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

NANOCOMPÓSITOS DE BORRACHAS TERMOPLÁSTICAS DO TIPO POLI(ESTIRENO-b-BUTADIENO-b-ESTIRENO) - SBS E POLI(ESTIRENO-BUTADIENO) - SSBR

Patrícia Alves da Silva

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Porto Alegre
2007

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado no instituto de Química da Universidade federal do Rio Grande do Sul, no período compreendido entre março/ 2005 e fevereiro/2007, sob orientação da Profª Drª. Raquel Santos Mauler e co-orientação do Prof. Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa.

Comissão Examinadora

Esta dissertação foi considerada adequada para obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte comissão examinadora:

Dr. Paulo Luiz de Andrade Coutinho

Profª. Drª. Marly Maldaner Jacobi

Profª. Drª. Sônia Marli Bohrz Nachtigall

Dedicado, primeiramente, a Deus

e aos meus dois amores, Getúlio e Juliana

AGRADECIMENTOS

- À Profª. Dra. Raquel Santos Mauler pela orientação, amizade e oportunidade de aprofundar meus conhecimentos na área polimérica

- Ao Prof. Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa pela co-orientação e apoio demonstrado neste trabalho

- À Petroflex Indústria e Comércio S.A, pelos materiais fornecidos, análises e apoio financeiro; Gostaria de agradecer também ao Sr. José Renato Dagnone Cassinelli pelo suporte à pesquisa; à Glória Rossi pelas informações dos reagentes envio dos mesmos;

- Aos professores da banca examinadora: Dr. Paulo Luiz de Andrade Coutinho pelo apoio e incentivo à pesquisa, Dra. Marly Maldaner Jacobi pela dedicação, ajuda e fornecimento das borrachas epoxidadas para realização deste trabalho e Dra. Sônia Marli Bohrz Nachtigall pelas dicas e amizade demonstrada no decorrer deste período.

- A Vó Antonia pelo exemplo de força e coragem; ao meu pai Ademir pela dedicação e amor sempre demonstrados; ao meu marido Getúlio e minha filha Juliana pelo amor e força dada em todos os momentos. À Heloísa, aos pais de meu marido, Getúlio e Maria, e aos meus irmãos Fábio e Jefferson pelo carinho e amizade

- Às amigas Laura Berasain Gonella e Carmem Calcagno por toda colaboração dada no laboratório, no uso dos equipamentos e amizade demonstrada

- À amiga, Simone Leal Rosa, pelas caronas e amizade demonstrada;

- A todos os colegas e aos amigos do laboratório K-212, pela amizade e companheirismo durante todo este período.`

- À Luciane K. Schneider pela preparação das borrachas epoxidadas;

- À Braskem pelo material fornecido (PP); à Mariele Kaipers Stocker pelo auxílio nos cortes para transmissão (MET);

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSO

Resultados parciais deste trabalho foram apresentados nos seguintes eventos:

- International Union of Pure and Applied Chemistry – World Polymer Congress Macro – 2006 (41 st Internacional Symposium on macromolecules), realizado no Rio de Janeiro – Brasil/2006.Título do trabalho: Evaluation of the mechanical and dynamic properties of the Nanocomposite of SBS.

- 8º Congresso Brasileiro de Polímeros- CBPol, realizado em Águas de Lindóia – SP – Brasil/2005. Título do trabalho: Propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas das blendas de Polipropileno com nanocompósito de SBS.

- X Internacional Macromolecular Colloquium, realizado em Gramado – RS – Brasil/2005. Título do trabalho: Study of the mechanics and morphologic properties of blends H606 Polypropylene with SBS.

SUMÁRIO

Trabalhos apresentados em congresso.....v
Sumário.....vi
Lista de Figuras.....ix
Lista de Tabelas.....xii
Lista de Equações.....xiv
Lista de abreviaturas e símbolos.....xv
Resumo.....vii
Abstract.....viii

1. Introdução.....1
1.1 Considerações iniciais.....1
1.2 Objetivos.....3

2. Revisão Bibliográfica.....4
2.1. Elastômeros termoplásticos – SBS.....4
2.1.1 Morfologia dos elastômeros termoplásticos.....6
2.1.2 Materiais - Coperflex TR 1061.....12
2.2.Nanocompósitos.....13
2.2.1 Montmorillonita.....15
2.3 Misturas poliméricas.....19
2.4 Agentes compatibilizantes.....21
2.5 Borrachas epoxidadas.....22
2.6 Reticulação.....22
2.7 Técnicas de caracterização.....23
2.7.1 Difração de Raios-X.....23
2.7.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET.....24
2.7.3 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.....26
2.7.4 Propriedades mecânicas: Tensão-deformação.....28
2.7.5 Índice de fluidez – MFI.....29
2.7.6 Dureza.....30
2.7.7 Deformação permanente a compressão – DPC.....31

2.7.8 Análise mecânico dinâmica – DMA.....31
2.7.9 Teste de resistência ao rasgo.....34
2.8.0 Ensaio de abrasão.....35
2.8.1 Resistência ao impacto.....35
2.8.2 Análise térmica por calorimetria de varredura diferencial.....37
2.8.3 Inchamento.....38

3. Parte Experimental.....39
3.1 Materiais.....39
3.2 Equipamentos utilizados.....40
3.3 Formação dos nanocompósitos de SBS.....40
3.3.1 Obtenção do nanocompósito de SBS e MMT na câmara de mistura.....40
3.3.2 Obtenção do nanocompósito de SBS a partir do inchamento da argila em MEK.....41
3.3.3 Obtenção de nanocompósito de SBS a partir da solução da SBS (agitador mecânico).....42
3.3.4 Obtenção de nanocompósito de SBS a partir da solução da SBS (Liquidificador).....43
3.3.5 Obtenção do nanocompósito de SBS a partir do cemento.....44
3.3.5.1 Mistura manual do cemento com a suspensão de argila.....44
3.3.5.2 Formação do nanocompósito de SBS a partir do cemento alterando a velocidade de agitação, rotores e temperatura do tapete.....45
3.3.6 Formação do nanocompósito de SSBR.....46
3.3.7 Formação das blendas de PP com o nano de SBS.....47
3.4 Técnicas de caracterização utilizadas.....48
3.4.1 Nanocompósitos de SBS e SSBR.....48
3.4.2 Condições de obtenção dos corpos de prova dos nanocompósitos de SBS e SSBR.....50
3.4.3 Blendas de Polipropileno com nanocompósito de SBS.....51

4. Resultados e Discussões.....53

4.1 Obtenção do nanocompósito de SBS em câmara de mistura.....53

4.2 Obtenção do nanocompósito de SBS a partir do inchamento da argila em MEK.....55

4.3 Obtenção do nanocompósito de SBS a partir da solução de SBS.....57

4.4 Obtenção do nanocompósito de SBS a partir da solução de SBS em um liquidificador.....65

4.5 Obtenção do nanocompósito de SBS a partir do cemento.....67

4.6 Obtenção do nanocompósito de SSBR.....81

4.7 Blendas de polipropileno com os nanocompósitos de SBS.....84

5. Conclusões.....**90**

6. Referências Bibliográficas.....**92**

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-Representação esquemática dos domínios de poli(estireno) 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.....10

Figura 4 - Esquema de obtenção da SBS por polimerização aniônica.....11

Figura 5 - Esquema de obtenção do SEBS por hidrogenação catalítica do SBS.....12

Figura 6 - Relação de aspecto da MMT.....14

Figura 7 - Estrutura 2:1 dos Filossilicatos.....16

Figura 8 - Modificação química da argila.....16

Figura 9 Esquema dos diferentes tipos de interação entre silicatos e polímeros.....17

Figura 10 - Orientação da argila dentro da matriz polimérica.....18

Figura 11 - Esquema de conformações de copolímeros na interface de uma blenda polimérica heterogênea.....21

Figura 12 - Representação esquemática dos possíveis modos de movimentos moleculares em relaxação secundária de polímeros vítreos.....33

Figura 13 - Dependência dos módulos de armazenamento, E', e de perda, E'', em materiais poliméricos com a variação da freqüência e da temperatura: $f_1>f_2>f_3$ e $T_1< T_2< T_3$.....34

Figura 14 - Forma dos vazadores para o teste de resistência ao rasgo.....35

Figura 15 - Representação esquemática: (A) equipamento de ensaios; (B) corpos de prova Charpy e Izod.....36

Figura 16 - Representação esquemática de um aparelho de DSC.....37

Figura 17 - Esquema do nanocompósito obtido na câmara de mistura.....41

Figura 18 - Representação esquemática da obtenção no nanocompósito de SBS a partir da suspensão MMT/MEK.....42

Figura 19 - Esquema da formação do nanocompósito de SBS a partir as suspensão de MMT em ciclohexano e mistura com solução de SBS (agitador mecânico).....43

Figura 20 - Esquema da obtenção do nanocompósito de SBS a partir da suspensão de argila em ciclohexano e mistura com borracha em solução (Liquidificador).....44

Figura 21 - Esquema para obtenção do nanocompósito de SBS a partir do cemento – agitação manual.....45

Figura 22 - Representação do nanocompósito a partir do cemento com variáveis diferentes.....46

Figura 23 - Esquema representativo do ensaio de abrasão.....49

Figura 24 - Raio-X dos nanocompósitos obtidos na câmara de mistura.....53

Figura 25 - Raios-X das amostras que tiveram inchamento da argila em MEK.....55

Figura 26 - XRD das amostras feitas com as argilas 10 A e 15 A na câmara de mistura com SBS em solução.....57

Figura 27 - Micrografia de MET (a) SBS com MMT 10 A, (b) SBS com MMT 10 A e SBS epoxidada, (c) SBS com MMT 15 A e (d) SBS com MMT 15 A e SBS epoxidada.....59

Figura 28 - Módulo de armazenamento versus temperatura das misturas com SBS em solução com MMT 10 A.....62

Figura 29 - Módulo de armazenamento versus temperatura das misturas com SBS em solução com MMT 10 A.. (-50ºC até 50ºC).....62

Figura 30 - Módulo de armazenamento versus temperatura das misturas com SBS em solução com MMT 15 A.....63

Figura 31 - Módulo de armazenamento versus temperatura das misturas com SBS em solução com MMT 15 A..... (-50ºC até 50ºC).....63

Figura 32 - Tanδ dos nanocompósitos com a MMT 10 A.....64

Figura 33 - Tanδ dos nanocompósitos com a MMT 15 A.....65

Figura 34 - Raio-X das amostras misturadas no liquidificador com MMT 10 A.....66

Figura 35 - Curvas de torque das misturas a partir do cemento 68

Figura 36 - XRD dos nanocompósitos com MMT 10 A e 15 A respectivamente, em condições de maior velocidade no agitador mecânico, rotores para elastômeros e temperatura do tapete de 100ºC.....69

Figura 37 - Curvas de torque do nanocompósito de SBS a partir do cemento com maior velocidade de agitação.....71

Figura 38 - Curvas de DMA dos nanocompósitos obtidos através da solubilização da SBS granulada e do cemento de SBS.....73

Figura 39 - Curvas de DMA para o cemento de SBS em diferentes rotores.....74

Figura 40 - Curvas de DMA dos nanocompósitos de SBS em diferentes velocidades de agitação.....75

Figura 41 - Curvas de DMA com diferentes argilas – Avaliação do efeito do tipo de argila nas propriedades dos nanocompósitos utilizando o cemento.....76

Figura 42 - Curvas de DMA dos nanocompósitos de SBS obtidos com diferentes temperaturas de filme (tapete).....77

Figura 43 - "Pior condição" do nanocompósito de SBS com a MMT 10 A.....78

Figura 44 - Curvas de DMA para o nanocompósito de cemento com a MMT 15 A na "pior condição".....79

Figura 45 - Influência dos grupos epóxi nos nanocompósitos de SBS, "pior condição".....80

Figura 46 - XRD dos nanocompósitos de SSBR.....81

Figura 47 - Curvas de torque do nanocompósito de SSBR.....82

Figura 48 - Grau de inchamento dos nanocompósitos de SSBR.....83

Figura 49 - Curvas de torque das blendas PP/SBS blendaPP/SBS.....86

Figura 50 - Micrografias das blendas de PP com o nanocompósito de SBS – 5000X.....87

Figura 51 - Blendas de PP com SBS – 10000X.....88

Figura 52 - Microscopia de Varredura das Blendas de PP com nanocompósito de SBS – 20000X.....89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação da propriedade de resistência à tensão do SBS e do polibutadieno.....8

Tabela 2: Comparação entre MEV e MET.....25

Tabela 3: Composição dos nanocompósitos de SSBR.....47

Tabela 4: Tempo ótimo das misturas da SSBR 4525.....47

Tabela 5: Cálculo das distâncias interplanares dos nanocompósitos obtidos na câmara de mistura.....54

Tabela 6: Propriedades mecânicas dos nanocompósitos obtidos na câmara de mistura.....54

Tabela 7: Cálculo das distâncias interplanares das amostras que foram inchadas em MEK.....56

Tabela 8: Propriedades mecânicas dos nanocompósitos de SBS com Cloisite 10A com inchamento da argila em MEK.....56

Tabela 9: Distâncias interplanares das amostras que foram inchadas com MMT 10 A e 15 A em Ciclohexano.....58

Tabela 10: Propriedades mecânicas dos nanocompósitos de SBS obtidos pelo inchamento prévio da argila durante 24 horas em ciclohexano.....60

Tabela 11: Propriedades mecânicas dos nanocompósitos de SBS obtidos pelo inchamento prévio da argila durante 24 horas em ciclohexano utilizando PBLH e a SBS epoxidados como compatibilizante.....61

Tabela 12: Cálculo das distâncias interplanares das amostras que foram inchadas com MMT 10 A em ciclohexano.....66

Tabela 13: Inchamento prévio da argila durante 24 horas em ciclohexano, após misturada com PBLH epoxidado e /ou TR epoxidada, misturada com SBS em solução durante 1 minuto (Liquidificador).....67

Tabela 14: Propriedades mecânicas do cemento.....68

Tabela 15: Propriedades mecânicas do nanocompósito de SBS a partir do cemento, com maior velocidade de agitação, rotor de elastômero e temperatura do tapete de 100ºC.....70

Tabela 16: Valores de DPC e rasgo para os nanocompósitos de SBS com temperatura do tapete de 100ºC.....72

Tabela 17: Propriedades mecânicas dos nanocompósitos de SSBR.....81

Tabela 18: Resultados de DPC, rasgo e abrasão para os nanocompósitos de SSBR.....84

Tabela 19: Propriedades mecânicas e resistência ao impacto das blendas PP/SBS.....85

Tabela 20: Tc, Tm e Xc das blendas de PP com SBS.....86

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: Equação de energia livre de Gibbs.....20
Equação 2: Relação da variação molar de energia livre de mistura e fração volumétrica.....20
Equação 3: Lei de Bragg.....24
Equação 4: Equação do módulo de armazenamento.....32
Equação 5: Equação do módulo de perda.....32
Equação 6: Equação do calor dissipado, por ciclo.....32
Equação 7: Equação tanδ.....33
Equação 8: Cálculo de deformação permanente à compressão.....48
Equação 9: Cálculo de abrasão pelo método volume relativo.....49
Equação 10: Cálculo do índice de resistência à abrasão.....50
Equação 11: Relação do grau de cristalinidade.....52

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

θ – Ângulo de difração

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

CM – Câmara de mistura

λ – Comprimento de onda da radiação incidente

ε – Deformação

DMA - Análise mecânico dinâmica

DPC – Deformação permanente a compressão

DSC – Calorimetria diferencial de varredura

ENR – Borracha natural epoxidada

EPDM – Borracha etileno propileno-dieno

E' – Módulo de armazenamento

E'' – Módulo de perda

MMT 10 A (MMT- $M_2B(HT)N^+$) – Montmorillonita modificada organicamente com sal de amônio quaternário

MMT 15 A (MMT- $M_2(HT)_2N^+$) – Montmorillonita modificada organicamente com sal de amônio quaternário

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MFI – Índice de fluidez

MEK- Metil etil cetona

Mn – peso molecular numérico médio

PBLH – Polibutadieno hidroxilado

Phr – Partes por cem de borracha

PP – Polipropileno

PS – Poliestireno

RE – Rotor para elastômeros - CAM rotors FCR rheomix 600

RP – Rotor para plásticos - roller rotors for rheomix 600

SBS – É uma borracha termoplástica baseada em um copolímero tribloco de estireno-butadieno-estireno

SSBR 4525 - É um copolímero estatístico de estireno-butadieno contendo 25% de estireno

TBBS - Acelerador de vulcanização: n-tert-butil-2-benzotiazol-sulfenamida

Tc – Temperatura de cristalização

Tg – Temperatura de transição vítrea

THF – Tetrahidrofurano

Tm - Temperatura de fusão

TR – Borracha termoplástica (Thermoplastic rubber)

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

Xc – Grau de cristalinidade

RESUMO

Neste trabalho foram obtidos nanocompósitos de SBS e SSBR a partir de montmorillonitas organicamente modificadas (MMT). Foram utilizados diferentes métodos de obtenção de nanocompósitos de SBS, e todos tiveram como objetivo melhorar as propriedades mecânicas da borracha pela adição de Montmorillonita (MMT). PBLH, borrachas epoxidadas e PBLH epoxidado foram utilizados como agente de compatibilização entre a argila e a borracha termoplástica.

Os nanocompósitos foram obtidos em câmara de mistura fechada. Muitos destes nanocompósitos apresentaram melhoria em suas propriedades pela adição da argila e SBS epoxidada. Nanocompósitos obtidos através da borracha dissolvida, com baixa velocidade de agitação, apresentaram maiores valores de módulo, sem perder alongamento e tensão. Os melhores resultados foram obtidos para os nanocompósitos com MMT 10 A (Cloisite 10 A) e SBS epoxidada. Os nanocompósitos de SSBR (copolímero de butadieno e estireno contendo 25% de estireno), também em todos os casos, apresentaram melhoria de suas propriedades com a adição da argila e borracha epoxidada. A adição da MMT e uso das borrachas epoxidadas como agente de compatibilização aumentou as propriedades dos nanocompósitos comparados com a borracha pura, ou seja, a adição da argila e o uso do agente de compatibilização aumentam a força de interação entre a argila e a matriz de borracha, sendo este efeito maior na MMT 10 A e refletindo-se nas propriedades mecânicas, MET e análise de DMA.

Para finalizar o trabalho foi avaliado o efeito destes nanocompósitos em uma matriz de polipropileno. Os nanocompósitos de SBS, também obtiveram resultados positivos como modificadores de impacto para plásticos, onde os valores de resistência ao impacto mostram ser 3 vezes maiores que os relativos ao PP puro.

ABSTRACT

SBS and SSBR nanocomposites were obtained with organically modified montmorillonites. Different methods of obtaining the SBS nanocomposite were employed, and all aimed the improvement of the mechanical properties of pure rubber by adding MMT. PBLH (hydroxylated liquid polybutadiene), epoxidized SBS and PBLH (hydroxylated liquid polybutadiene) were used as compatibilizer between the clay and the thermoplastic rubber.

The nanocomposites were obtained in the mixture chamber. Most of these nanocomposites showed improvement in their properties when epoxidized SBS and clay were used. The nanocomposites from a rubber solution obtained using lower agitation speed presented higher values of modulus without losing elongation and tension. The best results were those using the MMT 10 A and epoxidized SBS as compatibilizer. The SSBR nanocomposites, also in all cases, showed improvement in their properties when clay and epoxidized rubber were used. The addition of MMT and the use of epoxidized rubbers as compatibilizer increased the properties of the nanocomposites when compared with pure rubber, which means that the compatibilizer increased the interaction between the clay and the rubber matrix. This effect is stronger when MMT 10 A was used, and it can be verified in the mechanical properties, TEM and DMA analysis.

The effect of these nanocomposites as impact modifier in a polypropylene matrix was also evaluated in the present work. The blends with the SBS nanocomposites also had positive results, and the impact resistance test showed to be three-fold higher than for the pure PP.

1. INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

No princípio da Primeira Guerra Mundial tentou-se sintetizar a borracha sintética a partir de 2,3 – dimetilbutadieno na Alemanha e na antiga União Soviética. Entretanto, esses novos produtos não apresentaram propriedades elásticas tão boas como as da borracha natural, proveniente da seringueira Hevea brasiliensis. Em 1939, a borracha natural atingiu seu custo mais elevado e com isto países como a Alemanha e os Estados Unidos (início da II Guerra Mundial) iniciaram as pesquisas para obter a auto-suficiência nesta matéria prima importante. A partir da II Guerra Mundial, o crescimento da indústria petroquímica permitiu o suprimento de matéria-prima para o desenvolvimento de monômeros e, paralelamente, deu impulso para o desenvolvimento de novos materiais poliméricos, fortalecendo o crescimento da indústria de polímeros [1]

Para aumentar sua produção e seguir regulamentos ambientais, a indústria da borracha começou a utilizar os elastômeros termoplásticos e novas técnicas de reforçamento da borracha [2-4]. Os elastômeros termoplásticos se diferenciam dos elastômeros convencionais por apresentarem propriedades das borrachas vulcanizadas, porém são recicláveis e podem ser processadas como os termoplásticos.

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. Muitas dessas técnicas empregam a mistura de resina polimérica com argilas modificadas.

A montmorillonita (MMT), o negro de fumo e a sílica são alguns exemplos de materiais usados para reforçar elastômeros (borracha pura). A tecnologia dos compósitos em que um polímero é misturado com uma argila, é foco deste trabalho, devido às suas vantagens econômicas em termos de melhoramento de suas propriedades, ou seja, com no máximo 5% de quantidade de material, a MMT melhora 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.

Tendo em vista o caráter polar das montmorillonitas, a utilização de agentes químicos muitas vezes é necessária para aumentar a dispersão da argila e a sua interação com a matriz polimérica.

O objetivo será obter nanocompósitos a partir de poli(estireno-b-butadieno-b-estireno) (SBS) e poli(estireno-butadieno) (SSBR) e argila montmorillonita, a fim de melhorar as propriedades mecânicas destes materiais em relação à borracha pura.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é a obtenção do nanocompósito de SBS e SSBR a partir da argila modificada para obtenção de um novo produto com boas propriedades mecânicas, e que tenha uma aplicação no mercado de elastômeros. Outro objetivo é utilizar o nanocompósito de SBS como modificador de plásticos, em blendas com polipropileno, para obter maior resistência ao impacto.

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

- Avaliar o efeito do tipo de argila na obtenção do nanocompósito.
- Verificar o efeito do uso de argente de compatibilização nas propriedades dos nanocompósitos, tais como borrachas epoxidadas.
- Estudar as condições de preparo dos materiais, e definir as melhores para otimizar as propriedades finais do compósito.
- Caracterizar as propriedades mecânicas, mecânico-dinâmicas, térmicas e morfológicas dos nanocompósitos obtidos.
- Correlacionar a morfologia dos nanocompósitos com as respostas mecânicas.
- Utilizar os melhores nanocompósitos para estudar a sua capacidade em melhorar as propriedades de impacto do PP.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS

Vários fatores contribuíram para a procura de alternativas para a síntese de elastômeros com boas propriedades elásticas [1,5-9]. 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 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 [1].

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 economias na produção. Os copolímeros em bloco de butadieno/estireno foram introduzidos pela Shell em 1963 (Cariflex TR, Kraton), seguido pela Philllips em 1968 (Solprene), e pela Anic (parte agora do SpA de Enoxy) em 1972 [10] .

Os elastômeros termoplásticos são polímeros que apresentam propriedades físicas das borrachas, como maciez e flexibilidade e podem ser processados em extrusoras, injetoras e sopradoras como os termoplásticos. São materiais importantes para a indústria e a pesquisa de polímeros, devido as suas propriedades mecânicas e a possibilidade de reutilização [11].

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 (abaixo a

força necessária para início dos processos de cisalhamento), e retornando espontaneamente a suas dimensões iniciais após remoção de força [12]. 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 [13,14].

Os elastômeros termoplásticos podem ser copolímeros em bloco com estrutura geral A-B-A, onde A representa um bloco de polímero termoplástico e B um bloco de polímero elastomérico [13-16]. Nesses sistemas, os blocos do componente rígido associam-se formando microdomínios. O processamento térmico do polímero é possível em uma temperatura acima da Tg desse componente [13].

Somente arranjos seqüenciais que contém dois ou mais blocos rígidos por macromolécula 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) [13,17]. 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 [14].

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, Tg = 100º C, são responsáveis pelo comportamento termoplástico do copolímero, e os blocos de poli(butadieno), Tg = -90º C, e poli(isopreno), Tg = -70º C, responsáveis pelo comportamento elastomérico [14-16,18].

2.1.1 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 [14].

A melhor combinação entre propriedades elastoméricas e termoplásticas é alcançada quando o peso molecular situa-se na faixa entre Mn = 10.000 a 25.000 para os blocos de poliestireno, e entre Mn = 30.000 a 100.000 para os blocos de poli(dieno), com uma fração mássica de poliestireno em torno de 25 a 40% [13,16,19,20]. 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 [21].

Assim, um sistema de morfologia de microdomínios esféricos de poliestireno dispersos numa matriz básica de poli(dieno) 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 poli(dieno), funcionando como pontos de junção múltipla [14,17,22], 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 der minimizada, para evitar a perda de detalhes tridimensionais [13,17]

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 [17, 22, 23] (Figura 2). Acima desses valores, ocorre a inversão das fases, sendo que, no caso extremo, microdomínios esféricos de poli(dieno) estariam dispersos numa matriz de poliestireno. No caso de microdomínios cilíndricos foi verificado que a orientação é paralela ao substrato [24].

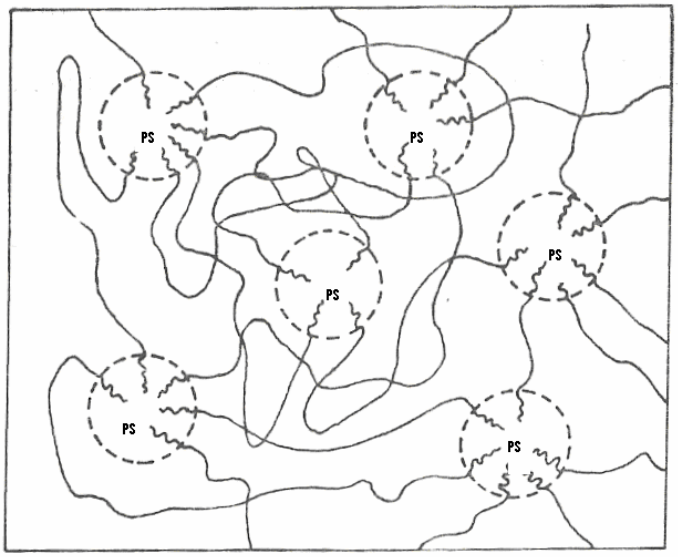


Figura 1 – Representação esquemática dos domínios de poliestireno na estrutura do copolímero tribloco estireno-butadieno-estireno [10,14]

No copolímero, à medida que aumenta a proporção de poliestireno, ocorre uma diminuição progressiva das características elastoméricas, com redução acentuada na capacidade de deformação. O polímero vai ficando com características mais termoplásticas [13,14,16,19]. A matriz de PB garante o comportamento elastomérico do produto, com menores valores de módulo e excelentes propriedades à baixa temperatura [11, 25-27].

Figura 2 - Morfologias exibidas por sistemas amorfos de duas fases [13,17]

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 [28-31]. 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 [17], 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 [32], 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 [24,26,33,34].

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 [25]

Polímero	Resistência à tensão no ponto de ruptura (MPa)
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 vulcanizados e não vulcanizados com base olefínica, co-poliésteres, copolímeros em bloco com poliuretanos e com poliamidas, plastômeros, elastômeros poliolefínicos e as borrachas termoplásticas estirênicas.

Blendas de elastômeros termoplásticos vulcanizados podem ser formadas a partir do EPDM vulcanizado disperso em uma matriz olefínica durante o processo de mistura. As blendas de elastômeros termoplásticos vulcanizados em matrizes olefínicas são utilizadas em peças automotivas, embalagens e cabos de utensílios domésticos. As blendas não vulcanizadas de matrizes olefínica são obtidas pela mistura a frio e sem

vulcanização de poliolefinas e elastômeros. Estes materiais são menos nobres que os anteriores e são utilizados em revestimentos de cabos e peças automotivas [11, 35, 36].

Os copoliésteres são materiais de alto desempenho que podem ser utilizados em aplicações que exigem resistência à fadiga, rigidez, resistência mecânica e química, como artigos médicos e materiais de engenharia. Os copolímeros em bloco com base de poliuretanos, poliésteres ou poliéteres são materiais que apresentam elevada dureza e resistência à abrasão. As formulações com poliéster apresentam melhor resistência a óleos, enquanto que as formulações com poliéter apresentam maior estabilidade hidrolítica. Esses materiais são utilizados em solados de sapatos, em revestimento de fios e cabos e em peças automotivas. Os copolímeros em bloco com poliamidas apresentam elevada resistência à temperatura, com boas características de envelhecimento sob calor e excelente resistência a solventes. Estes copolímeros são utilizados como materiais de engenharia. Os plastômeros e elastômeros poliolefínicos são polietilenos lineares de baixa densidade e de baixo peso molecular que podem ser utilizados em filmes para embalagens e utensílios domésticos [11, 35, 36].

A aplicação na área médica dos copoliésteres, dos copolímeros em bloco com poliuretanos e com poliamidas, dos elastômeros e dos plastômeros vem sendo expandida. Estes materiais são utilizados em substituição à borracha natural em luvas cirúrgicas, na obtenção de bandagens nas quais se faz necessário a permeabilidade ao oxigênio, medicamentos e também resistência química. Também são feitas bolsas de sangue, em substituição ao polipropileno, pois estes materiais apresentam maior resistência à quebra por estresse e suportam temperaturas negativas de até -40ºC [11,36]

As borrachas termoplásticas estirênicas apresentam estrutura química em duas fases, onde a fase estirênica é 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 [35]. 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 [11,37].

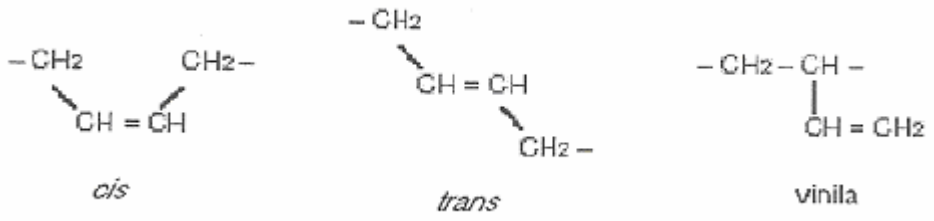


Figura 3 - Constituição do segmento elastomérico da SBS

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 [11, 35, 38, 39].

Elastômeros termoplásticos (TR) do tipo SBS, são copolímeros que combinam as propriedades da borracha com a facilidade de processamento dos plásticos [12,40]. Esses materiais representam um marco importante na evolução do processamento de polímeros, uma vez que o produto final obtido exibe 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 [10, 41, 42]. Permite uso em embalagens onde se requer flexibilidade e resistência à quebra por choque mecânico (embalagens alimentícias refrigeradas) [43].

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 4. 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 [25,26,35]

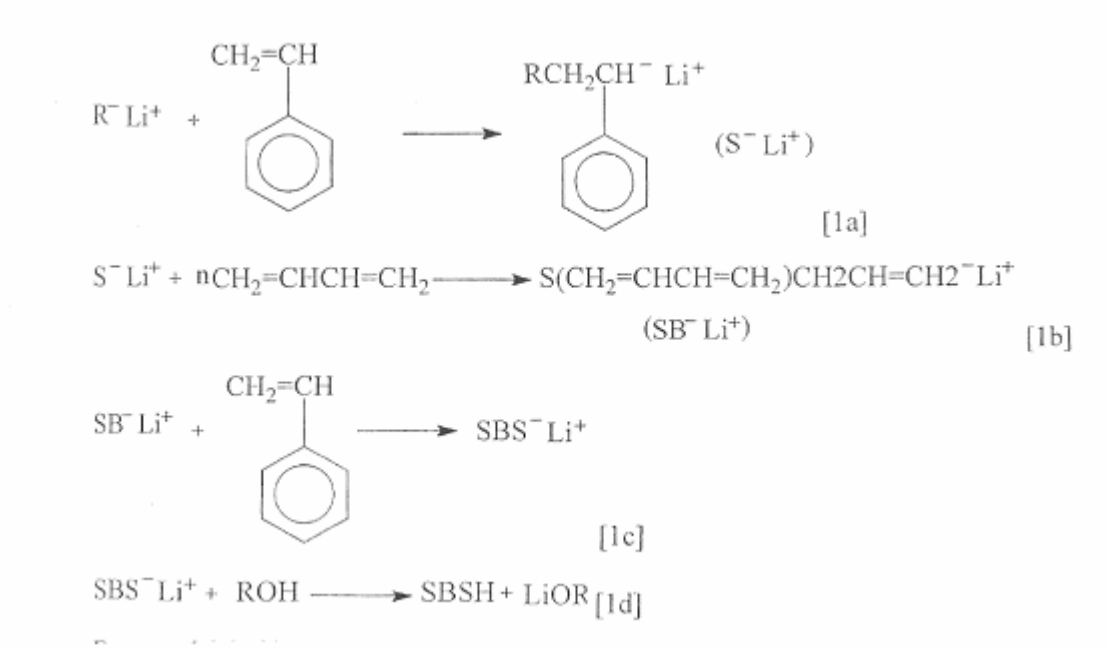


Figura 4 – Esquema de obtenção da SBS por polimerização aniônica [11]

Os elastômeros termoplásticos (SBS e SEBS) podem ser utilizados como agentes compatibilizantes em blendas de polímeros imiscíveis, como em blendas de poliestireno/polietileno [35,44,45]. 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 [11].

Os copolímeros de estireno/eteno-buteno/estireno (SEBS) são obtidos pela hidrogenação catalítica completa do polibutadieno do SBS precursor, conforme mostra a Figura 5.

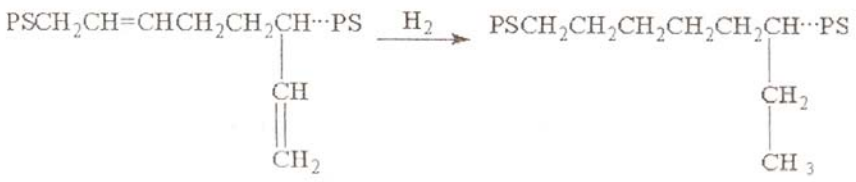


Figura 5 – Esquema de obtenção do SEBS por hidrogenação catalítica do SBS

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, na matriz polimérica, como as fibras [35,46,47].

Atualmente, muitos trabalhos de obtenção de compósitos de elastômeros termoplásticos com nanomateriais são realizados [48,49]. 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 [11].

2.1.2 COPERFLEX TR-1061

Coperflex 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. 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 da série 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.

Coperflex TR-1061 é utilizado 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 [43].

COPERFLEX SSBR 4525

Coperflex SSBR 4525 é um copolímero estatístico de butadieno e estireno contendo 25% de estireno e é produzido pela técnica de polimerização em solução via catalisador de alquillítio. Essa borracha apresenta excelentes propriedades na fabricação de pneus e bandas de rodagem e em artigos técnicos moldados, injetados ou extrudados. Encontra, também, aplicações em solados, auto peças e materiais cirúrgicos [43].

LIQUIFLEX H (PBLH)

Liquiflex H é um poliol de butadieno com terminações hidroxílicas. Seu peso molecular ponderal médio é de 2800 e o grau de polimerização na ordem de 50. Ele tem funcionalidade em torno de 2.15 a 2.20, possui um baixo teor de umidade e não precisa ser seco antes da aplicação. Os grupos hidroxílicos terminais são do tipo primários e alílicos, o que permite excepcional reatividade em processos de condensação, tanto na formação de poliuretanos com diisocianatos, como também de poliésteres com ácidos polibásicos.

Na formação de poliuretanas, a reatividade dos grupos hidroxílicos permite cura completa à temperatura ambiente levando entre 8 e 24 horas dependendo do tipo de isocianato usado sem a presença de catalisador. O polímero contém hidrogênios alílicos, o que permite grafitização por radicais livres com monômeros vinílicos.

As aplicações do polibutadieno hidroxilado são como plastificantes para borrachas, revestimentos como pisos elastoméricos, geomembranas como revestimento para tanques para tratamento de rejeitos industriais; aplicações na construção de poliuretanas expandidas; na indústria naval de selantes resistentes a hidrólise; e na área elétrica e eletrônica por impregnação de bobinas e motores.

2.2 NANOCOMPÓSITOS

Atualmente, com a evolução das técnicas de síntese e com a possibilidade de caracterização de materiais em escala atômica, tornou-se possível a mistura de resina

polimérica com partículas de dimensões nanométricas (da ordem de 10^{-9}m). Para isso são utilizados filossilicatos, tipo montmorillonita, com alta razão de aspecto o que permite uma melhoria nas propriedades mecânicas da matriz polimérica com o uso bastante reduzido em sua quantidade [50]. 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 efetivo observado em compósitos tradicionais contendo de 29% a 35% de carga.

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 [50]. Para ser considerada como uma nanocarga, pelo menos uma das dimensões da carga deve ser na ordem de nanométrica. O nanocompósito pode ter as três dimensões na ordem de nanômetros, e como exemplo tem-se a forma esférica. Quando duas dimensões são na ordem de nanômetros (duas dimensões - largura e espessura), a forma é fibrosa. E no caso em que apenas umas das dimensões é nanomêtrica (espessura), tem-se os sistemas multicamadas. As nanocargas mais utilizadas são os filossilicatos, nanotubos de carbono ou aditivos químicos como sílica ou carbonato de cálcio. Os altos valores de área superficial e alta razão de aspecto são responsáveis pelas propriedades dos nanocompósitos.

A relação entre as dimensões da partícula (comprimento versus largura) é denominada relação de aspecto, sendo que, quanto maior for esta relação, melhor seu efeito sobre a resina-base (Figura 6). Outros fatores importantes são a concentração e a homogeneidade da distribuição da nanopartícula na matriz polimérica [51].

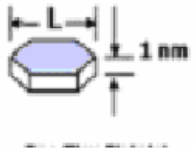


Figura 6 – Razão de aspecto da MMT [52]

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 muita 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 [53,54].

Atualmente, 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 [54,55]. Outra aplicação que merece destaque é a utilização de nanocompósitos para redução da carga estática, de interesse na área de embalagens para produtos inflamáveis [53].

Nanocompósitos poliméricos foram 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 uma nanoestrutura a partir da poliamida 6 e da argila montmorilonita (4%), comprovando ganhos significativos nas propriedades mecânicas de barreira e na resistência térmica em relação ao polímero puro [50,53,56].

2.2.1 A MONTMORILLONITA

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 [57]. 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 maiores fornecedores da montmorilonita atualmente são a Nanocor e a Southern Clay Products.

Na sua forma original, a montmorillonita apresenta resíduos de cristobalita, zeólito, biotita, quartzo, feldspato, zircônio e outros minerais normalmente encontrados em rochas vulcânicas. Logo, a primeira etapa da síntese do nanocompósito é a purificação da argila [53]. A MMT em seu estado natural tem caráter hidrofílico [54]

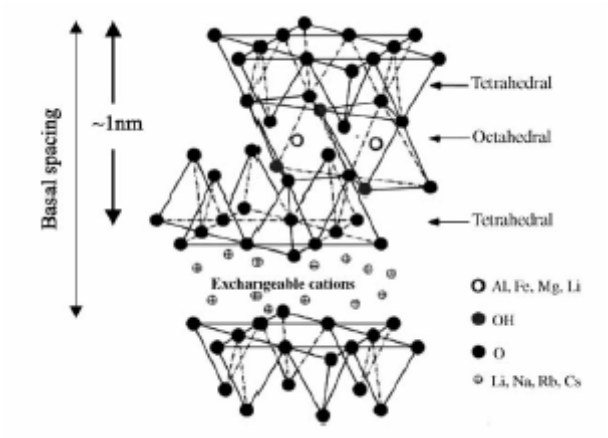


Figura 7.- Estrutura 2:1 dos Filossilicatos [52]

Por ser polar, a montmorillonita não é compatível com a maioria dos polímeros que são menos polares ou apolares, portanto, deve ser modificada [58, 59]. 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 popular é pela troca iônica onde cátions inorgânicos do silicato são substituídos por sais de amônio quartenário organofilico [60] (Figura 8).

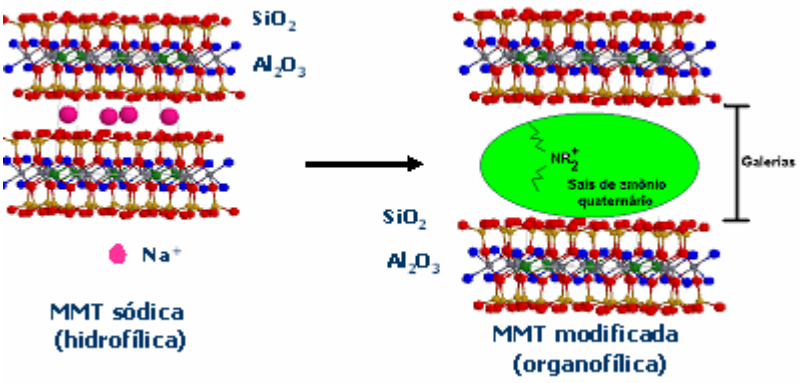


Figura 8: Modificação química da argila

A distância interplanar nas argilas depende do tamanho do cátion utilizado. Quando se emprega um sal de amônio quaternário, essa distância está relacionada ao tamanho dos seus grupos alquilas ligados, que na maioria dos casos são de um a dois grupos graxos hidrogenados e não hidrogenados que possuem até 18 C's [61].

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 em uma 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 baixos ângulos. Quando a estrutura está esfoliada o pico não é mais visível nos difractogramas de XRD devido a um afastamento muito grande entre as camadas [51].

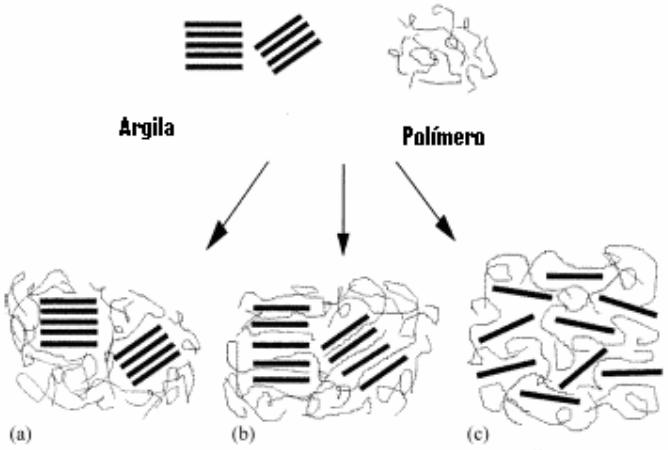


Figura 9 - Esquema dos diferentes tipos de interação entre silicatos e polímeros: (a) fase separada: o microcompósito; (b) o nanocompósito intercalado e (c) nanocompósito esfoliado [51].

A esfoliação e dispersão uniforme da argila melhoram propriedades mecânicas com teores relativamente baixos (1 – 6 % de argila) quando comparados com cargas convencionais e isto depende da natureza da matriz e da composição química da argila [62].

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

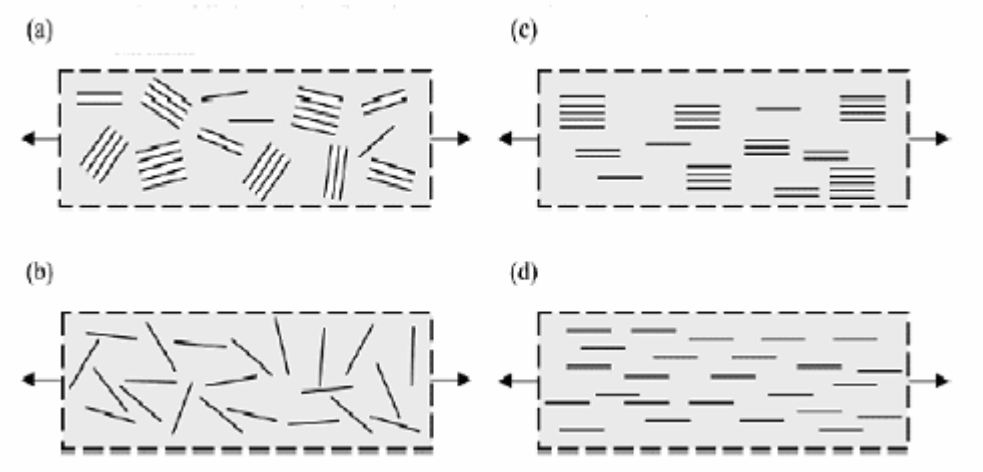


Figura 10 (a-d): Orientação da argila dentro da matriz polimérica, (a) estrutura intercalada, dispersão não ordenada; (b) estrutura esfoliada, dispersão não ordenada; (c) estrutura intercalada, dispersão ordenada e (d) estrutura esfoliada, dispersão ordenada [63]

Zhang,Z e colaboradores [60] adicionaram argila durante a polimerização aniônica da SBS, e a esfoliação foi obtida com uma forte interação entre a argila e a SBS.

Liao,M e colaboradores [64] 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 elongação. Xu,H e colaboradores [65] preparam o nanocompósito por intercalação no estado fundido, onde também foi obtida a intercalação dentro das galerias da argila.

Os nanocompósitos podem ser obtidos de três principais maneiras [51]:

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 [66]

Atualmente existem vários trabalhos publicados de blendas com matrizes variadas com nanocompósitos [67-71] e muitos destes nanocompósitos são de borracha, entre eles, com borracha natural [57, 72], silicone [73], SBR [74] ,copolímeros [75,76] e SBS [60,64,65,77].

2.3 MISTURAS POLIMÉRICAS

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 [78-80].

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 [81,82]. 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 [80,81].

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:

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

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 $\Delta G_m < 0$, 0 sistema será miscível constituído por uma única fase.

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

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

Onde Øi 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 [79].

2.4 AGENTES COMPATIBILIZANTES

Os agentes compatibilizantes são macromoléculas que deverão atuar na região interfacial em misturas poliméricas heterogêneas. 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 ou outro componente da mistura [81-85].

A Figura 11 apresenta uma conformação esquemática de algumas moléculas que podem atuar como compatibilizantes em uma blenda polimérica [82,86].

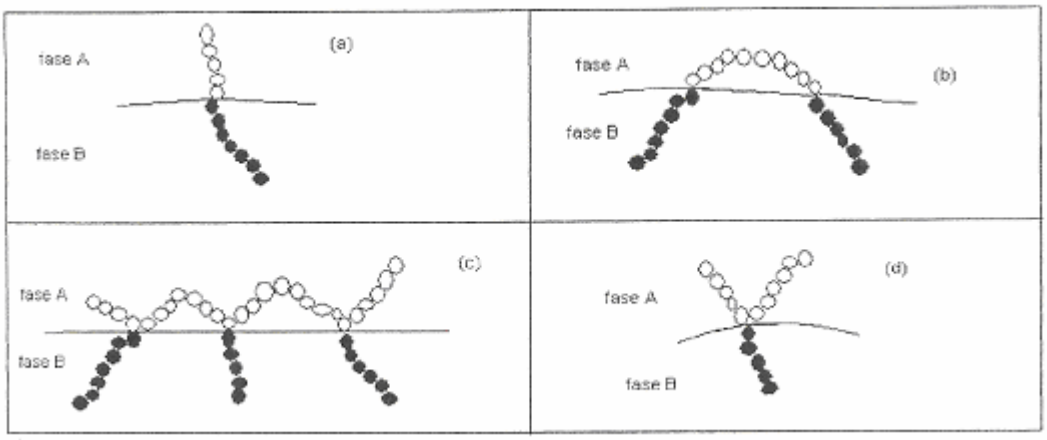


Figura 11 - Esquema de conformações de copolímeros (a) di-bloco; (b) tri-bloco; (c) multi-graftizado e (d) graftizado simples na interface de uma blenda polimérica heterogênea [86]

Uma blenda heterogênea dos polímeros A e B pode ser compatibilizada por um copolímero di-bloco C-b-D, por exemplo, considerando que o bloco C seja miscível com A, ou seja, o próprio polímero A, e que o bloco D seja miscível com B, ou seja, o próprio polímero B [81,86].

Para alcançar a melhor adesão interfacial é importante que os blocos de estrutura do compatibilizante penetrem nas fases correspondentes a uma profundidade suficiente para garantir o entrelaçamento das cadeias constituintes do polímero e do compatibilizante. Uma boa adesão interfacial é essencial para que ocorra uma transferência eficiente de tensão de uma fase para a outra e para prevenir o crescimento das fraturas que iniciam na interface antes que ocorra o rompimento [83]

2.5 BORRACHAS EPOXIDADAS

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 conseqüência 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 foi introduzido no mercado como 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 [10].

A epoxidação permite a introdução de grupos polares nos polidienos melhorando suas propriedades. Entre estas melhorias, estão a resistência a óleos e solventes, a redução da permeabilidade de gases e a melhor adesão à cerâmica, metais e têxteis [87,88].

A finalidade da introdução das borrachas epoxidadas, neste trabalho, é adicionar grupos polares na mistura para melhorar a interação entre a matriz polimérica e a argila.

2.6 RETICULAÇÃO

O termo vulcanização é geralmente aplicado a materiais elastoméricos. Os materiais vulcanizados forçosamente retraem-se aproximadamente ao seu formato original após a aplicação de uma grande deformação. Vulcanização pode ser definida como um processo pelo qual aumentam as forças de retração e reduz-se a quantidade de deformação permanente, após a remoção da força de deformação. Este processo é também chamado de reticulação. Assim, vulcanização incrementa a elasticidade enquanto diminui a plasticidade (capacidade de se deformar) do material. É geralmente acompanhada pela formação de uma rede tridimensional [89,90].

A reticulação da borracha é um processo onde cadeias elastoméricas longas, flexíveis, são interligadas quimicamente de tal forma a constituírem uma estrutura

tridimensional. A ligação entre as cadeias pode ser feita por intermédio de átomos de enxofre, átomos de carbono (peróxidos) e íons metálicos polivalentes [89,91,92].

Importantes características estão relacionadas ao processo de vulcanização, como o tempo necessário para iniciar o fenômeno da reticulação, industrialmente chamado de "scorch", a taxa de formação dos retículos após o seu início, e a extensão da reticulação ao término do processo. Deve haver tempo suficiente ou "scorch" (resistência a vulcanização prematura) para permitir à mistura a conformação e o fluxo no molde antes da vulcanização. Então a formação de reticulados deve ser rápida e a extensão da reticulação deve ser controlada [90]. O método mais utilizado para se controlar as características de processamento e vulcanização de uma dada formulação de borracha é pela cura em rêometro de disco oscilante [89].

A resistência ao "scorch" (tempo de pré-vulcanização) é usualmente medido pelo tempo requerido em uma dada temperatura para o início da formação dos retículos que é indicado por um abrupto incremento na viscosidade [89]. O tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) – é o tempo necessário para se atingir 90% do torque máximo.

O processo de vulcanização inicialmente era realizado com enxofre elementar usando uma concentração de 8 partes por 100 partes de borracha durante 5 horas à 140ºC. A adição de óxido de zinco reduziu o tempo para 3 horas. O uso de aceleradores em concentrações tão baixas quanto 0,5 phr reduziu a duração para tempos tão curtos quanto de 1 a 3 minutos [90].

2.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.7.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A difração de Raios-X utiliza o espalhamento coerente da radiação X, por estruturas organizadas (cristais), permitindo realizar estudos morfológicos em materiais, determinando sua estrutura cristalina e sua fração (percentual) cristalina [93].

A utilização de difração de Raios-X também é utilizada para determinar o cálculo da distância interplanar (d) entre as camadas da argila utilizando a lei de Bragg:

$$d = \frac{\lambda . n}{2 . \operatorname{sen} \theta} \qquad (3)$$

Onde n corresponde à ordem de difração, λ ao comprimento de onda da radiação incidente, d corresponde ao espaço interplanar do cristal e θ ao ângulo de difração. A partir da análise das distancias interplanares é possível avaliar a dispersão da argila na matriz polimérica.

2.7.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

Diferentemente do microscópio óptico (OM), que usa luz para formação de imagem, os microscópios eletrônicos utilizam elétrons. Várias são as vantagens em se utilizar um microscópio eletrônico em relação a um microscópio óptico. A principal delas é a resolução, definida como a menor distância entre dois pontos da amostra que podem ser visualizados como dois pontos distintos de imagem.

Há pelo menos quatro décadas o MET tornou-se um instrumento de pesquisa largamente empregado na análise microestrutural de materiais, após o uso extensivo nas áreas médicas e biológicas. No princípio, a aplicação mais comum da MET resumia-se à simples obtenção de imagens da microestrutura e padrões de difração de sistemas cristalinos. Mais recentemente, o desenvolvimento de novas técnicas analíticas permitiu a obtenção de informações microestruturais quantitativas, a partir da análise de interações do feixe de elétrons com os constituintes da amostra. O primeiro nível de informação microestrutural é rotineiramente obtido através da difração de elétrons em filmes finos de amostras cristalinas. Esta técnica é largamente empregada para melhorar o contraste de imagens, utilizando elétrons transmitidos (não-difratados) ou elétrons difratados a partir de uma dada família de planos cristalinos bem definidos. Alguns detalhes microestruturais da amostra, tais como orientação cristalográfica ou relações de orientação matriz-precipitados também podem ser obtidas, sendo que a nova geração de microscópios pode gerar padrões de difração de elétrons em pequenos volumes (< 50 nm em diâmetro) através de microdifração de elétrons. Nos últimos 10 anos, microsondas de

EDS e WDS (energia dispersiva de raios-X e espectroscopia de dispersão de comprimento de onda de raios-X) têm sido incorporadas aos MET's, possibilitando a determinação da composição química de microrregiões da amostra [93].

A análise pode fornecer informações em nível superficial ou atômico, tais como, morfologia, composição química, informações cristalográficas e as inter-relações destas características com as propriedades macroscópicas e de interesse tecnológico dos materiais. Atualmente, o uso da MET é de grande importância no estudo da dispersão de cargas e aditivos em compostos poliméricos, bem como no estudo da separação de fases em sistemas poliméricos multifásicos, tais como blendas, copolímeros e plásticos tenacificados.

Quando comparada á microscopia eletrônica de varredura (MEV), a MET possui vantagens e desvantagens que devem ser consideradas pelo potencial usuário da técnica. Assim, embora a MET apresente um melhor poder de resolução em relação a MEV, as áreas observadas são restritas, a preparação de amostras trabalhosa e custosa, necessita de técnicas de tingimento para contraste, além da alta susceptibilidade dos polímeros aos danos provocados por altas dosagens de radiação eletromagnética durante a análise. A Tabela 2 apresenta a comparação entre MEV e MET

Tabela 2 – Comparação entre MEV e MET [94]

Tipo	*Aspecto*	*Dimensões*	*Aumento*
MEV – (IES- Imagem de Elétrons Secundários)	Topografia	1cm – 5 nm	10x–300 000x
MET	Morfologia Interna, estruturas lamelares e cristalinidade	0.1mm-0.3nm	100x-500 000x

A maioria dos sinais gerados pela interação do feixe de alta energia com os átomos constituintes da amostra pode ser detectada e analisada com microsondas acopladas à coluna do microscópio. Estes sinais fornecem informações microestruturais importantes sobre a amostra e podem ser utilizados como ferramenta analítica no estudo

de morfologia, composição e microestrutura de materiais. Estas informações podem ser associadas com propriedades macroscópicas de interesse tecnológico como propriedades mecânicas, térmicas e elétricas.

Além da resolução, a formação de imagens em microscopia eletrônica requer que os objetos apresentem contraste. Por princípio, o contraste é a capacidade de um instrumento óptico distinguir traços característicos de estruturas distintas. O contraste ocorre quando a fonte de luz empregada na formação de imagem é absorvida e espalhada com diferentes intensidades pelos constituintes da amostra. Na microscopia eletrônica de transmissão, o contraste resulta de variações na espessura, abertura da lente objetiva e mudanças locais de composição entre os constituintes da amostra [94,95].

A preparação da amostra consiste na etapa mais crítica da análise por MET. A principal exigência para o sucesso da análise é o contraste e a transparência do filme ao feixe de elétrons, ou seja, os elétrons devem atravessar a amostra sem provocar alterações microestruturais, ou danos na amostra decorrentes de dosagem excesiva de radiação.

A ultramicrotomia é a técnica mais utilizada na preparação de amostras biológicas e poliméricas. Devido às características e princípio de operação do equipamento, este é empregado apenas no preparo de amostras em que os danos na microestrutura durante o corte da amostra não comprometem a análise. O ultramicrótomo pode operar em modo semifino (<0.1 nm), para preparação de filmes para microscopia óptica, e ultrafino (<100 nm) para preparação de filmes no MET. O ultramicrótomo pode ser operado utilizando facas de vidro ou diamante conforme o tipo de amostra a ser seccionada [93].

2.7.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura é, sem dúvida, o microscópio eletrônico mais versátil, devido a várias características. É geralmente utilizado para o estudo de estruturas superficiais ou subsuperficiais de amostras com dimensões relativamente grandes. As imagens têm alta profundidade de foco, o que significa obter diferentes

relevos da superfície da amostra simultaneamente em foco. São imagens tridimensionais e, portanto, mais fáceis de interpretar que as imagens de projeção de microscopia de transmissão. O MEV também produz imagens de alta resolução, o que garante obter alta ampliação de detalhes próximos sem perda de nitidez. A preparação de amostras e obtenção de imagens são relativamente simples. A combinação destas características justifica o fato do microscópio eletrônico de varredura ser hoje um dos equipamentos mais utilizados na pesquisa de materiais [93].

O aspecto mais atrativo da microscopia de varredura é a facilidade de preparação de amostra. Materiais não condutores, como a maioria dos polímeros, requerem em geral apenas revestimentos condutivos ou o uso de baixa voltagem de aceleração do feixe. Como a topografia da superfície é geralmente a principal característica de interesse na análise, a espessura da amostra não é um aspecto crítico, como acontece em microscopia eletrônica de transmissão. A montagem da amostra é feita sobre suportes metálicos, utilizando adesivos condutivos, tais como fitas de carbono ou suspensões coloidais de prata ou carbono. O revestimento da amostra por um filme condutor tem como objetivo evitar o acúmulo de carga negativa, no caso da mesma ser formada por um material não condutor. A camada de metal deve ser suficientemente contínua e fina (menor que 20 nm) para não mascarar a topografia da superfície, porém deve ser adequada para conduzir o excesso de carga negativa. A evaporação de metal e a metalização por *sputtering* são as técnicas mais comuns para esta finalidade. Os metais mais utilizados são ouro, liga ouro-paládio, platina, alumínio e carbono [93].

O método usado para o estudo de materiais multifásicos envolve a obtenção de fraturas vítreas [93]. Quando o material apresenta pouco contraste entre as duas estruturas, o mesmo é tratado através de técnicas específicas [94]. Uma técnica que tem sido usada é a extração de uma das fases com um solvente. Há um ataque químico das moléculas e as mesmas são removidas. Os solventes mais utilizados nesta técnica são ciclohexano, xileno e tolueno. Outra técnica que tem sido bastante usada é o método de contraste (manchamento químico). Os polímeros são similares na sua constituição elementar, contudo eles são bastante diferentes quimicamente. Sendo assim, é possível que uma fase reaja, preferencialmente, com uma substância química contendo um ou mais átomos pesados e desta forma produzir um contraste melhor. Existem várias

substâncias para contraste químico de polímeros, entre elas tem-se teróxido de ósmio, ácido clorossulfônico e ácido tungstofosfórico [96].

2.7.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS: TENSÃO – DEFORMAÇÃO

O comportamento mecânico de um material reflete a relação entre a sua resposta ou deformação a uma carga ou força que esteja sendo aplicada. Dentre os fatores a serem considerados incluem-se a natureza da carga aplicada e a duração da sua aplicação, bem como as condições ambientais [97].

Existem vários modos para deformar um polímero de forma estática, dentre eles destacam-se: a tração, a compressão, a flexão, o cisalhamento. O ensaio de tração é o mais usual. Os principais parâmetros que quantificam a resistência mecânica dos polímeros em ensaios tensão-deformação são: módulo de Young ou de elasticidade; tensão e deformação no escoamento para plástico; tensão máxima; tensão e deformação na ruptura para elastômeros, e a tenacidade [98].

As tensões em qualquer região da curva são calculadas através da razão entre a carga ou força e a área de seção transversal do corpo de prova. A tensão é definida como nominal quando a área utilizada para o cálculo de tensão é a inicial (A_0). Por outro lado à tensão é definida como real se a área utilizada no cálculo for a área obtida no instante do registro da carga, ou seja, instantânea (A) [96,98].

O alongamento ou deformação é medido pelo deslocamento que ocorre entre duas marcas de referência existentes no corpo de prova como resultado da aplicação de uma força. É, normalmente, expresso em percentagem da distância inicial entre as duas marcas [99].

As deformações no ponto de escoamento e no ponto de ruptura definem o poder de escoamento das moléculas poliméricas durante o estiramento. A deformação é calculada através da relação $\varepsilon = \Delta l / l_0$, onde "$\Delta l = l - l_0$", "$l$" é o comprimento da região útil do corpo de prova no instante da medida de deformação, e "l_0" é o comprimento inicial da região útil. O valor de l pode ser obtido acompanhando-se o movimento da

travessa ou, de forma mais precisa, por meio do uso de extensômetros, que podem estar próximo, mas não tocando a amostra (leitura óptica com infravermelho), ou fixado no próprio corpo de prova [98].

O Módulo de Elasticidade em Tração ou Módulo de Young (E): é a razão entre a tensão de tração nominal e a deformação correspondente, abaixo do limite de proporcionalidade do material. É expressa em termos de força por unidade de área (MPa) [93]

$E = \sigma/\varepsilon$, onde σ é a tensão de tração nominal e ε é a deformação;

Módulo Secante: é a razão entre a tensão nominal e a correspondente deformação em qualquer ponto específico da curva tensão versus deformação. Deve ser fornecido juntamente com a tensão ou deformação adotada para o seu cálculo. Ele é adotado, em geral, nos casos de materiais cujo diagrama tensão *versus* deformação não demonstra proporcionalidade entre tensão e deformação [93].

Módulo de Elasticidade Tangente (Ef): também chamado módulo de elasticidade, é a razão dentro do limite de elasticidade entre a tensão de flexão e a deformação correspondente. É calculado traçando-se uma tangente na porção linear inicial da curva carga *versus* deflexão, e aplicando-se a seguinte equação: $Ef = (L^3*m)/(4bd^3)$, onde L = é a distância entre os apoios, m é a inclinação da tangente da curva carga versus deflexão, em sua porção inicial, b = largura e d é a profundidade do corpo de provas em milímetros [93]

2.7.5 ÍNDICE DE FLUIDEZ (MFI)

O fluxo de polímero a uma determinada temperatura e pressão, definida como massa extrudada por 10 minutos, é conhecido como índice de fluidez (MFI) e é um parâmetro de importância durante o processamento de polímeros [100].

O índice de fluidez está relacionado com a massa molecular do polímero e é determinado em um aparelho denominado plastômero de extrusão. De acordo com a massa molecular, o polímero terá uma maior ou menor facilidade de escoamento através

do capilar. Se o polímero tem alta massa molar, seu escoamento será mais lento e difícil, acaso contrário, terá seu escoamento rápido e fácil. Assim, o tempo de escoamento é inversamente proporcional à taxa de fluidez e diretamente proporcional à massa molecular do polímero [82].

2.7.6 DUREZA

O teste de dureza é realizado quando um pequeno penetrador é forçado contra a superfície de um material a ser testado, sob condições controladas de carga e taxa de aplicação. Faz-se a medida da profundidade ou do tamanho da impressão resultante, a qual por sua vez é relacionada a um índice de dureza: quanto mais macio o material, maior e mais profunda é a impressão e menor é o índice de dureza. As durezas medidas são apenas relativas (ao invés de absolutas), e deve-se tomar cuidado ao se comparar valores determinados segundo técnicas diferentes [97]. É importante enfatizar que os resultados deste teste dependem da espessura da borracha, a menos que esta seja muito maior que o tamanho da impressão resultante [96].

Os aparelhos mais comuns para determinação de dureza são os durômetros Shore A, calibrados numa escala arbitrária de 0 a 100. Neste tipo de durômetro existe uma agulha de formato de cone truncado que sobressai da caixa do aparelho e é mantida na posição zero da escala, por ação de uma mola. Ao comprimi-lo contra o corpo de prova, a agulha tenderá a entrar na caixa, comprimindo a mola. Este movimento é transmitido ao ponteiro da escala, portanto quanto mais dura for a amostra, maior será a leitura na escala.

O durômetro Shore D apresenta o mesmo princípio de funcionamento do durômetro Shore A, porém a sua agulha é pontiaguda e é usado para composições com dureza acima de 90 Shore A, portanto, para materiais mais duros. Quando a leitura no durômetro Shore D for inferior a 20, deverá ser usado o durômetro Shore A [96,99].

2.7.7 DEFORMAÇÃO PERMANENTE À COMPRESSÃO (DPC)

O objetivo deste ensaio é a determinação da capacidade de elastômeros vulcanizados de reter propriedades elásticas após ação prolongada a uma deformação constante, simulando condições de serviço que envolve tensões estáticas [101]. Este ensaio aplica-se em compostos de borrachas vulcanizados cujas durezas estejam entre 30 e 94 Shore A.

Deformação permanente à compressão sob deformação constante consiste na deformação percentual residual da altura do corpo de prova relativamente à deformação imposta, após ser submetido a uma deformação constante durante tempo e temperatura pré-determinados. Um corpo de prova com dimensões padronizadas é comprimido entre duas placas planas de aço, com a superfície de contato lisa e cromada, em condições pré-determinadas de tempo, espaçamento e temperatura. As placas e os espaçadores devem ser rígidos para suportar as tensões sem sofrer deformação.

A deformação residual de um corpo de prova é medida e calculada 30 minutos após a remoção do dispositivo de compressão. A análise deve ser efetuada em duplicata. A deformação permanente à compressão é resultante da média das determinações efetuadas entre os corpos de prova, que não devem se afastar entre si além de 5% em relação à média e é expressa em porcentagem com aproximação de 0,1% [101].

2.7.8 ANÁLISE MECÂNICO DINÂMICA (DMA)

A análise mecânico-dinâmica (DMA) tem como um dos principais objetivos relacionar as propriedades macroscópicas, tais como as propriedades mecânicas, às relaxações moleculares associadas a mudanças conformacionais e a deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares [102].

A análise mecânico-dinâmica consiste, de modo geral, em se aplicar uma tensão ou deformação mecânica oscilatória, normalmente senoidal, de baixa amplitude a um sólido ou líquido viscoso, medindo-se a deformação sofrida por este ou a tensão resultante, respectivamente, sob variação de freqüência ou de temperatura [103]. O

comportamento mecânico ou dinâmico-mecânico de um material será governado por sua viscoelasticidade, que será função do tipo de ensaio e de solicitação aplicados. Dependendo da resposta ao estímulo mecânico, o material pode ser classificado como elástico ou viscoso [104].

Materiais poliméricos apresentam comportamento mecânico intermediário ao elástico e ao viscoso, sendo denominados viscoelásticos. A contribuição elástica e viscosa para o comportamento mecânico do polímero depende da temperatura e da escala de tempo do experimento [104].

O módulo de armazenamento (E') é uma medida da energia mecânica que o material é capaz de armazenar, em determinadas condições experimentais, na forma de energia potencial ou elástica.

$$E' = E^* \cos \delta \qquad (4)$$

Onde $E = (\sigma_0/\varepsilon_0)$ σ_0 = tensão inicial e ε_0 = deformação inicial e δ = ângulo de defasagem.

A razão entre a amplitude da componente da tensão fora de fase em relação à deformação pela amplitude da deformação é definida como módulo de perda (E'').

$$E'' = E^* \operatorname{sen} \delta \qquad (5)$$

O módulo de perda é diretamente proporcional ao calor dissipado (H) por ciclo, de acordo com a equação:

$$H = \pi E'' \varepsilon_m^2 \qquad (6)$$

onde, ε_m é o valor máximo da deformação durante o ciclo [105].

Esta dissipação de calor é atribuída, por exemplo, ao movimento de longos segmentos da cadeia principal, como ocorre na transição vítrea ou a relaxações de

segmentos laterais resultantes, por exemplo, de rotações em torno de ligações químicas (Figura 12)

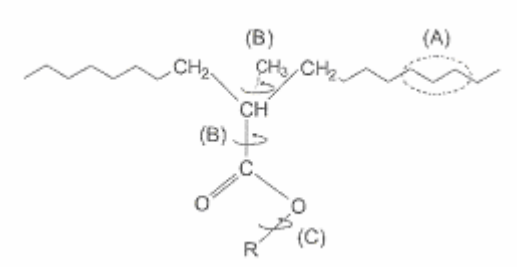


Figura 12 – Representação esquemática dos possíveis modos de movimentos moleculares em relaxação secundária de polímeros vítreos: (A) pequenos movimentos da cadeia principal, (B) movimentos rotacionais de grupos laterais, (C) movimentos localizados internos de uma das unidades que faz parte de um grupo lateral ligado à cadeia principal.

Dividindo-se a equação (5) pela equação (4) tem-se:

$$E''/E' = (E^* \text{sen}\delta) / (E^* \cos\delta) = \tan\delta \qquad (7)$$

Onde tan δ é denominada fator de perda ou "damping" [106]. A razão adimensional entre a energia perdida por ciclo (normalmente dissipada na forma de calor) pela energia máxima estocada por ciclo (e, portanto, totalmente recuperável) é dito amortecimento, atrito interno ou tangente de perda (tanδ) [93].

A dependência dos módulos de armazenamento e de perda com a freqüência e com a temperatura é esquematizada na Figura 13.

O efeito da variação da freqüência e da temperatura sobre o comportamento dinâmico-mecânico de materiais poliméricos pode ser resumido da seguinte forma: 1) a baixas temperaturas ou altas freqüências o polímero comporta-se como um material vítreo e, portanto, rígido, devido aos altos tempos de relaxação comparativamente à escala de tempo do experimento. Sob estas condições o módulo de armazenamento é alto e o de perda é baixo; 2) a altas temperaturas ou baixas freqüências, os movimentos internos respondem à tensão aplicada. Dessa forma, tanto o módulo de armazenamento como o de perda são baixos, correspondendo ao comportamento viscoso; 3) quando a freqüência do experimento é comparável à freqüência dos movimentos internos do

material na temperatura na qual é feita a medida, o módulo de armazenamento diminui com o aumento da temperatura ou com a diminuição da freqüência, e o módulo de perda exibe um máximo, correspondendo ao comportamento viscoelástico [102].

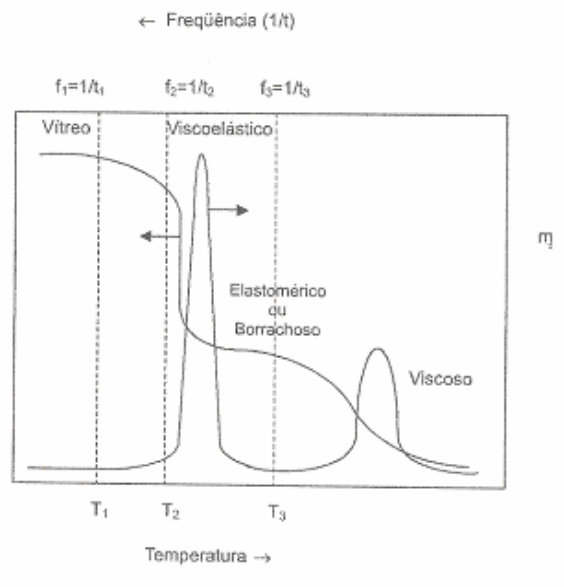


Figura 13 – Dependência dos módulos de armazenamento, E', e de perda, E'', em materiais poliméricos com a variação da freqüência e da temperatura: $f_1>f_2>f_3$ e $T_1< T_2< T_3$

2.7.9 TESTE DE RESISTÊNCIA AO RASGO

Compostos de borracha vulcanizados e elastômeros termoplásticos frequentemente falham em determinadas aplicações devido a um tipo especial de ruptura denominado rasgo. Assim o teste de resistência ao rasgo determina essa resistência [107]. Um corpo de prova é submetido a um estiramento com velocidade constante, produzindo um corte inicial no corpo de prova até total ruptura.

O teste é realizado num dinamômetro com garras de pressão pneumática. Os corpos de prova são obtidos através de vazadores (Figura 14).

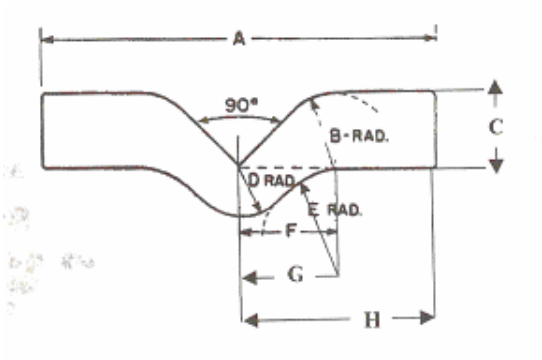


Figura 14 – Forma dos vazadores para o teste de resistência ao rasgo

2.8.0 ENSAIO DE ABRASÃO

O ensaio de abrasão determina a resistência de compostos de borracha vulcanizada submetendo-os a um desgaste com uma lixa de abrasividade padronizada [108]. Ele é apropriado para ensaios comparativos, para controle da uniformidade de artigos especificados; porém, os resultados deste método só revelam de forma muito limitada o comportamento ao desgaste dos elastômeros na prática.

Abrasão consiste na perda de volume (em mm^3) de um corpo de prova cilíndrico que se desloca sobre um papel esmeril de abrasividade definida, sob a ação de uma força definida e percorrendo uma distância também definida. O poder abrasivo do papel esmeril é a perda de massa (em mg) de um corpo de prova de um elastômero de referência que se desloca sobre este papel nas condições estabelecidas no ensaio.

2.8.1 RESISTÊNCIA AO IMPACTO

A resistência ao impacto representa a tenacidade ou resistência de um material rígido à deformação a uma velocidade muito alta. Uma distinção deve ser feita entre materiais quebradiços ou friáveis, e resistentes ou tenazes. Nas velocidades usuais de aplicação da força, os friáveis têm extensibilidade relativamente alta [109]

O comportamento dúctil-frágil dos materiais pode ser mais amplamente caracterizado por ensaios de impacto. A carga nesses ensaios é aplicada na forma de esforços por choque (dinâmicos), sendo o impacto obtido por meio da queda de um martelete ou pêndulo, de uma altura determinada, sobre a peça a examinar. As massas utilizadas no ensaio são intercambiáveis, possuem diferentes pesos e podem cair de alturas variáveis. Os ensaios mais conhecidos são denominados Charpy e Izod, dependendo da configuração geométrica do entalhe e do modo de fixação do corpo de prova na máquina (Figura 15) [110].

O ensaio Charpy é mais popular nos Estados Unidos, e o Izod na Europa. Como resultado do ensaio, obtém-se a energia absorvida pelo material até a fratura. A principal aplicação desse ensaio refere-se á caracterização do comportamento dos materiais, na transição da propriedade dúctil para a frágil como função da temperatura, possibilitando a determinação da faixa de temperaturas na qual um material muda de dúctil para frágil.

O ensaio de impacto é largamente utilizado nas indústrias naval e bélica, e, em particular, nas construções que deverão suportar baixas temperaturas.

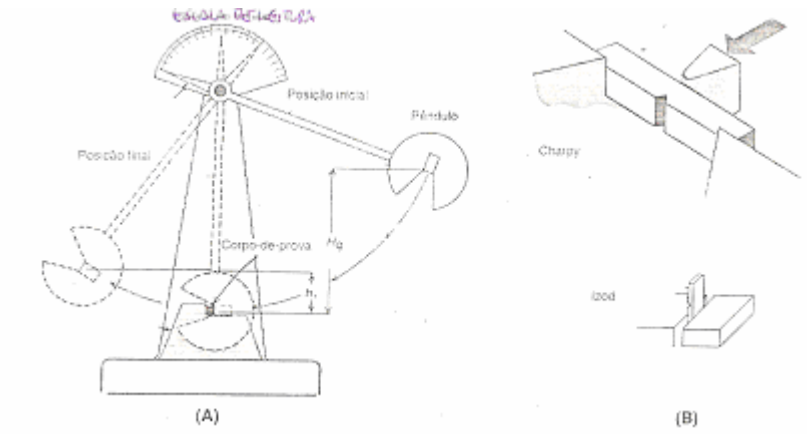


Figura 15 – Representação esquemática: (A) equipamento de ensaios; (B) corpos de prova Charpy e Izod (segundo ASTM E23 – 94 a).

A resistência ao impacto depende da velocidade de aplicação da carga, do ambiente térmico e químico e das propriedades do material, como comprimento, empacotamento, taticidade e alinhamento das cadeias e das forças de ligação [111]

2.8.2 ANÁLISE TÉRMICA POR CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL - DSC

A análise térmica determina entre outras propriedades a temperatura de transição vítrea, Tg, temperatura de fusão cristalina, Tm, entre outras [89].

Uma amostra de polímero e uma referência inerte são aquecidas, muitas vezes em uma atmosfera de nitrogênio, e as transições térmicas na amostra são detectadas e medidas, ou seja, os dados são registrados (dΔQ/dT) nas ordenadas contra temperatura nas abscissas. O recipiente para amostra mais usado é um cadinho muito pequeno de alumínio, e a referência pode ser um cadinho vazio ou um cadinho contendo um material inerte na faixa de temperatura de interesse, tal como alumina anidra [112].

A amostra e a referência apresentam aquecedores individuais, e o suprimento de energia para amostra e referência é mantido de maneira a produzir a mesma temperatura na amostra e na referência. Neste caso a diferença de potência elétrica entre a amostra e referência (dΔQ/dT) é registrado [89].

Representação do DSC é dada na Figura 16 [112].

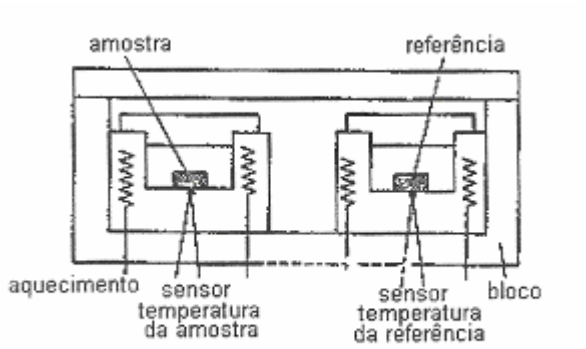


Figura 16 – Representação esquemática de um aparelho de DSC

2.8.3 INCHAMENTO

É uma propriedade não mecânica muito utilizada para caracterizar materiais elastoméricos. É importante salientar que borrachas vulcanizadas são insolúveis. Tais borrachas simplesmente absorvem solvente nos vazios da rede formada da vulcanização. O inchamento é a dilatação tridimensional na qual a rede absorve solvente até atingir um grau de equilíbrio de inchamento no qual a energia livre decresce devido á mistura do solvente com as cadeias da rede e é contrabalançada com o incremento da energia livre devido ao estiramento das cadeias à medida que o solvente é absorvido pela rede [113].

Neste tipo de experimento, o material é colocado em um excesso de solvente, o qual é absorvido até que ocorra o estiramento das cadeias, prevenindo adicional absorção. Atingido o equilíbrio, a quantidade de solvente absorvido pelo reticulado não varia mais com o tempo, para uma determinada temperatura [89].

A quantidade de líquido absorvido por unidade de massa ou volume do polímero é denominada de grau de inchamento. Se o grau de reticulação da amostra for pequeno, maior quantidade de solvente será absorvido porque os segmentos de cadeia que unem dois pontos de reticulação sucessivos são maiores. Aumentando-se a densidade de reticulação, a capacidade de absorção do líquido diminui e, quando os segmentos são muito pequenos, o polímero perde completamente a capacidade de inchar [96,114].

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

Para a realização deste trabalho foram utilizados os seguintes reagentes e solventes:

SBS - comercializada sob o código TR 1061, fornecida pela Petroflex com 30% g/g de segmentos de estireno: **SSBR** - comercializada sob o código SSBR 4525, fornecida pela Petroflex com 25% g/g de segmentos de estireno: Argila montmorillonita organicamente modificada (MMT-$M_2B(HT)N^+$): comercializada pela Nanoclay sob o nome **Cloisite® 10A,** com d_{001} = 1,96 nm (informado pelo fornecedor), d_{001} = 1,97 nm (calculados). É uma montmorilonita natural modificada com sal de amônio quaternário (2MBHT) com concentração de 125 meq/100g argila, onde MMT=montmorilonita, M=metil, B=benzil e HT=(grupamento graxo hidrogenado).; Argila montmorilonita organicamente modificada (MMT-$M_2(HT)_2N^+$): comercializada pela Nanoclay sob o nome **Cloisite® 15A**, com d_{001} = 3,21 nm (informado pelo fornecedor), d_{001} = 3,39 nm e d = 1,29 nm (calculados). É uma montmorilonita natural modificada com sal de amônio quaternário (2M2HT) com concentração de 125 meq/100g argila, onde MMT=montmorilonita, M=metil e HT=(grupamento graxo hidrogenado); **PBLH** – Polibutadieno hidroxilado comercializado sob o nome Liquiflex H, teor de hidroxila: 0,810 meq/g, fornecido pela Petroflex; **PBLH epoxidado*** - grau de epoxidação de 11,5 mol %; **SBS epoxidada*** – grau de epoxidação de 15 mol %; SSBR epoxidada* – grau de epoxidação de 4 mol % (* as borrachas epoxidadas foram fornecidas pelo laboratório K-206 desta Universidade) ; **Polipropileno** (PP) H 606 fornecido pela Braskem com IF = 2,16g/10min; **MEK** – Metil Etil Cetona: procedência Nuclear, grau de pureza PA.; **Ciclohexano**: procedência Nuclear, grau de pureza PA; Tetrahidrofurano **(THF)**, grau de pureza PA; Antioxidante Irganox **IB- 215**: procedência Ciba; **Óxido de Zinco**, **Ácido esteárico** e **Enxofre** fornecidos pela The C.P Hall Co – Chicago; **TBBS**: n-tert-butil-2-benzotiazol-sulfenamida fornecido pela Uniroyal chemical company, Inc.;Conjunto de 4 **resinas** (A, B , C e D) Durcupan ACM de marca Fluka

3.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Os equipamentos utilizados neste trabalho são:

Rêometro de torque Haake Polylab, com módulo misturador interno fechado de capacidade total de 69 cm^3, acoplado a um microcomputador munido do Polylab Monitor Software em MS-Windows;

Balança analítica Sartorius modelo 1801-MP8 com precisão de 0,0001g;

Prensa hidráulica Carver, série Monarch, modelo 3710; Prensa Hidráulica Stiftung volkswagenwerk;

Máquina de ensaios Universal – EMIC, modelo DL 10.000;

DMA – T.A instrumentals QA 800;

Raio-X: ganiomêtro D-500 Siemens;

Agitador mecânico Fisatom;

Liquidificador industrial Metvisa;

Estufa à vácuo Napco modelo 5830;

Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL-JEM 1200 ExII;

Ultramicrótomo Leica Ultracut UCT;

Microscópio Eletrônico de Varredura modelo JEOL JSM – 6060, do centro de microscopia eletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul;

Impacto marca EMIC – ensaio IZOD;

Melt Flow Júnior da Ceast ;

DPC – prensa com duas placas de aço conforme norma ASTM D 395 (método B);

DSC – Thermal Analyst 2100 da TA instruments;

Ultrassom - Ultrasonic clear da Thornton T 740

Tensiometro Instron Modelo 5581 EH – teste de rasgo

Abrasimetro Maqtest – teste de abrasão

3.3 OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DE SBS

3.3.1 OBTENÇÃO DO NANOCOMPÓSITO DE SBS E MMT NA CÂMARA DE MISTURA

Primeiramente a argila foi seca na estufa à vácuo na temperatura de 80ºC até peso constante. As misturas foram preparadas na câmara de mistura fechada, com rotores

"roller rotors for rheomix 600" (rotores para plásticos – RP), na temperatura de 130ºC, rotação de 70 rpm e tempo de mistura de 5 min. As misturas foram realizadas utilizando 0,5% de antioxidante. Nas misturas contendo compatibilizante, ele foi misturado manualmente com a borracha antes de colocar na câmara de mistura e em seguida, foram adicionados à argila e ao antioxidante.

Após a retirada da câmara de mistura, a borracha foi prensada num molde vazado para obtenção de 5 gravatinhas ficando entre duas placas de aço de 130mm X 130mm com 8,55 mm de espessura na temperatura de 160ºC, com pré-aquecimento de 10 minutos e após este período, mais 5 minutos utilizando pressão de 4lbf. Após o resfriamento a 100ºC com pressão, os corpos de prova foram retirados do molde para teste de tração. A Figura 17 apresenta.o esquema da obtenção do nanocompósito de SBS na câmara de mistura.

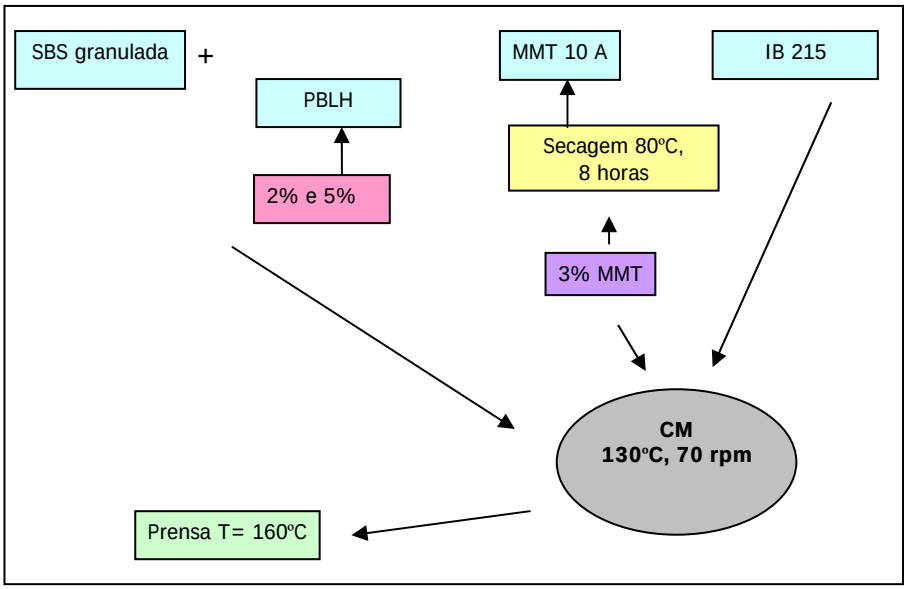


Figura 17: Esquema do nanocompósito obtido na câmara de mistura

3.3.2 OBTENÇÃO DO NANOCOMPÓSITO DE SBS A PARTIR DO INCHAMENTO DA ARGILA EM MEK

A argila seca (3%) foi adicionada em um recipiente que já continha 20 ml de MEK para inchar e formar uma suspensão de argila/solvente. Neste experimento foram feitos 2 tipos de ensaio: 1) utilizando a suspensão com 5 minutos de inchamento e outro

com 16 horas de inchamento. Decorridos estes períodos, a suspensão de argila/solvente foi adicionada na SBS granulada e após deixou-se secar para a retirada do solvente. Após a secagem do solvente, a borracha foi processada na câmara de mistura a 130ºC, 60 rpm, durante 3 minutos, com rotores RP. Depois de processada, a borracha foi prensada na forma de um "tapete" de tamanho 105mm X 120mm X 2,16 mm nas mesmas condições de pré –aquecimento e prensagem descritas anteriormente. O tapete de borracha foi deixado em repouso durante 24 horas para relaxação das tensões internas. Após este período foram cortados os corpos de prova com um vazador conforme norma ASTM D412 – 98. A Figura 18 apresenta o esquema da obtenção do nanocompósito de SBS a partir do inchamento da argila em MEK.

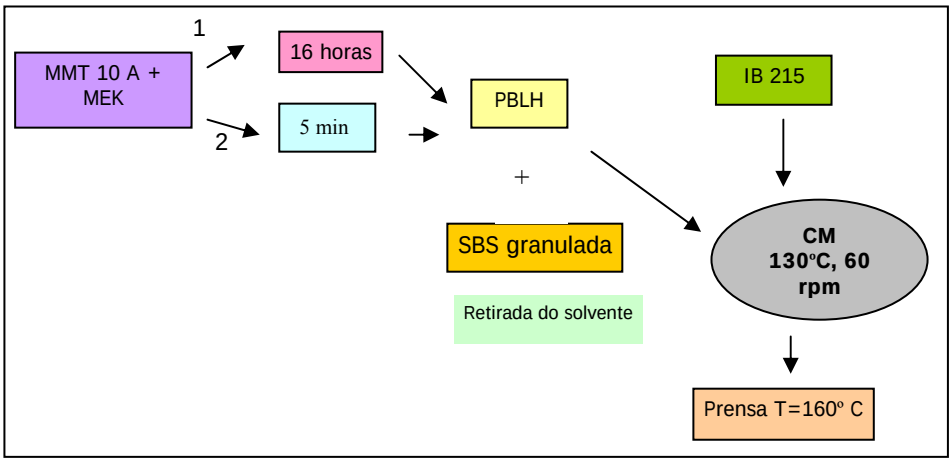


Figura 18: Representação esquemática da obtenção no nanocompósito de SBS a partir da suspensão MMT/MEK

3.3.3 OBTENÇÃO DO NANOCOMPÓSITO DE SBS A PARTIR DA SOLUÇÃO DE SBS (AGITADOR MECÂNICO)

Uma suspensão formada de MMT (3% em peso) e 20ml de ciclohexano (inchamento de 24 horas) foi adicionada à solução de borracha granulada em ciclohexano com 19% de teor de sólidos. A mistura foi agitada com agitador mecânico durante 1 hora na velocidade de 50 rpm. Após, a mistura foi colocada em um vasilhame aberto para permitir a evaporação do solvente na capela. Depois foi colocada numa

estufa a vácuo por 4 horas a 40ºC. O produto obtido foi cortado manualmente para ser processado na câmara de mistura nas condições de 130ºC, 60 rpm e 5 minutos de mistura, também com rotores RP. Após, as amostras foram prensadas para obtenção dos tapetes de onde foram cortados os corpos de prova para análise de raios-X, ensaio de tração, DMA, e etc.

Na mistura da suspensão com o agente de compatibilização, a SBS epoxidada foi dissolvida em 5 ml de ciclohexano para facilitar a mistura da borracha com a MMT. Para o PBLH e o PBLH epoxidado não foi preciso dissolver em solvente porque ambos já apresentavam um aspecto viscoso. A Figura 19 apresenta o esquema para obtenção do nanocompósito de SBS a partir da suspensão de argila em ciclohexano com solução de borracha (agitador mecânico)

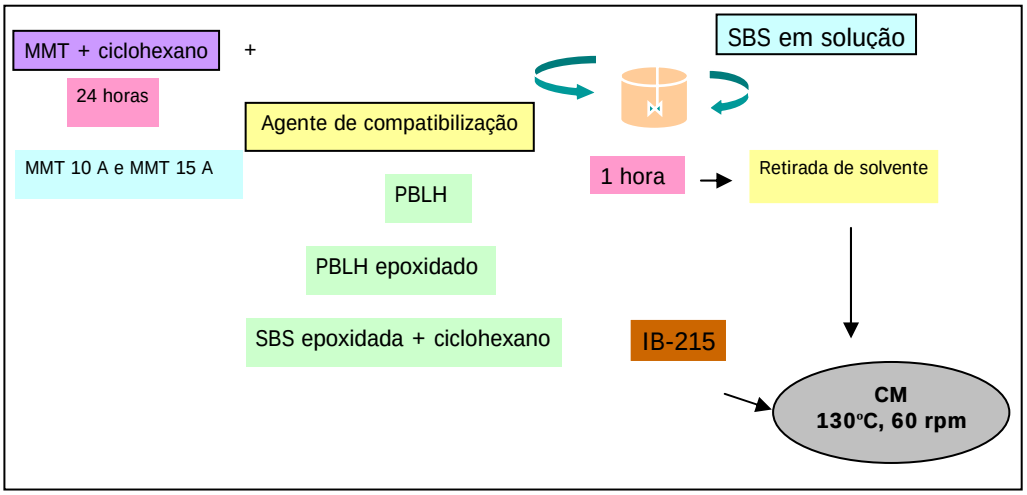


Figura 19: Esquema da formação do nanocompósito de SBS a partir da suspensão de MMT em ciclohexano e mistura com solução de SBS (agitador mecânico)

3.3.4 OBTENÇÃO DO NANOCOMPÓSITO DE SBS A PARTIR DA SOLUÇÃO DE SBS (LIQUIDIFICADOR)

Para verificar a influência do cisalhamento na mistura da suspensão de argila com a MMT, utilizou-se um liquidificador industrial para misturar a SBS em solução com a suspensão de argila.

Foram utilizadas as mesmas condições descritas anteriormente, e o tempo de agitação foi de 1 minuto. As misturas foram secas e processadas nas mesmas condições já descritas. A Figura 20 apresenta o esquema da obtenção do nanocompósito de SBS obtido através suspensão de argila em ciclohexano e borracha em solução (Liquidificador)

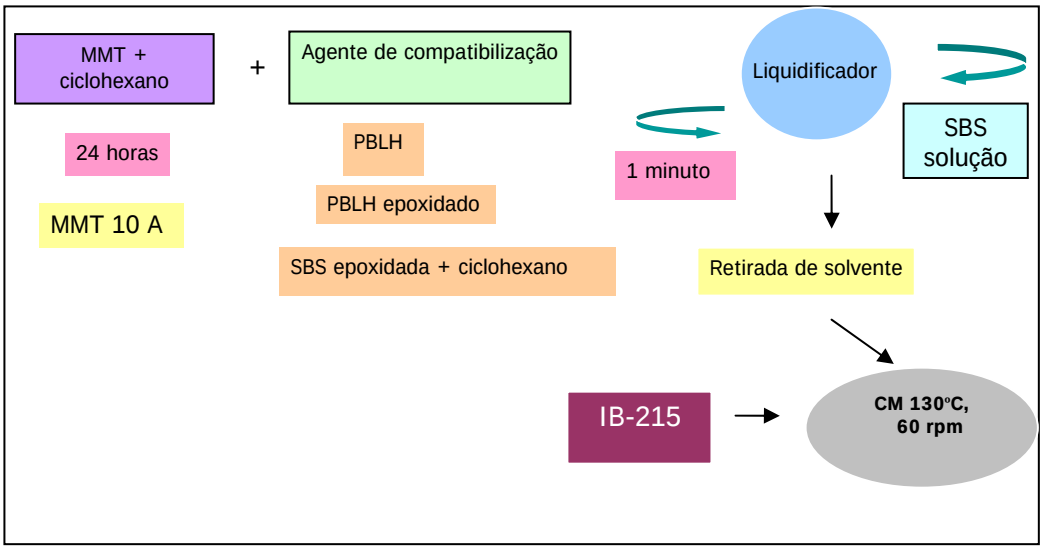


Figura 20: Esquema da obtenção do nanocompósito de SBS a partir da suspensão de argila em ciclohexano e mistura com borracha em solução (Liquidificador)

3.3.5 FORMAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO DE SBS A PARTIR DO CEMENTO

3.3.5.1 MISTURA MANUAL DO CEMENTO COM A SUSPENSÃO DE ARGILA

Uma suspensão contendo 3% em peso de MMT e 20ml de ciclohexano (inchada durante 24 horas) foi adicionada ao cemento que continha 21% de teor de sólidos. A mistura foi agitada manualmente por aproximadamente 20 minutos. Após a mistura foi colocada em um vasilhame aberto para permitir a evaporação do solvente na capela. Depois foi colocada numa estufa a vácuo por 4 horas a 40ºC. O produto obtido foi cortado manualmente para ser processado na câmara de mistura nas condições de 130ºC, 60 rpm e 5 minutos, utilizando o rotor de plásticos “roller rotors for rheomix 600” (RP).

Após, as amostras foram prensadas para obtenção dos tapetes para obter os corpos de prova para as devidas análises. O tapete, neste caso também, foi obtido com pré-aquecimento de 10 min e 5 min de prensagem com 4lbf na temperatura de 160ºC. Foi, em seguida, resfriado até 100ºC para retirada do molde. O tapete foi deixado em repouso durante 24 horas.

A Figura 21 apresenta o esquema para obtenção do nanocompósito de SBS a partir do cemento – agitação manual.

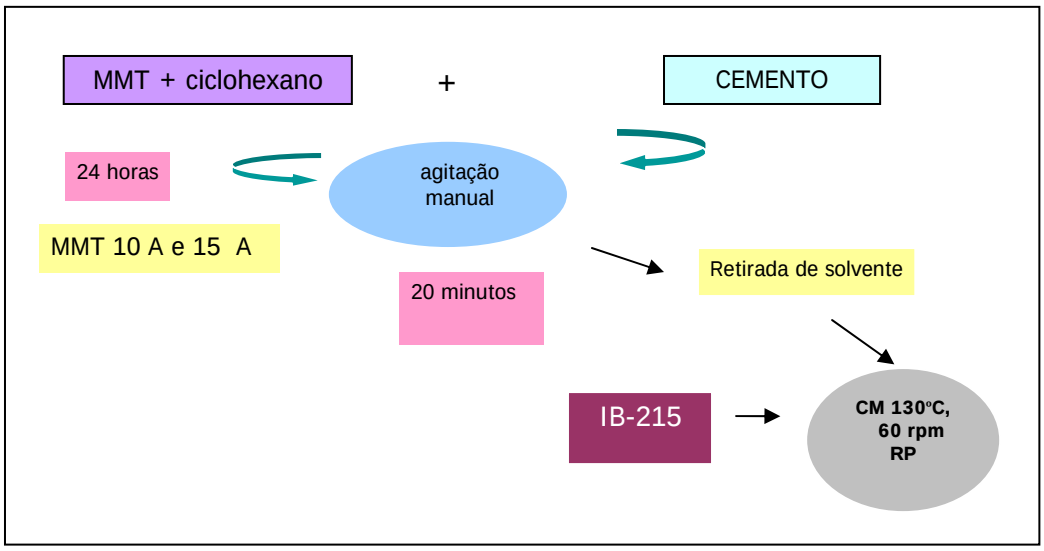


Figura 21: Esquema para obtenção do nanocompósito de SBS a partir do cemento – agitação manual.

3.3.5.2 FORMAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO DE SBS A PARTIR DO CEMENTO ALTERANDO A VELOCIDADE DE AGITAÇÃO, ROTORES E TEMPERATURA DE FORMAÇÃO DO TAPETE

Neste ensaio, a forma de inchar a argila foi alterada, ou seja, inchamento ocorreu com o uso de um ultrassom durante 30 minutos na temperatura de 40ºC.

A velocidade do agitador mecânico, que nos outros ensaios era de 50 rpm, foi de 200 rpm (durante 1 hora). Os rotores também foram alterados para rotores de elastômeros (RE) denominados de "CAM rotors FCR rheomix 600" e a temperatura do tapete, que antes era de 160 ºC com resfriamento até 100 ºC, passou a ser de 100 ºC sem

resfriamento com o mesmo tempo de pré-aquecimento e compressão. Foram mantidos os demais procedimentos e composições da amostra.

Também nas misturas da suspensão com o agente de compatibilização, a SBS epoxidada foi dissolvida em 5 ml de ciclohexano para facilitar a mistura da borracha com a MMT. A Figura 22 apresenta o esquema para obtenção do nanocompósito de SBS a partir do cemento com "variáveis diferentes", ou seja, maior velocidade de agitação no agitador mecânico, rotores de elastômeros e diminuição da temperatura do tapete.

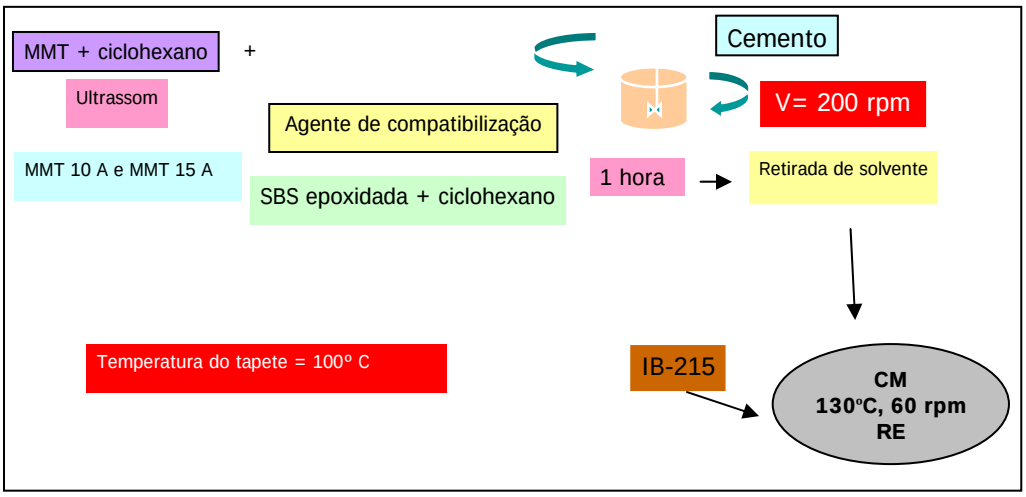


Figura 22 – Representação do nanocompósito a partir do cemento com variáveis diferentes

3.3.6 FORMAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO DE SSBR

Neste ensaio a argila também foi inchada em ciclohexano com o auxílio do ultrassom, ou seja, durante 30 minutos na temperatura de 40ºC. A velocidade do agitador mecânico para misturar a suspensão de argila com a solução de SSBR (27,83% de teor de sólidos) foi de 100 rpm.

Após a secagem, a borracha foi processada na câmara de mistura utilizando os rotores RE. A temperatura de processamento foi de 60ºC, rotação 60rpm e tempo total de 9 minutos. A Tabela 3 apresenta a composição dos nanocompósitos de SSBR.

Tabela 3 – Composição dos nanocompósitos de SSBR

material	phr
SSBR	100,0
ZnO	3,0
S	1,75
Ac. Esteárico	1,0
TBBS	1,0

O tapete foi obtido por compressão na temperatura de 160ºC, sem resfriamento, pressão 4,5 lbf com os respectivos tempos ótimos de cada mistura. O tempo ótimo de vulcanização da borracha, ou seja, o tempo para se atingir noventa por cento de torque máximo foi obtido em um reômetro na temperatura de 180ºC no CETEPO. A Tabela 4 apresenta o tempo ótimo para cada uma das amostras.

Tabela 4 - Tempo ótimo das misturas da SSBR 4525

Amostra SSBR/EPOX/MMT	T_{empo}
SSBR 1 (100,0,0)	21’12’’
SSBR 2 (95,5,0)	16’36’’
SSBR 3 (97,0,3) 10 A	5’30’’
SSBR 4 (97,0,3) 15A	4’54’’
SSBR 5 (95,5,3) 10 A	5’24’’
SSBR 6 (95,5,3) 15 A	4’36’’

3.3.7 FORMAÇÃO DAS BLENDAS DE PP COM NANOCOMPÓSITOS DE SBS

As blendas de PP H 606 com nanocompósito de SBS foram processadas na câmara de mistura na temperatura de 180ºC, rotação 60 rpm e tempo total de mistura de 7 minutos.

Os corpos de prova para os ensaios de tração, DSC, impacto e MEV foram obtidos a partir por compressão em um molde na forma de gravatinha, ficando entre duas placas de aço, de 130mm X 130mm com 8,55 mm de espessura, na temperatura de 180ºC, com pré-aquecimento de 10 minutos e 4 minutos de compressão com pressão de 4lbf, sem resfriamento programado.

3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS

3.4.1 NANOCOMPÓSITOS DE SBS E SSBR

3.4.1.1 DPC (Deformação Permanente a Compressão)

Os cálculos de DPC foram realizados de acordo com a norma ASTM D 395 (Método B) e NBR 10025, utilizando a seguinte formula:

$$DPC = ((HI - HF)/ (HI- E)) * 100 \qquad (8)$$

Onde:

DPC = deformação permanente à compressão sob deformação constante, em % relativa à deformação imposta.

HI = altura inicial do corpo de prova em mm

HF = altura final do corpo de prova em mm

E = altura do espaçador em mm

3.4.1.2 Teste de Abrasão

As medidas de abrasão foram realizadas de acordo com a norma DIN 53516 e ISSO 4649, utilizando o seguinte método:

Um corpo de prova de dimensões padronizadas desloca-se sobre uma lixa 60 de coríndon sob ação de uma força de 5N, velocidade constante de 0,32 m/s e distância de abrasão de 40m ou em casos especiais de 20m. O poder abrasivo da lixa deve estar entre 180 e 220mg. A perda de massa do corpo de prova é determinada em mg, por pesagem, e o volume perdido calculado com base na densidade determinada de acordo com a norma IAL 10.006.

O aparelho de teste consiste essencialmente de um suporte de corpo de prova que se desloca lateralmente sobre um rolete coberto com papel esmeril fixado com no

mínimo três tiras de fita adesiva de dupla face, aplicadas por todo o comprimento do cilindro em três pontos, distribuídos uniformemente pela circunferência (Figura 23).

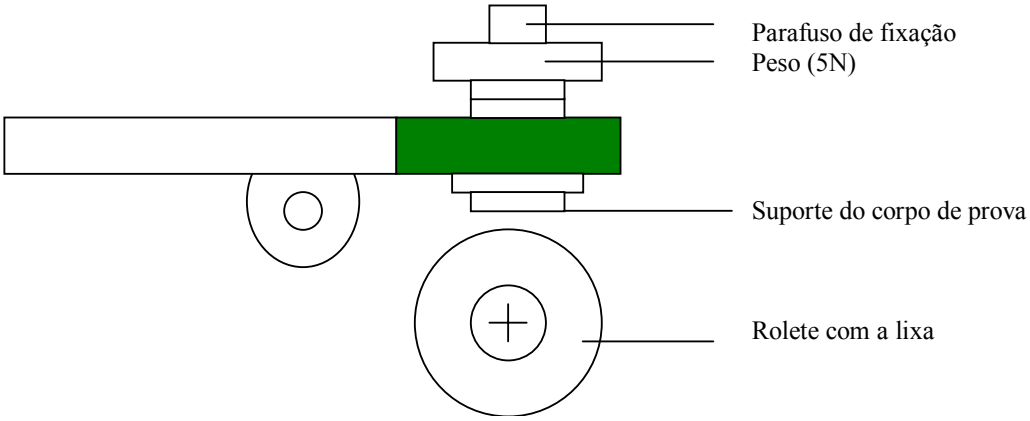


Figura 23 – Esquema representativo do ensaio de abrasão

Volume relativo: tanto o corpo de prova da amostra quanto o padrão devem ser testados com o suporte fixo. Neste caso, o padrão deve apresentar uma perda de massa de 180mg a 220mg. Neste método é comum ficar preso à borda do corpo de prova alguma rebarba que deve ser retirada antes de pesar. O resultado é dado pela perda de volume do material. Neste método a perda de massa é convertida para a perda de volume com o auxílio da densidade; a perda de volume é corrigida pelo desvio do índice de ataque do papel esmeril de teste em relação ao índice de ataque teórico, de acordo com a equação:

$$A = (m^* S_0) / (d^* S) \qquad (9)$$

sendo, m = perda de massa em mg;
d = densidade em mg/ mm^3
S_0 = constante igual a 200 mg
S = abrasividade da lixa

Índice de resistência a abrasão*:* O resultado é dado pela relação entre o volume perdido da borracha padrão, em milímetros cúbicos, pelo volume perdido da amostra, em milímetros cúbicos.

$$IRA = (Vp/ Va) * 100 \qquad (10)$$

Onde,

IRA = índice de resistência a abrasão

Vp = volume perdido da borracha padrão

Va = volume perdido da amostra

O procedimento para execução de ambos os métodos é idêntico e está descrito a seguir:

Coloca-se o corpo de prova em seu suporte ajustando a saliência com o molde. Em seguida deve-se mover o parafuso de fixação até que este encontre o corpo de prova, sem empurrá-lo. O corpo de prova deve ser colocado na pinça de modo que fique saliente 2,0 +/- 0,2 mm. O pó gerado pelo corpo de prova deve ser retirado da lixa com escova, sopro ou sucção.

3.4.2 CONDIÇÕES DE OBTENÇÃO DOS CORPOS DE PROVA DOS NANOCOMPÓSITOS DE SBS E SSBR PARA OS ENSAIOS MECÂNICOS, DMA, DPC, RAIOS-X, RASGO, MFI, DUREZA, ABRASÃO E MET

SBS **-** Para estes ensaios foi feito um "tapete" de borracha, (exceto no primeiro método de obtenção do nanocompósito – molde gravatinha), onde foram retirados os respectivos corpos de prova nas condições de cada ensaio. O tapete foi obtido na temperatura de 160ºC, com pré-aquecimento de 10 minutos e após este período, mais 5 minutos utilizando pressão de 4lbf, passado este tempo, o "tapete" foi resfriado até 100ºC. O tapete de borracha foi deixado em repouso durante 24 horas para relaxação das tensões internas.

SSBR **-** O tapete foi obtido por compressão na temperatura de 160ºC, sem resfriamento, pressão 4500 lbf com os respectivos tempos ótimos de cada mistura.

O teste de rasgo teve como documento de referência ASTM D 624-91 e os ensaios mecânicos ASTM D 412-98 a.

A difração de Raios-X foi utilizada para determinar a distância interplanar (d) entre as camadas da argila, isto é feito medindo a posição dos picos máximos característicos das argilas, que são detectados a baixo ângulo e através destes foi calculada utilizando-se a lei de Bragg. As amostras das argilas foram analisadas na forma de pó e as amostras dos nanocompósitos foram retiradas do "tapete de borracha". As medidas de difração de raios-X utilizaram radiação de Ni de comprimento de onda de 1,54 Å. As condições de análise foram de ângulo inicial (2θ) igual a 1º até 40º, passo de 0,05º e tempo por ponto de 2s.

Os ensaios de dureza, abrasão e DPC também tiveram seus corpos de provas obtidos através do tapete.

As análises mecânico-dinâmicas (DMA) foram realizadas em um aparelho T.A modelo Q A 800 operando em modo de "single cantillever" com dimensões aproximadas de 17,43 x 3,18 x 12,77mm. As medidas foram realizadas a 1Hz. As amostras foram analisadas em perfil de temperaturas de -100ºC até 130ºC com taxa de aquecimento de 3ºC/min. Os filmes foram obtidos na forma de tapete, descritos anteriormente.

3.4.2.1 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Para obtenção dos cortes dos nanocompósitos (que foram retirados do tapete de borracha) foi utilizada a Câmara criogênica acoplada ao ultramicrótomo e esta foi mantida na temperatura de -80ºC. 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 com tensão de aceleração de 80kV.

3.4.3 BLENDAS DE POLIPROPILENO COM NANOCOMPÓSITO DE SBS

3.4.3.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC), propriedades mecânicas e Impacto

A análise térmica por calorimetria diferencial de varredura fornece os valores de temperatyras de fusão (Tm) e de cristalização (Tc), da entalpia de fusão (ΔH_m) e do grau

de cristalinidade (Xc) das amostras. O grau de cristalinidade foi determinado a partir da seguinte relação:

$$Xc = ((\Delta H_m) / (w.\Delta H^0_m))* 100 \qquad (11)$$

Onde: ΔH_m é obtido através da área do pico endotérmico, ΔH^0_m é entalpia de fusão da substância pura com 100% de cristalinidade; w é a fração em massa do PP no nanocompósito. O valor de ΔH^0_m para o PP é de 190 J/g.

Os experimentos foram realizados em um equipamento DSC que foi calibrado utilizando-se índio como padrão.

O ensaio de tração foi realizado na máquina universal de ensaios conforme norma ASTM D 638 - 00 e o ensaio de impacto foi o Izod conforme norma D 256-97.

3.4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras para análise de microscopia de varredura foram obtidas por compressão no molde de gravatinha, descritos anteriormente. Estas amostras ficaram imersas em nitrogênio líquido durante 1 hora e após foram quebrados dentro do nitrogênio. Após aplicamos o método de extração por solvente para retirar a borracha do 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.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 OBTENÇÃO DO NANOCOMPÓSITO DE SBS EM CÂMARA DE MISTURA

4.1.1 Análise Morfológica dos Nanocompósitos por Difração de Raios-X

A Figura 24 e a Tabela 5 mostram os resultados da difração de Raio X e indicam que todas as amostras ficaram parcialmente intercaladas, e que todos os nanocompósitos apresentaram, praticamente, a mesma distância interplanar. Através do difratograma observa-se que a argila 10 A tem um pico característico em 2θ = 4,58°, que corresponde a uma distância interplanar de d = 1,97 nm. Os nanocompósitos de SBS apresentaram picos aproximados em 2θ = 2,14° com d = 4,21 nm e outro pico em 2θ = 6,15° com d = 1,46 nm. O pico em 2,14º mostra que parte da argila ficou parcialmente intercalada e o pico em 6,15° sugere que uma pequena porcentagem da argila não foi modificada pelo sal de amônio quaternário, pois esse pico corresponde ao da argila sódica. No pico 1 a presença de compatibilizante aumenta a distância interplanar, e na amostra com maior quantidade este valor fica maior, indicando que o aumento de PBLH favorece na dispersão de argila.

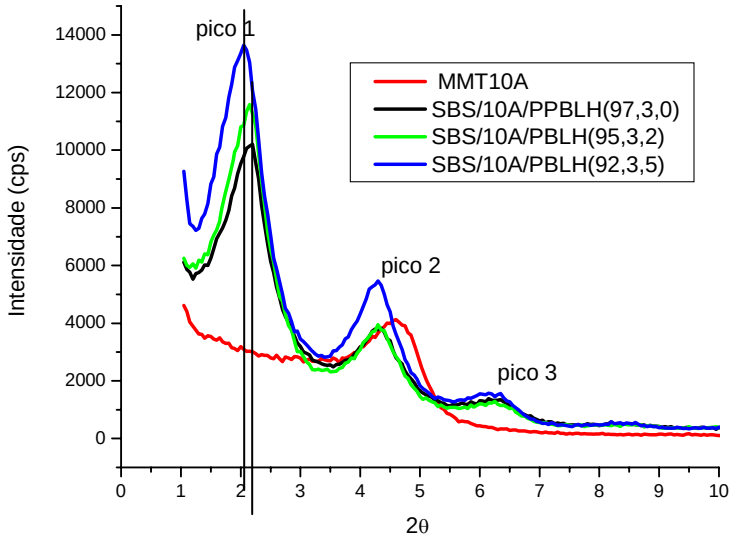


Figura 24 – Raio-X dos nanocompósitos de SBS e Cloisite 10A obtidos na câmara de mistura

Tabela 5 - Cálculo das distâncias interplanares dos nanocompósitos obtidos na câmara de mistura.

Amostra (% peso) SBS,MMT,PBLH	*2 θ (1º pico)*	*2 θ (2º pico)*	*2 θ (3º pico)*	*Distâncias 1º pico (nm)*	*Distâncias 2º pico (nm)*	*Distâncias 3º pico (nm)*
MMT 10 A		4,58			1,97	
(97,3,0)	2,14	4,28	6,15	4,21	2,10	1,46
(95,3,2)	2,12	4,28	6,15	4,25	2,10	1,46
(92,3,5)	2,05	4,28	6,15	4,39	2,10	1,46

4.1.2 Propriedades Mecânicas

A adição de argila na SBS aumentou a tensão máxima e o módulo, como é mostrado na Tabela 6. A adição de PBLH decresceu os valores de tensão máxima e do alongamento, provavelmente, devido à alta fluidez do material (ação plastificante). Contudo, a adição de 2% de PBLH aumentou ainda mais o módulo elástico do nanocompósito. O desvio padrão foi elevado devido a heterogeneidade do sistema.

Tabela 6- Propriedades mecânicas dos nanocompósitos obtidos na câmara de mistura *

Argila (3% g MMT)	PBLH (%)	Tensão máx (MPa)	Along. Rupt (%)	Módulo (E) (MPa)
SBS		5,3 ± 1,3	765 ± 70	13,9 ± 21,3
SBS/10 A		6,5 ± 0,3	796± 114	20,7 ± 11,4
SBS/10 A	2	4,6 ± 0,3	654 ± 86	25,4 ± 8,1
SBS/10 A	5	4,5 ± 0,4	668 ± 106	16,1 ± 8,7

* tempo de mistura de 5 minutos - corpos de prova obtidos em molde gravatinha

Tendo em vista que neste ensaio o desvio padrão foi elevado e visando melhorar os resultados das propriedades, no próximo método, a argila foi dispersa em MEK. Outra medida para tentar melhorar o sistema foi obter os corpos de prova através do “tapete de borracha”.

4.2 OBTENÇÃO DO NANOCOMPÓSITO DE SBS PELO INCHAMENTO DA ARGILA EM MEK

4.2.1 Análise Morfológica dos Nanocompósitos por Difração de Raios-X

A argila foi dispersa previamente em MEK para adicioná-la no polímero a fim de aumentar o espaçamento entre as lamelas. O PBLH foi utilizado para aumentar a compatibilidade da borracha com a argila devido às hidroxilas presentes.

A Figura 25 e a Tabela 7 mostram que as amostras, em geral, ficaram parcialmente intercaladas, como no caso anterior. O aumento da distância interplanar de 4,17 nm para 4,21 nm do nanocompósito contendo 2% de PBLH com 16 horas de inchamento, sugere que o inchamento prévio da argila em MEK melhorou a dispersão da MMT na mistura. Essas distâncias foram maiores com maior teor de PBLH.

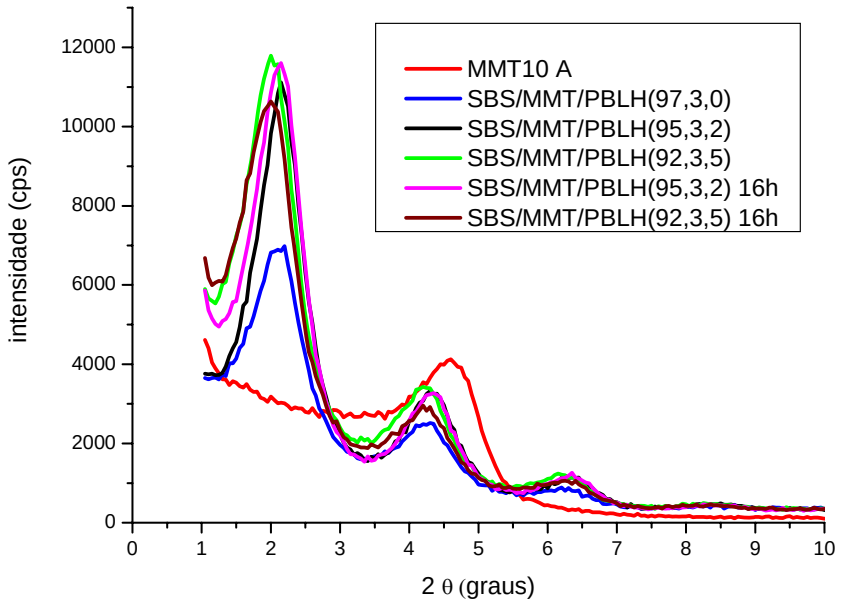


Figura 25: Raios-X das amostras que tiveram inchamento da argila em MEK

Tabela 7 - Cálculo das distâncias interplanares das amostras que foram inchadas em MEK

Amostra (% peso) SBS,MMT,PBLH	2 θ (1º pico)	2 θ (2º pico)	2 θ (3º pico)	Distâncias 1º pico (nm)	Distâncias 2º pico (nm)	Distâncias 3º pico (nm)
MMT 10 A		4,58			1,97	
(97,3,0)	2,11	4,24	6,25	4,27	2,12	1,44
(95,3,2)	2,16	4,31	6,23	4,17	2,09	1,45
(92,3,5)	2,01	4,17	6,23	4,48	2,16	1,45
(95,3,2)16h	2,14	4,31	6,23	4,21	2,09	1,45
(92,3,5)16h	2,01	4,21	6,23	4,48	2,14	1,45

4.2.2 Propriedades Mecânicas

Através da Tabela 8 foi observado que, quando a MMT foi inchado em MEK, o valor do desvio padrão ficou menor, pois o inchamento prévio da argila no solvente faz com que a dispersão seja mais homogênea na amostra.

Tabela 8 - Propriedades mecânicas dos nanocompósitos de SBS com Cloisite 10A com inchamento da argila em MEK

Argila (3% g MMT)	PBLH (%)	Tensão máx (MPa)	Along. Rupt (%)	Módulo elástico (E) (MPa)
SBS granulada		6,9 ± 0,7	950 ± 120	5,4 ± 0,4
SBS/10 A		8,5 ± 0,2	950 ± 6	14 ± 1,7
SBS/10A 1*	2	8,2 ± 0,3	920 ± 30	8,7 ± 1,1
SBS/10A 1*	5	7,4 ± 0,3	930 ± 80	17,6 ± 6,3
SBS/10A 2*	2	6,2 ± 0,1	730 ± 30	25,8 ± 7,6
SBS/10A 2*	5	7,3 ± 0,7	880 ± 80	7,9 ± 1,3

1* Adição da mistura da suspensão de 10 A com PBLH em SBS granulada.
2* Suspensão da MMT 10 A em MEK durante 16 horas. Adição do PBLH e da mistura na SBS granulada.

A presença da argila na mistura aumentou a tensão máxima e o módulo elástico sem perder alongamento. Os melhores valores de módulo foram para as amostras contendo 2% de PBLH ^{2*} (onde a argila foi inchada em MEK por 16 horas) e com 5% de PBLH ^{1*} (sem inchamento da MMT), ou seja, o PBLH auxiliou na dispersão da argila (maior tempo de inchamento), porém uma maior quantidade de PBLH causou um efeito plastificante na borracha.

4.3 OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE SBS A PARTIR DA SOLUÇÃO DA SBS

4.3.1 Análise Morfológica dos Nanocompósitos por Difração de Raios-X

Para aumentar a dispersão da argila na matriz da SBS, a suspensão da argila foi adicionada na solução de borracha em ciclohexano. Com a MMT 10 A (Figura 26) ocorreu a intercalação parcial, e a amostra com 2% de PBLH deslocou o sinal para ângulos mais baixos. As demais amostras tiveram o mesmo comportamento. Tendo em vista que as analises de XRD dos nanocompósitos com a argila 10 A não indicaram uma melhora na dispersão, utilizou-se a argila 15 A, uma vez que essa argila tem um excesso de modificador orgânico (MMT-$M_2(HT)_2N^+$) com dois grupos graxos hidrogenados volumosos na sua estrutura e ela apresenta uma grande distância interplanar entre as suas camadas. Pelos dados da Tabela 9 e Figura 25, percebe-se que ocorreu um deslocamento um pouco maior para ângulos mais baixos e o pico em aproximadamente 2θ = 2,1º aparenta ser mais estreito que os anteriores.

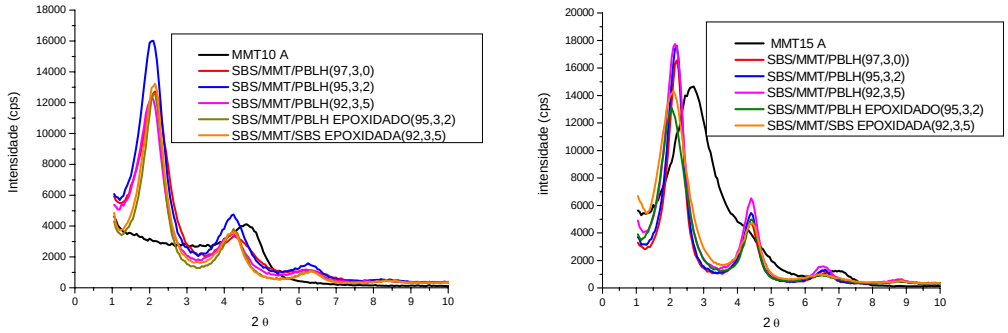


Figura 26: XRD das amostras feitas com as argilas 10 A e 15 A na câmara de mistura com SBS em solução.

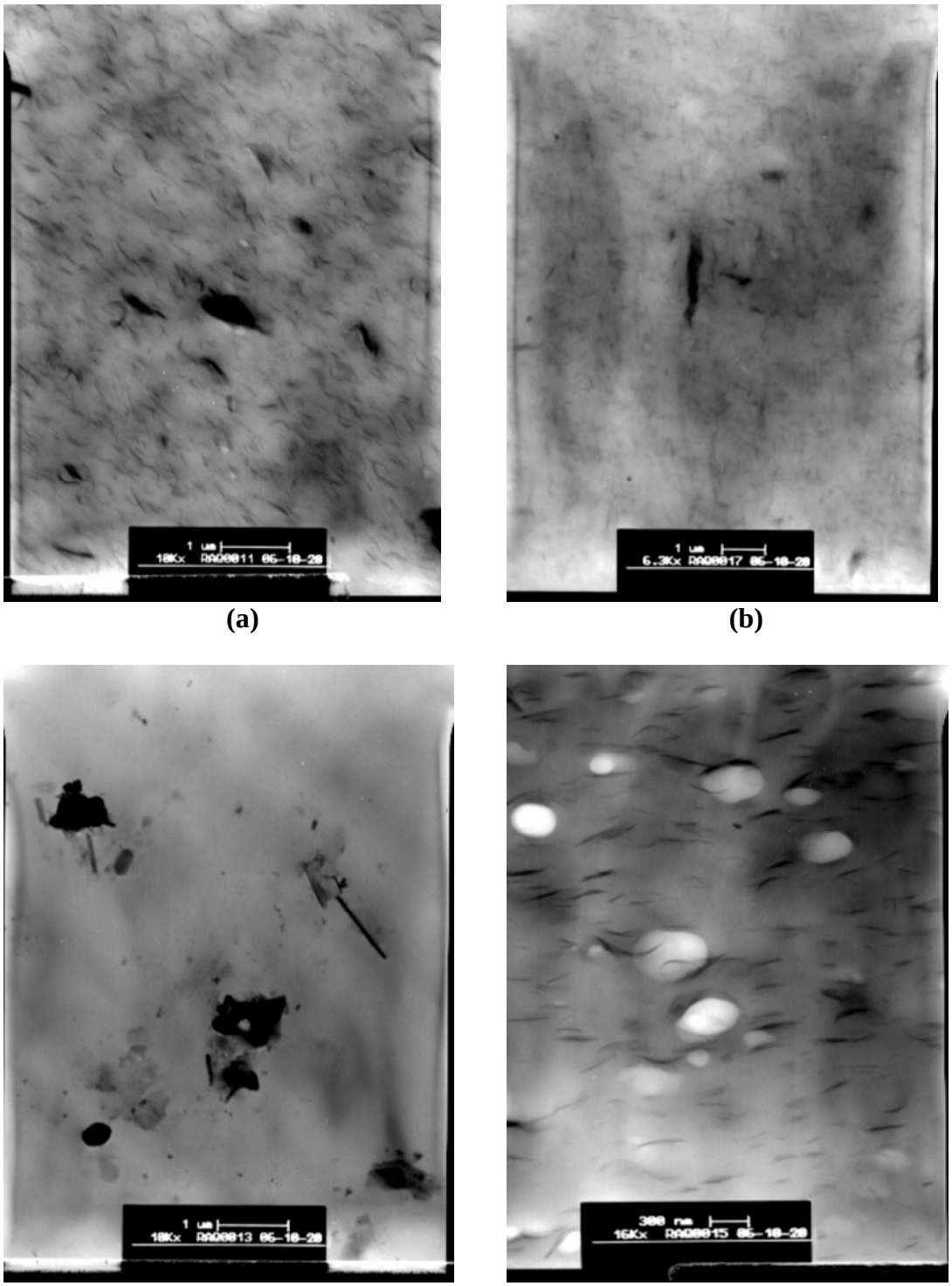
O PBLH e a SBS epoxidados foram utilizadas para avaliar se os grupos epóxidos na borracha poderiam fazer um efeito compatibilizante com a argila. Nas amostras com o PBLH foi obtida a morfologia intercalada e ao ser adicionada a SBS epoxidada ocorreu uma redução na intensidade dos picos, o que poderia indicar uma possível esfoliação de parte da argila.

Tabela 9 - Distâncias interplanares das amostras que foram inchadas com MMT 10 A e 15 A em Ciclohexano

Amostra (% peso) SBS,MMT,PBLH	2 θ (1º pico)	2 θ (2º pico)	2 θ (3º pico)	Distâncias 1º pico (nm)	Distâncias 2º pico (nm)	Distâncias 3º pico (nm)
			MMT 10 A			
MMT 10 A		4,58			1,97	
(97,3,0)	2,11	4,27	6,30	4,27	2,11	1,43
(95,3,2)	2,05	4,22	6,25	4,39	2,13	1,44
(92,3,5)	2,07	4,24	6,30	4,35	2,12	1,43
(95,3,2)PBLH epoxidado	2,11	4,24	6,30	4,27	2,12	1,43
(92,3,5)SBS epoxidada	2,11	4,24	6,30	4,27	2,12	1,43
			MMT 15 A			
MMT 15 A	2,65	4,14	6,97	3,39	2,18	1,29
(97,3,0)	2,19	4,41	6,52	4,11	2,04	1,38
(95,3,2)	2,14	4,39	6,55	4,21	2,05	1,37
(92,3,5)	2,14	4,39	6,49	4,21	2,05	1,39
(95,3,2)PBLH epoxidado	2,03	4,41	6,50	4,44	2,04	1,39
(92,3,5)SBS epoxidada	2,07	4,42	6,48	4,35	2,03	1,39

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão - MET

As imagens do MET do nanocompósito de SBS mostram que as argilas apresentaram uma morfologia intercalada e parte esfoliada, e com a adição da SBS epoxidada, a esfoliação de parte da argila foi bem mais acentuada. A Figura 27 (a-d) apresenta as micrografias de MET dos nanocompósitos de SBS com as argilas 10 A e 15 A.



(a) **(b)**

(c) **(d)**

Figura 27 – Micrografia de MET – SBS/MMT/EPOX (%) (a) SBS com MMT 10 A (97,3,0) , (b) SBS com MMT 10 A e SBS epoxidada (92,3,5), (c) SBS com MMT 15 A (97,3,0) e (d) SBS com MMT 15 A e SBS epoxidada (92,3,5).

Foi possível observar através das imagens que as amostras sem as borrachas epoxidadas apresentaram morfologia intercalada, com aglomerados de argila e parte

esfoliada. Na MMT 15 A ocorreu o enrolamento da argila. Com a adição do agente de compatibilização, neste caso as borrachas epoxidadas, a esfoliação foi mais acentuada;

4.3.3 Propriedades Mecânicas

A Tabela 10 apresenta os resultados das propriedades mecânicas com a MMT 15 A e 10 A que foram dispersas em ciclohexano. A presença de MMT aumenta a tensão e o módulo sem perda da elongação. Ao adicionar o PBLH ao sistema, essas propriedades decresceram devido ao seu baixo peso molecular, mas com um efeito menor no módulo. A presença do PBLH epoxidado (Tabela 11) não afetou o alongamento e teve um pequeno efeito na redução da tensão na SBS com a MMT 10 A comparado com os resultados da adição somente de argila. Contudo o módulo decresceu com a epoxidação. No caso da SBS epoxidada houve aumento da tensão e do elongamento, mas com uma pequena redução do módulo, comparados com os resultados com ausência de compatibilizante.

Tabela 10 – Propriedades mecânicas dos nanocompósitos de SBS obtidos pelo inchamento prévio da argila durante 24 horas em ciclohexano

Argila (3% g MMT)	PBLH (%)	Tensão máx (MPa)	Along. Rupt (%)	Módulo (E) (MPa)	MFI (g/10 min)	Dureza Shore A
SBS		8,8 ± 0,6	1140± 60	11,5 ± 3,6	8,47 ± 1,40	60 ± 1
SBS/10 A		16,1 ± 1,4	1280 ± 90	25,6 ± 4,1	5,18 ± 0,41	65 ± 1
SBS/15 A		11,3 ± 1,9	1040 ± 7	27,2 ± 8,0	6,36 ± 0,45	66 ± 1
SBS/10 A	2	9,8 ± 0,1	1020± 20	20,7 ± 2,7	6,99 ± 0,70	68 ± 1
SBS/15 A	2	7,9 ± 0,9	750 ± 100	21,9 ± 5,6	6,79 ± 0,22	65 ± 1
SBS/10 A	5	8,2 ± 1,1	930 ± 60	9,3 ± 1,3	9,82 ± 0,34	67 ± 1
SBS/15 A	5	8,1 ± 1,6	840 ± 130	25,3 ± 6,5	10,58 ± 0,30	62 ± 1

Avaliando os resultados de MFI, observa-se que a adição de MMT decresceu esses valores, mas a adição de PBLH aumentou os valores, reafirmando o efeito plastificante do PBLH. Contudo, a adição da borracha epoxidada diminuiu mais ainda esses valores.

Tabela 11 Propriedades mecânicas dos nanocompósitos de SBS obtidos pelo inchamento prévio da argila durante 24 horas em ciclohexano utilizando PBLH e a SBS epoxidados como compatibilizante

MMT 3% g	Tensão máx (MPa)	Along. Rupt (%)	Módulo (E) (MPa)	MFI (g/10 min)	Dureza Shore A
		PBLH epoxidado – (95,3,2)			
SBS/10 A	13,4 ± 0,1	1110 ± 80	9,0 ± 0,7	6,24 ± 0,21	66 ± 1
SBS/15 A	11,0 ± 1,8	990 ± 240	12,8 ±1,3	5,96 ± 0,34	67 ± 1
		SBS epoxidada – (92,3,5)			
SBS/10 A	18,1 ± 0,6	1580 ± 10	16,3 ± 0,1	3,04 ± 0,43	64 ± 1
SBS/15 A	15,2 ± 1,3	1290 ± 20	19,6 ± 1,6	2,32 ± 0,42	67 ± 0

MFI da SBS epoxidada 15% mol =21,35 ± 4,86 g / 10 min

Com relação aos dados de dureza, a presença da argila aumenta os seus valores, mas o efeito dos compatibilizantes utilizados não ficou tão evidenciado.

No conjunto, avaliando-se todas as propriedades, os nanocompósitos com a SBS epoxidada apresentaram os melhores resultados e isto indica que, os grupos epóxi estão interagindo com a MMT, e a mesma se dispersa muito bem na matriz polimérica de mesma natureza química, que é a SBS.

4.3.4 Análise Mecânico Dinâmica (DMA)

Os módulos de armazenamento são apresentadas na Figura 28 para os nanocompósitos com a MMT 10 A e na Figura 30 para os com a MMT 15 A . A 25ºC (Figura 29), a presença da argila MMT 10 A aumenta o módulo de armazenamento. A utilização do PBLH decresce esses valores, mesmo com a sua epoxidação. A presença da SBS epoxidada faz com que esse valor tenha um aumento acentuado. Na mesma temperatura de 25ºC (Figura 31), as misturas com a MMT 15 A tiveram aumento de módulo com a adição de argila, e com a adição do PBLH estes valores elevaram-se a medida que a quantidade de compatibilizante foi aumentada. O módulo decresce com a presença dos grupos epóxidos.

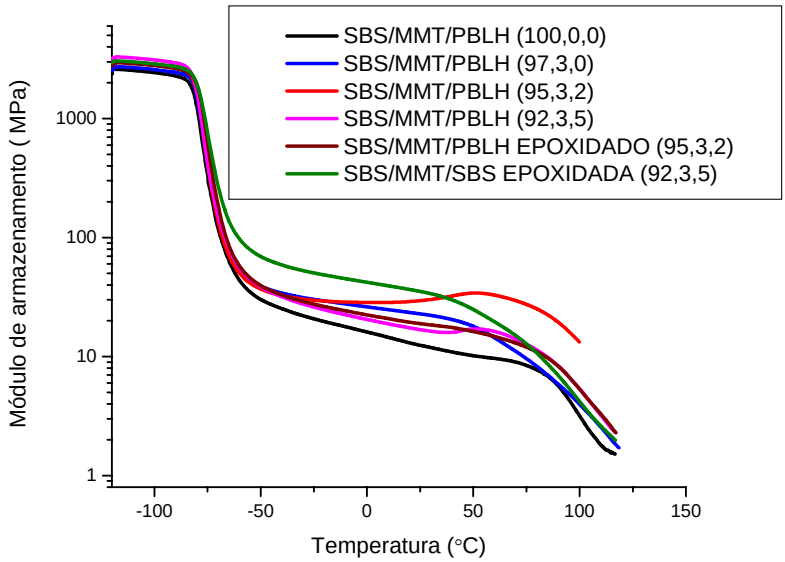


Figura 28: Módulo de armazenamento versus temperatura das misturas com SBS em solução com MMT 10 A

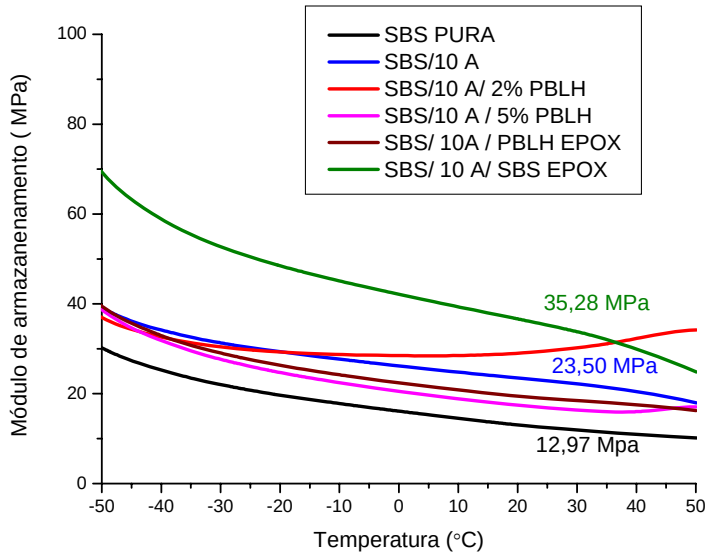


Figura 29: Módulo de armazenamento versus temperatura das misturas com SBS em solução com MMT 10 A (-50ºC até 50ºC)

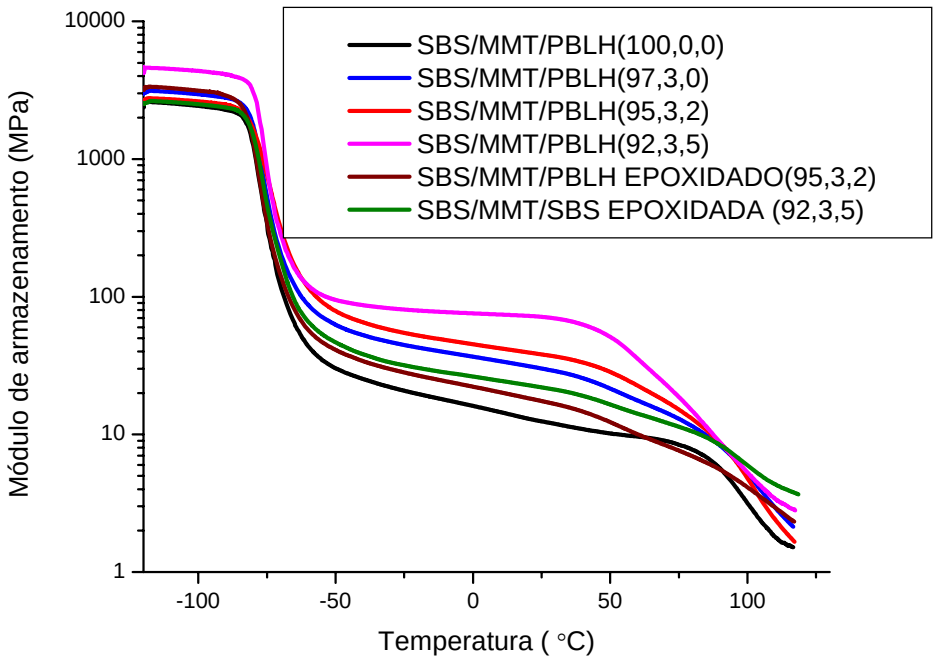


Figura 30: Módulo de armazenamento versus temperatura das misturas com SBS em solução com MMT 15 A.

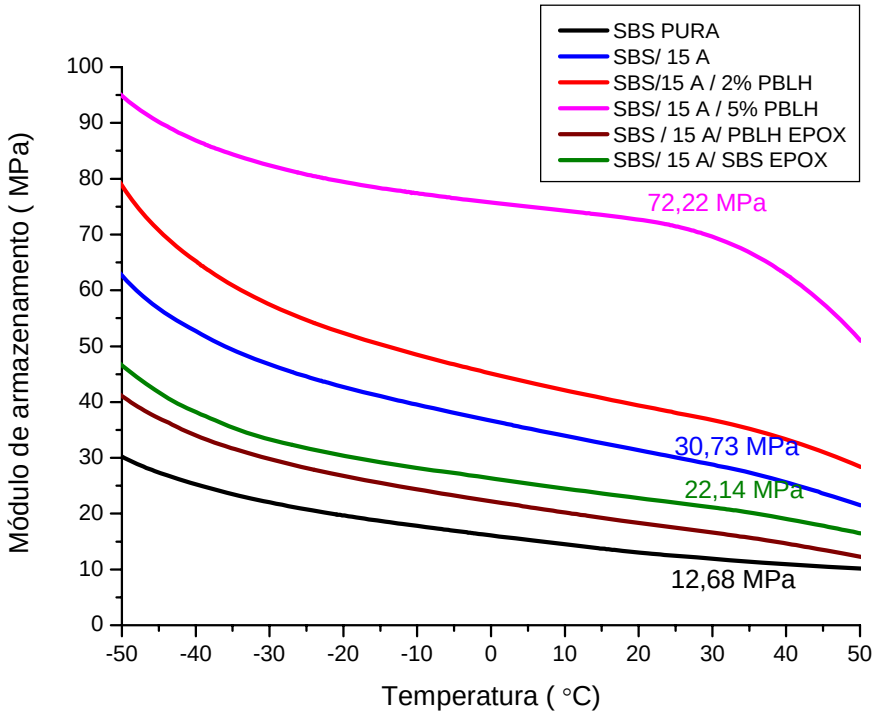


Figura 31: Módulo de armazenamento versus temperatura das misturas com SBS em solução com MMT 15 A. (-50ºC até 50ºC)

Através da Figura 32, foi verificado que a presença de argila desloca a Tg dos segmentos de butadieno, porém não exerce um efeito significativo nesses valores. A presença da SBS epoxidada diminuiu um pouco a intensidade do sinal de tanδ na fase do polibutadieno e aumentou na fase do poliestireno sugerindo a formação de uma interfase obtida através da introdução dos grupos epóxidos.

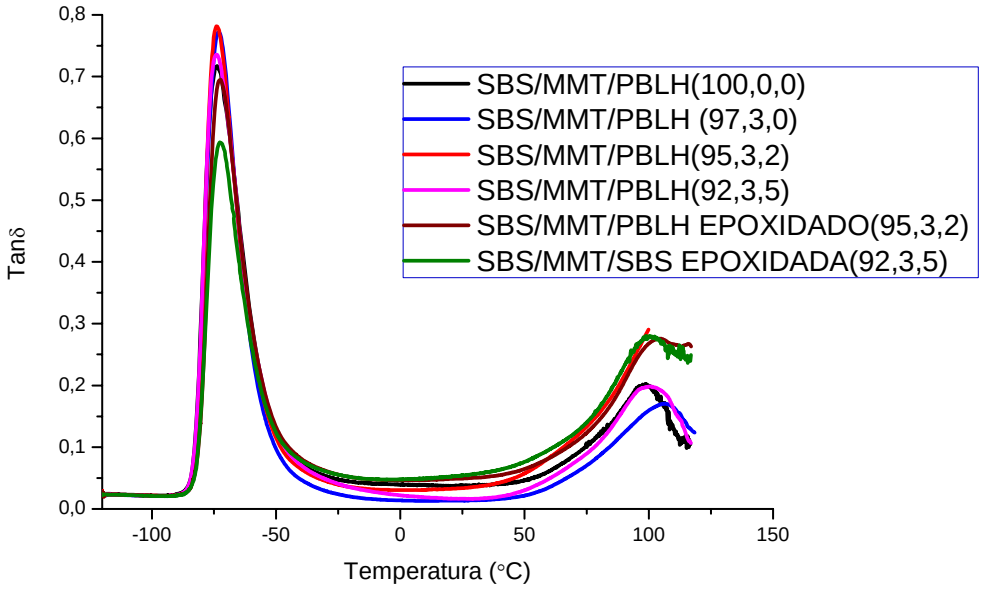


Figura 32 - Tanδ dos nanocompósitos com a MMT 10 A

A Figura 33, no caso da argila MMT 15 A, mostra também que a presença de MMT não exerce um efeito na Tg do polibutadieno. Na fase do estireno é observado que o aumento da quantidade de PBLH interfere no pico característico do estireno, com 2% ocorre um aumento da intensidade do sinal e com 5%, praticamente ocorre desaparecimento do pico indicando um efeito plastificante e desestruturação do domínio do poliestireno. Com as borrachas epoxidadas o pico tende a se deslocar para temperaturas mais altas indicando uma menor flexibilidade do domínio de poliestireno.

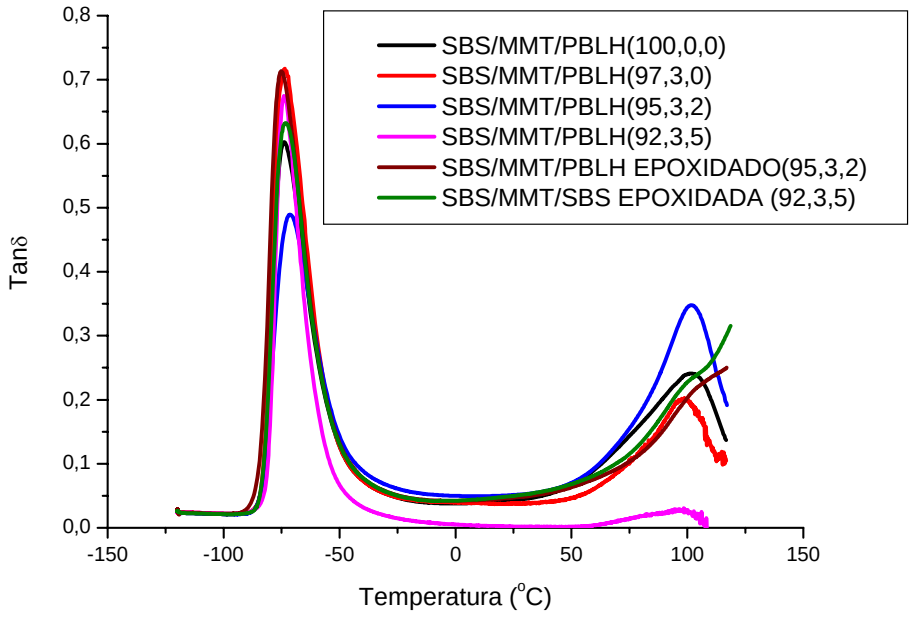


Figura 33 - Tanδ dos nanocompósitos com a MMT 15 A

4.4 OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITO DE SBS A PARTIR DA SOLUÇÃO DA SBS OBTIDAS EM UM LIQUIDIFICADOR

Para verificar a influência do cisalhamento na mistura da suspensão de argila com a MMT, utilizou-se um liquidificador industrial para misturar a SBS com a suspensão de MMT por 1 minuto. Neste experimento o agente de compatibilização foi adicionado à suspensão de argila antes de ser misturado no liquidificador. A SBS epoxidada foi dissolvida em ciclohexano e após foi misturada na suspensão, para ser adicionada no liquidificador com a TR em solução.

4.4.1 Análise Morfológica dos Nanocompósitos por Difração de Raios-X

A Figura 34 apresenta os difratogramas destes nanocompósitos, e a Tabela 12 mostra a distância interplanar entre as camadas de argila destas amostras.

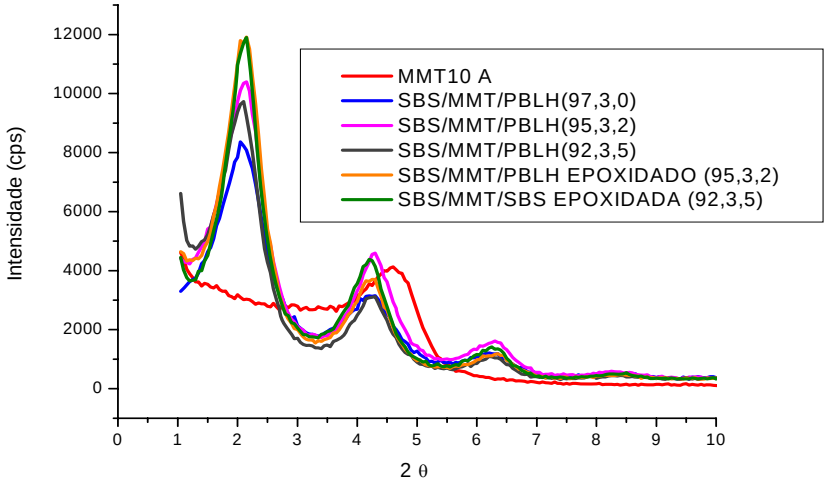


Figura 34: Raio-X das amostras misturadas no liquidificador com MMT 10 A

Tabela 12 - Cálculo das distâncias interplanares das amostras que foram inchadas com MMT 10 A em ciclohexano

Amostra (% peso) SBS,MMT,PBLH	2 θ (1º pico)	2 θ (2º pico)	2 θ (3º pico)	Distâncias 1º pico (nm)	Distâncias 2º pico (nm)	Distâncias 3º pico (nm)
MMT 10 A		4,57			1,97	
(97,3,0)	2,07	4,23	6,29	4,35	2,13	1,43
(95,3,2)	2,11	4,26	6,31	4,27	2,11	1,43
(92,3,5)	2,07	4,23	6,29	4,35	2,13	1,43
(95,3,2)PBLH epoxidado	2,14	4,24	6,24	4,21	2,12	1,44
(92,3,5)SBS epoxidada	2,14	4,21	6,29	4,21	2,14	1,43

As amostras com borrachas epoxidadas tiveram as menores distâncias interplanares, todas as amostras ficaram parcialmente intercaladas e praticamente tiveram o mesmo comportamento que as amostras obtidas com agitação mecânica, ou seja, esta diferença de cisalhamento na hora de misturar a SBS com a suspensão de MMT não mostra grandes diferenças nos difratogramas de Raios-X

4.4.2 Propriedades Mecânicas

A Tabela 13 apresenta os resultados das propriedades mecânicas dos nanocompósitos que foram misturados com o auxilio do liquidificador industrial para verificar a diferença de cisalhamento entre o agitador mecânico e o liquidificador na formação do nano de SBS.

Tabela 13 - Inchamento prévio da argila durante 24 horas em ciclohexano, após misturada com PBLH epoxidado e /ou TR epoxidada, misturada com SBS em solução durante 1 minuto (Liquidificador).

Argila (3% g MMT)	PBLH (%)	Tensão máx (MPa)	Along. Rupt (%)	Módulo (E) (MPa)
SBS		7,1 ± 0,9	876± 92	8,1 ± 1,5
SBS/10 A		11,9 ± 0,6	1152 ± 18	23,1± 4,2
SBS/10 A	2	10,1 ± 0,5	929 ± 70	13,8 ± 2,5
SBS/10 A	5	9,1 ± 0,4	933 ± 70	8,1 ± 0,8
Com 2% de PBLH epoxidado – (95,3,2)				
SBS/10 A		11,8 ± 0,5	1079 ± 75	12,9 ± 1,2
Com 5 % de TR epoxidada – (92,3,5)				
SBS/10 A		13,7 ± 1,3	1230 ± 94	15,9 ± 2,1

Comparando os valores com o das amostras misturadas no agitador mecânico, os valores das propriedades são semelhantes e não foram obtidas grandes diferenças entre as duas maneiras de se misturar a SBS.

4.5 OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITO DE SBS A PARTIR DO CEMENTO

4.5.1 AGITAÇÃO MANUAL

4.5.1.1 Propriedades Mecânicas

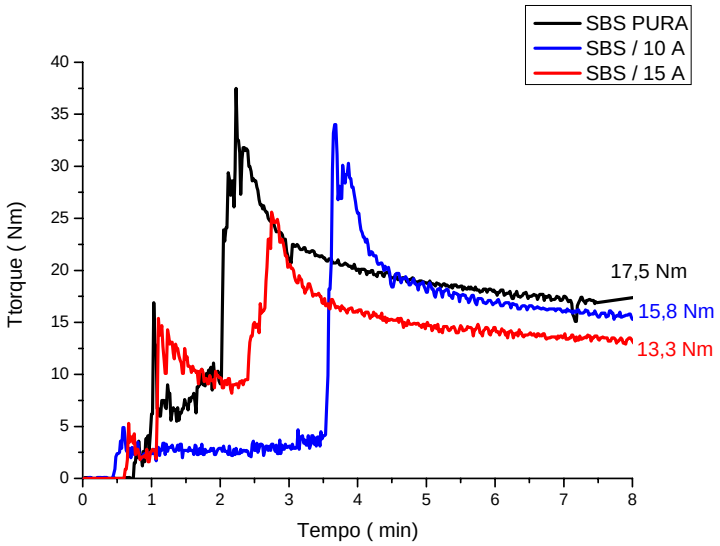
A Tabela 14 apresenta os valores dos ensaios mecânicos dos nanocompósitos de SBS obtidos a partir do cemento. A Figura 35 apresenta as curvas de torque destas misturas

Tabela 14 – Propriedades mecânicas do cemento.

Argila (3% g MMT)	*Tensão máx (MPa)*	*Along. Rupt (%)*	*Módulo (E) (MPa)*	*MFI (g/10min)*
SBS pura - CEMENTO				
SBS	13,9 ± 1,0	1336 ± 47	6,4 ± 0,9	7,13 ± 1,98
SBS com argila (97,3,0) com inchamento prévio de 24h em Ciclohexano				
SBS/10 A	12,5 ± 0,6	1123 ± 57	21,5 ± 1,6	6,21 ± 0,23
SBS/15 A	15,7 ± 0,9	1305 ± 46	20,5 ± 0,5	3,46 ± 1,00

No cemento a tensão e o alongamento praticamente não foram influenciados pela adição de argila. Porém no módulo elástico ocorreu ganho de propriedades, onde os valores de módulo foram triplicados. O MFI decresceu com a adição de argila, e foi menor para o nanocompósito SBS/15 A.

A SBS pura apresentou maior curva de torque. Com a adição de argila os valores de torque foram decrescendo. A MMT 10 A apresentou maior valor de torque do que a MMT 15 A.



Figuras 35 – Curvas de torque das misturas a partir do cemento – agitação manual

4.5.2 OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITO A PARTIR DO CEMENTO VARIANDO VELOCIDADE DE AGITAÇÃO, ROTOR E TEMPERATURA DE PRENSAGEM

Pensando em ganhar também tensão e alongamento, a velocidade do agitador mecânico foi alterada de 50 para 200 rpm. Os rotores para a mistura na câmara também foram alterados, neste caso utilizamos os rotores para elastômeros (RE) e a temperatura do tapete que antes era de 160ºC com resfriamento até 100ºC, passou a ser de 100ºC com os mesmos tempos de pré-aquecimento e compressão.

4.5.2.1 Análise Morfológica dos Nanocompósitos por Difração de Raios-X

A Figura 36 apresenta os difratogramas dos nanocompósitos de SBS a partir do cemento, com velocidade do agitador mecânico em 200 rpm, usando o rotor de elastômeros e temperatura do tapete de 100ºC

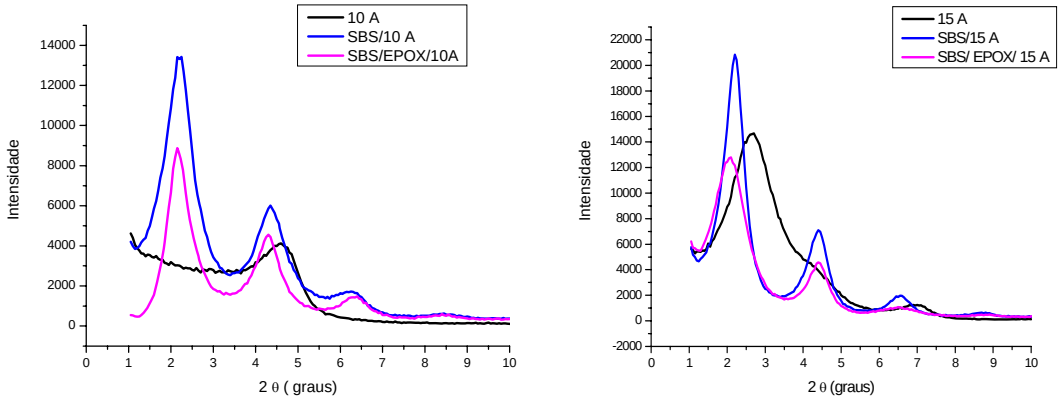


Figura 36: XRD dos nanocompósitos com MMT 10 A e 15 A respectivamente, em condições de maior velocidade no agitador mecânico, rotores para elastômeros e temperatura do tapete de 100ºC

Para os nanocompósitos com a MMT 10 A e MMT 15 A, a morfologia das misturas foram todas intercaladas, e no nanocompósito de SBS com TR epoxidada com a MMT 15 A ocorreu diminuição da intensidade do pico, sugerindo esfoliação de parte da argila. Nesta análise, a mudança destas variáveis não alterou os resultados obtidos anteriormente.

4.5.2.2 Propriedades Mecânicas

Os testes de tração foram realizados com célula de carga de 5000N, no lugar da de 500N como nos ensaios anteriores;

A Tabela 15 apresenta os valores do ensaio mecânico. Não foi possível comparar os resultados com os dos testes anteriores, mas é observado que neste caso também, ocorreu ganho de módulo elástico. Contudo, tanto na tensão quanto no alongamento, a mudança destas variáveis não favoreceram o ganho dessas propriedades. O MFI aumenta com a adição dos grupos epóxidos, porém decresce com a adição da argila.

Tabela 15 – Propriedades mecânicas do nanocompósito de SBS a partir do cemento, com maior velocidade de agitação, rotor de elastômero e temperatura de formação do tapete = 100ºC

Argila (3% g MMT)	Tensão máx (MPa)	Along. Rupt (%)	Módulo (E) (MPa)	MFI (g/10 min)
SBS pura e SBS sem carga epoxidada				
SBS	10,9 ± 0,8	1210 ± 40	6,9 ± 2,5	8,35 ± 0,61
SBS pura epox (95,5,0)	10,6 ± 1,0	1200 ± 80	6,9 ± 0,3	9,65 ± 0,96
SBS com argila (97,3,0) com inchamento no ultrasom (30 min) e 40ºC				
SBS/10 A	6,7 ± 2,6	850 ± 230	10,9 ± 0,3	5,54 ± 0,88
SBS/15 A	10,5 ± 0,1	1170 ± 40	24,9 ± 3,4	3,47 ± 0,56
SBS epoxidada (92,5,3)				
SBS/epox/10 A	9,0 ± 1,2	1100 ± 50	16,0 ± 3,7	4,42 ± 0,36
SBS/epox/15 A	5,8 ± 0,9	830 ± 80	12,5 ± 1,1	3,71 ± 0,23

Célula de carga de 5000N

A Figura 37 apresenta as curvas de torque do nanocompósito de SBS a partir do cemento, quando foram utilizados uma velocidade maior de agitação e os rotores de elastômeros.

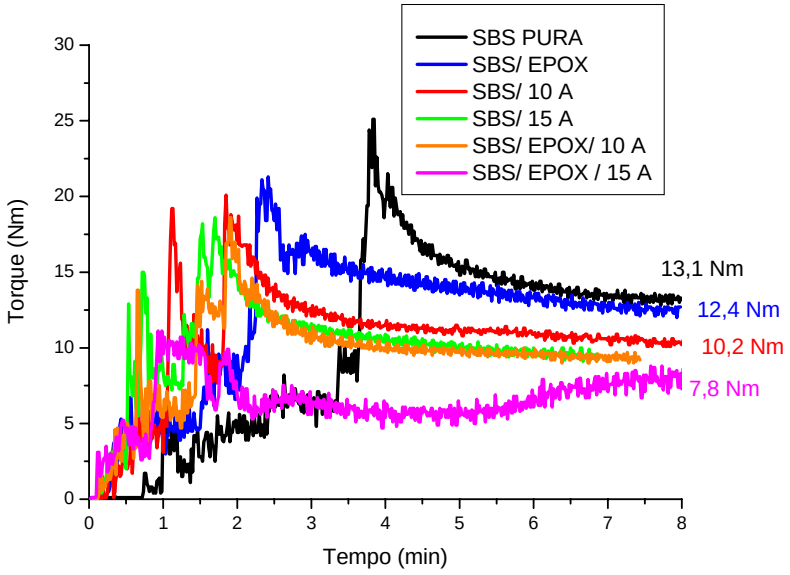


Figura 37 – Curvas de torque para os nanocompósito de SBS a partir do cemento com maior velocidade de agitação

Neste caso também, o maior valor de torque foi para a SBS pura, e com a adição da argila estes valores foram decrescendo. O menor valor de torque foi observado para o nanocompósito de SBS com TR epoxidada e argila 15 A. Comparando com o método anterior, agitação manual, os valores de torque foram menores onde a alteração das variáveis influenciou no torque.

4.5.2.3 Testes de Deformação Permanente à Compressão e Rasgo

O conjunto de amostras mais o aparelho para o teste de DPC, foram colocados na estufa a vácuo na temperatura de 70ºC por um período de 22 horas. As análises foram realizadas após esse tempo. Os valores de DPC foram calculados conforme a norma ASTM D 395.

A Tabela 16 apresenta os valores do ensaio de deformação permanente à compressão e rasgo dos nanocompósitos de SBS.

Tabela 16 – Valores de DPC e rasgo para os nanocompósitos de SBS com temperatura de formação do tapete de 100ºC

Amostra SBS/EPOX/MMT	DPC (%)	Rasgo (Kgf/cm)
SBS1(100,0,0)	148	40,08
SBS2 (95,5,0)		37,43
SBS3 (97,0,3) 10 A	174	42,57
SBS4 (97,0,3) 15 A	165	40,65
SBS5 (92,5,3) 10 A	132	43,06
SBS6 (92,5, 3) 15 A	148	41,74

A presença de argila aumenta os valores de DPC, ou seja, a argila deforma mais a borracha. A presença do compatibilizante com os grupos epóxidos diminue estes valores comparados com as amostras sem compatibilizante. No teste de rasgo ocorreu uma pequena melhora nas propriedades dos nanocompósitos que continham a argila 10 A. O compatibilizante melhorou os valores da resistência ao rasgo comparados com os da amostra pura.

4.5.3 AVALIAÇÃO DAS VARIAVEIS DE PROCESSAMENTO, ATRAVÉS DA ANÁLISE DE DMA, PARA OBTENÇÃO DO NANOCOMPÓSITO DE SBS A PARTIR DO CEMENTO

Na falta da célula de carga de 500N para continuar os estudos comparativos como o cemento de SBS, foi realizada uma avaliação das variáveis de processamento, através de DMA, para verificar qual seria a melhor condição para se obter o nanocompósito de SBS, a partir do cemento, para se obter as melhores propriedades. Para ganhar-se tempo, utilizaram-se os resultados dos sistemas já utilizados, e fazendo a variação de somente uma das variáveis.

Comparação 1: Iniciou-se o estudo comparando o compósito preparado a partir da SBS granulada (dissolvida em ciclohexano) com o cemento, nas mesmas condições de processamento.

Neste ensaio, foi avaliada a diferença de natureza química da SBS granulada com o cemento. Este teste foi realizado com os rotores para plásticos, posição de velocidade no

agitador mecânico = 50 rpm e temperatura do tapete de 160ºC com resfriamento até 100ºC

A Figura 38 apresenta as curvas dos nanocompósitos obtidos.

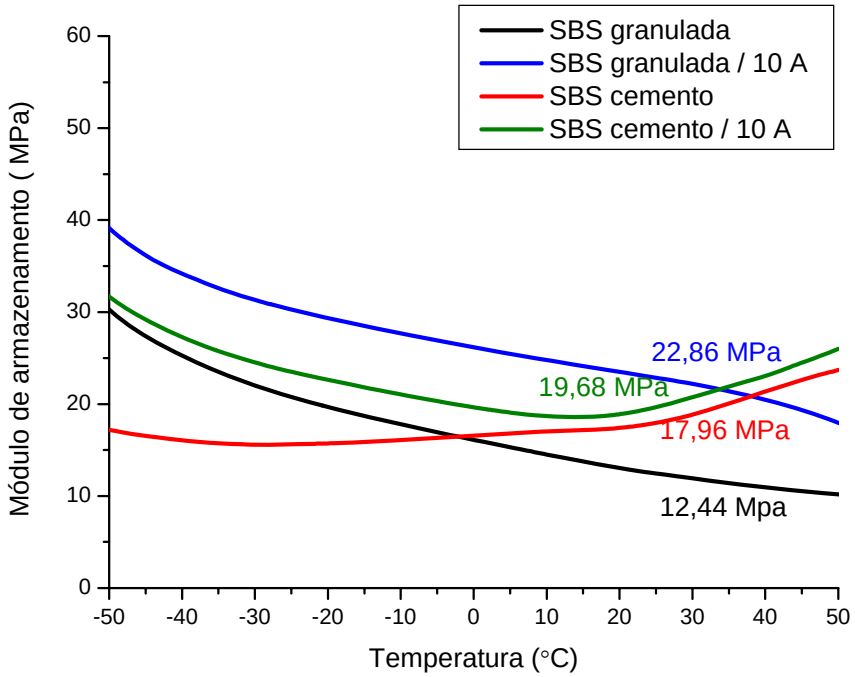


Figura 38 – Curvas de DMA dos nanocompósitos obtidos, em solução, utilizando a SBS granulada e o cemento de SBS

A 25ºC, foi possível observar que os nanocompósitos de SBS granulada apresentam melhores valores de módulo do que os nanocompósitos a partir do cemento. E o efeito da MMT foi maior na SBS granulada.

***Comparação 2**:* Neste ensaio foi utilizado o branco de cemento processado nos rotores para elastomêros (RE) e o branco de cemento com rotores para plásticos (RP), nas mesmas condições de processamento.

A Figura 39 apresenta as curvas de DMA obtidas neste ensaio. A mistura obtida com os rotores de elastômeros obteve maior valor de módulo, indicando que este rotor é o melhor para obtenção dos nanocompósitos de SBS.

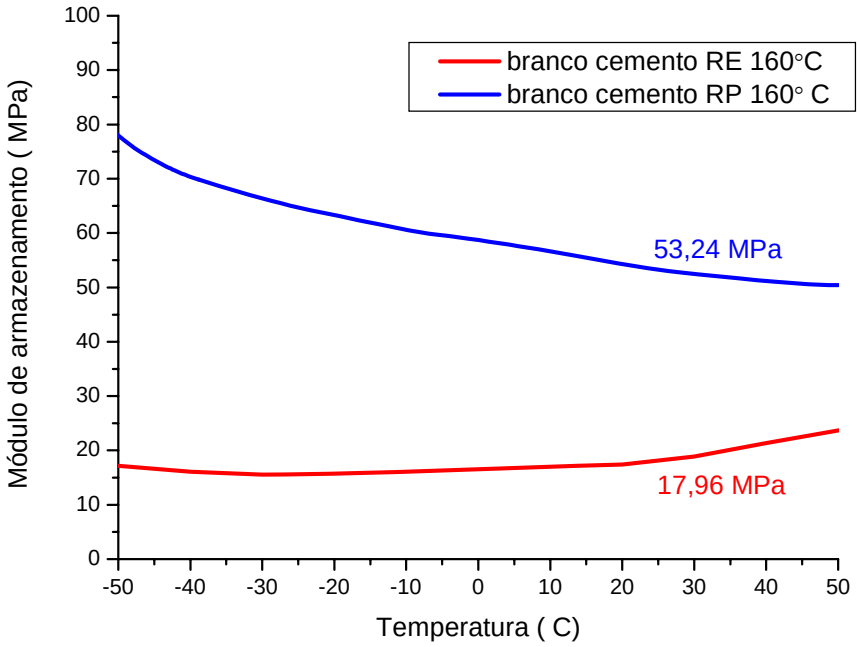


Figura 39 - Curvas de DMA para o cemento de SBS em diferentes rotores

Comparação 3: Posição de velocidade de agitação do agitador mecânico durante a mistura da suspensão de argila com a borracha em solução

Neste estudo foram avaliadas as diferentes velocidades para obtenção da suspensão de argila com o cemento, ou seja, a comparação entre obter-se o nanocompósito a partir da agitação manual, velocidade no agitador mecânico de 50 rpm e velocidade de 200 rpm

As amostras utilizadas foram misturas de cemento com a MMT 10 A, processadas em rotor para plásticos (RP) e temperatura de formação do tapete de 160ºC com resfriamento até 100ºC.

A Figura 40 apresenta as curvas de DMA dos nanocompósitos de SBS em diferentes posições de velocidades de agitação no agitador mecânico.

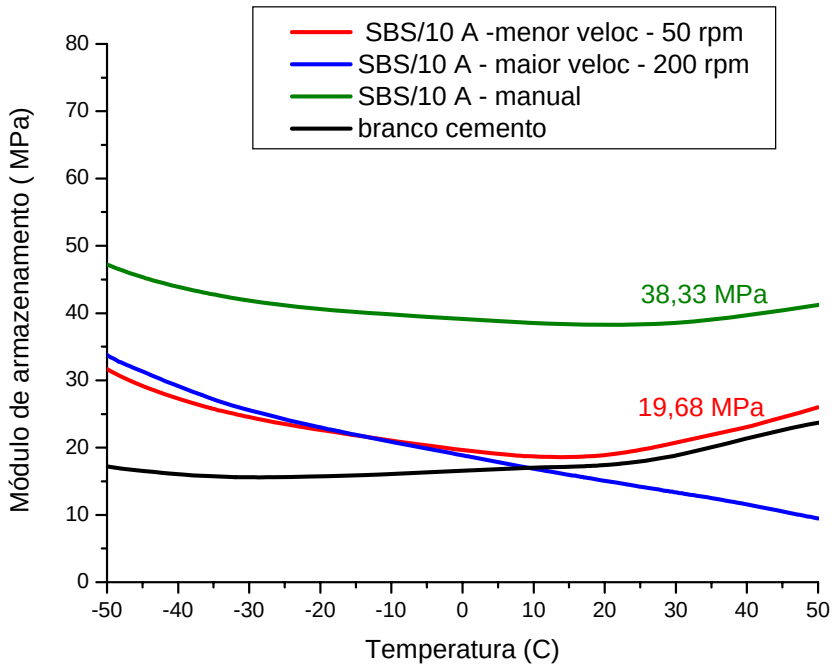


Figura 40 – Curvas de DMA dos nanocompósitos de SBS obtidos utilizando diferentes velocidades de agitação.

A 25ºC foi possível observar que o maior valor de módulo de armazenamento foi para o nanocompósito obtido através de agitação manual, isto é, menor taxa de cisalhamento na mistura, aumenta os valores de módulo.

Comparação 4: Avaliação do efeito do tipo de argila nas propriedades dos nanocompósitos utilizando o cemento

A Figura 41 apresenta as curvas do módulo de armazenamento. A argila 10A apresentou os maiores valores de módulo a 25°C.

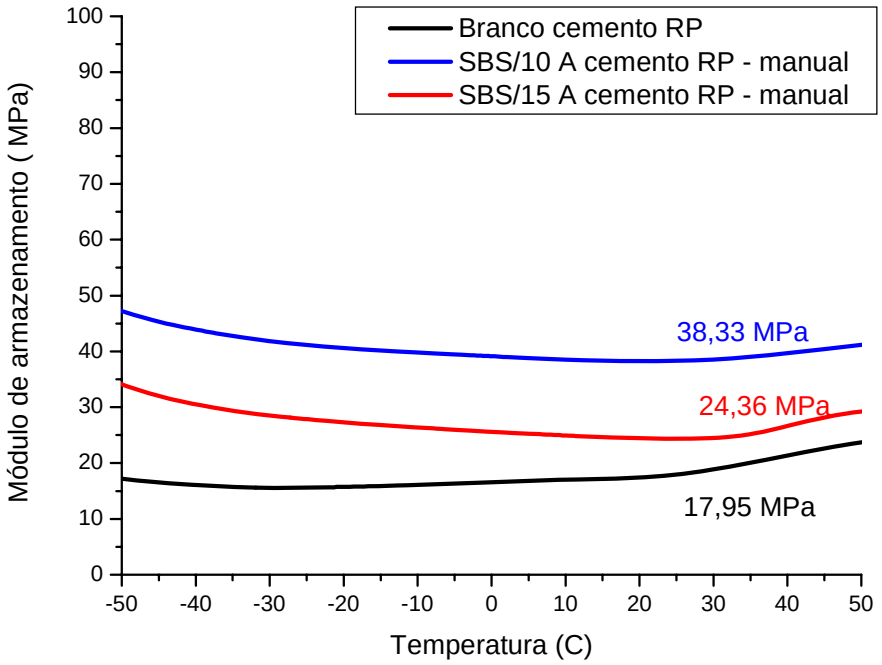


Figura 41 – Curvas de DMA com diferentes argilas – Avaliação do efeito do tipo de argila nas propriedades dos nanocompósitos utilizando o cemento

Comparação 5: Avaliação da temperatura de formação do tapete de nanocompósito de SBS

Aqui foi feito o estudo da influência da temperatura na formação do tapete do nanocompósito a partir do cemento. Neste ensaio foram utilizadas amostras de nanocompósitos de SBS cemento, compatibilizante e MMT 10 A, e a velocidade do agitador mecânico foi de 200 rpm. Os rotores utilizados foram os rotores para elastômeros (RE).

A Figura 42 apresenta as respectivas curvas deste ensaio.

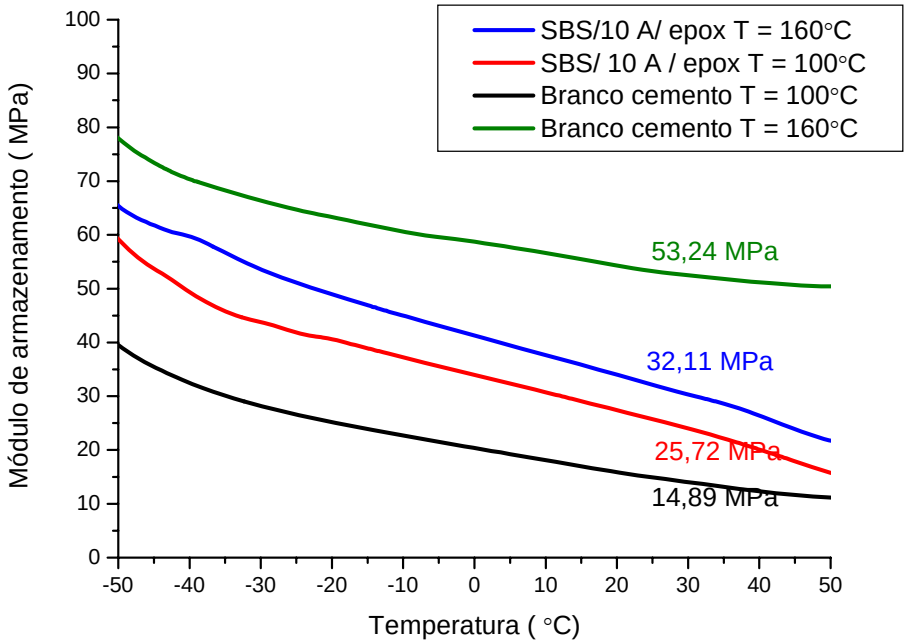


Figura 42 – Curvas de DMA dos nanocompósitos de SBS obtidos utilizando diferentes temperaturas de formação do filme (tapete)

Nesta figura é possível observar que o melhor sistema para formação do tapete é a temperatura de 160ºC. A temperatura de 100ºC, que tinha por objetivo não aquecer tanto o tapete, não foi favorável para o ganho de propriedades. A SBS pura (cemento), neste sistema, possui valor máximo de módulo porque estaria numa melhor condição de obtenção do nanocompósito, ou seja, utilizando os rotores para elastômeros (RE) e temperatura de formação do tapete de 160ºC seguido de resfriamento até 100ºC. As demais amostras com argila não chegaram a este valor de módulo porque nestes outros sistemas utilizados, em nenhuma condição, foi utilizada o sistema com as melhores condições, ou seja, um sistema de agitação manual, ou menor posição de velocidade, rotor para elastômeros e temperatura do tapete de 160ºC com resfriamento até 100ºC.

Comparação 6*:* a temperatura de formação do tapete foi alterada para para 100ºC e velocidade no agitador mecânico para 200 rpm (maior velocidade) para obtenção do nanocompósito de cemento de SBS

Antes de se fazer este estudo, acreditava-se que uma maior velocidade do agitador mecânico e a diminuição na temperatura do filme (tapete) ajudariam no ganho de

propriedades, porém com o estudo comparativo das variáveis foi observado que esta foi a pior condição. Entretanto, mesmo nesta condição não favorável, observa-se o efeito da argila no cemento, a influência dos grupos epóxidos e que a argila 10 A ainda é a melhor para se fazer o nanocompósito de SBS.

A Figura 43 apresenta a influência dos grupos epóxidos na formação dos nanocompósitos com a MMT 10 A. A 25ºC, o nanocompósito com a SBS epoxidada, mesmo nesta condição, aumenta o módulo de armazenamento.

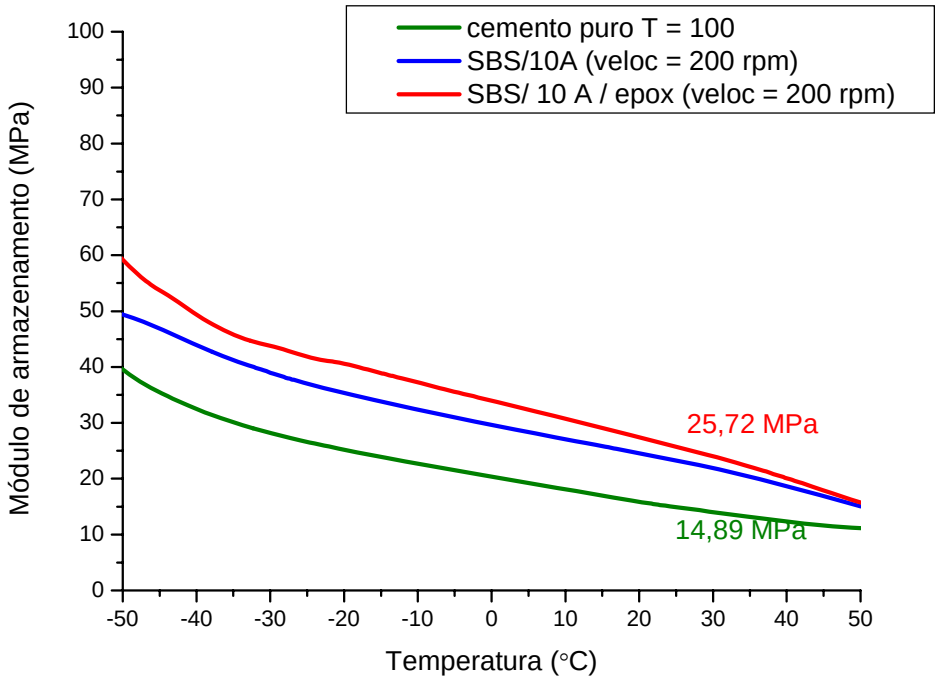


Figura 43 – "Condição não favorável" do nanocompósito de SBS com a MMT 10 A

O mesmo estudo foi feito para a MMT 15 A, nas mesmas condições descritas anteriormente. A Figura 44 apresenta as curvas de DMA onde foi utilizada a maior velocidade de agitação e temperatura de formação do tapete de 100ºC.

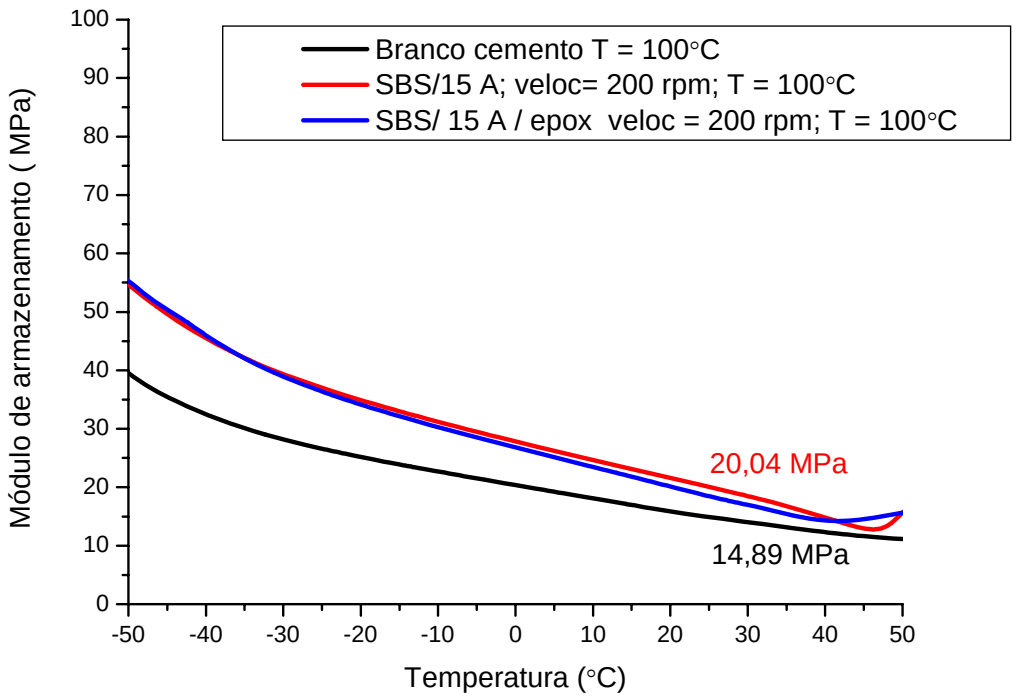


Figura 44 – Curvas de DMA para o nanocompósito de cemento com a MMT 15 A em "condição não favorável"

Comparando os grupos epóxidos, foi observado que mesmo na pior condição de obtenção destes nanocompósitos, a SBS epoxidada obteve mais afinidade com a MMT 10 A. A presença do compatibilizante sem a argila diminui o módulo de armazenamento comparado com a SBS pura.

A Figura 45 apresenta as respectivas curvas de DMA deste sistema.

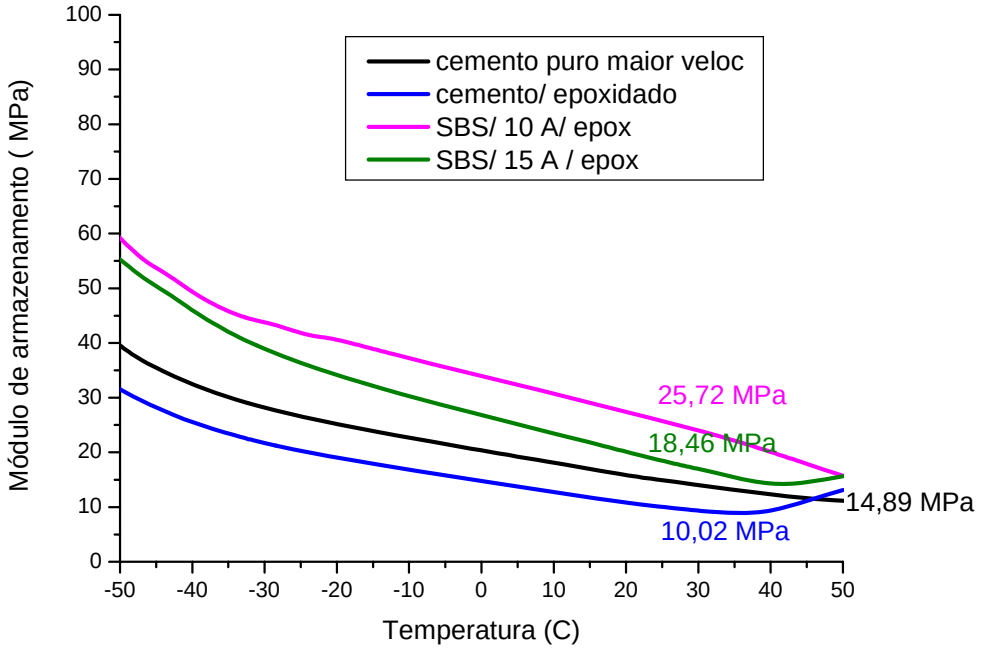


Figura 45 – Influência dos grupos epóxidos nos nanocompósitos de SBS, "pior condição"

4.5.3.1 Melhor Sistema e Conclusões Preliminares

De acordo com os resultados de DMA, foi verificado que a melhor condição para obtenção do nanocompósito de SBS seria com o uso do rotor de elastômeros, da argila MMT 10 A, menor agitação para a obtenção da suspensão de argila com o cemento e a obtenção do tapete na temperatura de 160ºC com resfriamento até 100ºC. Comparando o cemento com a SBS granulada que foi solubilizada em ciclohexano, pode-se perceber alguma diferença nos valores de suas propriedades indicando que há alguma interferência que terá que ser estudada posteriormente. Este fato pode ser devido à diferença de solventes utilizados, pois neste estudo a SBS granulada foi dissolvida em ciclohexano e na indústria o cemento é obtido com a mistura de cicohexano e hexano; Outro fator a ser levantado é a diferença de teor de sólidos da SBS granulada que foi de 19% e o cemento que foi de 21%. A argila e os grupos epóxidos mesmo em condições não favoráveis, aumentaram o valor de módulo de armazenamento dos nanocompósitos, comparados com a amostra de SBS pura.

4.6 OBTENÇÃO DO NANOCOMPÓSITO DE SSBR

4.6.1 Análise Morfológica dos Nanocompósitos por Difração de Raios-X

A Figura 46 mostra os difratogramas dos nanocompósitos de SSBR com a argila 10 A e 15 A.

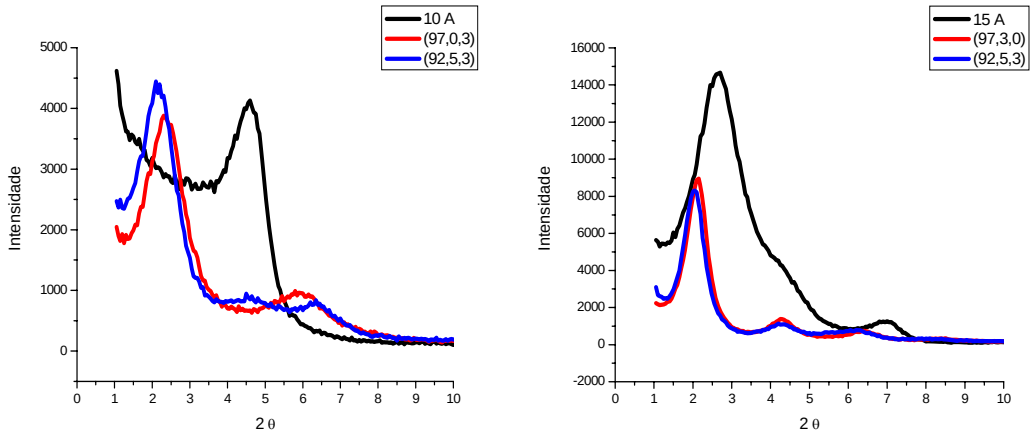


Figura 46 – XRD dos nanocompósitos de SSBR

Foi observado, também nos nanocompósitos de SSBR, que ocorreu a intercalação da argila, e com a MMT 15 A ocorreu diminuição da intensidade dos picos, sugerindo esfoliação parcial da argila.

4.6.2 Propriedades Mecânicas

A Tabela 17 mostra os valores das propriedades mecânicas dos nanocompósitos de SSBR

Tabela 17 – Propriedades mecânicas dos nanocompósitos de SSBR

Amostra SSBR/EPOX/MMT	Tensão máxima (MPa)	Alongamento (%)	Módulo Elástico (MPa)
SSBR1(100,0,0)	1,4 ± 0,1	333 ± 55	1,7 ± 0,1
SSBR2 (95,5,0)	1,2 ± 0,2	259 ± 58	1,7 ± 0,1
SSBR3 (97,0,3) 10 A	3,3 ± 0,4	558 ± 48	2,1 ± 0,1
SSBR4 (97,0,3) 15 A	2,9 ± 0,4	474 ± 67	2,2 ± 0,1
SSBR5 (95,5,3) 10 A	3,5 ± 0,6	564 ± 64	2,1 ± 0,1
SSBR6 (95,5, 3) 15 A	2,9 ± 0,2	465 ± 40	2,2 ± 0,2

A célula de carga utilizada foi de 50N e velocidade de 50 mm/s.

Através dos ensaios mecânicos foi possível observar que em todos os casos, a adição da argila levou à melhoria nas propriedades. A adição da argila aumentou a tensão, alongamento e módulo. A adição do compatibilizante, SSBR epoxidada, também aumentaram as propriedades, e esse aumento foi maior quando a MMT 10 A foi utilizada.

A Figura 47 apresenta as curvas de torque do nanocompósito de SSBR.

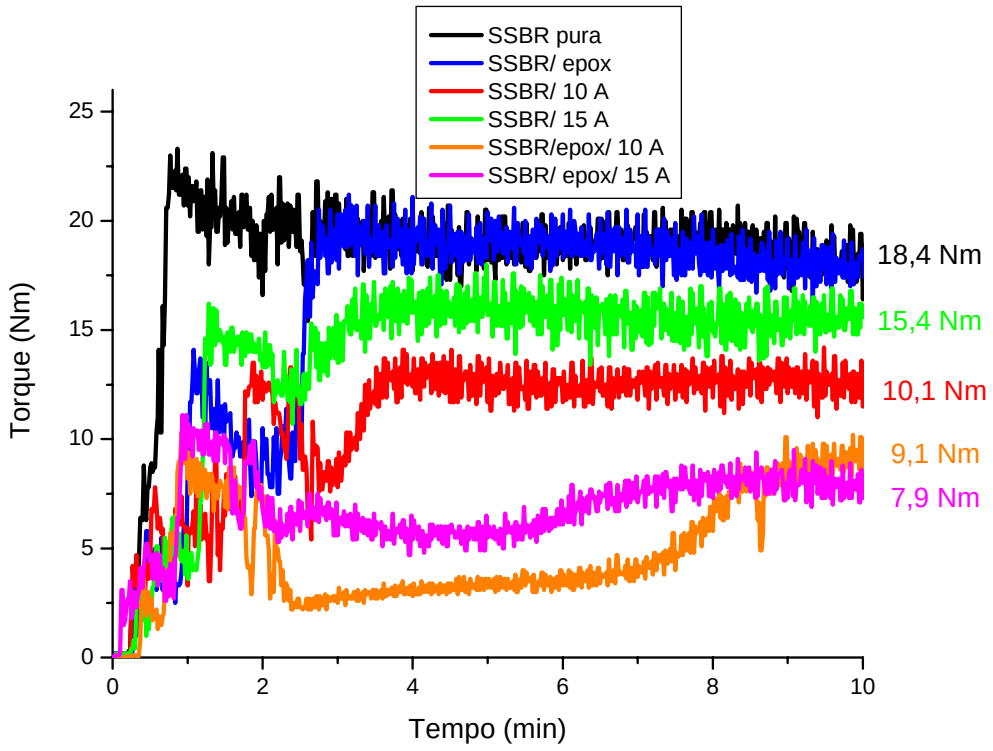


Figura 47 – Curvas de torque do nanocompósito de SSBR

Os maiores valores para as curvas de torque foram para a mostra pura e para a amostra com grupo epóxido sem argila. A argila decresce os valores de torque. O uso da borracha com grupos epóxidos, juntamente com as argilas, levaram a menores valores de torque.

4.6.3 Teste de Inchamento

Foi realizado o teste de inchamento em tolueno para verificar o grau de inchamento dos nanacompósitos de SSBR. Este ensaio foi realizado no laboratório K-206 desta Universidade. A Figura 48 apresenta os resultados destes ensaios.

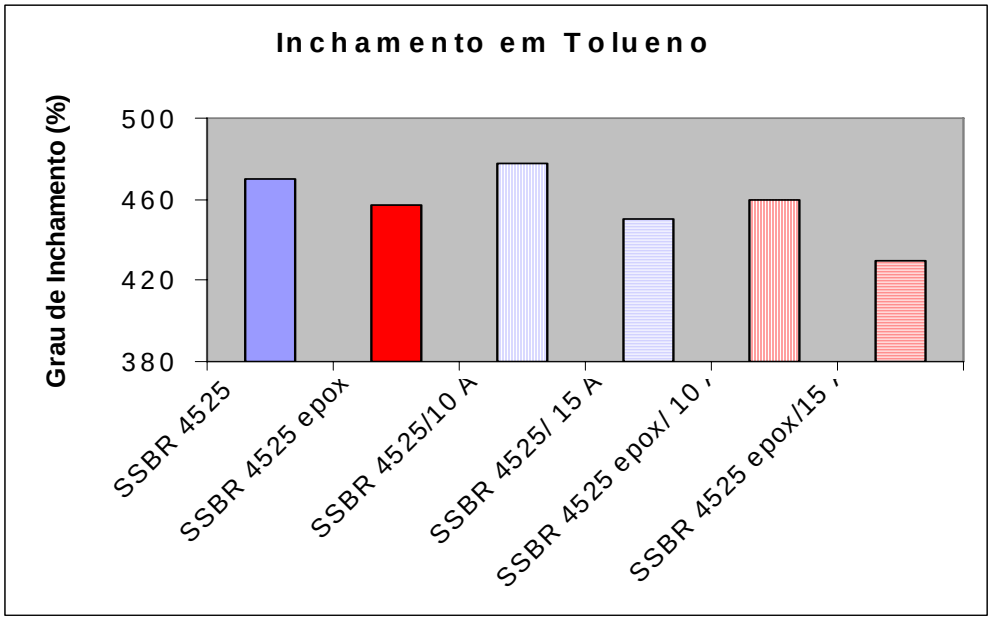


Figura 48 – Grau de inchamento dos nanocompósitos de SSBR

Através da figura é possível observar que a presença do grupo epóxido, na amostra sem argila, diminui o grau de inchamento. As misturas com a MMT 10 A possuem maior grau de inchamento do que as misturas com a MMT 15 A, logo estão menos reticuladas. O uso do compatibilizante com grupos epóxidos e a presença da argila diminuem o grau de inchamento.

4.6.4 Teste de DPC, Rasgo e Abrasão

A Tabela 18 apresenta os valores dos testes de DCP, abrasão e rasgo para os nanocompósitos de SSBR.

Tabela 18 - Resultados de DPC, rasgo e abrasão para os nanocompósitos de SSBR

Amostra SSBR/EPOX/MMT	DPC (%)	Rasgo (kgf/cm)	Ind. Abr. mm^3
SSBR1(100,0,0)	22,82	8,85	73,3
SSBR2 (95,5,0)	35,24	8,61	76,3
SSBR3 (97,0,3) 10 A	45,62	12,3	65,8
SSBR4 (97,0,3) 15 A	52,52	8,55	62,3
SSBR5 (95,5,3) 10 A	38,64	9,21	85,0
SSBR6 (95,5, 3) 15 A	34,74	9,81	73,7

Os grupos epóxidos aumentam os valores de DPC na amostra pura, e a argila aumenta mais ainda este valor. Porém quando os dois (argila + grupos epóxidos) estão juntos, estes valores tornam-se menores do que os valores dos nanocompósitos com argila sem compatibilizante.

Para o nanocompósito contendo 3% de argila 10 A ocorreu maior valor de resistência ao rasgo, e para as amostras com compatibilizantes também ocorreu um pequeno aumento nas propriedades.

As amostras com argila tiveram menor índice abrasivo e menor massa perdida, ou seja, no teste de abrasão as amostras sem argila perderam maior peso. Os nanocompósitos com compatibilizantes tiveram maiores valores de índice de abrasão, ou seja, foram menos resistentes a abrasão.

4.7 BLENDAS DE POLIPROPILENO COM NANOCOMPÓSITOS DE SBS

4.7.1 Propriedades Mecânicas e resistência ao impacto das blendas

A Tabela 19 apresenta os valores das propriedades mecânicas e do teste de impacto das blendas PP/SBS.

Tabela 19 – Propriedades mecânicas e resistência ao impacto das blendas PP/SBS

Amostra	Tensão (MPa)	Alongamento (%)	Módulo elástico (MPa)	Impacto (J/m)
PP puro	31 ± 1	18 ± 7	790 ± 85	6,2 ± 0,6
PP/5%SBS	29 ± 2	431 ± 44	865 ± 23	9,4 ± 0,7
PP/10%SBS	26 ± 2	74 ± 20	793 ± 40	15,4 ± 2,1
PP/5%nano SBS	27 ± 3	54 ± 1	845 ± 94	11,7 ± 0,4
PP/10%nano SBS	25 ± 1	15 ± 1	772 ± 64	15,7 ± 1,7
PP/5% nano SBS c/comp	28 ± 1	17 ± 4	737 ± 148	18,1 ± 1,9
PP/10% nano SBS c/ comp	26 ± 1	21 ± 5	753 ± 16	21,6 ± 1,2

Nanocompósito (%) – SBS/MMT (97,3); Nanocompósito com compatibilizante – SBS/EPOX/MMT (92,5,3)

Com a adição de SBS no polipropileno ocorreu diminuição da tensão máxima, o mesmo aconteceu quando foi adicionado o nanocompósito de SBS no PP, ou seja, com a adição de borracha e borracha com argila leva à diminuição da tensão máxima. A presença da SBS epoxidada também não teve influencia significativa na tensão máxima comparada com as blendas que continham nanocompósito de argila. O alongamento aumentou significativamente com a presença de 5% do nano SBS, comparado com o PP puro. O aumento da proporção de SBS e a adição do nanocompósito de SBS decresceram esse valor. A presença da SBS não teve um efeito significativo nos valores do módulo

A adição de SBS ao PP aumenta a sua propriedade de impacto e essa propriedade aumenta com a proporção de borracha adicionada. A adição do nanocompósito compatibilizado praticamente dobra os valores de impacto.

A Figura 49 apresenta as curvas de torque das blendas de PP/SBS. As curvas de torque final das blendas apresentaram torque igual de 8,34 Nm e a proporção da borracha ou o uso do seu nanocompósito praticamente não alteraram esse valor

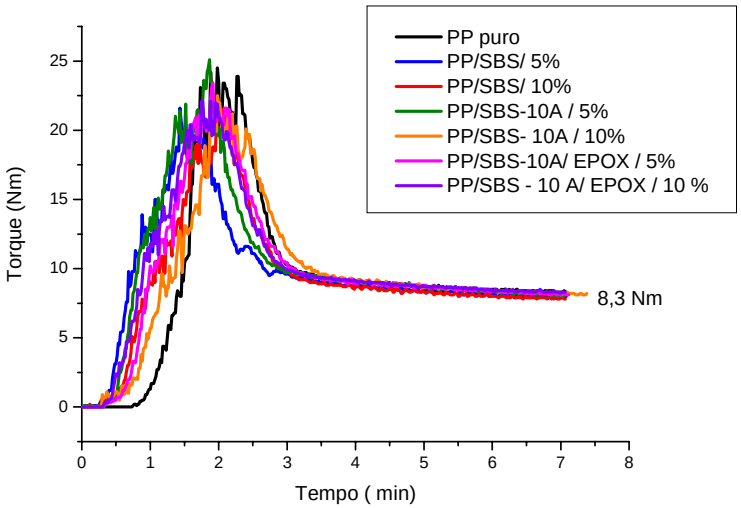


Figura 49 – Curvas de torque das blendas PP/ SBS

4.7.2 Análise Térmica por Calorimetria de Varredura Diferencial, (DSC)

A Tabela 20 apresenta os valores da análise térmica por calorimetria de varredura diferencial das blendas PP/nano de SBS

Tabela 20 – Tc, Tm e Xc das blendas de PP com SBS

amostra	Tc (º C)	Tm (º C)	Xc (%)
PP puro	115,5	163,9	50,1
PP/5%SBS (100,0)	115,0	163,3	41,3
PP/10%SBS (100,0)	115,6	162,5	44,1
PP/5%nano SBS (97,3)	114,7	164,5	44,3
PP/10%nano SBS (97,3)	114,8	164,3	46,4
PP/5% nano SBS c/comp (92,5,3)	114,9	163,3	45,7
PP/10% nano SBS c/ comp (92,5,3)	116,1	163,4	45,8

Nanocompósito – SBS/MMT (97,3); Nanocompósito com compatibilizante – SBS/EPOX/MMT (92,5,3)

Os valores de Tc e Tm praticamente não sofreram alterações nas blendas em relação ao PP puro, porém o grau de cristalinidade diminuiu com a adição de SBS (parte amorfa).

4.7.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 50 (a-f) apresenta as micrografias das blendas de PP com o nanocompósito de SBS – no aumento de 5000X

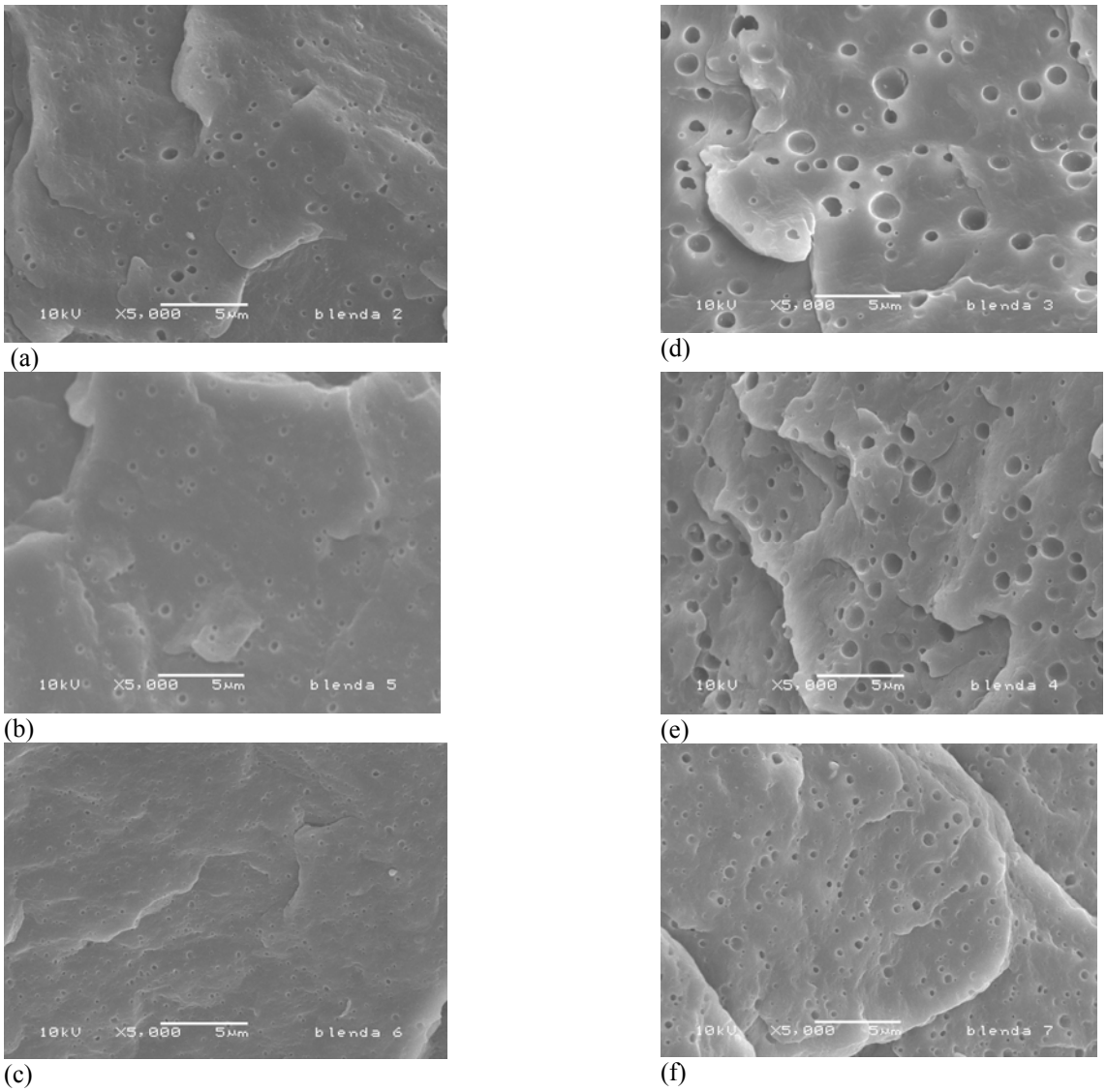


Figura 50 (a-f) - micrografias das blendas de PP com o nanocompósito de SBS – 5000X (a) 5% de SBS; (b) 5% nano de SBS; (c) 5% de nano de SBS com compatibilizante; (d) 10% de SBS; (e) 10% de nano de SBS; (f) 10% de nano de SBS com compatibilizante.

No aumento de 5000 vezes foi observado que a presença do agente de compatibilização levou a formação de domínios menores e com melhor distribuição comparados com as amostras sem compatibilizante. Com 10 % de SBS, a blenda sem argila apresenta maiores domínios e com o agente de compatibilização os domínios parecem ser em maior número.

A Figura 51 (a-f) apresenta as micrografias das blendas de PP com o nanocompósito de SBS com ampliação de 10.000 vezes. O aumento da quantidade de borracha adicionada na blenda aumenta o tamanho dos domínios formados. A presença da argila na SBS faz reduzir o tamanho dos seus domínios no PP e estes são reduzidos mais ainda, quando é utilizada a borracha epoxidada como compatibilizante na obtenção do nanocompósito.

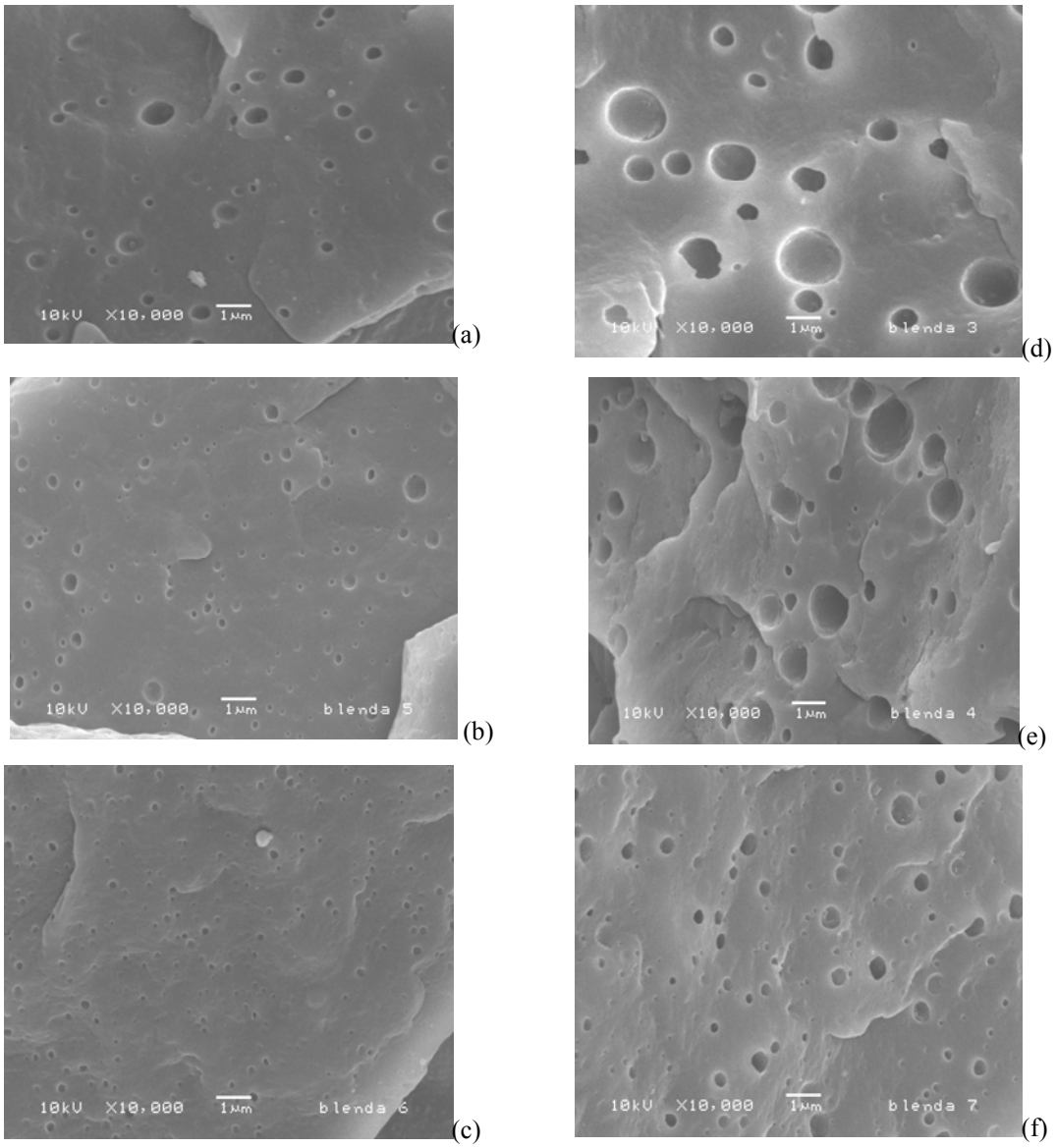


Figura 51 – Blendas de PP com SBS (10.000 X): (a) 5% de SBS; (b) 5% nano de SBS; (c) 5% de nano de SBS com compatibilizante; (d) 10% de SBS; (e) 10% de nano de SBS; (f) 10% de nano de SBS com compatibilizante.

Neste caso, como na literatura [70], o agente de compatibilização reduziu a tensão interfacial entre as fases, aumentando a interação, e reduzindo o tamanho dos domínios. Apresentando uma morfologia mais homogênea.

A Figura 52 (a-d) apresenta as micrografias das blendas de PP com o nanocompósito de SBS com ampliação de 20.000 vezes. Pode-se observar que o tamanho dos domínios de SBS aumentam com o teor de borracha, mas comparando as blendas com os nanocompósitos com e sem compatibilizante, as com compatibilizante possuem os domínios menores.

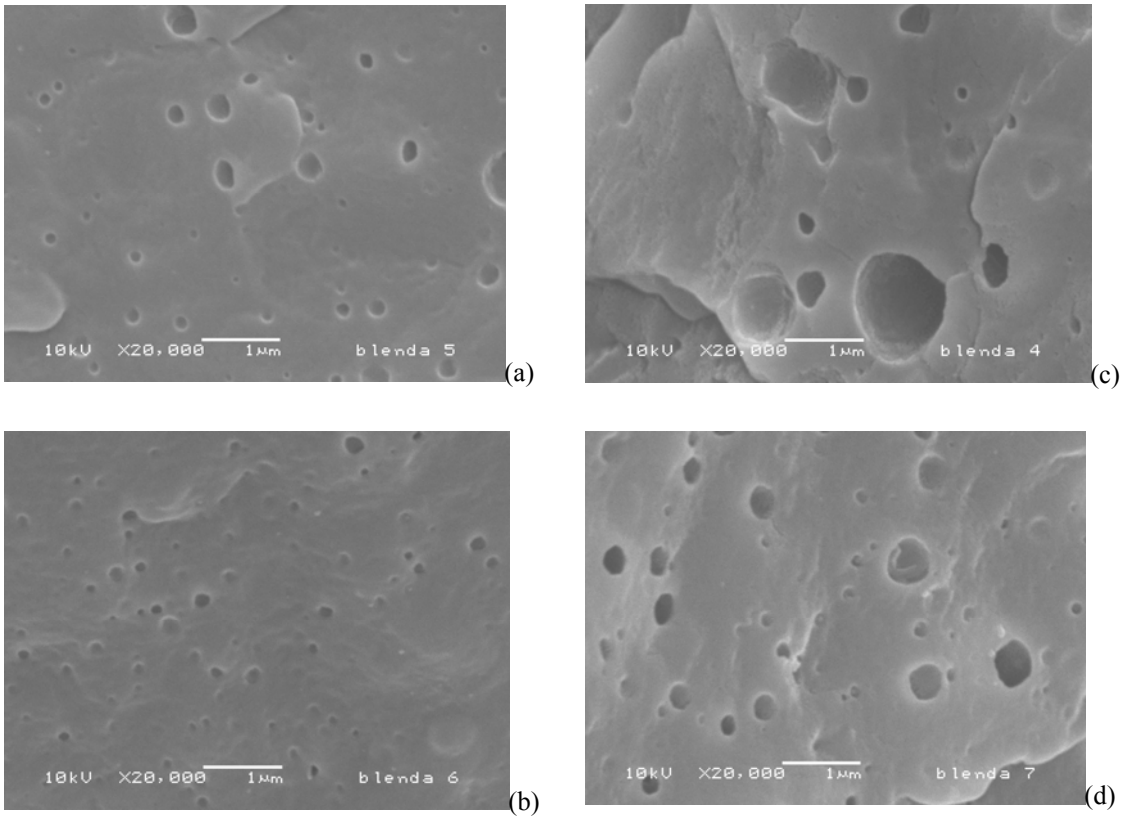


Figura 52 – Microscopia de Varredura das Blendas de PP com nanocompósito de SBS (20.000 X); (a) 5% de nano de SBS; (b) 5% de nano de SBS com compatibilizante; (c) 10% de nano de SBS; (d) 10% de nano com compatibilizante

5. CONCLUSÕES

- ✓ A presença da argila na SBS aumenta o módulo tangencial mantendo a deformação na elongação. O inchamento prévio da MMT em solvente, provavelmente, ajudou na dispersão da argila na SBS, principalmente quando se encontrava em solução. A diminuição do desvio padrão dos resultados de propriedades mecânicas são um bom indicativo para a homogeneidade do sistema.

- ✓ Através das análises de Raios-X das misturas verificou-se em todos os casos, que as estruturas foram intercaladas.

- ✓ Nos resultados de DMA foi verificado que a fase do polibutadieno, para ambas argilas, não foi muito afetada pela presença de argila. Na fase do poliestireno as borrachas epoxidadas tenderam a aumentar a Tg.

- ✓ Com relação às propriedades mecânicas, a compatibilização com a SBS epoxidada aumentou o módulo, tensão e o alongamento.

- ✓ Os nanocompósitos de SSBR também obtiveram ganho de propriedades mecânicas com a adição de argila e borrachas epoxidadas.

- ✓ A presença de MMT favoreceu nos resultados de resistência ao rasgo e abrasão e aumentou a dureza dos nanocompósitos.

- ✓ Na avaliação das variáveis de processamento, através de DMA, foi sugerido que o melhor sistema para obtenção dos nanocompósitos a partir do cemento foi utilizar uma agitação não vigorosa, rotor na câmara de mistura para elastômeros e maior temperatura na formação do tapete.

- ✓ A argila que obteve maior afinidade com a SBS foi a MMT 10 A.

5.1. PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS

- Aplicar o melhor método para obtenção do nanocompósito de SBS (cemento) e verificar suas propriedades mecânicas, rasgo, abrasão...

- Utilizar diferentes graus de epoxidação na formação do nanocompósito de SBS e SSBR

- Utilizar diferentes teores de argila na formação dos nanocompósitos de SBS e SSBR.

- Verificar o que está diferenciando os resultados do nanocompósito a partir da SBS granulada e do cemento de SBS.

- Preparar novas blendas com PP utilizando nanocompósitos de SBS, com compatibilizante, em diferentes proporções de TR;

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Nunes, D.S.S; Coutinho, F.M.B; Mello,I.L.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **2005** vol 15, nº 4, 296-305

2. Schneider, L.K; Desenvolvimento de elastômeros termoplásticos a partir de SBR epoxidada e polipropileno. Dissertação de mestrado, UFRGS, 2004

3. Lévi, M.Elastomeric Alloys: A realistic solution to some typical problems of the rubber industry? Kautsch Gummi Kunstst, v.43, n5, p.443-446, 1990

4. Payne, M.T; Rader, C.P. Thermoplastic elastomers: a rising star. In: Cheremisinoff,N.P.(Edt). *Elastomer Technology Handbook*. Boca Raton: CRC Press, p.557-595, 1993

5. Mano, E.B., & Mendes L.C. – *Introdução a Polímeros*. Edgard Blücher, RJ, 1999

6. 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

7. 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

8. 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

9. Natta, G.; Present significance of his scientific contribution, Aditrice Di Chimica, Milano, p.67-124, 1982

10. Brydson, J.A. *Rubbery Materials and their Compounds*. Elsevier science publishers ltd, London and New York, p.95, p.312, p.315, p321, 1988.

11. Maurano, C.H.F; – Funcionalização de elastômeros termoplásticos com anidrido maleico e sua utilização como modificador das propriedades de impacto do nylon-6 – Tese de doutorado, UFRGS,2003

12. Petzhold, C. L - Influência de ligações de Hidrogênio sobre as propriedades de elastômeros e ligas elastoméricas. Dissertação de mestrado, UFRGS,1989.

13. Nicolini, L.F;- Síntese de copolímeros triblocos via polimerização aniônica – Dissertação de mestrado, UFRGS, 1992

14.Holden,G.; Bishop, E. T.; Legge, N. R.; *Journal of Polymer Science*, **1969**, part c, nº 26, 9915. Manson, J.A.; Sperling L.H.; *Polymer blends and composites*, Plenum Press, N.Y., 1976

16. Holden, G.; Milkovich, R.; Belgian Patent 627,652; (Shell Internationale Reserarch Maatschappi j N.V.), 1963. Chem. Abst. 60, 14714 f, 1964

17. Noshay, A.; Mc Grath, J.E.; *Block Copolymers – Overview and Critical Survey*, Academic Press, N.Y., 1987

18. Eirich, F. Ed. Science and technology of rubber. Academic Press Inc., London, 1978.

19. Zelinski, R.; Childers,C.W.; *Rubber Chem. Technol*., 41, (1),161, 1968

20. Fetters, L.J.; *Journal of Polymer Science*, **1969** part c, nº 26, 1

21. Morton, M.; Mc Grath, J.E.; Juliano, P.C.; *Journal of Polymer Science*, **1969**, part c, nº 26, 99

22. Aggarwal, S.L; *Polymer*, **1976**, v.17, 938

23. Estes, G.M.; Coopper, S. L.; Tobolski, A.V.; *J. Macromol. Sci. Chem*. **1970**, C 4, 2, 313

24. Konrad, M.; Knoll,A.; Krausch G.; Magerle,R.; *Macromolecules*, **2000**, 33, 15, 5518

25. Catálogo Kraton Shell Química

26. Wang, C.; *Macromolecules*, **2001**, 34, 9006

27. Paul, D.R.; Okada,O.; Keskkula, H.; *Polymer*, **2001**, 42, 8715

28. Molau, G.E.; Wittbrodt, W.M.; *Macromolecules,* **1968,** 1, 3 , 260, Chem. Abst. 69, 27992 m,

29. Sadron, C.; Chim. Ind., genie Chim.; 96, 3, 507 ,1966. Chem. Abst. 66, 18954 m, 1967.

30. Beecher, J.F.; Marker, L.; Bradford, R. D.; Aggarwal, S. L.; *Polymer Preprints*, Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. 8, 2, 1532, 1967. Chem. Abst. 70, 107298 a , 1969

31. Uchida, T.; Soen, T.; Inoue, T.; Kawwai, H; *Journal of Polymer Science*, **1972**, Part A-2, v.10, 101

32. Lewis, P. R.; Price, C; Nature, v. 223, 494, 1969

33. Olabisi, O.; Robeson,L.M.; Shaw,M.T.; Polymer-Polymer Miscibility, Academic press, Ny, USA, 1979

34. Huy, T.A; Adhikari, R.; Michler, G.H; *Polymer*, **2003**, 44, 1347

35. Holden, G. *in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 5 416 John-Wiley & sons, new York, 2ª edição USA, 1985

36. Muggiati, A., *Plástico Moderno*, 296,16,1999

37. Mateo J.L.; Bosch P.; Serrano, J.; Calvo,M.; *European Polymer Journal*, **2000**, 36,1903

38. Mischenko N.; Reynders, K.; Mortensen, K.: Scherrenberg, R.; Fontaine, F.; Graulus, R.: Reynaers, H.; *Macromolecules*, **1994**, 27, 2345

39. Jpn Kokai Tokkyo Koho JP01 132 665 [89 132 665], 1989

40. Nakason,C; Wannavilai,P; Kaesaman ,A;. *Polymer Testing ,***2006***,*v. 25,p.34-41

41. Cheremisinoff, N.P. *Handbook of Polymer Science and Technology*, Marcel Dekker,inc, v.2, p.54, New York, 1989.

42. Mcshane, P.; Kenny, I.; Polypropylenes/SEBS Thermoplastic Elastomer – Nanocomposite Films, Antec, p.1740, 2006

43. www.petroflex.com.br

44. Setz ,S.; Stricker, F.;Kressler, J.; Duschek, T.: Mülhapt,R.; *J. Appl Pol. Sci*, **1996**, 59, 1117

45. Tasdemir,M.; Yildirm,H.; *J. Appl.Pol.Sci*., **2002**, 83, (14), 2967

46. Borggreve R.J.M; Gaymans,R.J.. *Polymer,* **1989**, 30,63

47. Zimmerman J. in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 11, 315-381 John-Wiley & sons, New York, 2ª edição,1985

48. Soares, B.g.: Leyva,M.E; Barra,G.M.O; Gorelova,M.M.; *J. Appl. Pol. Sci*, **2001**,80, (4) 626

49. Cruz-Estrada R.H.; Folkes,M.J.; *J. of Materials Science*, **2000**,35, (20) 5065

50. Paiva, L.B.; Morales, A.R.. *Polímeros Ciência e Tecnologia*, **2006**, v. 16, nº 2, p.136

51. Alexandre, M; Dubois, P.; *Materials Science and Engineering,* **2000,** v.28, p.1-63,

52. Sinha Ray S., .Okamoto M; *Progress in Polymer. Science*., **2003** 28 , 1539–1641,

53. Garcia, E.E.C..*Revista Pack,* **2003***,* v. 70, p.52 , junho

54. Jia, Q; Zheng, M; Chen, H; Shen, R; *Materials letter*, **2005**

55. González, I.; Eguiazábal, J.; Nazábal, J.; *Composites Science and Technology*, **2006** v.66, p.1833-1843

56. Varghese, S; Kocsis, K;. *Polymer*, **2003,** v.44, p.4921-4927

57. Preghenella, M.; Pegoretti, A.;Miglianesi, C.; *Polymer,* **2005** v.46, p. 12065-12072

58. Esteves, A. C. C.; Timmons, A. B.; Trindade, T; *Química Nova*, **2004,** v 27, nº5, p.798 – 806

59. Dennis, H. R; Hunter, D.L; Chang, D; Kim, S; White, J. W; Cho, J. W; Paul, D. R; *Polymer*, **2001**, v.42, p.9513-9522

60. Zhang,Z; Zhang,L.; Li,Y.; Xu, H.; *Journal of Applied Polymer Science*, **2006** v 99, p.2273-2278

61. Filho, A.C.; Gomes,A.S; Lucas,E.F; *Polímeros Ciência e Tecnologia*, **2005**, vol 15, nº 3, 212-217

62. Maiti, M; Bhowmick, A,K; *Polymer,* **2006,** v.47, p.6156-6166

63. Hussan, F.;Hossati,M.;Okamoto,M.;Gorga,R.E.; review article: *Polymer*-matrix nanocomposite, processing, manufacturing and applications

64. Liao, M; Zhu, J; Xu, H; Li, Y; Shan,W; *Journal of Applied Polymer Science*, **2004**,v. 92, p.3430-3434

65. Xu,H; Li,Y;Yu,D;. *Journal of Applied Polymer Science*, **2005**, v. 98, p.146-152

66. Souza, M. A.; Pessan, L. A;Júnior,A.R; *Polímeros : Ciência e Tecnologia*, **2006**,vol 16, nº 4, p.257-262

67. Ray,S.S; Pouliot,S; Bousmina,M; Utracki,L.A; *Polymer*, **2004**, 45, 8403-8413

68.Gopakumar, T.G; Lee, J.A; Kontopoulou,M; Parent, J.S;. *Polymer*, **2002**, 43, 5483-5491

69. Lei, S.G; Hoa,S.V; Ton-That,M.T; *Composites Science and Technology*, **2005**

70.Arroyo, M; López-Manchado, M.A; Valentin, J.L; Carretero, J;; *Composites Science and Tecnology*, **2006**

71. Bafna, A.; Beaucage, G; Mirabella, F; Mehta, S;. *Polymer*, **2003,** 44, 1103-11115

72. Valadares, L.F; Leite, C.A.P.; Galembeck, F; *Polymer*, **2006**, 47,672-678

73. Dong,W; Zhang,X; Liu,Y; Wang, Q; Gui, H;Gao,J; Song,Z; Lai,J; Huang, F; Qiao,J; *Polymer*, **2006**

74. Tian, M; Cheng,L; Liang, W; Zhang, L; *Journal of Applied Polymer Science*, **2006**, vol 101, 2725-2731

75.Choi, Y.S; Xu, M; Chung, I.J; *Polymer,* **2003**, 44, 6989-6994

76.Ha.Y; Kwon.Y; Breiner, T; Chan, E.P.; Tzianetopoulou, T; Cohen, R.E; Boyce, M.C; Thomas, E. L; *Macromolecules*, **2005**, 38, 5170 – 5179

77. Chen,Z; Gong,K; *Journal of Applied Polymer Science*, **2002**, v. 84, p.1499-1503

78. Canevarolo Jr.,S.V; *Ciência dos Polímeros* – um texto básico para tecnólogos e engenheiros. SP, editora: Artliber, 2002.

79. Passador,F.R; Pessan,L.A; Júnior,A.R; *Polímeros Ciência e Tecnologia*, **2006**, V XVI nº3

80. Hage,E.; Pessan,L.A; - Aperfeiçoamento em tecnologias de plásticos. Módulo 7: blendas poliméricas, ABPOL, SP, 2001

81. Paul, D. R.; Newman, S . – *polymers blends*, vol.1, Academic Press, New York , 1978

82. 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

83. Galli,P.;Haylock,J.; Denicola, A.;macromol.Symp., 100, 95-100, 1995

84. Markham, R..L.; advances in polymer Tecnology, 10, (3), 231-236,1990

85. Nakason, C; Saiwari,S; Kaesaman,A; *Polymer Testing*, **2006**, 25, 413-4123

86.Koning, C.; Van Duin, M.; Pagboulle, C.: Prog. Polym. Sci. **1998**, 23,707-757

87. Rocha, T. L. A.; Jacoby, M. M.; Schuster, R. H.; *Polímeros Ciência e Tecnologia*, **2006,** v. 16, nº 2, p.111- 115

88. Nakason,C; Wannavilai,P; Kaesaman ,A; *Journal of Applied Polymer Science*, **2006,** v. 101, p.3046-3052

89. Neto, C.P - Epoxidação de borrachas SBR: obtenção e avaliação de propriedades; Dissertação de mestrado,IQ, UFRGS, 1999

90. Coran, A.Y.; *Encyclopedia of polymer Science and Engineeering*, 2ª edition, 17, 1989

91. Fagundes, E.C.M.; "Estudo do Sistema N-ciclohexil-2-Benzotiazol-Sulfenamida (CBS)/ Enxofre na vulcanização da borracha natural. Dissertação de mestrado, PPGEEMM,UFRGS, 1999

92. Eirich,F.R; Science and tecnology of rubber – Academic Press Inc, 1978

93. Júnior, S.V.C; *Técnicas de Caracterização de Polímeros*.Ed: Artliber, SP, 2004

94. Sawyer L.C. and D.T. Grubb, *Polymer Microscopy*, Chapman & Hall, 1987.

95. Goldstein, J.I. et al. Scanning Electron Microscopy an X-Ray Microanalysis – A Textbook for Biologist, Materials Scientists and Geologists. Plenum Press, New York, 1994

96 Schneider, L.K; Desenvolvimento de elastômeros termoplásticos a partir de SBR epoxidada e polipropileno. Dissertação de mestrado, UFRGS, 2004

97. Callister Jr., W.D; *Propriedades Mecânicas dos Metais*. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 5ª edição. RJ, editora: LTC, cap 6,p.79-97, 2002

98. Canevarolo Jr.,S.V; *Ciência dos Polímeros* – um texto básico para tecnólogos e engenheiros. SP, editora: Artliber, 2002.

99. Smith, L.P. The Language of Rubber – An introduction to the specification and testing of elastomers. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1993

100. Chui,Q.S.H; Rosa, D.S; Franciscone, C.A; uma contribuição à qualidade de medição de índice de fluidez em polímeros. Enqualab, qualidade laboratorial, SP, 2005

101. ASTM D 395 (método B); NBR 10025

102. Cassu, S.N; Felisberti, M.I; *Química Nova,* **2005,** vol 28, nº 2, 255-263

103. Wetton, R.E. Em developments in polymer characterization; Dawkins, J.V., ed; Elsevier Applied Sci. Publishers; London, p.179, 1986

104. Wunderlich,B. Em Thermal characterization of polymer materials; Turi, E.A., ed; 2nd. Ed, Academic Press Inc.; New York, vol 1, p.305, 1997

105. Nielsen, L.W.; Mechanical properties of polymers and composites; Marcel Dekker, INC, New York, vol 1 e 2, 1974

106. Murayama, T. Em *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; Mark, H.F; Bikales, N.M;Overberger, C.G; Menges, G.; Kroschwits, J.I eds,; 2nd. Ed., John Wiley & Sons: new York, vol5, p.299,1988

107. ASTM D 624-91; ASTM D 3182-89; ASTM D 3767-96

108. Norma DIN 53516; ISO 4649

109. Mano, E.B; *Polímeros como Materiais de Engenharia.* p.16

110. Garcia, A; Spin, J.A; Santos, C.A; Ensaios dos Materiais

111. Perkins W.G.; *Pol Eng Sci*, **1999,** 39, (12),2445

112. Stevens, M.P; polymer chemistry – an introduction, Oxford University Press, 1990

113. Parks, C.R; Parker, D.K; Chapman, D.A and Cox, W.l; Rubber Chemistry and technology, 43, 572, 1970

114. Lucas, E.F; Soares, B.G;Monteiro, E; caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica. RJ, e-papers, 2001.

Livros Grátis

(http://www.livrosgratis.com.br)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração
Baixar livros de Agronomia
Baixar livros de Arquitetura
Baixar livros de Artes
Baixar livros de Astronomia
Baixar livros de Biologia Geral
Baixar livros de Ciência da Computação
Baixar livros de Ciência da Informação
Baixar livros de Ciência Política
Baixar livros de Ciências da Saúde
Baixar livros de Comunicação
Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE
Baixar livros de Defesa civil
Baixar livros de Direito
Baixar livros de Direitos humanos
Baixar livros de Economia
Baixar livros de Economia Doméstica
Baixar livros de Educação
Baixar livros de Educação - Trânsito
Baixar livros de Educação Física
Baixar livros de Engenharia Aeroespacial
Baixar livros de Farmácia
Baixar livros de Filosofia
Baixar livros de Física
Baixar livros de Geociências
Baixar livros de Geografia
Baixar livros de História
Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura
Baixar livros de Literatura de Cordel
Baixar livros de Literatura Infantil
Baixar livros de Matemática
Baixar livros de Medicina
Baixar livros de Medicina Veterinária
Baixar livros de Meio Ambiente
Baixar livros de Meteorologia
Baixar Monografias e TCC
Baixar livros Multidisciplinar
Baixar livros de Música
Baixar livros de Psicologia
Baixar livros de Química
Baixar livros de Saúde Coletiva
Baixar livros de Serviço Social
Baixar livros de Sociologia
Baixar livros de Teologia
Baixar livros de Trabalho
Baixar livros de Turismo