



Universidade Federal do ABC



Curso de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados

Dissertação de Mestrado

ROGÉRIO RAMOS DE SOUSA JUNIOR

**ESTUDO DA ORIENTAÇÃO MORFOLÓGICA DE COPOLÍMERO EM BLOCO E SEUS
NANOCOMPÓSITOS PELO PROCESSAMENTO POR EXTRUSÃO DE FILME TUBULAR**

SANTO ANDRÉ

2015

CURSO DE PÓS - GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIAS E MATERIAIS AVANÇADOS

Dissertação de Mestrado

ROGÉRIO RAMOS DE SOUSA JUNIOR

**ESTUDO DA ORIENTAÇÃO MORFOLÓGICA DE COPOLÍMERO EM BLOCO E SEUS
NANOCOMPÓSITOS PELO PROCESSAMENTO POR EXTRUSÃO DE FILME TUBULAR**

**Trabalho apresentado como
requisito parcial para obtenção do título de
Mestre em Nanociências e Materiais
Avançados, sob orientação do Professor
Doutor Danilo Justino Carastan.**

SANTO ANDRÉ

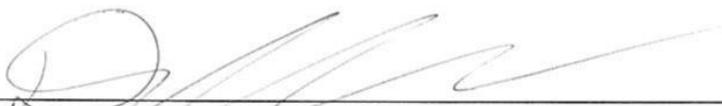
2015



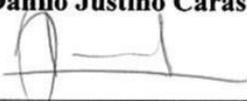
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Fundação Universidade Federal do ABC
Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados
Rua Abolição, s/nº – Vila São Pedro – Santo André – SP
CEP 09210-180 · Fone: (11) 4996-0017
ppg.nanomat@ufabc.edu.br

FOLHA DE ASSINATURAS

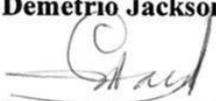
Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Rogerio Ramos de Sousa Junior, realizada em 26 de fevereiro de 2015:



Prof.(a) Dr.(a) **Danilo Justino Carastan** (UFABC) – Presidente



Prof.(a) Dr.(a) **Demetrio Jackson dos Santos** (UFABC) – Membro Titular



Prof.(a) Dr.(a) **Maria do Carmo Gonçalves** (UNICAMP) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Gerson Luiz Mantovani** (UFABC) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Adriana Martinelli Catelli de Souza** (FEI) – Membro Suplente

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca no dia da defesa, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

Santo André, 02 de Marco de 2015.

Assinatura do autor: _____



Assinatura do orientador: _____



Dedico este trabalho aos meus avós,
Joaquim (*in memoriam*) e Maria.
Por serem meus maiores referenciais de
sabedoria e humildade.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que me capacitou até aqui.

À Fabiana, minha amada esposa, por sempre estar ao meu lado, pelo incentivo nos momentos difíceis e pela compreensão nas minhas ausências, mesmo estando ao seu lado. Esta é uma conquista nossa.

Ao Prof. Dr. Danilo Carastan, primeiro pela confiança, pela oportunidade de desenvolver um trabalho de alto nível, por todo o aprendizado que me repassou, pela excelente orientação e convivência. Tenho imenso orgulho de ser seu aluno.

À Dra. Leice Amurin, pela ajuda em diversas etapas deste trabalho e, principalmente, pela paciência em me explicar as técnicas de SAXS e fluxo elongacional.

Aos amigos e técnicos dos laboratórios de materiais, Arnaldo, Lilian, Marília, Wanderlei e Wilson, pela amizade, pelas conversas e risadas diárias, por todo o apoio e por fazerem parte deste trabalho.

A todos os técnicos dos laboratórios secos, em especial a Ana Paula (Aninha) e ao Silvestre, pelo auxílio nos ensaios de tração, ao Gustavo (Pirlo), Fernando (Piumhi), Daniel Aquino e Heriques (MacGyver), por sempre me socorrerem com a extrusora.

Ao Prof. Dr. Demétrio Santos pelas produtivas conversas e conselhos.

À Kraton pelo fornecimento do polímero.

Ao Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da USP e ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pela realização dos ensaios de SAXS.

À Universidade Federal do ABC pela realização deste mestrado.

*A ciência nunca resolve um problema sem
criar pelo menos outros dez*

George Bernard Shaw

ESTUDO DA ORIENTAÇÃO MORFOLÓGICA DE COPOLÍMERO EM BLOCO E SEUS NANOCOMPÓSITOS PELO PROCESSAMENTO POR EXTRUSÃO DE FILME TUBULAR

ROGÉRIO RAMOS DE SOUSA JUNIOR

RESUMO

Copolímeros em bloco são materiais conhecidos pela capacidade de formar diferentes estruturas ordenadas na escala nanométrica. A adição de nanopartículas a estes copolímeros possibilita formar nanocompósitos com propriedades e morfologias interessantes, dependendo da interação entre a nanopartícula e os domínios dos blocos, além das condições de processamento. É possível orientar copolímeros em bloco resultando em estruturas anisotrópicas, através de fluxos de cisalhamento e elongacional. Neste trabalho, foram obtidos nanocompósitos do copolímero em bloco poliestireno-*b*-poli(etileno-*co*-butileno)-*b*-poliestireno (SEBS), com morfologia hexagonal cilíndrica, com adição de diferentes nanopartículas, através da técnica de processamento de extrusão de filme tubular. A principal finalidade é estudar a orientação morfológica, uniaxial e biaxial, das amostras em função da razão de inflamento, durante o inflamento do filme tubular, e a influência das diferentes morfologias das nanopartículas adicionadas na interação com os domínios do SEBS. A alteração da estrutura morfológica é acompanhada por análises de espalhamento de raios x a baixos ângulos (SAXS) e a orientação morfológica é quantificada pelo modelo matemático do parâmetro de ordem (F). Ensaio reológico no fluxo elongacional são realizados a fim de correlacionar o comportamento da estrutura morfológica durante o inflamento do filme tubular, que possui deformação predominantemente do tipo elongacional biaxial, e compreender seu mecanismo de deformação. Os nanocompósitos com estruturas morfológicas orientadas, uniaxial e biaxialmente, são submetidos a ensaios de tração para avaliar as propriedades mecânicas em diferentes direções de ensaio.

STUDY MORPHOLOGICAL ORIENTATION OF BLOCK COPOLYMER AND ITS NANOCOMPOSITES BY PROCESSING FOR BLOWN FILM EXTRUSION

ROGÉRIO RAMOS DE SOUSA JUNIOR

ABSTRACT

Block copolymers are materials known for the ability to form different ordered structures at the nanoscale. The addition of nanoparticles in these copolymers allows to form nanocomposites with interesting properties and morphologies, depending on the interaction between the nanoparticle and the domains of the blocks, in addition to the processing conditions. It is possible to align block copolymers resulting in anisotropic structures through shear and elongational flow. In this work, nanocomposites were obtained from the combination of a block copolymer polystyrene-*b*-poly(ethylene-*co*-butylene)-*b*-polystyrene (SEBS) with hexagonal cylindrical morphology, and different nanoparticles, through the processing technique of blown film extrusion. The main purpose is to study the morphological orientation, uniaxial and biaxial, of the samples as a function of blown-up ratio during the inflation of the tubular film, and the influence of different nanoparticle morphologies on the interaction with the SEBS domains. The change in the morphological structure is evaluated by small angle x-ray scattering (SAXS) analysis and morphological orientation is quantified by the mathematical model of the order parameter (F). Rheological elongational flows are performed in order to correlate the behavior of the morphological structure during the inflation of the tubular film, which has predominantly elongational deformation of the biaxial type, and understand their deformation mechanism. Nanocomposites with oriented morphological structures, uniaxial and biaxial, are subjected to tensile tests to evaluate the mechanical properties in different test directions.

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1 - Algumas terminologias utilizadas para os copolímeros	23
Tabela 2 - Demanda mundial de TPEs e projeções (em 1000 toneladas).....	25
Tabela 3 - Especificações do SEBS Kraton G1643	76
Tabela 4 - Especificações das nanopartículas utilizadas neste trabalho	77
Tabela 5 - Parâmetros dos processos de extrusão de filamento e extrusão tubular de filme	79
Tabela 6 - Condições de razão de inflamento (RI) para cada amostra	81
Tabela 7 - Medidas dimensionais (mm) dos corpos de prova para ensaio de tração.....	83
Tabela 8 - Valores de q^* obtidos por SAXS para o copolímero em bloco em cada condição de inflamento	92
Tabela 9 – Valores de parâmetro de ordem em função das condições de inflamento	109

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 - Possíveis estruturas de copolímeros em função do arranjo de seus meros, a) aleatório, b) alternado, c) em bloco e d) enxertado.	23
Figura 2 - Modelo esquemático da estrutura de um TPE (SBS).....	25
Figura 3 - Copolímeros em bloco estirênicos com fase borrachosa de B = polibutadieno, I = poliisopreno e EB = poli(etileno-butileno).....	26
Figura 4 - Exemplos de arquiteturas de copolímeros em bloco.....	27
Figura 5 - Separação de fase em ordem e desordem em um copolímero em bloco.....	30
Figura 6 - Principais tipos de morfologia apresentadas por copolímeros dibloco ou tribloco ABA abaixo da temperatura ODT	31
Figura 7 - Diagrama de fases para um copolímero dibloco simétrico conformacional	33
Figura 8 - Curvas do ensaio de resistência à tração no copolímero em bloco SIS em diferentes temperaturas	35
Figura 9 - Influência da variação de temperatura na alteração morfológica do copolímero em bloco SIS. À esquerda as curvas de SAXS indicam a alteração estrutural.....	36
Figura 10 - Curvas do ensaio de resistência à tração no copolímero em bloco SBS com morfologia orientada. As amostras foram solicitadas mecanicamente nas direções paralela, 45 ° e perpendicular, em relação à orientação preferencial, curvas respectivas de 1 a 3	37
Figura 11 - Esquema do escoamento nos domínios de poliestireno orientados originalmente perpendiculares à direção de alongamento	38
Figura 12 - Representação esquemática de materiais nanocompósitos com escala dimensional característica: a) lamelar, b) fibrilar e c) esférica, sendo Λ a bicamada e d o diâmetro em escalas nanométricas.....	40
Figura 13 - Esquema da estrutura dos argilominerais. Representações esquemáticas das: a) folhas tetraédricas e b) octaédricas, unidades estruturais dos argilominerais; c) Representação esquemática da estrutura de argilomineral com estrutura 2:1 (esmectita) ..	41
Figura 14 – Três caso de estruturas de nanocompósitos pela interação polímero-argila	43

Figura 15 - Obtenção da sílica de fumo	46
Figura 16 - Arranjo esquemático de uma estrutura de sílica amorfa. Os círculos simbolizam os átomos de oxigênio, nos centros dos tetraedros estão os átomos de silício	47
Figura 17 - Diferentes estruturas de CNTs, a) SWNT e b) MWNT	49
Figura 18 - Diagrama esquemático de como uma folha de grafeno é enrolada para formar um nanotubo de carbono	50
Figura 19 - Três tipos de estruturas de SWNTs obtidas com o par (n,m), a) zigzag, b) armchair e c) quiral	50
Figura 20 – Esquema de uma extrusora com suas diversas partes funcionais.....	53
Figura 21 – Extrusoras com dupla rosca totalmente intercaladas demonstrando a direção rotacional, sendo a) corrotacional e b) contrarrotacional	55
Figura 22 – Linha de extrusão de filme tubular	57
Figura 23 – Matrizes para extrusão de filme tubular com entrada a)lateral e b) inferior e c) matriz espiral.....	58
Figura 24 – Linha de junção para tubos poliméricos produzidos por matriz do tipo a) aranha e b) espiral	59
Figura 25 - Área circular da matriz.....	61
Figura 26 - Relação entre as grandezas e orientação molecular para maiores RE, RI e $RF \approx 1$	62
Figura 27 - Características da geometria da bolha.....	63
Figura 28 - Geometria das bolhas do tipo <i>pocket</i> e de haste longa.....	64
Figura 29 - Fluxos das respectivas regiões no processo de extrusão de filme tubular	65
Figura 30 - Fluxo elongacional	66
Figura 31 - Três tipos de fluxos elongacionais mostrados pelas setas: a) uniaxial, b) biaxial e c) planar.....	67
Figura 32 - Geometria Sentmanat Elongacional Rheometer (SER)	68
Figura 33 - Fenômeno da difração de raios x por planos de átomos	70
Figura 34 - Geometria básica de um experimento de SAXS	72

Figura 35 - Principais planos de espalhamento para um sistema hexagonal	74
Figura 36 - Padrão de espalhamento bidimensional de amostras orientadas de forma isotrópica, parcialmente orientada e perfeitamente orientada	75
Figura 37 - Esquema estrutural do copolímero tribloco linear poliestireno-b-poli(etileno-co-butileno)-b-poliestireno	76
Figura 38 - Matriz para extrusão tubular	78
Figura 39 - Extrusora para filme tubular	79
Figura 40 - Dosador e seus componentes	80
Figura 41 – Esquema das condições de processamento em função da RI	81
Figura 42 - Conformação dos corpos de prova em função da direção de extrusão. As amostras foram preparadas nas direções diagonal, transversal e longitudinal em razão à direção de extrusão. A seta azul representa o sentido de extrusão, enquanto as setas vermelhas representam o sentido dos ensaios.....	82
Figura 43 - Geometria e principais dimensões do corpo de prova tipo haltere utilizado no ensaio de tração.....	83
Figura 44 – Esquema da direção de incidência do feixe de raios x sobre a amostra durante a análise de SAXS.	85
Figura 45 - Feixe de raios x incidindo nas direções x, y e z da amostra em relação à direção de extrusão	85
Figura 46 - Exemplo de padrão de SAXS bidimensional. Amostra de SEBS com estrutura esférica CCC	86
Figura 47 - Exemplo de imagem de SAXS para amostra com orientação preferencial, sendo as integrações referentes aos setores a) SI e b) SII – amostra de SEBS-20 com estrutura cilíndrica	87
Figura 48 - a) Exemplo da área de varredura azimutal e a respectiva curva unidimensional; b) Detalhe da respectiva orientação dos cilindros de PS.	88
Figura 49 – Corpo de prova após realização do ensaio de tração.....	88
Figura 50 – Esquema do corpo de prova, após realização do ensaio de fluxo elongacional, com a indicação dos pontos analisados por SAXS	89

Figura 51 - Curvas de SAXS do SEBS em variação de temperatura de 25 a 240 °C.....	91
Figura 52 - Curvas unidimensionais de espalhamento por SAXS para três diferentes condições de inflamento do SEBS comparativas aos setores I e II	92
Figura 53 - Imagens bidimensionais de SAXS do copolímero em bloco SEBS em cada condição de inflamento e um indicativo das possíveis orientações morfológicas dos cilindros de PS.	94
Figura 54 - Imagens bidimensionais de SAXS do nanocompósito 20A (2,5%) em cada condição de inflamento e um indicativo das possíveis orientações morfológicas dos cilindros de PS e lamelas de 20A.....	96
Figura 55 - Imagem bidimensional do nanocompósito 20A (2,5%) na direção z. As setas verdes indicam o espalhamento da argila organofílica.	96
Figura 56 - Imagens bidimensionais de SAXS do nanocompósito 20A (5%) em cada condição de inflamento e um indicativo das possíveis orientações morfológicas dos cilindros de PS e lamelas de 20A.....	97
Figura 57 - Imagens bidimensionais de SAXS do nanocompósito Hal (5%) em cada condição de inflamento e um indicativo das possíveis orientações morfológicas dos cilindros de PS e Hal.....	98
Figura 58 - Imagens bidimensionais de SAXS do nanocompósito Sil (1%) em cada condição de inflamento e um indicativo das possíveis orientações morfológicas dos cilindros de PS e esferas de Sil	99
Figura 59 - Imagens bidimensionais de SAXS do nanocompósito CNT (0,5%) em cada condição de inflamento e um indicativo das possíveis orientações morfológicas dos cilindros de PS e CNT	101
Figura 60 - Comparativo das imagens bidimensionais de SAXS na direção z em três diferentes condições de inflamento para A) SEBS e B) SEBS CNT (0,5%).....	102
Figura 61 – Curvas azimutais de SAXS na direção z sem inflamento	103
Figura 62 - Curvas unidimensionais obtidas das varreduras azimutais, direção z, do a) SEBS, b) Sil (1%), c) CNT (0,5%), d) 20A (2,5%), e) 20A (5%), e f) Hal (5%), para cada condição de inflamento com suas respectivas imagens bidimensionais em detalhe.	105
Figura 63 – Variação do ângulo do pico azimutal em função da razão de inflamento.....	106

Figura 64 – Orientação dos cilindros de PS em função do parâmetro de ordem (F) em relação ao sentido de fluxo de extrusão, indicado pela seta azul, sendo a) paralelo = 1, b) aleatório = 0 e c) transversal = -0,5	108
Figura 65 – Parâmetro de ordem (F) em função da razão de inflamento (RI)	108
Figura 66 – Curvas de alongação estacionária para o SEBS e seus nanocompósitos ensaiados nas direções a) longitudinal e b) transversal à temperatura de 190 °C.	110
Figura 67 – Parâmetro de ordem em função da deformação de Hencky para amostras ensaiadas por fluxo elongacional na direção transversal com taxas de deformação de a) 0,03 s ⁻¹ e b) 20 s ⁻¹	111
Figura 68 - Comparativo, nanocompósito SEBS + CNT, dos fluxos elongacionais uniaxial (acima) e biaxial (abaixo) provenientes do ensaio de fluxo elongacional e extrusão de filme tubular, respectivamente	113
Figura 69 – Curvas do ensaio de tração para o SEBS e seus nanocompósitos com 20A e CNT sem inflamento nas direções longitudinal, transversal e diagonal (45°).....	115
Figura 70 – Curvas de tração do a) SEBS, b) CNT (0,5%), c) 20A (2,5%), d) 20A (5%), e) Hal (5%) e f) Sil (1%) nas direções longitudinal (L) e transversal (T) para cada condição de inflamento	118
Figura 71 – Tensão máxima para a) SEBS, b) CNT (0,5%), c) 20A (2,5%), d) 20A (5%), e) Hal (5%) e f) Sil (1%).....	121
Figura 72 – Alongamento na ruptura para a) SEBS, b) CNT (0,5%), c) 20A (2,5%), d) 20A (5%), e) Hal (5%) e f) Sil (1%).....	122
Figura 73 – Módulo a 100% de deformação para a) SEBS, b) CNT (0,5%), c) 20A (2,5%), d) 20A (5%), e) Hal (5%) e f) Sil (1%)	123
Figura 74 – Relação do módulo de elasticidade em função da razão de inflamento em direções opostas de ensaio, longitudinal e transversal.....	124

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO	19
1.1. OBJETIVOS	21
1.2. ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	21
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
2.1. COPOLÍMEROS EM BLOCO.....	22
2.1.1. Aspectos gerais	22
2.1.2. Arquitetura molecular	26
2.1.3. Síntese	27
2.1.4. Morfologia	29
2.1.5. Comportamento mecânico dos copolímeros em bloco	33
2.2. NANOCOMPÓSITOS	39
2.2.1. Argilominerais	41
2.2.1.1. Montmorilonita.....	44
2.2.1.2. Haloisita.....	45
2.2.2. Sílica de fumo	46
2.2.3. Nanotubos de carbono.....	48
2.3. PROCESSO DE EXTRUSÃO	51
2.3.1. Princípios de extrusão	52
2.3.2. Extrusora com dupla rosca.....	54
2.3.3. Extrusão de filme tubular.....	56
2.3.3.1. Princípio de extrusão de filme tubular.....	57
2.3.3.2. Características do processo.....	60
2.3.3.3. Características da bolha	63
2.4. FLUXO ELONGACIONAL.....	65
2.4.1. Sentmanat Extensional Rheometer (SER)	68
2.5. ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXO ÂNGULO (SAXS).....	70
3. MATERIAIS E MÉTODOS	76
3.1. MATERIAIS UTILIZADOS	76
3.2. PROCESSAMENTO	77

3.3.	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	80
3.4.	PROPRIEDADES MECÂNICAS	82
3.4.1.	Ensaio de resistência à tração	82
3.5.	PROPRIEDADES NO FLUXO ELONGACIONAL	84
3.6.	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA	84
4.	RESULTADOS.....	90
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DAS ESTRUTURAS MORFOLÓGICAS	90
4.1.1.	Estrutura do copolímero em bloco SEBS	90
4.1.2.	Estrutura dos nanocompósitos de copolímero em bloco SEBS com adição de nanopartículas com diferentes morfologias	94
4.1.2.1.	SEBS com adição de nanolamelas de argila montmorilonita.....	95
4.1.2.2.	SEBS com adição de nanotubos de argila haloisita.....	97
4.1.2.3.	SEBS com adição de nanoesferas de sílica de fumo	98
4.1.2.4.	SEBS com adição de nanotubos de carbono de paredes múltiplas.....	100
4.1.3.	Orientação dos cilindros de PS e nanopartículas	102
4.2.	COMPORTAMENTO REOLÓGICO EM FLUXO ELONGACIONAL	109
4.3.	PROPRIEDADES MECÂNICAS DO SEBS E SEUS NANOCOMPÓSITOS	114
4.3.1.	Ensaio de tração	114
5.	CONCLUSÕES	126
APÊNDICE A.....	129	
APÊNDICE B.....	131	
APÊNDICE C.....	134	
APÊNDICE D.....	136	
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	139	

1. INTRODUÇÃO

Os copolímeros em bloco estirênicos - que possuem ao menos um bloco de poliestireno (PS) - são materiais conhecidos por sua habilidade de auto formar estruturas morfológicas na escala nanométrica. Este comportamento é oriundo da separação de microfases - que ocorre em virtude da imiscibilidade entre os segmentos de blocos que constituem o copolímero que, no entanto, são ligados covalentemente. De acordo com o tamanho de cada segmento de bloco que forma o copolímero, além das interações termodinâmicas entre eles, os blocos se arranjam em diferentes estruturas morfológicas organizadas, em arranjos similares às estruturas cristalinas, da ordem do comprimento dos segmentos dos blocos [1].

A razão entre os blocos que constituem o copolímero é determinante para suas propriedades finais [2]. O principal campo de atuação dos copolímeros em bloco é como elastômeros termoplásticos (TPEs) - basicamente copolímeros em bloco lineares com um segmento central constituído de uma matriz borrachosa e segmentos rígidos, tradicionalmente de PS, nas extremidades da cadeia [3] - portanto, a razão entre os blocos rígidos e flexíveis irá determinar a propriedade mecânica final. A concentração de PS nos TPEs varia de 10% a 90% dependendo da aplicação final e influencia a morfologia final do TPE [4]. No entanto, tradicionalmente os trabalhos realizados com estes materiais situam-se em uma razão de 20% a 30% de segmentos de PS, possibilitando a obtenção de uma morfologia hexagonal com cilindros de PS dispersos na matriz borrachosa, morfologia preferencial para os TPEs [4].

Outra possibilidade de moldar a estrutura morfológica de copolímeros em bloco é através de seu histórico térmico e mecânico, ou seja, através da técnica de processamento. Durante o processamento destes copolímeros - ressaltando que embora se comportem mecanicamente como elastômeros, uma de suas principais vantagens é a possibilidade de serem processados por técnicas de transformação de termoplásticos, tais como: extrusão, injeção e termoformagem - as altas taxas de cisalhamento inerentes destas técnicas induzem a um alinhamento preferencial da estrutura morfológica do copolímero em bloco, ocasionando materiais altamente anisotrópicos [5-9]. Dentre as técnicas de transformação de termoplásticos, a extrusão de filme tubular - tendo como principal característica a obtenção de filmes biorientados - é a que consome a maior demanda volumétrica do mercado de termoplásticos [10,11]. No entanto, a mesma é pouco

empregada no processamento de copolímeros em bloco e, conseqüentemente, poucos estudos no assunto têm sido encontrados na literatura científica.

A estrutura morfológica com escala nanométrica pode ser útil na interação com outros materiais, tais como nanopartículas, para formar nanocompósitos com morfologias controladas de acordo com as interações entre as nanopartículas e os domínios dos blocos [12]. Diversos trabalhos abordam estas interações, em função das morfologias e fração volumétrica das nanopartículas, e a estrutura morfológica dos copolímeros em bloco, como a adição de nanopartículas esféricas como as sílicas de fumo [13–15], cilíndricas e fibrilares como os nanotubos de carbono [16–19] e os silicatos lamelares, como as argilas modificadas organicamente [20–26]. Além disso, quando esses nanocompósitos são processados no estado fundido, as altas taxas de cisalhamento também podem orientar sua microestrutura, gerando anisotropia na estrutura morfológica final [12,27].

A adição de nanopartículas em copolímeros em bloco com orientação morfológica controlada permite a melhoria em propriedades mecânicas e de barreira [24,25], abrange estruturas hidrofílico-hidrofóbicas com aplicações na área de fármacos [13] e atuação no campo de microeletrônicos [28]. Além da possibilidade de nanocompósitos condutores [29], onde a orientação estrutural poderá influenciar nos limites de percolação do nanocompósito [29,30]. Uma área em desenvolvimento, envolvendo os nanocompósitos de copolímeros em bloco, são os polímeros eletroativos (EAPs - do inglês *Electroactive Polymers*) - materiais que possuem a capacidade de alterar sua forma ou dimensão em resposta a estímulos elétricos - também conhecidos como músculos artificiais [31]. A grande vantagem na utilização dos copolímeros em bloco como EAPs é sua capacidade de deformação mesmo a baixos estímulos elétricos [32]. Esta deformação esta sujeita à orientação inicial do material, segundo Bar-Cohen [32] ao aplicar um estímulo elétrico em um material isotrópico se observa uma deformação de até 40%, enquanto Kornbluh [33] utilizando materiais orientados observou deformações superiores a 100%.

Portanto, a compreensão da relação entre a morfologia de separação de microfase e sua orientação preferencial, o histórico térmico e mecânico e as propriedades dos copolímeros em bloco e seus nanocompósitos, é necessária para fins práticos industriais e futuras aplicações destes materiais.

1.1. Objetivos

Este trabalho tem como principal objetivo estudar a morfologia do copolímero em bloco poliestireno-*b*-poli(etileno-*co*-butileno)-*b*-poliestireno (SEBS), em razão da técnica de processamento por extrusão de filme tubular, tendo como principal variável as diferentes razões de inflamento durante a deformação circunferencial do filme polimérico. Também será avaliada a influência da adição de nanopartículas, com morfologias distintas, na estrutura morfológica final do nanocompósito. Estas alterações são caracterizadas pelas técnicas de espalhamento de raios x a baixo ângulo (SAXS) e medidas de reologia no fluxo estacionário elongacional. Por fim, será estudada a relação da estrutura morfológica dos materiais com suas propriedades mecânicas, através dos ensaios de resistência à tração em diferentes orientações dos corpos de prova: longitudinal, transversal e diagonal (45°), em relação à orientação preferencial do fluxo de extrusão.

1.2. Organização do trabalho

A primeira parte deste trabalho corresponde ao capítulo introdutório. A revisão bibliográfica, segunda parte do trabalho, irá abordar os assuntos sobre copolímeros em bloco, seu comportamento mecânico, nanocompósitos e as nanopartículas utilizadas, a descrição das análises de reologia no fluxo elongacional e SAXS, além da técnica de extrusão de filme tubular. A terceira parte envolve a parte experimental, os materiais utilizados, os parâmetros de processamento e a metodologia no desenvolvimento deste trabalho. A quarta parte apresenta os resultados obtidos e suas respectivas discussões. E a quinta parte traz a conclusão do trabalho.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta parte será apresentada uma revisão bibliográfica sobre copolímeros em bloco, aspectos gerais sobre nanocompósitos e as principais nanopartículas utilizadas neste trabalho: nanotubos de carbono, nanoargilas e nanoesferas de sílica de fumo. Também será feita uma revisão sobre processamento no estado fundido para obtenção de nanocompósitos, em especial extrusão de filme tubular. Em sequência será feita uma revisão sobre as propriedades mecânicas de copolímeros e nanocompósitos em função do processamento e orientação da estrutura morfológica, e por fim uma descrição da técnica de espalhamento de raios x a baixo ângulo (SAXS), pois é a principal técnica utilizada neste trabalho.

2.1. Copolímeros em bloco

2.1.1. Aspectos gerais

Copolímeros são materiais poliméricos que apresentam mais de um tipo de mero (unidade repetidora) diferente em sua cadeia polimérica. O termo copolímero é geral, no entanto quando existem três ou mais meros diferentes na cadeia polimérica pode-se particularizar o nome, como terpolímero. Em função do modo de distribuição dos diferentes meros dentro da cadeia polimérica eles podem ser classificados como: aleatório, alternado, em bloco ou enxertado, a Figura 1 exemplifica estas estruturas. Copolímeros aleatórios não apresentam qualquer regularidade na disposição dos meros enquanto os alternados apresentam uma sequência de alternância entre eles. Quando uma cadeia é formada por uma longa sequência (ou bloco) de um mesmo tipo de mero conectada covalentemente a outro bloco de mero distinto tem-se um copolímero em bloco, e quando estes blocos são dispostos como cadeias ramificadas da estrutura principal são classificados como enxertados. Os copolímeros possibilitam abranger novos e interessantes materiais e propriedades físicas em função de sua estrutura [34–36]. Esta sequência de meros é caracterizada por letras maiúsculas, como A, B ou C, que representam cada uma, uma unidade monomérica. Assim é comum caracterizar a estrutura de um copolímero em

função desta nomenclatura, como o copolímero dibloco A-B, onde uma unidade monomérica A esta ligada a outra B [3]. Outra terminologia utilizada para os copolímeros é em relação a sua estrutura, assim, são utilizados os prefixos apresentados na Tabela 1.

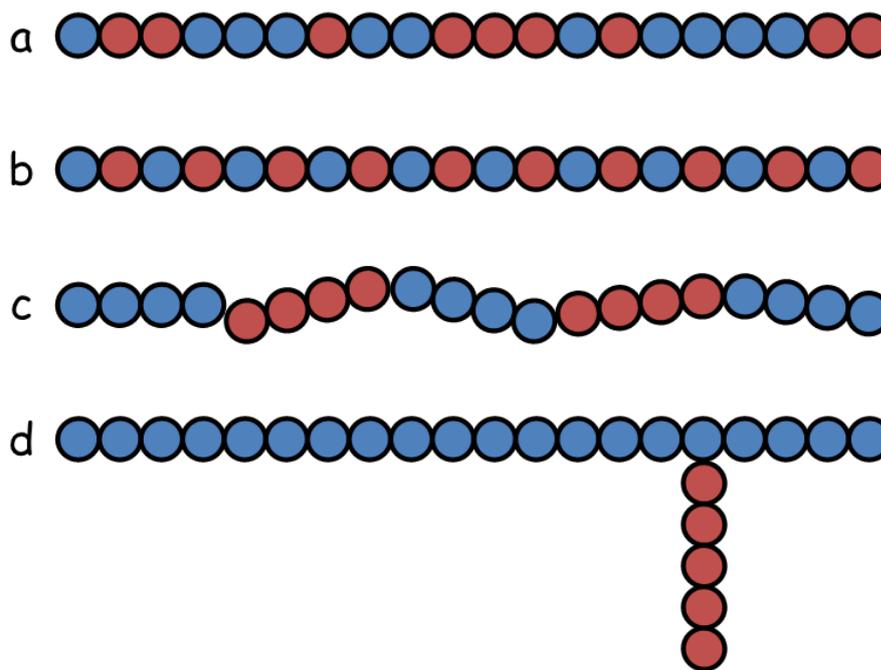


Figura 1 - Possíveis estruturas de copolímeros em função do arranjo de seus meros, a) aleatório, b) alternado, c) em bloco e d) enxertado [7].

Tabela 1 - Algumas terminologias utilizadas para os copolímeros [36]

Tipo	Prefixo	Exemplo
Não especificado	<i>-co-</i>	poli(A- <i>co</i> -B)
Aleatório	<i>-ran-</i>	poli(A- <i>ran</i> -B)
Alternado	<i>-alt-</i>	poli(A- <i>alt</i> -B)
Bloco	<i>-b-</i> ou <i>-bloco-</i>	poli(A)- <i>b</i> -poli(B)
Enxertado	<i>-g-</i> ou <i>-graft-</i>	poli(A)- <i>g</i> -poli(B)

Os copolímeros em bloco, objeto de estudo neste trabalho, frequentemente apresentam propriedades muito distintas dos copolímeros aleatórios e alternados, em virtude de cada tipo de bloco possuir propriedades correspondentes aos homopolímeros. Um bloco A possui uma característica e, separadamente, o bloco B possui outra distinta, o que possibilita a junção de duas propriedades diferentes em um único polímero [37]. Em virtude destas características os copolímeros em bloco possuem atualmente um amplo mercado com diversas aplicações industriais. No estado sólido e borrachoso apresentam

sua principal aplicação, elastômeros termoplásticos (TPEs) que podem ser empregados em substituição a elastômeros vulcanizados, adesivos sensíveis à pressão, compatibilizantes de blendas poliméricas e modificadores para termorrígidos [1,3].

Para que um copolímero em bloco seja considerado um TPE, é necessário que em sua molécula haja pelo menos um bloco de polímero com temperatura de transição vítrea (T_g) abaixo da temperatura ambiente (polímero “mole”) e um bloco de polímero com T_g acima da temperatura ambiente (polímero “duro”) [38]. A fase rígida destes TPEs garante sua resistência e reticulação física. Sem ela a fase elastomérica poderia fluir livremente sob tensão, limitando muito as possíveis aplicações do polímero. Por outro lado, a fase elastomérica providencia flexibilidade e elasticidade ao sistema [3]. Além disso, é necessário que estes blocos tenham baixa afinidade entre si, de modo que formem fases separadas. Como em cada molécula um bloco está conectado ao outro por uma ligação covalente, o tamanho das fases formadas está limitado pelo comprimento de cada bloco, de modo que estes se arranjam em domínios de dimensões nanométricas. A reticulação física é comparável à reticulação presente nos elastômeros vulcanizados convencionais, portanto, em temperatura ambiente estes copolímeros em bloco comportam-se em muitas formas como borrachas vulcanizadas. Quando a fase rígida é fundida ou dissolvida em um solvente, o material pode fluir e ser processado por métodos convencionais. Após o resfriamento ou evaporação do solvente, a fase rígida solidifica e o material retorna a sua resistência e elasticidade [3]. Assim, a principal vantagem dos TPEs sobre elastômeros convencionais é a capacidade de processamento em métodos convencionais utilizados para termoplásticos, o que também garante que sejam recicláveis [37]. A Figura 2 reproduz um dos primeiros modelos apresentados para explicar o comportamento dos TPEs, ele foi postulado na década de 70 por Aggarwal [39] para um copolímero tribloco poliestireno-*b*-polibutadieno-*b*-poliestireno (SBS) e, atualmente, ainda é aceito como modelo esquemático para a estrutura de um TPE.

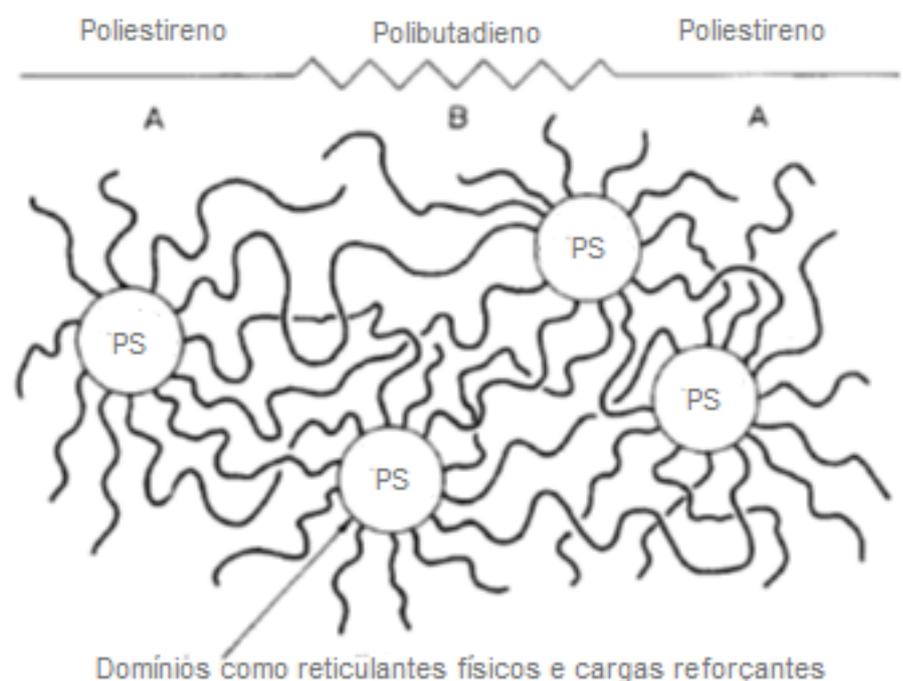


Figura 2 - Modelo esquemático da estrutura de um TPE (SBS) [Adaptado de 39]

Os copolímeros em bloco estirênicos (SBCs) são os principais TPEs em níveis de produção e aplicações industriais. São os TPEs mais baratos do mercado, obtidos com blocos rígidos de estireno, interconectados com blocos borrachosos, por exemplo, polibutadieno, poliisopreno, poli(etileno-butileno) ou poli(etileno-propileno) [7]. As três primeiras, e principais, estruturas são apresentadas na Figura 3. Os dados do consumo mundial de TPEs são apresentados na Tabela 2, confirmam a importância comercial dos SBCs no cenário mundial.

Tabela 2 - Demanda mundial de TPEs e projeções (em 1000 toneladas) [3]

Item	2004	2009	2014
Demanda de TPEs	2300,0	3100,0	4200,0
Por tipo			
Copolímeros em bloco estirênicos (SBCs)	1081,0	1409,0	1847,0
Poliolefinas termoplásticas (TPOs)	506,2	687,0	936,0
Poliuretanos termoplásticos (TPUs)	320,1	442,0	609,0
Vulcanizados termoplásticos (TPVs)	161,7	233,0	332,0
Copoliésteres elastoméricos (COPEs)	120,9	175,0	256,0
Outros TPEs	110,1	154,0	220,0

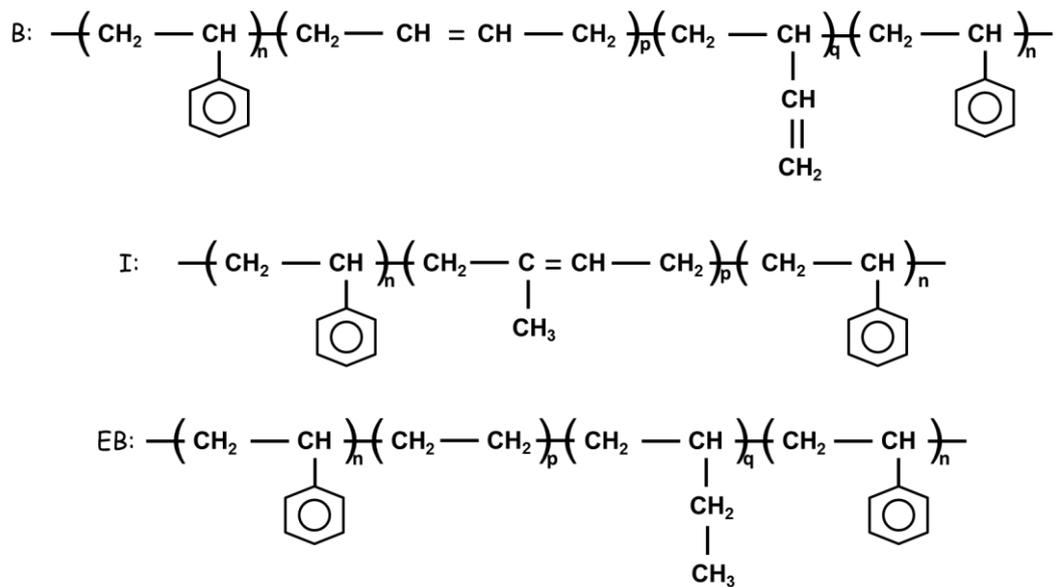


Figura 3 - Copolímeros em bloco estirênicos com fase borrachosa de B = polibutadieno, I = poliisopreno e EB = poli(etileno-butileno)

2.1.2. Arquitetura molecular

A arquitetura molecular do copolímero em bloco é responsável pelas suas propriedades e também influencia diretamente sua morfologia. Os tipos mais comuns de arquiteturas são os diblocos (AB) e triblocos (ABA ou ABC), mas há ainda arquiteturas mais variadas, como multiblocos e os copolímeros em bloco do tipo estrela. As arquiteturas moleculares podem ser controladas pela síntese dos copolímeros e, com o avanço dos processos de síntese, novas e mais complexas arquiteturas vêm sendo desenvolvidas [1,4,38,40]. A Figura 4 demonstra algumas das principais arquiteturas para copolímeros em bloco.

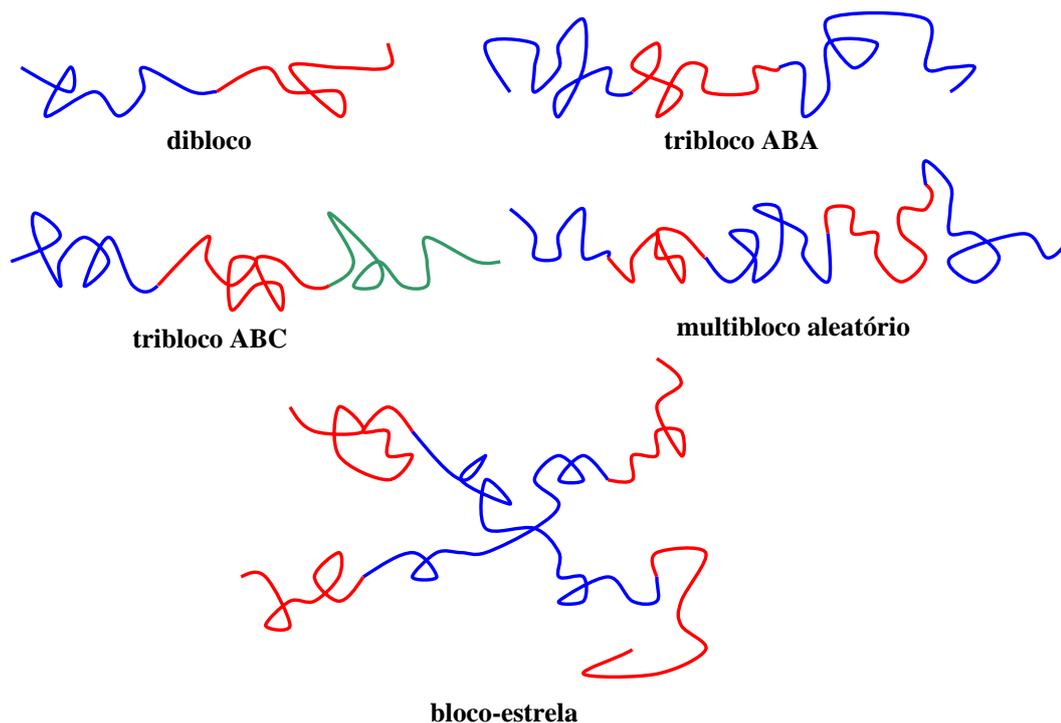


Figura 4 - Exemplos de arquiteturas de copolímeros em bloco [38]

2.1.3. Síntese

Os copolímeros em bloco, em geral, são produzidos por técnicas de polimerização “viva”. Neste tipo de polimerização não ocorre a etapa de terminação da reação. Utiliza-se uma espécie reativa que inicia a polimerização do monômero A, propagando-se até que o monômero seja consumido. O centro reativo permanece intacto, devido à ausência de reações de terminação, por isso advém o nome de viva. Então um segundo monômero B pode ser adicionado, prosseguindo a reação e formando o copolímero em bloco. São três as principais técnicas de polimerização viva utilizadas em copolímeros em bloco:

- Polimerização aniônica: técnica bem estabelecida que possibilita preparar copolímeros em bloco bem definidos, porém é uma técnica exigente, requer reagentes iniciais de alta pureza e o uso de alto vácuo, necessários para prevenir eventuais acidentes que ocasionem o término da reação pela presença de impurezas. Possibilita alcançar índices de polidispersão (PDI) (M_w/M_n) < 1,05. Industrialmente a polimerização aniônica viva é utilizada na obtenção dos copolímeros em bloco estirênicos.

- Polimerização catiônica (polimerização carbocatiônica): técnica utilizada para polimerizar monômeros que não podem ser polimerizados anionicamente [3].
- Polimerização radicalar controlada/viva (CLRP): técnica que obteve um grande crescimento na década de 90, como principais vantagens se destacam o extremo “controle” da massa molar e PDI do copolímero em bloco obtido e não necessita de exigente pureza dos reagentes iniciais como as outras técnicas apresentadas [40]. No entanto, não se encaixa propriamente como uma polimerização viva, seu princípio é estabelecer uma pequena quantidade de radicais livres com sua grande maioria inativos. Seu processo de polimerização é como uma polimerização por radical livre convencional, com etapas de propagação e terminação, no entanto a presença de pequenas frações de radicais livres previne a etapa de terminação prematura [3].

Embora a CLRP represente um promissor futuro para a síntese de copolímeros em bloco, a polimerização aniônica viva ainda representa a principal técnica de obtenção dos copolímeros em bloco estirênicos. A Equação (1) exemplifica a polimerização de um copolímero em bloco por polimerização viva:



Onde I^* é o iniciador, A e B são os monômeros e as bases n e m são os respectivos graus de polimerização. A adição de um segundo monômero, monômero B, resulta na formação de um copolímero em bloco contendo uma longa sequência de bloco A seguida por outra longa sequência de bloco B. Existe a possibilidade de continuar a sequência de propagação adicionando um terceiro monômero ou interromper o processo adicionando um reagente que termine a propagação do centro reativo. O comprimento de cada segmento em um copolímero em bloco é determinado pela relação de monômero para iniciador, esta técnica permite a obtenção de comprimentos muito próximos, quase monodispersos, esta característica influencia as propriedades finais do copolímero em bloco, pois garante uma uniformidade dos comprimentos de cada bloco, resultando em morfologias bem definidas [4,37,38].

Iniciadores bifuncionais são utilizados na obtenção de copolímeros tribloco ABA ou ABC e copolímeros BABAB ou CABAC são obtidos adicionando os monômeros B ou C, respectivamente, após a polimerização dos copolímeros ABA [37]. Para obtenção

do copolímero tribloco poliestireno-*b*-poli(etileno-*co*-butileno)-*b*-poliestireno (SEBS), utilizado neste trabalho, no primeiro momento é polimerizado convencionalmente o copolímero tribloco SBS, na sequência o bloco borrachoso insaturado de polibutadieno passa pelo processo de hidrogenação, produzindo o copolímero etileno-butileno (EB), processo similar é realizado na obtenção do poliestireno-*b*-poli(etileno-*co*-propileno)-*b*-poliestireno (SEPS) a partir do copolímero poliestireno-*b*-poliisopreno-*b*-poliestireno (SIS). Os copolímeros em bloco resultantes, SEBS e SEPS, devido às suas saturações são resistentes ao calor e à degradação oxidativa [3].

2.1.4. Morfologia

A principal característica de um copolímero em bloco é sua capacidade de formar estruturas ordenadas, característica proveniente do seu processo de síntese que possibilita a obtenção de blocos uniformes, resultando em morfologias bem definidas. A morfologia de um copolímero em bloco é definida pela constituição das fases e pelo balanço entálpico-entrópico que governa as fases. Esta definição foi apresentada primeiramente pela Teoria de Leibler [41] para um copolímero dibloco, onde foram definidos três principais parâmetros no controle da segregação das fases:

- Parâmetro de interação de Flory-Huggins (χ), que caracteriza a miscibilidade entre os blocos A e B;
- Grau de polimerização (N); e
- Fração volumétrica da fase minoritária (f)

Assim, a segregação de fases de um copolímero pode ser expressa através de um denominado parâmetro reduzido (χN), que contém a contribuição entálpica através do parâmetro de interação de Flory-Huggins e entrópica através do grau de polimerização. Sendo que χ possui uma relação inversamente proporcional com a temperatura, portanto em um copolímero em bloco em equilíbrio, as cadeias tendem a se organizar em uma configuração de mínima energia. Aumentando o parâmetro χ (ou seja, diminuindo a temperatura) favorece a redução de contato entre os segmentos A-B. Se N for suficientemente grande, este processo será acompanhado com perda de entropia

translacional e configuracional devido ao ordenamento estrutural, processo demonstrado na Figura 5. Este processo é chamado de separação de microfase, onde os componentes serão ordenados em escala nanométrica, pois a separação em nível macroscópico é prevenida pelas ligações covalentes que compõem o copolímero em bloco. No processo inverso, reduzindo χ (aumentando a temperatura) os fatores entrópicos serão dominantes conduzindo a uma fase desordenada [1,42].

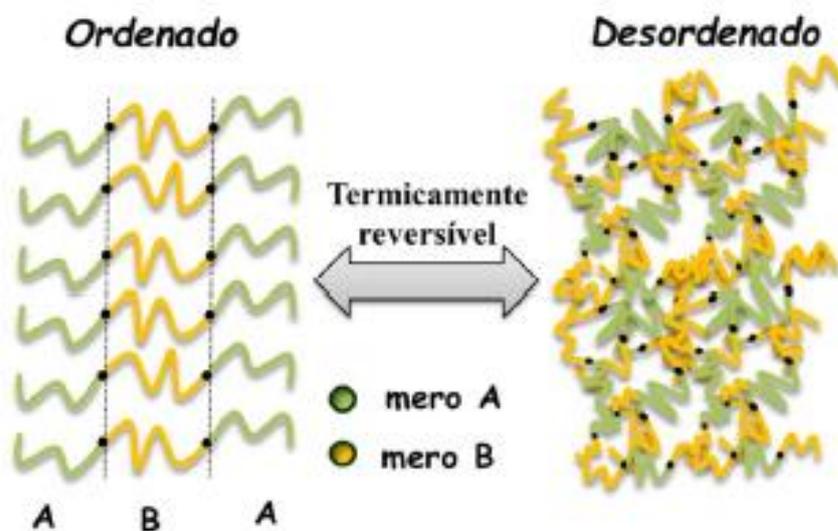


Figura 5 - Separação de fase em ordem e desordem em um copolímero em bloco [43]

Esta transição de separação de microfase, onde o copolímero atravessa uma fase composta de microdomínios ordenados e uma fase desordenada, é chamada de transição ordem-desordem (ODT) e a temperatura na qual ocorre esta transição é denominada temperatura ODT. Assim também há a temperatura de transição ordem-ordem (OOT), quando ocorre a transição de um tipo de estrutura de microdomínio ordenada para outra [44]. E para um copolímero em bloco monodisperso a concentração volumétrica de um dos blocos, f , é definida como parâmetro para determinar a morfologia que o copolímero apresentará antes da temperatura ODT. Os principais tipos são apresentados na Figura 6.

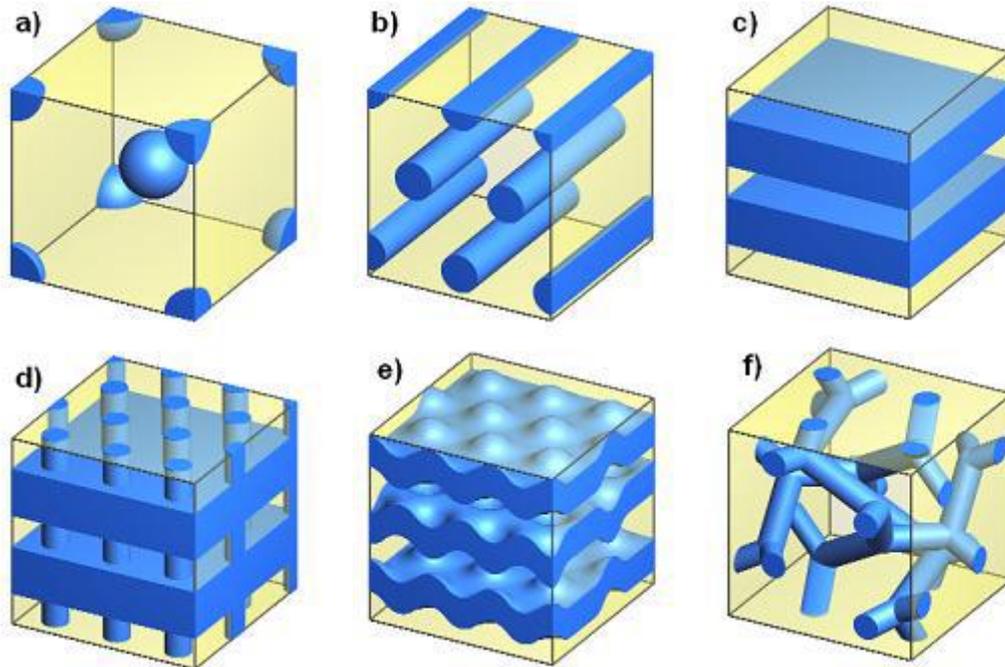


Figura 6 - Principais tipos de morfologia apresentadas por copolímeros dibloco ou tribloco ABA abaixo da temperatura ODT [38]

As morfologias típicas de um copolímero em bloco, em função de sua composição, são as esféricas (S - Figura 6a), com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), as cilíndricas (C ou Hex - Figura 6b), com estrutura de arranjo hexagonal, e as lamelares (L - Figura 6c). No entanto, outras morfologias também são possíveis, como a estrutura de camadas hexagonalmente perfuradas (HPL – Figura 6d), a estrutura de camadas hexagonalmente moduladas (HML – Figura 6e) e a estrutura bicontínua cúbica, de simetria giróide (G - Figura 6f). Próximo de uma composição simétrica os blocos segregados formam domínios compostos de camadas alternadas, estrutura L. À medida que a composição desloca levemente de uma condição de simetria, resulta na formação de uma diferente estrutura de camada, estrutura HPL, que é um estado metaestável que facilita a passagem da fase L para G. A complexa fase G possui uma estrutura bicontínua que está localizada na proximidade da faixa de composição da estrutura HPL, a componente minoritária forma duas redes interpenetrantes de triplas coordenadas. Ao se afastar novamente da fase de alta simetria a componente minoritária forma a estrutura Hex e, com novo incremento da fase minoritária, a estrutura se arranja como S [1,45]. Um exemplo para a variação da morfologia em função de f foi obtido no trabalho de Bates [42] para uma série de copolímeros de PS-PI em função da fração volumétrica do bloco de PS:

- $f_{PS} < 0,17$: esférica CCC
- $0,17 < f_{PS} < 0,28$: cilíndrica hexagonal
- $0,28 < f_{PS} < 0,34$: giróide
- $0,34 < f_{PS} < 0,62$: lamelar
- $0,62 < f_{PS} < 0,66$: giróide
- $0,66 < f_{PS} < 0,77$: cilíndrica hexagonal
- $f_{PS} > 0,77$: esférica CCC

Nota-se que aumentando a fração volumétrica da fase minoritária a partir da estrutura esférica até alcançar a estrutura simétrica lamelar, um novo acréscimo na, até então, fase minoritária causará o efeito conhecido como inversão de fases, onde as estruturas morfológicas se repetem, porém a fase contínua passa a ser a fase minoritária. Além disso, é possível estabelecer um diagrama de fases do copolímero em bloco em função da composição das fases e da temperatura ou χN , conforme demonstra a Figura 7. Para caracterizar estas microestruturas duas principais técnicas são empregadas, microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e espalhamento de raios x a baixo ângulo (SAXS). A análise por TEM só passou a ser utilizada nos trabalhos envolvendo copolímeros em bloco com o advento da técnica de tingimento utilizando vapor de tetróxido de ósmio (OsO_4), para tingir fases borrachosas insaturadas, ou tetróxido de rutênio (RuO_4) para tingir outros grupos, como anéis benzênicos, geralmente presentes na fase rígida, ocasionando um contraste entre as fases. A vantagem de utilizar TEM é que é uma análise direta, no entanto é limitada para uma pequena fração do material. A análise por SAXS possibilita verificar o copolímero em uma região maior. A identificação estrutural se dá em função do pico do vetor de espalhamento q , a relação entre os picos subsequentes e o pico de maior intensidade auxilia na caracterização das estruturas ordenadas [1,46]. Assim, as principais estruturas dos copolímeros em bloco possuem a seguinte relação de máximos de espalhamento:

- Lamelar: 1:2:3:4...
- Cilíndrica hexagonal: $1: \sqrt{3} : \sqrt{4} : \sqrt{7} : \sqrt{9} \dots$
- Esférica CCC: $1: \sqrt{2} : \sqrt{3} : \sqrt{4} \dots$

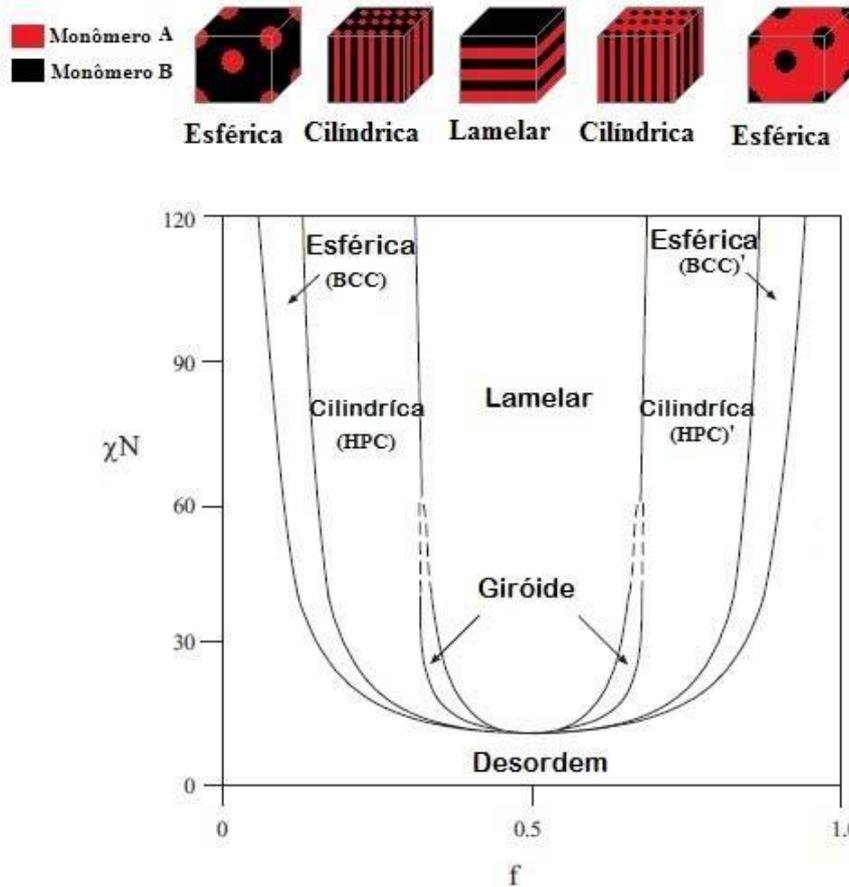


Figura 7 - Diagrama de fases para um copolímero dibloco simétrico conformacional [47]

2.1.5. Comportamento mecânico dos copolímeros em bloco

O comportamento mecânico de um material reflete a correlação entre sua resposta ou deformação a uma carga ou força aplicada. A força aplicada pode ser proveniente de natureza distinta, como tração, compressão, flexão ou cisalhamento. A resposta mecânica dos materiais poliméricos é altamente influenciada pela estrutura morfológica, massa molar, grau de cristalinidade, entre outros fatores.

Nos copolímeros em bloco a separação de microfases desempenha um importante papel na determinação de suas propriedades mecânicas [4]. No caso de dois meros distintos imiscíveis, onde um mero forma o segmento elastomérico, e o outro, de natureza rígida, atua como pontos de reticulação física do sistema, o comportamento mecânico será o de um elastômero termoplástico (TPE). Os TPEs possuem as mesmas características de um material elastomérico convencional, com exceção dos pontos de reticulação física, que são reversíveis pela ação da temperatura [1]. Os materiais

elastoméricos possuem um comportamento diferente de polímeros amorfos rígidos ou semicristalinos. Esses materiais apresentam um comportamento elástico não linear e não sofrem deformação plástica significativa [43].

A razão entre os segmentos rígidos e flexíveis determina as propriedades globais dos TPEs. A fase rígida determina a resistência mecânica e a temperatura superior de serviço, além de afetar a resistência a óleos e solventes. A natureza química do segmento flexível determina o comportamento elastomérico à baixa temperatura, estabilidade térmica e resistência a intempéries [2].

Além da separação de microfase, outras especificidades influenciam as propriedades mecânicas dos copolímeros em bloco. Diversos estudos na literatura reportam a influência de diferentes variáveis. Por se tratar do material mais utilizado como TPE, os copolímeros em bloco estirênicos, com morfologia de cilindros de poliestireno arranjados de forma hexagonal em uma matriz borrachosa, são os mais estudados em termos de propriedades mecânicas [48].

A influência da arquitetura molecular é demonstrada no trabalho de Puskas et al. [2], onde foram utilizadas diferentes composições de copolímeros em bloco poliestireno-*b*-poliisobutileno-*b*-poliestireno (SIBS), sendo sempre um com arquitetura molecular do tipo estrela e seu análogo linear. As amostras ensaiadas mecanicamente com arquitetura do tipo estrela, com fração de 30% e 40% de PS, demonstraram maiores valores de módulo elástico e resistência à tração quando comparadas com as amostras com estruturas lineares. Tal comportamento é relacionado ao ponto de junção de ligações covalentes no centro da estrutura tipo estrela, necessitando de maior energia de deformação para que esta ligação seja rompida.

Wang et al. [49] estudaram a relação do método de preparação e condições de processamento nas propriedades mecânicas do copolímero em bloco SEBS. Para tal, foi feita uma avaliação mecânica a partir da técnica de mapeamento nanomecânico através de microscopia de força atômica (AFM), em comparação com ensaios de resistência à tração, em amostras obtidas via extrusão, com diferentes velocidades de rotação da rosca, e via solução. Os resultados apontaram para uma relação inversamente proporcional entre o módulo de Young e a velocidade da rosca durante o processo de extrusão e, além disso, verificaram que altas rotações causam degradação do copolímero em bloco, devido às altas taxas de cisalhamento, prejudicando suas propriedades mecânicas.

Um estudo mais aprofundado voltado à influência da temperatura de processamento nas propriedades mecânicas de copolímeros em bloco foi feito por Zhao et al. [50], onde foi realizada a injeção de copolímeros em bloco SIS em temperaturas variando de 180 °C a 240 °C. Uma característica notável, a partir dos ensaios de resistência à tração, conforme demonstra a Figura 8, foi a relação inversamente proporcional entre temperatura de processamento e propriedades mecânicas.

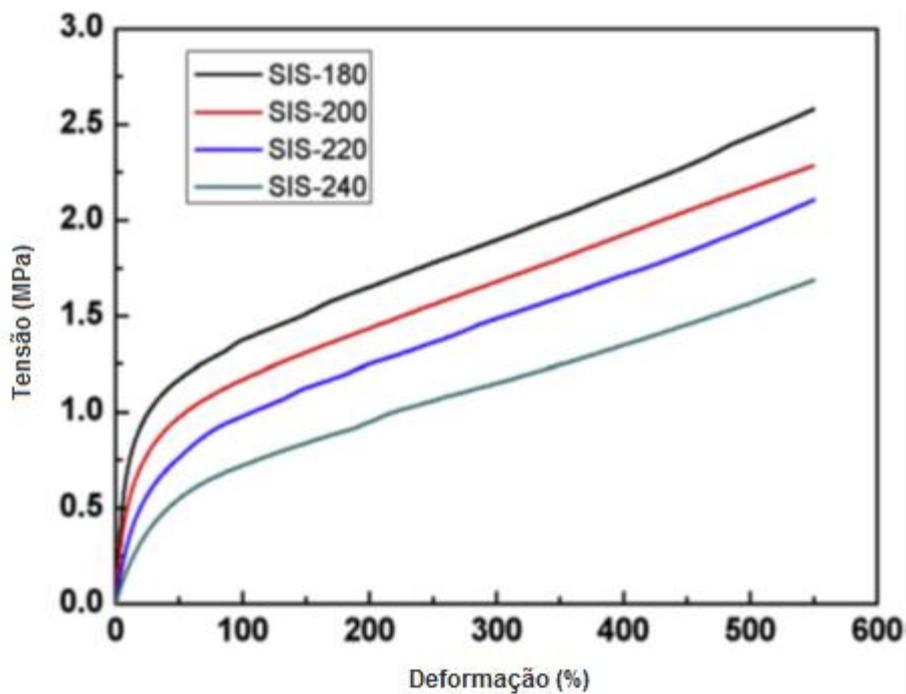


Figura 8 - Curvas do ensaio de resistência à tração no copolímero em bloco SIS em diferentes temperaturas [50]

Com auxílio das técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e espalhamento de raios x a baixos ângulos (SAXS), verificou-se que esse comportamento provavelmente estaria atrelado a uma alteração da estrutura morfológica cilíndrica. A morfologia inicial com cilindros de PS sofre uma transição de ordem-ordem, à medida que ocorre o incremento de temperatura, passando a uma estrutura de esferas em um arranjo CCC. Com o aumento da temperatura, esse arranjo morfológico sofre transições passando por CCC desordenada até uma estrutura vermiforme (a temperatura de transição ordem-desordem foi estabelecida como 275 °C), conforme demonstra a Figura 9. Portanto, outro importante fator observado foi a perda de orientação preferencial em função do aumento de temperatura, por atingir estruturas desordenadas, o que influi nas propriedades mecânicas do copolímero em bloco.

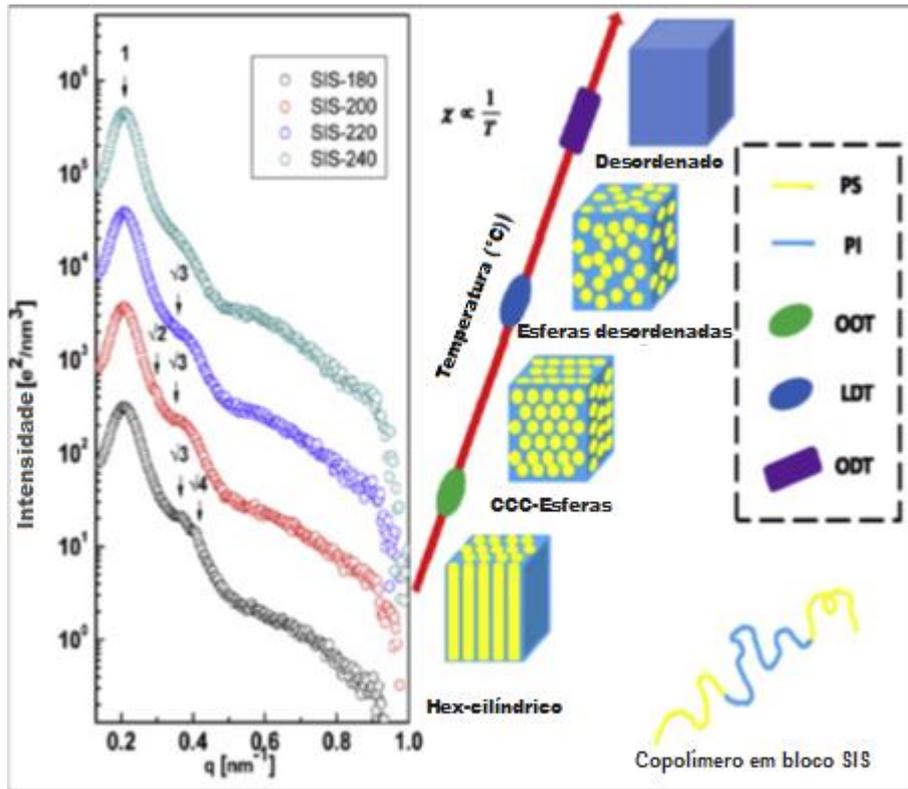


Figura 9 - Influência da variação de temperatura na alteração morfológica do copolímero em bloco SIS. À esquerda as curvas de SAXS indicam a alteração estrutural [50]

A compreensão da relação entre a orientação morfológica e as propriedades mecânicas anisotrópicas de TPEs se faz necessária por razões práticas de aplicações industriais [48].

Pakula e seus colaboradores [5] avaliaram as propriedades mecânicas de um SEBS anisotrópico e as compararam com uma amostra isotrópica. Foram realizados ensaios de resistência à tração em três direções distintas em relação à orientação preferencial, demonstrados na Figura 10: paralela, perpendicular e a 45°. Mecanicamente o copolímero isotrópico apresentou comportamento semelhante ao copolímero ensaiado a 45°. A amostra ensaiada na direção paralela, curva 1, apresentou melhores propriedades mecânicas, limite de escoamento, módulo elástico e alongamento, comparada às demais direções. Tal comportamento se deve à transmissão do esforço externo para a fase de maior rigidez, no caso os cilindros de PS, em decorrência da orientação do sistema. No entanto, a tensão necessária para deformação plástica foi atingida em menor deformação. Na direção perpendicular, curva 3, o sistema está sendo solicitado em série. Estruturalmente os cilindros de PS não apresentaram variação, pela análise de SAXS, o que indica que em baixas deformações o comportamento mecânico é predominante pela fase flexível. Em

maiores deformações todas as direções se comportam de forma similar, os cilindros sofrem reorientação após a ocorrência de fragmentações, e o ponto de fragmentação varia conforme a orientação inicial do copolímero em bloco.

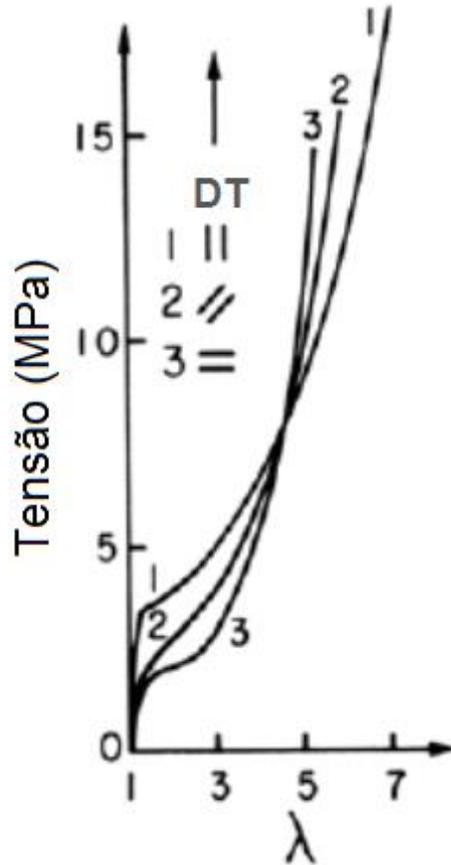


Figura 10 - Curvas do ensaio de resistência à tração no copolímero em bloco SBS com morfologia orientada. As amostras foram solicitadas mecanicamente nas direções paralela, 45 ° e perpendicular, em relação à orientação preferencial, curvas respectivas de 1 a 3 [5]

Ainda de acordo com Pakula [5], a fragmentação dos cilindros de PS durante ensaio mecânico de tração ocorre em decorrência da aplicação de grandes deformações. Assim, o ponto de fragmentação normalmente é determinado como o limite de escoamento do material. De forma geral, a fragmentação dos cilindros facilita o processo de reorientação durante o ensaio, em uma parcela dos cilindros ocorre o relaxamento enquanto outra parcela se orienta em função da direção do ensaio. A Figura 11 apresenta um modelo esquemático que exemplifica este processo.

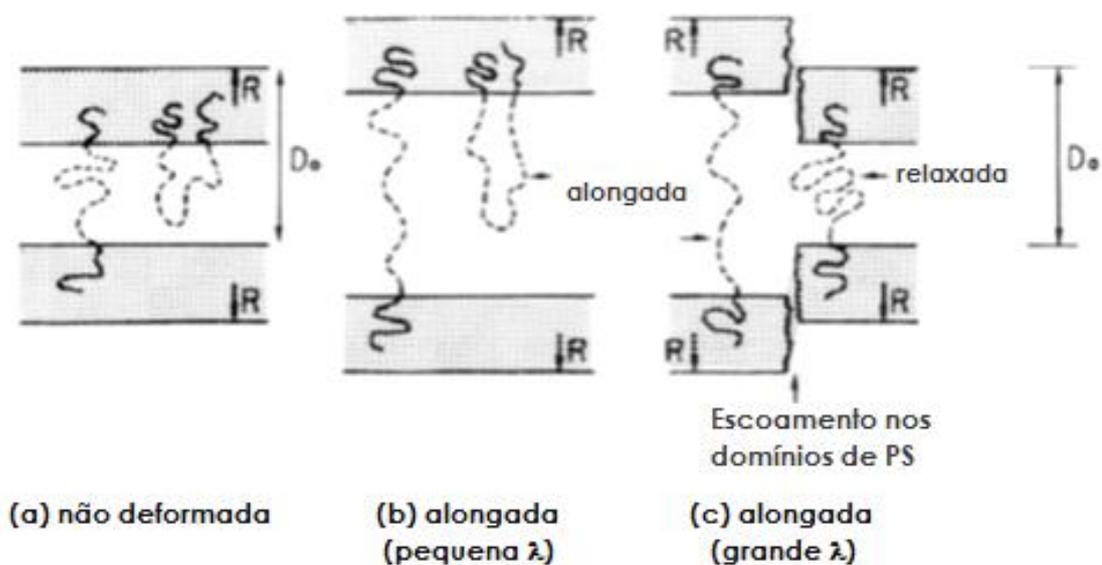


Figura 11 - Esquema do escoamento nos domínios de poliestireno orientados originalmente perpendiculares à direção de alongamento [5].

Hölzer e colaboradores [51] avaliaram, através da técnica de SAXS, o comportamento de deformação de copolímeros em bloco isotrópicos e orientados, com morfologia lamelar, durante o ensaio de resistência à tração, concluindo a dependência do mecanismo de deformação com o alinhamento morfológico. Amostras com orientação inicialmente paralela à direção de ensaio apresentam melhores propriedades mecânicas, e um processo de fragmentação contínua dos domínios rígidos. Já as amostras originalmente perpendiculares são dominadas pela inclinação das lamelas, resultando em uma morfologia final do tipo *chevron* (tipo espinha de peixe).

Adhikari et al. [4] obtiveram resultados semelhantes ao trabalho anterior, avaliando as propriedades mecânicas do copolímero em bloco SBS com morfologia lamelar orientada, sendo solicitado nas direções paralela e perpendicular.

Honeker et al. [48,52] apresentaram dois estudos relacionados à evolução morfológica do copolímero em bloco SIS com estrutura morfológica hexagonal cilíndrica. As amostras foram solicitadas nas direções paralela e perpendicular em relação à orientação morfológica inicial. O estudo concentrou-se na avaliação em três estágios de deformação: baixa deformação, regime de transição e de grande deformação. Na baixa deformação, direção paralela, não ocorreu alteração na seção transversal dos cilindros de PS, no entanto devido a uma distorção do arranjo hexagonal o espaçamento entre os cilindros diminuiu. Na direção perpendicular, à medida que ocorre o esforço, os cilindros

têm uma tendência de se separarem. Deste modo, o segmento borrachoso é o que liga os cilindros de PS que se contraem em uma tentativa de manter o volume constante. No regime de transição os cilindros sofrem distorção e à medida que a solitação mecânica aumenta os cilindros sofrem fragmentação. Em grandes deformações, independente da direção de orientação morfológica inicial, os cilindros rotacionam na direção de estiramento.

2.2. Nanocompósitos

Materiais compósitos são materiais multifásicos, constituídos por dois ou mais materiais (ou fases) distintos: matriz e reforço. As fases devem ser quimicamente dissimilares e separadas por uma distinta interface. No entanto, ao combiná-las a nível macroscópico, espera-se conseguir propriedades superiores às dos seus componentes, ou seja, que atuem com sinergia [53–55]. Há tempos utilizam-se materiais compósitos de matrizes poliméricas com cargas minerais, metálicas, entre outras, dispersas como fase reforço em uma escala micrométrica. A extensão do aumento de suas propriedades depende de muitos fatores incluindo razão de aspecto do reforço, seu grau de dispersão e orientação na matriz e a adesão na interface entre reforço - matriz [56].

Assim como materiais compósitos, os nanocompósitos são materiais multifásicos, porém sua fase reforço deve ter ao menos uma dimensão em escala nanométrica (< 100 nm) [57,58]. Embora o aspecto de melhora nas propriedades mecânicas seja um dos principais objetivos na obtenção de nanocompósitos, outras propriedades e potenciais aplicações são importantes incluindo propriedades de barreira, resistência à chama [59] e propriedades elétricas/eletrônicas [29,30], além de apresentarem considerável vantagem em relação aos compósitos convencionais, pois necessitam de menor fração volumétrica da fase reforçante para atingirem tais propriedades [54,60]. Este efeito sinérgico apresentado pelas nanopartículas, denominado "efeito nano", é devido à redução da escala física, proporcionando grande razão de aspecto, em virtude de elevada área superficial em relação ao volume das nanopartículas [57,58,61].

A maioria das nanopartículas que demonstram importância tecnológica pode ser classificada em função de sua forma da seguinte maneira (Figura 12):

- Lamelar (com uma dimensão nanométrica) – ex.: argila e grafeno;
- Fibrilar (com duas dimensões nanométricas) – ex.: nanotubos e nanofibras de carbono; e
- Esférica ou isodimensional (com três dimensões nanométricas) – ex.: sílica de fumo e negro de fumo [58,62,63].

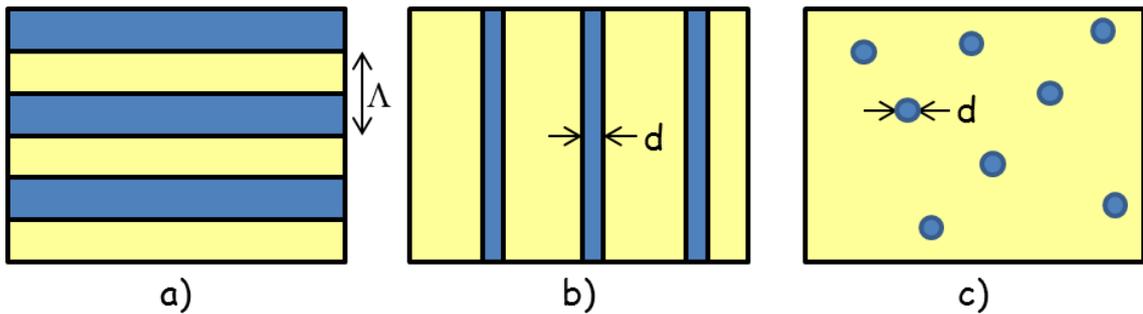


Figura 12 - Representação esquemática de materiais nanocompósitos com escala dimensional característica: a) lamelar, b) fibrilar e c) esférica, sendo Λ a bicamada e d o diâmetro em escalas nanométricas [58]

Para que uma nanopartícula possibilite melhor interação e, conseqüentemente, melhores propriedades mecânicas e físicas ao nanocompósito são necessárias uma série de fatores, como forma e tamanho de partícula, tamanho do agregado, razão de aspecto, características da superfície e grau de dispersão [60,64]. Quando a dispersão das nanopartículas não é satisfatória no interior da matriz polimérica, a fase dispersa forma aglomerados com dimensões micrométricas. Esses materiais não podem ser considerados nanocompósitos, pois apresentam características dimensionais típicas de um compósito convencional.

Nanocompósitos poliméricos podem ser obtidos por três principais técnicas: polimerização *in situ*, solução e mistura no estado fundido [60]. Também é possível uma combinação destas técnicas para obter melhores propriedades de dispersão [38]. A técnica de polimerização *in situ* não é utilizada para a obtenção de nanocompósitos de copolímeros em bloco, pois a presença de nanopartículas atuaria como impureza na síntese do material polimérico. Portanto, para os copolímeros em bloco as principais técnicas utilizadas são as de mistura em solução ou mistura no estado fundido [43].

2.2.1. Argilominerais

O termo argila reúne diversas definições, porém de maneira geral significa um material natural de textura terrosa e de baixa granulometria, que desenvolve uma plasticidade quando misturado em uma quantidade limitada de água, endurece depois de seco e torna-se mais duro depois de um tratamento térmico [65].

Argilas são rochas que têm como principais componentes minerais chamados argilominerais [66]. O total de componentes que não são argilominerais em uma argila é inferior a 10% [67]. Os argilominerais são silicatos de alumínio, ferro e magnésio hidratados, com estruturas cristalinas em camadas [65,68]. A maioria dos argilominerais, naturalmente, é constituída essencialmente por partículas cristalinas com algumas dimensões abaixo de 2 μm . Os argilominerais, devido a sua natureza lamelar, são chamados de silicatos em camadas ou, mais frequentemente, filossilicatos [68]. Em grego, *phyllos* significa folha, ou lamela [69].

Na década de 30, Linus Pauling [70] propôs um modelo teórico para a estrutura cristalina dos argilominerais. A estrutura cristalina é constituída por folhas contínuas de tetraedros de sílica (SiO_4), ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes [62,65], como demonstra a Figura 13.

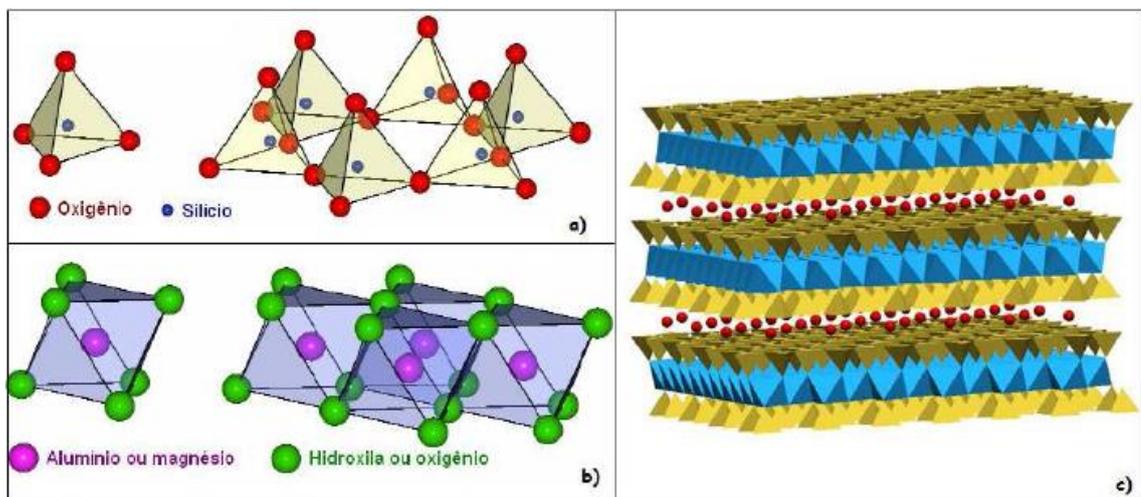


Figura 13 - Esquema da estrutura dos argilominerais. Representações esquemáticas das: a) folhas tetraédricas e b) octaédricas, unidades estruturais dos argilominerais; c) Representação esquemática da estrutura de argilomineral com estrutura 2:1 (esmectita) [38]

Os diferentes argilominerais são classificados de acordo com sua composição química, possibilidades de substituições em sua estrutura e estrutura cristalina, sendo as estruturas cristalinas divididas em dois grupos:

- Estruturas 1:1 - da caulinita, serpentinas e dos argilominerais ferrosos;
- Estruturas 2:1 - do talco-pirofilita, das micas, esmectitas, vermiculitas, cloritas e da paligorsquita-sepiolita [68,71].

As faces destas camadas se empilham por forças de van der Waals, o espaçamento formado entre elas é chamado de espaço interlamelar ou galeria. As faces são neutras na ausência de átomos de impurezas, no entanto quando átomos com cargas diferentes das do alumínio ou silício substituem estes átomos na estrutura, gera-se um desbalanceamento elétrico na superfície das camadas, o que ocasiona carga negativa. As galerias então são ocupadas por cátions inorgânicos que contrabalanceiam estas cargas negativas. Estes cátions, quando hidratados, podem ser trocados por sais orgânicos, que tornam organofílica a superfície das galerias [38]. A organofilização visa reduzir a energia superficial, mudando sua natureza hidrofílica para hidrofóbica, e permitir a intercalação de moléculas de monômeros ou polímeros pelo aumento do espaçamento basal.

O teor de cátions trocáveis, expresso em miliequivalentes de cátion por 100 g de argila (meq/100 g), é conhecido como capacidade de troca de cátions (CTC) [62].

Com o desenvolvimento dos nanocompósitos polímero-montmorilonita surgiu o termo *nanoclay*: uma argila constituída por lamelas com dimensões nanométricas que podem ser modificadas usando-se diferentes compostos químicos para obter complexos argila-composto orgânico compatíveis com monômeros e polímeros orgânicos [62].

Na interação polímero-argila três estruturas extremas podem ser obtidas, conforme exemplificado na Figura 14, dependentes da natureza dos materiais, como a matriz polimérica ou os cátions orgânicos presente no interior das argilas. Quando a afinidade entre polímero e argila é baixa, o polímero é incapaz de intercalar as camadas do argilomineral, as partículas de argila terão dimensões micrométricas, denominadas tactóides, portanto formará um microcompósito com as mesmas propriedades de compósitos convencionais. Os dois outros tipos são considerados nanocompósitos, pois a interação polímero e argila ocorrem em escala nanométrica. O tipo mais comum é a estrutura intercalada, onde as cadeias poliméricas estão intercaladas entre as camadas do

argilomineral, porém a delaminação ainda não é completa, gerando multicamadas nanométricas que se alternam entre camadas poliméricas e inorgânicas. O terceiro caso ocorre quando todas as camadas estão completamente dispersas na matriz polimérica, portanto são ditas delaminadas ou esfoliadas, embora, na prática, difícil de ser alcançado, é o principal objetivo, pois maximiza as interações entre polímero e argila, fazendo com que toda a superfície das camadas fique disponível para o polímero, ou seja, maximiza as alterações nas propriedades do polímero [43,60,62]. No caso de argilas intercaladas, a quantidade de exfoliação costuma ser fortemente afetada pelas condições de mistura. Geralmente, o grau de dispersão é governado pela viscosidade da matriz, taxa de cisalhamento médio e o tempo médio de residência no processo de mistura [56]. Mais frequentemente existe a coexistência de estruturas intercaladas e esfoliadas no interior da matriz polimérica [60].

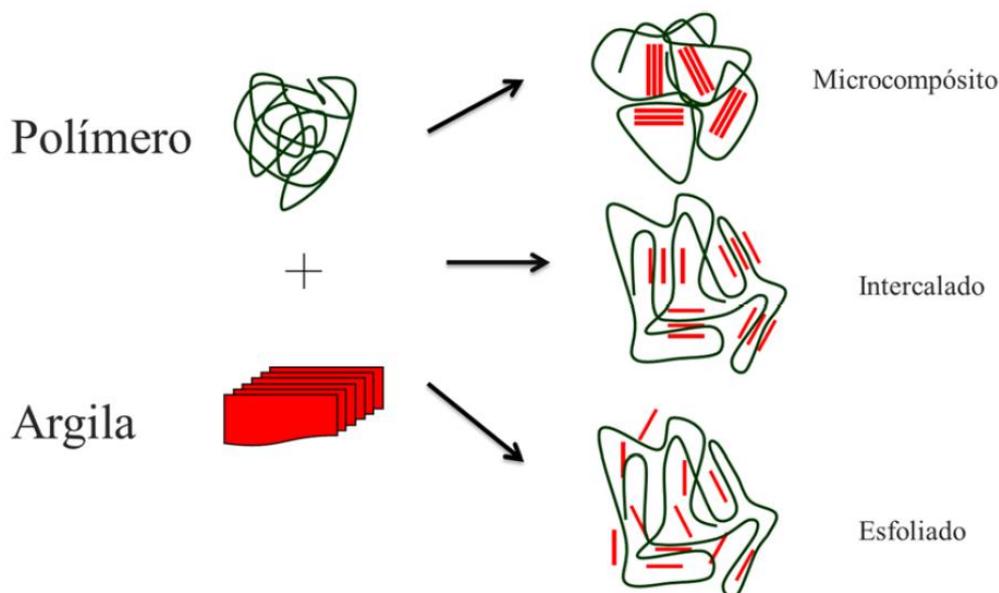


Figura 14 – Três caso de estruturas de nanocompósitos pela interação polímero-argila [43]

Conforme descreveu Cho e Paul [56], desde 1950 estudos sobre incorporação de argilas organofílica em polímeros são desenvolvidos. No entanto, só a partir de 1986, com o avanço obtido pelo grupo de pesquisa da Toyota, foram obtidos nanocompósitos polímero argila com estrutura intercalada/esfoliada, através do processo de intercalação por polimerização in situ [72]. Contudo, nos anos 90 uma série de estudos de Vaia e seu grupo [73,74] mostram ser possível à intercalação direta de argilas em matrizes poliméricas no estado fundido por técnicas convencionais de processamento de polímeros, como extrusão,

para diminuir o tempo de preparação do nanocompósito. Desde então, este tem sido o método preferido para obtenção de nanocompósitos.

A grande utilização das argilas em nanocompósitos se deve à abundância, ao baixo custo, ao fato de serem ambientalmente favoráveis e a capacidade de se expandir e mesmo intercalar ou serem delaminadas por cadeias poliméricas sob apropriadas condições [60,71].

2.2.1.1. Montmorilonita

Montmorilonita é o nome dado à argila identificada por Knight em 1896, sendo encontrada próxima a região de Montmorillon, na França [75]. A montmorilonita é o argilomineral mais abundante entre as esmectitas, nome ao qual também é referenciado [76].

A montmorilonita (MMT) pertence ao grupo dos filossilicatos 2:1, com placas lamelares empilhadas que são atraídas entre si por forças polares e forças de van der Waals. O espaçamento entre as lamelas forma a galeria, a Figura 13c mostra, lateralmente, camadas sucessivas 2:1 de montmorilonita; a distância interplanar basal é da ordem de 15,4 Å, e a espessura da camada 2:1 é da ordem de 8,97 Å, sendo sua fórmula química geral é $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ [68].

As lamelas apresentam perfil irregular, com diâmetro médio de 100 nm, espessura de até 1 nm e dimensões laterais superiores a 30 nm. Portanto, sua razão de aspecto pode alcançar valores elevados, próximos a 1000, no entanto, comercialmente a MMT é fornecida na forma de pó com tamanho de particulado aproximado em 8 µm e razão de aspecto entre 10 e 300.

A MMT apresenta grande capacidade de troca catiônica, entre 80 a 150 meq/100 g e elevada área superficial específica, 750 a 800 m²/g. Estes fatores, aliados à grande capacidade de inchamento em água, facilitando a intercalação de compostos orgânicos, contribuem para a grande utilização da MMT em aplicações de nanocompósitos [75,76].

2.2.1.2. Haloisita

A argila mineral haloisita foi nomeada em 1826 por Beithier, sendo seu nome uma homenagem a Omalius d'Haloy que descobriu e identificou o mineral [77].

A haloisita é uma variedade polimórfica hidratada da caulinita, uma argila mineral dioctaédrica 1:1, sendo suas estruturas e composições químicas similares, exceto pela maior concentração de moléculas de água entre as camadas unitárias da haloisita. Como resultado a haloisita existe na forma dita hidratada que possui espaçamento basal (d_{001}) de 10 Å, sendo aproximadamente 3 Å maior que o da caulinita [62,68,77,78].

Em determinadas condições ambientais, ou aquecendo a haloisita hidratada a 50 °C, ela pode facilmente e irreversivelmente desidratar, onde sua estrutura fica idêntica à de uma caulinita [62,77]. Sua fórmula unitária ideal é $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, sendo $n = 0$ ou 2 para haloisita desidratada ou hidratada, respectivamente [77,78]. No entanto, pequenas variações ainda são possíveis na sua fórmula unitária, principalmente em virtude de impurezas associadas a argilominerais [77].

As partículas de haloisita podem adotar uma variedade de morfologias, como esferoidal e lamelar, no entanto a forma tubular é dominante nas haloisitas. O tubo pode ser longo e fino, curto e espesso, ou emergindo de outros tubos, porém a principal morfologia são tubos ocos alongados [62,77]. Os comprimentos dos tubos de haloisita cobrem uma ampla faixa, de 20 nm a $> 30 \mu\text{m}$, enquanto seus diâmetros variam entre < 50 nm e 200 nm, ao menos [77].

Na década de 60 foi adotada a nomenclatura de haloisita-10Å e haloisita-7Å, indicando o estado de hidratação [62]. Embora seja aceito atualmente, permanece a possibilidade de confusão da haloisita-7Å com a caulinita [77]. Sendo sugerido que quando a morfologia da partícula for lamelar seja uma caulinita e quando for cilíndrica ou tubular seja uma haloisita [79].

Embora seja possível introduzir ou intercalar moléculas eletricamente neutras, orgânicas e/ou inorgânicas, entre as camadas 1:1 e, em consequência, aumentar a distância basal, não é usual referir-se aos grupos das caulinitas como sendo um grupo que apresenta basal expansível, pois tem uma pequena CTC, abaixo de 10 meq/100 g de argila [62].

2.2.2. Sílica de fumo

O silício, na natureza, quase sempre é ligado ao oxigênio, formando o dióxido de silício (SiO_2), ou com elementos adicionais, como nos silicatos. O silício e o oxigênio juntos constituem mais de 60% em massa de toda a crosta terrestre. O termo sílica refere-se ao composto SiO_2 que puro pode ocorrer na forma amorfa ou cristalina [80,81]

As nanopartículas de sílica amorfa podem ser classificadas em dois grupos: sílica precipitada e sílica de fumo. Estas se diferenciam nos processos de obtenção e no dimensional das partículas. A sílica precipitada é obtida pela precipitação do ácido de silicato de sódio enquanto a sílica de fumo é produzida pela hidrólise do tetracloreto de silício em uma chama. Em decorrência do seu processo de obtenção a sílica de fumo também é conhecida como sílica pirogênica [82].

Essencialmente, o processo de hidrólise para obtenção da sílica de fumo ocorre a altas temperaturas, a partir de tetracloreto de silício (SiCl_4), que é convertido para uma fase gasosa e então reage espontânea e quantitativamente em uma chama de oxigênio e hidrogênio [63,80], conforme ilustra a Figura 15 e a Equação (2):

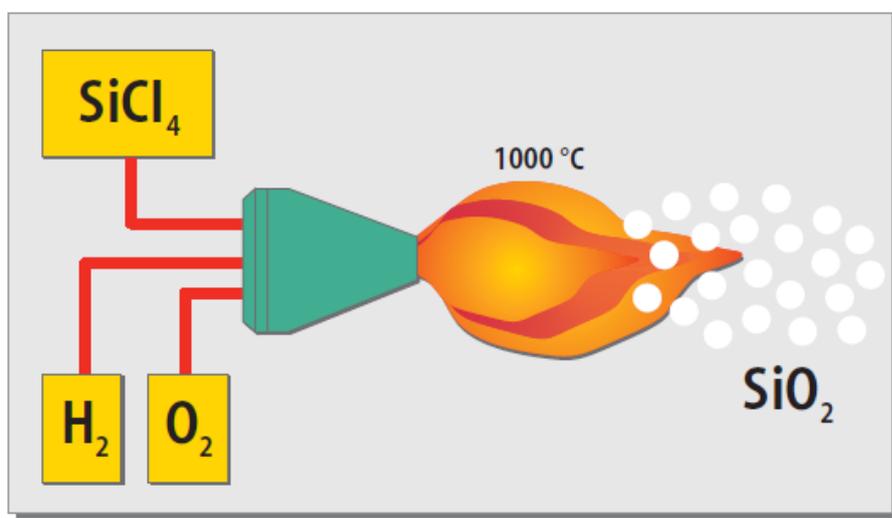
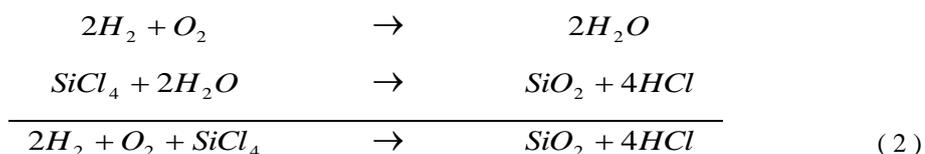


Figura 15 - Obtenção da sílica de fumo [80]



A sílica de fumo é constituída por partículas primárias esféricas, com variação de diâmetro de 7 a 40 nm. Possuem grande área superficial e elevada pureza, são inodoras, insípidas e quimicamente inertes, o que favorece sua aplicação nas indústrias farmacêutica, cosmética, alimentícia, de plásticos, adesivos, compósitos e, especificamente, em tintas e vernizes [80,81].

Durante o processo de hidrólise, variando a temperatura da chama e o tempo de permanência da sílica na combustão é possível alterar o tamanho das partículas e sua distribuição, além da superfície específica e as propriedades de superfície da sílica de fumo [80].

Embora a fórmula química da sílica de fumo seja SiO_2 , deve ser considerado que não há moléculas de SiO_2 isoladas. Na verdade os átomos de silício fazem ligações covalentes com quatros átomos adjacentes de oxigênio formando tetraedros de íons silicato (SiO_4^{4-}), que se arranjam em uma rede amorfa tridimensional, conforme Figura 16. As partículas primárias praticamente não ocorrem de forma isolada, pois têm a tendência a formar uma rede, sendo que quanto menor o diâmetro da partícula primária, maior sua propensão a formar agregados ou aglomerados. Portanto, a dispersão da sílica de fumo com partículas primárias diminutas é naturalmente mais difícil [80].

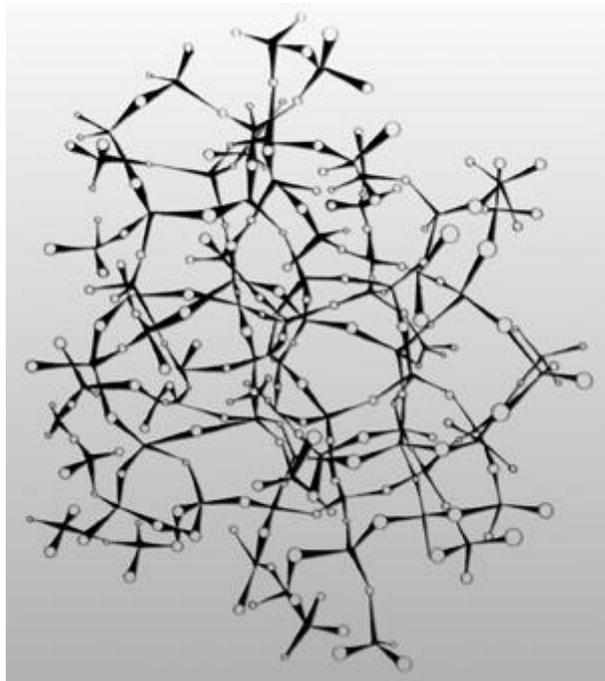


Figura 16 - Arranjo esquemático de uma estrutura de sílica amorfa. Os círculos simbolizam os átomos de oxigênio, nos centros dos tetraedros estão os átomos de silício [80]

As sílicas de fumo são hidrofílicas, no entanto podem passar por um tratamento químico superficial, geralmente à base de silanos, que as torne hidrofóbica. Porém, quando comparadas às sílicas hidrofílicas, as hidrofóbicas têm menor estabilidade à temperatura devido à presença de carbono [80].

A sílica de fumo apresenta-se como um atrativo reforço aos nanocompósitos poliméricos devido à abundância de matéria-prima, baixo custo, alta resistência térmica e possibilidade de ter a superfície funcionalizada [83].

2.2.3. Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono (CNTs – do inglês *carbon nanotubes*) são cilindros constituídos somente por carbonos. Estruturalmente podem ser considerados como uma folha de grafeno enrolada em forma tubular, sendo que a alta razão entre seu comprimento e diâmetro os aproxima de uma estrutura unidimensional. Seu grande interesse em aplicações é devido a elevadas propriedades mecânicas e elétricas, alta estabilidade química e térmica, alta elasticidade, elevada condutividade e baixa massa específica.

Em meados dos anos 70 foi registrada a primeira obtenção de uma imagem, por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, de um nanotubo de carbono [84]. Endo e seu grupo de pesquisa obtiveram fibras de carbono com diâmetro inferior a 100 nm, no entanto seu trabalho não causou grande impacto na comunidade científica, pois tinha a finalidade de estudo das fibras de carbono em microescala. Essa perspectiva foi alterada no início dos anos 90, com o trabalho de Iijima [85], onde pela primeira vez foi detalhada a obtenção do que foi chamado de uma nova estrutura finita de carbonos consistindo de tubos tipo agulha. Os CNTs foram obtidos pela técnica de descarga por arco elétrico e consistiam de várias camadas de folhas grafiticas com espaçamentos de 0,34 nm, diâmetro de 1 nm e alta razão de aspecto.

Existem dois tipos CNTs que podem ter alta perfeição estrutural: nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNTs - do inglês *multi-wall nanotubes*), os primeiros a serem descobertos, e os nanotubos de carbono de parede simples (SWNTs - do inglês *single-wall nanotubes*), esquematizados na Figura 17 [86–89].

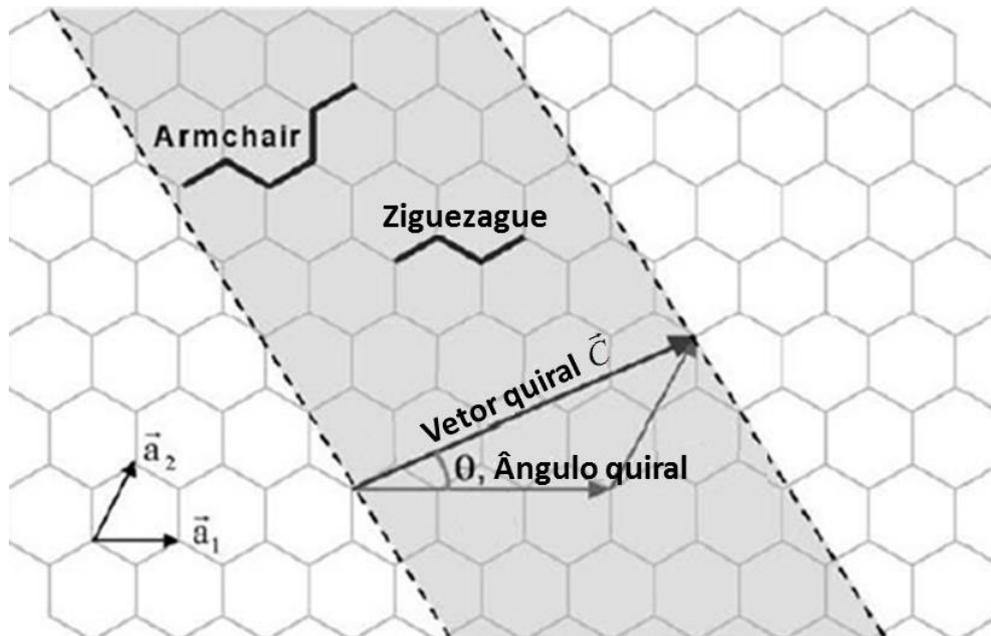
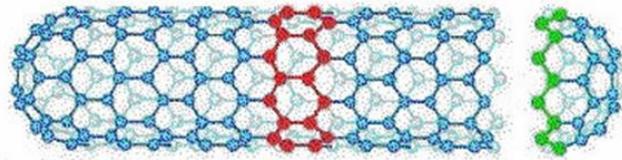
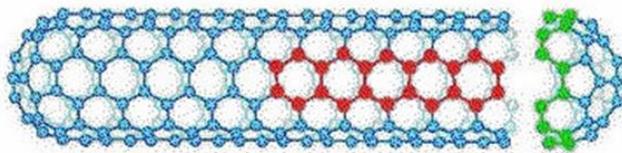
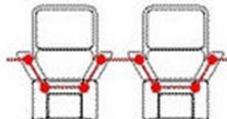


Figura 18 - Diagrama esquemático de como uma folha de grafeno é enrolada para formar um nanotubo de carbono [93]

a) Ziguezague



b) Armchair



c) Quiral

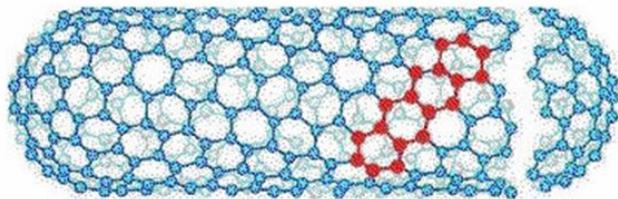


Figura 19 - Três tipos de estruturas de SWNTs obtidas com o par (n,m) , a) ziguezague, b) armchair e c) quiral [89].

Os CNTs podem ser de caráter metálico ou semicondutor, dependendo de sua estrutura cilíndrica, quiralidade e diâmetro [91]. Os CNTs do tipo *armchair* são sempre

metálicos. Os demais CNTs apresentam um caráter semicondutor intrínseco, onde sua banda de energia é inversamente proporcional a seu diâmetro [93], variando de aproximadamente 1,8 eV para cilindros de pequenos diâmetros até 0,18 eV para cilindros maiores [86].

Normalmente, o módulo de Young dos CNTs pode variar desde 0,01 TPa até 1,8 TPa, ou seja, até 5 vezes mais rígido que o aço, porém com um sexto de sua massa específica, aproximadamente $1,3 \text{ g/cm}^3$. Além disso, são muito flexíveis, podendo ser dobrados e torcidos sem se romper [86,92,94].

A variação de propriedades elétricas e mecânicas dos CNTs é compreensível. Primeiro, os CNTs contêm diferenças no comprimento, diâmetro, quiralidade e número de camadas. Segundo, são produzidos via diferentes métodos de síntese, ocasionando defeitos distintos em suas nanoestruturas [92].

Atualmente os CNTs são produzidos por diversas técnicas, sendo os métodos por descarga por arco elétrico, laser pulsado e deposição química a vapor (CVD do inglês *chemical vapor deposition*) os mais utilizados e amplamente discutidos na literatura [89,90,95]. As duas primeiras técnicas, descarga por arco elétrico e laser pulsado, possuem a vantagem de alta produção de CNTs (superior a 70%), no entanto eles dependem da evaporação de átomos de carbono a partir de sólidos em temperaturas superiores a 3000 °C e os CNTs obtidos são emaranhados, o que dificulta a purificação e aplicação das amostras [87]. Nestes pontos a técnica de CVD tem se destacado, pois os CNTs são obtidos em temperaturas menores, 500 °C a 1000 °C, reduzindo os custos da amostra final, além do catalisador poder ser depositado em um substrato, o que gera uma característica única da técnica de arranjos alinhados de CNTs [96]. No entanto, o método de CVD em larga escala produz contaminantes que podem influenciar as propriedades dos CNTs e frequentemente requer tratamento térmico e/ou químico para remoção, o que pode ocasionar defeitos em sua estrutura [91].

2.3. Processo de extrusão

Em escala industrial a extrusora convencional, ou extrusora de rosca única, é largamente empregada, pois gera produtos homogêneos, de baixo custo, e com a qualidade desejada na maioria das vezes [97]. No entanto, na obtenção de nanocompósitos via intercalação no estado fundido, existe a preferência por utilizar uma extrusora de rosca

dupla, por apresentar melhor eficiência de mistura, transferência de calor e controle de temperatura quando comparada a uma extrusora convencional [98].

2.3.1. Princípios de extrusão

O princípio do processo de extrusão é uma rosca, um parafuso arquemediano, que gira dentro de um barril aquecido, tendo a finalidade de transportar e plastificar o material polimérico que é alimentado por uma extremidade, através de um funil, passando pelas zonas aquecidas do barril, sendo conseqüentemente aquecido, fundido e forçado a passar pela outra extremidade, através da matriz, na qual o polímero adquire a forma do produto final. O material extrudado é resfriado progressivamente até tornar-se sólido [98]. Assim, um parâmetro básico para o processo de extrusão é a interação entre a rotação da rosca e a parede do barril. Para que o material seja transportado, a fricção no material polimérico deve ser menor na superfície da rosca e maior na parede do barril, ocasionando o fluxo induzido por arraste [10].

A rosca é um dos componentes mais importantes de uma extrusora, além das funções apresentadas, o cisalhamento gerado pelo seu movimento no interior do barril é responsável por cerca de 80% da energia mecânica e térmica necessária para transformar o material. Outra parcela de energia para transformação dos polímeros vem das mantas elétricas que envolvem o barril, gerando energia térmica. Devido aos polímeros possuírem baixa condutividade térmica e alta viscosidade no estado fundido, eles são transformados preferencialmente por trabalho mecânico, portanto a rosca deve ser projetada de acordo com as especificações do polímero, de forma que sua geometria promova máxima eficiência, vazão constante, plastificação e homogeneização adequada ao polímero [97].

Uma rosca única apresenta três zonas distintas. Primeiro uma zona de alimentação que é responsável pelo transporte do polímero, na sequência uma zona de compressão responsável pela fusão localizada na região intermediária do comprimento da rosca, e por último uma zona de dosagem ou controle da vazão que é responsável pela finalização da homogeneização e pelo fluxo uniforme [97,98]. A Figura 20 esquematiza uma extrusora de rosca única, onde são mostradas suas principais partes, entre elas rosca e suas respectivas zonas, barril e matriz.

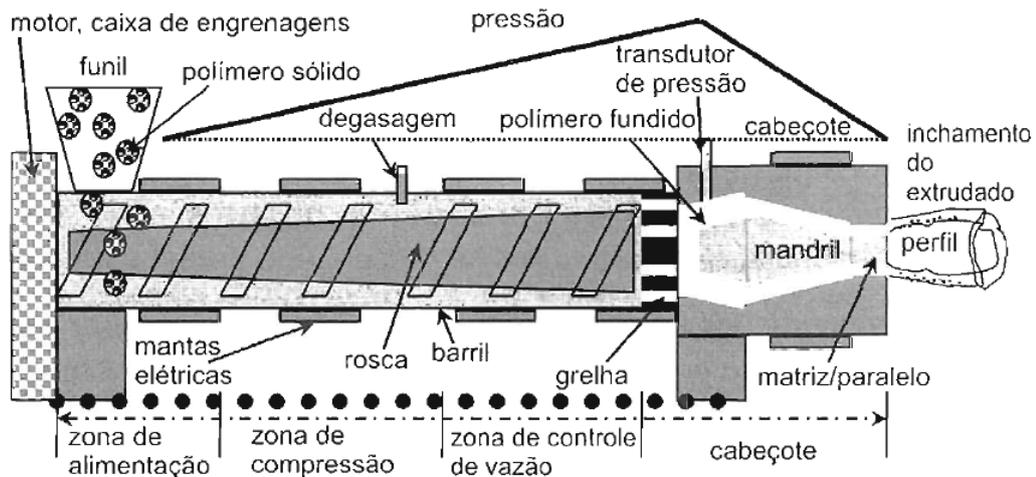


Figura 20 – Esquema de uma extrusora com suas diversas partes funcionais [97]

As principais variáveis operacionais são a velocidade de rotação da rosca (rpm - rotações por minuto) e o perfil de temperatura ao longo do barril e na matriz, que alteram o cisalhamento gerado por atrito e o calor, influenciando o fluxo e o grau de mistura do polímero. As principais variáveis de projeto são relacionadas ao perfil do parafuso, diâmetro, comprimento, passo e profundidade do canal. A razão entre o comprimento (L) e diâmetro (D) denominada relação L/D determina o tempo de residência do polímero na rosca e a superfície do barril disponível para a transferência de calor e para cisalhamento. Enquanto as demais variáveis contribuem para qualidade da plastificação e homogeneização do polímero fundido.

O transporte do polímero na extrusora é determinado pelo fluxo de arraste, gerado pelo movimento relativo entre rosca e barril; o fluxo de contrapressão, que é devido à queda de pressão durante o fluxo do material ao longo do canal da rosca; e o fluxo de escape, devido à folga (aproximadamente 0,15 mm) entre rosca e barril, a fim de evitar o atrito entre os componentes. A vazão da rosca pode ser determinada pelo somatório vetorial dos três fluxos, sendo que os fluxos de contrapressão e escape podem ser definidos com sinais negativos ou positivos, de acordo com o comportamento do polímero no interior do barril [97].

2.3.2. Extrusora com dupla rosca

Extrusoras com dupla rosca são utilizadas em materiais ditos especiais, como compósitos poliméricos, blendas, além da incorporação de aditivos e pigmentos. Sua ação de mistura é dita ser mais minuciosa do que em uma máquina com rosca única e o material requer um transporte constante e bombeamento positivo. Este padrão de transporte contínuo e uniforme caracteriza a extrusora com dupla rosca como uma bomba de transporte [11]. Suas principais características incluem:

- Elevada capacidade de transporte em baixa velocidade;
- Taxa de bombeamento positiva e controlada sobre uma ampla faixa de temperaturas e coeficientes de atrito;
- Baixo atrito;
- Reduzido tempo de permanência na extrusora;
- Auto limpante com alto grau de mistura; e
- Capacidade de bombeamento positivo que é independente do atrito do polímero contra a rosca e o barril, não é reduzida por fluxo de retorno [10].

As duas roscas são a chave para a compreensão do mecanismo de transporte do polímero em diferentes extrusoras com dupla rosca. As roscas podem girar nas mesmas direções (extrusora corrotacional) ou em direções opostas (extrusora contrarrotacional). Além disso, as roscas podem estar separadas, tangenciadas ou intercaladas em vários graus. Os filetes da rosca parcialmente intercalada interpenetram os canais da outra rosca, enquanto os filetes da rosca totalmente intercalada preenchem completamente os canais da rosca adjacente.

Nas extrusoras com dupla rosca não intercaladas (separadas ou tangenciadas) os polímeros são transportados, fundidos e misturados por fluxo de arraste. Nas não intercaladas contrarrotacionais é obtida boa distribuição da mistura, mas baixo cisalhamento em virtude da pequena transferência de material entre as roscas. Enquanto nas não intercaladas corrotacionais ocorre cisalhamento incontrolável entre o espaçamento das roscas e baixa distribuição da mistura, estas não são disponíveis comercialmente [99].

Portanto, embora diversas configurações das roscas sejam possíveis, na prática as mais utilizadas são as totalmente intercaladas contrarrotacional e corrotacional, conforme demonstra a Figura 21.

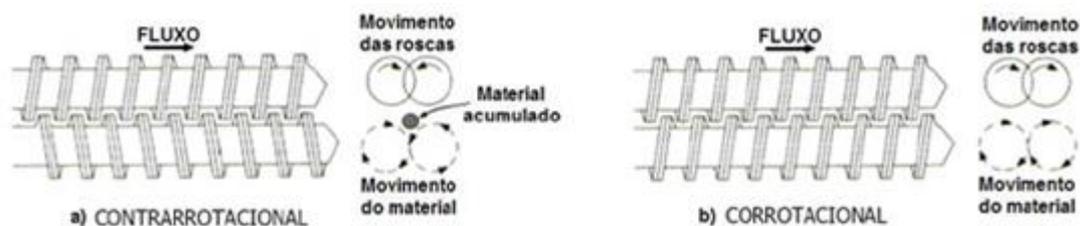


Figura 21 – Extrusoras com dupla rosca totalmente intercaladas demonstrando a direção rotacional, sendo a) corrotacional e b) contrarrotacional [98]

Na extrusora contrarrotacional o material é conduzido para a região de intercalação das roscas e seu fluxo se dá ao longo das roscas sendo sujeito a um relativamente baixo cisalhamento. O grau de mistura depende da intercalação e geometria das roscas, um aumento da distância entre as roscas aumenta o fluxo entre as roscas e possibilita melhor distribuição da mistura, no entanto diminui a taxa de cisalhamento ocasionando inferior qualidade dispersiva. Devido à baixa taxa de cisalhamento e temperatura a extrusora dupla rosca contrarrotacional é amplamente utilizada na preparação de compostos, incluindo situações onde os voláteis devem ser retirados durante o processamento, e polímeros sensíveis ao aquecimento, como o poli(cloreto de vinila) (PVC).

Roscas duplas corrotacionais são autolimpantes, o que reduz a probabilidade de estagnação do polímero nos canais das roscas. A extrusora corrotacional apresenta ação de mistura mais intensa, devido à alternância de fluxo entre os canais das roscas adjacentes, o padrão do fluxo providencia um longo caminho para o material, pois contorna todo o canal da rosca de um lado para alternar posteriormente da mesma maneira no canal da rosca adjacente a um passo adiante, e assim confere longo tempo de residência e possibilita maior contato com as paredes aquecidas do barril. Diferente do que ocorre com a extrusora dupla rosca contrarrotacional, a corrotacional apresenta cisalhamento uniforme. Esta combinação de longo caminho do fluxo, cisalhamento mais uniforme e transporte autolimpante tornam a corrotacional vantajosa ao processar materiais que necessitam de melhor homogeneização, como blendas e nanocompósitos.

O perfil de velocidade em uma extrusora dupla rosca é mais complexo e difícil de ser descrito, muitas vezes sendo necessário o emprego de análises de simulação. No entanto, o padrão de fluxo mais complexo é o determinante para as vantagens citadas em um processo de extrusão com dupla rosca.

2.3.3. Extrusão de filme tubular

A tecnologia de extrusão de filme tubular foi originada em 1933 na Alemanha com o processamento de um tubo de PS para utilização na indústria elétrica. Novas aplicações foram desenvolvidas nos EUA na década de 40 quando o polietileno (PE) tornou-se comercial. Atualmente, entre os processos de transformação é o que consome a maior quantidade de termoplásticos. Seu grande mercado em expansão inclui as indústrias de embalagens, agricultura, horticultura, construção civil, área médica e praticamente todos os mercados mundiais [10,11]

O processo de extrusão de filme tubular consiste na extrusão do polímero fundido através de uma matriz circular formando um tubo de paredes finas, no centro do qual é injetado ar para inflar este tubo formando uma bolha. O processo normalmente visa obter filmes orientados biaxialmente, para isto a bolha é estirada na direção da máquina por rolos puxadores e na direção transversal pelo fluxo de ar, ao mesmo tempo em que é resfriada. A razão dos estiramentos longitudinal e circunferencial determinam a natureza mono ou biorientada do filme, exceto em aplicações especiais onde grandes orientações são necessárias em uma direção, os filmes soprados tendem a ser feitos com propriedades balanceadas [11,97,100].

A escolha do sentido de direção do tubo durante o processo é função do tipo ou comportamento no estado fundido do polímero e da largura desejável do filme achatado. Termoplásticos com baixa viscosidade no estado fundido tradicionalmente são processados no sentido vertical para cima (ascendente). De fato, a direção mais frequente para o processo tubular é a vertical ascendente ou descendente, raramente sendo empregado o sentido horizontal, o polipropileno (PP) é um dos únicos casos. Por possuir baixa velocidade de nucleação e cristalização, e apresentar ao mesmo tempo amolecimento durante o estiramento do fundido, seu processamento é realizado na direção vertical descendente ou horizontal, para que ocorra resfriamento com água antes do estiramento,

acelerando a cristalização e gerando cristais de tamanhos reduzidos proporcionando transparência ao filme.

2.3.3.1. Princípio de extrusão de filme tubular

No processo de extrusão de filme tubular o polímero fundido extrudado através da matriz circular é inflado até o diâmetro necessário para formar a bolha. Para que o ar não aqueça no interior da bolha é essencial que ocorra sua troca constante, com entrada e saída do ar. Em seguida o filme é resfriado através de ar externo a partir do anel de ar junto à matriz. A Figura 22 esquematiza o processo de extrusão de filme tubular.

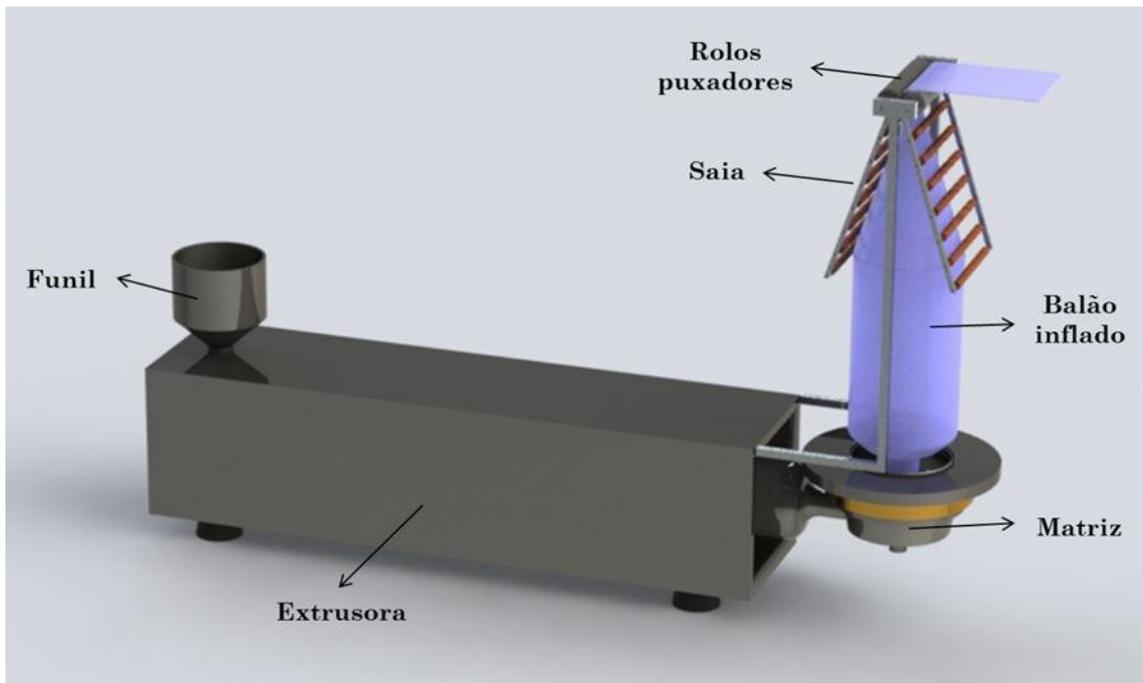


Figura 22 – Linha de extrusão de filme tubular

O filme ascendente é direcionado através da torre, onde são acoplados os periféricos da linha de extrusão tubular, e mantido estável com auxílio de um conjunto de rolos guias denominado de saia. Depois de alguns metros de suspensão livre o filme é achatado e direcionado aos rolos puxadores. A saia também é responsável por eliminar possíveis rugas e dobras na superfície do filme, para isso é regulada em determinada altura e ângulo de entrada. Os rolos puxadores são posicionados no topo da torre e controlam a velocidade do filme após seu resfriamento, tendo a finalidade de aprisionar o ar de

inflamento no interior da bolha, por isso também são conhecidos como rolos de pressão. São constituídos por um rolo de borracha e um adjacente de metal, sendo que o tamanho dos rolos puxadores limitará a máxima largura do filme achatado que o sistema é capaz de produzir. Rolos guias mantêm tensionado o filme achatado e o direcionam até o bobinador, ao fim da linha, que irá coletar o filme pronto em bobinas com medidas determinadas. A linha de extrusão tubular pode ser alterada de acordo com a necessidade de controle e especificações do processo, podendo adicionar como periféricos dispositivos com distintas funcionalidades, como tratamento da superfície e controle dimensional do filme [10,101].

A matriz utilizada na extrusão de filme tubular é um dos mais importantes componentes do processo. Sua finalidade, além de permitir dar forma circular ao polímero fundido vindo da extrusora, é manter uma velocidade de saída uniforme. Além disso, ela deve ser de fácil limpeza, inclusive na troca de polímeros, e fácil manutenção [10]. Os três principais tipos de matrizes utilizadas são as de alimentação lateral, alimentação inferior e do tipo mandril espiral [101] e são demonstradas na Figura 23.

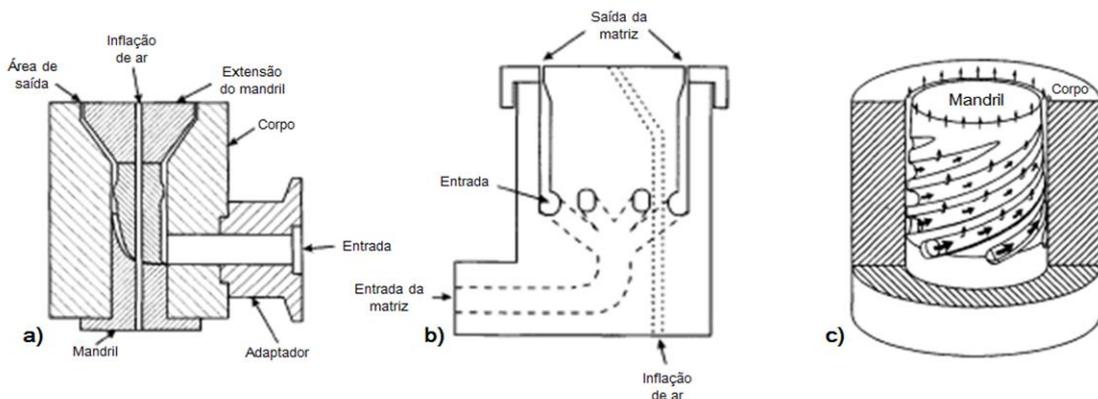


Figura 23 – Matrizes para extrusão de filme tubular com entrada a) lateral e b) inferior e c) matriz espiral [102]

A matriz com alimentação lateral foi amplamente utilizada, pois é a mais simples e econômica, no entanto sua principal desvantagem é a formação de linhas de junção, uma linha divisória no filme que acarreta em prejuízo estético e atua como ponto de fragilização diminuindo as propriedades mecânicas do filme. A linha de junção, ou linha de solda como também é conhecida, é formada devido à entrada do polímero fundido ser realizada por um único canal e o fluxo do polímero se dividir por um mandril central no interior da matriz que direciona o fluxo de extrusão, portanto o fluxo de extrusão percorre caminhos distintos até a saída na matriz, onde se encontra e é formada a linha de junção.

Pelo mesmo motivo a distribuição da espessura do tubo na saída da matriz é de difícil controle.

A matriz de alimentação inferior é uma versão melhorada da anterior, sua principal vantagem está na entrada do polímero ser axial percorrendo o mesmo caminho ao redor do mandril, facilitando o controle dimensional na saída da matriz, no entanto para acoplar o mandril no interior da matriz é utilizado um anel de suporte com elementos radiais, chamado de perna de aranha ou estrela, que divide o fluxo de extrusão ocasionando linha de junção no filme. Esta matriz também é conhecida como do tipo aranha.

A matriz espiral apresenta a melhor qualidade para o polímero fundido. A entrada do polímero é de forma axial na matriz, no entanto o fluxo de extrusão percorre um caminho helicoidal ao redor do mandril ocasionando um fluxo helicoidal. Na saída da matriz ocorre a transição de fluxo helicoidal para axial, que ocasiona um efeito de mistura que minimiza a linha de junção. A linha de junção não chega a ser eliminada, mas a diferença de fluxo altera sua formação. Nas matrizes de alimentação lateral e inferior a linha de junção está no plano do polímero, enquanto na matriz espiral a linha de junção atravessa a superfície externa anelar para a superfície interna por um caminho circular. Além disso, a matriz espiral permite a distribuição do fluxo de extrusão em diferentes pontos, permitindo uma velocidade de saída e controle dimensional uniforme. Atualmente esta matriz é considerada padrão na indústria de filme plástico [101,102]. A Figura 24 ilustra um esquema da linha de junção para a matriz com mandril tipo aranha e matriz espiral.

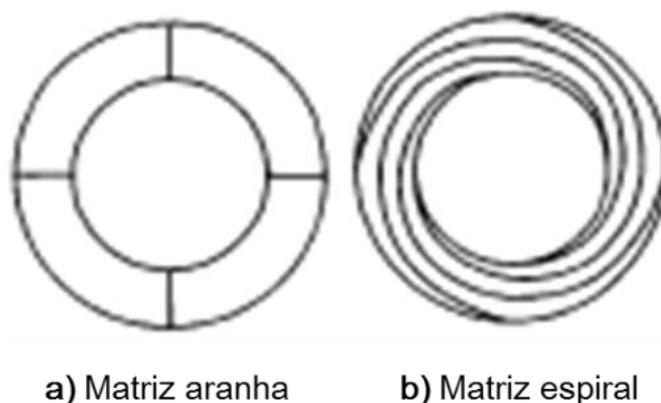


Figura 24 – Linha de junção para tubos poliméricos produzidos por matriz do tipo a) aranha e b) espiral [102]

2.3.3.2. Características do processo

A principal característica do processo de extrusão de filme tubular é conferir uma orientação biaxial ao filme polimérico. A orientação biaxial significa que as moléculas do polímero estão alinhadas na direção da máquina (DM, ao longo do eixo da bolha) e na direção transversal (DT, em torno da direção circunferencial da bolha). Resultando em propriedades mecânicas equivalentes em ambas as direções. A orientação biaxial é produzida quando o polímero fundido saindo da matriz é estirado em ambas as direções (DM e DT) simultaneamente. Portanto, a geometria da bolha e as condições de processo que a definem são essenciais para uma adequada biorientação [101].

Para descrever e controlar adequadamente as definições da geometria da bolha certas grandezas foram estabelecidas. Estas grandezas são a altura da linha de névoa (Z), a razão de estiramento (RE), a razão de inflamento (RI) e a razão de formação (RF).

A linha de névoa é onde ocorre à cristalização do polímero, acima desta altura considera-se que o polímero está solidificado, com a sua estrutura cristalina e orientações congeladas.

A razão de estiramento é a razão da velocidade do puxamento do filme (V) pela velocidade na saída matriz (V_0), conforme a Equação (3):

$$RE = V/V_0 \quad (3)$$

A razão de estiramento estabelece a orientação do polímero na direção da máquina. A velocidade do filme é a velocidade do filme acima da linha de névoa e é estabelecida pela velocidade dos rolos puxadores. A velocidade de saída da matriz é a velocidade do polímero fundido que sai da abertura da matriz e é relacionada, mas não igual, à velocidade da rosca. A V_0 pode ser estabelecida através do método da conservação de massa. A conservação dos estados de massa para a taxa do fluxo de massa (Kg/h) em todos os pontos ao longo do filme é igual. E pode ser descrita matematicamente pelas seguintes equações:

$$m_{taxa} = (\rho AV)_{rolos} = (\rho AV)_{matriz} \quad (4)$$

2. Revisão Bibliográfica

Onde m é a taxa do fluxo de massa, ρ a densidade, A é a área circular e V a velocidade. A Equação (4) pode ser rearranjada da seguinte maneira:

$$RE = V/V_0 = (\rho A)_{rolo}/(\rho A)_{matriz} \quad (5)$$

A área circular é calculada da seguinte forma:

$$A = \pi(R_e^2 - R_i^2) \quad (6)$$

Onde R_e e R_i são os raios externo e interno, respectivamente, conforme demonstra a Figura 25.

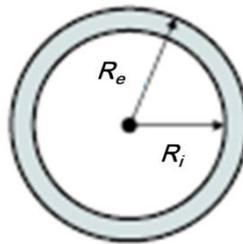


Figura 25 - Área circular da matriz

A razão de inflamento é a razão do diâmetro final (D_f) pelo diâmetro inicial (D_i) do filme polimérico, ou seja, o diâmetro da bolha pelo diâmetro da matriz, conforme a Equação (7):

$$RI = D_f / D_i \quad (7)$$

Esta grandeza determina a quantidade de estiramento, orientação, na direção transversal à direção da máquina. O diâmetro é estabelecido por sistema de controle e pode ser medido diretamente ou calculado pela medida da largura do filme achatado (LF). Como o diâmetro da matriz é constante, a Equação (7) é reescrita a seguir:

$$D_f = 2LF/\pi \quad (8)$$

$$RI = \frac{2LF}{\pi D_i} \quad (9)$$

Finalmente, a razão de formação é a relação entre as razões de estiramento e inflamento, conforme a Equação (10):

$$RF = RE/RI \quad (10)$$

A razão de formação é um indicativo do balanço da orientação entre as direções paralela e perpendicular à máquina. Assim, se um filme apresenta razão de formação próximo a 1, indica que as propriedades mecânicas do filme se aproximam de um material com isotropia transversal. Porém, não existe uma relação direta entre a razão de formação, orientação molecular e balanceamento das propriedades, no entanto a tendência geral é que as três sigam a mesma direção. As grandezas RE, RI e RF são demonstradas na Figura 26.

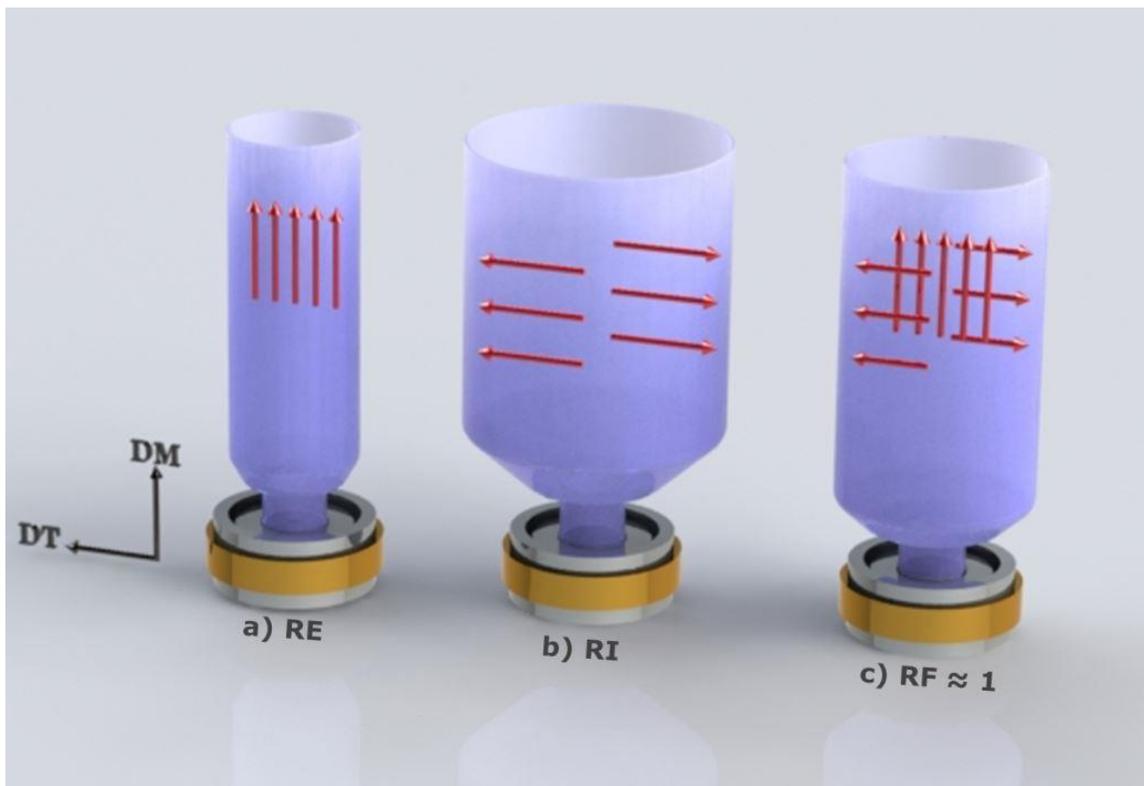


Figura 26 - Relação entre as grandezas e orientação molecular para maiores RE, RI e $RF \approx 1$

Assim, com a relação entre as grandezas pode-se estimar a orientação molecular do filme. Por exemplo, uma maior razão de estiramento resultará em maior orientação na direção paralela à máquina, Figura 26a, conseqüentemente apresentará maior resistência à tração e menor resistência ao rasgamento, pois uma fratura se propaga mais

facilmente através de moléculas orientadas. Quando a razão de inflamento é maior, aumenta a orientação na direção perpendicular à direção da máquina, Figura 26b. E, ao atingir a razão de formação próxima a 1, as propriedades mecânicas em ambas as direções são equivalentes, isto é, demonstra-se como uma estrutura de isotropia transversal, Figura 26c [101,103].

2.3.3.3. Características da bolha

A forma específica da bolha formada ao inflar o filme polimérico tubular depende da influência de vários parâmetros de processo. De forma geral, o filme polimérico tem um pequeno diâmetro e grande espessura ao sair da matriz e atinge grande diâmetro e pequena espessura ao ser inflada até a solidificação. A razão de inflamento é frequentemente entre 1,5 - 4,0 de acordo com o polímero processado e a espessura requerida. Acima da linha de névoa a estrutura é congelada e o diâmetro é constante. A Figura 27 demonstra a forma de uma bolha [10,101].

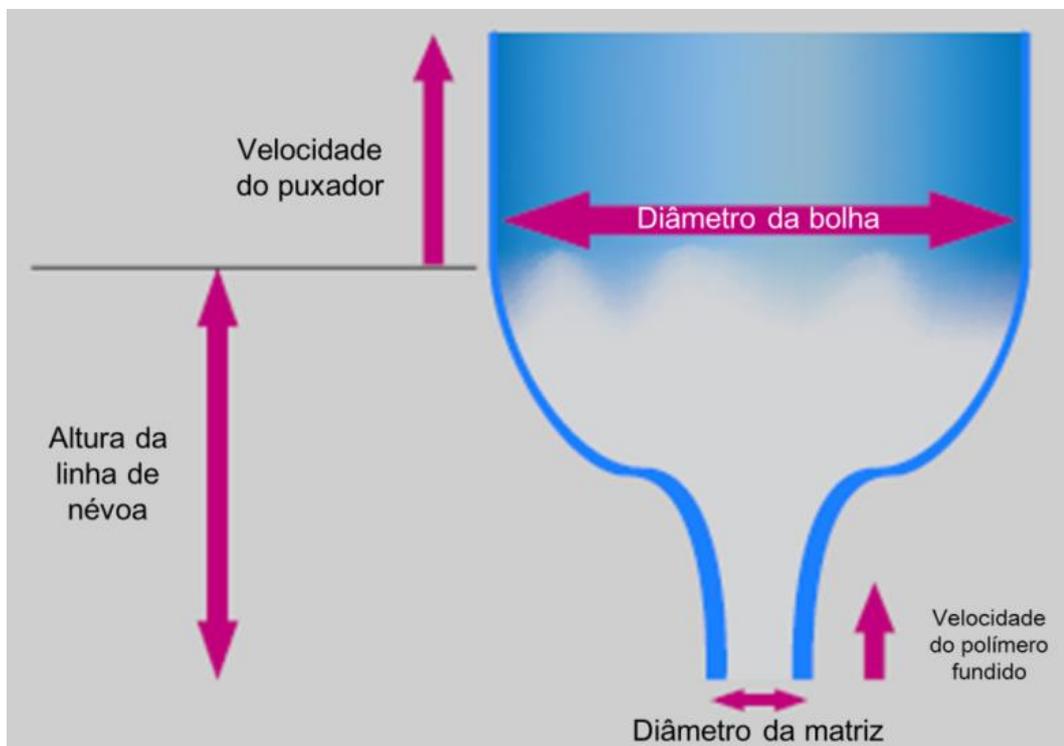


Figura 27 - Características da geometria da bolha [101]

A altura da linha de névoa é a distância da face da matriz até o ponto onde o polímero se solidifica. O nome é derivado de processos onde o filme aparenta óticamente uma geada, torna-se opaco devido à cristalização. Sendo convencionalmente definido como o ponto mais baixo onde o filme tubular atinge seu diâmetro máximo, não ocorre estiramento acima deste ponto. A região abaixo da linha de névoa é conhecida como haste ou pescoço, especialmente se for relativamente longo.

Duas formas distintas de bolhas são produzidas de acordo com as propriedades do polímero utilizado. A primeira é chamada de bolha *pocket*, com pequeno ou nenhum pescoço, iniciando sua expansão quase imediatamente acima da face da matriz. Tende a ser muito estável devido ao fornecimento de ar no início da solidificação. É muito utilizada para polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno linear de baixa densidade (PELBD) e PP. A outra forma é a bolha com haste alta, utilizada para polímeros com baixa resistência do fundido. Neste processo, o alongamento é retardado até que o polímero atinge uma temperatura mais baixa, permitindo uma massa fundida mais estável e proporcionando maior tensão durante o alongamento na DT. O polietileno de alta densidade (PEAD) é o mais utilizado nesta forma, a geometria de sua bolha inflada é conhecida como taça de vinho [10,101]. As duas formas de bolha são demonstradas na Figura 28.



Figura 28 - Geometria das bolhas do tipo *pocket* e de haste longa

A geometria da bolha é definida principalmente pelas propriedades reológicas do polímero utilizado. Durante o processo de extrusão de filme tubular são observados três tipos de fluxo. Na matriz de extrusão o fluxo é predominantemente de cisalhamento, na face da matriz o fluxo é composto por cisalhamento e elongacional, deste ponto até Z , predomina-se o fluxo elongacional. Na matriz, parâmetros reológicos determinam a facilidade de fluxo e o inchamento do extrudado, na região de transição é determinado o reemaranhamento do polímero após o cisalhamento e a estabilidade da bolha e na região de fluxo elongacional, a viscosidade elongacional determina a quantidade de orientação molecular que pode ser alcançada e a resistência ao puxamento pelos rolos [103]. A Figura 29 apresenta um esquema da extrusão de filme tubular com os fluxos das determinadas regiões.

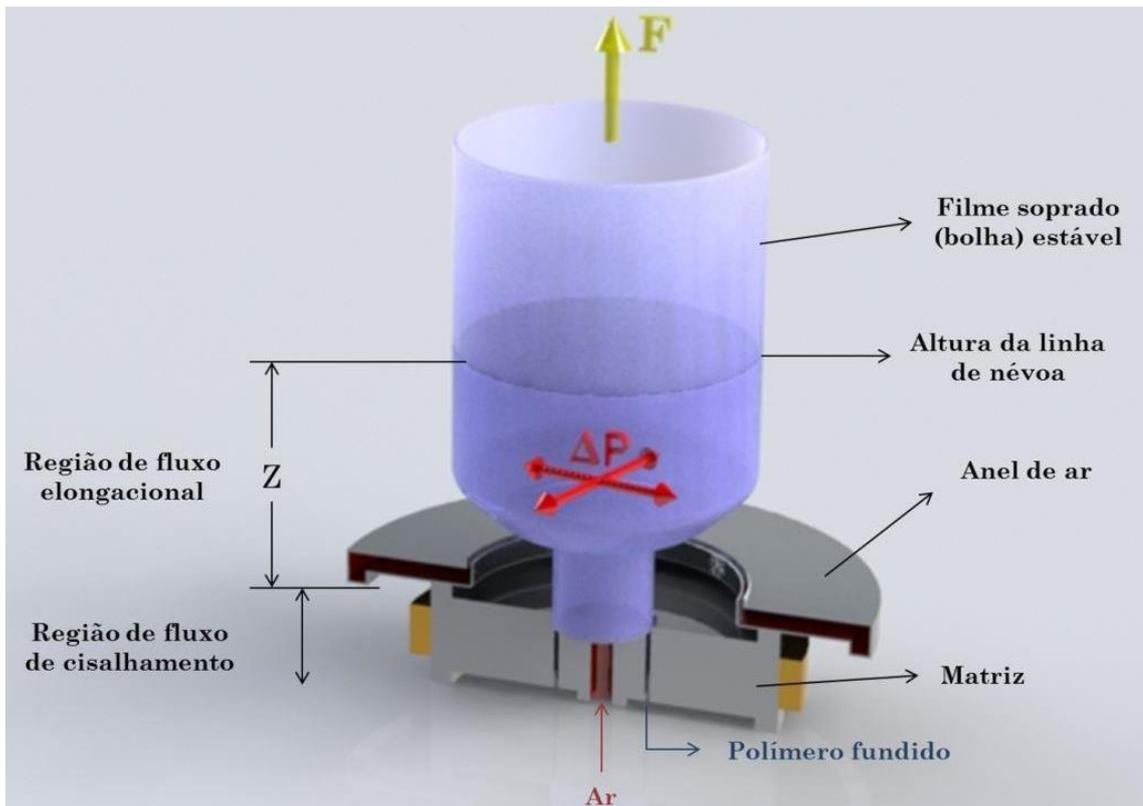


Figura 29 - Fluxos das respectivas regiões no processo de extrusão de filme tubular

2.4. Fluxo elongacional

Uma possibilidade de estudar as propriedades reológicas de polímeros com propriedades anisotrópicas é através de ensaios em fluxo elongacional. Sua definição mais

simples é uma deformação envolvendo o alongamento na direção de fluxo, conforme Figura 30, com tendência ao alinhamento das moléculas em um eixo de simetria, ou seja, em uma única direção [104].

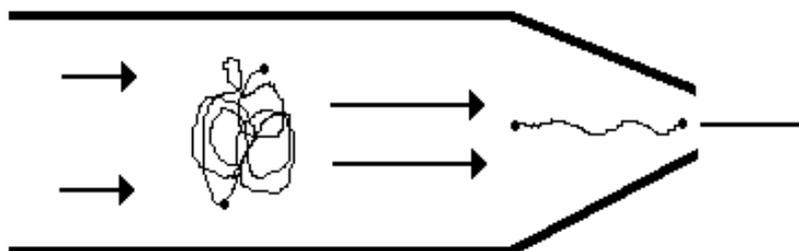


Figura 30 - Fluxo elongacional [105]

Uma das principais aplicações do fluxo elongacional é justamente em processamento de polímeros, pois desempenha um importante papel na maioria dos processos. Esta importância está ligada ao fato de que, em todos os processos, a componente elongacional representa ao menos 50% do fluxo predominante [105]. Entre as técnicas de processamento podem ser destacadas a fiação de fibras, termoformagem, injeção de termoplásticos, no molde e matriz, e a extrusão de filme tubular. Além disso, devido ao alinhamento das moléculas, o fluxo elongacional tem um forte efeito nas propriedades finais do produto [106].

Para deformações baixas ou lentas, quando o polímero é submetido ao fluxo elongacional, ele está sujeito a uma resistência oposta ao fluxo, denominada coeficiente de aumento de tensão (η_E^+) [104]. Sendo, em geral, uma função da taxa de deformação elongacional ($\dot{\epsilon}$) monitorada ao longo do tempo (t), conforme a Equação (11):

$$\eta_E^+(t) = \frac{\sigma(t)}{\dot{\epsilon}} \quad (11)$$

Onde $\sigma(t)$ é a tensão normal. Assim, η_E^+ pode ser definido como a razão da tensão pela deformação elongacional que resulta na resistência do fluido ao escoamento [107]. Essa grandeza torna-se a viscosidade elongacional (η_E) quando o fluxo atinge condições estacionárias, o que nem sempre é possível experimentalmente. É importante ressaltar que, para materiais que fluem, caso dos polímeros, a deformação elongacional é

medida através de um fator denominado deformação de Hencky (ε_H) [105], também conhecida como deformação logarítmica, definido de acordo com a Equação (12):

$$\varepsilon_H = \ln\left(\frac{L}{L_0}\right) \quad (12)$$

Onde L_0 e L são os comprimentos inicial e final da amostra, respectivamente.

O fluxo elongacional pode ser classificado em função da direção em que se produz o alongamento, assim existem diferentes tipos de fluxos elongacionais, sendo o principal o do tipo uniaxial, seguido do biaxial e planar, exemplificados na Figura 31.

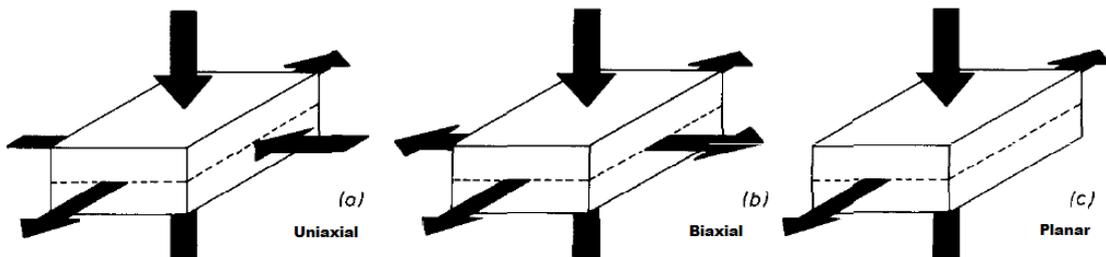


Figura 31 - Três tipos de fluxos elongacionais mostrados pelas setas: a) uniaxial, b) biaxial e c) planar [107].

O fluxo elongacional biaxial é obtido no processo de extrusão de filme tubular, sendo o principal fluxo de deformação durante o inflamento do balão polimérico. Sua principal característica é alinhar as moléculas na direção radial [104]. Diversos estudos têm sido efetuados a fim de estabelecer relações entre a deformação elongacional uniaxial, proveniente de ensaios reológicos, e a deformação elongacional biaxial, obtida durante a extrusão de filme tubular. Micic e colaboradores [108] trabalharam com blendas de PEBD e PELBD, em diferentes concentrações e temperaturas de processamento, onde observaram uma melhora da estabilidade do balão polimérico na faixa de temperatura que ocorre o enrijecimento da deformação referente ao ensaio de fluxo elongacional. Münstedt e colaboradores [109] trabalharam com diferentes tipos de polietilenos e observaram um crescimento da estabilidade da bolha polimérica em função do crescimento do coeficiente de aumento de tensão. Enquanto o trabalho de Kolarik e colaboradores [110] com diferentes PELBD apresentaram os mesmos resultados observados anteriormente, porém os comprovaram matematicamente, reforçando a necessidade da compreensão dos efeitos de fluxos elongacionais a fim de aperfeiçoar o processo de extrusão de filme tubular.

2.4.1. Sentmanat Extensional Rheometer (SER)

Uma maneira de realizar análises reológicas de fluxo elongacional é através do dispositivo de ensaio denominado Sentmanat Extensional Rheometer (SER) acoplado a um reômetro rotacional. A geometria SER, Figura 32, consiste de dois cilindros paralelos acoplados a um sistema mecânico. A amostra a ser analisada é fixada pelas extremidades na superfície dos cilindros. Os cilindros rotacionam em velocidades angulares iguais, porém em sentidos opostos, resultando em um estiramento da amostra.

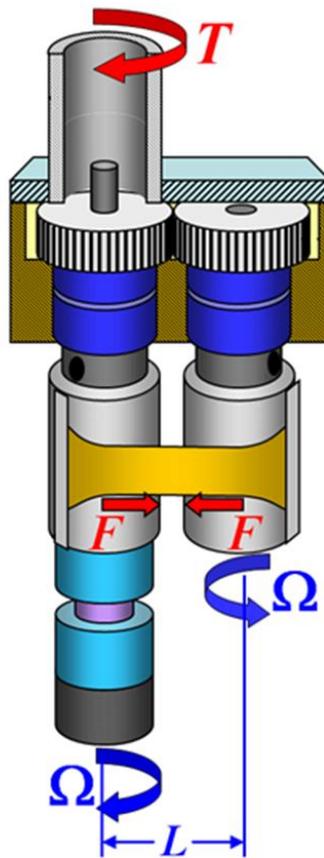


Figura 32 - Geometria Sentmanat Elongacional Rheometer (SER) [111]

Durante o ensaio, uma força tangencial (F) é conferida na superfície dos cilindros, referente à resistência ao fluxo extensional da amostra. O coeficiente de aumento de tensão pode ser então calculado através da razão dessa força pela taxa de deformação, conforme as Equações (13) e (14):

2. Revisão Bibliográfica

$$F = \frac{T}{2R} \quad (13)$$

$$\eta_E^+(t) = \frac{T}{2R\dot{\epsilon}A(t)} \quad (14)$$

Onde T representa o torque medido pelo transdutor, R é o raio de cada tambor, $\dot{\epsilon}$ é a taxa de deformação e $A(t)$ é a área instantânea da seção transversal, e pode ser calculada de acordo com a Equação (15):

$$A(t) = A_0 \left(\frac{\rho_S}{\rho_M} \right)^{\frac{2}{3}} e^{(-\dot{\epsilon}t)} \quad (15)$$

Onde A_0 é a área transversal inicial da amostra medida à temperatura ambiente, ρ_S é a densidade da amostra na temperatura ambiente e ρ_M é a densidade da amostra na temperatura de ensaio.

Aho [112] realizou medidas reológicas utilizando o dispositivo SER em amostras de PEBD e os resultados foram comparados aos realizados em ensaio reológico no fluxo de cisalhamento constante. O trabalho validou o dispositivo SER para ensaios reológicos no fluxo elongacional, porém foi ressaltada a importância da preparação da amostra para realização do ensaio.

Carastan e colaboradores [20] utilizaram o dispositivo SER para avaliar a orientação morfológica, dos copolímeros em bloco SEBS com estrutura cilíndrica e seus nanocompósitos com adição de nanoargila, em função de duas diferentes taxas de deformação. As amostras foram ensaiadas em diferentes direções e em temperatura acima de 200 °C (acima da temperatura de transição vítrea do bloco de PS). O principal resultado observado foi a alteração morfológica em função do fluxo elongacional, os cilindros do copolímero em bloco e as nanoargilas realizam um movimento rotacional tendendo a orientação no sentido do fluxo elongacional, governados por uma competição entre a relaxação das moléculas do copolímero em bloco e efeitos hidrodinâmicos causados pela presença das lamelas de argila e os domínios poliméricos com morfologia cilíndrica.

2.5. Espalhamento de raios x a baixo ângulo (SAXS)

Os raios x são uma forma de radiação eletromagnética que possui grandes energias e curtos comprimentos de onda (λ), variando de 0,01 nm a 0,2 nm. Existem duas principais formas de interação dos raios x com a matéria: absorção e espalhamento. Ao incidir sobre o material, uma fração dos raios x irá atravessar a amostra, enquanto outra fração será absorvida e transformada em outras formas de energia (como calor e radiação fluorescente) e outra fração será espalhada em outras direções de propagação [113].

Portanto, o princípio do espalhamento de raios x é que ocorra colisão elástica entre o feixe de raios x e o sólido, ocasionando que uma porção da onda eletromagnética seja refletida em todas as direções. Os feixes refletidos por dois planos cristalinos subsequentes apresentarão o fenômeno da difração, isto é, se a diferença entre seus caminhos óticos for um número inteiro de comprimento de onda, ocorrerá superposição construtiva dos feixes de onda, ou seja, existirá uma interferência construtiva ao longo de certos ângulos, resultando em um pico no perfil de espalhamento observado. Caso contrário, ocorrerá a interação destrutiva dos feixes de onda, isto é, não se observará qualquer sinal de raios x. A Figura 33 ilustra este fenômeno [53,114,115].

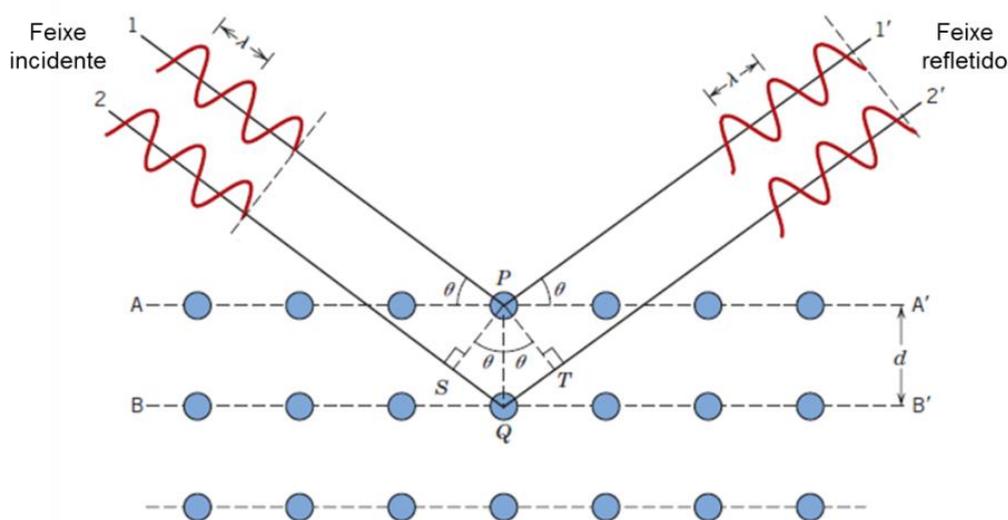


Figura 33 - Fenômeno da difração de raios x por planos de átomos [53]

Onde d é a distância entre planos. Ao ser incidido pelo feixe de raios x, de comprimento de onda λ , o plano de átomos forma um ângulo θ com o feixe espalhado.

Desta forma, ocorrerá interferência construtiva entre os feixes quando a diferença entre os caminhos for um número inteiro de λ :

$$SQ + QT = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (16)$$

A Equação (16) pode ser reescrita como a conhecida Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (17)$$

A técnica de espalhamento de raios x a baixo ângulo (SAXS - *Small angle x-ray scattering*) é um método analítico para determinar a estrutura do sistema de partículas em termos de tamanho médio das partículas ou formas. É precisa, não destrutiva e frequentemente requer somente um mínimo de preparação da amostra. As áreas de aplicações são amplas e incluem polímeros, nanocompósitos, materiais biológicos, coloides, metais, minerais, alimentos e farmacêuticos [113,116].

A análise por SAXS possibilita investigar detalhes estruturais na ordem de 1 a 100 nm. Sendo que os ângulos acessados por esta técnica variam de 0,1° a 3°. A intensidade de espalhamento de raios x está relacionada com a diferença na densidade eletrônica entre diferentes partes de um objeto em estudo [113–115]. A análise por SAXS permite avaliar a distribuição de tamanho, forma, orientação e a estrutura de uma variedade de polímeros e sistemas de nanomateriais [117].

A geometria básica de uma análise por SAXS corresponde a um feixe de raios x incidente sobre a amostra, colimado e monocromático com comprimento de onda λ , que apresenta um vetor de onda (\vec{k}_i) paralelo à direção de propagação, e o espalhamento gerado (\vec{k}_e) é coletado por um detector bidimensional e processado matematicamente [113,114]. Este procedimento é demonstrado na Figura 34.

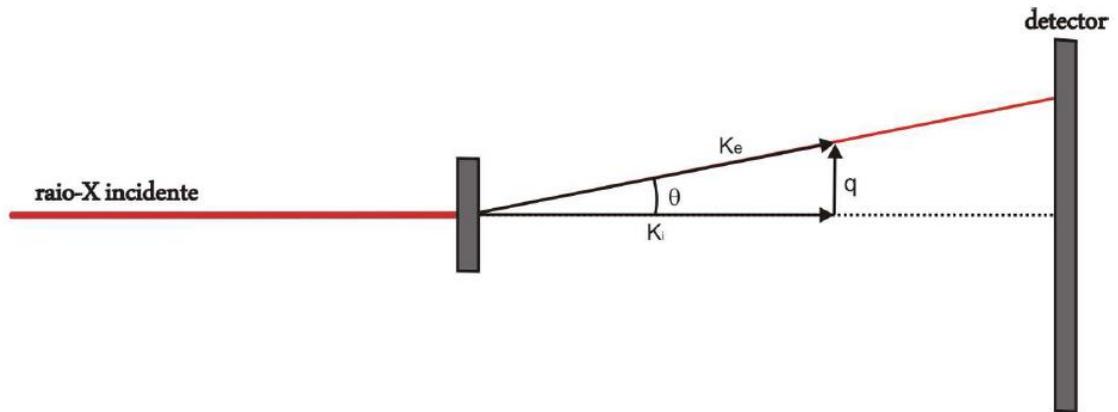


Figura 34 - Geometria básica de um experimento de SAXS [114]

O espalhamento que chega ao detector é resultado do padrão de interferência bidimensional (2D), característico do espalhamento interno do material, onde a intensidade varia de posição a posição no plano de detecção, normalmente medido em termos do ângulo de espalhamento (2θ) ou ângulo azimutal (ϕ). No entanto, na tentativa de tornar independente de λ , o padrão de espalhamento é frequentemente escrito como função do vetor de espalhamento $|\vec{q}|$, cujo módulo é denominado como q . O vetor de espalhamento é definido como a diferença vetorial entre os vetores de onda incidente e espalhado \vec{k}_i e \vec{k}_e , respectivamente, como pode ser observado na Figura 34. Os vetores \vec{k}_i e \vec{k}_e apresentam módulos iguais com magnitude de $2\pi/\lambda$. Assim, matematicamente, q pode ser definido como [114,115]:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \quad (18)$$

O vetor de espalhamento possui dimensão inversamente proporcional ao tamanho da partícula, sua dimensão é um sobre comprimento (por exemplo, $1/\text{nm}$) e isto explica o fato de o padrão de espalhamento ser frequentemente chamado de estrutura no espaço recíproco, enquanto as partículas são ditas ter uma estrutura no espaço real, devido à possibilidade de serem medidas em unidades de comprimento [113].

Para um determinado sistema, a intensidade de raios x espalhados é resultante do espalhamento de uma única partícula (fator de forma), do número de partículas e da

interação entre as partículas (fator de estrutura). Estas variáveis são contempladas na Equação (19) [118,119]:

$$I(q) = NP(q)S(q) \quad (19)$$

Onde $I(q)$ é a intensidade de raios x espalhados, N é o número de partículas por unidade de volume, $P(q)$ é o fator de forma e $S(q)$ é o fator de estrutura.

De acordo com o fator de estrutura, em um sistema densamente empacotado, as distâncias relativas de uma partícula a outra são da mesma ordem de magnitude das distâncias no interior das partículas. Portanto, o padrão de espalhamento conterà interferência das partículas vizinhas. Eventualmente, quando as partículas se alinham em arranjos altamente ordenados e periódicos, o espalhamento desenvolve um pico pronunciado ($q_{\text{máx}}$), relacionando-o com a Lei de Bragg, sua posição máxima indica a distância (d_{Bragg}) entre as partículas alinhadas [113]:

$$q_{\text{máx}} = \frac{2\pi}{d_{\text{Bragg}}} \quad (20)$$

Os picos no fator de estrutura tornam-se mais pronunciados à medida que as partículas tornam-se mais ordenadas. Quando o tamanho do domínio das partículas ordenadas aumenta, isto é, a formação de ordem a longo alcance, o sistema é denominado cristalino, e seu fator de estrutura é chamado fator de rede, um conjunto de picos próximos e intensos em ângulos bem definidos indicam a simetria cristalina. A razão de picos na escala q possui valores típicos [113].

Uma das características de copolímeros em bloco é possuir o arranjo a longo alcance podendo formar diferentes estruturas tridimensionais, análogas a estruturas cristalinas, porém em uma escala maior, na ordem de nanômetros. Portanto, a Lei de Bragg pode determinar a estrutura destes arranjos formados. Normalmente, os copolímeros em bloco se arranjam em estruturas cúbicas de corpo centrado, hexagonais e lamelares, sendo que cada estrutura apresenta diferente padrão de espalhamento por SAXS [1].

Para determinar o padrão de espalhamento estrutural relaciona-se o pico de $q_{\text{máx}}$ com a distância entre planos de acordo com o índice de Miller. Em uma estrutura cúbica de corpo centrado, o pico principal de espalhamento esta relacionado com a

distância entre planos de espalhamento nomeados, segundo o índice de Miller, de (110). Para esta estrutura a distância entre planos hkl é dada por [53,114]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (21)$$

Onde a é a medida da aresta da célula cúbica unitária. Desta forma se obtém:

$$d_{hkl} = \frac{a\sqrt{2}}{2} \quad (22)$$

Que pode ser relacionado com o pico principal de espalhamento q com a dimensão a :

$$q = \frac{2\pi}{d} = \frac{2\pi\sqrt{2}}{a} \quad (23)$$

Assim, uma estrutura cúbica simples ou cúbica de corpo centrado é caracterizada pela correlação entre os picos de espalhamento da seguinte forma: q , $\sqrt{2}q$, $\sqrt{3}q$.

Em uma estrutura com simetria hexagonal formada por cilindros empacotados, os principais máximos de espalhamento correspondem ao espaçamento entre os planos D_{10} , o plano principal, e D_{11} , conforme exemplifica a Figura 35 [114].

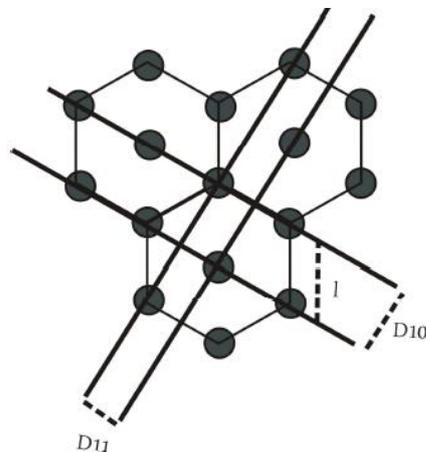


Figura 35 - Principais planos de espalhamento para um sistema hexagonal [114]

Neste caso, a distância entre os planos (D_{10}) é igual à altura de um triângulo equilátero de lado l , sendo l correspondente à distância entre os cilindros. A correlação entre o pico de espalhamento q e as dimensões da estrutura é dada como:

$$q = \frac{2\pi}{d} = \frac{4\pi}{l\sqrt{3}} \quad (24)$$

Para a estrutura hexagonal a correlação entre máximos de espalhamento se dá pela seguinte forma: $q, \sqrt{3}q$. Assim, a presença ou ausência do pico de segunda ordem correspondente a $\sqrt{2}q$ diferencia uma estrutura cúbica de corpo centrado ou simples de uma estrutura hexagonal.

Enquanto, para uma estrutura lamelar, a correlação entre os máximos de espalhamento é dada como: $q, 2q, 3q$ [114].

A orientação estrutural pode ser observada em um padrão de espalhamento bidimensional por SAXS através da amplitude da modulação de intensidade, medida em um círculo ao redor do feixe primário. Em uma amostra isotrópica, o padrão de espalhamento tem uma intensidade igual ao longo do círculo concêntrico. Quando a amostra é parcialmente orientada ele mostra uma modulação de intensidade, como em fibras. Quando a amostra é um cristal único com uma orientação específica em relação ao feixe incidente, esta é sinalizada por pontos intensos [113]. Tais exemplos são demonstrados na Figura 36.

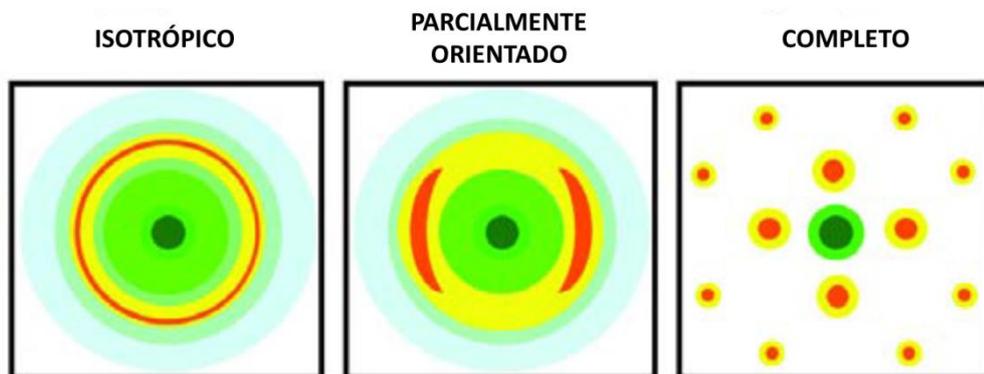


Figura 36 - Padrão de espalhamento bidimensional de amostras orientadas de forma isotrópica, parcialmente orientada e perfeitamente orientada [113]

Mais detalhes sobre a técnica, como instrumentação e tratamento de dados, podem ser encontrados nas seguintes literaturas [113,116,120,121].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais utilizados

O material utilizado neste trabalho como matriz para os nanocompósitos foi o copolímero tribloco linear poliestireno-*b*-poli(etileno-*co*-butileno)-*b*-poliestireno (SEBS), Kraton G1643 com 20% em massa de poliestireno (PS), sua estrutura e características estão disponíveis na Figura 37 e Tabela 3, respectivamente. Este material está disponível comercialmente. O copolímero em bloco foi escolhido por possibilitar diversas estruturas e morfologias a serem estudadas, em especial com adição de nanopartículas e, além disso, o processo utilizado para obtenção dos nanocompósitos possibilita novas abordagens pouco exploradas na literatura.

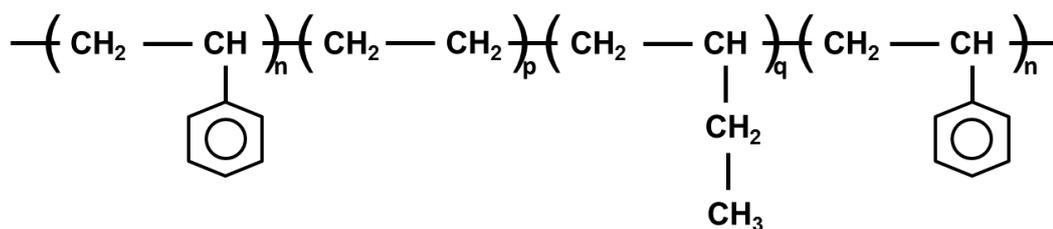


Figura 37 - Esquema estrutural do copolímero tribloco linear poliestireno-*b*-poli(etileno-*co*-butileno)-*b*-poliestireno

Tabela 3 - Especificações do SEBS Kraton G1643

Fabricante	Especificação	%PS ^a	MFI ^b (g/10min)	ρ^c (g/cm ³)
Kraton	G1643	20	18	0,9

a) Percentual em massa

b) Índice de fluidez, 230 °C, 2,16 Kg, ASTM D 1238, dado fornecido pelo fabricante.

c) Massa específica, ASTM D 792, dado fornecido pelo fabricante.

Na obtenção dos nanocompósitos, diferentes nanopartículas com morfologias distintas foram utilizadas, com a finalidade de avaliar a influência no comportamento mecânico e morfologia dos nanocompósitos com matriz de copolímero em bloco. As argilas utilizadas foram a montmorilonita organofílica Cloisite 20A e nanotubos de haloisita. Outras nanopartículas usadas foram nanotubos de carbono de parede múltipla e

partículas esféricas de sílica de fumo. A Tabela 4 apresenta resumidamente todas as composições utilizadas neste trabalho, além das especificações de cada nanopartícula e suas respectivas concentrações, em percentual de massa.

Tabela 4 - Especificações das nanopartículas utilizadas neste trabalho

Copolímero	Denominação	Morfologia	%PS	
SEBS Kraton G1643	SEBS	Cilíndrica	20%	
Nanopartícula	Denominação	Tipo	Dimensões médias* (nm)	Concentração adicionada ao copolímero (%)
Cloisite 20A	20A	Lamelar	1 x 300	2,5 5
Haloisita	HAL	Nanotubos	100 x 4.000	5
Nanotubos de carbono	CNT	Nanotubos	50 x 15.000	0,5
Aerosil 200	SIL	Esférica	12	1

* Tamanho médio das partículas primárias

3.2. Processamento

Os nanocompósitos foram obtidos inicialmente por processamento no estado fundido em uma extrusora dupla rosca corrotacional Haake modelo Rheomix PTW-16, diâmetro das roscas de 16 mm, acoplada a um reômetro de torque ThermoHaake PolyLab 900. O copolímero em bloco SEBS puro também foi processado nas mesmas condições para comparação. Os parâmetros de processamento estão apresentados na Tabela 5. Neste processo foi utilizada uma matriz de filamento com 2 mm de diâmetro.

Devido à alta concentração da fase borrachosa de poli(etileno-co-butileno) (PEB) no SEBS, não foi possível transformar os filamentos em *pellets* através de um granulador. Portanto, os filamentos obtidos foram imersos em nitrogênio líquido e moídos em um moinho de facas Solab SL31. Para garantir a homogeneidade dimensional dos grãos moídos, os mesmos foram peneirados em um peneirador eletromagnético Contenco, por 15

minutos, com um conjunto de peneiras com o perfil de abertura de 4,75 mm, 2 mm e 1,2 mm, respectivamente. O material utilizado foi o retido na peneira de abertura de 2 mm, que correspondeu a aproximadamente 90% em volume de cada amostra produzida. Finalmente, ambos os materiais, SEBS e seus diferentes nanocompósitos, foram estufados a 90 °C por 24 horas antes do reprocessamento.

A fim de estudar os efeitos de uma possível biorientação, as amostras foram reprocessadas no estado fundido para obtenção de filmes poliméricos através do processo de extrusão de filme tubular. Utilizou-se uma extrusora monorrosca AX Plásticos com diâmetro de rosca de 16 mm, cujos parâmetros de processamento estão apresentados na Tabela 5. Para este processo foi utilizada uma matriz tubular, com diâmetro interno de 20 mm e diâmetro externo de 22 mm, conferindo uma abertura de 1 mm, conforme esquematizado na Figura 38.

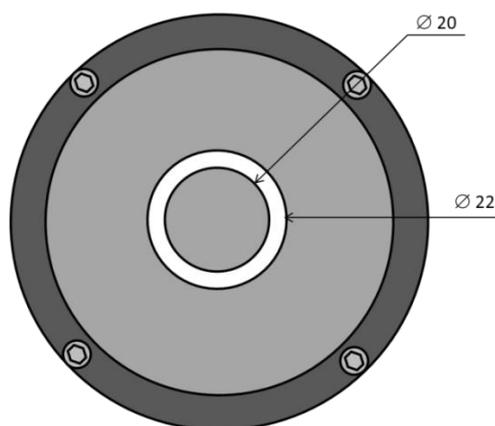


Figura 38 - Matriz para extrusão tubular

O balão obtido durante o processamento no sentido ascendente é caracterizado como bolha *pocket*, devido à quase inexistente formação da haste. A altura da linha de névoa foi na ordem de 50 mm, embora o termo não possa ser usado no sentido original, já que o copolímero SEBS não se cristaliza. O inflamento do balão se deu pela inserção de ar interno. O controle da deformação por estiramento pelo ar foi feito pela razão de inflamento (RI), chegando a valores de RI em torno de 3 (três vezes o diâmetro da matriz). A deformação de Hencky calculada para esta condição foi de 2, o equivalente a RI na ordem de 3. Com a vazão de massa de 6 g/min, até a linha de névoa a taxa de deformação foi calculada como $0,03 \text{ s}^{-1}$. A altura da torre foi estabelecida experimentalmente como 500 mm para evitar a junção do filme ao ser achatado pelos rolos puxadores. A Figura 39 demonstra a extrusora utilizada para a obtenção do filme tubular.



Figura 39 - Extrusora para filme tubular

Ciente, em virtude de outros trabalhos do grupo [7,12,20,43], que a morfologia do SEBS com estrutura hexagonal cilíndrica tende a se orientar no sentido do fluxo de extrusão, o rolo puxador teve a finalidade apenas de conduzir o balão inflado, atuando com velocidade mínima de 4 rpm, enquanto o rolo bobinador atuou com velocidade de 10 rpm. Todos os parâmetros relacionados à velocidade durante o processo de extrusão tubular foram definidos experimentalmente. A Tabela 5 resume os parâmetros dos processamentos.

Tabela 5 - Parâmetros dos processos de extrusão de filamento e extrusão tubular de filme

Tipo de extrusão	Rosca	Diâmetro da rosca (mm)	Relação L/D	Velocidade da rosca (rpm)	Perfil de temperatura (°C)	Velocidade do rolo puxador (rpm)	Velocidade do bobinador (rpm)	
Filamento	Dupla	16		100	Z ₁	160		
					Z ₂	170		
					Z ₃	180	-	-
					Z ₄	190		
					Z ₅	190		
Filme Tubular	Mono	16	26	30	Z ₁	160		
					Z ₂	180	4	10
					Z ₃	190		

Z = Zona de aquecimento

Ainda no processamento, para que não ocorresse aglomeração de grãos, de SEBS ou nanocompósitos, no funil de alimentação da extrusora, causando um fluxo irregular do material extrudado e, conseqüentemente, impossibilitando a estabilidade do balão, foi desenvolvido um dosador para alimentação da extrusora. Sua construção se deu a partir de um peneirador elétrico, onde a intensidade de vibração da mesa, ajustada pelo percentual de vibração no painel de comando, é transmitida por duas hastes até uma mesa vibratória suspensa, onde se encontra o material. O percentual de vibração é diretamente proporcional à quantidade de material transportado até o funil de alimentação da extrusora, que deve ser regulado de acordo com o rpm da rosca. No presente trabalho a intensidade de vibração foi de 10%. A Figura 40 apresenta um esquema do dosador e seus componentes.

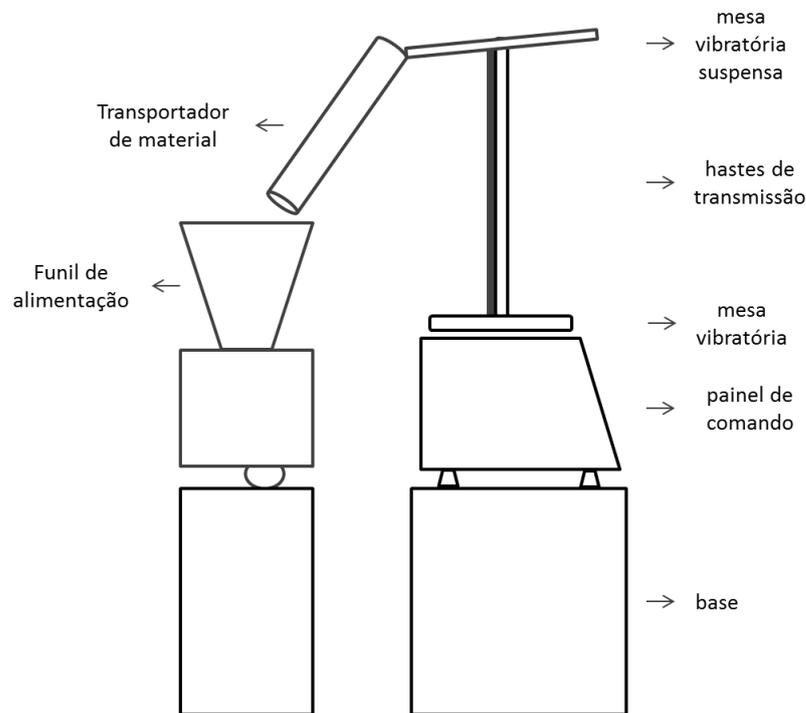


Figura 40 - Dosador e seus componentes

3.3. Preparação das amostras

Para obtenção das amostras, foram consideradas três diferentes condições em função da razão de inflamento. A condição inicial sem qualquer inflamento, uma condição intermediária com uma razão de inflamento na ordem de 2,3 e, por fim, a condição máxima com razão de inflamento na ordem de 3. A Figura 41 ilustra as três condições durante o

processamento enquanto a Tabela 6 apresenta as razões de inflamento (RIs) para cada amostra.

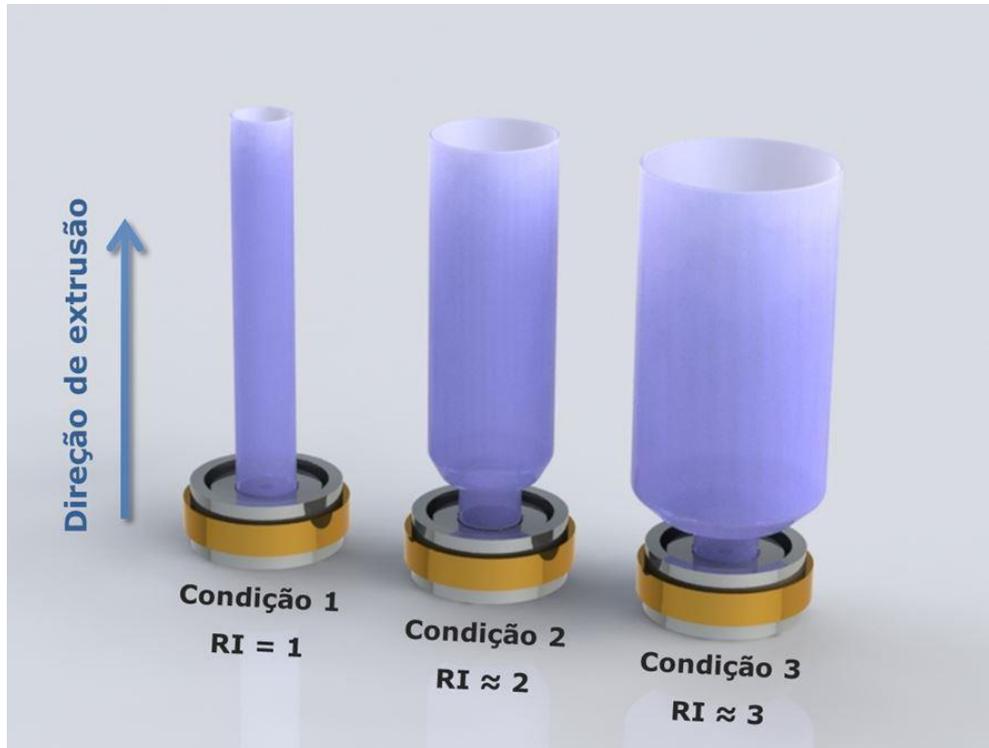


Figura 41 – Esquema das condições de processamento em função da RI

Tabela 6 - Condições de razão de inflamento (RI) para cada amostra

Amostra	Condição 1 (C1)	Condição 2 (C2)	Condição 3 (C3)
SEBS	RI 1	RI 2,30	RI 2,99
CNT 0,5	RI 1	RI 2,40	RI 3,26
20A 2,5	RI 1	RI 2,32	RI 3,17
20A 5	RI 1	RI 2,29	RI 3,00
HAL 5	RI 1	RI 2,37	RI 3,00
SIL 1	RI 1	RI 2,36	RI 3,26

As amostras obtidas foram caracterizadas por SAXS a fim de analisar suas morfologias. Para as análises mecânicas foram cortados corpos de provas, para todas as condições de inflamento, em diferentes direções, longitudinal, transversal e diagonal (inclinado a 45°) em relação ao sentido do fluxo de extrusão das amostras conformadas. Para facilitar a compreensão deste procedimento, a Figura 42 ilustra o sentido de extrusão e as amostras conformadas, padrão que será mantido no decorrer de todo o trabalho.

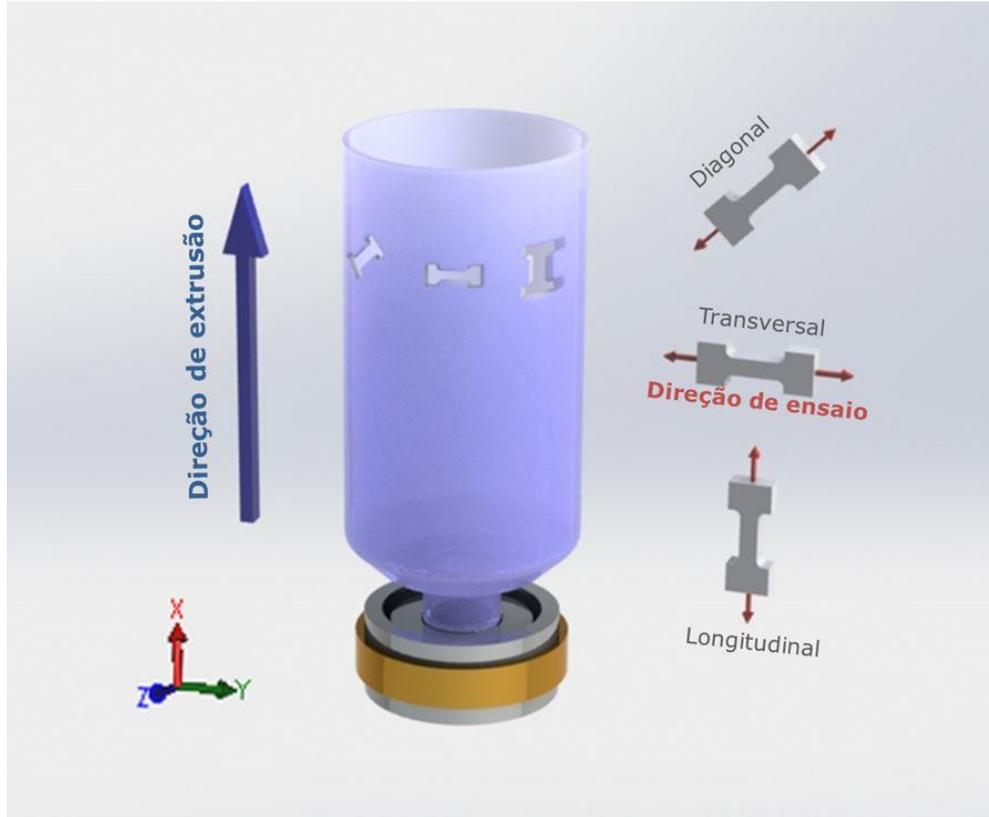


Figura 42 - Conformação dos corpos de prova em função da direção de extrusão. As amostras foram preparadas nas direções diagonal, transversal e longitudinal em razão à direção de extrusão. A seta azul representa o sentido de extrusão, enquanto as setas vermelhas representam o sentido dos ensaios.

3.4. Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos e do copolímero em bloco foram analisadas a partir de ensaios de resistência à tração.

3.4.1. Ensaios de resistência à tração

O ensaio de resistência à tração possibilita quantificar as propriedades mecânicas do material, como resistência à tração, módulo elástico e alongamento, sendo de grande interesse científico e tecnológico, pois possibilita avaliar as propriedades do polímero e suas modificações. Consiste em aplicar uma taxa controlada de deformação sob tração ao corpo de prova, preso entre duas garras, as garras são acopladas em uma travessa fixa e outra móvel, e a tensão com que responde o material a solicitação de deformação é registrada por uma célula de carga [122].

3. Materiais e Métodos

Os ensaios de tração foram realizados nos Laboratórios das Engenharias Aeroespacial e de Materiais da Universidade Federal do ABC (UFABC), nas máquinas universais de ensaios mecânicos DL-10000 (Emic), utilizando uma célula de carga de 500 N, e Instron 3665, respectivamente, em uma velocidade de deslocamento da travessa móvel de 5 mm/min.

Para a realização dos ensaios de tração foram utilizados corpos de prova do tipo haltere, com geometria baseada na norma ASTM D1708, sendo obtidos a partir de uma faca de corte. A Figura 43 apresenta a geometria dos corpos de prova e suas principais dimensões, enquanto a Tabela 7 apresenta o dimensional médio dos corpos de prova, note que o valor de espessura (e) é alterado em função da condição de inflamento devido ao estiramento provocado pelo ar interno no processo de obtenção do filme tubular. Os ensaios foram realizados em cada condição de inflamento e nas direções longitudinal, diagonal e transversal ao sentido do fluxo de extrusão, conforme a seção 3.3. Os corpos de prova ensaiados foram recolhidos para posterior análise morfológica por SAXS.

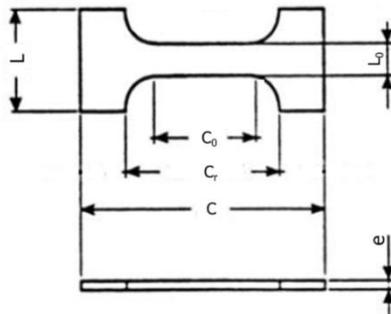


Figura 43 - Geometria e principais dimensões do corpo de prova tipo haltere utilizado no ensaio de tração

Tabela 7 - Medidas dimensionais (mm) dos corpos de prova para ensaio de tração

Dimensional	Medida (mm)	
Comprimento total (C)	38,5	
Comprimento entre raios (C_r)	22,0	
Comprimento útil (C_0)	12,0	
Largura total (L)	15,5	
Largura útil (L_0)	5,0	
Espessura (e)	C1	0,64
	C2	0,30
	C3	0,26

3.5. Propriedades no fluxo elongacional

O ensaio de fluxo elongacional foi realizado no laboratório de materiais poliméricos na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP), em uma geometria SER-HPV01 (Sentmanat Extensional Rheometer - SER) da XPANSION Instruments, acoplada ao reômetro rotacional TA ARES LS2, de deformação controlada.

Os corpos de prova utilizados para o ensaio foram obtidos a partir das amostras de extrusão de filme tubular na condição 1, sem inflamento, na direção transversal ao fluxo de extrusão. A principal finalidade do ensaio foi simular a deformação durante o inflamento do material no processo de extrusão de filme tubular. Os corpos de prova, do copolímero e seus nanocompósitos, foram cortados com um molde à temperatura ambiente, sendo estes adequados para o perfil de ensaio, possuindo dimensões em torno de 18 mm de comprimento, 4 mm de largura e 0,6 mm de espessura.

As condições do ensaio no fluxo elongacional tentam reproduzir as condições a que o material foi submetido no processo de extrusão: temperatura da câmara de 190 °C e taxa de deformação de 0,03 s⁻¹. Para fins comparativos, uma segunda taxa de deformação foi utilizada de 20 s⁻¹.

3.6. Caracterização morfológica

As estruturas morfológicas dos nanocompósitos e do copolímero em bloco foram estudadas pela técnica de SAXS. Durante o trabalho foram utilizados dois equipamentos.

Foram realizadas análises no equipamento de SAXS Nanostar (Bruker) no Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da (USP), com radiação Cu K α , comprimento de onda de 1,54 Å, utilizando 40 KeV e 30 mA, detector bidimensional e distância entre o detector e a amostra de 650 mm. Também foram realizadas análises na linha de SAXS2 do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) em Campinas – São Paulo. Onde a fonte de raios x foi ajustada para um comprimento de onda de 1,55 Å e uma distância entre o detector e a amostra de 964,4171 mm. O tempo de exposição ao feixe de raios x variou para cada análise, de 2 a 10 s, em função da espessura da amostra. O feixe de

raios x atravessa as amostras ao longo de sua espessura, conforme mostra a Figura 44, para cada condição de inflamento, no intuito de observar a morfologia e a orientação estrutural.

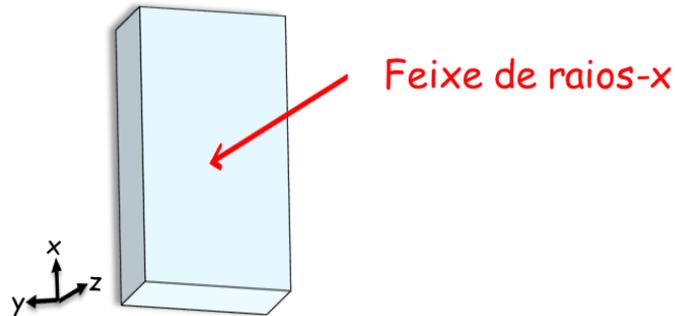


Figura 44 – Esquema da direção de incidência do feixe de raios x sobre a amostra durante a análise de SAXS.

A fim de observar as estruturas morfológicas em função da temperatura, foi acoplado à linha de SAXS2 do LNLS um módulo de estágio a quente Linkam DSC600, de modo que o feixe de raios x atravessasse a amostra pelo orifício existente no equipamento. Foram analisados os nanocompósitos e o copolímero em bloco na primeira condição, sem inflamento, com o feixe de raios x incidindo perpendicular ao plano dos filmes. A temperatura da análise variou de 25 a 240 °C, sendo a primeira medida à temperatura ambiente, seguida de uma a 30 °C e, posteriormente, em degraus a cada 10 °C até a temperatura final.

Para possibilitar as análises do arranjo estrutural morfológico do copolímero em bloco, a orientação estrutural e a influência das nanopartículas, as amostras, em cada condição de inflamento, foram analisadas à temperatura ambiente nas direções x, y e z, conforme mostra a Figura 45, em relação à direção de extrusão.

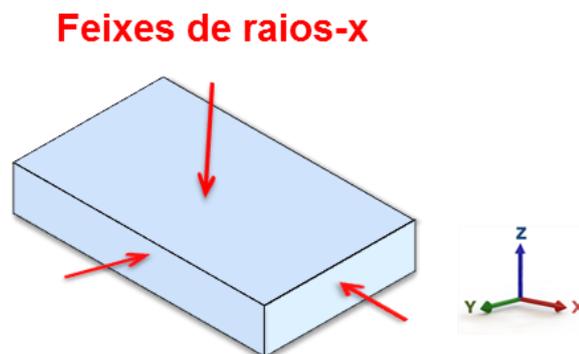


Figura 45 - Feixe de raios x incidindo nas direções x, y e z da amostra em relação à direção de extrusão

3. Materiais e Métodos

O detector bidimensional gera imagens do espalhamento dos raios x, como demonstrado na Figura 46, onde uma escala de tonalidades determina a intensidade do espalhamento. A partir da integração desta imagem é possível obter uma curva unidimensional pela média das intensidades varrendo um ângulo determinado, este procedimento foi realizado utilizando o software Fit2D. Em amostras sem uma orientação preferencial, onde se obtém um espalhamento circular, como o exemplo da Figura 46, a integração pode ser realizada varrendo-se a imagem em 360°. No entanto, as amostras com orientações preferenciais, que serão abordadas neste trabalho, foram integradas em dois ângulos pré-determinados, aqui chamados de setores I e II (SI e SII), para originar as curvas de intensidade em função do vetor de espalhamento q , como exemplificado na Figura 47. As linhas pretas nas imagens bidimensionais são referentes a uma variação angular de -20 a 20° e 70 a 110° para SI e SII, respectivamente, este procedimento é realizado através da função *cake* disponível no Fit2D.

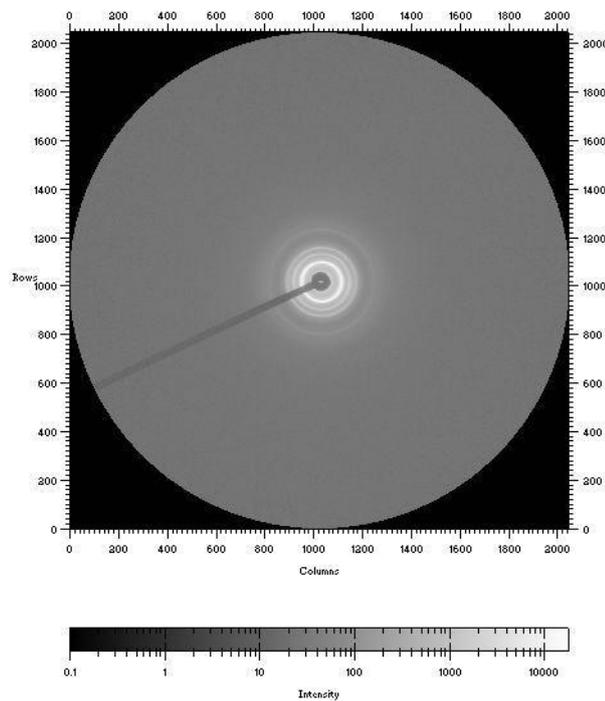


Figura 46 - Exemplo de padrão de SAXS bidimensional. Amostra de SEBS com estrutura esférica CCC [38]

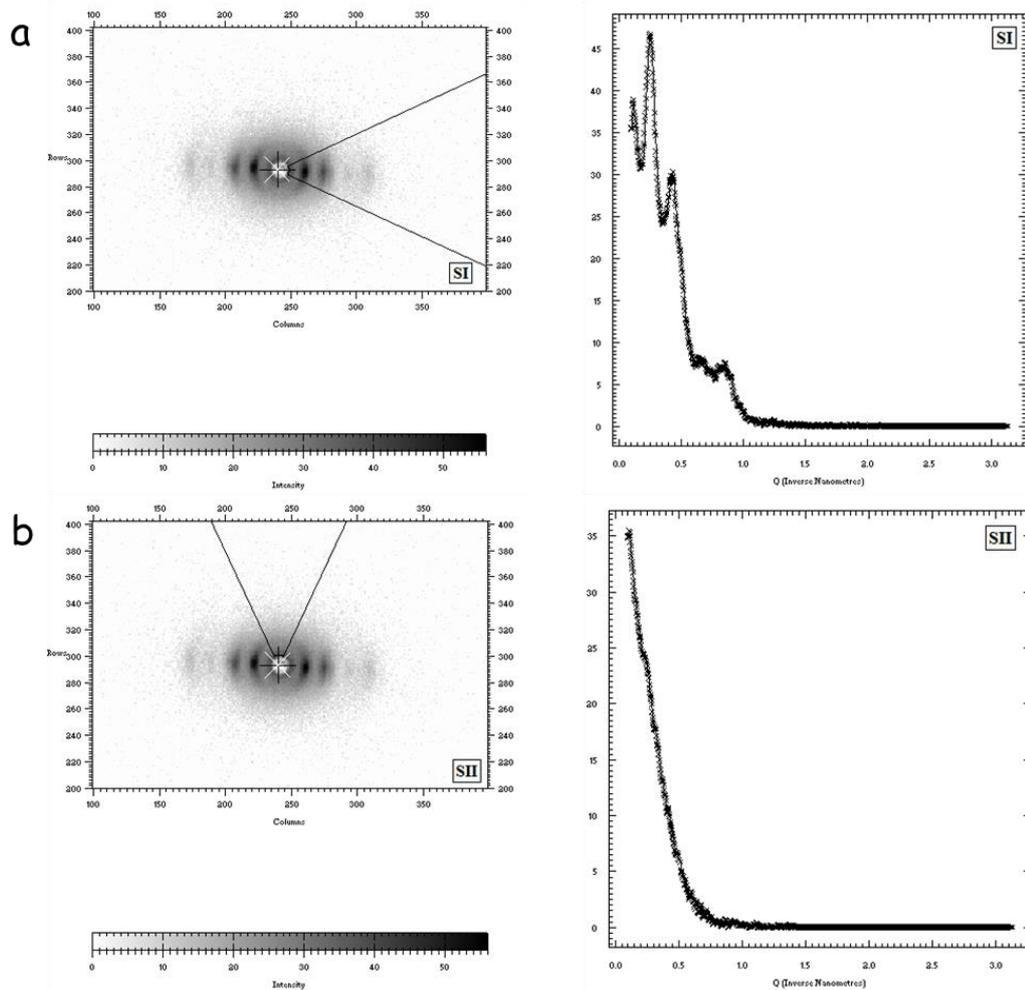


Figura 47 - Exemplo de imagem de SAXS para amostra com orientação preferencial, sendo as integrações referentes aos setores a) SI e b) SII – amostra de SEBS-20 com estrutura cilíndrica

Também foram obtidas curvas de varredura azimutal a partir das imagens bidimensionais de SAXS, do SEBS e seus nanocompósitos, em cada condição de inflamento, possibilitando avaliar a intensidade do alinhamento dos cilindros em função da deformação ocasionada pelo inflamento a ar durante o processo de extrusão de filme tubular. A região de análise da imagem bidimensional é feita varrendo o ângulo azimutal em 360° em torno da posição de q referente ao plano (100), pico de primeira ordem, de tal forma que picos máximos de espalhamento em 0° e 180° são referentes à máxima orientação, este procedimento é exemplificado pela Figura 48. Os dados provenientes da varredura azimutal foram inseridos em um modelo matemático, conhecido como parâmetro de Hermans ou parâmetro de ordem [123], que permite quantificar a orientação dos cilindros de PS na estrutura do copolímero.

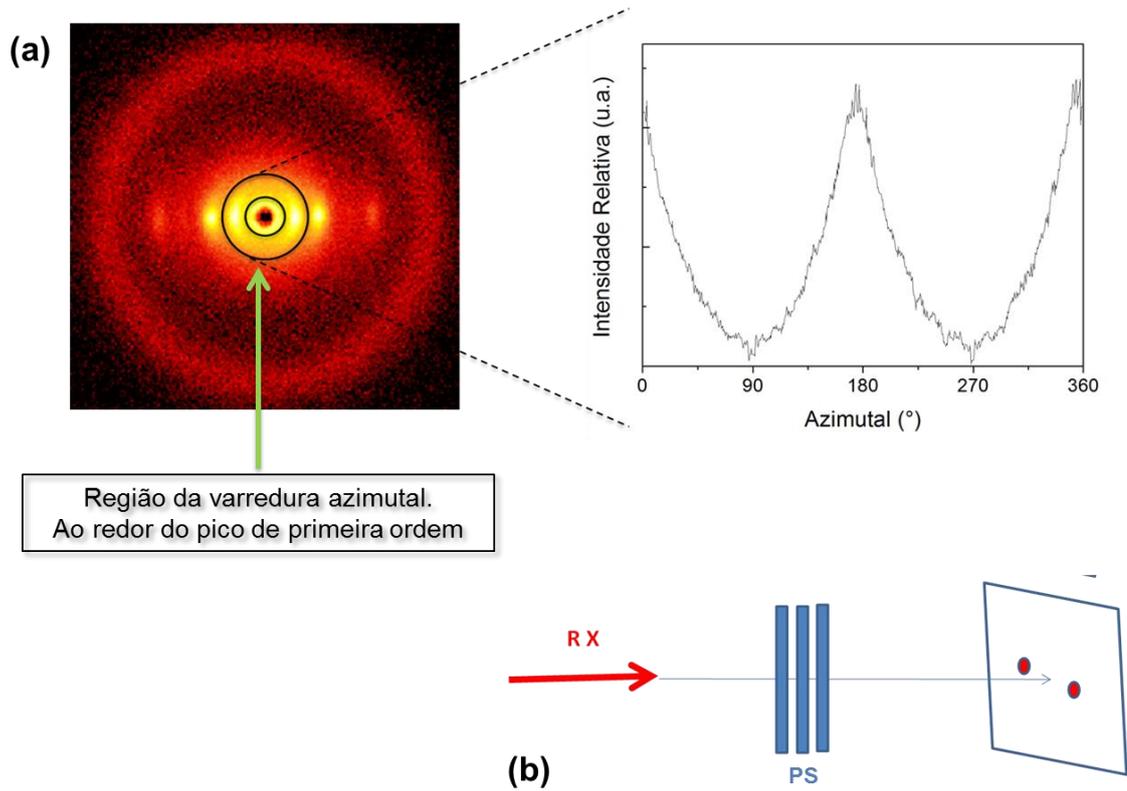


Figura 48 - a) Exemplo da área de varredura azimutal e a respectiva curva unidimensional; b) Detalhe da respectiva orientação dos cilindros de PS.

As curvas de varredura azimutal também foram obtidas nas análises por SAXS dos corpos de prova ensaiados por tração e fluxo elongacional. Os corpos de prova de tração após a ruptura, para cada condição de inflamento e direção de ensaio, foram marcados em três pontos distintos onde são incididos os feixes de raios x, conforme Figura 49, onde P_0 fica na base do corpo de prova onde a intensidade da solicitação da tensão aplicada é menor, P_1 esta na região intermediária e P_2 na região de fratura do corpo de prova. A distância média entre os pontos é de 7,5 mm.

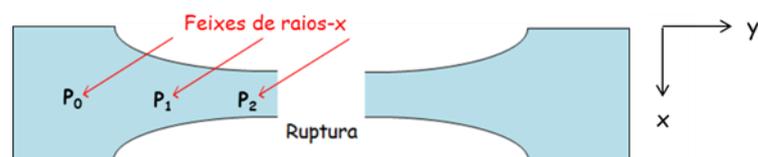


Figura 49 – Corpo de prova após realização do ensaio de tração

O ensaio de fluxo elongacional foi realizado para simular a deformação elongacional que ocorre durante o inflamento do balão polimérico no processo de extrusão.

Portanto, depois do ensaio de fluxo elongacional, os corpos de provas tiveram suas estruturas congeladas por jato de ar. Cada amostra foi analisada por SAXS em diferentes pontos ao longo do corpo de prova, como ilustrado na Figura 50, com a finalidade de realizar um mapeamento da deformação e comportamento dos cilindros de PS no decorrer do ensaio.

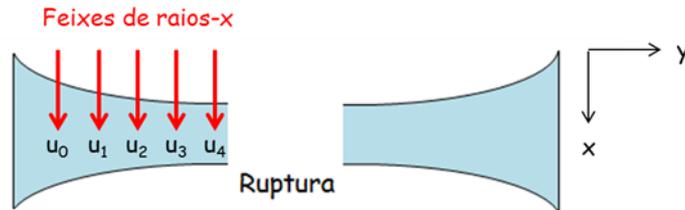


Figura 50 – Esquema do corpo de prova, após realização do ensaio de fluxo elongacional, com a indicação dos pontos analisados por SAXS

O mapeamento por SAXS foi realizado com base nos pontos demarcados na amostra (u_i). Cada ponto corresponde a uma deformação, sendo calculada de acordo com a deformação de Hencky (ε_H), definida na Equação (12) e novamente apresentada na Equação (25):

$$\varepsilon_H = \ln\left(\frac{L}{L_0}\right) = \ln\left[\frac{(\Delta u + 6,36)}{6,36}\right] \quad (25)$$

Onde L_0 e L são os comprimentos inicial e final da amostra, antes e após a deformação, respectivamente, Δu é a variação da distância entre o ponto de deformação analisado (u_i) e o ponto de deformação inicial (u_0) e 6,36 mm é referente à metade do comprimento útil total do corpo de prova antes de realizar o ensaio. Para cada imagem obtida por SAXS foi realizada uma varredura azimutal no pico de primeira ordem, assim foi possível acompanhar o processo de deformação elongacional nas amostras e observar a orientação dos cilindros de PS durante o ensaio e, por fim, relacionar estes resultados com o processo que ocorre durante o inflamento do balão polimérico na extrusão de filme tubular.

4. RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos com o copolímero em bloco SEBS e seus nanocompósitos processados por extrusão de filme tubular. Este capítulo é dividido em três partes, sendo a primeira a caracterização das estruturas morfológicas por SAXS, avaliando a alteração estrutural em função do inflamento e, posteriormente, a influência da adição de cada nanopartícula. A segunda parte apresenta os ensaios reológicos realizados por fluxo elongacional simulando o comportamento deformacional ocasionado pelo inflamento durante o processo de extrusão. E a terceira parte conclui estas análises apresentando as propriedades mecânicas, obtidas por ensaios de tração, dos nanocompósitos e do copolímero em bloco.

4.1. Caracterização das estruturas morfológicas

Neste subcapítulo 4.1 são analisadas as estruturas morfológicas do copolímero em bloco obtido pelo processo de extrusão de filme tubular em função das três diferentes condições de inflamento, avaliando as estruturas quanto à sua orientação morfológica em virtude de possíveis orientações ou biorientações preferenciais decorrentes do processo de extrusão. Também são analisados os nanocompósitos obtidos pelo mesmo processo de extrusão e nas mesmas condições de inflamento, onde é analisada a influência de cada nanopartícula na morfologia e orientação estrutural dos nanocompósitos. Os resultados são obtidos a partir de análises por SAXS.

4.1.1. Estrutura do copolímero em bloco SEBS

Neste trabalho foi utilizado o copolímero em bloco SEBS com percentual de 20% de estireno em massa. O filme polimérico foi obtido por extrusão de filme tubular em três diferentes condições de inflamento, conforme descrito no subcapítulo 3.2. A caracterização da estrutura morfológica foi conduzida por análises de SAXS, em cada condição de inflamento e nos três planos do filme, x, y e z, conforme descrito no subcapítulo 3.3.

A Figura 51 apresenta as curvas por SAXS, intensidade em função do vetor de espalhamento, do SEBS em uma variação de temperatura de 25 °C a 240 °C. Observa-se que os picos se mantêm praticamente constantes até a temperatura de 140 °C, a intensidade do pico na curva referente a 160 °C sofre uma notória queda, o que leva à conclusão de que a temperatura ODT para este SEBS esta situada na faixa aproximada de 160 °C. A adição de nanopartículas não influenciou significamente na temperatura ODT do copolímero em bloco. As curvas de SAXS em função da temperatura para cada nanocompósito podem ser observadas no Apêndice A.

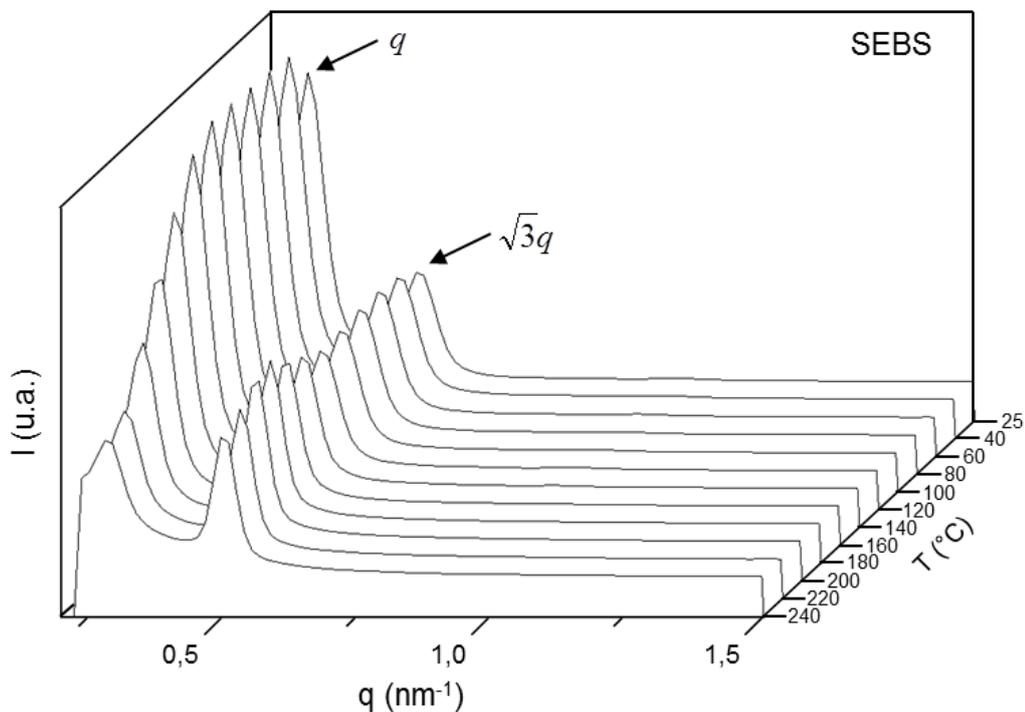


Figura 51 - Curvas de SAXS do SEBS em variação de temperatura de 25 a 240 °C

Conforme descrito no subcapítulo 3.6, em estruturas anisotrópicas é adequado obter curvas de espalhamento unidimensional, em função do vetor de espalhamento, a partir de setores com ângulos determinados. Neste trabalho, para fins comparativos da orientação morfológica, foram realizadas duas integrações, no sentido preferencial e no sentido oposto da orientação, aqui chamados de setores I e II, respectivamente. Este procedimento foi exemplificado na Figura 47. Portanto, a Figura 52 apresenta as curvas unidimensionais dos setores I e II, comparando cada condição de inflamento e suas alterações estruturais. Como descrito no subcapítulo 2.1.4, a sequência que caracteriza uma estrutura cilíndrica é q^* , $\sqrt{3}q^*$, $\sqrt{4}q^*$, $\sqrt{7}q^*$ e $\sqrt{9}q^*$, e assim sucessivamente.

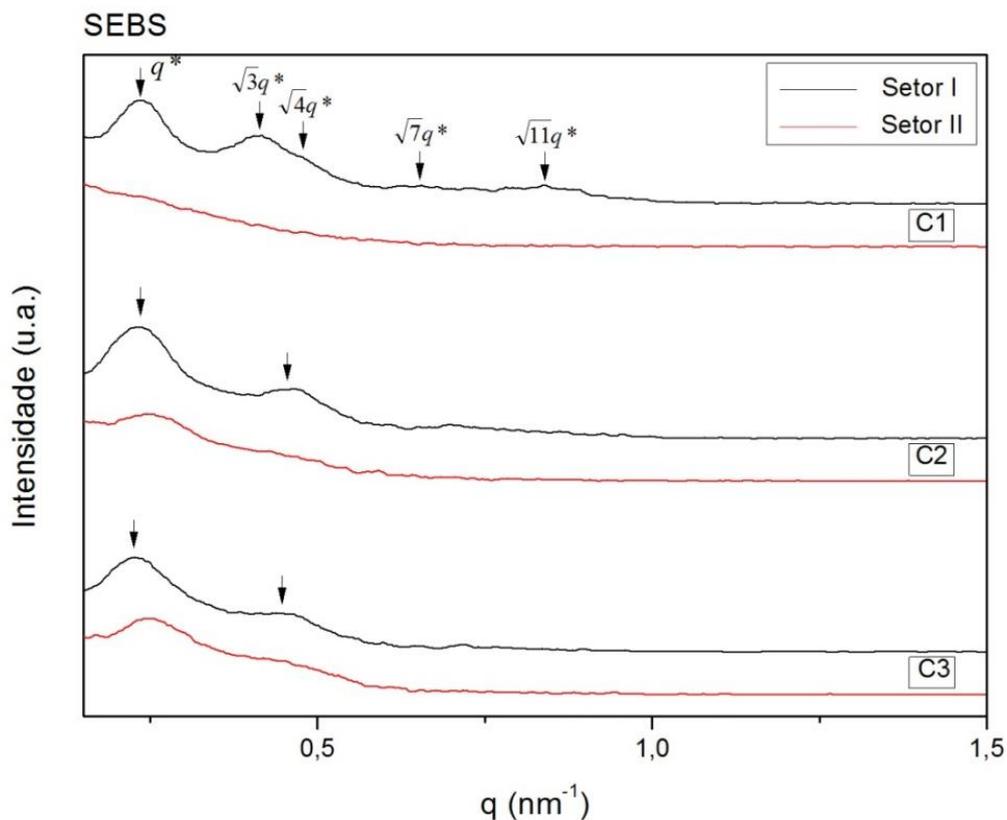


Figura 52 - Curvas unidimensionais de espalhamento por SAXS para três diferentes condições de inflamento do SEBS comparativas aos setores I e II

A Tabela 8 apresenta os valores obtidos experimentalmente dos picos de primeira e segunda ordem, além dos valores teóricos calculados dos picos referentes às estruturas hexagonais cilíndricas e lamelares, o que mostra a obtenção da morfologia hexagonal cilíndrica no SEBS.

Tabela 8 - Valores de q^* obtidos por SAXS para o copolímero em bloco em cada condição de inflamento

q^*	Experimental [nm^{-1}]	Teórico [nm^{-1}]	
		Cilíndrico	Lamelar
Condição 1			
Primeira ordem	0,235	0,235	0,235
Segunda ordem	0,399	0,408	0,471
Condição 2			
Primeira ordem	0,238	0,238	0,238
Segunda ordem	0,442	0,413	0,477
Condição 3			
Primeira ordem	0,238	0,238	0,238
Segunda ordem	0,432	0,413	0,477

Analisando as curvas da Figura 52, no setor I, de orientação preferencial, a sequência de picos do vetor de espalhamento para a primeira condição de inflamento é característica de um copolímero em bloco com estrutura cilíndrica, com os primeiros picos bem definidos, onde as setas indicam cada pico máximo de espalhamento. Diferente comportamento ocorre no setor II, para a curva de mesma condição de inflamento nenhum pico é observado. Isto é um indício de que na ausência de inflamento os cilindros de PS estão orientados em uma direção preferencial, no sentido do fluxo de extrusão. Na segunda condição de inflamento apenas os dois primeiros picos estão bem definidos, porém o segundo pico agora é um ombro que abrange os máximos em $\sqrt{3}q^*$ e $\sqrt{4}q^*$, no entanto não é suficiente para caracterizar uma alteração morfológica. Na mesma condição de inflamento no setor II observa-se o surgimento, embora de baixa intensidade, de um pico de primeira ordem. Na terceira condição de inflamento, ambos os setores são similares, há um pico de primeira ordem de baixa intensidade, seguido de um ombro correspondente aos picos $\sqrt{3}q^*$ e $\sqrt{4}q^*$, o que indica que em ambos os sentidos o copolímero apresenta uma estrutura morfológica similar, embora menos definida que na primeira condição de inflamento.

As curvas unidimensionais dos nanocompósitos nas três condições de inflamento, em ambos os setores de orientação, estão presente no Apêndice B, pois a discussão de resultados segue o mesmo escopo do copolímero em bloco puro. A melhor visualização dos resultados de alterações morfológicas será apresentada na série de imagens de espalhamento bidimensionais.

As imagens bidimensionais obtidas por SAXS do copolímero em bloco SEBS, nas três condições de inflamento, são apresentadas na Figura 53. Na primeira condição, nas direções y e z, é possível observar uma orientação preferencial, paralela ao eixo x, ou seja, paralela à direção do fluxo de extrusão, característica de um material anisotrópico, e na direção x fica claro o arranjo hexagonal da estrutura cilíndrica. À medida que ocorre o inflamento do material a imagem de SAXS tende a formar uma estrutura anelar, característica de um material isotrópico, em virtude da movimentação dos cilindros ocasionada pela deformação circunferencial. Na segunda condição, em uma razão de 2,3 vezes o diâmetro inicial do filme tubular, a direção y não apresenta alteração considerável, enquanto a direção z toma a forma de um espalhamento quase anelar, e em x é notória uma mudança da orientação do arranjo hexagonal dos cilindros, indicando uma rotação de 60° cuja origem ainda requer investigação. Este processo é contínuo para a terceira condição de

inflamento, com a razão na ordem de 3 vezes o diâmetro inicial do filme tubular, onde o copolímero em bloco apresenta uma estrutura praticamente isotrópica, como fica claro pela tendência a formar anéis de espalhamento nas três direções. O que permite concluir que inicialmente os cilindros de PS estão orientados no sentido do fluxo de extrusão, porém à medida que ocorre o inflamento, os cilindros tendem a diminuir sua orientação preferencial promovendo um arranjo mais isotrópico.

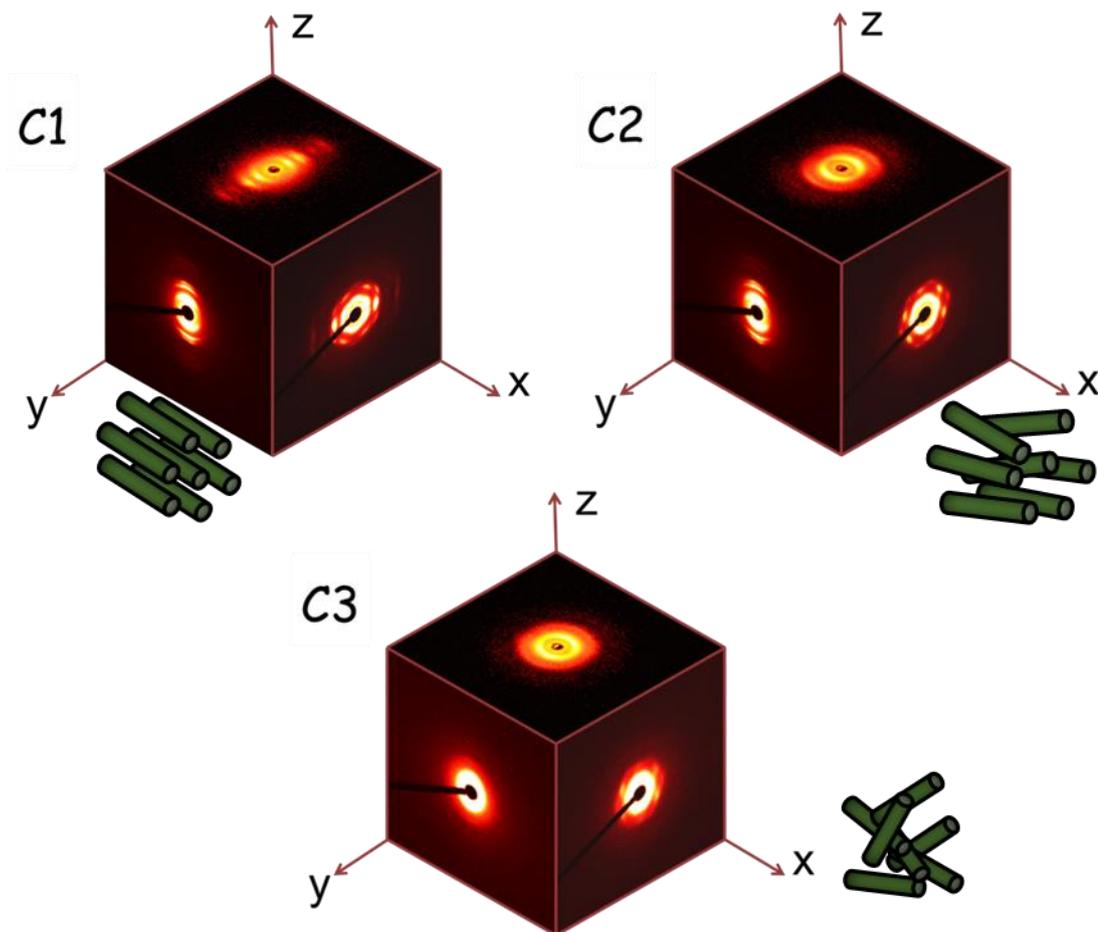


Figura 53 - Imagens bidimensionais de SAXS do copolímero em bloco SEBS em cada condição de inflamento e um indicativo das possíveis orientações morfológicas dos cilindros de PS.

4.1.2. Estrutura dos nanocompósitos de copolímero em bloco SEBS com adição de nanopartículas com diferentes morfologias

Cinco diferentes tipos de nanocompósitos foram utilizados neste trabalho, com a mesma matriz de SEBS, obtidos via extrusão de filme tubular. As argilas utilizadas foram

a montmorilonita lamelar (Cloisite 20A) em duas diferentes concentrações em massa, 2,5% (20A 2,5%) e 5% (20A 5%) e nanotubos de haloisita em uma concentração de 5% (Hal). Além de nanotubos de carbono de parede múltipla com concentração de 0,5% (CNT) e partículas esféricas de sílica de fumo com concentração de 1% (Sil). As especificações de cada nanopartícula estão descritas na Tabela 4. Foram realizadas as mesmas análises de caracterização utilizadas no copolímero em bloco SEBS.

4.1.2.1. SEBS com adição de nanolamelas de argila montmorilonita

A série de Figuras de 54 a 56 apresenta as imagens bidimensionais obtidas por SAXS, em cada condição de inflamento, para as concentrações de 2,5% e 5% de montmorilonita. Em ambos os casos, na primeira condição de inflamento é notória uma orientação preferencial dos cilindros de PS paralelos ao eixo x, e a presença de um anel de difração correspondendo à argila organofílica na direção z, proporcional à concentração de argila, o que indica que inicialmente há uma quantidade considerável de partículas de argila perpendiculares ao plano do filme extrudado, como detalhado na Figura 55. Porém, à medida que ocorre o inflamento do nanocompósito, nas condições C2 e C3, o espalhamento referente à argila se torna visualmente inexistente na direção z, o que indica que as partículas se alinharam na direção do plano de extrusão, como fica visível na direção x, por exemplo. Em x ainda é possível notar novamente a rotação de 60° dos cilindros de PS semelhante ao ocorrido no copolímero em bloco SEBS. Especificamente na concentração de 2,5%, Figura 54, o nanocompósito apresenta uma difração quase anelar, semelhante a um material isotrópico, e o espalhamento da argila nas direções x e y torna-se mais fraco, podendo eventualmente indicar uma estrutura mais esfoliada pela ação deformacional durante o inflamento. Diferente do comportamento apresentado com concentração de 5%, Figura 56, onde os picos de difração da argila nas direções x e y continuam intensos na condição C3, indicando uma estrutura intercalada, enquanto o copolímero em bloco forma uma estrutura mais isotrópica, com espalhamento anelar. Mas estes não sofrem uma total desorientação, pois uma parcela dos cilindros se mantém orientada no sentido do fluxo de extrusão.

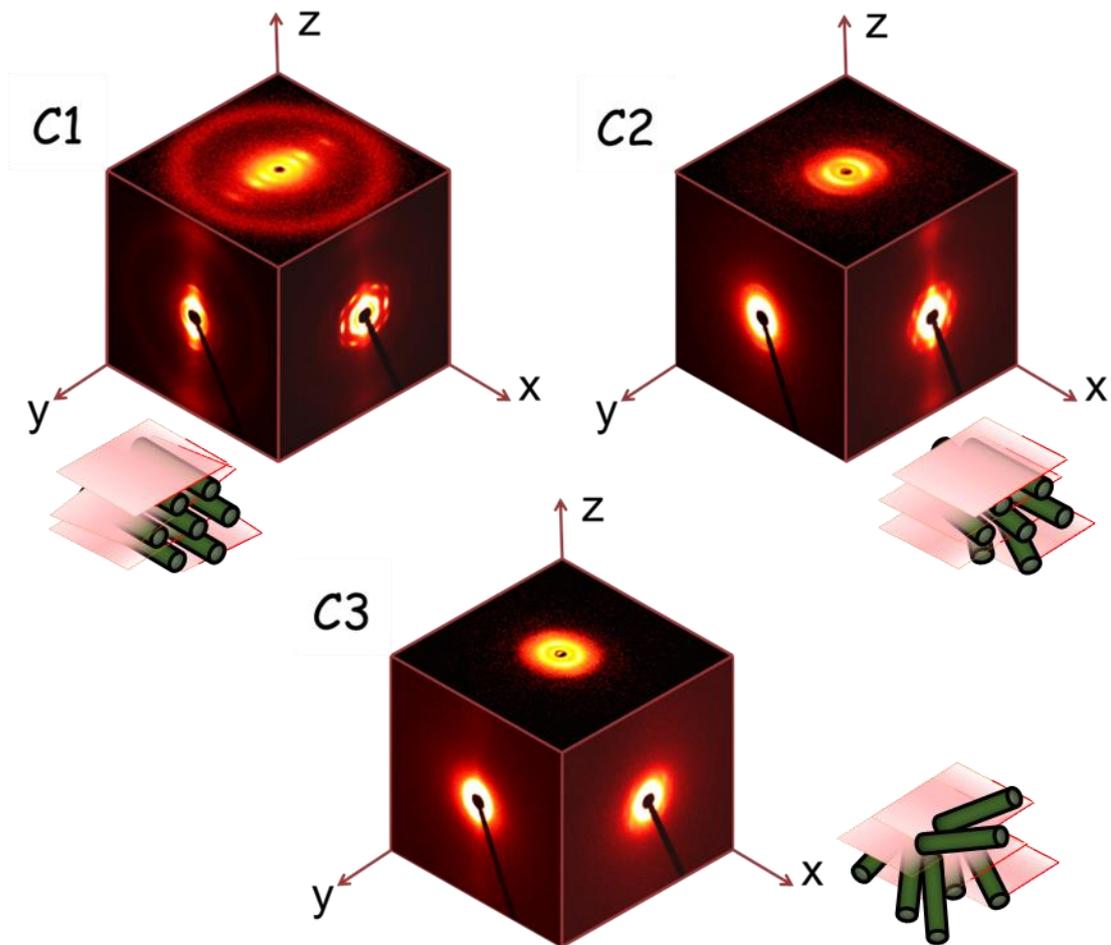


Figura 54 - Imagens bidimensionais de SAXS do nanocompósito 20A (2,5%) em cada condição de inflamento e um indicativo das possíveis orientações morfológicas dos cilindros de PS e lamelas de 20A

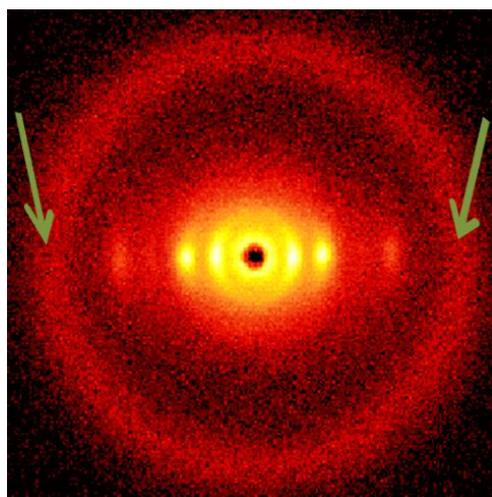


Figura 55 - Imagem bidimensional do nanocompósito 20A (2,5%) na direção z. As setas verdes indicam o espalhamento da argila organofílica.

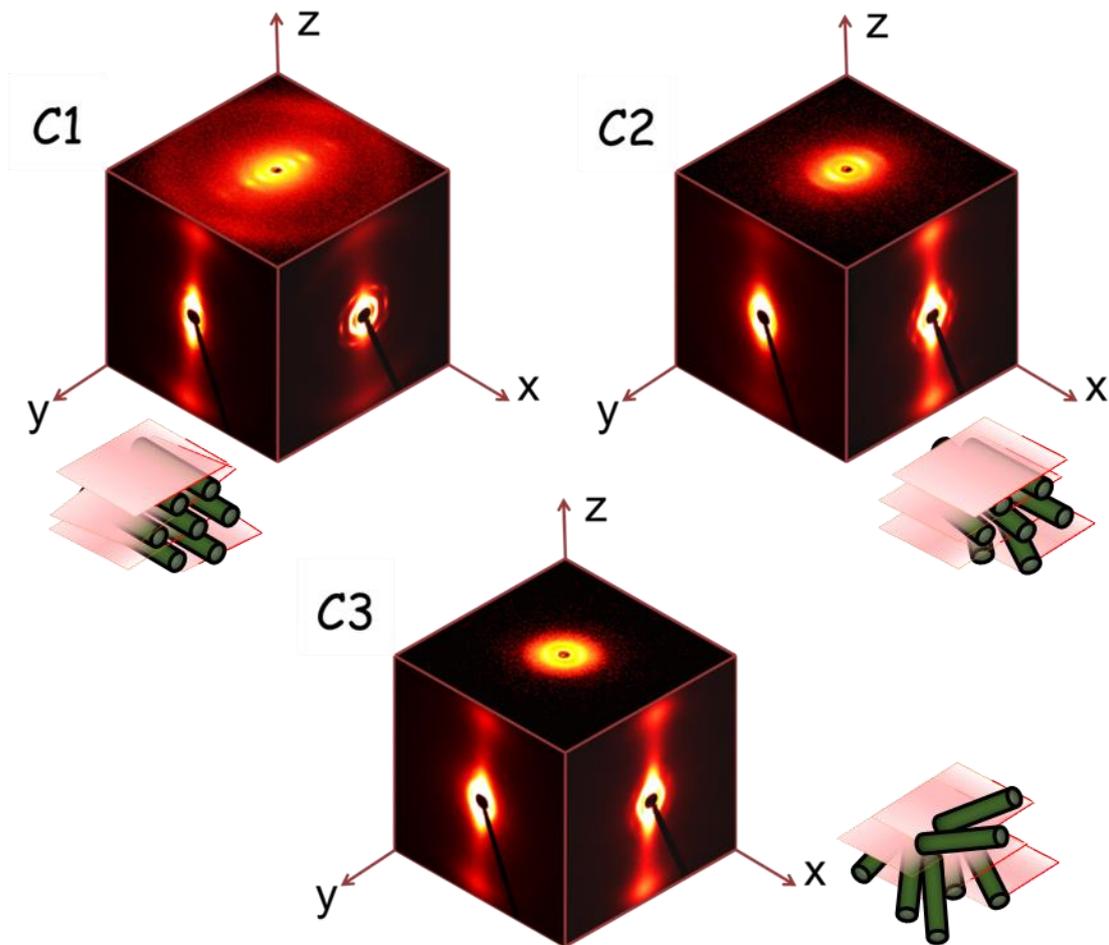


Figura 56 - Imagens bidimensionais de SAXS do nanocompósito 20A (5%) em cada condição de inflamento e um indicativo das possíveis orientações morfológicas dos cilindros de PS e lamelas de 20A

Mesmo após a adição da argila montmorilonita, nas concentrações de 2,5% e 5%, a estrutura morfológica do nanocompósito permaneceu similar ao copolímero em bloco, ou seja, cilindros de PS em um arranjo hexagonal. As curvas unidimensionais do nanocompósito SEBS + 20A, assim como dos demais nanocompósitos, são apresentadas no Apêndice B.

4.1.2.2. SEBS com adição de nanotubos de argila haloisita

A Figura 57 demonstra as imagens bidimensionais do SEBS Hal (5%) em cada condição de inflamento. Comparada às imagens de espalhamento dos demais nanocompósitos, é o que demonstra a menor intensidade de orientação na primeira condição, para ambos, SEBS e haloisita, além disso, no plano x a estrutura hexagonal

cilíndrica é a menos definida. Na C2, com ordem de 2,3 vezes o diâmetro inicial do filme tubular, a principal alteração, como nos demais casos, é uma rotação dos cilindros de PS observada no plano x. Também pode-se notar o espalhamento referente ao alinhamento dos nanotubos de haloisita ao longo do plano do filme polimérico, nas direções x e y. Por fim, na máxima condição de inflamento, na ordem de 3 vezes o diâmetro inicial do filme tubular, o nanocompósito apresenta um espalhamento anelar referente aos cilindros e um espalhamento referente à orientação dos nanotubos de haloisita, embora de baixa intensidade, possivelmente pela baixa espessura do filme.

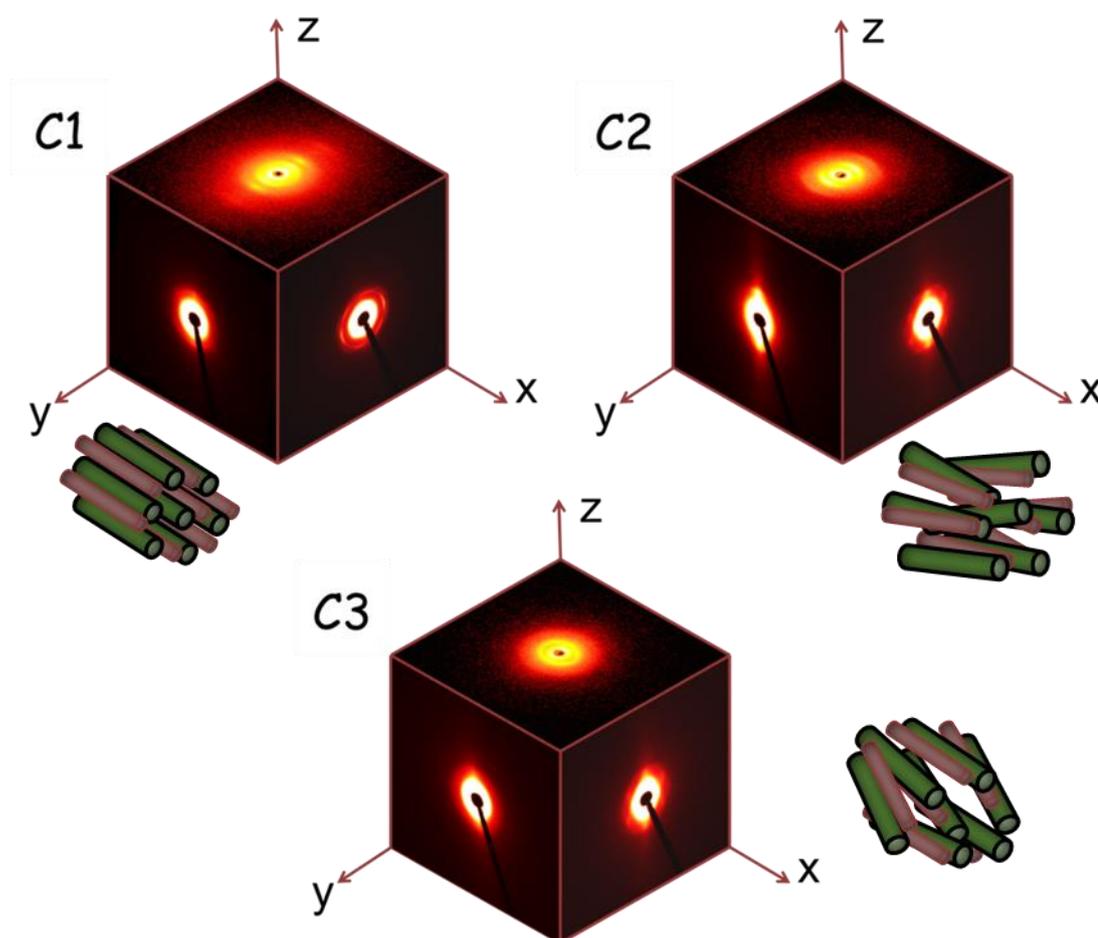


Figura 57 - Imagens bidimensionais de SAXS do nanocompósito Hal (5%) em cada condição de inflamento e um indicativo das possíveis orientações morfológicas dos cilindros de PS e Hal

4.1.2.3. SEBS com adição de nanoesferas de sílica de fumo

As imagens bidimensionais, obtidas por SAXS, do nanocompósito Sil (1%) são apresentadas na Figura 58.

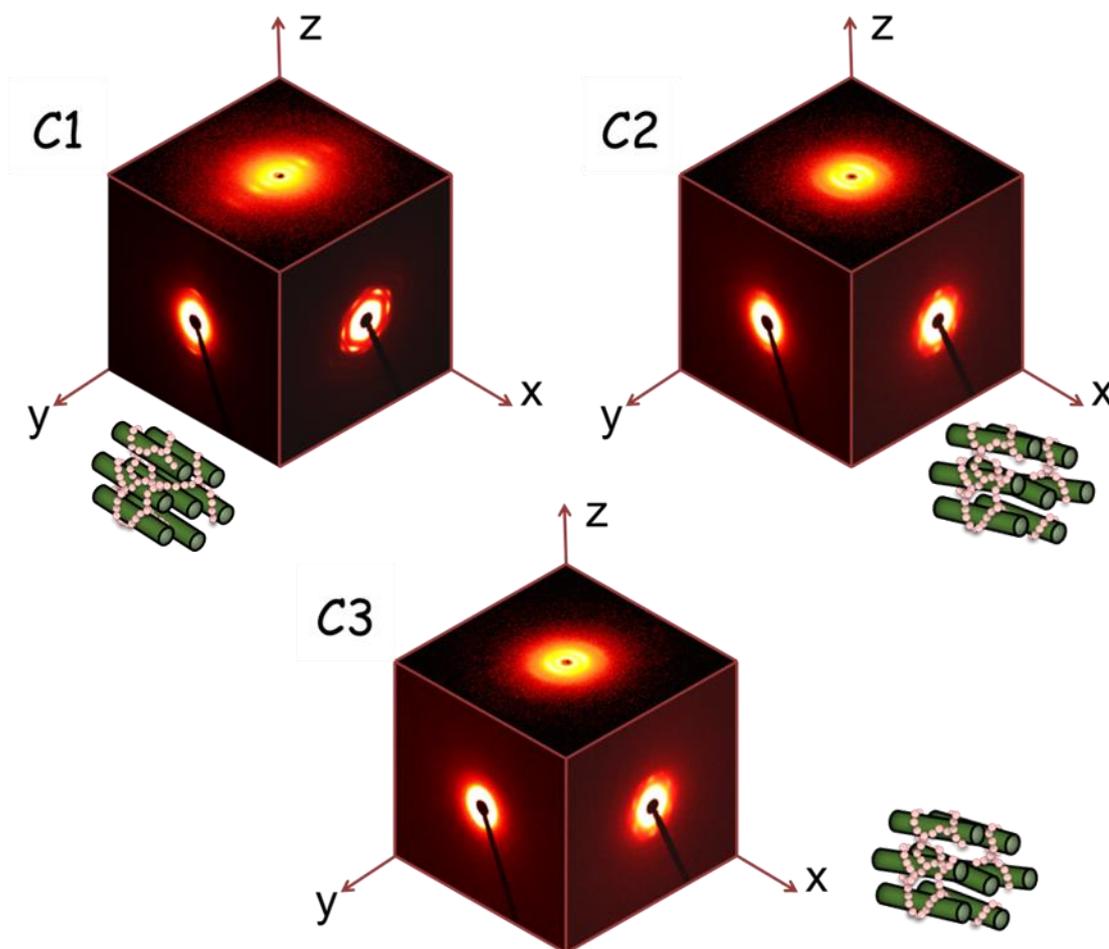


Figura 58 - Imagens bidimensionais de SAXS do nanocompósito Sil (1%) em cada condição de inflamento e um indicativo das possíveis orientações morfológicas dos cilindros de PS e esferas de Sil

Dentre todos os nanocompósitos estudados, com adição de sílica de fumo foi o que apresentou menor variação estrutural, em função do inflamento do filme tubular durante sua obtenção, o que sugere que as nanopartículas de sílica dificultam a rotação dos cilindros durante o inflamento. Antes que ocorra o inflamento, C1, uma pequena tendência à orientação é observada nas direções y e z, enquanto em x é possível observar a estrutura hexagonal cilíndrica formada pelos cilindros de PS. Na condição intermediária de inflamento, C2, a estrutura do nanocompósito tende a se tornar anelar, porém na máxima condição de inflamento não há alteração visual quando comparada a condição anterior. O principal fator nas condições de inflamento, C2 e C3, é a rotação dos cilindros de PS observada no plano de direção x, o mesmo observado nos demais nanocompósitos e SEBS.

Conforme ocorreu o inflamento, a estrutura tendeu a formar um anel de espalhamento, no entanto retroagiu ao alcançar a razão de máximo inflamento. É provável que as nanoesferas de sílica de fumo tenham formado uma estrutura de rede entre si no

interior do copolímero em bloco, devido à maior interação com suas próprias nanopartículas. Isso provavelmente restringe a movimentação dos cilindros de PS durante a ocorrência do inflamento do filme polimérico, impedindo assim o arranjo estrutural isotrópico, similar aos demais nanocompósitos, em decorrência da deformação circunferencial.

4.1.2.4. SEBS com adição de nanotubos de carbono de paredes múltiplas

A Figura 59 apresenta as imagens bidimensionais do SEBS + CNT obtidas por SAXS. Na condição sem inflamento, C1, observa-se nas direções z e y uma estrutura com orientação preferencial paralela ao eixo x, enquanto uma estrutura hexagonal é observada no plano x. Conforme ocorre o inflamento, nas condições C2 e C3, como nos demais nanocompósitos, em x nota-se uma rotação dos cilindros que compõem a estrutura hexagonal cilíndrica, além disso, já na condição intermediária de inflamento, C2, a estrutura aparenta uma formação anelar, indicando uma estrutura mais isotrópica. Porém, na condição C3, observando especialmente no eixo z, ocorre um fenômeno não observado em nenhum outro nanocompósito: a inversão da orientação. Os picos de espalhamento outrora paralelos ao eixo x, agora estão em uma orientação perpendicular ao eixo x, ou seja, os cilindros de PS estão orientados perpendicularmente ao eixo x. O que indica a existência de um limiar de biorientação, uma relação entre a anisotropia do copolímero em bloco e a razão de inflamento, de tal forma que em certas condições, ao passar desse limite, a deformação circunferencial é capaz de reorientar a estrutura a uma direção perpendicular à direção do fluxo de extrusão. É possível que a adição de CNT acelere a velocidade de movimentação dos cilindros de PS durante a deformação circunferencial quando comparado aos demais nanocompósitos. Na condição C3, onde a maioria das amostras apresenta uma estrutura mais isotrópica, o SEBS + CNT começa a ter uma estrutura com orientação preferencial na direção perpendicular à observada nos demais casos, podendo ser comprovada pelos picos de ordem na respectiva curva unidimensional (Apêndice B).

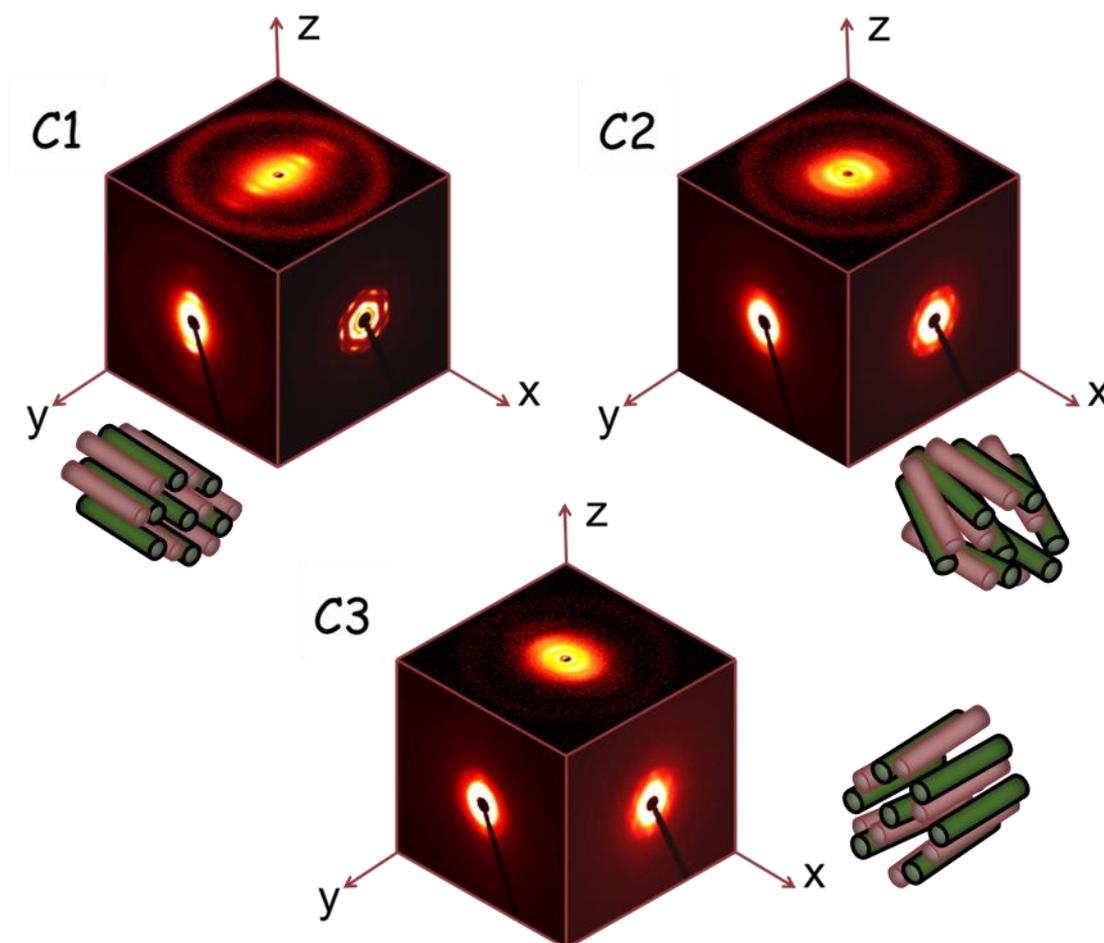


Figura 59 - Imagens bidimensionais de SAXS do nanocompósito CNT (0,5%) em cada condição de inflamento e um indicativo das possíveis orientações morfológicas dos cilindros de PS e CNT

Para melhor observar este processo de inversão de orientação e a influência do CNT durante o inflamento, a Figura 60 demonstra, na linha superior, uma sequência de inflamento, de C1 a C3, para a amostra de SEBS puro, enquanto a linha inferior apresenta as mesmas condições para o SEBS CNT. Na C1 ambos apresentam o mesmo tipo de estrutura com orientação preferencial no sentido do fluxo de extrusão. Durante o inflamento, a estrutura do SEBS assume gradualmente uma característica isotrópica, finalizando na condição de máximo inflamento, enquanto que, visualmente, a C2 do SEBS CNT apresenta uma estrutura mais isotrópica, similar ao SEBS na C3. Ou seja, a condição intermediária de inflamento do SEBS CNT é equivalente à máxima condição de inflamento do SEBS. Além disso, continuando o inflamento do SEBS CNT, a sua estrutura começa a mudar de orientação, tornando a possuir uma orientação preferencial, porém, agora perpendicular à original.

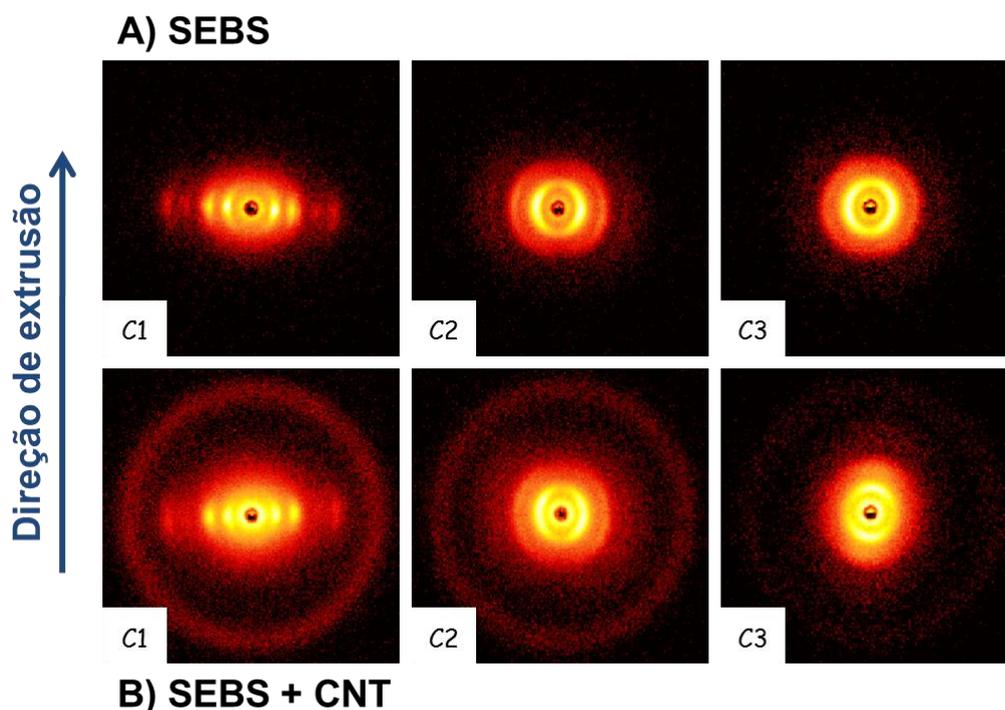


Figura 60 - Comparativo das imagens bidimensionais de SAXS na direção z em três diferentes condições de inflamento para A) SEBS e B) SEBS CNT (0,5%).

É notória a influência dos CNTs na estrutura morfológica do SEBS, acelerando o processo de orientação dos cilindros de PS. A provável causa para este fenômeno pode ser uma eventual interação morfológica entre os cilindros de PS e os também cilíndricos nanotubos de carbono. Comportamento parecido observou Haggemueller [124] trabalhando com adição de nanotubos de carbono em fibras de PE. A orientação da fibra de PE + CNT em uma velocidade de fiação de 20 m/min foi semelhante à orientação da fibra de PE em uma velocidade de 160 m/min, tal comportamento foi relacionado à interação dos CNTs com a estrutura cristalina do PE. É importante lembrar que fluxos elongacionais são conhecidos como fluxos "fortes", por promoverem grande orientação microestrutural, principalmente de partículas / moléculas anisotrópicas.

4.1.3. Orientação dos cilindros de PS e nanopartículas

Com a finalidade de quantificar a intensidade de orientação dos cilindros de PS e nanopartículas, foram realizadas varreduras azimutais ao redor do pico de primeira ordem de difração, a partir da análise por SAXS na direção z nas amostras sem inflamento,

procedimento exemplificado na Figura 48. Desta forma, picos de primeira ordem nos ângulos azimutais de 0 e 180° caracterizam máxima orientação dos cilindros paralelos à direção do fluxo de extrusão. A Figura 61 apresenta as curvas unidimensionais obtidas a partir das varreduras azimutais, onde é possível observar os picos de difração em posições próximas de 0/360° e 180°, que indicam a orientação dos cilindros em todas as amostras na direção de extrusão. O pico é aparentemente mais bem definido na amostra de SEBS puro, sendo que em algumas condições torna-se mais largo e menos intenso após a adição de nanopartículas. Esse efeito pode ser devido à influência das nanopartículas na estrutura do SEBS, pois é possível que elas perturbem a ordem estrutural e a orientação dos cilindros do copolímero. O fluxo que causa o alinhamento inicial da estrutura é um fluxo de cisalhamento, na saída da matriz da extrusora, que não é um fluxo tão forte quanto o elongacional. A presença de nanopartículas aumenta a viscosidade do sistema, o que pode dificultar a orientação morfológica inicial. Outra causa provável para o alargamento dos picos de difração na direção azimutal é a sobreposição do espalhamento dos cilindros do copolímero em bloco com o espalhamento das próprias nanopartículas, que em alguns casos é intenso em todas as direções, como na amostra contendo sílica.

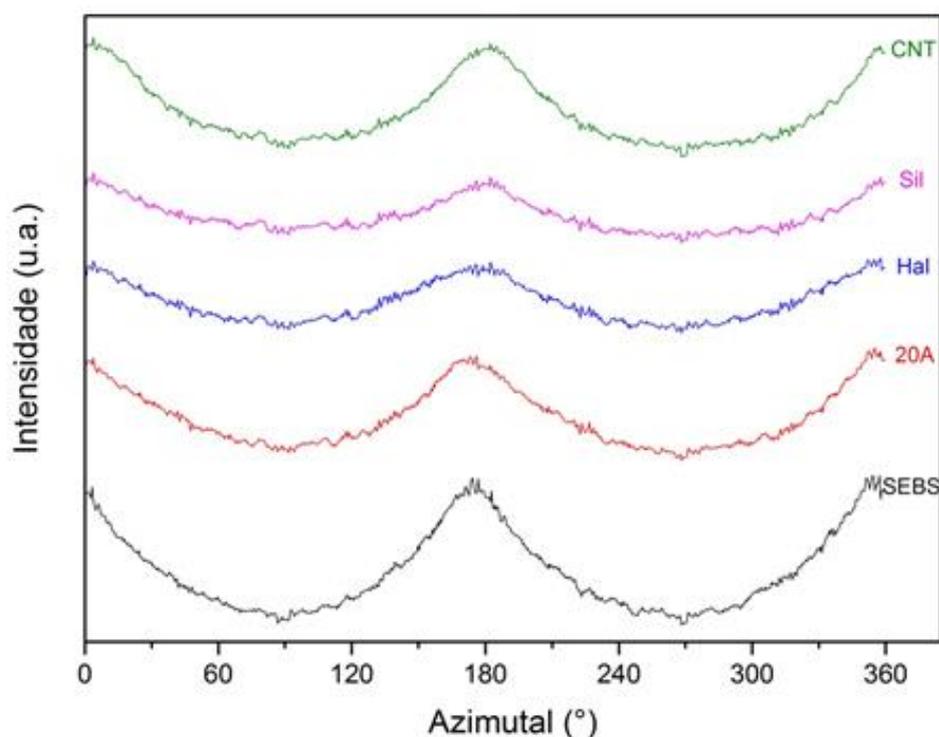


Figura 61 – Curvas azimutais de SAXS na direção z sem inflamento

No entanto, como mostra a Figura 62-A, o inflamento do filme tubular do SEBS ocasiona alteração da orientação dos cilindros de PS. Conforme ocorre o inflamento, o pico azimutal torna-se menos definido (mais largo e menos intenso), e é possível identificar a subdivisão e deslocamento do pico de máxima intensidade para ângulos diferentes nas duas direções, indicando uma rotação dos cilindros na máxima condição de inflamento em torno de 40° . Essa desorientação causada pelo fluxo elongacional na direção circunferencial do filme mostra claramente que os cilindros tendem a um arranjo mais próximo da isotropia, embora ainda haja uma leve orientação preferencial. Essa rotação dos cilindros de PS já foi observada em estudos da ação de fluxos elongacionais quando a amostra é solicitada transversalmente em relação à orientação inicial dos seus cilindros [20]. No caso deste trabalho a rotação advém do estiramento circunferencial causado pelo inflamento a ar, rotacionando os cilindros e diminuindo sua orientação preferencial, resultando na estrutura quase isotrópica observada na imagem bidimensional do SEBS na Figura 53.

Comportamento semelhante ocorre com os nanocompósitos, porém cada nanopartícula adicionada causa um diferente efeito na rotação dos cilindros. A adição da maioria das nanopartículas acelera o processo de rotação dos cilindros de PS, isto pode ser visto nos casos dos nanocompósitos com nanopartículas de 20A (2,5% e 5%), Hal e CNT, que obtiveram variações da posição azimutal do pico de 61° , 44° , 40° e 99° , respectivamente. As três primeiras amostras atingiram morfologia quase isotrópica na condição máxima de inflamento. No entanto, conforme já mencionado anteriormente, a amostra com CNT, Figura 62-C, na máxima condição de inflamento exibiu a maior mudança de orientação preferencial, realinhando os cilindros na direção circunferencial, com picos agora próximos a 90° , o que indica uma estrutura morfológica orientada na direção perpendicular ao fluxo de extrusão. Comportamento completamente distinto apresentou o nanocompósito com adição de Sil, Figura 62-B, que obteve variação máxima do ângulo azimutal de apenas 15° e demonstrou pouca alteração morfológica durante o inflamento, onde em sua máxima condição de inflamento permanece um pico de ordem próximo a 180° indicando a permanência de uma orientação preferencial dos cilindros de PS, mesmo após a deformação circunferencial.

4. Resultados

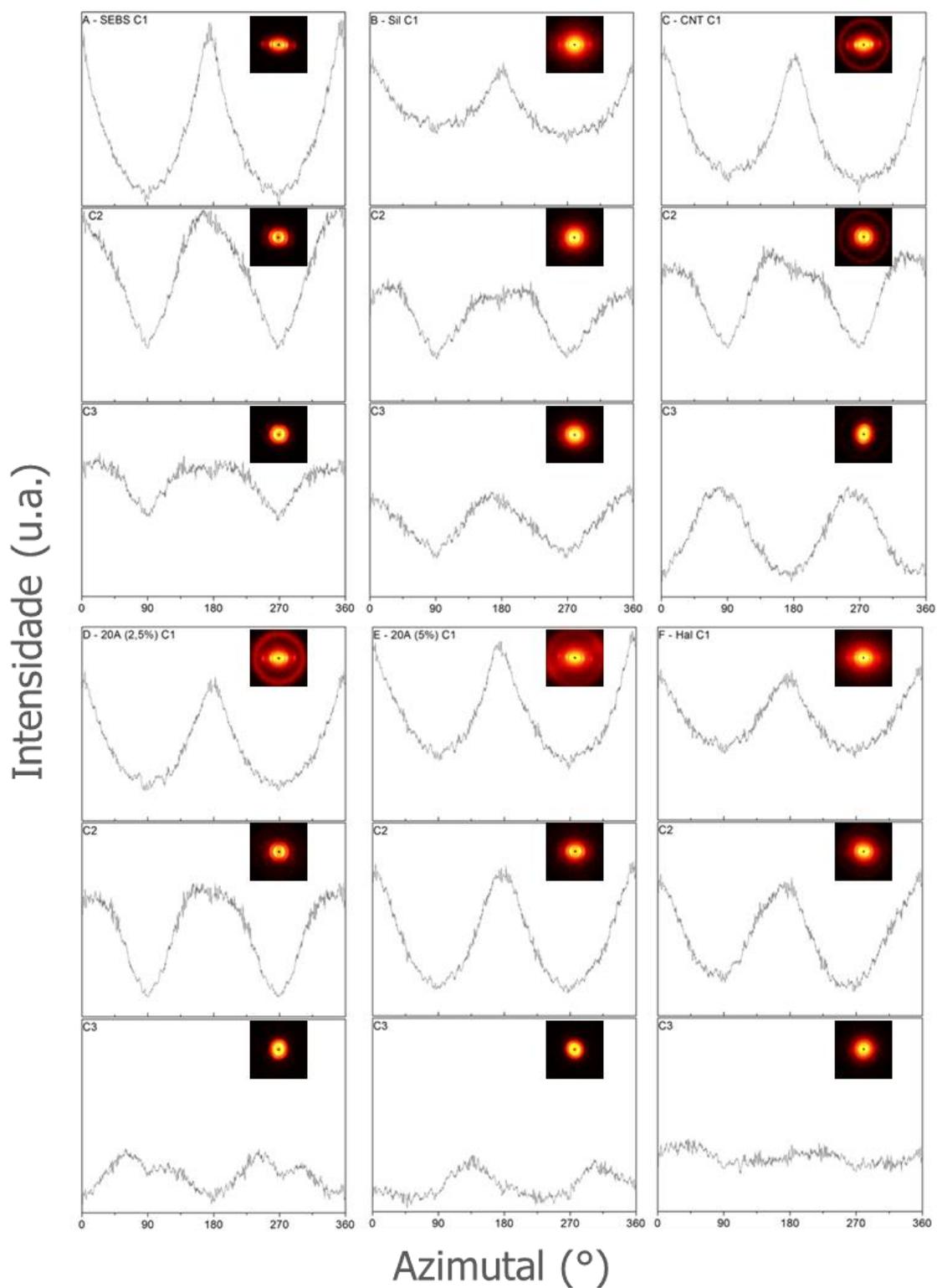


Figura 62 - Curvas unidimensionais obtidas das varreduras azimutais, direção z, do a) SEBS, b) Si1 (1%), c) CNT (0,5%), d) 20A (2,5%), e) 20A (5%), e f) Hal (5%), para cada condição de inflamento com suas respectivas imagens bidimensionais em detalhe.

A Figura 63 apresenta um gráfico com a variação do ângulo azimutal em função da razão de inflamento de cada amostra, possibilitando uma melhor comparação da movimentação dos cilindros comparados à adição de nanopartículas.

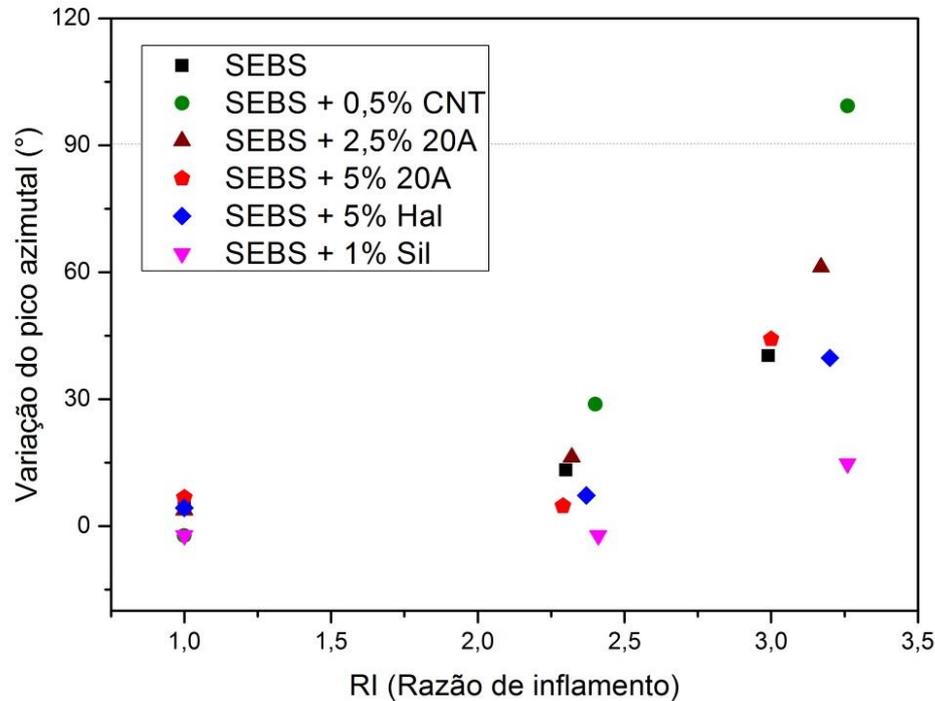


Figura 63 – Variação do ângulo do pico azimutal em função da razão de inflamento

O comportamento dos nanocompósitos, distinto do copolímero em bloco puro, durante a deformação circunferencial, pode ser atribuído à morfologia das nanopartículas. Alguns estudos já demonstraram que a argila Cloisite 20A tem maior afinidade com a fração de PS do SEBS [7,12], sua forma lamelar se aloja no interior dos cilindros de PS. No entanto a adição da 20A em uma concentração de 5% não altera significativamente a morfologia final do nanocompósito inflado, pois sua rotação apresenta o mesmo nível intermediário da amostra de SEBS puro, em torno de 45°, assim como a haloisita. A amostra contendo 2,5% 20A, provavelmente com estrutura mais esfoliada, atinge uma rotação na ordem de 60°. Já a adição dos longos nanotubos de carbono ao SEBS apresenta a maior rotação dos cilindros, próxima de 90°, conforme discutido anteriormente. A causa provável para esse comportamento é a morfologia cilíndrica de alta razão de aspecto dos nanotubos, que tem mais semelhanças com a morfologia dos cilindros de PS, garantindo uma maior interação e sinergia no processo de rotação durante a deformação causada pelo estiramento circunferencial no inflamento. Comportamento oposto apresenta o

nanocompósito com adição de nanoesferas de sílica de fumo. A Sil previne a rotação dos cilindros, mantendo uma estrutura anisotrópica próxima da inicial, mesmo após o processo de inflamento. As partículas de Sil têm morfologia esférica e maior afinidade com si mesmas, devido à sua hidrofiliçidade, desta forma sua estrutura de rede dentro do SEBS, que aparentemente torna mais difícil o realinhamento dos cilindros com a deformação circunferencial.

Para melhor avaliar o comportamento de alinhamento e rotação dos cilindros, incluindo o efeito do alargamento dos picos, e não apenas o ângulo de máximo, foi utilizado o modelo matemático denominado parâmetro de ordem (F), também conhecido como parâmetro de orientação de Hermans [123], utilizado em estudos da orientação de copolímeros em bloco orientados por deformação [50] ou fluxo de cisalhamento durante o processamento [20] e em nanocompósitos poliméricos fibrosos [124]. Seu valor é determinado através da expressão matemática, apresentada na Equação (26):

$$F = \frac{3(\cos^2 \beta) - 1}{2} = \frac{\int I(\beta) |\sin \beta| (3/2 \cos^2 \beta - 1/2) d\beta}{\int I(\beta) |\sin \beta| d\beta} \quad (26)$$

Onde β representa o ângulo entre o eixo dos cilindros e a direção de extensão e $I(\beta)$ é a distribuição de intensidade na direção azimutal. Assim, em função do valor obtido em F é possível determinar a orientação dos cilindros. Os valores variam entre 1, 0 e -0,5, sendo 1 a condição de máxima orientação dos cilindros paralelos ao sentido do fluxo de extrusão, 0 indica uma condição aleatória dos cilindros e -0,5 estabelece uma condição em que os cilindros estão transversalmente orientados em relação ao sentido do fluxo de extrusão. A Figura 64 ilustra as condições de orientação dos cilindros de PS em função do parâmetro de orientação de Hermans, enquanto a Figura 65 apresenta um gráfico de F em função da variação da RI para cada amostra.

4. Resultados

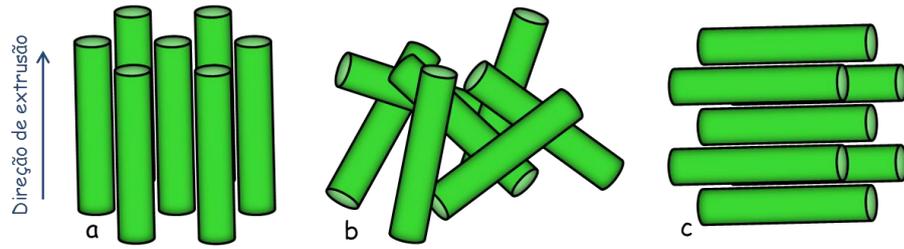


Figura 64 – Orientação dos cilindros de PS em função do parâmetro de ordem (F) em relação ao sentido de fluxo de extrusão, indicado pela seta azul, sendo a) paralelo = 1, b) aleatório = 0 e c) transversal = -0,5

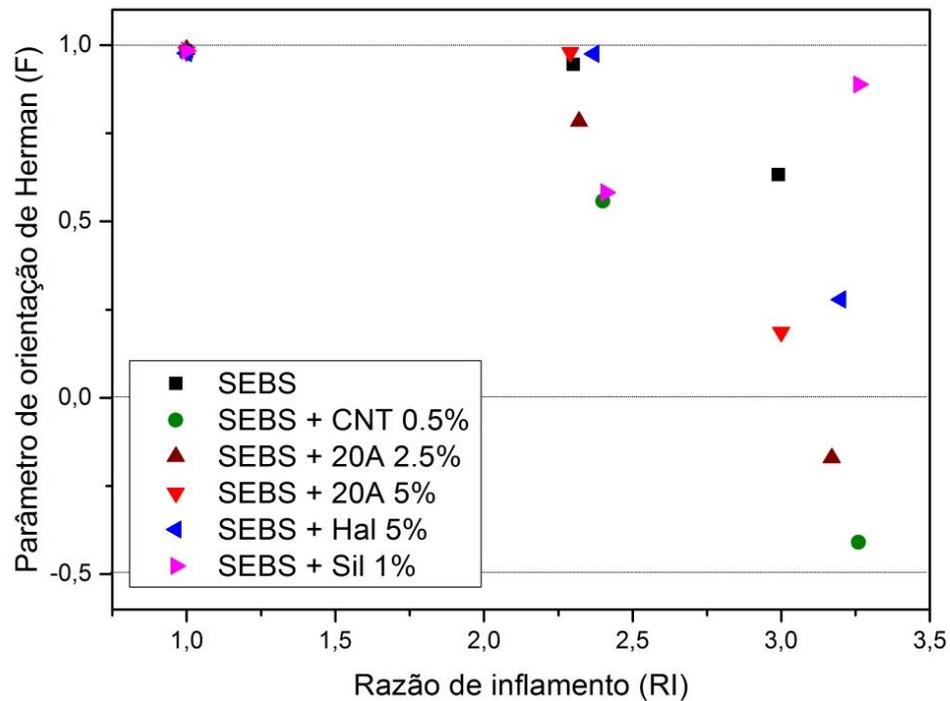


Figura 65 – Parâmetro de ordem (F) em função da razão de inflamento (RI)

A partir do gráfico apresentado na Figura 65, confirma-se que o SEBS e todos os nanocompósitos estão inicialmente orientados no sentido do fluxo de extrusão. Na condição intermediária de inflamento, o SEBS e os nanocompósitos com 20A (5%) e Hal apresentam pouca variação da orientação, e o nanocompósito 20A (2,5%) exibe leve desorientação. Nesta condição intermediária de inflamento as amostras que mostraram maior desorientação foram os nanocompósitos com CNT e Sil. Pelos resultados anteriores o efeito no CNT já era esperado, mas é interessante notar que a amostra com Sil também apresenta uma tendência de desorientação global dos cilindros na mesma proporção do CNT. Porém quando inflado até a máxima condição seu nanocompósito retorna a uma condição próxima dos cilindros totalmente orientados, indicando que as nanoesferas de

sílica coloidal dificultam a movimentação dos cilindros. Já o nanocompósito com CNT em seu máximo inflamento atinge o maior nível de rotação dos cilindros, próximo de uma orientação totalmente transversal dos cilindros de PS. Os demais nanocompósitos apresentam uma condição próxima da isotropia ($F = 0$) no máximo inflamento, diferentemente do copolímero SEBS puro, confirmando a influência das nanopartículas na rotação e reorganização dos cilindros de forma circunferencial. A Tabela 9 apresenta os valores de F em função das condições de inflamento.

Tabela 9 – Valores de parâmetro de ordem em função das condições de inflamento

Amostra	C1	C2	C3
SEBS	0,98	0,94	0,63
20A (2,5%)	0,99	0,78	-0,17
20A (5%)	0,98	0,98	0,19
Hal	0,98	0,98	0,28
Sil	0,98	0,58	0,89
CNT	0,99	0,56	-0,41

4.2. Comportamento reológico em fluxo elongacional

As amostras extrudadas não infladas foram ensaiadas em fluxo estacionário elongacional, onde é avaliado o comportamento reológico em extensão ao longo do tempo, sendo monitorado o coeficiente de aumento de tensão (η_E^+), que pode ser definido por $\eta_E^+(t) = \sigma(t)/\dot{\epsilon}$, onde $\sigma(t)$ é a tensão normal, e $\dot{\epsilon}$ é a taxa de extensão. Para longos tempos, o valor de η_E^+ de fluidos newtonianos tende ao valor da viscosidade elongacional, η_E . A Figura 66 mostra as curvas de η_E^+ em função do tempo para o SEBS e seus nanocompósitos ensaiados nas direções longitudinal e transversal, à temperatura de 190 °C em duas diferentes taxas de deformação, 0,03 s⁻¹ e 20 s⁻¹. Pode-se ver que, apesar de algumas oscilações no sinal, as amostras ensaiadas na direção longitudinal tendem a um valor aproximadamente constante, sugerindo comportamento predominantemente newtoniano. Já na direção transversal η_E^+ tende a diminuir para longos tempos, indicando comportamento pseudoplástico em extensão (*extension thinning*). Esses resultados são semelhantes a outros obtidos em estudo anterior [20].

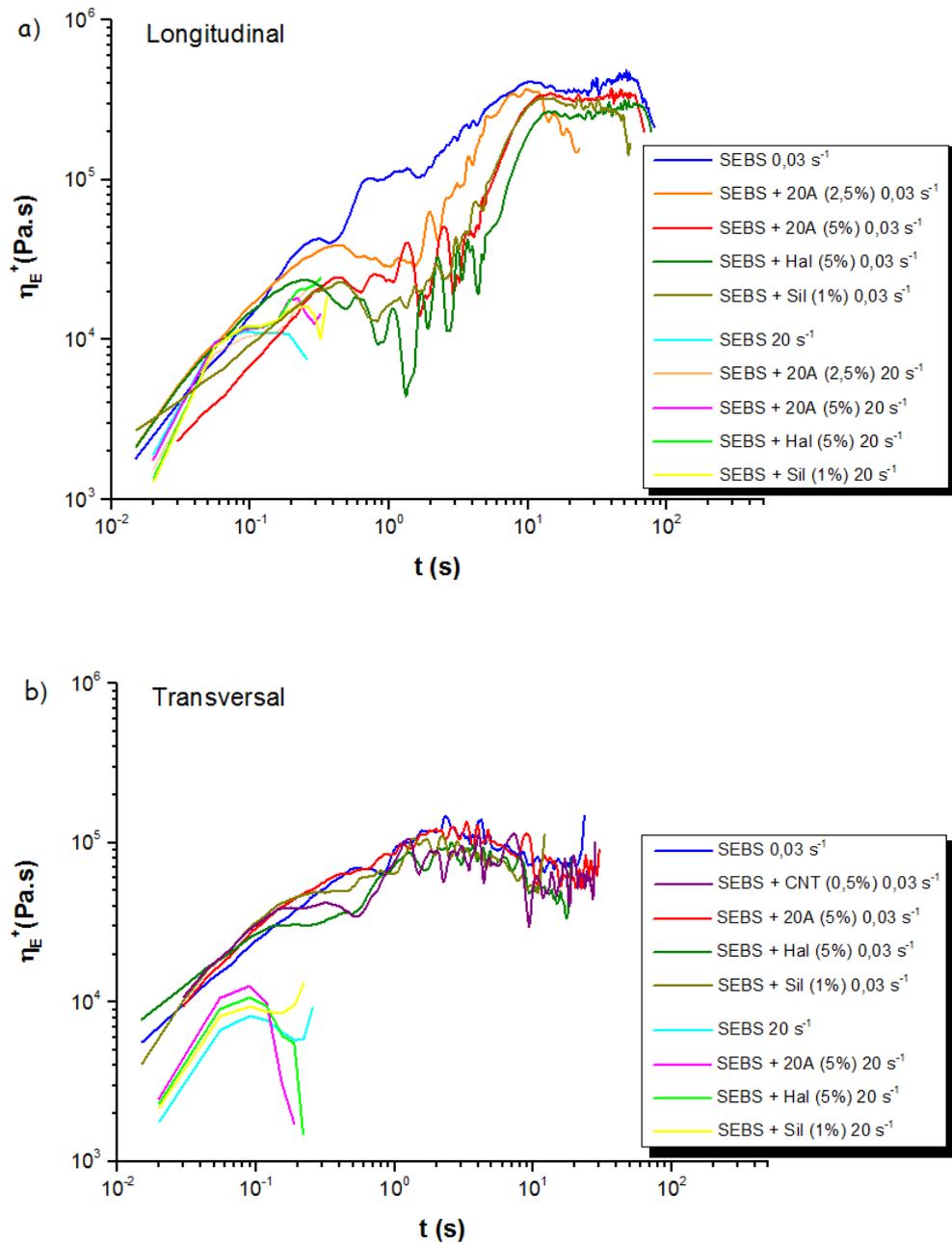


Figura 66 – Curvas de elongação estacionária para o SEBS e seus nanocompósitos ensaiados nas direções a) longitudinal e b) transversal à temperatura de 190 °C.

Conforme explicado no subcapítulo 3.6, após a análise reológica por fluxo elongacional, os corpos de prova, ensaiados na direção transversal, tiveram sua estrutura morfológica final resfriada e analisada por SAXS. Um mapeamento da alteração morfológica em função da deformação de Hencky é realizado ao longo de cada corpo de prova. Os detalhes deste mapeamento foram descritos na Figura 50, para posteriormente ser efetuado um estudo de correlação com a deformação ocasionada pelo inflamento do filme tubular durante processamento.

4. Resultados

A Figura 67 demonstra as curvas do parâmetro de ordem das amostras ensaiadas por fluxo elongacional na direção transversal em função da deformação de Hencky, obtidas através do modelo matemático de Hermans apresentado na Equação (26).

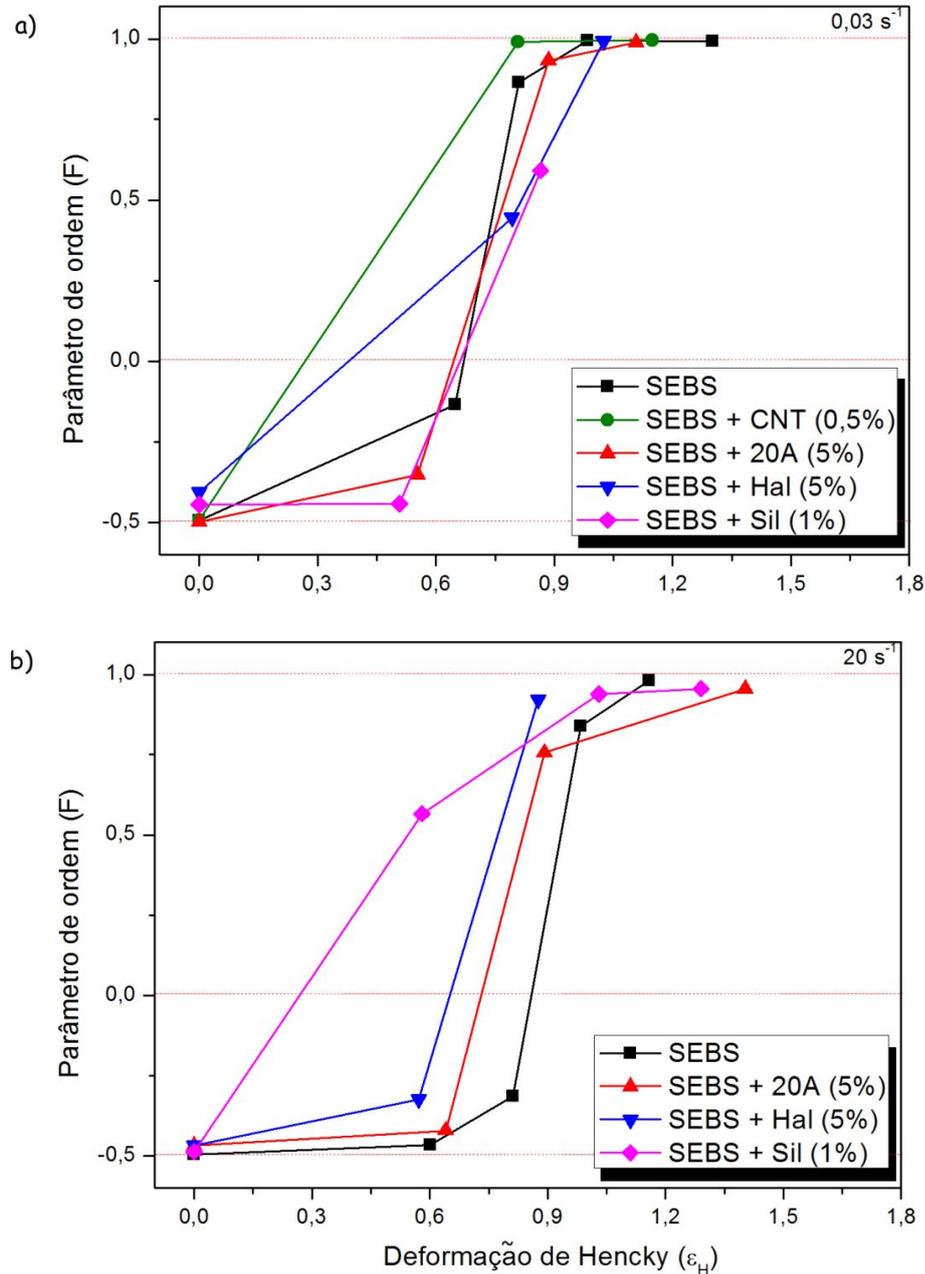


Figura 67 – Parâmetro de ordem em função da deformação de Hencky para amostras ensaiadas por fluxo elongacional na direção transversal com taxas de deformação de a) $0,03 \text{ s}^{-1}$ e b) 20 s^{-1}

Na Figura 67-a, com a menor taxa de deformação, $0,03 \text{ s}^{-1}$, todas as amostras partem de uma condição transversal ao sentido do ensaio, ou seja, os cilindros estão orientados perpendiculares à direção da aplicação da tensão, conforme verificado pelo

valor de $F = -0,5$. À medida que ocorre a deformação o SEBS e seus nanocompósitos tendem a orientar sua morfologia no sentido de realização do ensaio. Os cilindros rotacionam tendendo a uma orientação paralela à direção ensaiada, porém os valores de deformação em que ocorrem estas rotações são levemente alterados em função da nanopartícula adicionada ao copolímero em bloco. O SEBS rotaciona seus cilindros durante o ensaio de maneira gradativa em função da deformação. Com a adição de Cloisite 20A, a baixas deformações a alteração morfológica é menor, se comparada ao SEBS, porém em maiores deformações o nanocompósito com 20A demonstra maior nível de alinhamento paralelo dos cilindros. Levando a uma hipótese de que, em decorrência da morfologia lamelar da 20A, os cilindros têm uma restrição rotacional formada pelas placas de nanoargila, no entanto estas lamelas tendem a se orientar no mesmo sentido dos cilindros de PS, porém maior energia é necessária para seu deslocamento, portanto em maiores deformações as lamelas rotacionam em conjunto com os cilindros auxiliando no alinhamento no sentido ensaiado. Comportamento diferente apresenta o SEBS com adição de nanoesferas de sílica de fumo. Este nanocompósito é o único que não apresenta ao fim do ensaio de fluxo elongacional uma morfologia com cilindros paralelos à direção ensaiada. A fratura da amostra ocorre ainda na região de uma estrutura mais aleatória, com parâmetro de ordem de 0,59. Comportamento provável devido à formação de uma rede pelas nanopartículas esféricas entre os cilindros impedindo a rotação dos mesmos. A adição de nanopartículas de morfologia cilíndrica ao SEBS acelera a orientação dos cilindros na direção ensaiada, com destaque para o efeito do CNT que, devido à alta razão de aspecto, possui maior contato com os cilindros, proporcionando desde baixas deformações uma maior capacidade de os cilindros deslizarem entre os domínios de EB, proporcionando maior nível de rotação dos cilindros. Esses resultados são qualitativamente comparáveis à estrutura das amostras infladas durante a extrusão, pois a taxa de $0,03 \text{ s}^{-1}$ é aproximadamente a taxa de deformação a que os cilindros extrudados são submetidos circunferencialmente durante o inflamento.

A Figura 67-b apresenta a curva de parâmetro de ordem em função da deformação de Hencky para taxa de deformação de 20 s^{-1} . Em maior taxa de deformação a influência da morfologia da nanopartícula adicionada é menor no alinhamento dos cilindros. Em geral a adição de nanopartículas auxilia no início da rotação dos cilindros a baixas deformações. A maior alteração ocorre com o nanocompósito com Sil, diferente do comportamento a baixa taxa de deformação onde os cilindros de PS não alinham

paralelamente a direção ensaiada, em alta taxa de deformação apresenta a maior rotação a baixa deformação e um alinhamento quase completo ao fim da análise. Em altas taxas de deformação a estrutura morfológica não tem a possibilidade de relaxar durante a deformação, portanto os nanocompósitos fraturam antes do alinhamento completo da estrutura. O SEBS possui maior nível de orientação, pois a ausência de nanopartículas rígidas em sua estrutura provavelmente possibilita maior rotação dos cilindros. A amostra contendo CNT rompeu de maneira frágil a 20 s^{-1} , não exibindo, portanto, rotação morfológica em alta taxa de alongação.

A imagem bidimensional do nanocompósito com adição de CNT auxilia na correlação entre o fluxo elongacional uniaxial, proveniente do ensaio reológico, com o fluxo elongacional biaxial, fluxo deformacional predominante durante o inflamento do balão polimérico. Desse modo, a Figura 68 traz um comparativo dos dois tipos de deformação elongacional, em função da deformação de Hencky. As imagens bidimensionais de SAXS do SEBS e os nanocompósitos com adição de Sil e CNT, os que apresentaram as maiores variações, estão no Apêndice C.

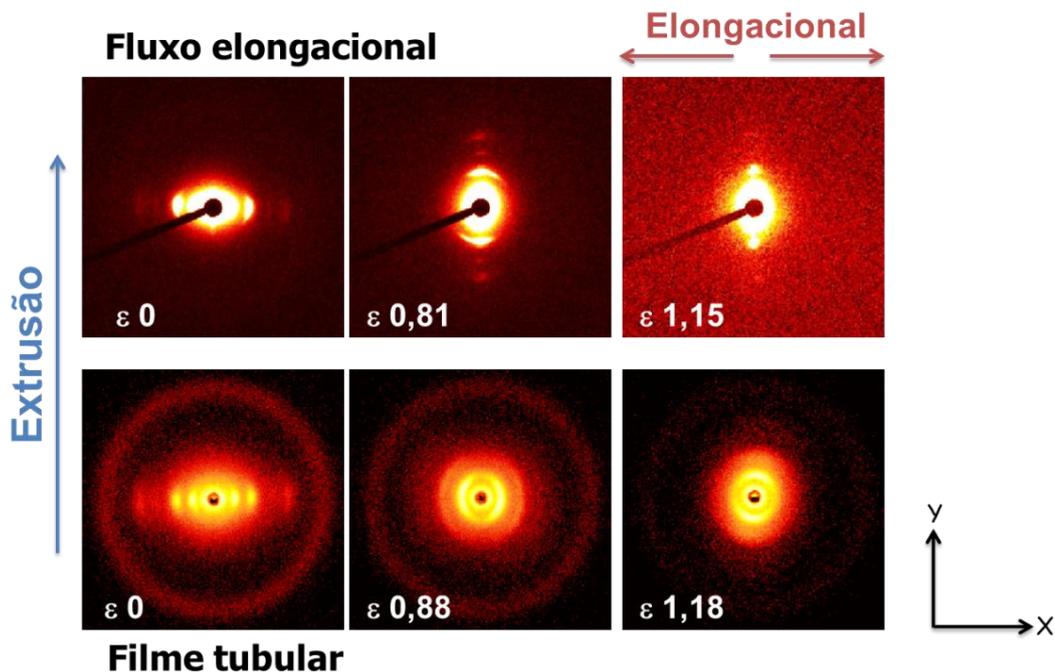


Figura 68 - Comparativo, nanocompósito SEBS + CNT, dos fluxos elongacionais uniaxial (acima) e biaxial (abaixo) provenientes do ensaio de fluxo elongacional e extrusão de filme tubular, respectivamente

Avaliando a Figura 68, no início a estrutura morfológica de ambas amostras possui uma orientação preferencial paralela ao fluxo de extrusão. Com uma deformação de

Hencky aproximada de 0,8, referente à condição intermediária de inflamento, a deformação por fluxo elongacional apresenta uma inversão de orientação morfológica, enquanto o filme tubular apresenta um estado mais próximo de isotrópico. Este estágio de deformação estabelece a uma condição próxima do máximo de deformação em que o filme tubular apresenta um estado isotrópico, enquanto a amostra correspondente ensaiada em fluxo elongacional já apresenta orientação perpendicular. Um pequeno incremento de deformação circunferencial promove a mudança de orientação preferencial dos cilindros na amostra inflada, como observado na imagem com deformação de Hencky próxima de 1,2. É interessante observar que o fluxo elongacional uniaxial aplicado pelo reômetro não é exatamente análogo ao fluxo elongacional promovido pelo estiramento circunferencial durante o inflamento na extrusora. Essa diferença pode ser explicada pela provável presença de um caráter mais biaxial de deformação no caso da extrusão.

4.3. Propriedades mecânicas do SEBS e seus nanocompósitos

Neste subcapítulo 4.3 são analisadas as propriedades mecânicas do copolímero em bloco e seus nanocompósitos com diferentes nanopartículas obtidos pelo processo de extrusão de filme tubular em função das três diferentes condições de inflamento e três diferentes direções em função do sentido de extrusão, longitudinal, diagonal (45°) e transversal. As propriedades mecânicas são avaliadas por ensaios de resistência à tração, correlacionando os resultados obtidos quanto à orientação morfológica estrutural decorrente do processo de obtenção.

4.3.1. Ensaio de tração

A resistência à tração foi determinada por ensaios de tração em três diferentes direções de ensaio em relação ao sentido do fluxo de extrusão: longitudinal, transversal e diagonal (45°), e em cada condição de inflamento, sendo utilizados ao menos três corpos de prova para cada condição, conforme descrito no subcapítulo 3.4.1.

A Figura 69 apresenta as curvas tensão *versus* deformação para as três diferentes direções ensaiadas na ausência de inflamento (Condição 1), para o copolímero em bloco SEBS e seus nanocompósitos com nanoargila montmorilonita 20A e CNT.

4. Resultados

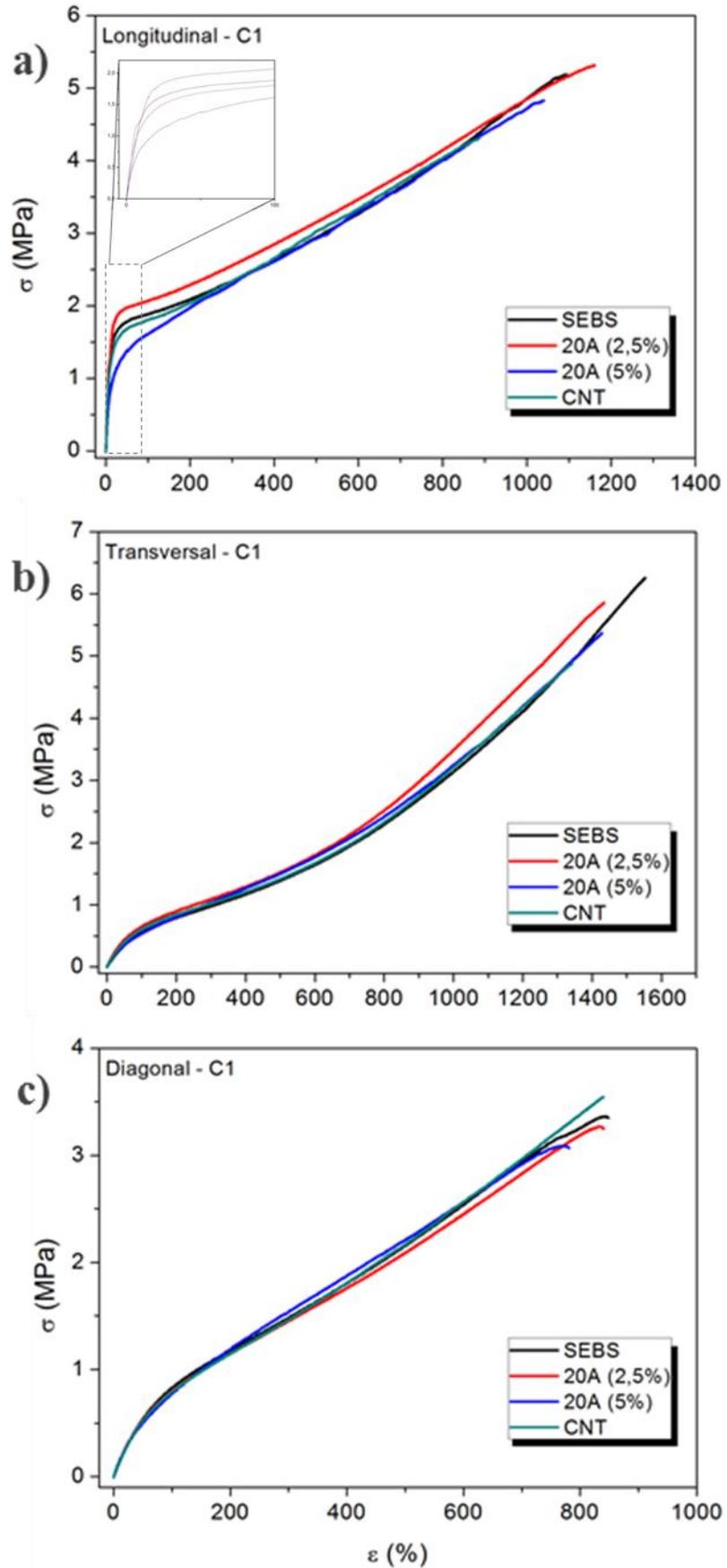


Figura 69 – Curvas do ensaio de tração para o SEBS e seus nanocompósitos com 20A e CNT sem inflamento nas direções longitudinal, transversal e diagonal (45°).

As curvas do ensaio de tração do SEBS e seus nanocompósitos na direção longitudinal podem ser divididas em dois segmentos referentes ao processo de deformação: abaixo do limite de escoamento ($\varepsilon < 10\%$) é o segmento de baixa deformação; acima do limite de escoamento a tensão aumenta até que ocorra a fratura, sendo que este processo pode ser denominado de deformação rígida ($\varepsilon > 10\%$), comportamento similar foi observado no trabalho de Adhikari et al [4]. Os ensaios realizados na direção longitudinal, no segmento de baixa deformação, apresentam uma linearidade referente à proporção elástica do copolímero em bloco. Este comportamento é diretamente proporcional à fração de cilindros de PS no copolímero, já que, neste caso, os cilindros estão orientados paralelamente (em função do processamento por extrusão) à direção ensaiada. A tensão externa é direcionada aos cilindros de PS, que devido à maior rigidez são mais resistentes à tensão aplicada, caracterizando suas propriedades mecânicas iniciais. Ao alcançar a tensão de escoamento ocorre o rompimento dos cilindros de PS orientados em paralelo à direção do ensaio, processo referido como fragmentação, no trabalho realizado por Pakula et al [5], ou mecanismo de escoamento, nos trabalhos de Adhikari et al e Hölzer et al [4,51]. A partir deste ponto a fase flexível deforma com maior facilidade, supondo que o domínio de PS atue como um ancoramento ao domínio de EB, criando assim uma rede de reticulação física ao copolímero em bloco. Devido a este comportamento o copolímero em bloco termoplástico elastomérico apresenta valores consideráveis de propriedades mecânicas a baixas deformações na direção longitudinal, como o módulo de elasticidade (E), que é significativamente maior que os apresentados nas direções transversal e diagonal. A tensão de escoamento aumenta com adição de 2,5% da nanoargila Cloisite 20A, devido a sua afinidade com os cilindros de PS, o que provavelmente aumenta a capacidade de impedir o escoamento do domínio flexível, fato observado no trabalho de Amurin [7]. No entanto efeito inverso ocorre com a adição de 5% da mesma nanopartícula, podendo supor que devido à maior concentração, as partículas não estão tão bem dispersas, formando aglomerados junto aos domínios de PS, assim facilitando o rompimento dos seus cilindros.

Na direção transversal o SEBS e seus nanocompósitos comportam-se mecanicamente como elastômeros, apresentam valores inferiores de módulo de elasticidade e tensão de escoamento, pois não sofrem deformação plástica, porém exibem elevados valores de resistência a tração, à medida que ocorre a deformação, de forma não linear. De maneira geral, as amostras na direção transversal têm comportamento bastante distinto da direção longitudinal, pois é a fase matriz que primeiramente se alonga, sendo

composta pelo domínio EB, mais mole. Neste caso os domínios cilíndricos rígidos de PS agem apenas como pontos de reticulação física, promovendo um comportamento mecânico mais elastomérico, descrito de forma pioneira por Pakula et al [5]. Desse modo, na direção transversal não há uma tensão de escoamento tão evidente quanto na direção longitudinal. Nesta direção também quase não se observa o efeito das nanopartículas.

Comportamento mecânico intermediário em relação às condições anteriores ocorre com os cilindros orientados em diagonal, a 45° em relação à direção de ensaio. Durante o ensaio de tração ocorre o cisalhamento do domínio flexível, enquanto os cilindros de PS tendem a se orientar na direção de alongamento.

No entanto, conforme o material é inflado durante seu processamento, seus domínios também sofrem alterações. Segundo a caracterização realizada por análise de SAXS, no subcapítulo 4.1, o SEBS e seus nanocompósitos tendem a rotacionar seus cilindros ao serem inflados e espalhados radialmente alcançando, em geral, uma estrutura quase isotrópica. A Figura 70 demonstra as curvas dos ensaios de tração sobrepostas em todas as condições de inflamento.

4. Resultados

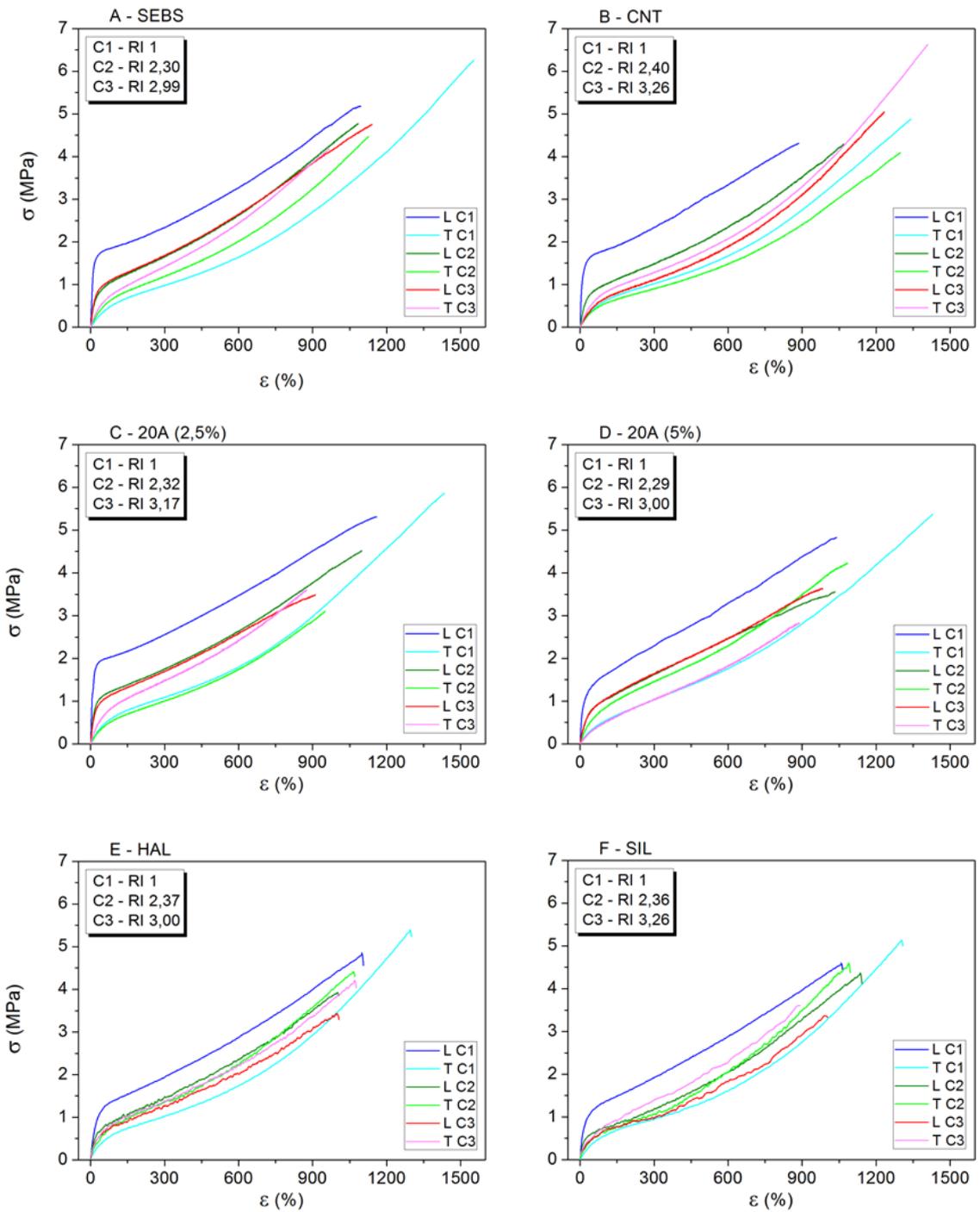


Figura 70 – Curvas de tração do a) SEBS, b) CNT (0,5%), c) 20A (2,5%), d) 20A (5%), e) Hal (5%) e f) Sil (1%) nas direções longitudinal (L) e transversal (T) para cada condição de inflamento

Observando os resultados para a amostra de SEBS puro (Figura 70A) em diferentes direções, nota-se que para as amostras ensaiadas na direção transversal ocorre o aumento de módulo e demais propriedades mecânicas a baixas deformações em detrimento do alongamento. O efeito inverso ocorre na direção longitudinal, embora neste caso o aumento do alongamento seja insignificante quando comparado à diminuição do alongamento na direção oposta. Verifica-se uma alteração maior no comportamento no sentido longitudinal, em função do inflamento, se comparado à direção transversal. Isso sugere que ao inflar, não havendo mais a orientação preferencial dos cilindros, há uma tendência de a matriz de EB dominar o comportamento mecânico, como já ocorre na direção transversal. Na terceira condição de inflamento, que é a máxima à qual o copolímero foi submetido, as curvas nas três direções ensaiadas estão proporcionalmente equivalentes, podendo supor uma estrutura quase isotrópica, corroborando os resultados obtidos na caracterização morfológica por SAXS. Isso indica que possivelmente os cilindros de PS encontram-se orientados em direções aleatórias ao longo do plano do filme após o inflamento. O mesmo processo ocorre com a adição da nanoargila 20A, porém chama a atenção a perda de alongamento em ambas as direções ensaiadas durante o inflamento, o que pode ser caracterizado pela morfologia lamelar da nanopartícula, que ao estar em contato com os cilindros de PS restringe o escoamento da estrutura durante a aplicação da tensão externa. Além disso, o nanocompósito com maior concentração de 20A (5%), na máxima condição de inflamento, apresenta detrimento das propriedades mecânicas, o que reforça a hipótese da formação de aglomerados da nanopartícula em função da maior concentração utilizada. A principal alteração ocorre com a adição de 0,5% de CNT, embora qualitativamente as mudanças sejam semelhantes. O efeito que mais se destaca neste caso é o aumento do alongamento máximo nas duas direções de ensaio à medida que a amostra é inflada. Esse pode ser um efeito causado por uma boa interação dos cilindros de PS com os CNTs, possibilitando um maior escoamento dos cilindros além de proporcionar um maior grau de reorientação durante o inflamento, conforme observado nos ensaios de SAXS. O que demonstra a possível inversão de orientação no nanocompósito com CNT são as curvas de tração no máximo inflamento. O sentido transversal apresenta melhores propriedades mecânicas a baixas deformações, característico de amostras com cilindros orientados paralelos a direção de ensaio. A amostra que apresenta maior diferença de comportamento mecânico nas duas direções na terceira condição de inflamento é a que contém sílica de fumo (Figura 70F). Esse resultado

condiz com os resultados de SAXS, que indicam que a sílica dificulta o realinhamento dos cilindros de PS na direção circunferencial (Figura 65).

A sequência de Figuras 71 a 73 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de tração, sendo tensão (MPa) e alongamento (%) máximos e o módulo a 100% de deformação (MPa), respectivamente, comparados em função da razão de inflamento para o SEBS e os nanocompósitos. Os resultados confirmam a tendência apresentada pelas curvas de tração, onde a alteração da condição de inflamento dois para três é insignificante para as propriedades mecânicas do SEBS, supondo que os cilindros tenham atingido uma condição estacionária de morfologia. Porém, a adição de nanopartículas influencia neste processo, auxiliando na rotação dos cilindros. A adição de 2,5% de 20A proporciona na máxima condição de inflamento resultados similares nas três direções ensaiadas, enquanto a adição de 0,5% de CNT ultrapassa esta proporcionalidade dos resultados obtidos, provando sua maior contribuição para a rotação dos cilindros de PS.

De forma geral, os resultados mecânicos demonstram a tendência de similaridade à medida que ocorre o inflamento, embora não tenha sido utilizado nenhum tratamento matemático para normalizar os resultados em função da variação de espessura, que ocorre pelo inflamento do filme tubular. As maiores variações ocorrem no sentido longitudinal, comportamento esperado, pois é que sofre a maior influência da deformação alongacional durante o processamento. Já o alongamento máximo segue uma tendência oposta, com maior variação no sentido transversal, pois conforme os cilindros se reorientam, os outrora perpendiculares tendem a rotacionar no sentido paralelo, até um estado isotrópico.

4. Resultados

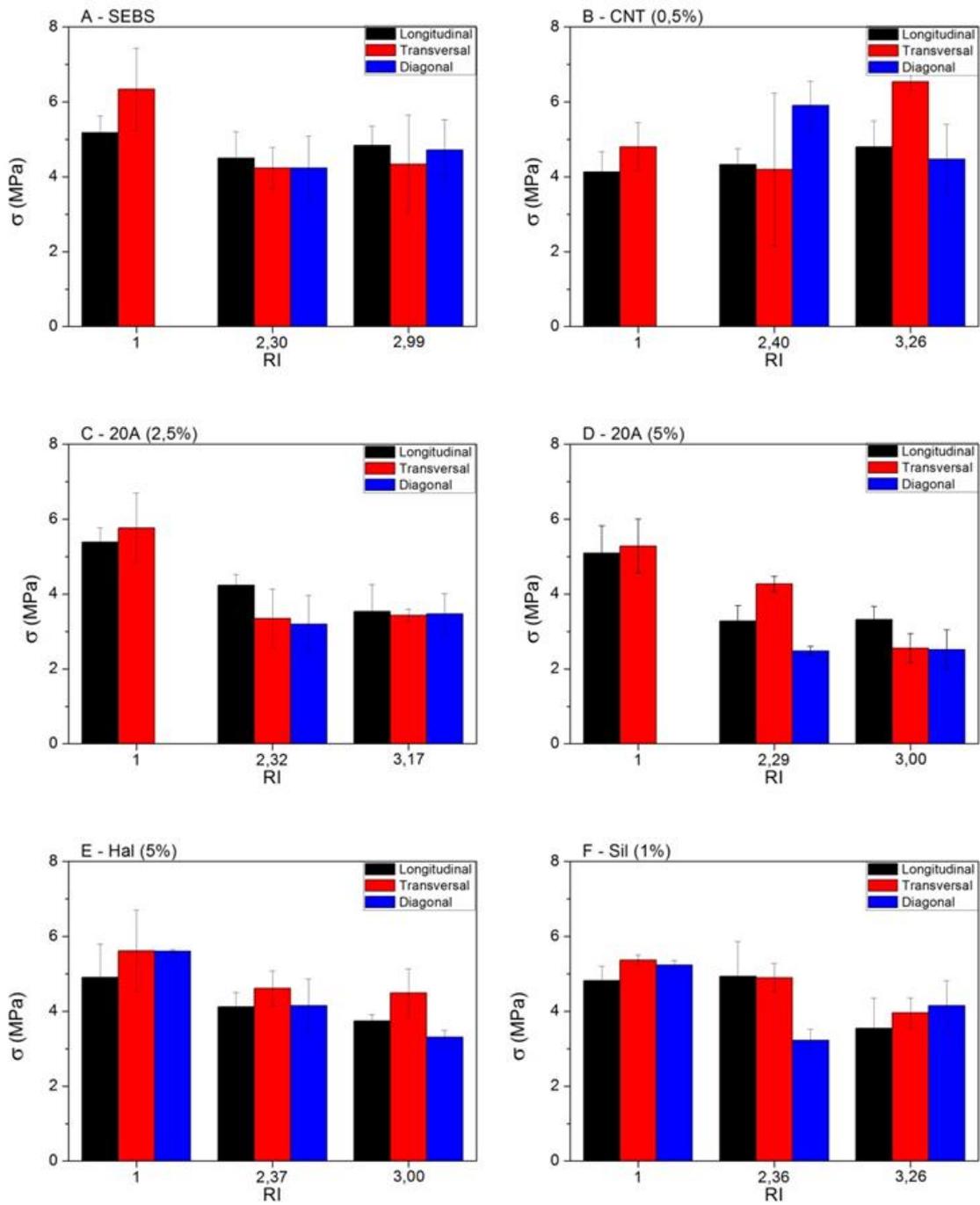


Figura 71 – Tensão máxima para a) SEBS, b) CNT (0,5%), c) 20A (2,5%), d) 20A (5%), e) Hal (5%) e f) Sil (1%)

4. Resultados

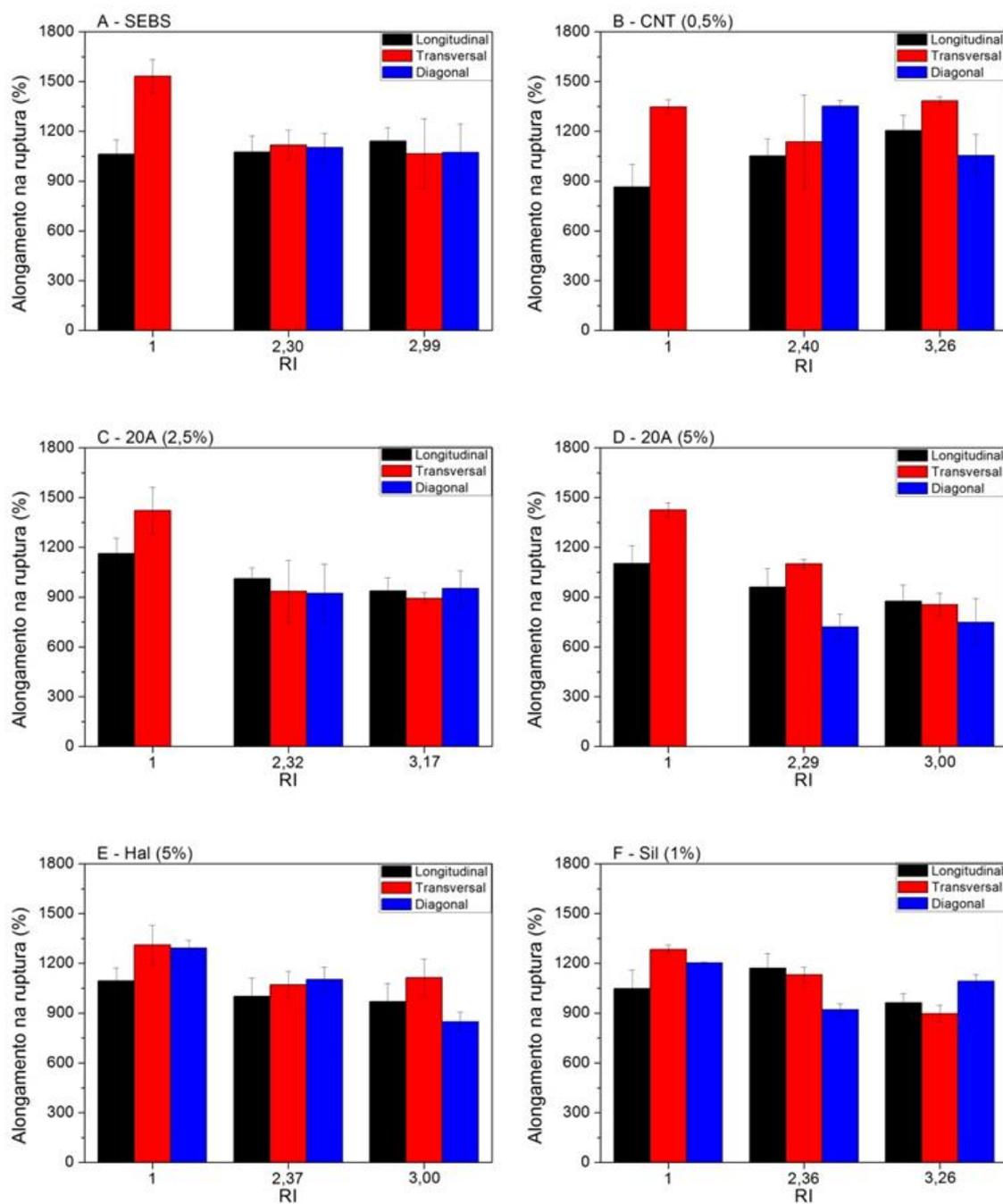


Figura 72 – Alongamento na ruptura para a) SEBS, b) CNT (0,5%), c) 20A (2,5%), d) 20A (5%), e) Hal (5%) e f) Sil (1%)

4. Resultados

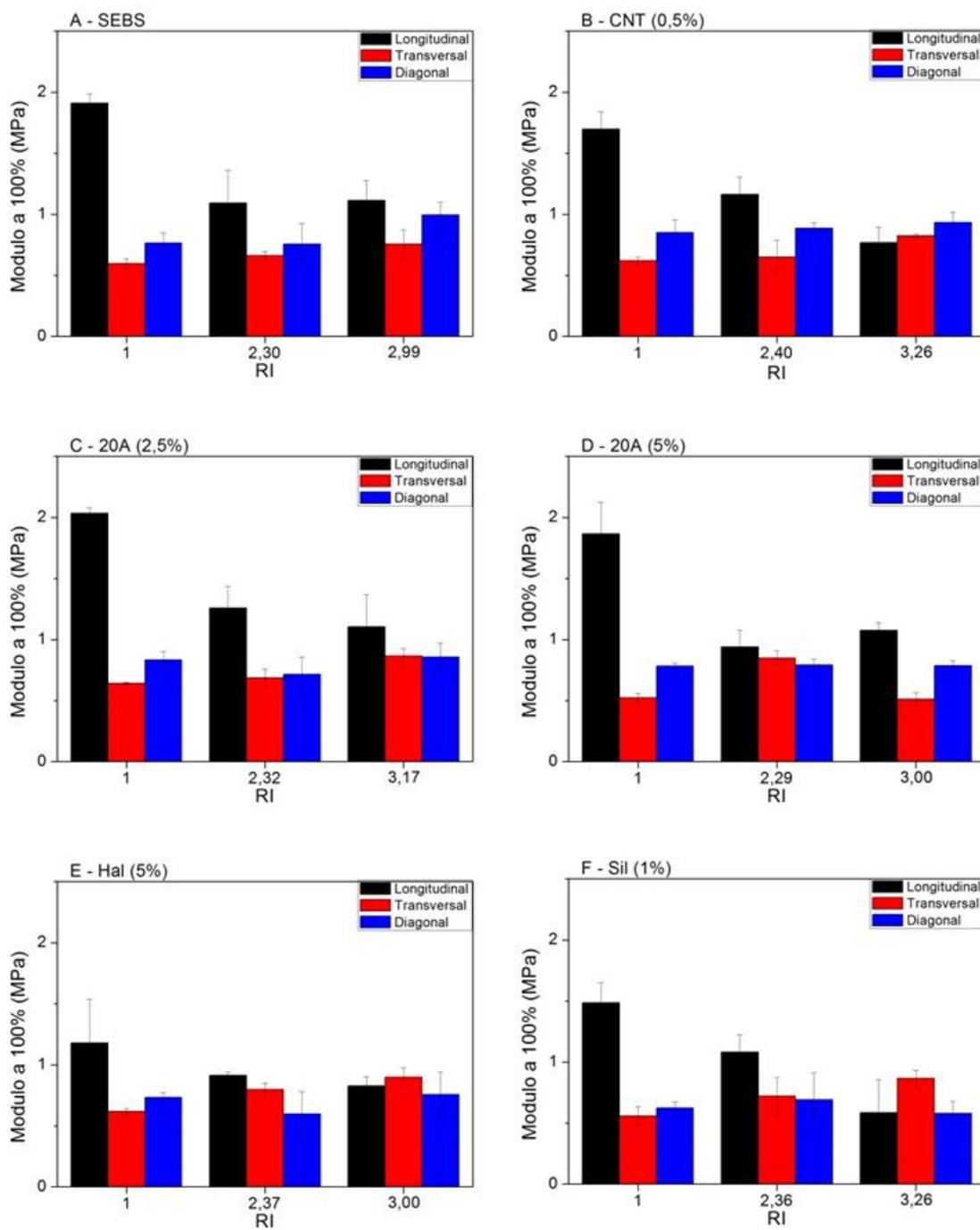


Figura 73 – Módulo a 100% de deformação para a) SEBS, b) CNT (0,5%), c) 20A (2,5%), d) 20A (5%), e) Hal (5%) e f) Sil (1%)

Comparando esses resultados fica clara a influência das nanopartículas no alongamento máximo. As partículas lamelares de 20A tendem a diminuir o alongamento em ambos os sentidos ensaiados em função do inflamento, enquanto a adição de CNT provoca efeito contrário, em ambos os sentidos ocorre maior alongamento. Inclusive, no máximo inflamento, o nanocompósito com CNT apresenta maior alongamento comparativo com as demais amostras, comprovando uma interação sinérgica entre os CNT e a morfologia do copolímero, embora mais estudos devam ser realizados para entender exatamente esse tipo de interação.

O módulo a 100% de deformação é a única propriedade estudada que possui relação diretamente proporcional à incidência do inflamento no sentido transversal e inversamente proporcional no sentido longitudinal. A adição de nanopartículas acelera estas tendências, mas não as altera. O gráfico apresentado na Figura 74 demonstra esta relação e a influência das nanopartículas na alteração do módulo do material.

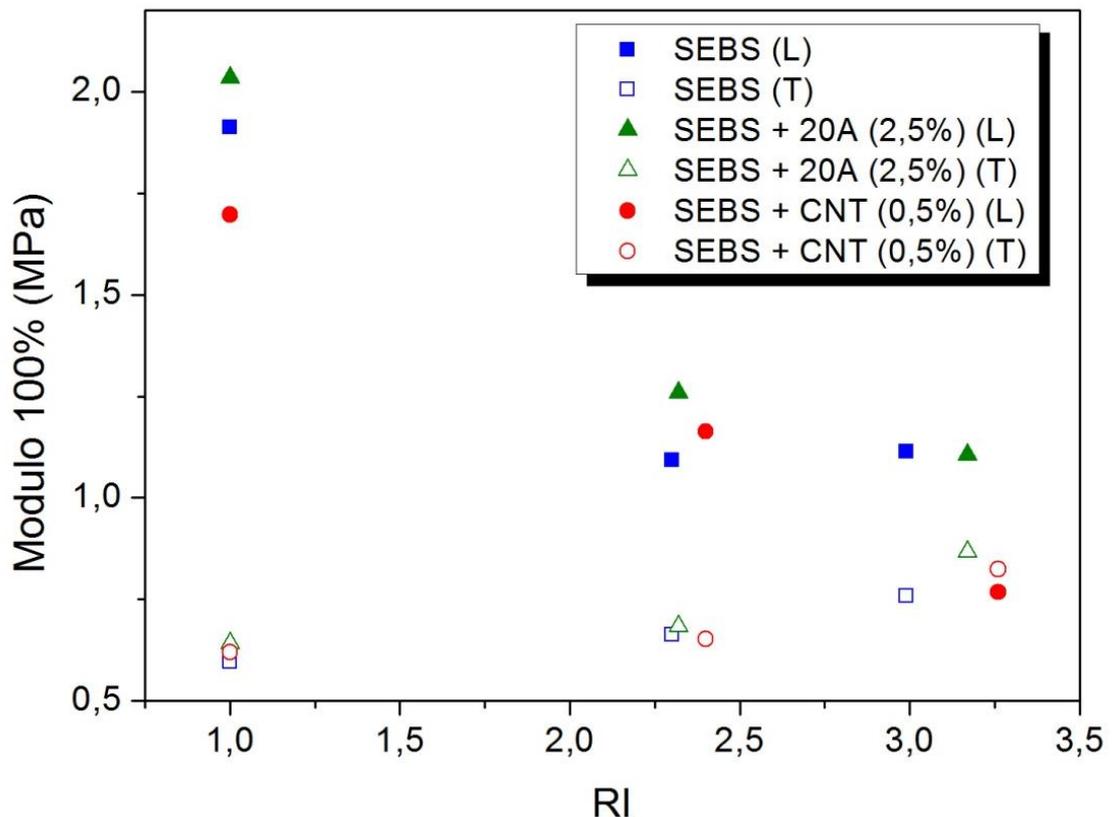


Figura 74 – Relação do módulo de elasticidade em função da razão de inflamento em direções opostas de ensaio, longitudinal e transversal.

Assim, o alongamento máximo do material inflado é determinado pela interação com a nanopartícula adicionada, enquanto o módulo do material é diretamente influenciado pelo processo de inflamento, tendendo a alcançar um equilíbrio em ambas às direções ensaiadas na máxima condição de inflamento.

Após o ensaio de tração, foram realizadas análises de SAXS na superfície das amostras fraturadas, conforme explicado no subcapítulo 3.6. Diferente do trabalho realizado por Amurin [43] as varreduras de SAXS não apresentaram grandes variações residuais do ensaio de tração, uma provável causa seja a maior concentração de domínio flexível que envolve o domínio rígido e as nanopartículas, reduzindo suas mobilidades durante a aplicação de tensão externa. As imagens bidimensionais e as curvas unidimensionais obtidas nesta varredura por SAXS podem ser conferidas no Apêndice D.

5. CONCLUSÕES

A proposta do trabalho foi a obtenção de filmes de copolímero em bloco SEBS e seus nanocompósitos contendo nanopartículas com diferentes morfologias. As amostras foram preparadas por extrusão de filme tubular e foram analisadas quanto à orientação morfológica em função da variação da razão de inflamento. Tais morfologias foram observadas por SAXS, enquanto ensaios reológicos em fluxo elongacional fizeram uma correlação com o processo de deformação dos cilindros de PS das amostras durante o inflamento do filme tubular. Por fim, ensaios mecânicos de tração foram realizados para quantificar a influência da orientação morfológica nas propriedades mecânicas dos materiais.

A primeira conclusão do trabalho é a real possibilidade de se obter filmes do copolímero em bloco SEBS, com estrutura morfológica controlada, utilizando a técnica de extrusão de filme tubular. O controle da morfologia estrutural pode ser realizado através de variáveis do processo, como a razão de inflamento, utilizada neste trabalho. Isso mostra a possibilidade de futuros desenvolvimentos de materiais semelhantes usando essa técnica de processamento.

Através das análises por SAXS do SEBS foi observada a orientação morfológica preferencial dos cilindros de PS, em um arranjo hexagonal, em razão das altas taxas de cisalhamento a que estão sujeitos durante o processo de extrusão. À medida que o filme tubular foi inflado, estando sujeito à deformação predominante do tipo elongacional biaxial, os cilindros de PS foram reorientados radialmente tendendo a uma estrutura morfológica do tipo isotrópica transversal.

As adições de diferentes nanopartículas ao SEBS influenciaram de maneiras distintas a estrutura morfológica do material, de acordo com a relação morfológica entre a nanopartícula e os cilindros de PS. Nenhuma nanopartícula alterou significativamente a temperatura ODT do SEBS, o que mostra que a interação entre nanopartícula e PS não ocorre quimicamente.

Durante o processo de extrusão de filme tubular dos nanocompósitos, as nanopartículas, antes do inflamento, seguiram a mesma orientação preferencial dos cilindros de PS. Com o inflamento, diferentes comportamentos foram observados:

- As nanoargilas lamelares do tipo montmorilonita (20A) situam-se entre os cilindros de PS. Antes do inflamento, algumas lamelas estavam orientadas de forma perpendicular à superfície do filme. Durante a deformação biaxial pelo inflamento, elas tenderam a rotacionar em conjunto com os cilindros de PS. Na máxima condição de inflamento o SEBS tendeu a uma estrutura isotrópica, porém as lamelas de argila, agora paralelas à superfície do filme, seguiram a orientação preferencial paralela ao sentido de extrusão.
- As nanoargilas cilíndricas do tipo haloisita inicialmente têm a mesma orientação dos cilindros de PS e se reorientam na mesma proporção à medida que ocorre o inflamento do filme tubular. Seu processo de rotação dos cilindros é maior quando comparado ao SEBS puro, um indício da afinidade morfológica com o segmento de PS.
- Da mesma maneira ocorreu com os nanotubos de carbono, porém devido a sua maior razão de aspecto, comparado a haloisita, seu contato com o segmento PS é ainda maior. Tal efeito foi refletido na orientação morfológica em função da razão de inflamento do filme tubular. No estado intermediário de inflamento o nanocompósito alcançou orientação morfológica aleatória, e na máxima condição de inflamento foi o único material a apresentar o fenômeno de mudança de orientação morfológica.
- Diferente comportamento demonstraram as nanoesferas de sílica de fumo, tendo formado uma estrutura de rede consigo mesmas no interior do SEBS. Essa é a causa provável do impedimento do processo rotacional dos cilindros durante a deformação pelo inflamento do filme tubular. A estrutura morfológica final deste nanocompósito se manteve orientada no sentido do fluxo de extrusão.

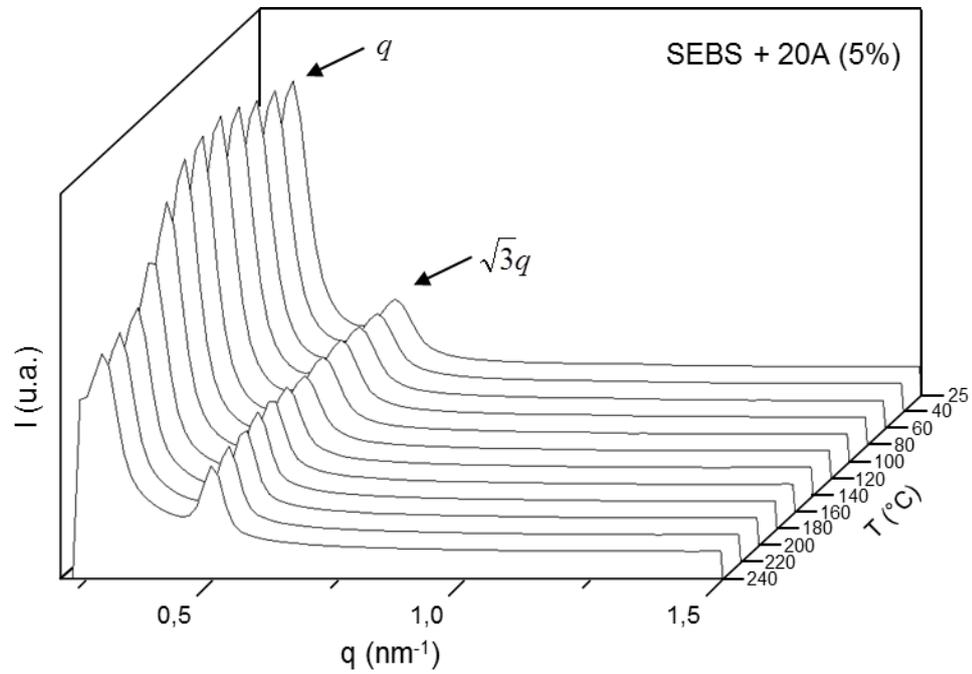
Todas as alterações e orientações morfológicas foram acompanhadas pela determinação do parâmetro de ordem.

O ensaio reológico no fluxo elongacional possibilitou correlacionar as deformações elongacionais do tipo uniaxial e biaxial. Através dele, foi verificado o comportamento de rotação dos cilindros de PS durante o processo de reorientação morfológica, que ocorre durante o inflamento do filme tubular, e demonstrado o limite de

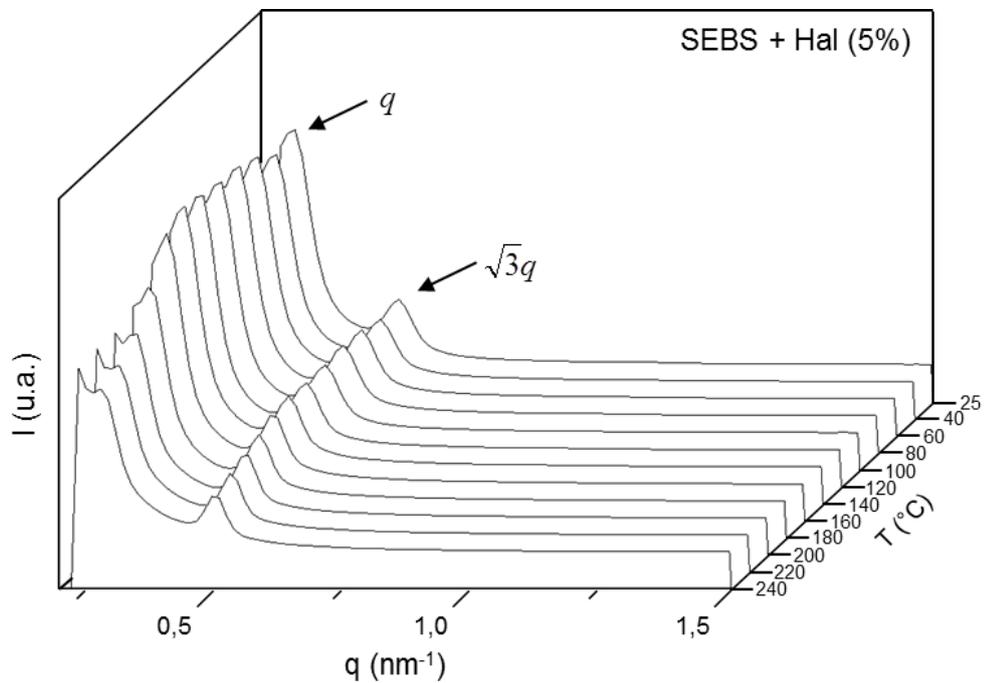
deformação para uma orientação morfológica proporcional. O nanocompósito com CNTs, ao ultrapassar este limite de deformação durante o inflamento do filme tubular, apresentou mudança de orientação morfológica.

As propriedades mecânicas das amostras, inicialmente maiores no sentido longitudinal de ensaio, demonstraram tendência à equivalência à medida que os materiais foram inflados. Nas máximas condições de inflamento as curvas do ensaio de tração nas três direções: longitudinal, transversal e diagonal, se sobrepõem. Este comportamento foi alcançado através da diminuição de propriedades mecânicas como módulo elástico, porém com aumento no alongamento na ruptura, na direção longitudinal, enquanto efeito inverso ocorreu no sentido transversal. A curva de ensaio na direção diagonal sempre manteve um patamar intermediário entre as duas outras direções. Apenas o nanocompósito com CNTs demonstrou aumento no alongamento na ruptura, em todas as direções, mesmo após o inflamento do filme tubular, devido a interações favoráveis entre nanopartícula e copolímero.

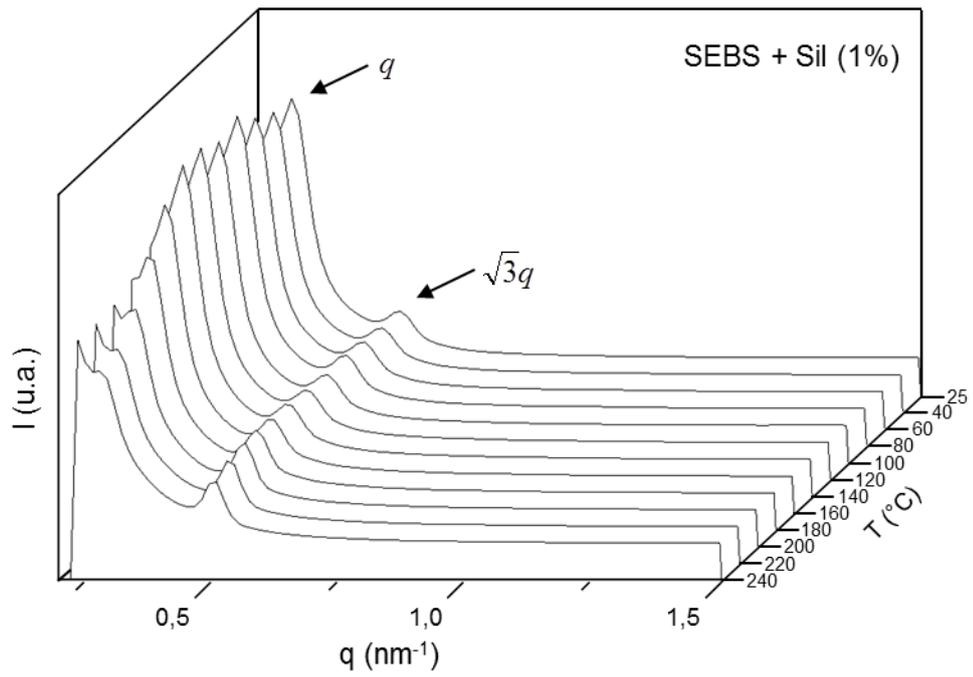
APÊNDICE A - Curvas de SAXS dos nanocompósitos com variação de temperatura



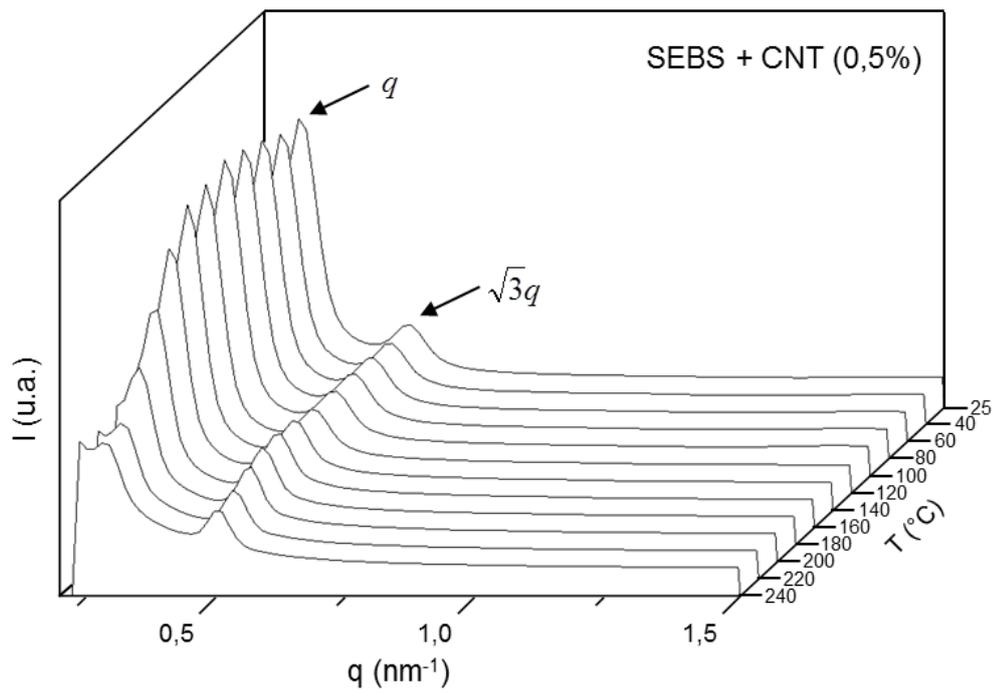
Curvas de SAXS do nanocompósito 20A (5%) em variação de temperatura de 25 $^{\circ}\text{C}$ a 240 $^{\circ}\text{C}$



Curvas de SAXS do nanocompósito Hal (5%) em variação de temperatura de 25 $^{\circ}\text{C}$ a 240 $^{\circ}\text{C}$

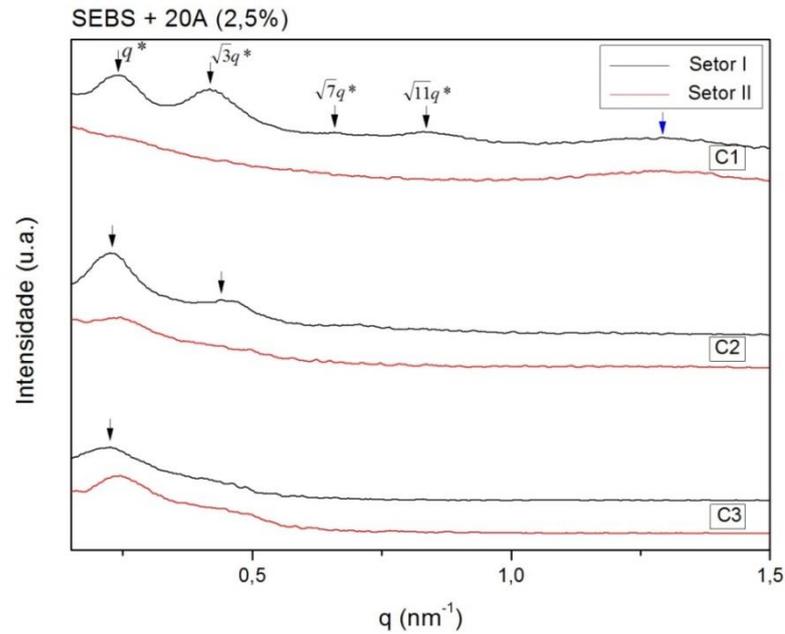


Curvas de SAXS do nanocompósito Sil (1%) em variação de temperatura de 25 °C a 240 °C

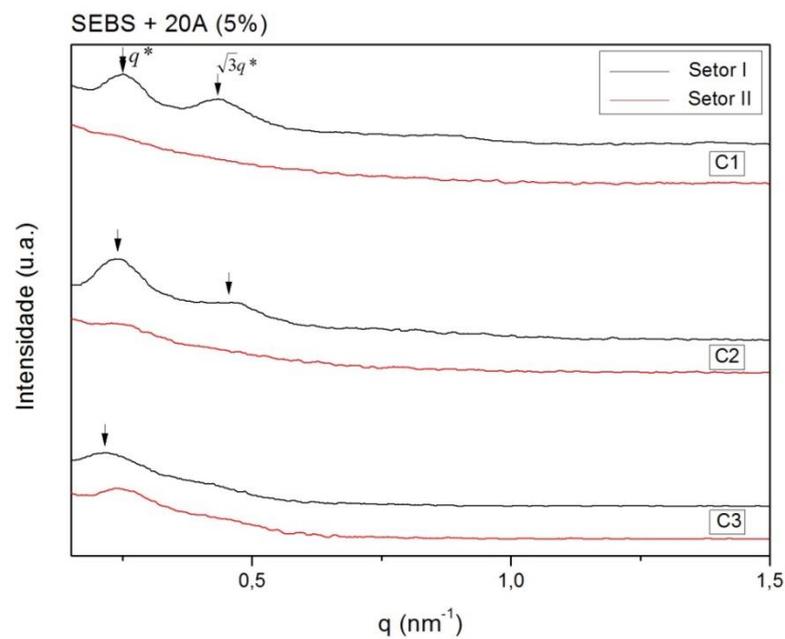


Curvas de SAXS do nanocompósito CNT (0,5%) em variação de temperatura de 25 °C a 240 °C

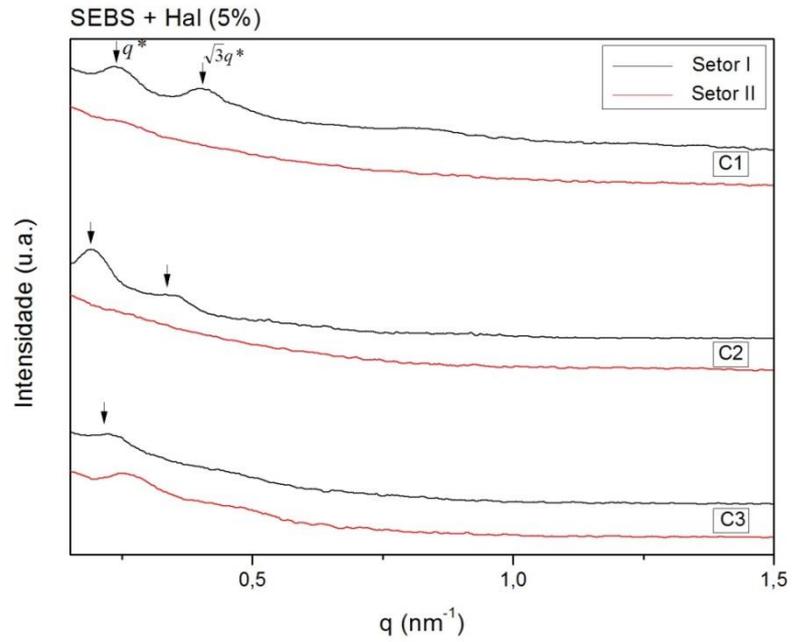
APÊNDICE B - Curvas unidimensionais dos nanocompósitos a partir das análises por SAXS



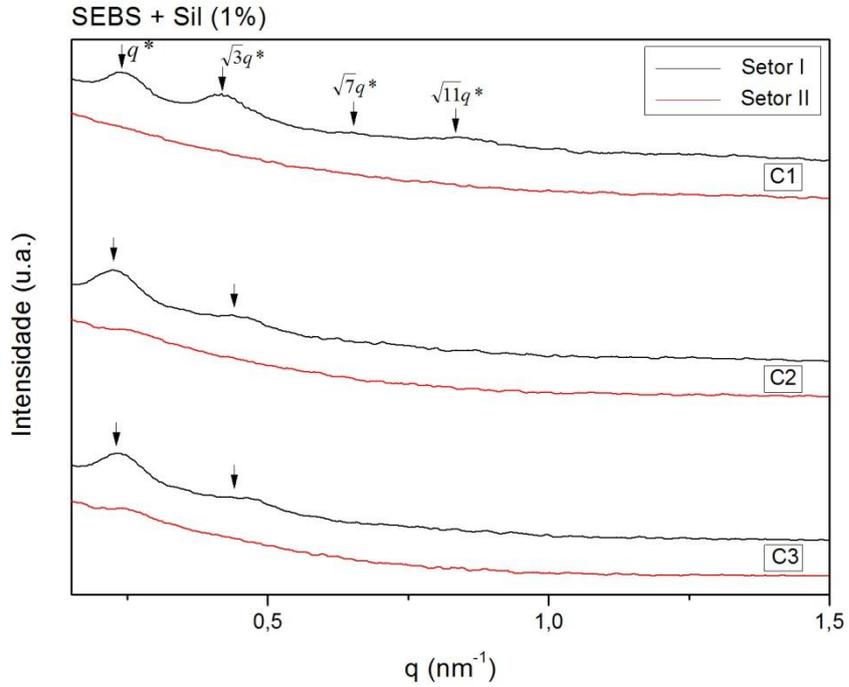
Curvas unidimensionais de SAXS para três diferentes condições de inflamento do SEBS 20A (2,5%) comparativas aos setores I e II



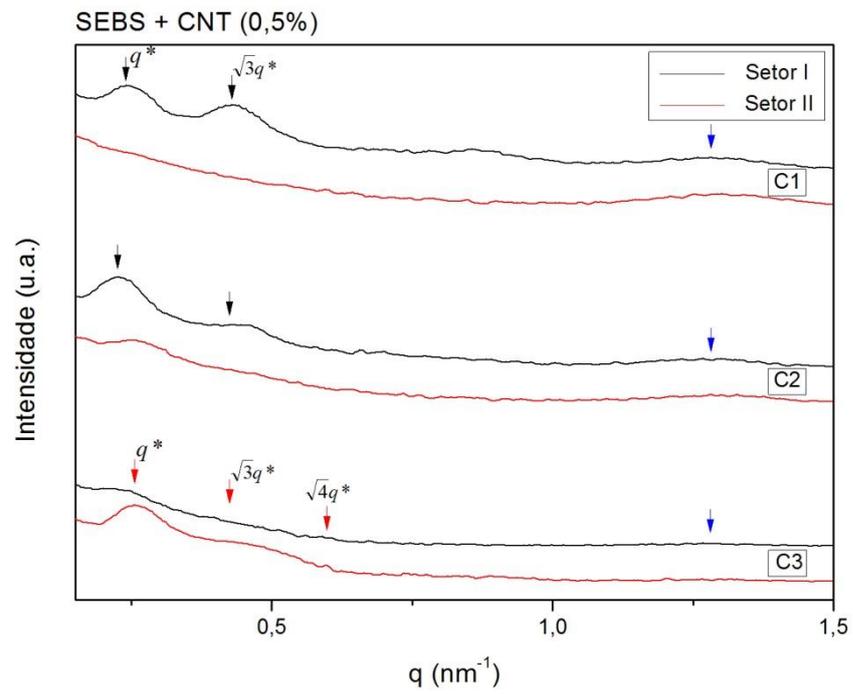
Curvas unidimensionais de SAXS para três diferentes condições de inflamento do SEBS 20A (5%) comparativas aos setores I e II



Curvas unidimensionais de espalhamento por SAXS para três diferentes condições de inflamento do SEBS Hal (5%) comparativas aos setores I e II

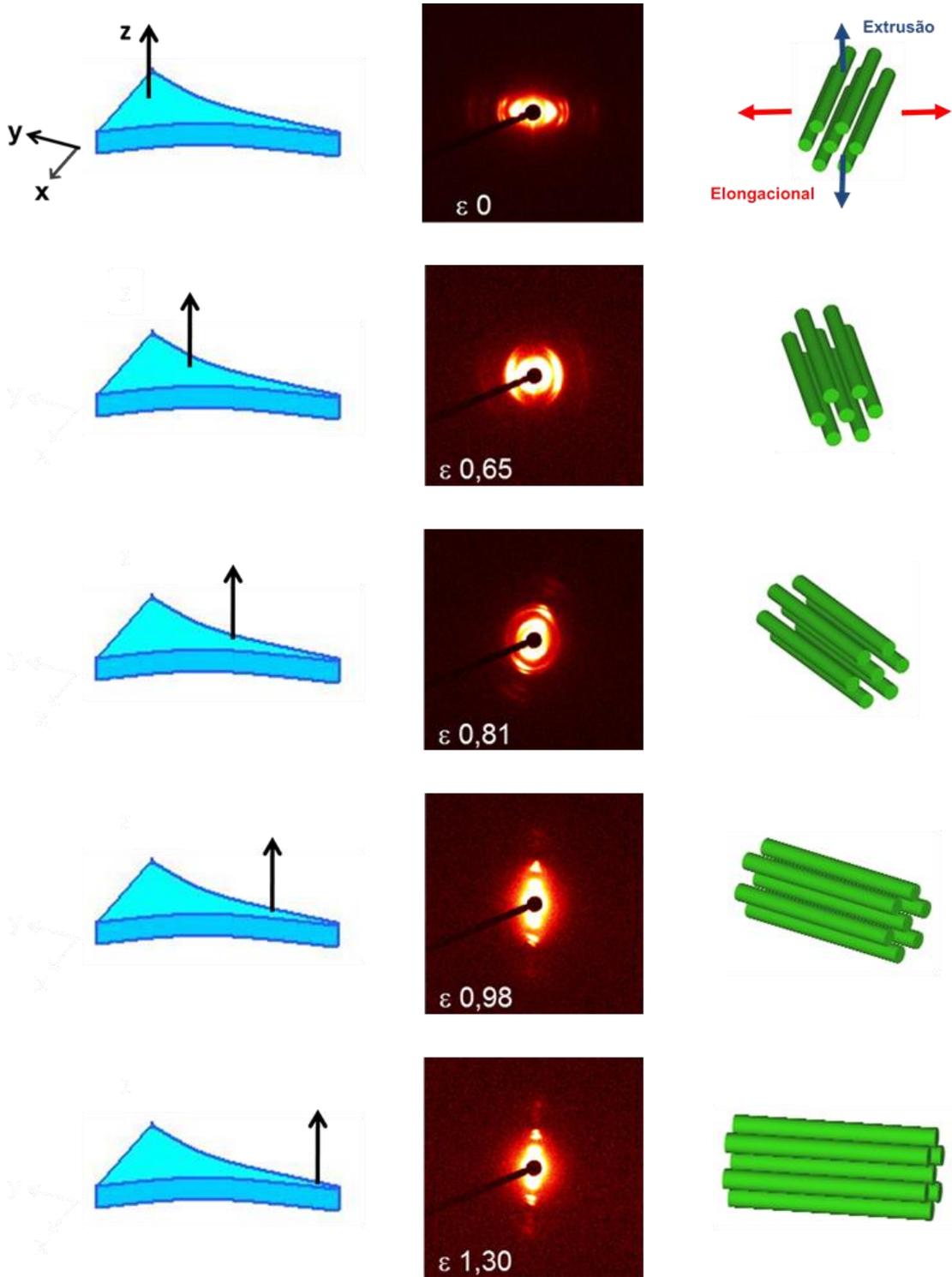


Curvas unidimensionais de espalhamento por SAXS para três diferentes condições de inflamento do SEBS Sil (1%) comparativas aos setores I e II

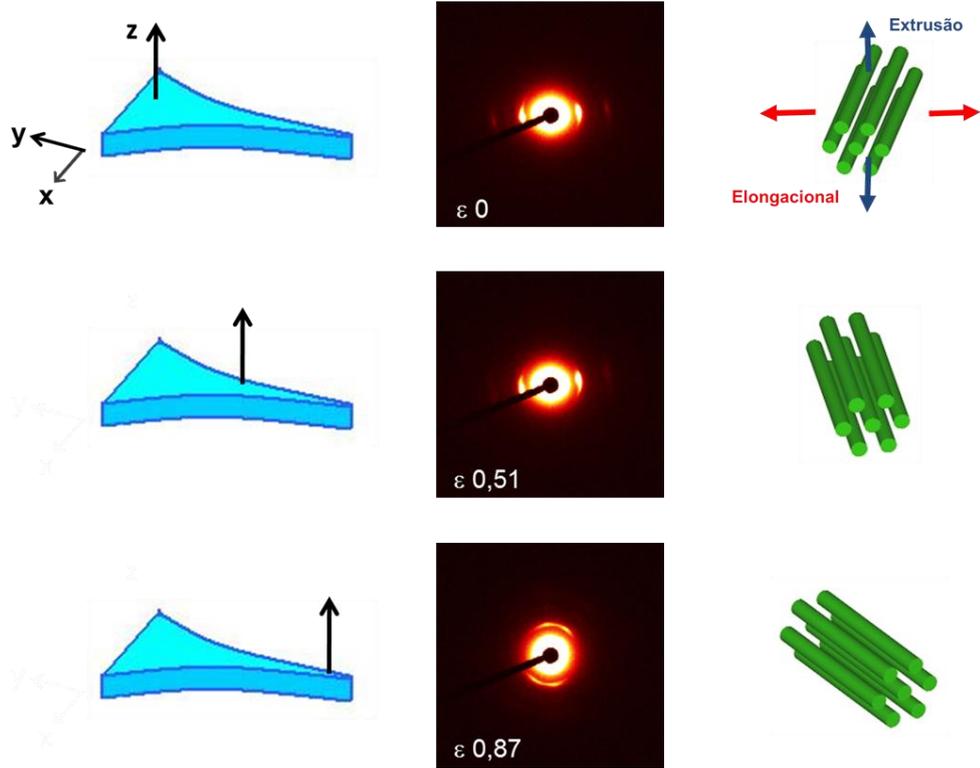


Curvas unidimensionais de espalhamento por SAXS para três diferentes condições de inflamento do SEBS CNT (0,5%) comparativas aos setores I e II

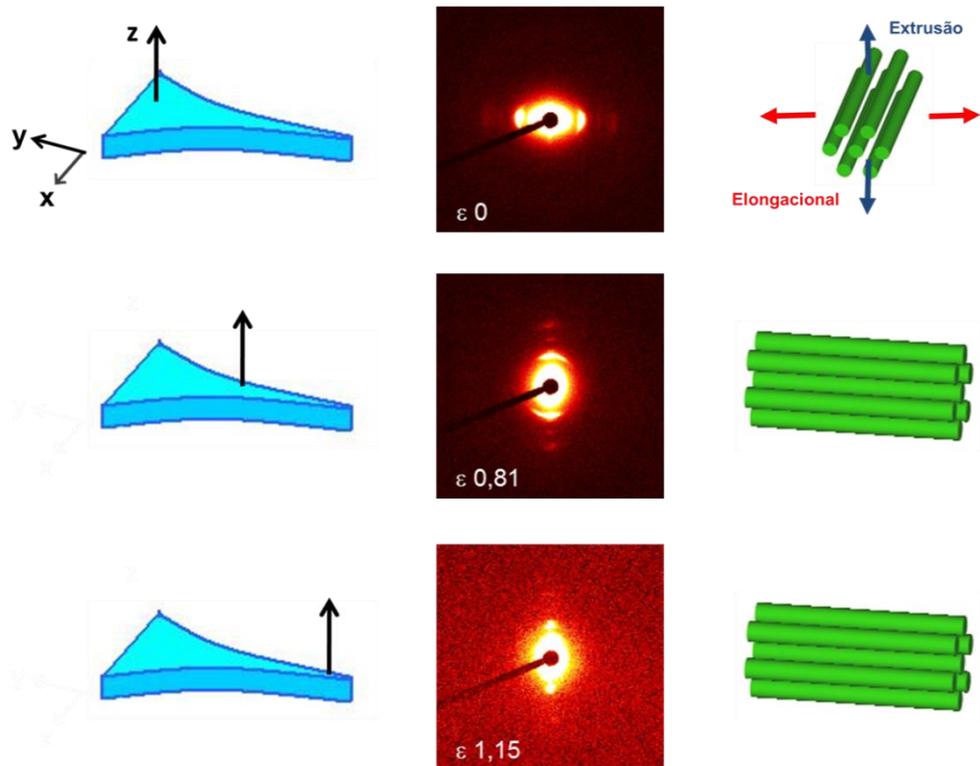
APÊNDICE C - Imagens bidimensionais, obtidas por SAXS, das amostras submetidas ao ensaio de fluxo elongacional.



Imagens bidimensionais do SEBS com detalhe da deformação de Hencky, a direita um indicativo da posição do SAXS na amostra e a esquerda a possível orientação dos cilindros de PS.

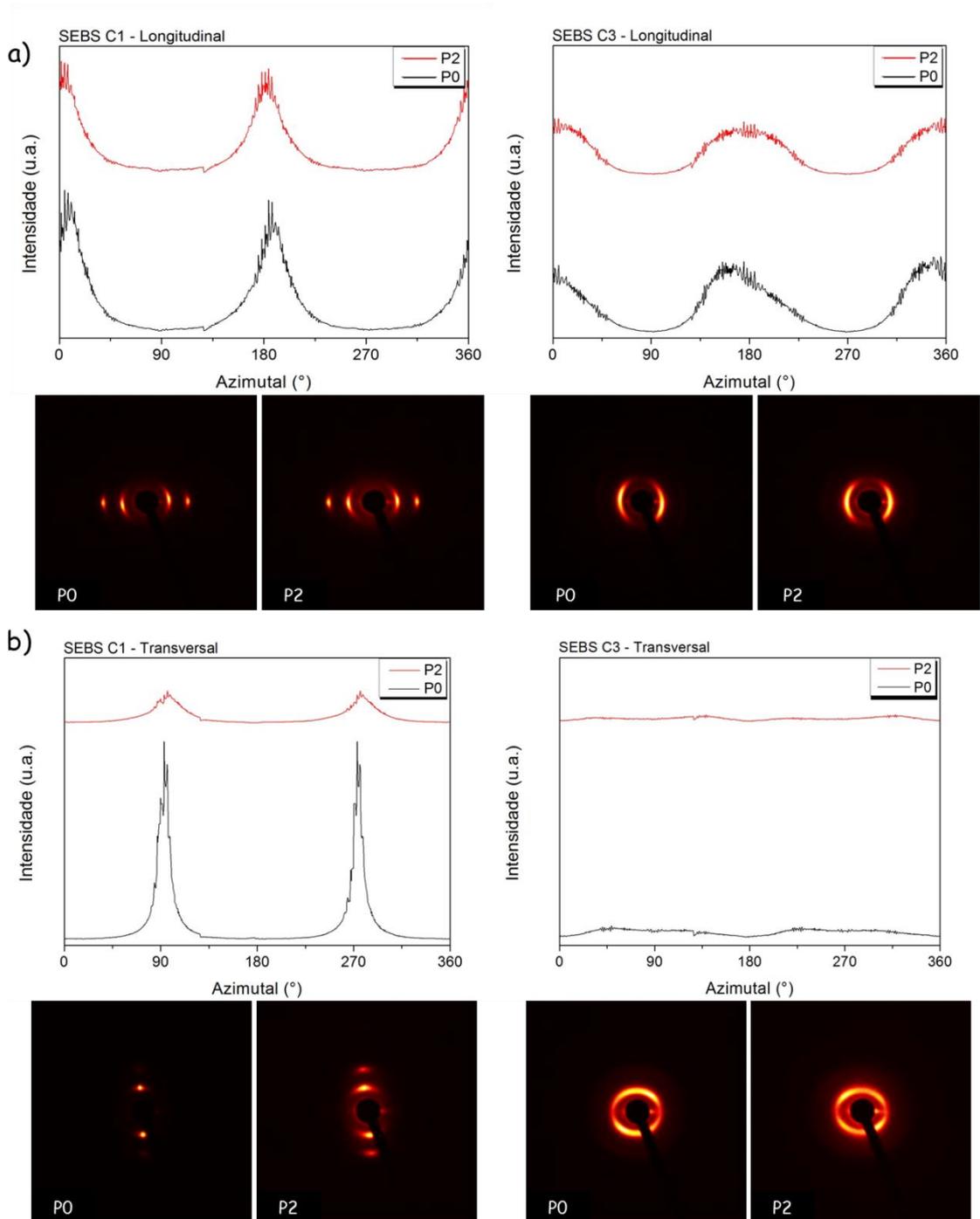


Imagens bidimensionais do SEBS + Sil com detalhe da deformação de Hencky, a direita um indicativo da posição do SAXS na amostra e a esquerda a possível orientação dos cilindros de PS.

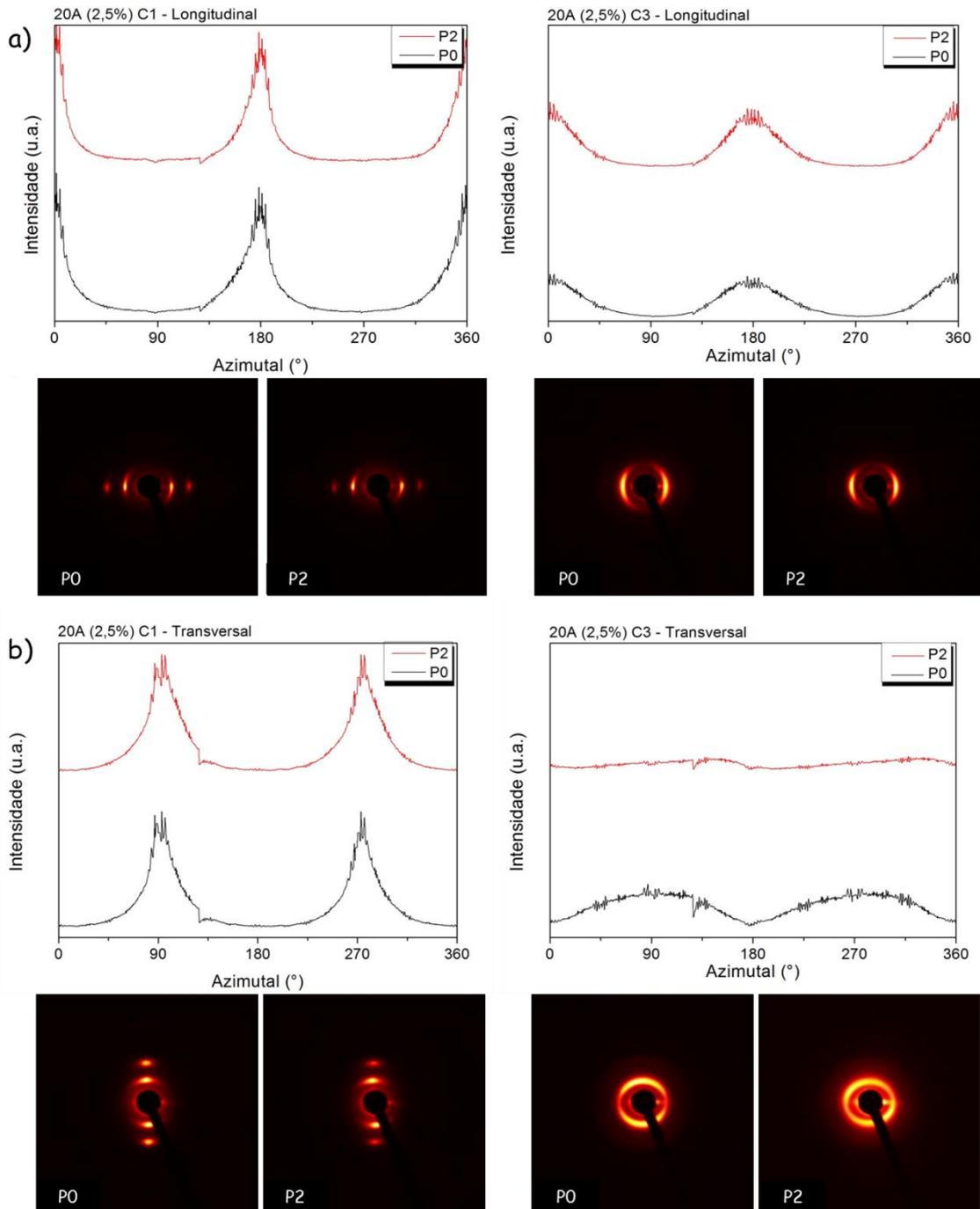


Imagens bidimensionais do SEBS + CNT com detalhe da deformação de Hencky, a direita um indicativo da posição do SAXS na amostra e a esquerda a possível orientação dos cilindros de PS.

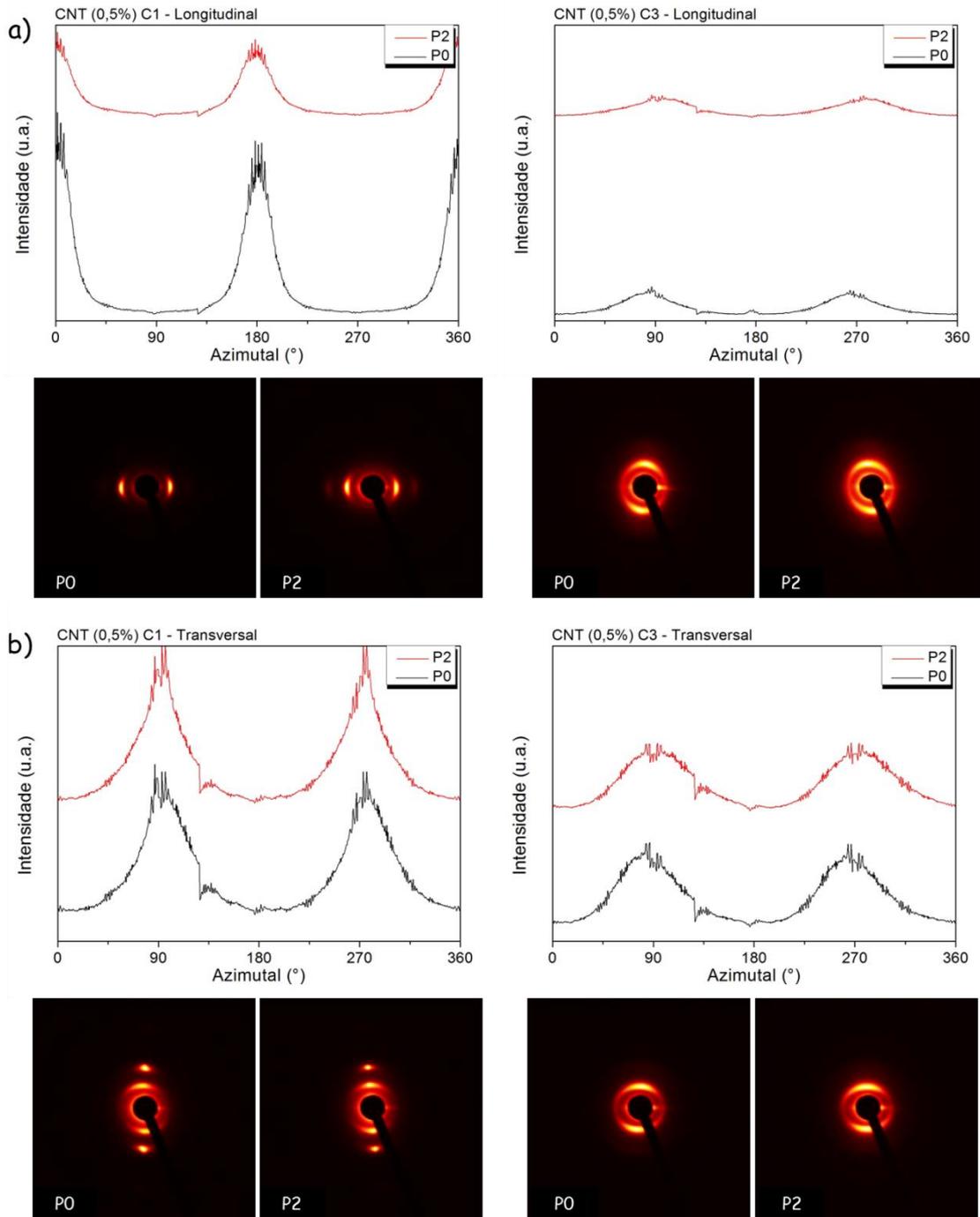
APÊNDICE D - Imagens bidimensionais e curvas unidimensionais, obtidas por SAXS, das amostras submetidas ao ensaio de tração.



Curvas de espalhamento azimutal para o SEBS nas condições de inflamento 1 e 3 e direções a) longitudinal e b) transversal, abaixo de cada curva as respectivas imagens bidimensionais, sendo P0 e P2 as regiões inicial e de ruptura do corpo de prova após ensaio de tração



Curvas de espalhamento azimuthal para o SEBS + 20A (2,5%) nas condições de inflamento 1 e 3 e direções a) longitudinal e b) transversal, abaixo de cada curva as respectivas imagens bidimensionais, sendo P0 e P2 as regiões inicial e de ruptura do corpo de prova após ensaio de tração



Curvas de espalhamento azimutal para o SEBS + CNT (0,5%) nas condições de inflamento 1 e 3 e direções a) longitudinal e b) transversal, abaixo de cada curva as respectivas imagens bidimensionais, sendo P0 e P2 as regiões inicial e de ruptura do corpo de prova após ensaio de tração

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Hamley, I.W. **The Physics of Block Copolymers**. New York: Oxford University Press, 1998.
- 2 Puskas, J.E.; Antony, P.; El Fray, M.; Altstädt, V. The effect of hard and soft segment composition and molecular architecture on the morphology and mechanical properties of polystyrene–polyisobutylene thermoplastic elastomeric block copolymers. **European Polymer Journal**, v. 39, n. 10, p. 2041–2049, 2003.
- 3 Drobny, J.G. **Handbook of thermoplastics elastomers**. New York: Plastics Design Library, 2007.
- 4 Adhikari, R.; Michler, G.H. Influence of molecular architecture on morphology and micromechanical behavior of styrene/butadiene block copolymer systems. **Progress in Polymer Science**, v. 29, n. 9, p. 949–986, 2004.
- 5 Pakula, T.; Saijo, K.; Kawai, H.; Hashimoto, T. Deformation behavior of styrene-butadiene-styrene triblock copolymer with cylindrical morphology. **Macromolecules**, v. 18, n. 6, p. 1294–1302, 1985.
- 6 Rath, T.; Li, Y. Nanocomposites based on polystyrene-b-poly(ethylene-r-butylene)-b-polystyrene and exfoliated graphite nanoplates: Effect of nanoplatelet loading on morphology and mechanical properties. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 42, n. 12, p. 1995–2002, 2011.
- 7 Amurin, L.G. **Estudo do processamento e da orientação microestrutural em nanocompósitos de copolímeros em bloco**. São Paulo, Agosto, 2010. p. 166. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica de São Paulo, Universidade de São Paulo.
- 8 Scott, D.B.; Waddon, A.J.; Lin, Y.G.; Karasz, F.E. Shear-induced orientation transitions in triblock copolymer styrene-butadiene-styrene with cylindrical domain morphology. **Macromolecules**, v. 25, n. 16, p. 4175–4181, 1992.
- 9 Ye, C.; Singh, G.; Wadley, M.L.; Karim, A.; Cavicchi, K.A.; Vogt, B.D. Anisotropic mechanical properties of aligned polystyrene-block-polydimethylsiloxane thin films. **Macromolecules**, v. 46, n. 21, p. 8608–8615, 2013.
- 10 Rosato, D.V. **Extruding plastics**. New York: Chapman & Hall, 1998.
- 11 Harper, C.A.; Petrie, E.M. **Plastics materials and processes: A concise encyclopedia**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2003.
- 12 Carastan, D.J.; Amurin, L.G.; Craievich, A.F.; Gonçalves, M.C.; Demarquette, N.R. Clay-containing block copolymer nanocomposites with aligned morphology prepared by extrusion. **Polymer International**, v. 63, n. 2, p. 184–194, 2014.

- 13 Melosh, N.A.; Lipic, P.; Bates, F.S.; Wudl, F.; Stucky, G.D.; Fredrickson, G.H.; Chmelka, B.F. Molecular and mesoscopic structures of transparent block copolymer - silica monoliths. **Macromolecules**, v. 32, n. 13, p. 4332–4342, 1999.
- 14 Jain, A.; Wiesner, U. Silica-type mesostructures from block copolymer phases: Formation mechanism and generalization to the dense nanoparticle regime. **Macromolecules**, v. 37, n. 15, p. 5665–5670, 2004.
- 15 Hayward, R.C.; Chmelka, B.F.; Kramer, E.J. Template cross-linking effects on morphologies of swellable block copolymer and mesostructured silica thin films. **Macromolecules**, v. 38, n. 18, p. 7768–7783, 2005.
- 16 Wu, G.; Zhou, L.; Ou, E.; Xie, Y.; Xiong, Y.; Xu, W. Preparation and properties of hydroxylated styrene–butadiene–styrene tri-block copolymer/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites via covalent bond. **Materials Science and Engineering: A**, v. 527, n. 20, p. 5280–5286, 2010.
- 17 Garate, H.; Fascio, M.L.; Mondragon, I.; D’Accorso, N.B.; Goyanes, S. Surfactant-aided dispersion of polystyrene-functionalized carbon nanotubes in a nanostructured poly(styrene-*b*-isoprene-*b*-styrene) block copolymer. **Polymer**, v. 52, n. 10, p. 2214–2220, 2011.
- 18 Wode, F.; Tzounis, L.; Kirsten, M.; Constantinou, M.; Georgopoulos, P.; Rangou, S.; Zafeiropoulos, N.E.; Avgeropoulos, A.; Stamm, M. Selective localization of multi-wall carbon nanotubes in homopolymer blends and a diblock copolymer. Rheological orientation studies of the final nanocomposites. **Polymer**, v. 53, n. 20, p. 4438–4447, 2012.
- 19 Saint-Aubin, K.; Poulin, P.; Jaillet, C.; Maugey, M.; Zakri, C. Changes of morphology and properties of block copolymers induced by carbon nanotubes. **Polymer**, v. 54, n. 9, p. 2285–2291, 2013.
- 20 Carastan, D.J.; Amurin, L.G.; Craievich, A.F.; Gonçalves, M.C.; Demarquette, N.R. Morphological evolution of oriented clay-containing block copolymer nanocomposites under elongational flow. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 6, p. 1391–1405, 2013.
- 21 Ha, Y.; Kwon, Y.; Breiner, T.; Chan, E.P.; Tzianetopoulou, T.; Cohen, R.E.; Boyce, M.C.; Thomas, E.L. An orientationally ordered hierarchical exfoliated clay - block copolymer nanocomposite. **Macromolecules**, v. 38, n. 12, p. 5170–5179, 2005.
- 22 Lee, J.Y.; Park, M.S.; Yang, H.C.; Cho, K.; Kim, J.K. Alignment and orientational proliferation of HEX cylinders in a polystyrene- block -polyisoprene- block -polystyrene copolymer in the presence of clay. **Polymer**, v. 44, n. 5, p. 1705–1710, 2003.
- 23 Lai, S.-M.; Chen, C.-M. Preparation, structure, and properties of styrene–ethylene–butylene–styrene block copolymer/clay nanocomposites: Part III. Effectiveness of compatibilizers. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 6, p. 2254–2264, 2007.
- 24 Lai, S.-M.; Chen, W.-C.; Chen, C.-M. Preparation, structure, and properties of styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer/clay nanocomposites: Part II fracture behaviors. **European Polymer Journal**, v. 44, n. 11, p. 3535–3547, 2008.

- 25 Ganß, M.; Satapathy, B.K.; Thunga, M.; Staudinger, U.; Weidisch, R.; Jehnichen, D.; Hempel, J.; Rettenmayr, M.; Garcia-Marcos, A.; Goertz, H.H. Morphology and mechanical response of S–B star block copolymer – Layered silicate nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 45, n. 9, p. 2549–2563, 2009.
- 26 Enotiadis, A.; Litina, K.; Gournis, D.; Rangou, S.; Avgeropoulos, A.; Xidas, P.; Triantafyllidis, K. Nanocomposites of polystyrene-b-poly(isoprene)-b-polystyrene triblock copolymer with clay-carbon nanotube hybrid nanoadditives. **The journal of physical chemistry. B**, v. 117, n. 3, p. 907–15, 2013.
- 27 Carastan, D.J., Demarquette, N.R., Vermogen, A.; Masenelli-Varlot, K. Linear viscoelasticity of styrenic block copolymers - clay nanocomposites. In: **4th Annual Rheology Conference**. Naples: 2007
- 28 Mui, S.C.; Trapa, P.E.; Huang, B.; Soo, P.P.; Lozow, M.I.; Wang, T.C.; Cohen, R.E.; Mansour, A.N.; Mukerjee, S.; Mayes, A.M.; Sadoway, D.R. Block copolymer-templated nanocomposite electrodes for rechargeable lithium batteries. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 149, n. 12, p. 1610–1615, 2002.
- 29 Périé, T.; Brosse, A.-C.; Tencé-Girault, S.; Leibler, L. Mechanical and electrical properties of multi walled carbon nanotube/ABC block terpolymer composites. **Carbon**, v. 50, n. 8, p. 2918–2928, 2012.
- 30 Grillard, F.; Jaillet, C.; Zakri, C.; Miaudet, P.; Derré, A.; Korzhenko, A.; Gaillard, P.; Poulin, P. Conductivity and percolation of nanotube based polymer composites in extensional deformations. **Polymer**, v. 53, n. 1, p. 183–187, 2012.
- 31 Hirano, L.A. **Construção e caracterização de atuadores baseados em polímeros eletroativos para aplicações em robótica e bioengenharia**. Ouro Preto, Fevereiro, 2009. p. 76. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Rede Temática em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto.
- 32 Bar-Cohen, Y. **Electroactive polymer (EAP) actuators as artificial muscles: Reality, potential and challenges**. Bellingham: Spie Press, 2004.
- 33 Kornbluh, R.; Peirine, R.; Pei, Q.; Oh, S.; Joseph, J. Ultrahigh strain response of field-actuated elastomeric polymers. **Smart Structures and Materials**, v. 3987, p. 51–64, 2000.
- 34 Canevarolo Jr., S. V. **Ciência dos polímeros**. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2006.
- 35 Mano, E.B.; Mendes, L.C. **Introdução a polímeros**. São Paulo: Edgard Blücher, 2004.
- 36 Sperling, L.H. **Introduction to physical polymer science**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006.
- 37 Odian, G. **Principles of polymerization**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004.
- 38 Carastan, D.J. **Obtenção e caracterização reológica de polímeros estirênicos**. São Paulo, 2007. p. 262. Tese (Doutor em Engenharia) - Escola Politécnica de São Paulo, Universidade de São Paulo.

- 39 Aggarwal, S.L. Structure and properties of block polymers and multiphase polymer systems : an overview of present status and future potential. **Polymer**, v. 17, n. November, p. 938–956, 1976.
- 40 Lazzari, M.; Liu, G. **Block copolymers in nanoscience**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
- 41 Leibler, L. Theory of microphase separation in block copolymers. **Macromolecules**, v. 13, n. 6, p. 1602–1617, 1980.
- 42 Bates, F.S. Block copolymer thermodynamics: Theory and experiment. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 41, p. 525–557, 1990.
- 43 Amurin, L.G. **O estudo do comportamento reológico de nanocompósitos de copolímeros em bloco contendo nanocargas**. São Paulo, Março, 2014. p. 220. Tese (Doutor em Engenharia) - Escola Politécnica de São Paulo, Universidade de São Paulo.
- 44 Sota, N.; Sakamoto, N.; Saijo, K.; Hashimoto, T. Phase transition from disordered sphere to hex-cylinder via transient ordering into bcc-sphere in SIS triblock copolymer. **Macromolecules**, v. 36, n. 12, p. 4534–4543, 2003.
- 45 Abetz, V., Simon, P.F.W. Phase behaviour and morphologies of block copolymers. In: V Abetz (Ed.); **Block copolymers I**. New York: Springer Berlin Heidelberg, 2005, p. 125–212.
- 46 Aggarwal, S.L. Introduction and overview. In: MJ Folkes (Ed.); **Processing, structure and properties of block copolymers**. London: Elsevier Ltd, 1985, p. 1–28.
- 47 Hamley, I.W. Structure and flow behaviour of block copolymers. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 13, p. 643–671, 2001.
- 48 Honeker, C.C.; Thomas, E.L.; Albalak, R.J.; Hajduk, D.A.; Gruner, S.M.; Capel, M.C. Perpendicular deformation of a near-single-crystal triblock copolymer with a cylindrical morphology . 1. Synchrotron SAXS. **Macromolecules**, v. 33, n. 25, p. 9395–9406, 2000.
- 49 Wang, D.; Nakajima, K.; Fujinami, S.; Shibasaki, Y.; Wang, J-Q.; Nishi, T. Characterization of morphology and mechanical properties of block copolymers using atomic force microscopy: Effects of processing conditions. **Polymer**, v. 53, n. 9, p. 1960–1965, 2012.
- 50 Zhao, Y.; Ning, N.; Hu, X.; Li, Y.; Chen, F.; Fu, Q. Processing temperature dependent mechanical response of a thermoplastic elastomer with low hard segment. **Polymer**, v. 53, n. 19, p. 4310–4317, 2012.
- 51 Hölzer, S.; Ganß, M.; Schneider, K.; Knoll, K.; Weidisch, R. Deformation mechanisms in lamellar S–S/B–S triblock copolymers. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 1, p. 261–269, 2013.

- 52 Honeker, C.C.; Thomas, E.L. Perpendicular deformation of a near-single-crystal triblock copolymer with a cylindrical morphology. 2. TEM. **Macromolecules**, v. 33, n. 25, p. 9407–9417, 2000.
- 53 Callister, W.D. **Materials science and engineering : an introduction**. New York: John Wiley & Sons, 2007.
- 54 Askeland, D.R.; Phulé, P.P. **Ciência e engenharia dos materiais**. São Paulo: Cengage Learning, 2008.
- 55 Levy Neto, F.; Pardini, L.C. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.
- 56 Cho, J.W.; Paul, D.R. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding. **Polymer**, v. 42, n. 3, p. 1083–1094, 2001.
- 57 Esteves, A.C.C.; Barros-timmons, A.; Trindade, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: Estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 798–806, 2004.
- 58 Cammarata, R.C. Nanocomposites. In: M. Di Ventra, S. Evoy, J.R. Heflin (Ed.); **Introduction to nanoscale science and technology**. Baltimore: 2004, p. 199 – 212.
- 59 Silvestre, C.; Duraccio, D.; Cimmino, S. Food packaging based on polymer nanomaterials. **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 12, p. 1766–1782, 2011.
- 60 Theng, B.K.G. Polymer–clay nanocomposites. In: **Developments in Clay Science Volume 4**. Elsevier, v.4.2012, p. 201–241.
- 61 Paul, D.R.; Robeson, L.M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**, v. 49, n. 15, p. 3187–3204, 2008.
- 62 Coelho, A.C.V.; Santos, P.S. Argilas especiais: Argilas quimicamente modificadas - Uma revisão. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1282–1294, 2007.
- 63 Gong, J.; Niu, R.; Tian, N.; Chen, X.; Wen, X.; Liu, J.; Sun, Z.; Mijowska, E.; Tang, T. Combination of fumed silica with carbon black for simultaneously improving the thermal stability, flame retardancy and mechanical properties of polyethylene. **Polymer**, v. 55, n. 13, p. 2998–3007, 2014.
- 64 Ning, N.; Yin, Q.; Luo, F.; Zhang, Q.; Du, R.; Fu, Q. Crystallization behavior and mechanical properties of polypropylene/halloysite composites. **Polymer**, v. 48, n. 25, p. 7374–7384, 2007.
- 65 Velho, J.; Gomes, C.; Romaris, C. **Minerais industriais**. Coimbra: Gráfica de Coimbra, 1998.
- 66 Santos, P.S. **Tecnologia de argilas, Vol. I - Fundamentos**. São Paulo: Edgard Blücher, 1975.

- 67 Mello, I.S.; Carvalho, M.A. de; Ferreira, J.N.; Cogo, J.M.; Silva, R.A.R.; Guerra, D.L. Revisão sobre argilominerais e suas modificações estruturais com ênfase em aplicações tecnológicas e adsorção - uma pesquisa inovadora em universidades. **Revista de Ciências Agro-Ambientais, Alta Floresta**, v. 9, n. 1, p. 141–152, 2011.
- 68 Coelho, A.C.V.; Santos, P.S. Argilas especiais: O que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 146–152, 2007.
- 69 Luna, F.J.; Schuchardt, U. Argilas pilarizadas - uma introdução. **Química Nova**, v. 22, n. 1, p. 104–109, 1999.
- 70 Pauling, L. The structure of the micas and related minerals. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 16, n. 2, p. 123–129, 1930.
- 71 Costa, T.C.C. **Obtenção e caracterização de nanopartículas de argilominerais**. Natal, Março, 2009. p. 55. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- 72 Fukushima, Y.; Inagaki, S. Synthesis of an intercalated compound of montmorillonite and 6-polyamide. **Journal of inclusion phenomena**, v. 5, n. 4, p. 473–482, 1987.
- 73 Vaia, R.A.; Ishii, H.; Giannelis, E.P. Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. **Chemistry of Materials**, v. 5, n. 12, p. 1694–1696, 1993.
- 74 Vaia, R.A.; Giannelis, E.P. Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates: Model predictions and experiment. **Macromolecules**, v. 30, n. 25, p. 8000–8009, 1997.
- 75 Utracki, L.A. **Clay-containing polymeric nanocomposites**. Shawbury: Rapra, 2004.434p.
- 76 Paiva, L.B.; Morales, A.R.; Díaz, F.R.V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, p. 213–226, 2008.
- 77 Joussein, E.; Petit, S.; Churchman, J.; Theng, B.; Righi, D.; Delvaux, B. Halloysite clay minerals – a review. **Clay Minerals**, v. 40, n. 4, p. 383–426, 2005.
- 78 Marangon, A.A.S. **Compósitos de PVA/caulinita e PVA/caulinita funcionalizada**. Curitiba, 2008. p. 78. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.
- 79 Hart, R.D.; Gilkes, R.J.; Siradz, S.; Singh, B. The nature of soil kaolins from Indonesia and western Australia. **Clays and Clay Minerals**, v. 50, n. 2, p. 198–207, 2002.
- 80 Degussa. **Basic characteristics of AEROSIL® fumed silica: Technical bulletin fine particles 11**, obtido via internet: www.aerosil.com/product/aerosil, Acesso em: Nov. 2014.

- 81 Almeida, A.S. **Obtenção e caracterização de nanocompósitos de Poli(L-Lactídeo) e nanopartículas de argila sódica, argilas organofílicas e óxidos de sílica.** Rio de Janeiro, Julho, 2010. p. 132. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Polímeros) - Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- 82 Prasertsri, S.; Rattanasom, N. Fumed and precipitated silica reinforced natural rubber composites prepared from latex system: Mechanical and dynamic properties. **Polymer Testing**, v. 31, n. 5, p. 593–605, 2012.
- 83 Wen, X.; Zhang, K.; Wang, Y.; Han, L.; Han, C.; Zhang, H.; Chen, S.; Dong, L. Study of the thermal stabilization mechanism of biodegradable poly(L-lactide)/silica nanocomposites. **Polymer International**, v. 60, n. 2, p. 202–210, 2011.
- 84 Oberlin, A.; Endo, M.; Koyama, T. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. **Journal of Crystal Growth**, v. 32, p. 335–349, 1976.
- 85 Iijima, S. Helical microtubes of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. November, p. 56–58, 1991.
- 86 Saifuddin, N.; Raziah, A.Z.; Junizah, A.R. Carbon nanotubes: A review on structure and their interaction with proteins. **Journal of Chemistry**, v. 2013, p. 1–18, 2013.
- 87 Khare, R.; Bose, S. Carbon nanotube based composites - A review. **Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering**, v. 4, n. 1, p. 31–46, 2005.
- 88 Lima, L.H.F. **Síntese e caracterização de compósitos de nanotubos de carbono e nanopartículas de prata e suas aplicações como substrato SERS.** São Paulo, Maio, 2013. p. 107. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo.
- 89 Siqueira Jr, J.R. **Filmes automontados de nanotubos de carbono aplicados em sensores.** São Carlos, Março, 2010. p. 113. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Instituto de Física e Instituto de química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 90 Zarbin, A.J.G. Química de (nano)materiais. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469–1479, 2007.
- 91 Volder, M.F.L. De; Tawfick, S.H.; Baughman, R.H.; Hart, A.J. Carbon nanotubes: present and future commercial applications. **Science (New York, N.Y.)**, v. 339, n. 6119, p. 535–9, 2013.
- 92 Grobert, N. Carbon nanotubes – importance of clean CNT material for the success of future applications . **Material today**, v. 10, n. 1, p. 28–35, 2007.
- 93 Matsubara, E.Y. **Desenvolvimento e estudo físico-químico de compósitos de nanotubos de carbono.** Ribeirão Preto, 2010. p. 110. Tese (Doutorado em Ciências) - Departamento de Química, Universidade de São Paulo.

- 94 Terrones, M. Science and technology of the twenty-first century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes. **Annual Review of Materials Research**, v. 33, n. 1, p. 419–501, 2003.
- 95 Ong, Y.T.; Ahmad, A.L.; Hussein, S.; Zein, S.; Tan, S.H. A review on carbon nanotubes in an environmental protection and green engineering perspective. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 27, n. 02, p. 227–242, 2010.
- 96 Ruiz, J.P. **Desenvolvimento e caracterização de eletrodos baseados em nanotubos de carbono de paredes múltiplas decorados com nanopartículas de ouro para detecção de NO**. São Carlos, 2013. p. 83. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 97 Manrich, S. **Processamento de termoplásticos**. São Paulo: Artliber Editora, 2005.
- 98 Beatrice, C.A.G. **Estudo das propriedades reológicas de nanocompósitos para a produção de filmes tubulares**. São Carlos, 2008. p. 192. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos.
- 99 Barry, C.M.F., Orroth, S.A. Processing of thermoplastics. In: CA Harper (Ed.); **Modern plastics handbook**. New York: 1999,
- 100 Guerrini, L.M.; Paulin F^o, P.I.; Bretas, R.E.S.; Bernardi, A. Correlação entre as propriedades reológicas, óticas e a morfologia de filmes soprados de LLDPE / LDPE. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 1, p. 38–45, 2004.
- 101 Cantor, K. **Blown film extrusion: an introduction**. Munich: Carl Hanser Verlag, 2006.
- 102 Perdikoulis, J., Vlachopoulos, J., Vlcek, J. Spiral die analysis. In: T Kanai, GA Campbell (Ed.); **Film processing**. Munich: Carl Hanser Verlag, 1999,
- 103 Bretas, R.E.S.; D'Ávila, M.A. **Reologia de polímeros fundidos**. São Carlos: EdUFSCar, 2005.
- 104 Dealy, J.M.; Wissbrun, K.F. **Melt rheology and its role in plastics processing: Theory and applications**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1990.
- 105 Vasquez, A.M.A. **Estudo das propriedades reológicas de polipropilenos em fluxos de cisalhamento e fluxos elongacionais**. São Paulo, Novembro, 2007. p. 122. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica de São Paulo, Universidade de São Paulo.
- 106 Macosko, C.W. **Rheology: Principles, measurements, and applications**. New York: Wiley-VCH, 1994.
- 107 Barnes, H.A.; Hutton, J.F.; Walters, K.F.R.S. **An introduction to rheology**. Amsterdam: Elsevier, 1993.

- 108 Micic, P.; Bhattacharya, S.N.; Field, G. Transient elongational viscosity of LLDPE/LDPE blends and its relevance to bubble stability in the film blowing process. **Polymer Engineering and Science**, v. 38, n. 10, 1998.
- 109 Münstedt, H.; Steffl, T.; Malmberg, A. Correlation between rheological behaviour in uniaxial elongation and film blowing properties of various polyethylenes. **Rheologica Acta**, v. 45, n. 1, p. 14–22, 2005.
- 110 Kolarik, R.; Zatloukal, M.; Martyn, M. The effect of polyolefin extensional rheology on non-isothermal film blowing process stability. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 56, n. 1-2, p. 694–708, 2013.
- 111 Sentmanat, M.L. Miniature universal testing platform: from extensional melt rheology to solid-state deformation behavior. **Rheologica Acta**, v. 43, n. 6, p. 657–669, 2004.
- 112 Aho, J.; Rolón-Garrido, V.H.; Syrjäälä, S.; Wagner, M.H. Measurement technique and data analysis of extensional viscosity for polymer melts by Sentmanat extensional rheometer (SER). **Rheologica Acta**, v. 49, n. 4, p. 359–370, 2010.
- 113 Schnablegger, H.; Singh, Y. **The SAXS guide**. Austria: Anton Paar, 2011.98p.
- 114 Giacomelli, F.C. **Estruturação e comportamento físico-químico de sistemas coloidais sob efeito de campo elétrico externo como perspectiva para a ciência macromolecular**. Porto Alegre, Março, 2009. p. 148. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- 115 Williams, C.E., May, R.P., Guinier, A. Small-angle scattering of x-rays and neutrons. In: E Lifshin (Ed.); **X-ray characterization of materials**. Weinheim: Wiley-VCH, 1999, p. 211–254.
- 116 Pauw, B.R. Everything SAXS: Small-angle scattering pattern collection and correction. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 25, n. 38, p. 1–43, 2013.
- 117 Lin, P.-C.; Lin, S.; Wang, P.C.; Sridhar, R. Techniques for physicochemical characterization of nanomaterials. **Biotechnology advances**, v. 32, n. 4, p. 711–26, 2014.
- 118 Ballauff, M. SAXS and SANS studies of polymer colloids. **Current opinion in colloid & interface science**, v. 6, p. 132–139, 2001.
- 119 Craievich, A.F. Synchrotron SAXS Studies of Nanostructured Materials and Colloidal Solutions . A Review 2 . The LNLS Synchrotron Source. **Materials Research**, v. 5, n. 1, p. 1–11, 2002.
- 120 Glatter, O.; Kratky, O. **Small angle x-ray scattering**. London: Academic Press, 1982.
- 121 Kasai, N.; Kakudo, M. **X-ray diffraction by macromolecules**. Tokyo: Springer, 2005.

122 Canto, L.B., Pessan, L.A. Resistência à tração, flexão e compressão. In: S V. Canevarolo Jr. (Ed.); **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003, p. 341–360.

123 Hermans, J.J.; Hermans, P.H.; Vermaas, D.; Weidinger, A. Quantitative evaluation of orientation in cellulose fibres from the X-ray fibre diagram. **Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas**, v. 65, n. 6, p. 427 – 447, 1946.

124 Haggenueller, R.; Fischer, J.E.; Winey, K.I. Single wall carbon nanotube/polyethylene nanocomposites: Nucleating and templating polyethylene crystallites. **Macromolecules**, v. 39, n. 8, p. 2964–2971, 2006.