



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS
(P²CEM)

TIAGO NUNES LIMA

EFEITO DA SEQUÊNCIA DE MISTURA NO COMPORTAMENTO MECÂNICO,
TÉRMICO E REOLÓGICO DE BLENIDAS DE PP/SEBS E PP/SEBS-MA
MODIFICADAS COM ARGILA ORGANOFÍLICA

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL

Julho de 2021

**“Efeito da Sequência de Mistura no Comportamento Mecânico,
Térmico e Reológico de Blendas de PP/SEBS e PP/SEBS-MA
Modificadas com Argila Organofílica”**

Tiago Nunes Lima

Tese submetida ao corpo docente do PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS da Universidade Federal de Sergipe como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de DOUTOR em CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:



Prof. Dr. Marcelo Massayoshi Ueki



Profa. Dra. Edcleide Maria Araújo



Profa. Dra. Joyce Batista Azevedo



Prof. Dr. Euler Araújo dos Santos



Prof. Dr. Wilton Walter Batista

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL

Julho de 2021

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

Lima, Tiago Nunes

L732e Efeito da sequência de mistura no comportamento mecânico, térmico e reológico de blendas de PP/SEBS e PP/SEBS-MA modificadas com argila organofílica / Tiago Nunes Lima ; orientador Marcelo Massayoshi Ueki. - São Cristóvão, 2021.
146 f.: il.

Tese (doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal de Sergipe, 2021.

1. Ciência dos materiais. 2. Nanocompósitos (Materiais). 3. Polipropileno. 4. Polímeros. 5. Argila. I. Ueki, Marcelo Massayoshi orient. II. Título.

CDU 66.017

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a minha família que forneceu toda a estrutura para seguir firme nesse rumo que decidi para minha vida. A todo apoio da minha linda companheira, Carla Mayra, que está comigo em todos momentos, sejam ruins ou bons, e que compartilha comigo todos planejamentos de vida ♥. Agradeço também a todos meus amigos, principalmente a meu brother Ikaro Arthur, onde posso contar em qualquer momento.

Ao grupo de polímeros do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais (DCEM) da UFS. Em especial a Thatiana Macedo, por toda troca de experiências, pelas dicas durante todo o meu doutorado que, com certeza, contribuiu muito para a finalização.

Agradeço imensamente ao meu orientador, Dr. Marcelo Massayoshi Ueki, que me aceitou para orientação, me orientou muito bem e me ajudou na realização de quase toda etapa experimental. No momento que mais precisei me emprestou seu notebook por alguns meses quando fui furtado na UFS e, assim, permitiu que eu continuasse desenvolvendo meu trabalho de doutorado. Além de tudo isso, me indicou para trabalhar no Senai Cimatec, mudando minha vida, mesmo que isso prejudicasse o desenvolvimento dos experimentos da minha tese.

À Braskem pelo fornecimento do polipropileno, a KRATON pelo fornecimento do elastômero (SEBS) e ao prof. Edson Noriyuki Ito da UFRN pela doação das argilas.

Ao Senai Cimatec por permitir a realização de alguns ensaios em seus laboratórios (MEV e Ensaio de Impacto).

E a todos as outras pessoas que fazem parte do meu dia a dia, mas que não foram citadas.

RESUMO

Efeito da Sequência de Mistura no Comportamento Mecânico, Térmico e Reológico de Blendas de PP/SEBS e PP/SEBS-MA Modificadas com Argila Organofílica

Tiago Nunes Lima

Julho de 2021

Orientador: Marcelo Massayoshi Ueki

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Na busca por melhorias na tenacidade do polipropileno (PP) sem perdas de rigidez e resistência mecânica, a adição de elastômeros (SEBS) em conjunto com pequenas quantidades de argila vem ganhando destaque. Devido à incompatibilidade entre esses componentes, pesquisadores vem indicando a adição de grupos funcionais, como o anidrido maleico (MA) e a organofilização de argilas para melhorar a interação com polímeros. Além disso, outra abordagem que vem sendo destacada é a manipulação da morfologia através de mudanças na sequência de adição dos componentes com efeito em diversas propriedades da mistura. Porém, estudos que avaliem o efeito de diferentes sequências de misturas em blendas de PP, SEBS puro e enxertado com MA e argila montmorilonita organofilizada (OMMT) ainda são incipientes. Este trabalho tem como objetivo avaliar o efeito da sequência de mistura nas propriedades mecânicas, térmicas e reológicas de nanocompósitos PP-20%SEBS (puro e enxertado com anidrido maleico) com 5% de OMMT. Por meio de ensaios de tração e impacto Izod foi identificado que a condição que apresentou o melhor conjunto de propriedades mecânicas foi a mistura onde a argila foi primeiro adicionada ao SEBS, e este concentrado foi em seguida misturado com o PP. Isso devido ao menor tamanho da fase dispersa, maior cristalinidade e maior dispersão da argila na morfologia desse nanocompósito. As menores propriedades mecânicas foram encontradas no nanocompósito em que o PP, SEBS-g-MA e OMMT foram misturados ao mesmo tempo na extrusora, o que foi logo associado com a morfologia mais grosseira da fase dispersa, menor cristalinidade e pela baixa dispersão da argila na mistura. Os nanocompósitos sem anidrido maleico apresentaram morfologia predominantemente interlacada, o que favoreceu a cristalização destes materiais, resultando em maiores propriedades mecânicas. Enquanto os nanocompósitos com anidrido maleico no SEBS apresentaram morfologia predominantemente exfoliada e menores valores de cristalização, o que resultou em menores propriedades mecânicas.

Palavras-chave: Nanocompósitos poliméricos, Polipropileno, Copolímero de estireno-etileno/butileno-estireno, Argila organofílica, Agente de acoplamento, Sequência de mistura.

ABSTRACT

Effect of mixing sequence on the mechanical, thermal and rheological behavior of PP/SEBS and PP/SEBS-MA modified with organophilic clay

Tiago Nunes Lima

July 2021

Advisoris: Marcelo Massayoshi Ueki

Department of Materials Science and Engineering

The improvements in the toughness of polypropylene (PP) without loss of rigidity and mechanical resistance, the addition of elastomers (SEBS) in conjunction with small amounts of clay is gaining prominence. Due to the incompatibility between these components, researchers have been indicating the addition of coupling agents, such as maleic anhydride (AM), in the polymeric matrix or in the dispersed phase and the organophilization of clays to improve its interaction with the polymers. In addition, another approach that has been highlighted in polymeric nanocomposites is the manipulation of the morphology through changes in the sequence of addition of components with effect on several properties of the mixture. However, studies that evaluate the effect of different mixing sequences in nanocomposites of PP, SEBS pure and grafted with AM and organophilized montmorillonite clay (OMMT) are still incipient. This work aims to evaluate the effect of different mixing sequences on the mechanical, thermal and rheological properties of the PP-20%SEBS nanocomposites (pure and grafted with maleic anhydride)-5%OMMT. Through tensile and Izod impact tests, it was identified that the condition that presented the best set of mechanical properties was the mixture where clay was first added to SEBS, and this concentrate was then mixed with PP. This is due to the smaller dispersed phase size, higher crystallinity and higher clay dispersion in the morphology of this nanocomposite. The lowest mechanical properties were found in the nanocomposite in which PP, SEBS-g-MA and OMMT were mixed at the same time in the extruder, which was soon associated with coarser dispersed phase morphology, lower crystallinity and low clay dispersion in the mixture. Nanocomposites without maleic anhydride showed predominantly interlaced morphology, which favored the crystallization of these materials, resulting in higher mechanical properties. While the nanocomposites with maleic anhydride in SEBS showed predominantly exfoliated morphology and lower crystallization values, which resulted in lower mechanical properties.

Keywords: Polymeric nanocomposites, Polypropylene, Styrene-ethylene/butylene-styrene copolymer, Organophilic clay, Coupling agent, Mixing sequence.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	18
2.	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	20
2.1.	Polipropileno.....	20
2.2.	Elastômeros termoplásticos.....	24
2.3.	Copolímero de estireno-(etileno-butileno)-estireno (SEBS)	26
2.4.	Argilominerais.....	26
2.5.	Blendas poliméricas	29
2.5.1.	Miscibilidade e morfologia de blendas poliméricas	29
2.5.2.	A compatibilização em blendas poliméricas	31
2.6.	Nanocompósitos poliméricos de argilominerais	31
2.7.	Reologia de sistemas poliméricos no estado fundido	33
2.7.1.	Propriedades reológicas em regime dinâmico oscilatório	35
2.7.1.1.	Ensaio dinâmico oscilatório em cisalhamento.....	36
3.	REVISÃO DE LITERATURA	37
3.1.	Comportamento reológico de copolímeros em bloco	37
3.2.	Reologia de blendas poliméricas em regime dinâmico oscilatório	42
3.3.	Reologia de misturas de polímeros e nanocargas	45
3.4.	Blendas de PP-SEBS	55
3.5.	Nanocompósitos poliméricos.....	57
3.5.1.	Revisão sistêmica	57
3.5.2.	Efeito da adição de nanocarga nas propriedades de blendas poliméricas.....	59
3.5.3.	Nanocompósitos de PP-SEBS-Argila	62
3.5.3.1.	Interação polímero/argila no sistema PP-SEBS-argila	71
3.5.3.2.	Efeito da adição de SEBS e argila nas propriedades térmicas do PP.....	75
3.5.4.	Efeito da sequência de mistura em nanocompósitos de blendas imiscíveis	77
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	80
4.1.	Materiais.....	80
4.2.	Métodos.....	80
4.2.1.	Preparação das formulações por mistura no estado fundido em extrusão monorrroca.....	82
4.2.2.	Caraterização mecânica.....	83
4.2.2.1.	Determinação das propriedades mecânicas em tração uniaxial	83
4.2.2.2.	Determinação da resistência ao impacto Izod	84
4.2.3.	Caracterização estrutural e morfológica	84

4.2.3.1.	Determinação da morfologia de fase da superfície de fratura por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	84
4.2.3.2.	Avaliação da dispersão da nanocarga por difratometria de raios X. 85	
4.2.4.	Caracterização térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC)	85
4.2.5.	Caracterização reológica em regime dinâmico oscilatório cisalhante	86
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	87
5.1.	Propriedades mecânicas	87
5.1.1.	Análise estatística dos dados	87
5.1.2.	Efeito da adição de SEBS e argila nas propriedades mecânicas do PP	91
5.1.3.	Efeito da sequência de mistura nas propriedades mecânicas	92
5.1.4.	Efeito do anidrido maleico presente no SEBS nas propriedades mecânicas ...	95
5.2.	Caracterização morfológica por MEV	95
5.3.	Caracterização estrutural por DRX	101
5.4.	Caracterização térmica por DSC	104
5.5.	Reologia.....	107
5.5.1.	Caracterização reológica do SEBS.....	107
5.5.2.	Caracterização reológica das misturas	109
6.	CONCLUSÕES	117
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	119
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	120
	APÊNDICE A – SÍNTESE DO POLIPROPILENO	132
	APÊNDICE B – MECANISMOS DE TENACIFICAÇÃO DE POLÍMEROS.....	133
	APÊNDICE C - TENACIFICAÇÃO DO POLIPROPILENO	136
	APÊNDICE D - RELAÇÕES ESTRUTURAS-PROPRIEDADES DOS ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS.....	139
	APÊNDICE E – RESULTADOS DOS TESTES DE TUKEY	141
	ANEXO A - FICHA TÉCNICA DO SEBS G1657 V	144
	ANEXO B - FICHA TÉCNICA DO SEBS FG 1924 G	145
	ANEXO C - FICHA TÉCNICA DA ARGILA CLOISITE® 20A	146

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. (a) Configurações cabeça-cauda; cabeça-cabeça, cauda-cauda e mista; (b) e arranjos isotático, sindiotático e atático. R é o radical.	22
Figura 2. Esquema representativo da estrutura de um termoplástico elastômero [29].	24
Figura 3. Estrutura química do copolímero SEBS.	26
Figura 4. Possíveis morfologias formadas por um copolímero dibloco, onde o monômero A está representado pela fase em cor branca e o monômero B pela cor preta [31] (adaptado).	26
Figura 5. Classificação das argilas minerais [32], [33] (adaptado).	27
Figura 6. Estrutura geral típica para argilominerais do tipo montmorilonita [34] (adaptado).	27
Figura 7. Estrutura dos diferentes tipos de Cloisites [32] (adaptado).	28
Figura 8. Ilustração das diferentes morfologias de blendas poliméricas imiscíveis: (a) em forma de gotas, (b) fibrilas alongadas e (c) estrutura co-contínua [39].	29
Figura 9. Número de capilar crítico para quebra das gotas em fluxo do cisalhamento simples. Os esboços abaixo da linha indicam as formas de gotas estáveis; os esboços acima da linha mostram os modos de separação das gotas [40] (adaptado).	30
Figura 10. Representação do modelo de (a) Kelvin-voigt e (b) Maxwell através do sistema mola-pistão e do gráfico tensão e deformação por tempo [51] (adaptado).	34
Figura 11. Geometria e perfil de tempo de um experimento de cisalhamento simples com a tensão variando senoidalmente [51] (adaptado).	35
Figura 12. Gráfico do $\log G'$ e G'' em função do $\log \dot{\gamma}_0$, mostrando a formação de duas diferentes regiões (SAOS e LAOS) e suas respectivas formas de onda de tensão com o tempo [55] (adaptado).	36
Figura 13. Curvas de $\log G'$ x temperatura para o copolímero SEBS e seus nanocompósitos. Através dos gráficos foi possível identificar que 209, 206, 204 e 201°C são as T_{OOT} e 241, 237, 234 e 230°C são as T_{ODT} para o SEBS, S98M2, S95M5 e S90M10, respectivamente [59].	38
Figura 14. Comportamento reológico de um copolímero em bloco com diferentes morfologias [60].	39
Figura 15. Transições morfológicas reveladas no trabalho de T. Zhou <i>et al.</i> (a) a OOT, cerca de 152°C. A transição rápida de cilindros de PS relativamente perfeitos para esferas. Enquanto que o PS em forma de “vermes” ainda mantém a forma durante a transição; (b) a LDT, cerca de 170°C. A fase PS em forma de “vermes” ainda retém sua	

forma durante a transição; (c) a ODT, cerca de 202°C. A fase PS em forma de “vermes” envolve diretamente na ODT [57].	40
Figura 16. (a) Curvas de G' do SEBS 1657 e seu nanocompósito preparado por solução em função do tempo a 150°C durante cisalhamento oscilatório a 0,03 rad/s em 1% de amplitude de deformação [5]. (b) Curvas de G' e G'' usando 0,03 rad/s de frequência angular e 1,5% de amplitude de deformação no SEBS 1657 tratada termicamente. A amostra foi inicialmente desordenada a 220°C e depois rapidamente resfriada a 120°C onde foi recozida por 24 h antes de ser aquecida a 150°C [61].	41
Figura 17. Curvas de G' em função da frequência a 150°C antes (de 120 e 220°C) e depois do tempo do período de incubação mostrado na Figura 4(b) [58].	42
Figura 18. Módulos viscoelásticos (G' e G'') versus frequência para uma blenda polimérica de dois polímeros [63].	43
Figura 19. (a) Gráfico dos módulos complexos (G^*) versus frequência (ω) e (b) viscosidade complexa (η^*) versus frequência (ω) para o PP, PS e a blenda PP/PS (80/20) em função da frequência de 0,1 a 100 rad/s a uma amplitude de deformação de 0,05 e temperatura de 200°C [64].	43
Figura 20. Viscosidade complexa (a) e módulo de armazenamento G' e módulo de perda G'' (b) da blenda PP/SEBS misturada ultrassonicamente com diferentes valores de potências [1].	44
Figura 21. Módulo de armazenamento das blendas com diferentes teores de (a) PP/SEBS e (b) PP/EPDM a 190 °C. S0.4/1.4 (14.3%PP / 35.7%SEBS / 50%óleo), S0.8/1.4 (25%PP / 31.3%SEBS / 43.7%óleo), S1.2/1.4 (33.3%PP / 27.8%SEBS / 38.9%óleo), E0.4/1.4 (14.3%PP / 35.7%EPDM / 50%óleo), E0.8/1.4 (25%PP / 31.3%EPDM / 43.7%óleo) e E1.2/1.4 (33.3%PP / 27.8%EPDM / 38.9%óleo) [67].	45
Figura 22. A representação esquemática da resposta reológica especulada ao aumento do número de partículas por unidade de volume [69] (adaptado).	46
Figura 23. Módulo de armazenamento vs. frequência para (a) compósitos de PEO-argila [72] (b) e nanotubos de PMMA-carbono [73] em diferentes teores de nanopartículas.	47
Figura 24. Diagramas esquemáticos para representar a morfologia dos nanocompósitos (a) BEM (60%PBT-40%PE-8%Argila (% em peso)), (b) EBM-2 (40%PBT-60%PE-2%Argila (% em peso)) e (c) EBM (40%PBT-60%PE-8%Argila (% em peso)). (d) Gráfico de $G' \times \omega$ para as diferentes misturas. BE (60%PBT-40%PE (% em peso)) e EB (40%PBT-60%PE (% em peso)) [74].	48
Figura 25. Módulo de armazenamento versus frequência do (a) PA e PE e suas blendas e (b, c, d) blendas de N75/E25 (75PA/25PE), N50/E50 (50PA/50PE) e N25/E75 (25PA/75PE) (respectivamente) contendo 0,75% em peso de CNT produzido em	

diferentes procedimentos de mistura em comparação com a mistura pura na mesma composição de PA/PE [62].	49
Figura 26. Gráficos de (a) $\log G' \times \log \omega$ e (b) $\log G'' \times \log \omega$ a 280 °C para (○) PC puro, (△) PC-2,3%Cloisite 30B e (□) PC-4,3%Cloisite 30B [75].	50
Figura 27. Gráfico do módulo de armazenamento (G') em função da frequência (ω) para o PP, PA, PP/PA, PP/PPgMA/PA, PP/PPgMA/PA/NSE e PP/PPgMA/PA/NSH [77]. ..	51
Figura 28. Comparação dos módulos complexos das blendas para diferentes protocolos em tempos fixos de mistura, através de testes de varredura de frequência com amplitude de deformação fixa de 0,05 e temperatura de 200 °C. As curvas foram deslocadas no eixo G^* para melhorar a visualização [64].	52
Figura 29. Imagens de MET dos nanocompósitos P3 misturados por (a) 1 min, (b) 3 min e (c, d) 8 min. O comprimento da barra de escala é de 0,2 μm para (a-c) e 1 μm para (d) [64].	52
Figura 30. (a) Curvas da viscosidade complexa e (b) do módulo de armazenamento em função da frequência para a blenda ternária (TB) e seus nanocompósitos [20].	53
Figura 31. Curvas de $G' \times \omega$ para blendas de (a) PE/PA (80/20) e (b) PE/PA (20/80) com diferentes quantidades de argila: ■ 0%, □ 1%, ● 2%, ○ 4%, ▲ 5% e △ 6% [71].	54
Figura 32. Relação entre a fração volumétrica de SEBS e a resistência ao impacto Izod para blendas de PP/SEBS [79].	55
Figura 33. Tendência de crescimento do número de publicações ao longo do tempo para o tema nanocompósitos poliméricos (dados tirados no dia 24/06/2020 no site da <i>Science Direct</i>).	57
Figura 34. Gráficos do número de publicações utilizando diferentes conjuntos de palavras chaves. Comparação do número de publicação dos últimos 5 anos (2016-2020) com o total de publicações encontradas para cada conjuntos de palavras de busca (dados tirados no dia 24/06/2020 no site da <i>Science Direct</i>).	58
Figura 35. Rede semântica plotada no <i>software</i> VOSviewer através da busca da palavra “polymer nanocomposites” na plataforma <i>Science Direct</i> . Destaque para a co-ocorrência da palavra polipropileno nesta rede semântica (dados tirados no dia 25/06/2020 no site da <i>Science Direct</i>).	59
Figura 36. Propriedades mecânicas das misturas de PP/SEBS/xGnP [101].	64
Figura 37. Imagens de MEV do (a) PP puro, (b) blenda de PP/5%SEBS-g-MA e (c) blenda de PP/15%SEBS-g-MA após testes de impacto [118].	71
Figura 38. (a) Possíveis tipos de interação polímero/argila [32] (adaptado) e (b) possíveis interações entre o polipropileno e SEBS com plaquetas de silicatos [4] (adaptado).	71

Figura 39. Gráficos de DRX de diferentes materiais do sistema PP-SEBS-OMMT (a) em todo o espectro de picos e (b) na região do pico basal (001) [7] (adaptado).	72
Figura 40. Gráficos de DRX da argila C20A e dos nanocompósitos de PP-SEBS-OMMT com diferentes grupos funcionais e teores [6].	74
Figura 41. Efeito da adição de argila MMT e SEBS-g-MA na cristalinidade do PP [14].	76
Figura 42. Efeito da cristalinidade de blendas de PP-SEBS-g-MA no (a) módulo em tração, (b) tensão na ruptura, (c) alongamento na ruptura e (d) resistência ao impacto [17].	77
Figura 43. Desenho esquemático da evolução da morfologia induzida pela migração e localização seletiva das plaquetas de OMMT no nanocompósito preparado por mistura do PET/OMMT na blenda PET/PA6: (70/30%) e (b) (30/70%) [18] (adaptado).	78
Figura 44. Composição química da argila OMMT Cloisite® 20A e sua morfologia.	80
Figura 45. Fluxograma das atividades experimentais realizadas neste estudo.	81
Figura 46. Sequência dos processos para a fabricação dos corpos de prova de todos os nanocompósitos (PSA, PSMA, (PA)-S, (PA)-SM, (SA)-P e (SMA)-P).	83
Figura 47. Imagem esquemática mostrando a região onde foram realizadas todas análises de MEV dos corpos de prova.	85
Figura 48. Gráfico tensão x deformação resultante do ensaio de tração para amostra de (SA)-P.	87
Figura 49. Gráfico de barras do módulo de elasticidade para cada material.	88
Figura 50. Gráfico de barras da resistência ao escoamento para cada material.	89
Figura 51. Gráfico de barras da deformação na ruptura para cada material.	90
Figura 52. Gráfico de barras da tensão na ruptura para cada material.	90
Figura 53. Gráfico de barras da resistência ao impacto Izod para cada material.	91
Figura 54. Gráfico módulo de elasticidade e resistência ao impacto Izod para os materiais estudados.	93
Figura 55. Gráfico deformação na ruptura e tensão de escoamento para os materiais estudados.	93
Figura 56. Gráfico radar dos nanocompósitos em diferentes condições em função de suas propriedades mecânicas.	94
Figura 57. Imagens de MEV da superfície de fratura em nitrogênio líquido da blenda PP-SEBS.	95
Figura 58. Imagens de MEV da superfície de fratura em nitrogênio líquido do nanocompósito PSMA.	96

Figura 59. Imagens em grande aumento de MEV da superfície de fratura em nitrogênio líquido do nanocompósito PSA.....	96
Figura 60. Imagens de MEV da superfície de fratura em nitrogênio líquido do nanocompósito (PA)-S.....	97
Figura 61. Imagens de MEV da superfície de fratura dos nanocompósitos (PA)-S; (PA)-SM; (SA)-P; (SMA)-P; PSA e PSMA atacada em xileno por 24 h.....	99
Figura 62. Em (a) e (c) é apresentado as imagens de MEV do PP-SEBS e (PA)-SM atacado com o reagente xileno, respectivamente. Enquanto as imagens (b) e (d) mostram a representação esquemática de suas fases elastoméricas, respectivamente.	100
Figura 63. Imagens de MEV da superfície de fratura do nanocompósito PSA atacada em xileno por 24 h.	101
Figura 64. Imagens de MEV da superfície de fratura do nanocompósito PSMA atacada em xileno por 24 h. Em (a) é mostrado imagem com ampliação de 100x, onde na região da direita fica a superfície do corpo de prova e em (b) é mostrado a morfologia orientada da região.....	101
Figura 65. Difrátogramas de DRX da argila OMMT e dos nanocompósitos de PP-SEBS-OMMT.	102
Figura 66. Possíveis interações entre o (a) PP, SEBS e a OMMT na estrutura intercalada; entre o PP, SEBS-g-MA e a OMMT na estrutura esfoliada e (b) entre o SEBS-g-MA e a OMMT nos nanocompósitos PP-SEBS-g-MA-OMMT.....	104
Figura 67. Curvas DSC no primeiro aquecimento de todos os materiais produzidos.	106
Figura 68. Gráficos de (a) $\log G' \times \log \omega$ e (b) $\log G'' \times \log \omega$ em função de diferentes temperaturas (150-250°C) para o SEBS.....	107
Figura 69. Gráficos de (a) $\log G'' \times \log G'$ e (b) $\log \omega \times \log \eta^* $ em função da temperatura (150-250°C) para o SEBS.....	108
Figura 70. Módulo de armazenamento em função da temperatura para o copolímero SEBS G1657 utilizando diferentes valores de frequência.	109
Figura 71. Curvas de $\log \eta^* \times \log \omega$ comparando (a) os polímeros puros e (b) a blenda com os seus polímeros puros.	110
Figura 72. Curvas de $\log \eta^* \times \log \omega$ comparando (a) os dois SEBS puros com os seus respectivos concentrados com argila e (b) esses mesmos concentrados comparados com os seus respectivos nanocompósitos.	111
Figura 73. Curvas de (a) $\log G' \times \log \omega$ e (b) $\log G'' \times \log \omega$ comparando (a) a blenda com os seus polímeros puros.	112

Figura 74. Curvas de $\log G' \times \log \omega$ comparando (a) os dois SEBS puros com os seus respectivos concentrados com argila e (b) esses concentrados de SEBS comparados com os nanocompósitos que utilizaram esses concentrados como precursores.....	113
Figura 75. Gráficos log de (a) G' e (b) G'' com foco em baixos valores de frequência para todos nanocompósitos estudados.....	113
Figura 76. Gráficos log de G' e G'' em função da frequência para todos nanocompósitos estudados.....	114
Figura 77. Gráficos log de G' em função da frequência para o PP, a blenda e todos nanocompósitos estudados.....	115
Figura 78. Diagramas de interações de tensões entre partículas adjacentes [135]...	137
Figura 79. Teste de hipóteses de Tukey realizado através da análise ANOVA com 0,05 de significância para as médias do módulo de elasticidade.....	141
Figura 80. Teste de hipóteses de Tukey realizado através da análise ANOVA com 0,05 de significância para as médias da tensão de escoamento.....	141
Figura 81. Teste de hipóteses de Tukey realizado através da análise ANOVA com 0,05 de significância para as médias da deformação na ruptura.....	142
Figura 82. Teste de hipóteses de Tukey realizado através da análise ANOVA com 0,05 de significância para as médias da tensão na ruptura.....	142
Figura 83. Teste de hipóteses de Tukey realizado através da análise ANOVA com 0,05 de significância para as médias da resistência ao impacto Izod.....	143

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Visão geral das propriedades de várias classes dos PP mais relevantes [25].	21
Tabela 2. Parâmetros cristalográficos das diferentes fases do PP sindiotático [26]. ...	23
Tabela 3. Temperatura de transição vítrea (T _g) e temperaturas de fusão cristalina (T _m) dos principais TPEs [29].	25
Tabela 4. Efeito de alguns componentes na propriedade final de elastômeros termoplásticos estirênicos [30].	25
Tabela 5. Resultados de propriedades mecânicas encontrados na literatura para o sistema PP-SEBS-cargas.	63
Tabela 6. Resultados de propriedades mecânicas encontrados na literatura para o sistema PP-SEBS-argila.	66
Tabela 7. Propriedades típicas do PP grade H 604 homopolímero da Braskem [24]. .	80
Tabela 8. Nomenclatura utilizada para todos materiais deste estudo.	82
Tabela 9. Resultados obtidos (média e desvio padrão) dos ensaios de tração e impacto Izod do PP, da blenda e de todos os nanocompósitos.	87
Tabela 10. Resultados obtidos dos ensaios de DSC de todas as amostras.	106
Tabela 11. Valores de frequências onde ocorreram a formação dos “ombros” nas curva G' x ω para as misturas e do cruzamento da curva G' com a curva G” em cada mistura.	116
Tabela 12. Massa molecular entre os emaranhamentos (M _e) de alguns polímeros em bloco [30].	140

LISTA DE SÍMBOLOS

ABS = Acrilonitrila-butadieno-estireno

BDT = Transição frágil-dúctil

C15A = Cloisite 15A

C20A = Cloisite 20A

C30A = Cloisite 30A

CB = Negro de fumo

CNCs = Nanocristais de celulose

CNFs = Nanofibras de carbono

CNTs = Nanotubos de carbono com paredes múltiplas

DRX = Difração de raios X

DSC = Calorimetria exploratória diferencial

EMA = Copolímero poli(etileno-acrilato de metila)

EPDM = Borracha Etileno-Propileno-Dieno

FTIR = Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

HALS = aminas impedidas

HDT = Temperatura de deflexão térmica

HIPP = Polipropileno de alto impacto

HIPS = Poliestireno de alto impacto

HNT = Halosita organofilizados

i-PP = PP isotático

LAOS = Cisalhamento oscilatório de grande amplitude

MA = Anidrido Maleico

M_e = massa molecular entre os emaranhamentos

MEV = Microscopia eletrônica de varredura

MET = Microscopia eletrônica de transmissão

MMT = Argila montmorilonita

MWCNTs = Nanotubos de carbono com paredes múltiplas

NFRP = Plástico reforçado com fibra natural

NR = Borracha natural

OMMT = Argila montmorilonita organofilizada

Org-HNT = Nanotubos de halosita organofilizados

PA6 = Poliamida 6

PA12 = Poliamida 12

(PA)-S = Polipropileno previamente misturado na extrusora com argila e depois misturado na extrusora com o SEBS (PP-20%SEBS-5%OMMT no total)

(PA)-SM = Polipropileno previamente misturado na extrusora com argila e depois misturado na extrusora com o SEBS-g-MA (PP-20%SEBS-g-MA-5%OMMT no total)

PBT = Polibutileno tereftalato

PC = Policarbonato

PELBD = Polietileno linear de baixa densidade

PEO = Poli(óxido de etileno)

PET = Politereftalato de etileno

PLA = Poli (ácido láctico)

PMMA = Polimetilmetacrilato

PP = Polipropileno

PP-SEBS = Polipropileno com 20% de SEBS-g-MA

PS = Poliestireno

PSA = Polipropileno misturado simultaneamente na extrusora com o SEBS e a argila OMMT (PP-20%SEBS-5%OMMT no total)

PSMA = Polipropileno misturado simultaneamente na extrusora com o SEBS-g-MA e a argila OMMT (PP-20%SEBS-g-MA-5%OMMT no total)

PVA = Poli(álcool vinílico)

SAN = Copolímero Estireno Acronitrila

SAOS = Cisalhamento oscilatório de pequena amplitude

SAXS = Espalhamento de raios X a baixo ângulo

(SA)-P = SEBS previamente misturado na extrusora com 5% de argila e depois misturado na extrusora com o PP e argila novamente (PP-20%SEBS-5%OMMT no total)

SBS = Copolímero em bloco de estireno-butadieno-estireno

SEBS = Copolímero em bloco de estireno-etileno/butileno-estireno

(SMA)-P = SEBS-g-MA previamente misturado na extrusora com 5% de argila e depois misturado na extrusora com o PP e argila novamente (PP-20%SEBS-g-MA-5%OMMT no total)

sPP = Polipropileno sindiotático

T_{LDT} = Temperatura de transição de desordenamento de rede

T_{ODT} = Temperatura de transição ordem-desordem

T_{OOT} = Temperatura de transição ordem-ordem

TPEs = Elastômeros termoplásticos

TPV = Borracha vulcanizada

xGnP = Nanoplacas de grafeno esfoliadas

WPCs = Compósitos plásticos de madeira

1. INTRODUÇÃO

O Polipropileno (PP) é um dos polímeros mais utilizados na indústria, porém, possui limitações na resistência ao impacto (em baixas temperaturas e em altas taxas de impacto) e termoformabilidade [1]. Por outro lado, quando misturado com tenacificadores (elastômeros) sua resistência ao impacto é otimizada permitindo seu uso em eletrodomésticos, para-choques de automóveis, revestimentos internos de *freezers*, etc. A literatura apresenta muitos estudos que buscam otimizar as propriedades mecânicas do PP através da adição de elastômeros e cargas. Dentro desses estudos, a adição de copolímeros em bloco de estireno/etileno-butileno/estireno (SEBS) em conjunto com argila montmorilonita (MMT) vem mostrando bons resultados na melhoria do conjunto de propriedades mecânicas. Uma vez que o SEBS melhora a tenacidade do PP, mas com redução na resistência mecânica e rigidez, a argila aumenta a rigidez e resistência do material sem perdas de tenacidade [2], [3], [12], [13], [4]–[11]. O melhor equilíbrio de propriedades tem sido obtido quando se adiciona 15 a 20% de SEBS e 5 a 10% de argila montmorilonita no PP [7].

A mistura do PP com o SEBS produz blendas imiscíveis. Além disso, devido à alta hidrofobicidade do PP, a adesão interfacial entre o polímero e argilas hidrofílicas é dificultada. No processo de otimização das propriedades mecânicas é importante que a argila esteja bem dispersa e as moléculas do polímero intercaladas entre as lamelas da argila ou se apresente esfoliada na matriz polimérica. Quando a morfologia do material se encontra nesta condição, denomina-se nanocompósitos poliméricos. Dessa forma, em misturas de PP-SEBS-MMT é importante adicionar agentes de acoplamento e/ou organofilizar a argila para melhorar a interação entre os componentes [3], [5], [6], [9].

Diversos são os fatores estruturais e microestruturais que influenciam as propriedades dos nanocompósitos poliméricos, tais como: tamanho e forma da fase dispersa, localização do reforço nanométrico (na matriz, interno à fase dispersa ou na interface entre as fases dispersa e matriz), grau de dispersão (intercalado ou esfoliado, por exemplo) e interação entre o reforço e o polímero, grau de cristalização dos componentes poliméricos e morfologia da fase cristalina [14]. A presença de agentes de acoplamento e modificação na hidrofobicidade das cargas também influenciam nas propriedades finais. Estudos apontam sistemas de blendas poliméricas em que a sequência de incorporação dos componentes leva à modificação na morfologia e, conseqüentemente, as propriedades finais do material ou produto obtido [2], [15]–[20]. Porém, existem sistemas em que a sequência em que os componentes são misturados não possui influência considerável nas propriedades finais [21]–[23].

Nas últimas décadas, pesquisadores da área vêm estudando o efeito da sequência de mistura em diversos sistemas de blendas com cargas. H. V. Torrecillas *et al.* [2] estudaram blendas de PP/SEBS contendo MMT e MMT/PPgMA (PP enxertado com anidrido maleico) em

uma extrusora dupla rosca usando diferentes sequências de mistura. Nos nanocompósitos de PP-SEBS-MMT, a incorporação de PPgMA resultou em melhor dispersão das camadas de MMT, independentemente da sequência de mistura, e atraiu MMT para a matriz (PP) devido à interação entre as camadas e o grupo anídrido maleico. A incorporação de MMT e PPgMA e o protocolo de mistura afetaram o módulo de tração e flexão e a resistência ao impacto charpy das blendas PP/SEBS. Observou-se também que os nanocompósitos com ou sem PPgMA obtidos por mistura em uma única etapa apresentaram a maior rigidez, enquanto os nanocompósitos obtidos por misturas em duas etapas apresentaram maior resistência ao impacto. Em particular, os nanocompósitos onde o MMT foi inicialmente misturado com o SEBS e depois com PP apresentaram o maior valor de resistência ao impacto, e a incorporação de PPgMA melhorou esta propriedade. Assim, é possível notar que a morfologia e propriedades mecânicas dos nanocompósitos das blendas foram fortemente afetadas pela sequência de mistura.

Nesse contexto, estudos que correlacionam a sequência de mistura com a morfologia e propriedades de nanocompósitos de PP-SEBS-Argila produzidos pelo processo de extrusão monorroscas e utilizando anídrido maleico no SEBS e argila organofilizada ainda são incipientes e precisam ser explorados.

Este trabalho tem como objetivo estudar o efeito da sequência de incorporação dos componentes nas propriedades mecânicas, térmicas, reológicas e morfológicas do nanocompósito PP-20%SEBS-5%OMMT (OMMT - argila montmorilonítica organofilizada). Dessa forma, os objetivos específicos deste estudo são:

- 1) Verificar qual mistura apresentou o melhor conjunto de propriedades mecânicas e identificar qual(is) fator(es) manipulado(s) foi(ram) responsável(is) pelas melhorias nas propriedades mecânicas;
- 2) Observar o efeito da adição de argila em diferentes sequências de mistura e da utilização de SEBS enxertado com anídrido maleico na morfologia das misturas, nas propriedades térmicas, mecânicas e reológicas;
- 3) Correlacionar a morfologia e nível de interação entre os componentes com as propriedades mecânicas e térmicas dos nanocompósitos;
- 4) Identificar as temperaturas de transições de morfologia do SEBS através de ensaios reológicos em regime dinâmico oscilatório de pequena amplitude (SAOS, regime linear);
- 5) Avaliar a sensibilidade dos ensaios SAOS nas mudanças morfológicas causadas pela adição de argila em diferentes sequências de mistura e da utilização de SEBS enxertado com anídrido maleico.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste tópico são apresentados os fundamentos teóricos relacionados aos materiais utilizados nesse estudo (PP, SEBS e argila). Além dos principais conceitos envolvendo blendas poliméricas e nanocompósitos poliméricos de argilominerais. Os fundamentos da reologia de polímeros, blendas poliméricas e nanocompósitos poliméricos são descritos. Esse levantamento foi de fundamental importância para entender o contexto deste estudo e os conceitos básicos que circundam a revisão de literatura realizada.

2.1. Polipropileno

O polipropileno (PP) é uma poliolefina semicristalina com propriedades mecânicas, físicas e térmicas adequadas para diversas aplicações. As aplicações do PP envolvem diversos setores, porém, em termos de volume, são encontradas predominantemente em eletrodomésticos, peças na indústria automobilística, embalagens na indústria alimentícia e peças de equipamentos eletrônicos. Isso por causa de algumas de suas principais características que o diferem dos outros materiais, tais como [25]:

- Leveza: Possui uma das menores densidades entre os polímeros commodities (aproximadamente $0,9 \text{ g/cm}^3$);
- Alta resistência mecânica e baixo custo: é um dos polímeros commodities com maior relação resistência mecânica por custo. O baixo preço é resultado da ampla disponibilidade do monômero e da simplicidade dos sistemas de polimerização disponíveis atualmente;
- Versatilidade: Compatível com a maioria das técnicas de processamento existentes e de fácil processabilidade;
- Reciclável: É um termoplástico de fácil reciclagem. A qualidade deste material reciclado varia bastante em termos de limpeza, mas é adequada para uma ampla variedade de aplicações, inclusive em peças automotivas.

Devido ao contínuo desenvolvimento na indústria dos polímeros, surgiram uma grande variedade de copolímeros e homopolímeros de polipropileno. O homopolímero de polipropileno original é caracterizado por alta rigidez, alto ponto de fusão ($\sim 160^\circ\text{C}$) e resistência ao calor, mas possui baixa resistência ao impacto a baixas temperaturas ($< 0^\circ\text{C}$) e transparência relativamente baixa [24]. Algumas algumas propriedades típicas para diversas classes de PP são listadas na Tabela 1.

Tabela 1. Visão geral das propriedades de várias classes dos PP mais relevantes [25].

Propriedade	Norma	PP homopolímero	PP aleatório (random)	PP impacto ¹
Índice de fluidez (230°C/2.16 Kg) (g/10 min)		0,3-1000	0,3-100	0,5-100
Densidade (g/cm ³)	ISO 1183	0,905	0,900	0,900
Ponto de fusão (°C)	ISO 3146	160-167	135-150	160-167
Transição vítrea (°C)	ISO 6721-7	0-4	-10 a 0	0-4
Módulo em flexão (MPa)	ISO 178	700-1500	-	1200-1900
Tensão de escoamento (MPa)	ISO 527	25-40	20-30	25-40
Alongamento na ruptura (%)	ISO 527	20-800	30-1000	20-200
Resistência ao impacto Charpy com entalhe (kJ/m ²)	ISO 179 1eA (+23°C)	2-25	5-50	10-n.q.
	ISO 179 1eA (-20°C)	1-10	2-15	5-60
Temperatura de Vicat (°C)	ISO 306 (Vicat-A)	100-140	85-110	140-150
	ISO 306 (Vicat-B)	50-90	35-65	70-100
Temperatura de deflexão térmica (HDT) (°C)	ISO 75(HDT-A)	40-60	40-55	50-70
	ISO 75(HDT-B)	70-100	55-75	100-120
Brilho (gloss) 20° (%)	ISO 2813	60-80	60-80	70-80
Dureza (N/mm ²)	ISO 2039-1	30-80	30-50	80-90

1 = Copolímeros heterofásicos (EP-HECOs)

n.q. = Não quebrou

Assim como na maioria dos termoplásticos, as principais propriedades do PP no estado fundido são derivadas do comprimento médio das cadeias poliméricas e da largura da curva de distribuição dos comprimentos das cadeias. No estado sólido, as principais propriedades do PP são reflexo do tipo e da quantidade de regiões cristalinas e amorfas [24]. Grau de cristalinidade, tamanho e forma dos esferulitos, espessura e tamanho das lamelas dos esferulitos e estrutura cristalográfica da unidade básica são variáveis estruturais primárias que afetam o comportamento de deformação das resinas de polipropileno. Estrutura química da cadeia, massa molecular e distribuição de massa molecular, relaxamento molecular e características moleculares relacionadas são definidas como variáveis secundárias. Este grupo de características moleculares influencia a tenacidade por seu efeito na estrutura cristalina e na resposta mecânica das regiões amorfas [24].

Os monômeros do propileno diferem do monômero do etileno por possuírem um grupo metil ligado a um dos carbonos olefínicos. Essa natureza assimétrica do monômero do propileno cria, assim, várias possibilidades para ligá-las em cadeias poliméricas que não são possíveis com o monômero do etileno simétrico [24].

No isomerismo estrutural, o carbono olefínico com o grupo metil nele refere-se como a "cabeça" (h) e o outro carbono olefínico como a "cauda" (t) do monômero. O método mais comum de polimerização usa catalisadores que ligam os monômeros da maneira "cabeça a cauda", embora ocasionalmente ocorra um "erro" e os monômeros formem uma "cabeça a cabeça" ou

uma ligação "cauda a cauda", mas essas tendem a ser raras. A Figura 1(a) mostra as diferentes configurações que podem ser encontradas [24].

O isomerismo estereoquímico é possível em PP porque os monômeros de propileno podem se ligar de modo que os grupos metil possam estar situados em diferentes arranjos espaciais. Se os grupos metila estiverem todos em um lado da cadeia, eles serão referidos como arranjo "isotático" e, se estiverem em lados alternados da cadeia, serão referidos como arranjo "sindiotático". Cada cadeia possui um arranjo simétrico regular e repetitivo de grupos metil que formam diferentes tipos de cristais no estado sólido. Um arranjo aleatório de grupos metil ao longo da cadeia fornece pouca ou nenhuma simetria, e um polímero com esse tipo de arranjo é conhecido como polipropileno "atático". A Figura 1(b) ilustra os diferentes arranjos que podem ser encontrados [24].

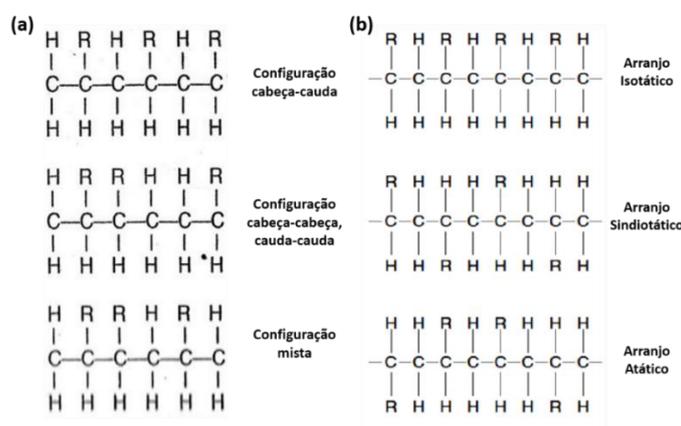


Figura 1. (a) Configurações cabeça-cauda; cabeça-cabeça, cauda-cauda e mista; (b) e arranjos isotático, sindiotático e atático. R é o radical.

No polipropileno isotático (i-PP), a temperatura de transição vítrea é difícil de detectar por calorimetria exploratória diferencial (DSC) porque a concentração de PP amorfo é pequena, mas a detecção é fácil no polipropileno atático (a-PP), com a temperatura de transição vítrea próxima a 15°C [24].

Os polipropilenos isotáticos e sindiotáticos podem se cristalizar em muitas formas cristalográficas, o que é conhecido como polimorfismo. Várias modificações de cristal foram observadas para PP isotático, incluindo fase α monoclínica, fase β trigonal, fase γ ortorrômbica e a mesofase esméctica. Todos eles compartilham a mesma conformação de hélice tripla, mas os arranjos espaciais das cadeias de iPP na rede cristalina variam [26].

A fase α monoclínica é termodinamicamente estável, predominando em condições de processamento típicas. A fase β termodinamicamente metaestável é observada com menos frequência em graus comerciais de produtos iPP submetidos alta taxa de resfriamento. Como a fase β é metaestável em relação à α monoclínica, ela tende a se converter na forma α quando a

amostra é submetida a tratamento térmico apropriado. Enquanto isso, a cristalização de PP na fase γ ortorrômbica depende fortemente de aspectos específicos, como estrutura molecular e condições de cristalização, ou seja, pressão e temperatura. Mesofase esméctica ou fase de desordem conformacional é uma fase com uma extensão de ordem intermediária entre a fase cristalina e a amorfa. O resfriamento rápido suporta a formação dessa fase [26].

O polipropileno sindiotático (sPP) foi obtido pela primeira vez por Natta como um produto secundário da síntese de polipropileno isotático com catalisador Ziegler-Natta heterogêneo. Por muitos anos, o sPP não foi considerado pela indústria como um material interessante devido às suas pobres propriedades físicas e químicas relacionadas a baixas estereo e régio regularidades das macromoléculas, baixa cristalinidade e baixa temperatura de fusão. Após a descoberta de catalisadores de metalloceno de centro único na década de 1980, foi possível produzir o novo tipo de polipropileno sindiotático, altamente estereorregular. Este sPP mostra alta cristalinidade e alta temperatura de fusão. Nesses materiais, quatro diferentes fases são possíveis, denominadas I, II, III, IV e a forma mesomórfica foi encontrada até agora. A Tabela 2 ilustra os parâmetros cristalográficos dessas fases. A Forma I é a forma estável de sPP obtida nas condições mais comuns de cristalização [26].

Tabela 2. Parâmetros cristalográficos das diferentes fases do PP sindiotático [26].

	I	II	III	IV
Conformação da cadeia	Hélice s(2/1)2	Hélice s(2/1)2	Trans-planar	Helicoidal
Célula unitária	Ortorrômbica a = 14,5 Å, b = 11,2 Å, c = 7,4 Å	Ortorrômbica a = 14,5 Å, b = 5,6 Å, c = 7,4 Å	Ortorrômbica a = 5,22 Å, b = 11,17 Å, c = 5,06 Å	Monoclínica a = 14,17 Å, b = 5,72 Å, c = 11,60 Å, b = 108,88°

As regiões não cristalinas ou amorfas são geralmente compostas por PP isotático e PP atático. O PP isotático nas regiões amorfas é cristalizável e cristaliza lentamente ao longo do tempo até o limite que o entrelaçamento das cadeias poliméricas permitirá. A cristalização das cadeias poliméricas é um fator que determina a espessura dos cristalitos, que determina a temperatura de fusão do material. Um PP homopolímero típico possui uma variedade de cristalitos, dos espessos aos muito finos, e estes se manifestam como uma variedade de pontos de fusão [24].

O polipropileno está no mercado em diversas aplicações, peças desse material são encontradas facilmente em casa, no trabalho e nos meios de transporte. O polipropileno é usado para embalar inúmeros itens que aparecem nas prateleiras de supermercados, incluindo embalagens de alimentos para microondas, como macarrão e queijo. Esse material é muito encontrado em móveis, carpetes, ferramentas elétricas e eletrodomésticos de uso comum em

residências e em muitos dispositivos médicos usados em hospitais e clínicas [27]. O PP é também amplamente utilizado em peças do interior e exterior do automóvel (*under the hood/exterior trim/interior trim*), por exemplo, baterias automotivas, grelha frontal, para-choques, proteção do cárter, *aero shield*, *front end bolster*, *battery housing*; *inner dash panel*, cobertura do pilar A, B e C, painéis de porta, painel de instrumentos, console, etc [28].

O polipropileno possui um futuro com alto potencial de crescimento, devido principalmente aos três seguintes desenvolvimentos: compósitos plásticos de madeira (WPCs), plástico reforçado com fibra natural (NFRP) e nanocompósitos poliméricos. Todos esses materiais possuem pequenos volumes de aplicações no momento, mas estão com alto potencial de crescimento no futuro próximo. Esses desenvolvimentos irão levar o polipropileno para a gama de plásticos de engenharia de alto desempenho [27]. O apêndice B aborda os principais mecanismos de tenacificação de polímeros, enquanto o apêndice C aborda os mecanismos de tenacificação do polipropileno.

2.2. Elastômeros termoplásticos

Elastômeros termoplásticos (TPEs) são definidos como um grupo de polímeros que exibem deformação reversível instantânea (assim como os elastômeros). Um elastômero termoplástico tem todas as características de um elastômero, exceto que a reticulação química é substituída por uma rede de reticulações físicas. A maioria dos TPEs consiste em fase contínua que exibe comportamento elástico e fase dispersa que representa as reticulações físicas. Elastômeros termoplásticos são tipicamente copolímeros em bloco. O apêndice D aborda as relações entre estruturas e propriedades dos elastômeros termoplásticos. A Figura 2 ilustra um esquema da estrutura de um TPE [29].

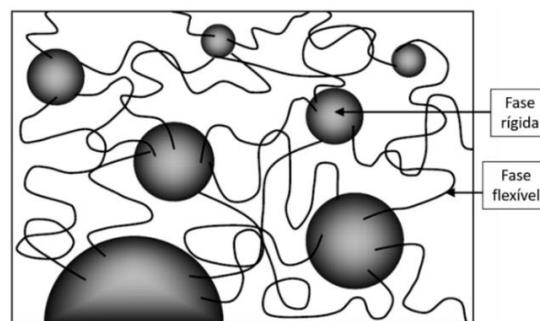


Figura 2. Esquema representativo da estrutura de um termoplástico elastômero [29].

O bloco elástico deve ter alta massa molar e possuir todas características de um elastômero. O bloco rígido deve resistir ao fluxo viscoso e à fluência. Um bloco rígido pode ser encontrado por cada macromolécula, resultando em um copolímero dibloco (AB), ou pode aparecer entre cada bloco elástico por macromolécula, formando um copolímero tribloco (ABA).

A Tabela 3 ilustra as temperaturas de transição vítrea e de fusão cristalina para os principais TPEs e para algumas misturas de TPEs com polipropileno.

Tabela 3. Temperatura de transição vítrea (T_g) e temperaturas de fusão cristalina (T_m) dos principais TPEs [29].

Tipo de elastômero	T_g (°C) da fase flexível	T_g ou T_m (°C) da fase rígida
SBS	-90	95 (T_g)
SIS	-60	95 (T_g)
SEBS	-55	95 (T_g) e 165 (T_m) ^a
SIBS	-60	95 (T_g) e 165 (T_m)
Polipropileno / poli (etileno-propileno)	-50	50 a 70 (T_m) ^b
Polipropileno / borracha de hidrocarbonetos ^c	-60	165 (T_m)
Polipropileno / borracha nitrílica	-40	165 (T_m)

a = Em blendas contendo polipropileno

b = Presumivelmente, os valores são o resultado do curto comprimento dos segmentos de polietileno e polipropileno

c = EPDM, EPR, borracha butílica e borracha natural

Ao contrário da maioria dos termoplásticos, os TPEs estirênicos raramente são usados como materiais puros. Assim como os elastômeros convencionais (vulcanizáveis), eles podem ser formulados para atender ao comportamento de processamento necessário e às propriedades mecânicas e físicas exigidas. Eles podem ser misturados com outros polímeros, incluindo elastômeros convencionais, e compostos com cargas, plastificantes (por exemplo, óleos), auxiliares de processamento, resinas, corantes e outros componentes [30].

As formulações baseadas em S-B-S e S-EB-S podem ser preparadas em uma ampla gama de valores de dureza, desde 5 Shore A até 55 Shore D. Grandes quantidades de componentes podem ser adicionados e em alguns casos, o conteúdo do TPE é de apenas 25% em peso. Essa é uma vantagem econômica porque a maioria dos componentes adicionados em grandes volumes, como cargas e óleos, são muito baratos. A Tabela 4 apresenta alguns componentes e seus efeitos nas propriedades dos TPEs [30].

Tabela 4. Efeito de alguns componentes na propriedade final de elastômeros termoplásticos estirênicos [30].

Propriedades	Componentes					
	Óleos	Poliestireno	Polietileno	Polipropileno	EVA	Cargas
Dureza	Diminui	Aumenta	Aumenta	Aumenta	Aumenta levemente	Aumenta levemente
Processabilidade	Aumenta	Aumenta	Variável	Variável	Variável	Variável
Resistência ao Ozônio	Não muda	Aumenta levemente	Aumenta	Aumenta	Aumenta	Não muda
Custo	Diminui	Diminui	Diminui	Diminui	Diminui	Diminui
Outros	Diminui resistência ao UV	-	Acabamento acetinado	Melhora resistência em alta temperatura	-	Melhora a aparência superficial

2.3. Copolímero de estireno-(etileno-butileno)-estireno (SEBS)

O SEBS é um copolímero tribloco considerado um elastômero termoplástico (TPE). Estes copolímeros apresentam uma parte rígida e uma parte flexível, que para o SEBS são respectivamente o estireno e etileno-butileno (Figura 3), respectivamente. A fase rígida é termodinamicamente estável e funciona como um reticulante entre as cadeias poliméricas da fase flexível. Enquanto isso, a fase flexível contribui para as características elásticas do material. Esses blocos podem se organizar em um arranjo estrutural formando diferentes morfologias. A Figura 4 ilustra algumas das possíveis morfologias formadas pelos copolímeros dibloco (dois monômeros). Além da fração volumétrica dos monômeros, essas morfologias dependem da temperatura em que se encontra o copolímero. Alguns copolímeros em bloco tem a capacidade de transformar sua morfologia mais de uma vez com o aumento da temperatura. A temperatura de transição ordem-ordem (T_{OOT}) é definida como a temperatura na qual o copolímero transforma a sua morfologia (lamelar para cilíndrica ou cilíndrica para esférica, por exemplo). A temperatura de transição ordem-desordem (T_{ODT}) é a temperatura que provoca uma mistura desordenada entre os monômeros envolvidos [31].

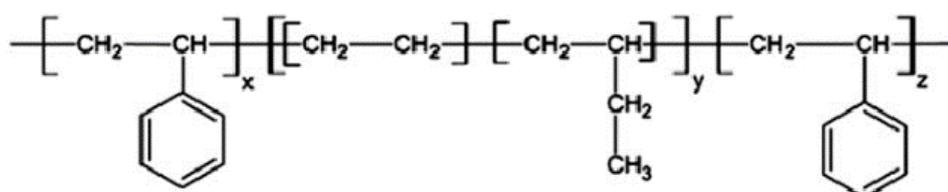


Figura 3. Estrutura química do copolímero SEBS.

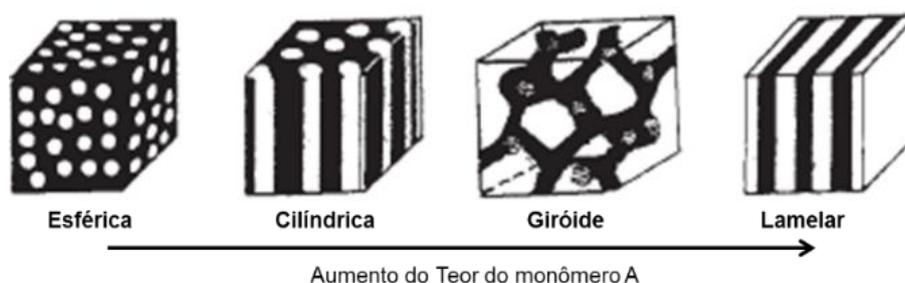


Figura 4. Possíveis morfologias formadas por um copolímero dibloco, onde o monômero A está representado pela fase em cor branca e o monômero B pela cor preta [31] (adaptado).

2.4. Argilominerais

Existem diversos tipos de argilominerais, tanto naturais como sintéticos. A composição de todos os materiais argilosos compreende grupos " SiO_2 " e " AlO_6 " dispostos de maneira alternada. De acordo com a forma em que estão dispostos, os materiais argilosos naturais são subdivididos em argilas tipo (1) 2:1 e (2) 1:1. A ampla classificação de materiais argilosos é ilustrada na Figura 5 para uma melhor compreensão [32], [33].

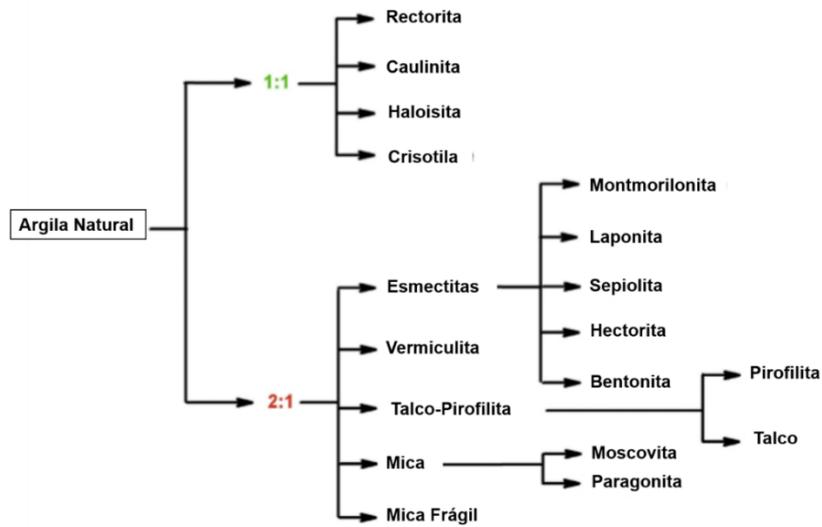


Figura 5. Classificação das argilas minerais [32], [33] (adaptado).

As esmectitas se enquadram na categoria da família dos filossilicatos 2:1. A estrutura da esmectita compreende uma folha central de alumina octaédrica (O) entre duas folhas de silicatos em arranjo tetraédrico (T). Em geral, as moléculas de água também estão presentes em quantidades diferentes entre as intercamadas das argilas esmectitas, onde existem forças de van der Waals no espaço entre as camadas. A Figura 6 ilustra a estrutura da montmorilonita, argila do grupo das esmectitas. As esmectitas normalmente são diferenciadas de acordo com a natureza dos cátions que ocupam a camada octaédrica e da localização da carga (camada octaédrica ou tetraédrica) [32].

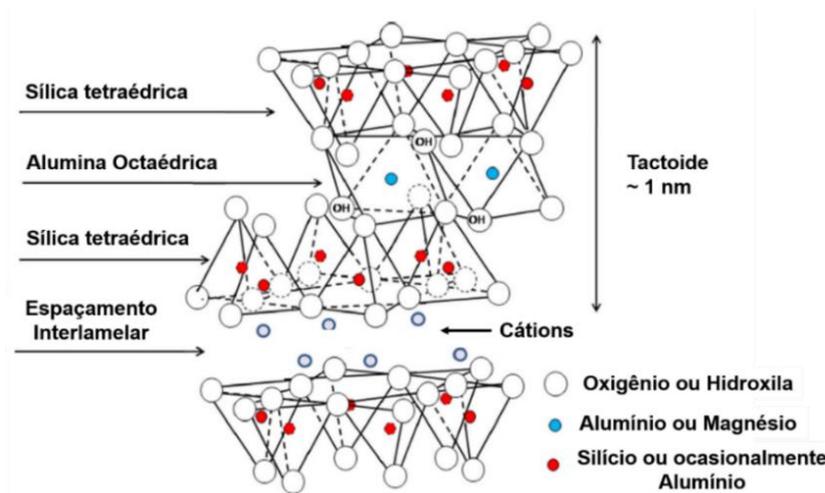


Figura 6. Estrutura geral típica para argilominerais do tipo montmorilonita [34] (adaptado).

A composição química teórica da unidade estrutural das esmectitas pode ser expressa como: $[(Ca,Na,H)(Al,Mg,Fe,Zn)_2(Si,Al)_4O_{10} (OH)_2.nH_2O]$, em que "n" refere-se a quantidade de moléculas de água. Os argilominerais de esmectita exibem uma alta faixa de hidrofilicidade, de

modo que possam ser miscíveis apenas em matrizes de polímeros hidrofílicos, como poli(álcool vinílico) (PVA) ou poli(óxido de etileno) (PEO) [35], [36]. Para superar essa limitação, as características organofílicas devem ser introduzidas nesses materiais. Portanto, a interação entre os argilominerais e os polímeros hidrofóbicos pode ser aumentada através de processos de organofilização. As argilas de esmectita podem ser organofilizadas pelo processo de troca de cátions inorgânicos presentes com surfactantes catiônicos, que compreendem um grupo principal carregado positivamente e uma longa cauda alifática hidrofóbica. O processo de modificação leva à redução da energia livre de superfície para esses materiais e ajuda a melhorar as propriedades de umedecimento das matrizes poliméricas. Além disso, a presença de uma longa cauda alifática hidrofóbica em conexão com um grupo de cabeça catiônica resulta no aumento do espaçamento “d”, ou distância entre camadas [32].

A argila montmorilonita (MMT) tem sido amplamente estudadas como potencial reforço em diferentes matrizes poliméricas, sendo a esmectita mais estudada para tal propósito entre todas as subclasses das esmectitas mostradas na Figura 5. Isso porque a MMT é extremamente disponível e exibe boas propriedades de área de superfície, além de excelente reatividade ao ser modificada. Todas essas características tornam a argila MMT compatível para possíveis processos de intercalação ou esfoliação durante a mistura com as cadeias poliméricas [32].

As partículas de montmorilonita se organizam em blocos ou empilhamentos de lamelas de cerca de 1 nm de espessura, podendo ser separadas durante a preparação do nanocompósito. A MMT possui a seguinte composição química: $(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$. A sua forma modificada com surfactantes de amônio quaternário é denominada "Cloisite". Diversas variedades de Cloisites estão sendo utilizadas como cargas em compósitos poliméricos. As estruturas dos diferentes tipos de Cloisites podem ser vistas na Figura 7.

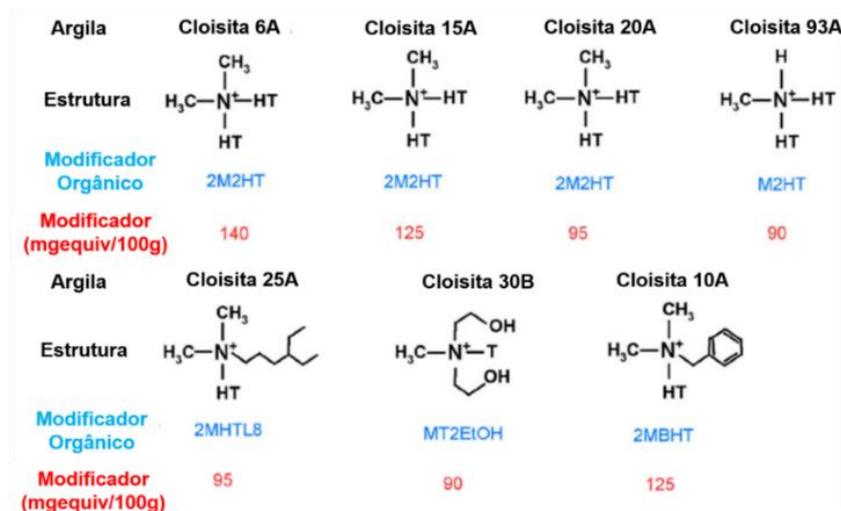


Figura 7. Estrutura dos diferentes tipos de Cloisites [32] (adaptado).

2.5. Blendas poliméricas

Blendas poliméricas são misturas de pelo menos duas substâncias macromoleculares, polímeros ou copolímeros, em que o teor de cada componente está acima de 2% (em peso). Assim, as propriedades físicas e químicas são alteradas com base na composição química [37]. Neste tópico será apresentado uma fundamentação teórica dos principais pontos envolvendo blendas poliméricas e no tópico 3.4 será apresentado uma revisão de literatura focada na blenda PP-SEBS.

A mistura de diferentes polímeros não implica necessariamente na obtenção de blendas com propriedades finais desejadas. Dessa forma, faz-se necessária a análise de miscibilidade e compatibilidade do sistema polimérico. Compatibilidade e miscibilidade são termos muito confundidos na literatura. A miscibilidade configura no grau de interação, estando atrelada em nível de mistura molecular entre os constituintes do sistema, ou seja, é governada por aspectos da termodinâmica do sistema. Enquanto que a compatibilidade é uma característica que pode ser obtida por meio da modificação do sistema para a obtenção das propriedades desejadas. Portanto, a compatibilidade é um aspecto tecnológico, onde a mistura polimérica é dita compatível quando atinje uma propriedade útil [37].

2.5.1. Miscibilidade e morfologia de blendas poliméricas

Dependendo das condições de processo e dos polímeros misturados, a blenda formada pode ser dividida em dois grupos: miscíveis e imiscíveis. Termodinamicamente, o balanço das contribuições entálpicas (ΔH_m) e entrópicas (ΔS_m) da energia livre de Gibbs (ΔG_m) da mistura é quem vai definir o equilíbrio de fases da blenda, representada pela seguinte equação:

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

onde T é a temperatura absoluta. Quando a variação da energia livre de Gibbs da mistura é negativa a blenda é considerada termodinamicamente miscível [38].

Quando existe pouca interação na interface entre os componentes da blenda, as fases formadas são imiscíveis e, dependendo da quantidade relativa de cada fase, a microestrutura resultante pode ser constituída em gotículas em uma matriz, fibrilas alongadas ou uma estrutura co-contínua, como ilustra a Figura 8. A morfologia da blenda é muito importante, pois afeta não somente as propriedades do produto final, como também as propriedades reológicas [39].

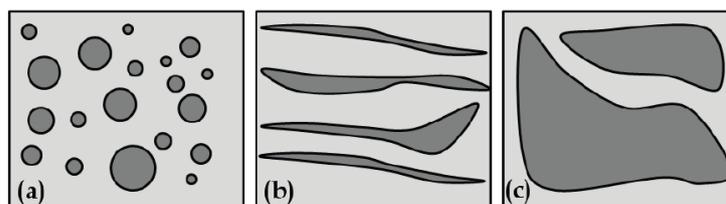


Figura 8. Ilustração das diferentes morfologias de blendas poliméricas imiscíveis: (a) em forma de gotas, (b) fibrilas alongadas e (c) estrutura co-contínua [39].

A morfologia final de blendas imiscíveis depende da composição, razão de viscosidade e tensão interfacial entre os componentes, das condições de deformação do material durante o processamento, ou seja, o histórico de deformação. A extrusão é muito utilizada para a produção das blendas no estado fundido. A capacidade de prever a evolução da morfologia da mistura de polímeros em equipamentos de mistura é altamente desejável. Durante a mistura dessas blendas, não só ocorre a deformação, mas também a ruptura, coalescência e migração da fase dispersa [31].

Os parâmetros razão de viscosidade ($p = \eta_d/\eta_m$), número de capilaridade ($Ca = \eta_m \dot{\gamma} R/\Gamma$) e o tipo de fluxo possuem grande influência na morfologia final de blendas imiscíveis. Onde η_d é a viscosidade da fase dispersa, η_m é a viscosidade da matriz, $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento aplicada, R é o raio da gota e Γ é a tensão interfacial do sistema. Quando o valor de Ca é pequeno, as forças interfaciais elásticas (Γ/R) irão dominar, proporcionando o desenvolvimento de uma morfologia na forma de gota e estável (Figura 9).

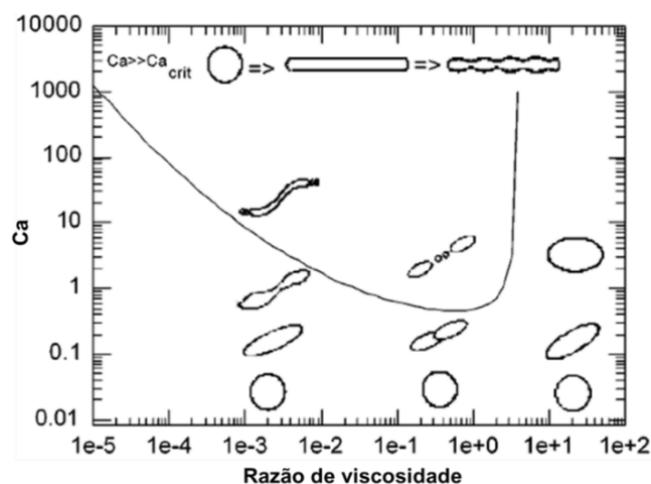


Figura 9. Número de capilar crítico para quebra das gotas em fluxo do cisalhamento simples. Os esboços abaixo da linha indicam as formas de gotas estáveis; os esboços acima da linha mostram os modos de separação das gotas [40] (adaptado).

A Figura 9 ilustra um gráfico da relação entre a razão de viscosidade e o número de capilaridade. Excedendo um valor crítico $Ca > Ca_{crit}$, as forças viscosas (η_m) predominam sobre as forças interfaciais, assim, a gota se deforma em filamentos, seguida de quebra do filamento formando domínios menores. Através do gráfico também é possível notar que a partir de um valor de razão de viscosidade não ocorre mais ruptura das gotas, mesmo com o aumento da taxa de cisalhamento no processo, ocorrendo apenas deformação da fase dispersa [40].

2.5.2. A compatibilização em blendas poliméricas

A União Internacional de Comissão de Química Pura e Aplicada propôs que compatibilização é um “processo de modificação das propriedades interfaciais em uma blenda imiscível de polímeros que resulta na formação das interfaces e estabilização da morfologia, levando à criação de uma liga polimérica” [41]. Segundo o Handbook de blendas poliméricas, “um processo de compatibilização deve realizar três tarefas; (1) reduzir a tensão interfacial através da diminuição da fase dispersa; (2) estabilizar a morfologia contra efeitos térmicos e reológicos durante as etapas de processamento; e (3) fornecer adesão interfacial entre as fases no estado sólido”. Existe uma suposição de que uma melhora na adesão interfacial da blenda deve resultar, macroscopicamente, em uma melhor resistência à tração e módulo de elasticidade [42] e, talvez, também em melhorias na resistência ao impacto da blenda [43]. Hoje em dia, existem muitos artigos e livros que abordam processos de compatibilização de blendas poliméricas. A literatura aborda diversas maneiras de compatibilizar um sistema de blendas poliméricas, sendo uma das descobertas recentes a compatibilização através de nanocargas. Esse processo foi definido em 2002 por Utracki como o processo onde a nanopartícula garante uma melhor adesão interfacial entre dois polímeros incompatíveis [44]. Nesse método, um dos fatores para que a blenda alcance um bom nível de compatibilização é a dispersão e esfoliação da nanocarga nas cadeias poliméricas [14].

2.6. Nanocompósitos poliméricos de argilominerais

Em geral, em nanocompósitos poliméricos, as propriedades térmicas, de barreira e mecânicas são fortemente dependentes do nível de dispersão da partícula de argila na matriz polimérica. O nível de dispersão da argila depende de dois fatores: (i) capacidade de interação física ou química entre o material argiloso e a matriz polimérica; e (ii) a técnica utilizada para a preparação do compósito. Assim, de acordo com o nível de diferença na capacidade de interação entre a matriz polimérica e a partícula de argila, três tipos diferentes de materiais podem ser formados. Dessa forma, quando a afinidade entre os materiais for fraca, o material formado não é um nanocompósito, e sim um microcompósito com morfologia composta das duas fases (polímero/argila). No caso de nanocompósitos intercalados de polímero/argila, a distância entre as lamelas de argila é realmente aumentada devido ao processo de intercalação do polímero. Enquanto isso, a estrutura esfoliada é formada por consequência da completa esfoliação e dispersão das camadas de argila na fase polimérica. Espera-se que essa esfoliação desempenhe um papel importante na melhoria das características mecânicas, térmicas e de barreira de nanocompósitos poliméricos.

Na literatura é relatado que adições de pequenas quantidades de argila montmorilonita (< 5 % em peso) em diferentes matrizes poliméricas aumentaram as propriedades mecânicas, de barreira, estabilidade térmica e o efeito retardante de chama. Porém, alto nível de melhoria

dessas propriedades é alcançado apenas quando a argila está bem dispersa e esfoliada na matriz polimérica [45]. No entanto, atingir a esfoliação até o nível completo é uma tarefa desafiadora em situações práticas [32]. Existem diversos métodos de produção de misturas de argila e polímeros com elevado nível de interação. Na literatura são relatados os processos de esfoliação/intercalação de argila, com destaque para a esfoliação/intercalação por fusão, processo mais simples e que apresenta maior potencial de aplicação em comparação com os processos de esfoliação/intercalação por polimerização in situ e esfoliação/intercalação em solução [45], [46]. Porém, apesar das altas forças de cisalhamento empregadas no processo de extrusão resultar na quebra de grandes aglomerados de argila, dificilmente ocorre uma completa esfoliação do sistema. Dessa forma, o principal meio para melhorar a interação entre o polímero e a argila ainda é através da funcionalização da carga e/ou polímero ou utilização de um compatibilizante [45].

Além do grau de dispersão, a localização da nanopartícula em blendas imiscíveis pode influenciar bastante toda morfologia da blenda e, como consequência, nas suas propriedades mecânicas. Autores tentaram, através do parâmetro de molhabilidade (ω_a), prever a localização de nanopartículas nesse sistema de materiais. O parâmetro de molhabilidade pode ser calculado através da equação de Young abaixo:

$$\omega_a = \frac{\gamma_{(carga-matriz)} - \gamma_{(carga-dispersa)}}{\gamma_{(matriz-dispersa)}} \quad (2)$$

onde $\gamma_{(carga-matriz)}$, $\gamma_{(carga-dispersa)}$ e $\gamma_{(matriz-dispersa)}$ são as tensões interfaciais entre a carga e a matriz, entre a carga e a fase dispersa e entre a matriz e a fase dispersa, respectivamente. Assim, se ω_a for maior que 1, as partículas irão se localizar na fase dispersa, se ω_a for menor que -1, as partículas se distribuirão preferencialmente na matriz, e se ω_a estiver entre 1 e -1 as partículas se localizarão na interface entre as duas fases [18]. Entretanto, esse método não mostra ser muito efetivo em prever a localização final da carga uma vez que esse parâmetro funciona apenas quando o equilíbrio termodinâmico do sistema é atingido. Dessa forma, as condições de processo e os efeitos cinéticos possuem muita influência na morfologia final de nanocompósitos de blendas imiscíveis. Além disso, é difícil prever a localização da nanocarga na morfologia final da blenda porque a polaridade do sistema pode mudar com a temperatura [14], [47].

No tópico 3.5 será apresentada uma revisão de nanocompósitos poliméricos, além de uma revisão de literatura sobre o efeito da adição de nanocarga nas propriedades de blendas poliméricas, será dado um foco principal na revisão de literatura sobre nanocompósitos de PP-SEBS-argila e do efeito de diferentes sequências de misturas em nanocompósitos de blendas imiscíveis.

2.7. Reologia de sistemas poliméricos no estado fundido

A ciência que estuda o fluxo dos materiais em resposta à aplicação de uma deformação ou tensão é chamada de reologia. A reologia tem sido muito utilizada na ciência e engenharia de materiais. Por exemplo, no controle de qualidade dos polímeros, para adequar um polímero ao seu processamento no estado fundido, para relacionar a estrutura molecular com as propriedades reológicas, e sendo essa relação de interesse prático por três motivos [48]:

- As propriedades reológicas são muito sensíveis a aspectos estruturais e morfológicos dos polímeros;
- São técnicas muito mais simples de usar do que métodos analíticos tais como cromatografia de permeação de gel e ressonância magnética nuclear.
- São as propriedades reológicas que regem o comportamento do fluxo dos polímeros quando são processados no estado fundido (mais de 90% dos produtos poliméricos são conformados no estado fundido).

Os polímeros fundidos são materiais viscoelásticos, ou seja, em resposta a deformação apresentam, simultaneamente, características de materiais viscosos e elásticos. O comportamento reológico dos polímeros em regime permanente apresenta caráter não newtoniano pseudoplástico. O comportamento viscoelástico pode ser dividido em linear e não linear, dependendo da tensão ou deformação aplicada. O regime de viscoelasticidade linear ocorre em pequenos valores de deformação ou tensão, onde a mudança dessas variáveis não alteram as propriedades reológicas dos materiais. Enquanto que no regime de viscoelasticidade não linear, as propriedades reológicas variam com a mudança da tensão ou deformação aplicada [49].

Matematicamente, a teoria da viscoelasticidade linear é baseada no “princípio da superposição de Boltzmann”. Esse princípio indica que a resposta a uma solitação é diretamente proporcional ao valor da tensão e que a deformação no tempo, t , é a soma algébrica das deformações devido a cada etapa de carregamento. Dessa forma, o comportamento do polímero fundido é uma função da história completa da tensão ou deformação aplicada ao longo do tempo. Nesse regime, as equações diferenciais são lineares e as constantes são parâmetros dos materiais, tais como, módulo de rigidez e coeficiente da viscosidade, e esses parâmetros não podem variar com a mudança da deformação ou da taxa de deformação. Além disso, as derivadas do tempo são derivadas ordinárias parciais. Dessa forma, a equação diferencial geral para a viscoelasticidade linear pode ser escrita como:

$$\left(1 + \alpha_1 \frac{\partial}{\partial t} + \alpha_2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \dots + \alpha_n \frac{\partial^n}{\partial t^n}\right) \sigma = \left(\beta_0 + \beta_1 \frac{\partial}{\partial t} + \beta_2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \dots + \beta_m \frac{\partial^m}{\partial t^m}\right) \gamma \quad (3)$$

onde $n = m$ ou $n = m - 1$ [50].

Considerando agora alguns casos especiais importantes da equação (4). Se β_0 é o único parâmetro não nulo, tem-se:

$$\sigma = \beta_0 \gamma \quad (4)$$

que é a equação da elasticidade de Hooke (isto é, comportamento sólido linear) com β_0 sendo o módulo de rigidez. Agora, se β_1 é o único parâmetro não nulo, tem-se:

$$\sigma = \beta_1 \frac{\partial \gamma}{\partial t} \quad \text{ou} \quad \sigma = \beta_1 \dot{\gamma} \quad (5)$$

que representa o fluxo viscoso newtoniano, sendo a constante β_1 o coeficiente de viscosidade [50].

Se $\beta_0 (=G)$ e $\beta_1 (=η)$ são ambos não nulos, enquanto que as outras constantes são zero, tem-se [50]:

$$\sigma = G\gamma + \eta \dot{\gamma} \quad (6)$$

que é um dos modelos viscoelásticos mais simples, conhecido como modelo de Kelvin-Voigt [50].

Uma forma bastante utilizada para descrever o comportamento viscoelástico linear é através de “modelos mecânicos”. Nesses modelos, a deformação de Hooke é representada por uma mola (elemento em que a força é proporcional à deformação) e o fluxo Newtoniano é representado por um pistão (elemento em que a força é proporcional à taxa de deformação). Dessa forma, o comportamento dos materiais viscoelásticos mais complexos é descrito conectando esses elementos em série ou em paralelo. O modelo de Kelvin-Voigt é resultado de uma combinação de uma mola e de um pistão em paralelo (Figura 10(a)). Neste modelo, quando aplica uma tensão, a resposta em deformação do material com o tempo é resultado da deformação simultânea do conjunto mola e pistão, da mesma forma ocorre quando a tensão é removida. Assim, a tensão total aplicada é resultado da soma das tensões em cada elemento.

Em um sistema mola e pistão em série, as deformações, ou taxas de deformações são aditivas (modelo de Maxwell). Nesse sistema, ao aplicar uma tensão o material primeiro sofre uma deformação elástica seguida de uma deformação viscosa linearmente dependente do tempo, ao retirar a tensão ocorre apenas à recuperação elástica (Figura 10(b)). Dessa forma, a tensão é igual nos dois componentes e a deformação total é igual a soma da deformação da mola com a deformação do pistão.

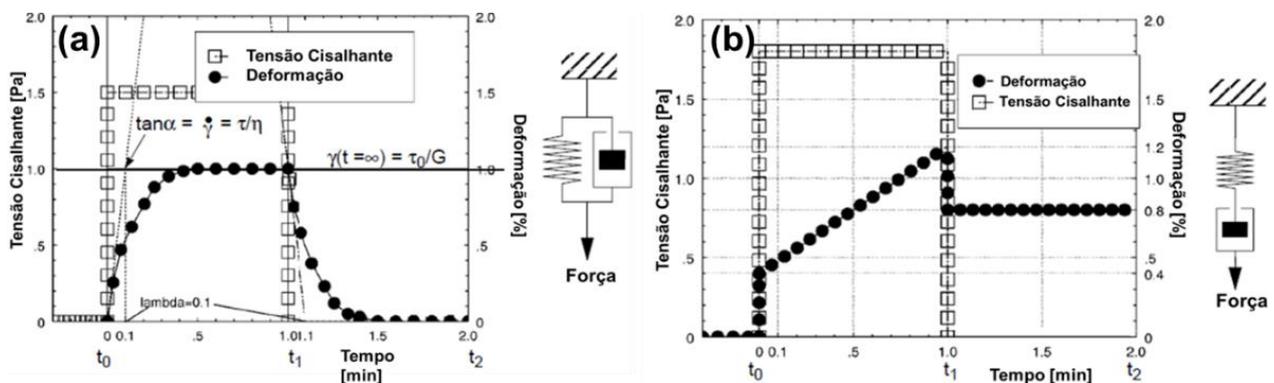


Figura 10. Representação do modelo de (a) Kelvin-voigt e (b) Maxwell através do sistema mola-pistão e do gráfico tensão e deformação por tempo [51] (adaptado).

2.7.1. Propriedades reológicas em regime dinâmico oscilatório

No regime dinâmico oscilatório a tensão ou deformação varia periodicamente, e normalmente com uma alternância senoidal, a uma frequência f em ciclos/segundos (Hz) ou em velocidade angular ω ($2\pi f$) em radianos/segundos. No regime de viscoelasticidade linear, a deformação também alterna senoidalmente, porém, fora de fase com a tensão, como mostra a Figura 11. Assim, a deformação pode ser representada como:

$$\gamma = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad (7)$$

onde γ_0 é a máxima amplitude da deformação. A taxa de deformação é a primeira derivada da deformação em relação ao tempo, dessa forma:

$$\dot{\gamma} = \omega \gamma_0 \text{cos}(\omega t) \quad (8)$$

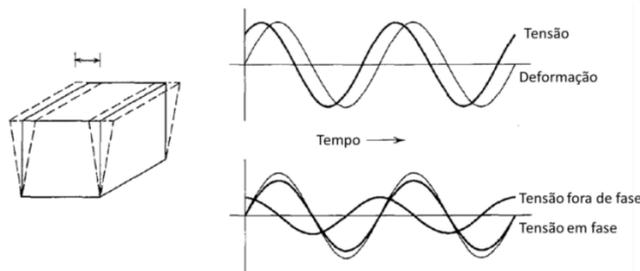


Figura 11. Geometria e perfil de tempo de um experimento de cisalhamento simples com a tensão variando senoidalmente [51] (adaptado).

A tensão pode ser convenientemente escrita como:

$$\sigma = \gamma_0(G' \text{sen } \omega t + G'' \text{cos } \omega t) \quad (9)$$

definindo assim duas funções dependentes da frequência, o módulo de armazenamento (propriedade da resposta elástica, $G'(\omega)$) e o módulo de perda (propriedade da resposta viscosa, $G''(\omega)$). O termo em $\text{sen } \omega t$ está em fase com a γ e o termo em $\text{cos } \omega t$ está fora de fase [52].

A defasagem da onda de tensão com a onda de deformação pode ser escrita em termos do ângulo de fase (δ). A partir de relações trigonométricas a tensão pode ser escrita como:

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) = \sigma_0 \text{cos } \delta \text{sen } \omega t + \sigma_0 \text{sin } \delta \text{cos } \omega t \quad (10)$$

A comparação das equações (9) e (10) mostra que:

$$G' = (\sigma_0/\gamma_0) \text{cos } \delta \quad (11)$$

$$G'' = (\sigma_0/\gamma_0) \text{sin } \delta \quad (12)$$

$$G''/G' = \text{tan } \delta \quad (13)$$

Geralmente, é conveniente expressar a tensão variando de forma senoidal como uma quantidade complexa. Assim, o módulo de cisalhamento complexo $G^*(\omega)$ é definido como:

$$G^*(\omega) = \sigma^*/\gamma^* = G'(\omega) + jG''(\omega) \quad (14)$$

onde $j = \sqrt{-1}$.

Voltando agora à representação complexa mais conveniente do movimento oscilatório, observamos que, como uma alternativa ao módulo de cisalhamento complexo, podemos definir “viscosidade complexa (η^*), como a razão entre a tensão de cisalhamento, σ , e a taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$. Portanto [53]:

$$\sigma(t) = \eta^* \dot{\gamma}(t) \quad (15)$$

2.7.1.1. Ensaio dinâmico oscilatório em cisalhamento

O ensaio de cisalhamento oscilatório é uma técnica reológica comum usada para determinar propriedades reológicas de materiais viscoelásticos tais como polímeros fundidos. Este tipo de ensaio pode ser realizado em reômetros padronizados com controle de deformação ou tensão. O reômetro com controle de deformação impõe uma deformação oscilatória sobre a amostra e registra a resposta do torque resultante em função do tempo, já o reômetro com controle de tensão ocorre o contrário [54].

Os testes de cisalhamento oscilatório podem ser divididos em dois regimes. O regime de cisalhamento oscilatório de pequena amplitude (*small amplitude oscillatory shear, SAOS*), comumente utilizado, provoca uma resposta do material no regime linear; e o regime de cisalhamento oscilatório de grande amplitude (*large amplitude oscillatory shear, LAOS*) é definido por uma resposta não linear do material. No regime linear, a amplitude da deformação é suficientemente pequena para que ambos os módulos viscoelásticos sejam independentes da amplitude da deformação e a resposta à tensão oscilatória seja senoidal. Dessa forma, os módulos viscoelásticos da primeira harmônica, G' e G'' , descrevem completamente a resposta do material. No regime não linear, os módulos de armazenamento ou perda são uma função da amplitude da deformação ($G'(\gamma_0)$ e $G''(\gamma_0)$) e a forma da onda de tensão periódica resultante torna-se distorcida e se desvia de uma onda senoidal, Figura 12 [55].

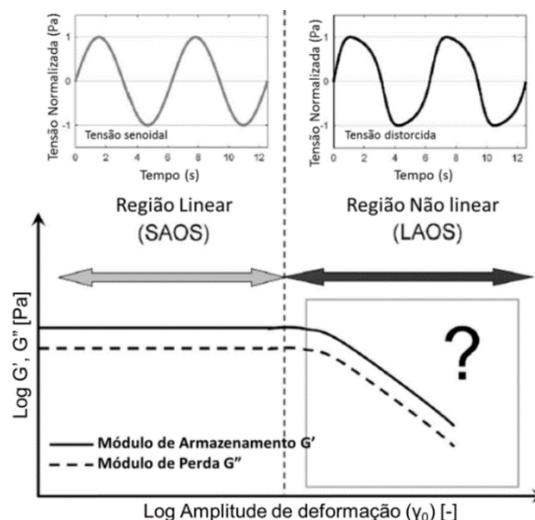


Figura 12. Gráfico do $\log G'$ e G'' em função do $\log \gamma_0$, mostrando a formação de duas diferentes regiões (SAOS e LAOS) e suas respectivas formas de onda de tensão com o tempo [55] (adaptado).

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Comportamento reológico de copolímeros em bloco

A faixa de temperatura sobre a qual a transição ordem-desordem ocorre em um copolímero em bloco depende muito do comprimento de seus blocos, do teor das fases, da composição química dos blocos que por sua vez determina o estado morfológico do copolímero e massas moleculares [56]. O SEBS é um copolímero que possui blocos de fase rígida (estireno) ligados por blocos de fase flexível (etileno-butileno). A fração volumétrica de cada fase e temperatura possuem grande influência na morfologia final do copolímero em bloco, que por sua vez influencia no comportamento reológico do polímero.

Diversos métodos vêm sendo utilizados para encontrar as temperaturas de transição ordem-ordem e ordem-desordem em copolímeros em bloco. Pesquisadores vêm usando diferentes técnicas experimentais para avaliar tais temperaturas em diversos sistemas de copolímeros. A reologia, junto com espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) são as técnicas mais utilizadas [57].

No uso de medidas reológicas para investigar as temperaturas de transição ordem-desordem (ODT) e ordem-ordem (OOT) em copolímeros em bloco, geralmente são realizados dois tipos de ensaios reológicos. Um deles é uma varredura dinâmica de temperatura em condições isócronas (utilizando frequência constante). Outro ensaio muito utilizado é uma varredura dinâmica de frequência em várias temperaturas. Entretanto, os dois tipos de ensaios reológicos nem sempre dão origem ao mesmo valor de T_{ODT} , especialmente para copolímeros em blocos altamente assimétricos [58], [59].

No ensaio de varredura dinâmica de temperatura em condições isócronas, o valor de T_{OOT} é comumente relacionada à temperatura onde inicia uma mudança da inclinação das curvas de G' e G'' . Enquanto a T_{ODT} é relacionada ao valor de temperatura onde inicia uma queda acentuada destas propriedades. A Figura 13 mostra gráficos de G' em função da temperatura para um SEBS com 17% de teor de poliestireno e desse copolímero em bloco com a adição de 2% (S98M2), 5% (S95M5) e 10% (S90M5) em peso de argila montmorilonita organofilizada (OMMT, Cloisite 20A). Através dos gráficos é possível perceber tais mudanças nas curvas e identificar que a adição de OMMT diminui as temperaturas de transições ordem-ordem e ordem-desordem [59].

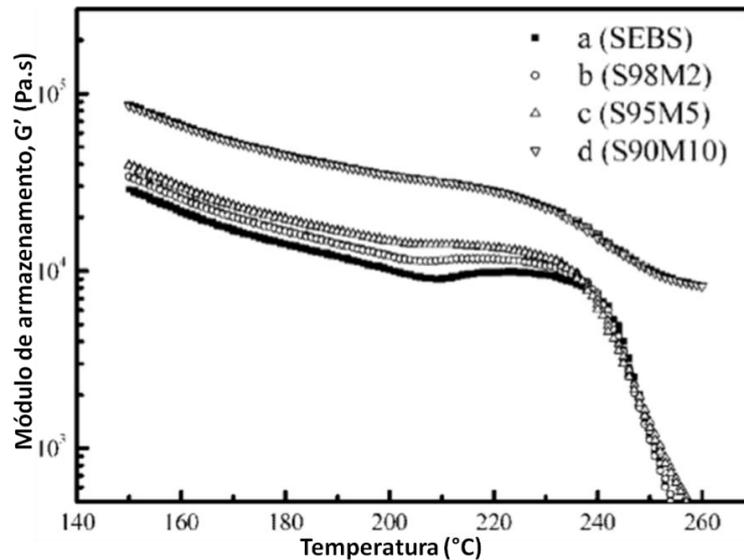


Figura 13. Curvas de $\log G'$ x temperatura para o copolímero SEBS e seus nanocompósitos. Através dos gráficos foi possível identificar que 209, 206, 204 e 201°C são as T_{ODT} e 241, 237, 234 e 230°C são as T_{DDT} para o SEBS, S98M2, S95M5 e S90M10, respectivamente [59].

A Figura 14 ilustra curvas completas do comportamento de G' variando com a frequência para copolímeros com diferentes morfologias. Os copolímeros em bloco no estado fundido exibem uma relaxação não terminal em tempo escalar maior do que o tempo de relaxação de cada cadeia individual. Assim, o comportamento das propriedades reológicas (principalmente $\log G'$) a baixas frequências reflete as diferentes morfologias do polímero a uma determinada temperatura. Em outras palavras, dependendo do ângulo de inclinação da curva na zona terminal pode-se ter uma noção da morfologia do copolímero. No entanto, esses comportamentos característicos para as diferentes morfologias são formadas quando o copolímero fundido apresenta uma morfologia completamente homogênea. O copolímero com morfologia esférica, ou seja, cúbica CCC e giróide apresentam comportamento reológico semelhante. Porém, as amostras de morfologia cilíndrica hexagonal e lamelar não possuem ordem cristalina tridimensional. Com base nesse método, a temperatura de transição ordem-desordem é a temperatura em que a zona terminal é uma reta com inclinação próxima de 2. No entanto, em alguns casos ocorre de a morfologia não ser totalmente homogênea nessa temperatura e a curva apresenta um segundo joelho antes da zona terminal em baixos valores de frequência, dizemos assim que a estrutura está desordenada com flutuações.

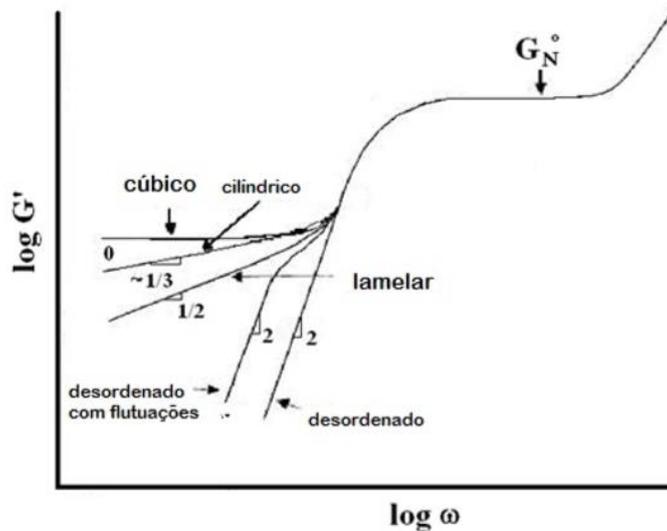


Figura 14. Comportamento reológico de um copolímero em bloco com diferentes morfologias [60].

Um método comum para encontrar a T_{ODT} foi descrito por Han *et al.* [56]. O método sugere que as parcelas do módulo de perda (G'') em relação ao módulo de armazenamento (G') para um sistema de copolímero em bloco com uma fase ordenada mostram uma dependência da temperatura, enquanto que um sistema desordenado é independente da temperatura. Dessa forma, a temperatura de transição ordem-desordem é dita ser aquela quando as curvas a diferentes temperaturas se tornam lineares e começam a se sobrepor, ou seja, apresentam um comportamento de homopolímero. No trabalho de Han *et al.* [56] foi observado que os gráficos de $\log G'' \times \log G'$ para os copolímeros de bloco investigados variam com a temperatura até certo valor crítico e, em seguida, tornam-se praticamente independentes da temperatura à medida que a temperatura aumenta. Portanto, a temperatura crítica na qual $\log G'' \times \log G'$ deixa de variar com a temperatura é considerado como T_{ODT} . Em seus trabalhos, também foi demonstrado que gráficos de viscosidade complexa (η^*) versus a frequência angular (ω) dão mais indícios de que um estado desordenado foi alcançado com o aumento da temperatura. Um comportamento newtoniano não é visto em uma fase ordenada para esses materiais, enquanto é visto para baixos valores de frequência angular ($\approx 0,5-10$ rad/s) no estado desordenado.

No trabalho de Zhou *et al.* [57], as transições morfológicas com o aumento da temperatura para o copolímero tribloco SEBS G1657 (13% de poliestireno e 30% em peso de dibloco) foram determinadas usando a técnica de espectroscopia do infravermelho combinado com espectroscopia de correlação bidimensional (2D). Para copolímeros em bloco altamente assimétricos, além das T_{OOT} e T_{ODT} , existe uma temperatura de transição de desordenamento de rede (LDT) que é definida como a transição de morfologia em esferas em uma rede cúbica de corpo centrado (CCC) para esferas desordenadas. A técnica de microscopia de força atômica também foi utilizada para auxiliar na determinação dessas temperaturas. As temperaturas de OOT, LDT e ODT foram determinadas em 152°C, 170°C e 202°C, respectivamente. A Figura 15

ilustra um esquema das transições que ocorrem na morfologia do copolímero com o aumento da temperatura.

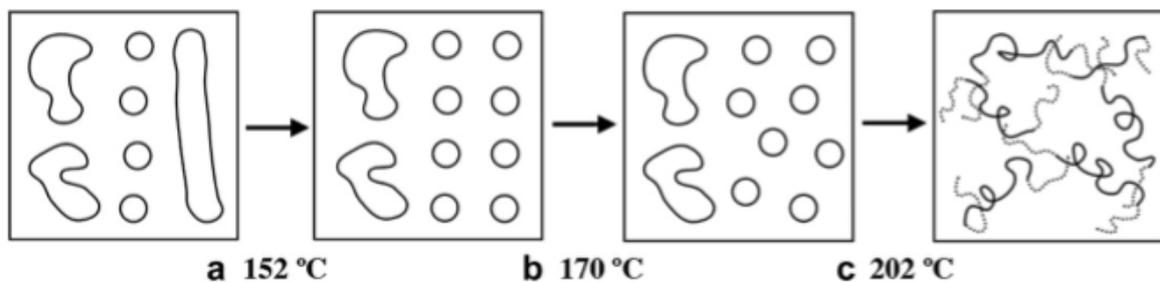


Figura 15. Transições morfológicas reveladas no trabalho de T. Zhou *et al.* (a) a OOT, cerca de 152°C. A transição rápida de cilindros de PS relativamente perfeitos para esferas. Enquanto que o PS em forma de “vermes” ainda mantém a forma durante a transição; (b) a LDT, cerca de 170°C. A fase PS em forma de “vermes” ainda retém sua forma durante a transição; (c) a ODT, cerca de 202°C. A fase PS em forma de “vermes” envolve diretamente na ODT [57].

No trabalho de Modi *et al.* [58], ensaios reológicos foram realizados para caracterizar as temperaturas de transição da morfologia do copolímero tribloco SEBS G1657 (35% em peso de dibloco) com 14% em peso de teor de poliestireno. Através dos seus resultados foi observado que existe a temperatura de transição ordem-ordem (morfologia cilíndrica hexagonal para esférica cúbica de corpo centrado) a $138 \pm 3^\circ\text{C}$, e a temperatura de transição ordem-desordem (morfologia esférica CCC para desordenada) a $195 \pm 5^\circ\text{C}$. Os autores ainda sugerem que a concentração de diblocos/triblocos no copolímero SEBS pode mudar a temperatura de transição ordem-ordem para esse material.

As transições de morfologia nesses materiais, no entanto, não são imediatas. Elas precisam de um longo tempo de incubação para ocorrer. Esse tempo pode ser avaliado através de um ensaio de varredura de tempo, mantendo fixas a frequência angular e amplitude de tensão ou deformação. A Figura 16(a) mostra o resultado da curva de G' em função do tempo de permanência na temperatura de 150°C para o copolímero SEBS G1657 tribloco (29% em peso de dibloco) com 13% de poliestireno. Dessa forma, é possível observar que a transformação de morfologia cilíndrica para esférica tem início em cerca de 2 horas após o começo do aquecimento e só termina depois de 5 horas. Esse mesmo gráfico mostra também o efeito da adição de 5% de argila Cloisite 15A no tempo de transformação da morfologia, onde a argila atua reduzindo o tempo de transformação da fase cilíndrica para esférica de 5 para 2 horas, aproximadamente [58]. A Figura 16(b) mostra as curvas de G' e G'' em função do tempo de permanência na temperatura de 150°C para o mesmo material, porém, essa amostra foi previamente tratada termicamente. Dessa forma, pode-se concluir que a história térmica da amostra leva a mudanças no tempo para que ocorra as mudanças morfológicas acima da T_{OOT} . Através do gráfico de G'

percebe-se que a amostra levou em torno de 9 h para começar a transformação e 45 h para acabar [61].

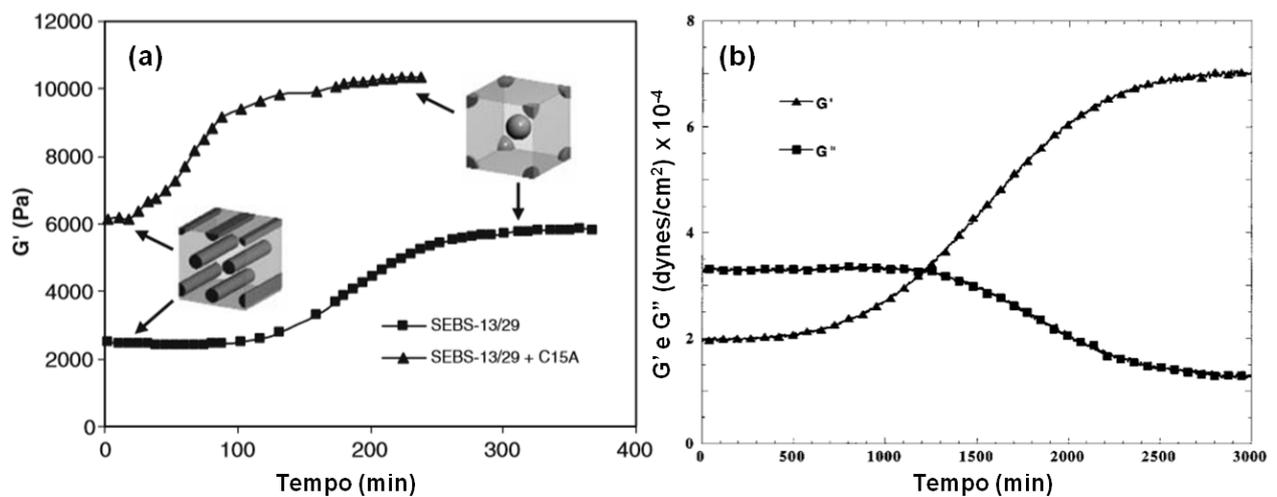


Figura 16. (a) Curvas de G' do SEBS 1657 e seu nanocompósito preparado por solução em função do tempo a 150°C durante cisalhamento oscilatório a 0,03 rad/s em 1% de amplitude de deformação [5]. (b) Curvas de G' e G'' usando 0,03 rad/s de frequência angular e 1,5% de amplitude de deformação no SEBS 1657 tratada termicamente. A amostra foi inicialmente desordenada a 220°C e depois rapidamente resfriada a 120°C onde foi recozida por 24 h antes de ser aquecida a 150°C [61].

A Figura 17 ilustra o comportamento das curvas $\log G' \times \log \omega$ do copolímero SEBS 1657 a 150°C com diferentes histórias térmicas. Na amostra resfriada da temperatura de 220°C é possível ver que o copolímero está com morfologia desordenada, com inclinação terminal igual a 2. A curva da amostra que estava a 120°C mostra o mesmo comportamento da amostra resfriada de 220°C, isso porque a 150°C é necessário um tempo de incubação para que ocorra a transformação de morfologia cilíndrica para esférica, sendo que durante essa transformação a morfologia do copolímero passa para um estado desordenado antes de se organizar em esferas. Portanto, as curvas das amostras não recozidas (que não sofreram o período necessário de incubação) a 150°C corresponde a uma estrutura cilíndrica com flutuações (parcialmente desordenada). A curva da amostra depois do período de incubação mostra uma zona terminal característica de morfologia esférica, com inclinação próxima de zero. Dessa forma, essa amostra possui morfologia esférica e esse patamar quase horizontal na zona terminal, típico de estruturas esféricas, fazem o material se comportar de maneira semelhante a um sólido cristalino por justamente estarem arranjadas em uma estrutura cúbica de corpo centrado [58].

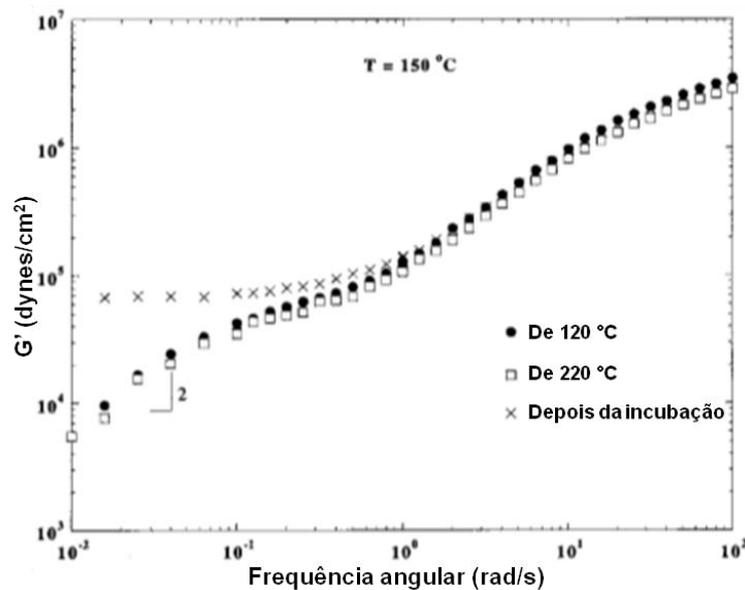


Figura 17. Curvas de G' em função da frequência a 150°C antes (de 120 e 220°C) e depois do tempo do período de incubação mostrado na Figura 4(b) [58].

3.2. Reologia de blendas poliméricas em regime dinâmico oscilatório

As características reológicas das blendas imiscíveis são influenciadas pela concentração de cada fase, geometria e tipo de fluxo e interações entre fases, entre outros fatores. No entanto, o fator mais influente no comportamento reológico linear é a morfologia e a tensão interfacial entre as fases [42]. O módulo de armazenamento dinâmico (G') é uma medida sensível da morfologia no estado líquido de blendas, especialmente nas baixas frequências, onde o tempo de medida não limita o processo de relaxamento molecular. Valores altos de G' em baixas frequências denotam uma estrutura mais elástica em que o movimento molecular é mais limitado, por exemplo, por um comprimento da cadeia maior no caso de sistemas monofásicos ou por uma característica estrutural do material, como misturas imiscíveis de polímeros e também por uma formação de redes de partículas em nanocompósito com alta dispersão das partículas. Assim como valores maiores de G' , essa elasticidade extra geralmente se manifesta pelo aparecimento de uma zona terminal na faixa de baixa frequência em que G' é quase independente da frequência (comportamento de sólido) [62].

A literatura aponta que blendas imiscíveis, em regime de viscoelasticidade linear, podem apresentar maior resposta elástica (G') na região de baixas de frequências em comparação com os seus precursores (Figura 18). A frequência crítica deste efeito é regida pelo tempo de relaxamento das gotas (τ_D). Quando os tempos de relaxação elástica da matriz e das gotas forem muito menores do que τ_D , a contribuição da gota irá aparecer como um “ombro” na curva de $G' \times \omega$. Quanto menor o tamanho das gotas, o ombro na curva irá aparecer em frequência mais alta. Por outro lado, o tamanho e forma das gotas possui pouco efeito no módulo de perda (G'') [40].

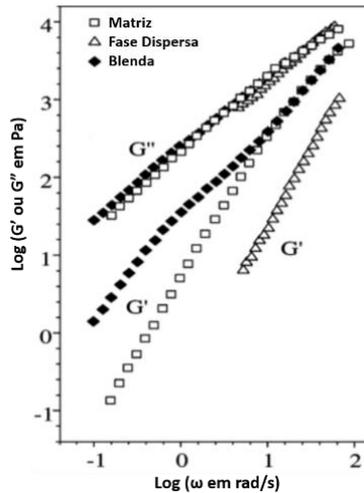


Figura 18. Módulos viscoelásticos (G' e G'') versus frequência para uma blenda polimérica de dois polímeros [63].

A depender da interação entre os polímeros, outros comportamentos reológicos também podem ser observados. No artigo de Salehiyan *et al.* [64] o comportamento reológico dos polímeros PP, PS e da blenda PP/PS (80/20% wt.) foi avaliado através de ensaios em regime SAOS e observado que a blenda possui valores de módulo complexo ($G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$) e viscosidade complexa ($\eta^*(\omega)$) bem abaixo de seus polímeros precursores em todos os valores de frequência. Além disso, a viscosidade complexa da blenda produzida não seguiu o comportamento da regra da mistura (linha tracejada da Figura 19). Os valores da curva da regra da mistura são valores obtidos através da soma das viscosidades complexa dos dois polímeros multiplicado pela sua fração volumétrica na blenda. Acredita-se que este desvio negativo da regra de mistura seja devido ao deslizamento interfacial [65], [66]. Uma vez que o PP e o PS são imiscíveis, suas misturas correspondentes mostram redução do módulo complexo $G^*(\omega)$ devido ao menor entrelaçamento em suas áreas interfaciais. O módulo complexo mais baixo é uma consequência do escorregamento das cadeias na interface entre os polímeros.

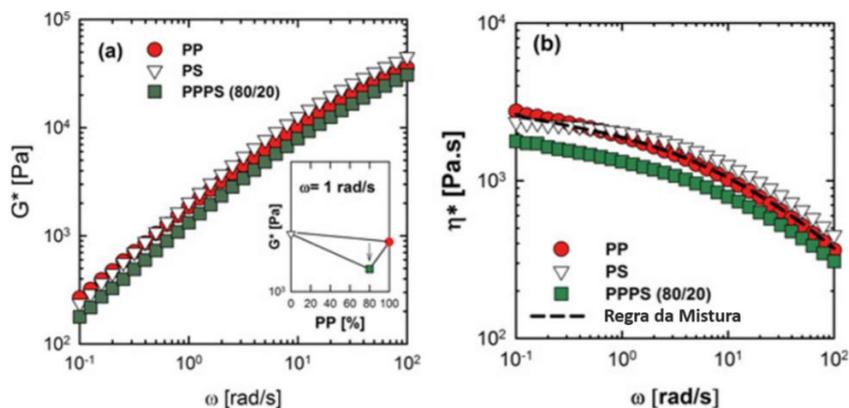


Figura 19. (a) Gráfico dos módulos complexos (G^*) versus frequência (ω) e (b) viscosidade complexa (η^*) versus frequência (ω) para o PP, PS e a blenda PP/PS (80/20) em função da frequência de 0,1 a 100 rad/s a uma amplitude de deformação de 0,05 e temperatura de 200°C [64].

Liu *et al.* [1] estudaram o efeito do comportamento de desintegração ultrassônica da fase SEBS dispersa na matriz polimérica de PP na blenda de PP-10%SEBS. Nesse estudo, eles investigaram os efeitos do tempo de sonicação, potência ultrassônica, frequência ultrassônica, distância da sonicação e temperatura de aquecimento na morfologia e nas propriedades reológicas dinâmicas. Dessa forma, eles provaram que o aumento da energia ultrassônica pode ajudar a quebrar as gotas de SEBS, diminuindo o diâmetro médio das gotas de SEBS. Além disso, foi observado que a viscosidade complexa aumentou à medida que o ultrassom foi introduzido nas misturas, e houve um aumento na viscosidade complexa com o aumento da potência ultrassônica (Figura 20(a)). No entanto, como a potência excedeu 360 W, a viscosidade complexa diminuiu com o aumento da potência. O aumento da viscosidade complexa é atribuído à melhor dispersão de SEBS na matriz PP, enquanto a última diminuição da viscosidade é aparentemente devida à degradação do polímero sob tratamento ultrassônico com alta intensidade. Os autores observaram também na Figura 20(b) que o módulo de armazenamento e o módulo de perda aumentaram à medida que a potência ultrassônica aumentou para 360 W e depois diminuíram com um aumento adicional da potência.

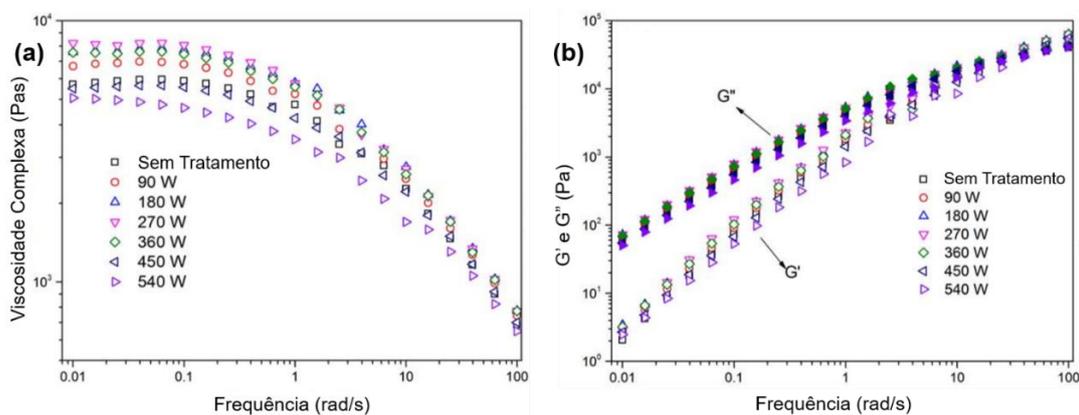


Figura 20. Viscosidade complexa (a) e módulo de armazenamento G' e módulo de perda G'' (b) da blenda PP/SEBS misturada ultrassonicamente com diferentes valores de potências [1].

As propriedades reológicas das blends PP/SEBS de morfologia co-contínua ainda não foram muito estudadas. Blendas poliméricas que apresentam estrutura co-contínua não estão no equilíbrio, a morfologia pode mudar durante o experimento devido à tensão aplicada. No entanto, a presença de alguma elasticidade na fase SEBS dá uma estabilização na estrutura durante as medições. Sengers *et al.* [67] estudaram as propriedades viscoelásticas de duas blends de PP com diferentes elastômeros. O primeiro tipo consiste de uma blenda de PP, SEBS e óleo e tem morfologia co-contínua. O segundo tipo consiste de partículas de EPDM (Borracha Etileno-Propileno-Dieno) vulcanizada dispersa em uma matriz de PP. As blends com morfologia de fase dispersa apresentaram um ombro nas curvas de G' versus frequência correspondente ao

relaxamento da interface matriz-fase dispersa. O relaxamento interfacial em misturas com morfologia co-contínua resulta em uma curva de G' com uma inclinação inferior a dois na região de baixa frequência. No caso das duas blendas, a diferença de polaridade entre o PP e a fase de elastômero é baixa e a contribuição do relaxamento da interface para o módulo é obscurecida pela grande elasticidade da fase elastomérica. Através da Figura 21(a) foi notado que os valores de G' em baixas frequências diminuem com o aumento do teor de PP, enquanto os valores em altas frequências permanecem inalterados. Nesse caso, com o aumento do teor de PP a fase contínua do elastômero torna-se mais desconectada e, assim, os valores de G' em baixa frequência diminuem. A mesma tendência foi vista para o caso da blenda de PP/EPDM (Figura 21(b)). Nessa blenda, as frações volumétricas da fase elastomérica são tão altas que as partículas de EPDM dispersas podem tocar-se mutuamente sem serem realmente conectadas entre si. Como resultado, G' em baixas frequências atinge um valor constante [67].

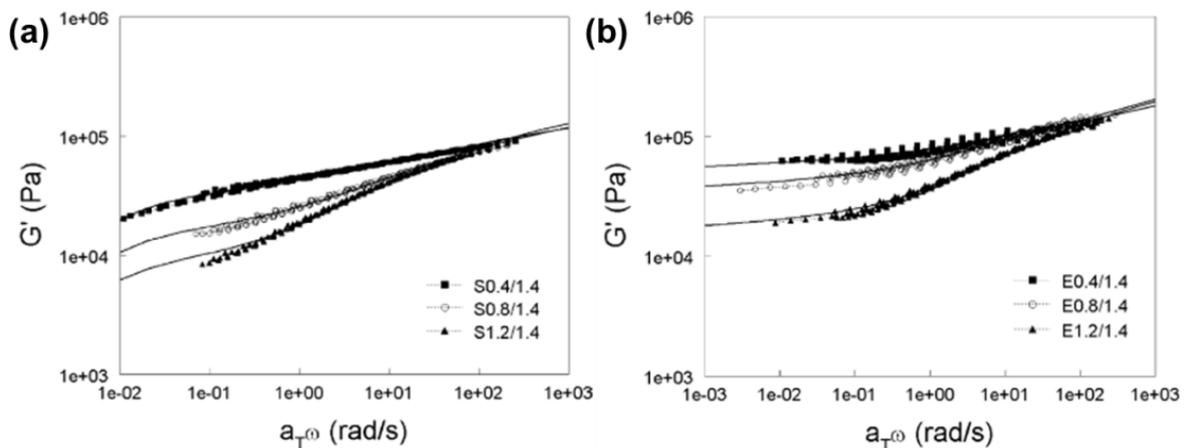


Figura 21. Módulo de armazenamento das blendas com diferentes teores de (a) PP/SEBS e (b) PP/EPDM a 190 °C. S0.4/1.4 (14.3%PP / 35.7%SEBS / 50%óleo), S0.8/1.4 (25%PP / 31.3%SEBS / 43.7%óleo), S1.2/1.4 (33.3%PP / 27.8%SEBS / 38.9%óleo), E0.4/1.4 (14.3%PP / 35.7%EPDM / 50%óleo), E0.8/1.4 (25%PP / 31.3%EPDM / 43.7%óleo) e E1.2/1.4 (33.3%PP / 27.8%EPDM / 38.9%óleo) [67].

3.3. Reologia de misturas de polímeros e nanocargas

As propriedades reológicas também são úteis para investigar o grau de interações polímero-carga e a relação estrutura-propriedade em nanocompósitos. Isso ocorre porque as propriedades reológicas são fortemente influenciadas pela estrutura e pelas propriedades interfaciais. No entanto, apesar da vasta literatura, a caracterização reológica de nanocompósitos poliméricos de aluminossilicato no estado fundido ainda é limitada [46]. Uma consequência direta da incorporação de nanopartículas em polímero fundido é a mudança significativa nas propriedades viscoelásticas, sendo a caracterização reológica em regime linear uma das técnicas utilizadas para avaliar o estado de dispersão de nanocompósitos no estado fundido [68].

Zhao *et al.* [69] analisaram propriedades reológicas de nanocompósitos de PS com aluminossilicato em camadas para verificar a dispersão das camadas na matriz polimérica. Com base em seus resultados, eles mostraram uma resposta reológica dependente dos diferentes graus de dispersão dos silicatos no nanocompósito, como mostra a Figura 22. O PS puro e uma matriz de PS com um baixo teor de partículas de silicatos em camadas fornecem um comportamento típico de um polímero de cadeia linear flexível e monodisperso ($G' \sim \omega^2$, $G'' \sim \omega$). A incorporação de mais partículas de silicato no polímero resulta em uma alteração do gráfico na região de zona terminal (ambos G' e $G'' \sim \omega$). À medida que o nível de dispersão aumenta, o gráfico mostra um comportamento mais característico de sólido, especialmente em baixas frequências ($G' > G''$, $G' \sim \omega^2$). Um aumento adicional na dispersão das camadas de silicato produziria uma resposta em que G' é maior que G'' em todas as frequências, indicando uma estrutura de rede percolada [69].

Em outras palavras, as curvas $\log G'$ e $\log G''$ em função do $\log \omega$ apresentam um platô em baixas frequências ou, pelo menos, desviam-se do comportamento terminal normalmente observado para homopolímeros, apresentando uma inclinação < 2 . Esse desvio é geralmente atribuído à formação de uma rede tridimensional resultado da alta anisotropia das partículas de silicato em camadas. Essa rede aumenta a resposta elástica do polímero fundido, de modo que o comportamento do material possa ser considerado como pseudo-sólido. Evidências para essa afirmação foram obtidas no estudo de Zhong *et al.* [70] que compararam o comportamento reológico de amostras de PS puro e de nanocompósitos esfoliados quando submetidos ao ensaio de relaxação de tensão. Enquanto o comportamento reológico das amostras de PS eram dependentes da temperatura, a dos nanocompósitos não foram. Isto porque o relaxamento dos nanocompósitos não é ditado pela matriz, mas pela fase dispersa, que pode ter formado uma rede 3D e esta não é afetada pela temperatura [70].

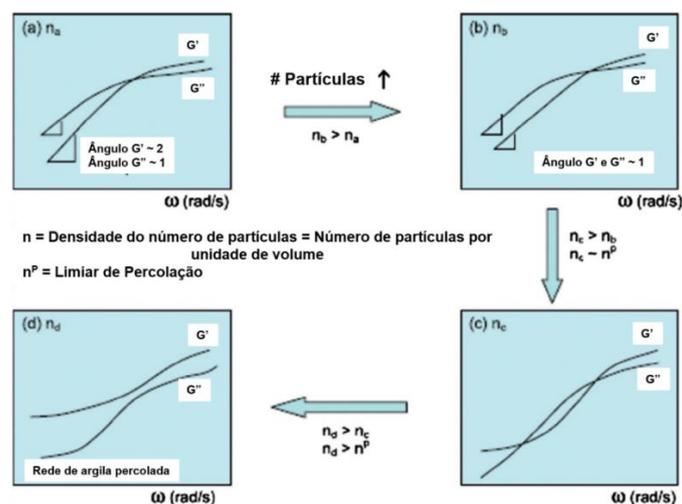


Figura 22. A representação esquemática da resposta reológica esperada ao aumento do número de partículas por unidade de volume [69] (adaptado).

O fator majoritário que dita o comportamento reológico dos nanocompósitos poliméricos é o número de partículas por unidade de volume. O comportamento mostrado na Figura 22(a) é típico para homopolímero, amostra de microcompósito ou puramente intercalado (com poucas partículas grandes), apresentando inclinação de 2 para G' e 1 para G'' . À medida que o número de partículas aumenta, as inclinações do G' e G'' diminuem, tendendo a zero (conforme mostram as Figura 22(b) e (c)), resultando na resposta do tipo pseudo-sólido. A Figura 22(d) apresenta um compósito que atingiu seu limiar de percolação com a curva G' maior que G'' para todas as frequências. Esse comportamento indica que o silicato em camadas forma uma rede e sugere que essas diferentes características das curvas informam características que podem estar relacionada ao grau de dispersão das partículas de silicato nos nanocompósitos [46].

Em nanocompósitos poliméricos, as interações da carga com outras cargas adjacentes ou com cadeias poliméricas afetam as propriedades reológicas lineares. A formação de uma rede tridimensional de carga interconectada imobiliza as cadeias poliméricas, aprisionando-as, aumentando assim os valores do módulo [68], [71]. Na literatura é relatado que nanocompósitos poliméricos exibem um comportamento terminal característico da matriz polimérica com $G' \sim \omega^2$ e $G'' \sim \omega$. A introdução de nanopartículas reduz a inclinação terminal do módulo de armazenamento e, em altas concentrações, G' mostra um platô em baixas frequências (Figura 23) [72], [73].

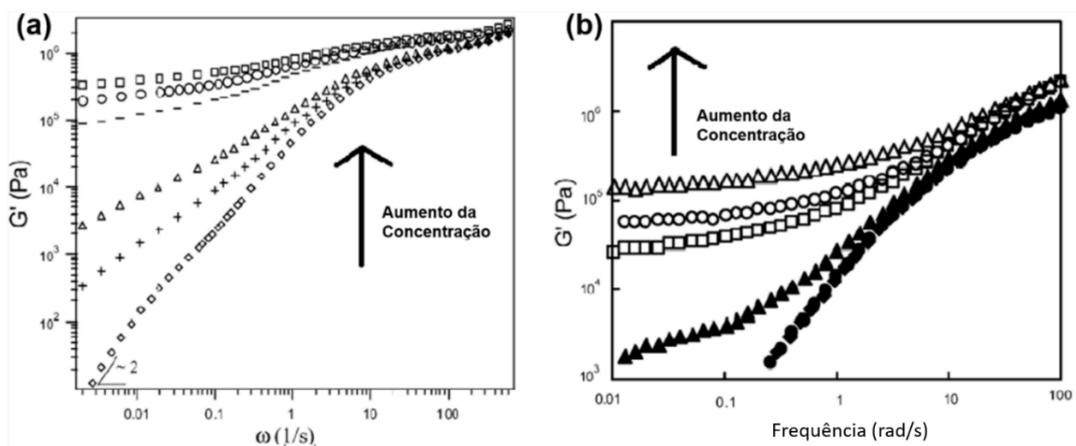


Figura 23. Módulo de armazenamento vs. frequência para (a) compósitos de PEO-argila [72] (b) e nanotubos de PMMA-carbono [73] em diferentes teores de nanopartículas.

De um modo geral, o comportamento das propriedades reológicas de nanocompósitos poliméricos é o resultado das interações partícula-partícula e das interações partícula-polímero, onde ambos os fenômenos participam simultaneamente no reforço do material. Interações interfaciais complexas (polímeros e partículas) reduzem os processos de relaxamento molecular e suprimem o relaxamento, afetando o comportamento reológico dos nanocompósitos. No entanto, estudos indicam que o papel das interações partícula-partícula na indução de

comportamento semelhante ao sólido (*solid-like*) é o efeito mais dominante, especialmente em altas concentrações e, principalmente, para partículas com superfícies ativas.

Wu *et al.* [74] estudaram nanocompósitos de polibutileno tereftalato (PBT)/PE/argila com diferentes concentrações dos componentes. A Figura 24(d) ilustra resultados de $G' \times \omega$ para as diferentes misturas estudadas, onde a argila tem preferência pelo polímero PBT. Na mistura 40%PBT-60%PE, a existência de tactoides de argila suprimiu a coalescência e aglomeração das gotas de PE (Figura 24(b)). No entanto, a adição de maiores quantidades de argila (> 2% em peso) transformou a morfologia em uma estrutura co-contínua (Figura 24(c)). O aumento da viscosidade da fase PBT devido à percolação dos tactoides amarrados às cadeias de PBT levou a um aumento notável nos valores de G' em baixa frequência, o que pode ser um mecanismo possível na formação da estrutura co-contínua na mistura. Enquanto que para a mistura 60%PBT-40%PE a adição de 8% em peso de argila formou uma rede de percolação que resultou na formação do platô em baixos valores de frequência (comportamento semelhante ao sólido), como mostra a Figura 24(a) [74].

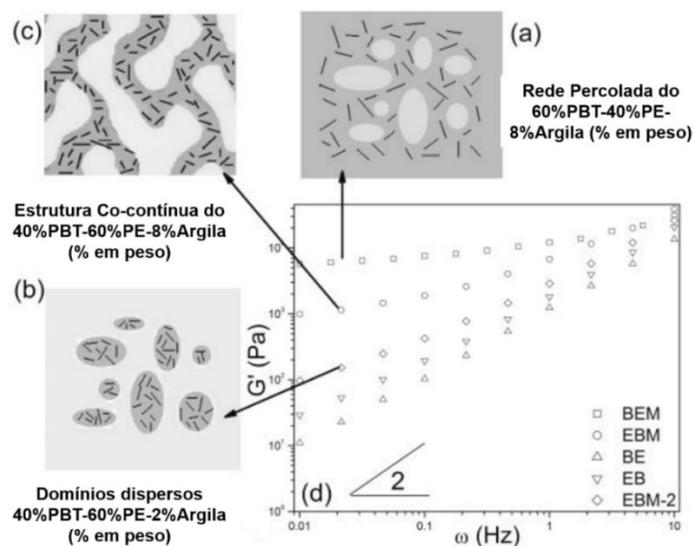


Figura 24. Diagramas esquemáticos para representar a morfologia dos nanocompósitos (a) BEM (60%PBT-40%PE-8%Argila (% em peso)), (b) EBM-2 (40%PBT-60%PE-2%Argila (% em peso)) e (c) EBM (40%PBT-60%PE-8%Argila (% em peso)). (d) Gráfico de $G' \times \omega$ para as diferentes misturas. BE (60%PBT-40%PE (% em peso)) e EB (40%PBT-60%PE (% em peso)) [74].

No estudo de L. Zonder *et al.* [62], blendas de Poliamida 12 (PA12) e Polietileno (PE) foram produzidos com diferentes concentrações e com adição de nanotubos de carbono com paredes múltiplas (CNTs) em diferentes sequências de mistura. A Figura 25(a) mostra que os valores de G' em baixos valores de frequência aumentaram com o teor de PE. Para as blendas com adição de 0,75% de CNTs o efeito do protocolo de mistura é evidente apenas para as composições com 25% e 75% de PE (Figura 25 (b) e (d), respectivamente). Quando a poliamida

está em maior quantidade, um efeito significativo de reforço foi visto em todos os compósitos comparado com a blenda sem CNTs, além da formação de um platô em baixos valores de frequência. Isso ocorreu devido a tendência de a carga ficar bem dispersa na matriz do PA e formar a estrutura em rede devido a alta polaridade desse polímero. A Figura 25(b) ilustra que os compósitos em que os componentes foram misturados simultaneamente (“simult” no gráfico da Figura 25) e que a carga foi adicionada primeiro no PA (PAMb) apresentam o mesmo comportamento reológico, enquanto que o compósito em que a carga foi adicionada primeiro no PE (PEMb) apresentou um aumento do valor de G' em baixos valores de frequência. Este resultado foi associado com o fato da existência de cargas na interface entre os polímeros, que resultou na blenda com o menor tamanho da gota. Na blenda com maior teor de polietileno, a adição de CNTs em diferentes seqüências de mistura também aumentou o módulo de armazenamento em baixos valores de frequência, porém, o platô não é formado, indicando que nesses compósitos a carga não formou estrutura em rede. Além disso, o compósito N25E75 PAMb exibiu os maiores valores de G' em quase todos valores de frequência. Isso por causa da segregação do CNT para dentro e na superfície dos domínios da poliamida, o que aumentou a contribuição elástica da blenda.

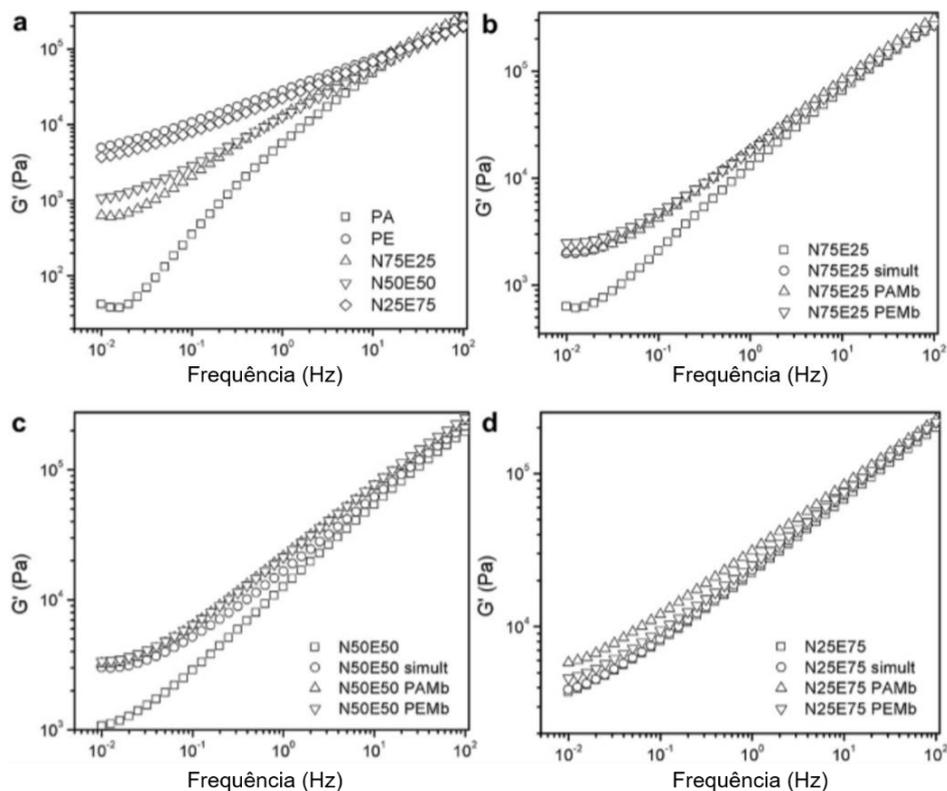


Figura 25. Módulo de armazenamento versus frequência do (a) PA e PE e suas blends e (b, c, d) blends de N75/E25 (75PA/25PE), N50/E50 (50PA/50PE) e N25/E75 (25PA/75PE) (respectivamente) contendo 0,75% em peso de CNT produzido em diferentes procedimentos de mistura em comparação com a mistura pura na mesma composição de PA/PE [62].

A Figura 26 ilustra o efeito da adição de argila orgânica (Cloisite 30B) nos módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') de compósitos de Policarbonato (PC) a 280°C em função da frequência (ω). Na Figura 26(a), observamos um grande efeito da concentração de Cloisite 30B no G' de compósitos de PC/Cloisite 30B; isto é, um aumento do Cloisite 30B de 2,3 para 4,3% em peso aumentou os valores de G' em uma ordem de grandeza na região de baixa frequência (para ω inferior a cerca de 0,1 rad/s). Observa-se que os compósitos com 2,3 e 4,3 exibiram comportamento semelhante ao sólido. Na Figura 26(b) também foi observado um efeito pronunciado da concentração de Cloisite 30B no G'' de compósitos de PC/Cloisite 30B; isto é, na região de baixa frequência (para ω cerca de 0,1 rad/s). Isso foi atribuído a presença de ligações químicas, via ligação de hidrogênio, entre os grupos hidroxila no surfactante MT2EtOH que reside na superfície da Cloisite 30B e os grupos carbonila no PC [75].

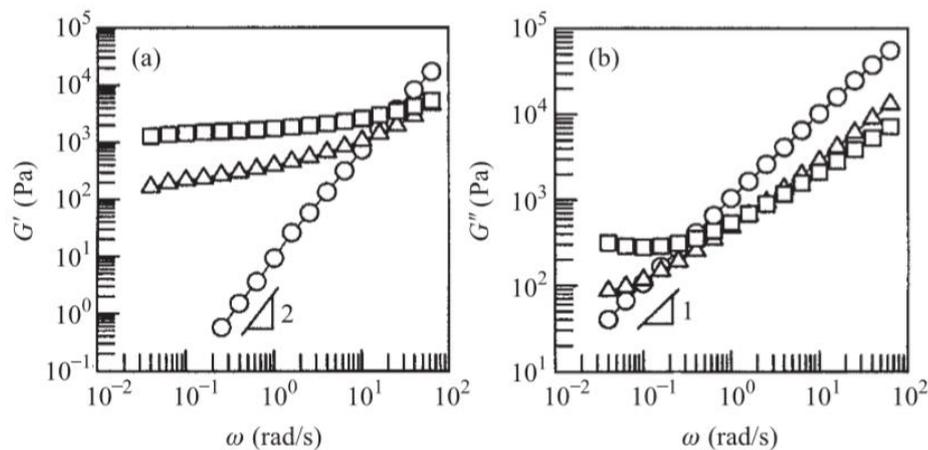


Figura 26. Gráficos de (a) $\log G' \times \log \omega$ e (b) $\log G'' \times \log \omega$ a 280 °C para (○) PC puro, (△) PC-2,3%Cloisite 30B e (□) PC-4,3%Cloisite 30B [75].

Médéric *et al.* [76] estudaram o efeito do aumento da velocidade de rotação da ferramenta na mistura de nanocompósitos PA12 (poliamida 12)/2,5%C30B processados em um tempo de mistura fixo de 6 min. Na análise por DRX, o pico associado ao espaçamento das lamelas da argila Cloisite 30B desapareceu gradualmente à medida que a velocidade do rotor aumentou, indicando a esfoliação devido à difusão induzida por cisalhamento de cadeias PA12 nas lamelas de argila. Nesse estudo, eles indicaram que a estrutura esfoliada foi revelada não apenas pelo platô em baixos valores de frequência como também pelo aumento do G' em altos valores de frequência.

A morfologia de blendas imiscíveis de PP-20%PA (Poliamida 6) com diferentes tipos de sílica (NSE: hidrofílica, NSH: hidrofóbica) e um agente compatibilizador (PPgMA) foi avaliada e correlacionada com ensaios reológicos no artigo de Sangroniz *et al.* [77]. O tamanho da fase dispersa (PA) foi reduzido 12 vezes quando o agente compatibilizante foi adicionado e 25 vezes com a adição de sílica hidrofóbica. Além disso, eles observaram que as partículas de NSE se

localizaram dentro das gotas de PA, enquanto que as partículas NSH se localizaram na interface entre os polímeros, o que resultou na diminuição da fase dispersa deste último nanocompósito devido ao impedimento à aglomeração das gotas de PA durante a mistura. Após realizar a caracterização morfológica das misturas foi realizado análises reológicas a 220°C e observado uma boa relação entre morfologia e os resultados dos ensaios dinâmicos oscilatórios em baixas amplitudes (SAOS). Eles identificaram diferentes comportamentos reológicos em baixos valores de frequência: o módulo de armazenamento das blendas com sílica tendeu para um valor de equilíbrio (platô marcado no gráfico através de linhas), enquanto que o módulo de armazenamento das misturas sem carga se aproximou de um comportamento terminal (Figura 27). Esse platô em baixas frequências é comum para nanocompósito que formam estrutura em rede entre as partículas e os polímeros. Porém, os dois nanocompósitos apresentam valores de G' diferentes nessa região. Isso se deve as diferentes distribuições das cargas no polímero, o valor do módulo de armazenamento para o nanocompósito PP/PPgMA/PA/NSH foi maior por causa da melhor distribuição das partículas que se encontraram na interface entre os polímeros, enquanto que no nanocompósito com NSE ocorreu uma menor distribuição das partículas, uma vez que elas se encontraram dentro da fase dispersa e por isso o valor de G' foi menor na região do platô.

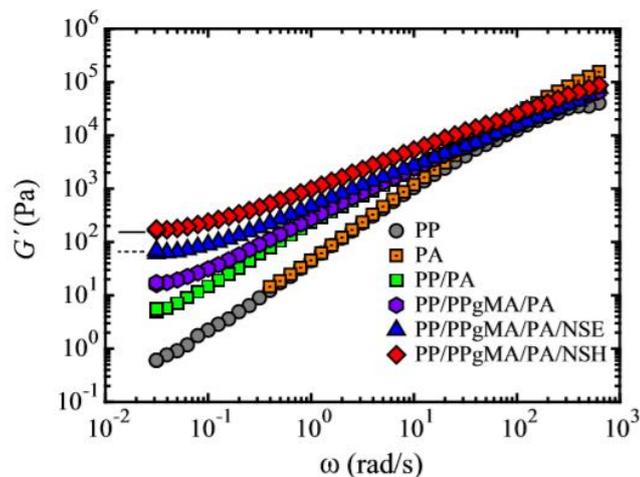


Figura 27. Gráfico do módulo de armazenamento (G') em função da frequência (ω) para o PP, PA, PP/PA, PP/PPgMA/PA, PP/PPgMA/PA/NSE e PP/PPgMA/PA/NSH [77].

Salehiyan *et al.* [64] estudaram a correlação entre a evolução da morfologia e as propriedades reológicas de blendas de PP/PS (poliestireno)/C20A (argila organofilizada, Cloisite20A) (80/20/5 wt.%) com a mudança do protocolo e tempo de mistura (1, 3 e 8 minutos). Foram utilizados 4 tipos diferentes de protocolos de mistura: P1 (os três componentes foram misturados ao mesmo tempo), P2 (PP e C20A pré-misturado por 30 segundos e depois o PS foi adicionado), P3 (PS e C20A pré-misturado por 30 segundos e depois o PP foi adicionado) e P4 (PP e PS pré-misturado por 30 segundos e depois o C20A foi adicionado). Verificou-se que a

mistura P3 misturada por 1 min apresentou os maiores valores de G^* devido a sua morfologia complexa que foi observada quando a fase dispersa não estava bem misturada (Figura 28). As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) revelaram que no nanocompósito P3 as partículas de C20A estavam localizadas dentro da fase PS com 1 minuto de mistura. No entanto, com o aumento do tempo de mistura, as partículas de argila migraram para a interface, onde eram mais estáveis (Figura 29). Portanto, a morfologia afetou o comportamento reológico para o sistema P3. Por outro lado, as propriedades reológicas das outras misturas (P1, P2 e P4) para diferentes protocolos com diferentes tempos de mistura foram aproximadamente as mesmas.

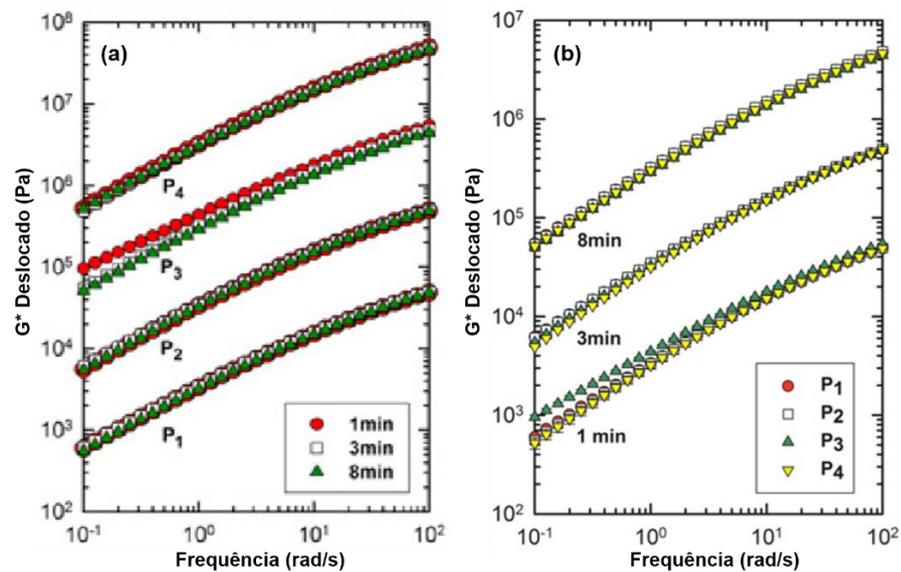


Figura 28. Comparação dos módulos complexos das blendas para diferentes protocolos em tempos fixos de mistura, através de testes de varredura de frequência com amplitude de deformação fixa de 0,05 e temperatura de 200 °C.

As curvas foram deslocadas no eixo G^* para melhorar a visualização [64].

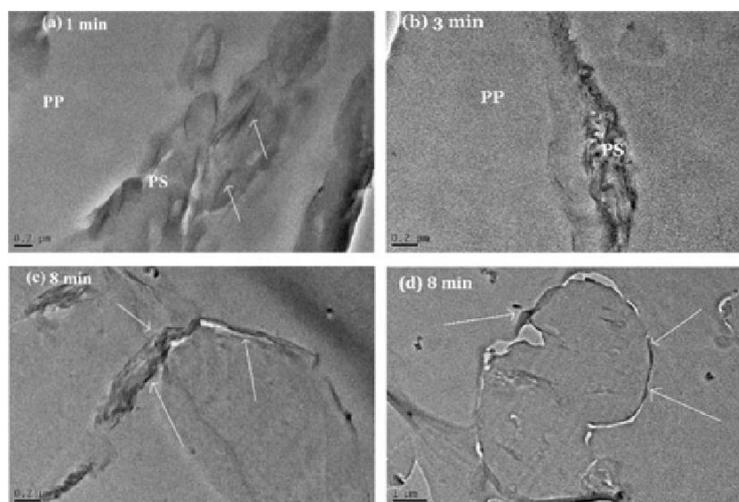


Figura 29. Imagens de MET dos nanocompósitos P3 misturados por (a) 1 min, (b) 3 min e (c, d) 8 min. O comprimento da barra de escala é de 0,2 μm para (a-c) e 1 μm para (d) [64].

No estudo de Babaei *et al.* [20] foram produzidas blendas de PA6/Copolímero Estireno Acronitrila (SAN)/SEBS/OMMT (70/15/15/5) com adição de dois tipos diferentes de carga (Cloisite 15A e 30B) em diferentes sequências de mistura. A blenda sem carga foi nomeada TB, as blendas com adição de Cloisite 15A e 30B nomeadas de NA e NB, respectivamente. A numeração 1 indica que a argila e o PA6 foram previamente misturados, enquanto que a numeração 2 indica que a argila foi misturada com o SAN primeiro, depois foi adicionado os outros polímeros. Uma olhada geral nas curvas da Figura 30 mostrou que a adição de argila aumentou significativamente a viscosidade complexa e módulo de armazenamento, principalmente em baixos valores de frequência, com destaque para a argila cloisite 30B, onde as curvas apresentaram valores de η^* e G' bem superiores aos dos nanocompósitos com cloisite 15A. Tem sido relatado que as interações polímero/argila, que limitam os movimentos moleculares das cadeias poliméricas, e também a formação da estrutura da rede física da argila são responsáveis por esses aumentos. Deve-se notar também que o maior aumento de η^* e G' refletiu a formação de uma rede física mais forte ou maior, resultante da melhor dispersão de plaquetas de nanoargilas na matriz. Análises de MET e DRX indicaram que todos os nanocompósitos possuem argila na forma esfoliada, exceto para o NA2 que mostrou estrutura intercalada/parcialmente esfoliada. Portanto, as diferenças no comportamento reológico para esses nanocompósitos com estrutura esfoliada deve-se as diferentes localizações da argila. Os nanocompósitos com cloisite 30B apresentaram maiores valores de G' e η^* devido à formação de uma rede física mais forte de camadas de argila na matriz, em comparação com os nanocompósitos com cloisite 15A. Já os menores valores de G' e η^* para os nanocompósitos onde a argila foi misturada primeiramente no SAN (NA2 e NB2) ocorreu devido à localização da argila na interface da matriz e a fase SAN. Portanto, o maior comportamento elástico entre os nanocompósitos foi encontrado no NA1 devido a argila está esfoliada formando estrutura em rede e altamente dispersa na matriz de PA6.

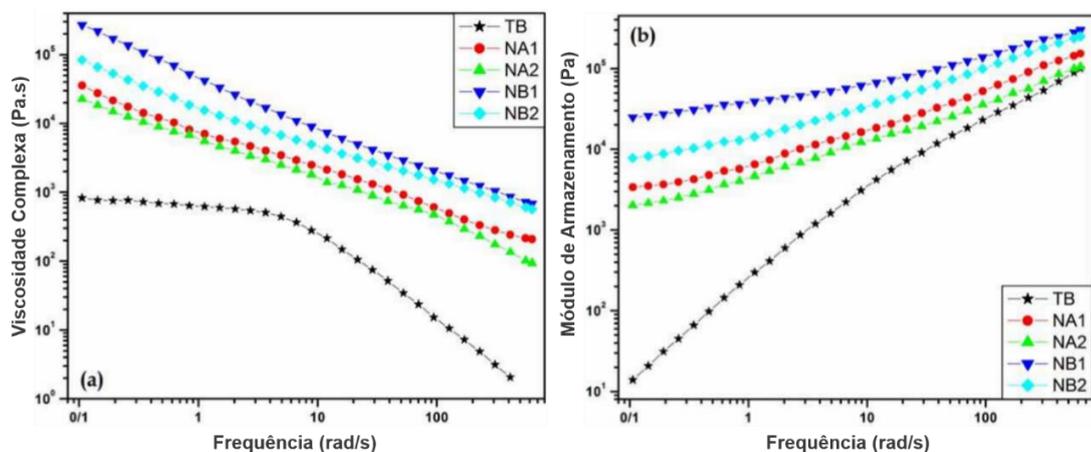


Figura 30. (a) Curvas da viscosidade complexa e (b) do módulo de armazenamento em função da frequência para a blenda ternária (TB) e seus nanocompósitos [20].

No estudo de Huitric *et al.* [71], o comportamento reológico de blendas de PE/PA (80/20 e 20/80) com adição de diferentes quantidades de argila cloisite 30B foram avaliados e associados com suas respectivas morfologias. A Figura 31 (a) e (b) ilustra o comportamento reológico para as blendas com fração de 80/20 e 20/80 de PE/PA, respectivamente. Dessa forma, foi possível observar que para os dois sistemas, a adição de 1% de argila não influenciou no módulo de armazenamento das blendas, porém, adição de maiores quantidades levaram a diferentes aumentos de G' principalmente em baixos valores de frequência. Esses diferentes comportamentos foram associados com a localização da argila na blenda, uma vez que nas blendas com maiores quantidades de PE as partículas de argila mostraram-se essencialmente localizadas na interface dos dois polímeros, formando uma interfase cuja espessura cresce com a fração argila. Enquanto que as blendas com maiores quantidades de PA, para misturas com 2% de argila, a espessura da interface foi estabilizada em 11 nm, adição maior de argila levou à dispersão da argila dentro da matriz de PA. Dessa forma, essa dispersão da argila na matriz do PA foi associada com a formação do platô em baixos valores de frequência.

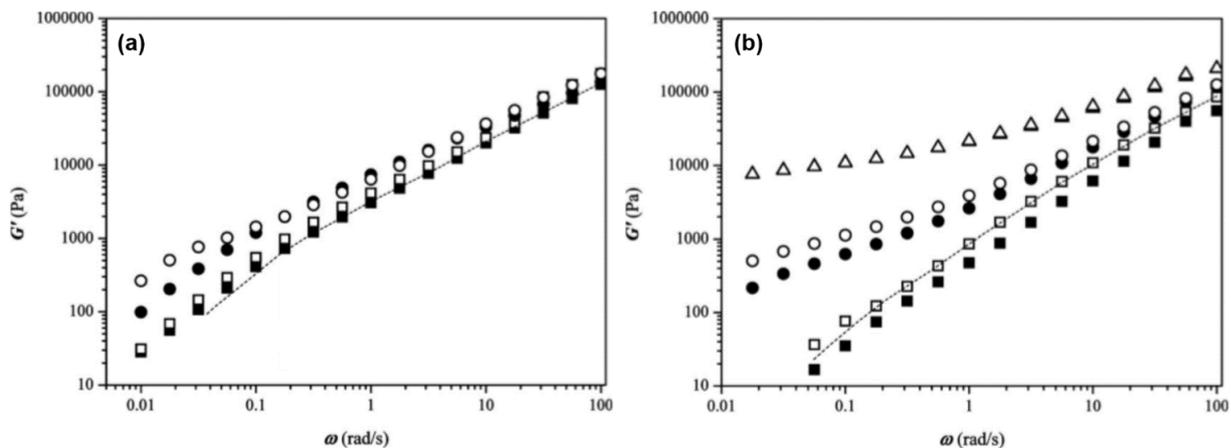


Figura 31. Curvas de $G' \times \omega$ para blendas de (a) PE/PA (80/20) e (b) PE/PA (20/80) com diferentes quantidades de argila: ■ 0%, □ 1%, ● 2%, ○ 4%, ▲ 5% e △ 6% [71].

Nas últimas décadas, grandes esforços foram feitos para avaliar a morfologia de blendas e nanocompósitos através da reologia. Para esses fins, a estratégia mais usada foi através de ensaios de cisalhamento oscilatório de pequena amplitude (SAOS). No entanto, nos últimos anos tem sido observado um aumento do número de pesquisas voltadas para analisar a morfologia de blendas e nanocompósitos através de técnicas no regime de viscoelasticidade não linear. O uso da transformada de Fourier na reologia vem mostrando ser uma ferramenta muito sensível na caracterização da morfologia desses materiais, permitindo a diferenciação de morfologias que de outra forma não seriam logrados com metodologias lineares tradicionais.

3.4. Blendas de PP-SEBS

PP e SEBS são polímeros imiscíveis entre si, dessa forma, a adição de SEBS no PP gera uma segunda fase no material. Lou *et al.* [78] afirmam que o melhor resultado de resistência ao impacto é encontrado quando adiciona-se 20% de SEBS no PP, isso porque adições maiores que 20% muda a morfologia do SEBS, transformando de gotículas para forma co-contínua. Enquanto que no estudo de Hikasa *et al.* [79] foi adicionado até 0,3 de fração volumétrica de SEBS no PP e foi visto que adições maiores que 15% de SEBS provoca um aumento drástico do valor de resistência ao impacto até que acima de 25% esse valor se estabiliza. Dessa forma, foi relatado que a adição de SEBS no PP provocou uma transição de fratura frágil para dúctil (Figura 32). Quando essas blendas são submetidas a forças externas, as gotículas de SEBS se tornam pontos concentradores de tensão, que se deformam como resultado do impacto, e então absorvem energia. Diferentes mecanismos de tenacificação podem aparecer onde as partículas SEBS estão localizadas, consumindo a energia de impacto e, portanto, aumentando assim a resistência ao impacto do polímero. Dessa forma aumentando a quantidade de gotas da fase dispersa ajuda a tenacificar a blenda ainda mais. O uso de nanopartículas tem sido sugerido como um método muito eficiente em impedir a coalescência das gotas durante a mistura e, portanto, resultando em uma blenda com menor tamanho de gota [14].

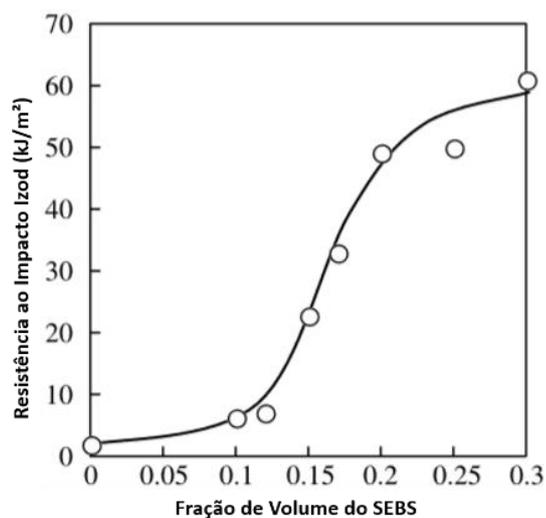


Figura 32. Relação entre a fração volumétrica de SEBS e a resistência ao impacto Izod para blendas de PP/SEBS [79].

As propriedades mecânicas e morfologia do PP com adição de quantidades diferentes de SEBS-g-MA (variação de 0-0,5 em fração volumétrica) foram avaliadas no estudo de Sharma *et al.* [12]. O PP utilizado foi o REPOL C120MN e o SEBS-g-MA foi o Kraton FG1901G (30% de estireno). A adição de SEBS-g-MA no PP levou a um decréscimo significativo da cristalinidade deste polímero. Além disso, a contribuição da fase dispersa na resistência ao impacto do

polímero foi analisada através da resistência ao impacto relativa normalizada para eliminar o efeito da cristalinidade no comportamento em impacto. Assim, foi relatado que o aumento da fração de SEBS-g-MA até 0,2 aumentou essa propriedade (14 vezes) e a adição de quantidades maiores que 0,2 até 0,5 resultaram em uma diminuição da resistência ao impacto relativa normalizada (diminuiu para 9 vezes). Isso se deve ao fato de que a blenda que possui o menor tamanho da fase dispersa é a com 20% em peso de SEBS-g-MA e adições maiores, na faixa de 35 a 50%, torna a morfologia cocontínua.

Blendas de polipropileno isotático com 0-20 % em volume de SEBS foram preparadas para estudar a influência do tamanho de partícula do elastômero nas propriedades mecânicas da blenda. Quatro polipropilenos (VM6100H, TM6100K, KM6100 e JE6100) e dois SEBS (Kraton G1652 e Kraton G1651) com pesos moleculares diferentes foram utilizados neste estudo. Dessa forma, com o aumento do peso molecular do polipropileno e, conseqüentemente, a viscosidade do fundido e a diminuição do peso molecular do SEBS, o tamanho das partículas do SEBS diminuiu. A resistência ao impacto do PP puro variou pouco com o peso molecular, enquanto a resistência ao impacto das blendas de PP aumentou fortemente com o aumento do peso molecular do polipropileno. A distância entre as partículas diminuiu com a diminuição do tamanho da partícula do SEBS e o aumento da sua fração de volume. Quando a distância da matriz de polipropileno e as partículas de SEBS foi menor do que 0,27 μm , as blendas tornaram-se dúcteis. A rigidez e a tensão de escoamento das blendas de polipropileno e do polipropileno puro aumentaram com o aumento do peso molecular do PP na mesma extensão e, conseqüentemente, dependem apenas das propriedades da matriz e não do tamanho das partículas SEBS [80].

Blendas de SEBS com PP isotático (i-PP) e PP sindiotático (s-PP) foram estudadas. A análise de fratura criogênica das blendas não mostrou a presença de nenhuma partícula removida, dessa forma, foi assumida uma boa compatibilidade entre SEBS e os PPs diferentes. A fase elastomérica tendeu a se difundir no i-PP, bem como em s-PP, sob a formação de micelas. Isso pode ser uma desvantagem quando o SEBS também é usado como um agente de compatibilização em misturas ternárias, porque se espera que o SEBS esteja localizado na interface [81].

Blendas binárias de iPP/SEBS e iPP/SEBS-g-MA foram produzidas no estudo de Denac *et al.* [82] em uma câmara Brabender em proporções de 97,5/2,5; 95/5; 90/10 e 80/20% de volume. As blendas exibiram morfologia complexa que consiste em esferulitos radiais dentro da amostra e camadas transcristalinas nas superfícies. Ambos os copolímeros afetaram o tamanho da esferulita na matriz de iPP por nucleação e solidificação durante a cristalização das blendas. Enquanto o copolímero SEBS afetou a nucleação na matriz de iPP mais fortemente, diminuindo o tamanho dos esferulitos, SEBS-g-MA afetou o processo de solidificação de forma mais significativa, aumentando o tamanho dos esferulitos [82].

3.5. Nanocompósitos poliméricos

3.5.1. Revisão sistêmica

Nanocompósitos baseados em matrizes poliméricas ganharam um interesse significativo após o surgimento de uma das primeiras aplicações na indústria, quando a Toyota relatou o uso de nanoargilas na matriz de nylon-6 em 1993 [34]. No entanto, a menção do termo nanocompósito polimérico foi encontrada pela primeira vez apenas um ano depois no trabalho de Lan e Pinnavaia [83].

No dia 24/06/2020 foi realizada uma busca no site da Science Direct com as palavras “*polymers nanocomposites*” e notado a tendência de crescimento do número de publicações do tema ao longo dos últimos anos (Figura 33). Esses dados apresentam a importância que o tema vem tornando com o tempo.

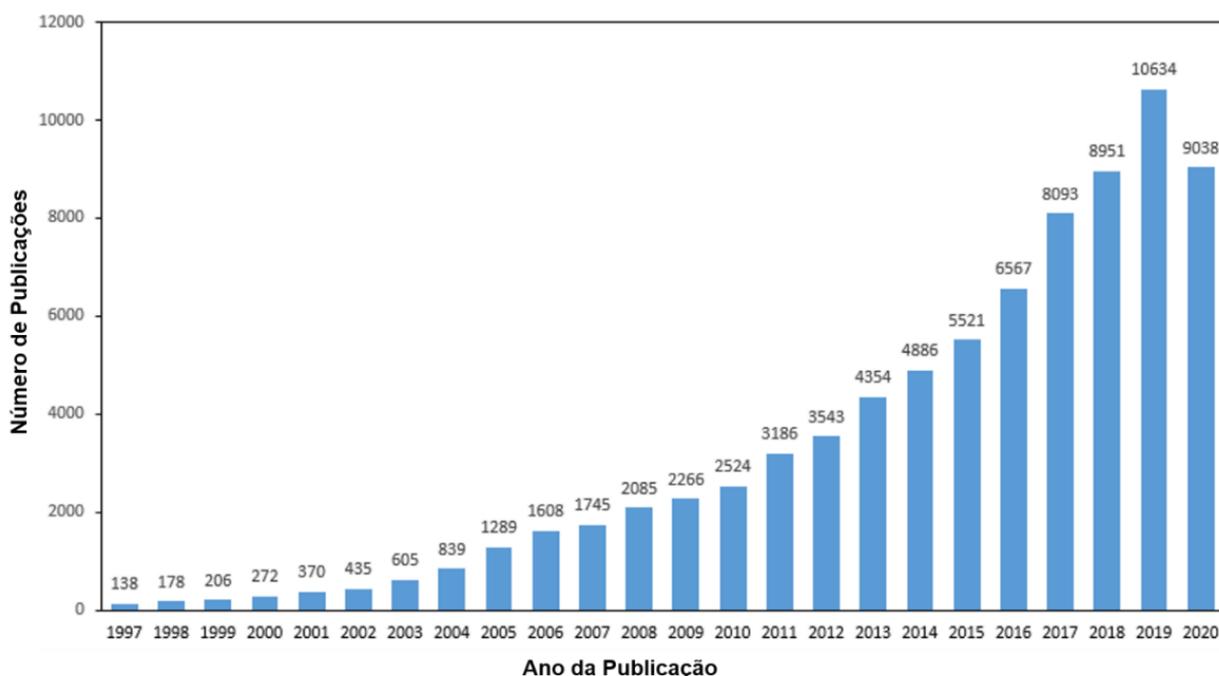


Figura 33. Tendência de crescimento do número de publicações ao longo do tempo para o tema nanocompósitos poliméricos (dados tirados no dia 24/06/2020 no site da *Science Direct*).

Nesta pesquisa foi visto que, aproximadamente, 54% das publicações no tema foram realizadas nos últimos cinco anos (2016-2020). A Figura 34 revela que ao adicionar as palavras “PP-SEBS” ocorreu uma redução de 79.333 para 360 publicações (sendo, aproximadamente, 37% nos últimos cinco anos). Ao adicionar as palavras “PP-SEBS + *clay*” ocorreu uma redução para 240 publicações (sendo, aproximadamente, 31% nos últimos cinco anos), e inserindo as palavras “PP-SEBS + *clay* + *mixing sequence*” reduziu para 89 publicações (sendo, aproximadamente, 27% nos últimos cinco anos).

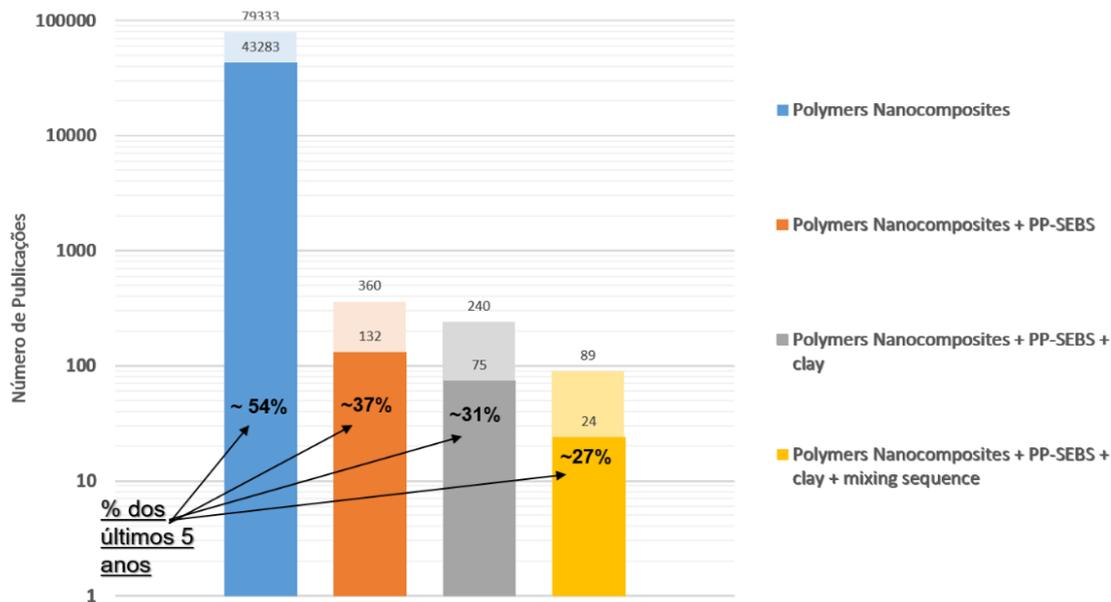


Figura 34. Gráficos do número de publicações utilizando diferentes conjuntos de palavras chaves. Comparação do número de publicação dos últimos 5 anos (2016-2020) com o total de publicações encontradas para cada conjuntos de palavras de busca (dados tirados no dia 24/06/2020 no site da *Science Direct*).

A Figura 35 ilustra a rede semântica plotada no software *VOSviewer* através da pesquisa realizada no site da *Science Direct* no dia 25/06/2020 com as palavras “*polymers nanocomposites*”. Com o objetivo de restringir a quantidade de informações geradas na busca, a formação da rede semântica ficou restrita a artigos científicos e *reviews* publicados entre 2016-2020 na revista *polymer*, uma vez que esta revista apresentou o maior número de publicações no tema. A rede semântica ficou dividida em quatro *clusters*, sendo o azul mais relacionado às caracterizações mais estudadas dos nanocompósitos poliméricos, o vermelho está mais relacionado com as propriedades mais citadas, o amarelo está mais associado com as aplicações e o verde está mais relacionado com os materiais associados com a palavra nanocompósitos poliméricos. A co-ocorrência da palavra “*polypropylene*” está altamente relacionada com as caracterizações “*differential scanning calorimetry*”, “*x-ray diffraction*”, “*electron microscopy*” e “*spectroscopy*”, com as propriedades “*modulus*”, “*elongation*” e “*strength*” e com os materiais “*silica*”, “*carbono nanotube (cnt)*” e “*blend*”. Além disso, está relacionada com as palavras “*condition*”, “*energy*” e “*crystallization*”. A palavra “*order*” que está relacionada a ordem de mistura apresentou baixa ocorrência com a palavra “*polypropylene*”. Dessa forma, no que tange ao efeito da sequência de mistura em nanocompósitos de blendas de polipropileno com sílica, há um indicativo que a literatura ainda carece de estudos que explorem com mais robustez esse sistema de materiais.

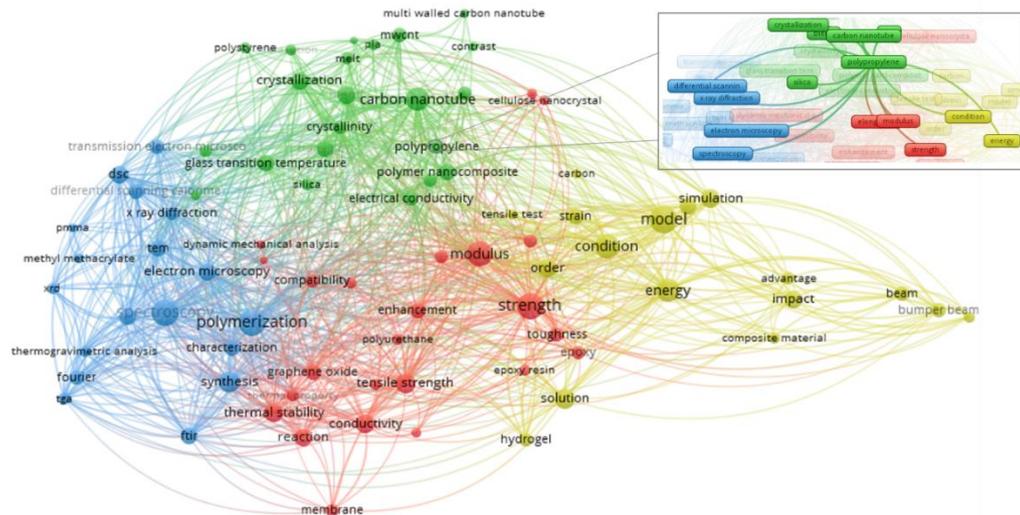


Figura 35. Rede semântica plotada no *software* VOSviewer através da busca da palavra “*polymer nanocomposites*” na plataforma *Science Direct*. Destaque para a co-ocorrência da palavra polipropileno nesta rede semântica (dados tirados no dia 25/06/2020 no site da *Science Direct*).

3.5.2. Efeito da adição de nanocarga nas propriedades de blendas poliméricas

Uma das formas de manipular o tamanho e forma da fase dispersa de uma blenda imiscível é através da adição de nanopartículas ao sistema. A literatura aponta que a localização da nanocarga na interface ou dentro de cada uma das fases pode diminuir ou aumentar o tamanho da fase dispersa [84]. Os diversos mecanismos de interferência da nanopartícula no tamanho e forma da fase dispersa está presente no estudo de De Luna *et al.* [84].

O número de estudos da morfologia de blendas imiscíveis com adição de nanocarga em diferentes sistemas de nanocompósitos vem crescendo muito na última década [84]. Além do efeito da nanopartícula na forma final da fase dispersa de uma blenda imiscível, a distribuição das nanocargas nas cadeias poliméricas possui grande influência nas propriedades finais [8]. Assim, nanocompósitos poliméricos são materiais muito atraentes devido à possibilidade de manipular as suas morfologias e, conseqüentemente, suas propriedades mecânicas, óticas, elétricas, etc.

Dharaiya e Jana [85] provaram que a energia livre de superfície e a polaridade de superfície de argilas montmorillonita organofilizadas variaram em elevadas temperaturas. Por exemplo, o processo de mistura em elevada temperatura aumentou o valor de tensão interfacial entre a argila e PA6; enquanto, diminuiu substancialmente entre argila e PP, tornando possível a dispersão de plaquetas de argila na fase do PP.

A literatura aponta que a localização da nanoargila montmorillonita na interface entre os polímeros ajuda a refinar e estabilizar a morfologia da fase dispersa inibindo a coalescência das gotas por repulsão estérica. A presença das nanopartículas de argila na fase dispersa ou contínua também apresentou grande influência na morfologia final do material. A dispersão das

nanoargilas na matriz reduziu o tamanho das gotas através do aumento da viscosidade da matriz, favorecendo a diminuição da fase dispersa e geração do efeito barreira pelas nanocargas, impedindo a coalescência. Por outro lado, a presença da nanoargila na fase dispersa aumentou a viscosidade e elasticidade dessa fase, que impediu a deformação das gotas e limitou sua ruptura em frações menores [86]. No entanto, esses fenômenos não são generalistas. O estudo de revisão sobre o efeito das nanopartículas na morfologia final de blendas imiscíveis mostrou que outros mecanismos podem ocorrer e, conseqüentemente, resultando em fenômenos inversos ao mostrado acima [84].

O efeito da razão de viscosidade é difícil de isolar do efeito termodinâmico (energia interfacial) e de outros efeitos cinéticos (sequência de mistura). Na literatura, há estudos com tendências opostas em relação a qual fator é predominante na modificação da morfologia de blendas imiscíveis com nanocargas, e essa dificuldade em isolar os diferentes efeitos é um dos fatores que provocam essa divergência [14]. Segundo alguns autores [14] a carga tenderá a localizar-se na fase mais viscosa porque a blenda se organiza para minimizar sua energia dissipativa durante a mistura. No entanto, isso só é verdade quando a carga não tem preferência significativa em relação a qualquer um dos polímeros e a tensão interfacial entre os polímeros é baixa. Assim, é suposto que os efeitos viscosos são relativamente fracos e somente dominam quando os efeitos termodinâmicos são pequenos [87]. Por outro lado, no estudo de Zhou *et al.* [88] com o sistema PELBD (polietileno linear de baixa densidade)/EMA (copolímero poli(etileno-acrilato de metila))/CB (negro de fumo), a mistura final apresentou as partículas seletivamente distribuídas na fase não polar PELBD por causa da sua baixa viscosidade em comparação com a fase EMA, mesmo misturando o sistema simultaneamente e as partículas de CB tendo maior interação com o EMA do que com o PELBD. Portanto, alguns autores afirmaram que o efeito termodinâmico pode ser considerado como o fator dominante somente quando a razão de viscosidade das fases é próxima de um [87], [88].

Os estudos de Liebscher *et al.* [89] e Feng *et al.* [90] mostraram que a razão de viscosidade da blenda é o principal fator que influenciou na morfologia final do seu sistema, composto por PP/PMMA (poli(metacrilato de metila)). Quando negro de fumo era adicionado na blenda com o PMMA de menor viscosidade, a carga ficou na fase dispersa. Na utilização do PMMA de viscosidade intermediária, a carga se localizou na interface entre os polímeros e, por fim, quando foi utilizado o PMMA de maior viscosidade a carga ficou na matriz de PP [90].

Borah *et al.* [19] incorporaram duas argilas montmorilonitas organofilizadas diferentes (Cloisite 30B e Cloisite 20A) na blenda PELBD/EMA (60/40). A Cloisite 30B é modificada com um grupo polar metil, cloreto de amônio quaternário bis-2-hidroxietílico, enquanto a Cloisite 20A é modificada com um grupo apolar dimetil desidrogenado cloreto de amônio quaternário. Assim, a afinidade do OMMT com o PELBD e EMA não é a mesma. Eles demonstraram que a melhor afinidade da Cloisite 20A com o PELBD levaram a melhor dispersão e, assim maior módulo de

armazenamento. Nesse sistema, quando a argila estava dentro da fase dispersa (EMA), eles obtiveram alta resistência ao impacto e baixa resistência à tração. Mas quando a argila se localizou na interface das fases, ocorreu uma redução da resistência ao impacto. Assim, a superfície das argilas pode afetar a dispersão da blenda polimérica e, conseqüentemente, as propriedades finais do material.

Bitinis *et al.* [91] mostraram que a adição de borracha natural (NR) e argilas no poli (ácido láctico) (PLA) permitiram a produção de nanocompósitos com propriedades ajustáveis através da mistura por fusão. Os seus resultados provaram que as argilas Cloisite 15A e Cloisite 30B organofilizadas atuam como compatibilizantes para a blenda PLA/NR por se localizar preferencial na interface entre os polímeros. Dessa forma, agindo como barreira sólida e prevenindo a coalescência da fase NR. Além disso, diferentes propriedades foram obtidas dependendo da nanoargila utilizada. Enquanto que C15A permitiu um aumento do alongamento na ruptura da blenda, a adição de C30B produziu um material mais rígido. Esses comportamentos foram atribuídos às diferentes interações entre os polímeros e as nanocargas.

No estudo de da Silva *et al.* [92] foi observado que houve uma diminuição do tamanho da fase dispersa da blenda PP/SBS com a adição de nanoargila (MMT). No sistema com compatibilizante no SBS, as partículas de MMT tendem a ficar na interface dos polímeros, assim, ocorreu uma melhora nas propriedades mecânicas devido ao menor tamanho da fase dispersa. Dois fatores se mostraram efetivos para diminuir o tamanho da fase dispersa do elastômero com a presença de nanoargilas: o aumento da viscosidade do fundido e redução da coalescência da fase dispersa durante o processamento.

A incorporação de SEBS e nanoargila organofilizada no poliestireno resultou na diminuição do seu módulo de elasticidade e tensão de escoamento, porém aumentou a resistência ao impacto e alongamento na ruptura. As maiores mudanças nas propriedades mecânicas foram alcançadas no sistema com nanoargila comparada com a blenda sem argila, isso por causa da diminuição do tamanho da fase elastomérica do material na presença das nanopartículas [93].

O efeito de dois tipos de cargas inorgânicas nas propriedades mecânicas da blenda PP/SEBS foi estudado por Mae *et al.* [94]. O PP utilizado é o J-3003GV, o SEBS possui 18% de estireno (H1062) e as cargas SiO₂ e CaCO₃ possuem 7 nm e 1 µm de diâmetro, respectivamente. O resultado mais importante relatado foi que a adição de 3% de SiO₂ na blenda PP/SEBS (75/22% em volume) aumentou o módulo de elasticidade sem diminuir a energia de deformação até a falha. A análise morfológica mostrou que nesse material, as partículas de SiO₂ se localizam na interface entre o PP e o SEBS, e durante altas deformações essas partículas são liberadas dessa região, levando a um valor de ductilidade semelhante a blenda PP/SEBS.

No estudo de Costantino *et al.* [95], o processo de injeção com câmara quente e dois ponto de injeção de peças de nanocompósitos de PP-borracha vulcanizada (TPV)-MMT foram

estudados. Eles concluíram que o uso de PP/TPV/MMT é promissor para moldagens de peças injetadas. Os aspectos positivos são: baixo empenamento, retenção de trincas, boa resistência ao impacto em comparação com o PP puro e sem necessidade de uso de agente compatibilizante. No entanto, deve-se levar em consideração que o ciclo de injeção é ligeiramente aumentado devido a dificuldades na ejeção das peças e defeitos de delaminação ocorrem com deformações mais elevadas [95].

3.5.3. Nanocompósitos de PP-SEBS-Argila

Recentemente, blendas do sistema PP/elastômero com adição de nanocarga tem sido objeto de muitas pesquisas para alcançar um conjunto de propriedades otimizadas. O polipropileno é uma das poliolefinas mais utilizadas na indústria devido às suas vantagens, tais como baixa densidade, boa processabilidade, alta resistência ao calor e baixo preço. No entanto, devido a sua baixa resistência ao impacto sua utilização é ainda limitada para algumas aplicações. A adição de um elastômero no PP é uma maneira efetiva para melhorar essa propriedade, porém, diminui o seu módulo de elasticidade. Buscando alcançar um equilíbrio de propriedades, adiciona-se nanocarga na blenda PP/elastômero com o objetivo de reforçar o material sem perder a resistência ao impacto. Dessa forma, é possível obter um material com um conjunto único de propriedades com a adição de pequena quantidade de nanocarga em uma blenda de um polímero termoplástico com um elastômero [8]. Dentre as nanocargas, alguns estudos utilizaram nanofibras de carbono (CNFs) [96], nanotubos de carbono (CNTs) [97], [98], nanotubos de carbono com paredes múltiplas (MWCNTs), [99] grafeno [100], [101], óxido de grafeno [102], fibras de madeira [103], nanocristais de celulose (CNCs) [104], [105], celulose nanofibrilada [106], lignina [107]–[110], talco [111], micropartículas de cobre [112], [113] e fibra de vidro curta [114].

A Tabela 5 ilustra os resultados de algumas propriedades mecânicas para alguns sistemas de PP-SEBS com algumas dessas cargas. A Figura 36 apresenta as propriedades mecânicas para o sistema PP-SEBS-grafeno encontradas no estudo de Parameswaranpillai *et al.* [101]. Eles utilizaram PP grade 1110 MAS da *Indian Oil Corporation*, SEBS com M_w médio de ~ 118.000, com > 0,03% de antioxidante obtido da Sigma Aldrich e nanoplaquetas de grafeno esfoliadas (xGnP), grau M foram obtidas da *XG Science, Inc.* A incorporação de xGnP ao PP melhorou o módulo de elasticidade, porém, com perdas de resistência à tração e alongamento na ruptura. A mistura de PP com 20% em peso de SEBS melhorou a resistência ao impacto e o alongamento na ruptura, consideravelmente, mas à custa do módulo [101]. Dessa forma, não foram encontrados muitos estudos que mostram satisfatoriamente o aumento de resistência mecânica e rigidez, sem perdas de ductilidade e resistência mecânica para o sistema PP-SEBS com adição dessas cargas. Enquanto que para o sistema PP-SEBS-argila existem vários estudos que mostram esses ganhos de propriedades [1], [2], [13], [33], [115], [4]–[11].

Tabela 5. Resultados de propriedades mecânicas encontrados na literatura para o sistema PP-SEBS-cargas.

Composição	Equipamento de mistura	E (GPa)	σ_E (MPa)	γ_R (%)	σ_I	Ref
PP	Extrusora dupla rosca co-rotativa (Leistritz ZSE 18 MAXX)	1,32 ± 0,02	35,03 ± 0,13	27 ± 5	22 ± 5*	[111]
PP-10%SEBS		1,10 ± 0,01	30,32 ± 0,18	230 ± 34	52 ± 3*	[111]
PP-15%SEBS		1,00 ± 0,01	28,02 ± 0,30	354 ± 35	217 ± 18*	[111]
PP-20%SEBS		0,92 ± 0,01	25,69 ± 0,31	257 ± 88	426 ± 25*	[111]
PP-20%SEBS-2,5%talco		0,99 ± 0,01	26,14 ± 0,20	116 ± 22	679 ± 21*	[111]
PP-20%SEBS-5%talco		1,04 ± 0,01	26,50 ± 0,20	90 ± 11	710 ± 27*	[111]
PP-20%SEBS-7,5%talco		1,00 ± 0,01	25,49 ± 0,31	71 ± 7	726 ± 32*	[111]
iPP	Fundidos em uma extrusora Haake Minilab. O material foi então processado em filmes (espessura de 0,5 mm) por compressão a quente	0,66 ± 0,03	24,00 ± 7,00	11 ± 1	-	[100]
iPP-20%SEBS		0,62 ± 0,03	21,00 ± 0,40	55 ± 8	-	[100]
iPP-20%SEBS-5%grafeno		0,69 ± 0,01	26,60 ± 0,60	17 ± 3	-	[100]
iPP-20%SEBS-5%grafeno**		0,70 ± 0,02	23,60 ± 0,80	10 ± 2	-	[100]
PP	Extrusora monorosca (SEVC-45, Re-Plast Extruder Corp., Miaoli, Taiwan)	0,80 ± 0,03	21,00 ± 0,80	-	45 ± 0*	[114]
PP-25%Fibra de vidro (SGF)		1,90 ± 0,03	67,60 ± 0,90	-	74 ± 3*	[114]
PP-25%SGF-2%SEBS-g-MA		1,80 ± 0,04	61,30 ± 1,50	-	78 ± 0*	[114]
PP-25%SGF-4%SEBS-g-MA		1,80 ± 0,01	57,80 ± 0,90	-	82 ± 4*	[114]
PP-25%SGF-6%SEBS-g-MA		1,70 ± 0,02	53,40 ± 0,80	-	86 ± 3*	[114]
PP-25%SGF-8%SEBS-g-MA		1,70 ± 0,01	50,60 ± 0,90	-	90 ± 3*	[114]

[111] Utilizou o PP H501HC, SEBS G1657 e talco Jeffine® 1H

[100] iPP 95% isotático, SEBS da Dynasol com 30% estireno e grafeno (1–2 camadas; dimensões laterais: 22 ± 5 µm, 9 ± 2 µm) foi adquirido da Avanzare Nanotechnology

[114] PP YUNGSOX 1080; Formosa Plastics Corporation, Taipei, Taiwan. Fibra de vidro curta (SGF; 202P; Taiwan 8280 Materials 2015, 8, 8279–8291 Glass Ind. Corp., Taipei, Taiwan) com comprimento de 3,2 mm e diâmetro de 13 µm, tratada com um agente de acoplamento de silano. SEBS-g-MA FG1901X da Kraton.

* Impacto Izod (J/m) de acordo com a norma ASTM D256

** grafeno grafitizado no PP

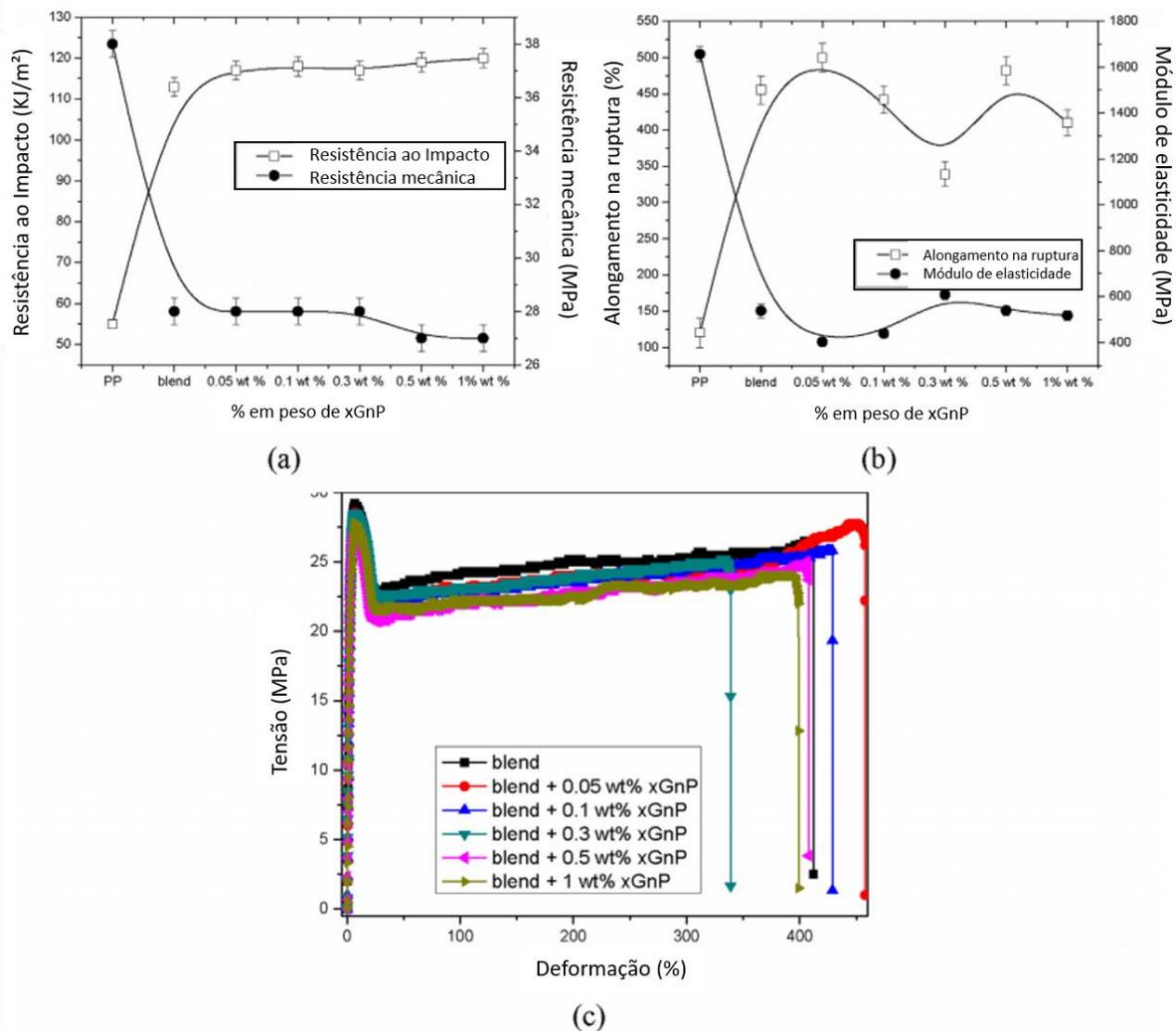


Figura 36. Propriedades mecânicas das misturas de PP/SEBS/xGnP [101].

O copolímero SEBS é muito utilizado devido à sua boa processabilidade e estabilidade térmica. No entanto, devido à incompatibilidade entre o PP/SEBS e argilas, algumas propriedades podem ser prejudicadas. Dessa forma, buscando aumentar a compatibilidade e a adesão interfacial entre as cadeias poliméricas e a argila pode-se utilizar o SEBS grafiteado com anidrido maleico (SEBS-g-MA).

A montmorilonita (MMT) é uma das nanocargas mais estudadas e aplicadas para obtenção de nanocompósitos poliméricos. Geralmente, a MMT é usada como nanocarga em polímeros polares, e uma vez que o PP é um polímero não polar é necessário o tratamento da MMT com certos modificadores orgânicos para resultar em um bom acoplamento da nanocarga no polímero.

Existem alguns estudos na literatura sobre a influência de argila na morfologia e propriedades mecânicas de blendas de PP/SEBS [4], [7], [8], [10], [12], [13], [78], [86], [93], [113]. Vuluga *et al.* [13] estudaram o melhor balanço de propriedades no PP HP400R com adição de diferentes quantidades (0-30%) de SEBS 1652 (29% de estireno) e observaram que a blenda

PP-23%SEBS mostrou a melhor relação rigidez-tenacidade devido ao alto índice de orientação, alta cristalinidade e menores tamanho da fase dispersa, predominantemente entre 100-200 nm e homoganeamente distribuídos na matriz de PP. Em seguida, fizeram um concentrado de SEBS com 30% de nanoargila D67 que foi misturado com PP para formar o nanocompósito PP-23%SEBS-10%D67. Foi relatado que a adição de 23% de SEBS no PP-nanoargila aumentou significativamente o alongamento e energia na ruptura (13 e 10 vezes, respectivamente) e aumentou quase 22 vezes a resistência ao impacto do nanocompósito. O ganho nas propriedades surgem devido ao efeito sinérgico da adição de SEBS e nanoargila no PP, onde ocorre o fenômeno de intercalação preferencialmente entre o SEBS e a D67. Isso porque as cadeias do SEBS podem facilmente se intercalar nas camadas da nanoargila e aumentar o espaçamento basal devido a maior afinidade entre esses materiais, resultando em melhoria nas propriedades. Outros estudos mostraram que a adição de 2% de nanoargila organofilizada na blenda de PP (Profax 6331)-20%SEBS-g-MA (FG 1901X, 28% de estireno) levou ao dobro da resistência ao impacto em consequência da boa interação entre as cadeias do PP e SEBS-g-MA e as lamelas de nanoargila [9]. A morfologia do PP-15%SEBS (Calprene H-6110, 30% de estireno)-5%nanoargila (Cloisite 20A) foi analisada no estudo de Martín *et al.* [7] e foi relatado que a nanoargila se localizou dentro da fase elastomérica, resultando em uma fase dispersa menor e alongada devido ao efeito da nanocarga em impedir o coalescimento da fase dispersa.

No estudo de Martín *et al.* [7] foi produzido o nanocompósito PP/Cloisite 20A/SEBS (80/5/15) e através da caracterização de sua morfologia foi visto que a argila se localizou dentro da fase do SEBS. A razão pela qual Cloisite 20A interage com SEBS ao invés de PP foi atribuída à maior polaridade e à energia superficial do estireno em comparação com os componentes poliolefínicos. Eles observaram também que na presença de montmorilonita (MMT), a fase SEBS está melhor dispersa na matriz de PP. Em outros estudos, verificou-se também que a localização da Cloisite 20A e seu grau de intercalação dependiam da miscibilidade entre o polímero e a argila orgânica [6].

Diversas pesquisas foram realizadas para obter um melhor conjunto de propriedades no sistema PP-SEBS-argila. A Tabela 6 ilustra os resultados das propriedades mecânicas obtidas com a modificação dos constituintes e da composição em % em peso desses materiais. Com base nessa pesquisa foram destacados alguns materiais com um conjunto promissor de propriedades mecânicas. Um desses materiais foi o PP-10%OMMT-20%SEBS obtido no estudo de Sanporean *et al.* [4], que possui baixo módulo de elasticidade (0,95 GPa), porém, alto valor de resistência ao escoamento (24,1 MPa), deformação na ruptura (420%) e resistência ao impacto Izod (34,6 kJ/m²). Vuluga *et al.* [13] também obteve um resultado semelhante em seus estudos, onde foi produzido o nanocompósito PP-23%SEBS-10%Argila(D67) com baixo módulo de elasticidade (0,95 GPa) e altos valores de resistência ao escoamento (24,4 MPa), alongamento na ruptura (464,1%) e resistência ao escoamento Izod (37,0 kJ/m²).

Tabela 6. Resultados de propriedades mecânicas encontrados na literatura para o sistema PP-SEBS-argila.

Composição	Equipamento de mistura	E (GPa)	σ_E (MPa)	γ_R (%)	σ_1 (kJ/m ²)	Ref
PP	Moldado por compressão	0,64 ± 0,04	26,3 ± 0,9	16 ± 1	5,3 ± 0,2	[3]
PP-5%SEBS-g-MA	Pré misturado em uma Brabender PL2200 e depois moldado por compressão	0,58 ± 0,04	25,5 ± 0,8	21 ± 1	9,1 ± 0,3	[3]
PP-5%SEBS-g-MA-1(phr)C15A		0,60 ± 0,04	26,9 ± 0,9	18 ± 1	6,7 ± 0,2	[3]
PP-5%SEBS-g-MA-3(phr)C15A		0,63 ± 0,04	27,2 ± 0,9	16 ± 1	5,3 ± 0,2	[3]
PP-5%SEBS-g-MA-5(phr)C15A		0,64 ± 0,04	27,0 ± 0,9	12 ± 1	3,8 ± 0,1	[3]
PP-15%SEBS-g-MA		0,48 ± 0,03	23,8 ± 0,8	45 ± 3	15 ± 0,6	[3]
PP-15%SEBS-g-MA-1(phr)C15A		0,50 ± 0,03	24,9 ± 0,8	38 ± 3	11,8 ± 0,4	[3]
PP-15%SEBS-g-MA-3(phr)C15A		0,53 ± 0,03	25,7 ± 0,8	26 ± 2	9,2 ± 0,3	[3]
PP-15%SEBS-g-MA-5(phr)C15A		0,54 ± 0,03	25,5 ± 0,8	18 ± 1	7 ± 0,0	[3]
PP-25%SEBS-g-MA		0,41 ± 0,03	19,9 ± 0,6	92 ± 6	54,5 ± 2,1	[3]
PP-25%SEBS-g-MA-1(phr)C15A		0,43 ± 0,03	22,9 ± 0,7	80 ± 5	50,2 ± 1,9	[3]
PP-25%SEBS-g-MA-3(phr)C15A		0,47 ± 0,03	25,6 ± 0,8	59 ± 4	25,8 ± 1,0	[3]
PP-25%SEBS-g-MA-5(phr)C15A		0,48 ± 0,03	25,8 ± 0,8	40 ± 3	13,9 ± 0,5	[3]
PP	Moldado por compressão	1,20 ± 0,04	24,8 ± 0,8	3,4 ± 0	2,9 ± 0,1	[10]
PP-5%NS	Pré-misturado em uma Brabender e depois moldado por compressão	1,49 ± 0,04	30,4 ± 0,6	7,8 ± 1	2,9 ± 0,3	[10]
PP-5%SEBS-5%NS		1,39 ± 0,06	30,3 ± 0,9	13,4 ± 1	3,8 ± 0,2	[10]
PP-10%SEBS-5%NS		1,09 ± 0,06	25,8 ± 0,5	20,2 ± 2	5,5 ± 0,4	[10]
PP	Extrusora dupla rosca DSE 20 Brabender	0,77 ± 0,05	37,2 ± 3,3	88,5 ± 18	2,2 ± 0,3	[4]
PP-13,5%SEBS		0,61 ± 0,01	27,3 ± 0,8	256 ± 15	19,3 ± 0,1	[4]
PP-18,4%SEBS		0,54 ± 0,02	25,1 ± 0,6	358 ± 57	17,6 ± 0,5	[4]
PP-23%SEBS		0,48 ± 0,01	24,1 ± 1,2	286 ± 48	33,3 ± 0,2	[4]

PP-30%SEBS		0,43 ± 0,02	20,2 ± 0,1	583 ± 42	41,7 ± 0,8	[4]
PP-5%OMMT		0,76 ± 0,06	33,3 ± 0,3	35 ± 1	2,1 ± 0,1	[4]
PP-12%OMMT		0,83 ± 0,05	30,6 ± 0,2	34 ± 7	2,0 ± 0,3	[4]
PP-13%OMMT		0,83 ± 0,04	30,6 ± 0,4	26 ± 4	1,9 ± 0,1	[4]
PP-2,5%OMMT-3,5%SEBS		1,71 ± 0,16	29,7 ± 0,9	113 ± 37	3,3 ± 0,2	[4]
PP-5%OMMT-7%SEBS		1,13 ± 0,99	27,2 ± 0,3	199 ± 18	5,0 ± 0,9	[4]
PP-10%OMMT-12%SEBS		1,04 ± 0,96	27,7 ± 0,1	115 ± 19	7,6 ± 0,4	[4]
PP-10%OMMT-14%SEBS		1,01 ± 0,04	21,5 ± 0,4	182 ± 12	8,9 ± 0,1	[4]
PP-10%OMMT-16%SEBS		0,94 ± 0,05	26,3 ± 0,2	301 ± 90	20,3 ± 2,5	[4]
PP-10%OMMT-20%SEBS		0,95 ± 0,04	24,1 ± 0,3	420 ± 41	34,6 ± 0,5	[4]
PS	Extrusora dupla rosca co-rotativa	3,43	39,7	1,3	0,15	[93]
PS-1,5%OMMT		3,46	37,9	1,2	0,15	[93]
PS-3%OMMT		3,51	36,2	1,3	0,15	[93]
PS-5%OMMT		3,57	30,5	17,1	0,15	[93]
PS-1,5%SEBS-g-MA		3,20	33,0	19,5	0,22	[93]
PS-3%SEBS-g-MA		3,13	30,1	24,4	0,22	[93]
PS-5%SEBS-g-MA		3,03	27,8	27,6	0,15	[93]
PS-1,5%OMMT-1,5%SEBSgMA		3,23	31,2	16,6	0,24	[93]
PS-3%OMMT-3%SEBSgMA		3,09	27,9	31,2	0,29	[93]
PS-5%OMMT-5%SEBSgMA		2,86	25,3	38,2	0,37	[93]
PP	Moldado por compressão	0,81 ± 0,05	33 ± 2	17 ± 5	38 ± 1	[92]
PP-5%SEBS	Misturado em um Haake e depois moldado por compressão	0,73 ± 0,02	30 ± 1	65 ± 13	48 ± 2	[92]
PP-10%SEBS		0,79 ± 0,04	26 ± 2	74 ± 10	64 ± 6	[92]
PP-4,85%SEBS-0,15%C10A		0,78 ± 0,02	27 ± 3	54 ± 1	53 ± 1	[92]

PP-9,7SBS-0,3%C10A		0,77 ± 0,04	25 ± 1	15 ± 2	70 ± 4	[92]
PP-4,6%SBS-0,15%C10A-0,25%SBSe		0,82 ± 0,03	29 ± 1	15 ± 4	74 ± 3	[92]
PP-9,2%SBS-0,3%C10A-0,5%SBSe		0,76 ± 0,02	26 ± 1	20 ± 5	81 ± 1	[92]
PP	Extrusora dupla rosca DSE 20 Brabender	1,16	32,7	131,6	2,2	[13]
PP-23%SEBS		0,72	24,2	373,0	33,3	[13]
PP-10%D67		1,33	30,0	35,8	1,7	[13]
PP-23%SEBS-10%D67		0,95	24,4	464,1	37,0	[13]
PP-5%SEBS-g-MA-2%OMMT	Extrusora dupla rosca Brabender Plasticorder	~1,4	~33	-	~3	[9]
PP-10%SEBS-g-MA-2%OMMT		~1,3	~29	-	~4	[9]
PP-15%SEBS-g-MA-2%OMMT		~1,2	~27	-	~4,2	[9]
PP-20%SEBS-g-MA-2%OMMT		~1,1	~26	-	~5	[9]
PP-5%SEBS-g-MA-4%OMMT		~1,9	~33	-	~4,8	[9]
PP-10%SEBS-g-MA-4%OMMT		~1,6	~32	-	~6,8	[9]
PP-15%SEBS-g-MA-4%OMMT		~1,4	~31	-	~8,7	[9]
PP-20%SEBS-g-MA-4%OMMT		~1,2	~30	-	~9,6	[9]
PP-20%SEBS	Extrusora dupla rosca co-rotativa Rheomex PTW16	1,47 ± 0,08	26,0 ± 0,1	438 ± 40	42,6 ± 0,7*	[2]
PP-20%SEBS-3(phr)MMT		1,78 ± 0,03	25,8 ± 0,1	153 ± 11	53,1 ± 0,6*	[2]
(PP-MMT)-SEBS		1,64 ± 0,04	25,8 ± 0,1	149 ± 27	57,6 ± 0,5*	[2]
PP-(SEBS-MMT)		1,70 ± 0,03	25,4 ± 0,1	184 ± 17	65,9 ± 1,0*	[2]
PP-20%SEBS-3(phr)PPgMA		1,58 ± 0,06	23,4 ± 0,1	386 ± 42	38,6 ± 0,4*	[2]
PP-20%SEBS-3(phr)PPgMA-3(phr)MMT		1,97 ± 0,01	26,7 ± 0,1	168 ± 32	58,0 ± 1,3*	[2]
(PP-MMT-PPgMA)-SEBS		1,81 ± 0,03	26,2 ± 0,1	188 ± 13	63,1 ± 0,4*	[2]
PP-(SEBS-MMT-PPgMA)		1,82 ± 0,03	25,8 ± 0,0	203 ± 12	68,8 ± 0,6*	[2]
PP	Moldado por compressão	1,35 ± 0,31	39,8 ± 0,5	-	1,98 ± 0,1**	[116]

PP-1%SEBS-g-MA-1%Org-HNT	Fundido em um misturador interno de contra- rotação e depois moldado por compressão	1,38 ± 0,46	39,6 ± 0,1	-	3,92 ± 0,2**	[116]
PP-2%SEBS-g-MA-1%Org-HNT		1,34 ± 0,82	38,4 ± 0,4	-	4,02 ± 0,2**	[116]
PP-3%SEBS-g-MA-3%Org-HNT		1,42 ± 0,45	36,9 ± 0,6	-	4,88 ± 0,8**	[116]
PP-6%SEBS-g-MA-3%Org-HNT		1,30 ± 0,04	35,2 ± 0,3	-	8,21 ± 0,3**	[116]
PP-5%SEBS-g-MA-5%Org-HNT		1,30 ± 0,25	35,7 ± 0,6	-	5,33 ± 0,9**	[116]
PP-5%SEBS-g-MA-10%Org-HNT		1,20 ± 0,59	31,0 ± 0,2	-	9,02 ± 0,3**	[116]
PP-3%Org-HNT		1,43 ± 0,70	38,2 ± 0,1	-	6,32 ± 0,4**	[117]
PP-9%SEBS-g-MA		1,12 ± 0,33	31,7 ± 1,0	-	6,71 ± 0,8**	[117]
PP-3%SEBS-g-MA-1%Org-HNT		1,37 ± 0,25	37,2 ± 0,2	-	3,09 ± 0,0**	[117]
PP-9%SEBS-g-MA-3%Org-HNT		1,30 ± 0,46	31,9 ± 0,3	-	4,33 ± 0,6**	[117]
PP-15%SEBS-g-MA-5%Org-HNT		1,10 ± 0,56	27,1 ± 0,3	-	6,25 ± 0,4**	[117]
PP-(3%SEBS-g-MA-1%Org-HNT)		1,38 ± 0,56	37,6 ± 1,4	-	4,16 ± 0,1**	[117]
PP-(9%SEBS-g-MA-3%Org-HNT)		1,19 ± 10,5	33,2 ± 0,9	-	9,29 ± 0,1**	[117]
PP-(15%SEBS-g-MA-5%Org-HNT)		1,07 ± 0,16	28,0 ± 0,8	-	11,7 ± 0,0**	[117]

[3] Utilizou PP PY0400, SEBS FG 1901X e Cloisite 15A

[10] Utilizou PP HP400R, SEBS 1652G e Nanosilica (NS) 99,5% SiO₂

[4] Utilizou PP HP400R, SEBS 1652G e OMMT Dellite 67G

[93] Utilizou PS GPPS e SEBS FX01

[92] SBS_e é um SBS com 15%mol de unidade de butadieno epoxidado e Cloisite 10A

[13] Utilizou PP HP400R, SEBS 1652G e argila Dellite D67

[9] Utilizou PP Profax 6331 e SEBS FG1901X

[2] Utilizou PP H503, SEBS G1657 e argila MMT Cloisite 20A

[116], [117] Utilizou PP Y101, SEBS FG 1901X e nanotubos de haloisita (argila)

* Resultados de ensaios de impacto Charpy de acordo com a norma ASTM D256-D, resultados em J/m² e ** Resultados de ensaios de impacto Charpy, resultados em kJ/m²

No estudo de Torrecillas *et al.* [2] foram obtidos nanocompósitos com excelentes propriedades mecânicas. Destaque para o PP-20%SEBS-3(phr)PPgMA-3(phr)MMT e o PP-(SEBS-MMT-PPgMA) que obtiveram 1,97 GPa e 1,82 GPa de módulo de elasticidade, 26,7 MPa e 25,8 MPa de resistência ao escoamento, 168% e 203% de alongamento na ruptura e 58 J/m² e 68,8 J/m² de resistência ao impacto Charpy, respectivamente. Esses dois materiais foram processados com a mesma composição, o que diferiu foi a ordem de mistura, enquanto no PP-20%SEBS-3(phr)PPgMA-3(phr)MMT os componentes foram misturados simultaneamente na extrusora, no nanocompósito PP-(SEBS-MMT-PPgMA), a argila e o PPgMA foram misturados inicialmente no SEBS e, em seguida, foi adicionado PP nessa mistura. Avaliando esses resultados foi possível notar que esses nanocompósitos possuem um conjunto de propriedades superior ao demais da Tabela 6. Porém, o mesmo não pode ser feito com os resultados de resistência ao impacto, uma vez que nesse estudo eles realizaram ensaios de impacto do tipo Charpy e os demais foram do tipo Izod e, assim, não foi possível comparar essas propriedades entre esses estudos. Ensaio do tipo Charpy são comumente realizados em materiais metálicos, enquanto que o ensaio de resistência ao impacto Izod é normalmente realizado em materiais poliméricos.

Nanocompósitos ternários de PP/SEBS-g-MA/Org-HNT (nanotubos de haloisita organofilizados) foram produzidos no estudo de Tekay *et al.* [116] usando *masterbatches* de Org-HNT/SEBS-g-MA com diferentes proporções (1/1, 1/2 e 1/3) em diferentes concentrações de Org-HNT (1% em peso, 3% em peso e 5% em peso). Os nanocompósitos com relação SEBS/HNT de 1/3 exibiram resistência ao impacto e tenacidade relativamente maior. O nanocompósito PP-15%SEBS-g-MA-5%Org-HNT apresentou aumento de 68% no parâmetro de amortecimento a baixa temperatura, aumento de 68% na resistência mecânica e aumento de 290% na resistência ao impacto em comparação com o PP puro, mas apresentou o menor módulo de elasticidade. Por outro lado, o nanocompósito PP-9%SEBS-g-MA-3%Org-HNT exibiu propriedades de tração balanceadas e valores de resistência ao impacto entre os nanocompósitos com 1% e 5% de nanocarga.

No estudo de Bao *et al.* [118] misturas de PP/xSEBS-g-MA/yOrg-MMT ($x = 0, 5, 10, 15$ e 20% em peso e $y = 0,2$ e 4% em peso) foram produzidas em uma extrusora dupla rosca Brabender. A Figura 37 mostra imagens de MEV das blendas de PP puro, PP/5%SEBS-g-MA e PP/15%SEBS-g-MA após testes de impacto. Superfície lisa foi encontrada no PP puro, implicando que pouca energia foi dissipada durante o processo de impacto. Na Figura 37(b) microvazos associados à remoção das partículas de SEBS-g-MA estão presentes, levando ao aumento da dissipação de energia durante o processo de fratura por impacto. Nesse trabalho foi relatado que a compatibilidade da interface entre as fases SEBS-g-MA e PP foi alta porque a estrutura química do PP é próxima ou compatível com o bloco de etileno butileno (EB) do SEBS-g-MA. As interfaces entre as partículas do SEBS-g-MA e da matriz de PP indicaram boa

compatibilidade entre esses polímeros (como mostrado pelas setas brancas na Figura 37(b)). Isso produz um efeito positivo na resistência ao impacto da blenda. A quantidade de cavitação aumentou com o aumento de SEBS-g-MA, produzindo mais microvazos (Figura 37(c)) [118]. No trabalho de Denac *et al.* [82] foi relatado que o grupo funcional anidrido maleico enxertado no bloco EB do SEBS resultou em uma diminuição da compatibilidade entre o EB e o PP.

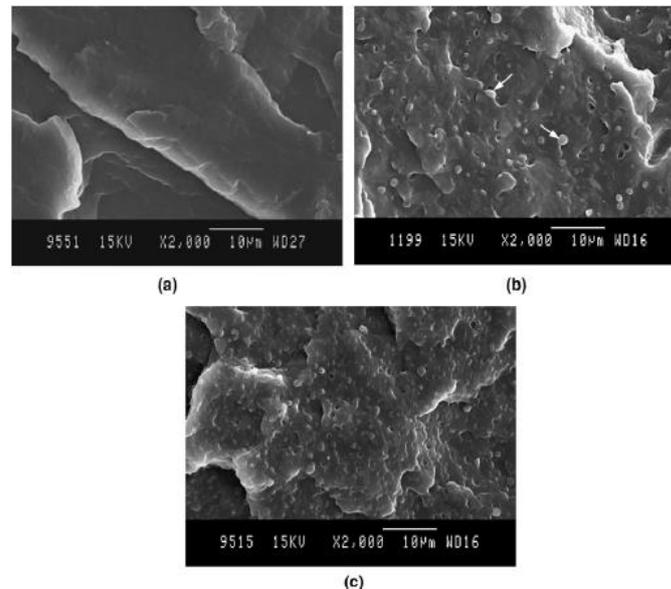


Figura 37. Imagens de MEV do (a) PP puro, (b) blenda de PP/5%SEBS-g-MA e (c) blenda de PP/15%SEBS-g-MA após testes de impacto [118].

3.5.3.1. Interação polímero/argila no sistema PP-SEBS-argila

Em nanocompósitos de PP-SEBS-argila tem sido relatado que a argila tem maior afinidade com a fase elastomérica por causa da polaridade dos grupos de estireno que possuem a maior polaridade do sistema de polímeros. Dessa forma, a argila tenderá a ser intercalada pelas cadeias de estireno, como mostra a Figura 38(b) [4]. Porém, quando se utiliza anidrido maleico no SEBS a preferência da argila é pela fase do poli(etileno-butileno) [119].

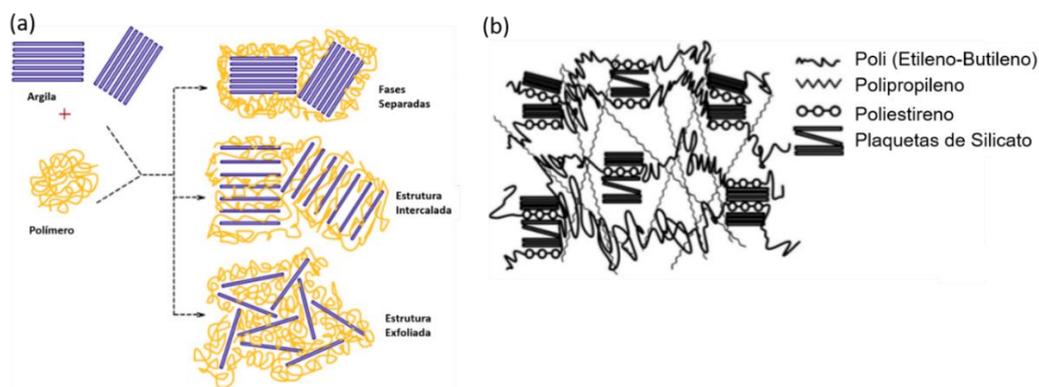


Figura 38. (a) Possíveis tipos de interação polímero/argila [32] (adaptado) e (b) possíveis interações entre o polipropileno e SEBS com plaquetas de silicatos [4] (adaptado).

Difratometria de raios X (DRX) é uma técnica experimental bastante relevante e utilizada na determinação da estrutura e dispersão de argilas de silicatos de alumínio em matrizes poliméricas. Nessa técnica é possível determinar a distância interlamelar basal das argilas (Figura 6) através da lei de Bragg. Em gráficos de DRX, uma mudança do pico de difração para ângulos menores sugere um aumento no espaçamento entre as lamelas ou galeria da nanoargila, que é referida como intercalação das camadas de argila. O desaparecimento do pico de difração da nanoargila indica uma possível esfoliação de suas plaquetas e o alargamento do pico é considerado o resultado da parcial esfoliação da nanoargila.

A Figura 39 ilustra o espectro de difração de raios X do polipropileno, da argila C20A e dos nanocompósitos PP-5%OMMT e PP-5%OMMT-15%SEBS em porcentagem em peso. Observa-se claramente (Figura 39(a)) que a presença de C20A ou SEBS não alteram a estrutura monoclinica α do PP isotático (i-PP), uma vez que os compósitos mantiveram os mesmos picos de difração que o do i-PP. Dessa forma, o nível de interação entre os materiais foi avaliado através do pico que identifica o espaçamento interlamelar basal da argila (001) mostrado na Figura 39(b). Portanto, enquanto a presença de picos de difração indicou que a argila não foi totalmente esfoliada nos compósitos, o deslocamento do pico para menores valores observado em ambos os compósitos indicou que ocorreu um aumento do espaçamento entre as lamelas da argila, ou seja, a formação de estruturas intercaladas. No nanocompósito sem elastômero, o espaçamento intercamadas do C20A aumentou ligeiramente de $2,52 \pm 0,05$ para $2,59 \pm 0,05$ nm. No compósito com SEBS, a distância entre camadas aumentou para $3,28 \pm 0,05$ nm, confirmando a melhor capacidade de intercalação do compósito na presença de SEBS [7].

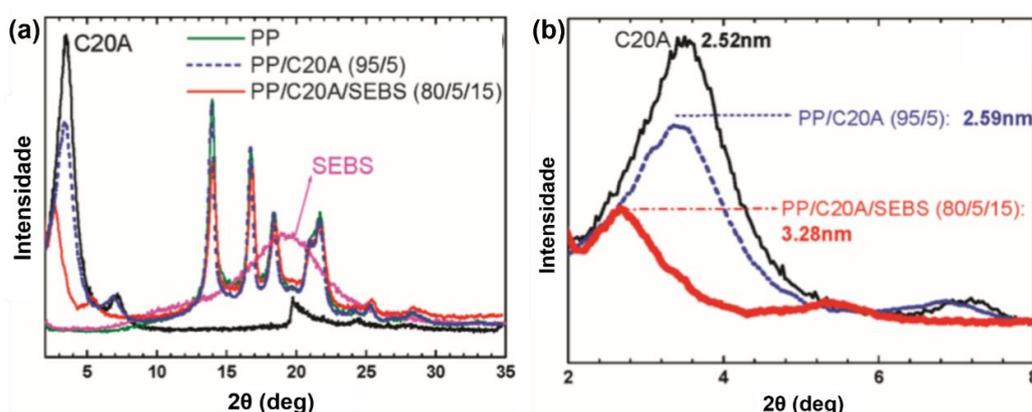


Figura 39. Gráficos de DRX de diferentes materiais do sistema PP-SEBS-OMMT (a) em todo o espectro de picos e (b) na região do pico basal (001) [7] (adaptado).

Os resultados do estudo de Ranjbar *et al.* [5] indicaram que o pico de difração basal (001) desapareceu no difratograma de todas as amostras contendo alto teor de elastômero e baixo teor de Cloisite 15A nos nanocompósitos de PP-SEBS-g-MA-OMMT. Isso sugeriu que o grau de

esfoliação estava elevado nesses materiais. Pode-se concluir que as cadeias poliméricas se intercalaram nas lamelas de C15A. Uma vez que o PP é apolar, intercalar e separar as plaquetas de argila foi tarefa difícil, assim, o grupo funcional polar de MA enxertado no SEBS facilitou a intercalação de cadeias poliméricas nas lamelas de argilas. Acredita-se também que aumentando o teor de SEBS-g-MA, devido ao seu baixo peso molecular e função compatibilizante, possibilitou a entrada de mais cadeias poliméricas entre as camadas de silicato e, como resultado, foram obtidos boa dispersão e distribuição das nanopartículas. Outra explicação para isso foi o fato que a interação por meio de ligações de ponte de hidrogênio entre os grupos hidroxila do silicato e os grupos MA enxertados em SEBS ajudariam na dispersão da argila na matriz. Assim, simultaneamente, ocorreu a existência de estruturas esfoliadas e intercaladas nestes nanocompósitos.

Estudos anteriores sugerem que a extensão do aumento do módulo de elasticidade e tensão de escoamento indicam o aspecto das partículas de argila no polímero e, portanto, refletindo o estado de esfoliação ou dispersão da argila. Dessa forma, a dispersão mais uniforme de nanoargilas (cloisite 20A ou cloisite 30B) no polímero de metacrilato de etila (EMA) causou um aumento da resistência a tração através da presença de menos tactoides (plaquetas de argila intercalada com as cadeias poliméricas) agindo como concentradores de tensão. Esses tactoides de nanoargila quando em grande tamanho favorecem a iniciação e propagação de trincas e, assim, levam a falha prematura do material [19].

No estudo de Martín *et al.* [6], os gráficos de DRX de nanocompósitos de PP-SEBS-C20A (Figura 40) não possuem o pico característico de argila, indicando que a estrutura está intercalada ou esfoliada em um grau elevado devido, principalmente, à presença dos grupos polares nos seus constituintes. Neste estudo também foram realizadas análises com microscopias eletrônicas de alta resolução. Dessa forma, foi visto que o processo de compatibilização foi mais eficiente quando o PP-g-MA (PP enxertado com anidrido maleico) foi incorporado, uma vez que garante a presença de grupos polares com uma clara afinidade preferencial para a argila dispersa homoganeamente na matriz de PP. Com a adição de 5% em peso de PP-g-MA, a argila mostrou uma tendência para se localizar na interface PP-SEBS. O aumento do conteúdo de grupos polares de até 15% em massa de PP-g-MA resultou em uma esfoliação da argila localizada na interface PP-SEBS e na matriz e, conseqüentemente, em dramática diminuição das tensões interfaciais e no tamanho dos domínios de SEBS. Quando o PP* (PP modificado) foi usado como agente compatibilizante, houve pouca melhora, embora o PP* intercalasse a argila. Devido à afinidade do PP* com os domínios de argila e SEBS foi observado um efeito de impedimento a dispersão da argila, contribuindo para a tendência à coalescência do elastômero. Na amostra PP/20A/SEBS*, a argila teve uma afinidade com a fase SEBS* (SEBS modificado), dessa forma se localizando em torno dos domínios do SEBS*. Quando o PP* foi incorporado a este compósito, o balanço de interações entre SEBS*/20A e PP*

com argila e SEBS* levou à localização da argila tanto na interface quanto dentro dos domínios SEBS*. Embora a argila intercalada/esfoliada não fosse observada na matriz.

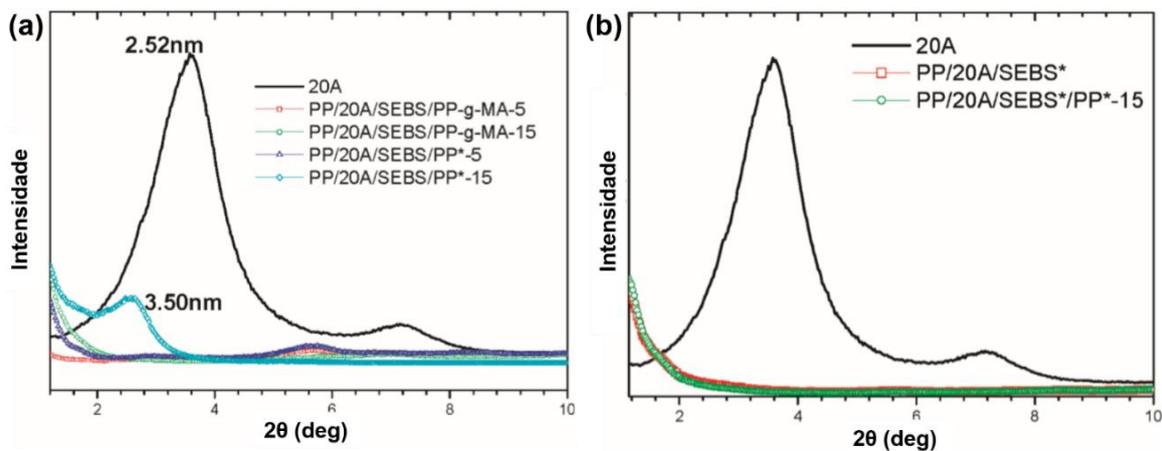


Figura 40. Gráficos de DRX da argila C20A e dos nanocompósitos de PP-SEBS-OMMT com diferentes grupos funcionais e teores [6].

Nanocompósitos de PP/SEBS/OMMT nas proporções de 95, 15 e 5 phr, respectivamente e com adição de PP-g-MA em 5, 10 e 15 phr foram preparados no estudo de Liu *et al.* [8]. Através de difratometria de raios X, eles relataram que o pico do plano (001) da argila no nanocompósito se deslocou para ângulos inferiores em comparação com o espectro da argila pura, mostrando que a distância basal entre as lamelas da argila aumentou, o que indicou que as cadeias de PP e SEBS se intercalaram entre as lamelas de OMMT. Imagens de MET confirmaram que a adição de PP-g-MA resultou em uma parcial esfoliação do sistema. O aumento da dispersão de OMMT foi verificado também através do aumento do módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') dos nanocompósitos. Ainda em relação a reologia, a maior interação dos polímeros com a nanocarga levou a um aumento da viscosidade devido à redução na mobilidade das cadeias dos polímeros [8].

O efeito da adição de diferentes compatibilizantes na morfologia de sistemas de PP/C20A/SEBS foi estudada por Martín *et al.* [6]. A adição de 5% em peso de PP-g-MA (PP enxertado com anidrido maleico) no sistema resultou na migração da argila para a interface PP-SEBS. Além disso, não houve modificação da dispersão da fase de elastômero, mas quando o teor de PP-g-MA aumentou para 15% em peso, houve redução do tamanho da fase SEBS e maior distribuição na matriz de PP. Esse aumento do teor de PP-g-MA resultou também na mudança da forma da fase SEBS de elíptica para esférica. As camadas de C20A esfoliadas interagiram com ambas as fases do polímero, atuando como um compatibilizante e levando a uma redução na tensão interfacial que inibiu a coalescência dos domínios SEBS e, portanto, reduziu o tamanho da fase SEBS. O nível de esfoliação da C20A em nanocompósitos poliméricos aumentou quando se aumentou a quantidade de grupos polares. Os autores sugeriram que com

15% em massa de PP-g-MA a argila estava mais esfoliada e tinham mais interações com as fases da matriz e do elastômero [6].

3.5.3.2. Efeito da adição de SEBS e argila nas propriedades térmicas do PP

Análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (*Differential Scanning Calorimeter*, DSC) foram realizadas no sistema PP-SEBS-OMMT no artigo de Sanporean *et al.* [4]. Nesses estudos, as misturas foram produzidas através do processo de extrusão dupla rosca e com a adição de pequenas quantidades de argila e SEBS (3 e 3,6%, respectivamente) a temperatura de fusão do PP aumentou de 166 a 169°C, já o nanocompósito com adição de 10%OMMT e 12%SEBS essa temperatura cai para 164,6°C. Entretanto, foi observado que alta concentração de SEBS diminuiu a temperatura de fusão, porém, a adição de argila aumentou essa temperatura e, assim, compensa esse decréscimo causado pela adição de SEBS. A adição de pequenas quantidades de argila (1%) diminuiu a temperatura de cristalização do PP de 108,9°C para 106,8°C, enquanto que adicionando 10% de argila e 12% SEBS essa temperatura aumentou para 117,8°C, ou seja, a formação dos cristais ocorreu em maiores temperaturas. Os autores associaram esse fato com a maior desordem da estrutura causada pela adição de SEBS (argila intercalada, porém estrutura com alto grau de desordem). Enquanto que a temperatura de decomposição aumentou com o aumento do teor de argila. Através do cálculo da % de cristalinidade foi visto que o grau de cristalinidade do PP diminuiu com a adição de SEBS, porém, foi compensada com a adição de argila, que aumentou a porcentagem da fase cristalina. Dessa forma, a porcentagem de cristalinidade do PP aumentou de 46,9 para 50,5% com a adição de 10%OMMT e 12% de SEBS [4].

No artigo de Tjong *et al.* [9], o efeito da adição de OMMT e SEBS na porcentagem de fase cristalina de um PP com alto grau de cristalinidade foi avaliado. Nesse estudo os componentes foram misturados por extrusão dupla rosca, seguida de moldagem por injeção. De acordo com os resultados mostrados na Figura 41 foi possível identificar que a adição de SEBS levou a uma diminuição brusca da cristalinidade, enquanto que a adição de argila diminuiu levemente. De acordo com a literatura, o impedimento físico das camadas de argila ao movimento de cadeias moleculares de polímeros tendeu a retardar a cristalização de polímeros reforçados com argilas montmorilonita ou bentonita, levando a uma diminuição do grau de cristalinidade. Tal efeito retardador é mais significativo para os compósitos reforçados com alto teor de argila. Nota-se que a argila OMMT também pode atuar como um agente nucleante heterogêneo, facilitando a cristalização do polímero. Resumindo, partículas de argila servem como locais de nucleação de cristais de PP, porém, o seu impedimento físico ao movimento das cadeias moleculares causa retardamento no crescimento desses cristais e, portanto, formando um material com menor tamanho de esferulitos e menor porcentagem de fase cristalina.

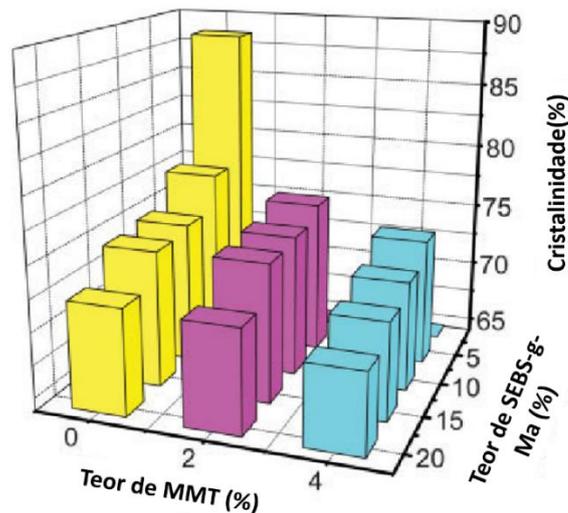


Figura 41. Efeito da adição de argila MMT e SEBS-g-MA na cristalinidade do PP [14].

No estudo de Panaitescu *et al.* [10], PP-SEBS e nanosílica foram pré-misturados em uma extrusora Brabender Plasticorder LabStation e depois moldado por compressão. A adição de 5% de nanosílica aumentou de forma insignificante a cristalinidade do PP de 54,7°C para 54,9°C, enquanto que a adição de 10% de SEBS diminuiu a porcentagem da fase dispersa para 49, °C. Liao *et al.* [120] relataram que blenda de PP com 15% em peso de SEBS-MA preparada por uma extrusora dupla-rosca mostrou um aumento da cristalinidade de 17%. Ranjbar *et al.* [5] também observaram fenômenos similares. Porém, nesse estudo os componentes foram pré-misturados em um equipamento Haake HBI, seguido de moldagem por compressão dos corpos de prova. Eles relataram que a adição de 5% de SEBS-g-MA no PP aumentou a cristalinidade (X_c) de 43,72% para 46,03%, a temperatura de cristalização (T_c) de 117,71°C para 118,20°C e a temperatura de fusão (T_f) 164,21°C para 167,57°C. O aumento subsequente da concentração de SEBS-g-MA resultou na diminuição gradativa dessas propriedades (42,89% de X_c , 116,69°C de T_c e 160,92°C de T_f quando 25% de SEBS-g-MA foi adicionado). Enquanto que a adição de até 5% de argila OMMT nas blendas de PP com 5%, 15% e 25% de SEBS-g-MA resultou em um ligeiro aumento dessas propriedades. Os resultados obtidos indicaram uma atividade de nucleação insignificante da argila nas amostras de PP/SEBS-g-MA. A intercalação das cadeias poliméricas dentro das lamelas de argila pode fornecer um bom arranjo das cadeias nessas regiões, resultando na melhoria da cristalinidade. Conseqüentemente, pela formação de seções cristalinas, a T_f aumentou. Pode-se concluir que o aumento na T_f foi devido às plaquetas dispersas na matriz da blenda, o que pode dificultar a condução do calor para os cristalitos, até que, em temperaturas mais altas, o fluxo de calor seja suficiente para derreter os cristalitos.

No artigo de Sharma *et al.* [12], blendas de PP-SEBS-g-MA com diferentes frações volumétricas (0; 0,05; 0,10; 0,20; 0,35 e 0,50 do elastômero) foram analisados por DSC e foi visto que o grau de cristalinidade do PP caiu gradualmente de 51,5 a 40,1% com o aumento da fração

de SEBS. O efeito dessa mudança nas propriedades mecânicas foi mostrado na Figura 42, onde o aumento da fração de SEBS diminuiu gradativamente o módulo em tração, tensão na ruptura e aumentou o alongamento na ruptura. O aumento da fração volumétrica até 0,20 de SEBS aumentou a resistência ao impacto da blenda, enquanto que o aumento posterior até 0,50 resultou em uma pequena diminuição dessa propriedade. Isto pode ser devido a uma maior amorfização do PP, juntamente com a flexibilidade da fase dispersa. Vuluga *et al.* [13] adicionou 13, 18, 23 e 30% de SEBS no PP através do processo de extrusão dupla rosca. A cristalinidade do PP é um dos fatores que influenciam as propriedades mecânicas das blendas e a maior cristalinidade observada na amostra PP-23%SEBS resultou no melhor conjunto de propriedades mecânicas entre as blendas.

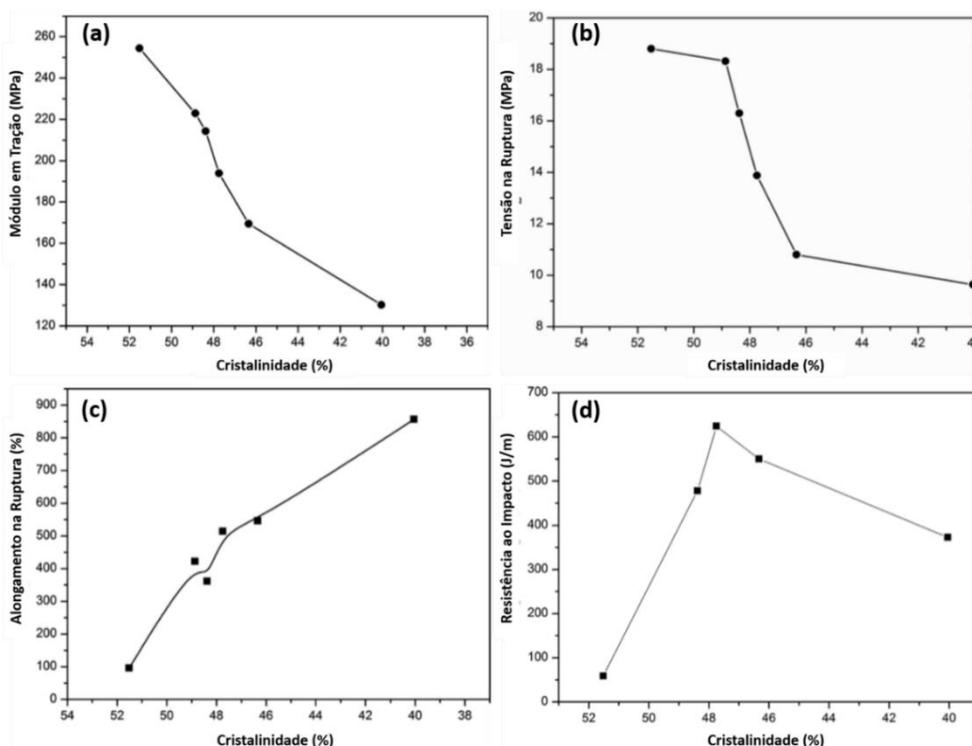


Figura 42. Efeito da cristalinidade de blendas de PP-SEBS-g-MA no (a) módulo em tração, (b) tensão na ruptura, (c) alongamento na ruptura e (d) resistência ao impacto [17].

3.5.4. Efeito da sequência de mistura em nanocompósitos de blendas imiscíveis

Diferentes sequências de misturas foram utilizadas para produzir nanocompósitos de PET (politereftalato de etileno)/PA6 (Poliamida 6)/OMMT e as suas diferentes morfologias foram observadas por microscopia eletrônica. Imagens de MEV mostraram que a localização da nanocarga resultou em grande influência no tamanho e forma da fase dispersa. A Figura 43 mostra um esquema do efeito da movimentação da nanocarga durante o processo de mistura na morfologia final da blenda. Devido à polaridade do polímero PA6, a nanoargila sempre se movimentou em direção a este polímero e, dessa forma, quando o PA6 estava como fase

dispersa, as nanoargilas migraram para dentro desta fase, resultando no seu aumento (Figura 43(a)). Porém, quando o PA6 estava como matriz da blenda, as nanopartículas saíram da fase dispersa, e esse movimento acabou rompendo o polímero em fases menores em um fenômeno chamado de efeito de corte (Figura 43(b)) [18].

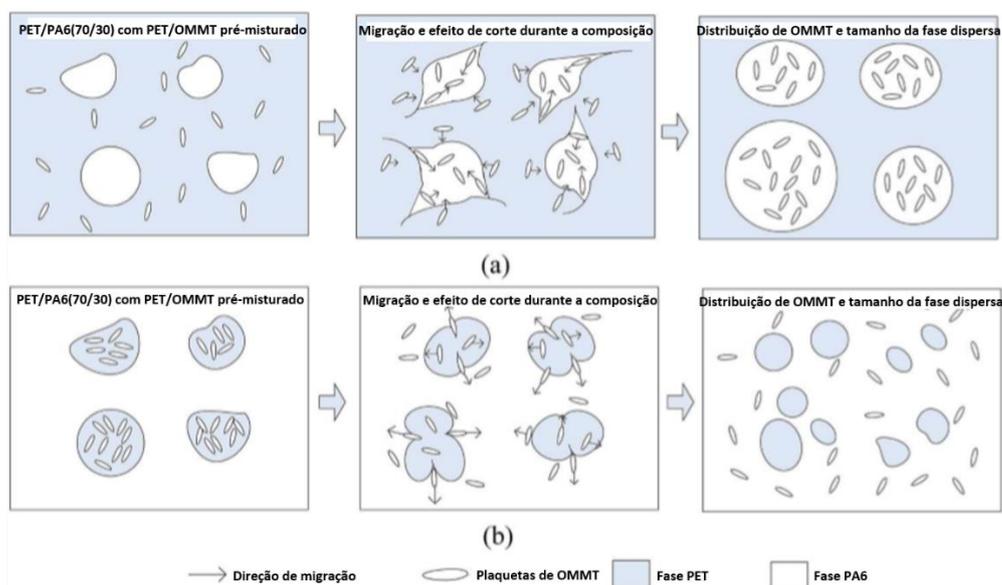


Figura 43. Desenho esquemático da evolução da morfologia induzida pela migração e localização seletiva das plaquetas de OMMT no nanocompósito preparado por mistura do PET/OMMT na blenda PET/PA6: (70/30%) e (b) (30/70%) [18] (adaptado).

Dasari *et al.* [17] estudaram o efeito do protocolo de mistura na morfologia e propriedades mecânicas do nanocompósito ternário Poliamida 6,6/argila organofilizada/SEBS-g-MA e verificou que adição de argila na blenda aumentou a dureza e diminuiu a tenacidade. Além disso, o melhor balanço de propriedades foi alcançado na amostra onde a argila foi primeiro adicionada ao Nylon e depois o nanocompósito foi misturado com o SEBS-g-MA, ou seja, a nanocarga estava localizada na matriz. Portanto, quando a nanoargila ficou esfoliada na fase dispersa, o efeito tenacificante do elastômero foi reduzido. Através de estudos no sistema PA6/SAN (poli(estireno-co-acrilonitrilo))/SEBS (G1652) com adição de duas nanoargilas diferentes (C15A e C30B) usando duas sequências de misturas diferentes foi relatado que quando a nanoargila se localizou na matriz de poliamida resultou em um aumento da rigidez do nanocompósito, enquanto que quando a nanoargila ficou na interface entre os polímeros ocorreu um aumento da tenacidade e resistência a tração [20].

Existem muitos estudos que adicionaram nanocargas em blendas binárias de ambos os polímeros sendo apolares ou um sendo polar e outro apolar e, assim, poucos estudos avaliaram o efeito da sequência de mistura em blendas de polímeros apolares com adição de nanocarga.

O sistema PP-SEBS é composto de polímeros apolares e nanocompósitos dessa blenda tem mostrado um grande potencial para aplicações na indústria.

Tekay *et al.* [117] estudaram o efeito de duas sequências de mistura na morfologia e propriedades mecânicas de nanocompósitos de PP/SEBS-g-MA/Org-HNT. Estes compósitos foram produzidos adicionando 1, 3 e 5% em peso de Org-HNT (nanotubo de halloysite organofilizada) no PP, seguindo uma razão de 1/3 de argila/elastômero. Os compósitos onde todos os componentes foram misturados simultaneamente apresentaram uma morfologia com grandes agregados de Org-HNT na matriz. Em contraste, melhores dispersões de HNT na matriz PP foram encontradas nos nanocompósitos obtidos em duas etapas, levando a melhores propriedades mecânicas. O nanocompósito baseado em PP com *masterbatch* de 3%Org-HNT-9%SEBS-g-MA exibiu uma resistência ao impacto, aproximadamente, 200% maior em comparação com o PP, atribuído a nanocarga bem dispersa, encapsulada e compatibilizada na matriz.

Torrecillas *et al.* [2] produziram misturas PP/SEBS contendo MMT e MMT/PPgMA em uma extrusora dupla rosca co-rotacional usando diferentes protocolos de mistura e as propriedades morfológicas, mecânicas e térmicas foram analisadas. Nesse estudo eles usaram um PP diferente do que será utilizado neste trabalho, o anidrido maleico foi adicionado no PP ao invés do SEBS, a argila Cloisite 20A não teve nenhum grupo funcional e um processo diferente de extrusão foi usado. Nos nanocompósitos PP-SEBS-MMT, a incorporação de PPgMA resultou em melhor dispersão das camadas de MMT, independentemente do protocolo de mistura e atraiu MMT para a matriz (PP) devido à interação entre as camadas e o grupo anidrido maleico. A incorporação de MMT e PPgMA e o protocolo de mistura afetaram o módulo de tração e flexão e a resistência ao impacto Charpy das blendas PP/SEBS. Observou-se também que os nanocompósitos com ou sem PPgMA obtidos em uma única etapa apresentaram maior módulo de elasticidade, enquanto os nanocompósitos obtidos em duas etapas apresentaram maior resistência ao impacto. Em particular, os nanocompósitos onde MMT foi inicialmente misturado com o SEBS e depois com PP apresentaram o maior valor de resistência ao impacto, e a incorporação de PPgMA melhorou este comportamento. Esses resultados indicaram que variações na morfologia (tamanho das gotas) e na localização das camadas de MMT afetaram o comportamento mecânico dos nanocompósitos. Os nanocompósitos obtidos em duas etapas apresentaram menor diâmetro da fase dispersa do que os nanocompósitos obtidos em uma única etapa [2].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

O polipropileno utilizado nesse estudo foi o de nome comercial H604, de índice de fluidez 1,5 (g/10min) produzido pela BRASKEM S.A. A Tabela 7 apresenta as principais propriedades dessa resina polimérica. O elastômero utilizado é o copolímero comercial linear, tribloco (30% em peso de dibloco), altamente assimétrico, de nome comercial SEBS G1657 V produzido e gentilmente fornecido pela KRATON™, com um teor de poliestireno de 13% em peso e o mesmo SEBS com anidrido maleico (0,7 a 1,3 % em peso), denominado SEBS FG1924 G. A argila organofilizada utilizada foi a montmorilonita comercial Cloisite® 20A (OMMT). A Figura 44 ilustra a composição química da argila e sua morfologia. As argilas são comercializadas pela *Southern Clay Products, INC.* Mais detalhes sobre o SEBS G1657 V, FG1924 G e a argila utilizada estão nas fichas dos fabricantes no Anexo A, B e C, respectivamente.

Tabela 7. Propriedades típicas do PP grade H 604 homopolímero da Braskem [24].

Propriedades	Método ASTM	Unidades	H 604 Braskem
Índice de Fluidez (230 °C / 2,16Kg)	D 1238	g/10 min	1,5
Densidade	D 792A	g/cm ³	0,905
Módulo de Flexão a 1%	D 792 ^a	MPa	1350
Resistência à Tração no Escoamento	D 638	MPa	36
Alongamento no Escoamento	D 638	%	12
Dureza Rockwell	D 785	Escala R	101
Resistência ao Impacto Izod a 23 °C	D 256A	J/m	50
Temperatura de Deflexão Térmica (0,455 MPa)	D 648	° C	101
Opacidade	D 1003	%	27

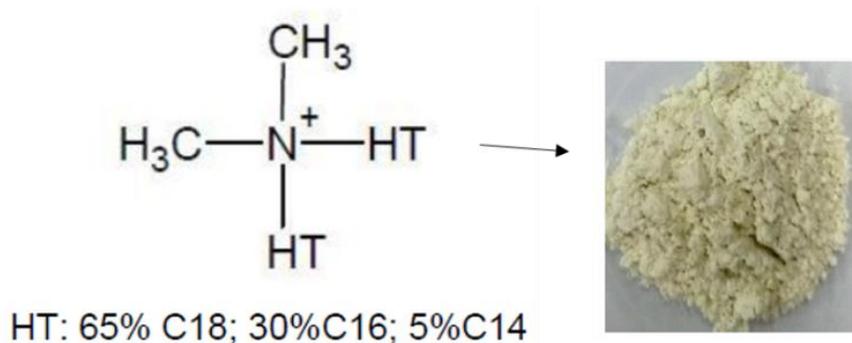


Figura 44. Composição química da argila OMMT Cloisite® 20A e sua morfologia.

4.2. Métodos

A Figura 45 ilustra um resumo em forma de fluxograma das atividades experimentais realizadas neste trabalho.

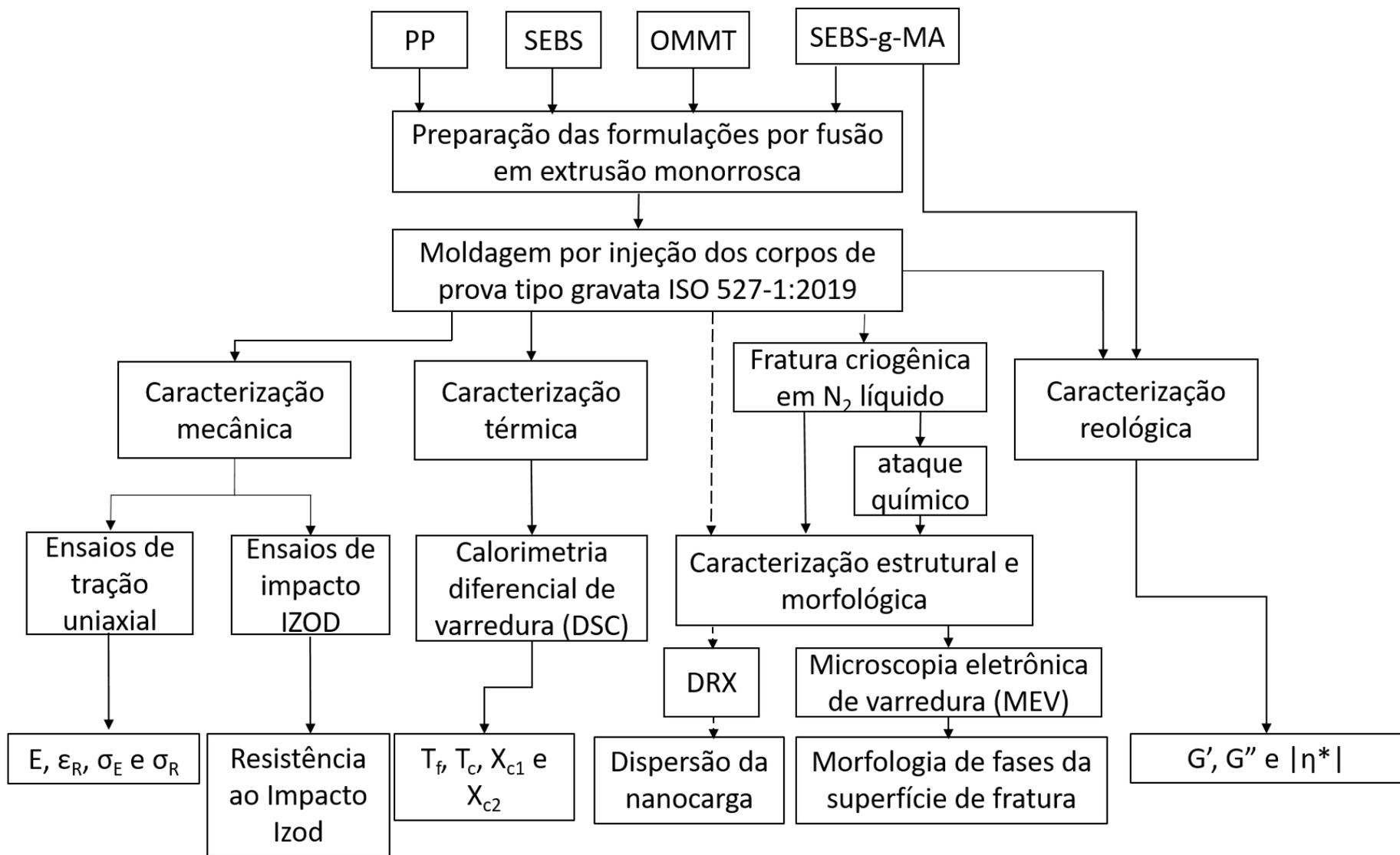


Figura 45. Fluxograma das atividades experimentais realizadas neste estudo.

4.2.1. Preparação das formulações por mistura no estado fundido em extrusão monorroscas

Os materiais foram preparados em uma extrusora monorroscas, diâmetro de rosca de 30 mm, L/D = 34, marca Wortex, utilizando uma rosca com geometria de mistura Maddock para aumentar a eficiência de mistura. O perfil de temperatura utilizado para processar todos os materiais foi de 180, 200, 220, 220 e 220°C e com velocidade de rotação de 70 rpm.

Neste estudo, foram produzidas blendas com composição química de PP-20%SEBS-g-MA e todos nanocompósitos possuem a composição química mantida em PP-20%SEBS-5%OMMT, diferindo apenas a sequência em que os componentes são misturados e a utilização de SEBS puro sem enxertia ou SEBS enxertado com anidrido maleico. Todas as concentrações são medidas em porcentagem em peso. As misturas com SEBS antes e depois de extrudados foram secas em estufa na temperatura de 80°C por 4 horas, enquanto o PP depois de misturado com a nanoargila foi seco a 80°C por 3 horas.

Na nomenclatura utilizada para os nanocompósitos, os componentes entre parênteses significa que foram misturados na extrusora previamente. A Tabela 8 apresenta a nomenclatura utilizada das formulações produzidas.

Tabela 8. Nomenclatura utilizada para todos materiais deste estudo.

PP	Polipropileno
PP-SEBS	Polipropileno com o SEBS-g-MA
PSA	Polipropileno misturado simultaneamente na extrusora com o SEBS e a argila OMMT
PSMA	Polipropileno misturado simultaneamente na extrusora com o SEBS-g-MA e a argila OMMT
(PA)-S	Polipropileno previamente misturado na extrusora com argila e depois misturado na extrusora com o SEBS
(PA)-SM	Polipropileno previamente misturado na extrusora com argila e depois misturado na extrusora com o SEBS-g-MA
(SA)-P	SEBS previamente misturado na extrusora com 5% de argila e depois misturado na extrusora com o PP e argila novamente (para completar os 5% da composição química final)
(SMA)-P	SEBS-g-MA previamente misturado na extrusora com 5% de argila e depois misturado na extrusora com o PP e argila novamente (para completar os 5% da composição química final)

Todas as formulações produzidas por extrusão foram secas em uma estufa a 100°C por 3 horas para em seguida serem moldadas por injeção. Os corpos de prova para ensaio mecânico de tração foram moldados numa injetora Battenfeld HM 45 com molde com duas cavidades para corpos de prova universal ISO [121]. Tanto o PP, a blenda PP-SEBS e todos os nanocompósitos foram moldados por injeção para posterior

caracterização mecânica, térmica, reológica, morfológica e estrutural. A Figura 46 ilustra a sequência dos processos utilizados para mistura dos componentes e produção dos corpos de prova de todos os nanocompósitos.

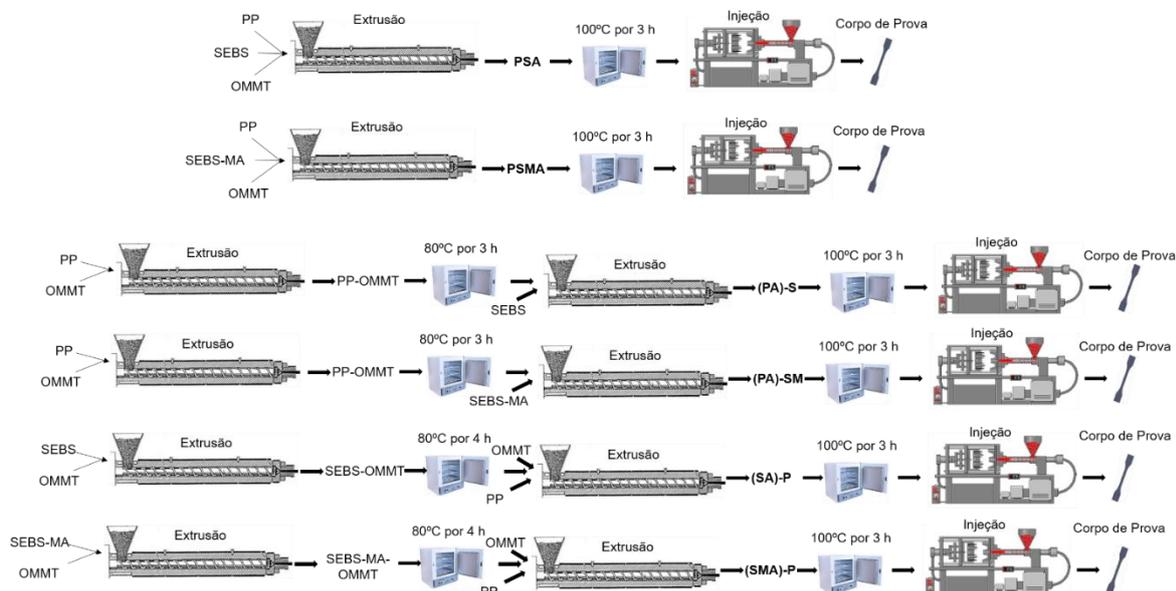


Figura 46. Sequência dos processos para a fabricação dos corpos de prova de todos os nanocompósitos (PSA, PSMA, (PA)-S, (PA)-SM, (SA)-P e (SMA)-P).

4.2.2. Caracterização mecânica

Todas as propriedades mecânicas foram avaliadas estatisticamente utilizando o software Minitab 19. Na análise estatística foi utilizada análise de variância (ANOVA) com nível de significância de 0,05 e, em seguida, aplicação do teste de hipóteses de Tukey. Porém, antes de realizar o teste de Tukey foi realizado a análise de normalidade pelo teste de Shapiro-Wilk para verificar a distribuição dos valores, caso formem uma distribuição normal aplica-se o teste de Tukey. Todos os dados de propriedades mecânicas formaram uma distribuição normal, e portanto, foi realizado teste de Tukey em todos esses resultados.

No teste de Tukey, assumiu-se igualdade de variâncias para a análise. Hipótese nula quando todas as médias são iguais e hipótese alternativa quando nem todas as médias são iguais. Em todas interações no teste de Tukey foram encontrados níveis de confiança individuais entre 99,72 % e 99,74 %.

4.2.2.1. Determinação das propriedades mecânicas em tração uniaxial

Os ensaios mecânicos de tração foram realizados no laboratório de ensaios mecânicos do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais (DCEM) da

Universidade Federal de Sergipe (UFS). Os ensaios foram realizados na Máquina Universal de Ensaio INSTRON 3367 com célula de carga de 30 kN. A velocidade de deformação foi de 50 mm/min. O método de ensaio adotado está descrito na norma ISO 527-1/2019 (Plásticos - Determinação das propriedades de tração - Parte 1: Princípios gerais) [122]. As dimensões nominais dos corpos de prova do tipo ISO universal foram: largura = 10 mm, comprimento inicial (L_0) = 115 mm e espessura (T) = 4 mm. Através desse ensaio foi possível obter as seguintes propriedades: tensão no escoamento, módulo de elasticidade, tensão na ruptura e deformação na ruptura. Foram utilizados resultados de 5 corpos de prova para cada condição e calculados a média e desvio padrão das propriedades.

4.2.2.2. Determinação da resistência ao impacto Izod

Os ensaios de impacto foram realizados em corpos de prova entalhados de acordo com norma ISO 180:2000 (Plástico – Determinação da resistência ao impacto Izod) [123]. Foi utilizada uma máquina entalhadeira para fazer o entalhe e o ensaio de impacto Izod foi realizado em uma máquina EMIC – AIC. A resistência ao impacto ISO foi expressa em kJ/m^2 . A resistência ao impacto foi calculada dividindo a energia de impacto em Joule pela área da região do ligamento. Foram utilizados resultados de 5 corpos de prova para cada condição e calculados a média e desvio padrão.

4.2.3. Caracterização estrutural e morfológica

4.2.3.1. Determinação da morfologia de fase da superfície de fratura por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Amostras de cada formulação foram fraturadas utilizando nitrogênio líquido para obter uma fratura frágil com menor nível de deformações plásticas possível, que prejudicam a observação da microestrutura dos nanocompósitos poliméricos. Nesse processo, corpos de prova retirados da seção útil do CP de tração (Figura 47) foram mergulhados em nitrogênio líquido por 2 horas e, em seguida, as amostras foram imediatamente rompidas com um martelo. Além da análise da superfície obtida em fratura criogênica, foram obtidas imagens da superfície de fratura de corpos de prova ensaiados no teste de impacto Izod após ataque químico com xileno, um reagente utilizado para extrair a fase borracha da blenda, para visualizar o tamanho e forma da fase elastomérica. Esse ataque foi realizado através da imersão do corpo de prova fraturado em solução de xileno por 24 horas. Todas as superfícies de fratura foram metalizadas com ouro utilizando uma metalizadora Dentum Vacuum Desk V. Imagens de MEV das superfícies de fratura das amostras foram realizadas através de

microscópio eletrônico de varredura JEOL marca JSM-6510LV com aceleração de voltagem de 20 e 15 kV. A Figura 47 apresenta a região onde foi obtida todas imagens de MEV, ou seja, do plano zy.

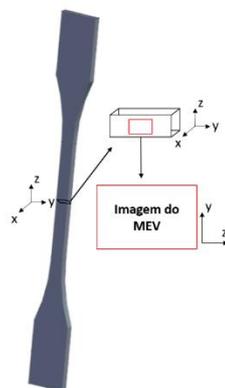


Figura 47. Imagem esquemática mostrando a região onde foram realizadas todas análises de MEV dos corpos de prova.

4.2.3.2. Avaliação da dispersão da nanocarga por difratometria de raios X

A análise de difração de raios X foi realizada a partir de amostras planas dos corpos de prova injetados expostas a radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) em um equipamento XRD-6000 SHIMADZU de acordo com as seguintes especificações: tensão de 30 kV, corrente de 30 mA, varredura de $1^\circ/\text{min}$ no goniômetro, com ângulo de Bragg 2θ variando de 2 a 10° utilizando uma fenda divergente com abertura de 0,15 mm.

4.2.4. Caracterização térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Ensaio de DSC foram realizados sob atmosfera de nitrogênio utilizando um equipamento da TA instrument, modelo DSC-Q10 TA. O nitrogênio foi utilizado como gás de purga a um fluxo de 50 mL/min. Aproximadamente 3-5 mg de amostra foram seladas em panela de alumínio. As amostras recolhidas de corpos de prova dos ensaios mecânicos foram aquecidas de 25 até 230°C , depois resfriadas até 80°C , depois novamente reaquecidas até 230°C utilizando taxa de aquecimento/resfriamento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Os resultados da análise do primeiro e segundo ciclo de aquecimento foram considerados. O grau de cristalinidade do PP no primeiro aquecimento ($X_{c1}\%$) e no segundo aquecimento ($X_{c2}\%$) foram determinados de acordo com a equação abaixo:

$$X_c\% = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m0} \times \omega} \times 100\% \quad (16)$$

onde ΔH_m é a entalpia de fusão, ω a fração de peso do PP na mistura e ΔH_{m0} a entalpia de fusão do polímero 100% cristalino. A entalpia de fusão de 100% PP cristalino foi

considerada como 207 J/g [124]. Além disso, através do termograma do segundo aquecimento, foi obtida a temperatura de fusão (T_f). A temperatura de cristalização (T_c) e a temperatura de início de cristalização (T_i) foram obtidas do termograma de resfriamento controlado a partir da temperatura de 230°C. Os ensaios foram realizados em duplicatas para todas formulações.

4.2.5. Caracterização reológica em regime dinâmico oscilatório cisalhante

A caracterização reológica foi realizada em regime de cisalhamento oscilatório linear (SAOS) através de um reômetro da marca ANTON PAAR, modelo MCR 302. As amostras foram ensaiadas usando geometria de placas paralelas (diâmetro = 25 mm) utilizando uma distância entre placas de 1 mm. Antes das análises reológicas, todas as formulações foram secas em uma estufa a 100°C por 3 horas.

Inicialmente foi realizada uma caracterização do SEBS puro como recebido. Dois tipos de ensaios foram realizados no copolímero estudado: a) varredura dinâmica de temperatura em condições isócronas e b) varredura dinâmica de frequência em várias temperaturas. O primeiro ensaio foi realizado com uma frequência constante de 50 rad/s, uma amplitude de deformação dentro do regime de viscoelasticidade linear (2%) e registrando os valores de módulo de armazenamento em função de uma variação de temperatura de 140-280°C. Já no segundo ensaio, os valores de módulo de armazenamento (G'), módulo de perda (G'') e viscosidade complexa ($|\eta^*|$) foram registrados em função da variação de frequência (0,003-300 rad/s) com uma amplitude de deformação igual a 2%.

Caracterização reológica também foi realizada em todos materiais produzidos neste estudo para efeito de comparação com a morfologia e propriedades avaliadas por outras técnicas. Portanto, tanto o PP puro, como todas as misturas (PP-SEBS, PSA, PSMA, (SA)-P, (SMA)-P, (PA)-S e (PA)-SM) foram analisados utilizando varredura de frequência na temperatura de 190 °C com uma amplitude de deformação dentro do regime de viscoelasticidade linear (2%). Dessa forma, os valores de módulo de armazenamento (G'), módulo de perda (G'') e viscosidade complexa ($|\eta^*|$) foram registrados em função da variação de frequência.

Os materiais estudados foram retirados dos corpos de prova injetados, portanto, antes das medidas reológicas, todas as amostras sofreram um pré-cisalhamento controlado de 100% de deformação com uma taxa de cisalhamento de 1 s^{-1} , seguido de 5 minutos de relaxação na temperatura de 190°C. Esse pré-cisalhamento foi realizado com o objetivo de retirar o efeito da história termomecânica do processo de moldagem por injeção sobre a morfologia de fases.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Propriedades mecânicas

5.1.1. Análise estatística dos dados

Neste item serão apresentados resultados dos ensaios de tração e impacto para avaliar as principais propriedades em condições de tração e a resistência ao impacto do PP e de todas misturas produzidas. Nos subitens seguintes serão abordados separadamente a avaliação do efeito da adição de SEBS e argila no PP, além do efeito da utilização de diferentes sequências de misturas e do uso de SEBS grafiteado com anidrido maleico.

A Figura 48 ilustra um gráfico tensão versus deformação para um dos cinco corpos de prova de tração do PP, PP-SEBS e (SA)-P, representando o comportamento mecânico em tração típico das classes de materiais estudadas (PP puro, blenda e nanocompósito). A Tabela 9 apresenta as propriedades mecânicas obtidas dos ensaios mecânicos de tração e impacto Izod.

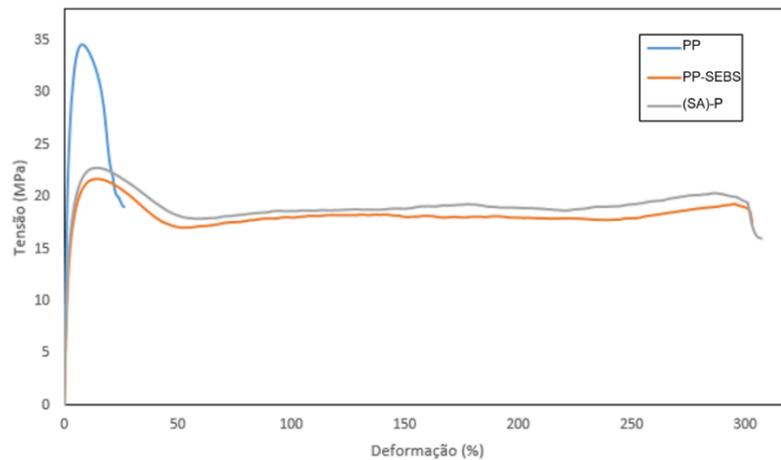


Figura 48. Gráfico tensão x deformação resultante do ensaio de tração para amostra de (SA)-P.

Tabela 9. Resultados obtidos (média e desvio padrão) dos ensaios de tração e impacto Izod do PP, da blenda e de todos os nanocompósitos.

Material	Módulo de elasticidade (GPa)	Tensão no escoamento (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Tensão na ruptura (MPa)	Resistência ao impacto Izod (kJ/m ²)
PP	1,73 ± 0,04	34,59 ± 0,13	30,4 ± 12	17,74 ± 1,49	5,91 ± 0,72
PP-SEBS	0,98 ± 0,05	21,37 ± 0,37	260 ± 93	17,24 ± 1,39	41,90 ± 1,93
PSA	1,20 ± 0,04	22,11 ± 0,20	171 ± 90	15,45 ± 2,41	29,92 ± 1,90
(SA)-P	1,25 ± 0,03	22,56 ± 0,14	282 ± 108	16,77 ± 3,68	34,29 ± 1,17
(PA)-S	1,13 ± 0,03	21,60 ± 0,22	264 ± 107	16,95 ± 2,42	38,50 ± 3,20
PSMA	1,05 ± 0,04	21,15 ± 0,23	227 ± 123	14,24 ± 3,18	32,02 ± 0,91
(SMA)-P	1,13 ± 0,03	22,02 ± 0,14	149 ± 33	10,24 ± 1,25	35,04 ± 2,04
(PA)-SM	1,05 ± 0,05	21,67 ± 0,21	343 ± 100	16,65 ± 3,85	35,15 ± 0,85

As Figura 49, Figura 50, Figura 51, Figura 52 e Figura 53 apresentam gráficos de barra dos valores do módulo de elasticidade, resistência ao escoamento, alongamento na ruptura, tensão na ruptura e resistência ao impacto Izod, respectivamente, em função das formulações desenvolvidas. Enquanto que as Figura 79, Figura 80, Figura 81, Figura 82 e Figura 83 que estão no apêndice E apresentam os resultados do teste de hipóteses de Tukey realizados na análise ANOVA para o módulo de elasticidade, resistência ao escoamento, alongamento na ruptura, tensão na ruptura e resistência ao impacto Izod, respectivamente. Por meio dos resultados do teste de Tukey foi possível identificar que se um intervalo de medidas não contém o zero (linha vertical tracejada nos gráficos), as médias correspondentes serão significativamente diferentes.

A análise do teste de Tukey mostrou que a média do módulo de elasticidade do PSA foi estatisticamente igual a média das misturas (PA)-S, (SA)-P e (SMA)-P. O nanocompósito PSMA apresentou média igual a blenda PP-SEBS e ao nanocompósito (PA)-SM. A adição de argila só não provocou aumento do módulo de elasticidade no nanocompósito (PA)-SM. A mistura (PA)-SM também apresentou média igual a dos nanocompósitos (PA)-S e (SMA)-P. Enquanto que a mistura (PA)-S também apresentou média igual a do (SMA)-P. Dessa forma, todas as outras interações podem ser consideradas diferentes estatisticamente e visualizando o gráfico da Figura 49 foi possível visualizar onde ocorreu aumento ou diminuição do módulo de elasticidade.

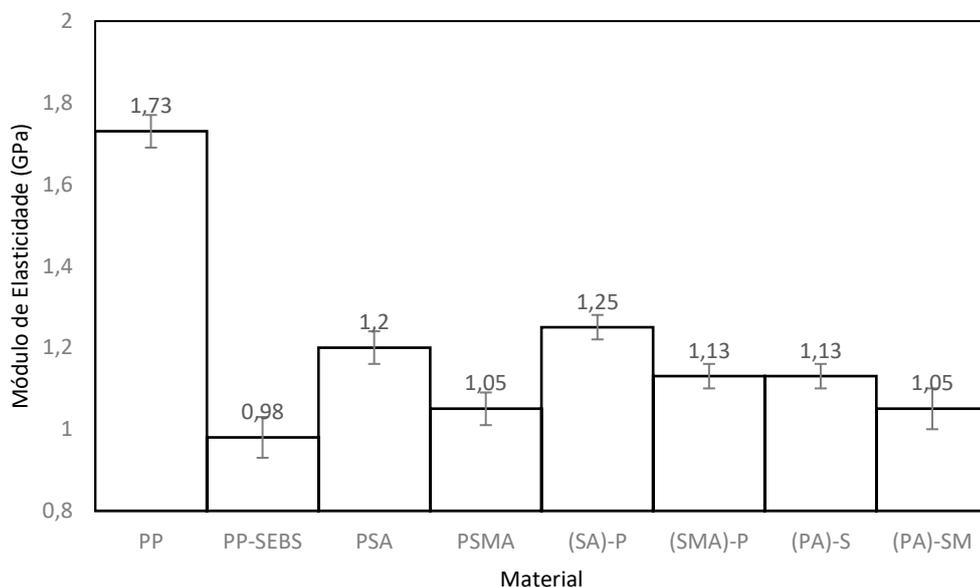


Figura 49. Gráfico de barras do módulo de elasticidade para cada material.

A análise do teste de Tukey para a tensão de escoamento mostrou que a média da blenda foi igual a das misturas (PA)-S, PSMA e (PA)-SM, ou seja, a adição de argila só provocou aumento dessa propriedade para as misturas PSA, (SA)-P e (SMA)-P. O nanocompósito (SMA)-

P apresentou igualdade de média para as misturas PSA, (PA)-S e (PA)-SM. Enquanto este último nanocompósito (PA)-SM também apresentou valor de média igual ao das misturas PSA e (PA)-S. Dessa forma, todas as outras interações podem ser consideradas diferentes estatisticamente e visualizando o gráfico da Figura 50 foi possível visualizar onde ocorreu aumento ou diminuição do módulo de elasticidade com embasamento estatístico.

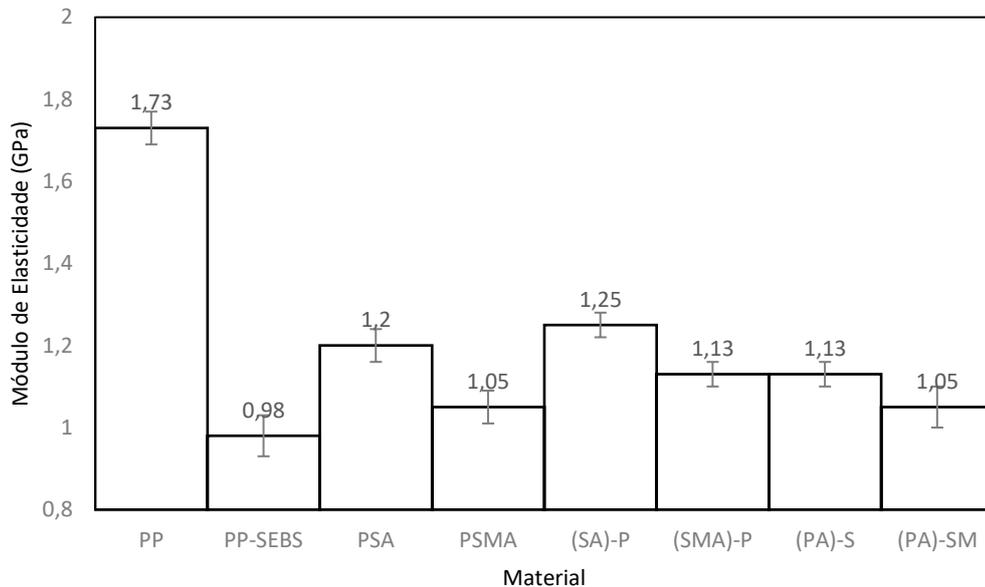


Figura 50. Gráfico de barras da resistência ao escoamento para cada material.

Os valores de desvio padrão para as propriedades deformação na ruptura e tensão na ruptura são extremamente altos, o que é comum devido a natureza dessas propriedades serem muito suscetíveis a pequenas variações em misturas poliméricas. Portanto, mais do que nunca fez-se necessário realizar a análise do teste de Tukey para observar o efeito de cada mudança nestas propriedades. Dessa forma, foi visto que as misturas PSA e (SMA)-P apresentaram valores de deformação na ruptura estatisticamente iguais ao do PP, enquanto que para as outras misturas o objetivo de tenacificação foi atingido, ou seja, houve aumento da deformação na ruptura. Além disso, o nanocompósito (PA)-SM também apresentou valor de deformação na ruptura superior a das misturas PSA e (SMA)-P, ou seja, a mistura (PA)-SM apresentou o maior valor de deformação na ruptura. Em relação a todas outras interações entre as misturas, considera-se que os valores foram estatisticamente iguais. Em relação a tensão na ruptura, todos os valores de propriedades foram iguais estatisticamente, exceto para a mistura (SMA)-P que apresentou tensão na ruptura inferior a do PP, PP-SEBS, PSA, (PA)-S, (PA)-SM e (SA)-P, sendo igual apenas com a mistura PSMA.

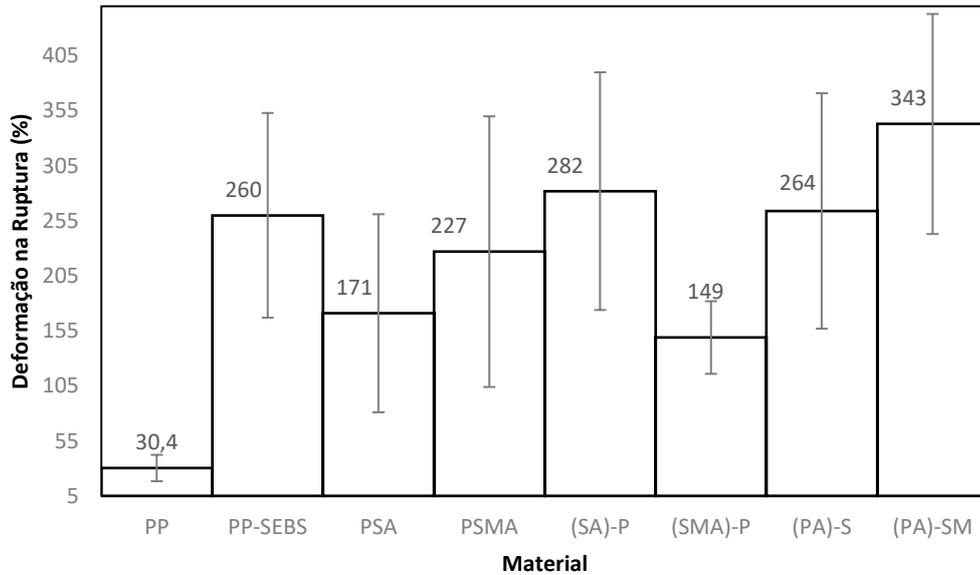


Figura 51. Gráfico de barras da deformação na ruptura para cada material.

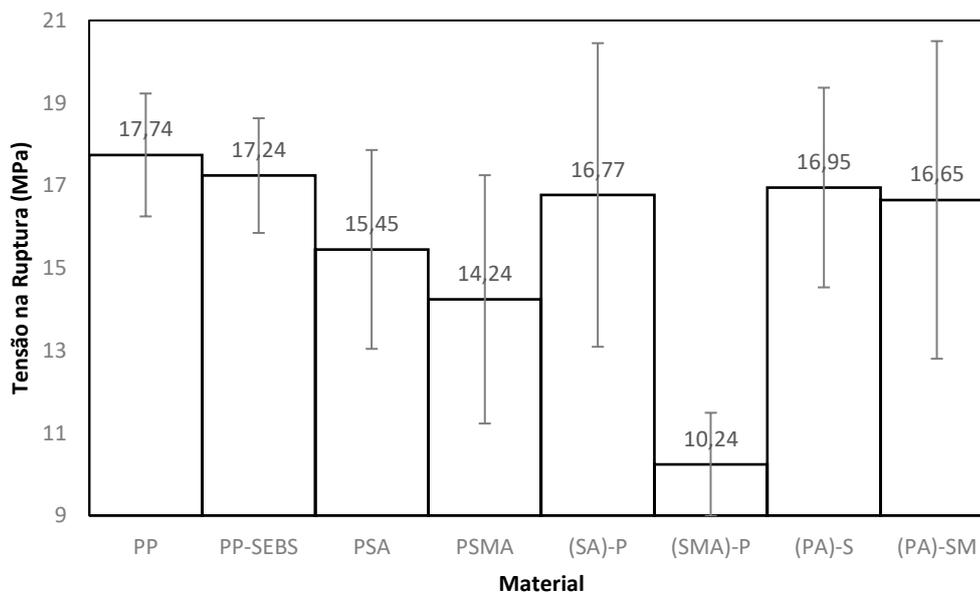


Figura 52. Gráfico de barras da tensão na ruptura para cada material.

Por meio da Figura 53 foi possível observar claramente o aumento da resistência ao impacto de todas misturas comparadas ao PP puro. Porém, apenas com a análise do teste de Tukey foi possível observar que a blenda PP-SEBS apresentou maior valor de resistência ao impacto, porém, estatisticamente igual a do nanocompósito (PA)-S. Além disso, foi visto que a média do nanocompósito PSA foi estatisticamente inferior as misturas (PA)-S, (PA)-SM, (SA)-P e (SMA)-P, ou seja, apenas igual a mistura PSMA. Enquanto que o nanocompósito (PA)-S

também apresentou média diferente das misturas (SA)-P e PSMA. Dessa forma, consideram-se todas outras interações de médias estatisticamente iguais.

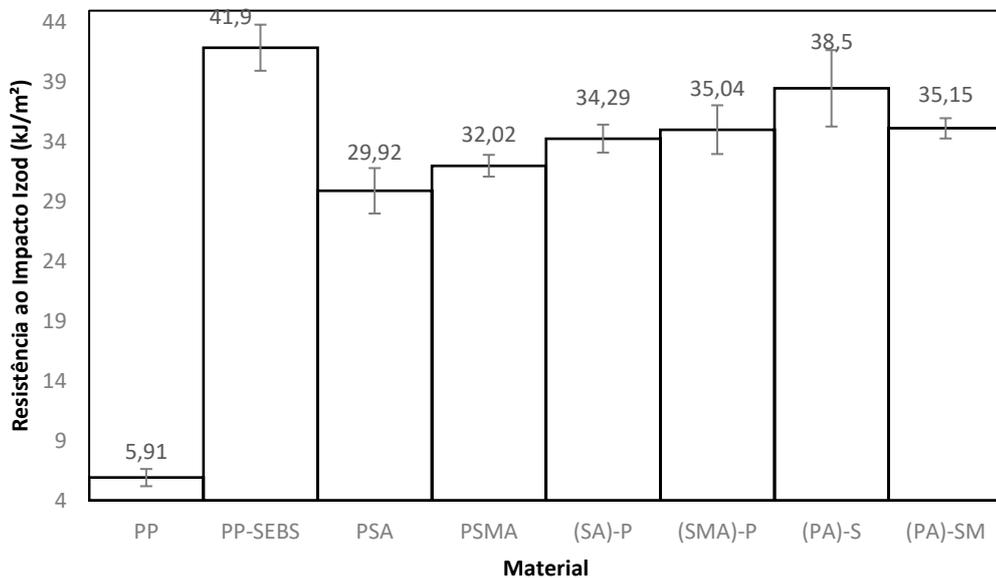


Figura 53. Gráfico de barras da resistência ao impacto Izod para cada material.

5.1.2. Efeito da adição de SEBS e argila nas propriedades mecânicas do PP

As mudanças mais significativas nas propriedades mecânicas foram vistas quando foi adicionado o SEBS no PP, onde ocorreu uma diminuição do módulo de elasticidade e tensão de escoamento. A razão pela qual o módulo e a tensão de escoamento diminuíram com o aumento do teor de borracha pode ser atribuída ao fato de que, uma vez que as partículas de borracha têm um módulo muito baixo em comparação com PP, houve pouca ou nenhuma transferência de tensão da matriz para as partículas de elastômero. Portanto, as partículas têm quase os mesmos efeitos que os micro-vazios nessas propriedades mecânicas [125]. Porém, a tensão de ruptura não mudou e houve um grande aumento da deformação na ruptura devido à contribuição da fase elastomérica no PP.

Os valores de desvio padrão do módulo de elasticidade e tensão de escoamento foram muito baixos (0,03-0,05 MPa e 0,12-0,34 MPa, respectivamente), entretanto, para a deformação e tensão na ruptura esses valores de desvio padrão foram elevados, o que pode evidenciar heterogeneidades na microestrutura dos corpos de prova devido a uma mistura não totalmente eficiente. Porém, não é só isso que influencia no alongamento na ruptura, a deformação plástica elevada também gera heterogeneidades, e isso é incontrolável, mesmo um corpo de prova homogêneo pode gerar deformação plástica aleatória quando ocorre muita deformação plástica [126]. Portanto, o objetivo de tenacificação do PP foi alcançado em quase todas as misturas, ou

seja, a adição de argila não prejudicou a ductilidade da blenda, exceto para os nanocompósitos PSA e (SMA)-P que apresentou deformação na ruptura estatisticamente igual ao do PP.

Em geral, a adição de 5% da argila OMMT conduziu a um aumento do módulo de elasticidade e um aumento também na tensão de escoamento da blenda, mas em menor efeito, sem perder a ductilidade. No entanto, a adição de argila em diferentes sequências de misturas e utilizando o SEBS com e sem anidrido maleico resultaram em diferentes propriedades mecânicas, o que indica que existem diferenças nas morfologias desses materiais.

5.1.3. Efeito da sequência de mistura nas propriedades mecânicas

Analisando o efeito de diferentes sequências de mistura nas propriedades mecânicas, foi notado que o PSA apresentou alto módulo de elasticidade e tensão de escoamento, porém possui baixa deformação na ruptura e resistência ao impacto. Enquanto que o PSMA apresentou baixo módulo de elasticidade, tensão de escoamento e resistência ao impacto comparado aos outros nanocompósitos. Quando a nanoargila foi primeiro adicionada ao PP e depois misturada com o SEBS (com e sem anidrido maleico), a mistura apresentou maior resistência ao impacto em comparação aos outros nanocompósitos e média estatisticamente igual a blenda. A condição que apresentou o melhor conjunto de propriedades mecânicas foi para o nanocompósito (SA)-P. Já o (SMA)-P possui alta resistência ao impacto e resistência mecânica, porém, baixa deformação e tensão na ruptura e módulo de elasticidade, em comparação ao nanocompósito (SA)-P.

Por meio da Figura 54 e Figura 55 foi possível comparar módulo de elasticidade x resistência ao impacto Izod e deformação na ruptura x resistência ao escoamento, respectivamente. Esses gráficos confirmam que o (SA)-P apresentou o melhor conjunto de propriedades (alto módulo de elasticidade, resistência ao escoamento, resistência ao impacto e deformação na ruptura) e o nanocompósito PSMA as menores propriedades.

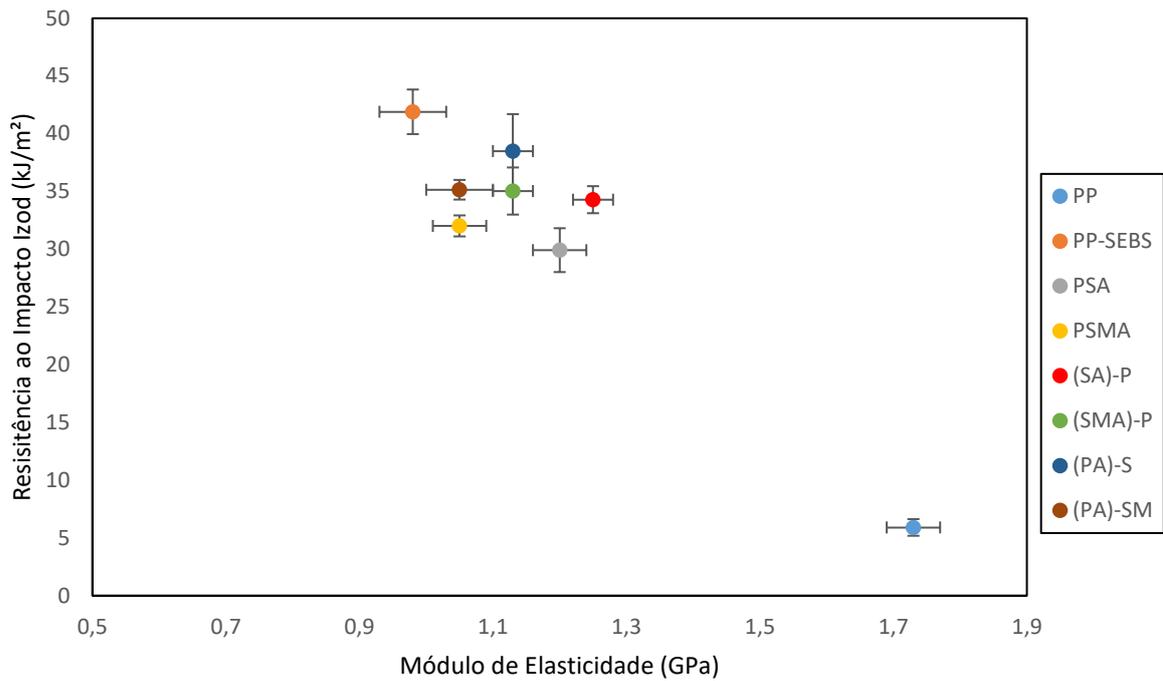


Figura 54. Gráfico módulo de elasticidade e resistência ao impacto Izod para os materiais estudados.

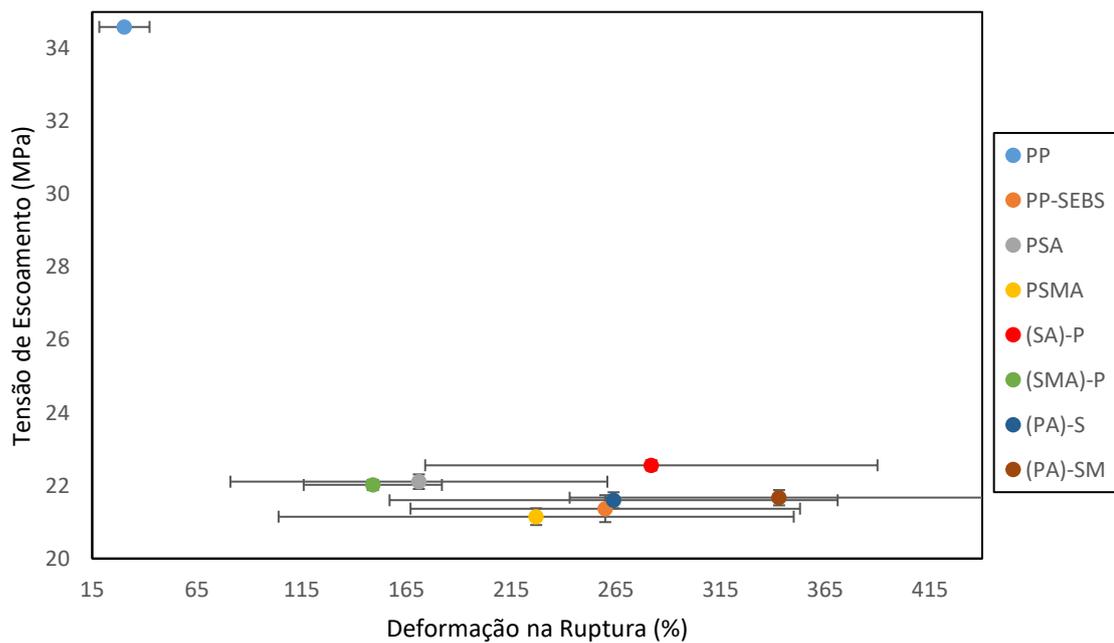


Figura 55. Gráfico deformação na ruptura e tensão de escoamento para os materiais estudados.

O gráfico radar na Figura 56 ilustra em termos qualitativos o comportamento mecânico das diferentes condições dos nanocompósitos. Dessa forma, ficou evidente o maior desempenho mecânico da condição (SA)-P e as menores propriedades mecânicas da condição PSMA. Em termos de módulo de elasticidade e tensão de escoamento a condição que apresentou os

maiores valores foi a (SA)-P. Para tensão na ruptura e resistência ao impacto Izod a condição que apresentou os maiores valores foi a (PA)-S, enquanto que para deformação na ruptura foi a (PA)-SM. Porém, analisando os desvios padrões na Figura 51 e Figura 52 foi possível ver que praticamente todas as amostras possuem valores próximos ou iguais para deformação na ruptura e tensão na ruptura, respectivamente.

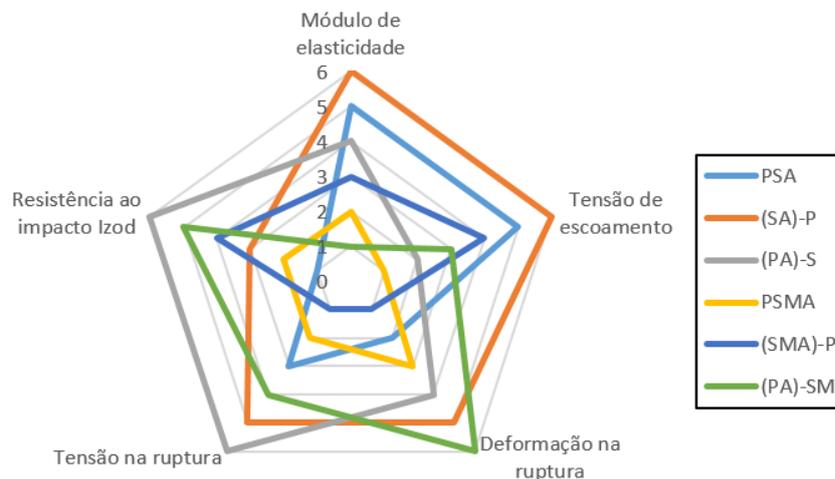


Figura 56. Gráfico radar dos nanocompósitos em diferentes condições em função de suas propriedades mecânicas.

Não é uma surpresa que o módulo de elasticidade aumente com a adição de argila em blendas, porém a tensão e a deformação na ruptura são critérios que também devem ser considerados, uma vez que são afetados pela adesão interfacial [47].

O melhor nanocompósito produzido ((SA)-P) apresentou uma melhoria de, aproximadamente, 28% e 6% no módulo de elasticidade e resistência ao escoamento, respectivamente, em comparação com a blenda PP-SEBS, e um decréscimo de 18% da resistência ao impacto da blenda. Em comparação com o PP puro, o (SA)-P apresentou um decréscimo de 28% e 35% no módulo de elasticidade e tensão de escoamento, respectivamente, porém um aumento de 480% e 828% de resistência ao impacto e deformação na ruptura, respectivamente.

Na literatura encontram-se alguns artigos onde a adição de nanoargila resultou em um pequeno aumento da resistência ao impacto de blendas imiscíveis, porém, o resultado mais comum é a redução na resistência ao impacto. No artigo de Chen *et al.* [43] foi considerada essa observação e experimentalmente foi realizada análise do efeito da adição de diferentes tipos de nanoargila em diferentes sequências de misturas em blendas de PS e Copolímero de Acrilonitrila-Butadieno-Estireno (ABS). Nesse estudo, a adição de nanoargila diminuiu o tamanho da fase dispersa das blendas de PS-ABS atuando como agente compatibilizante ou através do aumento da viscosidade, porém, reduziu a resistência ao impacto do material.

5.1.4. Efeito do anidrido maleico presente no SEBS nas propriedades mecânicas

No presente estudo, outro resultado observado foi que o anidrido maleico no SEBS não produziu melhorias nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos. Pelo contrário, foi notado que os nanocompósitos sem anidrido maleico, no geral, apresentaram melhores propriedades mecânicas em comparação com os mesmos nanocompósitos com anidrido maleico no SEBS. No estudo de Torrecilas *et al.* [2] a utilização de anidrido maleico enxertado no PP resultou em melhoria de propriedades em todos nanocompósitos produzidos, independente da sequência de mistura utilizada.

5.2. Caracterização morfológica por MEV

Neste item serão apresentados resultados da caracterização morfológica utilizando a microscopia eletrônica de varredura. O objetivo foi avaliar aspectos da morfologia da blenda, tais como forma e tamanho da fase dispersa, além de tentar visualizar a localização da argila e se foram formados aglomerados dessa carga. A análise da fratura das amostras também tinha como objetivo avaliar quais mecanismos de tenacificação estão presentes em cada condição.

A Figura 57 apresenta imagens de MEV da superfície de fratura da blenda PP-SEBS em nitrogênio líquido. A Figura 57 ilustra a fratura com um aspecto liso com estrias correspondentes à marcas e degraus deixados pela trinca responsável pela ruptura do corpo de prova e que foi nucleada na ponta do entalhe. Pode-se constatar também que houve pouca deformação plástica na fratura. O aspecto liso da fratura em nitrogênio líquido encontrado na blenda e nanocompósitos mostrou a boa interação entre os polímeros, corroborando com os estudo de Bao *et al.* [118].

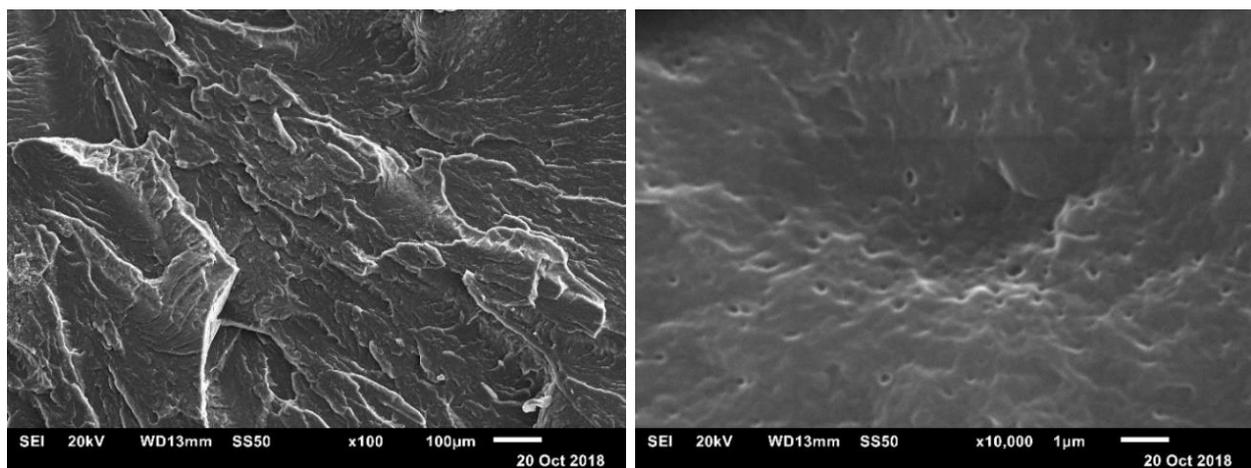


Figura 57. Imagens de MEV da superfície de fratura em nitrogênio líquido da blenda PP-SEBS.

As fraturas em nitrogênio líquido da blenda e de todos os nanocompósitos produzidos apresentaram aspecto liso e mesmo utilizando grandes aumentos no microscópio não foi possível visualizar a carga nos nanocompósitos, o que demonstra que esta pode estar bem dispersa no polímero, ou seja, em tamanhos nanométricos. As Figura 58 e Figura 59 apresentam a imagem da superfície de fratura em nitrogênio líquido. Observa-se um entrelaçado de microfibrilas, provavelmente da região de domínios de SEBS. Nas imagens não se nota diferença morfológica entre blendas com SEBS funcionalizado ou não funcionalizado.

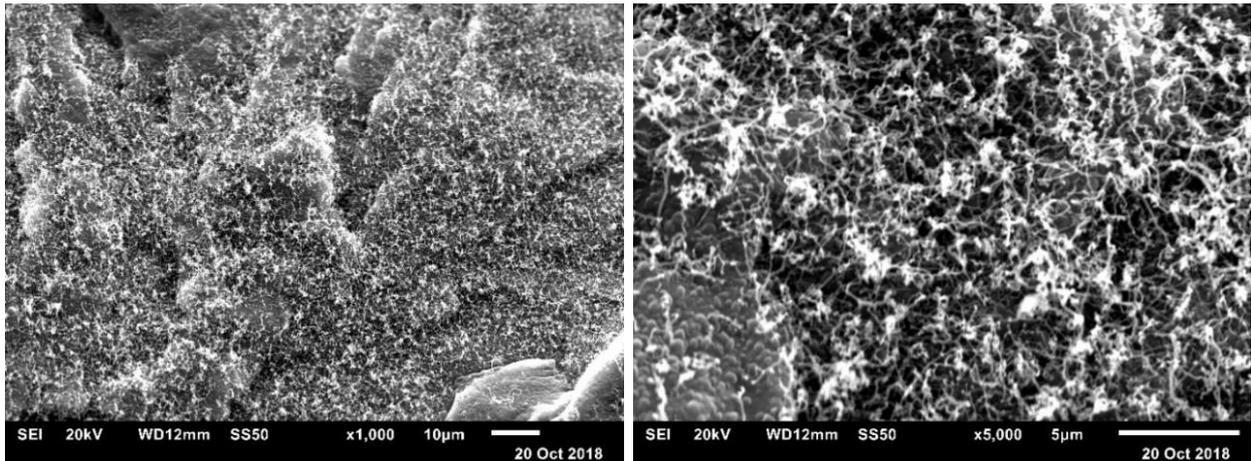


Figura 58. Imagens de MEV da superfície de fratura em nitrogênio líquido do nanocompósito PSMA.

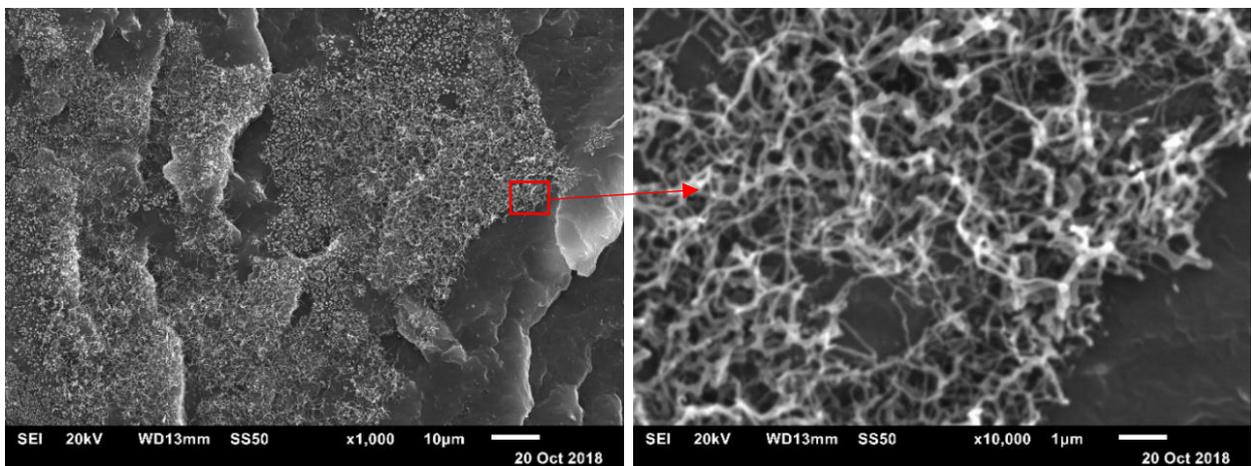


Figura 59. Imagens em grande aumento de MEV da superfície de fratura em nitrogênio líquido do nanocompósito PSA.

As imagens de MEV da amostra (PA)-S fraturada em nitrogênio líquido mostram no início da fratura, logo após a ponta do entalhe (região com maior concentração de tensão e, logo, superfície de fratura com aspecto muito frágil), uma região onde percebe-se a fase dispersa separada da matriz, formando cavidades (Figura 60) devido ao processo de cavitação. Além

disso, é possível que a fase dispersa está em diferentes tamanhos. Nota-se a presença do elastômero com, aproximadamente, 50 μm e 5 μm , o que evidencia a forma heterogênea da morfologia das misturas.

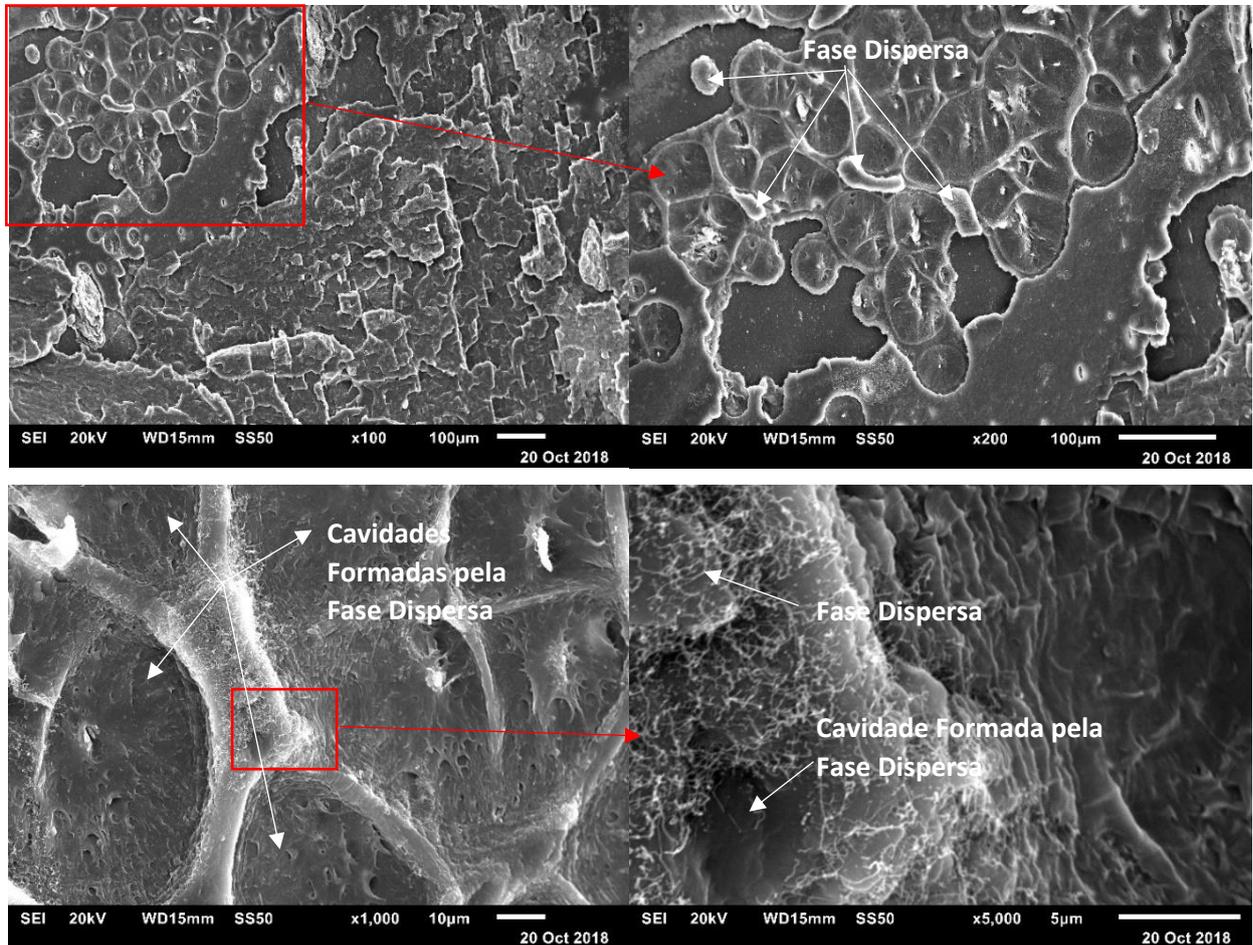
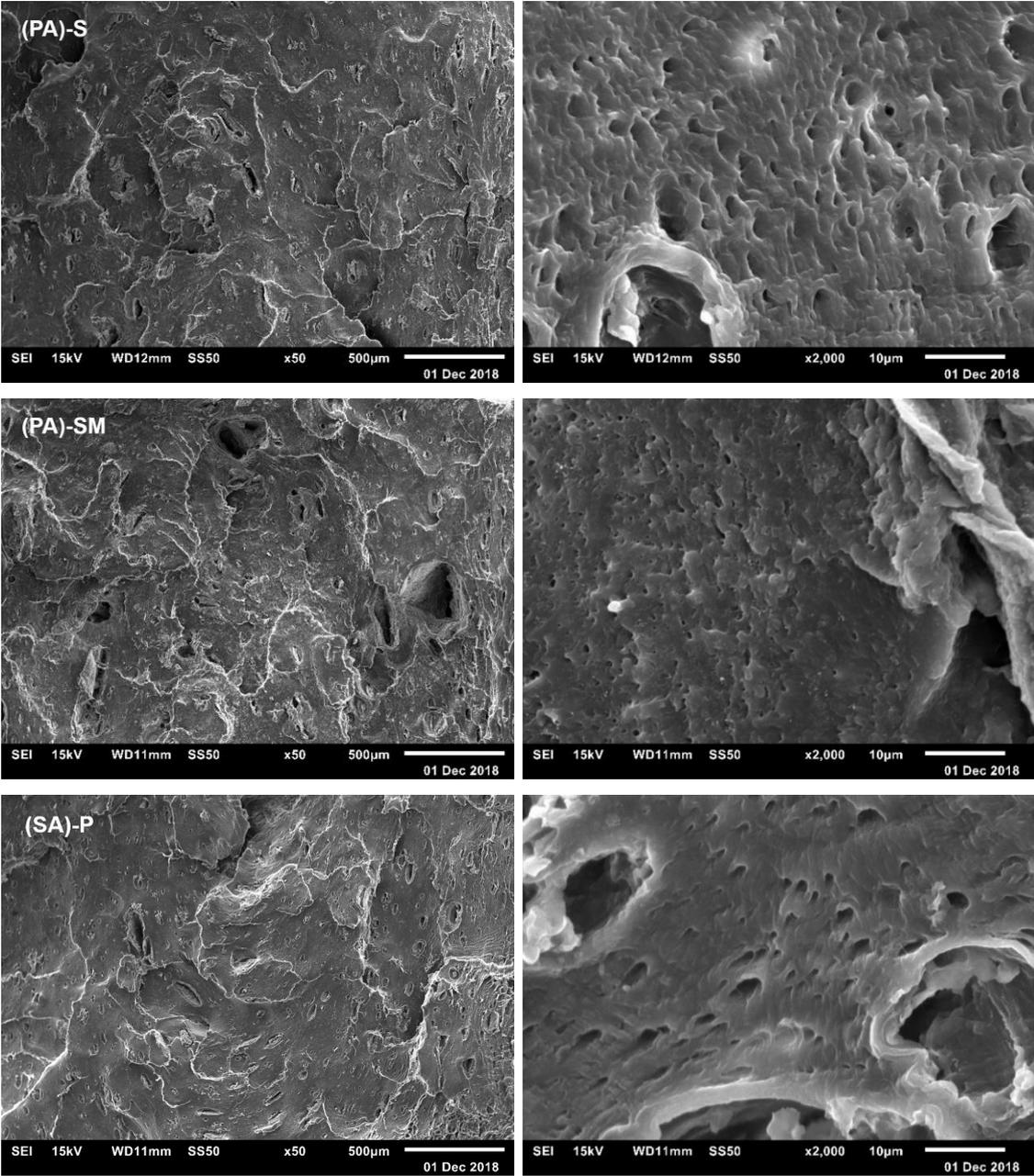


Figura 60. Imagens de MEV da superfície de fratura em nitrogênio líquido do nanocompósito (PA)-S.

Imagens de MEV das superfícies de fratura atacadas em xileno por 24 h também foram realizadas. A Figura 61 ilustra as fraturas de todos os nanocompósitos produzidos. Pode-se observar que o ataque químico foi efetivo em remover a borracha da superfície de fratura e, assim, podem-se obter informações a respeito da morfologia da fase dispersa na matriz de PP. Os nanocompósitos produzidos neste estudo apresentaram fratura com morfologia semelhantes, com cavidades de diversos tamanhos originadas do processo de mistura por fusão. Porém, nota-se que o nanocompósito PSMA apresentou uma morfologia com a fase dispersa em domínios bem maiores que os outros materiais. Essa maior aglomeração da fase dispersa pode ter sido o motivo que levou a esse material apresentar a menor resistência ao escoamento e a baixa resistência ao impacto dentre os nanocompósitos produzidos. A Figura 61 ilustra cavidades da ordem de 400 μm até cavidades menores que 1 μm . Dessa forma, foi possível concluir que o

processo de mistura na extrusora e injetora resultou na formação de nanocompósitos com uma morfologia heterogênea em termos de tamanho da fase dispersa.



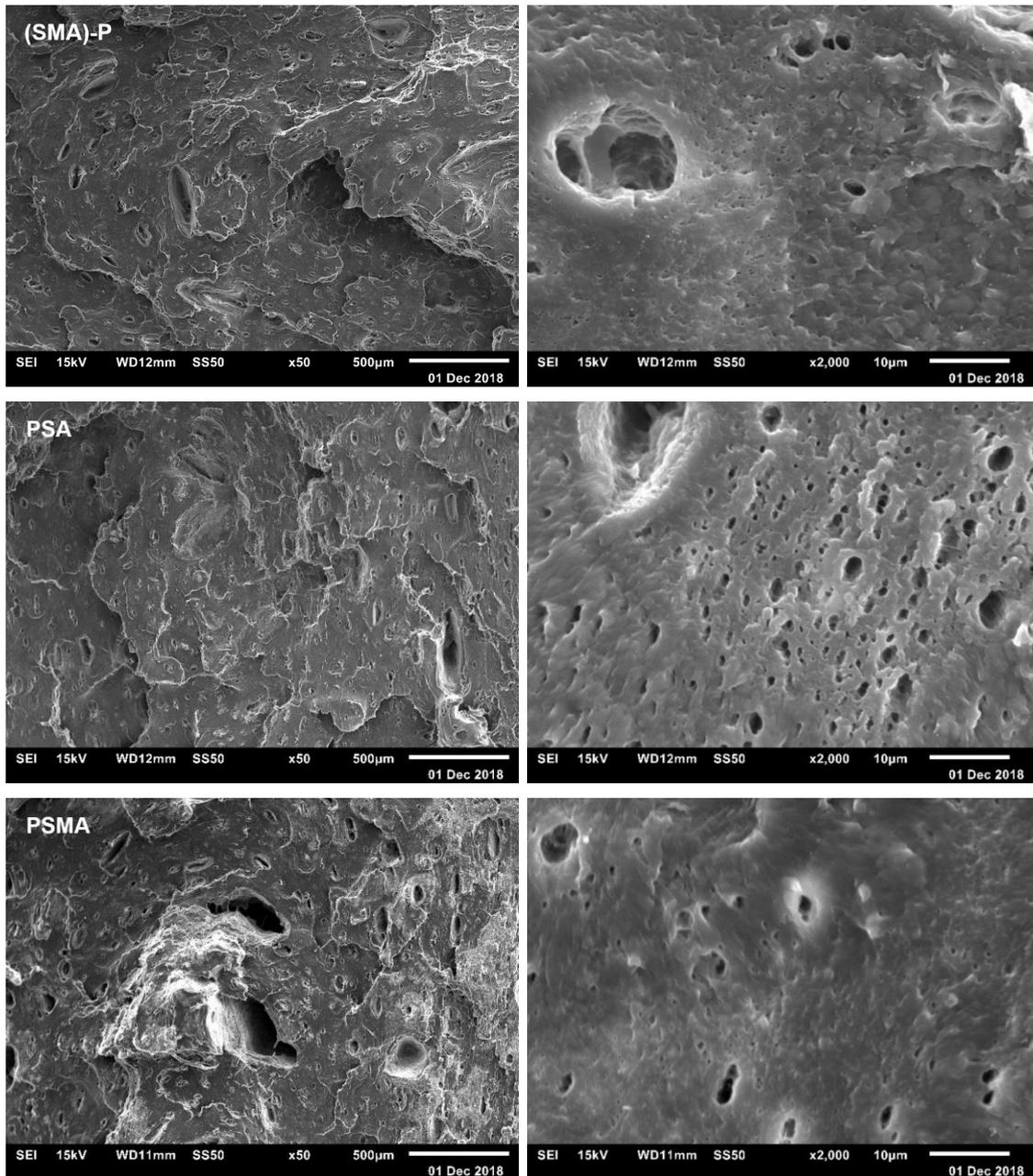


Figura 61. Imagens de MEV da superfície de fratura dos nanocompósitos (PA)-S; (PA)-SM; (SA)-P; (SMA)-P; PSA e PSMA atacada em xileno por 24 h.

A Figura 62 ilustra que a adição de nanoargila em todos nanocompósitos mudou a morfologia da fase dispersa de grandes domínios alongados para domínios em forma de gotas com diferentes tamanhos. Isso pode ter acontecido porque a nanoargila atuou impedindo a aglomeração da fase dispersa e favorecendo a formação de morfologia em forma de gotas, como relatado na literatura [6], [14]. No estudo de Helal *et al.* [127] também aconteceu um fenômeno parecido. Eles observaram que a adição de nanopartículas de ZnO resultaram em mudanças na morfologia da fase dispersa da blenda PE-50%SEBS-g-MA. Mais especificamente, a morfologia

co-contínua da blenda deu lugar à morfologia do tipo de dispersão em gotículas de SEBS-g-MA alongadas. Esta mudança de morfologia foi resultado do maior valor de viscosidade do elastômero durante o processamento por fusão com a adição de nanopartículas de ZnO, o que levou à ruptura dos segmentos de elastômero. Martin *et al.* [7] também verificaram que a adição de argila MMT(cloisite 20A) provocou uma redução nos domínios de SEBS porque diminuiu a tendência de sua aglomeração. Isso foi atribuído ao aumento da viscosidade do fundido após a adição de MMT. Em H. V. Torrecillas *et al.* [2], a incorporação de MMT promoveu uma diminuição no diâmetro da fase dispersa (SEBS) e a presença de PPgMA também ajudou na redução do tamanho dessa fase dispersa.

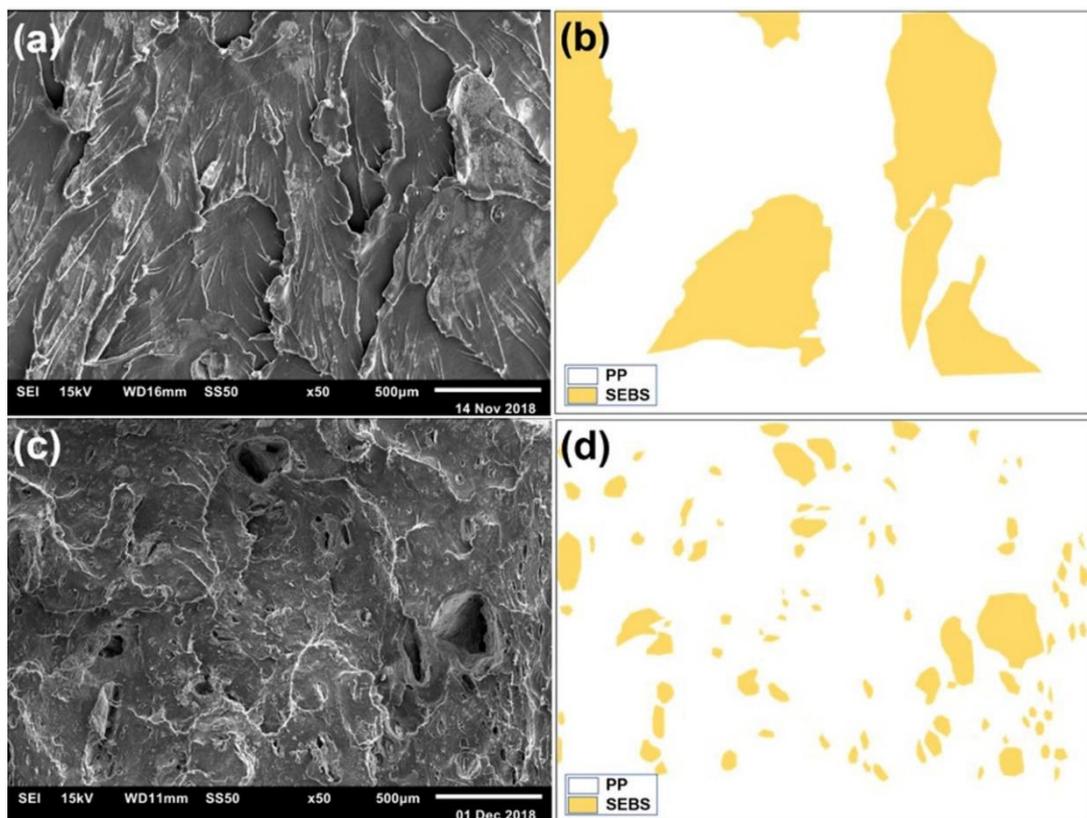


Figura 62. Em (a) e (c) é apresentado as imagens de MEV do PP-SEBS e (PA)-SM atacado com o reagente xileno, respectivamente. Enquanto as imagens (b) e (d) mostram a representação esquemática de suas fases elastoméricas, respectivamente.

A Figura 63 ilustra imagens de MEV da fratura do nanocompósito PSA, onde foi possível observar heterogeneidades na forma da fase dispersa e uma região com várias cavidades próximas umas das outras e bem definidas. As imagens da Figura 64 mostraram a superfície de fratura do nanocompósito PSMA atacado em xileno por 24 h. Todos esses materiais foram injetados e, por isso, foi observado que a parte que entra em contato com o molde apresentou

morfologia orientada na direção do fluxo do polímero, enquanto que o centro do corpo de prova apresentou morfologia com a fase dispersa sem orientação.

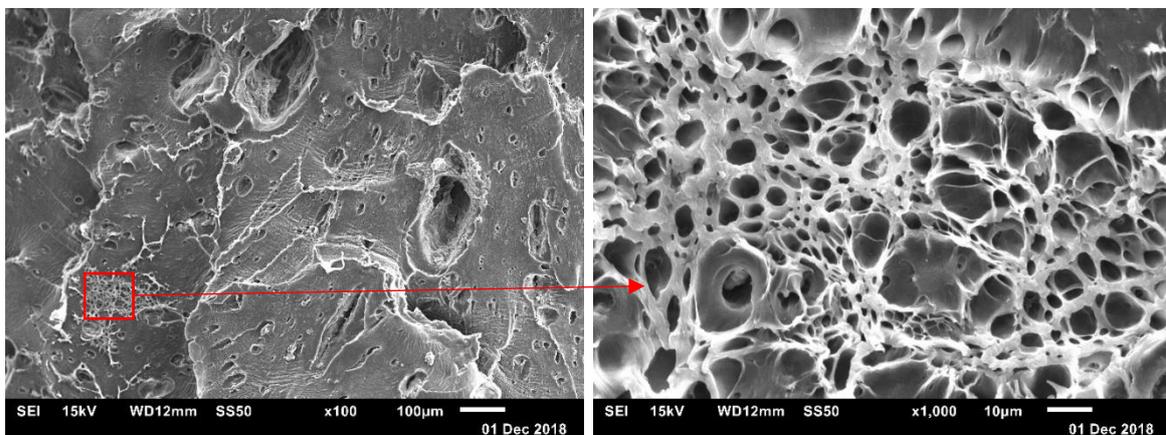


Figura 63. Imagens de MEV da superfície de fratura do nanocompósito PSA atacada em xileno por 24 h.

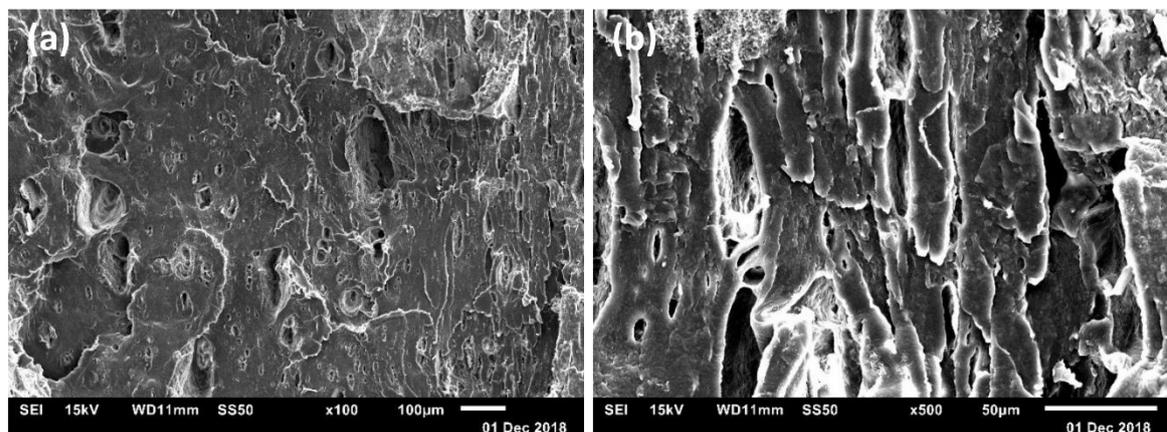


Figura 64. Imagens de MEV da superfície de fratura do nanocompósito PSMA atacada em xileno por 24 h. Em (a) é mostrado imagem com ampliação de 100x, onde na região da direita fica a superfície do corpo de prova e em (b) é mostrado a morfologia orientada da região.

A análise por MEV da morfologia dos corpos de prova injetados permitiu concluir que nestas condições o principal parâmetro que governou a morfologia final do nanocompósito foi a condição de mistura (mistura por fusão seguida de injeção em molde frio).

5.3. Caracterização estrutural por DRX

Neste item serão apresentados resultados da caracterização por difração de raios X para avaliar o grau de dispersão da argila em todas os nanocompósitos. A Figura 65 ilustra os padrões de difração de raios X da argila OMMT e de todos os nanocompósitos produzidos neste estudo. Através do DRX da OMMT foi possível identificar o pico referente ao espaçamento basal da argila

organofilizada próximo a 4 graus. Dessa forma, foi possível observar que os nanocompósitos que possuem SEBS sem anidrido maleico (PSA, (SA)-P e (PA)-S) apresentaram esse mesmo pico deslocado para menores valores de 2θ , o que indica que ocorreu o fenômeno de intercalação das cadeias poliméricas nas lamelas da argila. Além disso, o DRX indicou que os nanocompósitos (PA)-S e PSA além de intercalados estão parcialmente esfoliados, devido ao alargamento do pico.

No estudo de Babaei *et al.* [20] também foi observado que a argila cloisite 15A ficou de forma intercalada/parcialmente esfoliada na blenda ternária de poliamida 6 (PA6)/poli(estireno-co-acrilonitrilo) (SAN)/SEBS. Além disso, eles relataram também que a presença de plaquetas esfoliadas na matriz, restringiram a deformabilidade da cadeia, aumentaram a tensão de escoamento e diminuíram a resistência ao impacto do nanocompósito.

Os nanocompósitos que possuem SEBS-g-MA (ou seja, o PSMA, o (SMA)-Pe o (PA)-SM) não apresentaram pico de difração, indicando que nesses materiais houve a predominância do fenômeno de esfoliação da argila nas cadeias poliméricas. Esse resultado evidenciou que o efeito combinado dos grupos funcionais da argila e do SEBS aumentou a interação entre os materiais, resultando em uma estrutura predominantemente esfoliada. Na literatura, os estudos relacionados à preparação desses nanocompósitos utilizaram processo de extrusão dupla rosca para aumentar o cisalhamento nos materiais e, conseqüentemente, favorecer a intercalação e esfoliação [9], [11], [13]. Porém, neste estudo, foi utilizado o processo de extrusão de rosca única e mesmo assim aparentemente foi possível esfoliar as lamelas de argila com a utilização de anidrido maleico no SEBS e de intercalar a argila utilizando SEBS sem anidrido maleico. Na literatura é relatado que, na presença de PPgMA, as camadas de MMT mostraram-se parcialmente esfoliadas dentro da matriz de PP, e intercaladas por cadeias poliméricas, tanto na fase SEBS quanto na interface PP/SEBS [6].

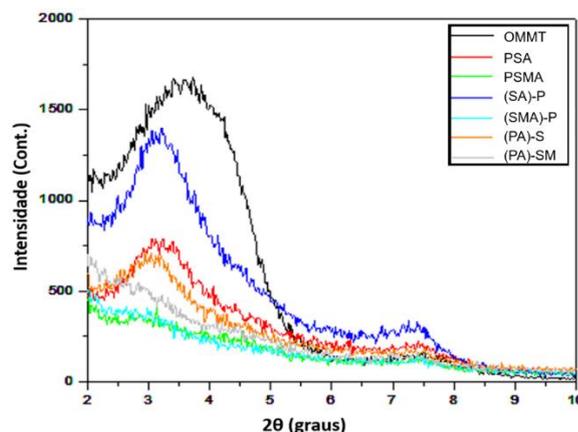


Figura 65. Difratogramas de DRX da argila OMMT e dos nanocompósitos de PP-SEBS-OMMT.

No estudo de Liu *et al.* [8] foi visto que a adição de pequenas quantidade de PP-g-MA no nanocompósito PP-SEBS-OMMT deslocou o pico basal (001) de difração da argila (DK1N) para menores valores, o que indicou a ocorrência do fenômeno de intercalação no material. Enquanto que o aumento da concentração de PP-g-MA para 15 ph resultou no desaparecimento desse pico, o que foi atribuído a ocorrência de esfoliação no nanocompósito. Os resultados indicaram que o aumento da distância entre as lamelas de argila melhorou as propriedades mecânicas, porém a adição de PP-g-MA diminuiu a resistência ao impacto do nanocompósito. Sanporean *et al.* [4] também verificaram que a adição de diferentes quantidades de SEBS e OMMT (Dellite 67G) no PP provocou aumento do espaçamento basal do pico (001) relacionado ao fenômeno de intercalação, e isso resultou em aumento de propriedades mecânicas no nanocompósito. O fenômeno de intercalação também foi visto no sistema PP-SEBS-g-MA-OMMT em alguns artigos [4], [5], [8], [9], [11], [13]. Além disso, foi observado também que a intensidade do pico de difração (001) diminuiu com o aumento da concentração de SEBS-g-MA.

No artigo de Ranjbar *et al.* [5] foi relatado que como as cadeias macromoleculares de PP não polar dificilmente se intercalam nas plaquetas de OMMT, o grupo funcional polar MA grafitizado no SEBS foi benéfico para a maior interação das cadeias poliméricas com a argila. Dessa forma, a ligação química formada entre o grupo hidroxila do silicato e o grupo MA grafitizado no SEBS ajudou na nanodispersão da argila organofilizada na matriz da poliolefina. Portanto, o mesmo comportamento pode ser relacionado a este estudo, onde as cadeias de poliestireno do SEBS por apresentar alguma polaridade se intercalaram na argila organofilizada, porém, não esfoliaram devido as dimensões do grupo do poliestireno (Figura 66(a)). Porém, quando foi utilizado SEBS com anidrido maleico, a argila ficou predominantemente esfoliada devido a maior interação do grupo funcional MA com as plaquetas de argila (Figura 66 (b)). A Figura 66 (a) apresenta, através de uma imagem ilustrativa, a possível localização da argila no nanocompósito sem anidrido maleico (argila intercalada) e no nanocompósito com o anidrido maleico (argila esfoliada). Esta figura também ilustra que a argila deve ter apresentado preferência pelo bloco de poliestireno no nanocompósito PP-SEBS-OMMT, enquanto que no nanocompósito PP-SEBS-g-MA-OMMT, a argila deve ter apresentado preferência pela fase etileno-butileno.

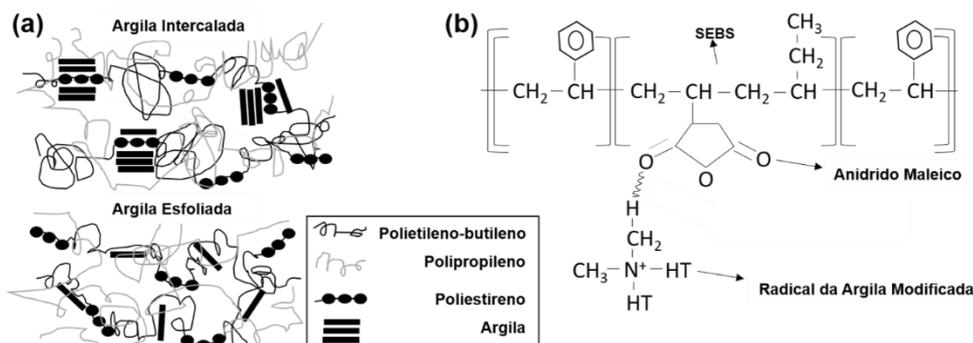


Figura 66. Possíveis interações entre o (a) PP, SEBS e a OMMT na estrutura intercalada; entre o PP, SEBS-g-MA e a OMMT na estrutura esfoliada e (b) entre o SEBS-g-MA e a OMMT nos nanocompósitos PP-SEBS-g-MA-OMMT.

5.4. Caracterização térmica por DSC

Neste item serão apresentados resultados da caracterização térmica através de DSC do PP puro e de todas misturas produzidas. O objetivo foi avaliar o efeito da adição de SEBS e argila no PP, além do efeito da utilização de diferentes sequências de misturas e do uso de SEBS grafitizado com anidrido maleico nas propriedades térmicas.

A Tabela 10 ilustra os valores obtidos dos ensaios de DSC de todos os materiais estudados. A Figura 67 apresenta as curvas DSC no primeiro aquecimento de todos os materiais estudados. A adição de SEBS-g-MA no PP diminuiu as temperaturas de início de cristalização (T_{ic}) e de cristalização (T_c). A adição de argila nas blendas com anidrido maleico no SEBS manteve ou reduziu os valores de T_{ic} e T_c , enquanto que a adição de argila nas blendas sem anidrido maleico resultou no aumento dessas temperaturas. Não foram observadas mudanças significativas nas temperaturas de fusão (T_{f1} e T_{f2}) de todos materiais estudados.

O grau de cristalinidade X_{c1} foi calculado a partir da entalpia de fusão no primeiro aquecimento e o X_{c2} da entalpia de fusão do segundo aquecimento. Dessa forma, o X_{c1} pode ser correlacionado com o comportamento mecânico, enquanto que o X_{c2} é influenciado pelos componentes das misturas, uma vez que no primeiro aquecimento a história térmica influencia na cristalinidade e, conseqüentemente, nas propriedades mecânicas dos materiais e no segundo aquecimento o efeito da história térmica dos corpos de prova de injeção foi eliminado.

A adição de anidrido maleico no SEBS provocou mudanças na cristalinidade das misturas. Foram observadas menores temperaturas de cristalização e taxa de cristalinidade (X_{c1}) em todos nanocompósitos que possuem SEBS-g-MA em comparação com os nanocompósitos que não apresentam anidrido maleico enxertado no elastômero. O resultado da adição de OMMT na blenda sem anidrido maleico foi o aumento da temperatura de cristalização e taxa de cristalinidade no primeiro aquecimento, enquanto que a adição de OMMT na blenda com anidrido maleico resultou em poucas alterações nessas propriedades.

No estudo de Sanporean *et al.* [4], os autores relataram que a cristalinidade do PP diminuiu por causa da maior desordem da estrutura causada pela adição de SEBS, enquanto que esse decréscimo da fase cristalina foi compensado quando foi adicionado argila ao sistema. Em outros estudos, tendência oposta foi encontrada, onde foi relatado que a adição acima de 10% de SEBS pode gerar pontos de nucleação de cristais de PP [128]–[130]. Tjong *et al.* [9] relataram que as partículas de argila servem como locais de nucleação de cristais de PP, como também causam o retardamento no crescimento desses cristais através do impedimento físico ao movimento das cadeias moleculares. Dessa forma, formando um material com menor tamanho de esferulitos, o que resultou em melhoria de propriedades mecânicas em alguns casos.

Em geral, a adição de argila nos polímeros resulta no impedimento da mobilidade molecular das cadeias poliméricas através da melhor interação da carga-polímero. Porém, outro fator que influencia bastante é o tipo de interação da carga-matriz [5], [9]. Os resultados obtidos no presente estudo mostraram que os nanocompósitos com morfologia predominantemente intercalada (PP-SEBS-OMMT) apresentaram maiores valores de T_c e X_{c1} comparados com os mesmos nanocompósitos com morfologia predominantemente esfoliada (PP-SEBS-g-MA-OMMT). Isso indicou que o fenômeno de intercalação da argila nas cadeias poliméricas favoreceu o processo de cristalização dos polímeros. Ranjbar *et al.* [5] relataram que o fenômeno de intercalação das camadas de argila em regiões amorfas pode favorecer à cristalização do polímero através do efeito nucleante nessas regiões e, conseqüentemente, pela formação de seções cristalinas, a T_c e grau de cristalização aumentam.

Analisando os valores de X_{c1} e as propriedades mecânicas de todos os nanocompósitos (Tabela 9) foi possível avaliar que os nanocompósitos PSA, (SA)-P e (PA)-S que apresentaram os maiores valores de X_{c1} também apresentaram os maiores valores de módulo de elasticidade e tensão de escoamento. Isso é um reflexo do efeito da cristalinidade nas propriedades mecânicas desses materiais. No artigo de Menyhárd *et al.* [131] foi relatado que a cristalinidade do PP está diretamente relacionada ao módulo de elasticidade. Em relação ao efeito da sequência de mistura na cristalinidade desses materiais, foi possível observar que o nanocompósito com o melhor conjunto de propriedades mecânicas ((SA)-P) apresentou a morfologia que mais favorece à cristalização do polímero, junto do nanocompósito PSA. O aumento da cristalinidade do PP não somente é benéfico para a melhorias das propriedades mecânicas, como também pode aumentar a fotoestabilidade do material, ou seja, aumentar a resistência à degradação UV [132].

Tabela 10. Resultados obtidos dos ensaios de DSC de todas as amostras.

Material	Estrutura	T _{f1}	T _{f2}	T _{ic}	T _c	X _{c1}	X _{c2}
PP	-	160,50 ± 0,99	159,70 ± 1,02	124,05 ± 0,49	118,80 ± 1,13	32,77 ± 2,22	36,98 ± 0,03
PP-SEBS	-	159,95 ± 0,92	158,90 ± 0,71	118,50 ± 0,00	113,20 ± 0,71	33,85 ± 3,74	39,40 ± 0,02
PP-SEBS-g-MA	-	160,50 ± 0,71	157,30 ± 0,42	118,90 ± 0,14	114,80 ± 0,28	37,11 ± 0,04	40,27 ± 0,79
PSA	Argila intercalada e parcialmente esfoliada	159,75 ± 1,20	158,60 ± 0,28	124,35 ± 0,21	119,45 ± 0,21	39,55 ± 1,01	42,71 ± 0,15
PSMA	Argila esfoliada	160,35 ± 0,92	158,10 ± 0,28	118,60 ± 0,00	113,85 ± 0,49	36,50 ± 0,29	43,24 ± 0,56
(SA)-P	Argila intercalada	161,60 ± 0,99	158,65 ± 0,49	123,75 ± 0,07	118,70 ± 0,42	39,11 ± 1,03	44,50 ± 0,88
(SMA)-P	Argila esfoliada	160,15 ± 1,91	158,95 ± 0,35	118,45 ± 0,07	113,60 ± 0,00	37,29 ± 2,31	42,24 ± 2,40
(PA)-S	Argila intercalada e parcialmente esfoliada	160,25 ± 1,20	158,10 ± 0,71	122,55 ± 0,07	118,15 ± 0,35	36,58 ± 0,51	41,47 ± 0,66
(PA)-SM	Argila esfoliada	158,85 ± 0,21	157,95 ± 0,78	119,00 ± 0,14	114,45 ± 0,35	35,44 ± 0,15	40,23 ± 0,25

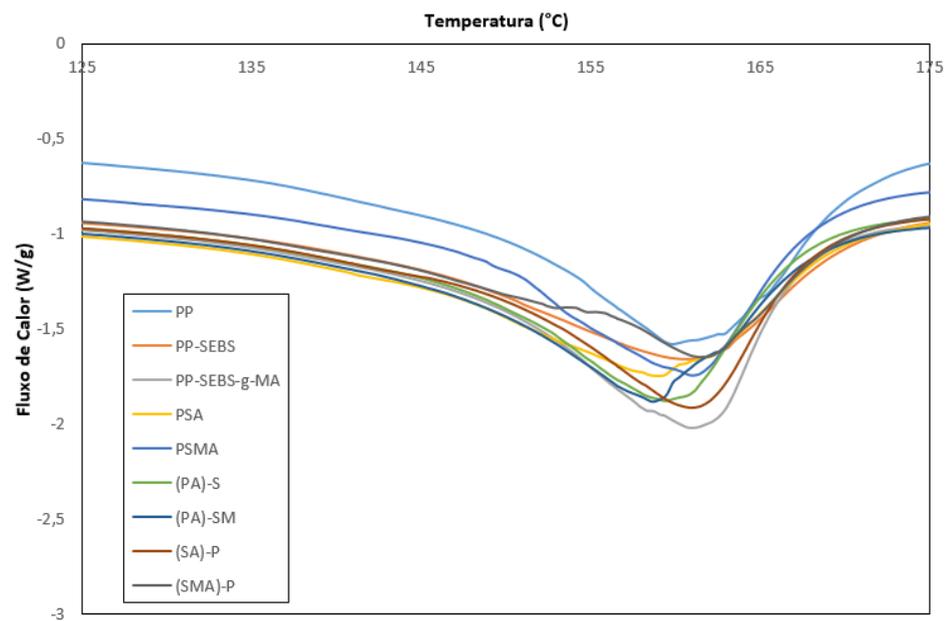


Figura 67. Curvas DSC no primeiro aquecimento de todos os materiais produzidos.

5.5. Reologia

5.5.1. Caracterização reológica do SEBS

Neste item serão apresentados resultados da caracterização reológica realizada no SEBS para avaliar quais são as temperaturas de transição de morfologia e, dessa forma, identificar os efeitos da temperatura na morfologia deste elastômero.

A literatura reporta que as curvas de $\log G' \times \log \omega$ e $\log G'' \times \log \omega$ nem sempre são muito eficientes na identificação das temperaturas de transições morfológica em copolímeros em bloco. Porém, essas curvas junto com outros métodos podem ser usadas para tal objetivo. A Figura 68(a) e Figura 68(b) apresentam as curvas de $\log G' \times \log \omega$ e $\log G'' \times \log \omega$, respectivamente, e foi possível ver que ao passo que a temperatura aumentou, a zona terminal apareceu em maiores valores de frequência, até que em altas temperaturas (250°C) o comportamento do copolímero foi praticamente linear em escala log-log com a variação da frequência. Porém, assim como relatado na literatura, não foi possível identificar as temperaturas de mudança de morfologia desse copolímero, apenas foi identificado uma mudança gradual no comportamento em G' e G'' .

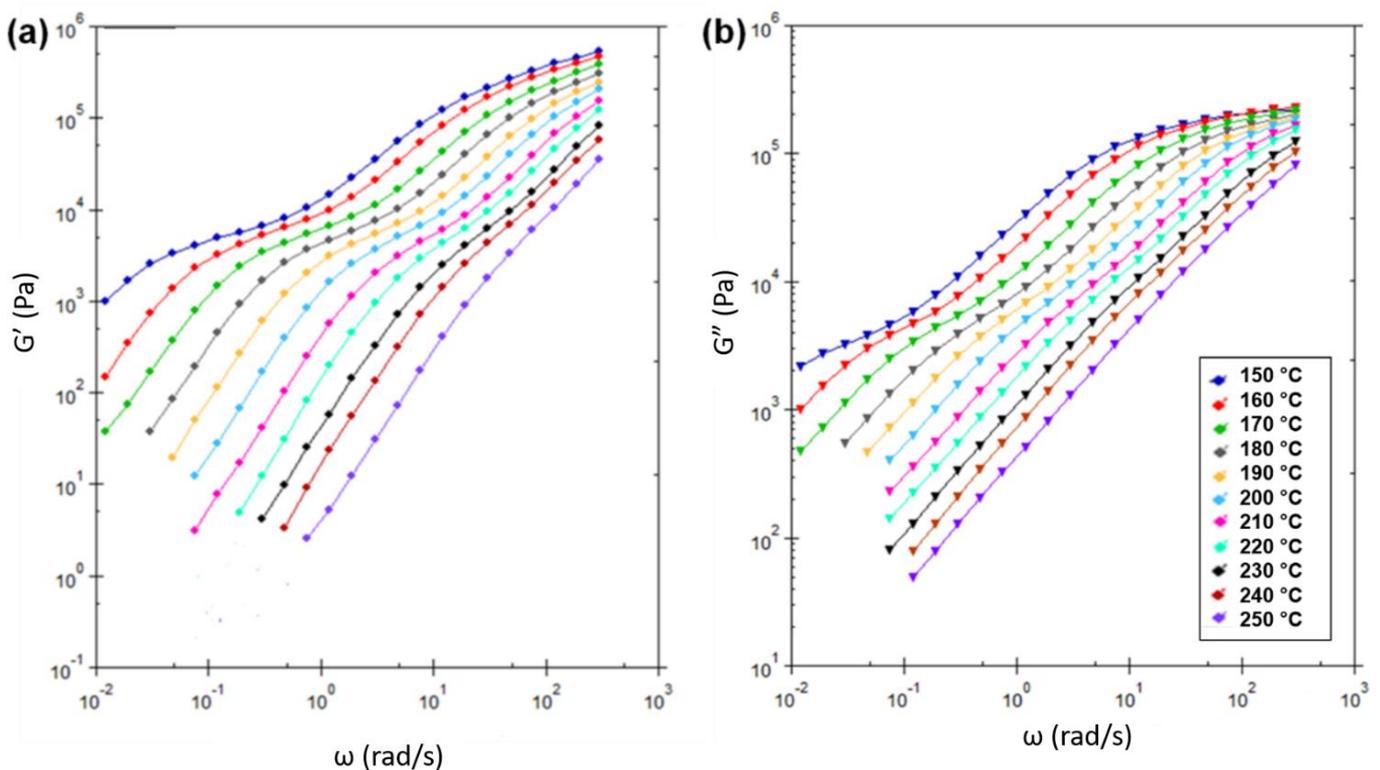


Figura 68. Gráficos de (a) $\log G' \times \log \omega$ e (b) $\log G'' \times \log \omega$ em função de diferentes temperaturas (150-250°C) para o SEBS.

Morfologicamente falando, variações nos gráficos de $\log G'' \times \log G'$ com a temperatura pode ser proveniente de duas fontes: a) variação da quantidade de estrutura de microdomínio de poliestireno presente no copolímero em bloco e b) mudança na forma dos microdomínios (esferas, cilindros ou lamelas) à medida que a temperatura aumenta ou diminui. A primeira fonte é bastante óbvia porque mais microdomínios de poliestireno serão dissolvidos na matriz de polidieno com o aumento da temperatura [56].

Na Figura 69(a) não foi possível observar sobreposição de curvas no gráfico de Han ($\log G'' \times \log G'$) nas diferentes temperaturas, indicando uma transição gradual de ordem para desordem no SEBS com o aumento da temperatura. A partir de 200°C a forma da curva começou a mudar e em 230°C a curva não apresentou mais o joelho que caracteriza o ordenamento das fases. Essa temperatura foi descrita como a T_{ODT} . No trabalho de Han *et al.* [133], eles estudaram o copolímero em bloco SIS e também foi visto que o aumento da temperatura na faixa de 140 a 230°C gradualmente diminuiu a quantidade de microdomínios de PS presentes na matriz. Esse fenômeno também foi visto por outros autores [134] usando a técnica de SAXS.

Através da Figura 69(b) também foi visto que a temperatura de transição ordem-desordem ficou em torno de 230°C. Isso porque as curvas de 230°C, 240°C e 250°C apresentaram um comportamento newtoniano na faixa de frequência angular $\approx 0,5-10$ rad/s, assim como foi visto na literatura [56].

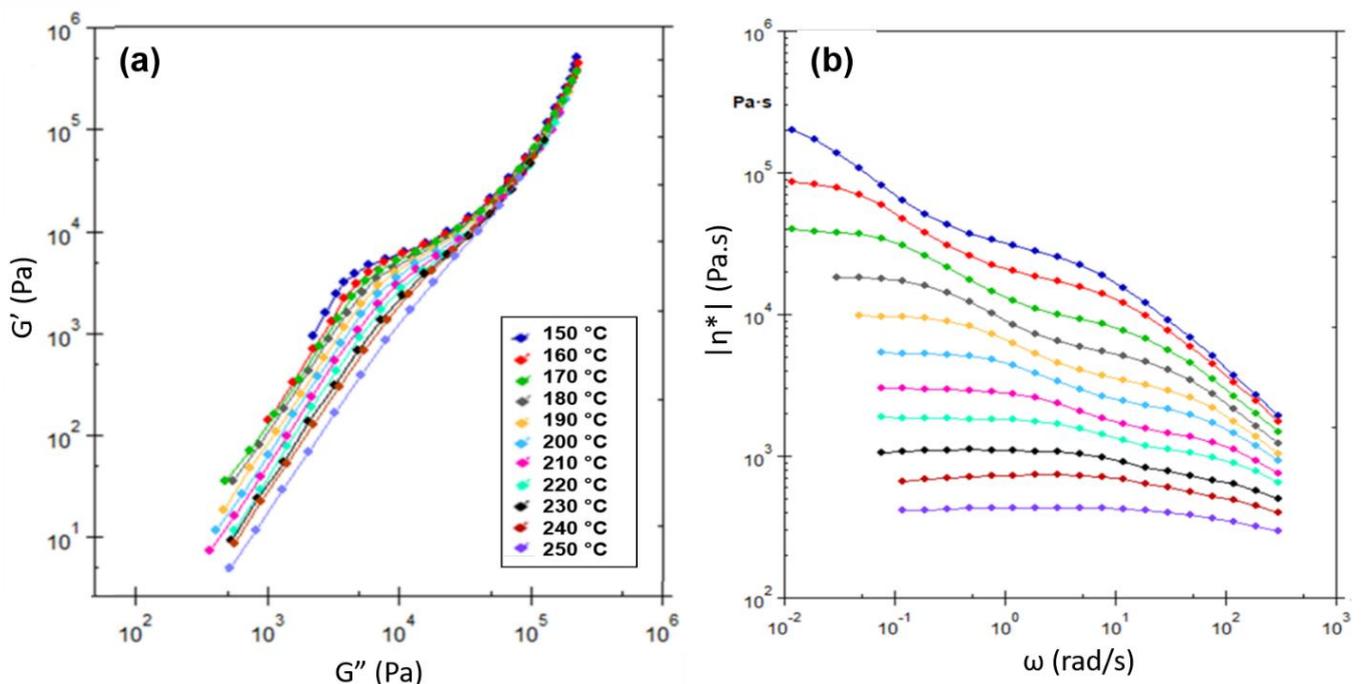


Figura 69. Gráficos de (a) $\log G'' \times \log G'$ e (b) $\log \omega \times \log |\eta^*|$ em função da temperatura (150-250°C) para o SEBS.

A Figura 70 ilustra o comportamento do módulo de armazenamento do copolímero em função da temperatura para seis diferentes frequências. Dessa forma, foi possível identificar uma mudança na dependência com que G' muda com a temperatura. Estas mudanças são associadas na literatura como variações na morfologia do copolímero [59]. Lee *et al.* [59] relataram que uma variação repentina nos valores de G' se verifica quando se atinge a temperatura onde ocorre uma transição ordem-ordem. Portanto, na Figura 70 pode-se ver que a temperatura ordem-ordem (morfologia cilíndrica para esférica) ocorreu em 170°C, enquanto que em temperaturas superiores não foi possível identificar a transição ordem-desordem através dessa técnica. Zhou *et al.* [57], através da técnica de espectroscopia do infravermelho combinado com espectroscopia de correlação bidimensional (2D), identificaram como 152°C a temperatura de transição ordem-ordem (mudança de morfologia cilíndrica para esférica) para esse mesmo material.

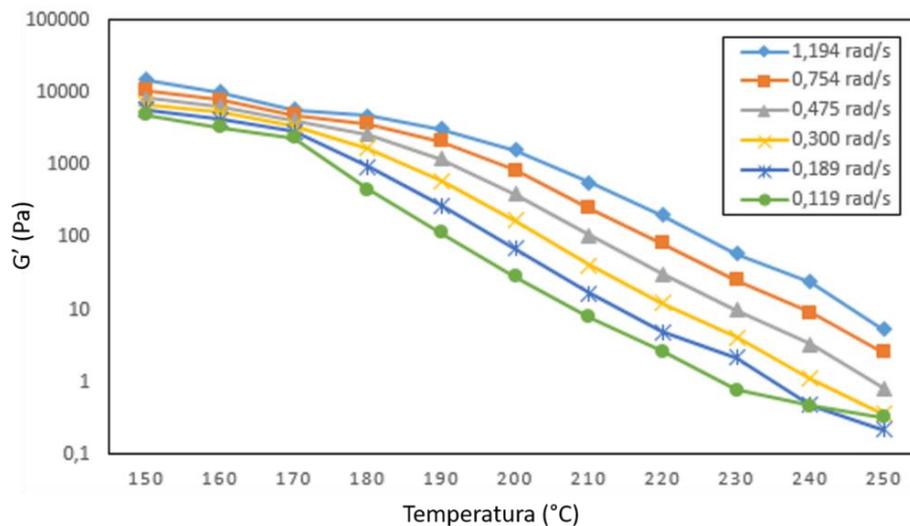


Figura 70. Módulo de armazenamento em função da temperatura para o copolímero SEBS G1657 utilizando diferentes valores de frequência.

5.5.2. Caracterização reológica das misturas

Neste item serão apresentados resultados da caracterização reológica do PP e de todas as misturas. O objetivo foi entender o efeito da presença do SEBS e da argila na mistura, além do efeito da utilização de diferentes sequências de incorporação dos componentes e do uso de SEBS grafitizado com anidrido maleico nas propriedades reológicas das blendas. Dessa forma, obtendo-se mais informações que possam elucidar o efeito destas variáveis na morfologia das formulações estudadas.

Uma vez que os resultados do comportamento reológico do copolímero SEBS mostraram que acima de 200°C a morfologia de seus domínios sofreram diversas mudanças, todos os

ensaios nas misturas apresentadas nesta seção foram realizados na temperatura de 190°C para poder comparar com os resultados do SEBS puro nesta temperatura.

Através dos gráficos da Figura 71(a) foi possível notar que o PP apresentou viscosidade complexa menor do que os dois SEBS na região de alta frequência e em baixas frequências a viscosidade complexa do PP é maior do que dos dois SEBS. Dessa forma, em altos valores de frequência a razão de viscosidade da mistura do PP com SEBS ou SEBS-g-MA é maior do que 1, e em baixos valores de frequência essas razões de viscosidade ficam menores do que 1. Considerando que o processo de mistura utilizado no processamento desse material aplica altas taxas de cisalhamento e que nessa região a razão de viscosidade é maior do que 1, nota-se a tendência das misturas possuírem partículas de fase dispersa grosseiras (Figura 9). Outro resultado notado foi que a blenda PP-SEBS-g-MA apresentou viscosidade complexa superior a de seus polímeros puros em baixos valores de frequência (Figura 71(b)), o que é um indício de formação de blenda imiscível, uma vez que nesse tipo de mistura surge uma interface entre as fases que aumenta a viscosidade da mistura.

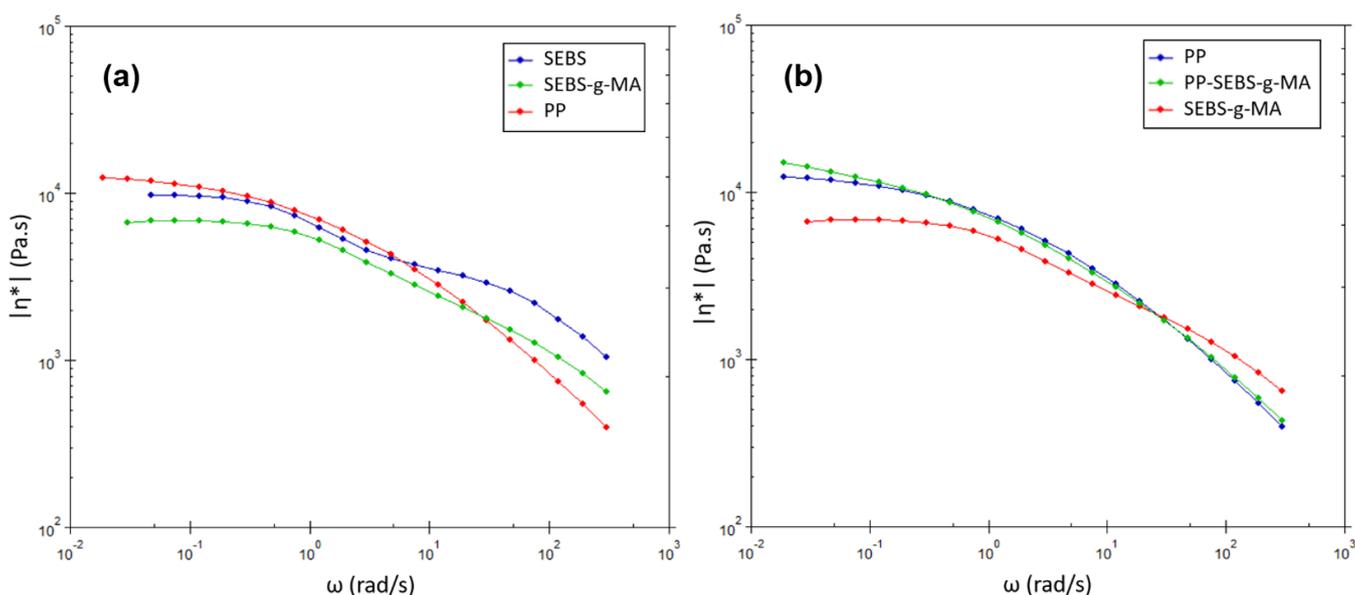


Figura 71. Curvas de $\log |\eta^*| \times \log \omega$ comparando (a) os polímeros puros e (b) a blenda com os seus polímeros puros.

A Figura 72(a) apresenta as curvas de viscosidade complexa versus frequência dos SEBS puros (com e sem anidrido maléico) e dos mesmos SEBS com adição de 5% de argila. Observou-se no nanocompósito de SEBS sem anidrido maleico que a adição de argila provocou um ligeiro aumento da viscosidade complexa em todos valores de frequência. Enquanto que no nanocompósito com SEBS-g-MA o aumento da viscosidade complexa foi bem superior ao nanocompósito sem anidrido maléico em todos valores de frequência, principalmente em baixos

valores de frequência, onde a viscosidade complexa superou a do nanocompósito de SEBS sem anidrido máleico.

A Figura 72(b) ilustra as curvas de $\log |\eta^*| \times \log \omega$ comparando os SEBS-argila com os nanocompósitos que utilizaram esses precursores para fazer a mistura, ou seja, os nanocompósitos em que a argila foi misturada primeiro no SEBS, para em seguida, ser misturado com PP e argila novamente. Dessa forma, foi possível observar que os nanocompósitos apresentaram comportamento da curva de viscosidade semelhante ao da blenda (Figura 71(b)). Em altos valores de frequência, as viscosidades complexas dos SEBS-argila são superiores ao dos seus respectivos nanocompósitos, e em baixos valores de frequência essa tendência é invertida, onde as viscosidades dos nanocompósitos são superiores ao dos seus precursores.

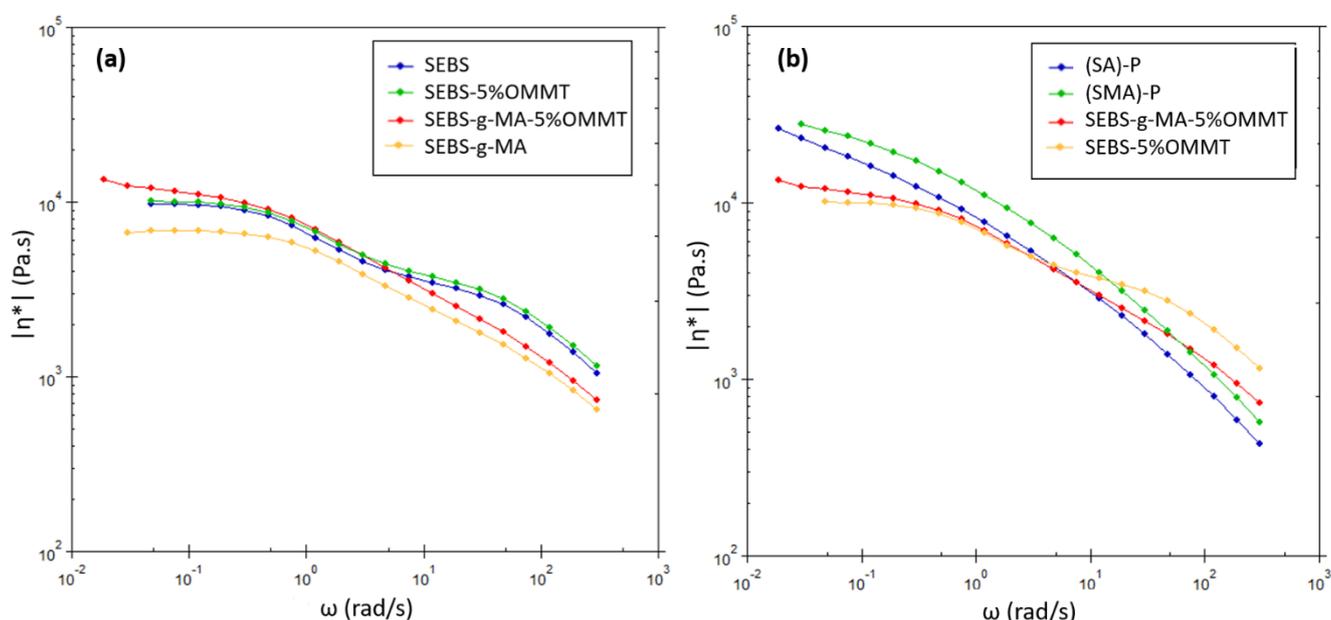


Figura 72. Curvas de $\log |\eta^*| \times \log \omega$ comparando (a) os dois SEBS puros com os seus respectivos concentrados com argila e (b) esses mesmos concentrados comparados com os seus respectivos nanocompósitos.

A Figura 73(a) ilustra as curvas de $G' \times \omega$ para o PP, o SEBS-g-MA e a blenda com esses polímeros e a Figura 73(b) apresenta suas curvas de $G'' \times \omega$. Em alta frequência, a blenda possui valor de G' entre o PP e o SEBS, porém, bem próximo ao valor de PP devido à alta concentração de PP na blenda. Com a diminuição dos valores de frequência, o módulo de armazenamento da blenda ficou levemente menor do que o do PP e, em menores valores de frequência, novamente ficou maior, sofrendo um grande aumento de G' . Esse fenômeno é relatado na literatura [40] como um “ombro” formado em blendas imiscíveis em baixos valores de frequência e a frequência onde ocorre a formação desse “ombro” está relacionada com o tamanho médio da fase dispersa. As curvas $G'' \times \omega$ seguiram a mesma tendência das curvas de $G' \times \omega$ para esses materiais.

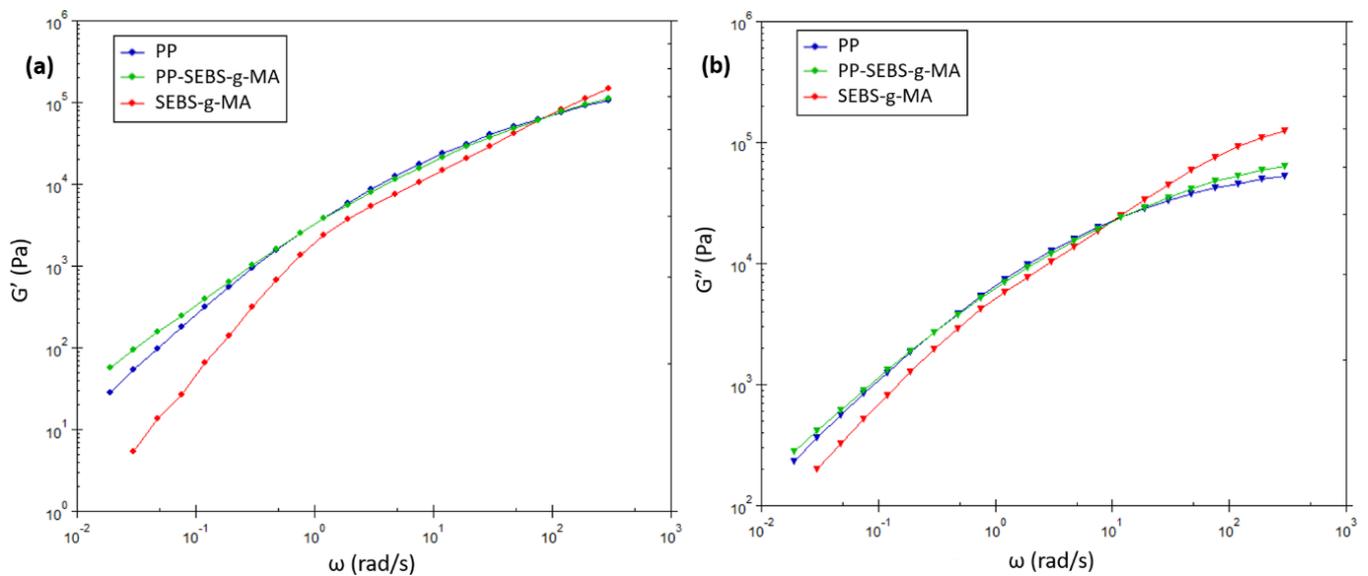


Figura 73. Curvas de (a) $\log G' \times \log \omega$ e (b) $\log G'' \times \log \omega$ comparando (a) a blenda com os seus polímeros puros.

A Figura 74(a) apresenta as curvas de G' x frequência angular para os SEBS's puros e os SEBS's com adição de argila. A presença da argila no SEBS sem anidrido maléico não produziu mudança no comportamento do módulo de armazenamento. Enquanto que a adição de argila no SEBS com anidrido maleico resultou no aumento da componente elástica (G') em todos valores de frequência, indicando alta interação entre a argila e o SEBS com anidrido maleico. A Figura 74(b) indicou que em altos valores de frequência, o G' dos precursores (SEBS com argila) foi superior ao dos seus respectivos nanocompósitos, enquanto que em baixos valores de frequência o módulo de armazenamento dos nanocompósitos foi muito superior ao dos seus precursores, isso devido principalmente à formação da interface dos polímeros na blenda imiscível.

A Figura 75 apresenta os gráficos de módulo de armazenamento (a) e de perda (b), na região de baixos valores de frequência angular para todos nanocompósitos estudados. Retas com inclinação 1 e 2 foram plotadas nos gráficos para poder-se comparar com a inclinação das curvas dos nanocompósitos em baixos valores de frequência. Dessa forma, foi possível observar que tanto o G' quanto o G'' apresentaram inclinações na zona terminal próximo ou igual a 1 (ambos G' e $G'' \sim \omega$), e que não existiu muita diferença nos valores de inclinações entre os nanocompósitos. A única diferença foi encontrada no nanocompósito (SA)-P que apresentou valor menor que 1 para G' e G'' e no nanocompósito (PA)-SM que apresentou inclinação de G' e G'' maior do que 1.

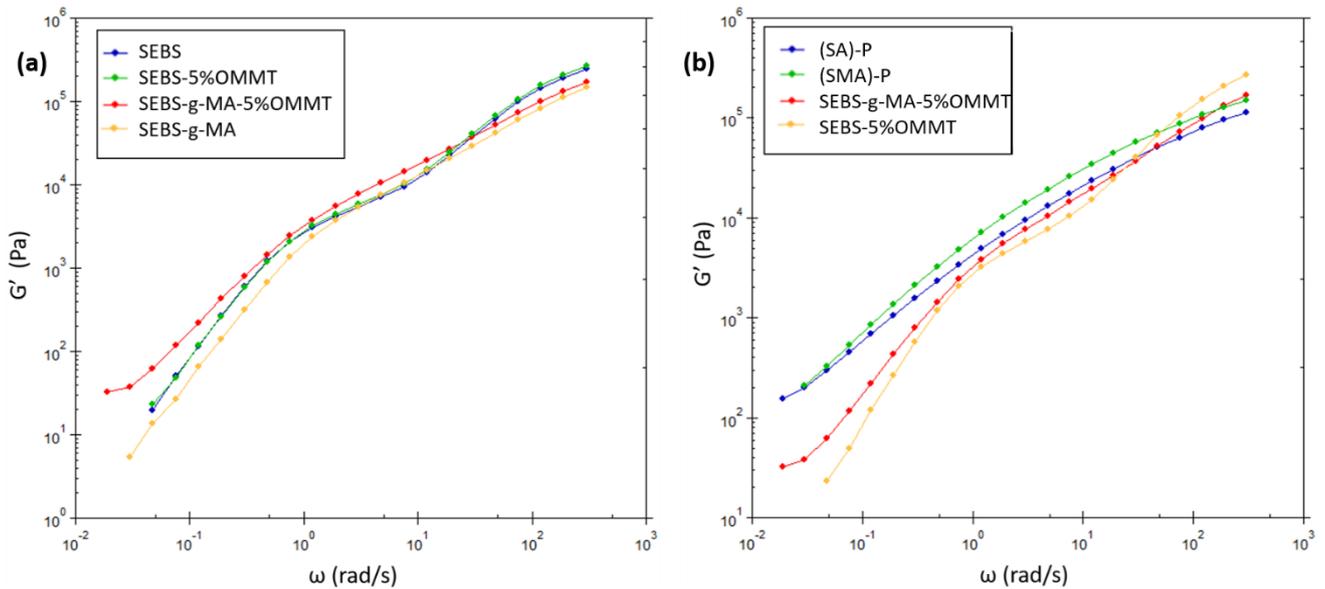


Figura 74. Curvas de $\log G' \times \log \omega$ comparando (a) os dois SEBS puros com os seus respectivos concentrados com argila e (b) esses concentrados de SEBS comparados com os nanocompósitos que utilizaram esses concentrados como precursores.

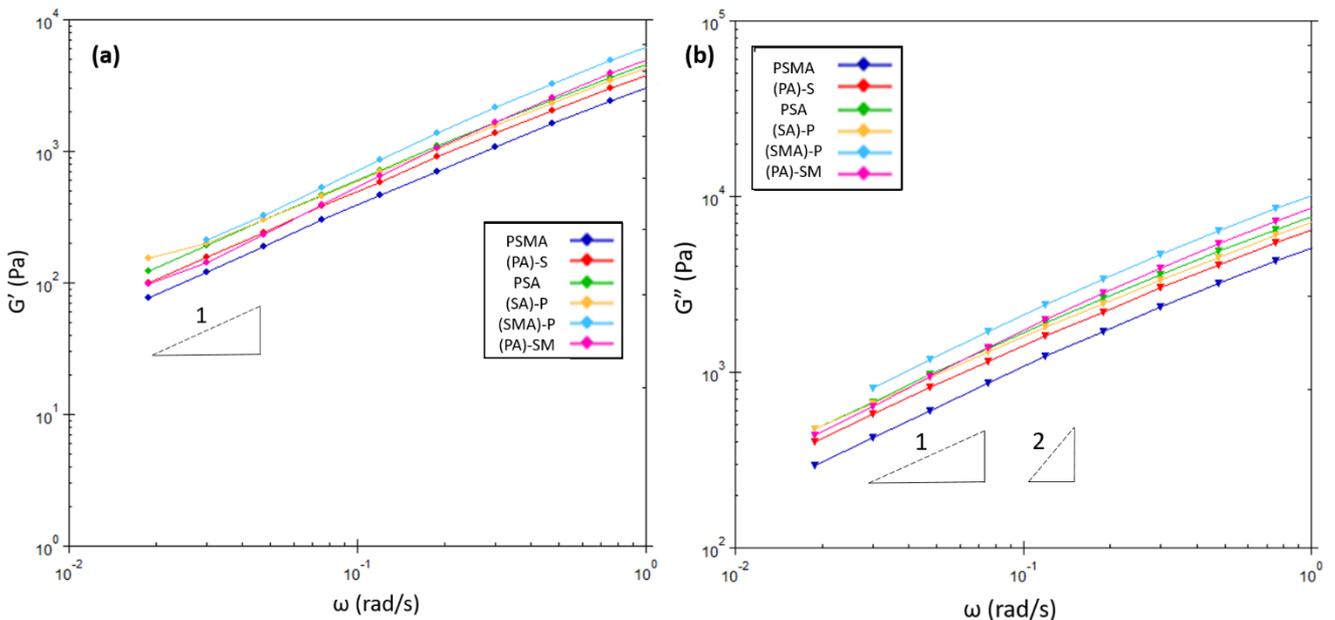


Figura 75. Gráficos log de (a) G' e (b) G'' com foco em baixos valores de frequência para todos nanocompósitos estudados.

Na literatura, é relatado que três fatores afetam o módulo de armazenamento em um sistema com carga: o efeito hidrodinâmico, que leva em consideração a geometria da carga e as interações carga-polímero, (b) o efeito viscoelástico da matriz e (c) a rede interpartículas que se refere às interações partícula-partícula [77].

O comportamento reológico apresentado na Figura 76(b) de todos nanocompósitos seguiu o comportamento da blenda (Figura 76(a)). Portanto, todos nanocompósitos apresentaram valores de módulo de armazenamento superiores aos valores de módulo de perda em altos valores de frequência, e em baixos valores de frequência ocorre o contrário. Isso confirma que não ocorreu a formação de rede de argila percolada como relatado na literatura para algumas formulações [69].

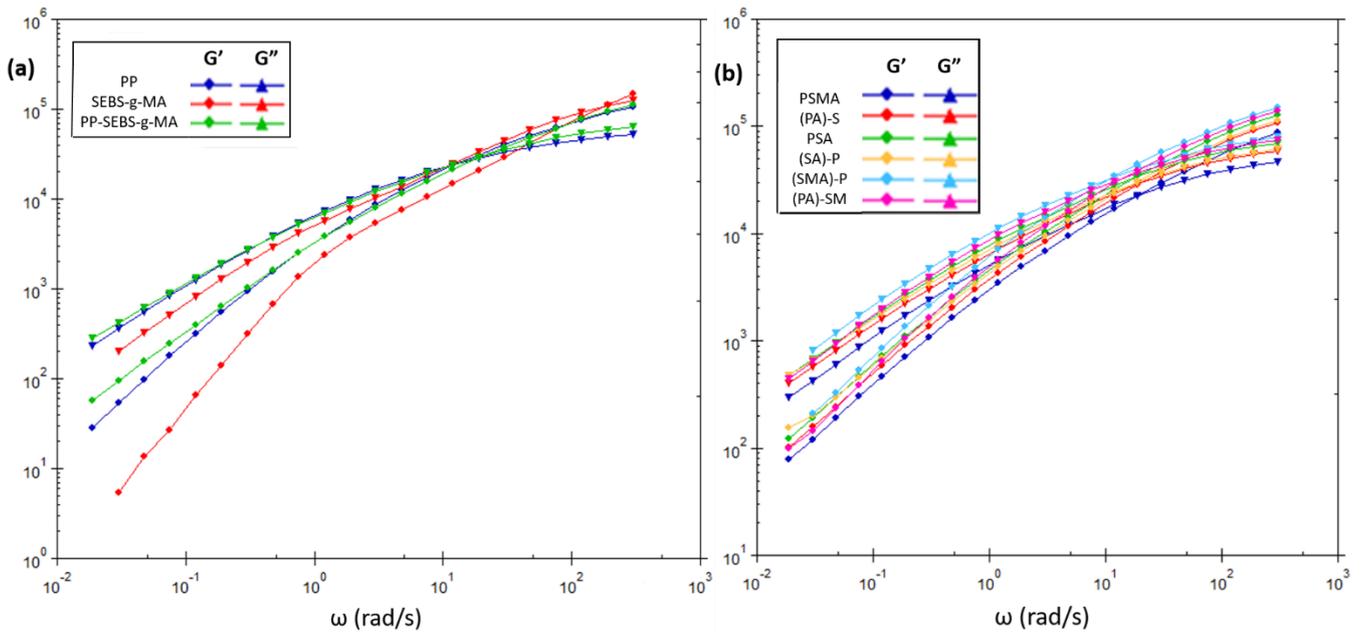


Figura 76. Gráficos log de G' e G'' em função da frequência para todos nanocompósitos estudados.

A Figura 77 ilustra a região onde é formado o “ombro” na curva de $\log G' \times \log \omega$. Na Figura 77(a) e (b) as curvas das misturas foram comparadas com a curva do PP. Portanto, comparando-se com a curva do PP foi possível verificar que em maiores valores de frequência as curvas das misturas se aproximaram da curva do PP, porém, em um determinado valor de frequência as inclinações das curvas das misturas mudaram e, conseqüentemente, essas curvas se afastaram da curva do PP para menores valores de frequência. O valor de frequência onde ocorre essa mudança na inclinação da curva foi chamada de “ombro”.

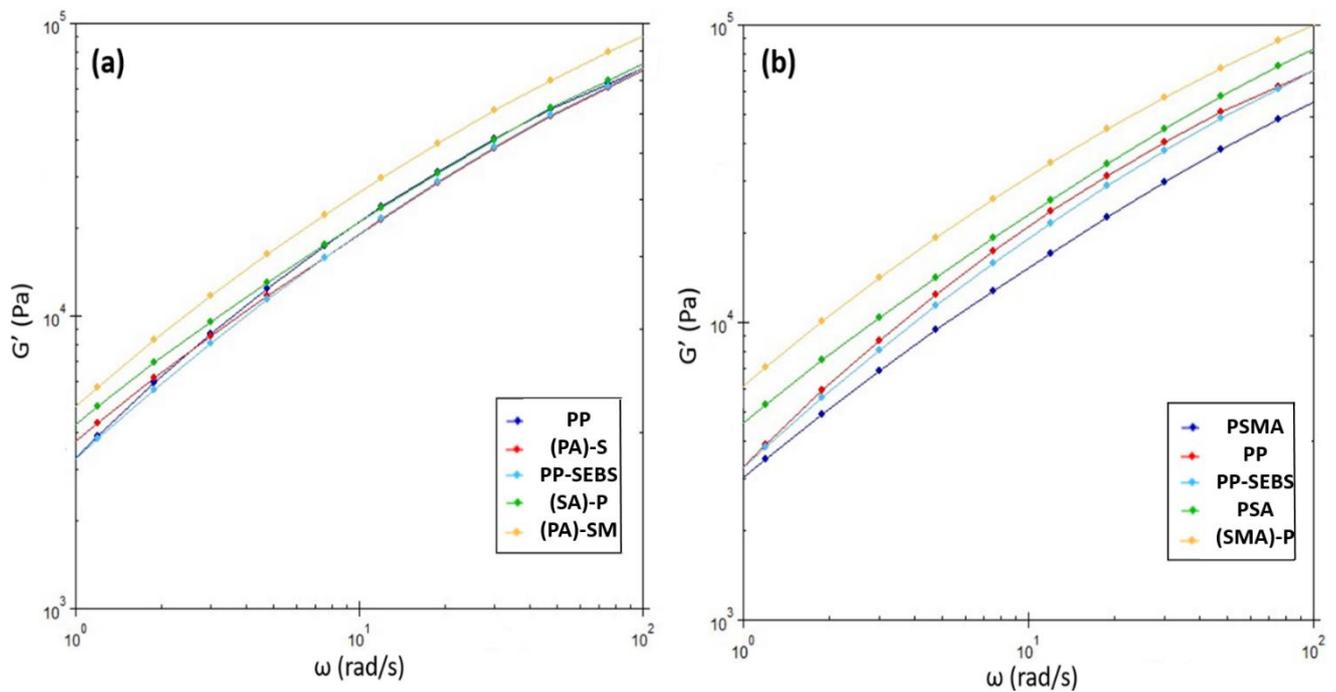


Figura 77. Gráficos log de G' em função da frequência para o PP, a blenda e todos nanocompósitos estudados.

A Tabela 11 apresenta os valores de frequência onde ocorreu a formação do “ombro” para cada mistura. Dessa forma, foi possível ver que os nanocompósitos apresentaram o “ombro” formado em blendas imiscíveis em maiores valores de frequência e, portanto, em baixa frequência os módulos de armazenamento são maiores do que o da blenda. A formação do “ombro” em maiores valores de frequência foi associada com a diminuição do tamanho de gota, o que está em concordância com as análises de MEV, onde as imagens mostraram que a adição de argila diminuiu o tamanho da gota da blenda (Figura 62), independente da sequência de mistura. Portanto, foi possível notar que os resultados estão em concordância com a morfologia das gotas de SEBS encontradas na análise de MEV, onde as misturas PSA, PSMA e (PA)-S apresentaram os maiores tamanhos de gota, portanto, a formação do “ombro” em menores valores de frequência. O maior valor de frequência onde forma o “ombro”, sugerindo menor tamanho de gota foi encontrado no nanocompósito (SA)-P. A partir disso, foi possível correlacionar o tamanho da fase dispersa com as propriedades mecânicas, onde os nanocompósitos com os melhores conjuntos de propriedades mecânicas apresentaram menores valores de tamanho de gota ((SA)-P e (SMA)-P), e os nanocompósitos com menores propriedades mecânicas (PSMA e PSA) apresentaram os maiores valores de tamanho de gota. A Tabela 11 apresenta também a região do cruzamento das curvas de G' com G'' para todas misturas, o que mostrou que não existe variação significativa. Isso representa que não existe variação nas características de massa molar em todos sistemas.

A análise dos valores de G' e G'' em baixos e altos valores de frequência revelou que o nanocompósito PSMA apresentou valores abaixo dos outros nanocompósitos em todos valores de frequência, o que evidenciou baixa dispersão da argila nessa mistura (Figura 76(b)). Isso indica a menor interação da argila com os polímeros no nanocompósito PSMA, onde apresentou as menores propriedades mecânicas entre todos os outros nanocompósitos. Enquanto que os maiores valores de G' e G'' foram encontrados para os nanocompósitos (SA)-P e (SMA)-P, indicando maior grau de dispersão da argila nessas misturas, provavelmente por causa da mistura do SEBS com carga ter ocorrido duas vezes na extrusora. Porém, uma tendência semelhante a encontrada na literatura não foi encontrada no presente estudo, onde a literatura reportou que os nanocompósitos com maior interação entre os componentes (argila esfoliada) resultaram em maiores valores de G' em altos e baixos valores de frequência [76]. Através das análises reológicas em regime de viscoelasticidade linear, esperava-se que os nanocompósitos com estrutura esfoliada apresentassem comportamentos diferentes dos nanocompósitos com estrutura intercalada, porém não foi observada essa mudança.

Tabela 11. Valores de frequências onde ocorreram a formação dos “ombros” nas curva $G' \times \omega$ para as misturas e do cruzamento da curva G' com a curva G'' em cada mistura.

Mistura	Formação do “ombro”	Cruzamento G' com G''	Estrutura
PP-SEBS	4,75 (rad/s)	18,9 (rad/s)	-
PSMA	7,53 (rad/s)	18,9 (rad/s)	Argila esfoliada
PSA	7,53 (rad/s)	18,9 (rad/s)	Argila intercalada e parcialmente esfoliada
(PA)-S	7,53 (rad/s)	18,9 (rad/s)	Argila intercalada e parcialmente esfoliada
(PA)-SM	18,93 (rad/s)	11,9 (rad/s)	Argila esfoliada
(SA)-P	47,55 (rad/s)	18,9 (rad/s)	Argila intercalada
(SMA)-P	29,99 (rad/s)	11,9 (rad/s)	Argila esfoliada

6. CONCLUSÕES

Neste estudo, foram avaliados o efeito da sequência de mistura e da adição de anidrido maleico na morfologia, propriedades mecânicas, térmicas e reológicas de nanocompósitos de PP-SEBS-OMMT produzidos pelo processo de extrusão em uma extrusora monorroscas. Através deste estudo pôde-se tirar as seguintes conclusões:

- A condição que apresentou o melhor conjunto de propriedades mecânicas foi o nanocompósito (SA)-P, onde a argila foi primeiro adicionada ao SEBS e o concentrado foi em seguida misturado com o PP. As menores propriedades mecânicas (baixa resistência à tração, módulo de tração e resistência ao impacto) foram encontradas no PSMA, justificado pela morfologia mais grosseira da fase dispersa e pela baixa dispersão da argila nessa mistura;
- Os resultados de DRX indicaram que os nanocompósitos sem anidrido maleico (PSA, (SA)-P e (PA)-S) apresentaram a argila predominantemente na forma intercalada ou parcialmente esfoliada. Enquanto a utilização de SEBS grafitizado com anidrido maleico resultou na predominância do fenômeno de esfoliação dos nanocompósitos. Esse resultado mostrou que o efeito combinado dos grupos funcionais da argila e do SEBS aumentou a interação entre os materiais no nanocompósito, resultando em uma estrutura esfoliada. Embora as formulações contendo anidrido maleico tenham produzidos completa esfoliação da argila, não produziram maiores propriedades mecânicas. Portanto, a mudança na polaridade do SEBS com a utilização do anidrido maleico não favoreceu o sistema PP-SEBS-OMMT;
- Os nanocompósitos com morfologia predominantemente intercalada (PP-SEBS-OMMT) apresentaram maiores valores de T_c e X_{c1} comparados com os nanocompósitos com morfologia predominantemente esfoliada (PP-SEBS-g-MA-OMMT). As maiores propriedades mecânicas dos nanocompósitos sem anidrido maleico foram também associadas com a maior formação de cristalitos da matriz polimérica, resultado da interação com a argila na forma intercalada ou parcialmente esfoliada. Além disso, foi observado que OMMT atuou impedindo a coalescência da fase dispersa e favorecendo à formação da morfologia de gotas;
- Através da análise conjunta de MEV e reologia foi confirmado que as misturas estão na forma de blendas imiscíveis. Os resultados de reologia estão em concordância com a análise morfológica do tamanho das gotas encontradas no MEV. Os nanocompósitos PSA, PSMA e (PA)-S apresentaram os maiores

tamanhos de gota, portanto, a formação do “ombro” da curva de $\log G' \times \log \omega$ ocorreu em menores valores de frequência, seguida do nanocompósito (PA)-SM, depois (SMA)-P e o menor tamanho de gota foi encontrado no nanocompósito (SA)-P). Dessa forma, os nanocompósitos com os melhores conjuntos de propriedades mecânicas apresentaram menores valores de tamanho da fase dispersa ((SA)-P e (SMA)-P), e as menores propriedades mecânicas foram encontradas nos nanocompósitos (PSMA e PSA) que apresentaram os maiores valores de tamanho da fase dispersa;

- A análise dos valores de G' e G'' em baixos e altos valores de frequência revelou que o nanocompósito PSMA apresentou valores bem abaixo comparado aos outros nanocompósitos em todos valores de frequência, o que pode indicar baixa dispersão da argila nessa mistura. Os maiores valores de G' e G'' foram encontrados para os nanocompósitos (SA)-P e (SMA)-P, indicando maior grau de dispersão da argila nessas misturas;
- Através da utilização de diversas técnicas aplicadas nos resultados dos ensaios reológicos em regime linear dinâmico oscilatório foi possível identificar que em 170°C ocorreu uma mudança na morfologia do copolímero SEBS de cilíndrica para esférica. O aumento subsequente da temperatura resultou em um gradual desordenamento da morfologia até que em 230°C a morfologia ficou totalmente desordenada (T_{ODT}).

De forma geral, através desse estudo foi possível observar que para o sistema nanocompósito PP-SEBS-OMMT, a sequência de mistura e a adição de anidrido maleico possuem grande influência na morfologia, propriedades mecânicas, térmicas e reológicas. Porém, as maiores mudanças nos nanocompósitos foram encontradas quando foi adicionado anidrido maleico no SEBS.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar microscopia eletrônica de transmissão (MET) para identificar o estado de dispersão da argila nas blendas, tanto em termos do tipo (intercalação, esfoliação), como identificar onde a argila está localizada (interno na fase dispersa, na matriz polimérica ou na interface entre o PP e o SEBS);
- Realizar ensaios em regime dinâmico oscilatório de grande amplitude (LAOS) para verificar a influência da ordem de mistura no tamanho da fase dispersa nesta condição de análise;
- Determinar a transição frágil-ductil das misturas;
- Realizar análises de Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) ou ressonância magnética em estado sólido para avaliar tipo de ligações químicas formadas entre os componentes em todas as misturas;
- Avaliar propriedades de degradação das misturas através de ensaios de envelhecimento acelerado;
- Realizar ensaio de temperatura de deflexão térmica (HDT – *Heat Deflection Temperatura*) nas blendas;
- Processar as mesmas formulações em extrusora dupla rosca para comparar com os resultados desse estudo.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] YING LIU et al., "Studies on ultrasonic disintegration kinetics of SEBS in PP melts and the influencing factors," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 134, no. 5, pp. 1–13, 2017, doi: 10.1002/app.44386.
- [2] H. V. TORRECILAS et al., "Influence of mixing protocol on the morphology and mechanical properties of PP/SEBS/MMT and PP/SEBS/PPgMA/MMT blends," *Polym. Test.*, vol. 72, no. September, pp. 322–329, 2018, doi: 10.1016/j.polymertesting.2018.10.041.
- [3] M. RANJBAR et al., "Constituting balance between strength and toughness in nanocomposites based on PP/SEBS-g-MA blends," *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, vol. 27, no. 12, pp. 1589–1606, 2014, doi: 10.1177/0892705712475001.
- [4] C. G. SANPOREAN et al., "Polypropylene/organoclay/SEBS nanocomposites with toughness-stiffness properties," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 13, pp. 6573–6579, 2014, doi: 10.1039/c3ra45325a.
- [5] M. RANJBAR et al., "Effect of organoclay and SEBS-g-MA contents on constituting balance between stiffness vs. toughness in PP/SEBS-g-MA/organoclay nanocomposites," *2nd WSEAS Int. ...*, no. October, pp. 113–118, 2010.
- [6] Z. MARTIN et al., "Interfacial interactions in polypropylene-organoclay-elastomer nanocomposites: Influence of polar modifications on the location of the clay," *Macromolecules*, vol. 44, no. 7, pp. 2179–2189, 2011, doi: 10.1021/ma102707f.
- [7] Z. MARTIN et al., "Interfacial interactions in PP/MMT/SEBS nanocomposites," *Macromolecules*, vol. 43, no. 1, pp. 448–453, 2010, doi: 10.1021/ma901952p.
- [8] Y. LIU et al., "Ultrasound assisted continuous-mixing for the preparation of PP/SEBS/OMMT ternary nanocomposites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 41202, pp. 1–10, 2014, doi: 10.1002/app.41202.
- [9] S. C. TJONG et al., "Polypropylene/montmorillonite nanocomposites toughened with SEBS-g-MA: Structure-property relationship," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 43, no. 21, pp. 3112–3126, 2005, doi: 10.1002/polb.20596.
- [10] D. M. PANAITESCU et al., "Morphological investigation of PP/nanosilica composites containing SEBS," *Polym. Test.*, vol. 31, no. 2, pp. 355–365, 2012, doi: 10.1016/j.polymertesting.2011.12.010.
- [11] F. H. SU et al., "Mechanical and rheological properties of PP/SEBS/OMMT ternary composites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 112, no. 5, pp. 3016–3023, 2009, doi: 10.1002/app.29875.
- [12] R. SHARMA et al., "Effects of Crystallinity of PP and Flexibility of SEBS-g-MA

- Copolymer on the Mechanical Properties of PP/SEBS-g-MA Blends,” *Polym. - Plast. Technol. Eng.*, vol. 53, no. 3, pp. 229–238, 2014, doi: 10.1080/03602559.2013.843706.
- [13] Z. VULUGA et al., “Effect of SEBS on morphology, thermal, and mechanical properties of PP/organoclay nanocomposites,” *Polym. Bull.*, vol. 69, no. 9, pp. 1073–1091, 2012, doi: 10.1007/s00289-012-0780-4.
- [14] A. TAGUET et al., “Structuration, selective dispersion and compatibilizing effect of (nano)fillers in polymer blends,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 39, no. 8, pp. 1526–1563, 2014, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2014.04.002.
- [15] A.D. OLIVEIRA et al., “Effects of Mixing Protocol on the Performance of Nanocomposites Based on Polyamide 6 / Acrylonitrile – Butadiene – Styrene Blends,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 52, pp. 1909–1919, 2012, doi: 10.1002/pen.
- [16] C. M. SANTOS et al., “Influence of blending protocol on the thermal and electrical properties of HDPE / LLDPE / CNT nanocomposites Influence of Blending Protocol on the Thermal and Electrical Properties of HDPE / LLDPE / CNT,” in *AIP Conference Proceedings*, 2016, pp. 040007 (1–5), doi: 10.1063/1.4965498.
- [17] A. DASARI et al., “Effect of blending sequence on microstructure of ternary nanocomposites,” vol. 46, no. 2005, pp. 5986–5991, 2006, doi: 10.1016/j.polymer.2005.05.145.
- [18] G. XU et al., “Effect of migration of layered nanoparticles during melt blending on the phase morphology of poly (ethylene terephthalate)/polyamide 6/montmorillonite ternary nanocomposites,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 38, pp. 29924–29930, 2015, doi: 10.1039/c5ra01401h.
- [19] J. S. BORAH et al., “Effect of organoclay platelets on morphology and properties of LLDPE/EMA blends,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 528, no. 6, pp. 2820–2830, 2011, doi: 10.1016/j.msea.2010.12.067.
- [20] A. BABAEI et al., “Structural, rheological, and mechanical properties of PA6/SAN/SEBS ternary blend/organoclay nanocomposites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, no. 20, 2015, doi: 10.1002/app.41969.
- [21] Y. TOO et al., “Effect of organoclay structure and mixing protocol on the toughening of amorphous polyamide / elastomer blends,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 51, no. 21, pp. 4907–4915, 2010, doi: 10.1016/j.polymer.2010.08.036.
- [22] L. ELIAS et al., “Morphology and rheology of immiscible polymer blends filled with silica nanoparticles,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 48, pp. 6029–6040, 2007, doi: 10.1016/j.polymer.2007.07.061.

- [23] C. CIOCCOLO et al., "Coalescence suppression in model immiscible polymer blends by nano-sized colloidal particles," *Rheol Acta*, vol. 43, p. 529538, 2004, doi: 10.1007/s00397-004-0381-8.
- [24] H. G. KARIAN, *Handbook of polypropylene and polypropylene composites*, Marcel Dek. New York, 1999.
- [25] T. J. A. BRYDSON, *Brydson's Plastics Materials*. 2017.
- [26] JÓZSEF KARGR-KOCSIS, *Polypropylene handbook - Morphology, Blends and Composites*, vol. 43, no. 05. Springer, 2006.
- [27] D. B. MALPASS et al., *Introduction to Industrial Polypropylene*. 2012.
- [28] E. P. MOORE, *Polypropylene Handbook: Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications*, Hanser Pub. 1996.
- [29] A. D. EL-SONBATI, *Thermoplastic Elastomers*, 2014th ed. Rijeka, Croácia, 2012.
- [30] J. G. DROBNY, *Handbook of thermoplastic elastomers*, *Plastics D.*, vol. 53, no. 9. 2007.
- [31] CHANG DAE HAN, *Rheology and Processing of Polymers Materials*. Akron - Ohio: Oxford University Press, 2007.
- [32] R. B. VALAPA et al., *An Overview of Polymer-Clay Nanocomposites*. Elsevier Inc., 2017.
- [33] M. KOTAL et al., "Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 51, pp. 127–187, 2015, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2015.10.001.
- [34] L. PEPONI et al., "Processing of nanostructured polymers and advanced polymeric based nanocomposites," *Mater. Sci. Eng. R*, vol. 85, no. 1, pp. 1–46, 2014, doi: 10.1016/j.mser.2014.08.002.
- [35] P. ARANDA et al., "Poly(ethylene oxide)-Silicate Intercalation Materials," *Chem. Mater.*, vol. 4, no. 6, pp. 1395–1403, 1992, doi: 10.1021/cm00024a048.
- [36] R. K. BHARADWAJ et al., "Structure-property relationships in cross-linked polyester-clay nanocomposites," *Polymer (Guildf.)*, vol. 43, no. 13, pp. 3699–3705, 2002, doi: 10.1016/S0032-3861(02)00187-8.
- [37] C. B. B. LUNA et al., "Desenvolvimento de Blendas Poliméricas visando a Tenacificação dos Polímeros: Uma revisão," *Semin. Ciências Exatas e Tecnológicas*, vol. 36, no. 1, p. 67, 2015, doi: 10.5433/1679-0375.2015v36n1p67.
- [38] S. SÁNCHEZ-VALDEZ et al., *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*, 1^o Edition. 2005.

- [39] M. GROSSO et al., "Fourier Transforms - New Analytical Approaches and FTIR Strategies," in *Cdn.Intechopen.Com*, no. c, Napoli, 2011, p. 520.
- [40] C. L. T. I. et Al., "Microstructural evolution in polymer blends," *Annu. Rev. Fluid Mech.*, vol. 34, pp. 177–210, 2002.
- [41] W. J. WORK et al., "Definition of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials (IUPAC Recommendations 2004)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 76, no. 11, pp. 1985–2007, 2007, doi: 10.1351/pac200476111985.
- [42] C. A. UTRACKI et al., *Polymer Blends Handbook*, vol. 1. Netherlands: Springer, 2014.
- [43] B. CHEN et al., "Mechanical properties of polymer-blend nanocomposites with organoclays: Polystyrene/ABS and high impact polystyrene/ABS," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 49, no. 6, pp. 443–454, 2011, doi: 10.1002/polb.22202.
- [44] L. A. UTRACKI, "Compatibilization of polymer blends," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 80, no. 6, pp. 1008–1016, 2002, doi: 10.1002/cjce.5450800601.
- [45] T. T. ZHU et al., "Exfoliation of montmorillonite and related properties of clay/polymer nanocomposites," *Appl. Clay Sci.*, vol. 169, pp. 48–66, 2019, doi: 10.1016/j.clay.2018.12.006.
- [46] S. C. TJONG et al., "A review on melt-state viscoelastic properties of polymer nanocomposites," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 11, pp. 8421–8449, 2011, doi: 10.1166/jnn.2011.4880.
- [47] S. THOMAS et al., *Nanostructured Polymer Blends*. 2014.
- [48] J. M. DEALY et al., *Structure and Rheology of Molten Polymers*. 2012.
- [49] R. BRETAS et al., *Reologia de polímeros fundidos*, 2nd ed. São Carlos - SP, 2005.
- [50] H. A. BARNES et al., *An Introduction to Rheology*, vol. 3. 1993.
- [51] G. SCHRAMM et al., *A Practical Approach to Rheology and Rheometry*, 2nd ed. Karlsruhe: Thermo Haake Rheology, 1994.
- [52] J. FERRY, *Viscoelastic Properties of Polymers*. 1980.
- [53] H. A. BARNES et al., *An Introduction to Rheology*, vol. 3. Amsterdam: Elsevier Ltd, 1989.
- [54] H. S. MELITO et al., "Validation of a large amplitude oscillatory shear protocol," *J. Food Eng.*, vol. 113, no. 1, pp. 124–135, 2012, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2012.05.008.
- [55] K. HYUN et al., "A review of nonlinear oscillatory shear tests: Analysis and application of large amplitude oscillatory shear (LAOS)," *Prog. Polym. Sci.*, vol.

- 36, no. 12, pp. 1697–1753, 2011, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2011.02.002.
- [56] C. D. HAN et al., “Determination of the Order—Disorder Transition Temperature of Block Copolymers,” *Macromolecules*, vol. 22, no. 1, pp. 383–394, 1989, doi: 10.1021/ma00191a071.
- [57] T. ZHOU et al., “Order-order, lattice disordering, and order-disorder transition in SEBS studied by two-dimensional correlation infrared spectroscopy,” *Polymer (Guildf)*, vol. 51, no. 18, pp. 4249–4258, 2010, doi: 10.1016/j.polymer.2010.06.051.
- [58] M. A. MODI et al., “Viscoelastic characterization of an order-order transition in a mixture of di- and triblock copolymers,” *Macromolecules*, vol. 32, no. 12, pp. 4088–4097, 1999, doi: 10.1021/ma982018o.
- [59] C. H. LEE et al., “Ordering behavior of layered silicate nanocomposites with a cylindrical triblock copolymer,” *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 207, no. 4, pp. 444–445, 2006, doi: 10.1002/macp.200500445.
- [60] M. B. KOSSUFT et al., “Viscoelastic behavior of cubic phases in block copolymer melts,” *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 43, no. 1, pp. 167–196, 1999, doi: 10.1122/1.550981.
- [61] D. J. CARASTAN et al., “Linear viscoelasticity of styrenic block copolymers - Clay nanocomposites,” *Rheol. Acta*, vol. 47, no. 5–6, pp. 521–536, 2008, doi: 10.1007/s00397-008-0283-2.
- [62] L. ZONDER et al., “The effect of carbon nanotubes on the rheology and electrical resistivity of polyamide 12 / high density polyethylene blends,” *Polymer (Guildf)*, vol. 52, no. 22, pp. 5085–5091, 2011, doi: 10.1016/j.polymer.2011.08.048.
- [63] D. GRABLING et al., “Linear Viscoelastic Behavior of Some Incompatible Polymer Blends in the Melt. Interpretation of Data with a Model of Emulsion of Viscoelastic Liquids,” *Macromolecules*, vol. 26, pp. 320–329, 1993.
- [64] R. SALEHIYAN et al., “Effects of mixing protocol and mixing time on viscoelasticity of compatibilized PP/PS blends,” *Korea-Australia Rheol. J.*, vol. 26, no. 3, pp. 311–318, 2014, doi: 10.1007/s13367-014-0035-z.
- [65] L. A. UTRACKI et al., “On the viscosity-concentration dependence of immiscible polymer blends,” *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 35, pp. 1615–1637, 1991.
- [66] R. ZHAO et al., “Slip at polymer – polymer interfaces : Rheological measurements on coextruded multilayers,” *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 46, pp. 145–167, 2002, doi: 10.1122/1.1427912.
- [67] W. G. F. SENGERS et al., “Linear viscoelastic properties of olefinic

- thermoplastic elastomer blends: Melt state properties," *Polymer (Guildf)*., vol. 45, no. 26, pp. 8881–8891, 2004, doi: 10.1016/j.polymer.2004.10.030.
- [68] P. CASSAGNAU, "Melt rheology of organoclay and fumed silica nanocomposites," *Polymer (Guildf)*., vol. 49, pp. 2183–2196, 2008, doi: 10.1016/j.polymer.2007.12.035.
- [69] J. ZHAO et al., "Rheological characterization of polystyrene-clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion," *Polymer (Guildf)*., vol. 46, no. 20, pp. 8641–8660, 2005, doi: 10.1016/j.polymer.2005.04.038.
- [70] Y. ZHONG et al., "Synthesis and rheological properties of polystyrene/layered silicate nanocomposite," *Polymer (Guildf)*., vol. 46, no. 9, pp. 3006–3013, 2005, doi: 10.1016/j.polymer.2005.02.014.
- [71] J. HUITRIC et al., "Rheological , morphological and structural properties of PE / PA / nanoclay ternary blends : Effect of clay weight fraction of nanoclay ternary blends," *J. Rheol. (N. Y. N. Y)*., vol. 53, pp. 1101–1119, 2009, doi: 10.1122/1.3153551.
- [72] Q. ZHANG et al., "Poly(ethylene oxide)/silica nanocomposites: Structure and rheology," *Langmuir*, vol. 18, no. 26, pp. 10435–10442, 2002, doi: 10.1021/la026338j.
- [73] F. DU et al., "Nanotube networks in polymer nanocomposites: Rheology and electrical conductivity," *Macromolecules*, vol. 37, no. 24, pp. 9048–9055, 2004, doi: 10.1021/ma049164g.
- [74] D. WU et al., "Effect of Clay on Immiscible Morphology of Poly (butylene terephthalate)/ Polyethylene Blend Nanocomposites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 102, pp. 3628–3633, 2006, doi: 10.1002/app.24088.
- [75] CHANG DAE HAN, *Rheology and Processing of Polymeric Materials. Volume 1, Polymer Rheology*. New York: Oxford University Press, Inc., 2007.
- [76] MÉDÉRIC et al., "Rheological and structural investigation of layered silicate nanocomposites based on polyamide or polyethylene: Influence of processing conditions and volume fraction effects," *Macromol. Symp.*, vol. 221, pp. 75–84, 2005, doi: 10.1002/masy.200550308.
- [77] L. SANGRONIZ et al., "Linear and non-linear rheological behavior of polypropylene/polyamide blends modified with a compatibilizer agent and nanosilica and its relationship with the morphology," *Eur. Polym. J.*, vol. 83, pp. 10–21, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.07.026>.
- [78] C. W. LOU et al., "Crystallization, mechanical, and electromagnetic properties of

- conductive polypropylene/SEBS composites," *J. Polym. Res.*, vol. 23, no. 5, 2016, doi: 10.1007/s10965-016-0979-4.
- [79] S. HIKASA et al., "Influence of filler size on impact properties of PP/elastomer/filler ternary composites," *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 25, no. 19, pp. 2615–2628, 2011, doi: 10.1163/016942411X556060.
- [80] F. STRICKER et al., "Influence of rubber particle size on mechanical properties of polypropylene-SEBS blends," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 68, no. 12, pp. 1891–1901, 1998, doi: 10.1002/(SICI)1097-4628(19980620)68:12<1891::AID-APP1>3.0.CO;2-G.
- [81] S. SETZ et al., "Morphology and mechanical properties of blends of isotactic or syndiotactic polypropylene with SEBS block copolymers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 59, no. 7, pp. 1117–1128, 1996, doi: 10.1002/(SICI)1097-4628(19960214)59:7<1117::AID-APP8>3.0.CO;2-H.
- [82] M. DENAC et al., "Polypropylene/talc/SEBS (SEBS-g-MA) composites. Part 2. Mechanical properties," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 36, no. 9, pp. 1282–1290, 2005, doi: 10.1016/j.compositesa.2005.01.011.
- [83] T. LAN et al., "Clay-Reinforced Epoxy Nanocomposites," *Chem. Mater.*, vol. 6, no. 12, pp. 2216–2219, 1994, doi: 10.1021/cm00048a006.
- [84] S. DE LUNA et al., "Effects of nanoparticles on the morphology of immiscible polymer blends - Challenges and opportunities," *Eur. Polym. J.*, vol. 79, pp. 198–218, 2016, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2016.02.023.
- [85] D. P. DHARAIYA et al., "Nanoclay-induced morphology development in chaotic mixing of immiscible polymers," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 43, no. 24, pp. 3638–3651, 2005, doi: 10.1002/polb.20657.
- [86] Q. BEUGUEL et al., "Influence of clay mineral structure and polyamide polarity on the structural and morphological properties of clay polypropylene/polyamide nanocomposites," *Appl. Clay Sci.*, vol. 135, pp. 253–259, 2017, doi: 10.1016/j.clay.2016.09.034.
- [87] L. ZONDER et al., "Viscosity ratio and interfacial tension as carbon nanotubes distributing factors in melt-mixed blends of polyamide 12 and high-density polyethylene," *Adv. Polym. Technol.*, vol. 33, no. 4, pp. 1–7, 2014, doi: 10.1002/adv.21427.
- [88] P. ZHOU et al., "Morphology and electrical properties of carbon black filled LLDPE/EMA composites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 103, no. 1, pp. 487–492, 2007, doi: 10.1002/app.25020.
- [89] M. LIEBSCHER et al., "Influence of the viscosity ratio in PC/SAN blends filled

- with MWCNTs on the morphological, electrical, and melt rheological properties,” *Polymer (Guildf)*, vol. 54, no. 25, pp. 6801–6808, 2013, doi: 10.1016/j.polymer.2013.10.040.
- [90] J. FENG et al., “A Method To Control the Dispersion of Carbon Black in an Immiscible Polymer Blend - Unknown-annotated.pdf,” vol. 43, no. 5, pp. 1058–1063, 2003.
- [91] N. BITINIS et al., “Physicochemical properties of organoclay filled polylactic acid/natural rubber blend bionanocomposites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 72, no. 2, pp. 305–313, 2012, doi: 10.1016/j.compscitech.2011.11.018.
- [92] P. A. DA SILVA et al., “SBS nanocomposites as toughening agent for polypropylene,” *Polym. Bull.*, vol. 64, no. 3, pp. 245–257, 2010, doi: 10.1007/s00289-009-0159-3.
- [93] B. AKBARI et al., “Deformation behavior and mechanical properties of polystyrene/organoclay/SEBS,” *Mech. Mater.*, vol. 103, pp. 11–17, 2016, doi: 10.1016/j.mechmat.2016.08.014.
- [94] H. MAE et al., “Comparison of Mechanical Properties of PP / SEBS Blends at Intermediate and High Strain Rates with SiO₂ Nanoparticles Vs . CaCO₃ Fillers,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 110, pp. 1145–1157, 2008, doi: 10.1002/app.28724.
- [95] M. A. COSTANTINO et al., “Characterization of PP/TPV/MMT Ternary Nanocomposites Produced by Injection Molding,” *Macromol. Symp.*, vol. 373, no. 1, pp. 1–16, 2017, doi: 10.1002/masy.201600153.
- [96] J. PARAMESWARANPILLAI et al., “High Performance PP / SEBS / CNF Composites : Evaluation of Mechanical , Thermal Degradation , and Crystallization Properties,” *Polym. Compos.*, pp. 2441–2449, 2017, doi: 10.1002/pc.23830.
- [97] X. ZHOU et al., “Properties of Polypropylene / Carbon Nanotube Composites Compatibilized by Maleic Anhydride Grafted SEBS,” *Key Eng. Mater.*, vol. 312, pp. 223–228, 2006, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.312.223.
- [98] C. YANG et al., “Carbon nanotubes induced brittle-ductile transition behavior of the polypropylene / ethylene-propylene-diene terpolymer blends,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 139, pp. e23–e26, 2017, doi: 10.1016/j.compscitech.2016.12.016.
- [99] S. H. LEE et al., “Rheological and electrical properties of polypropylene composites containing functionalized multi-walled carbon nanotubes and compatibilizers,” *Carbon N. Y.*, vol. 45, pp. 2810–2822, 2007, doi: 10.1016/j.carbon.2007.08.042.

- [100] H. SEYLER et al., "Preparation of Piezo-Resistive Materials by Combination of PP , SEBS and Graphene," *J. Compos. Sci.*, vol. 3, no. 37, pp. 1–10, 2019, doi: 10.3390/jcs3020037.
- [101] J. PARAMESWARANPILLAI et al., "The role of SEBS in tailoring the interface between the polymer matrix and exfoliated graphene nanoplatelets in hybrid composites," *Mater. Chem. Phys.*, pp. 1–8, 2015, doi: 10.1016/j.matchemphys.2015.07.028.
- [102] Y. HUANG et al., "Polypropylene / Graphene Oxide Nanocomposites Prepared by In Situ Ziegler - Natta Polymerization," *Chem. Mater.*, no. 8, pp. 4096–4102, 2010, doi: 10.1021/cm100998e.
- [103] J. WU et al., "Effect of Fiber Pretreatment Condition on the Interfacial Strength and Mechanical Properties of Wood Fiber / PP Composites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 76, pp. 1000–1010, 2006.
- [104] H. SOJODIASLI et al., "Mechanical and Morphological Properties of Cellulose Nanocrystal-Polypropylene Composites," *Polym. Compos.*, pp. 1–13, 2017, doi: 10.1002/pc.
- [105] Y. T. A. CHAKRABARTY, "Recent Advances in Nanocellulose Composites with Polymers : A Guide for Choosing Partners and How to," *Polymers (Basel)*., pp. 1–47, 2018, doi: 10.3390/polym10050517.
- [106] C. TABAK et al., "Polypropylene / Spray Dried and Silane-Treated Nano fibrillated Cellulose Composites," *Polym. Eng. Sci.*, pp. 1–10, 2019, doi: 10.1002/pen.25290.
- [107] G. TORIZ et al., "Lignin-Polypropylene Composites. Part 1 : Composites From Unmodified Lignin and Polypropylene," *Polym. Compos.*, vol. 23, no. 5, pp. 1–8, 2002.
- [108] M. YU et al., "Evaluation of the durability of lignin-reinforced composites based on wheat straw/recycled polypropylene blends," *BioResources*, vol. 14, no. 3, pp. 5683–5697, 2019, doi: 10.15376/biores.14.3.5683-5697.
- [109] L. KLAPISZEWSKI et al., "Influence of Processing Conditions on the Thermal Stability and Mechanical Properties of PP/Silica-Lignin Composites," *Int. J. Polym. Sci.*, pp. 1–9, 2016, doi: 10.1155/2016/1627258.
- [110] M. A. ABDELWAHAB et al., "Injection molded biocomposites from polypropylene and lignin: Effect of compatibilizers on interfacial adhesion and performance," *Ind. Crops Prod.*, vol. 132, no. February, pp. 497–510, 2019, doi: 10.1016/j.indcrop.2019.02.026.
- [111] C. I. R. DE OLIVEIRA et al., "Morphological, mechanical, and thermal properties

- of PP/SEBS/talc composites,” *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, pp. 1–19, 2019, doi: 10.1177/0892705719876678.
- [112] V. F. VANDA et al., “Use of Copper Microparticles in SEBS / PP Compounds . Part 1 : Effects on Morphology ,” *Mater. Res.*, vol. 22, no. 2, pp. 1–8, 2019.
- [113] V. F. RIBEIRO et al., “Effect of copper nanoparticles on the properties of SEBS/PP compounds,” *Polym. Test.*, vol. 63, pp. 204–209, 2017, doi: 10.1016/j.polymertesting.2017.07.033.
- [114] J. H. LIN et al., “Polypropylene/short glass fibers composites: Effects of coupling agents on mechanical properties, thermal behaviors and morphology,” *Materials (Basel)*., vol. 8, no. 12, pp. 8279–8291, 2015, doi: 10.3390/ma8125451.
- [115] Y. F. W. XIA et al., “Structure and properties of SEBS/PP/OMMT nanocomposites,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, pp. 524–528, 2006.
- [116] E. TEKAY et al., “Tuning of nanotube / elastomer ratio for high damping / tough and creep resistant polypropylene / SEBS-g-MA / HNT blend nanocomposites,” *J. Compos. Mater.*, vol. 0, no. 0, pp. 1–18, 2018, doi: 10.1177/0021998318794267.
- [117] E. TEKAY et al., “Revolution / Rotation-Type Mixing-Assisted Masterbatch Process for Polypropylene-Based High-Impact Ternary Nanocomposites,” *Polym. Compos.*, pp. 1–13, 2017, doi: 10.1002/pc.24592.
- [118] S. P. BAO et al., “Impact essential work of fracture of polypropylene/montmorillonite nanocomposites toughened with SEBS-g-MA elastomer,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 38, no. 2, pp. 378–387, 2007, doi: 10.1016/j.compositesa.2006.03.005.
- [119] L. G. AMURIN et al., “Morphological evolution of block copolymer nanocomposites submitted to extensional flows,” *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 60, no. 1, pp. 175–189, 2015, doi: 10.1122/1.4938278.
- [120] C. Z. LIAO et al., “Effects of Carbon Nanofibers on the Fracture, Mechanical, and Thermal Properties of PP/SEBS-g-MA Blends,” *Polym. Eng. Sci.*, pp. 948–958, 2011, doi: 10.1002/pen.
- [121] ISO Standard, “ISO 527-1:2019 Plastics — Determination of tensile properties — Part 1: General principles.” 2019.
- [122] ISO - International Organization for Standardization, “ISO 527-1:2019. Plastics — Determination of tensile properties — Part 1: General principles.” p. 26, 2019.
- [123] ISO Standard, “ISO 180:2000. Plastics — Determination of Izod impact strength.” 2000.

- [124] R. L. BLAINE, "Polymer Heats of Fusion," *TA Instruments*, 109 Lukens Drive, New Castle DE 19720, USA, 1972. .
- [125] S. M. ZEBARJAB et al., "Deformation, Yield and Fracture of Elastomer-Modified Polypropylene," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 90, no. 14, pp. 3767–3779, 2003, doi: 10.1002/app.12955.
- [126] C. G'SELL et al., "Experimental characterization of deformation damage in solid polymers under tension, and its interrelation with necking," *Int. J. Solids Struct.*, vol. 39, no. 13–14, pp. 3857–3872, 2002, doi: 10.1016/S0020-7683(02)00184-1.
- [127] E. HELAL et al., "Polyethylene/thermoplastic elastomer/Zinc Oxide nanocomposites for high voltage insulation applications: Dielectric, mechanical and rheological behavior," *Eur. Polym. J.*, vol. 100, no. January, pp. 258–269, 2018, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2018.02.004.
- [128] Yu Long; Robert A. Shanks; Zbigniew H. Stachurski, "Kinetics of polymer crystallisation," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 20, no. 95, pp. 651–701, 1995.
- [129] Matjaz Denac; Ivan Smit; Vojko Musil, "Polypropylene / talc / SEBS (SEBS- g - MA) composites . Part 1 . Structure," *Compos. Part A*, vol. 36, pp. 1094–1101, 2005, doi: 10.1016/j.compositesa.2005.01.022.
- [130] S. Setz, F. Stricker, J. Kressler, T. H. O. M. A. S. Duschek, and R. Mulhaupt, "Morphology and Mechanical Properties of Blends of Isotactic or Syndiotactic Polypropylene with SEBS Block Copolymers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 59, pp. 1117–1128, 1996.
- [131] A. Menyhárd *et al.*, "Direct correlation between modulus and the crystalline structure in isotactic polypropylene," *Express Polym. Lett.*, vol. 9, no. 3, pp. 308–320, 2015, doi: 10.3144/expresspolymlett.2015.28.
- [132] M. S. Rabello and J. R. White, "The role of physical structure and morphology in the photodegradation behaviour of polypropylene," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 56, no. 1, pp. 55–73, 1997, doi: 10.1016/S0141-3910(96)00202-9.
- [133] C. D. A. E. HAN et al., "Rheological Technique for Determining the Order-Disorder Transition of," *Polymer (Guildf)*, vol. 25, pp. 1741–1764, 1987.
- [134] N. SAKOMOTO et al., "Order-order and order-disorder transitions in a polystyrene-block-polyisoprene-block-polystyrene copolymer," *Macromolecules*, vol. 30, no. 6, pp. 1621–1632, 1997, doi: 10.1021/ma960610c.
- [135] J. Z. JIANG et al., "Rubber Toughening in Polypropylene : A Review," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 77, pp. 409–417, 2000.
- [136] B. Z. JANG et al., "Ductile–brittle transition in polymers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 29, no. 11, pp. 3409–3420, 1984, doi: 10.1002/app.1984.070291118.

- [137] B. Z. JANG et al., "Rubber-toughening in polypropylene," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 30, no. 6, pp. 2485–2504, 1985, doi: 10.1002/app.1985.070300617.
- [138] P. BEARDMORE et al., "Craze formation and growth in anisotropic polymers," *J. Mater. Sci.*, vol. 10, no. 10, pp. 1763–1770, 1975, doi: 10.1007/BF00554938.
- [139] B. Z. JANG et al., "Crazing in polypropylene," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 25, no. 2, pp. 98–104, 1985, doi: 10.1002/pen.760250207.
- [140] S. WU, "Impact Fracture Mechanisms in Polymer Blends: Rubber-Toughened Nylon.," *J. Polym. Sci. Part A-2, Polym. Phys.*, vol. 21, no. 5, pp. 699–716, 1983, doi: 10.1002/pol.1983.180210503.
- [141] A. F. YEE, "The yield and deformation behaviour of some polycarbonate blends," *J. Mater. Sci.*, vol. 12, no. 4, pp. 757–765, 1977, doi: 10.1007/BF00548168.
- [142] A. PAVAN et al., "Thermal stresses in rubber-modified glassy polymers," *J. Mater. Sci.*, vol. 11, no. 6, pp. 1180–1182, 1976, doi: 10.1007/bf00553133.
- [143] E. H. MERZ et al., "Studies on heterogeneous polymeric systems," *J. Polym. Sci.*, vol. 22, no. 101, pp. 325–341, 1956, doi: 10.1002/pol.1956.1202210114.
- [144] S. NEWMAN et al., "Stress-Strain Behavior of Rubber-Reinforced Glassy Polymers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 9, pp. 2297–2310, 1965, doi: 10.5254/1.3547113.
- [145] C. B. BUCKNALL, *Toughened Plastics*. London: Materials Science Series, 1977.
- [146] W. LIU et al., "Chain microstructure of two highly impact polypropylene resins with good balance between stiffness and toughness," *Polymer (Guildf)*, vol. 188, no. November 2019, p. 122146, 2020, doi: 10.1016/j.polymer.2019.122146.
- [147] A. V. D. WAL et al., "Polypropylene-rubber blends: 1. The effect of the matrix properties on the impact behaviour," *Polymer (Guildf)*, vol. 39, no. 26, pp. 6781–6787, 1998, doi: 10.1016/S0032-3861(98)00170-0.
- [148] P. TAYLOR et al., "Mechanism of Toughening in Rubber Toughened Polyolefin - A Review," *Polym. Plast. Technol. Eng.*, vol. 54, pp. 462–473, 2015, doi: 10.1080/03602559.2014.958777.
- [149] S. WU, "A generalized criterion for rubber toughening: The critical matrix ligament thickness," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 35, no. 2, pp. 549–561, 1988, doi: 10.1002/app.1988.070350220.
- [150] Z. LI, "REACTIVE POLYOLEFIN ELASTOMER / POLYPROPYLENE BLENDS
Keywords :," *J. Polym. Eng.*, vol. 26, no. 6, pp. 633–653, 2006.
- [151] B. Z. JANG et al., "The Rubber Particle Size Dependence of Crazing in Polypropylene," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 25, no. 10, pp. 643–651, 1985.

APÊNDICE A – SÍNTESE DO POLIPROPILENO

A polimerização de olefinas com catalisadores Ziegler-Natta envolve uma inserção gradual do monômero em uma ligação metal-carbono de transição, assim como descrito abaixo [28]:



O processo de polimerização que ocorre no polipropileno é a polimerização por coordenação, utilizando-se de catalisadores complexos com metais de transição, tais como o Ziegler-Natta, que é um catalizador que controla a posição do grupo metila na cadeia polimérica de forma ordenada. Neste processo, o início do crescimento da cadeia polimérica está ligado ao metal de transição presente no catalisador, este que ligado ao carbono do monômero forma o sítio ativo responsável pela ramificação. Na propagação, a parte reativa gerada no processo de iniciação incorpora sucessivamente moléculas do monômero, gerando a cadeia polimérica. Na etapa de terminação do processo de polimerização, o centro reativo interrompe a propagação do polímero de modo espontâneo ou pela adição de algum reagente. O gás hidrogênio é o reagente mais utilizado, doando um átomo de hidrogênio para a cadeia, separando a mesma do metal [28].

APÊNDICE B – MECANISMOS DE TENACIFICAÇÃO DE POLÍMEROS

Diferentes mecanismos de tenacificação de polímeros são encontrados e dependem de diversos fatores. Dessa forma, é importante entender quais são esses mecanismos, em quais condições são formados e qual grau de seu impacto na tenacificação final do polímero.

Os principais mecanismos de dissipação de energia mecânica na área da seção transversal da fratura de polímeros são os mecanismos de escoamento por microfibrilamento (*crazing*) e escoamento por cisalhamento (*shear yielding*). O mecanismo de *crazing* é muito encontrado em termoplásticos vítreos, tais como policarbonato (PC), poliestireno de alto impacto (HIPS), polimetilmetacrilato (PMMA), acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS). O *shear yielding* é um importante mecanismo de deformação muito encontrado em termofixos e termoplásticos semicristalinos com um alto grau de cristalinidade, tais como o PP, PE, poliamida 6 (PA6). Frequentemente são observados os dois modos de fratura na mesma amostra. Além disso, as contribuições relativas de cada mecanismo dependerão das condições do teste (temperatura, taxa de deformação, raio de curvatura da ponta da trinca) e das variáveis estruturais (morfologia, tipo de ligação, estrutura molecular). Uma transição no principal mecanismo de deformação do *shear yielding* para *crazing* ou vice-versa é acompanhada por uma mudança repentina na resistência à trinca do material [24].

As principais teorias que interpretam os mecanismos de tenacificação das blendas poliméricas são: trincas múltiplas (*multiple crazing*), teoria da competição de danos, teoria *shear-yielding*, microvazios e cavitação. Para uma blenda com forte adesão interfacial, trincas múltiplas são favorecidas; para uma blenda com baixa adesão interfacial, *shear yielding* é favorecido. Além disso, os mecanismos de tenacificação estão relacionados às propriedades da matriz [135].

Mecanismos dissipativos adicionais surgem da presença de um componente secundário na matriz polimérica ou de interações entre o polímero matriz e as partículas secundárias. Por exemplo, em compósitos poliméricos, pode existir cavitação de inclusão, cavitação interfacial, deformação de partículas e fixação de trincas por partículas constituintes (*crack pinning by constituent particles*) [24].

É geralmente aceito que os mecanismos de tenacificação mais eficazes são aqueles que envolvem grandes deformações plásticas antes do início da trinca. Essas grandes deformações plásticas ocorrem por *shear yielding* e *crazing*. No entanto, a localização de deformações plásticas em pequenos volumes leva a falhas macroscópicas iniciadas nessas áreas de grande fluxo plástico. Isso é ainda mais pronunciado nas proximidades de trincas ou entalhes preexistentes com altas taxas de

deformação ou a baixas temperaturas. Um método de aumentar a quantidade de energia dissipada na fratura é o aumento do volume de *shear yielding* e *crazing*. Isso é conseguido incorporando um componente secundário de propriedades elásticas adequadas, tamanho de inclusão e adesão interfacial à matriz. Os componentes secundários mais usados, ou agentes tenacificadores, são elastômeros, seguidos por inclusões termoplásticas e, em alguns casos, por partículas e reforços inorgânicos rígidos. Esses agentes tenacificadores controlam os mecanismos de deformação primário em escala microscópica [24].

Extensivo *shear yielding* na ponta da trinca é um importante mecanismo de dissipação de energia mecânica em muitos polímeros tenazes. Por outro lado, acredita-se que *shear yielding* localizado (isto é, bandas de cisalhamento) seja um precursor de fratura frágil em muitos polímeros. Está agora bem estabelecido que pode ser conseguida uma deslocalização de *shear yielding* em muitos polímeros frágeis incorporando um componente secundário descontínuo. Esse fenômeno também é descrito como a dispersão do *shear yielding* ao longo do maior volume de um material na ponta da trinca. Isto ocorre especialmente quando o módulo elástico do componente polimérico secundário é substancialmente menor que o da matriz. A explicação do efeito do componente secundário na dispersão do *shear yielding* é baseada em um conceito de campos de tensão locais e concentrações de tensão na matriz devido à presença de inclusões. Isso leva a uma redução da carga externa necessária para deformar plasticamente o material. As tensões ao redor da partícula têm o caráter de tensão triaxial apenas no caso de perfeita adesão interfacial [24].

Jang *et al.* [136], [137] estudaram extensivamente a formação de *crazes* em polímeros semicristalinos, especificamente em polipropileno virgem e modificado com borracha. Eles estudaram os efeitos das condições de moldagem por injeção na morfologia do PP e sua relação com os *crazing* a baixas temperaturas e altas taxas de deformação. Jang *et al.* descobriram que os *crazes* são formados preferencialmente no núcleo da amostra moldada por injeção, onde existia uma estrutura esferulítica regular. As zonas de superfície “*skin*” e “*shear*”, que são caracterizadas por moléculas orientadas e crescimento esferulítico orientado, respectivamente, continham pouca ou nenhuma formação de *crazes*. Esse efeito foi atribuído ao efeito de orientação molecular, que é conhecido por impedir a formação e o crescimento de *crazes* [138]. No entanto, não foi levada em consideração a possibilidade de que, além da orientação de moléculas ou esferulitos, as camadas superficiais estejam no estado de tensão plana, o que favorece *shear yielding*, em vez de *crazes* [24].

Apesar de algumas evidências de *crazes*, foi proposto [137] para polímeros semicristalinos que *shear yielding* é o principal mecanismo de deformação em condições usuais e *crazes* é um componente menor da deformação plástica nesses polímeros, operando a temperaturas muito baixas e/ou altas taxas de deformação em regiões amorfas. Para uma determinada temperatura, parece existir uma taxa de deformação crítica acima da qual o mecanismo de *crazes* domina e abaixo da qual a *shear yielding* é dominante [139]. Wu [140] mediu as contribuições de dissipação de energia dos mecanismos de *crazes* e *shear yielding* no nylon-66 modificado com borracha. A energia consumida pela formação de novas superfícies durante o carregamento de impacto foi cinco ordens de grandeza menor do que a dissipada por *crazes* e *shear yielding* a 23°C. Os *crazes* dissiparam cerca de 25% da energia total e *shear yielding* dissiparam os 75% restantes, principalmente na forma de calor, causando um aumento na temperatura dentro da zona esbranquiçada por tensão em cerca de 10 °C. A contribuição da energia dos *crazing* pode ser ainda atribuída à energia armazenada nas fibrilas dos *crazes* (60%) e à energia usada durante a formação das fibrilas (40%).

Em seus estudos, Jang *et al.* [137] observaram que para partículas de elastômero de diâmetro menores que 0,5 µm, nenhum *craze* foi formado. Foi sugerido que a perda da eficiência da nucleação de *crazes* de pequenas partículas se deve ao pequeno tamanho da região de concentração de tensão ser insuficiente para acomodar a formação de um *craze* (ou seja, alcançar porosidade crítica para a nucleação do *craze*) [141]. O diâmetro crítico muda em função dos componentes presentes e da relação matriz/borracha. Uma razão para essa variação pode ser a alteração na relação módulo de borracha/matriz que afeta a concentração de tensão [142].

As pontes de trincas ("*crack bridging*") por inclusões alongadas de elastômeros foi o primeiro mecanismo a tentar explicar a tenacificação do Poliestireno de alto impacto (HIPS) com adição de elastômero [143]. No entanto, a contribuição das pontes de trincas e do rasgamento de partículas ("*particle tearing*") na energia total dissipada durante a fratura de polímeros modificados com borracha mostrou-se desprezível devido ao módulo de cisalhamento muito baixo do elastômero [144].

APÊNDICE C - TENACIFICAÇÃO DO POLIPROPILENO

Em busca de melhorar a tenacidade de alguns polímeros, a mistura com elastômeros ou a sua copolimerização tem sido bastante explorados. Dentre os métodos para tenacificar o polipropileno, a copolimerização em bloco usando catalizador de Ziegler-Natta ganhou destaque. O método consiste na modificação do processo de produção de polipropileno homopolímero pela adição de monômero secundário, geralmente etileno, durante o estágio final da polimerização. Este processo tem como objetivo produzir cadeias de borracha que são conectadas quimicamente às cadeias de polipropileno. Resultados de experimentos de tenacificação do polipropileno mostraram que a maior resistência ao impacto foi obtida quando segmentos de blocos secundários da cadeia continham aproximadamente 60 % em peso de etileno [145]. No estudo de Liu *et al.* [146] duas resinas (A e B) de polipropileno de alto impacto (HIPP) foram caracterizadas. Ambas as resinas consistem principalmente de quatro componentes: EP (etileno-propileno) copolímero randômico amorfo, copolímero segmentados de EP, copolímeros em bloco de EP, PP homopolímero isotático. Em ambas resinas, o principal componente é o EP copolímero randômico amorfo, que ocupa 30,14 % em peso da amostra A e 28,85 % em peso da amostra B. O alto teor de EP copolímero randômico amorfo aumentou a tenacidade da amostra A [146].

O desenvolvimento de copolímeros e blendas de polipropileno com adição de elastômeros para modificação do impacto, além de compósitos de polipropileno com cargas e fibras tornou-se foco de muitos pesquisadores com o objetivo de melhorar as propriedades deste material para competir com outros polímeros, tais como o grupo das poliamidas. Como a modificação do impacto de blendas e compósitos de polipropileno representa uma importante área de interesse comercial, os cientistas de materiais buscam entender os mecanismos subjacentes à obtenção do aprimoramento dessas propriedades. A maioria desses mecanismos também opera nos polímeros puros; no entanto, a incorporação de uma fase ou componente secundário altera seu modo de funcionamento ou introduz mecanismos que não ocorrem no polímero puro [24].

Os estudos de mecanismos de tenacificação de PP-borracha são geralmente divididos em quatro áreas: (1) estudo da relação estrutura-propriedade mecânica sob impacto; (2) os efeitos do teor, forma, tamanho, dispersão e distribuição das partículas de borracha na matriz na tenacificação (3) a influência da adesão interfacial e compatibilidade entre a matriz e a fase dispersa; e (4) os efeitos das condições de processamento e testes na tenacificação [135].

Estudos mostram que PP, sob condições de impacto entalhado, apresenta uma transição frágil-dúctil (BDT) com variação da temperatura. Esta temperatura BDT

aumenta com o aumento da cristalinidade do PP [147]. Jang *et al.* [137] apontou que os mecanismos de deformação plástica das blendas de PP-borracha dependem da taxa de deformação e da temperatura, com altas taxas de deformação. Baixas temperaturas favorece o *crazing* e altas temperaturas e baixas taxas de deformação favorecem o *shear yielding* [136].

A Figura 78 ilustra um esquema representando as tensões envolvidas no sistema de blendas imiscíveis. Quando a espessura média do ligamento (L) é menor do que o valor crítico (L_c), a blenda será tenaz; quando maior, será frágil. Isso ocorre porque se L for menor que L_c , uma transição plano-deformação para plano-tensão ocorre; gerando o fenômeno de *shear-yield* no ligamento e a blenda seria tenaz. Por outro lado, se L for maior que L_c , essa transição não ocorre e o ligamento da matriz falha de forma frágil [135]. Atualmente, existe uma concordância na literatura que a distância entre partículas de borracha é o parâmetro que controla o aumento da tenacidade. Além disso, alguns parâmetros intrínsecos como cristalinidade, o módulo de elasticidade da borracha, a relação entre o módulo da matriz pelo módulo da fase da borracha e a adesão entre os componentes afetam a tenacidade da blenda [148]. Para blendas com partículas esféricas dispersas, L_c é dado por [149]:

$$L_c = d_c \left[k \left(\frac{\pi}{6V_f} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \quad (18)$$

onde d_c é o diâmetro crítico da partícula, V_f a fração do volume da partícula e k a constante geométrica. Por exemplo, $k = 1$ para rede cúbica.

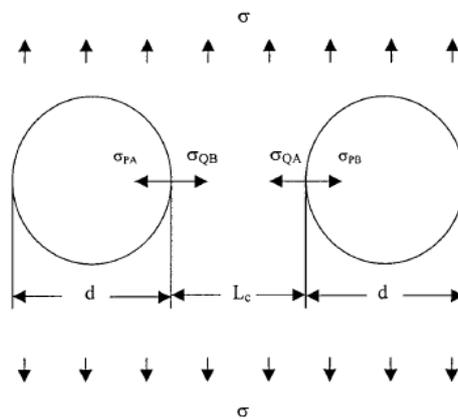


Figura 78. Diagramas de interações de tensões entre partículas adjacentes [135].

Na teoria do *shear-yielding*, sob a ação de força externa, as partículas de borracha atuarão como pontos de concentração de tensão e induzirão processos de expansão de volume por cavitação, descolamento interfacial, *crazing* na matriz e assim

por diante. Assim, a matriz em torno das partículas produzirá *shear yielding*. Com a diminuição da distância entre as partículas vizinhas, o campo de tensão causado pelas partículas vizinhas será sobreposto e a região de *shear-yielding* será ainda mais expandida. Nesse caso, ocorrerá a transição BDT na blenda. Por outro lado, *crazing* será efetivamente controlada por partículas de borracha para evitar o desenvolvimento de trincas quando a adesão interfacial entre a matriz e as partículas for boa. Neste caso, a transição frágil-dúctil aparecerá e a tenacidade das misturas PP-borracha será notavelmente melhorada [135].

Os resultados da análise de tensão mostraram que a tensão no plano equatorial de partículas da fase dispersa é máxima devido à concentração de tensão sob a ação de uma força externa. Portanto, a descolagem interfacial entre a matriz e as partículas ocorrerá primeiro neste local, formando microvazios. Além disso, devido à diferença no módulo de Young e no coeficiente de Poisson entre as partículas de borracha e a matriz polimérica, o fenômeno de cavitação ocorrerá em uma partícula de borracha quando a tensão de ruptura for atingida, e não há tendência para descolamento no interface se a adesão interfacial for mais forte. Esses microvazios, ou cavidades, também absorvem a energia de deformação ou de fratura para produzir o BDT, além do *shear yielding* de trincas da matriz. Este é o conceito de tenacificação por microvazios em polímeros, que tem sido estudado tanto teoricamente quanto experimentalmente [135].

Li e Kontopoulou [150] investigaram o comportamento da deformação e fratura de diversos PP e blendas de PP-borracha. Eles indicaram que o tamanho das partículas de borracha foi o fator majoritário que influenciou na resistência ao impacto, onde foi reportado que partículas de borracha $> 0,5$ mm iniciaram *crazes*, enquanto aquelas $< 0,5$ mm em tamanho iniciaram *shear yielding*. No estudo de Jang *et al.* [151] foi relatado que blendas de PP com partículas de borracha pequenas são mais tenazes e dúcteis em relação as blendas de PP com partículas de borracha maiores. Eles relataram que esse fenômeno ocorreu porque as partículas pequenas são mais eficientes na ação de induzir a formação de *crazing* e/ou *shear yielding* [151]. No entanto, partículas de borracha muito pequenas não ajudaram a tenacificar esses materiais. Existem duas possíveis razões para explicar tal afirmação. A primeira possibilidade é que pequenas partículas são ineficientes em iniciar *crazes*. A segunda razão é que partículas pequenas são ineficientes na terminação dos *crazes*. Terminação pobre significa que *crazes* grandes são formados e, portanto, o alongamento na ruptura é pequeno [145]. No entanto, não existe um consenso claro na literatura sobre o efeito do tamanho da partícula e distância entre partículas sobre a tenacificação e mecanismos de tenacificação do PP, existem apenas teorias [148].

APÊNDICE D - RELAÇÕES ESTRUTURAS-PROPRIEDADES DOS ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS

a) Efeito do peso molecular

As viscosidades dos copolímeros em bloco estirênico fundidos são consideravelmente maiores do que as dos homopolímeros de peso molecular semelhante. O motivo disto é a persistência da estrutura de domínio com duas fases na massa fundida e a energia adicional necessária para rompê-la durante o fluxo [30].

A massa molecular total tem pouco ou nenhum efeito sobre o módulo do material à temperatura ambiente, se o conteúdo de estireno for mantido constante. Este fenômeno é atribuído ao fato de que o módulo da fase de elastômero é inversamente proporcional a massa molecular entre os emaranhamentos (M_e) nas cadeias de elastômero e ao fato de que esta quantidade não é afetada pela massa molecular total [30].

b) Efeito do teor de poliestireno

Os copolímeros de bloco de estireno tornam-se mais duros e rígidos à medida que a proporção dos segmentos de estireno (segmento S) aumentam. O comportamento tensão-deformação de copolímeros em bloco semelhantes com uma ampla gama de teores de poliestireno mostra uma família de curvas de tensão-deformação. À medida que o teor de estireno aumenta, os produtos mudam de materiais macios, fracos e emborrachados para elastômeros fortes, em seguida, para materiais como couro e, finalmente, para termoplásticos de vidro duros [30].

c) Efeito do teor de elastômero

A natureza do segmento de elastômero afeta muitas das propriedades desses copolímeros em bloco. Tanto o polibutadieno (segmento B) quanto o poliisopreno (segmento I) têm uma ligação dupla na unidade monomérica original, que está sujeita a um ataque químico e limita a resistência térmica e oxidativa dos copolímeros em bloco S-I-S e S-B-S. Em contraste, o poli (etileno-butileno) (segmento EB) é saturado e os copolímeros S-EB-S são muito mais estáveis do que os anteriores. O módulo desses copolímeros em bloco deve ser inversamente proporcional ao M_e . Alguns valores de M_e de alguns polímeros estão na Tabela 12 [30].

Tabela 12. Massa molecular entre os emaranhamentos (M_e) de alguns polímeros em bloco [30].

Polímero	M_e
Poliisopreno (borracha natural)	6.100
Polibutadieno	1.900
Poli (etileno-propileno)	1.660

O M_e para o poli (etileno-butileno) pode ser considerado semelhante ao do poli (etileno-propileno). Assim, os copolímeros S-I-S são mais macios do que os copolímeros de S-B-S e os copolímeros de S-EB-S são os mais duros [30].

d) Efeito do tipo de segmento rígido

A natureza do tipo de segmento rígido determina o limite superior da temperatura de serviço. Se o estireno em copolímeros de bloco de estireno for substituído por α -metil estireno, o resultado é um aumento no limite da temperatura de serviço e na resistência à tração. No entanto, a polimerização do α -metil estireno é relativamente difícil, portanto, copolímeros em bloco que o utilizam não são comercializados [30].

APÊNDICE E – RESULTADOS DOS TESTES DE TUKEY

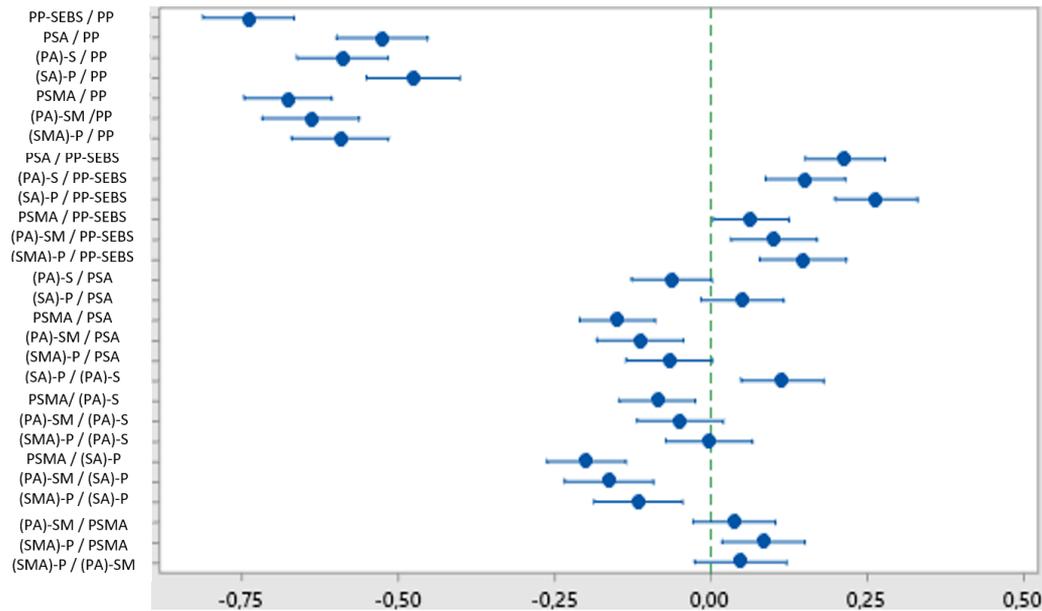


Figura 79. Teste de hipóteses de Tukey realizado através da análise ANOVA com 0,05 de significância para as médias do módulo de elasticidade.

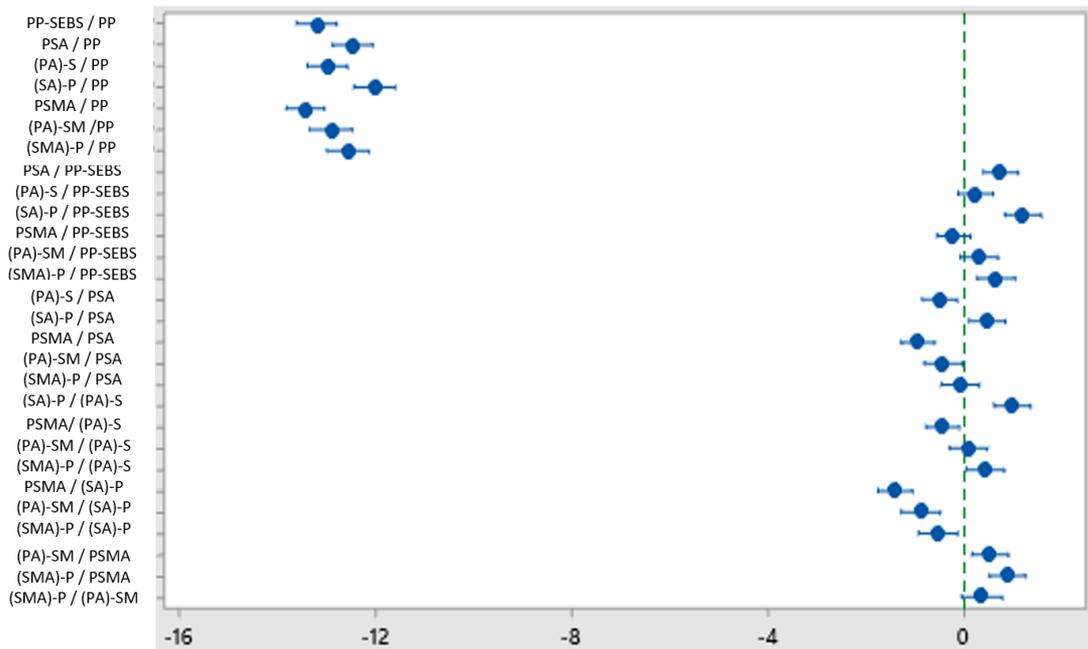


Figura 80. Teste de hipóteses de Tukey realizado através da análise ANOVA com 0,05 de significância para as médias da tensão de escoamento.

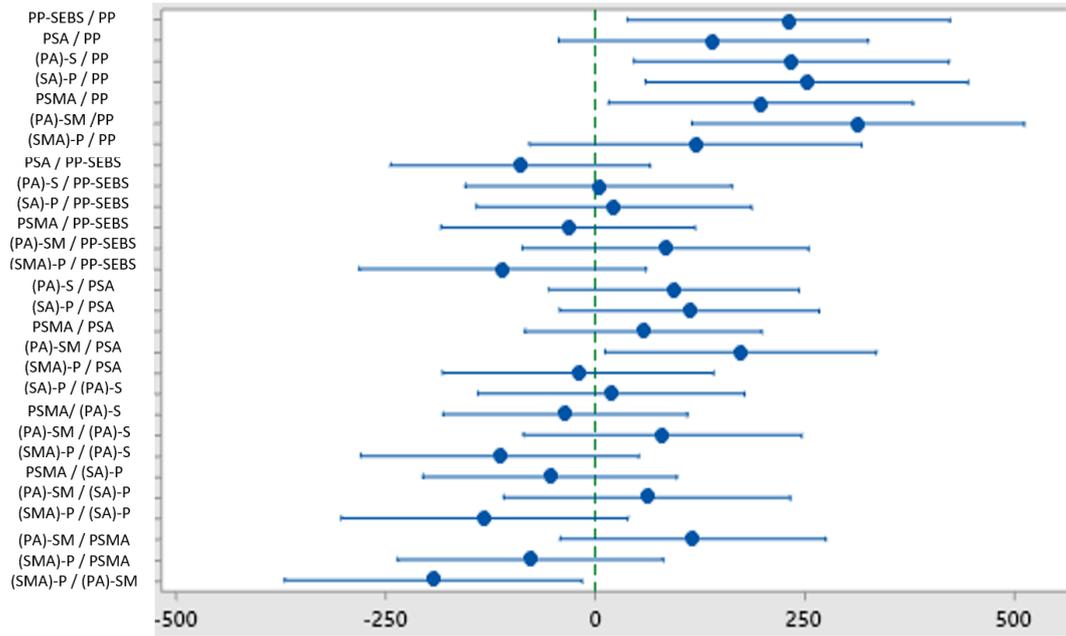


Figura 81. Teste de hipóteses de Tukey realizado através da análise ANOVA com 0,05 de significância para as médias da deformação na ruptura.

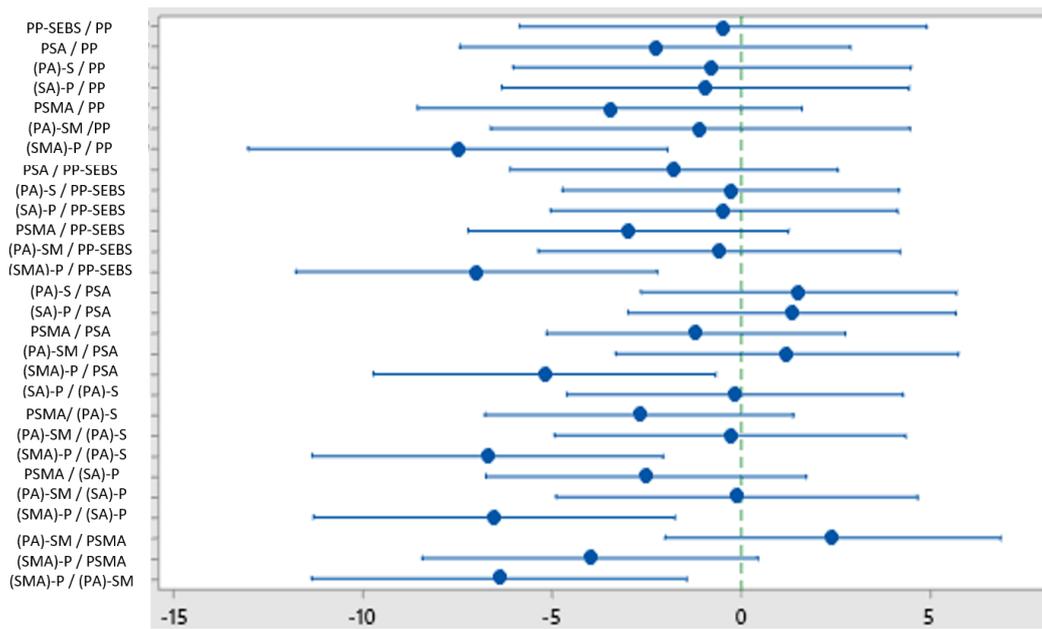


Figura 82. Teste de hipóteses de Tukey realizado através da análise ANOVA com 0,05 de significância para as médias da tensão na ruptura.

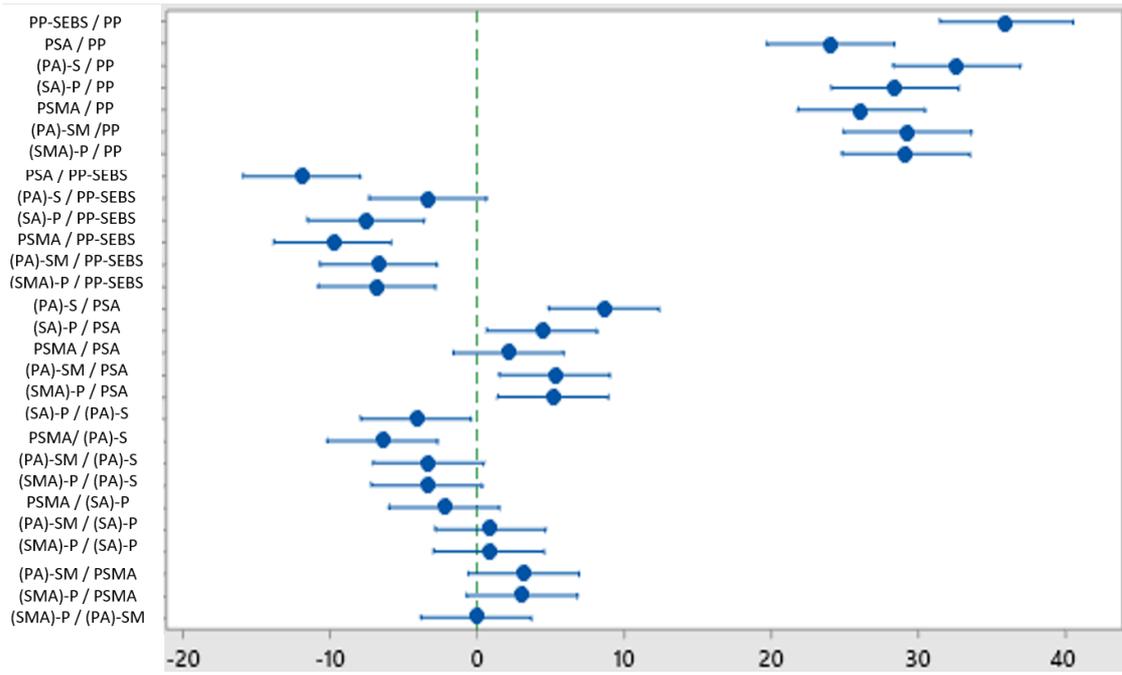


Figura 83. Teste de hipóteses de Tukey realizado através da análise ANOVA com 0,05 de significância para as médias da resistência ao impacto Izod.

ANEXO A - FICHA TÉCNICA DO SEBS G1657 V



KD630
Asia
1/19/2018

KRATON™ G1657 V Polymer

Data Document

Identifier : K630DDb17A

Description

Kraton G1657 V is a clear, linear triblock copolymer based on styrene and ethylene/butylene with a polystyrene content of 13%. It is supplied from Taiwan in the physical form identified below.

- Kraton G1657 VS - is supplied as a dusted, dense pellet.

Kraton G1657 V is used as a modifier of bitumen or thermoplastics and in compound formulations. It may also find use as an ingredient in formulating adhesives, sealants and coatings.

Sales Specifications

Property	Test Method	Units	Sales Specification Range	Notes
Antioxidant	KM 08	%m	0.03 TO 0.10	a
Ash	AGAM 908	%w	0.02 TO 0.12	c
Vis, Sol (Toluene) 20.0%w @25C	AGAM 922	cP	1,200 TO 1,800	
Polystyrene Content	KM 03	%m	12.3 TO 14.3	b
Volatile Matter	KM 04	%m	Δ = 1.0	
Total Extractables	KM 05	%m	Δ = 1.5	

a Non-staining phenolic antioxidant.

b Measured on the polymer before hydrogenation.

c G1657 VS, silica dusted

Typical Properties (These are typical values and may not routinely be measured on finished product)

Property	Test Method	Units	Typical Value	Notes
Hardness	ASTM 2240	Shore A (10s)	47	b
Elongation at break	ASTM D-412	%	750	a
Tensile strength	ASTM D-412	psi	3400	a
Styrene / Rubber ratio	n/a		13/87	
Specific gravity	ASTM D4025	gm/cc	0.90	
Melt index 230Å°C, 5kg	n/a	gms/10 min.	22	
Diblock content	n/a		30	
300% Modulus	ASTM D-412	psi	350	a

a Typical properties determined on film cast from toluene solution.

b Typical values on polymer compression molded at 300F.

ANEXO B - FICHA TÉCNICA DO SEBS FG 1924 G



K0123
North America
4/18/2017

KRATON™ FG1924 G Polymer

Data Document

Identifier : K123DDk17U

Description

Kraton FG1924 G is a clear, linear triblock copolymer based on styrene and ethylene/butylene with a polystyrene content of 13% . It is supplied from North America in the physical form identified below.

- FG1924 GT - supplied as a dusted pellet

Kraton FG1924 G is used as a modifier of bitumen or thermoplastics and in compound formulations. It may also find use as an ingredient in formulating adhesives, sealants and coatings.

Sales Specifications

Property	Test Method	Units	Sales Specification Range	Notes
Maleic anhydride, Bound	BAM 1026	%w	0.7 TO 1.3	
Maleic Anhydride, Free	OTHR INFWTC	%w	.x = 0.300	
Water	BAM 1024	ppmw	.x = 500	a
Dust, Supreme Talc	BAM 908	%w	□	d b
Dust, Acumist B-6	BAM 1029	%w	□	c d

a At time of packaging

b Product containing Supreme Talc dust will be labelled as FG1924 GT. Operating target is 0.10 to 0.30%w.

c Product containing Acumist B-6 dust will be labelled as FG1924 GO. Operating target is 0.10 to 0.40%

d Product will contain either Supreme Talc dust or Acumist B-6 dust, but not both.

Typical Properties (These are typical values and may not routinely be measured on finished product)

Property	Test Method	Units	Typical Value	Notes
Styrene / Rubber ratio	n/a		13/87	
Solution Viscosity	BAM 922	cps	19000	
Melt Index 230LFC, 5 kg	ASTM D 1238	gms/10 min.	40	
Hardness, Shore A	ISO 868	Shore A (10 sec)	49	
Specific Gravity	ASTM D 792	g/cc	0.90	
Tensile Strength	ASTM D 412	psi	3400	
Elongation at Break	ASTM D 412	%	750	

ANEXO C - FICHA TÉCNICA DA ARGILA CLOISITE® 20A

Typical Physical Properties Bulletin

Description:

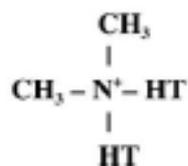
Cloisite® 20A is a natural montmorillonite modified with a quaternary ammonium salt.

Designed Used:

Cloisite® 20A is an additive for plastics to improve various plastic physical properties, such as reinforcement, HDT, CLTE and barrier.

Typical Properties:

<u>Treatment/Properties:</u>	Organic Modifier (1)	Modifier Concentration	% Moisture	% Weight Loss on Ignition
Cloisite® 20A	2M2HT	95 meq/100g clay	< 2%	38%



Where HT is Hydrogenated Tallow (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)

Anion: Chloride

(1) 2M2HT: dimethyl, dehydrogenated tallow, quaternary ammonium

Typical Dry Particle Sizes: (microns, by volume)

10% less than:	50% less than:	90% less than:
2μ	6μ	13μ

Color: Off White

Density:

Loose Bulk, lbs/ft ³	Packed Bulk, lbs/ft ³	Density, g/cc
7.35	13.55	1.77

X Ray Results: $d_{001} = 24.2\text{\AA}$