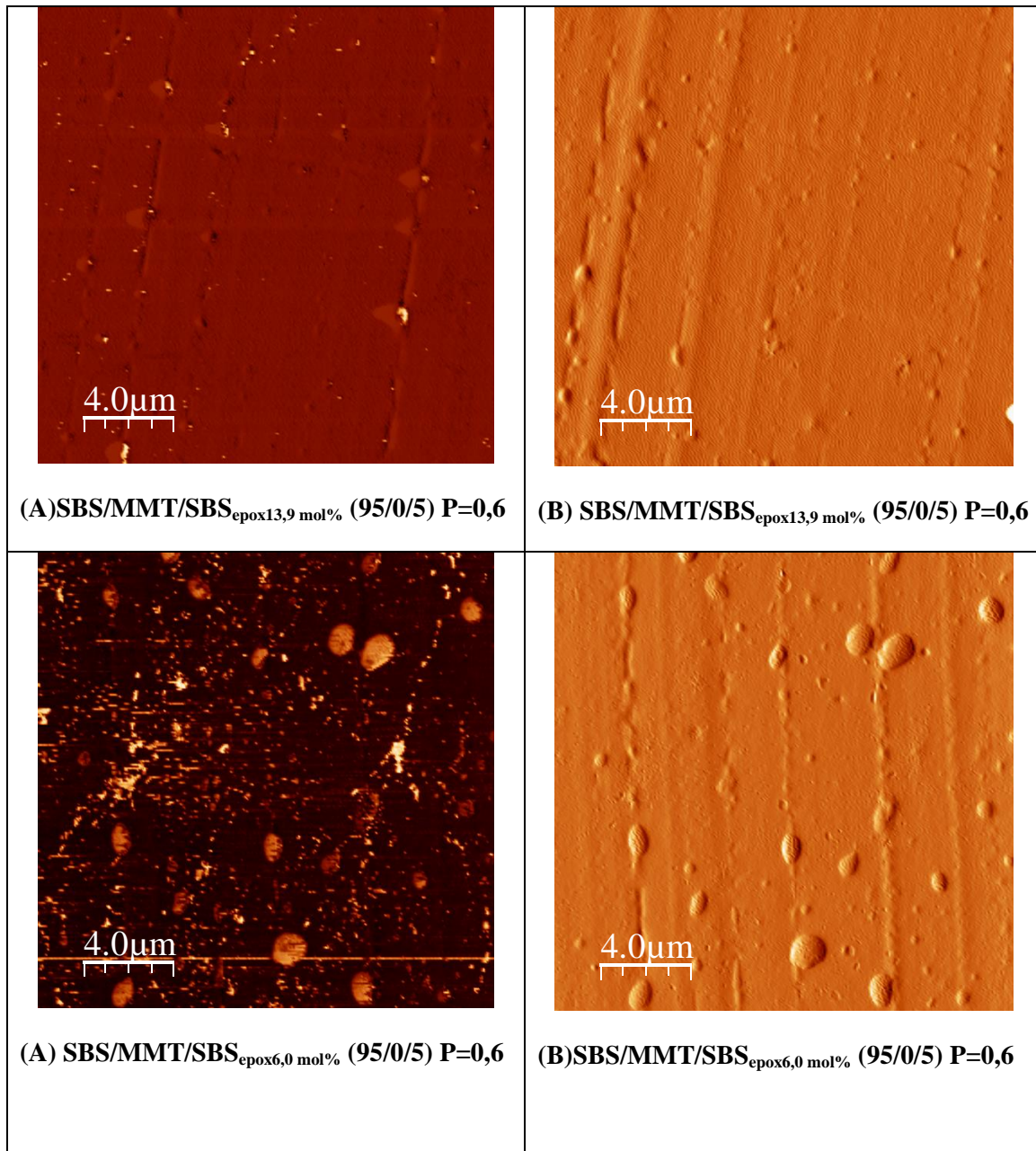


Figura 56 – Imagens de MFA das amostras: SBS/SBS_{epox} 13,9 mol% e 6mol% P=0,6

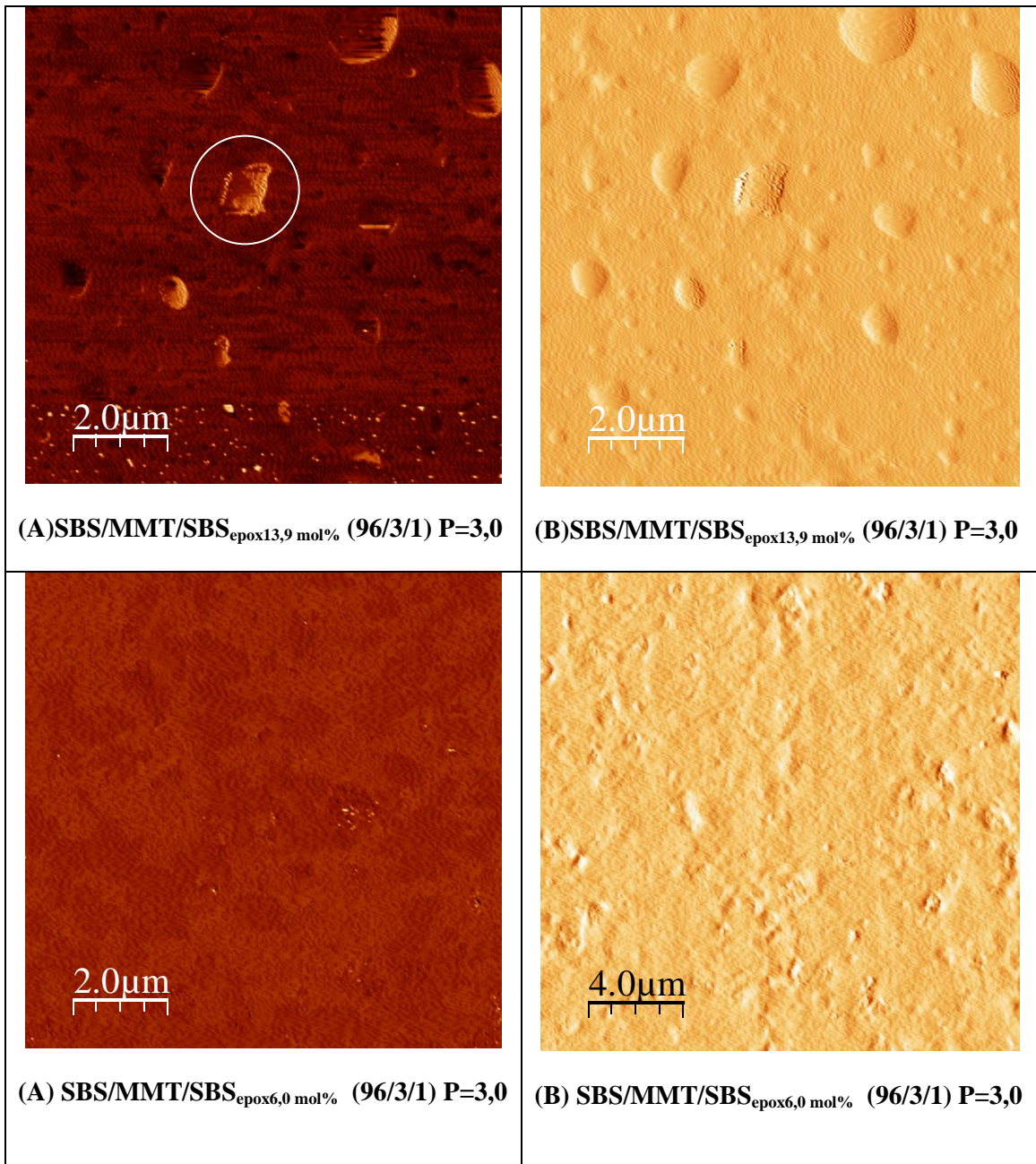


Figura 57 – Imagens de MFA das amostras: SBS/MMT/SBS_{epox} 13,9 mol% e 6mol% P=3,0

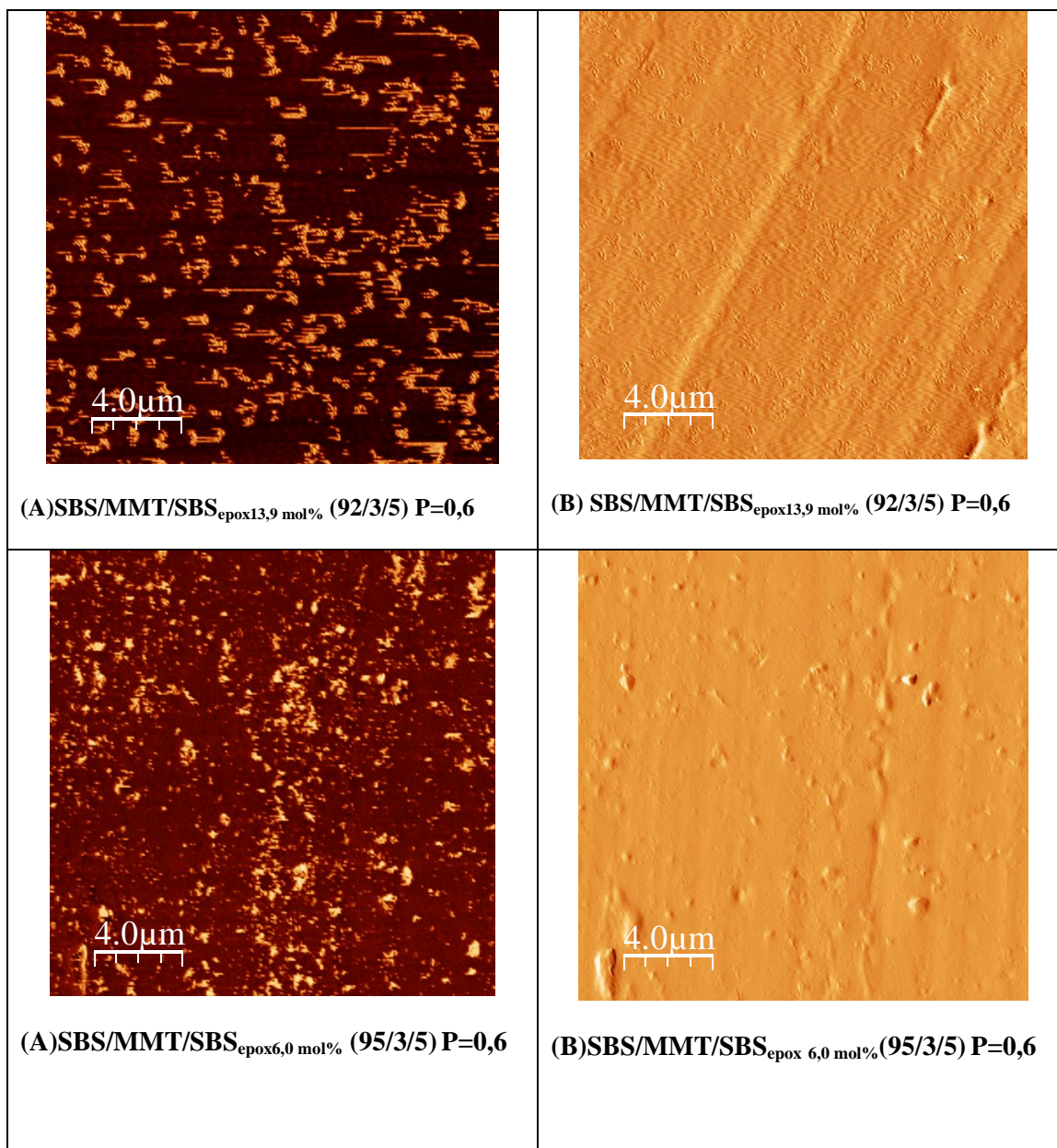


Figura 58 – Imagens de MFA das amostras: SBS/MMT/SBS_{epox} 13,9 mol% e 6mol% P=0,6

Comparando as imagens da SBS/SBS_{epox} (Figuras 55 e 56) foi observado que quando se utilizou 1% de SBS epoxidada com o grau de epoxidação de 13,9 mol%, o sistema apresentou domínios maiores e para 5% do compatibilizante (95/0/5), neste mesmo grau de epoxidação, os domínios foram menores. O percentual de 1%, para este grau de epoxidação favoreceu na formação da fase menor. O nanocompósito contendo 5% de compatibilizante, aparentemente, não formou fase indicando que para o grau de epoxidação de 13,9 mol% este percentual pode não favorecer a formação de fase (excesso). Para a SBS epoxidada com grau de epoxidação de 6 mol% e utilizando 1% (99/0/1), os domínios ficaram maiores e para 5% de compatibilizante (95/0/5) os

domínios ficaram menores. Para a SBS com grau de epoxidação de 6 mol%, os domínios menores foram favorecidos com a utilização de maior quantidade, isto, é, com 5%.. Através desta comparação foi possível observar que o grau de epoxidação e sua quantidade na formação do nanocompósito influencia na formação da fase e, conseqüentemente, este efeito irá influenciar no desempenho mecânico dos nanocompósitos.

Com a adição da argila (Figuras 57 e 58), a amostra contendo o grau de epoxidação de 13,9 mol% na P=0,6 favorece uma maior dispersão da argila, os domínios de compatibilizante não formam fase e apresentam uma morfologia mais homogênea comparada com a P=3,0. Estes domínios de maior tamanho podem alongar e orientar mais as argilas dentro da matriz. Esta morfologia foi observada nas imagens de MET das amostras, onde para as amostras de grau maior, 13,9 mol%, a morfologia ficou mais alongada e orientada que as imagens das amostras contendo grupos epoxídicos de 6 mol%.

5.5.4 Propriedades Mecânicas

A Tabela 10 apresenta as propriedades mecânicas da amostra pura e com argila e dos nanocompósitos de SBS_{epox 13,9 mol%} e SBS_{epox 6mol%}.

Tabela 10 – Propriedades mecânicas dos nanocompósitos de SBS com diferentes proporções de argila/compatibilizante para amostras com compatibilizante contendo os dois diferentes graus de epoxidação (13,9 mol% e 6mol%)

<i>Amostra (%)_{mol%} (SBS/MMT/SBS_{epox})</i>	<i>Tensão máx (MPa)</i>	<i>Alongamento na ruptura (%)</i>	<i>Módulo Tangente (5%) (MPa)</i>	<i>Torque Final (Nm)</i>
(100/0/0)	10,9 ± 1,4	1328 ± 86	11,3 ± 0,8	15,7
(95/0/5) _{13,9}	11,7 ± 1,2	1225 ± 19	12,1 ± 0,4	15,5
(97/3/0)	12,9 ± 1,0	1111 ± 11	15,4 ± 1,2	15,4
(92/3/5) _{13,9} P = 0,6	11,3 ± 0,1	1146 ± 28	17,1 ± 0,2	14,4
(99/0/1) _{13,9}	13,9 ± 0,7	1264 ± 12	9,6 ± 1,1	15,4
(96/3/1) _{13,9} P = 3,0	13,1 ± 0,3	1082 ± 42	19,0 ± 1,5	14,5
(95/0/5) _{6,0}	12,1 ± 0,7	1324 ± 4	10,1 ± 1,1	17,5
(92/3/5) _{6,0} P = 0,6	10,0 ± 0,3	1078 ± 2	40,3 ± 2,0	17,5
(99/0/1) _{6,0}	13,2 ± 1,2	1468 ± 48	8,8 ± 3,9	18,7
(96/3/1) _{6,0} P = 3,0	11,3 ± 0,7	1187 ± 46	27,2 ± 5,6	17,7

P = proporção argila/compatibilizante

As Figuras 59 e 60 apresentam as curvas tensão x deformação da amostra pura, SBS/SBS_{epox} e dos nanocompósitos de SBS

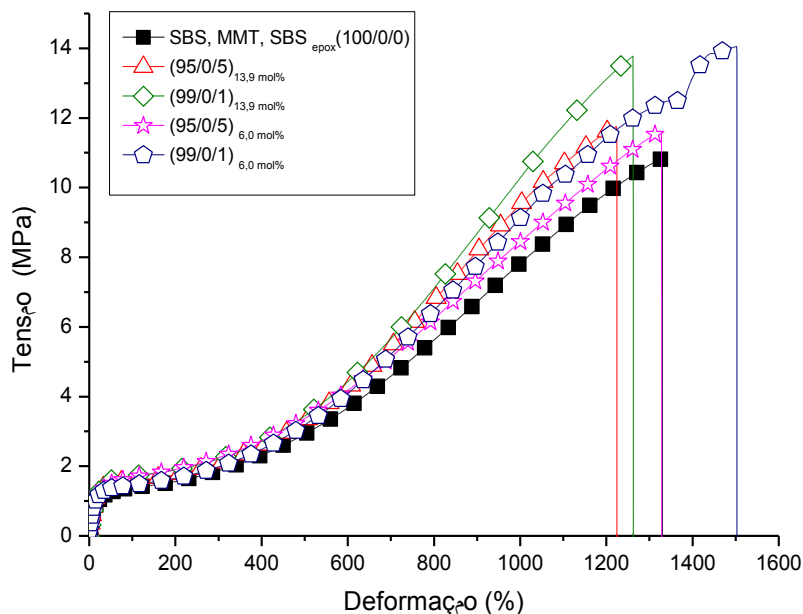


Figura 59 – Curvas tensão x deformação da amostra pura, SBS/SBS_{epox} contendo os dois diferentes graus de epoxidação, 13,9 mol% e 6,0 mol%.

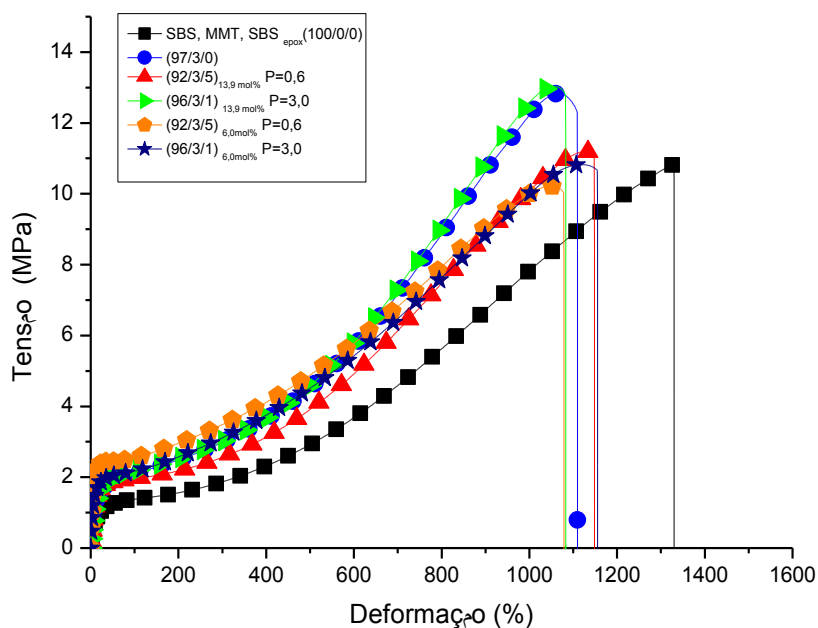


Figura 60 – Curvas tensão x deformação da amostra pura, SBS/MMT, SBS/MMT/SBS_{epox} contendo os dois diferentes graus de epoxidação 13,9 mol% e 6,0 mol%.

Através dos resultados obtidos no ensaio de tração, foi possível observar que os maiores valores de módulo foram quando se utilizou a $SBS_{epox6mol\%}$, e quando a proporção de compatibilizante foi maior. Contudo, com a menor quantidade de compatibilizante no grau de epoxidação de 13,9 mol%, o ganho de módulo é menor. As amostras contendo o grau de epoxidação de 6 mol% apresentaram maiores valores de torque final, provavelmente pela formação de fases.

5.5.5 Análises dinâmicomecânicas – (DMA)

As Figuras 61 e 62 apresentam as curvas de módulo de armazenamento da amostra pura, SBS/SBS_{epox} , SBS/MMT e nanocompósitos de SBS com grau 13,9 mol% e 6,0 mol%.

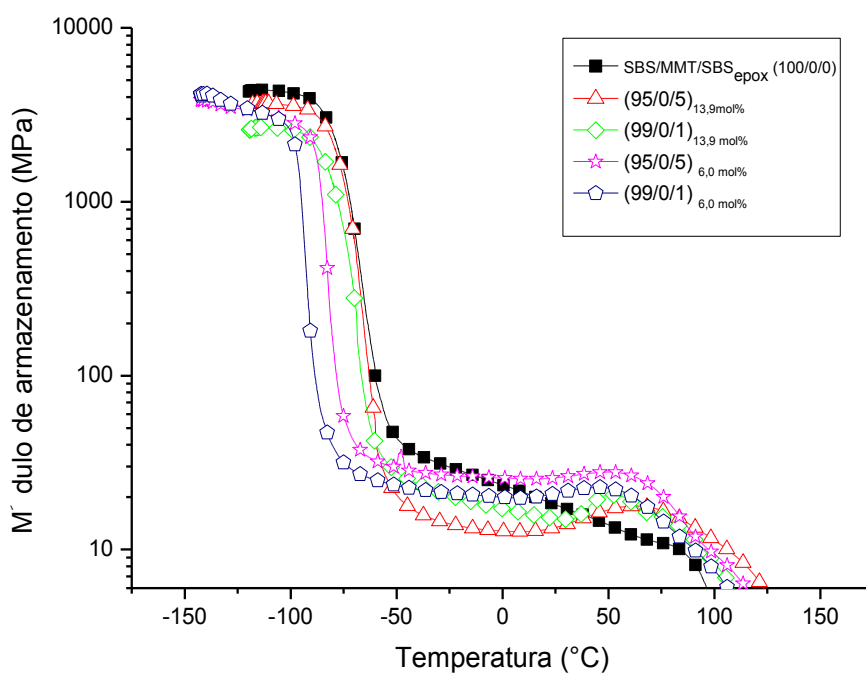


Figura 61 – Módulo de armazenamento x temperatura das amostras SBS e SBS/SBS_{epox} , graus 13,9 mol% e 6,0 mol%

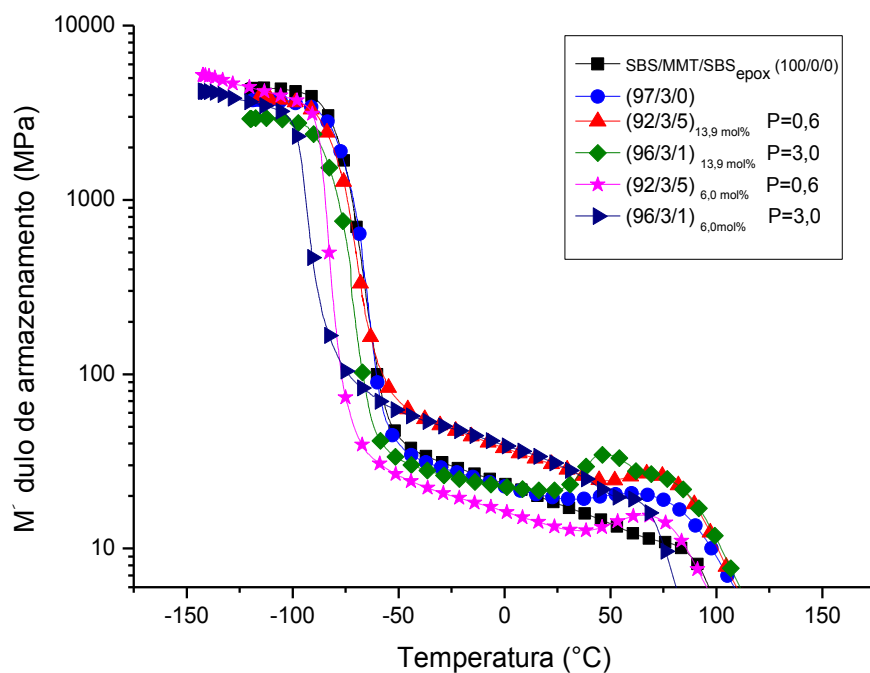


Figura 62 – Módulo de armazenamento x temperatura das amostras SBS, SBS/MMT e SBS/MMT/SBSepox, graus 13,9 mol% e 6,0 mol%

Os nanocompósitos (92/3/5)_{13,9 mol%} P=0,6 e (96/3/1)_{6 mol%} P=3,0 apresentaram maior módulo de armazenamento (menores tamanhos de domínios, amostra com compatibilizante sem formação de fase). A amostra (95/0/5)_{13,9 mol%} P=0,6 (compatibilizante em excesso) apresentou menor módulo de armazenamento relacionado com o grau de liberdade durante a conformação molecular.

As Figuras 63 e 64 apresentam as curvas de tan delta das amostras SBS pura, SBS/SBS_{epox}, SBS/MMT e SBS/MMT/SBS_{epox}, grau 13,9 mol% e 6,0 mol%

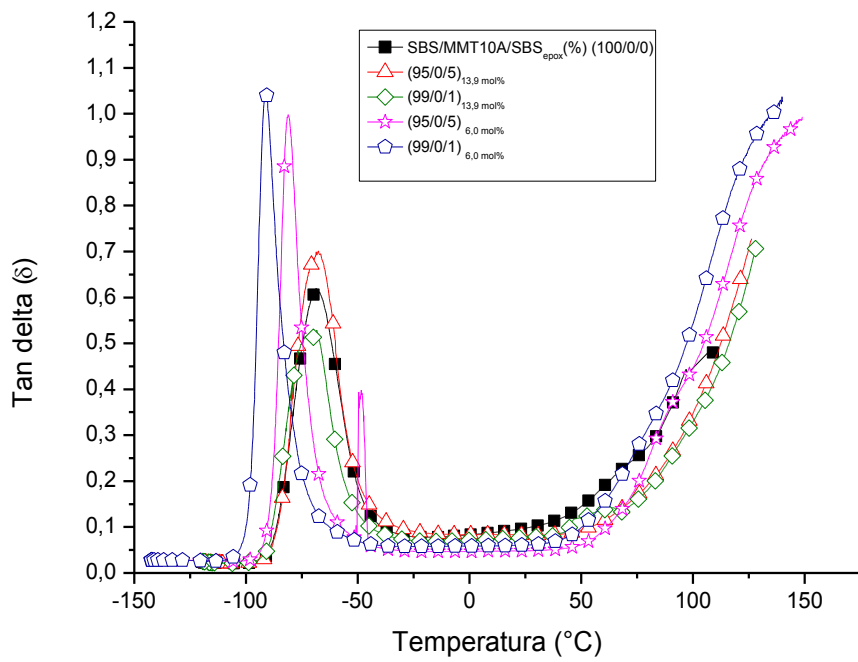


Figura 63 – Curvas de Tan δ x temperatura das amostras SBS pura, SBS/SBS_{epox}, grau 13,9 mol% e 6,0 mol%

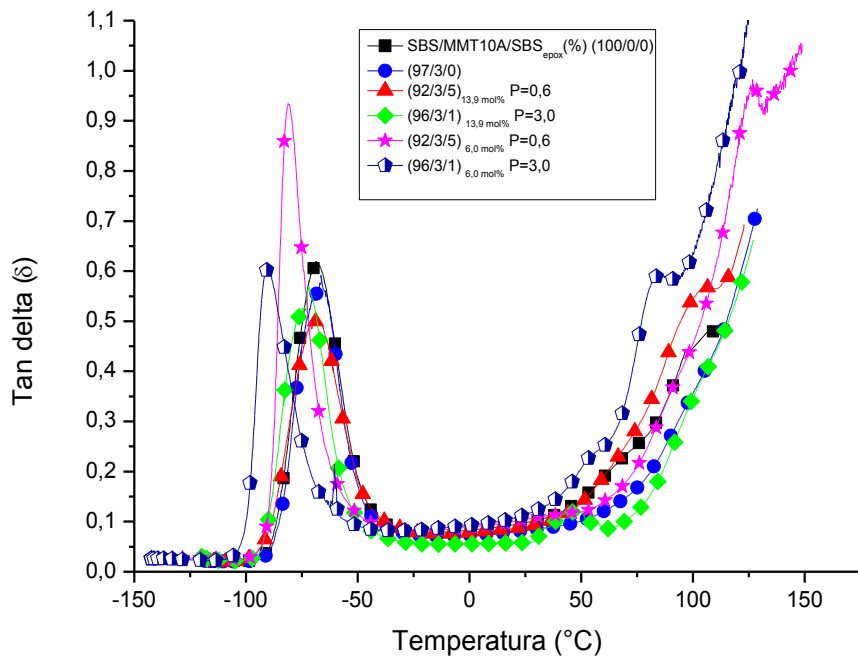


Figura 64 – Curvas de Tan δ x temperatura das amostras SBS, SBS/MMT e SBS/MMT/SBS_{epox}, graus 13,9 mol% e 6,0 mol%

Com a $SBS_{epox6,0mol\%}$, as amostras apresentaram comportamento mais flexível tanto na fase do polibutadieno quanto do poliestireno. As amostras com a $SBS_{epox13,9mol\%}$ apresentaram características mais rígidas, provavelmente pelo maior grau de epoxidação e maior rigidez da borracha com maior teor de grupos epóxidos [99,127,128].

A Figura 65 apresenta as curvas da amostra pura, com argila e com compatibilizante para os dois diferentes graus de epoxidação na fase butadiênica.

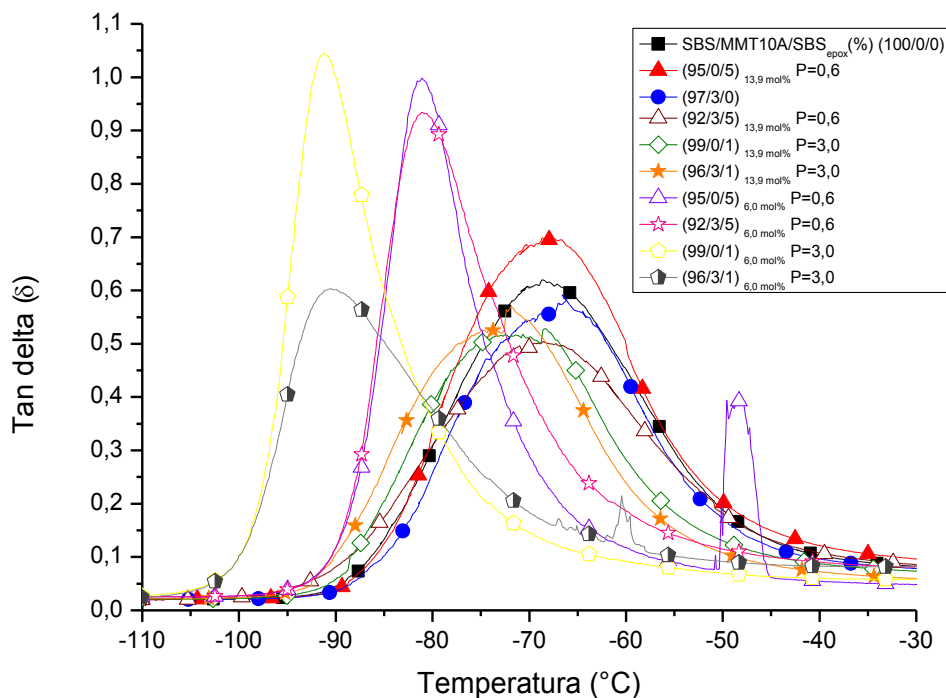


Figura 65 – Curvas de tan delta x temperatura para as amostras: SBS, SBS/ SBS_{epox} e SBS/MMT/ SBS_{epox} para os graus de epoxidação 13,9 mol% e 6,0 mol%

A Tabela 11 apresenta os valores de Tg dos nanocompósitos dos graus de epoxidação 13,9 mol% e 6,0 mol%.

Tabela 11 – Temperatura de transição vítrea (T_g) da SBS pura, SBS/SBS_{epox} e SBS/MMT/SBS_{epox} - Comparação entre os dois graus de epoxidação 6 e 13,9 mol%

<i>Amostra (%)</i> <i>(SBS/MMT/SBS_{epox})</i>		<i>T_g</i> <i>(°C)</i>
(100/0/0)		-68,9
(95/0/5) _{13,9 mol%}		-68,7
(97/3/0)		-68,9
(92/3/5) _{13,9 mol%}	P = 0,6	-70,1
(99/0/1) _{13,9 mol%}		-72,4
(96/3/1) _{13,9 mol%}	P = 3,0	-71,4
(95/0/5) _{6,0 mol%}		-80,9
(92/3/5) _{6,0 mol%}	P = 0,6	-80,6
(99/0/1) _{6,0 mol%}		-91,7
(96/3/1) _{6,0 mol%}	P = 3,0	-90,2

P = proporção argila/compatibilizante

As amostras contendo SBS_{epox6,0mol%} apresentam maior flexibilidade comparadas com a SBS_{epox13,9}. Apenas a amostra (93/3/1) apresentou menor amortecimento devido a pequena quantidade de compatibilizante. O grau de epoxidação de 13,9 mol% apresenta curvas com menor amortecimento.

Desta comparação foi possível observar, através das imagens de MFA, que as amostras que apresentaram melhores resultados de propriedades mecânicas foram as que apresentaram em suas amostras de controle epoxidada uma formação de fases. Este fenômeno pode favorecer a entrada da argila dentro dos domínios de borracha epoxidada “amarrando” mais a argila dentro deste domínio.

Para a amostra contendo a SBS_{epox6,0mol%} na P=0,6, a quantidade de compatibilizante parece ter sido eficiente no ganho de propriedades. Os domínios de compatibilizante estavam apropriados para a formação de fase e provavelmente a argila entrou dentro dos domínios. Em menor quantidade, 1% de compatibilizante a formação de fase foi menor, mas mesmo assim ocorreu a interação argila compatibilizante. Também neste percentual foi observado bons resultados de propriedade mecânica.

Comparando os dois conjuntos de misturas de graus de epoxidação diferentes, observa-se que o grau de epoxidação de 6,0 mol% apresentou melhores valores de propriedades mecânicas.

Verificando os melhores resultados de propriedades mecânicas de cada sistema, ou seja, (96/3/1)_{13,9 mol%} P=3,0 e (92/3/5)_{6,0 mol%} P=0,6 foi observado que os domínios das amostras contendo SBS_{epox6,0mol%} são menores e mais homogêneas do que os domínios das amostras contendo o SBS_{epox13,9mol%}

Para o maior grau de epoxidação, neste caso: 13,9 mol%, com domínios maiores sugere-se utilizar menores quantidades de compatibilizante. Para baixo grau de epoxidação, 6mol%, com domínios menores, sugere-se utilizar maior quantidade de compatibilizante para o ganho de propriedades mecânicas.

Foi observado que mesmo em um menor grau de epoxidação (6mol%), na menor quantidade de compatibilizante (96/3/1) P=3,0 os resultados de propriedades mecânicas foram melhores que as amostras contendo maior quantidade de grupos epoxídicos em menor quantidade. Este resultado pode estar associado ao fato dos domínios de 13,9 mol%, para menores teores de compatibilizante, apresentarem domínios de maior tamanho, com melhor orientação da argila. Estes resultados de propriedades mecânicas foram melhores do que as que continham maior teor de grau de epoxidação alto, pois neste caso ocorre o excesso de grupos epoxídicos, degradação das cadeias laterais e não formação de fases.

5.6 BLENDA DE PP/ NANOCOMPÓSITOS DE SBS (SBSN) –(SBSN5 E SBSN30) PRODUZIDOS EM ESCALA INDUSTRIAL

Nesta etapa do trabalho foi utilizado nanocompósitos de SBS produzidos na Planta da Petroflex (RJ), SBSn5 e SBSn30 para avaliar seu desempenho como modificador de impacto em matrizes de polipropileno.

5.6.1 Caracterização dos nanocompósitos SBSn5 e SBSn30

A Tabela 12 apresenta os valores do ensaio de tração dos nanocompósitos SBSn5 e SBSn30

Tabela 12. Resultados das propriedades mecânicas dos nanocompósitos SBSn5 e SBSn30

<i>(SBS/MMT)%</i>	<i>Tensão máx (MPa)</i>	<i>Alongamento (%)</i>	<i>Módulo tangencial (5%) (MPa)</i>
(100/0)	14,3 ± 0,4	1500 ± 70	9,5 ± 1,4
(95/5)	12,6 ± 0,4	1120 ± 10	18,0 ± 2,1
(70/30)	7,8 ± 0,6	710 ± 100	113,4 ± 8,4

Verificou-se que a presença de carga aumenta acentualmente o módulo tangencial da SBS, principalmente com maiores quantidades de argila. Contudo ocorreu uma perda acentuada do alongamento.

A Figura 66 apresenta as curvas de difração de Raios-X dos nanocompósitos SBSn5 e SBSn30

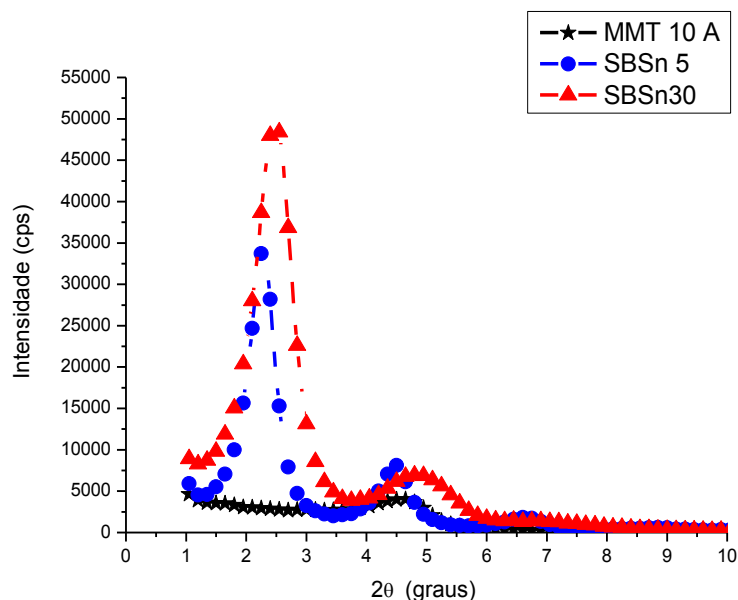


Figura 66 - Raio-X dos nanocompósitos SBSn5, SBSn30 e da argila MMT 10 A.

Através da análise da difração de Raios-X foi verificado que os nanocompósitos tiveram sua morfologia semelhante a dos outros nanocompósitos, intercalada, ou seja, ocorreu uma inserção regular do polímero entre as camadas de argila [64]; a SBSn5 apresentou menor intensidade do pico devido ao menor teor de argila.

A Figura 67 apresenta as curvas de TGA dos SBSn5 e SBSn30.

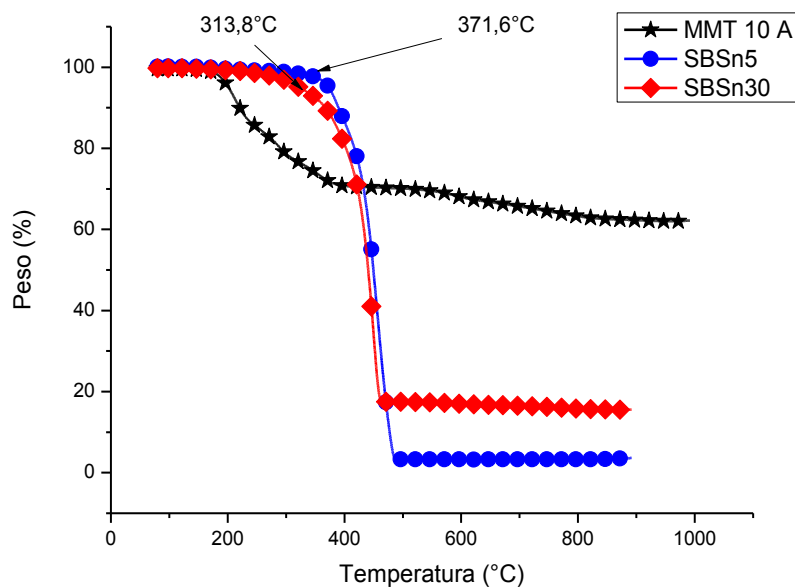


Figura 67 - TGA dos nanocompósitos de SBSn5, SBSn30 e da argila MMT 10 A.

O nanocompósito SBS_{n5} apresenta maior estabilidade térmica que a SBS concentrada (SBSn30). A temperatura de perda de massa do SBS_{n5} é maior do que o SBSn30 devido a argila estar em menor proporção. Quanto mais intercalado mais fácil a difusão e decomposição do produto [132].

A Cloisite 10 A apresentou o percentual de resíduos inorgânicos de 62,07% e consequentemente o teor do sal de amônio foi de 37,93%.

A amostra SBS_{n5} apresentou resíduo inorgânico de 3,578%, mostrando que a quantidade de argila é aproximadamente de 4,9% tendo em vista que a quantidade de sal de amônio é de aproximadamente 38%. Para a amostra de SBS_{n30}, apresentou resíduo inorgânico de 15,54%, sugerindo que a quantidade de argila é de 25,0%

5.6.2 Blendas de PP (MFI = 10g/10min) com SBS_{n5} e SBS_{n30}

Inicialmente para a avaliação do nanocompósito de SBS como modificador de impacto foi utilizado PP com MFI = 10g/10min, identificado como **PP₁₀**.

A Tabela 13 apresenta os valores das propriedades mecânicas das blendas PP₁₀ com os nanocompósitos de SBS com e sem compatibilizante (PP-g-MA).

Tabela 13. Propriedades mecânicas das blendas PP₁₀/ SBSn (80,20). MFI = 10g/10min.

<i>Amostras (%)</i> <i>PP/PP-g- MA/SBS</i>	<i>Módulo de flexão (MPa)</i>	<i>Impacto Izod 23°C (J/m)</i>
PP ₁₀ (100/0/0)	1618±27	32±6
SBSn5 (80/0/20)	1298±22	74±8
SBSn5 (75/5/20)	1338±18	96±8
SBSn30 (80/0/20)	1487±26	79±6
SBSn30 (75/5/20)	1601±26	93±4

A presença do SBS reduziu o módulo de flexão do PP nos dois casos e o decréscimo foi maior com a SBS com menor teor de argila. A utilização de compatibilizante nas blendas causou um aumento significativo nas propriedades de impacto.

A Tabela 14 apresenta os valores das propriedades mecânicas das blendas de PP₁₀ com SBSn30 concentrada utilizando 5% de PP-g-MA.

Tabela 14 – Propriedades mecânicas das blendas de PP₁₀ com SBSn30 e PP-g-MA.

<i>Amostras (%)</i> <i>PP/PP-g-MA/SBS</i>	<i>Módulo de flexão (MPa)</i>	<i>Impacto Izod 23°C (J/m)</i>	<i>MFI (g/10 min)</i>
(100/0/0)	1618 ± 27	32 ± 6	9,6± 0,1
(90/0//10)	1288± 13	82 ± 9	8,2 ± 0,1
(90/0/10)	1702 ± 29	56 ± 6	7,4 ± 0,1
(85/5/10)	1629 ± 24	59 ± 9	6,9 ± 0,1

A redução da quantidade de SBS para 10% diminuiu o efeito na propriedade de resistência ao impacto, comparado com os resultados quando se utilizou 20% de SBSn30. Contudo o módulo teve um pequeno aumento ou mesmo se manteve inalterado. Mesmo assim é possível observar uma pequena melhora no ganho de resistência ao impacto em relação à blenda não compatibilizada.

O MFI das blendas contendo 10% de SBS concentrada com compatibilizante ficaram menores do que as misturas sem SBSEPOX, provavelmente pela adição do compatibilizante que está afetando a morfologia das misturas.

5.6.3 Blendas de PP (MFI = 3,1 g/10min) com SBSn5 e SBSn30

Visando avaliar a influência da fluidez do PP na formação dos nanocompósitos, utilizou-se o PP com MFI = 3,1g/10min e o mesmo foi identificado como **PP₃**.

A Tabela 15 apresenta os valores das propriedades mecânicas para as blendas de PP/ SBS_n (80,20).

Tabela 15. Módulo de flexão e impacto das blendas PP₃/ SBS_n. MFI = 3,1g/10min

<i>Amostras (%) PP/PP-g-MA/SBS</i>	<i>Módulo de flexão (MPa)</i>	<i>Impacto Izod 23°C (J/m)</i>
PP ₃ (100/0/0)	1544 ± 71	40 ± 8
SBSn5 (80/0/20)	1311 ± 6	95 ± 8
SBSn5 (75/5/20)	1332 ± 32	158 ± 19
SBSn30 (80/0/20)	1320 ± 35	105 ± 6
SBSn30 (75/5/20)	1376 ± 39	135 ± 17

Os valores de módulo de flexão não foram diretamente influenciados pela adição de compatibilizante. A resistência ao impacto aumentou com a adição do PP-g-MA. A presença do compatibilizante, provavelmente está alterando a morfologia dos domínios de borracha, aumentando tenacidade da blenda. Estes valores foram mais elevados no PP com menor índice de fluidez e maior viscosidade.

A Tabela 16 apresenta os valores das propriedades mecânicas das blendas PP/SBS_n contendo 10% de SBS ou nanocompósitos com proporção argila/compatibilizante 1:1. Também nesse caso ocorreu perda no módulo e resistência ao impacto comparada com a blenda PP/SBS.

Tabela 16. Blendas contendo 10% de SBS ou SBSn – 1:1 (argila/compatibilizante)

<i>Amostras (%) PP/PP-g-MA/SBS</i>	<i>Módulo de flexão (MPa)</i>	<i>Impacto Izod 23°C (J/m)</i>	<i>MFI (g/10 min)</i>
PP ₃ (100/0/0)	1544 ± 71	40 ± 8	3,1± 0,1
PP ₃ /SBS (90/0/10) branco	1307 ± 31	151 ± 9	2,6 ± 0,1
SBSn5 (90/0/10)	1281 ± 35	65 ± 4	2,5 ± 0,1
SBSn5 (89.5/0.5/10)	1249 ± 15	74 ± 7	2,4± 0,1
SBSn30 (90/0/10)	1407 ± 37	59 ± 1	2,6 ± 0,1
SBSn30 (87/3/10)	1350 ± 26	76 ± 7	2,3 ± 0,1

PP - MFI= 3,1 g/10 min

O MFI das misturas com compatibilizante ficaram menores do que as amostras sem compatibilizante. A proporção 1:1 de argila/compatibilizante pareceu ser mais efetiva em ganho de propriedades. Neste caso a quantidade de compatibilizante é menor e interfere nos resultados finais das blendas [89].

Os resultados podem não ter sido tão eficazes devido ao compatibilizante não ser o mais apropriado para este tipo de blenda, ou a argila pode ter ficado aglomerada na matriz de PP, dificultando a compatibilização. Borrachas epoxidadas do tipo SBS, provavelmente, seriam melhores compatibilizantes, já que a argila possui em sua estrutura um anel aromático.

5.7 COMPARAÇÃO MORFOLÓGICA ENTRE AS BLENDA PP/ SBSN – MFI=10 E 3,1G/10MIN

Foi realizada a microscopia eletrônica de varredura – MEV das blendas com o objetivo de verificar a dispersão dos domínios de borracha na matriz polimérica. A Figura 68 apresenta as imagens de MEV das blendas de PP/ SBS_n (90,10) para os dois diferentes tipos de PP.

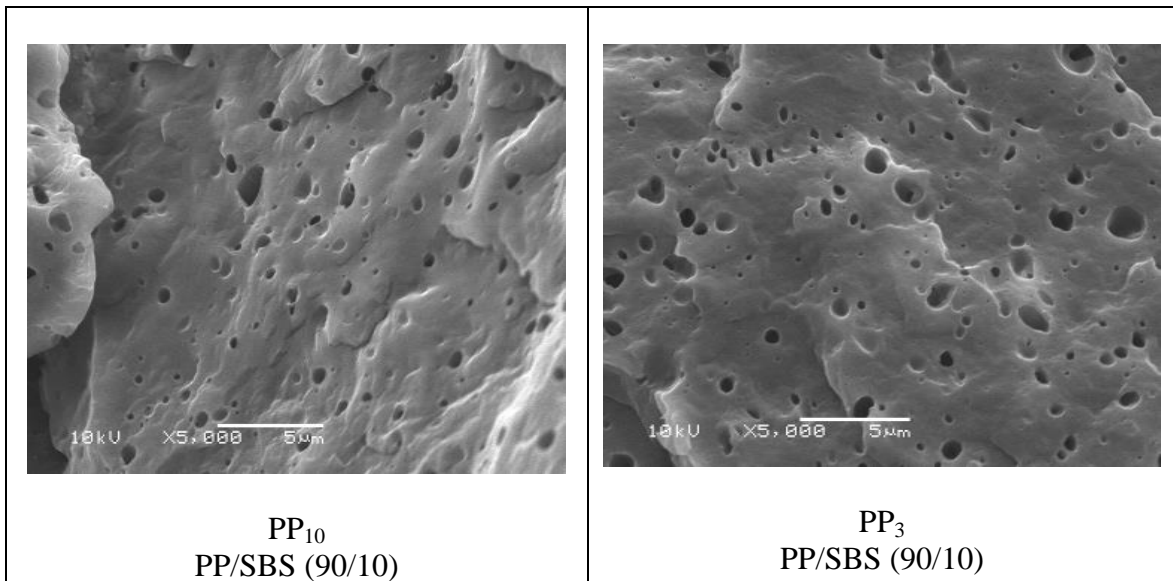


Figura 68 – MEV das blendas PP/SBS (90,10) para os dois tipos de PP utilizados – sem adição de argila

Através da Figura 68 não foi possível observar diferenças entre os domínios de borracha de SBS indicando que o MFI do PP aparentemente não afetou a sua dispersão.

As Figuras 69 e 70 apresentam as imagens de MEV das blendas PP/SBS_n para os dois diferentes grades de PP

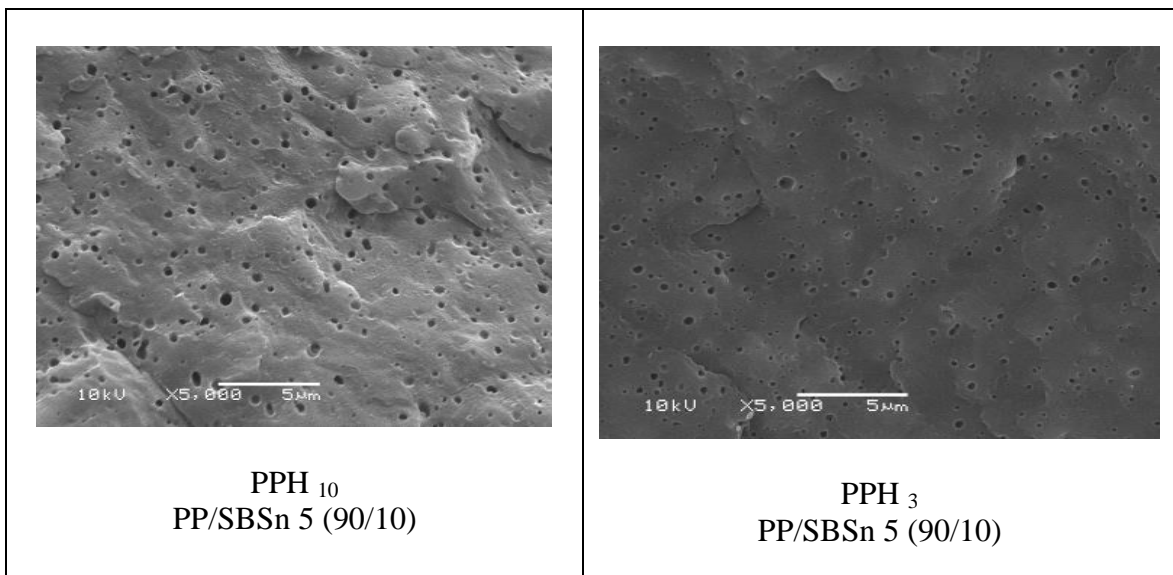


Figura 69 – MEV das blendas PP/SBS_{n5} (90,10) para os dois tipos de PP – sem compatibilizante

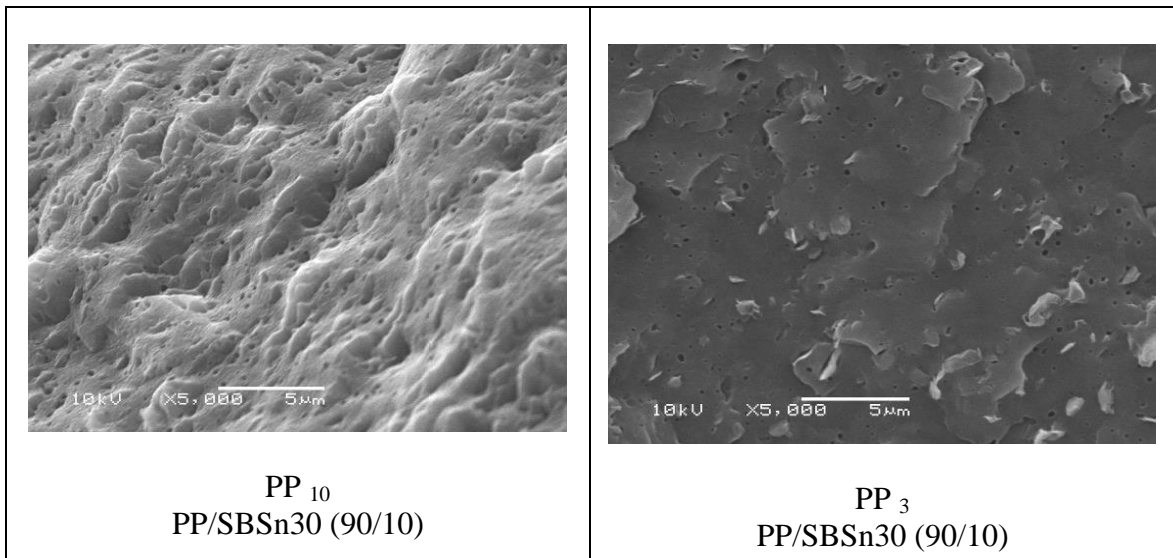


Figura 70 – MEV das blendas PP/SBS_{n30} (90,10) para os dois tipos de PP – sem compatibilizante

Através das Figuras 69 e 70 foi possível observar que a adição da argila nas duas concentrações (5% e 30%) nos dois diferentes tipos de PP, ocorreu diminuição do tamanho dos domínios de borracha. Neste caso, a argila poderia estar agindo como um agente compatibilizante, reduzindo tamanho da fase dispersa [133], porém não foi satisfatória no ganho de propriedades. A presença da argila pode estar servindo como uma carga rígida, favorecendo na perda de resistência ao impacto.

A Figura 71 apresenta as imagens das blendas de PP₃/SBSn – planta Petroflex com compatibilizante na proporção de 1:1

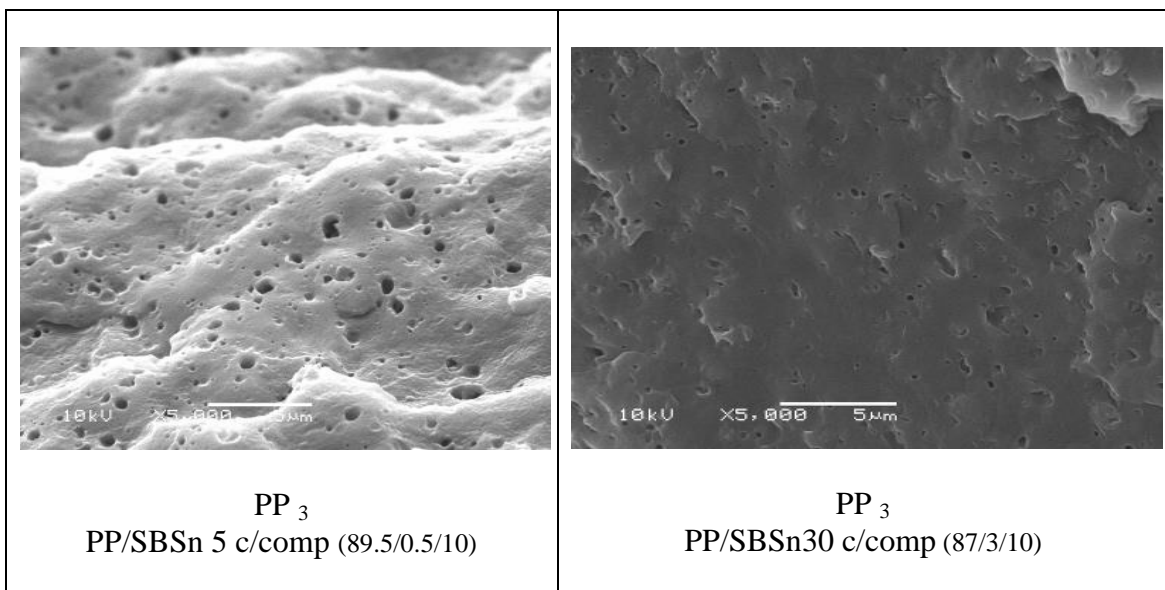


Figura 71 – O efeito do compatibilizante nas blendas PP/nano de SBS planta Petroflex proporção 1:1

Foi possível observar que os domínios de borracha das blendas obtidas com os nanocompósitos utilizando a SBSn ficaram com domínios maiores e alongados em relação as misturas com nanoargilas sem compatibilizante.

As Figuras 72 e 73 apresentam uma comparação do efeito da SBSn5 e SBSn30 nas blendas com PP onde a proporção de argila PP-g-MA foi de 1:1.

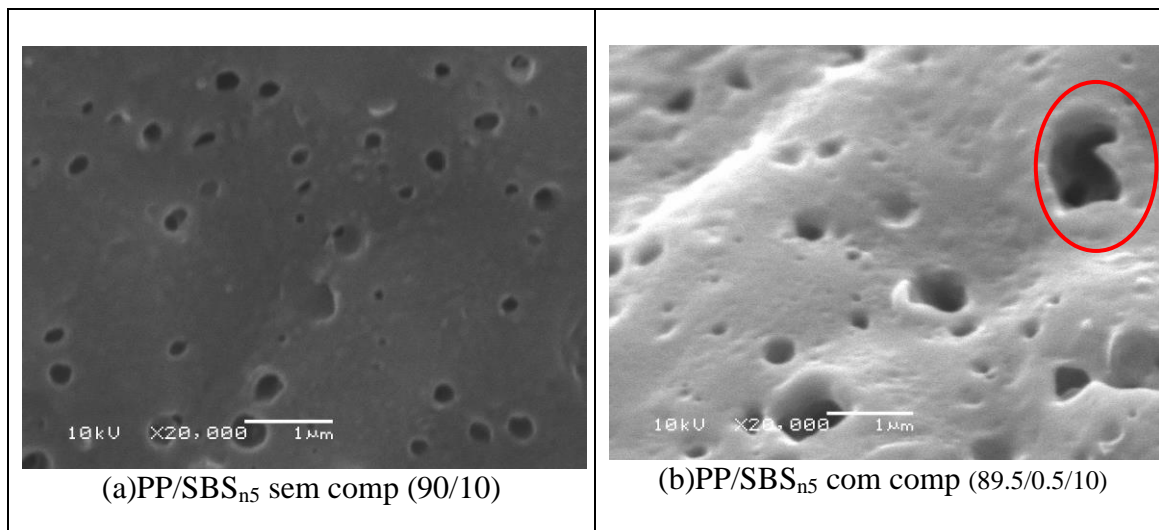


Figura 72 – MEV das blendas PP/SBS_{n5} planta Petroflex proporção 1:1, (a) sem compatibilizante e (b) com compatibilizante

Através da Figura 72 é possível observar que a adição do PP-g-MA nas blendas PP/SBS_{n5} aumenta o tamanho dos domínios de borracha, e neste caso, provavelmente este aumento de domínio propicia o aumento de resistência ao impacto.

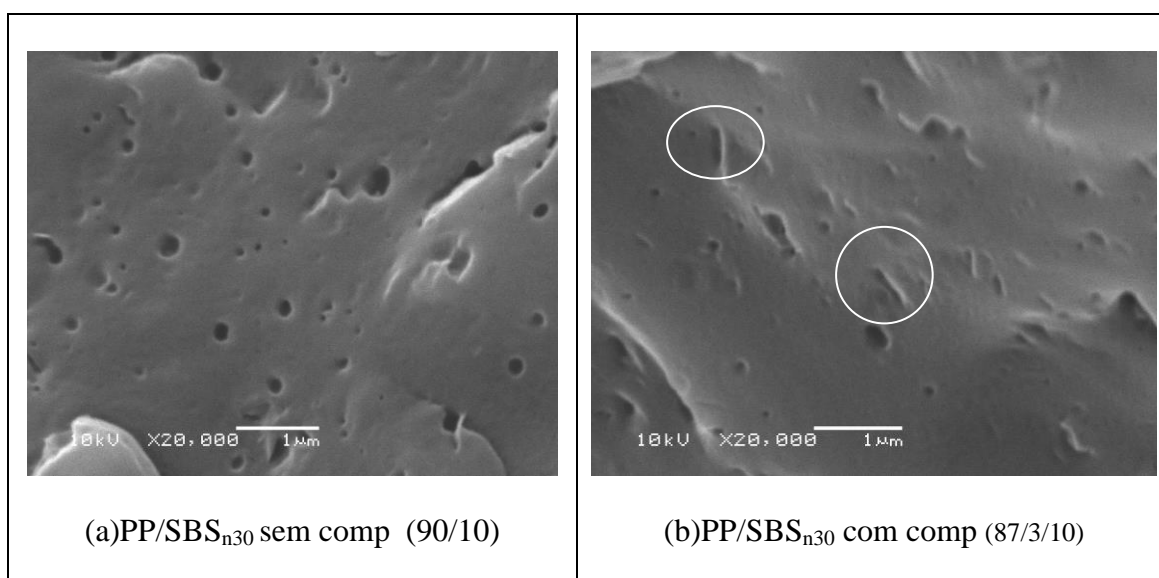


Figura 73 – MEV das blendas PP/SBS concentrada planta petroflex proporção 1:1 (a) sem compatibilizante e (b) com compatibilizante;

Através da Figura 73 foi possível observar que a adição do PP-g-MA nas blendas PP/SBS_{n30} alonga os domínios de borracha, perdendo a forma esférica. Esta

possível orientação de domínios pode aumentar os valores de resistência ao impacto. Com 30% de argila a resistência ao impacto foi praticamente a mesma que a mistura que continha 5% e este resultado pode ser devido a elevação do teor de carga e à formação de maior número e /ou tamanho de aglomerados capazes de concentrar tensões [134].

6. CONCLUSÕES

6.1 Nanocompósitos de SBS obtidos em solução com diferentes proporções argila/ SBS_{epox} e com dois diferentes graus de epoxidação:

- A SBS epoxidada, independente do grau de epoxidação favoreceu a intercalação da borracha na argila;
- Através dos cálculos da distância média realizados nas imagens de microscopia de força atômica foi possível observar que a adição da argila reduz o tamanho médio entre lamelas de estireno e na presença do compatibilizante esta distância diminui ainda mais, indicando desordem na estrutura, provavelmente pela formação de fases e de novos domínios.
- Utilizando a SBS com o grau de epoxidação de 13,9 mol%, o mais recomendado para ganho de propriedades nos nanocompósitos foi utilizar menor quantidade de compatibilizante, ou seja, $P=3,0$. Provavelmente uma maior quantidade de grupos epoxídicos favorece a quebra de cadeias, interferindo na formação de fases, e consequentemente no ganho de propriedades mecânicas;
- Para a SBS com o grau de epoxidação de 6 mol%, a indicação foi utilizar uma maior quantidade de compatibilizante para ganho de propriedades. Uma maior quantidade de compatibilizante pode localizar-se na interface aumentando a adesão entre as fases; geralmente este efeito interfere na tensão superficial reduzindo o tamanho de partícula;
- Tanto para a SBS epoxidada com grau de epoxidação de 13,9 mol % e de 6 mol%, ocorreu aumento de módulo, com decréscimo da Tg. O módulo se apresenta em escala macroscópica e está diretamente relacionado com a energia coesiva; a mobilidade está em microescala e está relacionada com a interface das fases imiscíveis;
- Os dois graus de epoxidação utilizados neste trabalho, podem ser utilizados para ganho de propriedades mecânicas, desde que se conheça a melhor proporção e aplicação deste nanocompósito. Deve se fazer a análise de custo/ benefício para a escolha da melhor proporção.

6.2 Blendas de polipropileno com nanocompósitos de SBS como modificador de impacto:

- Para a matriz de polipropileno com MFI=10g/10min, ocorreu ganho de propriedades de impacto na blenda com SBS. A presença do PP-g-MA auxiliou no ganho de resistência ao impacto;
- As blendas com SBS contendo 30% de argila apresentaram valores inferiores de resistência ao impacto comparados com a blenda PP/SBS causado pelo enrijecimento da borracha pelo excesso de argila;
- Para o polipropileno com MFI = 3g/10 min, também na presença do compatibilizante, ocorreu aumento de resistência ao impacto, neste caso os valores foram maiores devido a maior viscosidade do PP;
- A utilização da proporção argila/compatibilizante 1:1 favoreceu no ganho de propriedades;
- A presença da argila reduz o tamanho dos domínios de SBS, aumentando a rigidez da blenda e diminuindo a resistência ao impacto;
- O PP-g-MA influenciou na forma e tamanho, esférico para alongada, dos domínios da SBS modificando a morfologia das blendas PP/SBSn e auxiliou no ganho de resistência ao impacto;
- Os resultados de resistência ao impacto das blendas com o nanocompósitos não foram maiores que os obtidos nas blendas PP/SBS (90/10), provavelmente pela dispersão da argila dentro da matriz polimérica. A sugestão seria utilizar um compatibilizante mais eficaz na junção das fases flexível e rígida com o propósito de ganho de tenacidade como, por exemplo, a utilização de SBS epoxidada.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Holden G. Legge N.R, Quirk R., Schroeder H.E - *Thermoplastic Elastomers*, 2nd edition, Hanser Publishers, Munich, **1996**, p.47
2. Nakason,C; Wannavilai,P; Kaesaman ,A; Effect of vulcanization system on properties of thermoplastic vulcanizates based on epoxidized natural rubber/polypropylene blends .*Polymer Testing* , **2006**, 25,34.
3. Brydson, J.A. *Rubbery Materials and their Compounds*. Elsevier Science Publishers ltd, London and New York, **1988**, p.95, 312, 315,321.
4. Cheremisinoff, N.P. *Handbook of Polymer Science and Technology*, Marcel Dekker,inc, New York, **1989**, p.2,54.
5. Mcshane, P.; Kenny, I., ANTEC - Conference Proceedings, **2006**, 1740.
- 6.<http://www.petroflex.com.br>; site que foi substituído por <http://lanxess.com.br/pt/?L=3>. Acesso em 01/09/2013.
7. Paiva, L.B.; Morales, A.R. Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica. *Polímeros Ciência e Tecnologia*, **2006**,16 (2), 136.
8. Esteves, A. C. C.; Timmons, A. B.; Trindade, T; Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. *Química Nova*, **2004**, 27, (5), 798 .
9. Dennis, H. R; Hunter, D.L; Chang, D; Kim, S; White, J. W; Cho, J. W; Paul, D. R; Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. *Polymer*, **2001**, 42, 9513.
10. Zhang,Z; Zhang,L.; Li,Y.; Xu, H.; Styrene–butadiene–styrene/montmorillonite nanocomposites synthesized by anionic polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, **2005**, 99, 2273.
11. Paul, D. R.; Newman, S. –“*Polymers Blends*”, Academic Press, New York, **1978**.
12. Krey, P.F; - *Obtenção de polipropileno modificado com metacrilato de glicila e anidrido maleico e sua aplicação na compatibilização de blendas de polipropileno/poli(tereftalato de etileno)*; Dissertação de mestrado, UFRGS, **2002**
13. Kango S., Kalia S., Celli A., Njuguna J., Habibi Y., Kumar R. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites—A review .*Progress in Polymer Science*, **2013**, 38 (8), 1232.

14. Ray, S.S; Pouliot, S; Bousmina, M; Utracki, L.A; Role of organically modified layered silicate as an active interfacial modifier in immiscible polystyrene/polypropylene blends. *Polymer*, **2004**, 45, 8403
15. Gopakumar, T.G; Lee, J.A; Kontopoulou, M; Parent, J.S; Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites. *Polymer*, **2002**, 43, 5483.
16. Lei, S.G; Hoa, S.V; Ton-That, M.T;. Effect of clay types on the processing and properties of polypropylene nanocomposites. *Composites Science and Technology*, **2006**, 66 (10), 1274
17. Arroyo, M; López-Manchado, M.A; Valentin, J.L; Carretero, J; Morphology/behaviour relationship of nanocomposites based on natural rubber/epoxidized natural rubber blends. *Composites Science and Technology*, **2007**, 67, 1330.
18. Bafna, A.; Beaucage, G; Mirabella, F; Mehta, S;. 3D Hierarchical orientation in polymer–clay nanocomposite films. *Polymer*, **2003**, 44, 1103.
19. Akhlaghi S, Sharif A., Kalae M., Elahi A., Pirzadeh M., Mazinani S., Afshari M. Effect of stabilizer on the mechanical, morphological and thermal properties of compatibilized high density polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer/organoclay nanocomposites. *Materials and Design*, **2012**, 33, 273.
20. Conzatti L, Stagnaro P., Colucci G., Bongiovanni R., Priola A., Lostritto A., Galimberti M. The clay mineral modifier as the key to steer the properties of rubber nanocomposites. *Applied Clay Scienc.*, **2012**, 61, 14-21
21. Yehia A.A, Akelah A.M., Rehab A., El-Sabbagh S.H., Nashar D.E, Koriem A.A. Evaluation of clay hybrid nanocomposites of different chain length as reinforcing agent for natural and synthetic rubbers. *Materials and Design*. **2012**, 33, 11.
22. Preghenella, M.; Pegoretti, A.; Miglianesi, C.; Thermo-mechanical characterization of fumed silica-epoxy nanocomposites. *Polymer*, **2005**, 46, 12065.
23. Valadares, L.F; Leite, C.A.P.; Galembeck, F; Preparation of natural rubber–montmorillonite nanocomposite in aqueous medium: evidence for polymer–platelet adhesion. *Polymer*, **2006**, 47, 672.
24. Rezende C.A., Bragança F.C, Doi T.R., Lee L., Galembeck F. Boué F. Natural rubber-clay nanocomposites: Mechanical and structural properties. *Polymer*, **2010**, 51, 3644.

25. Dong,W; Zhang,X; Liu,Y; Wang, Q; Gui, H;Gao,J; Song,Z; Lai,J; Huang, F; Qiao,J; Flame retardant nanocomposites of polyamide 6/clay/silicone rubber with high toughness and good flowability. *Polymer*, **2006**, 47, 6874.
26. Tian, M; Cheng,L; Liang, W; Zhang, L; Overall properties of fibrillar silicate/styrene-butadiene rubber nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*,**2006**, 101, 2725.
27. Gu Z., Song G., Liu W., Wang B., Li J. Preparation and properties of organo-montmorillonite/cis-1,4-polybutadiene rubber nanocomposites by solution intercalation. *Applied Clay Science*, **2009**, 45, 50.
28. Song G., Gu Z., Li P., Wang L., Gao. The properties of organo-montmorillonite/cis-1,4-polybutadiene rubber nanocomposites and the effect of recovered solvent on the conversion of butadiene polymerization. *Applied Clay Science*, **2012**, 65(66), 158
29. Zhang J., WangL., Zhao Y. Improving performance of low-temperature hydrogenated acrylonitrile butadiene rubber nanocomposites by using nano-clays. *Materials and Design*, **2013**, 50, 322.
30. Allcorn E., Natali M., Koo J.H. Ablation performance and characterization of thermoplastic polyurethane elastomer nanocomposites. *Composites: Part A*, **2013**, 45, 109
31. Choi, Y.S; Xu, M; Chung, I.J; Synthesis of exfoliated poly(styrene-co-acrylonitrile) copolymer/silicate nanocomposite by emulsion polymerization; monomer composition effect on morphology. *Polymer*, **2003**, 44, 6989.
32. Ha.Y; Kwon.Y; Breiner, T; Chan, E.P.; Tzianetopoulou, T; Cohen, R.E; Boyce, M.C; Thomas, E. L; An Orientationally Ordered Hierarchical Exfoliated Clay-Block Copolymer Nanocomposite. *Macromolecules*, **2005**, 38, 5170 .
33. Liao, M; Zhu, J; Xu, H; Li, Y; Shan,W. Preparation and structure and mechanical properties of poly(styrene-*b*-butadiene)/clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, **2004**, 92, 3430.
34. Xu,H; Li,Y;Yu,D; Studies on the poly(styrene-*b*-butadiene-*b*-styrene)/clay nanocomposites prepared by melt intercalation. *Journal of Applied Polymer Science*, **2005**, 98, 146.
35. Chen,Z; Gong,K; Preparation and dynamic mechanical properties of poly(styrene-*b*-butadiene)-modified clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, **2002**, 84,1499

36. Nunes, D.S.S; Coutinho, F.M.B; Mello,I.L.; Principais Aspectos da Polimerização do 1,3-Butadieno. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **2005**, 15(4), 296.
37. Mano, E.B., & Mendes L.C. – *Introdução a Polímeros*. Edgard Blücher, RJ, **1999**
38. Pires, N.M.T – *Síntese do polibutadieno com alto teor do isômero 1,4- cis utilizando catalisadores Ziegler-natta*; Dissertação de mestrado, IMA, UFRJ, RJ , **2000**
39. Pires, N.M.T; *Sistemas catalíticos à base de neodímio para obtenção polibutadieno com alto teor de unidades cis* – Seminário para doutorado, IMA, UFRJ, **2000**
40. Mello, I.L. – *Efeito do solvente na polimerização de 1,4 –cis de 1,3-butadieno com catalisadores à base de neodímio*; Dissertação de mestrado, IMA, UFRJ, **2003**
41. Natta, G.; Present significance of his scientific contribution, *Aditrice Di Chimica*, Milano, **1982**, 67
42. Silva, P.A;- *Nanocompósitos de Borrachas Termoplásticas do tipo Poli(estireno-b-butadieno-b-estireno) – SBS e Poli(estireno-butadieno) – SSB*R ; Dissertação de mestrado, UFRGS, **2007**
43. Mário J. L. Caetano. Elastômeros Termoplásticos.
http://www.ctb.com.pt/?page_id=866. Acesso em 24/08/2013
44. Rocha E.C.; Lovison V. M. H; Pierozan N.J. *Tecnologia de Transformação dos Elastômeros*, São Leopoldo, **2007**.
45. Nicolini, L.F;- *Síntese de copolímeros triblocos via polimerização aniônica* – Dissertação de mestrado, UFRGS, **1992**
46. Noshay, A.; Mc Grath, J.E.; “Block Copolymers – Overview and Critical Survey”, Academic Press, N.Y., **1987**
47. Konrad, M.; Knoll,A.; Krausch G.; Magerle,R.; Volume imaging of an ultrathin SBS triblock copolymer film. *Macromolecules*, **2000**, 33 (15), 5518
48. Catálogo Kraton Shell Química. <http://2189.br.all.biz/kraton-d-sbs-g3907>. Acesso em 01/09/2013.
- 49.Wang,C.;Tear strength of styrene–butadiene–styrene block copolymers. *Macromolecules*, **2001**, 34, 9006
50. Paul, D.R.; Okada,O.; Keskkula, H.; Mechanical properties of blends of maleated ethylene–propylene rubber and nylon 6. *Polymer*, **2001**, 42, 8715.
51. Huy, T.A; Adhikari, R.; Michler, G.H; Deformation behavior of styrene-**block**-butadiene-**block**-styrene triblock copolymers having different morphologies *Polymer*, **2003**, 44, 1247.

52. Holden, G. in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 5 416 John-Wiley & sons, new York, 2^a edição USA, **1985**
53. Muggiati, A., *Plástico Moderno*, **1999**, 296,16
54. Mateo J.L.; Bosch P.; Serrano, J.; Calvo,M.; Sorption and diffusion of organic solvents through photo-crosslinked SBS block copolymers *European Polymer Journal*, **2000**, 36,1903.
55. Mischenko N.; Reynders, K.; Mortensen, K.; Scherrenberg, R.; Fontaine, F.; Graulus, R.; Reynaers, H.; Structural studies of thermoplastic triblock copolymer gels. *Macromolecules*, **1994**, 27, 2345.
56. Jpn Kokai Tokkyo Koho JP01 132 665 [89 132 665], **1989**
57. Holden G. – *Understanding Thermoplastic Elastomers*. Hanser publishers, Munich, **2000**
58. Huy T.A.,Hai L.H., Adhikari R., Weidisch R., Michler G.H, Knoll K. Influence of interfacial structure on morphology and deformation behavior of SBS block copolymers *Polymer*, **2003**, 44, 1237.
59. Choudalakis G., Gotsis A.D. Free volume and mass transport in polymer nanocomposites *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **2012**, 17, 132.
60. Potts J.R., Shankar O., Murali S., Du L., Ruoff R.S. Latex and two-roll mill processing of thermally-exfoliated graphite oxide/natural rubber nanocomposites *Composites Science and Tecnology*, **2013**, 74, 166.
61. Rooj S., Das a., Stöckelhuber K.W, Mukhopadhyay N., Bhattacharyya A.R., Jehnichen D., Heinrich G. Pre-intercalation of long chain fatty acid in the interlayer space of layered silicates and preparation of montmorillonite/natural rubber nanocomposites *Applied Clay Science*, 2012, 67(68), 50.
62. Garcia, E.E.C.*Revista Pack*, **2003**, 70,52.
- 63.Varghese, S; Kocsis, K; Natural rubber-based nanocomposites by latex compounding with layered silicates *Polymer*, **2003**, 44, 4921
64. Alexandre, M; Dubois, P.; Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering*, **2000**, 28, 1
65. Ray S S., .Okamoto M; Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, **2003**, 28 , 1539.
66. Prasanth R, Shubha N, Hng H.H, Srinivasan M. Effect of nano-clay on ionic conductivity and electrochemical properties of poly(vinylidene fluoride) based

nanocomposite porous polymer membranes and their application as polymer electrolyte in lithium ion batteries *.European Polymer Journal*, **2013**, 49, 307.

67. Jia, Q; Zheng, M; Chen, H; Shen, R; Morphologies and properties of polyurethane/epoxy resin interpenetrating network nanocomposites modified with organoclay *.Materials letter*, **2006** , 60, 1306.

68. Mohan T.P., Kuriakose J., Kanny K. Water uptake and mechanical properties of natural rubber–styrene butadiene rubber (nr-sr) – Nanoclay composites *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2012**, 18, 979.

69. Gonella L.B – *Nanocompósitos de poliamida 6 com montmorillonita e xisto*, UFRGS, **2007**.

70. Filho, A.C.; Gomes, A.S; Lucas, E.F; Preparação e Caracterização de Organobentonita Modificada com Ionenos Alifáticos. *Polímeros Ciência e Tecnologia*, **2005**, 15, (3), 212.

71. Rooj S., Das A., Heinrich G. Tube-like natural halloysite/fluoroelastomer nanocomposites with simultaneous enhanced mechanical, dynamic mechanical and thermal properties *.European Polymer Journal*. **2011**, 47, 1746.

72. Maiti, M; Bhowmick, A,K; New insights into rubber–clay nanocomposites by AFM imaging *.Polymer*, **2006**, 47, 6156.

73. Hussan, F.;Hojjati,M.;Okamoto,M.;Gorga,R.E.; Indirect Synthesis of ABS/Clay Nanocomposites, Comparison and Thermal Properties. *J. Comp. Mater*, **2006**, 40,17

74. Souza, M. A.; Pessan, L. A;Júnior,A.R; Nanocompósitos de Poli(Cloreto de Vinila) (PVC)/Argilas Organofílicas.*Polímeros : Ciência e Tecnologia*, **2006**, 16 (4), 257

75. González, I; Eguiazábal, J.; Nazábal, J., Rubber-toughened polyamide 6/clay nanocomposites. *Composites Science and Technology* ,**2006**,66, 1833.

76. Tai Q., Yuen R.K.K, Song L., Hu Y. A novel polymeric flame retardant and exfoliated clay nanocomposites: Preparation and properties *Chemical Engineering Journal*, **2012**, 183, 542.

77. Szustakiewics K., Kiersnowski A., Gazinska M., Bujnowicz K., Piglowski J. Flammability, structure and mechanical properties of PP/OMMT nanocomposites.*Polymer Degradation and Stability*, **2011**, 96, 291

78. Venkatesh G.S, Deb A., Karmarkar A., Chauhan S., Effect of nanoclay content and compatibilizer on viscoelastic properties of montmorillonite/polypropylene nanocomposites *.Materials and Design*, **2012**, 37, 285

79. Dong Y., Bhattacharyya D. Mapping the real micro/nanostructures for the prediction of elastic moduli of polypropylene/clay nanocomposites. *Polymer*, **2010**, 51, 816.
80. Soares, B.g.; Leyva,M.E; Barra,G.M.O; Gorelova,M.M.; Conducting SBS block copolymer-polyaniline blends prepared by mechanical mixing. *J. Appl. Pol. Sci*, **2001**, 80, (4) 626.
81. Cruz-Estrada R.H.; Folkes,M.J.; In-situ Production of Electrically Conductive Fibres in Polyaniline-SBS Blends. *J. of Materials Science*, **2000**, 35, (20) 5065
82. Tan J., Wang X., Luo Y., Jia D. Rubber/clay nanocomposites by combined latex compounding and melt mixing: A masterbatch process. *Materials and Design*, **2012**, 34, 825.
83. Mohomane S.M, Djokovic V., Thomas S., Luyt A.S. Polychloroprene nanocomposites filled with different organically modified clays: Morphology, thermal degradation and stress relaxation behaviour. *Polymer Testing*, **2011**,30, 585.
84. Saritha A., Joseph k., Thomas S., Muraleekrishnan R. Chlorobutyl rubber nanocomposites as effective gas and VOC barrier materials *Composites: Part A*, **2012**, 43, 864.
85. Carli L.N., Roncato C.R., Zanchet A., Mauler R.S., Giovanela M., Brandalise R.N., Crespo J.S. Characterization of natural rubber nanocomposites filled with organoclay as a substitute for silica obtained by the conventional two-roll mill method. *Applied Clay Science*, **2011**,52, 56.
86. Wiebeck H, Harada J. *Plásticos de Engenharia – Tecnologia e Aplicações*. Artliber editora. São Paulo, **2005**
87. Galli,P.;Haylock,J.; Denicola, A.; High performance polyolefins: The new way towards engineering plastics applications. *Macromol.Symp.*, **1995**, 100, 95.
88. Markham, R..L.; Introduction to compatibilization of polymer blends.*Advances in Polymer Technology*, **1990**, 10, (3), 231.
89. Nakason, C; Saiwari,S; Kaesaman,A; Rheological properties of maleated natural rubber/polypropylene blends with phenolic modified polypropylene and polypropylene-g-maleic anhydride compatibilizers. *Polymer Testing*, **2006**, 25, 413
90. Li Y., Hu S., Sheng. Evolution of phase dimensions and interfacial morphology of polypropylene/polystyrene compatibilized blends during mixing *J. European Polymer Journal*, **2007**, 43, 561.
91. Setz ,S.; Stricker, F.;Kressler, J.; Duschek, T.: Mülhapt,R.; Fracture behavior of thermoplastic polyolefin/clay nanocomposites.*J. Appl Pol. Sci*, **1996**, 59, 1117.

92. Tasdemir, M.; Yildirm, H.; Effect of styrene-butadiene-styrene addition on polystyrene/high-density polyethylene blends. *J. Appl. Pol. Sci.*, **2002**, 83, (14), 2967.
93. Wang Z., Zhang Y., Du F., Wang X. Thermoplastic elastomer based on high impact polystyrene/ethylene-vinyl acetate copolymer/waste ground rubber tire powder composites compatibilized by styrene-butadiene-styrene block copolymer. *Materials Chemistry and Physics*, **2012**, 136, 1124.
94. Lai S.M, Chen C-M – Preparation, structure, and properties of styrene–ethylene–butylene–styrene block copolymer/clay nanocomposites: Part III. Effectiveness of compatibilizers. *European Polymer Journal*, **2007**, 43, 2254.
95. Das A., Mahaling R.N., Stöckelhuber K.W., Heinrich G. Reinforcement and migration of nanoclay in polychloroprene/ethylene–propylene–diene-monomer rubber blends *Composites Science and Technology*, **2011**, 71, 276.
96. Ali Z., Le H.H., Ilisch S., Albrecht T.T., Radusch H. Morphology development and compatibilization effect in nanoclay filled rubber blends *Polymer*, **2010**, 51, 4580.
97. Rocha, T. L. A.; Jacoby, M. M.; Schuster, R. H.; Evaluation of the influence of the polymer-filler interaction on compounds based on epoxidized elastomeric matrix and precipitated silica; *Polímeros Ciência e Tecnologia*, **2006**, 16, (2), 111
98. Nakason, C; Wannavilai, P; Kaesaman ,A; Thermoplastic vulcanizates based on epoxidized natural rubber/polypropylene blends: Effect of epoxide levels in ENR molecules. *Journal of Applied Polymer Science*, **2006**, 101, 3046.
99. Pandit R., Giri J., Michler G.H., Lach R., Grellmann W., Youssef B., Saiter J.M., Adhikari R. Effect of Epoxidation of Diene Component of SBS Block Copolymer on Morphology and Mechanical Properties. *Macromol. Symp.*, **2012**, 315, 152.
100. Kirk, Othmer; Encyclopedia of chemical technology, 9, 251, John Wiley and Sons, 3ª edição, USA, 1980
101. Gnecco, S; Pooley, A; Krause, M; Epoxidation of unsaturated cationically stabilized polymer látex. *Polymer Bulletin*, **1996**, 37, 609
102. Zhang C., Wang W., Huang Y., pan Y., Jiang L., Dan Y., Luo Y., Peng Z., Thermal, mechanical and rheological properties of polylactide toughened by epoxidized natural rubber. *Materials and Design*, **2013**, 45, 198.
103. <http://www.softembra.com.br/Produto.php>. Acesso em 01/09/2013.
104. http://www.levtermoplasticos.com.br/index.php?option=com_content&task=view&id=15&Itemid=30. Acesso em 01/09/2013.

105. Jasso M., Bakos D., MacLeod D., Zanzotto L. Preparation and properties of conventional asphalt modified by physical mixtures of linear SBS and montmorillonite clay. *Construction and Building Materials*, **2013**, 38, 759.
106. Zhang H., Yu J., Wu S. Effect of montmorillonite organic modification on ultraviolet aging properties of SBS modified bitumen. *Construction and Building Materials*, **2012**, 27, 553.
107. Rabello M. *Aditivação de Polímeros*. Artliber editora. São Paulo, **2000**.
108. Abreu F. O.M.S, Forte M.M.C, Liberman S.A – Propriedades Mecânicas e Morfologia de Blendas de Polipropileno com TPEs *Polímeros Ciência e Tecnologia*, **2006**, 16 (1), 71.
109. Silva P.A, Jacobi M.M, Schneider L.K, Barbosa R.V, Coutinho P.A, Oliveira R.V.B, Mauler R.S – SBS nanocomposites as toughening agent for polypropylene. *Polymer Bulletin*, **2010**, 64, 245.
110. Passador, F.R; Pessan, L.A; Júnior, A.R; - Estado de mistura e dispersão da fase borrachosa em blendas PVC/NBR. *Polímeros Ciência e Tecnologia*, **2006**, 16 (3), 174.
111. Hage, E.; Pessan, L.A; - *Aperfeiçoamento em tecnologias de plásticos*. Módulo 7: blendas poliméricas, ABPOL, SP, **2001**
112. Borggreve R.J.M; Gaymans; R.J.. Impact behaviour of nylon-rubber blends: 4. Effect of the coupling agent, maleic anhydride. *Polymer*, **1989**, 30, 63.
113. Zimmerman J. in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John-Wiley & sons, New York, 2^a edição, **1985**, 11, 315.
114. Ma L., Wang W., Bao R., Yang W., Xie B., Yang M. Toughening of polypropylene with β -nucleated thermoplastic vulcanizates based on polypropylene/ethylene-propylene–diene rubber blends. *Materials and Design*, **2013**, 51, 536.
115. Ichazo M, Hernández M, González j., Albano C., Dominguez N. – Comparison of Rheological and Mechanical Behavior of Dynamically and Statically Vulcanized PP/SBS Blends. *Polymer Bulletin*, **2004**, 51, 419.
116. González J., Albano C, Candal m.V., Ichazo M.N, Hernández M. Characterization of blends of PP and SBS vulcanized with gamma irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **2005**, 236, 354.
117. Kontopoulou M., Liu Y., Austin J.R., Parent J. S. The dynamics of montmorillonite clay dispersion and morphology development in immiscible ethylene–propylene rubber/polypropylene blends. *Polymer*, **2007**, 48, 4520

118. Zebarjad S.M, Lazzeri A., Bagheri R., Reihani S.M. S, Frounchi M. Fracture mechanism under dynamic loading of elastomer-modified polypropylene. *Materials Letters*, **2003**, 57, 2733.
119. Sánchez E.V, Ribelles J.L.G, Pradas M.M, Figueroa B.R, Colomer F.R – Morphology and thermomechanical properties of blends of styrene-butadiene-styrene triblock copolymer with polystyrene and syndiotactic polybutadiene homopolymers. *European Polymer Journal*, **2000**, 36, 1893.
120. Wang Y., Zhang Q., Fu Q. Compatibilization of Immiscible Poly(propylene)/Polystyrene Blends Using Clay. *Macromol. Rapid Commun*, **2003**, 24, 231
121. P.A. Coutinho, P.A.Silva, M.M. Jacobi, L.K.Schneider, R.V.Barbosa, J.R.D. Cassinelli,R.S.Mauler, Petroflex Indústria e Comércio S/A, INPI (Brazil), patent nº PI0701345-0, (2005).
122. Morelli F.C; Filho A.R; Nanocompósitos de polipropileno e argila organofílica: difração de raio X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e permeação ao vapor d'água. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **2010**, 20, (2), 121.
123. Madaleno L., Thomsen J.S., Pinto J.C – Morphology, thermal and mechanical properties of PVC/MMT nanocomposites prepared by solution blending and solution blending + melt compounding .*Composites Science and Technology*, **2010**, 70, 804.
124. Chrissopoulou K., Anastasiadis S. H – Polyolefin/layered silicate nanocomposites with functional compatibilizers.*European Polymer Journal*, **2011**, 47, 600.
125. Lee S., Hur m.H, Yang H., Lim S., Kim J. Effect of interfacial attraction on intercalation in polymer/clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, **2006**, 101, 2749.
126. Balakrishnan S., Start P.R, Raghavan D., Hudson S.D. The influence of clay and elastomer concentration on the morphology and fracture energy of preformed acrylic rubber dispersed clay filled epoxy nanocomposites .*Polymer*, **2005**,46, 11255.
127. Dayma N., Satapathy B.K. Microstructural correlations to micromechanical properties of polyamide-6/low density polyethylene-grafted-maleic anhydride/nanoclay ternary nanocomposites. *Materials and Design*, **2012**, 33, 510.
128. Pellice, S.A, Fasce D.P, Williams R.J. Properties of epoxy networks derived from the reaction of diglycidyl ether of bisphenol A with polyhedral oligomeric silsesquioxanes bearing OH-functionalized organic substituents. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **2003**, 41(13), 1461.

129. Thomas S. P., Thomas S., Bandyopadhyay S., Wurm A., Schick C. – Polystyrene/calcium phosphate nanocomposites: Dynamic mechanical and differential scanning calorimetric studies. *Composites Science and Technology*, **2008**, 68, 3220.
130. Rooj S, Das A, Heinrich G,. Tube-like natural halloysite/fluoroelastomer nanocomposites with simultaneous enhanced mechanical, dynamic mechanical and thermal properties. *European Polymer Journal*, **2011**, 47, 1746.
131. Chow W.S., Bakar A.A., Ishak Z.A.M., Kocsis JJ.K., Ishiaku U.S. Effect of maleic anhydride-grafted ethylene–propylene rubber on the mechanical, rheological and morphological properties of organoclay reinforced polyamide 6/polypropylene nanocomposites. *European Polymer Journal*, **2005**, 41,687.
132. Tidjani A, Wald O., Pohl M, Hentschel M.P, Schartel B. – Polypropylene–graft–maleic anhydride-nanocomposites: I—Characterization and thermal stability of nanocomposites produced under nitrogen and in air. *Polymer Degradation and Stability*, **2003**, 82,133.
133. Barra G.O., Roeder J., Soldi V., Pires A.T.N, Agnelli J.A.M. – Blendas de Poliamide6/Elastômero: Propriedades e Influência da Adição de Agente Compatibilizante. *Polímeros Ciência e Tecnologia*, **2003**, 13(2), 94.
134. Pinto M.R, Júnior M.M.A, Silva S.M, Carvalho L.H. – Influência da Adição e da Modificação Química de uma Carga Mineral Nanoparticulada nas Propriedades Mecânicas e no Envelhecimento Térmico de Compósitos Poliuretano/sisal *Polímeros Ciência e Tecnologia*, **2005**, 15(4), 313.