

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIAS E  
MATERIAIS AVANÇADOS

Rogério Ramos de Sousa Junior

**GÉIS DIELÉTRICOS NANOESTRUTURADOS À BASE DE  
COPOLÍMERO EM BLOCO PARA APLICAÇÃO EM  
MÚSCULOS ARTIFICIAIS**

Santo André - SP

2019

Rogério Ramos de Sousa Junior

GÉIS DIELÉTRICOS NANOESTRUTURADOS À BASE DE  
COPOLÍMERO EM BLOCO PARA APLICAÇÃO EM  
MÚSCULOS ARTIFICIAIS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados da Universidade Federal do ABC, como requisito para obtenção do título de Doutor em Nanociências e Materiais Avançados.

Orientador Prof. Dr. Danilo Justino Carastan

Santo André - SP

2019

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC  
Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Sousa Junior, Rogério Ramos de

Géis dielétricos nanoestruturados à base de copolímero em bloco para aplicação em músculos artificiais / Rogério Ramos de Sousa Junior. — 2019.

200 fls. : il.

Orientador: Danilo Justino Carastan

Tese (Doutorado) — Universidade Federal do ABC, Programa de Pós Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, Santo André, 2019.

1. Gél de copolímero em bloco. 2. músculos artificiais. 3. resina hidrocarbônica. 4. lignina. I. Carastan, Danilo Justino. II. Programa de Pós Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, 2019. III. Título.

**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(a) autor(a) e com a anuência do(a) orientador(a).**

**Santo André/SP**

**17 de Dezembro de 2019**

**Assinatura do(a) autor(a):**

A handwritten signature in black ink, consisting of a large, stylized 'R' followed by a vertical line and a horizontal stroke.

**Assinatura do(a) orientador(a):**

A handwritten signature in black ink, featuring a large, stylized 'D' followed by a horizontal line and a vertical stroke.





## MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

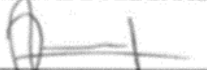
### Fundação Universidade Federal do ABC

Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP  
CEP 09210-580 · Fone: (11) 4996-0017

## FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato, ROGERIO RAMOS DE SOUSA JUNIOR realizada em 10 de Dezembro de 2019:

  
Prof.(a) **ALEXANDRE JOSÉ DE CASTRO LANFREDI**  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

  
Prof.(a) **DEMETRIO JACKSON DOS SANTOS**  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

  
Prof.(a) **RICARDO JORGE ESPANHOL ANDRADE**  
UNIVERSIDADE PRESBITERIANA MACKENZIE/SP

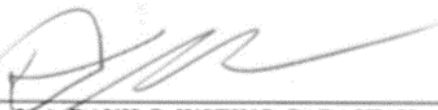
  
Prof.(a) **SUEL ERIC VIDOTTI**  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Prof.(a) **BALTUS CORNELIUS BONSE**  
CENTRO UNIVERSITÁRIO DA FEI

Prof.(a) **CARLOS HENRIQUE SCURACCHIO**  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Prof.(a) **LIGIA PASSOS MAIA**  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Prof.(a) **MARCIA APARECIDA DA SILVA SPINACE**  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

  
Prof.(a) **DANILO JUSTINO CARASTAN**  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC - Presidente

\* Por ausência do membro titular, foi substituído pelo membro suplente descrito acima: nome completo, instituição e assinatura

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

## **AGRADECIMENTOS**

Ao longo do doutoramento pude vivenciar o período mais intenso e também o de maior amadurecimento científico e pessoal. O êxito nessa jornada possui uma imensa contribuição das pessoas que me confiaram tempo, conhecimento e experiências, as quais sou eternamente grato e tento transcrever um pouco nesse espaço.

Ao Professor Danilo Carastan, pela confiança no desenvolvimento desse trabalho, pela generosidade em compartilhar conhecimento e pela convivência ao longo dos anos. Além disso, sou especialmente grato pela oportunidade que um dia me deu, ao aceitar orientador meu mestrado, e desde então são sete anos de trabalho, de muito aprendizado e crescimento. Reafirmo o que um dia já escrevi, tenho orgulho de ter sido seu aluno.

Ao Professor Demétrio Santos, por disponibilizar a lignina e por todas as produtivas conversas ao longo dos anos, e ao Professor Suel Vidotti, por disponibilizar a resina hidrocarbônica e por todo o conhecimento compartilhado sobre patentes de invenção. E aos demais membros da banca avaliadora, Professor Alexandre Lanfredi e Professor Ricardo Andrade, por disponibilizarem tempo para avaliarem o trabalho e pelas excelentes contribuições.

Aos técnicos e amigos dos laboratórios didáticos secos, especialmente ao laboratório de materiais com o Wilson, Marília e Arnaldo, que deram suporte e apoio em diversos momentos desse trabalho, e ao laboratório de física, em especial ao Daniel e Heriques, que me auxiliaram a construir todo o aparato experimental para os testes de atuação eletromecânica. Além da coordenação dos laboratórios didáticos secos, à Lilian e ao Wanderlei, que sempre incentivaram e deram total apoio para a realização desse trabalho.

Aos amigos do grupo de pesquisa RheoPol, sou grato a cada um que ao longo desses anos contribuiu para o desenvolvimento desse trabalho, com ajudas, sugestões e conversas. Em especial à Amanda e ao Matheus, pela parceria nas noites de SAXS e as ajudas diárias, e à Joana que me auxiliou em diversas etapas desse trabalho, sempre aceitando os desafios impostos. E aos amigos do grupo de pesquisa de adesão e compósitos, em especial à Júlia, pela companhia ao longo desses anos e pelas ajudas com a lignina, e ao Guilherme, que também auxiliou no desenvolvimento desse trabalho.

Às empresas Kraton, pelo fornecimento do copolímero em bloco SEBS, e Suzano Papel e Celulose, pelo fornecimento da lignina.

Ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) e ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), por possibilitarem a realização dos ensaios de SAXS.

À Central Multiusuário da UFABC, em especial aos técnicos Fabiano, Renan, João e Edecarlos, pelo suporte em diversas técnicas de caracterização realizadas nesse trabalho.

Ao Professor José Antônio Souza, e ao grupo de pesquisa PeNSeM da UFABC, por permitir a realização das caracterizações dielétricas.

À Professora Maria Felisberti, à doutoranda Heloisa Moretti e ao grupo de pesquisa em polímeros do IQ-Unicamp, por permitirem a realização dos ensaios mecânicos de tração.

À minha família, pela compreensão nos muitos momentos de ausência e a todo incentivo ao longo desse trabalho.

À Milly e ao Khan, pela alegria e companhia em dias e noites de pesquisa.

E, especialmente, à minha esposa Fabiana, que com muita compreensão e amor, deu todo o suporte e apoio, sendo essencial para que pudéssemos conquistar mais esta etapa em nossas vidas.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

“A coragem nunca foi questão de músculos.  
Ela é uma questão de coração.  
O músculo mais duro treme diante de um medo imaginário.  
Foi o coração que pôs o músculo a tremer.”

*Mahatma Gandhi (1869 – 1948)*

## RESUMO

Nos últimos anos tem crescido o número de pesquisas que envolvem os chamados materiais inteligentes. Um exemplo são os polímeros eletroativos, materiais que a partir de um estímulo elétrico apresentam uma resposta mecânica, e, devido à similaridade com os músculos naturais, são conhecidos como músculos artificiais. A principal classe estudada como músculos artificiais são os elastômeros dielétricos, sendo essencial que apresentem propriedades como baixo módulo elástico e altos valores de constante dielétrica e capacidade de deformação. Atualmente, os principais materiais utilizados nessa área são os acrílicos elastoméricos, silicones e poliuretanos. Nesse contexto, há a possibilidade de emprego dos copolímeros em bloco estirênicos, materiais de comportamento elastomérico e que possuem como principal diferencial a capacidade de se auto-organizar em estruturas ordenadas, possibilitando ajustes em propriedades mecânicas, elétricas e reológicas. Visando à redução do módulo elástico, o emprego desses materiais como músculos artificiais se dá por meio da formação de géis nanoestruturados, adicionando-se um composto de baixa massa molar que possui interação seletiva ao segmento flexível do copolímero. No entanto, a obtenção desse tipo de gel geralmente implica na redução de sua estabilidade mecânica devido à redução dos sítios de reticulação física. Desta forma, a proposta deste trabalho foi a obtenção de géis dielétricos nanoestruturados a partir do copolímero em bloco SEBS com adição de óleo mineral branco e, visando à melhora da estabilidade mecânica, foi adicionada uma resina hidrocarbônica hidrogenada. Posteriormente, visando ao aumento da constante dielétrica dos géis, também foi adicionada lignina, um biopolímero amorfo com estrutura rica em grupos funcionais como fenóis, carbonilas e hidroxilas. Os materiais obtidos foram caracterizados quanto à morfologia e comportamentos dielétrico, reológico e mecânico. Como principais resultados, verificou-se que a adição de resina hidrocarbônica proporcionou aumento de mais de 800% na resistência à tração e mais de 1000% na elongação, sem alterar de forma significativa o módulo elástico dos géis. A adição de lignina, devido à sua estrutura de caráter polar, proporcionou aumentos na ordem de 50% na constante dielétrica dos géis. Por fim, o comportamento de atuação dos materiais desenvolvidos foi verificado em testes a partir da aplicação de um estímulo elétrico. Os géis apresentaram deformação de área da ordem de 200% sob um campo elétrico relativamente baixo, comprovando a viabilidade desses materiais em aplicações como músculos artificiais.

**Palavras-chave:** Gel de copolímero em bloco, músculos artificiais, resina hidrocarbônica, lignina

## ABSTRACT

In recent years there has been a growing number of studies involving so-called smart materials. An example is that of electroactive polymers, materials that show a mechanical response from an electrical stimulus, and due to their similarity to natural muscles, are known as artificial muscles. The main group of materials studied as artificial muscles are dielectric elastomers, which essentially must present properties such as low elastic modulus and high values of dielectric constant and stretchability. Currently, the main materials used in this area are acrylic elastomers, silicones and polyurethanes. In this context, there is the possibility of using styrenic block copolymers, materials of elastomeric behavior and which have as their main feature the ability to self-organize in ordered structures, allowing adjustments in mechanical, electrical and rheological properties. To reduce the elastic modulus, the use of these materials as artificial muscles occurs through the formation of nanostructured gels, by adding a low molecular weight compound that has selective interaction to the flexible segment of the copolymer. However, obtaining this type of gel also causes a reduction in their mechanical stability, due to the reduction of their physical cross-linking sites. Thus, the purpose of this work was to obtain nanostructured dielectric gels from the block copolymer SEBS with the addition of white mineral oil and, in order to improve mechanical stability, the a hydrogenated hydrocarbon resin was added. Subsequently, in order to increase the dielectric constant of the gels, lignin was introduced as an additive, an amorphous biopolymer with structure rich in functional groups such as phenols, carbonyls and hydroxyls. The materials obtained were characterized on their morphology and dielectric, rheological and mechanical behaviors. As main results, the addition of hydrocarbon resin caused an increase greater than 800% in tensile strength and greater than 1000% in elongation, without significantly changing the elastic modulus of the gels. And the addition of lignin, due to its polar structure, provided increases in the order of 50% in the dielectric constant of the gels. Finally the actuation behavior of the materials was verified by testing the effect of an electric stimulus. The gels presented an area strain in the order of 200% under a relatively low electric field, demonstrating that these materials could eventually be used in artificial muscle applications.

**Keywords:** Block copolymer gel, artificial muscles, hydrocarbon resin, lignin

## **CURRÍCULO**

### **1. DADOS PESSOAIS**

Nome: Rogério Ramos de Sousa Junior

Nascimento: 11/01/1988 – Mauá/SP

Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/5124184585629468>

### **2. FORMAÇÃO ACADÊMICA**

2013 – 2015 Mestrado em Nanociências e materiais avançados

Universidade Federal do ABC, UFABC, Brasil

Título: Estudo da orientação morfológica de copolímero em bloco e seus nanocompósitos pelo processamento por extrusão de filme tubular

Orientador: Danilo Justino Carastan

2009 – 2012 Tecnologia em Polímeros

Faculdade de Tecnologia, FATEC Mauá, Brasil

### **3. PRODUÇÃO CIENTÍFICA**

#### **3.1 Artigos publicados no período de doutoramento**

De Sousa, Rogerio Ramos; Carastan, Danilo Justino. Influence of morphology and rheological properties on the mechanical and dielectric behavior of block copolymer gels. Macromolecular Symposia, v.383, p.1800056, 2019.

Sousa Junior, Rogerio Ramos; Gouveia, Julia Rocha; Nacas, Amanda Martins; Tavares, Lara Basilio, Iyo, Nathalie Minako, Moura, Erivaldo Nascimento, Gaia, Felipe Ariel; Pereira, Robson Fernando; Santos, Demetrio Jackson. Improvement of polypropylene adhesion by kraft lignin incorporation. Materials Research, v.22, p.e20180123, 2019.

Helal, E.; Amurin, L.G.; Carastan, D.J.; De Sousa, R.R.; David, E.; Fréchette, M.; Demarquette, N.R. Tuning the mechanical and dielectric properties of clay-containing thermoplastic elastomer nanocomposites. Polymer Engineering and Science, v.58, p.E174-E181, 2018.



Nacas, A.M.; Ito, N.M.; Sousa, R.R.; Spinacé, M.A.; Santos, D.J. Effects of NCO:OH ratio on the mechanical properties and chemical structure of Kraft lignin-based polyurethane adhesive. *Journal of Adhesion*, v.93, p.18-29, 2017.

Helal, E.; Amurin, L.G.; Carastan, D.J.; De Sousa, R.R.; David, E.; Fréchette, M.; Demarquette, N.R. Interfacial molecular dynamics of styrenic block copolymer-based nanocomposites with controlled spatial distribution. *Polymer*, v.113, p.9-26, 2017.

### **3.2 Patentes depositadas**

Sousa JR, R.R.; Carastan, D.J.; Saltarelli, G.E.; Sacramento, J.B.; Vidotti, S.E.; Santos, D.J. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020190247410, título: "Elastômeros dielétricos à base de lignina para aplicação como polímeros eletroativos, músculos artificiais e robôs flexíveis", Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 25/11/2019.

Carastan, D.J.; Sousa JR, R.R.; Vidotti, S.E. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020190069783, título: "Géis poliméricos nanoestruturados e sua aplicação como músculos artificiais e robôs flexíveis", Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 05/04/2019.

### **3.3 Trabalhos apresentados em congressos e eventos**

Sousa JR, R.R.; Sacramento, J.B.; Carastan, D.J.; Géis de copolímero em bloco e resina hidrocarbônica como músculos artificiais. 15º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2019.

Sacramento, J.B.; Sousa JR, R.R.; Carastan, D.J.; Géis condutores utilizados como eletrodos flexíveis em músculos artificiais. 15º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2019.

Sousa JR, R.R.; Sacramento, J.B.; Carastan, D.J.; Artificial muscles based on block copolymer and graphene. XVIII Brazilian MRS meeting, 2019.

Sacramento, J.B.; Sousa JR, R.R.; Carastan, D.J.; Effect of dispersion techniques on the conductivity of block copolymer gel nanocomposites with graphene. XVIII Brazilian MRS meeting, 2019.

Constantino, M.C.; Picheth, G.F.; Sousa JR, R.R.; Carastan, D.J.; Meneau, F.; Ferreira, M.J.G.C. Hybrid crosslinking to improve hydrogel toughness for tissue engineering: in situ SAXS study under tensile loading. XVIII Brazilian MRS meeting, 2019.

Sousa JR, R.R.; Sacramento, J.B.; Carastan, D.J.; Propriedades mecânicas e dielétricas de elastômeros dielétricos baseados em géis de copolímero em bloco e resina hidrocarbônica. 23º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2018.

Heinze, D.A.; Sousa JR, R.R.; Carastan, D.J.; Efeito de nanopartículas nas propriedades mecânicas e elétricas de géis de copolímero em bloco de SEBS. 23º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2018.

Sousa JR, R.R.; Poian, S.A.B.; Rocha, B.C.; Carastan, D.J.; Obtenção e caracterização de géis de copolímero em bloco estirênico. 14º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2017.

#### **4. PRÊMIO**

2019 Prêmio UFABC de Inovação - Reconhecimento pelo desenvolvimento da tecnologia "Géis poliméricos nanoestruturados e sua aplicação como músculos artificiais e robôs flexíveis", Agência de Inovação da UFABC.

## LISTA DE SIGLAS

BCC – Estrutura cúbica de corpo centrado

$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  – Cerâmica CCTO

cgc – Concentração crítica de gel (*critical gel concentration*)

cmc – Concentração crítica micelar (*critical micellar concentration*)

CNPEM – Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais

DAN – Diaminonaftaleno

DBSA – Ácido dodecilbenzeno sulfônico

DCPD – Diciclopentadieno

DE – Elastômero dielétrico (*Dielectric elastomer*)

DEA – Atuador de elastômero dielétrico (*Dielectric elastomer actuator*)

DL – direção longitudinal à sollicitação mecânica

DMA – Analisador dinâmico mecânico (*Dynamic mechanic analyzer*)

DPD-mSRP – Modelo teórico de dinâmica de partículas dissipativas com potencial repulsivo segmentar modificado

DSC – Calorimetria exploratória diferencial (*Differential Scanning Calorimetry*)

DT – Direção transversal à sollicitação mecânica

EAP – Polímero eletroativo (*Electroactive polymer*)

FGS – Folhas de grafeno

GDN – Gel dielétrico nanoestruturado

GPN – Gel polimérico nanoestruturado

GYR – Estrutura bicontínua cúbica de simetria giróide

HEX – Estrutura de cilindros com arranjo hexagonal compacto

ICP OES – Espectrômetro ótico de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado

INPI – Instituto Nacional de Propriedade Intelectual

IPC – Classificação Internacional de Patentes (*International patents classification*)

IPMC – Compósito iônico polímero metal (*Ionic polymer metal composite*)

IPN – Rede polimérica interpenetrante (*Interpenetrante polymeric network*)

IQ-Unicamp – Instituto de Química da Universidade de Campinas

LAM – Estrutura de domínios alternados compostos por lamelas

LK – Lignina kraft

LNLS – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

MA – Anidrido maleico (*Maleic anhydride*)

MAPP – Polipropileno enxertado com anidrido maleico

MIC – Estrutura não uniforme micelar

$M_w/M_n$  – Índice de polidispersão

NR – Borracha natural (*Natural rubber*)

NTC – Nanotubo de carbono

OM – Óleo mineral

PADA – Poliacrilato elastomérico

PANI – Polianilina

PBD – Polibutadieno

PCT – Tratado de cooperação em matéria de patentes (*Patent Cooperation Treaty*)

PDMS – Poli(dimetil siloxano)

PEB – Poli(etileno-butileno)

PEE-PEP – Copolímero em bloco poli(etil-etileno)-*b*-poli(etileno-propileno)

PEG – Polietileno glicol

PeNSEM – Grupo de Pesquisa em Nanomateriais Semicondutores e Magnéticos

PI – Poli(isobutileno)

PI-*b*-PEO – Copolímero em bloco poli(isopreno)-*b*-poli(óxido de etileno)

PMMA-PDMA-PMMA – Copolímero em bloco poli(metacrilato de metil)-*b*-poli(metacrilato de dodecil)-*b*-poli(metacrilato de metil)

PP - Polipropileno

PS – Poliestireno

PSA – Adesivo sensível a pressão (*Pressure sensitive adhesive*)

PTBA – Poli(butil acrilato)

PU - Poliuretano

RHC – Resina hidrocarbônica

$R_c$  – Distância das coordenadas do solvente em relação ao polímero

$R_i$  – Raio de interação

SAOS – Cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (*Small amplitude oscillatory shear*)

SAXS – Espalhamento de raios x a baixos ângulos (*Small angle scattering x-ray*)

SBS – Copolímero em bloco poliestireno-*b*-polibutadieno-*b*-poliestireno

SE – Sensibilidade eletromecânica

SEBS – Copolímero em bloco poliestireno-*b*-poli(etileno-*co*-butileno)-*b*-poliestireno

SEBS-MA – Copolímero em bloco poliestireno-*b*-poli(etileno-*co*-butileno)-*b*-poliestireno enxertado com anidrido maleico

SEEPS – Copolímero em bloco poliestireno-*b*-poli(etileno-*co*-(etileno-propileno))-*b*-poliestireno

SEPS – Copolímero em bloco poliestireno-*b*-poli(etileno-propileno)-*b*-poliestireno

SI – Copolímero em bloco poliestireno-*b*-poli(isopreno)

SiO<sub>2</sub> – Dióxido de silício

SIS – Copolímero em bloco poliestireno-*b*-poli(isopreno)-*b*-poliestireno

TEM – Microscopia eletrônica de transmissão (*Transmission electronic microscopy*)

T<sub>g</sub> – Temperatura de transição vítrea

TiO<sub>2</sub> – Dióxido de titânio

T<sub>ODT</sub> – Temperatura de transição ordem desordem

T<sub>OOT</sub> – Temperatura de transição ordem ordem

TPE – Elastômero termoplástico

TTS – Superposição tempo temperatura (*Time temperature superposition*)

UFABC – Universidade Federal do ABC

USP – Universidade de São Paulo

VEL – Viscoelasticidade linear

VENL – Viscoelasticidade não linear

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\alpha$  – Inclinação da curva

$\beta$  – Ângulo entre o eixo do cilindro e a direção de extensão

$\gamma_0$  – Amplitude de deformação aplicada

$\gamma(t)$  – Amplitude de deformação em função do tempo

$\delta$  – Ângulo de fase

$\delta_d$  – Contribuição de forças dispersivas ao parâmetro de solubilidade

$\delta_h$  – Contribuição de ligações de hidrogênio ao parâmetro de solubilidade

$\delta_p$  – Contribuição de interações polares ao parâmetro de solubilidade

$\delta_T$  – Parâmetro de solubilidade total

$\Delta\alpha$  – Variação do coeficiente de expansão térmica

$\varepsilon$  – Deformação mecânica

$\varepsilon_0$  – Permissividade do vácuo

$\varepsilon_c$  – Deformação mecânica compressiva

$\varepsilon_H$  – Deformação de Hencky

$\varepsilon_r$  – Permissividade relativa ou constante dielétrica

$\varepsilon'_r$  – Permissividade real

$\varepsilon''_r$  – Permissividade imaginária

$\theta$  – Ângulo de espalhamento

$\lambda$  – Comprimento de onda

$\lambda_e$  – Razão de pré-estiramento

$\nu$  – Razão de Poisson

$\nu_c$  – Densidade de reticulação

$\rho$  – Densidade

$\rho_e$  – Resistividade

$\sigma$  – Tensão mecânica

$\sigma_0$  – Amplitude da tensão de cisalhamento aplicada

$\sigma_c$  – Tensão mecânica compressiva

$\sigma_e$  – Condutividade

$\sigma_M$  – Tensão de Maxwell ou pressão de atuação

$\sigma(t)$  – Tensão de cisalhamento em função do tempo

$\tau_r$  – Tempo de relaxação

$\phi$  - Fração em massa

$\chi$  – Parâmetro de interação de Flory-Huggins

$\chi_N$  – Parâmetro reduzido

$\omega$  – Frequência de oscilação

$\omega_c$  – Frequência de *crossover*

$a_T$  – Parâmetro de translação

A – Área

$A_0$  – Área inicial recoberta com eletrodo ou Área ativa

$A_f$  – Área final recoberta com eletrodo

C – Capacitância

C5 – Cinco átomos de carbono por monômero

C9 – Nove átomos de carbono por monômero

C10 – Dez átomos de carbono por monômero

d – Distância de Bragg entre os domínios

$d_{DL}$  – Distância de Bragg entre os domínios na direção longitudinal à solitação mecânica

$d_{DT}$  – Distância de Bragg entre os domínios na direção transversal à solitação mecânica

E – Módulo elástico

$E'$  – Módulo de armazenamento

$E''$  – Módulo de perda

$E_a$  – Energia de ativação

$E_1$  – Energia elétrica antes da atuação eletromecânica

$E_2$  – Energia elétrica no estado de deformação por atuação eletromecânica

$E_F$  – Campo elétrico (*Electric field*)

$f$  – Frequência

$f_{PA}$  – Potencial de atuação

F – Parâmetro de ordem

G – Subestrutura fenólica guaiacila

$G'$  – Módulo de armazenamento

$G''$  – Módulo de perda

$G^*$  - Módulo complexo

$G_N$  – Módulo no platô borrachoso

$G(t)$  – Módulo de relaxação

H – Subestrutura fenólica p-hidroxifenila

$I$  – Intensidade de espalhamento  
 $I(\beta)$  – Distribuição da intensidade na direção azimutal  
 $k_{GT}$  – Parâmetro de Gordon-Taylor  
 $K^2$  – Eficiência de acoplagem eletromecânica  
 $K_e$  – Vetor de onda espalhamento  
 $K_i$  – Vetor de onda incidente  
 $M_n$  – Massa molar numérica média  
 $M_w$  – Massa molar ponderal média  
 $n$  – Parâmetro de forma  
 $N$  – Grau de polimerização  
 $q$  – Módulo do vetor de espalhamento  
 $q^*$  – Pico de primeira ordem  
 $Q$  – Cargas elétricas  
 $r_0$  – Raio inicial do eletrodo  
 $R$  – Constante universal dos gases  
 $R_0$  – Raio inicial da membrana  
 $R_e$  – Resistência elétrica  
 $R_f$  – Raio final da membrana  
 $S$  – Subestrutura fenólica siringila  
 $S_a$  – Distância entre agulhas  
 $S_A$  – Deformação mecânica da área em função de um estímulo elétrico  
 $S_z$  – Deformação mecânica transversal em função de um estímulo elétrico  
 $t$  – Tempo  
 $\tan \delta$  – Fator de amortecimento  
 $T$  – Temperatura  
 $T_{gel}$  – Temperatura de gel  
 $T \omega_c$  – Temperatura de *crossover*  
 $U$  – Potencial eletrostático  
 $U_e$  – Densidade de energia elástica  
 $V$  – Tensão elétrica  
 $W$  – Trabalho mecânico  
 $Y$  – Módulo elástico compressivo  
 $z$  – Espessura



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Análise comparativa entre músculos naturais e tecnologias de atuadores .....	64
Tabela 2 – Principais propriedades de diferentes materiais empregados como elastômeros dielétricos .....	72
Tabela 3 - Palavras chave utilizadas na busca de patentes .....	78
Tabela 4 - Classificação internacional de patentes utilizada na busca de patentes .....	78
Tabela 5 - Combinação dos termos de busca e resultados em diferentes bancos de dados.....	79
Tabela 6 - Principais patentes encontradas em relevância ao tema do presente projeto .....	82
Tabela 7 – Principais propriedades dos materiais utilizados na obtenção dos GDNs .....	84
Tabela 8 – Principais propriedades da lignina utilizada .....	84
Tabela 9 – Nomenclatura e composição dos géis de SEBS e OM em porcentagem volumétrica .....	88
Tabela 10 – Nomenclatura e composição dos géis de SEBS, OM e RHC em porcentagem volumétrica .....	88
Tabela 11 – Relação das amostras e respectivas faixas de temperatura analisadas por reologia .....	93
Tabela 12 – Nomenclatura das amostras e concentração de lignina em cada composição .....	96
Tabela 13 – Parâmetros de solubilidade e raio de interação dos constituintes dos GDNs .....	100
Tabela 14 – Valores das distâncias de coordenadas e da relação $R_c/R_i$ .....	100
Tabela 15 – Valores dos módulos platôs em -100 °C e 30 °C e das $T_g$ s de cada domínio.....	103
Tabela 16 – Relação das amostras dos géis de SEBS e OM, concentração volumétrica de PS, estrutura de ordem, pico de primeira ordem e razão de picos de difração .....	106
Tabela 17 – Principais resultados a partir das curvas mestras para os géis de SEBS e OM ..	112
Tabela 18 – Valores das $T_g$ s dos blocos flexíveis e rígidos dos géis de SEBS e OM determinados pelos picos de $E''$ .....	115
Tabela 19 – Módulo $E'$ a -100 °C e 30 °C, e $T_g$ do bloco borrachoso para os géis dielétricos nanoestruturados .....	122
Tabela 20 – Módulo no platô e $T_{gel}$ obtidos por análise reológica em função de temperatura .....	124
Tabela 21 – Principais resultados a partir das curvas mestras para os géis dielétricos nanoestruturados .....	126
Tabela 22 – Inclinação da curva para os ajustes das deformações micro e macroscópica e coeficiente de Poisson dos géis dielétricos nanoestruturados .....	136

Tabela 23 – Percentual em massa dos elementos N, C, H, S e O presentes na lignina utilizada .....	144
Tabela 24 – Concentrações dos elementos Ca, K, Na, Fe e Mg na lignina utilizada .....	144
Tabela 25 – Módulo $E'$ a $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , e $T_g$ do bloco borrachoso da amostra 50 RHC com adição de lignina .....	145
Tabela 26 – Principais resultados a partir das curvas mestras para o GDN 50 RHC com adição de lignina .....	148
Tabela 27 – Valores experimentais e calculados da constante dielétrica dos GDNs com lignina .....	157
Tabela 28 – Principais valores obtidos na atuação eletromecânica .....	161
Tabela 29 – Potencial de atuação eletromecânica dos géis dielétricos nanoestruturados .....	163

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Comparação morfológica entre a lente humana e a lente bioinspirada .....	30
Figura 2 – Aeróstato bionspirado .....	31
Figura 3 – Garra flexível em uma estrutura de polímero eletroativo .....	32
Figura 4 - Exemplificação da separação de microfase termicamente reversível.....	38
Figura 5 - Diagrama de fases e principais estruturas ordenadas para um copolímero dibloco simétrico .....	39
Figura 6 - Morfologia esférica micelar de um copolímero em bloco SEBS com OM .....	40
Figura 7 - Modelo estrutural de um TPE .....	41
Figura 8 - Geometria básica de um experimento de SAXS.....	43
Figura 9 – Curvas de SAXS para a blenda de SEEPS e óleo parafínico .....	44
Figura 10 – (a) Imagens bidimensionais de espalhamento, em função da deformação de Hencky, para copolímero em bloco com estrutura BCC e (b) esquema da transformação da estrutura de ordem do mesmo durante estiramento. ....	45
Figura 11 - Comportamento esquemático de $G'$ , em baixas frequências, para copolímeros em bloco desordenado e diferentes estruturas ordenadas.....	47
Figura 12 - Ilustração esquemática das cmc e cgc.....	50
Figura 13 – Ilustração de ligações do tipo ponte e laço .....	51
Figura 14 – Transição sol-gel em géis poliméricos nanoestruturados.....	52
Figura 15 – (a) Curva de SAXS e (b) imagem por TEM de estrutura esférica micelar do gel de SEBS com 80% de OM .....	53
Figura 16 – Exemplificação do mecanismo de estiramento de um gel polimérico nanoestruturado durante solicitação mecânica uniaxial .....	55
Figura 17 – Estruturas representativas de resinas hidrocarbônicas .....	56
Figura 18 – Principais precursores da lignina e suas estruturas correspondentes: (a) p-hidroxifenila (H), (b) guaiacila (G) e (c) siringila (S) .....	58
Figura 19 - Representação esquemática da estrutura da lignina de madeira <i>hardwood</i> .....	58
Figura 20 – Micrografia mostrando a forma da lignina kraft .....	60
Figura 21 - Modelo de atuação de um elastômero dielétrico .....	62
Figura 22 - Mecanismo de atuação de um elastômero dielétrico .....	65
Figura 23 – Diagrama da deformação em função da pressão de atuação específica para várias tecnologias de atuação .....	70
Figura 24 – Mecanismos de polarização em função de frequência .....	74
Figura 25 - Permissividade em função da frequência para (a) NTC/PDMS e (b) FGS/PDMS .....	76

Figura 26 - (a) Permissividade relativa de SEBS-MA com diferentes concentrações de PANI em função da frequência e (b) respectivos valores de condutividade .....	77
Figura 27 – (a) Permissividade relativa e (b) perda dielétrica das blendas de SEBS/PU.....	77
Figura 28 – Quantidade de patentes na plataforma <i>Google Patents</i> registrando os 1000 principais resultados no período solicitado .....	80
Figura 29 - Principais depositantes na plataforma <i>Derwent Innovations Index</i> no período de 1998-2019.....	81
Figura 30 – Estrutura química do SEBS.....	83
Figura 31 – (a) Imagem bidimensional e (b) curva unidimensional da intensidade em função do vetor de espalhamento, obtidas por SAXS, para a amostra 20 OM .....	90
Figura 32 – (a) Imagem bidimensional com indicação dos ângulos de varredura e (b) curva unidimensional da intensidade em função do vetor de espalhamento indicando o pico de primeira ordem, para a amostra 20 RHC .....	90
Figura 33 – (a e c) Imagens 2D, com indicativos da varredura azimutal na região de $q^*$ , e (b e d) as respectivas curvas de intensidade em função do ângulo azimutal, para o SEBS .....	91
Figura 34 – Curvas de $G'$ e $G''$ em função da deformação de cisalhamento para análise da VEL .....	92
Figura 35 – Modelo de atuação eletromecânica (a) sem o campo elétrico e (b) com aplicação do campo elétrico.....	99
Figura 36 – Curva térmica da RHC obtida por DSC, indicando a $T_g$ .....	101
Figura 37 – Curvas de DMA, (a) $E'$ e (b) $E''$ , para as amostras de SEBS com adição de RHC .....	102
Figura 38 – Valores experimentais e modelos teóricos da $T_g$ do bloco borrachoso com adição de RHC .....	104
Figura 39 – Curvas unidimensionais da intensidade em função do vetor de espalhamento obtidas por SAXS, para o SEBS e os géis poliméricos com adição de OM .....	105
Figura 40 – Curvas de $G'$ e $G''$ em função da temperatura para os géis de SEBS e OM.....	107
Figura 41 - Curvas de $G'$ e $G''$ e $\tan \delta$ , em função da temperatura, para a amostra 40 OM ...	108
Figura 42 – Curvas de $G'$ e $G''$ , em função de temperatura, com indicação da $T_{gel}$ .....	109
Figura 43 – Curvas mestras de $G'$ , $G''$ e $\tan \delta$ em função da frequência para os géis de SEBS com altas concentrações de OM .....	110
Figura 44 – Ajuste gráfico de $\ln a_T$ e $1/T$ com indicação da precisão do ajuste das curvas...	111
Figura 45 – Variação do módulo do platô borrachoso em função da concentração de SEBS	113
Figura 46 – Curvas de DMA, (a) $E'$ e (b) $E''$ , para os géis de SEBS e OM.....	114

Figura 47 – Variação dos módulos $E'$ a $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ em função da concentração de SEBS .....	115
Figura 48 – Diagrama tensão x deformação para os géis de SEBS e OM .....	116
Figura 49 – (a) módulo elástico, (b) resistência à tração e (c) deformação na ruptura, em função da concentração de OM .....	117
Figura 50 - Curvas unidimensionais da intensidade em função do vetor de espalhamento, obtidas por SAXS, para os géis poliméricos contendo 70% OM e diferentes concentrações de RHC .....	119
Figura 51 – Intensidade de espalhamento no pico de primeira ordem e distância de Bragg entre os domínios em função da concentração de RHC .....	120
Figura 52 - Curvas de DMA, (a) $E'$ e (b) $E''$ , para os géis dielétricos nanoestruturados .....	121
Figura 53 – Valores experimentais e modelos teóricos da $T_g$ do bloco borrachoso em função da concentração de RHC .....	123
Figura 54 – Curvas de $G'$ e $G''$ , em função da temperatura para os géis dielétricos nanoestruturados .....	124
Figura 55 - Curvas mestras de $G'$ e $G''$ em função da frequência, para os géis dielétricos nanoestruturados .....	125
Figura 56 - Ajuste gráfico de $\ln a_T$ e $1/T$ com indicação da precisão do ajuste das curvas....	125
Figura 57 – Módulo do platô borrachoso em função da concentração de RHC.....	127
Figura 58 – Curvas do módulo de relaxação das amostras (a) 0 RHC e (b) 50 RHC realizadas em diferentes temperaturas .....	128
Figura 59 – Curvas mestras do módulo de relaxação para (a) géis poliméricos com RHC e (b) SEBS e géis de SEBS e OM.....	130
Figura 60 – Diagrama tensão x deformação dos géis dielétricos nanoestruturados.....	131
Figura 61 – (a) Módulo elástico, (b) resistência à tração e (c) deformação na ruptura, dos géis dielétricos nanoestruturados .....	132
Figura 62 – Evolução das imagens bidimensionais obtidas por SAXS, durante ensaio de tração para as amostras (a) 0 RHC, (b) 10 RHC, (c) 30 RHC e (d) 50 RHC .....	133
Figura 63 – Modelo proposto do deslocamento dos domínios durante solicitação mecânica uniaxial, exemplificado pela amostra 20 RHC, (a-c) sem deformação, (d-f) deformação de 16% e (g-i) deformação de 36% .....	134
Figura 64 – Relação das deformações de microestrutura e macroscópica dos géis dielétricos nanoestruturados .....	136

Figura 65 – Curvas de intensidade de espalhamento de raios x do primeiro pico de difração em função do ângulo azimutal para o SEBS e os GDNs durante solicitação mecânica.....	138
Figura 66 – Parâmetro de ordem para o SEBS e os GDNs, com indicação das imagens 2D de SAXS .....	139
Figura 67 – Curvas compressivas para os géis dielétricos nanoestruturados .....	141
Figura 68 – Módulo compressivo em função da concentração de RHC .....	141
Figura 69 – Modelo proposto para os GDNs com RHC durante solicitação mecânica. Equivalentes a (a) 0 RHC e (b) 50 RHC .....	142
Figura 70 - Curva térmica da lignina obtida por DSC, indicando a $T_g$ .....	143
Figura 71 - Curvas de DMA, (a) $E'$ e (b) $E''$ , para o GDN 50 RHC com adição de lignina ...	145
Figura 72 – Curvas de $G'$ e $G''$ em função de temperatura, para 50 RHC com 1% e 15% de lignina .....	146
Figura 73 - Curvas mestras de $G'$ e $G''$ em função da frequência, para a amostra 50 RHC e 50 RHC + 15LK .....	147
Figura 74 – Diagrama tensão x deformação para o GDN 50 RHC com adição de lignina ....	149
Figura 75 – (a) Módulo elástico, (b) resistência à tração e (c) deformação na ruptura para a amostra 50 RHC com adição de lignina .....	150
Figura 76 – Curvas de compressão para as amostras (a) 40 RHC e (b) 50 RHC com adição de lignina .....	151
Figura 77 – Módulo compressivo para os GDNs 40 RHC e 50 RHC em função da concentração de lignina .....	152
Figura 78 – Constante dielétrica em função da frequência para o SEBS e GDNs .....	153
Figura 79 – Constante dielétrica para os GDNs (a) 40 RHC e (b) 50 RHC com adição de lignina .....	155
Figura 80 – Permissividade imaginária em função da frequência, da amostra 50 RHC com adição de lignina .....	156
Figura 81 – Condutividade elétrica do eletrodo flexível em função da concentração de NTC .....	158
Figura 82 – Módulo compressivo dos eletrodos flexíveis em função da concentração de NTC .....	158
Figura 83 – Atuação eletromecânica da amostra 50 RHC .....	159
Figura 84 – Curvas da deformação da área em função do campo elétrico para amostras com diferentes concentrações de RHC .....	160

Figura 85 - Curvas da deformação da área em função do campo elétrico da amostra 50 RHC em diferentes razões de pré-estiramento .....	161
Figura 86 - Curvas da deformação da área em função do campo elétrico para as amostras (a) 40 RHC e (b) 50 RHC com LK .....	162
Figura 87 – Comparativo da máxima deformação da área em resposta a solicitação do campo elétrico das amostras com diferentes DEAs reportados na literatura .....	164

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>30</b>
<b>2. OBJETIVO</b>	<b>36</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>37</b>
<b>3.1. COPOLÍMEROS EM BLOCO</b>	<b>37</b>
3.1.1. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE COPOLÍMEROS EM BLOCO	42
3.1.1.1. Espalhamento de raios x a baixos ângulos	42
3.1.1.2. Reologia	46
<b>3.2. GÉIS POLIMÉRICOS</b>	<b>49</b>
3.2.1. MORFOLOGIA DE GÉIS POLIMÉRICOS NANOESTRUTURADOS	50
3.2.2. COMPORTAMENTO MECÂNICO DE GÉIS POLIMÉRICOS NANOESTRUTURADOS	53
<b>3.3. RESINAS HIDROCARBÔNICAS</b>	<b>55</b>
<b>3.4. LIGNINA</b>	<b>57</b>
<b>3.5. POLÍMEROS ELETROATIVOS</b>	<b>60</b>
<b>3.6. ELASTÔMEROS DIELÉTRICOS</b>	<b>61</b>
3.6.1. COMPARATIVO DE MÚSCULOS NATURAIS E ARTIFICIAIS	63
3.6.2. MODELO DE ATUAÇÃO DE UM ELASTÔMERO DIELÉTRICO	64
3.6.3. MATERIAIS UTILIZADOS COMO ELASTÔMEROS DIELÉTRICOS	69
<b>3.7. CONSTANTE DIELÉTRICA</b>	<b>74</b>
<b>3.8. PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA</b>	<b>78</b>
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>83</b>
<b>4.1. MATERIAIS UTILIZADOS</b>	<b>83</b>
<b>4.2. DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO</b>	<b>84</b>
<b>4.3. GÉIS DIELÉTRICOS NANOESTRUTURADOS</b>	<b>84</b>
4.3.1. MISCIBILIDADE ENTRE OS COMPONENTES	85
4.3.1.1. Parâmetro de solubilidade	85
4.3.1.2. Variação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ )	85
4.3.1.3. Obtenção da $T_g$ por calorimetria exploratória diferencial (DSC)	86



4.3.1.4. Obtenção da $T_g$ por análise dinâmica mecânica (DMA) .....	87
4.3.2. OBTENÇÃO DOS GÉIS POLIMÉRICOS DE SEBS E OM .....	87
4.3.3. OBTENÇÃO DOS GÉIS POLIMÉRICOS DE SEBS, OM E RHC .....	88
4.3.4. CARACTERIZAÇÃO DOS GÉIS DIELÉTRICOS NANOESTRUTURADOS .....	89
4.3.4.1. Espalhamento de raios x a baixos ângulos (SAXS).....	89
4.3.4.2. Análises reológicas .....	91
4.3.4.2.1. Varredura de deformação.....	92
4.3.4.2.2. Cisalhamento oscilatório em pequenas amplitudes (SAOS) .....	93
4.3.4.2.3. Varredura de temperatura .....	93
4.3.4.2.4. Módulo de relaxação.....	94
4.3.4.3. Análise dinâmica mecânica (DMA) .....	94
4.3.4.4. Propriedades mecânicas.....	94
4.3.4.4.1. Ensaio de tração.....	94
4.3.4.4.2. Ensaio de compressão .....	95
<b>4.4. GÉIS DIELÉTRICOS NANOESTRUTURADOS COM ADIÇÃO DE LIGNINA.....</b>	<b>95</b>
4.4.1. CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA .....	95
4.4.1.1. Comportamento térmico por DSC .....	95
4.4.1.2. Determinação da composição da lignina .....	95
4.4.2. INCORPORAÇÃO DE LIGNINA AOS GÉIS POLIMÉRICOS .....	96
4.4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS GÉIS POLIMÉRICOS COM LIGNINA .....	97
4.4.3.1. Análise da constante dielétrica .....	97
<b>4.5. APLICAÇÃO DOS GÉIS DIELÉTRICOS NANOESTRUTURADOS COMO MÚSCULOS</b>	
<b>ARTIFICIAIS .....</b>	<b>97</b>
4.5.1. ELETRODO FLEXÍVEL .....	97
4.5.1.1. Obtenção do eletrodo flexível.....	97
4.5.1.2. Análise da condutividade do eletrodo flexível .....	98
4.5.1.3. Análise mecânica do eletrodo flexível.....	98
4.5.2. ATUAÇÃO ELETROMECHANICA .....	98

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÕES** **100**

<b>5.1. GÉIS DIELÉTRICOS NANOESTRUTURADOS.....</b>	<b>100</b>
5.1.1. MISCIBILIDADE ENTRE OS COMPONENTES.....	100
5.1.2. GÉIS DE COPOLÍMERO EM BLOCO E ÓLEO MINERAL .....	105

5.1.2.1. Morfologia .....	105
5.1.2.2. Comportamento reológico .....	107
5.1.2.3. Comportamento dinâmico mecânico .....	113
5.1.2.4. Comportamento mecânico .....	116
5.1.3. GÉIS COM ADIÇÃO DE RESINA HIDROCARBÔNICA .....	119
5.1.3.1. Morfologia .....	119
5.1.3.2. Comportamento dinâmico mecânico .....	120
5.1.3.3. Comportamento reológico .....	123
5.1.3.4. Comportamento mecânico .....	130
<b>5.2. GÉIS DIELÉTRICOS NANOESTRUTURADOS COM ADIÇÃO DE LIGNINA.....</b>	<b>143</b>
5.2.1. CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA .....	143
5.2.1.1. Caracterização térmica da lignina.....	143
5.2.1.2. Composição elementar da lignina.....	144
5.2.2. CARACTERIZAÇÃO DOS GÉIS DIELÉTRICOS NANOESTRUTURADOS COM LIGNINA.....	144
5.2.2.1. Comportamento dinâmico-mecânico.....	144
5.2.2.2. Comportamento reológico .....	146
5.2.2.3. Comportamento mecânico .....	148
5.2.2.4. Constante dielétrica .....	153
<b>5.3. APLICAÇÃO DOS GÉIS DIELÉTRICOS NANOESTRUTURADOS COMO MÚSCULOS ARTIFICIAIS .....</b>	<b>157</b>
5.3.1. DESENVOLVIMENTO DO ELETRODO FLEXÍVEL .....	157
5.3.2. ATUAÇÃO ELETROMECAÂNICA .....	159

## **6. CONCLUSÕES** **165**

## **REFERÊNCIAS** **167**

<b>APÊNDICE A – Imagens 2D de SAXS das amostras de SEBS com OM.....</b>	<b>191</b>
<b>APÊNDICE B – Curvas de SAXS das amostras de SEBS com OM.....</b>	<b>192</b>
<b>APÊNDICE C – Curvas reológicas em função da temperatura das amostras de SEBS com OM .....</b>	<b>193</b>
<b>APÊNDICE D – Curvas reológicas em função da frequência em diferentes temperaturas dos géis de SEBS e OM .....</b>	<b>194</b>

<b>APÊNDICE E – Curvas reológicas em função da temperatura dos GDNs .....</b>	<b>195</b>
<b>APÊNDICE F – Curvas reológicas em função da frequência em diferentes temperaturas dos GDNs .....</b>	<b>196</b>
<b>APÊNDICE G – Curvas mestras dos GDNs .....</b>	<b>197</b>
<b>APÊNDICE H – Curvas do <math>G(t)</math> dos GDNs .....</b>	<b>198</b>
<b>APÊNDICE I – Curvas reológicas em função da temperatura da 50 RHC + LK.....</b>	<b>199</b>
<b>APÊNDICE J – Curva da constante dielétrica da LK.....</b>	<b>200</b>

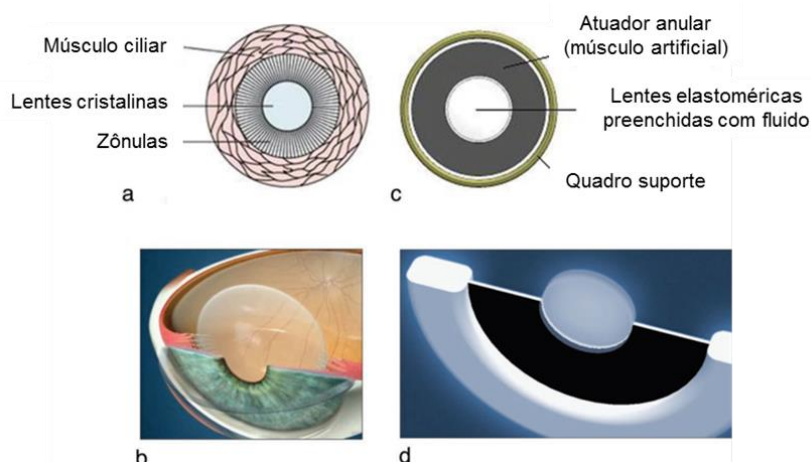
## 1. INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos tem crescido o interesse na pesquisa e desenvolvimento dos chamados polímeros inteligentes [1], materiais que têm a capacidade de exercer funções específicas, sendo inspirados na biomimética, que é a prática de tomar ideias e conceitos de seres vivos e empregá-los no desenvolvimento da ciência [2]. Dentre eles, é possível citar sensores poliméricos [3], polímeros autorreparáveis [4] e polímeros eletroativos [5–7].

Os polímeros eletroativos (EAPs) atuam a partir de um estímulo elétrico. São essencialmente materiais de baixa rigidez e flexíveis, capazes de converter energia elétrica em energia mecânica. A energia mecânica em resposta ao estímulo elétrico pode ser uma deformação ou movimento mecânico, muito similar aos movimentos produzidos pelos músculos humanos, desta forma esses materiais também são conhecidos como músculos artificiais [8,9].

Diversas aplicações têm sido propostas com EAPs, tais como sensores elétricos [10,11], dispositivos biomédicos [12–14] e robôs flexíveis [15–19]. Como exemplo, Carpi et al. [13] desenvolveram uma lente ajustável com dispositivo óptico inspirado na arquitetura do olho humano, Figura 1, que consiste em uma lente elastomérica preenchida com fluido dielétrico, integrada a um atuador elastomérico anular trabalhando como um músculo artificial, mostrando o potencial de lentes ópticas eletricamente ajustáveis. Com trabalho similar, Shian et al. [20] realizaram o controle de foco de diferentes objetos, a diferentes distância, a partir da magnitude do estímulo elétrico aplicado.

Figura 1 - Comparação morfológica entre a lente humana e a lente bioinspirada

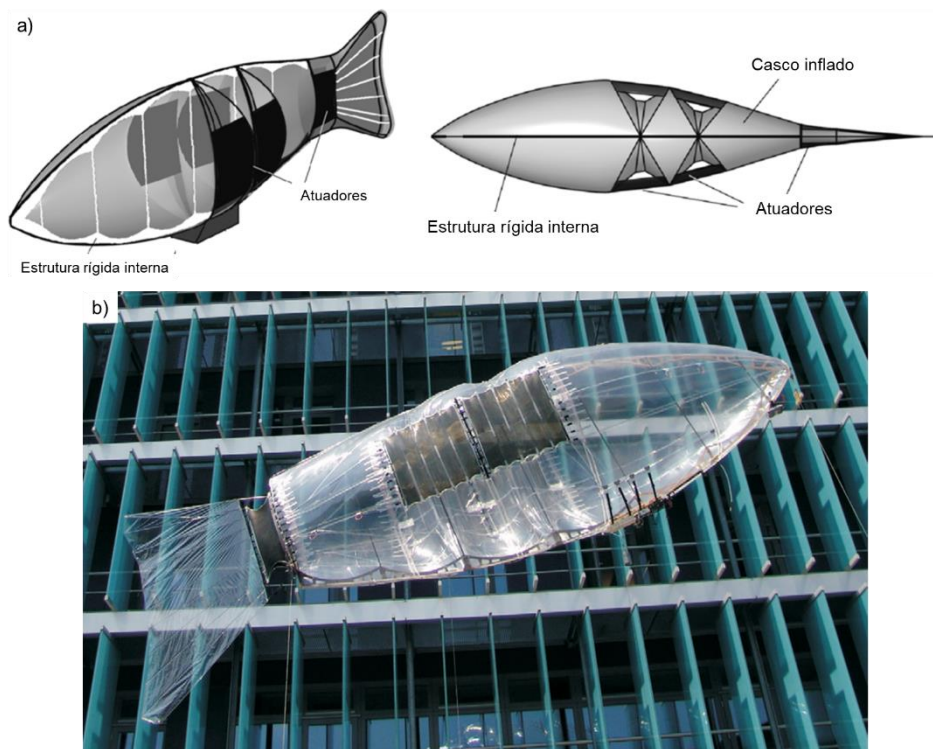


Legenda: (a e b) Representações esquemáticas da lente cristalina humana cercada pelo músculo ciliar anular e conectada a ele através da zônula anular. (c e d) Desenhos do dispositivo bioinspirado, consistindo de uma lente preenchida por fluido cercada por um atuador de músculo artificial anular.

Fonte: Adaptado de Carpi et al.[13]

Já o trabalho de Jordi et al. [21] propôs a construção, a partir de polímero eletroativo, de um aeróstato com 8 m de comprimento bioinspirado na forma de um peixe, sendo que seu deslocamento ocorre pela impulsão gerada na reprodução de movimentos ondulatórios da cauda e corpo a partir de estímulos elétricos, conforme ilustra a Figura 2. Essa tecnologia pode ser atraente para aplicações que requerem deslocamentos silenciosos, como filmagens, vigilância e observação animal.

Figura 2 – Aeróstato bionspirado



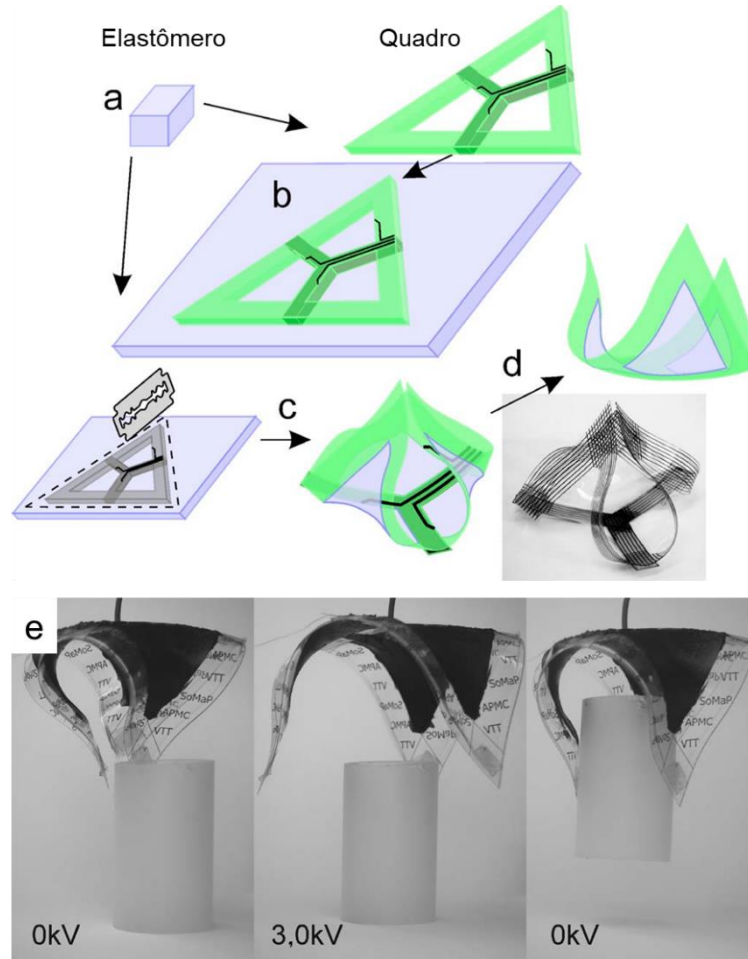
Legenda: (a) Configuração do modelo e visão superior e (b) modelo concluído

Fonte: Adaptado de Jordi et al. [21]

Os EAPs encontram muitas aplicações dentro da temática de robôs flexíveis, sendo normalmente compostos por estruturas esqueléticas passivas, formadas por hastes e articulações, envoltas pelo material polimérico que, a partir de um estímulo elétrico, aplica força a estrutura que muda de forma. Como exemplo, Kofod et al. [17] propuseram um dispositivo em que um filme pré-estirado é acoplado a um quadro elástico resultando em uma estrutura complexa fora de plano, Figura 3. A energia liberada pelo elastômero exerce uma força de flexão no quadro elástico e, com um estímulo elétrico externo, ocorre a atuação do sistema. No caso, a proposta de aplicação foi de uma garra flexível, tendo as vantagens de

simplicidade de fabricação, complexidade das estruturas finais e a facilidade com que o polímero eletroativo pode ser explorado.

Figura 3 – Garra flexível em uma estrutura de polímero eletroativo



Legenda: (a) Elastômero pré-estirado (b) é acoplado ao quadro elástico. (c) A liberação resulta em deformação de flexão na estrutura. (d) Com adição de eletrodos flexíveis, o estímulo elétrico ocasiona o processo de atuação eletromecânico. (e) A estrutura fornece ação de uma garra, que abre com tensão elétrica de 3 kV.

Fonte: Adaptado de Kofod et al.[17]

Os EAPs podem ser divididos em duas categorias, de acordo com sua forma de resposta ao estímulo aplicado: os iônicos e os elétricos. Os EAPs iônicos atuam por meio da mobilidade ou difusão de íons, enquanto os EAPs elétricos atuam por meio de forças eletrostáticas ou coulômbicas a partir da aplicação de um campo elétrico. Quando comparados, os EAPs elétricos apresentam-se mais promissores em relação aos iônicos devido à sua maior capacidade de deformação, eficiência e tempo de resposta [22,23].

Entre os EAPs elétricos utilizados como músculos artificiais, os que apresentam as melhores combinações de resultados têm sido os elastômeros dielétricos (DEs). A maioria dos

DEs são essencialmente incompressíveis e trabalham em conjunto com eletrodos flexíveis. Conforme uma tensão elétrica é aplicada, devido à atração coulômbica, ocorre um efeito compressivo na direção da espessura e consequentemente uma expansão da área [7,22].

Essa relação entre tensão elétrica e deformação é uma das principais características a serem estudada em músculos artificiais. Nos DEs, a necessidade de altos valores de tensão elétrica para se obter uma resposta mecânica caracteriza-se como a maior desvantagem dessa classe de materiais. De forma geral, a resposta mecânica dos DEs ocorre de maneira inversamente proporcional à rigidez do material e proporcional à sua constante dielétrica, assim, a relação entre essas propriedades determina a capacidade de resposta mecânica a um estímulo elétrico. Portanto, pesquisas visando ao aprimoramento dessas propriedades específicas têm sido realizadas ao longo dos últimos anos, a fim de obter uma melhora na capacidade de atuação dos elastômeros dielétricos [7,22,24].

Nesse contexto, polímeros nanoestruturados apresentam-se como promissores materiais a serem empregados como elastômeros dielétricos [25,26]. Os copolímeros em bloco estirênicos são clássicos materiais nanoestruturados. Com estrutura amorfa, são formados por ao menos dois segmentos de blocos distintos quimicamente, sendo um bloco rígido formado pelo poliestireno (PS) e outro bloco formado por um polímero borrachoso. Sua principal característica é a capacidade de autoformar estruturas ordenadas abaixo de uma determinada temperatura de transição de ordem-desordem ( $T_{ODT}$ ), onde os segmentos de blocos formam estruturas de ordem na escala nanométrica [27,28]. Essas nanoestruturas são responsáveis pelas principais características desses materiais, sendo o principal exemplo o comportamento de elastômeros termoplásticos [27], onde os domínios rígidos, interligados pelas cadeias dos domínios flexíveis, atuam como sítios de reticulação física, proporcionando o comportamento mecânico de um elastômero.

A aplicação desses copolímeros em bloco como elastômeros dielétricos tem demonstrado avanços significativos, em especial como géis de copolímero em bloco, formados pela adição de um composto orgânico de baixa massa molar com interação seletiva ao bloco central borrachoso. Esse composto orgânico irá atuar com efeito plastificante ao inchar de forma seletiva o segmento borrachoso, ocasionando uma significativa redução do módulo elástico do material, possibilitando obter repostas mecânicas a partir de tensões elétricas relativamente baixas [26].

No entanto, embora resulte na redução do módulo elástico dos copolímeros, o composto orgânico de baixa massa molar também ocasiona uma significativa redução da estabilidade mecânica desses materiais, uma vez que, ao inchar de forma seletiva o bloco

borrachoso, os segmentos rígidos acabam se distanciando e, conseqüentemente, diminui o número de ligações que os interconectam, sendo essas responsáveis pela alta estabilidade mecânica original [29,30]. Poucos trabalhos apontam mecanismos para contornar tal problema. A pesquisa de Chen, J. [31] descreve o emprego de géis de copolímero em bloco com a presença de ao menos um componente semicristalino, sendo os domínios cristalinos responsáveis por conferir maior estabilidade mecânica aos géis, proporcionando elevadas deformações mecânicas. Porém, esse sistema proposto inviabiliza aplicações que requerem certas propriedades ópticas, como transparência [13,20]. Além disso, não aborda outra importante característica dos DEs, a constante dielétrica intrinsecamente baixa.

Os mecanismos que visam ao aumento da constante dielétrica de polímeros restringem-se a basicamente duas principais abordagens: o desenvolvimento de blendas ou de (nano)compósitos [24]. Em ambos os casos, o efeito se dá pela adição de outro material com maior constante dielétrica. Em blendas poliméricas, de forma geral, o segundo componente apresenta maior módulo elástico, o que pode inviabilizar sua utilização como um DE. Nesse intuito, na pesquisa de Koo et al. [32] foi empregada uma blenda de copolímero em bloco e poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF). Embora a adição do PVDF melhore a capacidade de histerese e a constante dielétrica do material, ocorre também um significativo aumento da rigidez. De maneira similar, Aguilar Bolados et al. [33] empregaram uma blenda de copolímero em bloco e poliuretano (PU) e, embora tenham obtido êxito na proposta, a presença de PU ocasionou aumento demasiado do módulo elástico da blenda, devido à maior rigidez do poliuretano. A melhor resposta mecânica do estudo foi atingida com fração volumétrica de 10% de PU e discreto aumento da constante dielétrica.

Há ainda a possibilidade de obtenção dos chamados materiais nanodielétricos [34], ao se inserir nanopartículas ao sistema polimérico para, entre outras razões, alterar suas propriedades dielétricas. Nessa abordagem, os maiores desafios são a dispersão das nanopartículas, pois aglomerados podem promover a concentração de campo elétrico e redução da resistência à ruptura dielétrica, interação entre as fases e modificação morfológica, o que pode ocasionar, nesse caso, indesejado aumento do módulo elástico. Nesses quesitos, um exemplo é o trabalho de Helal et al. [35] em que foram estudados diferentes estados de esfoliação e intercalação de nanoargila lamelar em copolímero em bloco e os seus efeitos no comportamento dielétrico. Outra abordagem tem sido o emprego de nanopartículas condutoras, como por exemplo no trabalhos de Romasanta et al. [36] e Koo et al. [37], que utilizaram matrizes elastoméricas e nanopartículas carbônicas a fim de aumentar a constante dielétrica. Em ambos os casos houve um significativo aumento dessa propriedade, porém as



nanopartículas condutoras ocasionam também uma elevada perda dielétrica, além da limitação a concentrações inferiores ao limiar de percolação.

Frente ao exposto, é desejável obter elastômeros dielétricos de alta magnitude de constante dielétrica, além de apresentar reduzido módulo elástico, aliado à alta estabilidade mecânica, mesmo que essas propriedades, em muitos casos, possam ser conflitantes entre si. Assim, visando à obtenção de um gel dielétrico nanoestruturado com as características citadas, neste trabalho foram obtidos géis à base de copolímero em bloco poliestireno-*b*-poli(etileno-*co*-butileno)-*b*-poliestireno (SEBS) com adição de óleo mineral branco (OM), solvente seletivo ao bloco borrachoso de etileno-butileno, e resina hidrocarbônica hidrogenada (RHC), oligômero amorfo e de alta  $T_g$ . Em uma etapa seguinte, foi adicionada lignina kraft (LK), um biopolímero formado por polifenóis, a fim de aumentar a constante dielétrica dos géis poliméricos. Durante o desenvolvimento do trabalho, os materiais foram caracterizados quanto a aspectos morfológicos, reológicos e mecânicos, além de avaliar sua constante dielétrica em função da adição de RHC e LK. Por fim, com base nos resultados obtidos, foi proposto o emprego dos materiais desenvolvidos como músculos artificiais, em um sistema de atuador de elastômero dielétrico, obtendo elevada resposta mecânica a um campo elétrico relativamente baixo.

## 2. OBJETIVO

O principal objetivo do trabalho é obter um gel polimérico com reduzido módulo elástico e alta capacidade de deformação. Em adição, é desejável que o mesmo apresente aumento da constante dielétrica.

Para tanto, os seguintes objetivos específicos foram propostos:

- Investigar a melhor proporção de copolímero em bloco SEBS e óleo mineral branco (OM) para o comportamento reológico de um gel polimérico;
- Estudar a miscibilidade e a influência da concentração de resina hidrocarbônica hidrogenada (RHC) nos géis poliméricos;
- Investigar a relação de características morfológicas, reológicas e viscoelásticas dos géis de SEBS com RHC e seus impactos na estabilidade mecânica dos materiais;
- Influência da lignina kraft (LK) no comportamento dielétrico dos géis dielétricos nanoestruturados;
- Proposta de aplicação como músculos artificiais.

As hipóteses deste trabalho são:

- A adição de RHC, possuindo miscibilidade seletiva ao bloco borrachoso do SEBS, proporciona aumento na capacidade de deformação do material, devido ao aumento de interações físicas entre as cadeias flexíveis, ocasionando uma maior estabilidade mecânica sem a ocorrência de significativo aumento do módulo elástico;
- Ao ser adicionada aos géis poliméricos, a lignina kraft promove aumento da constante dielétrica do sistema por ter estrutura polarizável, sem aumentar significativamente a perda dielétrica ou o módulo elástico.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica abordará os materiais que compõem o gel dielétrico nanoestruturado proposto neste trabalho. Assim, inicialmente serão apresentados os copolímeros em bloco, bem como as principais técnicas utilizadas aqui para caracterizá-los. Em seguida, será feita uma introdução aos géis de copolímero em bloco, incluindo tópicos como sua morfologia e comportamento mecânico. Na sequência, serão apresentadas a resina hidrocarbônica e a lignina, suas principais características e aplicações. O tópico seguinte apresenta a base do estudo de polímeros eletroativos, em especial os elastômeros dielétricos, incluindo os principais materiais utilizados, modelo de atuação e propriedades. Por fim, foi realizada uma prospecção tecnológica, abordando o estado da arte no Brasil e no mundo a respeito da tecnologia proposta.

#### 3.1. COPOLÍMEROS EM BLOCO

Copolímeros são materiais poliméricos que apresentam mais de um tipo de mero diferente em sua cadeia polimérica. O termo copolímero é geral, e dependendo do modo de distribuição dos diferentes meros dentro da cadeia polimérica eles podem ser classificados como aleatórios, alternados, em bloco ou enxertados, entre outras estruturas menos frequentes. Os copolímeros em bloco podem apresentar propriedades diferenciadas no caso de não afinidade entre os blocos constituintes, o que dá origem à propriedade mais marcante desses materiais, a auto-organização em escala nanométrica, gerando estruturas ordenadas bem definidas [38].

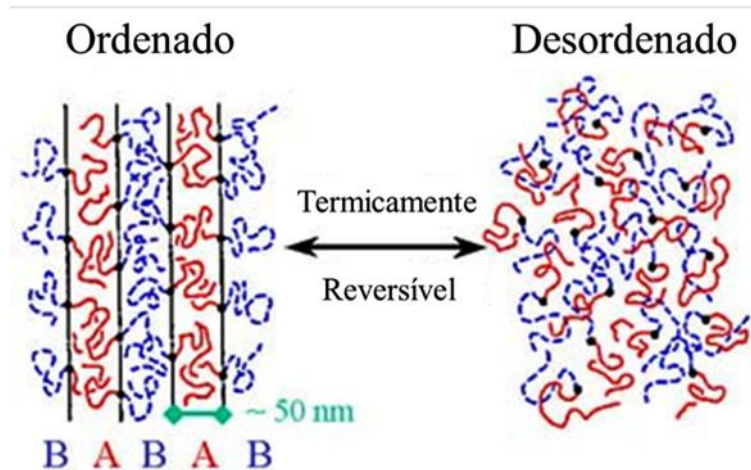
As estruturas ordenadas, que conferem morfologias específicas ao copolímero em bloco, são definidas pela constituição das fases e pelo balanço entálpico-entrópico que as governa. Essa definição foi apresentada primeiramente pela teoria de Leibler [39] para um copolímero dibloco, onde foram definidos três principais parâmetros no controle da segregação das fases:

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

Assim, a segregação de fases de um copolímero pode ser expressa por meio de um denominado parâmetro reduzido ( $\chi N$ ), que contém a contribuição entálpica a partir do parâmetro de interação de Flory-Huggins, e entrópica pelo grau de polimerização. O

parâmetro  $\chi$  possui uma relação inversamente proporcional com a temperatura. Um parâmetro  $\chi$  grande significa que há baixa afinidade entre os segmentos que compõem o copolímero, efeito semelhante ao da diminuição da temperatura. Se  $N$  for suficientemente grande, esse processo será acompanhado com perda de entropia translacional e configuracional devido ao ordenamento estrutural, processo demonstrado na Figura 4. Esse 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-se  $\chi$  (ou aumentando-se a temperatura) os fatores entrópicos serão dominantes conduzindo a uma fase desordenada [27,40].

Figura 4 - Exemplificação da separação de microfase termicamente reversível



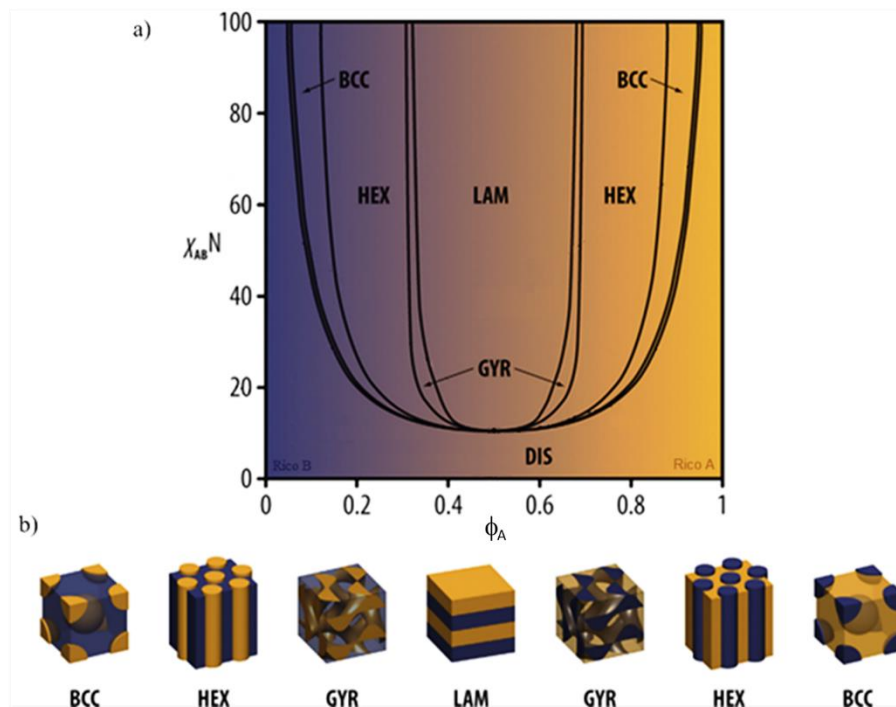
Fonte: Adaptado de Hamley, I.W. [27]

Essa transição de separação de microfase, onde o copolímero passa de uma fase composta de microdomínios ordenados para uma fase desordenada, é chamada de transição ordem-desordem (ODT), e a temperatura na qual ela ocorre é denominada  $T_{ODT}$ . Assim, também há a temperatura de transição ordem-ordem ( $T_{OOT}$ ), quando ocorre a transição de um tipo de estrutura de microdomínio ordenada para outra [41]. E para um copolímero em bloco monodisperso a concentração volumétrica de um dos blocos,  $\phi$ , é definida como parâmetro para determinar a morfologia que o copolímero apresentará antes da temperatura ODT. As principais estruturas de ordem são demonstradas na Figura 5b.

As morfologias típicas de um copolímero em bloco, em função de sua composição, são os domínios esféricos em um arranjo de estrutura cúbica de corpo centrado (BCC), cilindros com estrutura de arranjo hexagonal compacto (HEX), a estrutura bicontínua cúbica de simetria giróide (GYR) e os domínios alternados compostos por lamelas (LAM). À medida

que se aumenta a concentração da fase inicialmente minoritária, os domínios que a compõem assumem os diferentes arranjos morfológicos apresentados no diagrama da Figura 5a, e perto de 50% ocorre o fenômeno de inversão de fase, em que a fase dispersa passa a ser a matriz, e vice-versa. Acima dessa composição as diferentes estruturas ordenadas ocorrem novamente, em ordem espelhada.

Figura 5 - Diagrama de fases e principais estruturas ordenadas para um copolímero dibloco simétrico



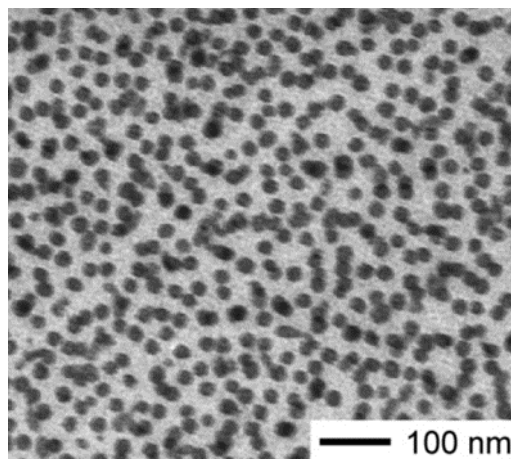
Fonte: Adaptado de Hoheisel et al. [41]

Um exemplo para a variação da morfologia em função da fração volumétrica foi obtido no trabalho de Bates e Fredrickson [40] para uma série de copolímeros dibloco poliestireno-*b*-poli(isopreno) (SI) em função da fração volumétrica do bloco de poliestireno (PS):

- $\phi_{PS} < 0,17$ : BCC
- $0,17 < \phi_{PS} < 0,28$ : HEX
- $0,28 < \phi_{PS} < 0,34$ : GYR
- $0,34 < \phi_{PS} < 0,62$ : LAM
- $0,62 < \phi_{PS} < 0,66$ : GYR
- $0,66 < \phi_{PS} < 0,77$ : HEX
- $\phi_{PS} > 0,77$ : BCC

Assim, é possível estabelecer um diagrama de fases do copolímero em bloco em função da composição das fases e da temperatura ou  $\chi N$ , conforme demonstra a Figura 5. No entanto, é comum haver variações entre os diagramas de fase calculados a partir de modelos termodinâmicos e os obtidos experimentalmente, especialmente quando não há simetria entre os blocos constituintes, resultando em uma assimetria conformacional [41]. Isso foi observado por Floudas et al. [42] em um diagrama de fases experimental de poli(isopreno)-*b*-poli(óxido de etileno) (PI-*b*-PEO). Além disso, outras morfologias podem ser observadas, como a estrutura de lamelas perfuradas, uma fase de não equilíbrio na transição de ordem de LAM para GYR [42]. E ainda podem existir estruturas não uniformes, conforme observado em copolímeros em bloco em solução. Se não houver afinidade com um dos blocos, o solvente pode levar à formação de micelas em uma estrutura esférica micelar ou cilíndrica vermiforme (*wormlike*) [38]. Esses tipos de estruturas foram observados, por exemplo, no trabalho de Van Maanen et al. [43], com o copolímero em bloco poliestireno-*b*-poli(etileno-*co*-butileno)-*b*-poliestireno (SEBS) com adição de óleo mineral (OM) como solvente seletivo ao bloco central, formando estrutura com esferas micelares de PS, Figura 6.

Figura 6 - Morfologia esférica micelar de um copolímero em bloco SEBS com OM



Legenda: Os blocos de PS foram seletivamente tingidos com tetróxido de rutênio ( $\text{RuO}_4$ ) e aparecem escuros na imagem. As micelas contêm núcleos ricos de PS.

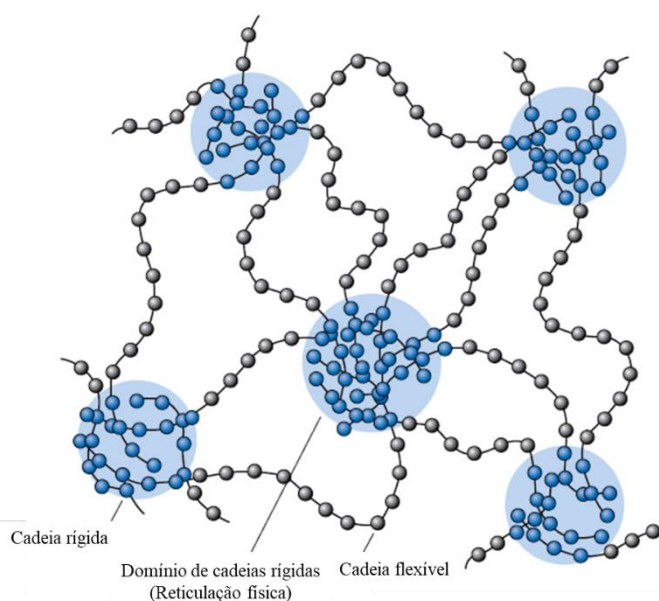
Fonte: Van Maanen et al. [43]

Nos copolímeros em bloco a separação de microfase desempenha um importante papel na determinação de suas propriedades mecânicas [44]. No caso de dois meros distintos imiscíveis, onde um bloco forma o segmento flexível, e o outro, de natureza rígida, atua como ponto 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 [38].

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 e um bloco de polímero com  $T_g$  acima da temperatura ambiente. Este último, a fase rígida do TPE, é quem confere a reticulação física. A reticulação física é comparável à reticulação presente nos elastômeros vulcanizados convencionais, portanto, em temperatura ambiente esses copolímeros em bloco comportam-se em muitas formas como borrachas vulcanizadas. Porém, sob efeito de temperatura, o TPE amolece e pode ser processado por métodos convencionais utilizados para termoplásticos e, ao ser resfriado, se auto organiza novamente [45]. O modelo esquemático para a estrutura de um TPE é apresentado na Figura 7.

Figura 7 - Modelo estrutural de um TPE



Fonte: Adaptado de Askeland et al. [46]

Os copolímeros tribloco estirênicos constituem o grupo mais importante do mercado atual de elastômeros termoplásticos, com consumo anual de 1.200.000 toneladas [35,47]. Seus segmentos rígidos são formados por dois blocos extremos de PS e um bloco central borrachoso, que pode ser constituído por polibutadieno (SBS), poli(isopreno) (SIS), ou pelo poli(etileno-butileno) (SEBS). Este último é obtido a partir do processo de hidrogenação do SBS. O bloco borrachoso insaturado de butadieno transforma-se em poli(etileno/butileno), obtendo-se assim um material de maior resistência térmica e oxidativa devido à eliminação

das ligações insaturadas [48]. Esses materiais têm sido estudados e empregados em diversas aplicações ao longo dos anos, tais como compatibilizantes [49,50], modificadores de impacto [50,51] e adesivos [52–54]. Mais recentemente, géis físicos à base desses elastômeros termoplásticos têm sido estudados para novas aplicações devido à sua versatilidade de propriedades, como em cosméticos [55], sistemas de proteção balístico [56,57] e polímeros eletroativos como músculos artificiais [25,58,59].

### **3.1.1. Técnicas de caracterização de copolímeros em bloco**

As principais técnicas utilizadas para caracterização das estruturas morfológicas dos copolímeros em bloco são o espalhamento de raios x a baixos ângulos (SAXS) e a microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Além das técnicas citadas, ensaios reológicos também são importantes ferramentas para caracterização dos copolímeros em bloco, em especial para estudar as temperaturas de ODT e OOT. Assim, os próximos capítulos abordam duas dessas técnicas, SAXS e reologia, utilizadas nesse trabalho. Em ambos os casos, há uma introdução à técnica, principais características e exemplos de utilização em copolímeros em bloco.

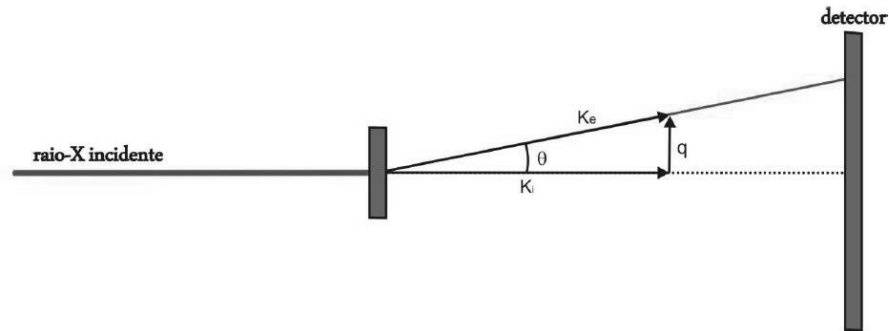
#### **3.1.1.1. Espalhamento de raios x a baixos ângulos**

A técnica de espalhamento de raios x a baixos ângulos (SAXS) é um método analítico utilizado para estudar estruturas de diferentes tipos de materiais, incluindo sistemas bi/multifásicos nanoestruturados e particulados. A técnica permite analisar características como tamanho médio, distribuição e forma das partículas / fases. É precisa, não destrutiva e frequentemente requer somente um mínimo de preparação da amostra. As áreas de aplicações são amplas e incluem desde polímeros e materiais nanoestruturados a alimentos e fármacos [60,61]

No SAXS, um feixe de raios x de comprimento de onda  $\lambda$  incide sobre a amostra, com vetor de onda ( $K_i$ ) paralelo à direção de propagação, e espalha elasticamente, gerando um vetor de espalhamento ( $K_e$ ), até um detector bidimensional onde é processado matematicamente. Este procedimento é demonstrado na Figura 8. Ao se analisar a intensidade de raios x espalhados, coletados dentro do ângulo de espalhamento, variando de 0,1 a 3°, é possível obter detalhes estruturais na ordem de 1 a 100 nm [62,63].



Figura 8 - Geometria básica de um experimento de SAXS



Fonte: Giacomelli, F.C. [62]

O espalhamento que chega ao detector é resultado do padrão de interferência bidimensional (2D), como função do número de partículas e interação entre elas, onde a intensidade varia de posição a posição no plano de detecção, normalmente medido em termos do ângulo de espalhamento ( $2\theta$ ) ou ângulo azimutal. No entanto, para apresentar os resultados independentes de  $\lambda$ , o padrão de espalhamento é frequentemente escrito como função do vetor de espalhamento, cujo módulo é denominado  $q$ . O vetor de espalhamento é definido como a diferença vetorial entre os vetores de onda incidente e espalhado, respectivamente, como pode ser observado na Figura 8. Os vetores incidente e espalhado apresentam módulos iguais com magnitude de  $2\pi/\lambda$ . Assim, matematicamente,  $q$  pode ser definido pela Equação 1:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \quad (1)$$

E, relacionando-o com a conhecida Lei de Bragg ( $n\lambda=2d\sin\theta$ ), pode ser reescrito conforme a Equação 2:

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

Quando as partículas se alinham em arranjos altamente ordenados e periódicos, o espalhamento desenvolve um pico mais pronunciado ( $q^*$ ). Relacionando-o com a Lei de Bragg, sua posição máxima indica a distância ( $d$ ) entre as partículas alinhadas, sendo os picos de ordem mais pronunciados à medida que a estrutura se torna mais ordenada. Ao se obter uma rede de ordem de longo alcance, um conjunto de picos próximos e intensos em ângulos bem definidos indica a simetria cristalina da estrutura [60,61].

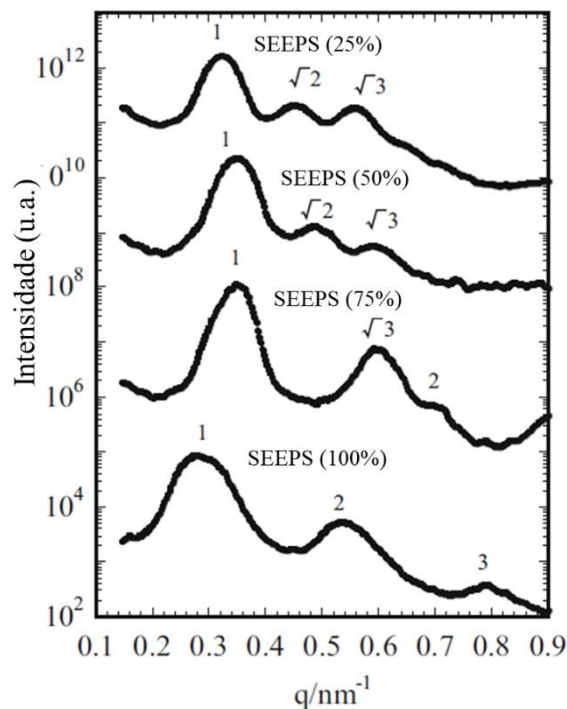
Assim, o SAXS se torna uma importante ferramenta para caracterizar a estrutura de ordem dos copolímeros em bloco, uma vez que estas são análogas a estruturas cristalinas, porém em escala nanométrica, e o espalhamento ocorre pela diferença de densidade eletrônica entre os blocos [27]. As principais estruturas de ordem dos copolímeros em bloco são a cúbica

de corpo centrado, hexagonal e lamelar, que apresentam as seguintes relações de espalhamento a partir do pico de primeira ordem ( $q^*$ ):

- BCC: 1,  $\sqrt{2}$ ,  $\sqrt{3}$ ,  $\sqrt{4}$ ,  $\sqrt{5}$ ...
- HEX: 1,  $\sqrt{3}$ ,  $\sqrt{4}$ ,  $\sqrt{7}$ ,  $\sqrt{9}$ ...
- LAM: 1, 2, 3, 4, 5...

Dessa forma, a técnica de SAXS possibilita obter informações da estrutura de ordem de copolímero em bloco em função da concentração de cada segmento de bloco [42,44,64], em função da técnica ou condição de obtenção [45,65–68], em blendas ou nanocompósitos de copolímero em bloco [66,67,69–73]. López-Barrón et al. [73] estudaram uma blenda do copolímero em bloco SIS com PS, onde observaram um padrão de espalhamento correspondente a uma estrutura BCC e, com adição de PS, manteve-se um padrão de esferas, mas com arranjo hexagonal. Já Aoki et al. [70] investigaram a estrutura morfológica da blenda constituída pelo copolímero em bloco poliestireno-*b*-poli(etileno-*co*-(etileno-propileno))-*b*-poliestireno (SEEPS) com óleo parafínico, onde observaram um padrão de espalhamento lamelar para o SEEPS, hexagonal com adição de 25% de óleo parafínico e esférico com 50% e 75% de óleo parafínico, conforme demonstra a Figura 9 com as respectivas curvas de SAXS.

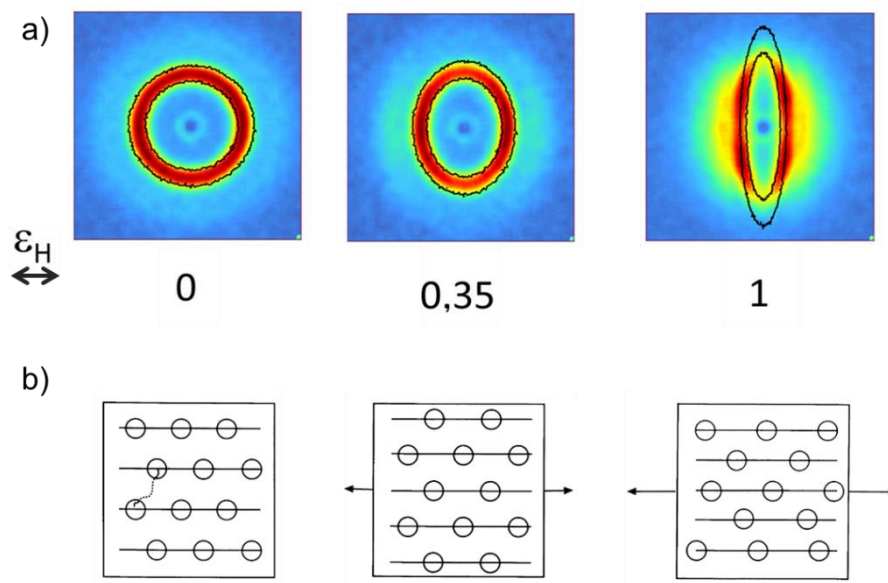
Figura 9 – Curvas de SAXS para a blenda de SEEPS e óleo parafínico



Fonte: Adaptado de Aoki et al. [70]

A técnica de SAXS ainda permite obter informações dinâmicas a respeito da estrutura de ordem quando acoplada a dispositivos como módulos de aquecimento ou de estiramento, que permitem avaliar transições de ordem do copolímero em bloco [74,75] ou a evolução morfológica durante estiramento [73,76–79], tendo a possibilidade de conferir a orientação morfológica durante estiramento ou posteriormente, por efeito mecânico ou de processamento [66–68]. Prasman e Thomas [79] realizaram análise de SAXS simultânea ao ensaio de tração, com o copolímero dibloco SI com estrutura de ordem BCC, onde observaram que os domínios esféricos permanecem inalterados mesmo a 300% de deformação, sendo distanciados no sentido de estiramento, porém comprimidos na direção transversal, mantendo a mesma razão de Poisson. Outros copolímeros em bloco com estrutura esférica apresentaram comportamentos similares [73,80], podendo ainda apresentar um padrão de espalhamento com orientação preferencial devido ao alinhamentos das esferas no sentido de orientação, conforme demonstra a Figura 10. No exemplo, há um padrão de espalhamento bidimensional (Figura 10a) em função da deformação de Hencky ( $\epsilon_H$ ), sendo inicialmente anelar (isotrópico) e, com deformação igual a 1, apresenta orientação da estrutura de ordem. A Figura 10b apresenta um modelo para descrever a transformação da estrutura BCC durante estiramento, em que ocorre a diminuição dos espaçamentos na direção normal à direção de extensão, seguido da correlação de linhas de esferas orientadas na direção solicitada.

Figura 10 – (a) Imagens bidimensionais de espalhamento, em função da deformação de Hencky, para copolímero em bloco com estrutura BCC e (b) esquema da transformação da estrutura de ordem do mesmo durante estiramento.



Fonte: Adaptado de (a) López-Barrón et al. [73] e (b) Daniel et al. [80]

### 3.1.1.2. Reologia

As propriedades reológicas de um material polimérico são dependentes de seu comportamento viscoelástico, isto é, o polímero apresenta uma resposta elástica em um curto espaço de tempo de solicitação e uma resposta plástica em um longo espaço de tempo de solicitação [81]. Assim, as respostas viscoelásticas dos materiais poliméricos podem ser obtidas no regime de viscoelasticidade linear (VEL) e viscoelasticidade não linear (VENL). A VEL é normalmente utilizada na avaliação estrutural dos materiais, pois é caracterizada pela aplicação de deformações pequenas e lentas, fazendo com que o sistema seja levemente perturbado e as moléculas deixem seu estado de equilíbrio momentaneamente [82]. O principal meio de análise no regime da VEL são análises de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (SAOS), sendo característica a independência das propriedades reológicas geradas pelo material viscoelástico com relação à tensão ou deformação de cisalhamento aplicada ao polímero durante o ensaio de cisalhamento oscilatório [83].

Durante o SAOS, normalmente realizado em um reômetro rotacional, a amostra é submetida a uma deformação senoidal e avalia-se a tensão resultante ou vice-versa, como descrito na Equação 3:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (3)$$

Onde  $\gamma(t)$  é a deformação resultante em função do tempo,  $\gamma_0$  a amplitude de deformação aplicada,  $\omega$  a frequência angular de oscilação e  $t$  o tempo. Por se tratar do regime de viscoelasticidade linear a tensão gerada no material em função do tempo será de acordo com a Equação 4:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (4)$$

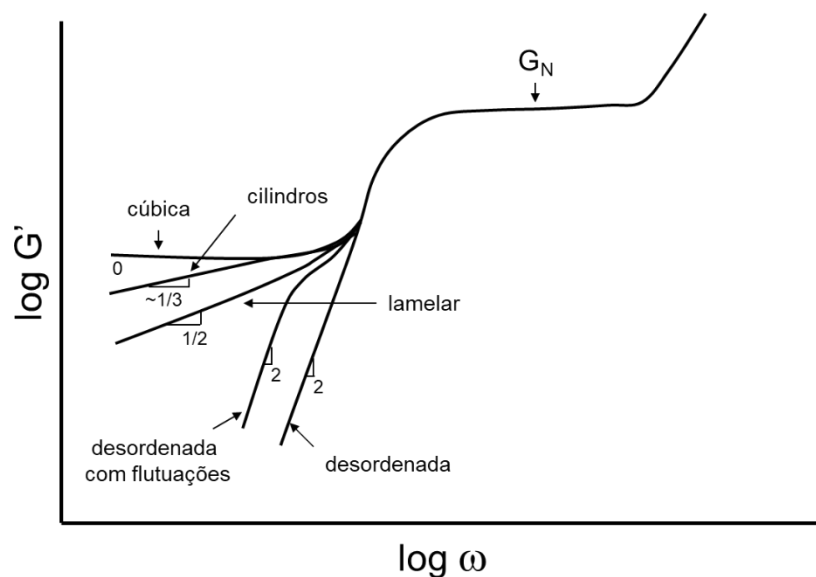
Onde  $\sigma(t)$  é a tensão de cisalhamento em função do tempo,  $\sigma_0$  a amplitude de tensão de cisalhamento resultante e  $\delta$  o ângulo de fase. Os ensaios de cisalhamento oscilatório visam monitorar propriedades do material como o módulo de armazenamento ( $G'$ ), relacionado ao comportamento elástico do polímero, e o módulo de perda ( $G''$ ), relacionado ao componente viscoso, em função da frequência angular de oscilação ( $\omega$ ), sendo estes descritos pelo módulo complexo ( $G^*$ ), conforme Equação 5:

$$G^*(\omega) = \left[ \left( \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \right) \cos(\delta) \right] + i \left[ \left( \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \right) \sin(\delta) \right] = G' + iG'' \quad (5)$$

A possibilidade da análise estrutural dos materiais a partir de SAOS é extremamente útil para copolímeros em bloco, uma vez que os diferentes tipos de morfologia apresentam

diferentes comportamentos reológicos, em particular na região de baixa frequência, região onde os copolímeros em bloco apresentam diferentes inclinações correspondendo aos diferentes tempos de relaxação dos domínios de ordem [84]. Este fato pode ser observado no trabalho publicado por Kossuth et al. [85] onde estudaram o comportamento reológico de diferentes copolímeros em bloco no regime de SAOS e apresentaram o gráfico bilogarítmico, reproduzido na Figura 11, demonstrando o comportamento de  $G'$  em função de diferentes estruturas ordenadas dos copolímeros em bloco.

Figura 11 - Comportamento esquemático de  $G'$ , em baixas frequências, para copolímeros em bloco desordenado e diferentes estruturas ordenadas



Fonte: Adaptado de Kossuth et al. [85]

A variação no comportamento de relaxação em baixas frequências é relacionada à imiscibilidade entre os blocos, pois as fases tendem a escoar em seus próprios domínios. Assim, o copolímero em bloco no estado desordenado apresenta um comportamento dito terminal, similar a um homopolímero amorfo, com relaxação total que resulta em inclinação na região de baixa frequência igual a 2 em um gráfico bilogarítmico. Já para estruturas ordenadas, a inclinação na região de baixa frequência varia, sendo que a única independente da frequência é a estrutura de ordem formada por esferas em arranjo cúbico de corpo centrado, por se tratar de um estado de ordem tridimensional.

Sendo o estado ordenado sensível à temperatura e, conseqüentemente, à resposta do módulo elástico, análises reológicas podem ser utilizadas para monitorar transformações de ordem-ordem (OOT) e ordem-desordem (ODT). Carastan et al. [84] utilizaram uma série de

copolímeros em bloco SEBS comerciais onde, por análises de SAOS, monitoraram de forma satisfatória suas transformações ordem-ordem e ordem-desordem, bem como a influência de nanoargila na estrutura de ordem e transformações térmicas. Já de Sousa e Carastan [30] avaliaram por SAOS as transformações térmicas de dois copolímeros em bloco SEBS, com diferentes concentrações do bloco de PS, bem como o efeito da adição de diferentes concentrações de óleo mineral.

A dependência das propriedades reológicas com a temperatura permite explorar uma faixa de tempos maior a uma dada temperatura utilizando-se o princípio de superposição tempo-temperatura (TTS) [86]. Para isso, medidas reológicas são realizadas em diferentes temperaturas, gerando uma série de curvas isotérmicas que podem ser sobrepostas deslocando-as no eixo horizontal e/ou vertical, originando o parâmetro de translação ( $a_T$ ). Este procedimento resultará em uma única curva, denominada curva mestra, a uma temperatura de referência, descrevendo o comportamento reológico para uma ampla faixa de frequências [87].

No entanto, em polímeros multifásicos tais como materiais híbridos, blendas imiscíveis e copolímeros em bloco, o TTS não é sempre válido. Isto ocorre, pois nesses sistemas há mais de um mecanismo de relaxação associado às diferentes fases, como os segmentos de blocos distintos do copolímero em bloco. Para que o princípio possa ser empregado dois requisitos devem ser observados: se curvas obtidas em diferentes temperaturas podem ser sobrepostas e se toda a resposta do sistema é igualmente dependente da temperatura (ou seja, se não há transições na faixa de temperatura estudada) [88].

Em copolímeros em bloco, uma alternativa é traçar a curva mestra sobrepondo-se apenas os trechos na região de altas frequências, acima da frequência de *crossover* ( $\omega_C$ ), onde somente a dinâmica das cadeias individuais de moléculas e/ou dos pontos de entrelaçamento dominam o comportamento reológico do material [89]. A frequência de *crossover* caracteriza o tempo de relaxação do material e, a partir desta, há uma ampla influência da estrutura de ordem do mesmo. Para sistemas multifásicos, uma forma de avaliar a validade do emprego de TTS é a relação de  $a_T$  em função de temperatura, graficamente demonstrado por  $\ln a_T$  por  $1/T$ , em que uma única inclinação da curva indica a existência de um único mecanismo de relaxação [90,91].

A TTS foi utilizada por Rosedale e Bates [89] para um copolímero em bloco poli(etil-etileno)-*b*-poli(etileno-propileno) (PEE-PEP) com temperatura de referência de 35 °C. Eles obtiveram a sobreposição das curvas apenas a baixas e altas temperaturas, enquanto em

temperaturas intermediárias a esses dois extremos observaram uma descontinuidade das curvas em função da temperatura, caracterizada como a ODT.

### 3.2. GÉIS POLIMÉRICOS

Pierre-Gilles de Gennes, durante seu discurso de recebimento do prêmio Nobel em 1991, reconheceu os géis como parte da classe da chamada “matéria mole”, ou materiais flexíveis. Porém, já no início do século XX, afirmava-se que os géis eram mais fáceis de ser reconhecidos do que definidos [92]. Assim, do ponto de vista fenomenológico, uma definição bem aceita é que géis são materiais flexíveis, sólidos ou quase-sólidos, constituídos por dois ou mais componentes, sendo um destes líquido em quantidade substancial [93].

Os géis poliméricos são definidos como redes tridimensionais inchadas por uma grande quantidade de solvente. O polímero confere a estabilidade mecânica e as propriedades do gel dependem da interação entre os componentes [93,94]. Reologicamente, os géis poliméricos são caracterizados por:

- Ausência de um módulo de equilíbrio;
- Platô no módulo de armazenamento ( $G'$ ) que se estenda na ordem de segundos;
- Módulo de perda ( $G''$ ) consideravelmente menor que  $G'$  na região do platô.

De acordo com a natureza das redes tridimensionais, os géis poliméricos podem ser classificados como químicos ou físicos. Nos géis químicos, a rede tridimensional é alcançada por meio das ligações cruzadas formadas por ligações covalentes, enquanto nos géis físicos a rede é formada pelo crescimento de agregados fisicamente conectados. A depender do sistema, as conexões podem ser ligações de hidrogênio, cristalitos, interações iônicas ou microdomínios de separação de fases [92,94].

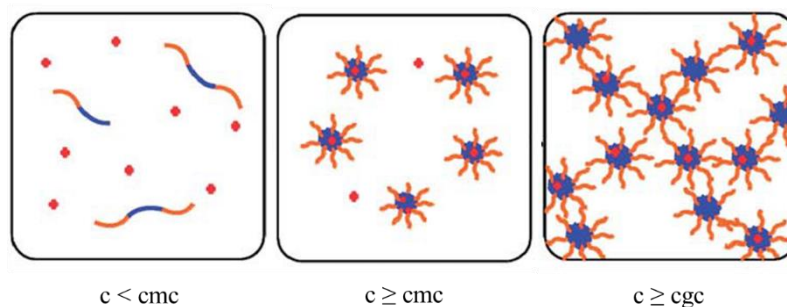
Os géis físicos apresentam potencial para aplicações nos setores alimentícios e cosméticos, dispositivos eletrônicos, robôs flexíveis e no campo biomédico. Isso se deve à facilidade de ajustar suas propriedades mecânicas, elétricas e ópticas pela variação de massa molar dos componentes, condições de processamento e concentração de solvente [95]. Nos sistemas de géis físicos podem ser utilizados solventes aquosos e não aquosos [96]. Os géis formados por solventes aquosos são chamados de hidrogéis, compostos por cadeias poliméricas hidrofílicas que têm a capacidade de absorver até 99% de água [97], no entanto, estes apresentam baixa estabilidade ambiental devido à necessidade de um meio úmido, que evapora facilmente [95]. Assim, especial atenção tem sido dada aos organogéis, géis físicos compostos de cadeia polimérica e solventes orgânicos de baixa volatilidade.

Entre os organogéis, destacam-se os obtidos a partir de copolímeros tribloco, devido à capacidade de autoformar estruturas ordenadas em escala nanométrica. Assim, esses materiais são chamados de géis poliméricos nanoestruturados (GPNs) [26].

### 3.2.1. Morfologia de géis poliméricos nanoestruturados

Os géis poliméricos nanoestruturados à base de copolímeros em bloco são obtidos ao se adicionar um composto orgânico de baixa massa molar que atuará como solvente seletivo ao bloco central de um copolímero tribloco. Em concentrações relativamente baixas do copolímero, os blocos extremos se auto-organizam para formar micelas que agem como reticulações físicas, conferindo ao gel estabilidade e considerável elasticidade em temperatura ambiente [98]. Porém, esse fenômeno somente ocorre a partir de uma chamada concentração crítica de gel (cgc), que está acima da concentração crítica micelar (cmc) [96]. Esses fenômenos são exemplificados na Figura 12.

Figura 12 - Ilustração esquemática das cmc e cgc

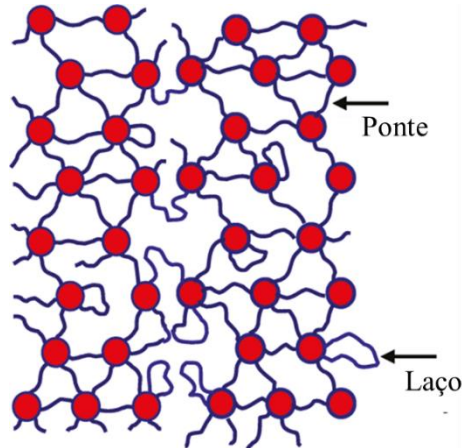


Fonte: Adaptado de Ci et al. [99]

Em concentrações de copolímero abaixo da cmc, suas moléculas permanecem em solução. Conforme a concentração de copolímero aumenta, acima da cmc ocorre a micelização, com micelas formadas pelos blocos extremos envolvidos pelos blocos flexíveis. No entanto, entre a cmc e a cgc as micelas estão distantes uma das outras, resultando em ligações do tipo laço (*loops*) formadas pelos blocos flexíveis, onde cada molécula de copolímero reside na mesma micela. Já na cgc, as micelas estão próximas o suficiente para os blocos centrais formarem ligações do tipo ponte (*bridges*) entre micelas adjacentes e, dessa forma, estabelecerem uma rede fisicamente estável [96,100]. A Figura 13 exemplifica essas ligações.



Figura 13 – Ilustração de ligações do tipo ponte e laço



Fonte: Adaptado de Creton et al. [101]

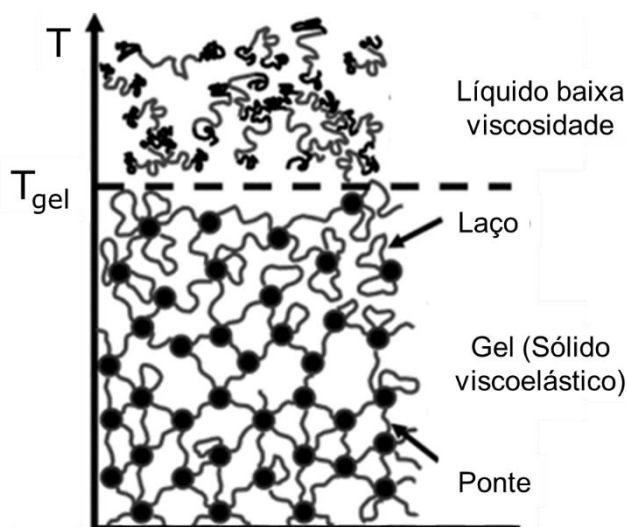
Assim, os domínios rígidos do copolímero em bloco são responsáveis pela natureza elástica dos GPNs, considerando a razão entre ligações ponte e laço. Porém, estas ligações não podem ser quantificadas de forma direta, embora existam diferentes trabalhos teóricos focados em quantificá-las [102,103]. No entanto, indiretamente é possível associar as ligações do tipo ponte à densidade de reticulação física do gel, uma vez que são elas as responsáveis por esse fenômeno e, a partir da teoria da elasticidade da borracha, diferentes trabalhos associam a densidade de reticulação ao módulo do platô borrachoso ( $G_N$ ) [91,104,105], conforme Equação 6:

$$\nu_c = \frac{G_N}{RT} \quad (6)$$

Onde  $\nu_c$  é a densidade de reticulação,  $R$  a constante universal dos gases e  $T$  a temperatura absoluta.

Ainda considerando o módulo de armazenamento ( $G'$ ), a partir de seu monitoramento em função da temperatura é possível determinar o ponto de gel do material. Em altas temperaturas, o material comporta-se como um líquido, prevalecendo o comportamento viscoso por meio do módulo de perda ( $G''$ ) e, durante o resfriamento, a temperatura em que  $G'$  e  $G''$  coincidem é caracterizada como o ponto de gel. Abaixo desta ocorre a transição de líquido para sólido ou quase-sólido [96,106]. A temperatura em que ocorre esta transição é denominada de temperatura de gel ( $T_{gel}$ ). A Figura 14 exemplifica essa transição.

Figura 14 – Transição sol-gel em géis poliméricos nanoestruturados

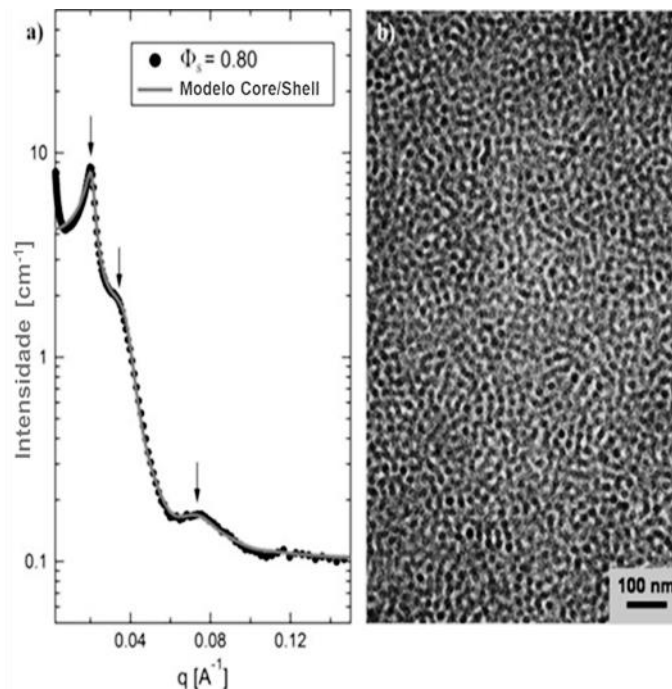


Fonte: Adaptado de Drzal e Shull [96]

No caso específico de géis poliméricos nanoestruturados, a  $T_{gel}$  pode ser associada à  $T_{ODT}$ , uma vez que fisicamente ocorre o mesmo fenômeno. Assim, o controle da estrutura morfológica e, conseqüentemente, a formação da rede de gel, é fator determinante nas propriedades dos géis nanoestruturados. Uma série de trabalhos de Laurer et al. [107,108] abordaram os efeitos de composição, temperatura e processamento nos géis de SEBS com óleo mineral. Nesses estudos foram observadas a formação de uma rede de gel composta por micelas em concentração de óleo mineral entre 70 a 90%. Nessa faixa de concentração o módulo de armazenamento diminui proporcionalmente à adição de óleo mineral, pois o afastamento dos blocos rígidos, observado pelos picos de espalhamento obtidos por SAXS, promovido pelo acréscimo de óleo mineral favorece a formação de ligações laço entre as micelas em detrimento das ligações ponte.

Chantawansri et al. [95] realizaram estudos práticos e teóricos sobre a estrutura morfológica em géis de SEBS com adição de óleo mineral em diferentes concentrações. Conforme aumenta-se a concentração de óleo mineral, a estrutura morfológica teórica prevista segue a ordem lamelar, cilíndrica, esférica e desordenada, similar às mudanças de transição de ordem em trabalhos que avaliam a variação dos blocos centrais [41,109], devido à seletividade do óleo mineral ao mesmo bloco. Porém, nos experimentos práticos, observou-se transições na ordem cilíndrica, esférica e arranjos micelares, sendo a última difícil de diferenciar no modelo experimental pela similaridade com a estrutura esférica, mas que pode ser identificada por meio de SAXS e TEM em altas concentrações de óleo mineral, conforme demonstra a Figura 15.

Figura 15 – (a) Curva de SAXS e (b) imagem por TEM de estrutura esférica micelar do gel de SEBS com 80% de OM



Fonte: Adaptado de Chantawansri et al. [95]

### 3.2.2. Comportamento mecânico de géis poliméricos nanoestruturados

O ajuste da estrutura morfológica dos géis poliméricos nanoestruturados, e a consequente concentração de solvente seletivo para o bloco central, são importantes para moldar as propriedades finais dos géis poliméricos. De forma geral, o acréscimo de um composto de baixa massa molar, exercendo um efeito plastificante na estrutura, reduz o módulo elástico do material, sendo este proporcional à fração de componentes rígidos da estrutura [30]. De forma similar, este fenômeno também afeta a resistência à tração e máxima capacidade de deformação dos géis pois, ao distanciar os segmentos rígidos, há a tendência de decréscimo das ligações do tipo ponte, sendo que essas contribuem com a resistência mecânica e memória elástica do material [101].

Vargantwar et al. [100] observaram tais comportamentos ao trabalharem com géis poliméricos nanoestruturados utilizando dois copolímeros tribloco à base de acrílico com blocos flexíveis de poli(n-butil acrilato), variando a concentrações de blocos rígidos e massa molar, e ambos com adição de dioctil ftalato (DOP) como composto orgânico de baixa massa molar. Eles observaram redução das propriedades mecânicas como módulo elástico, tensão na ruptura e deformação na ruptura em função do decréscimo da concentração de copolímero em bloco. De Sousa e Carastan [30] trabalharam com géis de SEBS com duas variações de

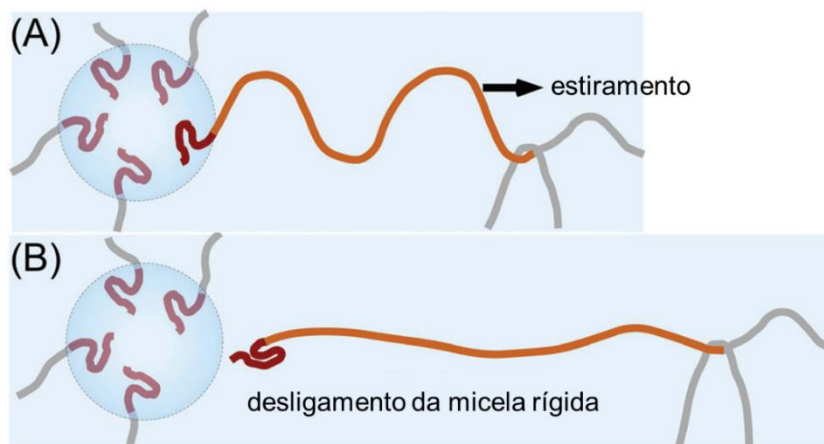
concentração de blocos de PS e adição de óleo mineral branco, composto orgânico de baixa massa molar seletivo ao bloco borrachoso, obtendo o mesmo padrão de comportamento mecânico.

Durante solicitação mecânica uniaxial, o comportamento dos géis poliméricos nanoestruturados depende das contribuições por reticulação física e por efeitos de emaranhamento, sendo estes relacionados a fenômenos de enrijecimento por deformação [56,91,103]. Segundo Hoy e Robbins [110] o enrijecimento por deformação é relacionado a eventos plásticos microscópios, que são requeridos para manter a conectividade da cadeia, não tendo relação com a rigidez do material.

Chantawansri et al. [103], em um trabalho teórico e prático, utilizaram o modelo teórico de dinâmica de partículas dissipativas com potencial repulsivo segmentar modificado (DPD-mSRP) em géis de copolímero em bloco, onde demonstraram a proporcionalidade entre a concentração de copolímero em bloco e a reticulação física nos géis poliméricos nanoestruturados. Além disso, estimaram os efeitos por emaranhamento. Já Mishra et al. [91], trabalhando com o gel polimérico nanoestruturado à base do copolímero em bloco SIS e óleo mineral branco, durante solicitação mecânica uniaxial, estabeleceram o valor do módulo no platô borrachoso ( $G_N$ ) como a contribuição por reticulação física, uma vez que o módulo no platô representa a resposta da rede polimérica e os efeitos de emaranhamento podem ser considerados nulos na região. Isso possibilitou isolar os efeitos por emaranhamentos da estrutura durante solicitação mecânica. Embora tenham tido êxito ao observar tais efeitos, ao associar um valor arbitrário às contribuições por reticulação física, pode-se superestimar esse valor, acarretando também em uma quantificação errônea das contribuições por emaranhamento [104].

Assim, durante o estiramento do gel polimérico, os ancoramentos entre as micelas são solicitados até que a ligação tipo ponte entre a cadeia flexível e o domínio rígido seja desfeita, ocasionando a ruptura do gel [91,104], conforme exemplifica a Figura 16. Nesses casos, uma ligação do tipo ponte pode efetivamente deformar mais sua cadeia flexível quando comparada a uma ligação do tipo laço [79], e, na ausência de contribuições físicas de emaranhamento, géis poliméricos com reduzidas ligações do tipo ponte apresentam baixas deformações quando solicitados mecanicamente. Um indício das contribuições por emaranhamento, além da maior capacidade de deformação, é a presença do fenômeno de enrijecimento por deformação.

Figura 16 – Exemplificação do mecanismo de estiramento de um gel polimérico nanoestruturado durante solicitação mecânica uniaxial



Legenda: (a) antes da solicitação mecânica e (b) durante solicitação mecânica

Fonte: Adaptado de Mishra et al. [91]

### 3.3. RESINAS HIDROCARBÔNICAS

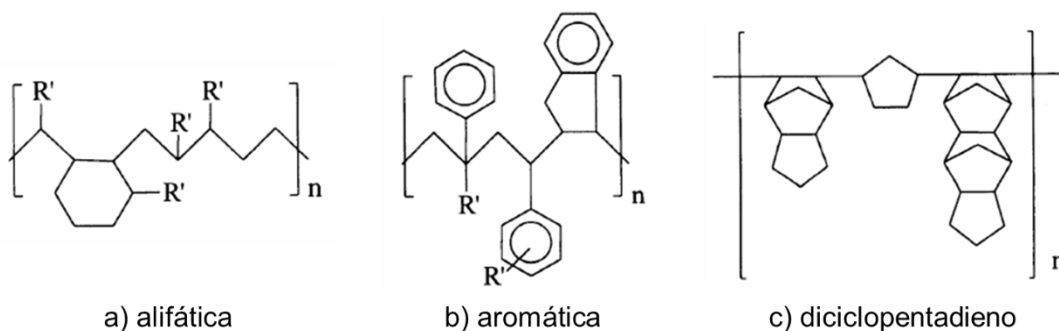
Resinas hidrocarbônicas, também conhecidas como resinas taquificantes pela capacidade de conferirem pegajosidade (*tack*) a sistemas poliméricos, são materiais termoplásticos que possuem altas temperaturas de transição vítrea (30 - 85 °C), são amorfos e possuem baixa massa molar (300-3.000 g/mol) [111–113]. As resinas hidrocarbônicas (RHCs) são produzidas a partir de monômeros derivados do petróleo, oriundos do craqueamento da nafta, sendo suas propriedades função da composição do monômero, método de polimerização e massa molar final [112,114].

Podem ser classificadas de acordo com a característica do seu componente monomérico principal, sendo alifáticas, aromáticas ou alicíclicas (diciclopentadieno – DCPD) [112,114], também referidas como C5, C9 ou C10, respectivamente, correspondendo ao número médio de átomos de carbono por monômero [114].

Devido à mistura de monômeros constituintes e pela pequena quantidade de impurezas que podem interferir na reação, é difícil estabelecer, de forma precisa, a estrutura de uma resina hidrocarbônica [113]. As RHCs alifáticas C5 são constituídas por moléculas lineares ou cíclicas, como piperileno, isopreno, 2-metil-2-buteno e diciclopenteno, e seu mecanismo de polimerização envolve uma primeira etapa de dimerização formando estruturas cicloalifáticas e uma segunda etapa de polimerização envolvendo essas estruturas. Já as RHCs aromáticas C9 são constituídas por derivados de indeno, estireno, etilideno e metil-estireno, e seu processo de polimerização ocorre através da quebra de duplas ligações dos grupos alifáticos presentes nos monômeros. A RHC DCPD é constituída principalmente por diciclopentadieno,

porém contém outras moléculas como isopreno, butadieno e metilciclopentadieno. Sua obtenção envolve a quebra de dicitopentadienos em temperaturas elevadas (170 - 190 °C), formando ciclopentadienos, seguida de processo de adição destas estruturas durante crescimento da cadeia [113,115]. A Figura 17 apresenta estruturas representativas das RHCs apresentadas.

Figura 17 – Estruturas representativas de resinas hidrocarbônicas



Legenda: R' = CH<sub>3</sub>

Fonte: Adaptado de Sung et al. [116]

Outras variações dessas RHCs surgem a partir de processos de hidrogenação, conferindo a maior estabilidade térmica e melhores propriedades óticas, devido à redução das duplas ligações de forma parcial ou total [113,117], o que permite um maior controle da interação da resina com outros polímeros [118].

A escolha da RHC adequada se dá a partir da aplicação do material e propriedades almejadas, sendo estudadas em aplicações que envolvam melhorias em propriedades de barreira [112], propriedades óticas [119], aumento da rigidez [116] e pegajosidade [120,121]. Destes, o último envolve o maior campo de aplicação das RHCs, especialmente em adesivos sensíveis à pressão [121–123].

Um adesivo sensível à pressão (PSA) é um material que possui aderência quando solicitado a baixa pressão e tempo [121]. Comumente a matéria-prima base são copolímeros tribloco que, embora tenham comportamento flexível, são materiais não adesivos [101]. A adição de RHC proporciona o aumento da molhabilidade e redução do módulo elástico desses materiais [101,121] e, segundo o critério de Dahlquist, o material polimérico deve apresentar módulo de armazenamento  $G' < 10^5$  Pa em temperatura ambiente para que se torne pegajoso e possa ser usado como PSA [121]. Porém, a capacidade de aderência vai além do módulo de armazenamento, o material precisa apresentar uma alta resistência mesmo com pouco contato, o que é condicionado à miscibilidade da resina hidrocarbônica no bloco borrachoso do

copolímero [121]. Sung et al. [116] conduziram uma série de análises utilizando o copolímero em bloco SBS e RHCs aromática, alifática e DCPD, e observaram que as RHCs alifática e DCPD possuem boa interação com o bloco borrachoso, reduzindo o módulo do platô borrachoso, enquanto a RHC aromática possui interação com o bloco rígido de PS, reduzindo a aderência e aumentando a rigidez da amostra. O aumento do grau de hidrogenação da RHC melhora a compatibilidade com o bloco borrachoso, e para a mistura com SBS foi encontrada a melhor interação com grau de hidrogenação de 0,7 [117]. Já com SIS esta razão foi de 0,96 [121], sendo que essa melhor interação resulta em melhores propriedades adesivas [124].

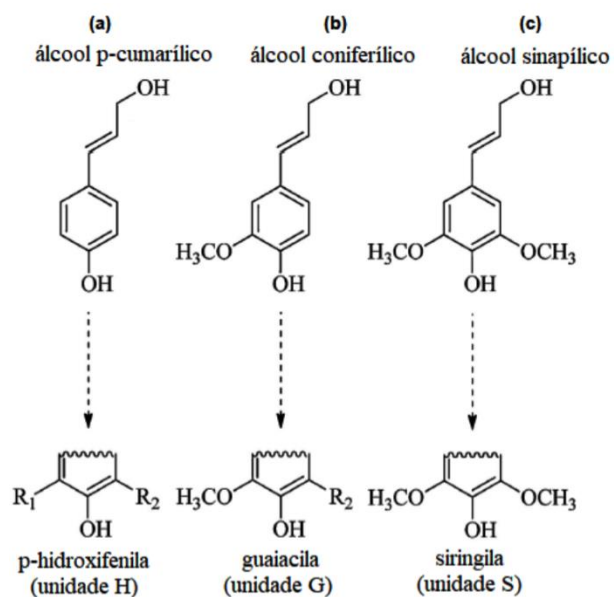
### 3.4. LIGNINA

A lignina é o segundo polímero de origem natural mais abundante, atrás apenas da celulose, sendo o mais abundante de estrutura aromática, representando de 15% a 40% da estrutura de árvores, plantas e algas [125–127]. A lignina é encontrada nas paredes celulares das plantas, ligada à celulose e hemicelulose por meio de ligações covalentes e de hidrogênio, e confere às plantas rigidez, resistência mecânica e proteção contra ataques químicos e biológicos [127,128].

Ligninas são polifenóis de estrutura tridimensional complexa e amorfa, sendo originadas pela polimerização de três álcoois aromáticos precursores (monolignóis): coniferílico, sinapílico e p-cumarílico. As subestruturas fenólicas que se originam a partir desses monolignóis são chamadas de guaiacila (G), siringila (S) e p-hidroxifenila (H) [128–130], respectivamente, apresentadas na Figura 18.

A estrutura final da lignina é uma macromolécula irregular, altamente ramificada e com uma grande variedade de grupos funcionais, tais como aromáticos, hidroxilas alifáticas e fenólicas, metoxilas, carbonilas e carboxilas [131]. Porém, essa estrutura é altamente influenciada pelo meio ambiente e espécie de origem. As ligninas de madeira folhosas (*hardwood*) consistem principalmente de unidades G e S e traços de unidades H, já as de coníferas (*softwood*) compreendem principalmente unidades G, com baixos níveis de unidades H [127,129,132]. De forma geral, independentemente da origem, a estrutura da lignina apresentará um alto grau de heterogeneidade [130], como exemplifica a Figura 19 de uma estrutura representativa da lignina de madeira *hardwood*, a mesma utilizada neste trabalho.

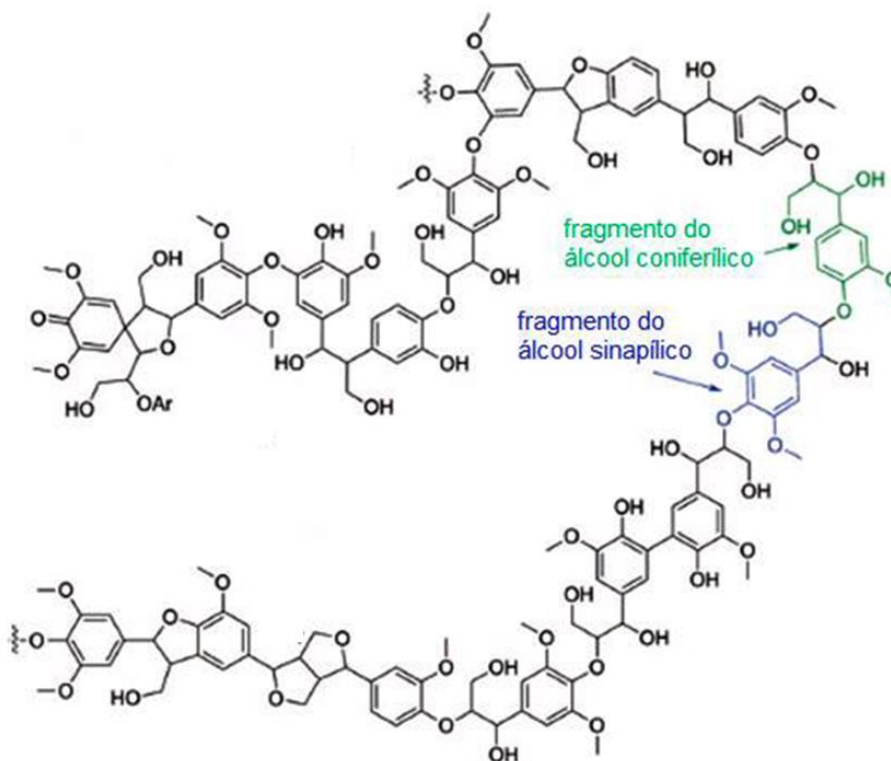
Figura 18 – Principais precursores da lignina e suas estruturas correspondentes: (a) p-hidroxifenila (H), (b) guaiacila (G) e (c) siringila (S)



Legenda:  $R_1, R_2 = H$  ou lignina

Fonte: Adaptado de Laurichesse e Avérous [129]

Figura 19 - Representação esquemática da estrutura da lignina de madeira *hardwood*



Legenda: Em azul unidades siringila (S) e em verde unidades guaiacila (G)

Fonte: Zakzeski et al. [133]



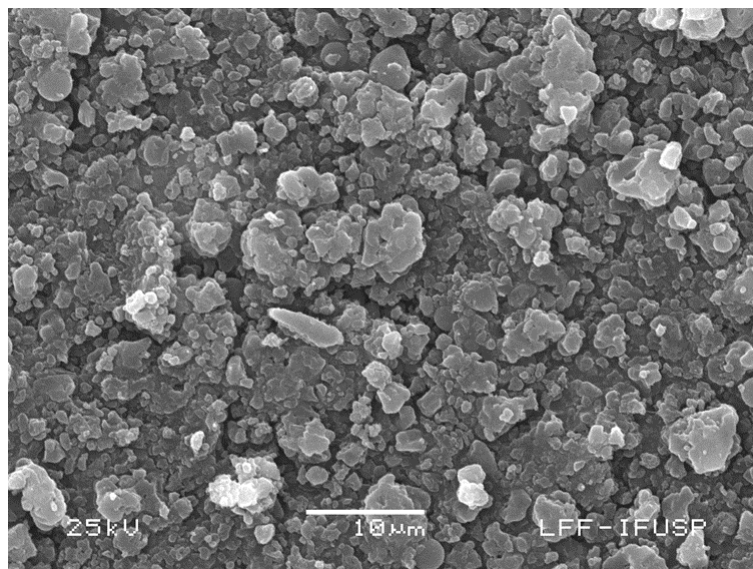
A lignina técnica difere consideravelmente da encontrada na natureza, pois seu processo de separação dos demais componentes que constituem a lignocelulose envolve a quebra de ligações por meio de processos químicos e mecânicos, ocasionando a quebra da estrutura da lignina em frações de massas molares menores. A indústria de papel e celulose representa a principal fonte de lignina técnica comercial [134]. Assim, os processos de separação, denominados polpação, têm como objetivo remover lignina suficiente para separar as fibras celulósicas umas das outras, produzindo uma polpa adequada para a fabricação de papel e outros produtos relacionados [129,135]. Esses processos podem ser classificados pela ausência de enxofre (soda e organosolv) ou presença de enxofre (sulfito e kraft) [132].

Atualmente, o processo de polpação química kraft é o mais importante e corresponde a mais de 90% da produção de polpa ao redor do mundo [135,136], com cerca de 120 Mton/ano [132]. A lignina utilizada neste trabalho é oriunda desse processo. Nele, a deslignificação ocorre em uma solução de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, originando um chamado licor negro, de alto pH, rico em lignina (35% a 45% em massa) [129,134]. A lignina é recuperada desse processo por precipitação, diminuindo o pH do licor negro com ácido sulfúrico ou dióxido de carbono. Origina-se assim uma lignina técnica hidrofóbica, contendo de 1% a 2% em massa de enxofre na forma de grupos tiol alifáticos, além de outros importantes grupos funcionais na estrutura, tais como metoxila, carboxila, hidroxilas alifática e aromática [129,130,136].

Há tempos que uma das principais aplicações da lignina se dá na mistura com outros materiais poliméricos, a fim de aproveitar propriedades específicas, como sua alta rigidez [137]. De forma isolada, a lignina tende a se apresentar na forma de partículas arredondadas, Ahvazi et al. [136] reportou dimensões na ordem de 1,3  $\mu\text{m}$  a aglomerados de 12,7  $\mu\text{m}$ , com variações de até 22,7  $\mu\text{m}$  para a lignina kraft. Dimensões similares com partículas irregulares foram observadas por Sousa Junior et al. [131], conforme mostra a Figura 20. De forma geral, embora as poliolefinas sejam amplamente utilizadas nas misturas com lignina [131,132,138–142], devido à falta de afinidade estrutural, observa-se constantemente má dispersão e imiscibilidade, ocasionando, por exemplo, a redução das propriedades mecânicas [139]. A adesão entre as fases pode melhorar na presença de compatibilizantes [141], redução da concentração de OH [142] ou da massa molar da lignina [143]. Por outro lado, a lignina possui boa interação com estruturas que possuam anéis aromáticos, mesmo as mais simples como o poliestireno [139], pois podem formar interações  $\pi$ – $\pi$  com a estrutura poliaromática

da lignina que, embora se trate de uma fraca interação, pode promover melhor compatibilidade e miscibilidade parcial [144–146].

Figura 20 – Micrografia mostrando a forma da lignina kraft



Fonte: Sousa Junior et al. [131]

Outras aplicações técnicas que exploram a lignina podem ser citadas, tais como polímeros à base de lignina [105,147,148], estabilizantes termo-oxidativos [149,150], adesivos [151] e modificador de energia superficial [131]. Embora seja de conhecimento que, devido aos grupos polares presentes, a lignina possua uma alta capacidade de polarização a partir de um campo elétrico, contribuindo para a função dielétrica [152,153], esta é uma característica pouco explorada da lignina. Uma das únicas abordagens a tal comportamento se deu no trabalho de Stiubianu et al. [154] utilizando polidimetilsiloxano e lignina quimicamente modificada, onde observaram o aumento da constante dielétrica do material em função do acréscimo da lignina. Dessa forma, esta característica da lignina será abordada no presente trabalho.

### 3.5. POLÍMEROS ELETROATIVOS

Os polímeros eletroativos (EAPs) são materiais que, a partir de um estímulo elétrico, apresentam como resposta uma deformação ou movimento mecânico muito similar aos movimentos produzidos pelos músculos humanos, desta forma também são conhecidos como músculos artificiais [8,22,155].

Polímeros com a capacidade de mudar de forma a partir de um estímulo são conhecidos de longa data. Os mecanismos de atuação de tais polímeros incluem os elétricos, químicos, pneumáticos, ópticos e magnéticos. Porém, dada à conveniência e praticidade do estímulo elétrico, além do contínuo desenvolvimento nos últimos anos, os EAPs tornaram-se os mais atrativos entre os polímeros capazes de atuação [156].

Os EAPs podem ser divididos em duas categorias, de acordo com sua forma de resposta ao estímulo aplicado: os iônicos e os eletrônicos. Os EAPs iônicos atuam por meio da mobilidade ou difusão de íons, enquanto os EAPs eletrônicos atuam por meio de forças eletrostáticas ou coulômbicas a partir da aplicação de um campo elétrico.

Como exemplo de EAP iônico há os compósitos iônicos polímero-metal (IPMCs), que são membranas poliméricas inchadas em solvente, o que permite mobilidade iônica, cujas superfícies são cobertas com uma fina camada flexível de partículas metálicas [24,157]. Entre os EAPs eletrônicos existem os elastômeros dielétricos (DEs), que são essencialmente capacitores flexíveis, onde o meio dielétrico é uma fina película elastomérica com baixa rigidez revestida em ambos os lados por eletrodos flexíveis, sendo seu mecanismo de atuação relacionado principalmente ao efeito de tensão de Maxwell, pela mudança na distribuição do campo elétrico dentro do material dielétrico [24,26,157].

Quando comparados, os EAPs eletrônicos apresentam-se mais promissores em relação aos iônicos devido à sua maior capacidade de deformação, eficiência e tempo de resposta [158,159]. Embora os eletrônicos tenham a desvantagem de necessitarem de altas tensões elétricas para atuação, em geral, não necessitam de um meio úmido, como os iônicos, para garantir a atuação, o que reflete em maior reprodutibilidade independente do meio [160].

Entre os EAPs eletrônicos utilizados como músculos artificiais, os que apresentam as melhores combinações de resultados têm sido os elastômeros dielétricos (DEs) [7,22], devido à leveza, alta deformação, alta densidade de energia, rápida resposta e natureza flexível inerente.

### 3.6. ELASTÔMEROS DIELÉTRICOS

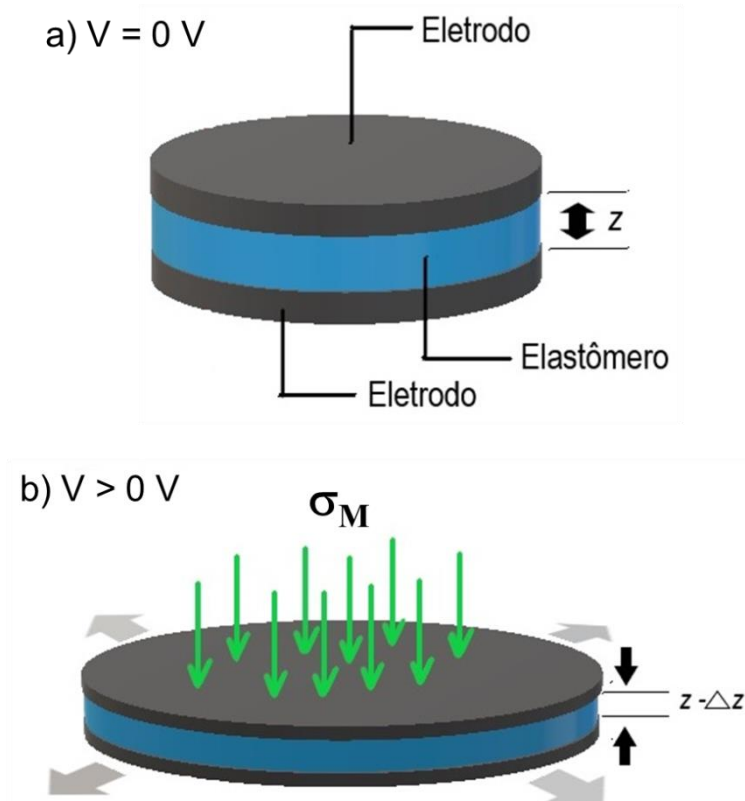
Essencialmente, os DEs são materiais eletroativos flexíveis que respondem a um estímulo elétrico externo com deformação na dimensão ou forma. Essa deformação leva à função mecânica. Assim, elastômeros dielétricos podem ser aplicados como atuadores (DEAs) [7,22,161].

Um atuador é um dispositivo mecânico para mover ou controlar um mecanismo ou sistema. Os dispositivos tradicionais incluem atuadores pneumáticos, eletrônicos, motores e

cilindros hidráulicos. No entanto, apresentam limitações quanto ao peso, tamanho, a transmissão complexa e a forma restritiva, o que leva ao desenvolvimento dos chamados atuadores flexíveis [23]. Esses atuadores são materiais altamente deformáveis, sendo constituídos com incorporação de fluidos ou com materiais de baixo módulo elástico, como os elastômeros [162].

O princípio de aplicação dos elastômeros dielétricos como atuadores, em geral, consiste em uma fina membrana do elastômero, que é intercalada entre dois eletrodos flexíveis, Figura 21a [7,22,155]. Os eletrodos devem ser obtidos de um material de rigidez mecânica inferior ao elastômero, do contrário inviabiliza a deformação do mesmo [24,163]. Ao aplicar um campo elétrico através dos eletrodos, as cargas passam através de um fio condutor externo de um eletrodo para o outro. A força resultante entre as cargas opostas nos dois eletrodos, gerando uma força compressiva, denominada de pressão de atuação ou tensão de Maxwell ( $\sigma_M$ ), comprime a espessura da membrana ( $z$ ). Como os DEs são essencialmente incompressíveis, ao comprimir-se a espessura, consequentemente a área se expandirá, Figura 21b.

Figura 21 - Modelo de atuação de um elastômero dielétrico



O primeiro registro de atuação em um elastômero dielétrico foi realizado em 1880 por Röntgen, ao pré-estirar uma borracha natural até o dobro de seu comprimento original, e observar deformação na ordem de centímetros em função de um campo elétrico e com cargas pulverizadas na superfície da borracha. No entanto, o grande desenvolvimento se deu entre o final do século XX e o início do século XXI, especialmente com o desenvolvimento de tecnologias para aplicação como músculos artificiais [8,164].

### **3.6.1. Comparativo de músculos naturais e artificiais**

Os músculos biológicos essencialmente são atuadores cujas propriedades são muito adequadas para proporcionar deslocamentos intermitentes e rigidez adaptável em organismos que variam de micrômetros a metros de comprimento. Durante atividades tão diversas como correr, voar e nadar, os músculos operam como motores, freios e molas, convertendo energia química em trabalho mecânico, por meio da combustão de açúcares e gorduras, usando oxigênio livremente disponível [165–167]. O músculo biológico de um mamífero, ao realizar uma ação, produz cerca de 20% de deformação e 100 kPa de tensão, com uma densidade de trabalho de  $8 \text{ kJ/m}^3$ . No desempenho máximo esses valores podem ser superiores a 40% de deformação, 350 kPa de tensão e  $40 \text{ kJ/m}^3$  de densidade de trabalho [162]. Devido à capacidade de desempenho dos músculos biológicos, há esforços consideráveis para o desenvolvimento de tecnologias de atuação, produzidas pelo homem, que possam imitar o desempenho muscular, os chamados músculos artificiais [168,169].

“Músculos artificiais” é o termo dado a materiais desenvolvidos pelo homem, estruturas ou dispositivos que se contraem, expandem, dobram ou torcem reversivelmente em resposta a estímulos externos [170]. Os músculos artificiais são comparáveis aos músculos naturais, sendo a vantagem dos músculos naturais residente na conformidade, de acordo com o requisito, e em apresentar boas propriedades em uma série de fatores [165,169], como mostra a análise comparativa entre músculos naturais e várias tecnologias de atuadores na Tabela 1.

Tabela 1 – Análise comparativa entre músculos naturais e tecnologias de atuadores

Atuador	Deformação	Pressão	Densidade	Eficiência	Tempo de resposta
Músculo natural	●	●	●	●	●
Cerâmica Piezoelétrica	○	●	○	●	●
Polímero Piezoelétrico	○	●	⊗	●	●
Liga memória de forma	⊗	●	○	○	○
Polímero memória de forma	⊗	●	⊗	○	○
IPMC <sup>a</sup>	●	⊗	●	⊗	○
Elastômero dielétrico	●	●	●	●	●

Legenda: (a) IPMC compósito metal polímero iônico. ● bom; ⊗ razoável; ○ ruim

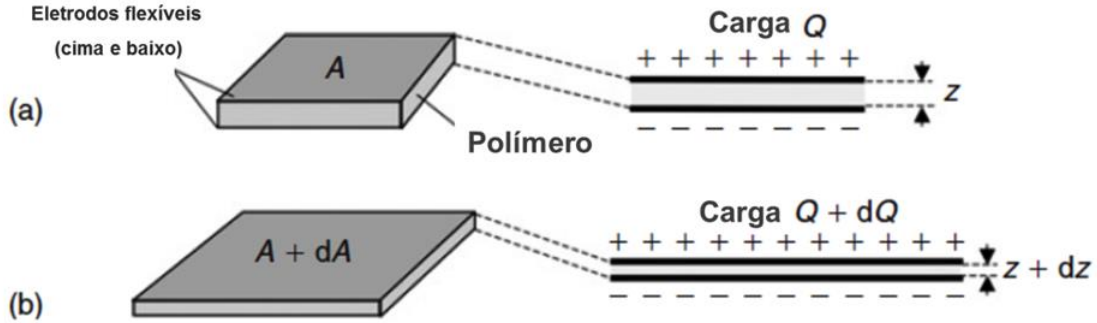
Fonte: Adaptado de Pelrine et al. [165] e Kornbluh et al. [171]

A atuação de músculos naturais não se limita apenas às questões apresentadas na Tabela 1. Eles possuem várias outras propriedades importantes, tais como amortecimento, elasticidade, funções de frenagem [166]. No entanto, a fim de desenvolver um atuador biomimético, nem todas essas propriedades são exigidas simultaneamente para alcançar um movimento realista. Portanto, de acordo com a Tabela 1, assim como os músculos naturais, os DEs podem alcançar um bom desempenho geral, especialmente por apresentarem um tipo de geração de movimento similar aos músculos naturais em termos de eficiência, deformação e pressão de atuação. Essas propriedades podem ser obtidas a partir do modelo de atuação dos elastômeros dielétricos.

### 3.6.2. Modelo de atuação de um elastômero dielétrico

A atuação elétrica dos elastômeros dielétricos é acionada principalmente pelo mecanismo de tensão de Maxwell, conforme ilustrado na Figura 22, sendo esta ocasionada pela interação de Coulomb entre eletrodos compatíveis de cargas opostas [172]. O modelo de atuação dos DEAs prevê a capacidade de o DE transformar energia elétrica em energia mecânica.

Figura 22 - Mecanismo de atuação de um elastômero dielétrico



Fonte: Adaptado de Pelrine et al. [173]

O primeiro modelo físico para descrever o comportamento eletromecânico dos DEAs, e que ainda é mantido como base para este campo de pesquisa, foi desenvolvido por Pelrine e colaboradores [173–175]. Nele, é considerado que a atuação é devida às forças eletrostáticas transmitidas pelos eletrodos, desde que o eletrodo seja flexível o suficiente para permitir a expansão do filme. Considerando o filme como um elastômero incompressível, ou seja, razão de Poisson ( $\nu$ ) de 0,5, o potencial eletrostático ( $U$ ) com carga  $Q$ , pode ser escrito de acordo com a Equação 7:

$$U = \frac{0,5Q^2}{C} = \frac{0,5Q^2 z}{\epsilon_0 \epsilon_r A} \quad (7)$$

Onde  $C$  é a capacitância,  $z$  a espessura,  $\epsilon_0$  a permissividade do vácuo,  $\epsilon_r$  a permissividade relativa (constante dielétrica) e  $A$  a área.

Há uma mudança infinitesimal da Figura 22a para a Figura 22b, sendo demonstrada pelas diferenças na área  $dA$ , na espessura  $dz$  e na carga  $dQ$ . Isso resultará em mudanças arbitrárias como aumento da área e redução da espessura. Assim, a partir da Equação 7, a variação no potencial elétrico pode ser escrita de acordo com as Equações 8 a 10:

$$dU = \left( \frac{Q}{C} \right) dQ + \left( \frac{0,5Q^2 dz}{\epsilon_0 \epsilon_r A} \right) - \left( \frac{0,5Q^2 dA}{(\epsilon_0 \epsilon_r A)^2} \right) \quad (8)$$

$$dU = \left( \frac{Q}{C} \right) dQ + \left[ \left( \frac{0,5Q^2}{C} \right) \left( \frac{1}{z} \right) dz \right] - \left[ \left( \frac{0,5Q^2}{C} \right) \left( \frac{1}{A} \right) dA \right] \quad (9)$$

$$dU = \left( \frac{Q}{C} \right) dQ + U \left[ \left( \frac{1}{z} \right) dz - \left( \frac{1}{A} \right) dA \right] \quad (10)$$

Considerando a relação  $Q/C = V$ , o primeiro termo da Equação 10 é referente à energia elétrica que flui dentro ou fora do filme de uma fonte externa, enquanto o segundo termo representa a conversão de energia elétrica em energia mecânica ou trabalho.

Os elastômeros, por serem incompressíveis, mantêm uma relação de volume constante ( $Az = \text{volume} = \text{constante}$ ), e em alterações incrementais pode-se escrever conforme as Equações 11 e 12:

$$Adz + zdA = 0 \quad (11)$$

$$\left(\frac{1}{z}\right)dz = -\left(\frac{1}{A}\right)dA \quad (12)$$

Substituindo a Equação 12 em 10, obtém-se expressões equivalentes para  $dU$ , Equações 13 e 14:

$$dU = \left(\frac{Q}{C}\right)dQ - 2U\left(\frac{1}{A}\right)dA \quad (13)$$

$$dU = \left(\frac{Q}{C}\right)dQ + 2U\left(\frac{1}{z}\right)dz \quad (14)$$

A mudança na energia elétrica deve ser igual ao trabalho mecânico feito por ou nas cargas elétricas através da pressão de campo. Considerando a pressão de Maxwell ( $\sigma_M$ ), conhecida também como pressão efetiva ou pressão de atuação, exercida pelo campo elétrico, pode-se escrever a Equação 15:

$$-A\sigma_M dz = dW \quad (15)$$

Onde  $dW$  é o trabalho mecânico incremental feito no polímero pela pressão do campo elétrico. Assim,  $\sigma_M$  é a tensão compressiva ou pressão exercida sobre a área  $A$  por meio de um deslocamento  $dz$  necessário para fornecer trabalho mecânico igual ao trabalho real no polímero. A Equação 15 pode ser reescrita em termos de  $dU$ , dando origem à Equação 16:

$$\sigma_M = \left(\frac{1}{A}\right)\frac{dU}{dz} \quad (16)$$

Considerando a relação de volume constante, ao analisar a Equação 16 existe apenas um grau de liberdade. Assim, é conveniente reescrevê-la conforme a Equação 17:

$$\sigma_M = \frac{2U}{Vol} \quad (17)$$

Ou ainda, ao notar que  $U$  pode ser reescrito conforme a Equação 18:



$$U = 0,5CV^2 = 0,5\varepsilon_0\varepsilon_rAz\left(\frac{V}{z}\right)^2 = 0,5\varepsilon_0\varepsilon_rVol\left(\frac{V}{z}\right)^2 = 0,5\varepsilon_0\varepsilon_rVolE_F^2 \quad (18)$$

Onde  $E_F$  é o campo elétrico. Substituindo-se a Equação 18 em 17, obtém-se a Equação 19:

$$\sigma_M = \varepsilon_0\varepsilon_rE_F^2 \quad (19)$$

Esse modelo foi experimentalmente verificado e utilizado amplamente na literatura para descrever o comportamento eletromecânico dos DEAs [22,58,175]. Porém, ele é válido considerando-se os DEs utilizados como ideais, isto é, que sejam incompressíveis e a constante dielétrica independente da deformação [22].

Embora a Equação 19 dê a pressão exercida no polímero pelo campo elétrico, ela não especifica a resposta mecânica dada pelo polímero. Em geral, é difícil definir a resposta mecânica transversal de DEs, pois, embora costumeiramente ocasionem grandes deformações transversais, a espessura do material é relativamente baixa, dificultando sua medição. No entanto, devido à incompressibilidade do polímero, o comportamento mecânico é relacionado à deformação planar [171] e, em baixas deformações, pode ser quantificado pela linearidade da Lei de Hooke, relacionando-se o módulo compressivo do polímero ( $Y$ ) e a deformação na direção  $z$  ( $S_z$ ), por meio da Equação 20:

$$S_z = -\frac{\sigma_M}{Y} = -\frac{\varepsilon_0\varepsilon_rE_F^2}{Y} = -\frac{\varepsilon_0\varepsilon_rV^2}{Yz^2} \quad (20)$$

Porém, em grandes deformações, o módulo elástico se torna uma função da deformação, inutilizando a Equação 20. Assim, em condições de deformações isovolumétricas, as deformações nos planos são relacionadas por  $(1+S_x)(1+S_y)(1+S_z) = 1$  e, se a deformação no plano induzida pela atuação for isotrópica,  $S_x = S_y = S_{xy}$ , dará origem a Equação 21 [176]:

$$S_z = (1 + S_{xy})^{-2} - 1 \quad (21)$$

Além das propriedades descritas nos modelos de atuação dos DEs, diferentes figuras de mérito foram propostas ao longo de diversos trabalhos a fim de quantificar a capacidade de atuação eletromecânica desses materiais e, além disso, propor formas comparativas entre eles. Uma maneira útil para comparar os materiais utilizados como DEA, independentemente do tamanho, é a densidade de energia elástica ( $U_e$ ), definida como a máxima energia mecânica por ciclo e por unidade de volume do material [177], podendo ser descrita a partir de valores experimentais, conforme a Equação 22:

$$U_e = \frac{\sigma_M S z}{2} = \frac{Y S z^2}{2} \quad (22)$$

Porém, se ocorrem grandes deformações eletromecânicas, o modelo proposto para a densidade de energia elástica relaciona a deformação isovolumétrica com a pressão eletrostática [176], conforme Equação 23:

$$U_e = \sigma_M \ln(1 + S z) \quad (23)$$

Outra importante figura de mérito é a eficiência de acoplagem eletromecânica [160,171,176] ( $K^2$ ), definida como a energia convertida em trabalho mecânico em função da energia elétrica aplicada. A eficiência de acoplagem define a eficiência final do DE, sendo essa também uma função da perda elétrica e mecânica do material [171], porém, mesmo o material com baixa perda elétrica e/ou mecânica se apresentar baixo fator  $K^2$ , irá requerer muita energia elétrica para realizar um trabalho. Embora seja difícil medir diretamente o fator  $K^2$ , o modelo eletrostático pode ser usado baseado na capacitância ( $C$ ) inalterada do material durante atuação eletromecânica [178], conforme Equação 24:

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{z} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 Vol}{z^2} \quad (24)$$

Usando a Equação 24 com uma unidade de carga ( $Q$ ) constante, obtém-se a variação percentual da energia elétrica na deformação assumida, conforme Equação 25:

$$\begin{aligned} \Delta E / E_1 &= (E_2 - E_1) / E_1 \\ \Delta E / E_1 &= \left[ (Q^2 / C_2) - (Q^2 / C_1) \right] / (Q^2 / C_1) \\ \Delta E / E_1 &= (z_2^2 - z_1^2) / z_1^2 = 2S z + S z^2 \end{aligned} \quad (25)$$

Onde  $E_1$  e  $E_2$  são referentes à energia elétrica antes e no estado de deformação por atuação eletromecânica, respectivamente. E usando  $z_2 = z_1(1 + S z)$ , a alteração na energia elétrica é aproximadamente igual ao trabalho mecânico, originando a Equação 26:

$$K^2 = -2S z - S z^2 \quad (26)$$

Assim, a partir do desenvolvimento do modelo de atuação eletromecânica dos elastômeros dielétricos, é possível constatar que, para obter alta capacidade de atuação sem a necessidade de aumentar a tensão elétrica, mesmo que na maioria dos casos sejam propriedades conflitantes, deve-se obter materiais com baixo módulo elástico e alta constante dielétrica. Embora a redução da espessura acarrete no aumento do campo elétrico, isso pode levar a uma ruptura dielétrica ou instabilidade eletromecânica, limitando o desempenho de deformação do DEA. Essa razão de constante dielétrica e módulo elástico é denominada

sensibilidade eletromecânica (SE), e é o principal parâmetro que define o desempenho de atuação de um DE [179], conforme Equação 27:

$$SE = \frac{\varepsilon_r}{Y} \quad (27)$$

No entanto, a maior parte dos materiais poliméricos apresentam constante dielétrica intrinsecamente baixa devido ao baixo momento dipolar da estrutura, o que torna essa propriedade de interesse na pesquisa e desenvolvimento dos materiais utilizados como elastômeros dielétricos. Desta forma, uma figura de mérito amplamente utilizada em materiais multifásicos, como blendas ou nanocompósitos [33,180], é a que avalia o potencial de atuação ( $f_{pa}$ ) do material final com a respectiva matriz, conforme Equação 28:

$$f_{PA} = \frac{\varepsilon_{r2}Y_1}{\varepsilon_{r1}Y_2} \quad (28)$$

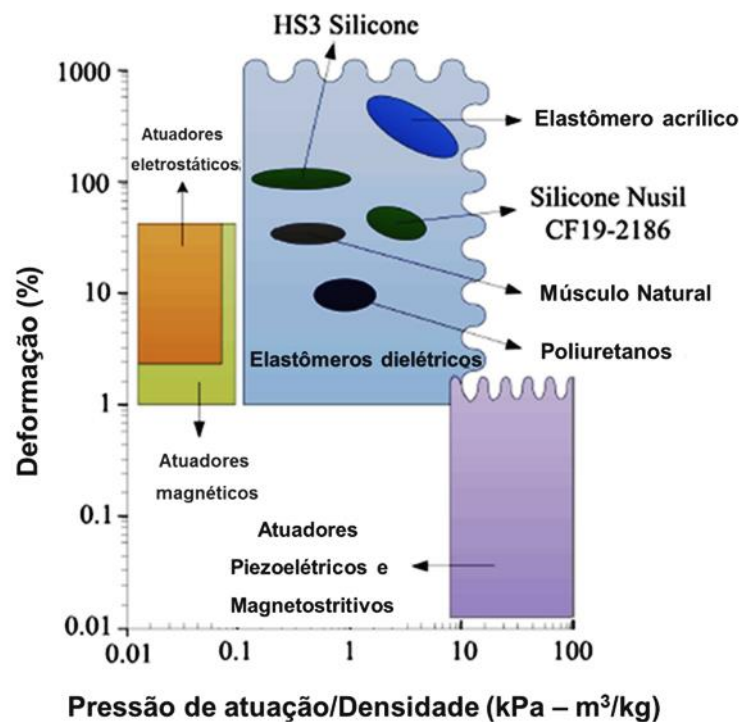
Onde  $\varepsilon_{r1}$ ,  $Y_1$  e  $\varepsilon_{r2}$ ,  $Y_2$  são as constantes dielétricas e módulo elástico compressivo da amostra matriz e da amostra modificada, respectivamente.

### 3.6.3. Materiais utilizados como elastômeros dielétricos

Como exposto anteriormente, um grande campo de aplicação dos DEAs como músculos artificiais é o da robótica flexível, devido à combinação única de vantagens como grandes deformações, alta densidade de energia, respostas rápidas e baixo custo. Em especial, pela capacidade de gerar movimentos similares a músculos naturais em termos de força, energia e pressão/densidade de atuação em comparação com outros materiais [22], exemplificado na Figura 23.

Essencialmente, elastômeros dielétricos devem apresentar uma ampla gama de propriedades mecânicas, tais como grandes deformações (tipicamente acima de 200%), baixo módulo elástico (inferior a 1 MPa), rápida resposta (na ordem de milissegundos), alta resistência à tração (embora seja uma propriedade subjetiva pois depende da aplicação, de forma geral são necessários valores superiores a 2 MPa) e incompressibilidade (idealmente com razão de Poisson de 0,5). Além disso, deve apresentar caráter isolante, baixa perda dielétrica, uma medida da energia dissipada na relaxação dipolar, e alta constante dielétrica, preferencialmente acima de 3, embora atuais desenvolvimentos apliquem a meta de 10 [6,16].

Figura 23 – Diagrama da deformação em função da pressão de atuação específica para várias tecnologias de atuação



Fonte: Adaptado de Gu et al. [22]

Atualmente, três materiais são os mais utilizados: acrílico elastomérico, silicone e poliuretano [159]. Desses, o material de referência é o acrílico elastomérico, o primeiro a ser aplicado de forma satisfatória como elastômero dielétrico [175] e é comercialmente disponível (VHB da série 4900 da 3M). São filmes de alta qualidade, alto desempenho e baixo custo. Outra vantagem do acrílico elastomérico é a capacidade de ser pré-estirado em deformações maiores, se comparado ao silicone e poliuretano. Para realizar a atuação eletromecânica, os melhores resultados de atuação foram obtidos a partir dessa abordagem [175], embora o mecanismo por trás dessa melhora ainda seja incompreendido. No entanto, poucas aplicações comerciais têm sido propostas com o acrílico, especialmente pela estreita faixa de temperaturas em que ele pode ser utilizado (0 °C a 70 °C) [181].

Já o silicone, em particular o poli(dimetil siloxano) (PDMS), é um dos materiais mais pesquisados a fim de aplicações como DEAs. Sua maior vantagem é a reprodutibilidade, possibilitando inúmeros ciclos sem apresentar perda [6] e, além disso, possui uma ampla faixa de temperatura de trabalho (-40 °C a 80 °C) [181]. Outra importante característica do silicone é a biocompatibilidade, sendo assim uma escolha mais intuitiva em aplicações que envolvam interface humana. No entanto, a maior desvantagem do silicone, comparativamente aos

materiais apresentados aqui, é sua baixa constante dielétrica, sendo necessários maiores campos elétricos para se atingir altas deformações mecânicas [6,24].

Por outro lado, o poliuretano (PU) apresenta como maior vantagem a alta constante dielétrica entre os DEs apresentados, aproximadamente 7 contra 4 do acrílico elastomérico e 3 do silicone [24,181], além da facilidade de moldar suas propriedades a partir dos segmentos rígidos e flexíveis de sua estrutura [182]. No entanto, o PU apresenta o maior módulo elástico, dificultando assim atingir maiores deformações a partir de um estímulo elétrico. Além disso, a sua estrutura polar, que lhe confere maior constante dielétrica, ocasiona maior sensibilidade à umidade, dificultando a reprodutibilidade de resultados [159,181].

Embora haja dificuldade na comparação entre os diferentes DEs, devido às diferentes formas de condições de ensaio e análise que envolvem os DEAs, a Tabela 2 apresenta um levantamento das propriedades de atuação eletromecânica dos DEs apresentados aqui, bem como de outros materiais propostos a partir da literatura. Variações de resultados no módulo elástico se devem a diferentes metodologias empregadas para essa análise, como ensaios de tração e compressão, assim como diferenças na deformação da área por atuação eletromecânica, que pode ser influenciada pelas formas de construção do atuador, além de diferentes razões de pré-estiramento empregadas entre os diferentes trabalhos. A partir da Tabela 2, é possível observar a incidência de pesquisas que visam aprimorar os principais DEs empregados, assim como o desenvolvimento de novos materiais para aplicação como DEAs. Nesse último quesito, destaca-se o copolímero em bloco estirênico, em especial seus géis nanoestruturados [25,26,30,58,160,183], que apresentam baixo módulo elástico, facilidade de ajuste das propriedades a partir da concentração dos segmentos rígidos e flexíveis e reprodutibilidade, sendo o material desenvolvido nesta pesquisa.

Tabela 2 – Principais propriedades de diferentes materiais empregados como elastômeros dielétricos

Material	Y (MPa)	$\epsilon_r$ (1 kHz)	S <sub>A</sub> (%) <sup>a</sup>	E <sub>F</sub> (V/ $\mu$ m) <sup>b</sup>	$\sigma_M$ (MPa)	Ue (kJ/m <sup>3</sup> )	K <sup>2</sup> (%)	Referências
VHB 4910	3	2,8	158 - 215	239 - 412	2,4 - 7,2	1360 - 3400	90	[171,176]
VHB + IPN <sup>c</sup>	3,94 – 4,15	2,4 – 3,3	146 - 300	265,4 - 418	1,5 – 5	680 - 3500	83,5 – 93,7	[184]
PDMS	0,04 - 1	2,8 – 5,5	0,8 - 117	9,5 - 350	0,01 - 3	0,004 - 750	1,6 - 79	[171,176,185–187]
PDMS + plastificante	0,05	4,5	12,1	10	-	0,29	22,8	[186]
PDMS + TiO <sub>2</sub>	0,02	6,5	12,4	13,5	16,5	0,1	23,2	[187]
PDMS + TiO <sub>2</sub> + SiO <sub>2</sub>	1,02	4,6	0,5	-	-	0,01	1	[188]
PDMS + CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	0,29	5,22	6,4	27,4	0,03	0,5	12,4	[180]
PDMS + nitrílicos	0,46 -0,86	18	13 - 14,9	19 – 73,6	0,06 – 0,86	3,7 - 3,9	24,3 - 27,7	[189]
PDMS + PU	8,7	5,1	2,3	42	0,08	-	-	[190]
PU	0,3 – 21,4	6 – 8,2	0,7 - 12,4	7,5 - 160	0,04 - 1,6	0,02 - 87	1,4 - 21	[33,176,191–193]
PU + DAN <sup>d</sup>	7,1	8	2,7	30	0,03	-	-	[192]
PU + PEG <sup>e</sup>	0,2 – 1,75	8,7 – 14	3,6 – 5,5	3 – 16	0,2	0,3 – 1	7 – 10,7	[193]
PU + NTC <sup>f</sup>	0,05	7	1,1	5,4	-	-	2,2	[191]
PU + SEBS	1 – 2,1	4 – 4,7	0,8 – 10,9	60 – 95	0,15 – 0,32	0,06 – 4,8	1,5 – 20,5	[33]
SEBS	0,12 – 0,8	2,3 – 2,7	6,2 – 14,9	37 – 55	0,03 – 0,07	0,86 – 1,35	12 – 27,7	[33,35,194,195]
SEBS + TiO <sub>2</sub>	0,62	3,6 – 5,8	5,5 – 8,7	50 – 66	0,13 – 0,14	1,98	10,7 – 16,6	[194,195]
SEBS-MA	4,5	2 – 2,6	1,5	136	0,3	0,5	3	[35,196]
SEBS-MA + PANI <sup>g</sup>	4	6	4,2	107	0,6	3,2	8,2	[196]

Continuação da Tabela 2

Material	Y (MPa)	$\epsilon_r$ (1 kHz)	A (%) <sup>a</sup>	$E_F^*$ (V/ $\mu$ m) <sup>b</sup>	$\sigma_M$ (MPa)	Ue (kJ/m <sup>3</sup> )	K <sup>2</sup> (%)	Referências
Gel SEBS	0,002 – 1,3	2 – 2,36	3,1 – 180	17 – 133	0,01 – 0,3	0,8 – 151	6 – 92	[160,161,172,197]
Gel SEBS-MA	0,36 – 1,42	2,5 – 2,6	3,6 – 7	17 – 30	0 – 0,02	0,8 – 1,8	7 – 16,7	[172]
PMMA-PDMA-PMMA <sup>h</sup>	0,5 – 88	-	1,2 – 18,8	25 – 33	-	6,3 – 6,6	2,4 – 34	[198]
PADA <sup>i</sup>	0,26 – 0,52	-	35	65 – 104	0,24 – 0,55	36 – 83	-	[199]
PTBA <sup>j</sup>	0,42	5,4	334,8	260	3,2	-	-	[200]
PBD <sup>k</sup>	1,7	4	13,6	76	0,41	25	22	[178]
NR <sup>l</sup>	0,85	2,7	12,4	67	0,11	5,9	21	[176]
Fluorelastômero	2,5	12,7	8,7	32	0,11	4,6	15	[176]
Fluorosilicone	0,5	6,9	38,9	80	0,39	55	48	[176]

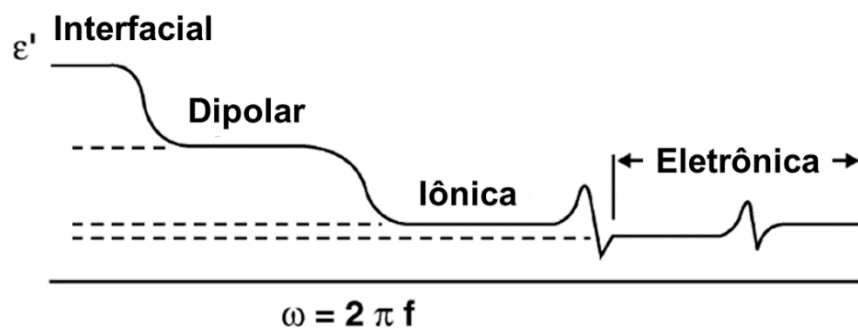
Legenda: (a)  $S_A$  (%) máxima deformação da área por atuação eletromecânica; (b)  $E_F^*$  campo elétrico na máxima deformação da área; (c) IPN redes poliméricas interpenetrantes; (d) DAN diaminonaftaleno; (e) PEG polietileno glicol; (f) NTC nanotubos de carbono; (g) PANI polianilina; (h) PMMA-PDMA-PMMA copolímero em bloco poli(metacrilato de metil)-*b*-poli(metacrilato de dodecil)-*b*-poli(metacrilato de metil); (i) PADA poliacrilato elastomérico; (j) PTBA poli(butil acrilato); (k) PBD polibutadieno; (l) NR borracha natural. Os valores apresentados em itálico foram calculados a partir dos resultados apresentados no respectivo artigo.

### 3.7. CONSTATNE DIELÉTRICA

A permissividade relativa ou constante dielétrica mede a capacidade do material para armazenar carga [201]. Sendo que a mesma apresenta resposta real e imaginária, a partir de um ângulo de defasagem, sendo a permissividade real ( $\epsilon_r'$ ) referente a energia armazenada a partir de um campo elétrico ou da polarização do meio e a permissividade imaginária ( $\epsilon_r''$ ) representa a perda dielétrica ou energia dissipada [202].

A constante dielétrica de um material é representada pela habilidade de sua estrutura ser polarizada a partir de um campo elétrico [201]. Quando um material é sujeito a um campo elétrico, os grupos polares de sua estrutura orientam-se em duas direções, devido às duas polaridades de carga na cadeia [201,203]. Existem quatro tipos de mecanismos de polarização: eletrônica, iônica, orientacional (dipolar) e interfacial [203,204], conforme ilustra a Figura 24.

Figura 24 – Mecanismos de polarização em função de frequência



Fonte: Adaptado de Dakin T.W. [203]

Como materiais poliméricos apresentam uma quantidade de grupos funcionais, e diferentes grupos são sensíveis a diferentes frequências, pois cada mecanismo de polarização requer um tempo finito para ocorrer, à medida que a frequência aumenta, nenhuma alteração será vista na permissividade relativa, desde que o dipolo estrutural possa responder. Quando este não puder responder no tempo requerido de determinada frequência, as cargas não podem ser mantidas e a permissividade diminui com a frequência. Esse fenômeno ocorre em cada mecanismo de polarização [201].

Assim, a polarização eletrônica ocorre em toda a faixa de frequência, sendo derivada das cargas eletrônicas do material, estando presente em todos os materiais, ocorre de maneira instantânea em resposta à aplicação do campo elétrico e não contribui para a condutividade ou perda dielétrica. Já a polarização iônica é a forma predominante de polarização de cristais

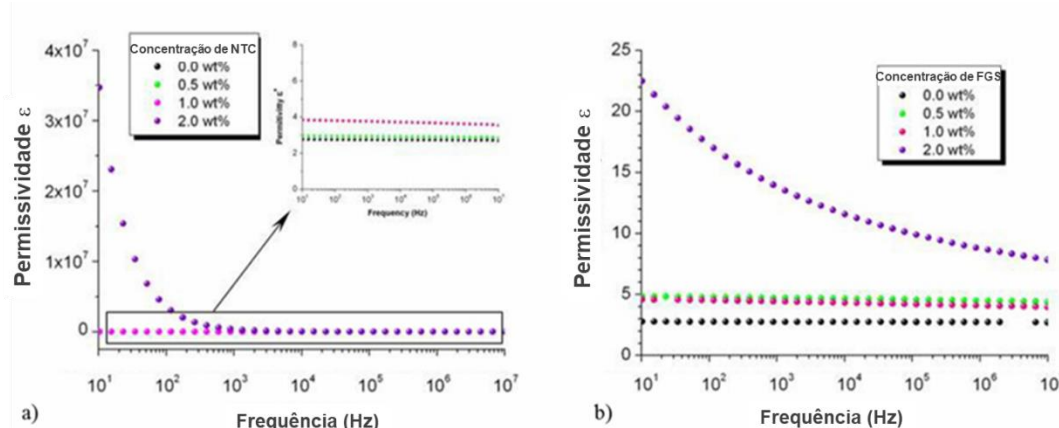


inorgânicos, vidros e cerâmicas. Ela é função da movimentação de íons em resposta a um campo elétrico, apresentando assim pouca ocorrência em materiais poliméricos. O mecanismo de polarização dipolar é o mais observado em materiais dielétricos, e depende da presença de moléculas dipolares na estrutura que irão rotacionar em direção ao campo elétrico, sendo associado diretamente ao momento dipolar da estrutura. No entanto, esse mecanismo pode sofrer redução de magnitude por impedimento rotacional da estrutura, como em polímeros que possuem grupos polares fortemente ligados a cadeia principal e só apresentam capacidade rotacional, a partir de uma determinada temperatura ou por efeito de redução de viscosidade. Por fim, a polarização interfacial, denominada efeito Maxwell-Wagner-Sillars, é observada em sistemas heterogêneos compostos por duas ou mais fases, como em nanocompósitos, blendas e copolímeros em bloco, como resultado da diferença de condutividades e permissividades dos constituintes, ocasionando o acúmulo de carga espacial nas interfaces macroscópicas [203–206].

Assim, modificar um polímero para aumentar sua constante dielétrica significa atuar nos momentos dipolares do material e, portanto, na sua polarização, o que envolve alteração estrutural [207]. Alguns métodos têm sido empregados, mas se resumem a três abordagens diferentes: modificação química da cadeia, preparo de (nano)compósitos e blendas [24].

O aumento da constante dielétrica pela adição de uma fase dispersa é uma abordagem bastante utilizada, em especial em nanocompósitos. Nanocompósitos poliméricos percolativos, dependendo da polarização interfacial entre as nanopartículas condutoras e a matriz polimérica isolante, têm atraído grande atenção pela alta constante dielétrica quando a concentração de partículas é próxima do limite de percolação [204]. Isso foi explorado no trabalho de Romasanta et al. [36] onde compararam a constante dielétrica de polidimetilsiloxano (PDMS) com folhas de grafeno funcionalizadas (FGS)/PDMS e nanotubos de carbono (NTC)/PDMS. Os nanocompósitos apresentaram comportamentos distintos: enquanto o FGS manteve a natureza dielétrica do PDMS aumentando a permissividade (Figura 25b), os NTCs apresentaram um comportamento de percolação (Figura 25a).

Figura 25 - Permissividade em função da frequência para (a) NTC/PDMS e (b) FGS/PDMS



Fonte: Adaptado de Romasanta et al. [36]

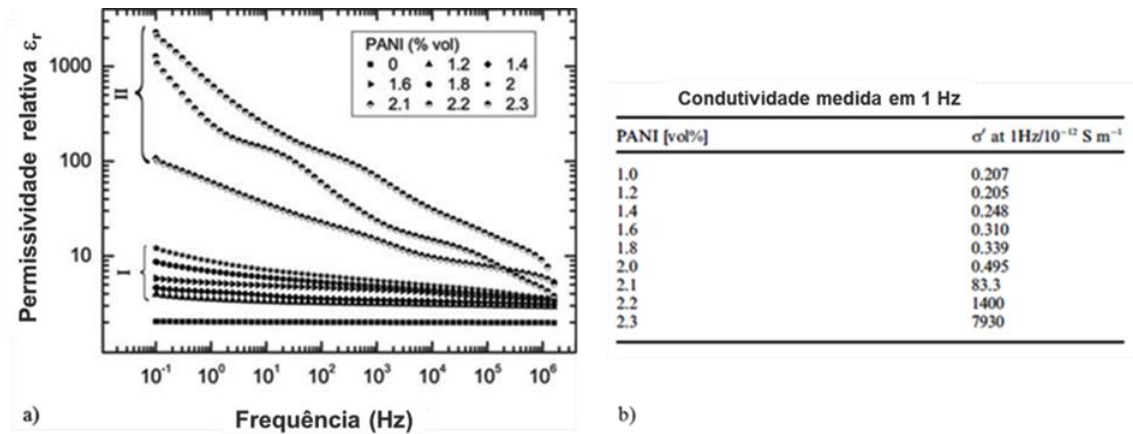
Helal et al. [35] estudaram o comportamento dielétrico de SEBS e SEBS-MA com adição de nanoargila montmorilonita, variando concentração das fases, orientação do sistema e esfoliação das nanopartículas. De forma geral, houve o aumento da constante dielétrica dos nanocompósitos em função da adição da nanoargila, com efeito mais pronunciado em concentrações de 5% com morfologia esfoliada. Porém, houve também o aumento da perda dielétrica, associada à polarização interfacial, sendo mais pronunciada na amostra intercalada pois apresenta característica mais próxima a um microcompósito, que acumula mais carga interfacial. O aumento da permissividade dielétrica se dá não somente pela natureza e quantidade de nanopartículas, mas pela ligação interfacial com a matriz polimérica. É o que estudaram McCarthy et al. [194], com nanopartículas de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) funcionalizado adicionadas ao SEBS, permitindo o aumento da permissividade mantendo-se outras propriedades de interesse, como ruptura dielétrica e perda dielétrica.

As limitações da adição de partículas com maior constante dielétrica em DEs consistem na redução da deformação em virtude da maior rigidez da partícula [207]. Além disso, ao adicionar-se uma fase heterogênea ao polímero, ocorre o aumento da perda dielétrica, especialmente em partículas condutoras devido à maior concentração de cargas elétricas superficiais [62].

Já a proposta de blendas é similar à modificação química, no entanto a abordagem se baseia na mistura física de dois polímeros, miscíveis ou imiscíveis, para obter novos materiais com propriedades dielétricas atrativas. Stoyanov et al. [196] enxertaram polianilina (PANI) dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) na estrutura de um copolímero em bloco SEBS modificado com anidrido maleico (MA), a fim de encapsular as cadeias de PANI por meio de ligações químicas, de modo que a condutividade permanecesse baixa. A modificação

química aumentou significativamente a permissividade dielétrica, Figura 26a, e ainda reduziu o módulo elástico, pois o DBSA atuou como plastificante. No entanto, ocorreu também um significativo aumento da perda dielétrica devido ao caráter condutor de uma fase, além de, acima de 2% de PANI, haver mudança de comportamento de I para II, o material apresenta um caráter condutor, Figura 26b.

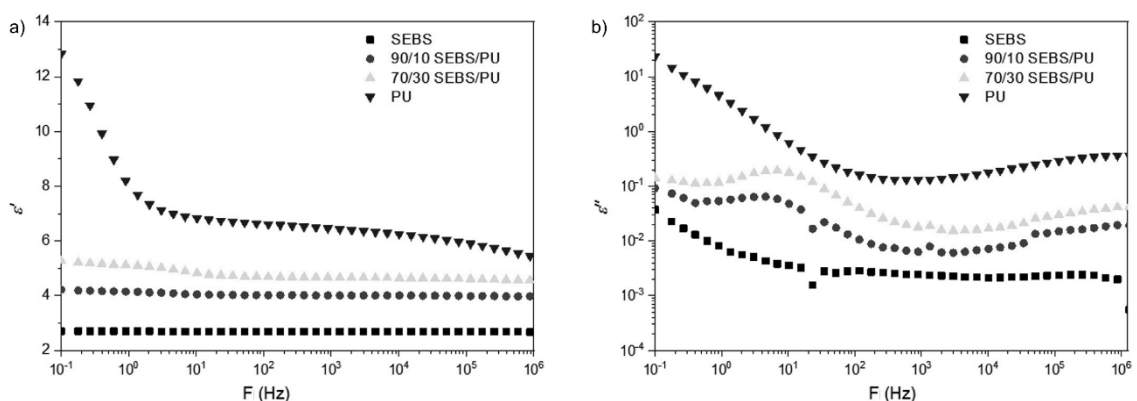
Figura 26 - (a) Permissividade relativa de SEBS-MA com diferentes concentrações de PANI em função da frequência e (b) respectivos valores de condutividade



Fonte: Adaptado de Stoyanov et al. [196]

Visando ao potencial de atuação eletromecânica do SEBS, porém com limitação do baixo momento dipolar, e do PU, esse porém com alta rigidez, Aguilar Bolados et al. [33] desenvolveram blendas com ambos os polímeros, obtendo, assim, aumento da constante dielétrica e, embora também tenha havido aumento da perda dielétrica devido à polarização interfacial, esta possui baixos valores, o que não impossibilita sua aplicação como atuadores de elastômero dielétrico, como mostrado na Figura 27.

Figura 27 – (a) Permissividade relativa e (b) perda dielétrica das blendas de SEBS/PU



Fonte: Adaptado de Aguilar Bolados et al. [33]

### 3.8. PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA

Devido à possibilidade de aplicação tecnológica do material desenvolvido no presente trabalho, foi realizada uma prospecção tecnológica para acompanhar o desenvolvimento e o estado da arte no campo de pesquisa. As pesquisas foram realizadas nos bancos de dados *Google Patents*, *Derwent Innovations Index* e Instituto Nacional de Propriedade Intelectual (INPI), no período de Novembro de 2018 a Outubro de 2019, utilizando-se as palavras-chaves e classificação internacional de patentes (IPC), apresentadas nas Tabelas 3 e 4, respectivamente, assim como combinação entre estas.

Tabela 3 - Palavras chave utilizadas na busca de patentes

<b>Palavra-chaves</b>	<b>Keywords</b>
Atuador dielétrico	<i>Dielectric actuator</i>
Elastômero dielétrico	<i>Dielectric elastomer</i>
Polímero eletroativo	<i>Electroactive polymer</i>
Músculo artificial	<i>Artificial muscle</i>
Gel polimérico	<i>Polymer gel</i>
Copolímero em bloco	<i>Block copolymer</i>
Resina hidrocarbônica	<i>Hydrocarbon resin</i>
Lignina	<i>Lignin</i>

Tabela 4 - Classificação internacional de patentes utilizada na busca de patentes

<b>IPC</b>	<b>Descrição</b>
H01L	Dispositivos semicondutores; Dispositivos elétricos de estado sólido não incluídos em outro local
H01L-41/00	Dispositivos piezoelétricos, em geral; Dispositivos eletrostritivos em geral; Dispositivos magnetostritivos em geral; Processos ou aparelhos especialmente adaptados para a fabricação ou tratamento desses dispositivos ou de suas partes;
H01L-41/16	· Seleção de materiais
H01L-41/18	·· Para elementos piezoelétricos ou eletrostritivos
H01L-41/193	··· Composições macromoleculares

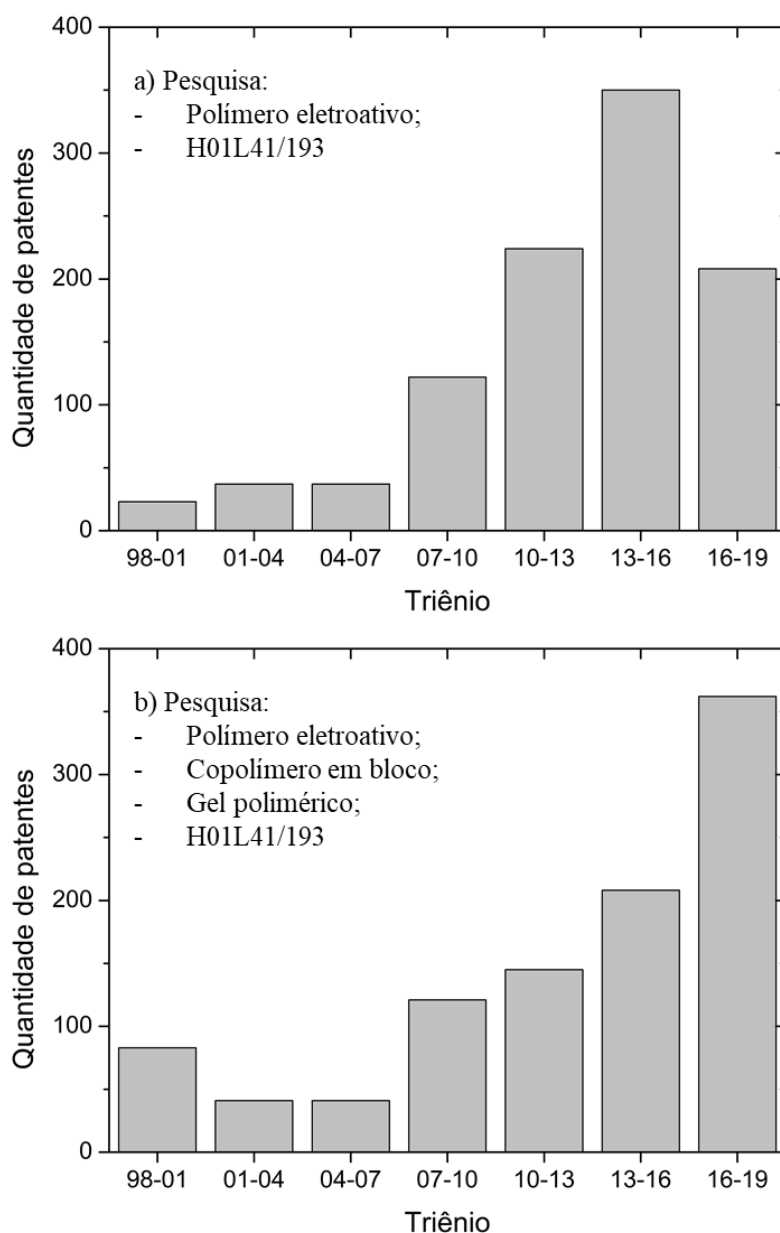
Já a Tabela 5 apresenta as combinações nas buscas, para cada base utilizada, seguidas dos respectivos resultados em função da relevância.

Tabela 5 - Combinação dos termos de busca e resultados em diferentes bancos de dados

<b><i>Google Patents</i></b>	
<b>Busca</b>	<b>Resultados</b>
Polímero eletroativo	46.284
Polímero eletroativo; H01L41*	1.504
Polímero eletroativo; Atuador dielétrico	3.627
Polímero eletroativo; Atuador dielétrico; Músculo artificial; Copolímero em bloco	432
Polímero eletroativo; Músculo artificial; Copolímero em bloco; Gel polimérico; Lignina	14
Polímero eletroativo; Atuador dielétrico; Músculo artificial; Copolímero em bloco; Gel polimérico; Resina hidrocarbônica; H01L41*	11
Polímero eletroativo; H01L41/193	322
Polímero eletroativo; Copolímero em bloco; Lignina; H01L41/193	3
Polímero eletroativo; Copolímero em bloco; Gel polimérico; H01L41/193	58
<b><i>Derwent Innovations Index</i></b>	
Polímero eletroativo	1.005
Polímero eletroativo; H01L41/193	87
Polímero eletroativo; Copolímero em bloco; H01L41/193	2
Polímero eletroativo; Copolímero em bloco; Gel polimérico; H01L41/193	0
<b>INPI</b>	
H01L41/193	15
Copolímero em bloco; H01L41/193	8
Polímero eletroativo; H01L41/193	6

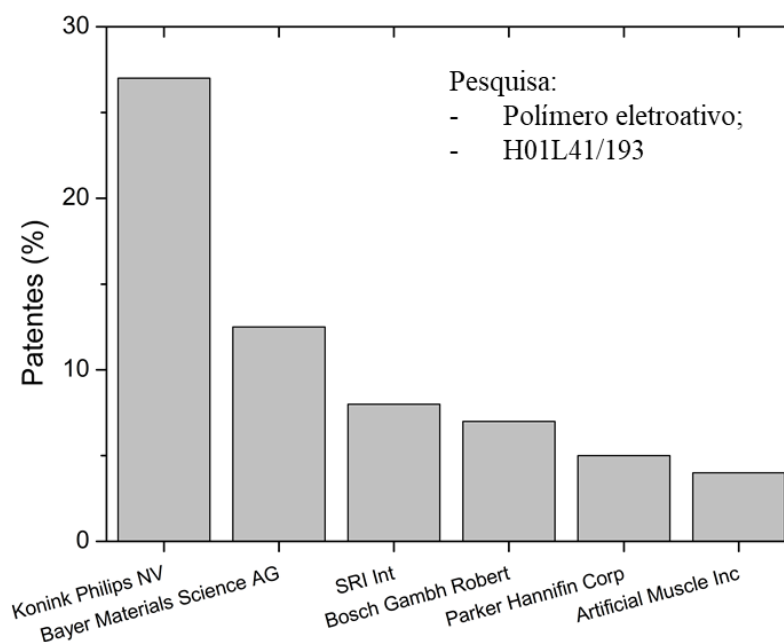
A Figura 28 apresenta dados relativos à pesquisa realizada no *Google Patents*, possibilitando analisar o volume de patentes depositadas ao longo dos últimos anos, além dos principais depositantes. É importante observar que o número de patentes depositadas apresenta significativo volume a partir do triênio 1998-2001, período em que se iniciaram as principais pesquisas na área. Além disso, há uma tendência de crescimento no número de patentes nos anos seguintes, especialmente ao analisar as patentes com géis poliméricos e copolímero em bloco.

Figura 28 – Quantidade de patentes na plataforma *Google Patents* registrando os 1000 principais resultados no período solicitado



Já os cinco maiores depositantes de patentes na área são similares, sendo as duas primeiras posições alternadas entre as empresas Bayer Material Science Ag e Koninklijke Philips N.V. Porém, isso ocorre a partir de 2007, pois anteriormente havia um domínio do instituto de pesquisa sem fins lucrativos Sri International, o que mostra o investimento em pesquisas na área voltadas a aplicações. A Figura 29 apresenta a porcentagem de patentes depositadas, pesquisas realizadas no banco de dados *Derwent Innovations Index*, dos maiores depositantes de patentes na área, para o período de 1998-2019.

Figura 29 - Principais depositantes na plataforma *Derwent Innovations Index* no período de 1998-2019



Enquanto a pesquisa realizada no Instituto Nacional de Propriedade Intelectual, utilizando a classificação IPC em conjunto com o termo “Polímero Eletroativo”, retornou apenas seis resultados, destes apenas um foi desenvolvido no Brasil, depositado em 2017, porém não possui uma relação direta com o atual projeto. Os demais foram depositados no Brasil via tratado de cooperação em matéria de patentes (PCT), sendo que três possuem uma relação direta com o projeto, depositados pela Koninklijke Philips N.V. Isso demonstrando que o atual projeto não possui grandes desenvolvimentos no Brasil. As principais patentes encontradas, por relevâncias, bem como a respectiva situação, depositadas ou concedidas, e o ano, são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Principais patentes encontradas em relevância ao tema do presente projeto

<b>Patente</b>	<b>Identificação</b>	<b>Situação (ano)</b>	<b>Referência</b>
<i>Electroactive polymers</i>	US6812624B1	Concedida (2004)	[208]
<i>Dielectric elastomer composites and actuators using the same</i>	US2013/0049530A1	Depositada (2010)	[37]
<i>High strain tear resistant gels and gel composites for use as artificial muscle actuators</i>	US6909220B2	Concedida (2005)	[31]
<i>Electroactive nanostructured polymers as tunable organic actuators</i>	US7956520B2	Concedida (2011)	[58]
<i>Lignin-containing polymers</i>	US10308748B2	Concedida (2019)	[147]

Atualmente, a maior demanda de patentes na área tem sido a respeito de novos materiais, com propriedades melhoradas, visando à melhor conversão entre energia elétrica e mecânica e, especialmente, aplicações da presente tecnologia, como dispositivos sensíveis ao toque, sensores e dispositivos animados. Os maiores depositantes são empresas multinacionais.

Não foi encontrada nas buscas em patentes, assim como em artigos científicos, a utilização de géis de copolímero em bloco estirênico com adição de resina hidrocarbônica, com ou sem a adição de lignina, a fim de melhorar a conversão de energia elétrica em mecânica. Isso dá ao presente projeto o caráter de novidade e permite a aplicação dos materiais desenvolvidos como atuadores dielétricos e/ou músculos artificiais.



## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

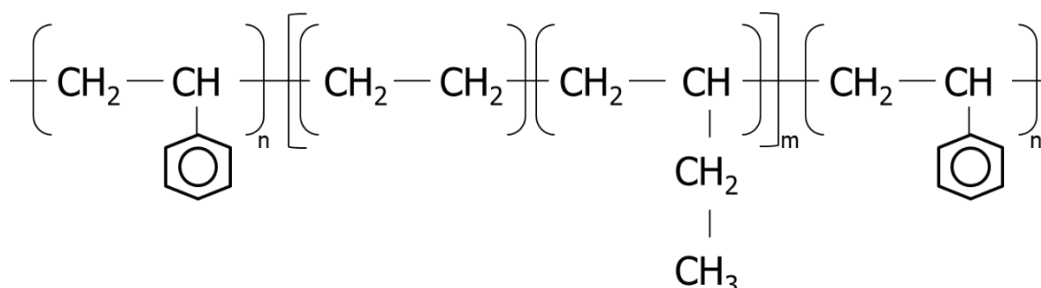
### 4.1. MATERIAIS UTILIZADOS

Neste trabalho, para obtenção de géis poliméricos nanoestruturados, foram utilizados os seguintes materiais:

- Copolímero em bloco poliestireno-*b*-poli(etileno-*co*-butileno)-*b*-poliestireno (SEBS);
- Óleo mineral branco (OM);
- Resina hidrocarbônica hidrogenada (RHC);
- Lignina kraft (LK).

O copolímero tribloco SEBS foi o elastômero termoplástico utilizado neste trabalho, devido à sua característica de formar estruturas ordenadas na escala nanométrica, possibilitando assim uma avaliação quanto à influência morfológica nas propriedades mecânicas, reológicas e dielétricas das amostras. O SEBS empregado foi o comercialmente disponível Kraton G1652 com concentração mássica de 30% de blocos de PS. A estrutura química do SEBS é apresentada na Figura 30.

Figura 30 – Estrutura química do SEBS



Para obtenção dos géis poliméricos nanoestruturados foi adicionado ao SEBS um solvente seletivo ao bloco central de poli(etileno-*co*-butileno) (PEB). O material escolhido foi o óleo mineral branco (OM), uma mistura de hidrocarbonetos líquidos derivados do petróleo. Posteriormente, foi adicionada aos géis poliméricos nanoestruturados uma resina hidrocarbônica hidrogenada (RHC), a fim de melhorar a estabilidade mecânica dos géis. A RHC escolhida foi um material comercialmente disponível à base de um precursor dicitlopentadieno (DCPD), Sukorez SU120, cuja estrutura química representativa foi apresentada na Figura 17c. As principais propriedades dos materiais utilizados são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Principais propriedades dos materiais utilizados na obtenção dos GDNs

<i>Copolímero em bloco</i>					
Material	Fabricante	$\phi$ PS (%) <sup>a</sup>	$M_w$ (kg/mol) <sup>b</sup>	$M_w/M_n$ <sup>b</sup>	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ) <sup>a</sup>
SEBS	Kraton (G1652)	30	12,6 - 61,8 - 12,6	1,04	0,91
<i>Oligômeros</i>					
Material	Fabricante	Viscosidade 40 °C (cSt) <sup>a</sup>	Massa molar (g/mol) <sup>a</sup>	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ) <sup>a</sup>	
OM	Dinâmica	12,45	-	0,85	
RHC	Sukorez (SU120)	-	570	1,08	

<sup>a</sup> Informação do fabricante; <sup>b</sup> reportado por Raha et al. [209];  $\phi$ PS (%) concentração mássica de blocos de PS;  $M_w$  massa molar ponderal média;  $M_w/M_n$  índice de polidispersão;  $\rho$  (g/cm<sup>3</sup>) densidade.

Por fim, foi utilizada a lignina técnica, do tipo *hardwood*, obtida pelo processo kraft, produzida e fornecida pela empresa Suzano Papel e Celulose, sua estrutura representativa foi apresentada na Figura 19, com a finalidade de melhorar a constante dielétrica dos géis poliméricos. As principais características da lignina utilizada são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 – Principais propriedades da lignina utilizada

Amostra	$M_w$ (g/mol)	$M_w/M_n$	OH (mmol/g)	Razão S:G:H (%)	Teor de cinzas (%)
LK	2829	2,04	5,30	47:49:4	2

S:G:H são as razões de siringila, guaiacila e p-hidroxifenila, respectivamente

#### 4.2. DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO

O desenvolvimento do trabalho pode ser abordado em três etapas:

- Obtenção dos géis dielétricos nanoestruturados;
- Incorporação de lignina aos géis poliméricos;
- Proposta de aplicação dos géis poliméricos como músculos artificiais.

#### 4.3. GÉIS DIELECTRICOS NANOESTRUTURADOS

Foi realizada uma análise prévia da miscibilidade entre os componentes, SEBS, OM e RHC, a partir do parâmetro de solubilidade, para a obtenção dos géis poliméricos. Assim,

inicialmente, GDNs foram obtidos a partir de SEBS com diferentes concentrações de OM e, posteriormente, foram desenvolvidos GDNs com adição de RHC. Em ambos os casos, foram realizadas análises morfológicas, reológicas e mecânicas, no primeiro momento a fim de compreender o comportamento de tais géis e, posteriormente, a fim de melhorar sua estabilidade mecânica.

#### 4.3.1. Miscibilidade entre os componentes

##### 4.3.1.1. Parâmetro de solubilidade

Para que haja solubilidade entre polímero e solvente, a diferença entre o parâmetro de solubilidade entre ambos deve ser a menor possível. O modelo de Hansen propõe que o parâmetro de solubilidade total ( $\delta_T$ ) é formado pelo somatório das forças presentes na molécula, tendo contribuições das forças de dispersão ( $\delta_d$ ), interações polares ( $\delta_p$ ) e ligações de hidrogênio ( $\delta_h$ ), conforme Equação 29:

$$\delta_T = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_h^2 + \delta_p^2} \quad (29)$$

A partir das diferentes contribuições é possível estabelecer uma representação geométrica, com coordenadas  $\delta_d$ ,  $\delta_p$  e  $\delta_h$ , sendo a solubilidade do polímero definida pelo centro da esfera de solubilidade de raio de interação específico. Assim, para que haja miscibilidade, as coordenadas do segundo componente ( $\delta_{ds}$ ,  $\delta_{ps}$  e  $\delta_{hs}$ ) devem estabelecer um ponto dentro das coordenadas da esfera de solubilidade do polímero, ou seja, a distância entre as coordenadas do solvente e o centro da esfera de solubilidade do polímero deve ser menor ou igual ao raio de interação ( $R_i$ ). Para auxiliar na interpretação desses dados, é possível calcular a distância das coordenadas do solvente em relação às do polímero ( $R_c$ ), Equação 30:

$$R_c^2 = 4(\delta_{ds} - \delta_d)^2 + (\delta_{hs} - \delta_h)^2 + (\delta_{ps} - \delta_p)^2 \quad (30)$$

A relação entre a distância  $R_c$  e  $R_i$  do polímero dará origem à diferença de energia relativa do sistema, onde:

$R_c/R_i > 1$  - não solvente

$R_c/R_i < 1$  - solvente.

##### 4.3.1.2. Variação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ )

A caracterização da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é o método mais empregado para determinar a miscibilidade, apesar de seu caráter macroscópico. Na ocorrência de misturas poliméricas, o sistema mostrará uma única  $T_g$  com valor intermediário ao das  $T_g$ s dos

componentes puros quando há miscibilidade, enquanto que misturas imiscíveis mostrarão duas  $T_g$ s próximas dos componentes puros [210,211].

Equações aditivas, que envolvem propriedades básicas dos polímeros constituintes, são utilizadas para a determinação da  $T_g$  de blendas miscíveis. Exemplos são a regra da mistura ideal e a equação de Fox, apresentadas nas Equações 31 e 32, respectivamente:

$$T_g = \varphi_1 T_{g1} + \varphi_2 T_{g2} \quad (31)$$

$$\frac{1}{T_g} = \frac{\varphi_1}{T_{g1}} + \frac{\varphi_2}{T_{g2}} \quad (32)$$

Onde,  $T_g$  é a temperatura de transição vítrea da mistura e  $\varphi_1$  e  $T_{g1}$  e  $\varphi_2$  e  $T_{g2}$  são as frações volumétricas e temperaturas de transição vítrea dos componentes 1 e 2, respectivamente.

No entanto, essas equações falham em descrever os desvios positivos ou negativos de valores de  $T_g$ s observados experimentalmente em misturas poliméricas [212]. Assim, outros modelos, derivados das equações aditivas, são propostos, como o modelo de Gordon-Taylor [211,212], Equação 33:

$$T_g = \frac{\varphi_1 T_{g1} + k_{GT} \varphi_2 T_{g2}}{\varphi_1 + k_{GT} \varphi_2} \quad (33)$$

Onde  $k_{GT}$  é o parâmetro de Gordon-Taylor, que pode ser considerado como uma medida semiquantitativa da força de interação entre os componentes da mistura, obtendo valores mais altos para interações mais fortes [210]. O valor de  $k_{GT}$  pode ser obtido pela relação entre as razões de densidade entre os componentes e dos coeficientes de expansão térmica, Equação 34:

$$k_{GT} = \left( \frac{\rho_1}{\rho_2} \right) \left( \frac{\Delta\alpha_2}{\Delta\alpha_1} \right) \quad (34)$$

Onde  $\rho$  é a densidade e  $\Delta\alpha$  a variação do coeficiente de expansão térmica, e os subscritos 1 e 2 referentes a cada componente da mistura.

#### 4.3.1.3. Obtenção da $T_g$ por calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A  $T_g$  da RHC foi determinada por DSC, sendo a amostra aquecida até a temperatura de 140 °C a uma taxa de 10 °C/min, para eliminação do histórico térmico, seguida por uma isoterma de 10 min e um ciclo de resfriamento até a temperatura de -40 °C a uma taxa de 10 °C/min, novamente seguida por uma isoterma de 10 min. Para determinação da  $T_g$  a amostra

foi submetida a um segundo ciclo de aquecimento até a temperatura de 140 °C a uma taxa de 3 °C/min, sendo a  $T_g$  obtida a partir da altura do ponto médio conforme a norma ASTM D3418. A análise foi realizada em um equipamento TA Q200, localizado na Central Multiusuário da UFABC, com atmosfera inerte de nitrogênio, utilizando amostras com 10 mg de massa e panela de alumínio hermeticamente fechada.

#### 4.3.1.4. Obtenção da $T_g$ por análise dinâmica mecânica (DMA)

A  $T_g$  do SEBS e de misturas binárias com RHC foi determinada por DMA. As blendas foram obtidas por solução, usando tolueno como solvente, conforme descrito no subcapítulo 4.3.3 referente à obtenção dos géis poliméricos. As amostras cortadas na forma retangular, com dimensões de 30 x 6,5 x 1 mm, foram analisadas no modo tração, em frequência de 1 Hz e amplitude de deformação de 10  $\mu$ m. Foi realizado um ciclo de aquecimento, a partir de -100 °C, seguido de uma isoterma de 5 min, e rampa de aquecimento de 3 °C/min até a temperatura final de 140 °C. A análise foi realizada em um equipamento TA Q800, localizado na Central Multiusuário da UFABC, e a  $T_g$  foi determinada a partir do pico do módulo de perda ( $E''$ ).

#### 4.3.2. Obtenção dos géis poliméricos de SEBS e OM

Os GDNs, à base de SEBS e diferentes concentrações volumétricas de OM, foram obtidos por solução, utilizando-se tolueno como solvente, por ser um solvente não seletivo ao copolímero em bloco. As soluções foram preparadas por agitação magnética a 60 °C, usando uma relação polímero/solvente de 200 g/l. Sob agitação constante, o SEBS foi adicionado ao solvente e, após a sua completa dissolução, foi adicionado o OM e a mistura foi mantida sob agitação durante um período adicional de uma hora. Após o ciclo de mistura estar completo, a solução foi vertida numa placa de Petri e deixada evaporar durante um período de 7 dias, obtendo-se assim placas de géis com diâmetro de 80 mm e espessura média de 1 mm.

A Tabela 9 apresenta a denominação das amostras e as concentrações de cada componente. A amostra 0 OM (SEBS puro), a depender da discussão, pode ser descrita simplesmente como SEBS.

Para as etapas de caracterização, as amostras foram prensadas em uma prensa hidráulica com aquecimento Solab, para normalização da espessura e uniformização da morfologia. Para isso, foi utilizada uma carga de 5 ton durante 5 min. A temperatura variou em função da concentração de OM, sendo 180 °C para o copolímero em bloco puro, e reduzida em 20 °C para cada 10% de acréscimo de OM, até a amostra 40 OM. Posteriormente

o decréscimo de temperatura foi de 10 °C para cada acréscimo de 10% de OM, até a temperatura de 60 °C para a concentração de 80 OM.

Tabela 9 – Nomenclatura e composição dos géis de SEBS e OM em porcentagem volumétrica

<b>Amostra</b>	<b>SEBS (%)</b>	<b>OM (%)</b>
0 OM	100	-
10 OM	90	10
20 OM	80	20
30 OM	70	30
40 OM	60	40
50 OM	50	50
60 OM	40	60
70 OM	30	70
80 OM	20	80

#### 4.3.3. Obtenção dos géis poliméricos de SEBS, OM e RHC

Os GDNs com adição de RHC foram obtidos por solução, de forma similar aos géis de SEBS e OM descritos no item anterior. Após a dissolução do SEBS, foram adicionados por etapas a RHC e o OM, com intervalos de 1h cada. A concentração volumétrica de SEBS foi mantida constante em 30% e, à medida que foi adicionada RHC, a concentração de OM foi proporcionalmente reduzida. A Tabela 10 apresenta a denominação e as concentrações volumétricas de cada amostra.

Tabela 10 – Nomenclatura e composição dos géis de SEBS, OM e RHC em porcentagem volumétrica

<b>Amostra</b>	<b>SEBS (%)</b>	<b>OM (%)</b>	<b>RHC (%)</b>
0 RHC	30	70	0
10 RHC	30	60	10
20 RHC	30	50	20
30 RHC	30	40	30
40 RHC	30	30	40
50 RHC	30	20	50

Como nos géis de SEBS e OM, as amostras com RHC foram prensadas em uma prensa hidráulica com aquecimento, utilizando uma carga de 5 ton, durante 5 min, com temperatura constante de 85 °C.

#### **4.3.4. Caracterização dos géis dielétricos nanoestruturados**

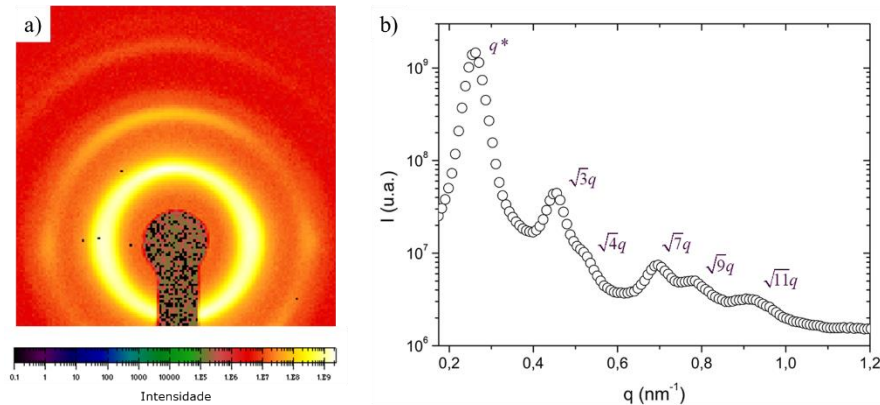
##### **4.3.4.1. Espalhamento de raios x a baixos ângulos (SAXS)**

As estruturas morfológicas dos géis dielétricos nanoestruturados foram estudadas pela técnica de espalhamento de raios x a baixos ângulos (SAXS). As análises foram realizadas na linha de SAXS1, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). A linha de SAXS opera com uma fonte fixa de energia de 8 keV, a fonte de raios x foi ajustada para um comprimento de onda de 1,489 Å, com uma distância entre o detector bidimensional e a amostra de 892,92 mm e o tempo de exposição ao feixe de raios x foi de 2-5 s.

Nos géis com adição de RHC, foram realizadas análises de SAXS durante ensaio mecânico de tração, utilizando-se um estágio de estiramento Linkam TST350, operando a uma taxa de deslocamento de 5 mm/min. A amostra, na forma retangular, possuía dimensões de 30 x 6,5 x 1 mm. Neste caso, a linha de SAXS foi ajustada para um comprimento de onda de 1,489 Å e distância entre o detector bidimensional e a amostra de 853,38 mm. Para evitar efeitos de relaxação da amostra, o estiramento mecânico foi realizado de forma contínua, com a abertura do feixe de raios x a cada 5 s e tempo de exposição de 2 s. A primeira abertura do feixe de raios x foi realizada antes de iniciar o estiramento, para registro da amostra sem deformação. O detector bidimensional gera imagens do espalhamento dos raios x, como demonstrado na Figura 31a, onde uma escala de tonalidades determina a intensidade do espalhamento. A partir da integração desta imagem, em uma varredura em 360°, é possível obter uma curva unidimensional pela média das intensidades. Este procedimento foi realizado utilizando-se o *software* Fit2D.

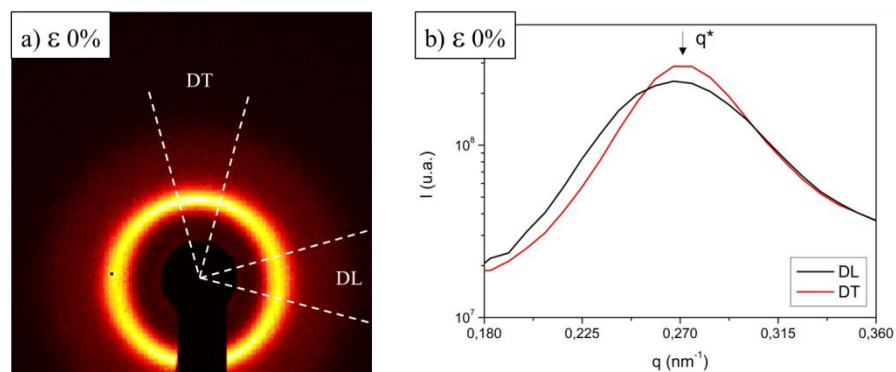
As curvas de intensidade em função do vetor de espalhamento  $q$ , podem ser utilizadas para identificação estrutural do copolímero em bloco, como descrito no subcapítulo 3.1.1.1 e exemplificado na Figura 31b, para uma estrutura formada por cilindros em arranjo hexagonal compacto.

Figura 31 – (a) Imagem bidimensional e (b) curva unidimensional da intensidade em função do vetor de espalhamento, obtidas por SAXS, para a amostra 20 OM



Para avaliar direções específicas de espalhamento, especialmente em amostras anisotrópicas, pode-se realizar uma varredura de intensidade com abertura angular pré definida. Neste trabalho, para as imagens bidimensionais obtidas durante ensaio de tração, a fim de avaliar a deformação da estrutura de ordem, foram realizadas varreduras em dois sentidos distintos, na direção de solicitação mecânica, denominada aqui como direção longitudinal (DL), e na direção transversal (DT) à solicitação mecânica. Em ambos os casos foram realizadas varreduras em variação angular de 30°, entre 345°-15° para DL e 75°-105° para DT, conforme exemplifica a Figura 32a por meio das linhas pontilhadas nas imagens bidimensionais, já a Figura 32b exemplifica a curva unidimensional, demonstrando o pico de ordem em cada direção analisada. Este procedimento foi realizado pela função *cake* disponível no *software* Fit2D.

Figura 32 – (a) Imagem bidimensional com indicação dos ângulos de varredura e (b) curva unidimensional da intensidade em função do vetor de espalhamento indicando o pico de primeira ordem, para a amostra 20 RHC

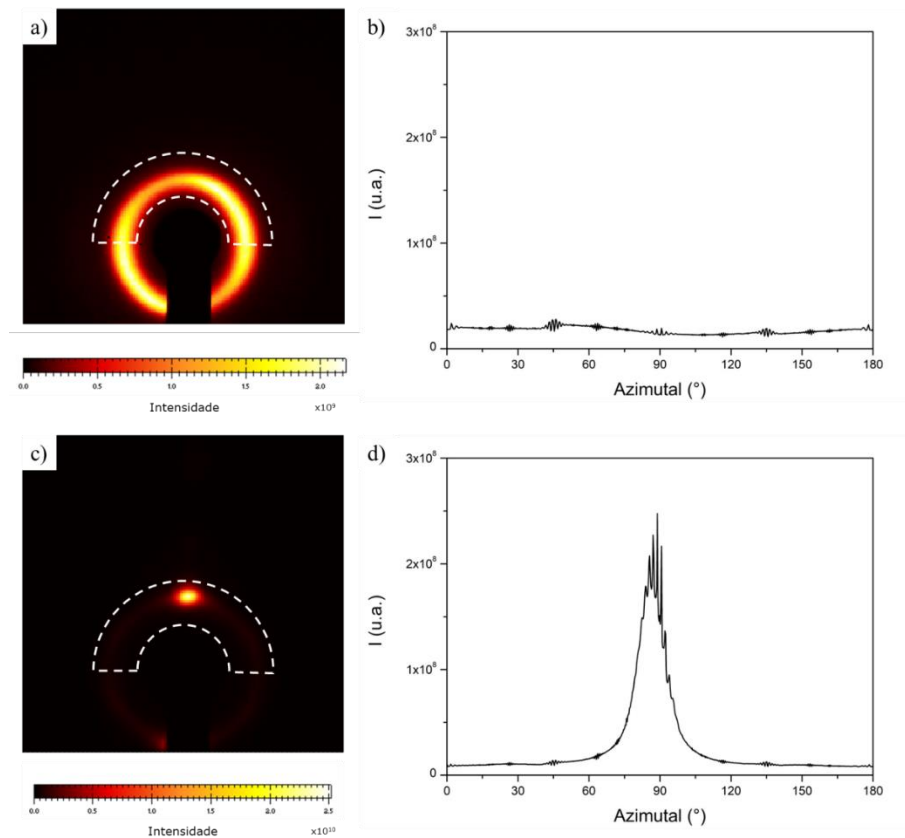


Legenda: DT e DL são as direções transversal e longitudinal à solicitação mecânica e  $q^*$  é o pico de primeira ordem



E ainda, a fim de avaliar a capacidade de orientação da estrutura ordenada durante a solicitação mecânica, foram realizadas varreduras azimutais, entre os ângulos de  $0^\circ$  e  $180^\circ$ , ao longo da região correspondente ao pico de primeira ordem, conforme exemplifica a Figura 33 para uma amostra de SEBS isotrópica (Figura 33a) e outra anisotrópica (Figura 33c). Estruturas completamente isotrópicas não apresentam variação azimutal no padrão de espalhamento (Figura 33b), enquanto as estruturas perfeitamente orientadas na direção horizontal são caracterizadas pela intensidade máxima no ângulo azimutal de  $90^\circ$  (Figura 33d) (e por razões de simetria, também a  $270^\circ$ , porém este pico está oculto pelo beam stop na Figura).

Figura 33 – (a e c) Imagens 2D, com indicativos da varredura azimutal na região de  $q^*$ , e (b e d) as respectivas curvas de intensidade em função do ângulo azimutal, para o SEBS



Legenda: (a e b) são referentes a uma amostra isotrópica e (c e d) referentes a uma amostra com orientação preferencial

#### 4.3.4.2. Análises reológicas

A reologia é uma importante técnica tanto na caracterização de géis poliméricos quanto na obtenção de informações sobre a microestrutura dos materiais, o que a torna especialmente útil ao se trabalhar com copolímeros em bloco. Especialmente em baixas

frequências, as respostas viscoelásticas do copolímero em bloco são dependentes de sua estrutura ordenada [213].

As análises reológicas foram realizadas no Laboratório de Reologia e Caracterização de Polímeros da UFABC, em um reômetro rotacional Anton Paar MCR 502 com geometria de placas paralelas, utilizando amostras com diâmetro de 25 mm e espessura de 0,8 mm.

#### 4.3.4.2.1. Varredura de deformação

Análises de varredura de deformação foram as primeiras realizadas nos géis poliméricos, a fim de encontrar a região de viscoelasticidade linear (VEL) de cada amostra. No regime da VEL a grandeza monitorada deve ser independente da solicitação aplicada, usualmente deformação ou tensão de cisalhamento, em frequência oscilatória e temperatura constante.

Porém, como os limites desse regime oscilam em função da frequência empregada, ao menos duas frequências devem ser utilizadas e sobrepostas para verificar o intervalo de deformação em que os patamares coincidem. Esse procedimento é exemplificado na Figura 34, para a amostra 50 RHC, onde o regime da VEL se estende entre as deformações de 0,1 a 10%, sendo escolhida a deformação de 1% para futuras análises.

As análises de varredura de deformação foram realizadas em uma faixa de deformação de 0,01% a 100% e foram realizadas em duas frequências de oscilação, 0,1 e 100 rad/s. As análises foram realizadas em diferentes temperaturas, de acordo com a amostra e definidas experimentalmente, e são apresentadas na Tabela 11.

Figura 34 – Curvas de  $G'$  e  $G''$  em função da deformação de cisalhamento para análise da VEL

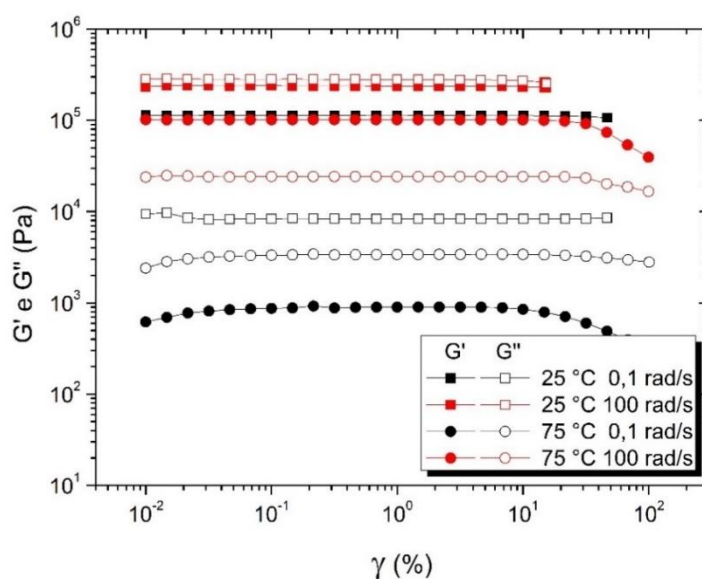


Tabela 11 – Relação das amostras e respectivas faixas de temperatura analisadas por reologia

<b>Amostra</b>	<b>Intervalo de temperaturas (°C)</b>
0 OM	60 – 200 °C
10 OM	
20 OM	
30 OM	
40 OM	
50 OM	25 – 180 °C
60 OM	
70 OM	25 – 120 °C
80 OM	
10 RHC	
20 RHC	
30 RHC	
40 RHC	
50 RHC	

#### 4.3.4.2.2. *Cisalhamento oscilatório em pequenas amplitudes (SAOS)*

As análises por SAOS foram realizadas a fim de caracterizar reologicamente os géis poliméricos, bem como obter informações a respeito de suas respectivas estruturas de ordem. As análises ocorreram em uma faixa de frequência de oscilação de 300 a 0,01 rad/s e uma amplitude de deformação de 1%. Diferentes temperaturas foram empregadas, dentro do intervalo de temperaturas apresentados na Tabela 11.

#### 4.3.4.2.3. *Varredura de temperatura*

As análises em função de temperatura foram realizadas a fim de avaliar a resposta viscoelástica das amostras em função da temperatura em geral e de sua temperatura de gelificação. A faixa de temperatura empregada nas análises variou em função da amostra, dentro do intervalo apresentado na Tabela 11, em uma rampa de aquecimento de 1 °C/min, amplitude de deformação de 1% e frequência de oscilação de 0,1 rad/s.

#### 4.3.4.2.4. *Módulo de relaxação*

Ensaio de módulo de relaxação  $G(t)$  foram realizados a fim de averiguar o tempo de relaxação dos géis poliméricos. A análise consistiu em aplicar uma deformação de cisalhamento constante e, em seguida, analisar o tempo de decaimento do módulo durante um período de 1.000 s. Análises prévias foram realizadas a fim de determinar o regime da VEL no  $G(t)$ . O mesmo foi definido na faixa de deformações em que não há variação no comportamento de  $G(t)$ . Assim, foi empregada a deformação de cisalhamento de 2% e realizadas análises em diferentes temperaturas, dentro do intervalo apresentado na Tabela 11.

#### 4.3.4.3. *Análise dinâmica mecânica (DMA)*

Análises de DMA foram realizadas nos géis poliméricos a fim de compreender a variação dos componentes viscoelásticos em função da temperatura e para obtenção da  $T_g$ , a partir do pico de  $E''$ , para os diferentes géis poliméricos. As amostras na forma retangular, com dimensões de 30 x 10 x 1,2 mm, foram analisadas no modo tração, em frequência de 1 Hz e amplitude de deformação de 10  $\mu$ m. Foi realizado um ciclo de aquecimento, a partir de -100 °C, seguido de uma isoterma de 5 min, e rampa de aquecimento de 3 °C/min até a temperatura final de 140 °C. A análise foi realizada em um equipamento TA Q800, localizado na Central Multiusuário da UFABC.

#### 4.3.4.4. *Propriedades mecânicas*

As propriedades mecânicas dos géis foram analisadas por ensaio uniaxial de tração e ensaio de compressão. Estas análises possibilitam quantificar as propriedades mecânicas do material, como resistência mecânica, módulo elástico e alongamento, sendo de grande interesse científico e tecnológico.

##### 4.3.4.4.1. *Ensaio de tração*

Os ensaios de tração dos géis poliméricos à base de SEBS e OM foram realizados no Laboratório da Engenharia de Materiais da UFABC, em uma máquina universal de ensaios mecânicos Instron 3369, com célula de carga de 50 kN.

Já as análises mecânicas dos géis poliméricos com adição de RHC foram realizadas no Laboratório de Processamento de Polímeros do Instituto de Química da Universidade de Campinas (IQ-Unicamp), em um equipamento universal de ensaios mecânicos Instron/Emic 23-20, com célula de carga de 10 N. Em ambos os casos, foram utilizadas amostras na forma retangular, com dimensões de 30 x 6,5 x 1 mm, e taxa de deslocamento de 5 mm/min.

#### 4.3.4.4.2. *Ensaio de compressão*

Os ensaios de compressão para os géis com adição de RHC foram realizados no Laboratório de Reologia e Processamento de Polímeros da UFABC, utilizando um reômetro rotacional Anton Paar MCR 502 com geometria de placas paralelas. Para isso, foi utilizado o sensor de força normal, com capacidade máxima de 40 N. A taxa de deslocamento foi de 0,1 mm/min e, para reduzir as forças de cisalhamento durante o ensaio, uma fina camada de graxa de silicone foi aplicada em ambas as placas para cada corpo de prova. Os corpos de prova possuíam diâmetro de 8 mm e espessura de 1 mm.

### 4.4. GÉIS DIELÉTRICOS NANOESTRUTURADOS COM ADIÇÃO DE LIGNINA

Antes de ser incorporada aos géis poliméricos, a lignina foi caracterizada por uma série de técnicas, a fim de subsidiar informações para o processamento e futuras análises dos materiais.

#### 4.4.1. **Caracterização da lignina**

##### 4.4.1.1. Comportamento térmico por DSC

A lignina foi aquecida até a temperatura de 200 °C a uma taxa de 10 °C/min, para eliminação do histórico térmico, seguida de um ciclo de resfriamento até a temperatura de 30 °C a uma taxa de 10 °C/min. Para determinação da  $T_g$  a amostra foi submetida a um segundo ciclo de aquecimento até a temperatura de 200 °C/min a uma taxa de 10 °C/min, sendo a  $T_g$  obtida a partir da altura do ponto médio conforme a norma ASTM D3418. A análise foi realizada em um equipamento TA Q200 localizado na Central Multiusuário da UFABC, com atmosfera inerte de nitrogênio, utilizando-se amostra com 5 mg de massa e panela de alumínio com tampa perfurada.

##### 4.4.1.2. Determinação da composição da lignina

A determinação da composição da lignina foi realizada por análise elementar e espectrômetro óptico de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

A análise elementar, a fim de determinar o percentual em massa dos elementos carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio na amostra, foi realizada utilizando o equipamento analisador elementar Flash EA 1112, localizado na Central Multiusuário da UFABC. Enquanto o ICP OES, utilizado para quantificar elementos como cálcio, potássio, sódio, ferro e magnésio, foi realizado na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP), em um equipamento Spectro Arcos, com digestão da

amostra realizada em ácido nítrico concentrado, peróxido de hidrogênio e aquecimento em forno micro-ondas.

#### 4.4.2. Incorporação de lignina aos géis poliméricos

Os géis poliméricos 40 RHC e 50 RHC foram escolhidos para incorporação da lignina kraft. Os géis foram obtidos convencionalmente por solução, como descrito no subcapítulo 4.3.3. A incorporação da lignina foi realizada por mistura no estado fundido, utilizando um reômetro de torque Brabender Plastograph EC, com misturadores W50ET. A câmara de mistura do equipamento possui volume total de 50 cm<sup>3</sup>, porém, para garantir melhor dispersão dos componentes, foi utilizado 80% desse volume. As condições de mistura foram baseadas no trabalho de Sousa et al. [131], a temperatura de processamento foi de 85 °C, com base nas análises reológicas em função de temperatura, 50 rpm e tempo total de mistura de 10 min. Inicialmente foi adicionado o gel polimérico e, após cinco minutos de processamento, foi adicionada a lignina, mantendo-se por mais cinco minutos o processamento. Após findar a incorporação, os géis com lignina foram prensados em uma prensa hidráulica com aquecimento Solab, utilizando-se 5 ton de carga durante 5 min em temperatura de 85 °C, uniformizando as amostras para as etapas de caracterização.

Diferentes concentrações mássicas de lignina foram adicionadas em cada amostra, como demonstra a Tabela 12.

Tabela 12 – Nomenclatura das amostras e concentração de lignina em cada composição

<b>Amostra</b>	<b>Lignina kraft (% em massa)</b>
40 RHC + 1LK	1
40 RHC + 5LK	5
40 RHC + 10LK	10
40 RHC + 15LK	15
50 RHC + 1LK	1
50 RHC + 5LK	5
50 RHC + 10LK	10
50 RHC + 15LK	15

#### **4.4.3. Caracterização dos géis poliméricos com lignina**

Os géis poliméricos com adição de lignina foram caracterizados pelas técnicas de SAXS, análises reológicas, DMA e propriedades mecânicas. As metodologias empregadas foram as mesmas utilizadas para os géis com RHC, descritas nos itens que compõem o subcapítulo 4.3.4. Adicionalmente, foram realizadas análises de impedância a fim de se obter a constante dielétrica das amostras, conforme descrito a seguir.

##### **4.4.3.1. Análise da constante dielétrica**

Análises de impedância foram realizadas no Laboratório do Grupo de Pesquisa em Nanomateriais Semicondutores e Magnéticos (PeNSEM) da UFABC, em um analisador de impedância Solartron 1260 acoplado a uma interface dielétrica Solartron 1296. As medidas foram realizadas utilizando-se um porta amostra de placas paralelas acoplado a um micrômetro, para controle da espessura da amostra. As amostras foram utilizadas em forma de disco, com diâmetro de 20 mm e espessura de 1 mm, e as análises realizadas em função da frequência em um intervalo de  $10^5$  a  $10^{-1}$  Hz e 3 V.

Entre outras informações, o analisador de impedância mede a capacitância do material, que foi utilizada junto às informações geométricas da amostra para calcular sua permissividade e, posteriormente, calcular a constante dielétrica em relação à permissividade do vácuo, conforme demonstrou a Equação 24.

#### **4.5. APLICAÇÃO DOS GÉIS DIELETRICOS NANOESTRUTURADOS COMO MÚSCULOS ARTIFICIAIS**

A capacidade de resposta mecânica dos materiais a partir de um estímulo elétrico foi por fim avaliada, com o objetivo de testar seu potencial de aplicação como músculos artificiais e compará-los aos materiais similares reportados na literatura. Para isso, foi desenvolvido um eletrodo flexível e, para controle da resposta mecânica dos GDNs, foi montado um aparato para aquisição de imagens quadro a quadro.

##### **4.5.1. Eletrodo flexível**

###### **4.5.1.1. Obtenção do eletrodo flexível**

O eletrodo flexível foi produzido à base de graxa de silicone e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTC). A dispersão foi realizada em uma ponteira ultrassônica Vibra Cell VCX 750, com amplitude de 40% durante 10 min. A mistura foi composta de graxa de silicone, NTC e tolueno, em uma relação com graxa de silicone de 0,5 g/mL. A utilização de

solvente foi necessária para facilitar a dispersão e, após o processo de obtenção, o material foi deixado em temperatura ambiente até completa evaporação do solvente. Três concentrações mássicas de NTC foram analisadas: 1, 2 e 10% NTC.

#### 4.5.1.2. Análise da condutividade do eletrodo flexível

A condutividade dos eletrodos foi calculada a partir de seus valores de resistência elétrica ( $R_e$ ), sendo estes obtidos por meio de medidas pelo método de quatro pontas, utilizando-se um multímetro digital de bancada Picotest M3500A e uma sonda de quatro pontas, com uma distância entre agulhas ( $S_a$ ) de 3 mm. Com isso, a resistividade ( $\rho_e$ ) / condutividade ( $\sigma_e$ ) foi calculada a partir da Equação 35 [214]:

$$\rho_e = \frac{1}{\sigma_e} = 2\pi S R_e \quad (35)$$

#### 4.5.1.3. Análise mecânica do eletrodo flexível

A análise mecânica do eletrodo flexível foi realizada por compressão, usando a mesma metodologia descrita para os géis poliméricos no subcapítulo 4.3.4.4.2.

### 4.5.2. Atuação eletromecânica

Os experimentos eletromecânicos foram realizados em um atuador dielétrico circular. Uma membrana de gel dielétrico nanoestruturado, com diâmetro e espessura iniciais de 60 mm e 0,9 mm, respectivamente, foi pré-estirada e fixa a um quadro rígido circular. A razão de pré-estiramento ( $\lambda_e$ ) foi determinada a partir do raio inicial da membrana de gel ( $R_0$ ) até atingir um raio final  $R_f$  maior que  $R_0$ , conforme Equação 36:

$$\lambda_e = \frac{R_f - R_0}{R_0} \quad (36)$$

A espessura final da membrana variou em função da razão de pré-estiramento e foi utilizada para estabelecer o campo elétrico aplicado a partir da tensão elétrica empregada.

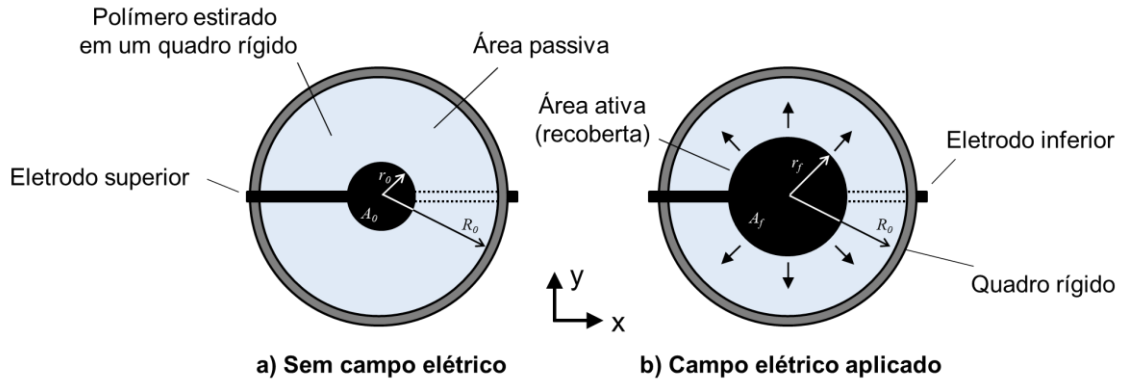
Cada face do atuador dielétrico foi recoberta com o eletrodo flexível em área circular com relação de até 2% da área total da membrana, como esquematizado na Figura 35a. Dessa forma, a área recoberta ( $A_0$ ), que possui um raio inicial ( $r_0$ ), é tida como uma área ativa, região de interesse que produzirá a deformação mecânica em função do campo elétrico aplicado, enquanto a área remanescente da membrana é considerada uma área passiva. Ao aplicar o campo elétrico, a tensão de atuação resultante comprime a espessura da membrana e,



consequentemente, causa uma expansão da área ativa, Figura 35b, até um raio final ( $r_f$ ) de área  $A_f$  maior que  $A_0$ . A deformação da área ( $S_A$ ) é calculada conforme a Equação 37:

$$S_A = \frac{A_f - A_0}{A_0} \quad (37)$$

Figura 35 – Modelo de atuação eletromecânica (a) sem o campo elétrico e (b) com aplicação do campo elétrico



A atuação eletromecânica foi testada de maneira crescente, aplicando-se um gradiente de tensão elétrica a uma taxa de 1 kV a cada 10 s, até que ocorresse a ruptura dielétrica do gel. A tensão elétrica foi fornecida por uma fonte de alta tensão Phywe e o controle da deformação da área foi realizado por vídeo com cadência de 30 fps e, posteriormente, analisado quadro a quadro.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. GÊIS DIELÉTRICOS NANOESTRUTURADOS

#### 5.1.1. Miscibilidade entre os componentes

Trabalhos reportados na literatura observam uma faixa de parâmetro de solubilidade  $\delta_T$  para o copolímero em bloco SEBS entre 15,7 – 17,14 MPa<sup>1/2</sup> [215–217]. Porém, embora muitos trabalhos associem um único parâmetro de solubilidade ao SEBS, os diferentes segmentos de blocos possuem diferentes parâmetros de solubilidade, assim é mais realístico analisar esse valor em cada bloco. Desta forma, a Tabela 13 apresenta valores de  $\delta_T$  reportados na literatura para os segmentos de bloco de PS e PEB, além do OM e RHC.

Tabela 13 – Parâmetros de solubilidade e raio de interação dos constituintes dos GDNs

	$\delta$ (MPa <sup>1/2</sup> )	$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_h$	$R_i$
PS <sup>a</sup>	22,49	21,3	5,8	4,3	12,7
PEB <sup>b</sup>	16,10	16,1	0	0	7,65 <sup>a</sup>
OM <sup>a</sup>	16,00	16,0	0	0	-
RHC <sup>c</sup>	15,80	15,8	0	0	-

Reportados por <sup>a</sup> Hansen, C.M. [218]; <sup>b</sup> Ogata et al. [219]; <sup>c</sup> Grulke, E.A. [220]

A partir da Tabela 13 já é possível observar a interação preferencial tanto da RHC quanto do OM com o bloco flexível de PEB pela similaridade de  $\delta$ . Ainda assim, uma abordagem quantitativa, a partir de uma análise do espaço tridimensional de Hansen (Equação 30), foi realizada e seus valores são apresentados na Tabela 14. Confirmando que tanto o OM quanto a RHC atuam como solvente seletivo ao bloco de PEB ( $R_c/R_i < 1$ ).

Tabela 14 – Valores das distâncias de coordenadas e da relação  $R_c/R_i$

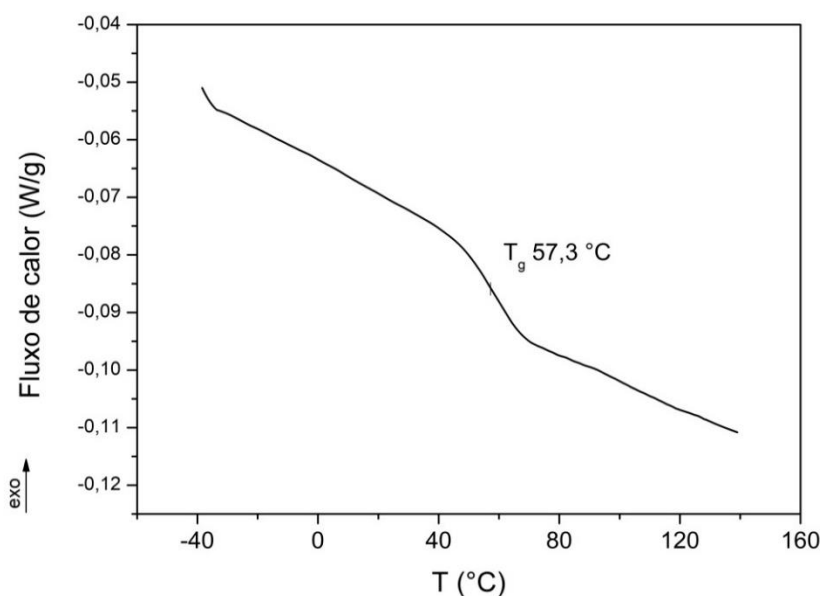
	$R_c$	$R_c/R_i$
PS + OM	12,83	1,01
PS + RHC	13,16	1,04
PEB + OM	0,20	0,03
PEB + RHC	0,60	0,08

Para a adição de OM esse comportamento já era esperado e demonstrado na literatura através de análises experimentais [30,221] e modelos teóricos [95]. Já a interação da RHC ao

bloco de PEB se dá pelo tipo de resina utilizada, DCPD hidrogenada, que possui similaridade química ao bloco flexível. Sung et al. [116] utilizaram o copolímero em bloco SBS e três distintas RHC, aromática, alifática e DCPD hidrogenada, observando miscibilidade entre o bloco de PS e a resina aromática e do bloco de PB com a resina alifática. Neste exemplo, a DCPD hidrogenada apresentou um limite de miscibilidade com o bloco flexível, devido ao caráter insaturado do PB. Já Raja et al. [111] utilizaram uma mistura ternária de copolímero em bloco olefínico, poliolefina amorfa e resina hidrocarbônica saturada ou insaturada, e observaram que a resina saturada apresentou melhor capacidade de compatibilização do sistema enquanto a resina insaturada apresentou melhor miscibilidade.

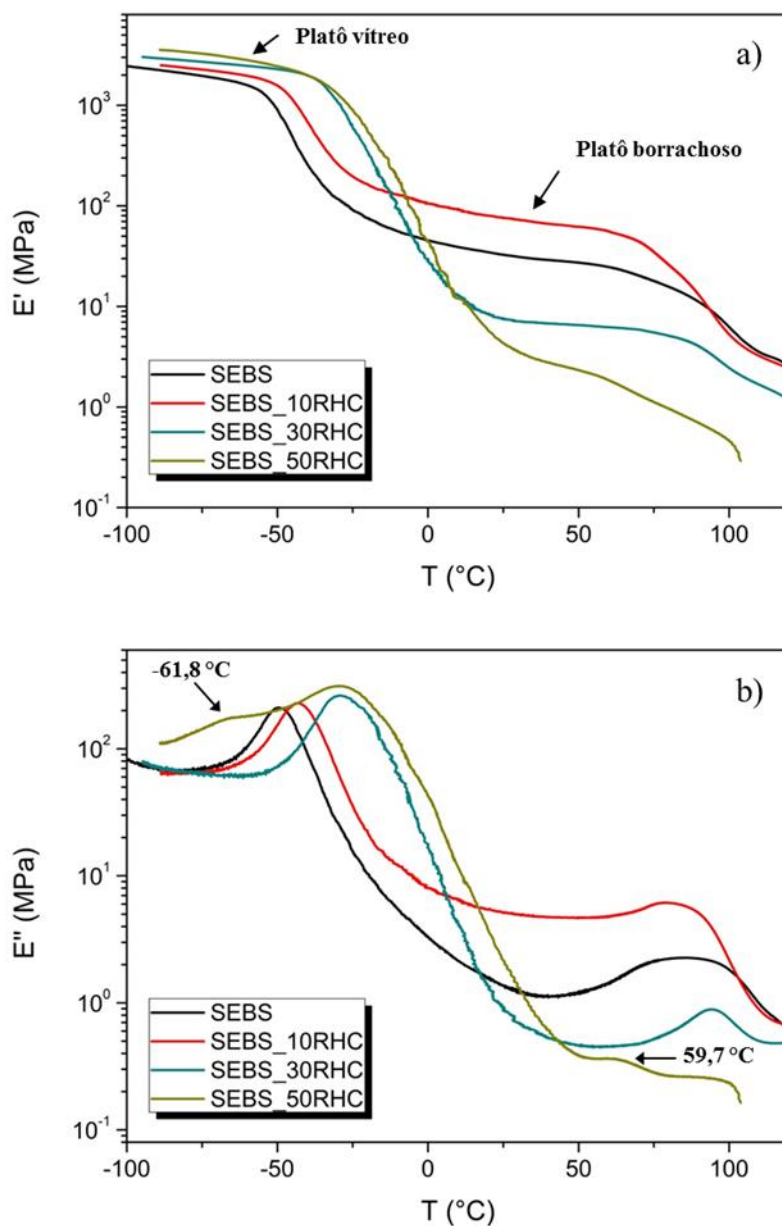
Para melhor avaliar a miscibilidade entre a RHC e o bloco de PEB foram realizadas análises de DMA nas misturas binárias, cujos resultados foram comparados com o comportamento dos componentes separadamente. No entanto, por ser bastante frágil, a RHC pura não pôde ser testada por DMA, então sua  $T_g$  foi obtida por uma varredura de DSC, sendo considerada como o ponto médio da curva na região de inflexão, como apresentado na Figura 36.

Figura 36 – Curva térmica da RHC obtida por DSC, indicando a  $T_g$



Já a Figura 37 apresenta os resultados de DMA para o SEBS puro e misturas com três concentrações volumétricas de RHC ( $\phi_{RHC}$ ), 10%, 30% e 50%. Avaliando primeiro o módulo de armazenamento ( $E'$  - Figura 37a), a adição de RHC ocasiona um pequeno aumento no platô vítreo, em baixas temperaturas, proporcional à concentração de RHC.

Figura 37 – Curvas de DMA, (a)  $E'$  e (b)  $E''$ , para as amostras de SEBS com adição de RHC



Legenda: (b) as setas nos picos de  $E''$  indicam as  $T_g$ s do bloco borrachoso ( $-61,8\text{ °C}$ ) e da RHC ( $59,7\text{ °C}$ )

Porém, o comportamento mais significativo ocorre na região do platô borrachoso. A adição de 10% de RHC promove o aumento do módulo no platô e, a partir de 30% de RHC, ocorre uma significativa redução do módulo no platô. Os valores são apresentados na Tabela 15. Esse comportamento é reportado como indício da boa interação da RHC com o bloco borrachoso do copolímero em bloco e, aliado a isso, a baixa interação com o bloco rígido. Desta forma pode-se dizer que a resina atua como um plastificante na região do platô borrachoso [116,121]. Em baixas concentrações a resina não altera de forma significativa a estrutura do SEBS, aumentando o módulo do platô por um fenômeno conhecido como

antiplastificante, em que a resina situa-se nos interstícios dos segmentos flexíveis do copolímero, agindo como se fosse uma carga [79].

A Figura 37b apresenta o módulo de perda ( $E''$ ) das amostras. A partir de seus picos, foi determinada a  $T_g$  de cada bloco, cujos valores são apresentados na Tabela 15. Com adição de RHC, em um primeiro momento, não é possível observar um terceiro pico de  $E''$  oriundo da RHC e há o deslocamento dos picos referentes à  $T_g$  do PEB, portanto é possível considerar que ocorre a miscibilidade entre a resina e o bloco flexível. Esse deslocamento ocorre no sentido de uma maior temperatura de transição vítrea em função da adição da resina. Embora a RHC atue como um plastificante junto ao PEB, diferentemente de plastificantes com baixa temperatura de transição vítrea como o próprio OM, a resina hidrocarbônica é um material amorfo com alta  $T_g$ , criando assim um impedimento à mobilidade do bloco flexível e, consequentemente, aumentando sua temperatura de transição vítrea. Pela imiscibilidade com o bloco de PS, não ocorrem mudanças significativas na  $T_g$  do segmento rígido, apenas um refinamento do pico de  $E''$ , atrelado à melhor regularidade dos domínios rígidos [222].

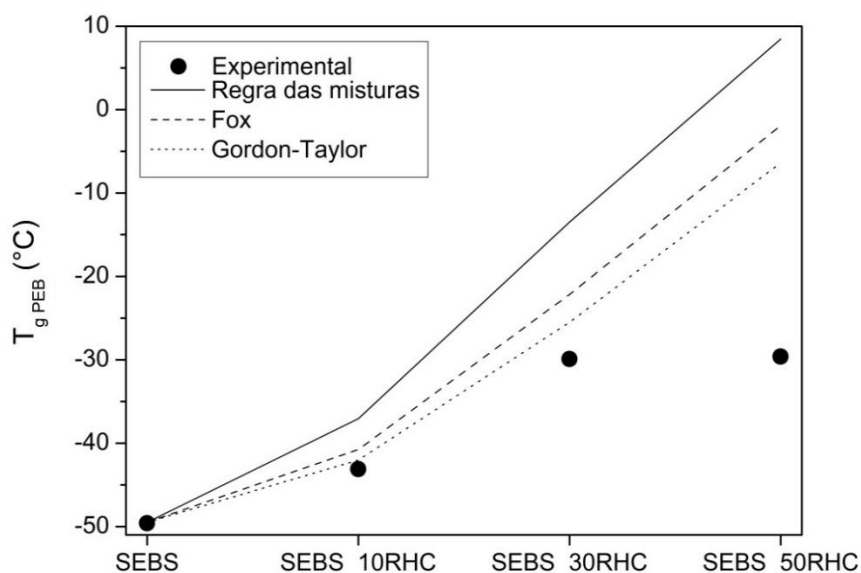
Tabela 15 – Valores dos módulos platôs em -100 °C e 30 °C e das  $T_g$ s de cada domínio

<b>Amostra</b>	<b><math>E'_{-100\text{ °C}}</math> (MPa)</b>	<b><math>E'_{30\text{ °C}}</math> (MPa)</b>	<b><math>T_g</math> PS (°C)</b>	<b><math>T_g</math> PEB (°C)</b>
SEBS	2.454,45	31,11	85,5	-49,5
SEBS_10RHC	2.501,65	72,68	78,9	-43,0
SEBS_30RHC	3.027,56	7,12	93,7	-29,8
SEBS_50RHC	3.560,27	3,52	-	-29,5

A miscibilidade entre a RHC e o PEB aparenta um limite a partir da concentração de 50% de RHC. Nesta condição não há alteração da  $T_g$  referente ao bloco flexível quando comparada à amostra SEBS\_30RHC, demonstrando que a partir de 50% de resina ocorre sua saturação no bloco flexível [116]. Além disso, não é possível identificar a  $T_g$  referente ao bloco de PS, mas assim como ocorre com adição de OM, tal comportamento se deve à baixa concentração de PS [56] e, em função disso, ocorre a redução da reticulação física do SEBS. Assim é possível associar a repentina queda de  $E'$ , em 103 °C, com a temperatura de transição vítrea do bloco rígido de PS. Interessantemente, outros dois picos de  $E''$  podem ser identificados na amostra SEBS\_50RHC, indicados por setas na Figura 37b: o primeiro em baixas temperaturas, -61,8 °C, e outro próximo ao platô borrachoso, 59,7 °C. Estas temperaturas de transição são próximas às do bloco PEB e da RHC puros, -49,5 °C e 57,3 °C respectivamente, indicando uma miscibilidade parcial nesta condição.

Foram utilizados três diferentes modelos aditivos para avaliar o desvio da miscilidade das misturas: regra da mistura linear, equação de Fox e o modelo de Gordon-Taylor. Para determinar o valor  $k_{GT}$  do modelo de Gordon-Taylor foi utilizada a lei de Simha-Boyer [223], que considera que o produto entre a variação do coeficiente de expansão térmica ( $\Delta\alpha$ ) e a  $T_g$  de uma amostra é constante ( $\Delta\alpha T_g \sim 0$ ), assim o valor de  $k_{GT}$  pode ser obtido pela relação entre as razões de densidade e  $T_g$  dos constituintes ( $k_{GT} = \rho_1 T_{g1} / \rho_2 T_{g2}$ ), obtendo assim um valor de  $k_{GT} = 0,57$ . A Figura 38 apresenta os valores experimentais da  $T_g$  das blendas junto aos modelos teóricos.

Figura 38 – Valores experimentais e modelos teóricos da  $T_g$  do bloco borrachoso com adição de RHC



Os dados experimentais apresentam desvio negativo em relação aos modelos teóricos. Esse comportamento é comum em blendas onde há o predomínio da contribuição da entropia conformacional, devido ao enfraquecimento das interações entre cadeias do componente mais rígido com as cadeias flexíveis do componente de baixa  $T_g$  [212]. Esse desvio negativo se dá especialmente nos modelos aditivos simplificados, uma vez que o modelo de Gordon-Taylor tende a ajustar esse comportamento. Este modelo é o que mais se aproxima do comportamento experimental, seguindo a amostra com 10% de RHC e possuindo a mesma tendência de comportamento com a amostra com 30% de RHC, com uma variação experimental negativa de 4,3 °C. Já a amostra com 50% de RHC apresenta um valor experimental fora de qualquer um dos modelos teóricos, porém similar à amostra com 30% de RHC. Desta forma, é possível concluir que existe um limite de miscibilidade entre o bloco

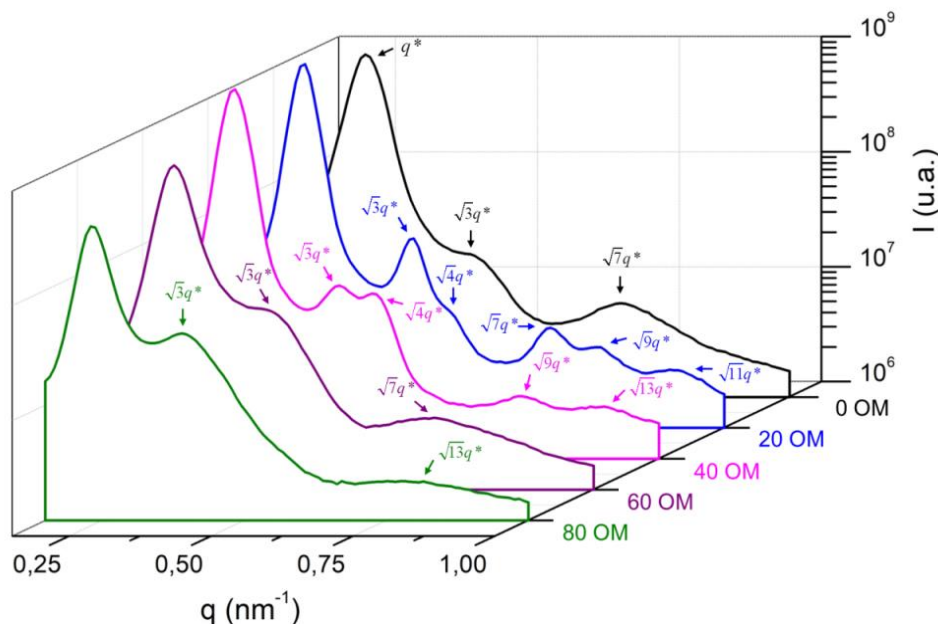
PEB e a RHC, na ordem de 30% de RHC, e que maiores concentrações apresentam uma mistura com miscibilidade parcial.

### 5.1.2. Géis de copolímero em bloco e óleo mineral

#### 5.1.2.1. Morfologia

A Figura 39 apresenta as curvas unidimensionais de espalhamento em função da concentração de OM. Tais curvas são obtidas pela média de intensidades a partir da varredura azimutal realizada nas imagens bidimensionais de SAXS. As imagens bidimensionais são apresentadas no Apêndice A e mostram a intensidade de espalhamento em função do módulo do vetor de espalhamento ( $q$ ). A determinação da estrutura de ordem do copolímero em bloco se dá a partir da relação do pico de primeira ordem ( $q^*$ , de maior intensidade) com os picos subsequentes, apresentados na Tabela 16. Para facilitar a visualização dos picos de difração, foram plotadas curvas de algumas concentrações de OM selecionadas, e as demais são apresentadas no Apêndice B.

Figura 39 – Curvas unidimensionais da intensidade em função do vetor de espalhamento obtidas por SAXS, para o SEBS e os géis poliméricos com adição de OM



Legenda: As setas indicam o pico de primeira ordem ( $q^*$ ) seguido da razão de picos de espalhamento

Tabela 16 – Relação das amostras dos géis de SEBS e OM, concentração volumétrica de PS, estrutura de ordem, pico de primeira ordem e razão de picos de difração

Amostra	%PS	Morf	$q^*$ ( $\text{nm}^{-1}$ )	$\sqrt{3}q^*$		$\sqrt{7}q^*$		$\sqrt{9}q^*$	
				<i>exp</i>	<i>calc</i>	<i>exp</i>	<i>calc</i>	<i>exp</i>	<i>calc</i>
0 OM	26,2	HEX	0,255	0,439	0,441	0,704	0,674	-	0,764
10 OM	23,6	HEX	0,247	0,439	0,427	0,686	0,652	-	0,740
20 OM	20,9	HEX	0,263	0,455	0,455	0,696	0,695	0,785	0,788
30 OM	18,3	HEX	0,255	0,439	0,441	0,688	0,674	0,777	0,764
40 OM	15,7	HEX	0,255	0,439	0,441	-	0,674	0,761	0,764
50 OM	13,1	HEX	0,255	0,415	0,441	0,656	0,674	-	0,764
60 OM	10,5	HEX	0,263	0,431	0,455	0,721	0,695	-	0,788
70 OM	7,9	MIC	0,263	0,415	0,455	-	0,695	0,801	0,788
80 OM	5,2	MIC	0,231	0,391	0,399	-	0,610	-	0,765

Legenda: Morf refere-se à respectiva estrutura de ordem da amostra, exp são valores obtidos experimentalmente e calc são valores calculados a partir do pico de primeira ordem

O SEBS sem adição de OM apresenta uma relação de picos de intensidade a partir de  $q^*$  de  $1:\sqrt{3}:\sqrt{7}$ , característico de uma estrutura de cilindros de PS em um arranjo hexagonal compacto (HEX). O pico de  $\sqrt{3}q^*$  corresponde a um ombro que engloba os picos de  $\sqrt{3}q^*$  e  $\sqrt{4}q^*$ . Com adição do solvente seletivo ao bloco flexível, ocorre um distúrbio na estrutura de ordem do copolímero em bloco, conforme demonstram os trabalhos de Jang et al. [29,224], acarretando na redução da concentração final dos blocos rígidos. Porém, interessante, na amostra com 20% de OM, houve um refinamento da estrutura de ordem, apresentando uma relação de picos de intensidade não observados em outras concentrações de OM ou mesmo no SEBS puro, com sequência de picos a partir de  $q^*$  de  $1:\sqrt{3}:\sqrt{4}:\sqrt{7}:\sqrt{9}:\sqrt{11}$ .

Entre 40 e 60% de OM há uma redução de intensidade e aumento da largura do pico de primeira ordem, sendo este um indicativo de baixa regularidade dos domínios rígidos [222]. Nestas mesmas concentrações de OM, em função da %PS, esperava-se um arranjo cúbico de corpo centrado (BCC) formado por esferas de PS. No entanto, os valores de intensidade obtidos demonstram uma estrutura HEX. Chantawansri et al. [95] utilizaram a teoria da densidade dinâmica funcional para simular a estrutura morfológica do SEBS com diferentes concentrações de OM e, para as concentrações volumétricas de 40% e 60%, predizem a formação de estruturas HEX e BCC, respectivamente. Porém, experimentalmente, estas mesmas concentrações apresentaram padrões de espalhamento referentes à estrutura



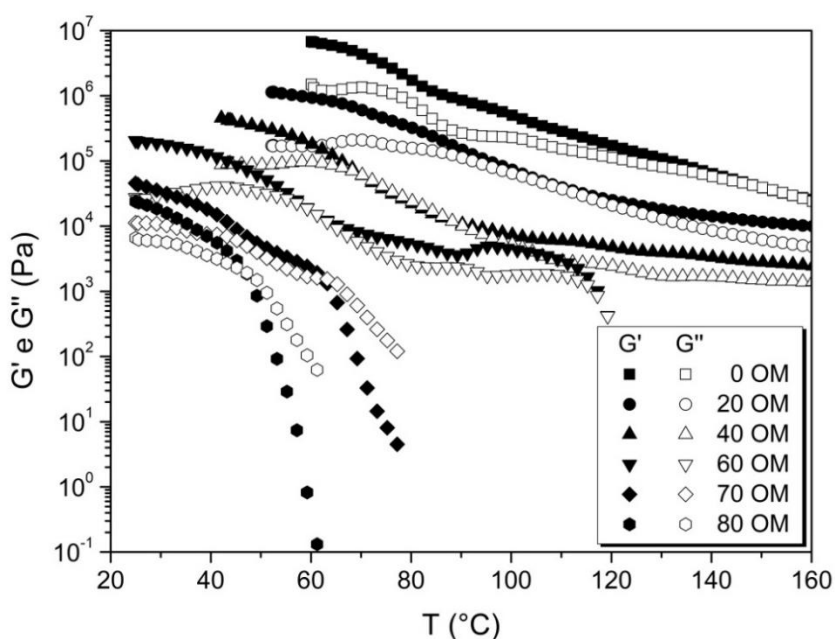
HEX. Li et al. [225], utilizando uma mistura de 45% de SEBS em óleo mineral, observaram a formação de uma estrutura HEX, com uma  $T_{OOT}$  de 127 °C para BCC, sendo essa uma transição termicamente reversível. Ainda nesse trabalho, afirmam que a concentração de OM escolhida refere-se à estrutura do SEBS puro em altas temperaturas, o que pode ser corroborado pelo trabalho de Carastan et al. [66], onde, em altas temperaturas, observa-se apenas um decréscimo da intensidade dos picos de ordem de uma estrutura HEX.

Em maiores concentrações de OM, 70% e 80%, os padrões de espalhamento não correspondem às estruturas morfológicas mais comumente encontradas em copolímeros em bloco estirênicos. Nestes casos, devido à baixa %PS, estruturas esféricas ou desordenadas são esperadas [95], ou ainda padrões morfológicos não muito ordenados [226]. A amostra 70 OM apresenta uma relação de picos de ordem de  $1:\sqrt{3}:\sqrt{9}$ , esse padrão de espalhamento é conhecido por se tratar de uma estrutura não uniforme micelar (MIC) formada por esferas de PS em uma matriz de PEB/OM [43,95].

#### 5.1.2.2. Comportamento reológico

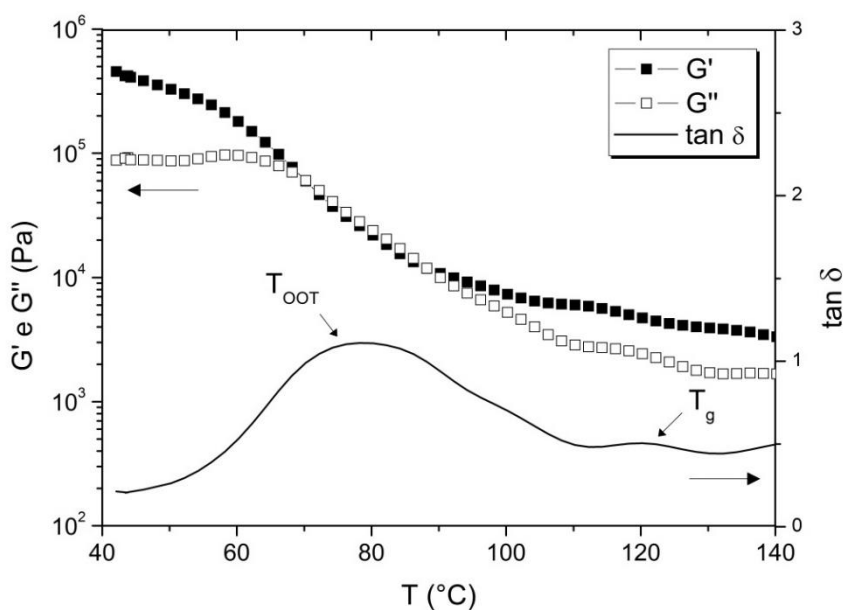
Para melhor compreender a estrutura dos géis, foram realizadas análises de SAOS em função da temperatura, cujos resultados são apresentados na Figura 40 em função da concentração de OM. Para facilitar a visualização das curvas, foram plotadas curvas de algumas concentrações de OM selecionadas, sendo as demais apresentadas no Apêndice C.

Figura 40 – Curvas de  $G'$  e  $G''$  em função da temperatura para os géis de SEBS e OM



Pode-se verificar que ocorre o decréscimo do módulo do platô em função da concentração de OM. Isso se deve ao efeito plastificante que o OM confere à estrutura do SEBS e, conseqüentemente, à redução da concentração dos blocos de PS. Ainda assim, as amostras apresentam comportamento predominantemente elástico em função da temperatura. Em menores concentrações de OM ocorre o aumento de  $G''$  e, posteriormente, ele volta a reduzir, gerando um pico em  $\tan \delta$ . Esse comportamento, em amostras de SEBS com OM, é relacionado a uma OOT [225]. Como visto nos picos de difração de SAXS, estas amostras apresentam estrutura HEX e somente com aquecimento ocorre a OOT. Para visualizar mais claramente essa transição, a Figura 41 apresenta a amostra 40 OM junto à curva de  $\tan \delta$ . Além disso, há também a indicação da  $T_g$  da fase de PS da amostra pelo segundo pico obtido em  $G''$  [75,225]. Já na amostra 60 OM, Figura 40, em temperatura superior a 110 °C ocorre uma queda repentina dos módulos, indicando uma ODT [75].

Figura 41 - Curvas de  $G'$  e  $G''$  e  $\tan \delta$ , em função da temperatura, para a amostra 40 OM

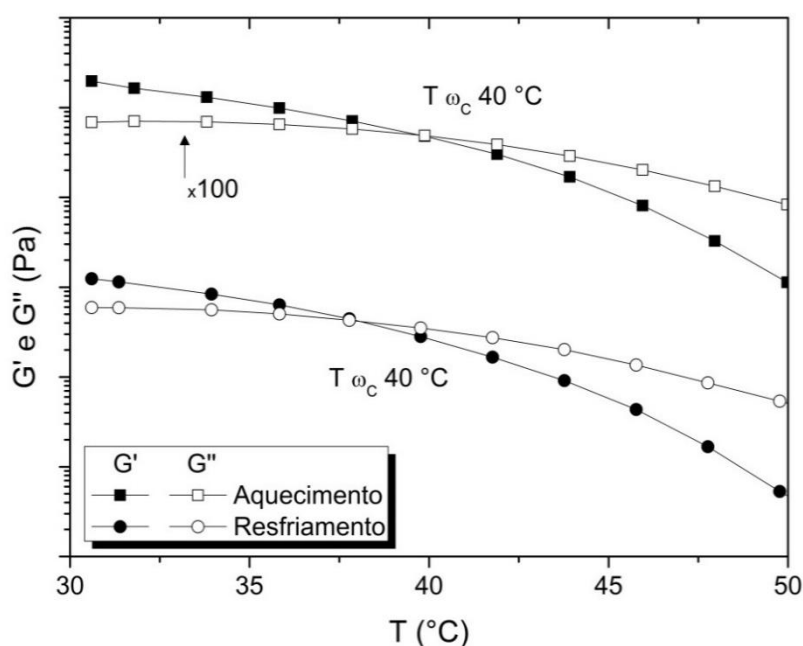


Em maiores concentrações de OM ocorre uma mudança de comportamento. Em determinada temperatura ocorre um ponto de cruzamento (*crossover*) entre  $G'$  e  $G''$ , e a partir dessa temperatura prevalece o comportamento viscoso da amostra. Em géis de copolímero em bloco, durante o resfriamento, o cruzamento entre os módulos caracteriza a transição de um comportamento viscoso para um quase sólido, ou transição sol-gel, sendo denominado de temperatura de gel. A Figura 42 mostra que esse ponto independe do ciclo de aquecimento ou

resfriamento. Esse comportamento também pode estar relacionado com uma ODT, uma vez que o comportamento de gel depende da presença de domínios / micelas de PS.

A temperatura de gel é inversamente proporcional à concentração de OM, a amostra 70 OM apresenta uma transição sol-gel a 63 °C, enquanto a 80 OM apresenta comportamento predominantemente viscoso em temperaturas próximas à temperatura ambiente, a partir de 47 °C. Outro ponto importante é que a temperatura de gel ocorre apenas em concentrações volumétricas do bloco de PS inferiores a 10%, desta forma, concentrações inferiores a esta podem ser classificadas como géis poliméricos. Esta última informação corrobora o observado em literatura, onde aplicações que requerem géis poliméricos apresentam estruturas ordenadas diluídas e regulares em concentrações inferiores a 15% da fase minoritária [101].

Figura 42 – Curvas de  $G'$  e  $G''$ , em função de temperatura, com indicação da  $T_{gel}$



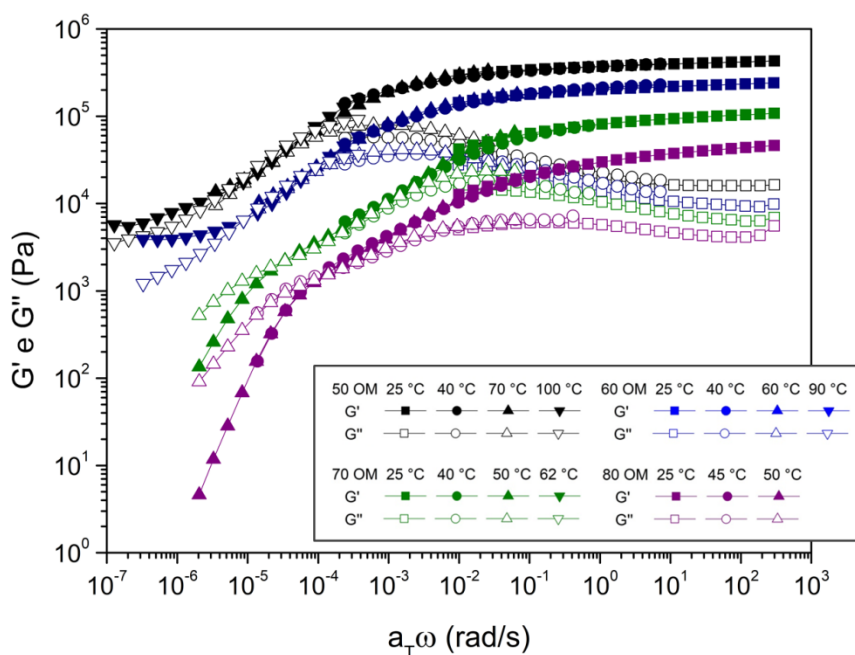
Legenda: as temperaturas de *crossover* ( $T_{\omega_c}$ ) indicam a  $T_{gel}$ . As curvas superiores foram deslocadas em 100x a fim de facilitar a visualização

Porém, com base nas informações reológicas apresentadas até aqui e com as informações de literatura, uma caracterização reológica dos géis de copolímero em bloco se deu a partir de análises reológicas em função da frequência. A Figura 43 apresenta as curvas dos módulos de cisalhamento dinâmicos em função de frequência, para os possíveis géis com concentrações de OM a partir de 50%. Para uma análise completa, foram realizadas varreduras de frequência em diferentes temperaturas e, posteriormente, foi empregado o

princípio de superposição tempo-temperatura deslocando as curvas dos módulos dinâmicos tendo a temperatura de 25 °C como referência. As curvas que compõem o TTS são apresentadas no Apêndice D.

Para obter as curvas mestras, os deslocamentos foram realizados apenas no eixo de frequência, com temperatura de referência de 25 °C, e, para cada amostra, diferentes faixas de temperatura foram empregadas, uma vez que temperaturas elevadas demais não permitem ajustes adequados das curvas dependendo da composição. Tal comportamento é de conhecimento em copolímeros em bloco, pois na ocorrência de uma ODT ocorre a mudança das magnitudes dos módulos [84], e nos géis poliméricos, que após a  $T_{gel}$  comportam-se como fluidos viscosos [91]. Para avaliar estas informações, a inclinação da curva de  $G'$  em gráfico bilogarítmico na região de baixa frequência foi determinada para cada amostra. Esses valores são apresentados na Tabela 17, junto a um indicativo da morfologia em comparação com o que foi observado por SAXS. É possível analisar que na máxima temperatura empregada no TTS as amostras 50 e 60 OM estão na região de transição ordem-desordem, HEX para BCC, fato discutido nos resultados de SAXS, e as amostras 70 e 80 OM apresentam morfologias que corroboram as observações de SAXS, porém a máxima temperatura empregada está na faixa da  $T_{gel}$ .

Figura 43 – Curvas mestras de  $G'$ ,  $G''$  e  $\tan \delta$  em função da frequência para os géis de SEBS com altas concentrações de OM



Desta forma, o fator de deslocamento ( $a_T$ ) foi ajustado com a lei de Arrhenius a partir da Equação 38:

$$\ln a_T = \left( \frac{E_a}{R} \right) \left( \frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \quad (38)$$

Onde  $E_a$  é a energia de ativação,  $R$  é a constante universal dos gases,  $T_{ref}$  é a temperatura de referência e  $T$  é a temperatura. A Figura 44 apresenta graficamente o bom ajuste entre  $\ln a_T$  e  $1/T$ , o que também indica um único mecanismo de relaxação para as amostras [91]. A energia de ativação estimada é apresentada na Tabela 17. Os valores reportados são menores do que aqueles reportados na literatura para géis de copolímero tribloco à base de acrílico, como géis de PMMA-PtBA-PMMA em 1-butanol que apresentaram  $E_a$  entre 450-568 kJ/mol [227] e PMMA-PnBA-PMMA em 2-etilhexanol com valor de 550 kJ/mol [228]. Porém os resultados obtidos possuem a mesma ordem de grandeza de géis à base de copolímeros em bloco estirênicos como SIS com óleo mineral, com  $E_a$  entre 181-224 kJ/mol [91,104], ou ainda, SIS e poliestireno-*b*-poli(etileno-propileno)-*b*-poliestireno (SEPS) em esqualano que apresentaram 210 e 220 kJ/mol, respectivamente [229]. Além disso, a energia de ativação é proporcional a concentração de óleo mineral nas amostras, fato também observado por Inomata et al. [227], e valores baixos da energia de ativação suportam a dependência mais fraca da temperatura nos ajustes das curvas [91].

Figura 44 – Ajuste gráfico de  $\ln a_T$  e  $1/T$  com indicação da precisão do ajuste das curvas

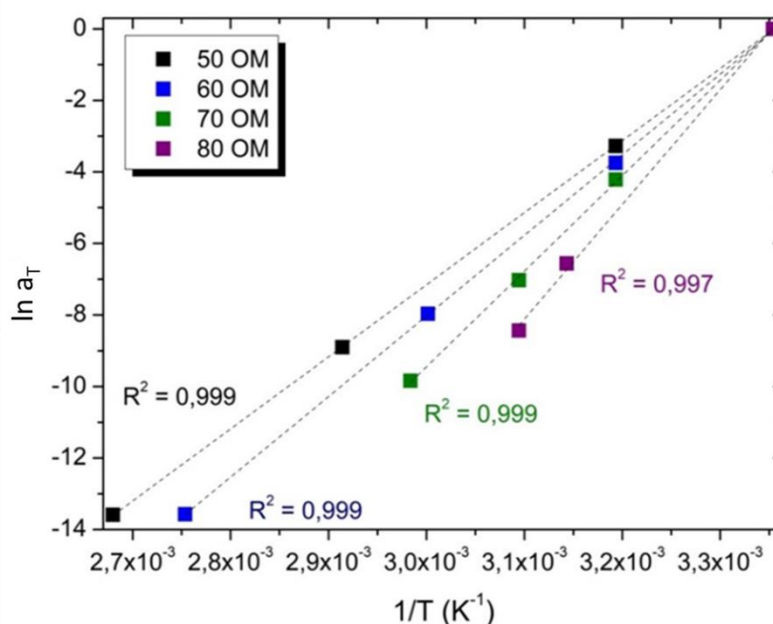


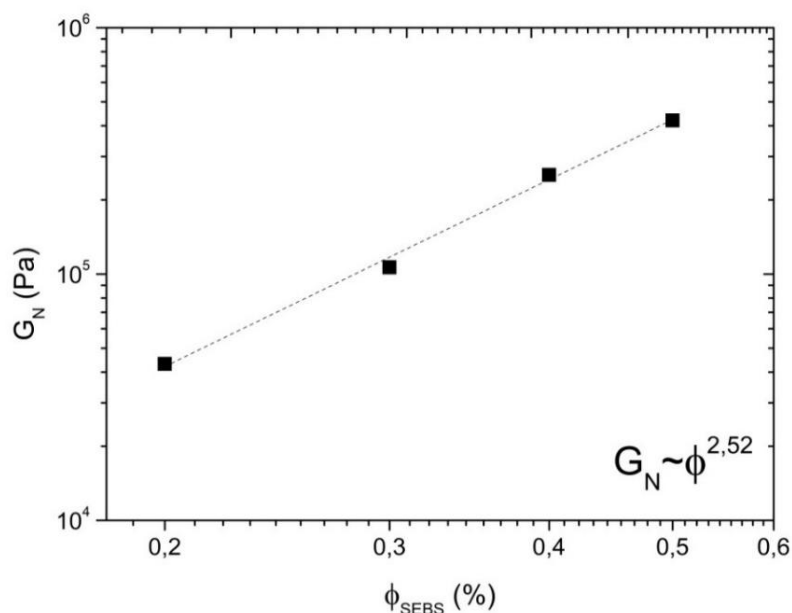
Tabela 17 – Principais resultados a partir das curvas mestras para os géis de SEBS e OM

Amostra	$T_{gel}$ (°C)	$T_{máx}$ (°C) TTS	Inclinação $G'$	Morfologia		$E_a$ (kJ/mol)
				Reologia	SAXS	
50 OM	-	100	0,18	HEX - BCC	HEX	168,4
60 OM	-	90	0,06	BCC	HEX	189,9
70 OM	63	62	1,18	MIC	MIC	221,3
80 OM	47	50	1,88	DES	MIC	264,3

Ainda avaliando o gráfico reológico bilogarítmico obtido por TTS, Figura 43, é possível analisar os requisitos reológicos que caracterizam um gel, estabelecidos por Almdal et al. [93]. O primeiro é  $G'$  ser maior que  $G''$ . Este critério cumpriu-se em todas as condições, ou seja, há a predominância de um comportamento elástico. Neste caso, o módulo no platô é referente ao  $G_N$ , sendo seu valor determinado pelo  $G'$  no mínimo valor de  $G''$  na região deste platô. Esse valor é sensível à concentração de OM, assim é possível determinar uma lei de potência em função da concentração de polímero, como demonstrado na Figura 45, onde  $G_N \sim \phi_{SEBS}^{2,52}$ . Esse fator de escala é consistente com o fator teórico de 2,27 determinado para redes poliméricas formadas na presença de um bom solvente [230] e também a recentes valores reportados na literatura como o que foi observado em um gel similar de SEBS com óleo mineral com fator de escala de 2,45 [56].

Um segundo requisito, o platô  $G_N$  com relaxação na ordem de segundos, também é observado. Porém, assim como no valor do módulo no platô, a adição de OM influencia sua magnitude, de modo inversamente proporcional. O limite do módulo no platô é determinado pelo máximo valor de  $G''$  na mesma região [91] e, como o valor de frequência é o inverso do tempo, é possível determinar que a amostra 80 OM apresenta um platô na ordem de apenas 1,5 s. Este tempo aumenta em função da adição de OM, passando por 10 s, 174 s e 261 s, para as amostras com 70, 60 e 50 OM, respectivamente.

Figura 45 – Variação do módulo do platô borrachoso em função da concentração de SEBS



O terceiro e último requisito, a ausência de um módulo de equilíbrio em baixas frequências, significa que a amostra deve apresentar uma relaxação em função do tempo. A própria observância do segundo requisito já caracteriza o início do processo de relaxação da amostra. Mas ainda, segundo Mishra et al. [104], o tempo de relação ( $\tau_r$ ) a partir de uma varredura de frequência é determinado pelo cruzamento dos módulos dinâmicos e, quando não há observância de tal fenômeno, pode-se assumir o máximo valor de  $\tan \delta$  como o tempo de relaxação. Assim, foi possível determinar o  $\tau_r$  a partir do cruzamento dos módulos para as amostras com 80% e 70% de OM como  $6,7 \times 10^3$  s e  $1,1 \times 10^4$  s, respectivamente, e para as amostras com 60% e 50% de OM, a partir do pico de  $\tan \delta$ , uma vez que não apresentam um claro cruzamento dos módulos dinâmicos,  $\tau_r$  de  $4,5 \times 10^5$  s e  $7,2 \times 10^4$  s, respectivamente. Ou seja, a amostra 50 OM leva aproximadamente 20 h para apresentar a relaxação em temperatura ambiente.

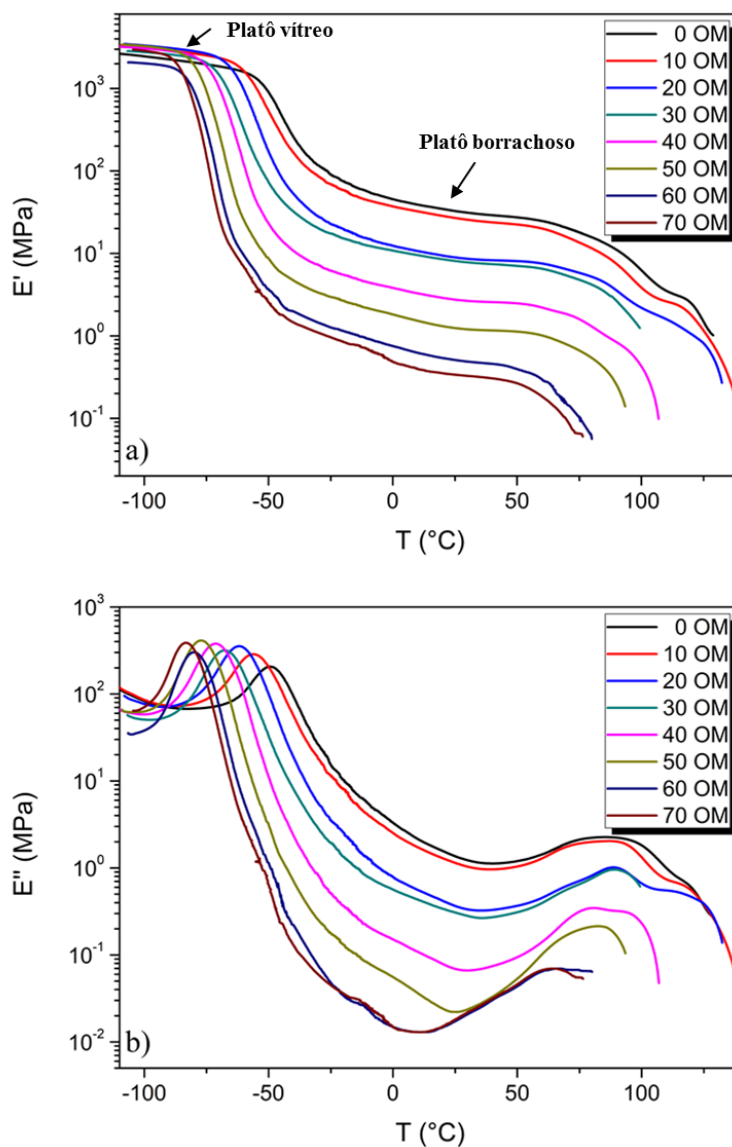
Assim, nas condições analisadas, as amostras são caracterizadas como géis poliméricos nanoestruturados, com observância de dois limites: o superior, com 50% de OM, e o inferior, com 80% de OM.

#### 5.1.2.3. Comportamento dinâmico mecânico

A Figura 46 apresenta as curvas dos módulos de armazenamento ( $E'$ ) e perda ( $E''$ ), em função da temperatura, para diferentes concentrações de OM. A partir da Figura 46b é possível observar dois picos distintos de  $E''$ . Para o SEBS puro estes picos ocorrem em torno

de  $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , e referem-se às temperaturas de transição vítrea dos blocos flexível e rígido, respectivamente. Próximo a essas faixas de temperatura, a partir da Figura 46a, há dois patamares independentes de temperatura, os platôs vítreo e borrachoso (indicados no gráfico), sendo que este último engloba a faixa de temperatura ambiente.

Figura 46 – Curvas de DMA, (a)  $E'$  e (b)  $E''$ , para os géis de SEBS e OM



O platô vítreo, situado abaixo da  $T_g$  do bloco flexível, é independente da concentração de OM. O principal efeito do aumento da concentração de OM nesse platô é a redução da faixa de temperatura pela qual ele se estende. Esse fenômeno deve-se ao fato de o OM atuar como um solvente seletivo junto ao bloco PEB, ocasionando sua redução da  $T_g$  e, conseqüentemente, o decréscimo da temperatura de início da queda de  $E'$ . Já o módulo do



platô borrachoso apresenta um decréscimo em função da adição de OM, também apresentado na Figura 47, devido ao efeito plastificante do OM. Por atuar como um solvente seletivo de baixa massa molar, ao inchar o bloco de PEB os domínios de PS são afastados, diminuindo a rigidez do material.

Figura 47 – Variação dos módulos  $E'$  a  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  em função da concentração de SEBS

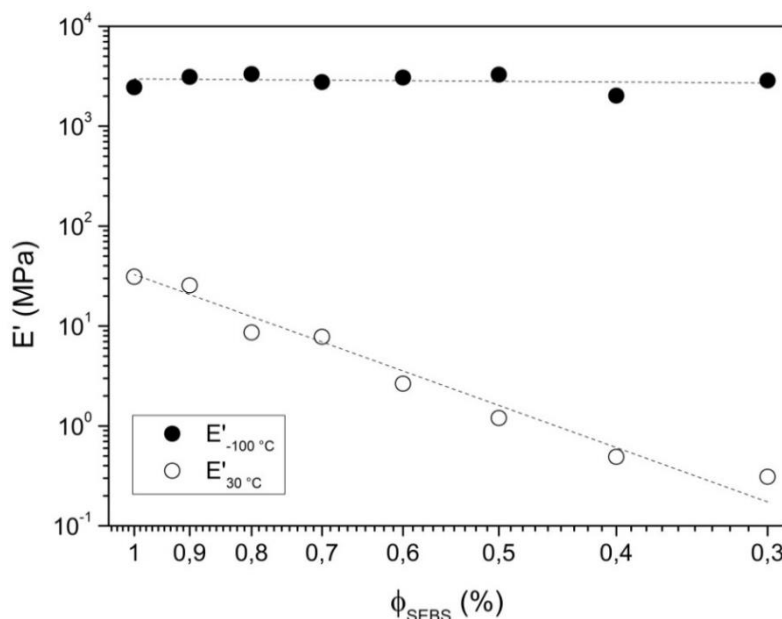


Tabela 18 – Valores das  $T_g$ s dos blocos flexíveis e rígidos dos géis de SEBS e OM determinados pelos picos de  $E''$

OM (%)	$T_g$ PEB ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_g$ PS ( $^{\circ}\text{C}$ )
0	-49,5	85,5
10	-56,2	86,8
20	-62,0	88,5
30	-67,7	88,5
40	-71,4	80,6
50	-77,2	82,4
60	-80,0	-
70	-81,2	-

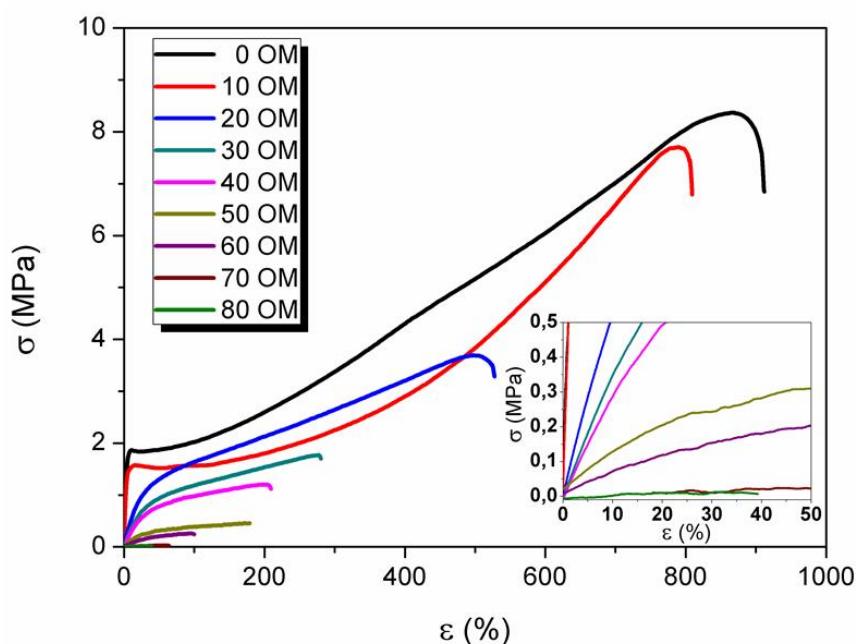
As temperaturas de transição vítrea são apresentadas na Tabela 18. Como discutido anteriormente, a adição de OM acarreta a redução da  $T_g$  do bloco PEB. Já a  $T_g$  do bloco rígido é independente da concentração de OM, uma vez que este não possui afinidade considerável

com o PS [26,160,172,183,221,231]. Em altas concentrações de OM até observa-se um pequeno decréscimo do pico de  $E''$ , referente à  $T_g$  do bloco rígido, e ele se torna imperceptível nas máximas concentrações, mas este comportamento se dá pela baixa concentração volumétrica de PS [56], o que limita a medição devido à sensibilidade do equipamento e amostra.

#### 5.1.2.4. Comportamento mecânico

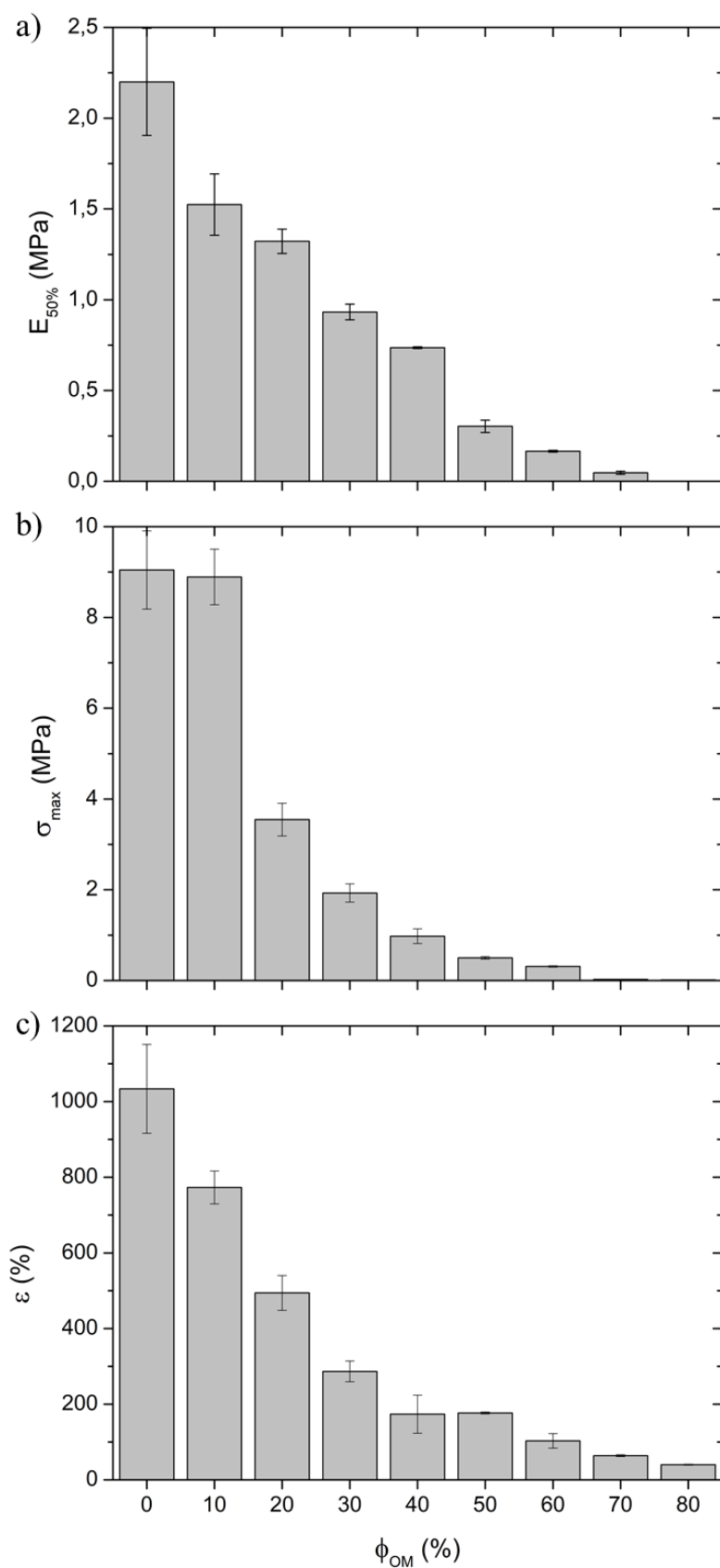
A Figura 48 apresenta as curvas de tensão em função da deformação, obtidas pelo ensaio de tração uniaxial, enquanto a Figura 49 apresenta os principais resultados. O comportamento mecânico do SEBS puro durante o ensaio de tração pode ser dividido em duas regiões, abaixo do limite de escoamento ( $\epsilon < 10\%$ ), segmento de baixa deformação, e acima do limite de escoamento ( $\epsilon > 10\%$ ), onde ocorre o enrijecimento por deformação, segmento em que a tensão mecânica aumenta até que ocorra a fratura [232]. Assim, os copolímeros em bloco puros apresentam comportamentos distintos e altamente dependentes da morfologia e concentração de PS. No segmento de baixa deformação, a linearidade apresentada é referente à porção linearmente elástica do copolímero em bloco, que é diretamente proporcional à fração de PS no copolímero. 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.

Figura 48 – Diagrama tensão x deformação para os géis de SEBS e OM



Legenda: No detalhe do gráfico uma ampliação da região de baixa deformação

Figura 49 – (a) módulo elástico, (b) resistência à tração e (c) deformação na ruptura, em função da concentração de OM



Por não haver orientação preferencial da estrutura morfológica, em função do processo de obtenção por solução, ao aplicar-se a carga externa solicitando o material de forma uniaxial, na região de baixa deformação, os cilindros de PS tendem a se orientar na direção de aplicação da carga [76,78], até a tensão de escoamento, onde ocorre o rompimento da fase de PS, processo denominado como fragmentação ou mecanismo de escoamento [78]. A partir desse ponto, como o PS atua como ancoramento da fase de PEB, a fase flexível passa a deformar com maior facilidade.

Com adição de OM ocorre a redução do módulo elástico do SEBS. Isso se deve pela miscibilidade seletiva ao bloco central de PEB que reduz a fração volumétrica dos blocos rígidos de PS e, conseqüentemente, proporciona mudanças de estrutura de ordem, como demonstrado pelas análises obtidas a partir de SAXS (Figura 39). Com adição de 20% de OM ocorre uma mudança de comportamento, alterando a linearidade da curva do ensaio mecânico. Tal fenômeno se dá pela redução do ancoramento promovido pelos blocos rígidos de PS, resultando num decréscimo do módulo elástico a baixas deformações.

Porém, além da redução do módulo elástico, o acréscimo de OM ocasiona também a redução da máxima deformação. Tal fenômeno é mais um indício que corrobora a redução do ancoramento promovido pelos blocos de PS, reduzindo a memória elástica do SEBS. O ancoramento mecânico nesses géis é devido à reticulação física promovida pelos segmentos de PS, assim, ao diminuir sua concentração, ocorre o decréscimo de sítios de reticulação física. Uma forma de avaliar esse fenômeno se dá pelo módulo do platô borrachoso. A densidade de reticulação é quantificada de forma proporcional a esse valor [91,103,105] e, como demonstrado nos resultados de SAOS e DMA, em função do acréscimo de OM ocorre o decréscimo de  $G_N$ . Desta forma, a máxima deformação apresenta um decréscimo linear à medida que a concentração de SEBS é reduzida, e uma mudança de comportamento é observada em maiores concentrações de OM, a partir de 50%, quando o material assume a característica de um gel nanoestruturado. Isso mostra que a resposta mecânica é função da concentração de OM e do efeito memória do SEBS, já que em altas deformações o bloco central é mais solicitado mecanicamente.

Assim, com base no comportamento mecânico e reológico, a amostra 70 OM foi escolhida como amostra base para continuidade no trabalho, com adição de resina hidrocarbônica.

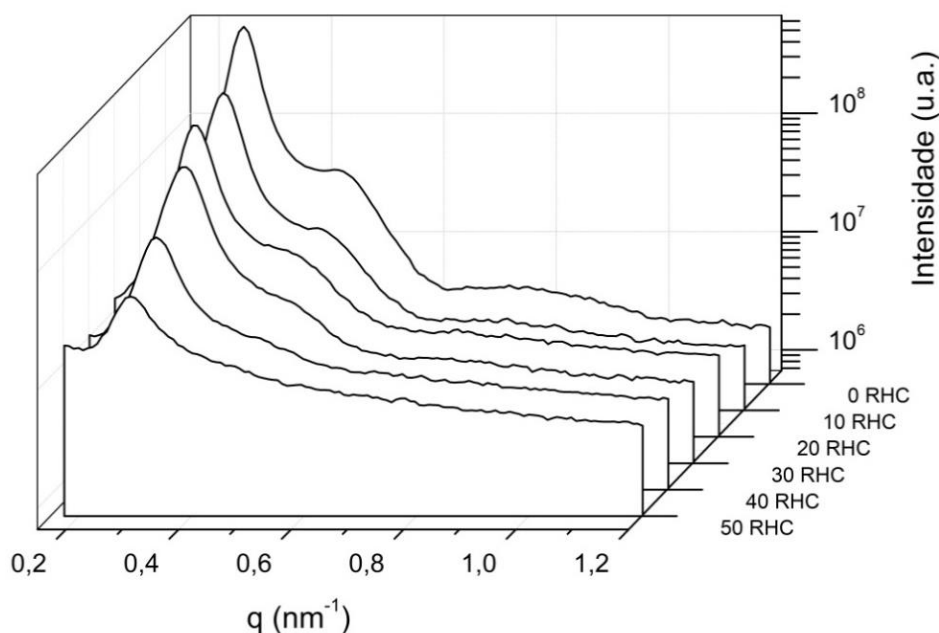
### 5.1.3. Géis com adição de resina hidrocarbônica

#### 5.1.3.1. Morfologia

A Figura 50 apresenta as curvas unidimensionais de espalhamento de raios x em função do módulo do vetor de espalhamento ( $q$ ), para os géis poliméricos 70 OM em função da concentração de RHC.

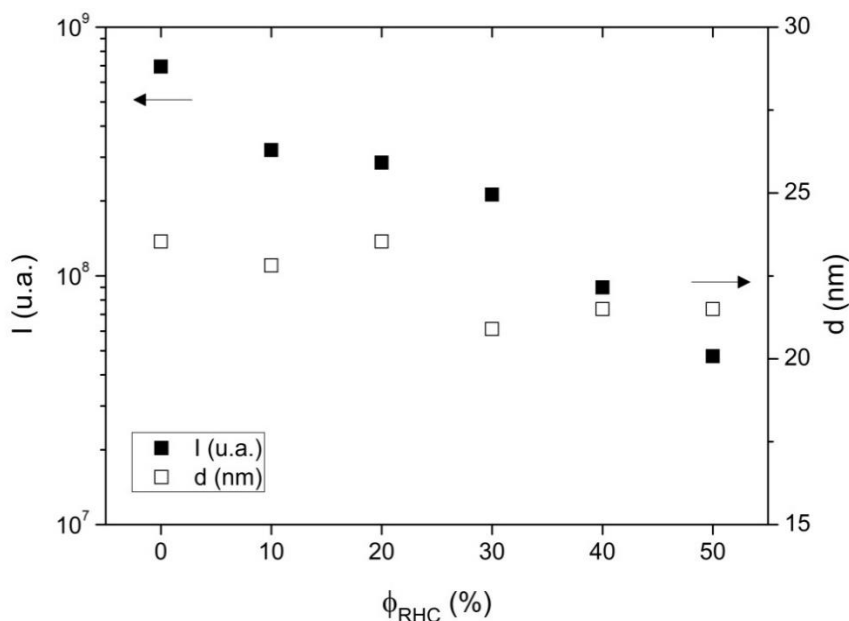
A amostra 0 RHC apresenta uma relação de ordem de  $1:\sqrt{3}:\sqrt{9}$ . Como discutido anteriormente, esse padrão de espalhamento é conhecido por se tratar de uma estrutura não uniforme micelar (MIC) formada por esferas de PS em uma matriz de PEB/OM. Com adição de RHC não há novas relações de picos de ordem, porém ocorre uma significativa redução da intensidade de espalhamento, indicando que a estrutura tende a um estado desordenado, como em uma blenda de copolímero em bloco e homopolímero seletivo de baixa massa molar [72]. As amostras 40 RHC e 50 RHC, embora ainda apresentem um estado de ordem, não indicam um padrão de espalhamento comumente observado.

Figura 50 - Curvas unidimensionais da intensidade em função do vetor de espalhamento, obtidas por SAXS, para os géis poliméricos contendo 70% OM e diferentes concentrações de RHC



Além do decréscimo na intensidade de espalhamento, outra observação é que não há significativa alteração na posição de espalhamento do pico de primeira ordem, refletindo assim no espaçamento de Bragg ( $d$ ) para cada amostra, como demonstra a Figura 51.

Figura 51 – Intensidade de espalhamento no pico de primeira ordem e distância de Bragg entre os domínios em função da concentração de RHC

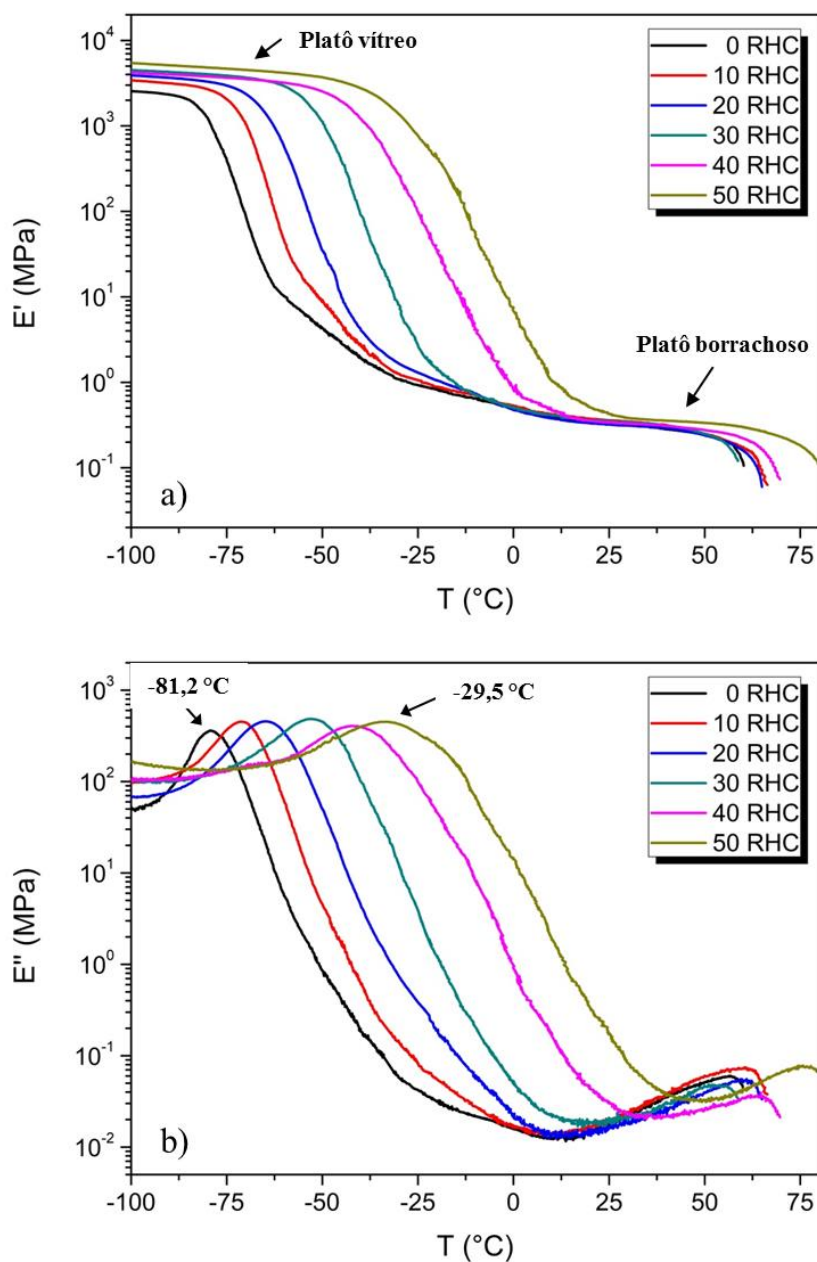


Assim, vale ressaltar a importância de uma análise mais minuciosa a respeito da miscibilidade entre os componentes do gel de SEBS com adição de RHC, fato que será explorado por análises de DMA. Pois, devido à esperada miscibilidade com o bloco borrachoso e, conseqüentemente, à capacidade de inchá-lo seletivamente, espaçando assim os segmentos rígidos, era esperado um aumento do espaçamento entre os domínios em função da concentração de RHC. Porém, comportamentos similares foram reportados na literatura, como por Ahn e Zin [69], utilizando copolímero em bloco SI e oligômero de PI, e Ho et al. [233], utilizando resina hidrocarbônica junto ao copolímero em bloco SIS, onde associaram a não variação de  $d$  em função da redução do tamanho de cadeia dos segmentos de PS e consequente aumento do número desses segmentos rígidos, o mesmo comportamento pode ser associado ao presente trabalho.

#### 5.1.3.2. Comportamento dinâmico mecânico

A Figura 52 apresenta as curvas de DMA, os módulos de armazenamento (Figura 52a) e de perda (Figura 52b), para as misturas ternárias de SEBS, OM e RHC em função de temperatura.

Figura 52 - Curvas de DMA, (a)  $E'$  e (b)  $E''$ , para os géis dielétricos nanoestruturados



Com adição de RHC, uma das mudanças mais significativas que ocorrem em  $E'$  é a extensão do platô vítreo para temperaturas mais altas, que aumenta proporcionalmente à concentração de RHC, por esta ter alta rigidez molecular. Em contrapartida, em altas concentrações de RHC, ocorre a redução da extensão do platô borrachoso, na faixa de temperatura aproximada entre  $25^\circ\text{C}$  e  $60^\circ\text{C}$  para a amostra 50 RHC. Outro efeito ocasionado pela maior rigidez da RHC é um pequeno aumento dos módulos nos platôs, de forma mais significativa para o platô vítreo, indicados graficamente e cujos valores são apresentados na Tabela 19.

Os picos de  $E''$  em baixas temperaturas, Figura 52b, são relacionados à  $T_g$  do bloco borrachoso. Este apresenta uma única  $T_g$  que aumenta em função da adição de RHC, demonstrando a miscibilidade da RHC com o bloco borrachoso. A adição de RHC, assim como o OM, tem interação seletiva ao bloco PEB, promovendo assim o inchamento do mesmo que pode ser evidenciado pelo alargamento do pico de  $E''$  como um sinal de perturbação estrutural. Porém, diferente do OM que tem efeito plastificante ao bloco PEB, reduzindo assim sua  $T_g$ , a resina hidrocarbônica ocasiona uma restrição de mobilidade no segmento flexível, promovendo assim o aumento da  $T_g$  [234]. Os valores são apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 – Módulo  $E'$  a  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , e  $T_g$  do bloco borrachoso para os géis dielétricos nanoestruturados

<b>Amostra</b>	<b><math>E'_{-100\text{ }^{\circ}\text{C}}</math> (MPa)</b>	<b><math>E'_{30\text{ }^{\circ}\text{C}}</math> (MPa)</b>	<b><math>T_g</math> PEB (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>
0 RHC	$2,8 \times 10^3 \pm 210$	$0,31 \pm 0,01$	$-81,2 \pm 1,4$
10 RHC	$3,5 \times 10^3 \pm 324$	$0,33 \pm 0,01$	$-72,6 \pm 0,9$
20 RHC	$3,9 \times 10^3 \pm 30$	$0,31 \pm 0,01$	$-63,6 \pm 1,4$
30 RHC	$4,2 \times 10^3 \pm 255$	$0,34 \pm 0,00$	$-53,5 \pm 0,7$
40 RHC	$4,4 \times 10^3 \pm 683$	$0,41 \pm 0,00$	$-42,0 \pm 0,5$
50 RHC	$4,7 \times 10^3 \pm 722$	$0,44 \pm 0,00$	$-29,5 \pm 2,6$

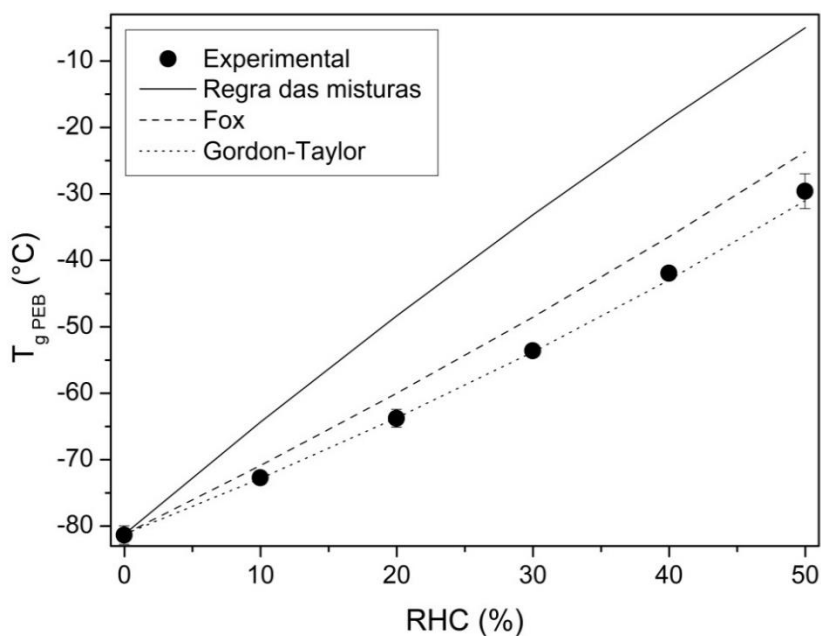
Ainda analisando a curva de  $E''$ , Figura 52b, embora haja um segundo pico, de baixa intensidade, em aproximadamente  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , não é possível afirmar que se trata da  $T_g$  do bloco rígido, uma vez que a concentração volumétrica de PS é baixa, 7,9%. Desta forma, o segundo pico de  $E''$  pode ser associado à região terminal, observada também pelo decréscimo de  $E'$ . Em altas concentrações de RHC, a temperatura em que inicia a região terminal é maior, pouco acima da  $T_g$  da RHC, demonstrando que a resina hidrocarbônica pode conferir uma pequena melhora na estabilidade do material. Caso a RHC tivesse uma interação preferencial com o bloco rígido, esta provavelmente ocasionaria um aumento da  $T_g$  correspondente ao mesmo, além de um aumento significativo do módulo borrachoso [116], porém, estes comportamentos não foram observados.

Ainda vale ressaltar que a mistura binária de SEBS e RHC apresentou um limite de miscibilidade próximo à concentração volumétrica de 50% (Figura 37), e este mesmo comportamento não foi observado na mistura ternária contendo OM. Uma provável causa é a redução da massa molar da fase borrachosa, devido à adição do OM, o que facilita a



miscibilidade junto à RHC devido à maior contribuição entrópica [235]. Para confirmar a miscibilidade das misturas, novamente os modelos teóricos aditivos foram utilizados e, para determinar o valor  $k_{GT}$  do modelo de Gordon-Taylor, o mesmo procedimento descrito no subcapítulo 5.1.1 foi empregado, obtendo assim um valor de  $k_{GT} = 0,46$ . A Figura 53 apresenta os valores experimentais da  $T_g$  das blendas junto aos modelos teóricos, onde é possível observar que os valores experimentais ajustam-se de forma satisfatória ao modelo de Gordon-Taylor para blendas miscíveis, confirmando assim a miscibilidade da mistura em concentrações volumétricas de até 50% de RHC.

Figura 53 – Valores experimentais e modelos teóricos da  $T_g$  do bloco borrachoso em função da concentração de RHC



#### 5.1.3.3. Comportamento reológico

A Figura 54 apresenta medidas reológicas realizadas em função de temperatura. As amostras demonstradas são de 0, 30 e 50 RHC, a fim de facilitar a visualização do comportamento, e as demais curvas são apresentadas no Apêndice E. Assim como nas análises por DMA, a adição de RHC promove um aumento no valor de  $G'$ , fato devido à rigidez molecular da resina adicionada. Os valores são apresentados na Tabela 20.

Figura 54 – Curvas de  $G'$  e  $G''$ , em função da temperatura para os géis dielétricos nanoestruturados

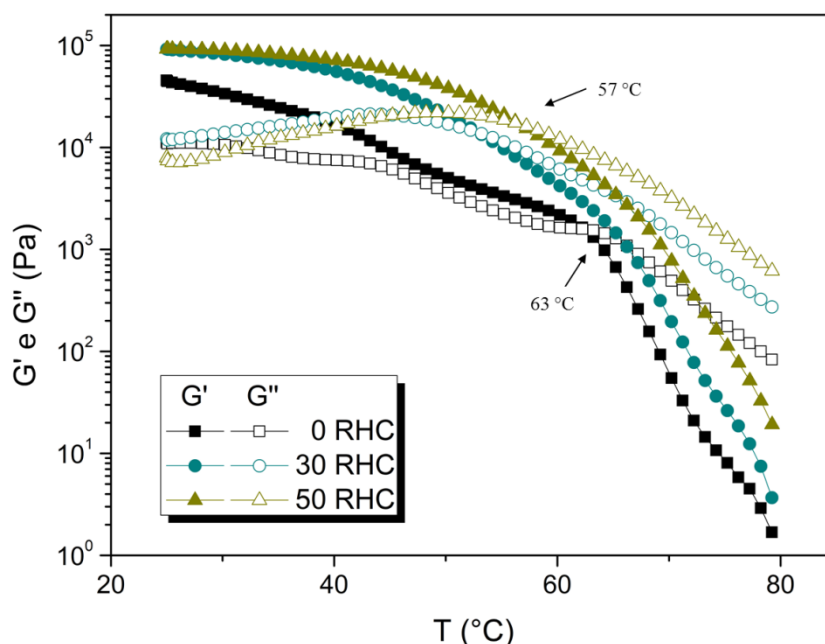


Tabela 20 – Módulo no platô e  $T_{gel}$  obtidos por análise reológica em função de temperatura

Amostra	$G'_{30\text{ °C}}$ (Pa)	$T_{gel}$ (°C)
0 RHC	$3,4 \times 10^4$	63
10 RHC	$6,2 \times 10^4$	61
20 RHC	$6,4 \times 10^4$	56
30 RHC	$8,2 \times 10^4$	53
40 RHC	$7,2 \times 10^4$	52
50 RHC	$8,9 \times 10^4$	57

Todas as condições apresentam uma transição sol-gel em função da temperatura e a  $T_{gel}$  é pouco afetada pela presença de RHC, embora inicialmente apresente uma relação inversamente proporcional com o aumento da concentração de RHC, corroborando os dados apresentados por SAXS. Como não há maiores espaçamentos entre os domínios rígidos com a presença de RHC, não há significativas alterações na estabilidade estrutural dos géis. Na máxima concentração de RHC a  $T_g$  volta a aumentar, apresentando valor similar ao da  $T_g$  da resina adicionada.

Assim como nos géis de SEBS com OM, análises reológicas de SAOS em função da frequência foram realizadas em diferentes temperaturas, e posteriormente foi empregado o princípio de superposição tempo-temperatura, com deslocamentos realizados apenas no eixo

da frequência, tendo a temperatura de 25 °C como referência. A Figura 55 apresenta as curvas mestras para as amostras 0, 30 e 50 RHC, as curvas que compõem o TTS são apresentadas no Apêndice F, enquanto as demais condições podem ser vistas no Apêndice G. A Figura 56 apresenta graficamente o ajuste entre  $\ln a_T$  e  $1/T$ .

Figura 55 - Curvas mestras de  $G'$  e  $G''$  em função da frequência, para os géis dielétricos nanoestruturados

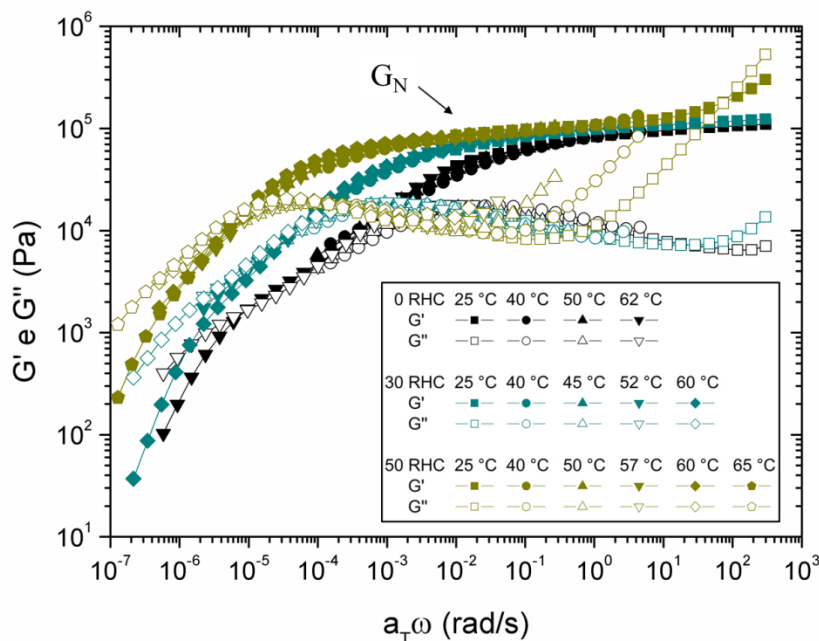


Figura 56 - Ajuste gráfico de  $\ln a_T$  e  $1/T$  com indicação da precisão do ajuste das curvas

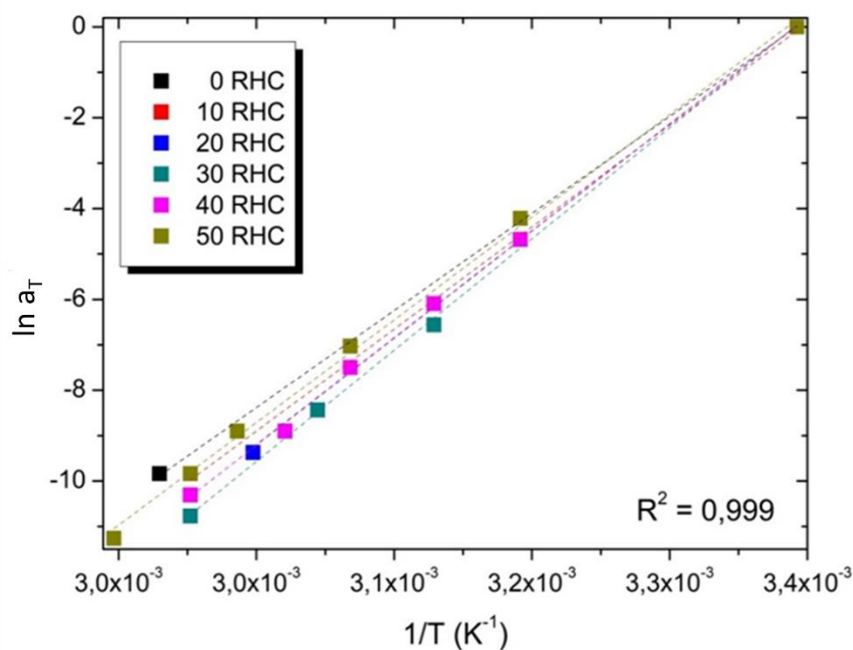


Tabela 21 – Principais resultados a partir das curvas mestras para os géis dielétricos nanoestruturados

<b>Amostra</b>	<b>T<sub>gel</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>máx</sub> (°C) TTS</b>	<b>Inclinação G'</b>	<b>τ<sub>r</sub> (s)</b>	<b>E<sub>a</sub> (kJ/mol)</b>
0 RHC	63	62	1,18	1,1x10 <sup>4</sup>	221,3
10 RHC	61	60	1,48	1,1x10 <sup>4</sup>	238,2
20 RHC	56	56	1,35	1,2x10 <sup>4</sup>	242,3
30 RHC	53	60	1,62	2, 8x10 <sup>4</sup>	251,6
40 RHC	52	60	0,97	6,2x10 <sup>4</sup>	242,9
50 RHC	57	65	1,23	3,5x10 <sup>5</sup>	227,8

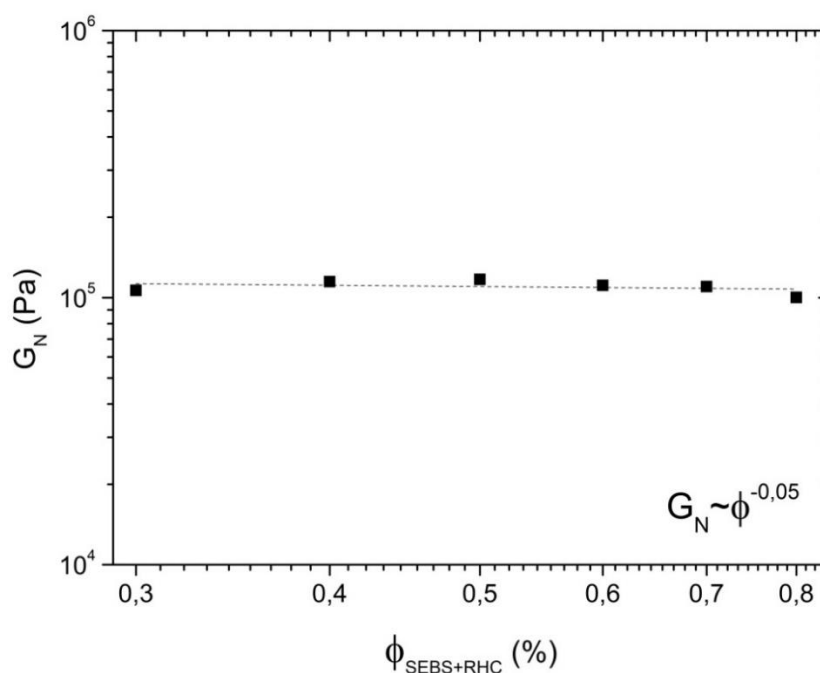
O comportamento reológico dos copolímeros em bloco e, por consequência, de seus respectivos géis físicos, são dependentes de sua estrutura ordenada, fato anteriormente comprovado nas análises de SAXS e reologia dos géis de SEBS com OM. Como observado nas análises de SAXS, para os géis com adição de RHC, não há indícios de mudança na estrutura morfológica destas amostras, apenas a redução do grau de ordem estrutural, sendo corroborada aqui pela análise da inclinação de G' na região de baixa frequência, com valores apresentados na Tabela 21.

Desta forma, a principal mudança no comportamento reológico dos géis com RHC se dá pela resposta de G". Outrora independente da frequência, em regiões de altas frequências, devido à prevalência da resposta elástica dos géis poliméricos, passa a apresentar uma resposta viscosa proporcional à concentração de RHC. A resposta é mais acentuada na concentração máxima de RHC, 50%, onde em altas frequências há o predomínio do comportamento viscoso e, após um primeiro evento de relaxação, surge um patamar elástico. Esta resposta viscosa em temperatura ambiente, conferida aos géis pela adição de RHC, se deve pela restrição da mobilidade estrutural dos segmentos de blocos flexíveis, sendo requeridos maiores níveis de energia para conferir mobilidade à estrutura com maiores concentrações de RHC, fato observado pelo aumento do platô vítreo nas análises de DMA. A amostra 50 RHC, à temperatura ambiente, encontra-se no término da região de transição, informação também conferida por DMA, o que acarreta a prevalência da resposta viscosa em altas frequências.

Vale ressaltar que, mesmo com o aumento da resposta de G", as amostras com RHC ainda podem ser definidas reologicamente como géis poliméricos, uma vez que apresentam

um platô de  $G'$  em altas frequências, e que na região do platô  $G'$  seja maior que  $G''$ . Estas reivindicações são atendidas mesmo na amostra 50 RHC, que após o primeiro evento de relaxação apresenta tais requisitos. Interessantemente, o módulo do platô é praticamente inalterado pela presença de RHC, como demonstra a Figura 57. O platô  $G_N$  inalterado demonstra que a adição de RHC não altera a densidade de reticulações físicas nos géis dielétricos nanoestruturados.

Figura 57 – Módulo do platô borrachoso em função da concentração de RHC

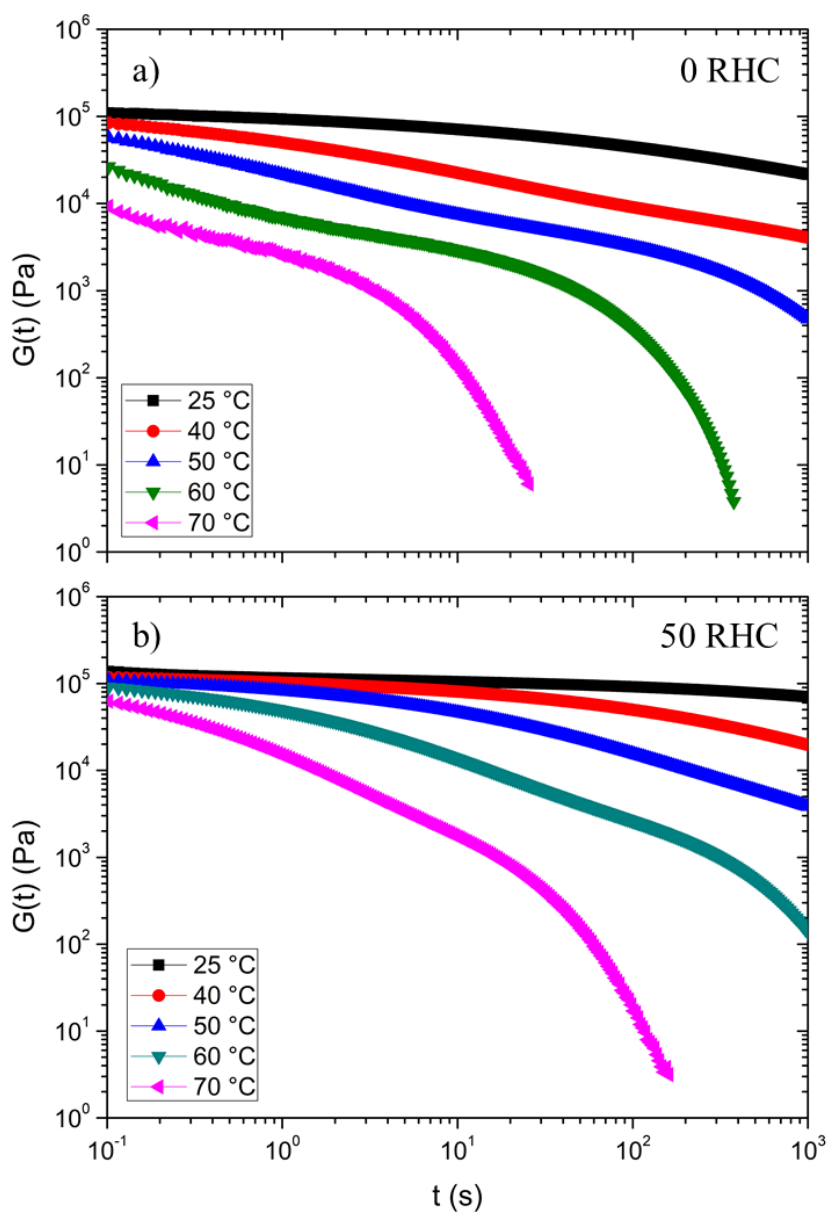


Além do comportamento viscoelástico, a presença de RHC nos géis tem efeito no tempo de relaxação, admitido a partir da frequência de *crossover* ( $\omega_c$ ), cujos valores são apresentados na Tabela 21. Até a concentração de 20% de RHC o  $\tau_r$  é inalterado e, a partir de 30% de RHC, possui aumento proporcional à concentração de RHC, tendo efeito mais pronunciado na amostra 50 RHC, com uma ordem de grandeza maior quando comparado ao gel sem adição de RHC. Como o tempo de relaxação de um gel polimérico confere informações relevantes a respeito de sua estrutura, uma análise complementar do módulo de relaxação  $G(t)$  foi realizada para melhor compreender este fenômeno.

A Figura 58 apresenta os módulos de relaxação para as amostras 0 e 50 RHC realizados em diferentes temperaturas, as demais concentrações são apresentadas no Apêndice H. De forma geral,  $G(t)$  diminui em função do tempo, indicando a relaxação da estrutura. A

taxa com que  $G(t)$  decresce depende da concentração de RHC e da temperatura em que é realizada a análise.

Figura 58 – Curvas do módulo de relaxação das amostras (a) 0 RHC e (b) 50 RHC realizadas em diferentes temperaturas



Em temperaturas abaixo da  $T_{gel}$ , temperatura em que ocorre o *crossover* entre  $G'$  e  $G''$ , o gel apresenta um comportamento mais elástico, apresentando um processo de relaxação mais lento do que em maiores temperaturas. Nesta região de temperatura há pouca mudança entre as amostras, embora maiores concentrações de RHC apresentem patamares elásticos mais estáveis. Já acima da  $T_{gel}$ , os géis relaxam de forma quase instantânea, com exceção das

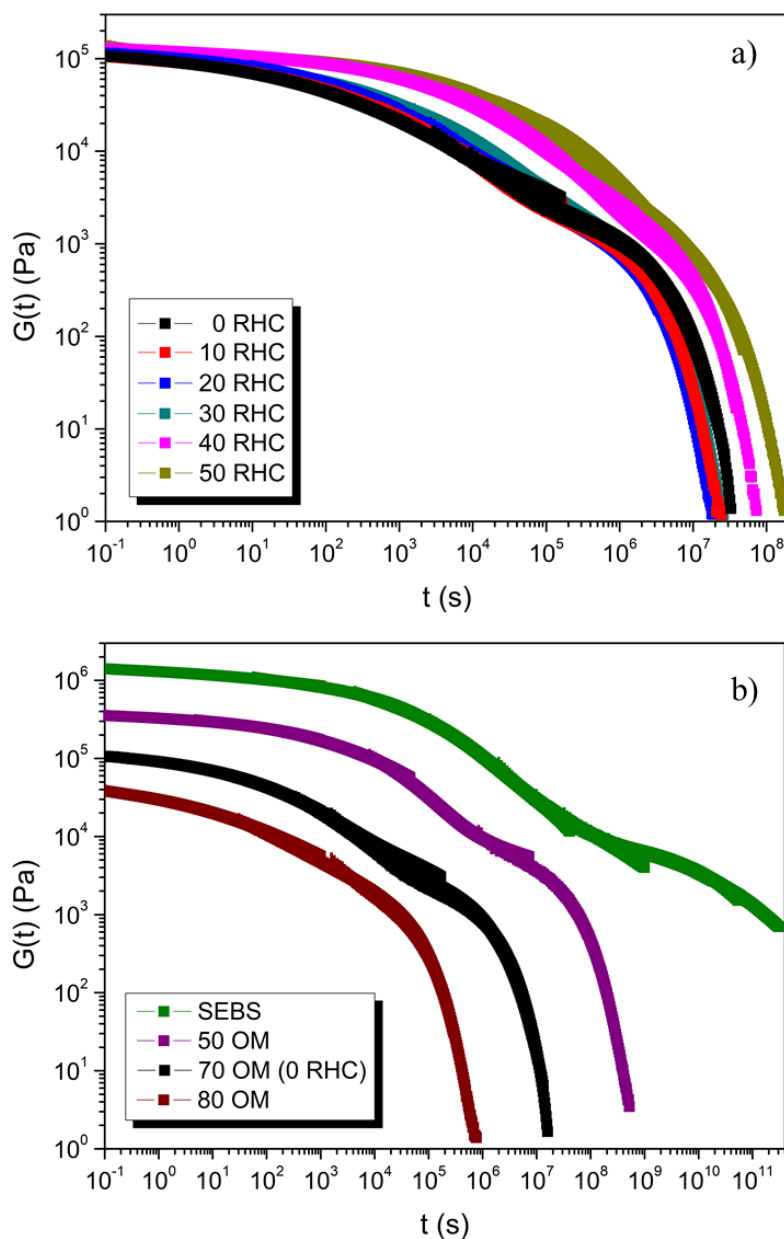
amostras com altas concentrações de RHC que, mesmo acima da  $T_{gel}$ , apresentam relaxação total com tempos superiores a duas ordens de grandeza.

Durante uma análise de relaxação de tensão, uma parte da energia armazenada no material é dissipada e uma parte das cadeias deformadas não pode se retrair, o que resulta em deformações permanentes mais altas na estrutura [236]. Em géis poliméricos, esse processo se dá pelo estiramento das cadeias flexíveis, ocasionando rupturas nas micelas dos segmentos rígidos [91,104,106,237,238]. Assim, em baixas temperaturas, elas estão cineticamente presas em agregados, resultando em um lento processo de relaxação de tensão. Já em maiores temperaturas, os segmentos rígidos possuem maior mobilidade, sendo mais facilmente desfeitas as interações entre os segmentos que compõem a rede do gel polimérico, resultando em rápida relaxação de tensão.

Maiores tempos de relaxação podem ser associados ao aumento da reticulação presente em uma estrutura [236]. Porém, neste caso específico, não há indícios de que a adição de RHC promova reticulação física junto aos segmentos rígidos, pois, além de manter o  $G_N$  inalterado, para que houvesse aumento da densidade de reticulação seria necessário que a RHC apresentasse uma separação de fase do bloco flexível e possuísse alguma afinidade com o segmento rígido [116] e, como visto nas análises de DMA, a RHC possui boa miscibilidade com o bloco flexível, sem qualquer indício de uma possível separação de fase.

Para avaliar melhor o comportamento de relaxação de tensão dos géis com RHC, foi empregado o princípio de superposição tempo-temperatura, tendo a temperatura de 25 °C como referência, e aplicando-se os mesmos deslocamentos utilizados nas varreduras de frequência (Figura 56). Assim, a Figura 59a apresenta as curvas mestras obtidas pelos espectros de  $G(t)$  e, de forma comparativa, também são apresentadas curvas mestras de  $G(t)$  para o SEBS e géis de SEBS com OM (Figura 59b). Assim como nas análises de varredura de frequência, o módulo de relaxação dos géis com RHC apresenta maior tempo de relaxação, porém, comparativamente a sistemas similares com maior densidade de reticulação física, como os géis de SEBS com OM, o acréscimo no tempo de relaxação conferido pela adição de RHC é pouco significativo para se assumir que seja devido a um aumento de reticulação física do sistema. Além disso, sistemas com maior densidade de reticulação proporcionam maiores valores do platô inicial de  $G(t)$  [239], fato que pode ser observado na Figura 59b nas amostras com maior concentração de SEBS e este comportamento não foi observado de forma significativa com o acréscimo de RHC. Desta forma, o aumento no tempo de relaxação em função da adição de RHC se dá em função do comportamento viscoelástico do sistema, visto não se tratar de um efeito promovido por aumento na densidade de reticulação física.

Figura 59 – Curvas mestras do módulo de relaxação para (a) géis poliméricos com RHC e (b) SEBS e géis de SEBS e OM



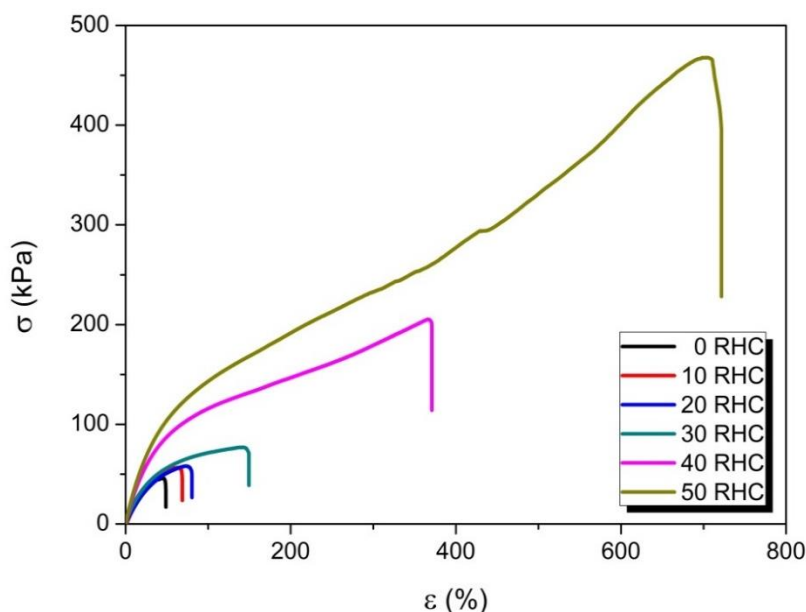
#### 5.1.3.4. Comportamento mecânico

A Figura 60 apresenta as curvas de tensão em função da deformação para as amostras de géis de SEBS com RHC. Como observado na literatura [56,73,240], elastômeros termoplásticos com uma estrutura de ordem formada por esferas rígidas, como os géis de copolímero em bloco, não apresentam uma tensão de escoamento quando sujeitos a uma deformação mecânica. Isso ocorre porque seus domínios vítreos esféricos são descontínuos, diferentemente do que foi observado para as amostras de SEBS puro ou em baixas concentrações de OM, que apresentaram domínios contínuos cilíndricos. Analisando-se as



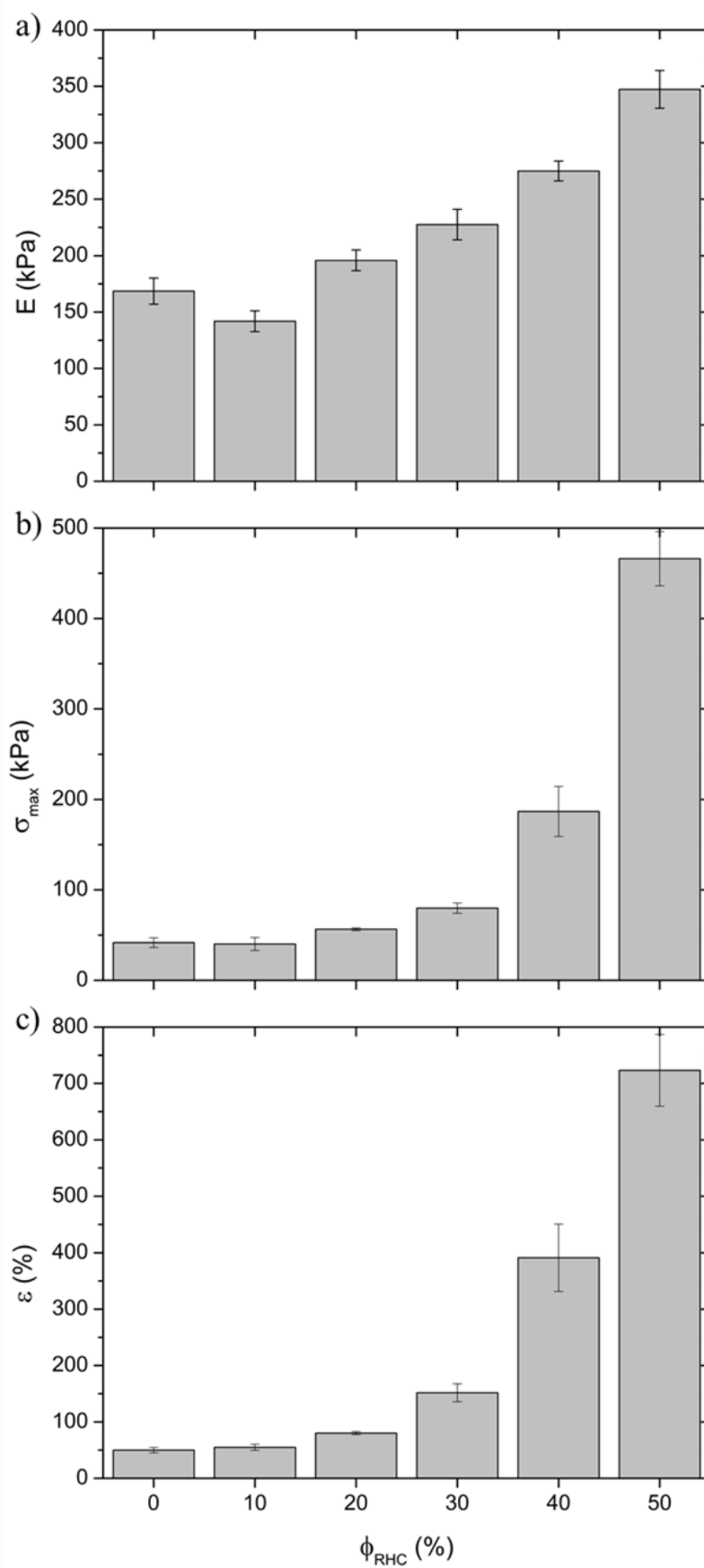
curvas em função da concentração de RHC, devido a sua maior rigidez, verifica-se o aumento do módulo elástico do material. No entanto, a adição de RHC apresenta também um extraordinário aumento nos valores de tensão máxima em tração e deformação na ruptura dos géis. Esses valores são apresentados na Figura 61 em função da %RHC.

Figura 60 – Diagrama tensão x deformação dos géis dielétricos nanoestruturados



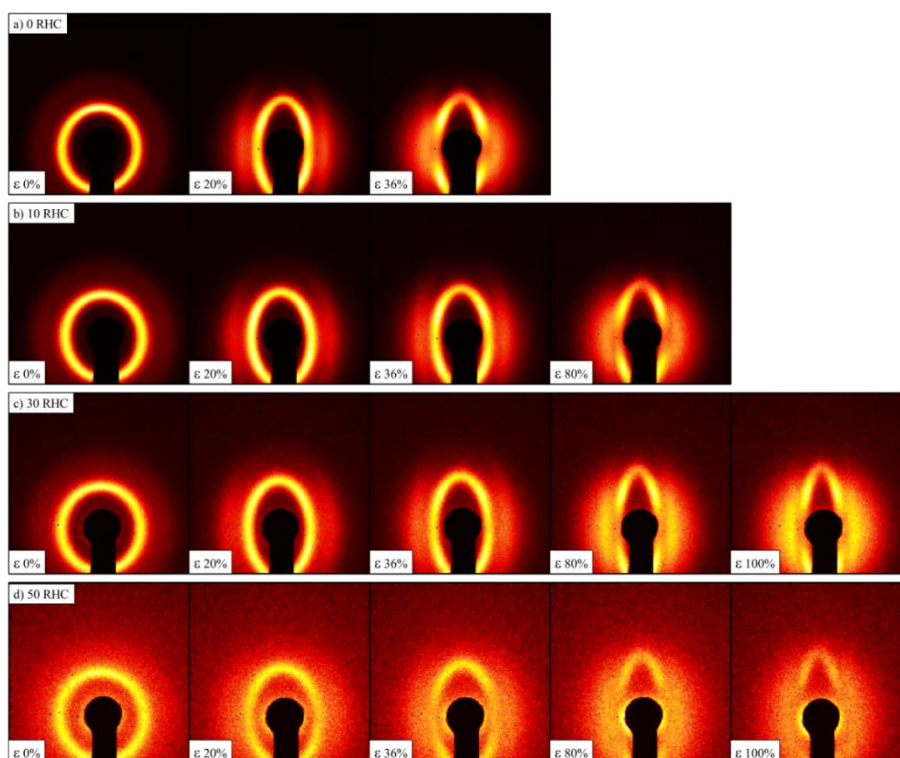
A resposta mecânica de um gel físico a um ensaio de tração uniaxial é função das contribuições das reticulações físicas e dos efeitos de emaranhamentos do mesmo [91,102,104]. Porém, como visto anteriormente nas análises de reologia, a adição de RHC não aumenta a densidade de reticulações físicas presentes no gel polimérico. Como o valor do  $G_N$  pode ser utilizado para, indiretamente, quantificar as reticulações físicas do gel polimérico [91], é possível afirmar que os géis de SEBS com OM sofrem uma redução da reticulação física, proporcional à concentração de OM e, com adição de RHC, não há alterações significativas na densidade de reticulação, observado pelo inalterado valor de  $G_N$  (Figura 57). Assim, como as reticulações físicas promovem maior incidência de ligações do tipo ponte e, essa pode efetivamente deformar mais sua cadeia flexível quando comparada a uma ligação do tipo laço, na ausência de contribuições físicas de emaranhamentos, géis poliméricos com reduzidas ligações do tipo ponte apresentam baixas deformações quando solicitados mecanicamente, como observado nos géis com baixas concentrações de RHC.

Figura 61 – (a) Módulo elástico, (b) resistência à tração e (c) deformação na ruptura, dos géis dielétricos nanoestruturados



Para melhor avaliar o comportamento estrutural dos géis durante solicitação mecânica uniaxial, foram realizadas análises de SAXS durante ensaio de tração. A Figura 62 apresenta imagens bidimensionais do espalhamento das amostras durante solicitação mecânica, na direção do eixo y. Inicialmente todas as amostras apresentam um padrão circular, característica esperada devido à isotropia das amostras oriundas de solubilização [71]. Além disso, como abordado anteriormente na discussão de SAXS, em função da adição de RHC ocorre o decréscimo de intensidade de espalhamento, embora nas imagens isso seja visto de forma qualitativa, uma vez que cada imagem apresenta uma escala de espalhamento distinta.

Figura 62 – Evolução das imagens bidimensionais obtidas por SAXS, durante ensaio de tração para as amostras (a) 0 RHC, (b) 10 RHC, (c) 30 RHC e (d) 50 RHC

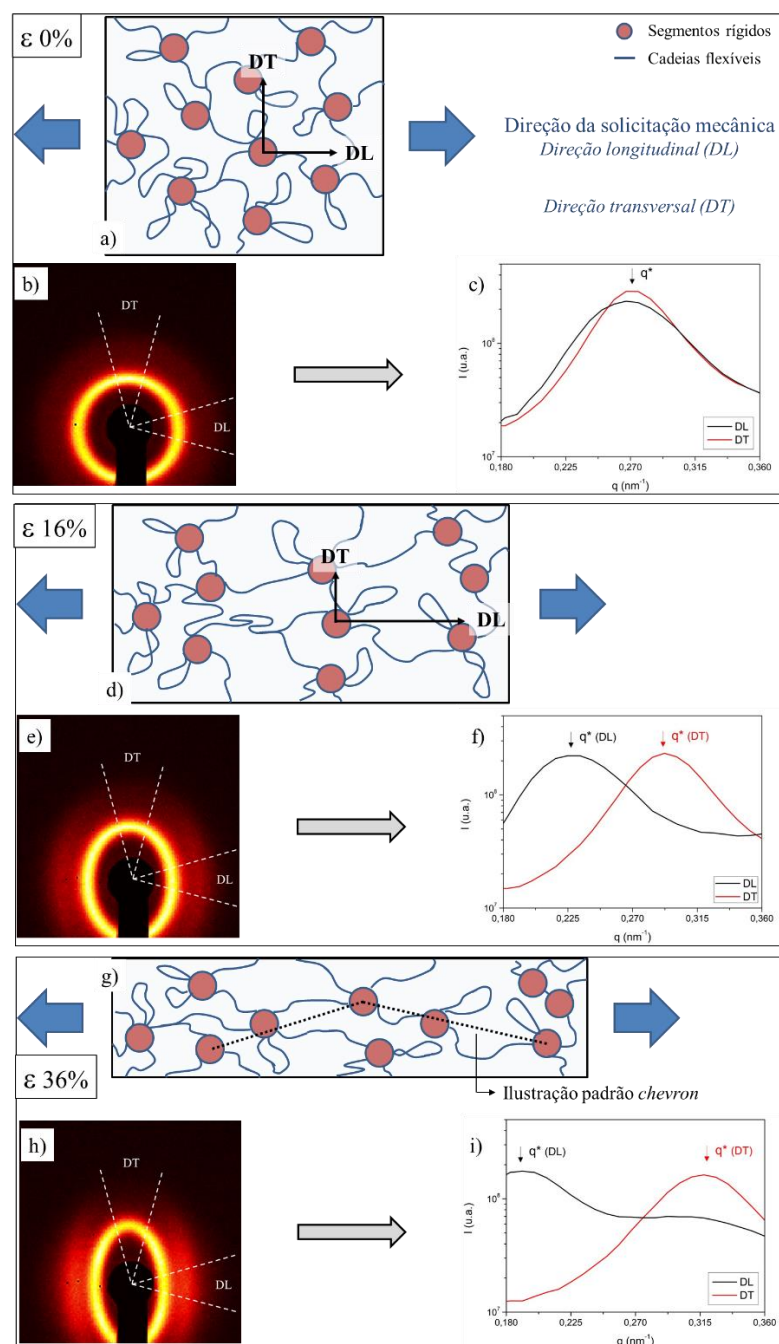


Legenda: Os quadros inferiores indicam a deformação mecânica da amostra

Avaliando o comportamento dos géis à medida que ocorre a solicitação mecânica, inicialmente em baixas deformações ( $\epsilon < 36\%$ ), o pico de ordem na direção longitudinal se aproxima do centro, indicando um aumento no espaçamento entre os domínios ordenados, enquanto na direção transversal ele se distancia do centro, indicando o decréscimo do espaçamento entre os domínios nessa direção, fenômeno que ocorre de forma contínua em função da solicitação mecânica. A Figura 63 apresenta uma ilustração deste fenômeno. Para avaliar este comportamento, foram realizadas as integrações dos espalhamentos nas duas

direções indicadas, com ângulos de abertura de  $30^\circ$ , conforme descrito no subcapítulo 4.3.4.1 e exemplificado na Figura 32.

Figura 63 – Modelo proposto do deslocamento dos domínios durante solicação mecânica uniaxial, exemplificado pela amostra 20 RHC, (a-c) sem deformação, (d-f) deformação de 16% e (g-i) deformação de 36%



Legenda: (a, d e g) apresentam um esquema do modelo proposto para evolução da estrutura dos GDNs durante solicação mecânica, com indicativo das direções DT e DL na estrutura. (b, e e h) apresentam as imagens 2D de SAXS e as direções de varredura que dão origem as curvas unidimensionais (c, f e i), que apresentam o deslocamento dos  $q^*$  em função da direção de solicação. (g) ainda apresenta uma proposta ao padrão *chevron* observado nas imagens 2D.

Desta forma, é possível quantificar a deformação entre os domínios ordenados na direção da solicitação mecânica ( $\varepsilon_{DL}$ ), conforme a Equação 39:

$$\varepsilon_{DL} = \left( \frac{d_{DL}}{d_{DL0}} - 1 \right) \times 100 \quad (39)$$

Onde  $d_{DL0}$  é a distância entre os domínios de ordem antes da solicitação mecânica.

Assim, foi calculada a deformação entre os segmentos e, posteriormente, relacionada com a deformação macroscópica, sendo graficamente demonstrada na Figura 64. É interessante notar que para os géis com RHC existe uma relação afim entre as deformações, e que no caso da amostra 0 RHC, apesar de também haver uma relação proporcional entre os dois tipos de deformação, a magnitude de deformação entre os domínios de ordem é cerca de 2,5x maior que a deformação macroscópica. Os valores dos ângulos de inclinação das curvas ( $\alpha$ ) são apresentados na Tabela 22. Essa afinidade de deformação foi observada em copolímero em bloco com estrutura de ordem esférica [73,80] e mesmo em géis de copolímero em bloco com micelas ordenadas, como os de SIS com óleo mineral, estudados por Prasman e Thomas [79].

Utilizando o mesmo procedimento para quantificar a deformação na direção transversal à solicitação mecânica ( $\varepsilon_{DT}$ ), é possível calcular o coeficiente de Poisson ( $\nu$ ) de cada amostra [79] conforme a Equação 40:

$$\nu = \left( - \frac{\ln \frac{d_{DT}}{d_{DT0}}}{\ln \frac{d_{DL}}{d_{DL0}}} \right) \quad (40)$$

Os valores de  $\nu$  são apresentados na Tabela 22. A amostra sem adição de RHC apresenta  $\nu = 0,41$ , inferior ao comumente observado em sistemas elastoméricos ( $\nu = 0,5$ ), como o calculado por Daniel et al. [80],  $\nu = 0,52$ , em um copolímero em bloco SEBS. Tal valor foi observado mesmo em géis de copolímero em bloco. No mesmo trabalho em que observou-se a afinidade de deformação, Prasman e Thomas [79] calcularam  $\nu = 0,45-0,47$ , porém com géis contendo 60% de SIS, o que, além de aumentar a densidade de reticulação física, favorece efeitos de emaranhamento das cadeias devido à alta concentração de polímero com alta massa molar. Tanto que no presente trabalho esta faixa de valor de  $\nu$  passa a ser observada com acréscimo de RHC aos géis.

Figura 64 – Relação das deformações de microestrutura e macroscópica dos géis dielétricos nanoestruturados

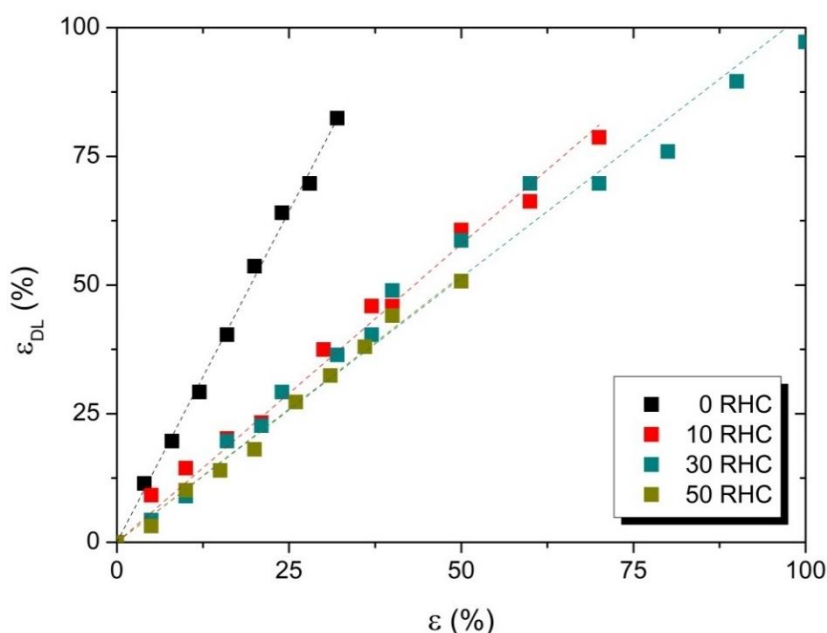


Tabela 22 – Inclinação da curva para os ajustes das deformações micro e macroscópica e coeficiente de Poisson dos géis dielétricos nanoestruturados

Amostra	$\alpha$	$\nu$
0 RHC	2,57	$0,41 \pm 0,024$
10 RHC	1,16	$0,46 \pm 0,030$
20 RHC	1,08	$0,52 \pm 0,054$
30 RHC	1,03	$0,50 \pm 0,045$
40 RHC	1,14	$0,51 \pm 0,036$
50 RHC	1,04	$0,53 \pm 0,044$

Ainda avaliando o comportamento de deformação dos géis poliméricos junto às imagens de SAXS, após um comportamento de baixa deformação ( $\epsilon < 36\%$ ), ocorre o aumento progressivo das chamadas linhas de espalhamento, em que as esferas tendem a se enfileirar na direção de solicitação mecânica [79,80]. Por fim, em deformações próximas à ruptura dos géis, são observados padrões de espalhamento como quatro pontos diagonais, similares aos encontrados em copolímeros em bloco com estrutura HEX com cilindros de PS e associados à orientação dos cilindros na direção de estiramento. Estes domínios apresentam-se inclinados num padrão conhecido como *Chevron* [77,78]. No entanto, estruturas esféricas, pelo fato de serem isotrópicas, não apresentam orientação preferencial. López-Barrón et al.

[73], utilizando uma blenda de SIS e PS com estrutura de ordem BCC, observaram padrões similares aos apresentados aqui e associaram tais efeitos ao estiramento das cadeias flexíveis ligadas as esferas rígidas. Elas se alinham em um padrão enfileirado, como no caso das linhas de espalhamento, e por fim orientam-se de modo que o padrão de quatro pontos de espalhamento seja formado, como exemplifica a Figura 63g.

Para avaliar o modelo proposto, convém observar a capacidade de orientação da estrutura. Convencionalmente esta abordagem é realizada em estruturas de ordem formadas por cilindros, no entanto, ao considerar que as esferas possam formar um padrão de espalhamento típico de estrutura cilíndrica ao se alinharem, tal abordagem torna-se possível. Informações a respeito de orientação estrutural foram obtidas a partir de uma integração azimutal do pico de primeira ordem. A Figura 65 apresenta a intensidade de espalhamento em função do ângulo azimutal em diferentes deformações, para os géis 0 e 50 RHC. Além disso, apresenta também, de forma comparativa, o SEBS puro de estrutura HEX com estrutura inicialmente isotrópica.

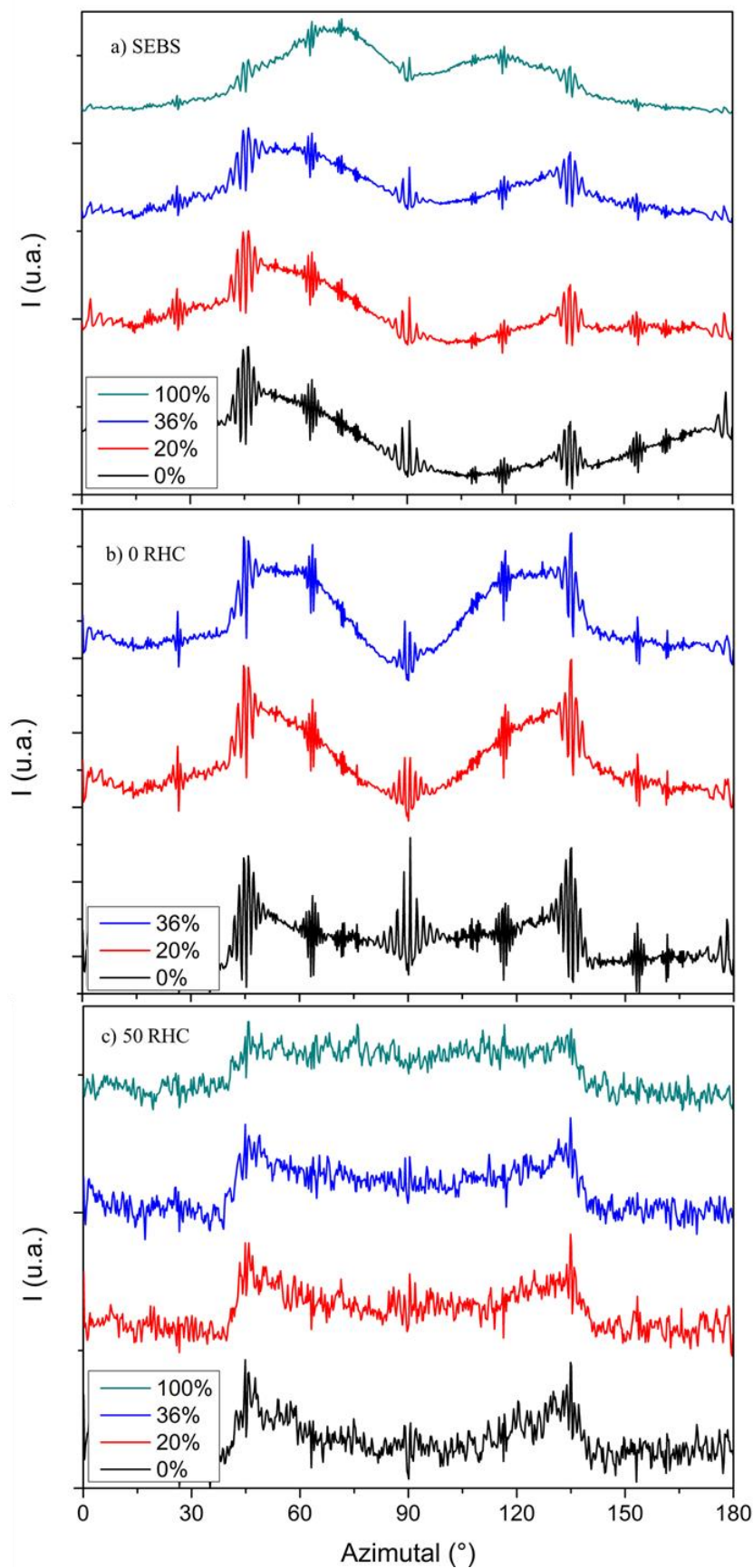
Entre as condições apresentadas, é possível notar que o SEBS puro tende a orientar os cilindros no sentido de solicitação mecânica, de modo que o deslocamento dos picos tende a um ângulo de 90°, ângulo de máxima orientação, sendo mais perceptível na deformação de 100% com picos em torno de 70° e 115°. Já a amostra 0 RHC, em função da deformação, tende a apresentar a definição de dois picos de ordem em cerca de 55° e 125°, referentes ao padrão de espalhamento de quatro pontos. Por fim, a amostra 50 RHC não apresenta mudanças significativas em função da deformação.

Para quantificar o grau de orientação, pode ser utilizado o modelo matemático do parâmetro de ordem (F) [67], conforme Equação 41:

$$F = \frac{3(\cos^2 \beta) - 1}{2} = \frac{\int I(\beta) |\sin \beta| (3/2 \cos^2 \beta - 1/2) d\beta}{\int I(\beta) |\sin \beta| d\beta} \quad (41)$$

Onde  $\beta$  representa o ângulo entre o eixo do cilindro e a direção de extensão e  $I(\beta)$  é a distribuição da intensidade na direção azimutal. O parâmetro de ordem possui o valor de 1 para uma estrutura perfeitamente orientada uniaxialmente, e 0 para uma estrutura completamente isotrópica.

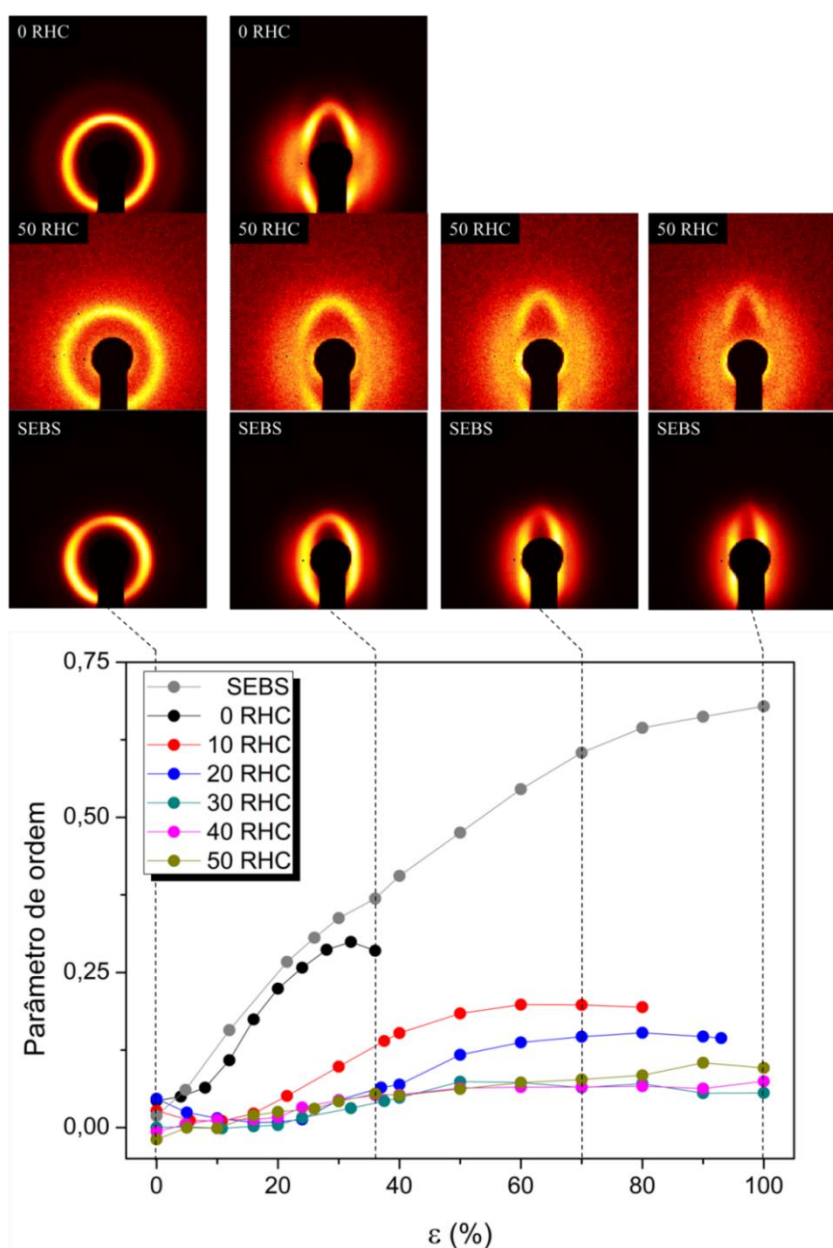
Figura 65 – Curvas de intensidade de espalhamento de raios x do primeiro pico de difração em função do ângulo azimutal para o SEBS e os GDNs durante solicitação mecânica





A Figura 66 apresenta o parâmetro de ordem em função da deformação para os géis com RHC e, comparativamente, o SEBS puro. Como discutido anteriormente, o SEBS puro apresenta uma tendência a orientar seus cilindros no sentido da solicitação mecânica, fato demonstrado na literatura [67,240]. Surpreendentemente, o gel 0 RHC apresenta a mesma tendência de orientação estrutural do SEBS puro, isso ocorre a partir de uma deformação de 12%, deformação na qual as esferas apresentam o alinhamento como fileiras. Esse comportamento segue até a ruptura da amostra, atingindo um valor máximo de  $F = 0,30$ .

Figura 66 – Parâmetro de ordem para o SEBS e os GDNs, com indicação das imagens 2D de SAXS



Legenda: As linhas pontilhadas indicam a deformação da respectiva imagem e, no canto superior esquerdo, há a indicação da amostra

Stasiak et al. [240] empregaram o parâmetro de ordem em um copolímero em bloco SIS com estrutura BCC, onde observaram um valor máximo de  $F = 0,20$ , porém sem que houvesse mudança significativa na ordem estrutural durante a solicitação mecânica. No caso do gel de copolímero em bloco, a viscosidade reduzida em função do acréscimo do OM facilita a mobilidade das esferas de PS e consequente orientação estrutural. Com o acréscimo de RHC aos géis poliméricos, já a partir da concentração mínima, ocorre significativa redução da ordem estrutural, sendo que em maiores concentrações de RHC não há mudança significativa da ordem estrutural. Além disso, a deformação para que inicie a orientação também aumenta, a partir de 20% para a amostra 10 RHC e a partir de 40% para a amostra 20 RHC.

Assim, mesmo com o espalhamento por SAXS indicando resquícios de ordem, ainda que de baixa intensidade, a adição de RHC impede a orientação estrutural dos géis. Tal fato pode ser ocasionado pela perturbação da ordem ocasionada pela cadeia de RHC, que ao mesmo tempo condiciona a amostra a atingir maiores deformações ao conferir maior interação física com o segmento rígido. Outro fato associado é a tendência de os géis com RHC atingirem um parâmetro de ordem constante durante a solicitação mecânica. Como durante o estiramento as cadeias flexíveis tendem a sofrer ruptura de ligação junto às micelas, a adição de RHC promove uma maior interação entre as cadeias flexíveis, promovendo um efeito de emaranhamento que permite maiores deformações da cadeia flexível sem que a mesma se desligue da micela.

Além dos ensaios uniaxiais de tração, os géis com adição de RHC também foram solicitados uniaxialmente durante ensaio compressivo. Para a proposta de aplicação dos GDNs como músculos artificiais em sistemas de atuadores dielétricos, a solicitação durante uso é essencialmente compressiva, por isso já se torna importante a caracterização mecânica compressiva desses géis. Porém, além disso, durante ensaio de compressão a amostra é isenta de efeitos de estricção ou surgimento de trincas, obtendo curvas de tensão e deformação verdadeiras, permitindo avaliar certos fenômenos na amostra, como o enrijecimento por deformação [241]. A Figura 67 demonstra as curvas representativas dos ensaios compressivos para os géis com RHC.

Assim como nos ensaios de tração, a adição de RHC promove um pequeno aumento no módulo elástico dos géis, caracterizado pela linearidade inicial das curvas. Os valores dos módulos compressivos em função do acréscimo de RHC são mostrados na Figura 68 e apresentam a mesma ordem de grandeza observada no ensaio de tração. Após a linearidade inicial, os géis apresentam fenômeno de enrijecimento por deformação, sendo estes mais

acentuados em maiores concentrações de RHC. De acordo com Hoy e Robbins [110] o enrijecimento por deformação é relacionado a eventos plásticos microscópios, que são requeridos para manter conectividade da cadeia, sendo estes relacionados à reticulação da estrutura ou a efeitos de emaranhamento, não tendo relação com a rigidez do material.

Figura 67 – Curvas compressivas para os géis dielétricos nanoestruturados

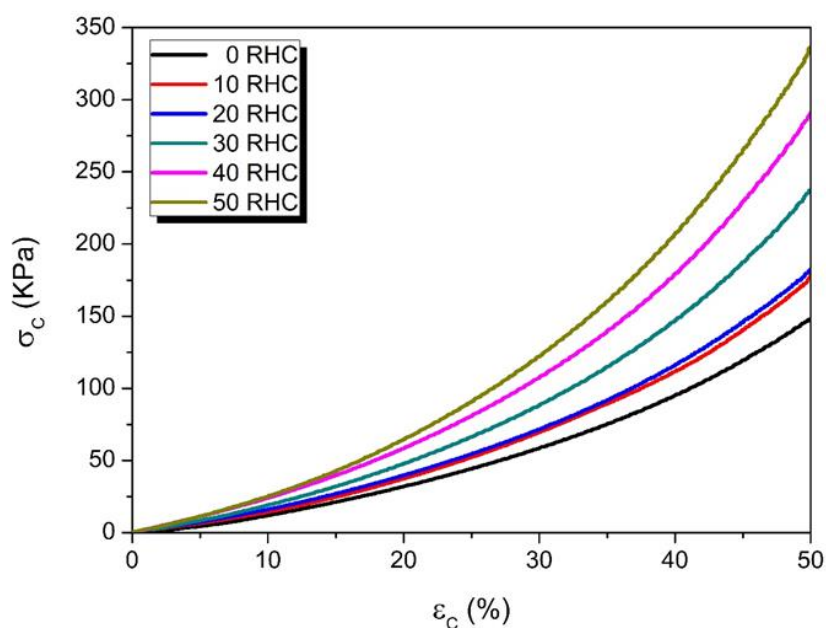
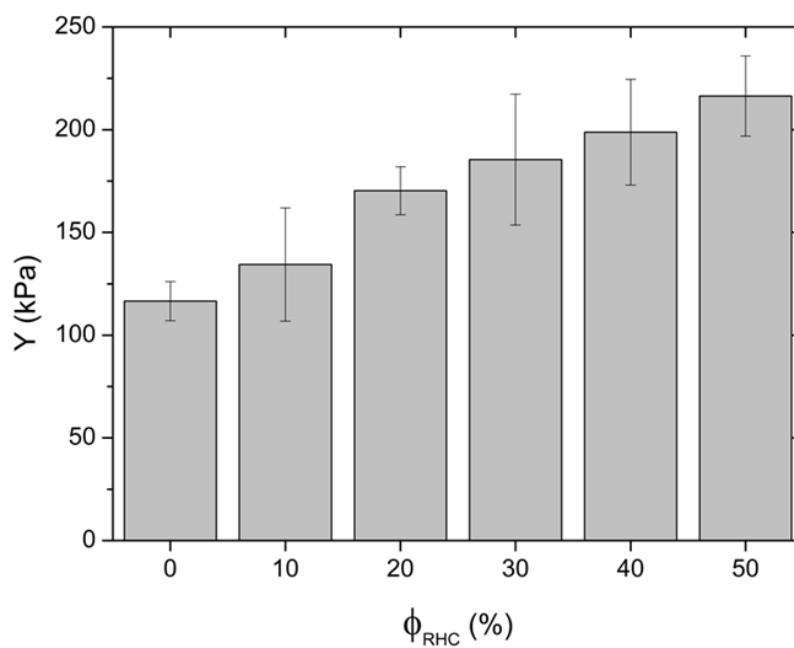
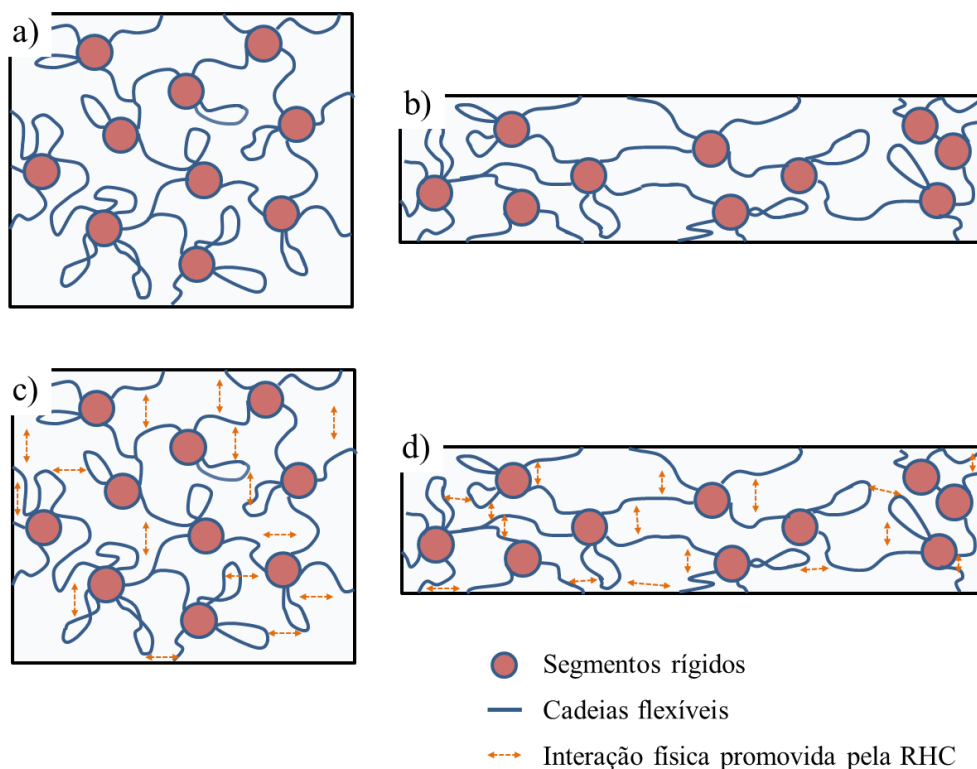


Figura 68 – Módulo compressivo em função da concentração de RHC



Assim, como demonstrado nas discussões prévias, a adição de RHC não interfere na densidade de reticulação física. Assim sendo, é possível afirmar que a observância do aumento das propriedades mecânicas do gel polimérico em maiores concentrações de RHC seja em função de um efeito de emaranhamento da estrutura, devido à presença de RHC. Esses efeitos de emaranhamento ocorrem por meio de forças de interação físicas entre as cadeias [242], reduzindo o movimento local das cadeias flexíveis durante o estiramento [91]. A Figura 69 apresenta uma ilustração do modelo proposto. Possart, W. [243] propõe um modelo similar ao que ocorre no presente trabalho para a interação entre os segmentos de cadeia de um adesivo polimérico com adição de um componente de baixa massa molar, onde a interação entre os segmentos de cadeia é essencial para as propriedades do material, como capacidade de deformação e resistência à fratura. Assim, em maiores concentrações de RHC, devido à maior interação entre as cadeias flexíveis, ocorre a melhora da resposta mecânica dos géis poliméricos, manifestando-se pelo aumento da máxima deformação, além do aumento da resistência. É importante enfatizar que o aumento na resistência só é possível em função da maior interação intermolecular entre as cadeias, pois na ausência da resina a resistência tende a reduzir em função da concentração do componente de baixa massa molar [244].

Figura 69 – Modelo proposto para os GDNs com RHC durante solicitação mecânica. Equivalentes a (a) 0 RHC e (b) 50 RHC



Legenda: (a e c) Não solicitadas mecanicamente e (b e d) durante solicitação mecânica

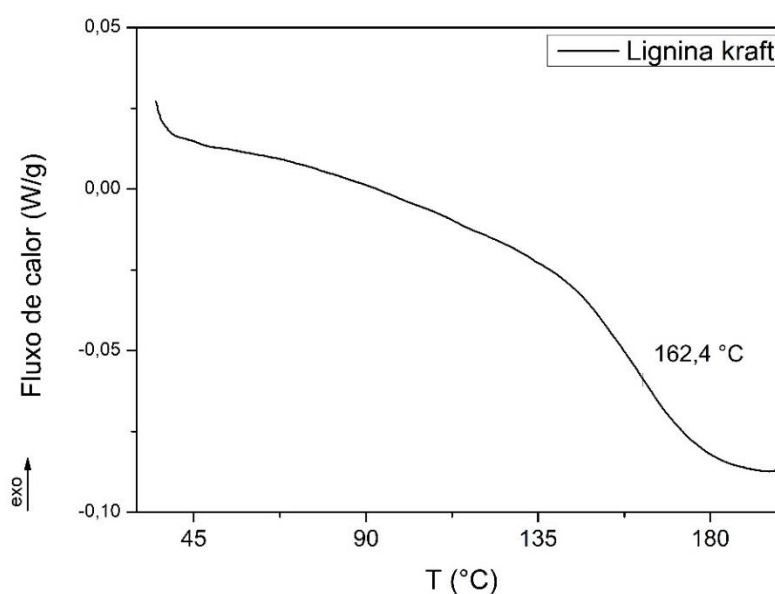
## 5.2. GÉIS DIELÉTRICOS NANOESTRUTURADOS COM ADIÇÃO DE LIGNINA

### 5.2.1. Caracterização da lignina

#### 5.2.1.1. Caracterização térmica da lignina

A Figura 70 apresenta a curva de DSC da lignina, sendo possível observar a temperatura de transição vítrea como 162,4 °C. Também é possível assumir que ela apresenta caráter amorfo, uma vez que não há transições de primeira ordem relacionadas a estruturas cristalinas, como as temperaturas de fusão ou de cristalização.

Figura 70 - Curva térmica da lignina obtida por DSC, indicando a  $T_g$



O valor observado se encontra dentro do reportado na literatura [136,245]. Gandini e Belgacem [246] postularam que todas as ligninas possuem  $T_g$  entre 70 e 170 °C, independentemente de como tenham sido obtidas e de qual sua origem vegetal, sendo dependentes apenas de sua estrutura e massa molar.

Uma preocupação a respeito do comportamento térmico das ligninas, durante o processamento para obtenção dos géis poliméricos, foi a necessidade de a temperatura de mistura ser inferior à  $T_g$  da lignina. Cui et al [247] demonstraram que quando submetida a temperaturas superiores a sua  $T_g$ , mesmo que por curto espaço de tempo, a lignina origina um processo de reação química entre seus grupos a partir de um mecanismo de acoplamento radical, acarretando em significativo aumento da massa molar, aumento da polidispersividade e alta densidade de reticulação.

### 5.2.1.2. Composição elementar da lignina

A Tabela 23 apresenta o percentual dos elementos nitrogênio, carbono, hidrogênio, enxofre e oxigênio da lignina kraft utilizada. Independentemente da origem ou método de isolamento, a lignina não apresenta variações em sua composição, apresentando de forma geral entre 60 e 65% de carbono, 5 e 7% de hidrogênio e 28 e 35% de oxigênio [248]. Além disso observa-se a relação mássica de C:O de, aproximadamente, 2:1 [130].

Tabela 23 – Percentual em massa dos elementos N, C, H, S e O presentes na lignina utilizada

<b>Amostra</b>	<b>N (%)</b>	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>	<b>S (%)</b>	<b>O (%)</b>
LK	0,19	55,91	5,22	2,29	33,49

Já a Tabela 24 apresenta a composição dos elementos cálcio, potássio, sódio, ferro e magnésio presentes na lignina. Estes se encontram como impurezas, oriundas da origem da lignina e do processo de obtenção. As impurezas da lignina kraft são reconhecidas como uma de suas principais limitações em aplicações técnicas [249].

Tabela 24 – Concentrações dos elementos Ca, K, Na, Fe e Mg na lignina utilizada

<b>Amostra</b>	<b>Ca</b>	<b>K</b>	<b>Na</b>	<b>Fe</b>	<b>Mg</b>
	<b>%</b>			<b>ppm</b>	
LK	0,23	0,50	2,93	86,9	961,4

## 5.2.2. Caracterização dos géis dielétricos nanoestruturados com lignina

### 5.2.2.1. Comportamento dinâmico-mecânico

A Figura 71 apresenta as curvas de DMA para os géis 50 RHC com diferentes concentrações de LK.

Analisando o comportamento de E' não há mudanças significativas no comportamento dos géis na região do platô vítreo. Já no platô borrachoso é observado um aumento do módulo proporcional à concentração de lignina, cujos valores são reportados na Tabela 25. Este último comportamento é associado à rígida estrutura aromática da lignina que, devido à forte autointeração, resulta em um material particulado de elevada rigidez [138]. Além disso, a adição de lignina também conferiu um aumento na extensão do platô borrachoso, fato associado à melhora da estabilidade térmica [141].

Figura 71 - Curvas de DMA, (a)  $E'$  e (b)  $E''$ , para o GDN 50 RHC com adição de lignina

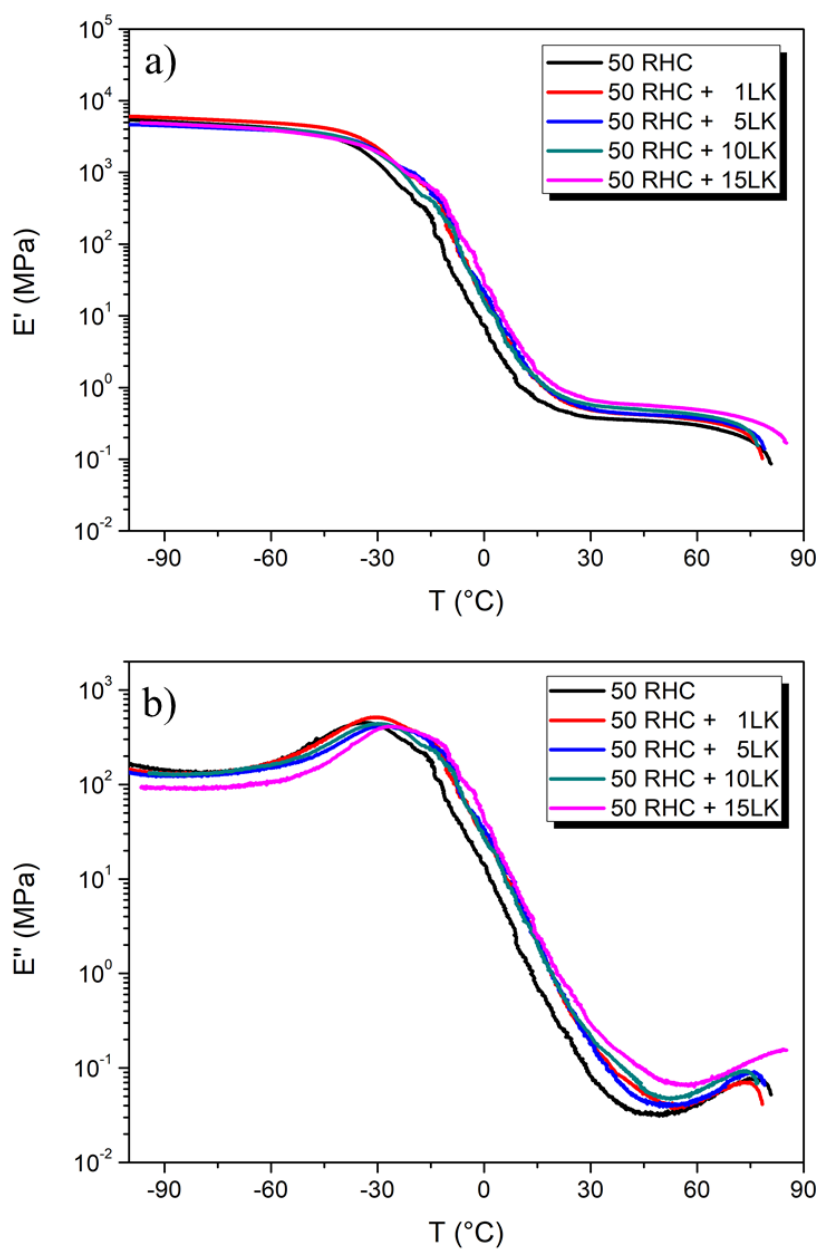


Tabela 25 – Módulo  $E'$  a -100  $^{\circ}\text{C}$  e 30  $^{\circ}\text{C}$ , e  $T_g$  do bloco borrachoso da amostra 50 RHC com adição de lignina

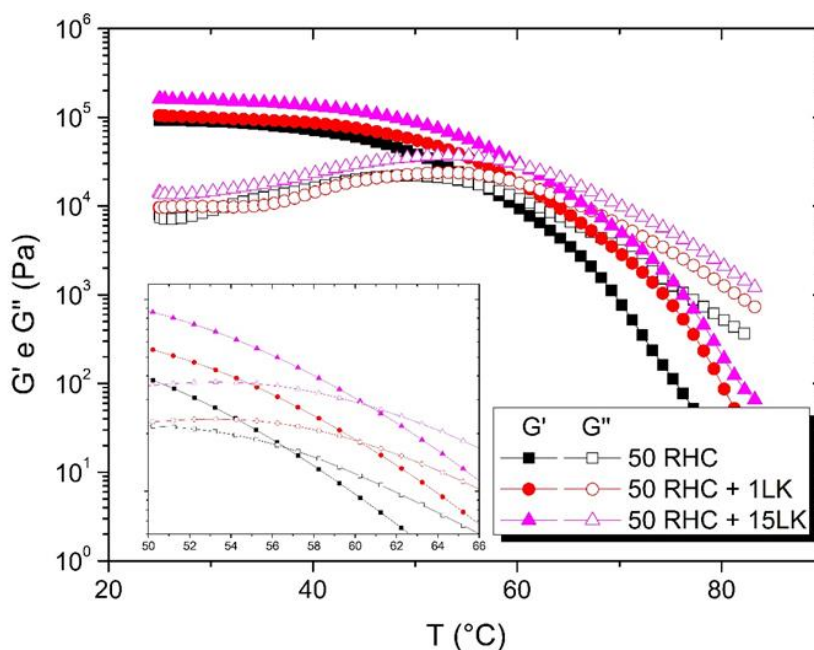
Amostra	$E'_{-100\text{ }^{\circ}\text{C}}$ (MPa)	$E'_{30\text{ }^{\circ}\text{C}}$ (MPa)	$T_g$ PEB ( $^{\circ}\text{C}$ )
50 RHC	$4,7 \times 10^3 \pm 722$	$0,44 \pm 0,00$	$-29,5 \pm 2,6$
1LK	$5,0 \times 10^3 \pm 900$	$0,52 \pm 0,04$	$-28,2 \pm 1,9$
5LK	$4,0 \times 10^3 \pm 628$	$0,54 \pm 0,04$	$-26,8 \pm 2,2$
10LK	$4,6 \times 10^3 \pm 322$	$0,60 \pm 0,03$	$-27,6 \pm 2,4$
15LK	$4,7 \times 10^3 \pm 213$	$0,70 \pm 0,02$	$-28,6 \pm 2,0$

Mesmo em maiores concentrações, a lignina não afetou de maneira significativa a  $T_g$  da amostra, como pode ser observado a partir dos picos de  $E''$  para a  $T_g$  do bloco flexível, cujos valores são apresentados na Tabela 25. Isso demonstra que não houve miscibilidade entre a lignina e o segmento flexível dos géis, fato esperado devido ao caráter apolar deste segmento de bloco e à polaridade da estrutura da lignina [132,138]. Em contrapartida, é reportada a interação seletiva entre o segmento rígido de PS e a lignina, a partir do desenvolvimento de interações  $\pi$  entre o anel aromático do PS e a estrutura poliaromática da lignina [139]. No entanto, tal fenômeno não pode ser comprovado pelas análises de DMA, uma vez que não é possível distinguir a  $T_g$  do PS devido a sua baixa concentração.

#### 5.2.2.2. Comportamento reológico

O comportamento reológico em função da temperatura dos géis de 50 RHC com adição de LK é apresentado na Figura 72. Como já demonstrado pelo DMA, a adição de LK promove o aumento do platô borrachoso. Aqui são exemplificadas as concentrações de 1LK e 15LK, uma vez que as demais apresentam comportamento intermediário e podem ser vistas no Apêndice I. Além disso, independentemente da concentração, a LK promoveu um aumento na  $T_{gel}$ , de 57 °C para 61 °C, o que pode ser conferido no detalhe da Figura 72, sendo os valores reportados na Tabela 26. Este fenômeno é associado à maior estabilidade térmica da lignina.

Figura 72 – Curvas de  $G'$  e  $G''$  em função de temperatura, para 50 RHC com 1% e 15% de lignina

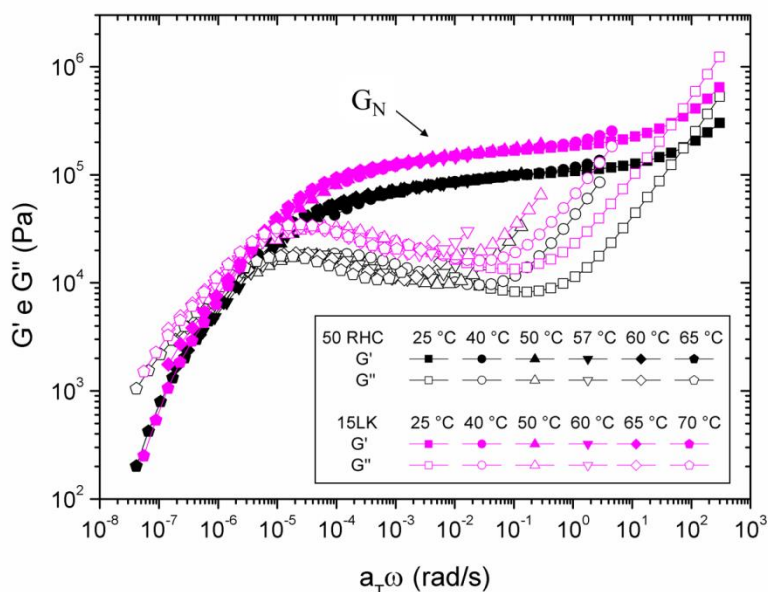




Análises reológicas de SAOS em função da frequência foram realizadas em diferentes temperaturas e, posteriormente, foi empregado o princípio de superposição tempo-temperatura, utilizando-se os mesmos procedimentos realizados para a amostra sem a adição de lignina. Desta forma, o ajuste gráfico entre  $\ln a_T$  e  $1/T$  foi o mesmo utilizado para a amostra 50 RHC e a  $E_a$  é reportada na Tabela 26, junto as demais propriedades reológicas das amostras com LK. A Figura 73 apresenta as curvas mestras para as amostras 50 RHC e com adição das condições extremas de LK.

A adição de LK não afetou de forma significativa o comportamento reológico das amostras em varreduras de frequência, o que demonstra que ela não perturba a estrutura de ordem dos géis poliméricos. Como já discutido,  $G_N$  aumentou de forma proporcional à adição de lignina.

Figura 73 - Curvas mestras de  $G'$  e  $G''$  em função da frequência, para a amostra 50 RHC e 50 RHC + 15LK



Já o ponto de *crossover* ocorre em valores de frequência mais altos com adição de lignina, o que acarreta em tempos de relaxação mais curtos. Este é um resultado inesperado, uma vez que a tendência pela adição de lignina, devido ao impedimento de mobilidade que ela ocasiona na estrutura do material, seria apresentar tempos de relaxação maiores, como os observados por Song et al. [250] em uma mistura de ABS e lignina. Porém, Reza Barzegari et al. [146], utilizando PS e lignina kraft, observaram um efeito similar de redução do tempo de relaxação, sendo este associado à redução da elasticidade da blenda. Uma possível explicação para tal efeito no gel polimérico é que a inserção de lignina, ao se acomodar entre os

segmentos de ordem do material, reduz a ordem estrutural do material, de maneira similar ao efeito observado por Zabet et al. [106], ao adicionar nanoplaquetas de grafeno em géis de copolímero em bloco acrílico. Obviamente, tal efeito não chega a perturbar a estrutura de ordem do gel polimérico, uma vez que não afeta o comportamento reológico de forma significativa e, além disso, a redução do tempo de relaxação não chega a apresentar uma ordem de grandeza.

Tabela 26 – Principais resultados a partir das curvas mestras para o GDN 50 RHC com adição de lignina

<b>Amostra</b>	<b>T<sub>gel</sub> (°C)</b>	<b>G<sub>N</sub> (Pa)</b>	<b>τ<sub>r</sub> (s)</b>	<b>E<sub>a</sub> (kJ/mol)</b>
50 RHC	57	1,00x10 <sup>5</sup>	3,48x10 <sup>5</sup>	227,8
1LK	61	1,15x10 <sup>5</sup>	1,85x10 <sup>5</sup>	227,6
5LK	61	1,25x10 <sup>5</sup>	1,85x10 <sup>5</sup>	227,6
10LK	61	1,43x10 <sup>5</sup>	1,85x10 <sup>5</sup>	227,6
15LK	61	1,67x10 <sup>5</sup>	1,66x10 <sup>5</sup>	227,0

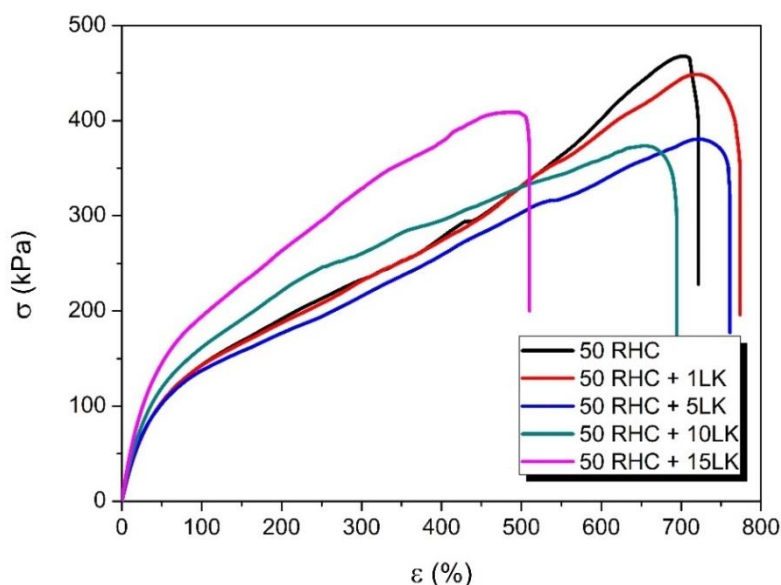
### 5.2.2.3. Comportamento mecânico

As curvas mecânicas representativas obtidas por ensaio de tração uniaxial para as amostras 50 RHC com lignina são apresentadas na Figura 74. Já os resultados de módulo elástico, resistência à tração e máxima deformação em função da concentração de lignina são apresentados na Figura 75.

Em baixa concentração de lignina não há variação perceptível no módulo elástico da amostra. A partir de 5% de LK, porém, já é possível observar o aumento do módulo elástico, assim como ocorreu na análise por DMA. Este fenômeno se dá pela alta rigidez da lignina e é um efeito observado nas misturas de lignina em diferentes matrizes poliméricas [138,139], independentemente do grau de interação lignina-polímero. Porém, na mesma medida em que ocorre o aumento do módulo elástico, ocorre também o decréscimo gradual da máxima resistência à tração. Este comportamento é corriqueiramente observado, especialmente em matrizes poliméricas poliolefinicas [138,141,251], e está sempre associado à fraca interação entre os componentes. Porém, este fenômeno é observado mesmo em misturas entre lignina e polímero de estrutura polar que apresentam miscibilidade [138], ou ainda, na presença de um compatibilizante na mistura. Boszódi et al. [251] estudaram misturas de lignina sulfonadas

com PP e PP modificado com anidrido maleico (MAPP), onde observaram um decréscimo na resistência em função da adição de lignina na matriz de PP e, na mistura compatibilizada com MAPP, houve um aumento na máxima resistência, em baixas concentrações de lignina, seguida de decréscimo em concentrações volumétricas de lignina superiores a 0,5%. Já Dias et al. [141] estudaram sistema similar, porém com lignina kraft, e observaram um decréscimo na máxima resistência mesmo utilizando MAPP, porém menos acentuado quando comparado à condição sem compatibilização. Em ambos os casos, estes comportamentos são associados à melhora da interação da lignina com a matriz polimérica.

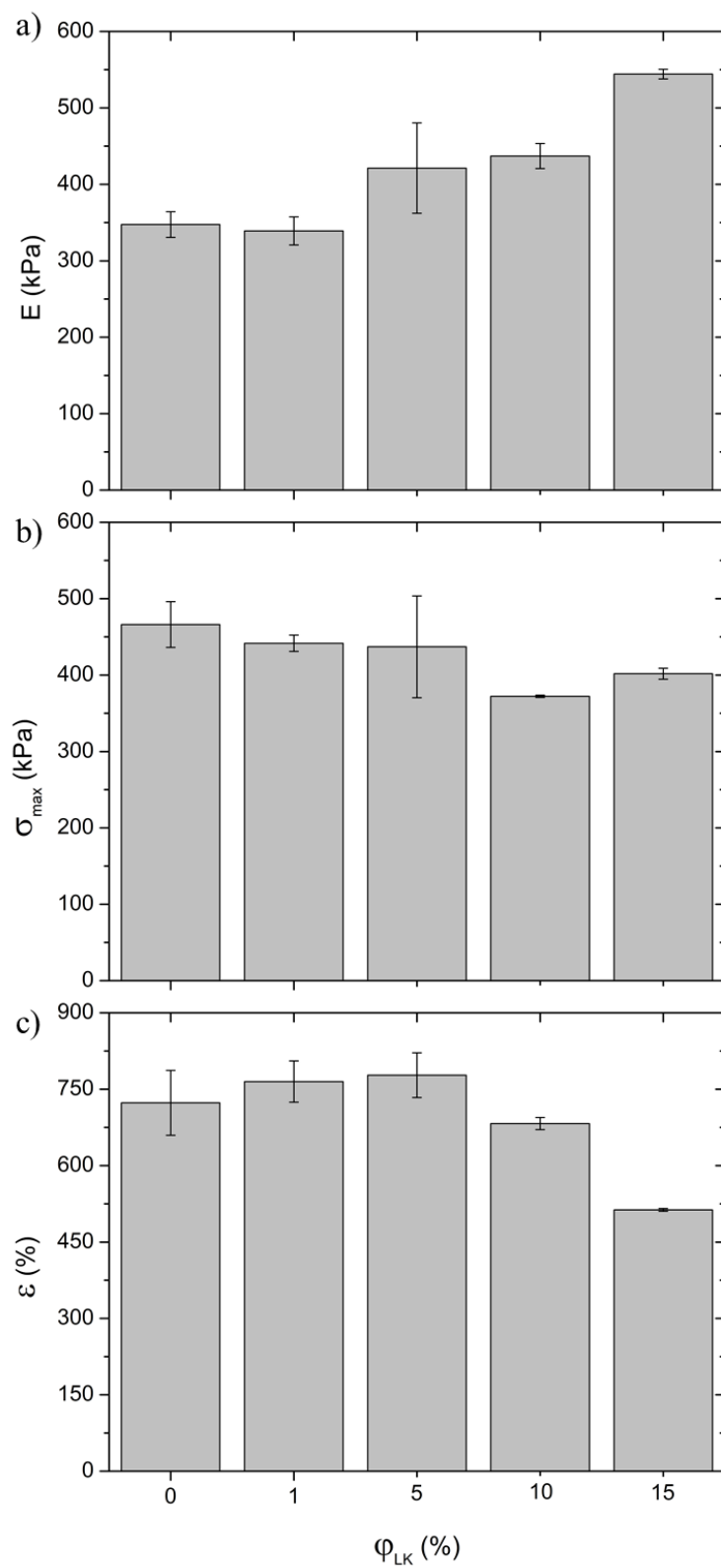
Figura 74 – Diagrama tensão x deformação para o GDN 50 RHC com adição de lignina



Já a máxima deformação, em baixas concentrações de lignina, apresenta uma tendência de aumento e posteriormente, em maiores concentrações, decréscimo. Há na literatura diferentes comportamentos reportados a respeito da capacidade de deformação do material em função da adição de lignina. Em maiores concentrações existe uma tendência de decréscimo na máxima deformação, devido à rigidez da lignina e tendência a formar aglomerados [252], fato também observado por DMA. No entanto, em sistemas com boa dispersão da lignina, a mesma pode atuar aumentando a capacidade de deformação [252,253]. Tran et al. [253] estudaram a dispersão de lignina em elastômeros de butadieno-acrilonitrila e obtiveram melhora na máxima deformação devido ao fato de a lignina atuar no sistema na forma de sítios de reticulação física, similares ao papel do PS nos copolímeros em bloco estirênicos. Neste trabalho, tal fato seria possível pela maior afinidade entre a lignina e os segmentos de PS, o que ocasionaria o aumento na densidade de reticulação do sistema e o

aumento do  $G_N$ . No entanto, pelas análises reológicas verificou-se que esse valor não apresenta magnitude para sustentar tal afirmação.

Figura 75 – (a) Módulo elástico, (b) resistência à tração e (c) deformação na ruptura para a amostra 50 RHC com adição de lignina



Ensaio de compressão foram realizados a fim de avaliar a resposta compressiva, bem como o efeito da lignina na contribuição por emaranhamento dos géis. Para isto, foram analisados os géis 40 RHC e 50 RHC com diferentes concentrações de LK. As curvas compressivas representativas são apresentadas na Figura 76, enquanto a Figura 77 apresenta os resultados do módulo compressivo em função da concentração de LK, de forma comparativa entre os dois géis.

Figura 76 – Curvas de compressão para as amostras (a) 40 RHC e (b) 50 RHC com adição de lignina

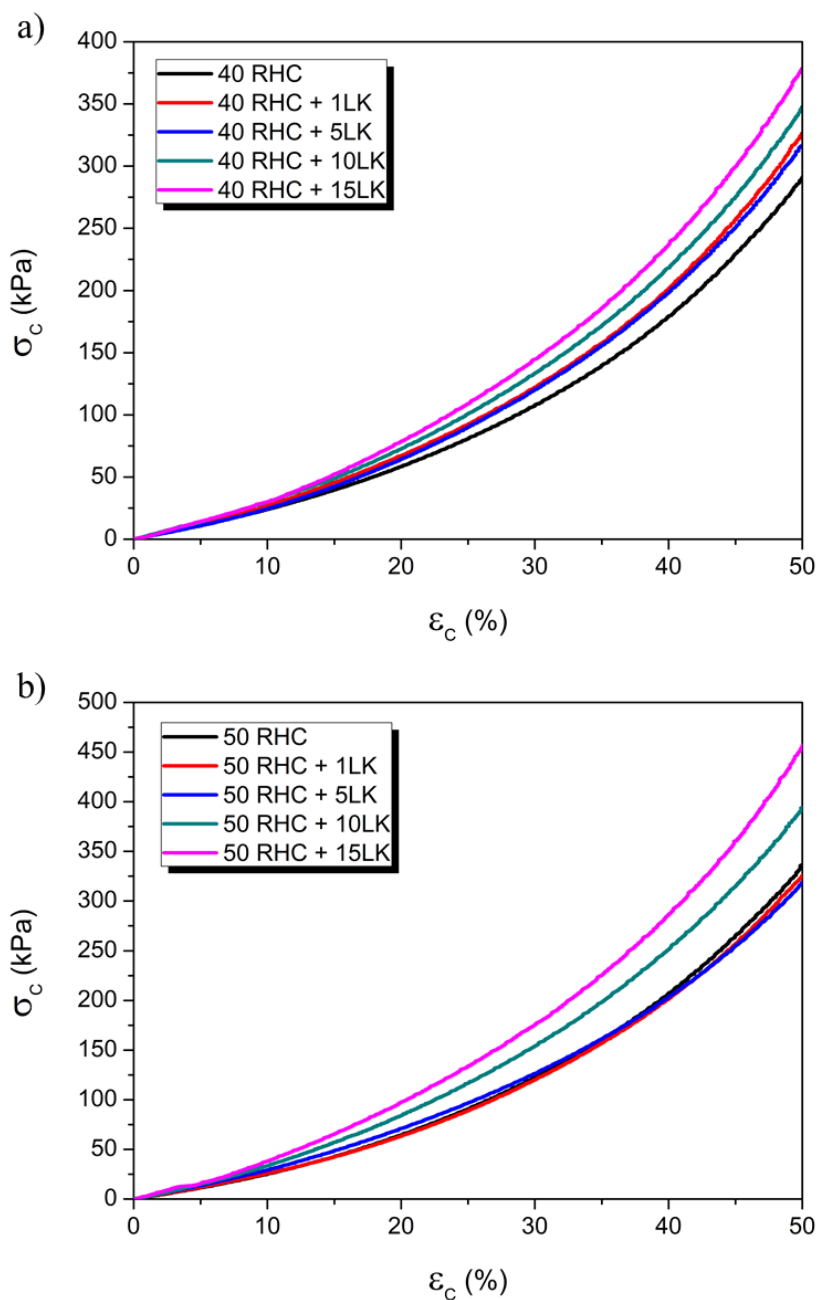
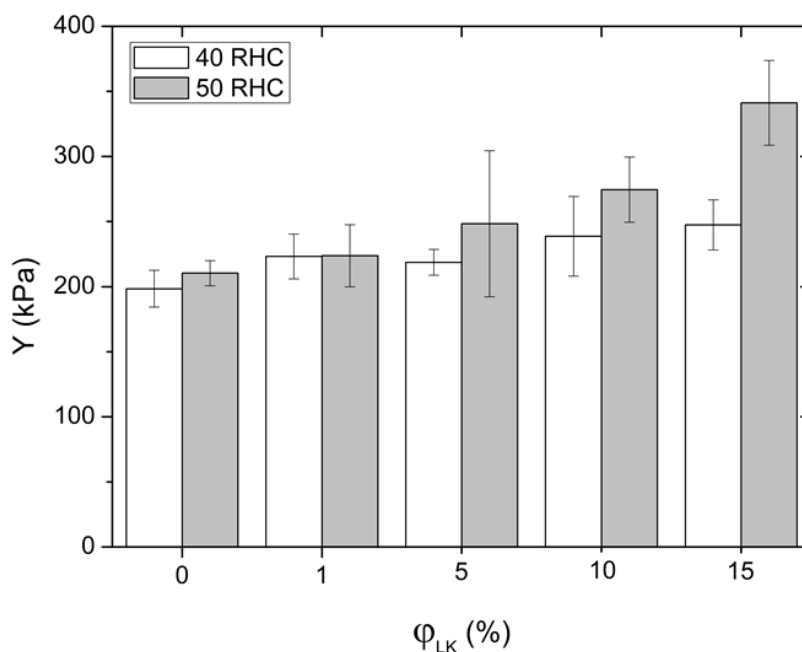


Figura 77 – Módulo compressivo para os GDNs 40 RHC e 50 RHC em função da concentração de lignina



Assim como nas análises de tração, as curvas compressivas apresentam uma linearidade em baixas deformações, região em que foi calculado o módulo compressivo, sendo que este apresenta incremento em seu valor em função da concentração de lignina. De forma comparativa, os géis com 50% de RHC apresentam magnitude do módulo compressivo superior aos géis com 40% de RHC. Tal comportamento pode ser relacionado à maior concentração de resina hidrocarbônica que, em adição à lignina, apresentam efeito sinérgico na rigidez da amostra. Após a linearidade inicial, ocorre o efeito de enrijecimento por deformação, sendo este mais pronunciado em maiores concentrações de lignina e apresenta comportamento similar entre os géis analisados. Porém, a magnitude de tal fenômeno é pouco significativa, especialmente se comparada ao efeito proporcionado pela adição de resina hidrocarbônica, discutido no capítulo anterior. Isso se deve ao fato de a lignina possuir baixa afinidade com a cadeia flexível, como demonstrado pelas análises de DMA, devido ao caráter apolar da cadeia flexível.

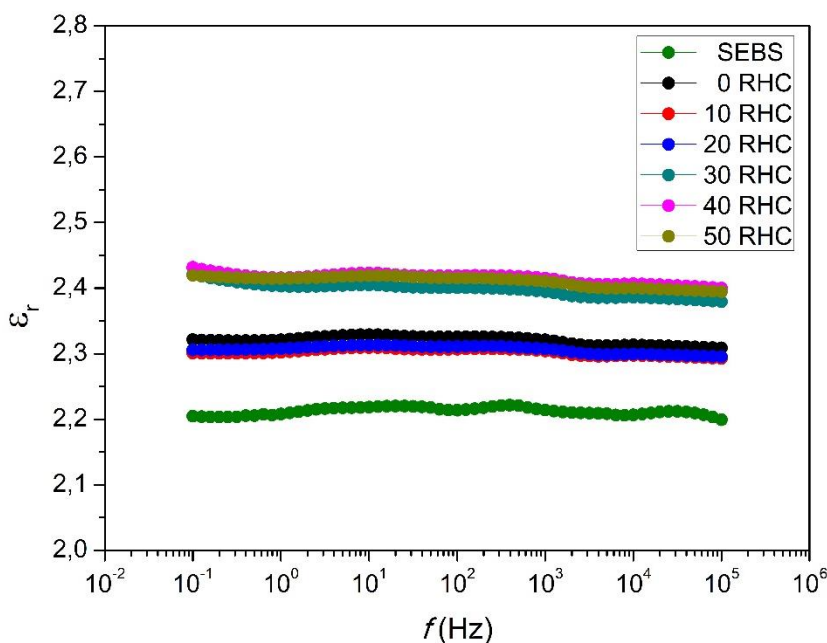
Desta forma, é possível analisar que, em baixas concentrações, até 10%, a lignina apresenta boa dispersão no gel polimérico, em função da capacidade de deformação do sistema. Além disso, a mesma apresenta uma tendência a saturar, formando aglomerados no interior da matriz polimérica, em concentrações superiores, visto pelo significativo decréscimo na máxima deformação e sustentado pelas análises de DMA. Evidentemente,

discussões mais aprofundadas a respeito da localização entre os segmentos e grau de dispersão da lignina no sistema requerem análises microscópicas e, dado o grau de complexidade da amostra, a microscopia eletrônica de transmissão é a melhor alternativa e futuramente será realizada nas amostras.

#### 5.2.2.4. Constante dielétrica

A permissividade relativa, ou constante dielétrica, representa a capacidade de um material se polarizar em função de um campo elétrico. Porém, materiais de estrutura apolares, como o SEBS, possuem baixa constante dielétrica devido ao baixo momento dipolar de sua cadeia [201]. A Figura 78 apresenta as curvas da constante dielétrica em função da frequência para o SEBS e os géis com adição de RHC.

Figura 78 – Constante dielétrica em função da frequência para o SEBS e GDNs



Tanto o SEBS quanto os géis poliméricos possuem resposta dielétrica independente da frequência empregada, devido à ausência de grupos polarizáveis nas estruturas. A capacidade de polarização destes sistemas advém da interface entre os segmentos de blocos distintos [172]. O bloco de PS possuem elétrons  $\pi$  descentralizados e, portanto, são polarizáveis em um alto campo elétrico, diferentemente das cadeias flexíveis [26]. Dessa maneira, os domínios polarizáveis resultantes tendem a se atrair devido à interação eletrostática. Esse mecanismo é facilitado à medida que a viscosidade do copolímero em bloco é reduzida, como nos géis de

SEBS [160]. Esse fenômeno também é observado na Figura 78 para os géis dielétricos nanoestruturados. A redução da viscosidade proporciona maior facilidade de polarização dos segmentos aromáticos, e devido a grupos cíclicos, a adição de RHC também contribui para o aumento da constante dielétrica. Ainda assim, apresentam aumento pouco significativo e um comportamento de estruturas com baixa capacidade de polarização.

Já a lignina possui uma estrutura rica em grupos funcionais, tais como fenóis, carbonilas e hidroxilas, o que propicia uma alta capacidade de polarização [152,153] (A curva da constante dielétrica da LK em função da frequência é apresentada no Apêndice J). Desta forma, a adição de lignina aos géis dielétricos nanoestruturados aumenta sua constante dielétrica, como pode ser observado para os géis 40 RHC (Figura 79a) e 50 RHC (Figura 79b).

Em ambos os casos, é notório o aumento da constante dielétrica dos géis em função da adição de LK. Comparando-se os géis, os resultados são similares até a concentração máxima de 15% de LK, onde a amostra 40 RHC apresenta constante dielétrica inferior à amostra 50 RHC. À frequência de 0,1 Hz esses géis apresentam constantes elétricas 3,12 e 3,43, respectivamente. Helal et al. [35] observou fenômeno similar na adição de nanoargila organofílica no SEBS, onde a amostra menos dispersa apresentou um decréscimo de constante dielétrica. Há uma tendência, na concentração de 15% LK, de surgirem aglomerados nos géis, como discutido anteriormente. Como a amostra 40 RHC apresenta maior concentração de OM em detrimento da RHC, e este apresenta cadeia altamente apolar, reduz-se a interação com a lignina, o que pode antecipar uma percolação mecânica, dificultando a mobilidade do meio e, consequentemente, reduzindo a constante dielétrica.

Ainda analisando a constante dielétrica dos géis, em baixa frequência ocorre um significativo aumento da constante dielétrica. Este comportamento indica a capacidade de mobilidade da LK no sistema [254] e indica também a ocorrência de uma polarização orientacional, em função da estrutura polar da LK, ou ainda de um mecanismo de polarização interfacial [24,35,205], denominada polarização de Maxwell-Wagner-Sillars, que ocorre em sistemas heterogêneos resultantes da diferença de permissividade das fases constituintes, ocasionando o acúmulo de cargas nas interfaces [206]. Outro indício da polarização interfacial é observado pelo aumento da permissividade imaginária [35] em função de LK, Figura 80. Maiores valores de permissividade imaginária ocorre em fenômenos de perda de cargas [179], o que confirma que o aumento da constante dielétrica é devido a um fenômeno de condução ao longo da interface entre os domínios do gel polimérico e a lignina. Além disso, há de se considerar a presença de metais como impurezas da lignina kraft e seu efeito no processo de



perda de carga, mesmo que em baixas concentrações pois, segundo Ismail e Mustapha [201], baixas concentrações de impurezas polares em estruturas apolares são sujeitas a polarização mediante campo elétrico. Vale ressaltar que, embora tenha ocorrido o aumento da permissividade imaginária, sua magnitude é baixa se comparada a outros sistemas que apresentam polarização, dentro de uma faixa apropriada para atuação eletromecânica [33].

Figura 79 – Constante dielétrica para os GDNs (a) 40 RHC e (b) 50 RHC com adição de lignina

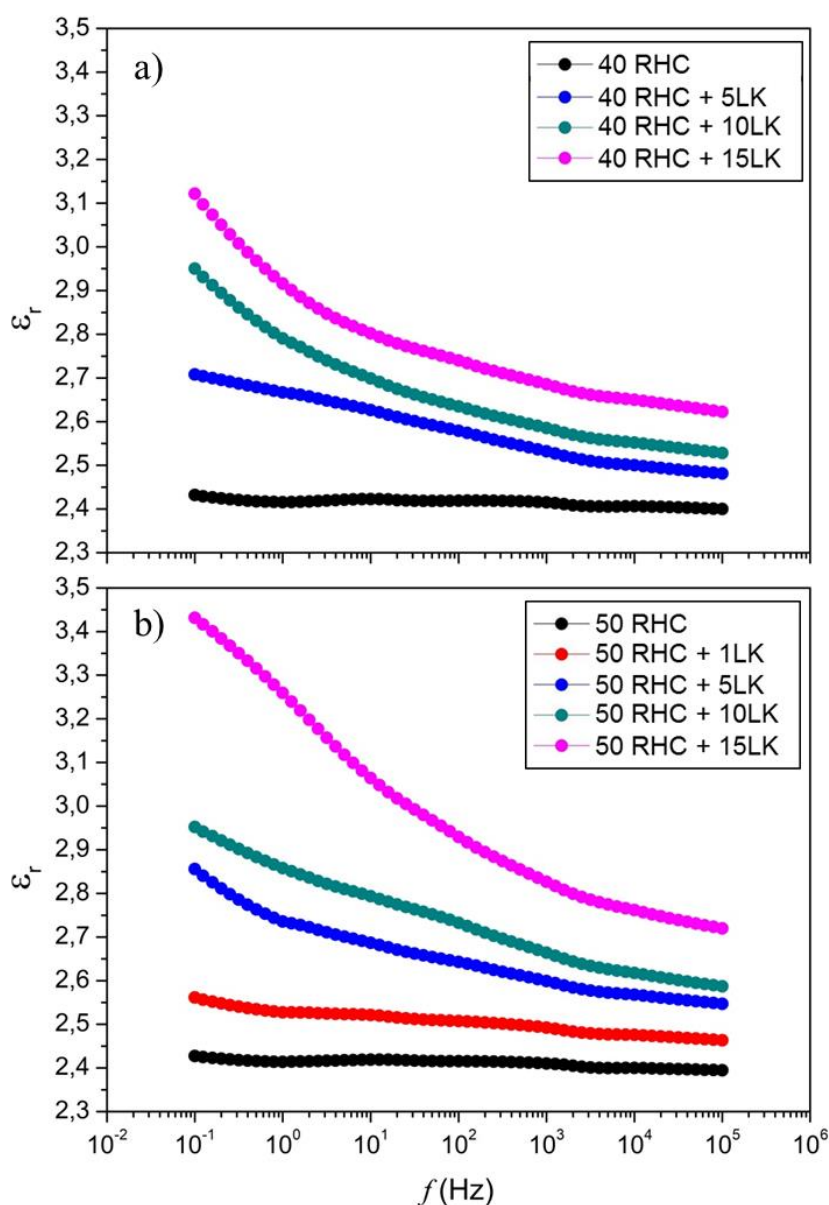
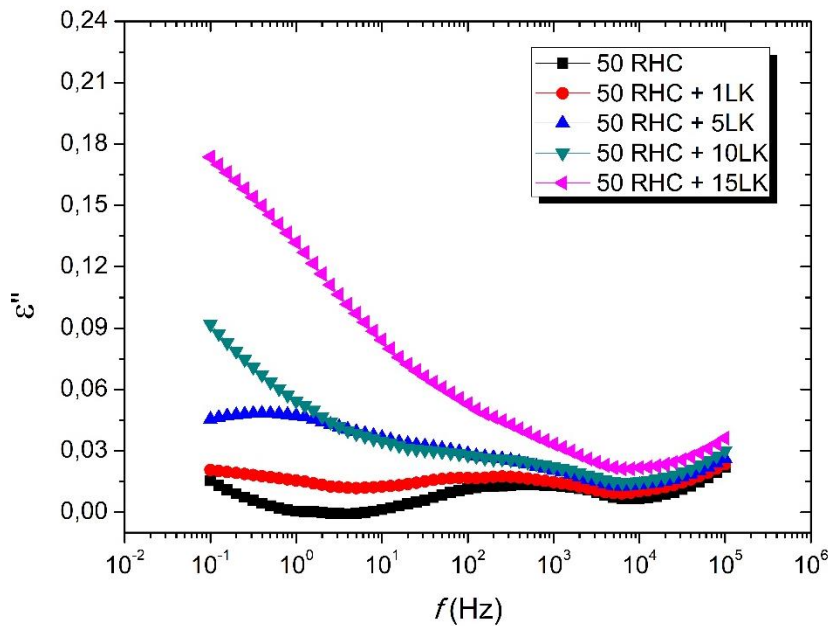


Figura 80 – Permissividade imaginária em função da frequência, da amostra 50 RHC com adição de lignina



Tais comportamentos não são preditos por simples modelos, como a regra das misturas, uma vez que a permissividade envolve a natureza e as propriedades das interações entre os componentes. Porém, um modelo amplamente utilizado em nanocompósitos com partículas cerâmicas é o de Yamada [254–256], Equação 42:

$$\varepsilon_r = \varepsilon_1 \left( 1 + \frac{n\phi_{LK}(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{n\varepsilon_1 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)(1 - \phi_{LK})} \right) \quad (42)$$

Onde  $\varepsilon_1$  e  $\varepsilon_2$  são as permissividades do gel polimérico e da lignina, respectivamente,  $\phi_{LK}$  é a fração volumétrica de lignina e  $n$  é um parâmetro de forma calculado que considera o potencial elétrico de forma tridimensional no material. Neste trabalho foi empregado o valor de  $n = 6,5$ , correspondente a uma partícula com formato esferoide [195]. A Tabela 27 apresenta os valores experimentais e calculados, a partir do modelo de Yamada, para a constante dielétrica, das amostras 40 RHC e 50 RHC com lignina, nas frequências de 0,1 Hz e 1 kHz. Foram considerados os valores de  $\varepsilon_2$  em 0,1 Hz e 1 kHz como 70,82 e 6,89, respectivamente, obtidos a partir da medida de constante dielétrica da lignina (Apêndice J).

Tabela 27 – Valores experimentais e calculados da constante dielétrica dos GDNs com lignina

Amostra	$\epsilon_r$ (0,1 Hz)	$\epsilon_r$ (1 kHz)	$\epsilon_r$ (0,1 Hz)	$\epsilon_r$ (1 kHz)
	<i>experimental</i>		<i>calculado</i>	
40 RHC	2,43±0,05	2,41±0,02	2,43	2,41
40 RHC + 5LK	2,71±0,07	2,53±0,04	3,07	2,53
40 RHC + 10LK	2,95±0,03	2,58±0,02	3,68	2,65
40 RHC + 15LK	3,12±0,17	2,69±0,05	4,17	2,75
50 RHC	2,43±0,02	2,41±0,02	2,43	2,41
50 RHC + 1LK	2,56±0,04	2,49±0,03	2,57	2,44
50 RHC + 5LK	2,86±0,02	2,60±0,08	3,07	2,53
50 RHC + 10LK	2,95±0,14	2,66±0,18	3,68	2,65
50 RHC + 15LK	3,43±0,14	2,83±0,20	4,17	2,75

Assim, é possível observar que o modelo de Yamada se ajusta bem aos valores experimentais em baixas concentrações de lignina e maiores frequências. O modelo considera as partículas bem dispersas e livres para polarização e, para maiores concentrações de lignina, os valores reportados são sempre inferiores aos que prediz o modelo. É possível concluir, em concordância com as análises mecânicas e DMA, que a lignina tende a aglomerar, ocorrendo inicialmente nas amostras 40 RHC. E, com base no modelo teórico, se estiver bem dispersa, a lignina possui capacidade para aumentar de forma ainda mais significativa a constante dielétrica.

### 5.3. APLICAÇÃO DOS GÉIS DIELÉTRICOS NANOESTRUTURADOS COMO MÚSCULOS ARTIFICIAIS

#### 5.3.1. Desenvolvimento do eletrodo flexível

Para que seja utilizado em um sistema de atuador dielétrico, é essencial que um eletrodo flexível apresente comportamento condutor e possua rigidez inferior ao material dielétrico utilizado, do contrário ele restringirá o mecanismo de deformação eletromecânica [22,24].

A condutividade dos eletrodos a base de graxa de silicone é apresentada na Figura 81 em função da concentração em massa de nanotubos de carbono (NTC). Já o comportamento mecânico dos eletrodos flexíveis foi analisado por ensaios de compressão uniaxial, sendo o módulo compressivo apresentado na Figura 82.

Figura 81 – Condutividade elétrica do eletrodo flexível em função da concentração de NTC

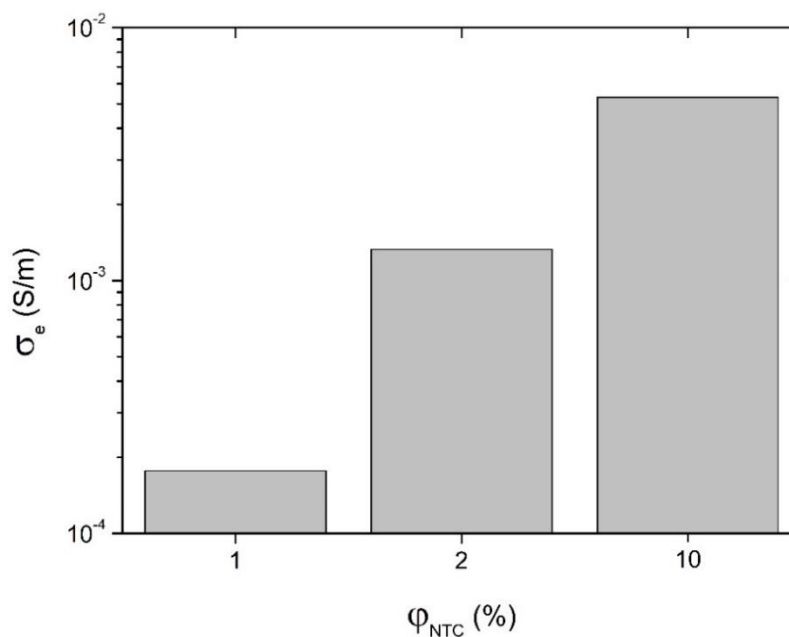
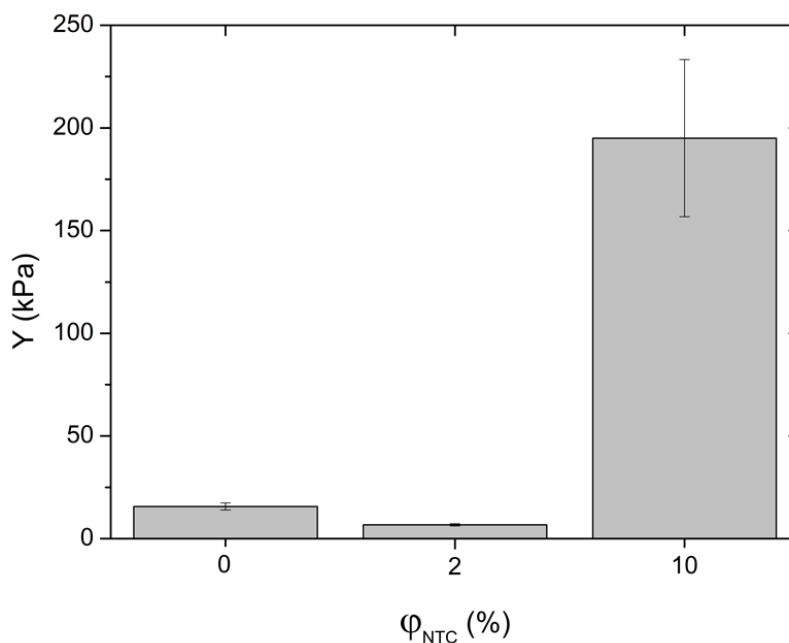


Figura 82 – Módulo compressivo dos eletrodos flexíveis em função da concentração de NTC



Na Figura 81, entre as concentrações de 1% e 2% de NTC há um significativo aumento na condutividade da amostra, indicativo de um limiar de percolação dos NTCs no interior do eletrodo [257].

Enquanto o comportamento mecânico, com adição de 2% NTC há um pequeno decréscimo no módulo compressivo. Tal fenômeno se deu devido à utilização de tolueno na

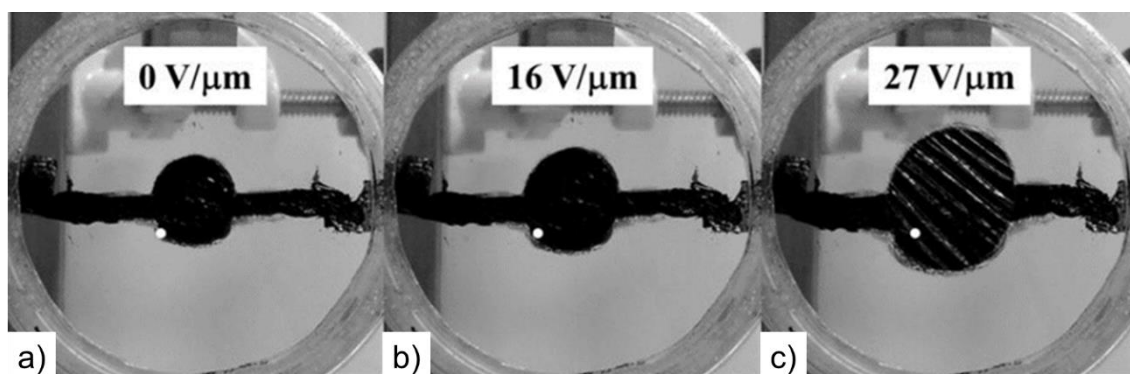
dispersão dos NTCs. Como é um solvente para a graxa de silicone, ele reduz a interação da matriz utilizada. Porém, extrapolando-se para uma concentração de 10% de NTC, há um abrupto aumento na rigidez da amostra, devido à alta rigidez dos nanotubos de carbono [258], atingindo uma ordem de grandeza similar aos GDNs com RHC.

Desta forma, em função do comportamento de condutividade dos eletrodos com 2% de NTC e módulo elástico inferior aos géis poliméricos, esta concentração foi escolhida para ser utilizada como eletrodo flexível no processo de atuação eletromecânica.

### 5.3.2. Atuação eletromecânica

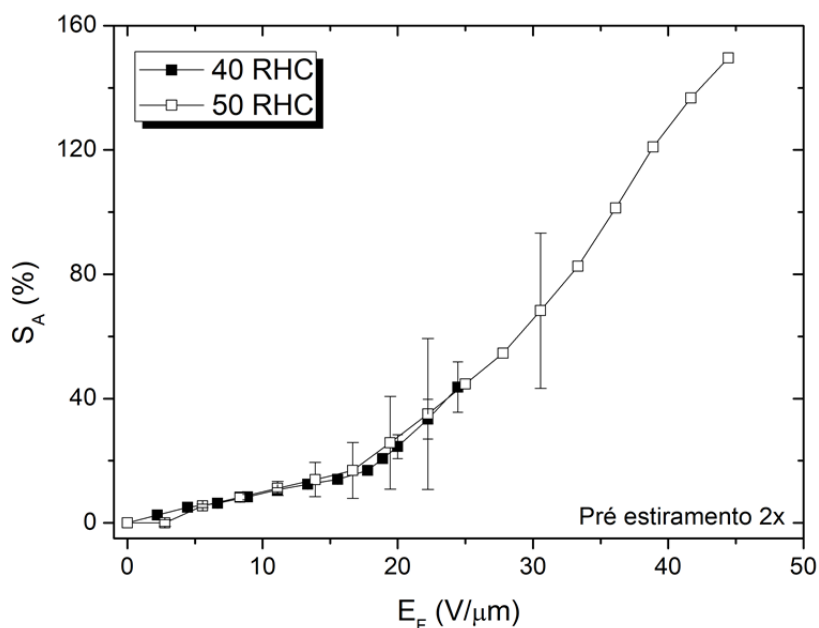
A Figura 83 apresenta três quadros do processo de atuação eletromecânica da amostra 50 RHC pré-estirada 2,5x: antes de aplicar o campo elétrico (Figura 83a) e com campos elétricos de 16 V/ $\mu$ m (Figura 83b) e 27 V/ $\mu$ m (Figura 83c). Após a análise quadro a quadro dos processos de atuação, a deformação da área foi quantificada em função do campo elétrico e é apresentada na Figura 84 para as amostras 40 RHC e 50 RHC pré-estiradas 2x.

Figura 83 – Atuação eletromecânica da amostra 50 RHC



Legenda: (a) sem campo elétrico e com campo elétrico de (b) 16 V/ $\mu$ m e (c) 27 V/ $\mu$ m. Os pontos brancos são guias para os olhos.

Figura 84 – Curvas da deformação da área em função do campo elétrico para amostras com diferentes concentrações de RHC



Em baixo campo elétrico, até 25  $V/\mu m$ , os géis solicitados por atuação eletromecânica apresentam comportamento similar. Acima desse valor, a amostra 40 RHC sofre uma ruptura dielétrica, enquanto a 50 RHC apresenta maiores deformações, sofrendo a ruptura dielétrica na ordem de 50  $V/\mu m$ . Em atuadores de elastômeros dielétricos, dois dos principais mecanismos de falha envolvem as resistências mecânica e dielétrica [259]. Assim, a maior resposta eletromecânica da amostra 50 RHC pode ser associada à sua maior estabilidade mecânica, conforme demonstrado nas análises mecânicas, ou à maior resistência à ruptura dielétrica, ou ainda, à combinação de ambos os mecanismos. A maior resistência dielétrica, apresentada pela amostra com maior concentração de RHC pode ser associada às suas estruturas cíclicas, que podem reduzir a mobilidade das cargas de condução, reduzindo assim a corrente de condução e a perda elétrica [260].

A maior estabilidade mecânica da amostra 50 RHC possibilita aplicar diferentes razões de pré-estiramento, obtendo assim diferentes respostas eletromecânicas, como demonstra a Figura 85. A amostra pré-estirada 2,5x, por ter espessura reduzida, apresenta maior facilidade em responder ao estímulo elétrico, refletindo na maior deformação da área. Em contrapartida, a reduzida espessura reduz também a resistência dielétrica, ocasionando a falha por ruptura dielétrica em menor campo elétrico. Em termos de resposta eletromecânica, como as propriedades de partida são as mesmas, a principal diferença entre as razões de pré-estiramento se situa entre a máxima deformação e a pressão de atuação, enquanto a 2,5x pré-

estirada apresenta maior deformação da área no mesmo campo elétrico, como discutido anteriormente, a amostra 2x pré-estirada apresenta maior pressão de atuação, uma vez que essa propriedade é associada à magnitude do campo elétrico. Os valores obtidos a partir da atuação eletromecânica de todas as amostras são apresentados na Tabela 28.

Figura 85 - Curvas da deformação da área em função do campo elétrico da amostra 50 RHC em diferentes razões de pré-estiramento

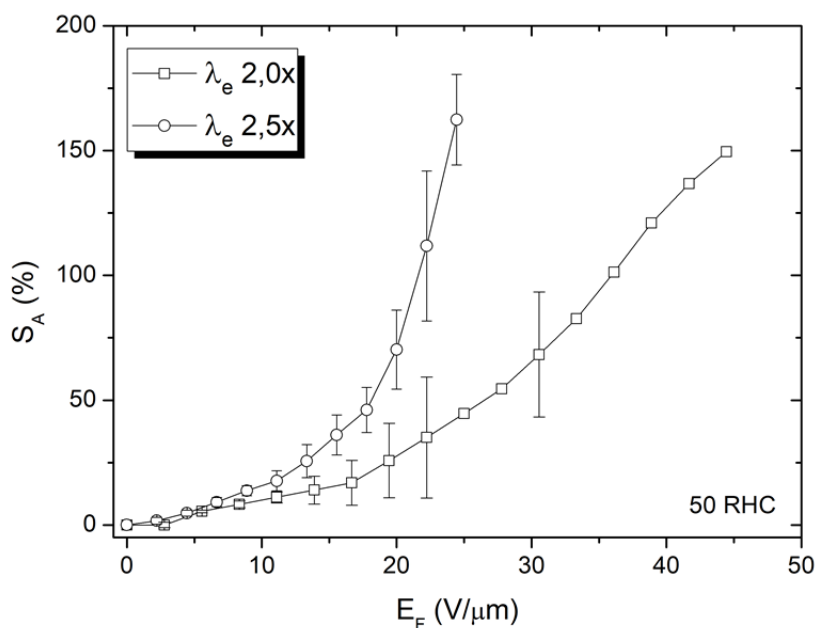


Tabela 28 – Principais valores obtidos na atuação eletromecânica

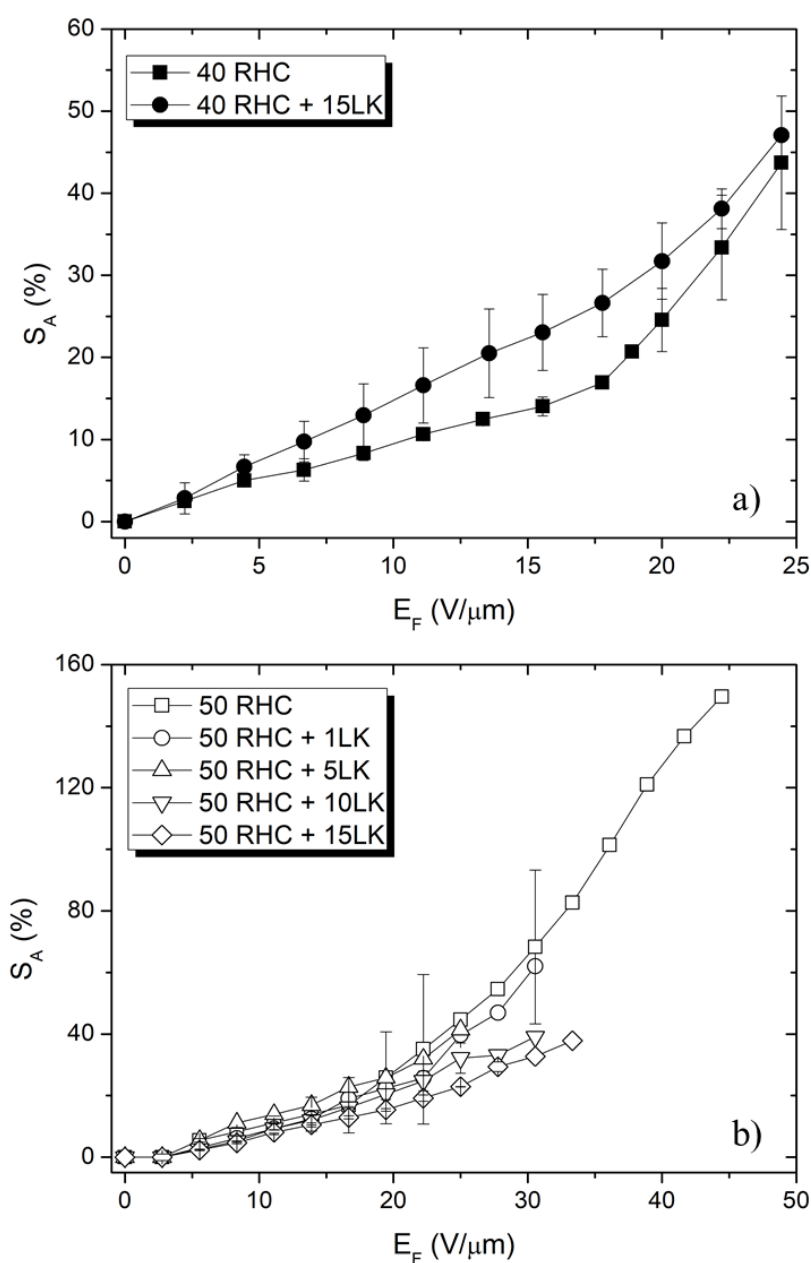
Material	$\lambda_e$	$S_A$ (%)	$E_F$ ( $V/\mu m$ )	$\sigma_M$ (kPa)	$U_e$ ( $kJ/m^3$ )	$K^2$ (%)
40 RHC	2	$43,7 \pm 8$	24,4	12,7	9,2	51,6
50 RHC	2	$149,6 \pm 2$	44,4	42,1	38,9	83,4
50 RHC	2,5	$162,4 \pm 18$	24,4	12,7	41,4	85,5
40 RHC + 15LK	2	$47,0 \pm 0,5$	24,4	14,2	11,2	51,1
50 RHC + 1LK	2	$62,0 \pm 0,3$	30,6	20,6	16,4	61,9
50 RHC + 5LK	2	$41,4 \pm 0,1$	25,0	14,4	10,6	50,0
50 RHC + 10LK	2	$39,1 \pm 0,3$	30,6	22,0	10,9	48,3
50 RHC + 15LK	2	$37,8 \pm 0,2$	33,3	27,2	12,8	47,3

Quando comparados os valores referentes às amostras 40 RHC e 50 RHC, além da já discutida melhora na resposta da deformação na área, a amostra 50 RHC apresenta também

elevada densidade de energia elástica ( $U_e$ ) e, especialmente, altos valores de eficiência de acoplamento ( $K^2$ ). Os valores do fator  $K^2$  superiores a 80% são comparáveis aos mais altos valores obtidos na atuação eletromecânica do acrílico elastomérico VHB [176], demonstrando assim a viabilidade de aplicação dos mesmos como músculos artificiais, através da elevada capacidade de conversão de energia elétrica em mecânica.

As atuações eletromecânicas nas amostras com adição de lignina foram realizadas em razão de pré estiramento de 2, a fins comparativos. A Figura 86 apresenta as curvas de deformação da área em função do campo elétrico.

Figura 86 - Curvas da deformação da área em função do campo elétrico para as amostras (a) 40 RHC e (b) 50 RHC com LK





Surpreendentemente, as amostras 50 RHC com LK apresentam ordem de grandeza de deformação similar à amostra pura, porém com ruptura dielétrica inferior. A redução da resistência dielétrica pode ser associada à concentração de cargas na lignina [24].

A figura de mérito do potencial de atuação eletromecânica ( $f_{PA}$ ) foi empregada nas amostras com lignina a fim de avaliar qualitativamente o desempenho eletromecânico dos DEAs. Os resultados são apresentados na Tabela 29.

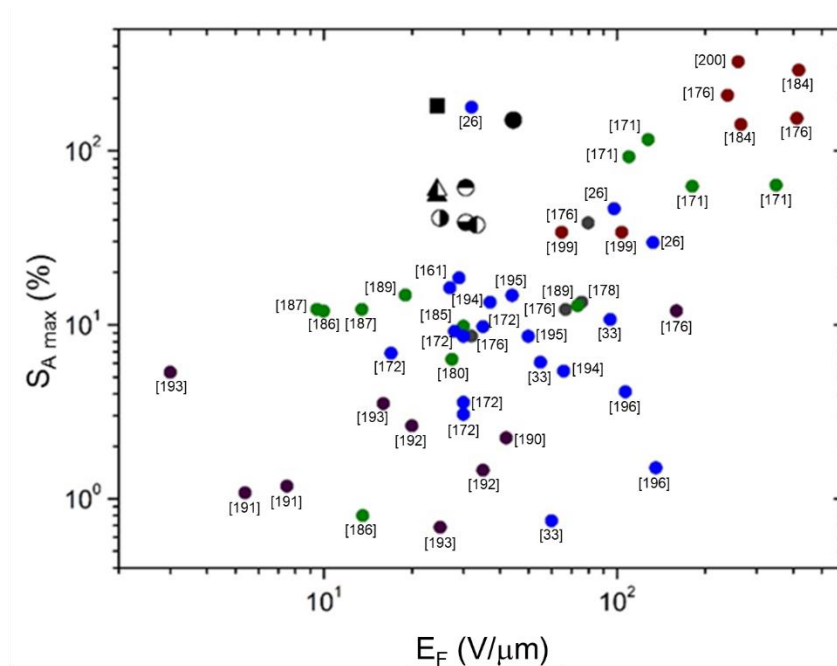
Tabela 29 – Potencial de atuação eletromecânica dos géis dielétricos nanoestruturados

<b>Material</b>	<b><math>f_{PA}</math> (1 kHz)</b>	<b><math>f_{PA}</math> (0,1 Hz)</b>
40 RHC + 15LK	0,89	1,03
50 RHC + 1LK	1,00	1,02
50 RHC + 5LK	0,94	1,02
50 RHC + 10LK	0,87	0,96
50 RHC + 15LK	0,74	0,90

Avaliando os valores obtidos a partir da figura de mérito, maiores concentrações de lignina tendem a reduzir o potencial de aplicação eletromecânica, em especial nas amostras 50 RHC, com valores inferiores a 1, demonstrando que o efeito do acréscimo no módulo elástico se sobrepôs ao da constante dielétrica. A exceção ocorre na amostra 40 RHC com LK, que apresenta melhor potencial eletromecânico mesmo em alta concentração de LK. Como a amostra 40 RHC apresenta rigidez inferior a 50 RHC, o efeito do aumento da constante dielétrica foi mais relevante do que o módulo elástico do material. Esse resultado se traduziu na Figura 86a, em que as deformações de área da amostra com LK se apresentam superiores, em relação a amostra pura, no mesmo campo elétrico.

Com base nos valores obtidos a partir das atuações eletromecânicas, foi construído um gráfico da máxima deformação da área no respectivo campo elétrico, de forma comparativa aos valores observados na literatura para diferentes DEAs, com base no compilado realizado na Tabela 2. Esses dados são apresentados na Figura 87.

Figura 87 – Comparativo da máxima deformação da área em resposta a solicitação do campo elétrico das amostras com diferentes DEAs reportados na literatura



Legenda: ■ 50 RHC ( $\lambda_e$  2,5x), ● 50 RHC ( $\lambda_e$  2x), ⊖ 50 RHC + 1LK, ⊕ 50 RHC + 5LK, ⊗ 50 RHC + 10LK, ⊙ 50 RHC + 15LK, ▲ 40 RHC, ▲ 40 RHC + 15LK. Amostras baseadas em: ● Acrílico, ● PDMS, ● SEBS, ● PU e ● outros.

Assim, é possível observar que os géis dielétricos nanoestruturados apresentam altas deformações em relativamente baixos campos elétricos. Mesmo que algumas amostras à base de acrílico elastomérico apresentem maiores deformações, essas ocorrem em campo elétrico com uma ordem de grandeza superior. Dessa forma, as amostras desenvolvidas no presente trabalho atendem a um dos maiores requisitos na área de DEAs: proporcionar maiores respostas mecânicas em menores campos elétricos.

## 6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados podemos concluir que:

- A mistura ternária de SEBS, OM e RHC, assim com os géis de SEBS e OM, apresentam uma estrutura micelar, embora maiores concentrações de RHC ocasionem o decréscimo da ordem de longo alcance. Essa característica demonstra a falta de afinidade da RHC com o bloco de PS.

- A RHC, assim como o OM, apresenta interação seletiva com o bloco borrachoso do SEBS. A mistura de SEBS e RHC apresenta miscibilidade parcial, enquanto a mistura ternária SEBS, OM e RHC apresenta ampla faixa de miscibilidade devido ao aumento da entropia configuracional do sistema.

- A adição de RHC aos géis de SEBS mantém os materiais com comportamento reológico de gel e não afeta a magnitude do módulo do platô borrachoso, o que demonstra que não houve aumento da reticulação física dos sistemas. Tal comportamento é corroborado pela análise de módulo de relaxação.

- Mecanicamente, os géis com adição de 50% de RHC, em relação ao gel de SEBS sem RHC, apresentam aumentos superiores a 800% na máxima resistência à tração e 1000% na deformação na ruptura, sem que ocorra acréscimo significativo no módulo elástico do mesmo.

- Por compressão, a adição de RHC tem pouco efeito no módulo compressivo e apresenta pronunciado efeito de enrijecimento por deformação em função da concentração de RHC. Isso demonstra o efeito de emaranhamento no comportamento mecânico dos géis pela adição de RHC.

- Esses resultados demonstram que o aumento da estabilidade mecânica em função da adição de RHC se deu por efeitos de emaranhamento, a partir da maior interação física entre as cadeias flexíveis em função do acréscimo de RHC.

- A adição de lignina kraft promove aumento na constante dielétrica dos géis poliméricos, devido a mecanismos de polarização dipolar e interfacial. Esse efeito é mais pronunciado na amostra com 50% de RHC, devido à melhor interação estrutural com a lignina.

- Em altas concentrações de lignina, ocorre aumento da perda dielétrica, porém sua magnitude é baixa frente a valores reportados na literatura.

- A adição de lignina em concentrações inferiores a 10% não promove efeitos significativos no comportamento mecânico dos géis. Em maiores concentrações ocorre o

decréscimo da máxima resistência à tração e deformação na ruptura, devido à tendência à aglomeração da mesma.

- Frente aos resultados obtidos pelos géis dielétricos nanoestruturados com adição de lignina, em especial a alta capacidade de deformação mecânica, baixo módulo elástico e aumento da constante dielétrica, esses materiais podem ser empregados como músculos artificiais em sistemas de atuadores de elastômeros dielétricos.

- A melhor reposta eletromecânica se dá na amostra com 50% de RHC, devido à sua maior estabilidade mecânica. Destaca-se também sua alta capacidade de conversão de energia elétrica em mecânica, comparável aos melhores resultados obtidos na literatura.

- Com adição de lignina, ocorre a melhora no desempenho eletromecânico da amostra 40 RHC + 15LK em relação à 40 RHC, devido ao melhor balanço de módulo elástico e constante dielétrica. O que proporcionou maiores deformações da área, no mesmo campo elétrico.

- Em comparação ao estado da arte, os géis dielétricos nanoestruturados obtidos neste trabalho apresentam uma reposta mecânica, em função de um campo elétrico, com ordem de grandeza comparável aos principais materiais utilizados, porém com significativo decréscimo do campo elétrico aplicado, sendo essa uma das características mais almejadas em um elastômero dielétrico.

## REFERÊNCIAS

- [1] AGUILAR, M.R.; ROMÁN, J.S. **Smart Polymers and their Applications**. Elsevier, 2019.
- [2] GAO, Z.; SHI, Q.; FUKUDA, T.; LI, C.; HUANG, Q. An overview of biomimetic robots with animal behaviors. **Neurocomputing**, v. 332, p. 339–350, 2019.
- [3] TRIVEDI, D.; RAHN, C.D.; KIER, W.M.; WALKER, I.D. Soft robotics: Biological inspiration, state of the art, and future research. **Applied Bionics and Biomechanics**, v. 5, n. 3, p. 99–117, 2008.
- [4] XUAN, R.; GE, J. Invisible photonic prints shown by water. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 2, p. 367–372, 2012.
- [5] CHEN, D.; PEI, Q. Electronic muscles and skins: A review of soft sensors and actuators. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 17, p. 11239–11268, 2017.
- [6] MADSEN, F.B.; DAUGAARD, A.E.; HVILSTED, S.; SKOV, A.L. The current state of silicone-based dielectric elastomer transducers. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 37, n. 5, p. 378–413, 2016.
- [7] QIU, Y.; ZHANG, E.; PLAMTHOTTAM, R.; PEI, Q. Dielectric Elastomer Artificial Muscle: Materials Innovations and Device Explorations. **Accounts of Chemical Research**, v. 52, n. 2, p. 316–325, 2019.
- [8] BAR-COHEN, Y. **Electroactive Polymer (EAP) Actuators as Artificial Muscles - Reality, Potential and Challenges**, 2nd ed. Bellingham: SPIE Press, 2004.
- [9] MIRFAKHRAI, T.; MADDEN, J.D.W.; BAUGHMAN, R.H. Polymer artificial muscles. **Materials Today**, v. 10, n. 4, p. 30–38, 2007.
- [10] YE, Z.; FAISAL, M.S.S.; ASMATULU, R.; CHEN, Z. Bio-inspired artificial muscle structure for integrated sensing and actuation. In: Y. Bar-Cohen. **Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD)**. San Diego: 2015, p. 9430241-8.
- [11] WANG, T.; FARAJOLLAHI, M.; CHOI, Y.S.; LIN, I.-T.; MARSHALL, J.E.; THOMPSON, N.M.; KAR-NARAYAN, S.; MADDEN, J.D.W.; SMOUKOV, S.K. Electroactive polymers for sensing. **Interface Focus**, v. 6, n. 4, p. 20160026, 2016.
- [12] MCCOUL, D.; PEI, Q. Tubular dielectric elastomer actuator for active fluidic control. **Smart Materials and Structures**, v. 24, n. 10, p. 105016, 2015.
- [13] CARPI, F.; FREDIANI, G.; TURCO, S.; DE ROSSI, D. Bioinspired tunable lens with muscle-like electroactive elastomers. **Advanced Functional Materials**, v. 21, n. 21, p. 4152–4158, 2011.

- [14] CARPI, F.; SMELA, E. **Biomedical Applications of Electroactive Polymer Actuators**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2009.
- [15] ACOME, E.; MITCHELL, S.K.; MORRISSEY, T.G.; EMMETT, M.B.; BENJAMIN, C.; KING, M.; RADAKOVITZ, M.; KEPLINGER, C. Hydraulically amplified self-healing electrostatic actuators with muscle-like performance. **Science**, v. 359, n. 6371, p. 61–65, 2018.
- [16] BAUER, S.; BAUER-GOGONEA, S.; GRAZ, I.; KALTENBRUNNER, M.; KEPLINGER, C.; SCHWÖDIAUER, R. 25th anniversary article: A soft future: From robots and sensor skin to energy harvesters. **Advanced Materials**, v. 26, n. 1, p. 149–162, 2014.
- [17] KOFOOD, G.; WIRGES, W.; PAAJANEN, M.; BAUER, S. Energy minimization for self-organized structure formation and actuation. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 8, p. 081916, 2007.
- [18] PEI, Q.; PELRINE, R.; STANFORD, S.; KORNBLUH, R.; ROSENTHAL, M. Electroelastomer rolls and their application for biomimetic walking robots. **Synthetic Metals**, v. 135–136, p. 129–131, 2003.
- [19] LI, C.; XIE, Y.; HUANG, X.; LIU, J.; JIN, Y.; LI, T. Novel dielectric elastomer structure of soft robot. *In*: Y. Bar-Cohen. **Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD)**. San Diego: 2015, p. 9430211-6.
- [20] SHIAN, S.; DIEBOLD, R.M.; CLARKE, D.R. Tunable lenses using transparent dielectric elastomer actuators. **Optics Express**, v. 21, n. 7, p. 8669, 2013.
- [21] JORDI, C.; MICHEL, S.; FINK, E. Fish-like propulsion of an airship with planar membrane dielectric elastomer actuators. **Bioinspiration & Biomimetics**, v. 5, n. 2, p. 026007, 2010.
- [22] GU, G.-Y.Y.; ZHU, J.; ZHU, L.-M.M.; ZHU, X. A survey on dielectric elastomer actuators for soft robots. **Bioinspiration and Biomimetics**, v. 12, n. 1, p. 1–22, 2017.
- [23] O'HALLORAN, A.; O'MALLEY, F.; MCHUGH, P. A review on dielectric elastomer actuators, technology, applications, and challenges. **Journal of Applied Physics**, v. 104, n. 7, p. 071101, 2008.
- [24] ROMASANTA, L.J.; LOPEZ-MANCHADO, M.A.; VERDEJO, R. Increasing the performance of dielectric elastomer actuators: A review from the materials perspective. **Progress in Polymer Science**, v. 51, p. 188–211, 2015.
- [25] CARASTAN, D.J.; DE SOUSA JUNIOR, R.R.; VIDOTTI, S.E. **Géis poliméricos nanoestruturados e sua aplicação como músculos artificiais e robôs flexíveis**. Depositante: Universidade Federal do ABC. BR102019006978-3. Depósito: 2019.

- [26] SHANKAR, R.; KRISHNAN, A.K.; GHOSH, T.K.; SPONTAK, R.J. Triblock copolymer organogels as high-performance dielectric elastomers. **Macromolecules**, v. 41, n. 16, p. 6100–6109, 2008.
- [27] HAMLEY, I.W. **The physics of block copolymers**. New York: Oxford University Press, 1998.
- [28] MAI, Y.; EISENBERG, A. Self-assembly of block copolymers. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 18, p. 5969, 2012.
- [29] JANG, Y.; HIRAI, T.; UEKI, T.; KATO, T. Enhancement of the actuation performance of dielectric triblock copolymers modified with additives. **Polymer International**, v. 61, n. 2, p. 228–234, 2012.
- [30] DE SOUSA, R.R.; CARASTAN, D.J. Influence of morphology and rheological properties on the mechanical and dielectric behavior of block copolymer gels. **Macromolecular Symposia**, v. 383, n. 1, p. 1800056, 2019.
- [31] CHEN, J.Y. **High strain tear resistant gels and gel composites for use as artificial muscle actuators**. Depositante: Applied Elastomerics. US6909220B2. Depósito: 2005.
- [32] KOO, C.; BAEK, K.; HONG, S.; HWANG, S.; KWAK, H.; MIN, K.; LEE, J.; CHO, K.; PARK, S. **Polymer blend composition and tunable actuators using the same**. Depositante: Korea Institute of Science and Technology. US8760040B2. Depósito: 2014.
- [33] AGUILAR BOLADOS, H.; HERNÁNDEZ-SANTANA, M.; ROMASANTA, L.J.; YAZDANI-PEDRAM, M.; QUIJADA, R.; LÓPEZ-MANCHADO, M.A.; VERDEJO, R. Electro-mechanical actuation performance of SEBS/PU blends. **Polymer**, v. 171, n. February, p. 25–33, 2019.
- [34] ALHABILL, F.N.; AYOUB, R.; ANDRITSCH, T.; VAUGHAN, A.S. Introducing particle interphase model for describing the electrical behaviour of nanodielectrics. **Materials & Design**, v. 158, p. 62–73, 2018.
- [35] HELAL, E.; DEMARQUETTE, N.R.; AMURIN, L.G.; DAVID, E.; CARASTAN, D.J.; FRÉCHETTE, M. Styrenic block copolymer-based nanocomposites: Implications of nanostructuration and nanofiller tailored dispersion on the dielectric properties. **Polymer**, v. 64, p. 139–152, 2015.
- [36] ROMASANTA, L.J.; HERNÁNDEZ, M.; LÓPEZ-MANCHADO, M.A.; VERDEJO, R. Functionalised graphene sheets as effective high dielectric constant fillers. **Nanoscale Research Letters**, v. 6, n. 1, p. 508, 2011.

- [37] KOO, C.; HONG, S.M.; HWANG, S.S.; BAEK, K.Y.; KWAK, S.J.; KIM, M.H.; KIM, B.R.; KWAK, H.L.; MIN, K.H.; PARK, Y.D. **Dielectric elastomer composites and actuators using the same**. Depositante: Korea Institute of Science and Technology. US2013/0049530A1. Depósito: 2013.
- [38] HAMLEY, I.W. Structure and flow behaviour of block copolymers. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 13, n. 33, p. R643–R671, 2001.
- [39] LEIBLER, L. Theory of microphase separation in block copolymers. **Macromolecules**, v. 13, n. 6, p. 1602–1617, 1980.
- [40] BATES, F.S.; FREDRICKSON, G.H. Block copolymer thermodynamics. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 41, p. 525–557, 1990.
- [41] HOHEISEL, T.N.; HUR, K.; WIESNER, U.B. Block copolymer-nanoparticle hybrid self-assembly. **Progress in Polymer Science**, v. 40, n. 1, p. 3–32, 2015.
- [42] FLOUDAS, G.; VAZAIIOU, B.; SCHIPPER, F.; ULRICH, R.; WIESNER, U.; IATROU, H.; HADJICHRISTIDIS, N. Poly(ethylene oxide-b-isoprene) diblock copolymer phase diagram. **Macromolecules**, v. 34, n. 9, p. 2947–2957, 2001.
- [43] VAN MAANEN, G.J.; SEELEY, S.L.; CAPRACOTTA, M.D.; WHITE, S.A.; BUKOVNIK, R.R.; HARTMANN, J.; MARTIN, J.D.; SPONTAK, R.J. Property and morphology development in nanocomposite thermoplastic elastomer gels. **Langmuir**, v. 21, n. 7, p. 3106–3115, 2005.
- [44] 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.
- [45] 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.
- [46] ASKELAND, D.R.; FULAY, P.P.; WRIGHT, W.J. Polymers. *In*: ASKELAND, D.R. **The Science and Engineering of Materials**. Stamford: Cengage Learning, 2011, pp. 601–649.
- [47] AFZAL, A.; KAUSAR, A.; SIDDIQ, M. Review highlighting physical prospects of styrenic polymer and styrenic block copolymer reinforced with carbon nanotube. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 56, n. 6, p. 573–593, 2017.
- [48] DROBNY, J.G. **Handbook of thermoplastics elastomers**. New York: Plastics Design Library, 2007.



- [49] BEDJAOUI, K.; KRACHE, R.; MARCOS-FERNÁNDEZ, A.; GUESSOUM, M. The effect of compatibilizer SEBS on the mechanical, morphological and thermal properties of the polystyrene/poly(styrene-co-acrylonitrile) copolymer blends. **Materials Research Express**, v. 6, n. 10, p. 105334, 2019.
- [50] GRIGORESCU, R.M.; GHIOCA, P.; IANCU, L.; GRIGORE, M.E.; ION, R.; NICOLAE, C.; GABOR, R.; FILIPESCU, M.I.; RAPA, M.; TRUSCA, R.D.; GHIUREA, M. Impact strength elastomer composites based on polystyrene components separated from waste electrical and electronic equipment. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 5, p. 48329, 2020.
- [51] CHEN, Y.; WU, Z.; FAN, Q.; YANG, S.; SONG, E.; ZHANG, Q. Great toughness reinforcement of isotactic polypropylene/elastomer blends with quasi-cocontinuous phase morphology by traces of  $\beta$ -nucleating agents and carbon nanotubes. **Composites Science and Technology**, v. 167, p. 277–284, 2018.
- [52] KEYZER, N.R.M. De; SOUTHWICK, J.G.; DIJK, M. Van. **Adhesive composition**. Depositante: Kraton Polymers Research. EP1354016B1. Depósito: 2002.
- [53] KITSON, R.P. **Pressure sensitive adhesive**. Depositante: Avery Dennison Corp. US20090312483A1. Depósito: 2006.
- [54] HOCH, M.; HERRMANN, M. **Hotmelt adhesives**. Depositante: Lanxess Deutschland GmbH. US20110229721A1. Depósito: 2008.
- [55] BUI, H.S.; LU, S. xiang; PRADIER, F.; MERCADO, R.; BLIN, X.; ARNAUD, P. **Cosmetic compositions containing block copolymers, tackifiers and modified silicones**. Depositante: L'Oreal SA. US8778323B2. Depósito: 2006.
- [56] MROZEK, R.A.; LEIGHLITER, B.; GOLD, C.S.; BERINGER, I.R.; YU, J.H.; VANLANDINGHAM, M.R.; MOY, P.; FOSTER, M.H.; LENHART, J.L. The relationship between mechanical properties and ballistic penetration depth in a viscoelastic gel. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 44, p. 109–120, 2015.
- [57] BRACQ, A.; DELILLE, R.; MARÉCHAL, C.; BOUREL, B.; ROTH, S.; MAUZAC, O. Rib fractures prediction method for kinetic energy projectile impact: from blunt ballistic experiments on SEBS gel to impact modeling on a human torso FE model. **Forensic Science International**, v. 297, p. 177–183, 2019.
- [58] SHANKAR, R.; GHOSH, T.K.; SPONTAK, R.J. **Electroactive nanostructured polymers as tunable organic actuators**. Depositante: North Carolina State University. WO2008063590A1. Depósito: 2007.

- [59] CARASTAN, D.J.; SANTOS, D.J.; SALTARELLI, G.E.; SACRAMENTO, J.B.; SOUSA JUNIOR, R.R.; VIDOTTI, S.E. **Elastômeros dielétricos à base de lignina para aplicação como polímeros eletroativos, músculos artificiais e robôs flexíveis**. Depositante: Universidade Federal do ABC. BR1020190247410. Depósito:2019.
- [60] SCHNABLEGGER, H.; SINGH, Y. **The SAXS guide**: Getting acquainted with the principles. Graz: Anton Paar, 2013.
- [61] PAUW, B.R. Everything SAXS: Small-angle scattering pattern collection and correction. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 25, n. 38, p. 383201, 2013.
- [62] GIACOMELLI, F.C. **Estruturação e comportamento físico-químico de sistemas coloidais sob efeito de campo elétrico externo como perspectiva para a ciência macromolecular**. 148 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.
- [63] LIN, P.-C.; LIN, S.; WANG, P.C.; SRIDHAR, R. Techniques for physicochemical characterization of nanomaterials. **Biotechnology Advances**, v. 32, n. 4, p. 711–726, 2014.
- [64] BAILEY, T.S.; HARDY, C.M.; EPPS, T.H.; BATES, F.S. A Noncubic Triply Periodic Network Morphology in Poly(isoprene- b -styrene- b -ethylene oxide) Triblock Copolymers. **Macromolecules**, v. 35, n. 18, p. 7007–7017, 2002.
- [65] BANG, J.; JAIN, S.; LI, Z.; LODGE, T.P.; PEDERSEN, J.S.; KESSELMAN, E.; TALMON, Y. Sphere, cylinder, and vesicle nanoaggregates in poly(styrene-b-isoprene) diblock copolymer solutions. **Macromolecules**, v. 39, n. 3, p. 1199–1208, 2006.
- [66] CARASTAN, D.J.; AMURIN, L.G.; CRAIEVICH, A.F.; GONÇALVES, M. do 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.
- [67] CARASTAN, D.J.; AMURIN, L.G.; CRAIEVICH, A.F.; GONÇALVES, M.D.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.
- [68] DE SOUSA JR., R.R.; AMURIN, L.G.; DEMARQUETTE, N.R.; CARASTAN, D.J. Block copolymer nanocomposites with mono- and bioriented structures. **Technical Proceedings of the 2014 NSTI Nanotechnology Conference and Expo, NSTI-Nanotech 2014**, v. 1, p. 412–415, 2014.
- [69] AHN, J.-H.; ZIN, W.-C. Effect of polyisoprene molecular weight on morphological transition in binary blends of styrene–isoprene diblock copolymer and polyisoprene. **Macromolecules**, v. 35, n. 27, p. 10238–10240, 2002.

- [70] AOKI, Y.; TAKAHASHI, R.; NISHITSUJI, S.; ISHIGAMI, A.; KODA, T.; NISHIOKA, A. Viscoelasticity and morphology of polystyrene-block-poly[ethylene-co-(ethylene-propylene)]-block-polystyrene tri-block copolymer/paraffinic oil blends. 1. Effect of oil content. **Rheologica Acta**, v. 55, n. 4, p. 293–301, 2016.
- [71] HELAL, E.; AMURIN, L.G.; CARASTAN, D.J.; DE SOUSA, R.R.; DAVID, E.; FRÉCHETTE, M.; DEMARQUETTE, N.R. Tuning the mechanical and dielectric properties of clay-containing thermoplastic elastomer nanocomposites. **Polymer Engineering & Science**, v. 58, n. S1, p. E174–E181, 2018.
- [72] LEE, S.-I.; ZIN, W.-C.; AHN, J.-H. Effect of homopolymer molecular weight on order-order transition in block copolymer and homopolymer blends. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 9, n. 12, p. 7499–7502, 2009.
- [73] LÓPEZ-BARRÓN, C.R.; EBERLE, A.P.R.; YAKOVLEV, S.; BONS, A.-J. Structural origins of mechanical properties and hysteresis in SIS triblock copolymers/polystyrene blends with spherical morphology. **Rheologica Acta**, v. 55, n. 2, p. 103–116, 2016.
- [74] KIMISHIMA, K.; KOGA, T.; HASHIMOTO, T. Order–order phase transition between spherical and cylindrical microdomain structures of block copolymer. I. Mechanism of the transition. **Macromolecules**, v. 33, n. 3, p. 968–977, 2000.
- [75] NIE, H.; BANSIL, R.; LUDWIG, K.; STEINHART, M.; KOŇÁK, Č.; BANG, J. Time-resolved small-angle x-ray scattering study of the kinetics of disorder-order transition in a triblock copolymer in a selective solvent for the middle block. **Macromolecules**, v. 36, n. 21, p. 8097–8106, 2003.
- [76] 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.
- [77] 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.
- [78] 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.
- [79] PRASMAN, E.; THOMAS, E.L. High-strain tensile deformation of a sphere-forming triblock copolymer/mineral oil blend. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 36, n. 10, p. 1625–1636, 1998.

- [80] DANIEL, C.; HAMLEY, I.W.; MORTENSEN, K. Effect of planar extension on the structure and mechanical properties of polystyrene–poly(ethylene-co-butylene)–polystyrene triblock copolymers. **Polymer**, v. 41, n. 26, p. 9239–9247, 2000.
- [81] SCHNEIDER, L.; MÜLLER, M. Rheology of symmetric diblock copolymers. **Computational Materials Science**, v. 169, n. March, p. 109107, 2019.
- [82] CARASTAN, D.J. Obtenção e Caracterização Reológica de Nanocompósitos de Polímeros Estirênicos. 2007.
- [83] AMURIN, L.G. **O estudo do comportamento reológico de nanocompósitos de copolímeros em bloco contendo nanocargas**. 223 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, 2014.
- [84] CARASTAN, D.J.; DEMARQUETTE, N.R.; VERMOGEN, A.; MASENELLI-VARLOT, K. Linear viscoelasticity of styrenic block copolymers–clay nanocomposites. **Rheologica Acta**, v. 47, n. 5–6, p. 521–536, 2008.
- [85] KOSSUTH, M.B.; MORSE, D.C.; BATES, F.S. Viscoelastic behavior of cubic phases in block copolymer melts. **Journal of Rheology**, v. 43, n. 1, p. 167–196, 1999.
- [86] RINAWA, K.; MAITI, S.N.; SONNIER, R.; LOPEZ CUESTA, J.-M. Dynamic rheological studies and applicability of time–temperature superposition principle for PA12/SEBS-g-MA blends. **Polymer Bulletin**, v. 72, n. 12, p. 3305–3324, 2015.
- [87] MACAÚBAS, P.H.P.; DEMARQUETTE, N.R. Time-temperature superposition principle applicability for blends formed of immiscible polymers. **Polymer Engineering & Science**, v. 42, n. 7, p. 1509–1519, 2002.
- [88] NAKANO, T. Applicability condition of time–temperature superposition principle (TTSP) to a multi-phase system. **Mechanics of Time-Dependent Materials**, v. 17, n. 3, p. 439–447, 2013.
- [89] ROSEDALE, J.H.; BATES, F.S. Rheology of ordered and disordered symmetric poly(ethylenepropylene)-poly(ethylethylene) diblock copolymers. **Macromolecules**, v. 23, n. 8, p. 2329–2338, 1990.
- [90] HOTTA, A.; CLARKE, S.M.; THERENTJEV, E.M. Stress Relaxation in Transient Networks of Symmetric Triblock Styrene–Isoprene–Styrene Copolymer. **Macromolecules**, v. 35, n. 1, p. 271–277, 2002.
- [91] MISHRA, S.; BADANI PRADO, R.M.; LACY, T.E.; KUNDU, S. Investigation of failure behavior of a thermoplastic elastomer gel. **Soft Matter**, v. 14, n. 39, p. 7958–7969, 2018.

- [92] CARRETTI, E.; DEI, L.; WEISS, R.G. Soft matter and art conservation. Rheoreversible gels and beyond. **Soft Matter**, v. 1, n. 1, p. 17, 2005.
- [93] ALMDAL, K.; DYRE, J.; HVIDT, S.; KRAMER, O. Towards a phenomenological definition of the term ‘gel.’ **Polymer Gels and Networks**, v. 1, n. 1, p. 5–17, 1993.
- [94] AHN, S.; KASI, R.M.; KIM, S.-C.; SHARMA, N.; ZHOU, Y. Stimuli-responsive polymer gels. **Soft Matter**, v. 4, n. 6, p. 1151, 2008.
- [95] CHANTAWANSRI, T.L.; DUNCAN, A.J.; ILAVSKY, J.; STOKES, K.K.; BERG, M.C.; MROZEK, R.A.; LENHART, J.L.; BEYER, F.L.; ANDZELM, J.W. Phase behavior of SEBS triblock copolymer gels. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 49, n. 20, p. 1479–1491, 2011.
- [96] DRZAL, P.L.; SHULL, K.R. Origins of mechanical strength and elasticity in thermally reversible, acrylic triblock copolymer gels. **Macromolecules**, v. 36, n. 6, p. 2000–2008, 2003.
- [97] SHARMA, G.; THAKUR, B.; NAUSHAD, M.; KUMAR, A.; STADLER, F.J.; ALFADUL, S.M.; MOLA, G.T. Applications of nanocomposite hydrogels for biomedical engineering and environmental protection. **Environmental Chemistry Letters**, v. 16, n. 1, p. 113–146, 2018.
- [98] KRISHNAN, A.S.; SHANKAR, R.; GHOSH, T.K.; SPONTAK, R.J. Nanostructured triblock copolymer network with tailorable electroactive response. **Smart Materials, Adaptive Structures and Intelligent Systems, Volume 1**, v. 1, p. 473–480, 2008.
- [99] CI, T.; LI, T.; CHEN, L.; CHANG, G.; YU, L.; DING, J. Effects of “mature micelle” formation of Pluronic P123 on equilibrium between lactone and carboxylate forms of 10-hydrocamptothecin in water. **Polymer Chemistry**, v. 4, n. 11, p. 3245, 2013.
- [100] VARGANTWAR, P.H.; ÖZÇAM, A.E.; GHOSH, T.K.; SPONTAK, R.J. Prestrain-free dielectric elastomers based on acrylic thermoplastic elastomer gels: A morphological and (electro)mechanical property study. **Advanced Functional Materials**, v. 22, n. 10, p. 2100–2113, 2012.
- [101] CRETON, C.; HU, G.; DEPLACE, F.; MORGRET, L.; SHULL, K.R. Large-strain mechanical behavior of model block copolymer adhesives. **Macromolecules**, v. 42, n. 20, p. 7605–7615, 2009.
- [102] CHANTAWANSRI, T.L.; SIRK, T.W.; MROZEK, R.; LENHART, J.L.; KRÖGER, M.; SLIOZBERG, Y.R. The effect of polymer chain length on the mechanical properties of triblock copolymer gels. **Chemical Physics Letters**, v. 612, p. 157–161, 2014.

- [103] CHANTAWANSRI, T.L.; SIRK, T.W.; SLIOZBERG, Y.R. Entangled triblock copolymer gel: Morphological and mechanical properties. **The Journal of Chemical Physics**, v. 138, n. 2, p. 024908, 2013.
- [104] MISHRA, S.; BADANI PRADO, R.M.; ZHANG, S.; LACY, T.E.; GU, X.; KUNDU, S. Mechanical properties and failure behavior of physically assembled triblock copolymer gels with varying midblock length. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, p. polb.24860, 2019.
- [105] TAVARES, L.B.; BOAS, C. V.; SCHLEDER, G.R.; NACAS, A.M.; ROSA, D.S.; SANTOS, D.J. Bio-based polyurethane prepared from Kraft lignin and modified castor oil. **Express Polymer Letters**, v. 10, n. 11, p. 927–940, 2016.
- [106] ZABET, M.; MISHRA, S.; KUNDU, S. Effect of graphene on the self-assembly and rheological behavior of a triblock copolymer gel. **RSC Advances**, v. 5, n. 102, p. 83936–83944, 2015.
- [107] LAURER, J.H.; MULLING, J.F.; BUKOVNIK, R.; SPONTAK, R.J. Phase behavior of triblock copolymers upon incorporation of non-parent, midblock-associating additives. **Macromolecular Research**, v. 461, p. 69–74, 1997.
- [108] LAURER, J.H.; MULLING, J.F.; KHAN, S.A.; SPONTAK, R.J.; LIN, J.S.; BUKOVNIK, R. Thermoplastic elastomer gels. II. Effects of composition and temperature on morphology and gel rheology. **Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics**, v. 36, n. 14, p. 2513–2523, 1998.
- [109] PESTER, C.W.; LIEDEL, C.; RUPPEL, M.; BÖKER, A. Block copolymers in electric fields. **Progress in Polymer Science**, v. 64, p. 182–214, 2017.
- [110] HOY, R.S.; ROBBINS, M.O. Strain hardening of polymer glasses: Effect of entanglement density, temperature, and rate. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 44, n. 24, p. 3487–3500, 2006.
- [111] RAJA, P.R.; WILSON, J.K.; PETERS, M.A.; CROLL, S.G. Evaluation of olefinic block copolymer blends with amorphous polyolefins-effect of different unsaturated and saturated hydrocarbon tackifier resins on blend miscibility. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 130, n. 4, p. 2624–2644, 2013.
- [112] KONG, W.-S.; JU, T.-J.; PARK, J.-H.; LEE, J.-W.; YOON, H.G. Modification of biaxially oriented polypropylene films using dicyclopentadiene based hydrogenated hydrocarbon resin. **Journal of Polymer Engineering**, v. 35, n. 9, p. 859–866, 2015.
- [113] MILDENBERG, R.; ZANDER, M.; COLLIN, G. **Hydrocarbon resins**. Weinheim: VCH, 1997.

- [114] LEE, J.; SONG, Y.; LIM, S.; PARK, D.; SUNG, I.; CHIN, I. Effect of composition of EVA-based hot-melt adhesives on adhesive strength. **Journal of Adhesion and Interface**, v. 11, n. 4, p. 155–161, 2010.
- [115] DEL PILAR FERRANDIZ-GOMEZ, T.; FERNANDEZ-GARCIA, J.C.; ORGILES-BARCELO, A.C.; MARTIN-MARTINEZ, J.M. Effects of hydrocarbon tackifiers on the adhesive properties of contact adhesives based on polychloroprene. II. Nature of the hydrocarbon tackifier. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 10, n. 12, p. 1383–1399, 1996.
- [116] SUNG, I.K.; KIM, K.-S.; CHIN, I.-J. Dynamic mechanical and morphological study on model pressure sensitive adhesive based on poly(styrene-*b*-butadiene-*b*-styrene). **Polymer Journal**, v. 30, n. 3, p. 181–185, 1998.
- [117] KIM, J.K.; RYU, D.Y.; LEE, K.-H. The aromatic hydrocarbon resins with various hydrogenation degrees Part 1. The phase behavior and miscibility with polybutadiene and with polystyrene. **Polymer**, v. 41, n. 14, p. 5195–5205, 2000.
- [118] RYU, D.Y.; KIM, J.K. The aromatic hydrocarbon resins with various hydrogenation degrees Part 2. The adhesion and viscoelastic properties of the mixtures of resins and block copolymers. **Polymer**, v. 41, n. 14, p. 5207–5218, 2000.
- [119] CRASS, G.; BOTHE, L. **Transparent polypropylene film for candy twist wrapping**. Depositante: Hoechst Aktiengesellschaft. US4786533. Depósito: 1988.
- [120] BASAK, G.C.; BANDYOPADHYAY, A.; BHOWMICK, A.K. The role of tackifiers on the auto-adhesion behavior of EPDM rubber. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 7, p. 3166–3176, 2012.
- [121] DENG, X. Progress on rubber-based pressure-sensitive adhesives. **The Journal of Adhesion**, v. 94, n. 2, p. 77–96, 2018.
- [122] MACEDO, A.V.; LEWTAS, K.; SHUTT, J.R. **Adhesive components and process for manufacture**. Depositante: ExxonMobil Chemical Patents Inc. US7276557. Depósito: 2007.
- [123] ARAKAWA, M.; YAMADA, B.; KATANOSAKA, A.; KATO, K. **Pressure-sensitive adhesives**. Depositante: Arakawa Rinsan Kagaku Kogyo KK. US3554940. Depósito: 1971.
- [124] SAKAGUCHI, Y.; HORI, N.; IWATA, T.; TAKEMURA, A. Surface property and compatibility of poly(styrene-isoprene-styrene) triblock copolymer/tackifier blend system. **The Journal of Adhesion**, v. 86, n. 9, p. 953–968, 2010.
- [125] GOUVEIA, J.R.; DA COSTA, C.L.; TAVARES, L.B.; DOS SANTOS, D.J. Synthesis of Lignin-Based Polyurethanes: A Mini-Review. **Mini-Reviews in Organic Chemistry**, v. 16, n. 4, p. 345–352, 2019.

- [126] HUANG, S.; SHUYI, S.; GAN, H.; LINJUN, W.; LIN, C.; DANYUAN, X.; ZHOU, H.; LIN, X.; QIN, Y. Facile fabrication and characterization of highly stretchable lignin-based hydroxyethyl cellulose self-healing hydrogel. **Carbohydrate Polymers**, v. 223, n. May, p. 115080, 2019.
- [127] PONNUSAMY, V.K.; NGUYEN, D.D.; DHARMARAJA, J.; SHOBANA, S.; BANU, J.R.; SARATALE, R.G.; CHANG, S.W.; KUMAR, G. A review on lignin structure, pretreatments, fermentation reactions and biorefinery potential. **Bioresource Technology**, v. 271, n. August 2018, p. 462–472, 2019.
- [128] LUPOI, J.S.; SINGH, S.; PARTHASARATHI, R.; SIMMONS, B.A.; HENRY, R.J. Recent innovations in analytical methods for the qualitative and quantitative assessment of lignin. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 49, p. 871–906, 2015.
- [129] LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 7, p. 1266–1290, 2014.
- [130] SANTOS, L.T. **Efeito estabilizante da lignina kraft em PBAT durante envelhecimento térmico e hidrotérmico**. 128 f. Tese (Doutrado) - Programa de Pós Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, Universidade Federal do ABC, 2018.
- [131] SOUSA JUNIOR, R.R. de; GOUVEIA, J.R.; NACAS, A.M.; TAVARES, L.B.; ITO, N.M.; MOURA, E.N. de; GAIA, F.A.; PEREIRA, R.F.; SANTOS, D.J. dos. Improvement of polypropylene adhesion by kraft lignin incorporation. **Materials Research**, v. 22, n. 2, 2019.
- [132] DUVAL, A.; LAWOKO, M. A review on lignin-based polymeric, micro- and nano-structured materials. **Reactive and Functional Polymers**, v. 85, p. 78–96, 2014.
- [133] ZAKZESKI, J.; BRUIJNINCX, P.C.A.; JONGERIUS, A.L.; WECKHUYSEN, B.M. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 6, p. 3552–3599, 2010.
- [134] COLLINS, M.N.; NECHIFOR, M.; TANASĂ, F.; ZĂNOAGĂ, M.; MCLOUGHLIN, A.; STRÓŻYK, M.A.; CULEBRAS, M.; TEACĂ, C.-A. Valorization of lignin in polymer and composite systems for advanced engineering applications – A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 131, p. 828–849, 2019.
- [135] CHAKAR, F.S.; RAGAUSKAS, A.J. Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. **Industrial Crops and Products**, v. 20, n. 2, p. 131–141, 2004.
- [136] AHVAZI, B.; CLOUTIER, É.; WOJCIECHOWICZ, O.; NGO, T.-D. Lignin profiling: A guide for selecting appropriate lignins as precursors in biomaterials development. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, n. 10, p. 5090–5105, 2016.



- [137] GLASSER, W.G. About making lignin great again — Some lessons from the past. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, n. August, p. 1–17, 2019.
- [138] ROMHÁNYI, V.; KUN, D.; PUKÁNSZKY, B. Correlations among miscibility, structure, and properties in thermoplastic polymer/lignin blends. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, n. 11, p. 14323–14331, 2018.
- [139] KUN, D.; PUKÁNSZKY, B. Polymer/lignin blends: Interactions, properties, applications. **European Polymer Journal**, v. 93, n. December 2016, p. 618–641, 2017.
- [140] SUGANO-SEGURA, A.T.R.; TAVARES, L.B.; RIZZI, J.G.F.; ROSA, D.S.; SALVADORI, M.C.; DOS SANTOS, D.J. Mechanical and thermal properties of electron beam-irradiated polypropylene reinforced with Kraft lignin. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 139, p. 5–10, 2017.
- [141] DIAS, O.A.T.; SAIN, M.; CESARINO, I.; LEÃO, A.L. Development of high bio-content polypropylene composites with different industrial lignins. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 30, n. 1, p. 70–78, 2019.
- [142] POUTEAU, C.; CATHALA, B.; DOLE, P.; KUREK, B.; MONTIES, B. Structural modification of Kraft lignin after acid treatment: characterisation of the apolar extracts and influence on the antioxidant properties in polypropylene. **Industrial Crops and Products**, v. 21, n. 1, p. 101–108, 2005.
- [143] YUE, X.; CHEN, F.; ZHOU, X.; HE, G. Preparation and characterization of poly(vinyl chloride) polyblends with fractionated lignin. **International Journal of Polymeric Materials**, v. 61, n. 3, p. 214–228, 2012.
- [144] POUTEAU, C.; BAUMBERGER, S.; CATHALA, B.; DOLE, P. Lignin–polymer blends: Evaluation of compatibility by image analysis. **Comptes Rendus Biologies**, v. 327, n. 9–10, p. 935–943, 2004.
- [145] LISPERGUER, J.; NUÑEZ, C.; PEREZ-GUERRERO, P. Structure and thermal properties of maleated lignin-recycled polystyrene composites. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 58, n. 4, p. 1937–1940, 2013.
- [146] REZA BARZEGARI, M.; ALEMDAR, A.; ZHANG, Y.; RODRIGUE, D. Mechanical and rheological behavior of highly filled polystyrene with lignin. **Polymer Composites**, v. 33, n. 3, p. 353–361, 2012.
- [147] CHUNG, H. **Lignin-containing polymers**. Depositante: Florida State University Research Foundation Inc. US9701777B2. Depósito:2016.

- [148] NACAS, A.M.; ITO, N.M.; SOUSA, R.R. De; SPINACÉ, M.A.; DOS SANTOS, D.J. Effects of NCO:OH ratio on the mechanical properties and chemical structure of Kraft lignin-based polyurethane adhesive. **The Journal of Adhesion**, v. 93, n. 1–2, p. 18–29, 2017.
- [149] KABIR, A.S.; YUAN, Z.; KUBOKI, T.; XU, C. (Charles). De-polymerization of industrial lignins to improve the thermo-oxidative stability of polyolefins. **Industrial Crops and Products**, v. 120, p. 238–249, 2018.
- [150] GADIOLI, R.; WALDMAN, W.R.; DE PAOLI, M.A. Lignin as a green primary antioxidant for polypropylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 45, p. 1–7, 2016.
- [151] SIVASANKARAPILLAI, G.; ESLAMI, E.; LABORIE, M.-P. Potential of organosolv lignin based materials in pressure sensitive adhesive applications. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 15, p. 12817–12824, 2019.
- [152] HOLLERTZ, R.; ARWIN, H.; FAURE, B.; ZHANG, Y.; BERGSTRÖM, L.; WÅGBERG, L. Dielectric properties of lignin and glucomannan as determined by spectroscopic ellipsometry and Lifshitz estimates of non-retarded Hamaker constants. **Cellulose**, v. 20, n. 4, p. 1639–1648, 2013.
- [153] CAZACU, G.; DARIE-NITA, R.N.; CHIRILA, O.; TOTOLIN, M.; ASANDULESA, M.; CIOLACU, D.E.; LUDWICZAK, J.; VASILE, C. Environmentally friendly polylactic acid/modified lignosulfonate biocomposites. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 25, n. 3, p. 884–902, 2017.
- [154] STIUBIANU, G.; BELE, A.; TUGUI, C.; MUSTEATA, V. New dielectric elastomers with improved properties for energy harvesting and actuation. In: Cristea, I.; Vladescu, M.; Tamas, R. **Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics, and Nanotechnologies VII** Constanta: 2015, p. 9258081-10.
- [155] BILODEAU, R.A.; KRAMER, R.K. Self-Healing and Damage Resilience for Soft Robotics: A Review. **Frontiers in Robotics and AI**, v. 4, n. October, 2017.
- [156] BAR-COHEN, Y.; KIM, K.J.; CHOI, H.R.; MADDEN, J.D.W. Electroactive polymer materials. **Smart Materials and Structures**, v. 16, n. 2, p. 0–2, 2007.
- [157] BAR-COHEN, Y. Electroactive polymers: current capabilities and challenges. In: Bar-Cohen, Y. **Smart Structures and Materials 2002: Electroactive Polymer Actuators and Devices**. San Diego: 2002, p. 1–7.
- [158] CHENG, Z.; ZHANG, Q. Field-Activated Electroactive Polymers. **MRS Bulletin**, v. 33, n. 03, p. 183–187, 2008.

- [159] BROCHU, P.; PEI, Q. Dielectric Elastomers for Actuators and Artificial Muscles. *In*: Rasmussen, L. **Electroactivity in polymeric materials**. Boston: Springer, 2012, p. 1–56.
- [160] SHANKAR, R.; GHOSH, T.K.; SPONTAK, R.J. Electroactive nanostructured polymers as tunable actuators. **Advanced Materials**, v. 19, n. 17, p. 2218–2223, 2007.
- [161] SHANKAR, R.; GHOSH, T.K.; SPONTAK, R.J. Dielectric elastomers as next-generation polymeric actuators. **Soft Matter**, v. 3, n. 9, p. 1116, 2007.
- [162] HINES, L.; PETERSEN, K.; LUM, G.Z.; SITTI, M. Soft Actuators for Small-Scale Robotics. **Advanced Materials**, v. 29, n. 13, p. 1603483, 2017.
- [163] SUO, Z. Theory of dielectric elastomers. **Acta Mechanica Solida Sinica**, v. 23, n. 6, p. 549–578, 2010.
- [164] NEWELL, B.; KRUTZ, G.; STEWART, F.; PASCAL, K. Novel pre-strain method for dielectric electroactive polymers. *In* Bar-Cohen, Y.; Vidal, F. **Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD)**. Las Vegas: 2016, p. 9798371-7.
- [165] PELRINE, R.; KORNBLUH, R.D.; PEI, Q.; STANFORD, S.; OH, S.; ECKERLE, J.; FULL, R.J.; ROSENTHAL, M.A.; MEIJER, K. Dielectric elastomer artificial muscle actuators: toward biomimetic motion. *In*: Bar-Cohen, Y. **SPIE's 9th Annual International Symposium on Smart Structures and Material**. San Diego: 2002, pp. 126–137.
- [166] DICKINSON, M.H. How animals move: An integrative view. **Science**, v. 288, n. 5463, p. 100–106, 2000.
- [167] FULL, R.J.; MEIJER, K. Metrics of natural muscle function. *In*: Bar-Cohen, Y. **Electroactive Polymer (EAP) Actuators as Artificial Muscles - Reality, Potential and Challenges**. Bellingham: SPIE Press, 2004, p. 73–87.
- [168] MADDEN, J.D.W.; VANDESTEEG, N.A.; ANQUETIL, P.A.; MADDEN, P.G.A.; TAKSHI, A.; PYTEL, R.Z.; LAFONTAINE, S.R.; WIERINGA, P.A.; HUNTER, I.W. Artificial muscle technology: Physical principles and naval prospects. **IEEE Journal of Oceanic Engineering**, v. 29, n. 3, p. 706–728, 2004.
- [169] MEIJER, K.; ROSENTHAL, M.S.; FULL, R.J. Muscle-like actuators? A comparison between three electroactive polymers. *In*: Bar-Cohen, Y. **Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering**. Newport Beach: 2001, p. 9798371-7.
- [170] ZHU, F.; ZHANG, C.; QIAN, J.; CHEN, W. Mechanics of dielectric elastomers: materials, structures, and devices. **Journal of Zhejiang University Science A**, v. 17, n. 1, p. 1–21, 2016.

- [171] KORNBLUH, R.D.; PELRINE, R.; PEI, Q.; OH, S.; JOSEPH, J. Ultrahigh strain response of field-actuated elastomeric polymers. *In*: Bar-Cohen, Y. **MRS Proceedings**. Newport Beach: 2000, p. 51-64.
- [172] KIM, B.; PARK, Y.D.; MIN, K.; LEE, J.H.; HWANG, S.S.; HONG, S.M.; KIM, B.H.; KIM, S.O.; KOO, C.M. Electric actuation of nanostructured thermoplastic elastomer gels with ultralarge electrostriction coefficients. **Advanced Functional Materials**, v. 21, n. 17, p. 3242–3249, 2011.
- [173] PELRINE, R.; KORNBLUH, R. Electromechanical transduction effects in dielectric elastomers: Actuation, sensing, stiffness modulation and electric energy generation. *In*: Carpi, F.; De Rossi, D.; Kornbluh, R.; Pelrine, R.; Sommer-Larsen, P. **Dielectric Elastomers as Electromechanical Transducers**. Amsterdam: Elsevier, 2008, p. 3–12.
- [174] PELRINE, R.E.; KORNBLUH, R.D.; JOSEPH, J.P. Electrostriction of polymer dielectrics with compliant electrodes as a means of actuation. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 64, n. 1, p. 77–85, 1998.
- [175] PELRINE, R.; KORNBLUH, R.; PEI, Q.; JOSEPH, J. High-speed electrically actuated elastomers with strain greater than 100%. **Science**, v. 287, n. 5454, p. 836–839, 2000.
- [176] PELRINE, R.; KORNBLUH, R.; JOSEPH, J.; HEYDT, R.; PEI, Q.; CHIBA, S. High-field deformation of elastomeric dielectrics for actuators. **Materials Science and Engineering: C**, v. 11, n. 2, p. 89–100, 2000.
- [177] KORNBLUH, R.; PELRINE, R. High-performance acrylic and silicone elastomers. *In*: Carpi, F.; De Rossi, D.; Kornbluh, R.; Pelrine, R.; Sommer-Larsen, P. **Dielectric Elastomers as Electromechanical Transducers**. Amsterdam: Elsevier, 2008, pp. 33–42.
- [178] KORNBLUH, R.D.; PELRINE, R.; JOSEPH, J.; HEYDT, R.; PEI, Q.; CHIBA, S. High-field electrostriction of elastomeric polymer dielectrics for actuation. *In*: Bar-Cohen, Y. **Smart Structures and Materials: Electroactive Polymer Actuators and Devices**. Newport Beach: 1999, p. 149–161.
- [179] PANAHI-SARMAD, M.; RAZZAGHI-KASHANI, M. Actuation behavior of PDMS dielectric elastomer composites containing optimized graphene oxide. **Smart Materials and Structures**, v. 27, n. 8, p. 085021, 2018.
- [180] ROMASANTA, L.J.; LERET, P.; CASABAN, L.; HERNÁNDEZ, M.; DE LA RUBIA, M.A.; FERNÁNDEZ, J.F.; KENNY, J.M.; LOPEZ-MANCHADO, M.A.; VERDEJO, R. Towards materials with enhanced electro-mechanical response:  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ –polydimethylsiloxane composites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 47, p. 24705, 2012.

- [181] BIGGS, J.; DANIELMEIER, K.; HITZBLECK, J.; KRAUSE, J.; KRIDL, T.; NOWAK, S.; ORSELLI, E.; QUAN, X.; SCHAPELER, D.; SUTHERLAND, W.; WAGNER, J. Electroactive Polymers: Developments of and Perspectives for Dielectric Elastomers. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 52, n. 36, p. 9409–9421, 2013.
- [182] GADLEY, J.L.; ANDRADE, R.J.; MAIA, J.M. Effect of soft-to-hard segment ratio on viscoelastic behavior of model thermoplastic polyurethanes during phase transitions. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 301, n. 8, p. 953–963, 2016.
- [183] SHANKAR, R.; GHOSH, T.K.; SPONTAK, R.J. Mechanical and actuation behavior of electroactive nanostructured polymers. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 151, n. 1, p. 46–52, 2009.
- [184] HA, S.M.; PARK, I.S.; WISSLER, M.; PELRINE, R.; STANFORD, S.; KIM, K.J.; KOVACS, G.; PEI, Q. High electromechanical performance of electroelastomers based on interpenetrating polymer networks. *In*: Bar-Cohen, Y. **Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD)**. San Diego: 2008, p. 69272C1-9.
- [185] CASPARI, P.; NÜESCH, F.A.; OPRIS, D.M. Synthesis of solvent-free processable and on-demand cross-linkable dielectric elastomers for actuators. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 7, n. 39, p. 12139–12150, 2019.
- [186] GALANTINI, F.; CARPI, F.; GALLONE, G. Effects of plasticization of a soft silicone for dielectric elastomer actuation. **Smart Materials and Structures**, v. 22, n. 10, p. 104020, 2013.
- [187] CARPI, F.; DE ROSSI, D. Improvement of electromechanical actuating performances of a silicone dielectric elastomer by dispersion of titanium dioxide powder. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 12, n. 4, p. 835–843, 2005.
- [188] CAZACU, M.; IGNAT, M.; RACLES, C.; CRISTEA, M.; MUSTEATA, V.; OVEZEA, D.; LIPCINSKI, D. Well-defined silicone–titania composites with good performances in actuation and energy harvesting. **Journal of Composite Materials**, v. 48, n. 13, p. 1533–1545, 2014.
- [189] SHEIMA, Y.; CASPARI, P.; OPRIS, D.M. Artificial muscles: Dielectric elastomers responsive to low voltages. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 40, n. 16, p. 1900205, 2019.
- [190] RENARD, C.; WANG, D.; HAN, P.; XIONG, S.; WEN, Y.; DANG, Z.-M. Remarkably improved electromechanical actuation of polyurethane enabled by blending with silicone rubber. **RSC Advances**, v. 7, n. 37, p. 22900–22908, 2017.

- [191] GALANTINI, F.; BIANCHI, S.; CASTELVETRO, V.; GALLONE, G. Functionalized carbon nanotubes as a filler for dielectric elastomer composites with improved actuation performance. **Smart Materials and Structures**, v. 22, n. 5, p. 055025, 2013.
- [192] NING, N.; YAN, B.; LIU, S.; YAO, Y.; ZHANG, L.; CHAN, T.W.; NISHI, T.; TIAN, M. Improved actuated strain of dielectric elastomer through disruption of hydrogen bonds of thermoplastic polyurethane by adding diaminonaphthalene. **Smart Materials and Structures**, v. 24, n. 3, p. 032002, 2015.
- [193] TIAN, M.; YAN, B.; YAO, Y.; ZHANG, L.; NISHI, T.; NING, N. Largely improved actuation strain at low electric field of dielectric elastomer by combining disrupting hydrogen bonds with ionic conductivity. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 2, n. 39, p. 8388–8397, 2014.
- [194] MCCARTHY, D.N.; STOYANOV, H.; RYCHKOV, D.; RAGUSCH, H.; MELZER, M.; KOFOD, G. Increased permittivity nanocomposite dielectrics by controlled interfacial interactions. **Composites Science and Technology**, v. 72, n. 6, p. 731–736, 2012.
- [195] STOYANOV, H.; KOLLOSCH, M.; RISSE, S.; MCCARTHY, D.N.; KOFOD, G. Elastic block copolymer nanocomposites with controlled interfacial interactions for artificial muscles with direct voltage control. **Soft Matter**, v. 7, n. 1, p. 194–202, 2011.
- [196] STOYANOV, H.; KOLLOSCH, M.; MCCARTHY, D.N.; KOFOD, G. Molecular composites with enhanced energy density for electroactive polymers. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 35, p. 7558–7564, 2010.
- [197] SHANKAR, R.; GHOSH, T.K.; SPONTAK, R.J. Electromechanical response of nanostructured polymer systems with no mechanical pre-strain. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 28, n. 10, p. 1142–1147, 2007.
- [198] CHO, K.Y.; HWANG, S.S.; YOON, H.G.; BAEK, K.-Y. Electroactive methacrylate-based triblock copolymer elastomer for actuator application. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 51, n. 9, p. 1924–1932, 2013.
- [199] HU, W.; REN, Z.; LI, J.; ASKOUNIS, E.; XIE, Z.; PEI, Q. New dielectric elastomers with variable moduli. **Advanced Functional Materials**, v. 25, n. 30, p. 4827–4836, 2015.
- [200] YU, Z.; YUAN, W.; BROCHU, P.; CHEN, B.; LIU, Z.; PEI, Q. Large-strain, rigid-to-rigid deformation of bistable electroactive polymers. **Applied Physics Letters**, v. 95, n. 19, p. 192904, 2009.
- [201] ISMAIL, N.H.; MUSTAPHA, M. A review of thermoplastic elastomeric nanocomposites for high voltage insulation applications. **Polymer Engineering & Science**, v. 58, n. S1, p. E36–E63, 2018.

- [202] KAMMER, H.W. Dielectric relaxation in PEO-based polymer electrolytes. **Ionics**, v. 24, n. 5, p. 1415–1428, 2018.
- [203] DAKIN, T.W. Conduction and polarization mechanisms and trends in dielectric. **IEEE Electrical Insulation Magazine**, v. 22, n. 5, p. 11–28, 2006.
- [204] LIU, W.; LIAO, X.; LI, Y.; ZHAO, Q.; XIE, M.; SUN, R. Nanostructured high-performance dielectric block copolymers. **Chemical Communications**, v. 51, n. 83, p. 15320–15323, 2015.
- [205] TANAKA, T. Dielectric nanocomposites with insulating properties. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 12, n. 5, p. 914–928, 2005.
- [206] TSANGARIS, G.M.; PSARRAS, G.C.; KOULOUMBI, N. Electric modulus and interfacial polarization in composite polymeric systems. **Journal of Materials Science**, v. 33, n. 8, p. 2027–2037, 1998.
- [207] CARPI, F.; GALLONE, G.; GALANTINI, F.; ROSSI, D. De. Enhancing the dielectric permittivity of elastomers. *In*: Carpi, F.; De Rossi, D.; Kornbluh, R.; Pelrine, R.; Sommer-Larsen, P. **Dielectric Elastomers as Electromechanical Transducers**. Amsterdam: Elsevier, 2008, p. 51–68.
- [208] PEI, Q.; PELRINE, R.E.; KORNBLUH, R.D. **Electroactive polymers**. Depositante: SRI International. US6812624B1. Depósito: 2004.
- [209] RAHA, S.; KAO, N.; BHATTACHARYA, S.N. Effect of polypropylene on the rheology of co-continuous PS/SEBS blends. **Polymer Engineering & Science**, v. 45, n. 10, p. 1432–1444, 2005.
- [210] SANGRONIZ, A.; GONZALEZ, A.; MARTIN, L.; IRUSTA, L.; IRIARTE, M.; ETXEBERRIA, A. Miscibility and degradation of polymer blends based on biodegradable poly(butylene adipate-co-terephthalate). **Polymer Degradation and Stability**, v. 151, n. November 2017, p. 25–35, 2018.
- [211] TU, W.; WANG, Y.; LI, X.; ZHANG, P.; TIAN, Y.; JIN, S.; WANG, L.-M. Unveiling the dependence of glass transitions on mixing thermodynamics in miscible systems. **Scientific Reports**, v. 5, n. 1, p. 8500, 2015.
- [212] KALOGERAS, I.M.; BROSTOW, W. Glass transition temperatures in binary polymer blends. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 47, n. 1, p. 80–95, 2009.
- [213] CARASTAN, D.J.; DEMARQUETTE, N.R. Microstructure of nanocomposites of styrenic polymers. **Macromolecular Symposia**, v. 233, n. 1, p. 152–160, 2006.
- [214] GIROTTO, E.M.; SANTOS, I.A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: Como efetuálas corretamente. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 639–647, 2002.

- [215] OVEJERO, G.; PÉREZ, P.; ROMERO, M.D.; DÍAZ, I.; DÍEZ, E. SEBS triblock copolymer–solvent interaction parameters from inverse gas chromatography measurements. **European Polymer Journal**, v. 45, n. 2, p. 590–594, 2009.
- [216] OVEJERO, G.; PÉREZ, P.; ROMERO, M.D.; GUZMÁN, I.; DÍEZ, E. Solubility and Flory Huggins parameters of SBES, poly(styrene-*b*-butene/ethylene-*b*-styrene) triblock copolymer, determined by intrinsic viscosity. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 4, p. 1444–1449, 2007.
- [217] PENG WU; SHUHUA QI; NAILIANG LIU; KANGQING DENG; HAIYING NIE. Investigation of thermodynamic properties of SIS, SEBS, and naphthenic oil by inverse gas chromatography. **Journal of Elastomers & Plastics**, v. 43, n. 4, p. 369–386, 2011.
- [218] HANSEN, C.M. **Hansen solubility parameters**, 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2007.
- [219] OGATA, Y.; MOGI, T.; MAKITA, Y. Aggregation behavior of polystyrene-*b*-poly(ethylene/butylene)-*b*-polystyrene triblock copolymer in N-methylpyrrolidone. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 48, n. 5, p. 588–594, 2010.
- [220] GRULKE, E.A. Solubility parameters values. *In*: Brandrup, J.; Immergut, E.H.; Grulke, E.A. **Polymer Handbook**. New York: John Wiley & Sons, 1999, p. VII/675-714.
- [221] SUGIMOTO, M.; SAKAI, K.; AOKI, Y.; TANIGUCHI, T.; KOYAMA, K.; UEDA, T. Rheology and morphology change with temperature of SEBS/hydrocarbon oil blends. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 47, n. 10, p. 955–965, 2009.
- [222] SASAKI, M.; ADACHI, M.; KATO, Y.; FUJII, S.; NAKAMURA, Y.; URAHAMA, Y.; SAKURAI, S. Adhesion property and morphology of styrene triblock/diblock copolymer blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 116, n. 5, p. 1766–1773, 2010.
- [223] SIMHA, R.; BOYER, R.F. On a general relation involving the glass temperature and coefficients of expansion of polymers. **The Journal of Chemical Physics**, v. 37, n. 5, p. 1003–1007, 1962.
- [224] JANG, Y.; KATO, T.; UEKI, T.; HIRAI, T. Performance of PMMA-PnBA-PMMA dielectric film actuator with controllable phase morphology. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 168, n. 2, p. 300–306, 2011.
- [225] LI, M.; LIU, Y.; NIE, H.; BANSIL, R.; STEINHART, M. Kinetics of hexagonal–body-centered cubic transition in a triblock copolymer in a selective solvent: Time-resolved small-angle x-ray scattering measurements and model calculations. **Macromolecules**, v. 40, n. 26, p. 9491–9502, 2007.



- [226] MISCHENKO, N.; REYNDERS, K.; KOCH, M.H.J.; MORTENSEN, K.; PEDERSEN, J.S.; FONTAINE, F.; GRAULUS, R.; REYNAERS, H. Small-angle x-ray and neutron scattering from bulk and oriented triblock copolymer gels. **Macromolecules**, v. 28, n. 6, p. 2054–2062, 1995.
- [227] INOMATA, K.; NAKANISHI, D.; BANNO, A.; NAKANISHI, E.; ABE, Y.; KURIHARA, R.; FUJIMOTO, K.; NOSE, T. Association and physical gelation of ABA triblock copolymer in selective solvent. **Polymer**, v. 44, n. 18, p. 5303–5310, 2003.
- [228] SEITZ, M.E.; BURGHARDT, W.R.; FABER, K.T.; SHULL, K.R. Self-assembly and stress relaxation in acrylic triblock copolymer gels. **Macromolecules**, v. 40, n. 4, p. 1218–1226, 2007.
- [229] VEGA, D.A.; SEBASTIAN, J.M.; LOO, Y.-L.; REGISTER, R.A. Phase behavior and viscoelastic properties of entangled block copolymer gels. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 39, n. 18, p. 2183–2197, 2001.
- [230] ZRINYI, M.; HORKAY, F. On the elastic modulus of swollen gels. **Polymer**, v. 28, n. 7, p. 1139–1143, 1987.
- [231] KIM, J.K.; PAGLICAWAN, M.A.; BALASUBRAMANIAN, M. Viscoelastic and gelation studies of SEBS thermoplastic elastomer in different hydrocarbon oils. **Macromolecular Research**, v. 14, n. 3, p. 365–372, 2006.
- [232] ADHIKARI, R.; MICHLER, G.H.; HUY, T.A.; IVAN'KOVA, E.; GODEHARDT, R.; LEBEK, W.; KNOLL, K. Correlation between molecular architecture, morphology, and deformation behaviour of styrene/butadiene block copolymers. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 204, n. 3, p. 488–499, 2003.
- [233] HO, R.-M.; GILES, D.W.; MACOSKO, C.W.; BATES, F.S. Block copolymer based pressure sensitive adhesives modified with PPO for increased service temperatures. **The Journal of Adhesion**, v. 73, n. 1, p. 65–85, 2000.
- [234] MUN FU TSE. Studies of triblock copolymer-tackifying resin interactions by viscoelasticity and adhesive performance. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 3, n. 1, p. 551–570, 1989.
- [235] NAKAMURA, Y.; ADACHI, M.; TACHIBANA, Y.; SAKAI, Y.; NAKANO, S.; FUJII, S.; SASAKI, M.; URAHAMA, Y. Tack and viscoelastic properties of an acrylic block copolymer/tackifier system. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 29, n. 8, p. 806–811, 2009.

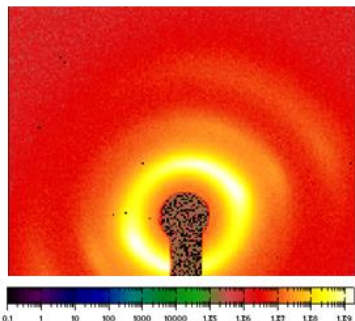
- [236] PONNAMMA, D.; SADASIVUNI, K.K.; STRANKOWSKI, M.; MOLDENAERS, P.; THOMAS, S.; GROHENS, Y. Interrelated shape memory and Payne effect in polyurethane/graphene oxide nanocomposites. **RSC Advances**, v. 3, n. 36, p. 16068, 2013.
- [237] ERK, K.A.; DOUGLAS, J.F. Stretched exponential stress relaxation in a thermally reversible, physically associating block copolymer solution. **MRS Proceedings**, v. 1418, p. 1–8, 2012.
- [238] ERK, K.A.; SHULL, K.R. Rate-dependent stiffening and strain localization in physically associating solutions. **Macromolecules**, v. 44, n. 4, p. 932–939, 2011.
- [239] MACOSKO, C.W. **Rheology: principles, measurements, and applications**. Nova York: Wiley-VCH, 1994.
- [240] STASIAK, J.; SQUIRES, A.M.; CASTELLETTO, V.; HAMLEY, I.W.; MOGGRIDGE, G.D. Effect of stretching on the structure of cylinder- and sphere-forming styrene–isoprene–styrene block copolymers. **Macromolecules**, v. 42, n. 14, p. 5256–5265, 2009.
- [241] VAN MELICK, H.G.H.; GOVAERT, L.E.; MEIJER, H.E.H. On the origin of strain hardening in glassy polymers. **Polymer**, v. 44, n. 8, p. 2493–2502, 2003.
- [242] ZHAO, J.; MAYUMI, K.; CRETON, C.; NARITA, T. Rheological properties of tough hydrogels based on an associating polymer with permanent and transient crosslinks: Effects of crosslinking density. **Journal of Rheology**, v. 61, n. 6, p. 1371–1383, 2017.
- [243] POSSART, W. Adhesion and Interphases: The Basic Ideas in Brief. In W. Possart (ed). *Adhesive Joints* Weinheim: Wiley-VCH, 2018, pp. 3–42.
- [244] CHIENG, B.W.; IBRAHIM, N.A.; WAN YUNUS, W.M.Z.; ZOBIR HUSSEIN, M. Plasticized poly(lactic acid) with low molecular weight poly(ethylene glycol): Mechanical, thermal, and morphology properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 130, n. 6, p. 4576–4580, 2013.
- [245] DOHERTY, W.O.S.; MOUSAVIOUN, P.; FELLOWS, C.M. Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 2, p. 259–276, 2011.
- [246] GANDINI, A.; BELGACEM, M.N. Lignins as components of macromolecular materials. In: Belgacem, M.N.; Gandini, A. **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. Amsterdam: Elsevier, 2008, pp. 243–271.
- [247] CUI, C.; SADEGHIFAR, H.; SEN, S.; ARGYROPOULOS, D.S. Toward thermoplastic lignin polymers; Part II: Thermal & polymer characteristics of kraft lignin & derivatives. **BioResources**, v. 8, n. 1, p. 864–886, 2013.

- [248] CALVO-FLORES, F.G.; DOBADO, J.A.; ISAC-GARCÍA, J.; MARTÍN-MARTÍNEZ, F.J. **Lignin and Lignans as Renewable Raw Materials**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2015.
- [249] SEVASTYANOVA, O.; HELANDER, M.; CHOWDHURY, S.; LANGE, H.; WEDIN, H.; ZHANG, L.; EK, M.; KADLA, J.F.; CRESTINI, C.; LINDSTRÖM, M.E. Tailoring the molecular and thermo-mechanical properties of kraft lignin by ultrafiltration. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 18, p. n/a-n/a, 2014.
- [250] SONG, P.; CAO, Z.; MENG, Q.; FU, S.; FANG, Z.; WU, Q.; YE, J. Effect of lignin incorporation and reactive compatibilization on the morphological, rheological, and mechanical properties of ABS resin. **Journal of Macromolecular Science, Part B**, v. 51, n. 4, p. 720–735, 2012.
- [251] BOZSÓDI, B.; ROMHÁNYI, V.; PATAKI, P.; KUN, D.; RENNER, K.; PUKÁNSZKY, B. Modification of interactions in polypropylene/lignosulfonate blends. **Materials & Design**, v. 103, p. 32–39, 2016.
- [252] BAHL, K.; SWANSON, N.; PUGH, C.; JANA, S.C. Polybutadiene-g-polypentafluorostyrene as a coupling agent for lignin-filled rubber compounds. **Polymer**, v. 55, n. 26, p. 6754–6763, 2014.
- [253] TRAN, C.D.; CHEN, J.; KEUM, J.K.; NASKAR, A.K. A new class of renewable thermoplastics with extraordinary performance from nanostructured lignin-elastomers. **Advanced Functional Materials**, v. 26, n. 16, p. 2677–2685, 2016.
- [254] MC CARTHY, D.N.; RISSE, S.; KATEKOMOL, P.; KOFOD, G. The effect of dispersion on the increased relative permittivity of TiO<sub>2</sub>/SEBS composites. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, n. 14, p. 145406, 2009.
- [255] YAMADA, T.; UEDA, T.; KITAYAMA, T. Piezoelectricity of a high-content lead zirconate titanate/polymer composite. **Journal of Applied Physics**, v. 53, n. 6, p. 4328–4332, 1982.
- [256] BAI, Y.; CHENG, Z.-Y.; BHARTI, V.; XU, H.S.; ZHANG, Q.M. High-dielectric-constant ceramic-powder polymer composites. **Applied Physics Letters**, v. 76, n. 25, p. 3804–3806, 2000.
- [257] SAHALIANOV, I.; LAZARENKO, O. Enhancement of electroconductivity and percolation threshold by the morphology of dielectric network in segregated polymer/nanocarbon composites. **Materials Research Express**, v. 6, n. 9, p. 095019, 2019.

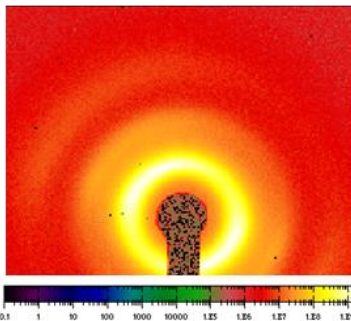
- [258] LI, Y.; HUANG, X.; ZENG, L.; LI, R.; TIAN, H.; FU, X.; WANG, Y.; ZHONG, W.-H. A review of the electrical and mechanical properties of carbon nanofiller-reinforced polymer composites. **Journal of Materials Science**, v. 54, n. 2, p. 1036–1076, 2019.
- [259] PLANTE, J.-S.; DUBOWSKY, S. Large-scale failure modes of dielectric elastomer actuators. **International Journal of Solids and Structures**, v. 43, n. 25–26, p. 7727–7751, 2006.
- [260] WU, S.; LI, W.; LIN, M.; BURLINGAME, Q.; CHEN, Q.; PAYZANT, A.; XIAO, K.; ZHANG, Q.M. Aromatic polythiourea dielectrics with ultrahigh breakdown field strength, low dielectric loss, and high electric energy density. **Advanced Materials**, v. 25, n. 12, p. 1734–1738, 2013.

**APÊNDICE A – Imagens 2D de SAXS das amostras de SEBS com OM**

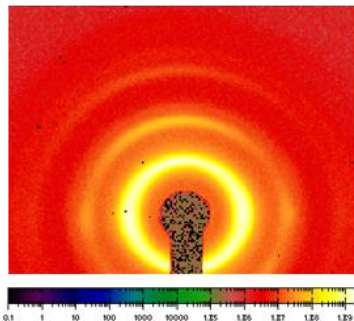
a) 0 OM



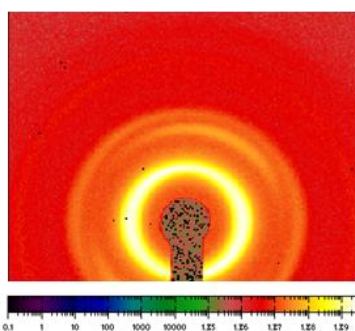
b) 10 OM



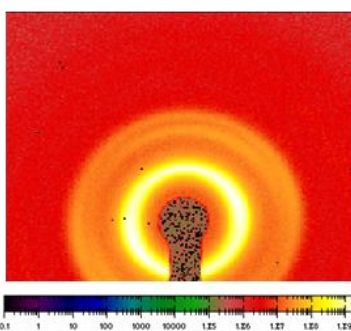
c) 20 OM



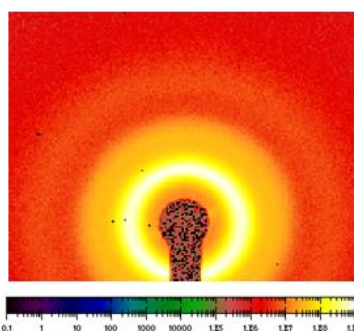
d) 30 OM



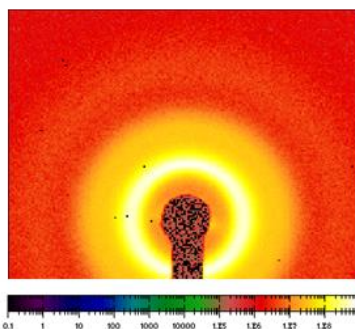
e) 40 OM



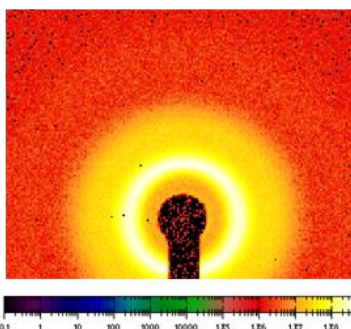
f) 50 OM



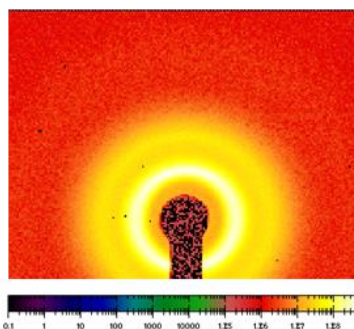
g) 60 OM



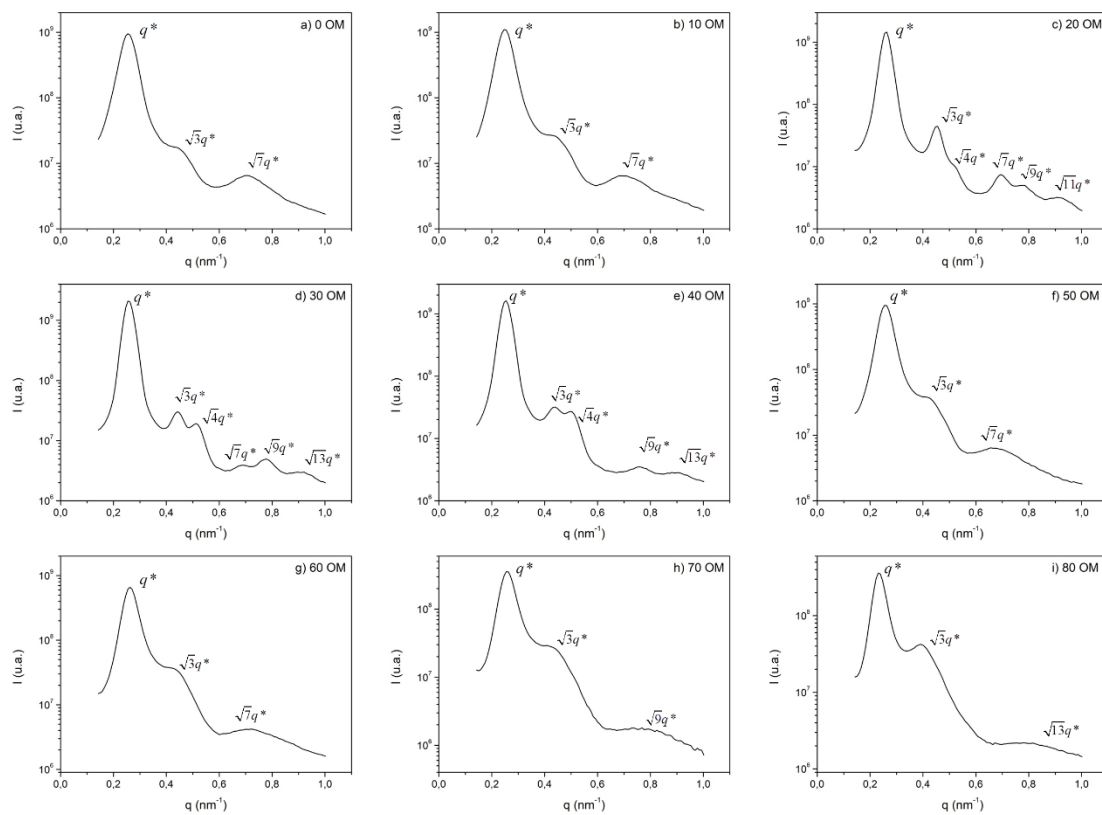
h) 70 OM



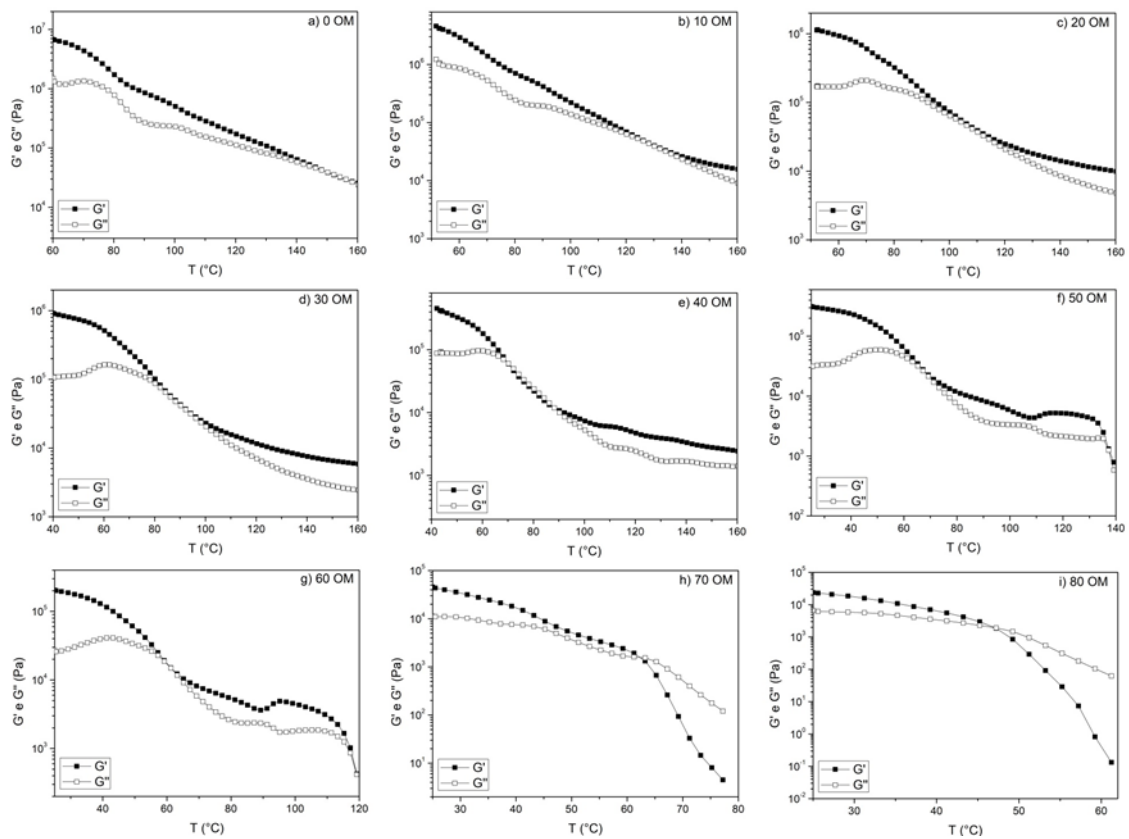
i) 80 OM



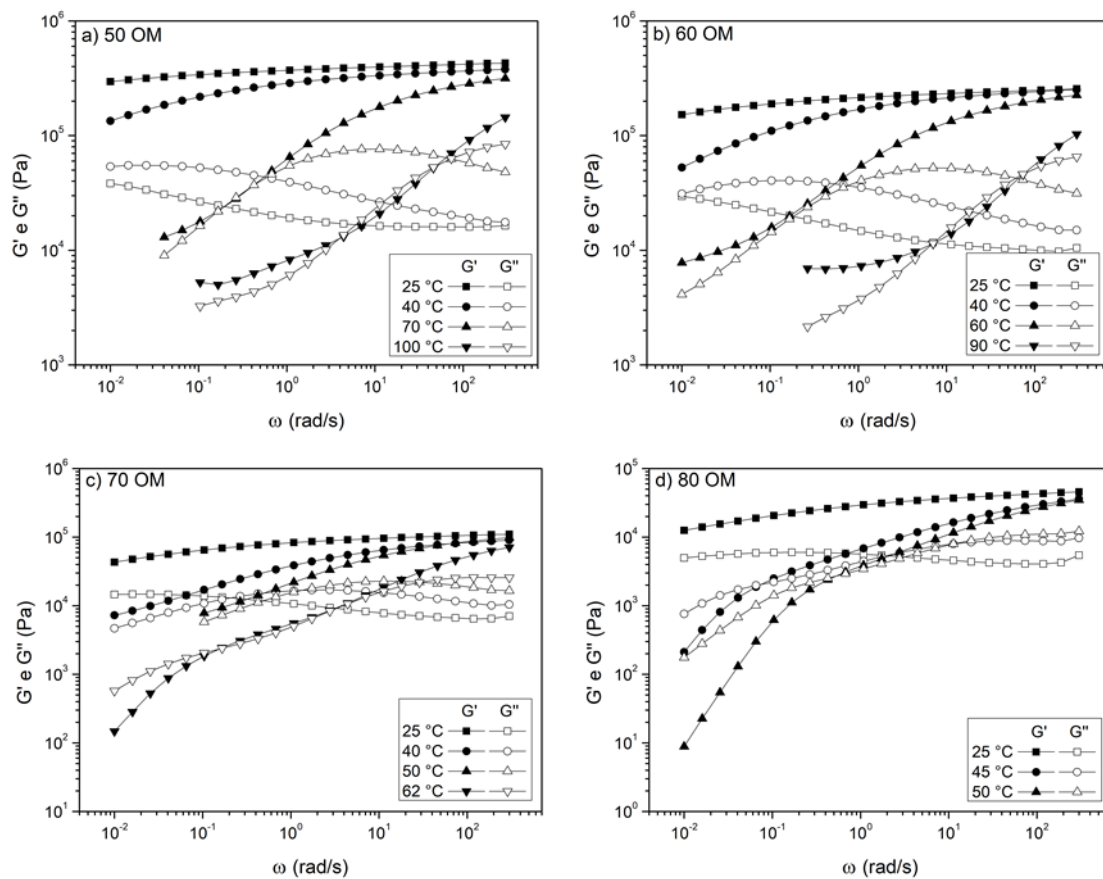
## APÊNDICE B – Curvas de SAXS das amostras de SEBS com OM



## APÊNDICE C – Curvas reológicas em função da temperatura das amostras de SEBS com OM

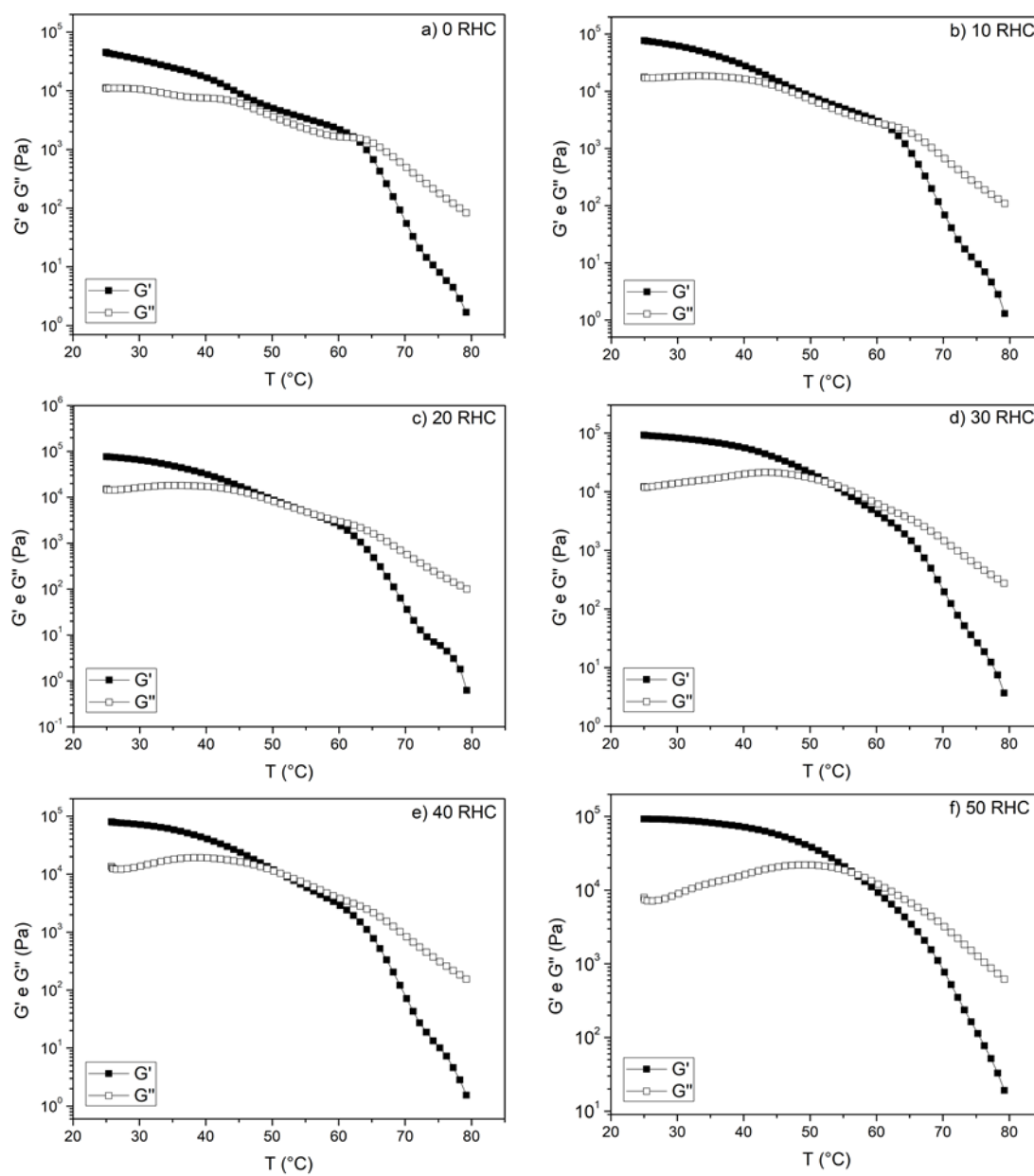


**APÊNDICE D – Curvas reológicas em função da frequência em diferentes temperaturas dos géis de SEBS e OM**

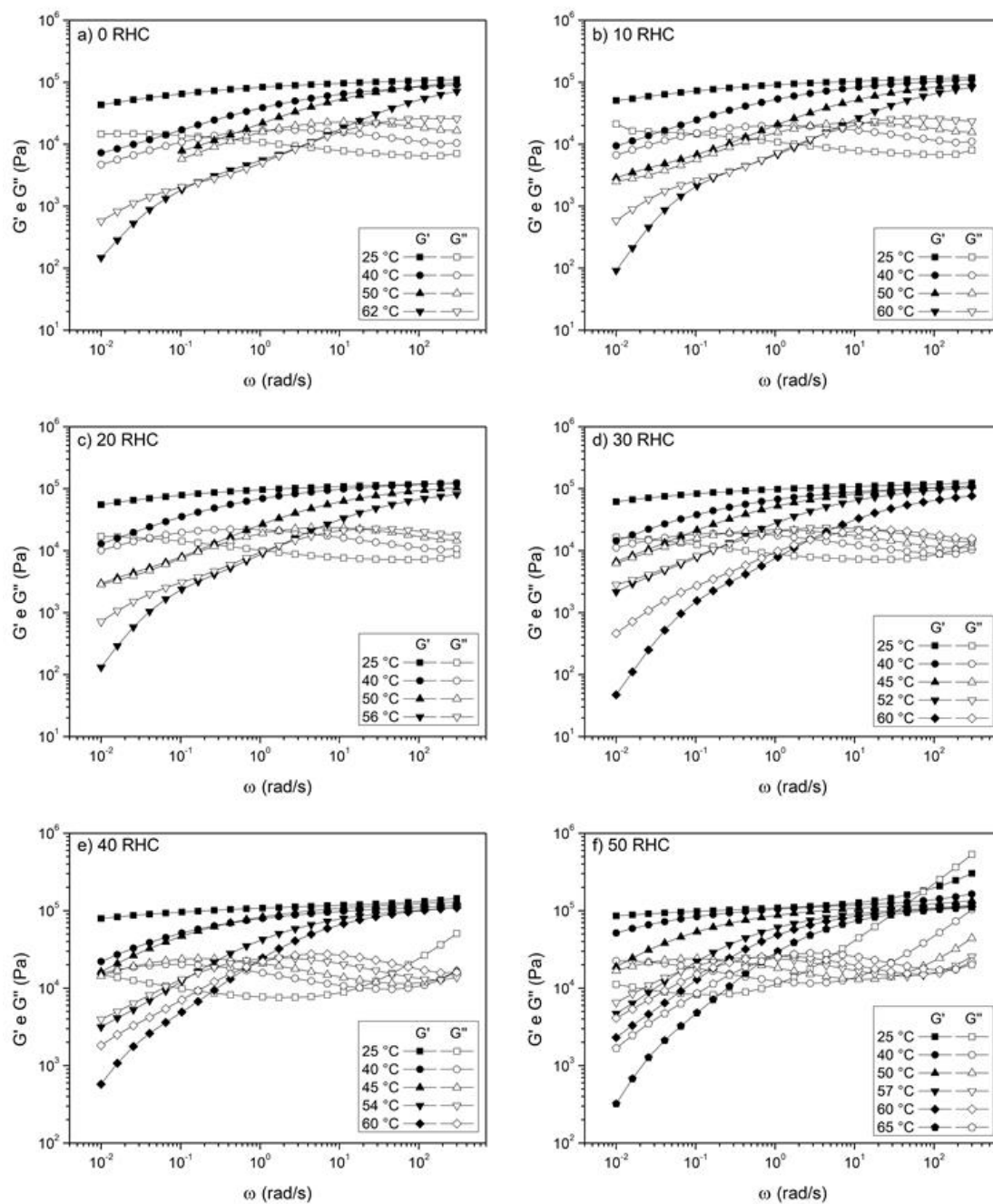




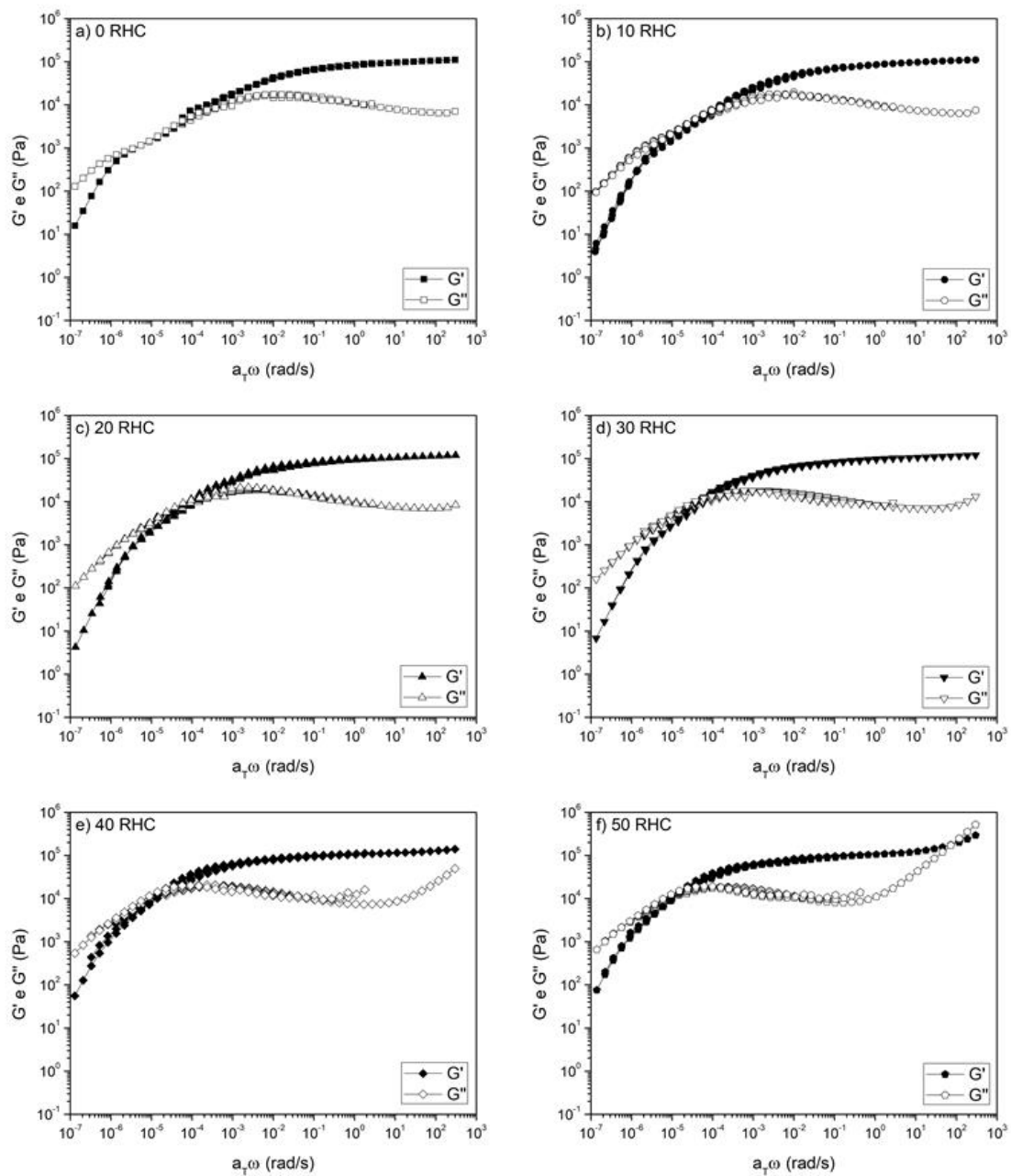
## APÊNDICE E – Curvas reológicas em função da temperatura dos GDNs



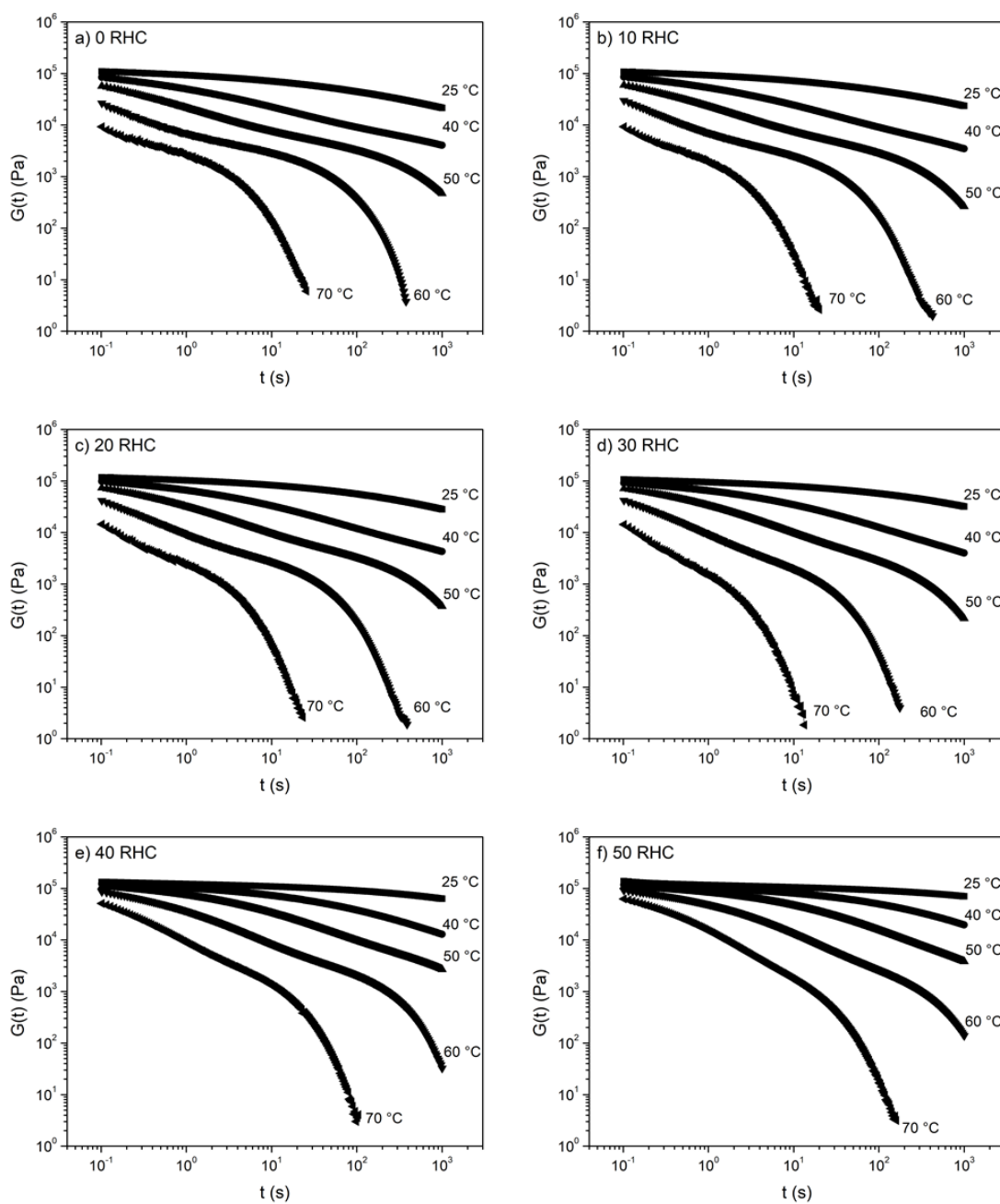
## APÊNDICE F – Curvas reológicas em função da frequência em diferentes temperaturas dos GDNs

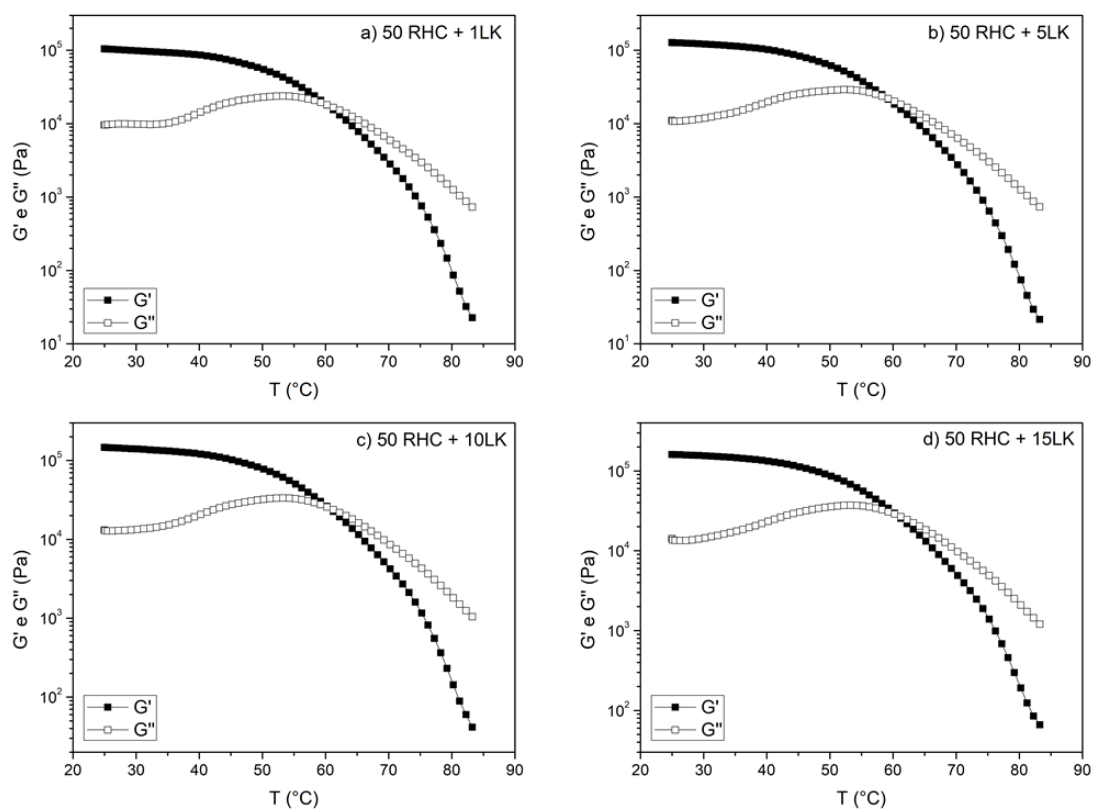


# APÊNDICE G – Curvas mestras dos GDNs



## APÊNDICE H – Curvas do $G(t)$ dos GDNs



**APÊNDICE I – Curvas reológicas em função da temperatura da 50 RHC + LK**

**APÊNDICE J – Curva da constante dielétrica da LK**