LEICE GONÇALVES AMURIN

**ESTUDO DO PROCESSAMENTO E DA ORIENTAÇÃO
MICROESTRUTURAL EM
NANOCOMPÓSITOS DE COPOLÍMEROS EM BLOCO**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção de título de Mestre em
Engenharia.

SÃO PAULO

2010

LEICE GONÇALVES AMURIN

**ESTUDO DO PROCESSAMENTO E DA ORIENTAÇÃO
MICROESTRUTURAL EM
NANOCOMPÓSITOS DE COPOLÍMEROS EM BLOCO**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo, para obtenção do
título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração:
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador:
Prof^ª Dra. Nicole Raymonde Demarquette.

**SÃO PAULO
2010**

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com anuência de seu orientador.

São Paulo, 3 de agosto de 2010.

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Amurin, Leice Gonçalves

**Estudo do processamento e da orientação microestrutural em nanocompósitos de copolímeros em bloco / L.G. Amurin. – ed. rev. - São Paulo, 2010.
166 p.**

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

**1.Nanocompósitos 2.Polímeros 3.Reologia 4.Morfologia
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.**

*Dedico este trabalho a minha avó Donaaura (in
memoriam), por ter me dado a honra de saber
que nada nessa vida é impossível basta
trabalhar muito.*

*“Não há nada que seja maior evidência de
insanidade, do que fazer a mesma coisa dia
após dia e esperar resultados diferentes”.*

(Albert Einstein)

AGRADECIMENTOS

Uma vez uma pessoa muito sábia me disse que todo trabalho pode ser comparado a uma colcha de retalhos, em que existe a contribuição direta e indireta de diversas pessoas, agradeço a todas essas pessoas, porém em especial algumas pessoas como:

À Professora Nicole pela sua SUPER paciência, SUPER orientação, SUPER broncas, por ter me ensinado muitas coisas, tanto para a vida pessoal como acadêmica. **MUITO OBRIGADA.**

Ao MEO PAPIII (Danilo) por ter sido um mano muito legal, me ensinou muitas coisas, as conversas foram muito construtivas... Eu ri muito (:D) . Uma das melhores pessoas que conheço... Seu único defeito são os trocadilhos.

Ao Guilhermino por ter me ajudado a iniciar nessa vida de pesquisa.

À minha família que amo tanto, pela paciência e sempre me apoiar em qualquer decisão que eu tomasse (Mãe Dinah, Pai Manoel, Tata (meu exemplo de vida), Luane (minha inspiração), Gabrielle, Danga e Cunhado).

A toda galera do LabPol (Cássia, Roberta, Patrícia, Adriana, Ticiane, Márcio, Pedro, Douglas, Laércio, Kleber e Luan), que sempre estavam presentes na alegria e na tristeza até que a morte nos separe... Ou melhor, sempre até depois da grande passagem.

A todos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (os técnicos, o pessoal da secretaria e todos os alunos de pós-graduação), sempre dando suporte para o desenvolvimento desse trabalho.

Às minhas amigas de infância (Fernanda e Fêzinha) mesmo não entendendo nada acham tudo muito legal e me apóiam com o seu carinho e atenção.

Aos amigos de faculdade e do laboratório de vidros pela presença nos churrascos na minha casa e em todos outros momentos na hora de relaxar (Billy, Leandro (Mogli), Diego

(Chuck), Jeferson, Francisco, Carlos, Marido (Davinson), Tiago, Zé, etc). A Núria por emprestar o seu computador em um último instante.

À Galera do AMC 2007... Esses são as melhores cabeças.

À Martinha e a Camila pela presença diária.

Aos meus irmãozinhos que tanto amo: Marcus, por ser o meu oposto e mesmo assim me compreender (Minha emoção); Vitão, por sempre está do meu lado e sempre aliviar as minhas angústias (Minha razão) e o Danilo, por sempre me deixa sem entender nada e mesmo assim me ajudar (Minha confusão). Sem vocês eu seria só mais uma na multidão, um dos melhores presentes que Deus já me deu.

Ao Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da USP e o LNLS pelos ensaios de SAXS.

Ao pessoal da UFSCAR pelos auxilio nos ensaios de PVT.

À Professora Maria do Carmo (Unicamp), pela ajuda na microscopia de transmissão.

À Kraton pelo fornecimento do material.

À FAPESP, CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

Sumário

RESUMO	20
ABSTRACT	21
CAPÍTULO 1. Introdução	22
1. 1. Generalidades.	22
1. 2. Objetivos específicos.	23
1. 3. Organização do trabalho.	24
CAPÍTULO 2. Revisão Bibliográfica	25
2. 1. Copolímero em bloco.	25
2. 1. 1. Generalidades.	25
2. 1. 2. Morfologia e estrutura do copolímero em bloco.	26
2. 2. Nanocompósitos.	28
2. 2. 1. Generalidades.	28
2. 2. 2. Argila e Argilominerais.	29
2. 2. 3. Obtenção do Nanocompósito em Matriz polimérica.	31
2. 2. 4. Interação da argila com a matriz polimérica.	31
2. 2. 5. Nanocompósito de copolímero em bloco.	34
2. 3. Propriedades Reológicas.	42
2. 3. 1. Generalidades.	42
2. 3. 2. Comportamento reológico de copolímero em bloco.	45
2. 3. 3. Comportamento reológico de nanocompósito de copolímero em bloco.	53
2. 4. Espalhamento de Raios x a Baixo Ângulo (SAXS).	59
2. 4. 1. Generalidades.	59
2. 4. 2. Estruturas estudadas por SAXS.	60
CAPÍTULO 3. Materiais e Métodos.	62
3. 1. Materiais utilizados.	62
3. 2. Processamento.	63
3. 3. Amostras estudadas.	65
3. 4. Estudos reológicos.	66
3. 5. Caracterização da morfologia.	76

3. 5. 1. Difração de Raios X (XRD).	76
3. 5. 2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	77
3. 5. 3. Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS).....	78
CAPÍTULO 4. Resultados e Discussões	82
4. 1. Estudo da Microestrutura dos Copolímeros em bloco e dos Nanocompósitos.	82
4. 1. 1. Estudo da dispersão da argila nas matrizes poliméricas de copolímero em bloco (SEBS).....	82
4. 1. 2. Estudo da nanoestrutura morfológica dos copolímeros tribloco (SEBS) e seus nanocompósitos.	86
4. 2. Influencia da temperatura no copolímero em bloco e os nanocompósitos.....	100
4. 3. Estudos Reológicos	103
4.3.1. Estudo do Comportamento das propriedades microestruturais na Região de Viscoelasticidade Linear dos copolímeros em bloco e seus nanocompósitos.....	104
4.3.2. Estudo das Propriedades Reológicas em Cisalhamento em Regime de Viscoelasticidade Não-Linear.....	110
4. 3. 3. Estudo das Propriedades Reológicas Extensional.	116
CAPÍTULO 5. Conclusões	133
CAPÍTULO 6. Referências Bibliográficas	135
ANEXO A.....	139
ANEXO B.....	150
ANEXO C.....	154
ANEXO D.....	159

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Tipos de distribuição dos diferentes monômeros para a formação dos copolímeros: a) Distribuição aleatória; b) Distribuição alternada; c) Distribuição em bloco.	25
Figura 2 - Separação de fase em ordem e desordem do copolímero tribloco ^[9]	27
Figura 3 - Morfologia de copolímero em bloco: a) esférica; b) cilíndrica; c) lamelar ^[8]	27
Figura 4 – Esquema da estrutura dos argilominerais: a) Representações esquemáticas das folhas tetraédricas e octaédricas, unidades estruturais dos argilominerais; b) Representação esquemática da estrutura do argilomineral com estrutura 1:1 (caulinita); c) Representação esquemática da estrutura do argilomineral com estrutura 2:1 (esmectita) ^[26]	30
Figura 5 - Tipos de dispersão da argila na matriz polimérica ^[35]	32
Figura 6 – Esquema do comportamento reológico de diferentes arquiteturas dos copolímeros em bloco ^[50]	45
Figura 7 – Difração de raios X por planos ^[67]	60
Figura 8 – Resultado de medidas por SAXS.	61
Figura 9 – Esquema estrutural: a) Estrutura do copolímero tribloco poliestireno- <i>b</i> -poli(etileno-co-butileno)- <i>b</i> -poliestireno; b) Estrutura do anidrido maleico que se encontra no bloco PEB.	62
Figura 10 - Matrizes que foram acopladas no reômetro de torque: a) Matriz de filamento; b) Matriz de fita.	64
Figura 11 – Conformação das amostras processadas na matriz de filamento: a) Fio extrudado; b) Corte transversal; c) Corte longitudinal.	65
Figura 12 – Conformação das amostras processadas na matriz de fita: a) Fita extrudada; b) Corte Transversal; c) Corte Longitudinal.....	65

Figura 13 – Direção do ensaio extensional.....	66
Figura 14 - Ensaio de determinação da região de viscoelasticidade linear do copolímero em bloco SEBS em três frequências diferentes.....	68
Figura 15 – Esquema da geometria SER ^[70]	73
Figura 16 - Geometria Extensional.....	74
Figura 17 – Reômetro capilar.	76
Figura 18 – Arranjo para tingir as amostras a ser analisadas por TEM.....	78
Figura 19 – Corte para análise de microscopia eletrônica de transmissão.	78
Figura 20 – Cortes para ensaios de SAXS da ordenação da estrutura cilíndrica: a) Fio extrudado; b) Corte longitudinal (identificação do alinhamento da microestrutura); c) Corte transversal....	79
Figura 21 - Cortes para ensaios de SAXS da ordenação da estrutura cilíndrica: a) Fita extrudada; b) Corte longitudinal (identificação do alinhamento da microestrutura, fluxo da extrusora (x)); c) Corte transversal.	79
Figura 22 – Equipamento da linha de SAXS do LNLS ^[8]	80
Figura 23 - Amostra em disco, indicação das direções de análise (z análise da superfície, t análise tangencial da amostra e r análise radial da amostra).....	81
Figura 24 – Amostras após os ensaios de extensional.....	81
Figura 25 – Difrátogramas de raios X obtidos para as amostras pulverizadas e em filmes: a) Amostras do nanocompósito SEBS / 20A, copolímero SEBS e a argila Cloisite 20A; b) Amostras do nanocompósito SEBS-MA / 20A, copolímero SEBS-MA e a argila Cloisite 20A; c) Amostras do nanocompósito SEBS/30B, copolímero SEBS e a argila Cloisite 30B; d) Amostras do nanocompósito SEBS-MA/30B, copolímero SEBS-MA e a argila Cloisite 30B.	83

Figura 26 – Micrografia de TEM dos nanocompósitos, amostras em fita observadas na direção x: a) SEBS/20A; b) SEBS - MA / 20A; c) SEBS/30B; d) SEBS – MA / 30B.	85
Figura 27 – Medidas de SAXS das amostras da matriz de filamento (corte transversal e longitudinal): a) SEBS, b) SEBS-MA, c) SEBS/20A, d) SEBS-MA / 20A, e) SEBS/30B, f) SEBS-MA / 30B.	87
Figura 28 – Medidas de SAXS das amostras da matriz de fita (direções x, y e z): a) SEBS, b) SEBS-MA, c) SEBS/20A, d) SEBS-MA / 20A, e) SEBS/30B, f) SEBS-MA / 30B.	89
Figura 29 – Esquema de localização da argila: a) SEBS com Argila; b) SEBS-MA com Argila.	90
Figura 30 – Exemplo de região integrada da medida de SAXS: a) Amostra filamento; b) Amostras Fita.	91
Figura 31 - Curva de SAXS referentes aos picos da estrutura hexagonal cilíndrica (amostra filamento).	92
Figura 32 - Análise da orientação da estrutura do copolímero em bloco: a) Amostras analisadas no setor 1; b) Amostras analisadas no setor 2.	94
Figura 33 - Curvas de análise anisotrópicas em duas direções amostras em forma de filamento.	95
Figura 34 - Esquema geométrico da estrutura hexagonal cilíndrica, a relação entre o $d(100)$ e D_c	96
Figura 35 – Micrografia de TEM: a) SEBS; b) SEBS – MA.	98
Figura 36 - Micrografia de TEM: a) SEBS – MA /20A; b) SEBS – MA / 30B. As setas amarelas indicam a argila.	99
Figura 37 – Microscopia de Transmissão do SEBS+Coisite 15A, indicação da localização da argila ^[71]	99
Figura 38 - Micrografia de TEM do SEBS – MA /20A amostra em fita direção y.	100

Figura 39 – Direção da amostras para o ensaio de SAXS em função do tempo da matriz de fita.	101
Figura 40 – Medida de SAXS das amostras a temperatura de 200 °C em tempos diferentes da amostra SEBS/20A.	101
Figura 41 – Curvas unidimensionais de SAXS para os diferentes intervalos de tempo a temperatura de 200°C.	102
Figura 42 – Valores da distancia entre os planos (100) em função do tempo à temperatura 200°C: a) Amostras SEBS e SEBS/20A; b) Amostras SEBS-MA, SEBS-MA/20A e SEBS-MA/30B..	102
Figura 43 - Valores de intensidade do pico de primeira ordem (q^*) em função do tempo à temperatura de 200 °C: a) Amostras SEBS e SEBS/20A; b) Amostras SEBS-MA, SEBS-MA/20A e SEBS-MA/30B.	103
Figura 44 - Curvas de viscosidade x tempo, obtidas durante o ensaio de time sweep (4 horas de ensaio) SEBS e seus nanocompósitos.	105
Figura 45 - Curvas de viscosidade x tempo, obtidas durante o ensaio de time sweep (4 horas de ensaio) SEBS - MA e seus nanocompósitos.	105
Figura 46 - Medida de SAXS após Time Sweep SEBS nas direções r, t, e z.	106
Figura 47 - Medida de SAXS após Time Sweep SEBS / 20A nas direções r, t, e z.	107
Figura 48 – Resultados de G' dos ensaios de SAOS a 200°C para o SEBS e seus nanocompósitos.	108
Figura 49 - Resultados de G' dos ensaios de SAOS a 200°C para o SEBS-MA e seus nanocompósitos.	108
Figura 50 - Resultados de G' dos ensaios de SAOS a 200°C: a) SEBS e o SEBS-MA; b) SEBS/20A e SEBS-MA/20A.	109

Figura 51 – Curva do módulo de armazenamento (G') da série de ensaios Time Sweep-LAOS-Time Sweep das amostras SEBS e Nanocompósitos.	111
Figura 52 – Curva do módulo de armazenamento (G') da série de ensaios Time Sweep-LAOS-Time Sweep das amostras SEBS-MA e Nanocompósitos.	111
Figura 53 - Curva dos módulos G' e G'' dos ensaios de SAOS-LAOS-SAOS: a) SEBS; b) SEBS-MA; c) SEBS/20A; d) SEBS-MA/20A; e) SEBS/30B; f) SEBS-MA/30B.....	113
Figura 54 – Esquema da estrutura do copolímero antes e depois do alinhamento.....	114
Figura 55 - Medida de SAXS após a sequência de ensaios (SAOS-LAOS-SAOS) SEBS (direção z, t e r).....	115
Figura 56 - Medida de SAXS após a sequência de ensaios (SAOS-LAOS-SAOS) SEBS / 20A (direção z, t e r).....	115
Figura 57 – Ensaios extensionais das amostras do copolímero SEBS e seus nanocompósitos (corte longitudinal).	116
Figura 58 – Ensaios extensionais das amostras do copolímero SEBS-MA e seus nanocompósitos (corte longitudinal).	117
Figura 59 – Medida de SAXS dos corpos de prova ensaiados por SE a $0,01s^{-1}$ na direção longitudinal em três posições ao longo da amostra: A) SEBS; B) SEBS – MA.	118
Figura 60 - Medida de SAXS ensaiado por SE a $0,01 s^{-1}$ na direção longitudinal em cinco posições diferentes. A) SEBS/20A; B) SEBS-MA/20A.	119
Figura 61 - Análise das amostras ensaiadas por SER: a) Amostras analisadas no setor 1; b) Amostras analisadas no setor 2.....	119

Figura 62 - Curvas de análise nos dois setores das amostras após os ensaios extensionais ($0,01\text{ s}^{-1}$), nas diferentes posições: a) SEBS (S1); b) SEBS (S2); c) SEBS-MA (S1); d) SEBS-MA (S2).	120
Figura 63 - Curvas de análise nos dois setores das amostras após os ensaios extensionais ($0,01\text{ s}^{-1}$), nas diferentes posições: a) SEBS/20A (S1); b) SEBS/20A (S2); c) SEBS-MA/20A (S1); SEBS-MA/20A (S2).	122
Figura 64 - Ensaios extensionais SEBS amostras corte transversal.	124
Figura 65 - Ensaios extensionais SEBS-MA amostras corte transversal.	125
Figura 66 - Resultados de SAXS da amostra SEBS ensaiado por EE a $0,01\text{ s}^{-1}$ na direção transversal em três posições diferentes.	126
Figura 67 - Resultados de SAXS da amostra SEBS-MA ensaiado por EE a $0,01\text{ s}^{-1}$ na direção transversal em três posições diferentes.	126
Figura 68 - Resultados de SAXS da amostra SEBS/20A ensaiado por EE a $0,01\text{ s}^{-1}$ na direção transversal em três posições diferentes.	127
Figura 69 - Resultados de SAXS da amostra SEBS-MA/20A ensaiado por EE a $0,01\text{ s}^{-1}$ na direção transversal em três posições diferentes.	127
Figura 70 - Curvas de análise nos dois setores das amostras transversais, após os ensaios extensionais, nas diferentes posições: a) SEBS (S1); b) SEBS (S2); c) SEBS-MA (S1); SEBS-MA (S2).	128
Figura 71 - Curvas de análise nos dois setores das amostras transversais, após os ensaios extensionais, nas diferentes posições: a) SEBS/20A (S1); b) SEBS/20A (S2); c) SEBS-MA/20A (S1); SEBS-MA/20A (S2).	129
Figura 72 - Resultados de SAXS da amostra SEBS/20A ensaiado por SE a $8,5\text{ s}^{-1}$ no corte transversal em cinco posições diferentes.	132

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resumo de trabalhos realizados sobre nanocompósito de copolímero em bloco.....	35
Tabela 2 – Resumo de trabalhos realizados sobre estudos reológicos de copolímeros em bloco.	46
Tabela 3 – Resumo de trabalhos realizados sobre estudos reológicos de nanocompósito de copolímeros em bloco.....	54
Tabela 4 - Massa molar dos copolímeros ^[8]	62
Tabela 5 – Especificações das argilas montmorilonita comerciais utilizada neste trabalho.	63
Tabela 6 - Condições de processamento dos Copolímeros em bloco e os Nanocompósitos.	64
Tabela 7 - Valores de deformação correspondente à região de viscoelasticidade linear dos materiais.	68
Tabela 8 - Parâmetros dos ensaios de Time Sweep.....	69
Tabela 9 - Parâmetros do ensaio de SAOS.....	69
Tabela 10 - Parâmetros do ensaio de LAOS.....	71
Tabela 11 - Parâmetros da série de ensaios (Time Sweep / LAOS / Time Sweep).....	71
Tabela 12 - Parâmetros da série de ensaios (SAOS / LAOS / SAOS).	72
Tabela 13 – Amostras analisadas	79
Tabela 14 - Valores do espaçamento basal $d_{(001)}$	84
Tabela 15 – Valores de 2θ , de todos os picos.....	84
Tabela 16 - Sequência dos picos de q^* , $\sqrt{3}q^*$, $\sqrt{7}q^*$ e $\sqrt{9}q^*$	93
Tabela 17 - Valores de q^* , $d(100)$ e D_c (Amostra matriz filamento).....	97

Tabela 18 - Valores de q^* e d_{100} para as amostras SEBS e SEBS-MA após ensaio extensional a $0,01 \text{ s}^{-1}$, valores das curvas obtidas do setor 1.....	120
Tabela 19 - Valores de q^* e d_{100} para as amostras SEBS/20A e SEBS-MA/20A e seus nanocompósitos ($0,01 \text{ s}^{-1}$), valores das curvas obtidas do setor 1.	122
Tabela 20 - Valores de q^* e d_{100} para as amostras SEBS, SEBS/20A e SEBS-MA/20A ($8,5 \text{ s}^{-1}$), valores das curvas obtidas do setor 1.....	123
Tabela 21 - Valores de d_{100} para as amostras SEBS e SEBS-MA ($0,01 \text{ s}^{-1}$), valores das curvas obtidas do setor 1 e do setor 2.	129
Tabela 22 - Valores de d_{100} para as amostras SEBS / 20A e SEBS-MA / 20A ($0,01 \text{ s}^{-1}$), valores das curvas obtidas do setor 1 e do setor 2.....	130
Tabela 23 - Valores de d_{100} para as amostras SEBS, SEBS-MA, SEBS/20A e SEBS-MA/20A ($8,5 \text{ s}^{-1}$), valores das curvas obtidas do setor 1 e do setor 2.....	130

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

SAOS - Cisalhamento Oscilatório em Pequenas Amplitudes
LAOS - Cisalhamento Oscilatório em Grandes Amplitudes
SAXS - Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo
TEM - Microscopia Eletrônica de Transmissão
XRD - Difração de Raios X
AFM - Microscopia de Força Atômica
FTIR - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
DMA - Espectroscopia mecânico-dinâmica
TGA - Análise Térmica Gravitacional
DSC - Calorimetria Diferencial de Varredura
DSST - Ensaios de Varredura de Deformação
SS - Cisalhamento Estacionário
SANS - Espalhamento de Nêutrons a Pequenos Ângulos
PVT - Pressão, Volume e Temperatura

VEL - Viscoelasticidade linear
VENL - Viscoelasticidade não-linear
SER - Sentmanat Extensional Rheometer
OOT - Temperatura de transição de ordem-ordem
ODT - Temperatura de transição de ordem-desordem
TPEs - Elastômeros Termoplásticos

SEBS - Poliestireno-*b*-Poli(etileno-*co*-butileno)-*b*-Poliestireno
MA - Anidrido Maléico
PS - Poliestireno
PEB - Poli(etileno-*co*-butileno)
20A - Argila Cloisite 20A
30B - Argila Cloisite 30B
MMT - Montmorilonita

χ - Parâmetro de interação de Flory-Huggins
N - Grau de Polimerização
 $\dot{\gamma}$ - Taxa de cisalhamento
 $\gamma(t)$ - Amplitude de cisalhamento
 ω - Frequência de cisalhamento
 σ_0 - Amplitude de tensão de cisalhamento
 $\sigma(t)$ - Tensão de cisalhamento oscilatório
 δ - Ângulo de perda
 σ_0 - Amplitude de tensão de cisalhamento

$\dot{\epsilon}$ - Taxa de deformação
 ρ_s - Densidade da amostra a temperatura ambiente
 ρ_M - Densidade da amostra a temperatura de ensaio
 $A(t)$ - Área instantânea da secção transversal
 A_0 - Área inicial
 η^+_E - Viscosidade Extensional
 η^* - Viscosidade Complexa
 T - Torque
 R - Raio
 t - Tempo
 G' - Módulo de Armazenamento
 G'' - Módulo de Perda
 n - Ordem de Difração
 d - Espaçamento Interplanar
 λ - Comprimento de Onda
 θ - Ângulo de Difração
 q - Vetor de espalhamento
 q^* - Posição de reflexão de primeira ordem
 $d_{(100)}$ - Distância interplanar do plano 100
 $d_{(001)}$ - Distância interplanar do plano 001
 D_c - Distância entre os centros dos cilindros
 $\overline{M}_w$ - Massa molecular média ponderada
 $\overline{M}_n$ - Massa molecular média em número

RESUMO

Neste trabalho nanocompósitos de copolímero em bloco foram estudados. Os copolímeros em bloco utilizados foram o SEBS (poliestireno-*b*-poli(etileno-*co*-butileno)-*b*-poliestireno) e SEBS-MA (que contém cerca de 2% de anidrido maléico no bloco de PEB) e as nanocargas argilas organofílicas: Cloisite 20A (modificada com 95 meq/100g de argila do sal di(alquil de sebo hidrogenado) dimetil amônio) e Cloisite 30B (modificada com 90 meq/100g de argila do sal (alquil de sebo) dihidroxietil metil amônio). Os nanocompósitos foram obtidos pelo método de mistura no estado fundido utilizando uma extrusora dupla rosca. Foram utilizados dois tipos de matrizes, sendo uma de filamento e a outra de fita. As microestruturas e propriedades dos materiais resultantes foram caracterizadas pelas técnicas de Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS), Difração de Raios X (XRD), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). Foram realizados ensaios de Cisalhamento Oscilatório em Pequenas Amplitudes (SAOS) e Varredura de tempo (Time Sweep). Também, foram realizadas séries de ensaios reológicos para estudar um possível alinhamento das estruturas durante o fluxo. Em particular as amostras foram submetidas a Cisalhamento Oscilatório em Grandes Amplitudes (LAOS) e a estabilidade estrutural do material após o alinhamento. As amostras foram também testadas em fluxos extensionais utilizando-se uma geometria apropriada para gerar fluxos elongacionais. Esses últimos ensaios foram realizados utilizando dois tipos de amostras: amostras obtidas com a matriz de fita e cortadas paralelamente à direção do fluxo (longitudinal) ou perpendicularmente a direção do fluxo (transversal). As análises de caracterização estrutural (XRD e TEM) indicaram uma estrutura intercalada para o nanocompósito SEBS/20A, esfoliada para o SEBS-MA/20A e parcialmente esfoliada para o nanocompósito SEBS-MA/30B. Os resultados mostraram que as estruturas estão bem ordenadas com empacotamento hexagonal cilíndrico para ambos os copolímeros e nanocompósitos. Os resultados de caracterização estrutural mostraram que o processo de extrusão alinhou os cilindros (PS) na direção do fluxo de extrusão e as partículas de argila também sofreram uma orientação preferencial em menor escala. A caracterização reológica das amostras em cisalhamento mostrou que as morfologias dos nanocompósitos são estáveis com o tempo de cisalhamento, e permitiu confirmar as morfologias dos nanocompósitos. Os ensaios reológicos mostraram que é possível orientar as morfologias em cisalhamento e extensão.

ABSTRACT

In this work nanocomposites block copolymer were studied. The block copolymers used were SEBS (polystyrene-*b*-poly(ethylene-*co*-butylene)-*b*-polystyrene) and SEBS-MA (containing about 2% of maleic anhydride in the block EB), the nanocharges were organoclays namely : Cloisite 20A (modified with 95 meq/100g clay salt di (hydrogenated tallow alkyl) dimethyl ammonium) and Cloisite 30B (modified with 90 meq/100 g clay salt (tallow alkyl) methyl ammonium dihydroxietil). The nanocomposites were obtained by melt mixing using a twin-screw extruder. Two types of matrices, filament and ribbon were used. The microstructures and properties of the resulting materials were characterized by Small Angle X-Ray Scattering (SAXS), X-Ray Diffraction (XRD) and Transmission Electron Microscopy (TEM). Small Amplitude Oscillatory Shear (SAOS) and Time Sweep were carried out. Sequences of rheological tests were conducted to study a possible alignment of the structures during flow. In particular, the samples were submitted to Large Amplitude Oscillatory Shear (LAOS) and recovery. The samples were also tested in extensional flows using an appropriate geometry. These latest tests were conducted using two types of samples: tape samples cut along the flow direction (longitudinal) or cut perpendicular to the flow direction (transverse). The analysis of structural characterization (XRD and TEM) indicated an intercalated structure of the nanocomposite SEBS/20A, exfoliated for SEBS-MA/20A and partially exfoliated nanocomposite for SEBS-MA/30B. The results showed that the structures are well ordered with hexagonal cylindrical packing for both copolymers and nanocomposites. The results of structural characterization showed that the extrusion process aligned cylinders (PS) in the flow direction of extrusion and the clay particles also suffered a preferred orientation on a smaller scale. The rheological characterization of the samples in shear showed that the morphologies of the nanocomposites are stable with time of shearing, and it confirmed the morphologies of the nanocomposites. The rheological tests showed that it is possible to guide the morphologies in shear and extension.

CAPÍTULO 1. Introdução

1. 1. Generalidades.

Copolímeros em bloco são materiais que possuem diversas características e propriedades peculiares, devido à sua estrutura morfológica e característica molecular. Este grupo de material pode ser utilizado em diferentes áreas da indústria de materiais poliméricos, como elastômeros termoplásticos, adesivos, entre outros. Os copolímeros em bloco mais simples são os diblocos, que têm estrutura molecular do tipo poli(A)-*b*-poli(B), onde A e B são unidades monoméricas quaisquer. No entanto, industrialmente são mais comuns os copolímeros tribloco do tipo poli(A)-*b*-poli(B)-*b*-poli(A). Também existem outros tipos de copolímeros como os copolímeros multiblocos. Os segmentos de cadeia que formam os blocos geralmente são projetados para serem imiscíveis entre si. Desse modo, os copolímeros em bloco costumam apresentar microestrutura de fases separadas, sendo que cada fase é formada pelo agrupamento de segmentos de cadeia de um mesmo tipo de monômero. Como os blocos diferentes estão conectados entre si por ligações covalentes e as cadeias têm comprimento limitado, os domínios das fases presentes geralmente têm dimensões nanométricas.

Nos últimos anos vêm sendo muito estudados nanocompósitos formados de uma matriz polimérica com cargas inorgânicas, como os argilominerais inorgânicos constituídos de silicatos, por exemplo. As propriedades mecânicas e térmicas, dentre outras, dessas matrizes poliméricas melhoram significativamente com a adição de pequenas concentrações de argila ^[1]. Consequentemente este tipo de material tem atraído bastante a atenção dos industriais e acadêmicos nos últimos anos.

Nanocompósitos de copolímeros em bloco contendo argilas organofílicas são materiais com potenciais de aplicações, mas suas estruturas e propriedades são pouco conhecidas. Os trabalhos publicados sobre nanocompósitos de copolímero mostram estudos do efeito da arquitetura dos blocos, da morfologia das fases, e a termodinâmica de interação da matriz polimérica com a argila. As microestruturas dos nanocompósitos de copolímeros em bloco são muito complexas, pois os domínios das fases ordenadas apresentam dimensões nanométricas, sendo similares ao tamanho das lamelas da argila dispersa. Um determinado bloco pode ser mais

atraído pela superfície da argila, assim esse domínio terá maior contato com as partículas da argila, podendo modificar a estrutura morfológica das fases ordenadas do copolímero.

Muitas técnicas são utilizadas para caracterização da morfologia de copolímeros em bloco, como exemplo, espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS), difração de raios X (XRD), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) entre outras. O estudo do comportamento reológico também pode ser utilizado para estudar a morfologia dos compostos obtidos. Em particular estudando o comportamento viscoelástico no regime de viscoelasticidade linear dos materiais é possível inferir informações sobre a orientação das microestruturas e temperaturas de transição ordem-ordem (OOT) e transição ordem-desordem (ODT) no caso dos copolímeros em bloco.

1. 2. Objetivos específicos.

Este trabalho tem como principais objetivos obter e estudar a microestrutura do copolímero em bloco SEBS puro e modificado com anidrido maléico e de seus nanocompósitos, obter o alinhamento da estrutura desses materiais por processamento via extrusão e estudar as propriedades reológicas de nanocompósitos de copolímeros em bloco com adição de argilas organofílicas montmorilonitas. A técnica de obtenção utilizada é a mistura no estado fundido utilizando uma extrusora dupla rosca. A caracterização da morfologia e alinhamento microestrutural dos nanocompósitos são avaliadas por difração de raios X (XRD), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e espalhamento de raios X de baixo ângulo (SAXS). Os efeitos de alinhamento são também analisados com auxílio de ensaios reológicos, realizados em reômetro rotacional com geometria placa-placa (cisalhamento) e reologia extensional.

1. 3. Organização do trabalho.

A segunda parte deste trabalho é uma revisão bibliográfica, onde são abordados os assuntos sobre estruturas moleculares e morfologia de copolímeros em bloco, alinhamento da estrutura morfológica, explicação sobre nanocompósitos com argila, enfatizando a estrutura da argila, a microestrutura dos nanocompósitos, as técnicas de obtenção, e uma descrição sobre nanocompósitos de copolímero em bloco, uma discussão sobre as propriedades reológicas, finalizando com uma descrição sobre a técnica de SAXS. Na terceira parte será apresentada a parte experimental com os materiais utilizados, os parâmetros de processamento e as técnicas de caracterização. Na quarta parte são apresentados resultados e discussões. A quinta parte traz uma conclusão geral dos resultados obtidos.

CAPÍTULO 2. Revisão Bibliográfica

Nesta parte será apresentada uma revisão bibliográfica sobre copolímeros em bloco, algumas generalidades de nanocompósitos com ênfase em nanocompósitos poliméricos com argila e em destaque nanocompósitos de copolímeros em bloco. Também, será feita uma revisão sobre reologia e em particular sobre reologia de nanocompósitos e de copolímeros em bloco. Uma pequena descrição da técnica de espalhamento de raios X de baixos ângulos será fornecida aqui, sendo a técnica principal para análise dos materiais em estudo desse trabalho.

2. 1. Copolímero em bloco.

2. 1. 1. Generalidades.

Copolímeros são materiais poliméricos contendo dois ou mais tipos de monômeros distintos que podem ser distribuídos de forma aleatória, alternada, em blocos e entre outros tipos, como pode ser visto na Figura 1 as três primeiras formas citadas, a estrutura molecular de cada tipo de copolímero é apresentada esquematicamente. Tais combinações permitem obter polímeros com diferentes propriedades, baseados em suas estruturas ^[2].

Figura 1 - Tipos de distribuição dos diferentes monômeros para a formação dos copolímeros: a) Distribuição aleatória; b) Distribuição alternada; c) Distribuição em bloco.

Nos copolímeros em bloco ocorre a formação de grandes seqüências (blocos) de um dado monômero, ligadas a outras grandes seqüências do outro monômero. Esses são normalmente

obtidos por polimerização aniônica viva ^[3]. Os copolímeros em bloco são objetos de estudo deste trabalho. Uma das principais aplicações desses copolímeros é a obtenção de elastômeros termoplásticos (TPEs). Neste caso blocos de cadeias flexíveis com um comportamento borrachoso são ligados a blocos de cadeias rígidas que em temperatura ambiente apresentam grande rigidez e coesão ^[4, 5]. Os copolímeros estirênicos são os TPEs mais baratos do mercado. Eles são obtidos com blocos rígidos de poliestireno interconectados com blocos borrachosos, por exemplo, polibutadieno, poliisopreno, etileno-propileno, ou etileno-butileno ^[4]. As aplicações desses copolímeros em bloco de estireno incluem produtos médicos descartáveis, embalagem de alimentos, tubos, mantas, correias, solados, e entre outros. Os copolímeros em blocos também podem ser utilizados como compatibilizantes em blendas poliméricas, funcionando como surfactantes poliméricos ^[8], que atuam como agentes não reativos, gerando uma miscibilidade parcial entre os polímeros pela redução da tensão interfacial ^[6].

2. 1. 2. Morfologia e estrutura do copolímero em bloco.

Os copolímeros em bloco são estudados por possuírem características distintas e peculiares, devido aos diferentes materiais que constituem cada bloco. Os diferentes blocos são unidos por ligações covalentes ^[3, 7]. Eles são normalmente obtidos por polimerização aniônica viva e durante a sua síntese a sua estrutura pode ser controlada. Assim é possível obter diferentes arquiteturas como estruturas dibloco (AB), tribloco (ABA ou ABC), entre outras.

Na maioria dos copolímeros em bloco ocorre uma ordenação da estrutura gerando uma separação de fase, quando os dois tipos de blocos são imiscíveis. Pode ocorrer desordem na escala molecular e um alto grau de ordem morfológica ao longo do comprimento na escala nanométrica, quando a afinidade entre os blocos aumenta, como pode ser visto na Figura 2. Estes efeitos influenciam nas propriedades dos copolímeros em bloco. As ligações entre os blocos restringem a separação macroscópica dos blocos de polímeros, impondo a formação de domínios que possuem dimensões nanométricas ^[8].

Figura 2 - Separação de fase em ordem e desordem do copolímero tribloco ^[9].

De forma geral, a morfologia do copolímero depende do parâmetro reduzido χN , onde χ é o parâmetro de interação de Flory-Huggins (este mede a energia envolvida na interação entre os dois meros formando o copolímero) e o N é o grau de polimerização dos blocos. Quando χ ou N são muito baixos os fatores entrópicos são dominantes e têm-se um sistema homogêneo de uma única fase, ou seja, os diferentes blocos são miscíveis não ocorrendo uma separação de fase. Por outro lado, quando o produto χN atinge um determinado valor, os fatores entálpicos tornam-se dominantes e os blocos de copolímero deixam de ser miscíveis e se arranjam em microdomínios distintos ^[10].

À medida que a fração volumétrica de um bloco varia, os domínios arranjam se em morfologias diferentes. Três morfologias mais comuns podem ser observadas nos copolímeros em bloco, como pode ser visto na Figura 3, onde são apresentadas as morfologias esférica, cilíndrica e lamelar ^[11]. Existem também, morfologias mais complexas como a ordenação bicontínua cúbica de simetria giróide (OBDD) ^[12], o arranjo de camadas hexagonalmente perfuradas ^[13] e uma estrutura de ondulação hexagonal ^[14].

Figura 3 - Morfologia de copolímero em bloco: a) esférica; b) cilíndrica; c) lamelar ^[8].

Na morfologia esférica, como mostra a Figura 3a, é possível observar a existência de esferas de um determinado monômero B dispersas em uma matriz formada por blocos de monômeros A, formando um empacotamento cúbico de corpo centrado. Ao ocorrer um aumento

do conteúdo dos blocos do monômero de B, a morfologia desse bloco muda de esférica para cilíndrica. Os blocos do monômero B dispersos na fase contínua formada por blocos A, como mostra a Figura 3b, podendo formar um empacotamento hexagonal de cilindros do monômero B. Quando as frações volumétricas de A e B são aproximadamente iguais observa-se a formação de uma morfologia lamelar alternada de A e B ^[15].

Os copolímeros em bloco sofrem grandes influências na ordenação das fases com mudanças de temperatura, ao se elevar a temperatura ocorre uma desordenação dessas fases. Sendo assim, os diferentes blocos passam a se misturar de forma homogênea. O equilíbrio de energias e os fatores de desordem produzem na fase uma transição de ordem-desordem. Neste processo ocorre uma competição entre a tendência de aumentar a entropia (para misturar as duas espécies em um sistema isotrópico). Estes fenômenos são dependentes da morfologia e composição dos monômeros de cada bloco. A temperatura de ordem-desordem (ODT) e a temperatura de ordem-ordem (OOT) do copolímero em bloco são definidas como a temperatura em que as estrutura ordenadas com microdomínios desaparecem completamente durante o aquecimento ^[14, 16, 17]. Utilizando medidas reológicas é possível um estudo do comportamento de transição de ordem-desordem, pois muitas vezes a resposta mecânica do material sujeita as deformações oscilatórias em função da temperatura, apresenta mudança brusca ao passar de uma fase ordenada para outra, ou de uma fase ordenada para uma desordenada ^[18, 19]. Este comportamento será abordado depois no parágrafo sobre reologia de copolímeros em bloco.

2. 2. Nanocompósitos.

2. 2. 1. Generalidades.

Materiais compósitos são materiais formados por mais de uma fase, contendo pelo menos dois tipos de materiais, entre os três tipos os materiais: poliméricos, cerâmicos e metálicos. Há certo tempo, utilizam-se materiais compósitos de matrizes poliméricas. Nessas matrizes poliméricas podem ser dispersas cargas minerais, metálicas, dentre outras, e essas cargas possuem normalmente tamanhos microscópicos ^[20, 21, 22]. Para a obtenção de um nanocompósito,

a fase dispersa deve apresentar pelo menos uma dimensão de ordem nanométrica (10^{-9} m). Normalmente a utilização de nanocargas como reforço, permite melhorar de diversas propriedades como as propriedades de barreira, estabilidades térmica e dimensional, retardância de chama e propriedades mecânicas, com baixos teores de carga, sendo este um diferencial dos compósitos convencionais que usam grande porcentagem volumétrica de carga [22].

Uma das nanocargas que recebeu bastante atenção nestes últimos anos pode ser obtida a partir de argilas esmectíticas previamente tratadas. Esse tratamento de organofilização é necessário para facilitar a dispersão de carga na matriz [23]. Abaixo este tipo de nanocarga é apresentado e descrito.

2. 2. 2. Argila e Argilominerais.

O termo argila tem diversas definições, que dependem da área profissional, técnica ou científica. Porém, uma definição que reúne aceitação mais geral é aquela que considera a argila como um material natural, terroso, constituído por componentes de grão muito fino, entre os quais se destacam os minerais argilosos, por serem fundamentais. Este produto natural desenvolve, quase sempre, plasticidade em meio úmido e endurece depois de seco e torna-se mais duro depois de um tratamento [24].

De forma geral, as argilas são rochas que têm como principais componentes minerais, chamados argilominerais, existindo em vários grupos [25]. Os argilominerais utilizados para a obtenção de nanocompósitos são os filossilicatos. Esses argilominerais são silicatos de alumínio, ferro e magnésio hidratados. As unidades básicas que constituem a estrutura cristalina são tetraedros de sílica (SiO_4) e unidades octaédricas de hidróxidos de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$), como mostra a Figura 4a. Os argilominerais podem também conter ferro, metais alcalinos e alcalino-terrosos em quantidade não negligenciáveis. Dentro da estrutura dos argilominerais podem ocorrer substituições, como de alumínio por magnésio ou ferro, e de silício por alumínio ou ferro. Essas substituições geram um desbalanço de cargas que é compensado por cátions que se encontram entre as camadas de organossilicatos [26].

As unidades estão associadas formando folhas que se agrupam em camadas. Os diferentes argilominerais são classificados em grupos com base nas semelhanças em composição química e

na estrutura cristalina. As estruturas cristalinas são classificadas em 2 tipos: estruturas 1:1 e estruturas 2:1. Nas estruturas 1:1, estão os grupos: da caulinita, das serpentinas e dos argilominerais ferríferos, como pode ser visto na Figura 4b. Eles possuem empilhamento de uma folha com estrutura tetraédrica seguida de uma folha com estrutura octaédrica. Já nas estruturas 2:1 estão nos grupos dos argilominerais: do talco-pirofilita, das micas, das esmectitas, das vermiculitas, das cloritas e da paligorsquita (atapulgita) – sepiolita, cuja estrutura está apresentada na Figura 4c, possuindo empilhamento de uma folha com estrutura tetraédrica seguida de uma estrutura octaédrica e mais uma folha com estrutura tetraédrica.

Figura 4 – Esquema da estrutura dos argilominerais: a) Representações esquemáticas das folhas tetraédricas e octaédricas, unidades estruturais dos argilominerais; b) Representação esquemática da estrutura do argilomineral com estrutura 1:1 (caulinita); c) Representação esquemática da estrutura do argilomineral com estrutura 2:1 (esmectita) ^[8].

A distância entre essas camadas é definida como distância interplanar ou espaçamento basal. Como dito anteriormente, entre essas camadas encontram-se cátions de cálcio, sódio ou outro. Estes cátions podem ser trocados por sais organofílicos. Quando essa troca é realizada o espaçamento entre as camadas de argilas e ocorre a modificação da superfície da argila ^[8]. As argilas modificadas podem então ser misturadas a polímeros e esses poderão eventualmente penetrar no espaço interlamelar, devido à afinidade que possuem os sais com os materiais poliméricos, resultando assim a obtenção de nanocompósitos.

Os argilominerais como a montmorilonita pertencem ao grupo das esmectitas, e têm recebido uma grande atenção nas últimas décadas como materiais reforçantes para polímeros,

devido à alta razão de aspecto característica destas argilas e à possibilidade de intercalação/esfoliação das camadas de silicato na matriz polimérica [27].

2. 2. 3. Obtenção do Nanocompósito em Matriz polimérica.

A obtenção de nanocompósitos de polímero/argila pode ser realizada basicamente de três formas: polimerização *in situ* [28, 29], em solução [30, 31], processamento em estado sólido [32] e de preparação no estado fundido (*melt blending*) [33]. Essas técnicas de obtenção podem ser combinadas de forma a obter um nanocompósito intercalado ou esfoliado [34].

No processo de obtenção do nanocompósito no estado fundido (*melt blending*), um polímero termoplástico é mecanicamente misturado com uma argila organofílica em elevadas temperaturas e através de condições termodinâmicas favoráveis e alto cisalhamento, as cadeias poliméricas são intercaladas entre as camadas individuais da argila, podendo até levar a esfoliação (dispersão das folhas de argilas dentro da matriz polimérica). A força motriz envolvida neste processo é a contribuição entálpica das interações entre o polímero e a argila organofílica. Este método está se tornando cada vez mais popular, pois os nanocompósitos de termoplásticos resultantes podem ser processados pelos métodos convencionais, tais como, extrusão e moldagem por injeção. Também, a intercalação no estado fundido é ambientalmente correta devido a não necessidade de uso de solventes orgânicos. Além disso, a intercalação a partir do estado fundido minimiza custos devido à sua compatibilidade com os processos de transformação de termoplásticos utilizados pela indústria. Para nanocompósitos com alta afinidade química entre polímero e a argila, a esfoliação pode ocorrer com relativa facilidade [29].

2. 2. 4. Interação da argila com a matriz polimérica.

Quando partículas de silicatos lamelares estão dispersas em uma matriz polimérica, podem-se obter três tipos principais de nanocompósitos, como pode ser observado na Figura 5, e isso dependerá da natureza dos materiais envolvidos, tais como a matriz polimérica, e a presença de cátions orgânicos no interior das argilas [35].

Figura 5 - Tipos de dispersão da argila na matriz polimérica ^[35].

É possível que o polímero não intercale entre as camadas do silicato, de modo que as partículas de argila terão tamanhos micrométricos, sendo estes denominados de tactóides, pois ocorre pouca interação entre argila e o polímero, o que resulta em um microcompósito. As propriedades mecânicas de materiais com esse tipo de estrutura são muito parecidas com as propriedades de compósitos convencionais. As propriedades dependem de diversos fatores, tais como volume de dispersão da argila, orientação das partículas, a afinidade química entre os tactóides e a matriz. Este tipo de material não é um nanocompósito verdadeiro.

Os dois outros tipos de dispersão de argila em polímero são realmente nanocompósitos, pois a interação entre polímero e argila ocorre em escalas nanométricas. O tipo mais comum é a estrutura intercalada, em que as moléculas do polímero penetram entre as camadas do silicato, gerando uma estrutura bem ordenada de multicamadas nanométricas que se alternam entre camadas poliméricas e camadas de argila inorgânicas. Neste caso, as partículas de argila mantêm parte de sua estrutura empilhada da forma original. Na estrutura intercalada ocorre uma diminuição da entropia na formação de um composto de intercalação, sendo que as moléculas intercaladas assumem arranjos espaciais bem definidos no espaço interlamelar. No entanto, os processos de difusão das moléculas no espaço interlamelar são fundamentais para a obtenção das fases intercaladas. Tais processos envolvem a separação das lamelas, através do fornecimento de uma energia necessária para superar as forças de coesão interlamelar e eventuais deformações intralamelares ^[35].

No outro caso, as estruturas são esfoliadas ou delaminadas, ou seja, as camadas dos silicatos são completamente dispersas na matriz polimérica de forma uniforme. A configuração esfoliada é de grande interesse, pois maximiza as interações entre o polímero e a argila, fazendo

com que toda a superfície das camadas fique disponível para o polímero, ou seja, geram alterações bem significativas nas propriedades dos polímeros ^[36]. Muitas propriedades associadas com esse tipo de estrutura na matriz polimérica dependem diretamente do grau de esfoliação das lamelas da argila. Em geral, é mais fácil obter estruturas esfoliadas se o teor de argila for baixo. Se a concentração de argila for maior, aumenta-se a tendência de formar estruturas intercaladas.

Além destes tipos de nanocompósitos, normalmente ocorrem estruturas intermediárias, que contêm partes intercaladas e esfoliadas ao mesmo tempo. Geralmente a estrutura intercalada apresenta apenas um pequeno aumento no espaçamento interlamelar em relação à argila contendo somente cátions, da ordem de cerca de 1 nm (aumentado de 50 a 100% o espaçamento inicial). Esta intercalação tem sido interpretada como a penetração das moléculas do polímero formando uma camada bidimensional, com espessura da ordem do diâmetro da seção transversal da macromolécula.

Com a incorporação de argilas organofílicas na matriz polimérica, o caráter de reforço que as partículas da argila exercem deve-se às restrições da mobilidade das cadeias poliméricas em contato com as partículas da argila. A melhoria nas propriedades nos nanocompósitos, tais como, resistência à tração, compressão, fratura e os aumentos do módulo de Young, podem ser relacionados com a homogeneidade da dispersão da argila, o grau de delaminação, a forma da argila e as interações interfaciais polímero-argila ^[37]. As propriedades térmicas, ópticas, de inflamabilidade e de resistência a solventes também são melhoradas pela incorporação da argila ao polímero. A maior estabilidade térmica está relacionada com a diminuição da difusão das moléculas de oxigênio para o interior do nanocompósito devido à barreira formada pelas partículas da argila.

2. 2. 5. Nanocompósito de copolímero em bloco.

Até o momento, existem relativamente poucos estudos de nanocompósitos de copolímeros em bloco principalmente relacionados com orientação da microestrutura. Os trabalhos publicados apresentam estudos de termodinâmica da intercalação/esfoliação, efeitos da arquitetura dos blocos e, principalmente, da morfologia das fases, que por apresentarem dimensões nanométricas, são comparáveis ao tamanho das lamelas da argila.

Os nanocompósitos de copolímeros em bloco geralmente têm microestruturas complexas, compostas pelos domínios das fases do estado ordenado combinados com a fase dispersa de argila, que pode apresentar diversos graus de dispersão. Geralmente a argila tem maior afinidade por determinado bloco de um copolímero, por isso as partículas de argila tendem a permanecer em maior contato com os domínios formados por esse bloco. Esta característica pode induzir modificações na morfologia das fases ordenadas do copolímero, causadas justamente pelo contato com superfície das partículas de argila ^[38]. A modificação morfológica pode causar profundas mudanças nas propriedades mecânicas dos copolímeros, principalmente em amostras que sofreram orientação com o processamento ^[39].

Algumas pesquisas que relacionam a influência da argila na estrutura dos copolímeros foram realizadas, na Tabela 1 são apresentados os resultados resumidos de alguns desses trabalhos.

Tabela 1 – Resumo de trabalhos realizados sobre nanocompósito de copolímero em bloco.

<i>Ref.</i>	<i>Principais objetivos do estudo.</i>	<i>Principais materiais</i>	<i>Obtenção das amostras</i>	<i>Técnicas de caracterização</i>	<i>Principais resultados</i>
^[40] Polymer International, (2004). “Preparation and properties of styrene-ethylene-butylene-styrene (SEBS) clay hybrids”	O estudo teve como objetivo preparar e avaliar nanocompósitos de copolímero em bloco (SEBS) com adição de argila, também foram adicionados SEBS que contém anidrido maléico agindo como compatibilizante. O material foi obtido através do estado fundido.	<i>Polímeros comerciais:</i> SEBS1 (Kraton G1652). SEBS2, contendo anidrido maléico (Kraton FG 1901). <i>Argila:</i> Cloisite 20A. <i>Concentração da Argila:</i> 10wt%.	Foram preparadas misturas com os dois tipos de polímeros e adição de argila. Forma de obtenção foi no estado fundido através do misturador, velocidade de rotação 60 rpm à temperatura de 150 °C durante 10 minutos.	Difração de raios-X (XDR); Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM); Análises térmico-dinâmico (DTA); Análise térmica gravitacional (TGA).	§ SEBS1: Aumento do espaçamento basal das argilas em torno 1,22 nm. Indicando intercalação da argila através do processamento. Através da adição do compatibilizante (SEBS2) os resultados indicam que ocorreu esfoliação da argila. § Ocorreu um enrijecimento do material com adição de argila, sendo mais significativo nas misturas que contém o polímero SEBS2. § Os resultados obtidos das análises de DMA indicaram que a nanodispersão das argilas teve um aumento significativo no módulo de armazenamento da matriz polimérica, e assim permaneceu um valor alto do módulo para altas temperaturas. § A resistência térmica e a temperatura de degradação aumentam com a presença de argila, isto pode ser devido a uma diminuição da permeação de oxigênio causado pelas nanocamadas dispersas de argila no SEBS, principalmente nas misturas que contém anidrido maléico.
^[41] Macromolecular Chemistry and Physics, (2006).	O trabalho teve como objetivo estudar a efeito das camadas da argila no sistema	<i>Polímeros comerciais:</i> Copolímero tribloco SEBS,	Os nanocompósitos foram preparados pelo método de solução. Solvente utilizado	Difração de raios X (XRD); Espalhamento de raios X a baixo ângulo	§ Os resultados de difração de raios X indicaram que ocorreu intercalação da argila na matriz polimérica. § Os blocos de PS possuem maior afinidade com a argila aumentando a ordenação da estrutura, empacotamento

“Ordering Behavior of layered Silicate Nanocomposites with a cylindrical Triblock Copolymer”	ordenado do copolímero em bloco (SEBS). Também foi avaliado o comportamento da temperatura de transição. Além, do estudo do efeito da adição na cinética de ordenação de fase do copolímero.	fornecido pela Shell Chemical Co., com uma fração de 17% de peso de Ps. <i>Argila:</i> Cloisite 20A. <i>Concentração da Argila:</i> 2; 5 e 10wt%	clorofórmio.	(SAXS);	hexagonal cilíndrico. § A morfologia estrutural identificada do copolímero é hexagonal cilíndrica, porém ao submeter o material a uma temperatura em torno de 185 °C a morfologia começa a modificar torna-se esférica e se arranjando de forma cúbica de corpo centrado. § Com a adição da argila ocorre a diminuição da ordenação da estrutura. § Na temperatura entre 180 a 185 °C ocorre o movimento térmico das moléculas diminuindo a ordenação da estrutura cilíndrica. § As temperaturas de transição de ordem-ordem e ordem-desordem são menores para os nanocompósitos comparados ao copolímero puro, e este efeito é mais visível com o aumento da quantidade de argila na matriz polimérica.
^[42] Polymer, (2005). “Poly(styrene-b-maleated (ethylene/butylene)-b-styrene) (mSEBS) block copolymer and mSEBS/inorganic nanocomposites: I. Morphology and FTIR	O trabalho teve como objetivo avaliar o comportamento morfológico do copolímero SEBS contendo anidrido maléico modificado por sulfonação, utilizando materiais nanoestruturados.	<i>Polímero:</i> mSEBS contendo anidrido maléico (Kraton FG 1901). Materiais orgânico/inorgânicos nanoestruturados de alcóxidos feniltrietoxisilano (PTEOS),	A mistura desses materiais foi realizada pelo processo sol-gel. O mSEBS foi sulfonado antes de ser adicionado o material nano-estruturado.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM); Microscopia de Força Atômica (AFM); Espalhamento de raios X a Pequenos Ângulos (SAXS); Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).	§ A estrutura morfológica identificada do copolímero em bloco SEBS foi empacotamento hexagonal cilíndrica dos blocos de PS. § Nos materiais sulfonados observou-se que existem algumas áreas em que os cilindros PS não se conformam de modo a formar o empacotamento hexagonal. § Para as amostras com 9,6% de sulfonação os resultados de SAXS indicaram uma estrutura lamelar, porém as micrografias de TEM não apresentaram essa morfologia lamelar, mas uma matriz com diversos cilindros desordenados, assim conclui-se que é uma morfologia intermediária entre cilindros e lamelas. § A amostra mSEBS sulfonado em 6% mol com TEOS (9,5% em

characterization.”		tetraetilortossilica to (TEOS) e isobutiltrimetoxisilano (IBTMS).			<p>peso de silicato), apresentou a mesma morfologia do material não modificado, e os cilindros estão menos ordenados.</p> <p>§ Os resultados indicam que as nanopartículas são aproximadamente esféricas e distribuídas com pouca uniformidade.</p> <p>§ Nas amostras de sulfonadas em 6% mol com PTEOS (19,1% em peso de silicato), apresentou uma estrutura mais contínua, porém o tamanho dessas partículas é mais bem distribuído.</p> <p>§ Nas amostras sulfonadas com 6% mol com IBTMS (19,5% em peso de silicato), apresentou-se menos ordenado, comparadas aos materiais anteriores.</p>
<p>[43]</p> <p>Macromolecules, (2005). “An Orientationally Ordered Hierarchical Exfoliated Clay-Block Copolymer Nanocomposite”</p>	<p>O trabalho reporta o estudo de nanocompósitos de copolímero em bloco (SBS), com argilas modificadas. Uma forma de adicionar uma argila já esfoliada na matriz polimérica.</p>	<p><i>Polímero:</i> SBS comercial (Vector 4461-D)</p> <p><i>Argila:</i> Montmorilonita Sódica, essa argila foi grafitizada, foram modificadas em dois tipos: As Argilas modificadas por reação de troca na superfície da</p>	<p>As amostras foram preparadas pelo método de solução. Solventes utilizados tetrahidrofurano (THF) e metanol. Obtiveram filmes.</p>	<p>Difração de raios-X (XDR);</p> <p>Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM);</p> <p>Espalhamento de raios X a Pequenos Ângulos (SAXS);</p>	<p>Amostras com TC:</p> <p>§ Ocorreu um aumento do espaçamento basal nos nanocompósitos, indicando uma estrutura intercalada.</p> <p>§ A morfologia do copolímero tribloco puro é lamelar, e permanece com essa morfologia após a adição dos tipos de argila grafitizada.</p> <p>§ A argila está orientada perpendicularmente a estrutura lamelar do copolímero.</p> <p>§ A estrutura do copolímero permanece lamelar, porém menos ordenada.</p> <p>§ Quanto maior a quantidade de argila na matriz mais esfoliada a argila sem encontra e sem orientação preferencial.</p> <p>Amostras com FC:</p> <p>§ Os resultados indicam uma estrutura esfoliada.</p>

		argila por polimerização denominada de FC (from-clay); E modificadas através de reação de troca catiônica são nomeadas por TC (to-clay). <i>Concentração da argila:</i> TC 1 e 7wt%; FC 1 e 6wt%.			§ A morfologia permanece lamelar e a argila está orientada paralelamente a estrutura do copolímero § Orientação da amostra é considerada perfeita, e as folhas individuais da argila são consideradas planas e de zero espessura efetiva, onde não incham os domínios PS e interromper a orientação.
[44] Macromolecules, (2003). “Study on Morphology Evolution, Orientational Behavior, and Anisotropic Phase Formation of Highly Filled Polymer-Layered Silicate Nanocomposites.”	O objetivo desse trabalho foi estudar nanocompósitos de polietileno com anidrido maléico (CPMA) e polipropileno com anidrido maléico, utilizando como carga a argila montmorilonita. Em que foi avaliada a evolução da morfologia	<i>Polímero:</i> Polietileno maleinizado (MAPE) Polipropileno maleinizado (MAPP). <i>Argila:</i> Cloisite 20A. <i>Concentração de argila:</i> 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24, 30 e 36 vol %.	Estado fundido através do misturador, temperatura de 160°C (MAPE/20A) e 190°C (MAPP/20A) durante 20 minutos. Para o estudo da orientação, as fibras dos nanocompósitos foram feitas por extrusão através de um viscosímetro capilar.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM); Espalhamento de raios X a Pequenos Ângulos (SAXS).	§ Para análise das amostras houve uma divisão em estágios de acordo com a concentração de argila. § As amostras que contém menor concentração estão no estágio I, e conforme aumenta a concentração indica um novo tipo de estágio. § No estágio I (6-9%) as camadas de argila não foram observadas, significando que cada lamela de silicato está distribuída aleatoriamente, ou seja, não ocorre orientação da argila, porém ela está bem esfoliada. § No estágio II (12-18%) os nanocompósitos obtiveram uma morfologia orientada e esfoliada, o espaçamento entre as lamelas aumentam gradativamente e a intensidade do pico no SAXS diminui com a diminuição da concentração do silicato.

	e a orientação da estrutura.				<p>§ No estágio III (21-24%) os resultados indicam que parte da estrutura está esfoliada e parte intercalada.</p> <p>§ No estágio IV (acima de 30%) as amostras tiveram uma estrutura de intercalação.</p> <p>§ As camadas de argila têm uma ampla distribuição no diâmetro que varia de 30 a 300 nm e uma distribuição uniforme em uma espessura de 1 nm, assim observou-se uma boa dispersão das camadas no estágio I porém bem desordenada.</p> <p>§ Para os estágios III, IV e V observou-se que as camadas de argila estavam bem orientadas, e com o aumento da concentração da argila a dispersão é dificultada.</p>
<p>^[45] Polymer, (2004). “Viscoelastic properties and morphology of sulfonated poly(styrene-bethylene/butylene-b-styrene) block copolymers (sBCP), and sBCP/[silicate] nanostructured</p>	<p>O trabalho avalia a influência da modificação do copolímero em bloco por sol-gel através da sulfonação, com adição de materiais nanoestruturados (TEOS). Dessa forma, foi estudado o comportamento viscoelástico do material em questão.</p>	<p><i>Polímeros comerciais:</i> SEBS (Kraton G1652); nanoestruturados de tetraetilortossilicato (TEOS) <i>Concentração de argila:</i> 10wt%.</p>	<p>A obtenção dos nanocompósitos foi por reação sol-gel. Solvente tolueno.</p>	<p>Análises mecânico-dinâmico (DMA); Análise térmica gravitacional (TGA); Microscopia de Força Atômica (AFM); Espalhamento de raios X a Pequenos Ângulos (SAXS).</p>	<p>§ Observou-se que com adição de silicato na matriz polimérica a temperatura de degradação não sofreu modificação.</p> <p>§ A temperatura de transição vítrea dos domínios de PS depende do grau de sulfonação, e aumenta com o grau de sulfonação.</p> <p>§ O valor de G' em baixas frequências aumenta de forma descontínua para altas temperaturas (acima de 240 °C), isto pode indicar uma mudança da morfologia (SEBS).</p> <p>§ Os resultados apresentaram que a temperatura ordem-ordem é reversível.</p> <p>§ Através dos ensaios de aquecimento em que se mede G' em diversas temperaturas observa-se que na temperatura em torno de 270 °C, o valor de G' aumenta bruscamente.</p> <p>§ No resfriamento desse mesmo ensaio a curva não apresenta grandes variações, isso devido à cinética da reorganização da</p>

materials”					<p>fase, que pode ser muito lenta.</p> <p>§ Com 2% de sulfonação a temperatura de transição ordem-ordem aumenta isso pode está relacionado com a diminuição da mobilidade dos blocos de PS.</p> <p>§ Com a adição do silicato é observado que ocorre um aumento da temperatura e transição ordem-ordem, para a amostra que sofreu 2% de sulfonação, para as outras amostras não ocorreram mudanças, isso pode ser devido à idéia de que os domínios de PS sulfonado tornam se mais compatíveis com a presença dos reagentes no sol-gel, formando uma rede de silicato.</p> <p>§ Não ocorre transformação morfológica afetadas pela sulfonação para baixos graus de sulfonação, para 2% ocorre uma desordenação da estrutura, permanecendo a estrutura morfológica hexagonal cilíndrica.</p> <p>§ Para um grau de sulfonação até 12% parte da estrutura morfológica torna-se lamelar.</p> <p>§ As amostras com 14% apresentam claramente uma morfologia lamelar.</p> <p>§ Após a incorporação de silicato de 8% nos 12% , a estrutura morfológica permanece lamelar, ou seja, as nanocargas não modificam a estrutura.</p>
<p>^[46] Macromol. Symp., (2006). “Microstructure</p>	<p>Nesse trabalho foram estudados nanocompósitos com</p>	<p><i>Polímeros comerciais:</i> PS (N1841 da</p>	<p>Três tipos de preparação dos nanocompósitos:</p>	<p>Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM); Microscopia Óptica</p>	<p>§ As microscopias ópticas mostraram que a forma de preparação dos nanocompósitos influência na dispersão da argila na matriz polimérica.</p>

of Nanocomposite of Styrenic Polymer”	três tipos de polímeros de estireno (poliestireno - PS, copolímero em bloco de estireno - SBS e SEBS), foram utilizados como carga argilas organofílicas.	Innova), Copolímero em bloco estireno-butadieno (SBS - Styrolux 3G33 da BASF); Copolímero em bloco estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS - Kraton G-1652 da Kraton) <i>Argila:</i> Cloisite 15A. <i>Concentração da Argila:</i> 5wt%	P1: Mistura no estado fundido através do misturador, velocidade de rotação 50 rpm à temperatura de 200 °C durante 5 minutos. P2: método de solução. Solvente utilizado tolueno. P3: Masterbatch, sendo uma combinação dos dois tipos de preparação citados acima, primeiramente obtêm-se um mistura da argila e polímero através do método de solução, com uma concentração alta de argila (25%). Em seguida a mistura no estado fundido obtendo uma concentração final de 5% de argila.	(MO); Difração de raios-X (XDR); Cisalhamento Oscilatório em pequenas amplitudes (SAOS).	§ As amostras preparadas por P1 apresentaram grandes tactóides, ou seja, a dispersão da argila é predominantemente em escala micrométrica, porém observa-se orientação dessas tactóides, devido ao cisalhamento durante o processamento. Nas amostras em que a matriz polimérica é o SEBS a dispersão da argila é melhor do que no caso do PS e o SBS, apresentando apenas algumas tactóides muito pequenas. § Os materiais preparados pelos métodos P2 e P3 apresentaram uma morfologia mais dispersas, as partículas de argila apresentam se orientadas. § O comportamento reológico das amostras de PS com adição de argila não apresentou mudanças significativas, nem o método de preparação influenciou nesse comportamento. § O comportamento reológico para as amostras SBS é ao contrário dos resultados PS, para cada método a amostra se comportou diferente, porém de forma geral ocorreu uma diminuição na inclinação de G' para baixas frequências dos nanocompósitos. A amostra preparada pelo método P3 apresenta os maiores valores de G', indicando uma morfologia melhor esfoliada. § Os resultados para o comportamento das amostras de SEBS, mostram que os nanocompósitos apresentam um patamar não-terminal para baixas frequências, enquanto que o copolímero puro mostra uma diminuição nos valores da G', as amostras preparadas pelos métodos P1 e P2 possuem um comportamento bem semelhante.
---------------------------------------	---	--	--	--	---

As principais conclusões dos estudos da estrutura de nanocompósito de copolímero indicam que os copolímeros estirênicos apresentam uma morfologia bem ordenada gerando uma separação de fase. Essa morfologia fica menos ordenada quando a estrutura química do copolímero em bloco é modificada ou quando partículas de argilas são introduzidas. De forma geral, os copolímeros em bloco estirênicos, possuem grande afinidade com argila, e a presença de anidrido maléico aumenta essa interação. As vantagens da adição de argila no copolímero é o aumento da temperatura de degradação, deixando o material com uma estabilidade térmica maior.

2. 3. Propriedades Reológicas.

2. 3. 1. Generalidades.

Reologia é o estudo do comportamento de deformação e do fluxo de matéria submetido a tensões no estado fundido, sob determinadas condições termodinâmicas ao longo de um intervalo de tempo ^[47]. Assim os materiais em geral apresentam comportamentos distintos como: viscoso, elástico e viscoelástico. Os materiais poliméricos são fluidos viscoelásticos.

A fim de entender esse comportamento faz-se necessário a definição de viscosidade e elasticidade.

Viscosidade de um material: A viscosidade é a medida da resistência interna de um material ao fluxo, quando submetida a uma deformação. Quanto mais viscoso o material, mais difícil de escoar e maior o seu coeficiente de viscosidade. Este tipo de comportamento é típico de materiais no estado líquido. A viscosidade pode ou não depender da tensão e da velocidade de cisalhamento; se a viscosidade for independente das condições de deformação, pode ser considerado um fluido newtoniano. Se a viscosidade do material varia com a velocidade e tensão de cisalhamento, este apresenta um comportamento de um fluido não-newtoniano. No caso dos polímeros a viscosidade diminui conforme a taxa de cisalhamento aumenta. Este tipo de comportamento é conhecido como pseudoplástico ^[47].

Elasticidade de um material: A elasticidade de um material pode ser definida como a capacidade do material de se deformar quando submetido a esforços mecânicos, e as deformações não são permanentes após a remoção dos esforços. É um comportamento bem característico de materiais

sólidos. Se o material apresenta comportamento elástico ideal, segue a lei de Hooke, que estabelece que sua deformação varie linearmente com a tensão aplicada. A relação entre tensão aplicada e deformação resultante é uma constante, denominada módulo de elasticidade ^[48].

Viscoelasticidade: É um comportamento mecânico intermediário entre o comportamento elástico e o viscoso. Os materiais viscoelásticos apresentam tanto características viscosas como elásticas. Esse comportamento é bem característico dos materiais poliméricos. A viscoelasticidade do material pode ser medida em dois regimes: viscoelasticidade linear e viscoelasticidade não-linear. O regime de viscoelasticidade não-linear corresponde em uma situação em que a deformação aplicada é grande e rápida. Nesse é o caso em que ocorre a situação real, em que se encontram os processamentos via cisalhamento, como exemplo, o processo de extrusão. O regime de viscoelasticidade linear corresponde a uma situação em que a deformação aplicada é pequena e lenta. Nesse caso o sistema é levemente perturbado tirando as moléculas de seu estado de equilíbrio mecânico momentaneamente. As análises nesse regime proporcionam informações características dos polímeros como distribuição de massa entre outras características.

Um dos ensaios mais utilizado para avaliar o comportamento reológico de polímeros no regime de viscoelasticidade linear é o ensaio de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (SAOS). Nesse ensaio a amostra é submetida a uma deformação senoidal e avalia-se a tensão resultante. Na maioria dos casos as amostras têm a geometria discoidal, pois os ensaios são realizados em reômetro rotacional. De forma geral a amostra sofre uma deformação como é mostra a Equação (1). Alternativamente, a amostra pode ser submetida á tensão senoidal e a deformação resultante ser avaliada ^[49].

$$\gamma(t) = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad (1)$$

Onde γ_0 representa a amplitude de cisalhamento, ω é a freqüência de cisalhamento e t é o tempo. Quando se trabalha na região de viscoelasticidade linear a tensão gerada no material é dada pela Equação (2):

$$\sigma(t) = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (2)$$

Onde $\sigma(t)$ representa a tensão de cisalhamento em função do tempo, σ_0 é a amplitude da tensão de cisalhamento e δ é o ângulo de perda.

Nestes ensaios o comportamento reológico dos polímeros é descrito por dois módulos dinâmicos, sendo um o módulo de armazenamento (G'), que está relacionado com o comportamento elástico do polímero e é definido como a tensão em fase com a deformação e pode ser descrito pela Equação (3).

$$G'(\omega) = \left(\frac{\sigma_0}{\gamma_0} \right) \cos(\delta) \quad (3)$$

O outro é o módulo de perda (G''), que está relacionado com o comportamento viscoso, é definido como a tensão defasada de 90° da deformação e pode ser descrita pela Equação (4).

$$G''(\omega) = \left(\frac{\sigma_0}{\gamma_0} \right) \sin(\delta) \quad (4)$$

O comportamento da viscoelasticidade linear se caracteriza pela independência dos módulos de armazenamento (G') e perda (G'') com relação à tensão ou deformação de cisalhamento aplicada ao polímero durante ao ensaio de cisalhamento oscilatório. Nessa região os valores de G' e G'' em função de uma deformação (ou tensão) são praticamente constantes para altas e baixas frequências. Dessa forma, é possível obter o módulo da viscosidade complexa $|\eta^*|$ definida pela Equação (5).

$$|\eta^*| = \left(\frac{\sqrt{(G')^2 + (G'')^2}}{\omega} \right) \quad (5)$$

2. 3. 2. Comportamento reológico de copolímero em bloco.

Como descrito na parte 2.3.1, os copolímeros em bloco podem possuir diferentes morfologias. Essas diversas morfologias irão controlar o comportamento reológico desses materiais. Também como foi visto anteriormente, os copolímeros em bloco possuem temperaturas de transição ordem - desordem que irão também afetar o comportamento reológico desses materiais. De acordo com a temperatura na qual o material é testado o seu comportamento reológico será diferente ^[8]. A reologia pode ser utilizada como ferramenta para identificar o tipo de morfologia que um copolímero em bloco possui. A Figura 6 mostra o comportamento reológico de copolímeros em bloco de várias arquiteturas testados em ensaios de SAOS. Pode ser visto que, em baixa frequência todos os copolímeros com as diferentes estruturas têm o comportamento reológico muito dependente da frequência, exceto o copolímero com estrutura cúbica de corpo centrado.

Figura 6 – Esquema do comportamento reológico de diferentes arquiteturas dos copolímeros em bloco ^[50].

A reologia pode ser utilizada também para fornecer varias características dos copolímeros em bloco, como será visto na Tabela 2.

Tabela 2 – Resumo de trabalhos realizados sobre estudos reológicos de copolímeros em bloco.

<i>Ref.</i>	<i>Principais objetivos do estudo.</i>	<i>Principais materiais</i>	<i>Técnicas de caracterização</i>	<i>Principais resultados</i>
[51] Macromolecular Chemistry and Physics, (2007). “Kinetics of Shear Microphase Orientation and Reorientation in Lamellar Diblock and Triblock Copolymer Melts as Detected via FT-Rheology and 2D-SAXS”	O trabalho teve como objetivo o estudo do comportamento da orientação da estrutura do copolímero dibloco SB (PS-b-PB) e do copolímero tribloco SBS (PS-b-PB-b-PS) através do cisalhamento em altas amplitudes (LAOS). Os resultados, neste estudo tiveram como foco a orientação e reorientação da estrutura do material.	<i>Polímero:</i> Copolímeros dibloco SB (com três tipos diferentes porcentagem de peso de PS, na interface dos blocos estrutura é não-linear) e o copolímero tribloco SBS, material fornecido pela BASF.	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC); Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS); Cisalhamento Oscilatório em Grande Amplitude (LAOS) (geometria placa-placa), todas as amostras foram recozidas a temperatura de T _g do PS mais 20 °C, durante 20 h antes dos ensaios de LAOS, isto para garantir a reprodutibilidade da orientação microestrutura.	Copolímero SB; § O copolímero dibloco SB possui morfologia lamelar. § Os resultados de SAXS após um ensaio de 10 horas de LAOS mostraram que a estrutura do copolímero se alinha paralelamente ao fluxo de cisalhamento. § Nos ensaios de LAOS a amplitude de tensão foi limitada no intervalo de 100 a 180%, pois, em amplitudes menores de 100% a resposta do comportamento da amostra se encontrava no regime de viscoelasticidade linear e para amplitudes maiores que 180% a resposta da amostra era muito instável. § Nos primeiros 30 minutos de ensaio do ensaio de LAOS, observou-se que o valor de G' diminui de forma exponencial. Após esse tempo os valores de G' tendem a tornar-se constante. A diminuição do grau de resposta pode ser devido à mobilidade de rearranjo dos blocos, pois o bloco de PB tem mais facilidade de se mover, podendo ser bloqueado pelo bloco de PS, principalmente se existe uma orientação paralela. Copolímero SBS; § O SBS também mostrou ter uma morfologia lamelar inicial, que também foi alinhada pelo ensaio de LAOS nas mesmas condições. Neste caso obteve-se um melhor alinhamento. § Os resultados mostram que tanto para o SB como para o SBS a

				<p>amplitude de tensão interfere bastante na orientação, em altas amplitudes de tensão a cinética de alinhamento é acelerada e leva a uma melhor orientação.</p> <p>§ Uma reorientação perpendicular só é possível para o copolímero SB, pois os sistemas de reorientação do copolímero tribloco são muito complexos, pois a reorientação bimodal depende totalmente do tempo.</p>
<p>^[52] Macromolecules, (2007). “Characteristic Shear-Flow Orientation in LC Block Copolymer Resulting from Compromise between Orientations of Microcylinder and LC Mesogen”</p>	<p>Este trabalho tem como objetivo estudar a orientação do copolímero dibloco composto por PS e do homopolímero cristal líquido (LC), através do fluxo de cisalhamento.</p>	<p><i>Polímero:</i> Copolímero dibloco estirênico com LC (PS-b-PM6MA), dois tipos com massas diferentes: PS-b-PM6MA-1 (menor peso). PS-b-PM6MA-2 (maior peso). E o homopolímero PM6MA (LC);</p>	<p>Ensaio de cisalhamento estacionário (steady shear SS) (geometria placa-placa); Difração de raios X a Altos Ângulos (WAXD); Espalhamento de raios X a baixo ângulos (SAXS);</p>	<p>§ As amostras foram analisadas em três direções, na direção de gradiente de velocidade (∇v), de fluxo (v), vorticidade ($v \times \nabla v$), como pode ser visto na figura abaixo.</p> <p>§ Os resultados indicaram que o PM6MA tem uma orientação na faixa de temperatura 93-136 °C.</p> <p>§ Ambos os copolímeros (PS-b-PM6MA-1 e PS-b-PM6MA-2) formam microdomínios cilíndricos de PS na matriz PM6MA.</p> <p>§ O material com maior peso molecular permanece com os microdomínios em uma estrutura estável ao longo de uma faixa de temperatura (85 – 150 °C).</p> <p>§ Nos ensaios de cisalhamento observou-se que, ao aplicar o fluxo de</p>

				<p>cisalhamento no PS-b-PM6MA-2, em que matriz PM6MA está no estado líquido isotrópico, os cilindros são altamente orientados na direção v, e os mesógenos de cristal líquido também são altamente orientados nessa direção, esse tipo de orientação depende do tipo de fase do LC.</p> <p>§ Já quando a matriz apresenta uma fase no regime “smectic”, a orientação dos cilindros é perpendicular aos mesógenos do cristal líquido, observou-se também que existe certa flutuação na orientação dos cilindros em torno da direção v.</p>
<p>^[53] Macromolecules, (2008). “Steady Shear Flow Alignment and Rheology of Lamellae-Forming ABC Triblock Copolymer Solutions: Orientation, Defects, and Disorder”</p>	<p>Este trabalho teve como objetivo estudar o alinhamento da estrutura do copolímero em bloco ABC em solução, relacionando as propriedades reológicas sob fluxo de cisalhamento constante. Outra característica deste trabalho é o foco para soluções de copolímero em bloco com viscosidade</p>	<p><i>Polímero:</i> Copolímero tribloco poli(estireno-butadieno-metacrilato de metila) (SBM), este material foi polimerizado, dois tipos: $S_{11}B_{19}M_{70}$ e o $S_{24}B_{21}M_{55}$. O solvente das soluções foi: tolueno</p>	<p>Ensaio de cisalhamento estacionário (steady shear SS) (geometria cone-placa); Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS);</p>	<p>§ Ambos os materiais tem estrutura lamelar em solução. § Os resultados mostram que o copolímero $S_{11}B_{19}M_{70}$ em solução de tolueno, apresenta uma transição do estado desordenado para o estado ordenado em baixas concentrações de solvente. § Comportamento similar foi obtido para o copolímero $S_{24}B_{21}M_{55}$. § As amostras foram analisadas em três direções, gradiente de velocidade (Δv), fluxo (v), normal (n), como pode ser visto na figura abaixo.</p> <div data-bbox="1288 1090 1881 1348" data-label="Image"> </div> <p>§ A orientação da estrutura depende da intensidade taxa de cisalhamento, e a orientação pode ser perpendicular ou paralela ao</p>

	<p>muito baixa, em que o tempo de relaxação molecular das cadeias é em torno de 0,1 s.</p>			<p>fluxo de cisalhamento constante que induz o alinhamento.</p> <p>§ Em baixas taxas de cisalhamento as estruturas têm orientação perpendicular, porque não têm tempo para relaxar a deformação durante o fluxo, as estruturas movem se livremente em camadas, e eles são insensíveis aos efeitos de vorticidade.</p> <p>§ Na orientação perpendicular, a estrutura está sempre perfeitamente alinhada na direção da velocidade.</p> <p>§ Os resultados apresentaram que para baixas taxas de cisalhamento a estrutura é mais estável.</p> <p>§ Em altas taxas de cisalhamento as cadeias são fortemente esticadas e orientadas pelo fluxo, a orientação perpendicular não é mais estável, e as lamelas sofrem um alinhamento paralelo, esta orientação é favorável porque a estrutura lamelar facilita o deslizamento de um bloco sobre outro. A ocorrência do alinhamento paralelo depende do tipo de deformação (oscilatória ou fluxo permanente), da amplitude da tensão e da geometria utilizada.</p> <p>§ Mesmo que as orientações perpendiculares e paralelas são dominantes em baixas e altas taxas de cisalhamento, respectivamente, ambos os estados de alinhamento são afetados pela presença de defeitos, porém esses defeitos são maiores nas orientações paralelas dessa forma gera maior desordenamento.</p>
<p>^[54] Macromolecules, (2008). “Structure Evolution in a Polyurea Segmented</p>	<p>O trabalho consiste no estudo da reologia extensional do da poliuréia (PU),</p>	<p><i>Polímero:</i> Copolímero de poliuréia (PU)</p>	<p>Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC); Cisalhamento oscilatório isotérmico;</p>	<p>§ O PU possui microdomínios separados por segmentos rígidos parcialmente cristalinos.</p> <p>§ Em temperaturas baixas o pico referente à q^* sofre mudanças pouco significativas durante o aquecimento até 139°C.</p>

Block Copolymer Because of Mechanical Deformation”	avaliando o comportamento da morfologia diante dos ensaios de extensão.		Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS);	<p>§ No intervalo de temperatura de 139 °C a 182 °C ocorre grande deslocamento desse pico, para ângulos maiores, essa temperatura está entre ODT e T_g do material.</p> <p>§ Os resultados mostram que entre 139 a 182 °C a distância entre os domínios aumenta de forma significativa, este aumento pode indicar que o crescimento de cristais é mais lento, facilitando o desordenamento da fase morfológica.</p> <p>§ Os resultados de SAXS para a amostra sem deformação indicam uma estrutura bem isotrópica, com a deformação de menor taxa de cisalhamento as imagens 2D de SAXS apresenta grande anisotropia, porém para maior deformação a o efeito isotrópico permanece. Esses resultados indicam que nas menores taxa os domínios rígidos (nesse caso parcialmente cristalino) sofrem reorganização em resposta à tensão aplicada.</p>
^[55] Macromolecules, (2008). “Microphase Separation and Shear Alignment of Gradient Copolymers: Melt Rheology and Small-Angle X-Ray Scattering Analysis”	O objetivo do trabalho foi avaliar o grau de segregação das microfases de copolímeros com composições diferentes, foram utilizadas as técnicas de análise LAOS e SAXS.	<p><i>Polímero:</i></p> <p>O copolímero dibloco S/AS (estireno / 4 – acetoxiestireno) e o copolímero dibloco S/nBA (estireno / n-butil acrilato), esses copolímeros foram sintetizados.</p>	<p>Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC);</p> <p>Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS);</p> <p>Cisalhamento Oscilatório em Grande Amplitude (LAOS) (geometria placa-placa);</p>	<p>Reologia do copolímero S / AS.</p> <p>§ Os valores de G' e G'' mudam com a temperatura, indicando ocorre mudança no grau de ordenação.</p> <p>§ Esses copolímeros apresentam maior grau de segregação da microfase, principalmente o copolímero com o maior peso molecular.</p> <p>Reologia do copolímero S / nBA.</p> <p>§ Esse copolímero possui um menor grau de segregação, também possui grande dependência com a temperatura.</p> <p>§ Ambos os copolímeros possui estrutura aleatória.</p>

<p>^[56] Physica B, (2004). “SANS, SAXS, rheology and birefringence — strengths and weaknesses in probing phase behaviour of a diblock copolymer”</p>	<p>Nesse trabalho foi estudado o comportamento das fases do copolímero dibloco (SI). Utilizando as técnicas de caracterização SANS, SAXS e avaliação das propriedades reológicas.</p>	<p><i>Polímero:</i> O copolímero dibloco SI (poli (estireno)-poli(isopreno)),</p>	<p>Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS); Espalhamento de nêutrons a Pequenos Ângulos (SANS); Espectroscopia mecânica-dinâmica (DMA).</p>	<p>§ Na temperatura 90°C o material apresenta uma estrutura lamelar. § Na temperatura 130° o material apresenta uma estrutura de simetria giróide. § Essa transição de fase da estrutura do copolímero em função da temperatura é refletida no comportamento reológico. Esses valores são vistos no aumento de G' em função da temperatura. § Observa-se também um desordenamento da estrutura após a mudança de fase em grandes temperaturas. § O comportamento termodinâmico influencia bastante nos resultados do alinhamento através do cisalhamento, devido a grande influência na fase.</p>
<p>^[57] Macromolecules, (2002). “Microphase Reorientation in Block Copolymer Melts As Detected via FT Rheology and 2D SAXS”</p>	<p>Esse trabalho avaliou a cinética de alinhamento, focando o comportamento da orientação / reorientação das microfases do copolímero dibloco (PS-b-PI).</p>	<p><i>Polímero:</i> Foi utilizado um copolímero dibloco SI (poli (estireno)-poli(isopreno)), este material foi sintetizado.</p>	<p>Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS); Cisalhamento Oscilatório em Grande Amplitude (LAOS) (geometria placa-placa);</p>	<p>§ O copolímero dibloco SI apresenta uma estrutura morfológica lamelar. § Foram realizados ensaios de LAOS para obter dois tipos de alinhamento da estrutura, como pode ser visto na figura abaixo, em que <i>a</i> é a orientação paralela e <i>b</i> é a orientação perpendicular.</p> <div data-bbox="1310 1093 1836 1292" data-label="Image"> </div> <p>§ O primeiro ensaio de LAOS teve duração de 10 horas, o ensaio de SAXS indicou que a estrutura está alinhada paralelamente a</p>

				<p>direção de cisalhamento.</p> <p>§ O segundo ensaio de LAOS teve duração de 10 horas, porém com uma frequência maior, esse ensaio resultou um maior grau de orientação da estrutura comparado com o ensaio anterior, os resultados de SAXS indicaram que a estrutura está alinhada perpendicularmente a direção de cisalhamento.</p> <p>§ Foi realizado um ensaio de pré-alinhamento, com as condições do primeiro ensaio citado, de modo a obter uma estrutura com orientação paralela, em seguida foi realizado um ensaio com as condições do segundo ensaio, porém em um intervalo de tempo de 10 minutos, os resultados mostraram que a estrutura permanece com a orientação paralela, isso indica que a aplicação de uma frequência maior após o pré-alinhamento não forçar as lamelas da estrutura a orientar perpendicularmente de forma instantânea, assim observou-se que precisa de um tempo de relaxação dos blocos para a reorientação da estrutura.</p> <p>§ O valor de G' diminui com o alinhamento paralelo, pois as camadas de poliestireno podem deslizar facilmente entre as camadas do bloco isopreno, como se fosse um líquido.</p> <p>§ Em altas frequências o valor de G' aumenta, pois o deslizamento de um bloco sobre o outro é muito dificultado devido a direção de orientação das lamelas.</p>
--	--	--	--	--

Pode ser visto através dos resumos dos estudos reportados na Tabela 2 que o alinhamento da estrutura de copolímeros através do cisalhamento depende muito de diversos parâmetros, como a temperatura, tempo e a taxa de cisalhamento. A maioria dos materiais estudados possui estrutura lamelar, e a direção de orientação dos blocos dependem da dos parâmetros de experimento, podendo ter uma orientação paralela, perpendicular ou transversal.

2. 3. 3. Comportamento reológico de nanocompósito de copolímero em bloco.

Na parte 2.2.5 foram apresentadas algumas pesquisas sobre nanocompósitos de copolímero que relacionam a influência da argila na estrutura dos copolímeros, nesta parte serão apresentados trabalhos que estudam o comportamento reológico de nanocompósito de copolímero. Os resumos desses trabalhos podem ser visto na Tabela 3.

Tabela 3 – Resumo de trabalhos realizados sobre estudos reológicos de nanocompósitos de copolímeros em bloco.

<i>Ref.</i>	<i>Principais objetivos do estudo.</i>	<i>Principais materiais</i>	<i>Obtenção das amostras</i>	<i>Técnicas de caracterização</i>	<i>Principais resultados</i>
[58] Polymer Engineering and Science (2009). “Investigation of Melt Extensional Deformation of Ethylene-Vinyl Acetate Nanocomposites Using Small-Angle Light Scattering”	O trabalho reporta o estudo do processamento via extrusão do nanocompósito de copolímero EVA (Poli(etileno) – vinil acetato).	<i>Polímero:</i> Foram estudados dois tipos de EVA, como concentração de acetato diferente: de 9 wt% (EVA9) e 18 wt% (EVA18) <i>Argila:</i> Comercial montmorilonita, Cloisite 15A e 30B. <i>Concentração da Argila:</i> 2,5; 5, e 7,5 wt%.	Estado fundido, através de uma extrusora dupla rosca, temperatura 100 °C, rotação 70 rpm.	Difração de raios X (XRD); Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM); Também foi utilizada uma unidade de difração óptica, construída para monitoramento on-line, avaliando assim a orientação e as mudanças microestruturais do nanocompósito durante o processamento.	§ Nos nanocompósitos com o EVA9 ocorreu intercalação da argila. § Nos nanocompósitos com o EVA18 parte da estrutura estava intercalada e parte esfoliada. § Os resultados mostraram que tanto a estrutura do copolímero como a partículas de argila estão orientadas na direção do fluxo de extrusão. § A deformação sofrida ao longo da amostra é uniaxial, pois os resultados mostram que o raio de giro é perpendicular a direção de extrusão e permanecem inalteradas com maiores deformações. § O nanocompósitos com as matrizes de EVA9 e EVA18 com 7,5% em peso de silicato, apresentaram menor grau de orientação, isso devido a diminuição da mobilidade das cadeias poliméricas, pois as camadas de argila reduz a capacidade de alinhamento e orientação.
[59] Macromolecules, (2008). “Self-Assembled Nanomaterials Using Magnetic Nanoparticles Modified with	O trabalho teve como objetivo estudar nanocompósitos de copolímero tribloco com nanopartículas magnéticas modificada com poliestireno.	<i>Polímero:</i> SBS comercial (Dynasol C540) <i>Nano carga:</i> Foram utilizados nanopartículas magnéticas (Fe ₃ O ₄) com nomenclatura MN, fornecido pela Integran	As amostras foram preparadas pelo método de solução. Solvente utilizado foi o tolueno.	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC); Análises mecânico-dinâmico (DMA); Microscopia de Força Atômica (AFM); Medidas reológicas (geometria placa-placa).	§ Os resultados indicaram que a estrutura morfológica do copolímero é lamelar, e mesmo com a adição das nanopartículas a morfologia não modifica. § O nanocompósitos que contém nanopartículas modificada (MN-PS) tiveram uma diminuição da sua temperatura de transição vítrea, comparado aos nanocompósitos que contém MN. § Os valores da Tg dos nanocompósitos em diferentes concentrações de MN-PS indicaram que as nanopartículas estão na fase de PS do copolímero em bloco SBS, devido à presença de duas temperaturas de transição vítrea, sendo uma temperatura relacionada aos domínios de

Polystyrene Brushes and Poly(styrene-b-butadiene-b-styrene)”		Technologies Inc. (Canadá). As nanopartículas foram modificadas com PS na superfície (PS-MN), por polimerização radical de transferência atômica. <i>Concentração da argila: 1, 2, 4 wt %.</i>			PS sem MN-PS e a outra aos domínios que contém as nanopartículas, assim reduzindo a mobilidade das cadeias de PS. § As micrografias mostraram uma boa distribuição da dispersão do MN-PS na matriz de copolímero em bloco. § Com adição de MN-PS os valores de G' e G'' aumentaram mais, comparados com os materiais que contém MN, isso devido a maior interação do SBS com o MN-PS.
[60] Macromolecules, (2005). “Relationships between Structure and Rheology in Nanocomposites of Ethylene-Vinyl-Based Copolymers and Organoclays”	O trabalho teve como objetivo estudar a relação entre a estrutura morfológica e o comportamento reológico de nanocompósitos de copolímeros preparados por mistura no estado fundido.	<i>Polímero:</i> Poli(etileno) – co – acetato de vinila (EVA), com diferentes pesos molecular, e o poli(etileno) – co – acrilato de metila (EMA), fornecido pela DuPont Co. <i>Argila:</i> Comercial montmorilonita, Cloisite 6A e 20A. <i>Concentração da Argila:</i> Variou de 2	As amostras foram preparadas por mistura no estado fundido em um misturador em uma temperatura de 150° C.	Análise térmica gravitacional (TGA); Espalhamento de raios X a Pequenos Ângulos (SAXS); Difração de raios X a Altos Ângulos (WAXD); Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM); Medidas reológicas (geometria placa-placa).	§ Os resultados mostram que a presença da argila não tem efeito significativo na estabilidade térmica do nanocompósito EVA. § Os resultados de SAXS indicaram que ocorreu intercalação da argila em ambas as matrizes polimérica, também observou-se que uma pequena parte da argila foi esfoliada. § Os espaçamentos basais variam com a temperatura para os nanocompósitos EVA/C6A e EMA/C6A. § Na faixa de temperatura de 30-75 °C o espaçamento sofre pouca alteração a com a temperatura, na faixa de temperatura de 75-200 °C diminui bastante o espaçamento, essa alteração pode está relacionada com uma possível degradação térmica do sal da argila organofílica, assim o grau de intercalação diminui com o aumento da temperatura. § Na faixa de temperatura de 200-260°C o espaçamento volta a sofrer pouca alteração. § O comportamento reológico dos nanocompósitos mostrou grande dependência com a concentração de argila organofílica e com a

		a 10 wt%.			temperatura.
[61] Macromolecules, (2004). “Effects of Triblock Copolymer Architecture and the Degree of Functionalization on the Organoclay Dispersion and Rheology of Nanocomposites”	O objetivo do trabalho foi estudar os efeitos da morfologia do copolímero tribloco (tipo ABA e ABC) com a adição de argilas organofílicas, estes materiais foram caracterizados e analisados o comportamento reológico.	<i>Polímero:</i> Os copolímeros em bloco utilizados foram o poli(estireno-isopreno-estireno) (SIS) e o poli(estireno-isoprone-butadieno) (SIB), estes polímeros foram sintetizados, e além disso os polímeros sofreram hidroxilação na fase isopreno (SIOHS e SIOHB) <i>Argila:</i> As argilas utilizadas foram a Cloisite 15A e a Cloisite 30B. <i>Concentração da Argila:</i> 5 wt%	As amostras foram preparadas pelo método de solução. Solvente utilizado foi tetrahidrofurano (THF).	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM); Microscopia Óptica (MO); Difração de raios-X (XRD); Medidas reológicas (geometria placa-placa).	<i>Nanocompósitos com as matrizes poliméricas SIS e SIOHS.</i> § O copolímero SIS possui estrutura morfológica lamelar, mesmo após a hidroxilação a estrutura permanece lamelar. § Com a adição da cloisite 15A em ambas as matrizes (SIS e SIOHS) ocorreu o mesmo efeito, ou seja, a hidroxilação nada alterou o tipo de interação entre o polímero e a argila. Foi observado um pequeno aumento do espaçamento indicando uma possível intercalação. § Nas amostras com adição da argila cloisite 30B, a hidroxilação também não surgiu alteração da interação da argila com o polímero, e nesse caso o espaçamento basal não se alterou. § Os nanocompósitos SIS/30B e SIS/15A têm a mesma temperatura ODT comparada ao copolímero puro (SIS), dessa forma é possível afirmar que as argilas tiveram muito pouca interação com o copolímero. Esse efeito também se dá para as amostras com hidroxilação. <i>Nanocompósitos com as matrizes poliméricas SIB e SIOHB.</i> § Com a adição da cloisite 15A em ambas as matrizes (SIB e SIOHB) as interações da argila com o copolímero foram diferentes, com o SIB ocorre um aumento do espaçamento semelhante às amostras da matriz SIS. Porém, foi observado que com baixo grau de hidroxilação (16 e 24%) ocorre um aumento do espaçamento basal um pouco maior, indicando uma estrutura intercalada, já para as amostras com grau de hidroxilação de 39% o espaçamento da argila praticamente não se altera. § Nas amostras com adição da argila cloisite 30B, as amostras com grau

					<p>de hidroxilação em 24% ocorreu esfoliação da argila, as amostras com 16% de hidroxilação teve uma estrutura intercalada, e as amostras com alto grau de hidroxilação o espaçamento da argila não se altera.</p> <p>§ O SIB é um copolímero em bloco homogêneo, pois os valores de G' diminuem progressivamente com o aumento da temperatura.</p> <p>§ Os valores de G' para SIB/30B diminuiu progressivamente com o aumento da temperatura, esse efeito significa que a adição da Cloisite 30B pouco mudou o comportamento reológico do copolímero puro SIB.</p> <p>§ Quanto maior o grau de hidroxilação, os valores de G' aumentaram comparados ao copolímero puro, isso pode ser porque com a hidroxilação ocorre um desordenamento da estrutura.</p> <p>§ Os valores de G' para o SIOHB-16/30B diminuiu até uma temperatura de 60 ° C, e então começou a aumentar constantemente com um aumento na temperatura.</p> <p>§ Os valores de G' para o SIOHB-24/30B inicialmente diminui lentamente e depois começa a cair rapidamente até 100 ° C, em seguida aumenta com aumento da temperatura.</p> <p>§ Os valores de G' para o SIOHB-39/30B primeiro diminui lentamente com o aumento da temperatura e, em seguida, permanecem constante com um aumento na temperatura.</p> <p>§</p>
<p>^[62] Polymer Engineering and Science, (2004). “Morphology of EVA Based Nanocomposites Under Shear and Extensional Flow”</p>	<p>Neste trabalho foram estudados os comportamentos reológicos em regiões lineares e não-lineares de</p>	<p><i>Polímero:</i> O copolímero utilizado foi o Poli(etileno) – acetato de vinila (EVA), fornecido</p>	<p>As amostras foram preparadas por mistura no estado fundido via extrusão a 100 °C e rotação da rosca a 70 rpm.</p>	<p>Espalhamento de raios X a Altos Ângulos (WAXS); Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) Reologia de cisalhamento (geometria placa-placa);</p>	<p>§ Observou-se que o maior espaçamento basal foi para os nanocompósitos de menor concentração de argila. De forma geral todas as amostras apresentam uma estrutura intercala.</p> <p>§ Nos estudos sobre o comportamento reológico na região de viscoelasticidade linear foi observado que quanto maior a concentração de argila ocorre o aumento de G'.</p>

	nanocompósito de copolímero (poli(etileno) - acetato de vinila (EVA)).	pela Elf AtoChem. (Austrália) <i>Argila:</i> A argila utilizada foi a Cloisite 15A, fornecida pela Southern Clay Products.. <i>Concentração da Argila:</i> 2,5; 5; 7,5 wt%		Reologia extensional.	<p>§ Em baixas taxas de cisalhamento, observou que a viscosidade de cisalhamento aumenta com o aumento da carga, este aumento na viscosidade é resultado de um aumento das interações entre as camadas de argila e as cadeias do polímero.</p> <p>§ Nos ensaios extensionais observou-se que nas taxas de deformação medidas a viscosidade extensional pareceu ser bastante independente da concentração de argila, isso pode indicar que as camadas de argila têm pouco ou nenhum efeito sobre as características extensionais do material.</p> <p>§ Foram observadas maiores orientações preferenciais para o copolímero puro do que para os nanocompósitos.</p>
--	--	--	--	-----------------------	--

2. 4. Espalhamento de Raios x a Baixo Ângulo (SAXS).

2. 4. 1. Generalidades.

Utilizando-se a técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) é possível obter informações sobre as características morfológicas da estrutura de macromoléculas, assim como sua forma e tamanho, entre outros tipos de informações ^[63]. Para esta técnica ser compreendida algumas definições devem ser apresentadas. Os raios X de interesse neste estudo são radiações eletromagnéticas com comprimento de onda em torno de 0,01 a 10 nm. As distâncias interatômicas têm uma ordem de grandeza em torno de 0,1 nm e é por isso que os raios X desempenham um papel tão importante para análise da estrutura do material. A velocidade de espalhamento dos raios X é em torno da velocidade da luz, estando sujeito a diversos fenômenos, como refração, difração, reflexão, entre outros efeitos ^[64]. Ao incidir em um determinado material, o feixe de raios X pode interagir de diferentes formas, tais como:

- *Absorção do feixe de raios X:* Quando um feixe de raios X penetra no material e parte dessa energia é removida ^[65].
- *Ionização:* Quando o feixe atinge o material e ocorre a remoção de um elétron de um átomo nêutron, fazendo com que este tenha uma carga positiva ^[66].
- *Espalhamento ou difração do feixe de raios X:* O espalhamento de raios X pelo material pode ser determinado pela interação da radiação incidente com os elétrons, sendo este o efeito que ocorre na técnica de SAXS ^[64].

A utilização de feixes de raios X para caracterizar a estrutura de um material depende essencialmente da interação do feixe com a matéria. Nesse caso iremos considerar apenas o efeito de espalhamento do feixe de raios X. Para isto admite-se que o feixe de raios X possui energia suficiente, permitindo irradiar um número considerável de partículas.

2. 4. 2. Estruturas estudadas por SAXS

Existem diversas formas de estudar a estrutura de um material utilizando o feixe de raios X, como utilizando as técnicas de difração de raios X (XRD), espalhamento de raios X á baixos ângulos (SAXS), entre outras. A diferença entre essas técnicas é o valor do ângulo que elas são capazes de atingir.

Com a técnica de difração de raios X é possível medir a distancia interplanar entre dois planos atômicos. Nesse caso pode ser considerada a incidência de dois feixes de raios X formando um ângulo em um plano, ou seja, θ é o ângulo entre a onda incidente e/ou difratada com o plano, como pode ser visto na Figura 7. O ângulo que chega ao detector com relação ao feixe é duas vezes aquele da face do plano (2θ). Para ser possível obter um padrão de difração acentuado, as ondas espalhadas devem interagir de forma construtiva. Esse fenômeno é conhecido como interferência e ocorre quando as ondas são espalhadas por uma estrutura repetida entre os planos do cristal, que deve ser igual a um múltiplo inteiro (n) do comprimento de onda (λ). Dessa forma é possível obter a Equação (6).

Figura 7 – Difração de raios X por planos ^[67].

$$n\lambda = 2d.\text{sen } \theta \quad (6)$$

Onde n é a ordem de difração, λ é o comprimento de onda, d é o espaçamento interplanar e θ é o ângulo de difração.

A técnica de difração de raios X analisa esse efeito de interferência e com ela é possível estudar a estrutura cristalina obtendo uma figura de difração que é única para cada tipo de cristal, possibilitando-se descobrir a estrutura e ligação química de materiais. Porém para estudo de estruturas da ordem nanométrica é difícil à utilização dessa técnica.

Outra técnica para estudar a estrutura é a técnica de SAXS. O SAXS é muito utilizado para estudo de estruturas com tamanhos de ordem de 1 a 100 nm. As informações obtidas sobre as estruturas utilizando esta técnica usualmente provêm do espalhamento para ângulos 2θ inferiores a 2° (para partículas com tamanhos em torno de 3 nm), ou em ângulos menores que $0,3^\circ$ (para partículas com tamanhos maiores de 30 nm) ^[68].

Dentre os materiais poliméricos, existem muitos exemplos de estrutura com uma repetição periódica na ordem de 1 a 100 nm. Quando o feixe de raios X incide nesses materiais, este sofre espalhamento donde se obtêm informações sobre a estrutura do material. Com as imagens de SAXS, que são as informações bidimensionais captadas pelo detetor após a difração do feixe de raios X, uma quantidade de intensidade é colhida gerando uma imagem do feixe de raios X espalhada pela posição de cada átomo da estrutura, sendo possível obter informações sobre o arranjo estrutura do material, como é apresentado na Figura 8.

Figura 8 – Resultado de medida por SAXS.

No caso de amostras anisotrópicas, através da variação de intensidades ao longo de uma ou mais arcos de difração, o grau de orientação preferencial pode ser determinado ^[64].

CAPÍTULO 3. Materiais e Métodos

3. 1. Materiais utilizados.

Neste trabalho foram utilizados dois tipos de copolímeros tribloco poliestireno-*b*-poli(etileno-*co*-butileno)-*b*-poliestireno (SEBS) (Kraton G 1652, com 30% de estireno, denominado SEBS, e Kraton FG 1901, com 30% de estireno e cerca de 2% de anidrido maléico no bloco EB, denominado SEBS-MA), as especificações e estrutura desses materiais estão apresentadas na Tabela 4 e na Figura 9, respectivamente. O copolímero tribloco modificado (SEBS-MA) foi comparado ao copolímero tribloco não modificado (SEBS) para análise do efeito da presença de anidrido maléico na dispersão das partículas de argila e também no efeito de alinhamento da estrutura.

Tabela 4 - Massa molar dos copolímeros ^[8].

Polímero	Fornecedor	% PS	$\overline{M}_w$ (g/mol)	$\overline{M}_n$ (g/mol)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
SEBS	Kraton	30	79.000	76.000	1,04
SEBS-MA			83.000	59.000	1,41

Figura 9 – Esquema estrutural: a) Estrutura do copolímero tribloco poliestireno-*b*-poli(etileno-*co*-butileno)-*b*-poliestireno; b) Estrutura do anidrido maléico que se encontra no bloco PEB.

No preparo dos nanocompósitos foram utilizadas argilas organofílicas Cloisite 20A e a Cloisite 30B, são argilas montmorilonitas (MMT) que contêm sais orgânicos distintos, podendo interagir diferentemente com cada copolímero. As especificações das argilas estão apresentadas na Tabela 5. As composições dos nanocompósitos foram de 5% de Cloisite 20A e 4,4% de Cloisite 30B, para manter proporcional o conteúdo inorgânico.

Tabela 5 – Especificações das argilas montmorilonita comerciais utilizada neste trabalho.

<i>Argilas</i>	<i>Modificador orgânico</i>	<i>Concentração do modificador (meq/100g de argila)</i>	<i>Massa perdida na ignição (%)</i>	<i>Fornecedor</i>	<i>Quantidade adicionada a matriz polimérica (%)</i>
Cloisite 20A	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{HT} \\ \\ \text{HT} \end{array} \quad \text{HT} \left\{ \begin{array}{l} \sim 65\% \text{ C}_{18}\text{H}_{37} \\ \sim 30\% \text{ C}_{16}\text{H}_{33} \\ \sim 5\% \text{ C}_{14}\text{H}_{29} \end{array} \right.$	95	38	Southern Clay	5
Cloisite 30B	$\begin{array}{c} (\text{CH}_2)_2 - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{T} \\ \\ (\text{CH}_2)_2 - \text{OH} \end{array} \quad \text{T} \left\{ \begin{array}{l} \sim 65\% \text{ C}_{18} \\ \sim 30\% \text{ C}_{16} \\ \sim 5\% \text{ C}_{14} \end{array} \right.$	90	30		4,4

3. 2. *Processamento.*

Os copolímeros tribloco e os nanocompósitos foram processados no estado fundido em extrusora dupla rosca Haake modelo Rheomix PTW-16, acoplada a um reômetro de torque ThermoHaake PolyLab 900. Os materiais em *pellets* foram secos durante 24 horas a uma temperatura de 80 °C á vácuo.

Foram utilizados dois tipos de matrizes no reômetro de torque. A matriz de filamento Rod Die-557-2388 (HAAKE) com dimensões de 2 mm de diâmetro, como apresentado na Figura 10a, e a matriz de fita Ribbon Die-557-2301, com dimensões de 25 mm de largura e 1 mm de espessura, apresentada na Figura 10b.

Figura 10 - Matrizes que foram acopladas no reômetro de torque: a) Matriz de filamento; b) Matriz de fita.

Na Tabela 6 são apresentadas às condições de processamento dos copolímeros e dos nanocompósitos. Após processamento as amostras foram pulverizadas, a pulverização foi realizada manualmente, em que o material foi cortado com tesoura e submerso em nitrogênio líquido dentro de um almofariz e moído com um pilão, em seguida as amostras foram prensadas, para os ensaios reológicos de cisalhamento e difração de raios X. Para os ensaios de reologia extensional foram utilizadas as amostras obtidas na matriz de fita.

Tabela 6 - Condições de processamento dos Copolímeros em bloco e os Nanocompósitos.

	<i>Temperatura (°C) (em todas as zonas da extrusora)</i>	<i>Velocidade da rosca (rpm)</i>	<i>Velocidade do alimentador (rpm)</i>	<i>Tipo de matriz</i>
Condições	220	70	14	Filamento
estabelecidas	220	100	20	Fita

As amostras processadas foram prensadas a 200°C na forma de discos com 25 mm de diâmetro e 1 mm de espessura para os ensaios reológicos e XRD. O processo de prensagem consiste em colocar as amostras pulverizadas em um molde, este conjunto de amostra e molde é posicionado no centro da prensa já aquecida na temperatura desejada, sem colocar pressão as placas da prensa são aproximadas durante um intervalo de tempo de 3 minutos para pré-aquecer o material. Após esse tempo é colocada uma pressão de 175 kgf/cm² durante 5 minutos, então alivia se a pressão para remover possíveis bolhas, em seguida coloca-se a pressão novamente durante 4 minutos para que o material seja totalmente fundido, para conformação dos corpos de prova. Para finalizar o processo as amostras prensadas são resfriadas em água em temperatura ambiente, após o processamento as amostras foram colocadas na estufa em temperatura 80 °C à vácuo.

3. 3. Amostras estudadas.

As amostras processadas tiveram a sua estrutura morfológica caracterizada pelas técnicas de difração de raios X (XRD), espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). As propriedades reológicas foram analisadas em fluxo de cisalhamento e extensional. Após processamento as amostras obtiveram as conformações conforme mostram as Figuras 11 e 12. Para o estudo da morfologia e do alinhamento foram feitos cortes das amostras em diferentes direções, e para melhor compreender o estudo em questão as direções de fluxo de extrusão e ensaios reológicos extensionais e SAXS serão padronizadas e essas direções são apresentadas nesta parte.

Figura 11 – Conformação das amostras processadas na matriz de filamento: a) Fio extrudado; b) Corte transversal; c) Corte longitudinal.

Figura 12 – Conformação das amostras processadas na matriz de fita: a) Fita extrudada; b) Corte Transversal; c) Corte Longitudinal.

A direção do fluxo de extrusão é representada com setas de cores pretas, esta direção será a referência para o estudo (direção x). As direções de análises serão reportadas nas descrições experimentais para as técnicas de caracterização apresentadas abaixo.

Os ensaios de reologia extensional foram realizados com as amostras obtidas da matriz de fita, pois para estudar amostras anisotrópicas os corpos de prova têm que ter geometria retangular. Partindo do princípio que as amostras foram ensaiadas em dois cortes (transversal e longitudinal), os ensaios foram realizados como mostra a Figura 13, a seta de cor azul representa a direção do ensaio, as linhas no corpo da amostra representam o alinhamento da estrutura. Nas amostras de corte transversal a direção do ensaio é perpendicular à direção do fluxo de extrusão, já nas amostras de cortes longitudinais a direção do ensaio é paralela à direção do fluxo de extrusão.

Figura 13 – Direção do ensaio extensional.

3. 4. Estudos reológicos.

As propriedades reológicas foram estudadas em dois fluxos: fluxo de cisalhamento e fluxo extensional.

Fluxo em Cisalhamento

Os ensaios reológicos de cisalhamento foram realizados em reômetro rotacional de deformação controlada (MCR 501 da Anton Paar), disponível nos laboratórios de Reologia e

Processamento de Materiais Poliméricos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP. As amostras processadas em ambas as matrizes foram moídas e prensadas na forma de disco com dimensões de 25 mm de diâmetro e 1 mm de espessura, como descrito na parte 3.2. Todos os ensaios reológicos foram realizados à temperatura de 200 °C em atmosfera de nitrogênio utilizando geometrias de discos paralelos e “gap” de 0,8 mm. Os ensaios realizados foram:

Ensaio de Varredura de Deformação (DSST): Para realizar os ensaios de Cisalhamento Oscilatório em Pequena Amplitude (SAOS) é importante determinar a região de viscoelasticidade linear (VEL) do copolímero em bloco e dos seus nanocompósitos. Este ensaio é realizado para encontrar a região de viscoelasticidade linear (VEL) do material. Esta região de viscoelasticidade linear é característica, pois os módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') são independentes da deformação (ou tensão de cisalhamento), em temperatura e frequência constantes. Nos ensaios é aplicado um cisalhamento oscilatório a uma frequência constante, acompanhando o comportamento dos parâmetros de G' e G'' , em que serão varridas as amplitudes de deformação do material, obtendo uma curva como mostra a Figura 14. A Figura 14 apresenta uma curva dos módulos de armazenamento e perda em função da deformação controlada para o copolímero SEBS puro. As curvas dos outros materiais são semelhantes, apenas o valor de deformação constante para a região de viscoelasticidade linear pode variar um pouco.

Figura 14 - Ensaio de determinação da região de viscoelasticidade linear do copolímero em bloco SEBS em três frequências diferentes.

Este ensaio é realizado para altas e baixas frequências. As frequências utilizadas nos ensaios foram de 0,1; 1 e 100 rad/s, temperatura 200 °C, e deformação variando de 0,01 a 40%. A região de viscoelasticidade linear é determinada na região onde G' e G'' são aproximadamente constantes. No exemplo da Figura 14, existe uma faixa em que a deformação é constante e está entre 0,1 a 2%, o valor escolhido nesse caso foi de 0,2 %, a Tabela 7 apresenta os valores para todas as amostras ensaiadas.

Tabela 7 - Valores de deformação correspondente à região de viscoelasticidade linear dos materiais.

<i>Amostra</i>	<i>Deformação utilizada (%)</i>
SEBS	0,2
SEBS/20A	0,3
SEBS/30B	0,2
SEBS-MA	0,3
SEBS-MA/20A	0,3
SEBS-MA/30B	0,5

Varredura de tempo (Time Sweep): Os ensaios de Time Sweep, verificam a estabilidade térmica do material em função do tempo, esses ensaios foram realizados no regime de viscoelasticidade linear. A Tabela 8 apresenta os parâmetros para o ensaio de Time Sweep.

Tabela 8 - Parâmetros dos ensaios de Time Sweep.

<i>Parâmetros</i>	<i>Time Sweep</i>					
	<i>SEBS</i>	<i>SEBS /20A</i>	<i>SEBS/30B</i>	<i>SEBS-MA</i>	<i>SEBS-MA/20A</i>	<i>SEBS-MA/30B</i>
ω (rad/s)				0,01		
γ (%)	0,2	0,3	0,2	0,3	0,3	0,5
t (s)				14.400		

Ensaio de Cisalhamento Oscilatório em Pequena Amplitude (SAOS): Para estudar as propriedades reológicas em VEL foram realizados ensaios de SAOS, pois nessa região geralmente apresentam o comportamento da microestrutura do material. Os parâmetros estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros do ensaio de SAOS.

<i>Parâmetros</i>	<i>SAOS</i>					
	<i>SEBS</i>	<i>SEBS /20A</i>	<i>SEBS/30B</i>	<i>SEBS-MA</i>	<i>SEBS-MA/20A</i>	<i>SEBS -MA/30B</i>
ω [rad/s]				300 - 0,01		
γ [%]	0,2	0,3	0,2	0,3	0,3	0,5
t [s]				-		

Também foram realizados ensaios de SAOS com faixa de frequência de 0,01 – 300 rad/s, e em seguida na mesma amostra com frequência de 300 – 0,01 rad/s. Esse ensaio foi realizado para verificar a mudança de morfologia.

Foram realizados ensaios de cisalhamento estacionário (steady shear) no regime de viscoelasticidade linear. Durante esses ensaios as amostras são cisalhadas com uma taxa de cisalhamento constante ($\dot{\gamma}$). Esses ensaios foram realizados como testes para verificar os ensaios reológicos em fluxos elongacional. De fato existe para pequenas deformações que correspondem

ao regime de viscoelasticidade linear uma relação entre a viscosidade de cisalhamento (η^+) e a viscosidade extensional (η^+_E) dada pela Equação (7).

$$\eta^+_E = 3 \eta^+ \quad (7)$$

Essa razão é chamada de razão de Trouton, onde η^+_E é a viscosidade extensional e η^+ é a viscosidade de cisalhamento [69].

Os ensaios de steady shear foram realizados no reômetro rotacional de deformação controlada ARES da TA Instruments. Os corpos de prova para esse ensaio foram discos com dimensões de 25 mm de diâmetro e 1 mm de espessura, os discos prensados possuem uma pequena orientação preferencial, a temperatura de ensaio foi de 200 °C em uma taxa de deformação de 0,01 s⁻¹.

Série de ensaios reológicos para estudo do alinhamento da estrutura do copolímero em bloco de corpo de prova em forma de disco.

No caso das amostras com alinhamento preferencial ocorre grande dificuldade nos ensaios feitos nos reômetros rotacionais no caso dos fluxos de cisalhamento, pois as amostras têm formas de discos. Dessa forma, obtêm-se amostras sem orientação preferencial e realizam-se ensaios capazes de orientar a estrutura na direção de um determinado fluxo. Como exemplo desses ensaios, neste trabalho foi realizado ensaio de cisalhamento oscilatório de grandes amplitudes (LAOS) no regime de viscoelasticidade não-linear que foram conduzidos aqui.

Ensaio de Cisalhamento Oscilatório em Grande Amplitude (LAOS): Para estudar as propriedades reológicas em regime de viscoelasticidade não-linear, foram realizados ensaios de LAOS, esses ensaios foram obtidos para verificar a orientação da estrutura dos materiais em questão. Os parâmetros estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Parâmetros do ensaio de LAOS.

<i>Parâmetros</i>	<i>LAOS</i>					
	<i>SEBS</i>	<i>SEBS /20A</i>	<i>SEBS/30B</i>	<i>SEBS-MA</i>	<i>SEBS-MA/20A</i>	<i>SEBS -MA/30B</i>
ω [rad/s]				1		
γ [%]				100		
t [s]				7.200		

Time Sweep_LAOS_Time Sweep: Com essa série de ensaios é possível avaliar o que ocorre com o material em uma determinada frequência, em que inicialmente o material que não possui uma orientação preferencial têm estrutura analisada (time sweep), seguindo de um orientação através de grande cisalhamento oscilatório (LAOS) e novamente avaliando o comportamento da estrutura após alinhamento utilizando o ensaio inicial, tudo em função do tempo.

Esta série de ensaios foi realizada em uma mesma amostra, os ensaios estão descritos abaixo e os parâmetros estão apresentados na Tabela 11.

- Time Sweep: Trabalhando na região de viscoelasticidade linear, durante 4 horas de ensaio, baixa frequência.
- Cisalhamento Oscilatório de Grandes Amplitudes (LAOS): Utilizando valor de amplitude de deformação alta (100%).
- Time Sweep: Após o ensaio de LAOS foi realizado ensaio de Time Sweep, com os mesmos parâmetros utilizados no primeiro Time Sweep.

Tabela 11 - Parâmetros da série de ensaios (Time Sweep / LAOS / Time Sweep).

<i>Parâmetros</i>	<i>Time Sweep</i>						<i>LAOS</i>
	<i>SEBS</i>	<i>SEBS /20A</i>	<i>SEBS/30B</i>	<i>SEBS-MA</i>	<i>SEBS-MA/20A</i>	<i>SEBS-MA/30B</i>	
ω [rad/s]				0,01			1
γ [%]	0,2	0,3	0,2	0,3	0,3	0,5	100
t [s]				14.400			7.200

Ensaio de SAOS/Cisalhamento Oscilatório em Grande Amplitude (LAOS)/SAOS (SAOS-LAOS-SAOS): Esta série de ensaios foi realizada para o estudo do efeito do alinhamento devido ao cisalhamento em grandes amplitudes (LAOS) e a recuperação da estrutura do material após o

alinhamento, verificado com o ensaio de SAOS. Essa série de ensaio proporciona uma visão geral dos efeitos que ocorrem durante o alinhamento.

Esta análise é uma série de ensaios para a mesma amostra, que serão descritos abaixo. Os parâmetros estão apresentados na Tabela 12.

- i. Cisalhamento Oscilatório de Pequenas Amplitudes (SAOS): Utilizando valores de amplitude de deformação obtidos a partir do ensaio de DSST.
- ii. Cisalhamento Oscilatório de Grandes Amplitudes (LAOS): Utilizando valor de amplitude de deformação alta.
- iii. Cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (SAOS): Após o ensaio de LAOS foi realizado ensaio de SAOS, com os mesmos parâmetros utilizados no primeiro SAOS.
- iv. Após 20 minutos da primeira série de ensaio foi realizado ensaio de SAOS, a cada término do ensaio de SAOS após 20 minutos novamente foi realizado outro ensaio de SAOS.

Tabela 12 - Parâmetros da série de ensaios (SAOS / LAOS / SAOS).

Parâmetros	SAOS						LAOS
	SEBS	SEBS /20A	SEBS/30B	SEBS-MA	SEBS-MA/20A	SEBS -MA/30B	
ω [rad/s]			300 - 0,01				1
γ [%]	0,2	0,3	0,2	0,3	0,3	0,5	100
t [s]			-				7.200

Fluxo Extensional

As amostras que possuem um alinhamento preferencial necessitam que sua forma seja retangular para os ensaios reológicos extensionais, assim podem ser estudados os efeitos de anisotropia. Uma forma de realizar esses estudos é utilizando uma geometria que recentemente foi desenvolvida Sentmanat Extensional Rheometer (SER) ^[70], que é um acessório que pode ser acoplado a reômetros rotacionais. Esta geometria mantém uma deformação elongacional estável e atinge o regime permanente para altas taxas de deformação.

A geometria SER consiste de dois cilindros posicionados a uma distancia L , que giram em direções contrárias, os cilindros giram com a mesma velocidade angular gerando uma deformação extensional uniforme ao longo na amostra, como pode ser mostrado na Figura 15.

Figura 15 – Esquema da geometria SER ^[70].

Dessa forma é gerada uma força tangencial resultado da resistência de extensão do material. A viscosidade extensional (η_E^+) é calculada através da razão dessa força pela taxa de deformação, este cálculo é apresentado pela Equação (8).

$$\eta_E^+(t) = \frac{T}{2R\dot{\epsilon}A_{(t)}} \quad (8)$$

Em que, T é o torque medido pelo transdutor, R é o raio de cada tambor, $\dot{\epsilon}$ é a deformação e $A(t)$ é a área instantânea da seção transversal. A área instantânea da seção transversal é dada pela Equação (9).

$$A(t) = A_0 \left(\frac{\rho_s}{\rho_M} \right)^{\frac{2}{3}} \exp(-\dot{\epsilon}t) \quad (9)$$

Onde A_0 é a área transversal inicial da amostra medida à temperatura ambiente, ρ_s é a densidade da amostra na temperatura ambiente e ρ_M é a densidade da amostra na temperatura de ensaio. Esta densidade é normalmente avaliada por teste de pressão, volume e temperatura (PVT), como poderá ser visto abaixo.

Os ensaios extensionais foram realizados utilizando uma geometria SER-HV-P01 (Sentmanat Extensional Rheometer - SER) da XPANSION Instruments acoplada ao reômetro MCR-501 da Anton Paar, como pode ser visto na Figura 16.

Figura 16 - Geometria Extensional.

Os corpos de prova utilizados para este ensaio foram obtidos da matriz de fita, sendo bem adequados para o perfil do ensaio, os corpos de prova tem dimensões de 18 mm de comprimento, de 3 a 4 mm de largura e 1 mm de espessura, de forma retangular, como pode ser visto no desenho esquemático da Figura 13. Nesta figura, as linhas indicam a orientação dos cilindros e o fluxo de extrusão. E a direção de extensão esta indicada com as setas de cor azul.

Figura 13 - Corpos de prova obtidos a partir das amostras em fita. a) As amostras cortadas na transversal, à direção de ensaio perpendicular à direção do fluxo de extrusão; b) As amostras cortadas na longitudinal a direção de ensaio paralela à direção do fluxo de extrusão.

Os ensaios foram realizados nos dois tipos de corpos de prova. Nas amostras com os cortes transversais a direção de extensão foi perpendicular à extrusão (direção y). Nas amostras com os cortes longitudinais a direção de extensão foi paralela ao fluxo de extrusão (direção x). Os ensaios de cada tipo de amostra foram realizados em quatro taxas de deformação diferentes: 0,01; 0,1; 1 e 8,5 s^{-1} .

Pressão, volume e temperatura (PVT): Com este ensaio foi possível determinar a densidade do material em diferentes temperaturas e pressões, esses valores são necessários para avaliação da viscosidade elongacional, como visto na Equação 3. Os ensaios foram realizados, utilizando um equipamento Smart Rheo da CEAST. Localizado no Laboratório de Partículas Sólidas no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, o equipamento está apresentado na Figura 17.

Figura 17 – Reômetro capilar.

3. 5. Caracterização da morfologia.

3. 5. 1. Difração de Raios X (XRD).

Os nanocompósitos foram analisados pela técnica de XRD para determinar a dispersão da argila e os espaçamentos interlamelares. Foram preparados dois tipos de amostras:

- *Amostras pulverizadas criogenicamente:* O intuito de pulverizar as amostras foi obter resultados da estrutura morfológica do material sem orientação preferencial. As amostras foram mantidas no nitrogênio líquido e pulverizadas manualmente.
- *Amostras prensadas:* Os ensaios com as amostras prensadas foram realizados para comparar com os resultados do material pulverizado, as amostras foram prensadas em forma de disco com dimensões de 25 mm de diâmetro e 1 mm de espessura. Os detalhes de prensagem estão reportados na parte 3.2.

O equipamento utilizado para a análise foi um difratômetro Rigaku com geometria Theta-Theta e gerador de raios X de 3 kW, com tubo de radiação Cu K α (comprimento de onda de 1,5405 Å), do Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da USP. O feixe de raios X varreu os nanocompósitos variando o ângulo de difração de 1,8 a 10°, com passo de 0,05°. As argilas comerciais (Cloisite 20A e 30B) também foram analisadas em forma de pó, com os mesmos parâmetros dos nanocompósitos, estas amostras foram secas a 60°C durante 24 horas no ambiente a vácuo antes de serem analisados.

3. 5. 2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).

As análises de TEM foram realizadas para observar as microestruturas em escala nanométrica dos copolímeros em bloco e a dispersão da argila na matriz polimérica, juntamente com os ensaios de SAXS e XRD. As amostras foram cortadas pela técnica de ultramicrotomia criogênica, o equipamento utilizado foi um ultramicrotomo criogênico Leica EM-UC6, as amostras foram cortadas à temperatura de -80°C, as amostras com espessuras entre 70 e 100 nm essas amostras foram cortadas com lâminas de diamante Diatome, durante o desenvolvimento do trabalho de mestrado, houve o aprendizado da manipulação o ultramicrotomo criogênico para obtenção de cortes ultrafinos, no Anexo A é apresentado um manual de manipulação do ultramicrotomo e a forma de obtenção dos cortes.

Algumas amostras foram tingidas com tetróxido de rutênio (RuO $_4$ ^{*}), nesse caso as regiões específicas de amostras orgânicas são coradas, podendo ser observadas as microestruturas de fases separadas do copolímero em bloco. Após as amostras serem cortadas no ultramicrotomo, ficaram apoiadas sobre placas de vidro, como mostra o arranjo na Figura 18, e com o vapor durante 30 minutos no tetróxido de rutênio as amostras foram tingidas.

* Esse reagente é perigoso e requer cuidados de manipulação.

Figura 18 – Arranjo para tingir as amostras a ser analisadas por TEM.

As microscopias foram realizadas do Instituto de Química da Unicamp – Campinas, no laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento Físico-Química. As fotos foram obtidas no Microscópio Eletrônico de Transmissão Carl Zeiss CEM 902 operando a 80 kV. As amostras foram cortadas em duas direções como mostra a Figura 19.

Figura 19 – Corte para análise de microscopia eletrônica de transmissão.

3. 5. 3. *Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS).*

A estrutura morfológica dos copolímeros em bloco e dos nanocompósitos foi analisada pela técnica de SAXS. Foram utilizados dois equipamentos. As amostras obtidas utilizando-se a matriz de filamento foram analisadas no Laboratório nacional de luz Sincrotron (LNLS) na linha de SAXS2, à temperatura ambiente. O equipamento foi ajustado para um comprimento de onda

1,49 Å, e as amostras estavam a uma distância de 1027,70 mm do detector. As amostras analisadas estão apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13 – Amostras analisadas

	<i>Amostras</i>
	SEBS
Cortes transversais e longitudinais	SEBS / 20A
	SEBS / 30B
	SEBS – MA
	SEBS – MA / 20A
	SEBS – MA / 30B

As Figuras 20 e 21 mostram a direção do feixe de raios X para as amostras de fita e filamento, onde as setas vermelhas indicam a direção do feixe de raios X.

Figura 20 – Cortes para ensaios de SAXS da ordenação da estrutura cilíndrica: a) Fio extrudado; b) Corte longitudinal (identificação do alinhamento da microestrutura); c) Corte transversal.

Figura 21 - Cortes para ensaios de SAXS da ordenação da estrutura cilíndrica: a) Fita extrudada; b) Corte longitudinal (identificação do alinhamento da microestrutura, fluxo da extrusora (x)); c) Corte transversal.

Com o objetivo de analisar o arranjo da estrutura morfológica e o alinhamento da estrutura molecular dos copolímeros e a influência da argila, foram feitos dois tipos de cortes nas amostras, como pode ser visto na Figura 20, corte transversal e corte longitudinal do material obtido da matriz de filamento e fita. Com o corte transversal foi possível identificar a estrutura morfológica dos copolímeros em bloco e a influência da argila na matriz polimérica dos nanocompósitos além de verificar a o grau de ordenação da estrutura. Nos ensaios com o corte longitudinal, foi analisada a orientação da microestrutura e a influência das argilas para o alinhamento.

No LNLS na linha de SAXS1, também foram ensaiadas amostras obtidas na matriz de fita na direção y, como pode ser visto na Figura 21c, à temperatura de 200 °C, em intervalos de tempo de 5 min, observando a estabilidade da estrutura morfológica do material. As amostras foram posicionadas dentro de um estágio a quente Mettler Toledo FP-82 HT, acoplado à linha de SAXS, de modo que o feixe de raios X atravessasse a amostra pelo orifício existente no equipamento e as amostras estavam a uma distância de 1027,70 mm do detector, como mostra a Figura 22.

Figura 22 – Equipamento da linha de SAXS do LNLS ^[8].

Também foram realizados ensaios de SAXS no Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da USP, no equipamento Nanostar fabricado pela Bruker, com radiação Cu K α , utilizado na medida 40 kV e 30 mA, detector bidimensional e distância entre detector e amostra

de 65 cm . As amostras ensaiadas foram da matriz de fita, em três direções (x , y e z), como ilustrado na Figura 21.

Também foram analisadas amostras em disco após os ensaios reológicos em fluxo de cisalhamento, as amostras foram congeladas com o jato de ar comprimido. O feixe de raios X incidiu em três direções diferentes. Na direção z houve a análise da superfície, na direção t análise tangencial da amostra e na direção r análise radial da amostra, como mostra a Figura 23. Análises foram feitas na borda da amostra (onde a deformação é maior).

Figura 23 - Amostra em disco, indicação das direções de análise (z análise da superfície, t análise tangencial da amostra e r análise radial da amostra)

Também foi realizado um mapeamento da estrutura morfológica das amostras após ensaios em fluxo de extensão, como mostra a Figura 24.

Figura 24 – Amostras após os ensaios de extensional.

CAPÍTULO 4. Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos. Foram estudadas as estruturas morfológicas dos copolímeros triblocos e seus nanocompósitos utilizando as técnicas de XRD, SAXS e TEM. Também utilizando as mesmas técnicas foi avaliado o alinhamento dos cilindros de PS dos copolímeros através do processamento via extrusão e a influência da adição da argila neste alinhamento. Depois as propriedades reológicas dos compostos em fluxos de cisalhamento e extensional são reportadas. Foram congelados corpos de prova após deformação. A evolução da morfologia desses foi assim estudada.

4. 1. Estudo da Microestrutura dos Copolímeros em bloco e dos Nanocompósitos.

4. 1. 1. Estudo da dispersão da argila nas matrizes poliméricas de copolímero em bloco (SEBS).

Neste trabalho foram utilizados dois tipos de argilas organofílicas montmorilonita, sendo diferentes os tipos e a concentração do sal quaternário, e dois tipos de copolímeros tribloco SEBS, sendo um modificado com anidrido maléico no bloco EB (etileno-butileno). Assim obtivemos quatro tipos de nanocompósitos, como apresentado na Tabela 13 na parte 3.5.3. Para uma análise mais completa da dispersão das argilas na matriz polimérica foram realizados os ensaios de XRD e TEM.

A Figura 25 apresenta os difratogramas de raios X obtidos a partir dos nanocompósitos pulverizados, prensados e das argilas. Nas Figuras 25a e 25b são apresentadas os difratogramas das amostras do nanocompósito SEBS/20A e SEBS-MA/20A, respectivamente, comparadas com a argila Cloisite 20A. Nas amostras pulverizadas é possível observar deslocamento, alargamento e diminuição de intensidade dos picos. Estes efeitos podem estar relacionados principalmente com o tamanho dos grãos no pó causando irregularidades na superfície. Porém as curvas são bem semelhantes, o pico referente ao plano 001 é bem visível, sendo possível calcular os valores da

distância interplanar, que estão apresentados na Tabela 14. Os valores foram calculados a partir da lei de Bragg, mostrada na Equação (6).

Figura 25 – Difratoformas de raios X obtidos para as amostras pulverizadas e em filmes: a) Amostras do nanocompósito SEBS / 20A, copolímero SEBS e a argila Cloisite 20A; b) Amostras do nanocompósito SEBS-MA / 20A, copolímero SEBS-MA e a argila Cloisite 20A; c) Amostras do nanocompósito SEBS/30B, copolímero SEBS e a argila Cloisite 30B; d) Amostras do nanocompósito SEBS-MA/30B, copolímero SEBS-MA e a argila Cloisite 30B.

Esses valores indicam que a estrutura do SEBS/20A é predominantemente intercalada, pois é possível verificar um aumento do espaçamento interlamelar. No caso do SEBS-MA/20A os resultados mostram que as amostras não apresentam picos referentes à argila, podendo indicar uma estrutura predominantemente esfoliada.

As Figuras 25c e 25d apresentam os difratogramas das amostras SEBS/30B e SEBS-MA/30B, respectivamente, comparadas com os difratogramas da argila Cloisite 30B. Nesse caso os resultados indicam que não ocorreu intercalação da argila em nenhuma das amostras, como pode ser visto na Tabela 14, em que se observa uma diminuição no espaçamento interlamelar.

Para o SEBS-MA/30B também ocorre uma diminuição do espaçamento interlamelar, porém a microscopia de transmissão indica uma estrutura parcialmente esfoliada, como pode ser visto na Figura 26d.

Tabela 14 - Valores do espaçamento basal $d_{(001)}$.

<i>Amostras</i>	<i>Filme</i>			<i>Pó</i>		
	$2\theta(^{\circ})$	$d_{(001)}(nm)$	$\Delta d_{(001)}(nm)$	$2\theta(^{\circ})$	$d_{(001)}(nm)$	$\Delta d_{(001)}(nm)$
<i>SEBS / 20A</i>	2,45	3,60	0,97	2,75	3,21	0,57
<i>SEBS / 30B</i>	6,25	1,41	-0,35	6,70	1,32	-0,45
<i>SEBS-MA / 20A</i>	*	*	*	*	*	*
<i>SEBS-MA / 30B</i>	6,35	1,39	-0,38	6,65		-0,44
<i>Cloisite 20A</i>	*	*	*	3,76	2,63	*
<i>Cloisite 30B</i>	*	*	*	4,92	1,77	*

A Tabela 15 apresenta os valores de 2θ para os picos de primeira, segunda e terceira ordem, porém esses picos todos aparecem apenas para a amostra SEBS/20A, apenas este material apresenta uma regularidade, isso devido ao tipo de dispersão que ocorre.

Tabela 15 – Valores de 2θ , de todos os picos.

<i>Amostras</i>	<i>Filme</i>			<i>Pó</i>		
	$2\theta(^{\circ})$			$2\theta(^{\circ})$		
	1° ordem	2° ordem	3° ordem	1° ordem	2° ordem	3° ordem
<i>SEBS / 20A</i>	2,45	4,94	7,16	2,75	5,24	7,22
<i>SEBS / 30B</i>	6,25	*	*	6,70	*	*
<i>SEBS-MA / 20A</i>	*	*	*	*	*	*
<i>SEBS-MA / 30B</i>	6,35	*	*	6,65	*	*

Para observar a estrutura em escala nanométrica dos nanocompósitos utilizou-se a microscopia eletrônica de transmissão (TEM), a Figura 26 apresenta essas micrografias. Pode ser visto que, com a presença de anidrido maléico ocorre maior interação da argila com a matriz polimérica, (vide Figuras 26b e 26d), em que a argila está mais dispersa no copolímero modificado, porém mesmo sem anidrido maléico ocorre intercalação da argila no caso do SEBS/20A. Nas amostras SEBS/30B observa-se grandes tactóides indicando um microcompósito, essa estrutura já havia sido identificada pelos resultados de XRD. Os resultados de XRD indicaram que não ocorreu intercalação SEBS-MA/30B, porém as imagens apresentam regiões em que a argila está intercalada com algumas tactóides.

Figura 26 – Micrografia de TEM dos nanocompósitos, amostras em fita observadas na direção x: a) SEBS/20A; b) SEBS - MA / 20A; c) SEBS/30B; d) SEBS – MA / 30B.

4. 1. 2. Estudo da nanoestrutura morfológica dos copolímeros tribloco (SEBS) e seus nanocompósitos.

Para análise da morfologia estrutural dos copolímeros tribloco (SEBS) e seus nanocompósitos foram realizados ensaios de SAXS, como descrito na parte 3.3.3. As figuras 20 e 21 mostram as direções de corte e direção de incidência do feixe de raios X (essas figuras são reportadas novamente para facilitar a análise). Devido ao grande número de sistemas de coordenadas serão indicadas diferentes cores de setas, as setas pretas sempre indicaram a direção do fluxo de extrusão (direção x) e as setas vermelhas indicam a direção de incidência do feixe de raios X, também foram realizadas análises na superfície (direção z) das amostras de fita.

Figura 20 e Figura 21 – Orientação da morfologia: a) Amostras obtidas da matriz de filamento; b) Amostras obtidas da matriz de fita.

A Figura 27 apresenta as imagens 2D das medidas de SAXS das amostras em filamento no corte transversal e longitudinal para todas as amostras estudadas neste trabalho, ou seja, para SEBS e SEBS-MA e seus nanocompósitos, na direção x e y. Nos resultados de SAXS no corte transversal (direção x) do copolímero puro (SEBS) observam-se anéis bem formados. Ao adicionar as partículas de argilas estes anéis tornam-se mais elípticos, (vide Figura 27c e 27e), ocorrendo uma pequena anisotropia causada pelo espalhamento da argila. Para as amostras que contém anidrido maléico existem anéis menos definidos (vide Figura 27b) e o efeito da anisotropia com a adição das argilas é maior (vide Figura 27d e 27f). Contudo a estrutura do copolímero SEBS não sofre modificação significativa pela existência do anidrido maléico ou até

mesmo com a adição das argilas, mesmo com o material torna-se menos ordenado. Essas considerações serão confirmadas pelas análises quantitativas mostradas adiante.

Figura 27 - Medidas de SAXS das amostras da matriz de filamento (corte transversal e longitudinal): a) SEBS, b) SEBS-MA, c) SEBS/20A, d) SEBS-MA / 20A, e) SEBS/30B, f) SEBS-MA / 30B.

As análises no corte longitudinal (direção y) revelam que todas as amostras possuem anisotropia, indicando orientação dos cilindros de PS. Nas medidas de SAXS é possível observar que não ocorre a formação de anéis com diferentes intensidades, como visto com as amostras cortadas na transversal (direção x). Pode ser visto que no caso das informações de SAXS obtidos na direção y ocorre uma formação elíptica desses anéis com diferentes intensidades, onde

nas bordas a intensidade é maior. É bem visível que com a adição de argila a anisotropia aumenta. No nanocompósito SEBS/20A o espalhamento das partículas de argila é mais nítida, devido à estrutura intercalada, nesse caso as lamelas podem ter sido alinhadas juntamente com a estrutura cilíndrica do copolímero. No caso do SEBS-MA é possível observar que a orientação no material puro é menor com relação ao SEBS, pois a formação dos anéis é menos elíptica, e ao adicionar as argilas percebe-se uma anisotropia muito maior, podendo ser a orientação das lamelas das argilas.

A Figura 28 apresenta os resultados de SAXS das amostras de fita nas três direções (x, y e z). Na direção x observa-se que o SEBS puro, forma um arranjo muito bem ordenado, sendo semelhante a um monocristal. Com a adição da argila a estrutura permanece com o arranjo hexagonal (vide Figura 28a). Nessas amostras os resultados de SAXS mostram uma forma hexagonal menos nítida, e com a adição das argilas têm espalhamento mais visível provocado pelas partículas de argila, porém o material permanece com a estrutura hexagonal. No caso do SEBS-MA a polidispersão é maior, criando uma desordenação da estrutura.

Na direção y as medidas de SAXS mostram um espalhamento preferencial indicando a orientação da estrutura do copolímero e da argila, através do processamento via extrusão. Porém o SEBS é mais orientado comparado ao SEBS-MA, pois a sua estrutura tem um grau de ordenação maior. Os resultados de SAXS do nanocompósito SEBS / 20A mostra que a maior parte das partículas de argila encontra-se orientada na direção do fluxo de extrusão (direção x), assim como para todos os outros nanocompósitos, porém nesse caso o pico da argila formado é mais largo indicando a intercalação da argila. Na amostra SEBS-MA / 20A o pico da argila é muito mais fino indicando a esfoliação da argila. Nas amostras que contêm a argila Cloisite 30B não se vê um pico de espalhamento da argila, pois a difração dessa argila está além dos limites do ensaio de SAXS. Observa-se apenas um pequeno espalhamento causado pelas partículas de argila, esse espalhamento mostra que a argila encontra-se também orientada na direção de extrusão.

Figura 28 – Medidas de SAXS das amostras da matriz de fita (direções x, y e z): a) SEBS, b) SEBS-MA, c) SEBS/20A, d) SEBS-MA / 20A, e) SEBS/30B, f) SEBS-MA / 30B.

Nos nanocompósitos, os resultados podem indicar que a argila aumenta a desordenação do copolímero, por estar dentre dos cilindros (no caso do SEBS quando a argila tem maior afinidade na fase PS), como mostra a Figura 29a, em que as partículas de argila (tactoides e não placas isoladas) estão representadas pelos retângulos de cor marrom. Note que o espaçamento basal da argila não corresponde à distância entre dois retângulos que como dito acima representam tactoides. No caso de do SEBS-MA quando a argila tem maior afinidade na fase PEB, as partículas de argila encontram-se entre os cilindros de PS, como mostra a Figura 29b. Essas suposições foram confirmadas por observações microscópicas (vide Figura 36).

Figura 29 – Esquema de localização da argila: a) SEBS com Argila; b) SEBS-MA com Argila.

Na direção z as imagens 2D dos resultados de SAXS mostram os picos de difração da estrutura do copolímero espalhados em uma direção preferencial, assim como na direção y confirmando que os cilindros estão orientados na direção x .

Para caracterizar quantitativamente a estrutura são obtidas curvas unidimensionais, nesse caso considerou-se para todos as imagens de SAXS uma simetria uniforme, sendo possível determinar uma região grande para integrar e obter as curvas unidimensionais. As curvas unidimensionais são obtidas a partir da média das intensidades varrendo o ângulo radial delimitado (q) de uma região estabelecida. A região estabelecida nesse caso é toda a região da imagem em 2D dos resultados de SAXS, exceto o beam stop (beam stop é uma haste que impede a passagem direta do feixe de raios x), como mostra a Figura 30a para a amostra de filamento e a

Figura 30b para as amostras de fita. Esta varredura é feita e calculada pelo software FIT2D. As curvas de SAXS unidimensional mostram a intensidade do feixe em função de q , onde q é o modulo do vetor de espalhamento. Com esse valor é possível determinar a posição de q^* , sendo q^* a posição de reflexão de primeira-ordem em pontos de intensa reflexão. De posse destas curvas e de acordo com a regularidade dos picos é possível identificar a estrutura do copolímero. Por exemplo, no caso de uma estrutura hexagonal cilíndrica a sequência dos picos de q se encontrará a razões de q^* , $\sqrt{3}q^*$, $\sqrt{4}q^*$, $\sqrt{7}q^*$ e $\sqrt{9}q^*$ que fornecem as distâncias dos planos (100), (200), (110), (210) e (300) [68].

Figura 30 – Exemplo de região integrada da medida de SAXS: a) Amostra filamento; b) Amostras Fita.

A Figura 31 apresenta um exemplo das curvas de SAXS unidimensional das amostras de filamento, na direção x . As curvas de todas as amostras estão apresentadas no Anexo B. Pode ser visto que, a sequência de picos está bem definida por o SEBS. Resultado similar foi visto para o SEBS-MA (vide curvas 1 no anexo B). O pico referente à $\sqrt{4}q^*$ não é visível, pois coincide com um fator de forma de maneira que a posição relativa entre os cilindros anula o pico do plano (200), o fator de forma é um fator que depende da posição espacial das estruturas que geram os picos de difração [7].

Os nanocompósitos também apresentam essa sequência de picos em razão $\sqrt{3}q^*$, $\sqrt{7}q^*$ e $\sqrt{9}q^*$. Esses resultados indicam que o copolímero possui uma estrutura hexagonal cilíndrica bem formada, e mesmo com a adição da argila o copolímero mantém essa estrutura. Os nanocompósitos das amostras em fita têm os picos mais definidos comparados às amostras em filamento. Isto pode ser explicado pelo tipo de fluxo aplicado pela extrusora no material forçando

a passagem pela fenda para formar a fita. Quanto maior a interação da argila com a matriz polimérica mais desordenada a estrutura torna-se, pois nas amostras que contém anidrido maléico a argila tem uma melhor dispersão. No nanocompósito SEBS-MA/20A, os picos referentes à $\sqrt{9}q^*$ estão bem alargados não sendo possível identificá-los, e os outros picos são identificados, mas estão pouco definidos comparados ao material puro. Da mesma forma com o nanocompósito SEBS/20A a sequência de picos é menos definida comparado até mesmo ao SEBS/30B, em que as curvas estão mais próximas do copolímero totalmente puro.

Figura 31 - Curva de SAXS referentes aos picos da estrutura hexagonal cilíndrica (amostra filamento).

A Tabela 16 apresenta as seqüências de picos obtidos a partir das curvas de SAXS unidimensional, dos valores calculados e experimentais. Os valores calculados são obtidos a partir da multiplicação do valor de q^* por $\sqrt{3}$, $\sqrt{7}$ e $\sqrt{9}$. Os valores experimentais estão bem próximos dos valores calculados. Estes valores indicam a estrutura hexagonal cilíndrica, porém o pico de razão $q^* \sqrt{9}$ é pouco definido, exceto para o SEBS, no caso das amostras de filamento. Como as amostras em fita possuem maior ordenação o pico de razão $q^* \sqrt{9}$ é bem definido, para as amostras que não contêm anidrido maléico, as curvas e resultados estão apresentados no Anexo B.

Tabela 16 - Sequência dos picos de q^* , $\sqrt{3}q^*$, $\sqrt{7}q^*$ e $\sqrt{9}q^*$.

Amostras em filamento	q^*	$q^*\sqrt{3}$		$q^*\sqrt{7}$		$q^*\sqrt{9}$	
		Experimental	Calculado	Experimental	Calculado	Experimental	Calculado
SEBS	0,2880	0,4604	0,4988	0,7550	0,7619	0,8306	0,8640
SEBS/20A	0,2694	0,4666	0,4666	0,7550	0,7127	-	
SEBS/30B	0,2789	0,4878	0,4830	0,7550	0,7379	-	
SEBS-MA	0,2648	0,4677	0,4586	0,7222	0,7006	-	
SEBS-MA/20A	0,2622	0,4542	0,4541	0,7071	0,6937	-	
SEBS-MA/30B	0,2613	0,4537	0,4525	0,7004	0,6913	-	

Amostras em fita	q^*	$q^*\sqrt{3}$		$q^*\sqrt{7}$		$q^*\sqrt{9}$	
		Experimental	Calculado	Experimental	Calculado	Experimental	Calculado
SEBS	0,2681	0,4524	0,4643	0,7209	0,7093	0,8149	0,8043
SEBS/20A	0,2561	0,4534	0,4435	0,7177	0,6776	0,8234	0,7683
SEBS/30B	0,2620	0,4639	0,4538	0,7229	0,6932	0,8222	0,7860
SEBS-MA	0,2802	0,4701	0,4853	0,7553	0,7413	-	
SEBS-MA/20A	0,2742	0,4795	0,4749	0,7250	0,7255	-	
SEBS-MA/30B	0,2681	0,4753	0,4644	0,7129	0,7093	-	

Para analisar a anisotropia, a partir das figuras 2D de SAXS (na direção y) foram obtidas curvas em diferentes direções de regiões integradas para os dois tipos de amostras (filamento e fita), como pode ser visto na Figura 32. Uma primeira análise é feita em um setor (S_1) em que ocorre a maior parte do espalhamento, como pode ser visto na Figura 32a, nessa região integrada o espalhamento do feixe de raios X mostra diversos picos da estrutura e da argila. Em seguida é analisado um setor (S_2) em que ocorre pouco espalhamento do feixe, e esta região está a 90° de S_1 , como pode ser visto na Figura 32b. As curvas foram obtidas a partir da integração radial das imagens pelo software Fit2d.

Figura 32 - Análise da orientação da estrutura do copolímero em bloco: a) Amostras analisadas no setor 1; b) Amostras analisadas no setor 2.

A Figura 33 apresenta as curvas unidimensionais de S_1 e S_2 , para as amostras de filamento, as curvas de todas as amostras estão apresentadas no Anexo B. Com as curvas que representam S_1 , é possível observar a existência dos picos referentes à estrutura hexagonal cilíndrica. Nas curvas que apresenta a região integrada no setor S_2 , observa-se que os picos referentes à estrutura estão muito pouco definidos, ou seja, nessa direção não ocorre o espalhamento do feixe de raios X, indicando o alinhamento dos cilindros de PS na direção x. Pode ser visto que, os picos referentes à estrutura em S_1 se alargam e ficam menos nítidos com a adição da argila, isto pode indicar que a orientação dos domínios é mais localizada (menor escala). Os valores das seqüências de picos obtidos a partir das curvas de SAXS unidimensional

(curva preta), esses valores são bem semelhantes aos obtidos na Tabela 16 e esses valores encontram-se no Anexo B.

Figura 33 - Curvas de análise anisotrópicas em duas direções amostras em forma de filamento.

Com o pico referente à q^* também é possível calcular a distância entre os planos (100) ($d_{(100)}$) e a distância entre os centros dos domínios cilíndricos (D_c), a Figura 34 mostra o esquema geométrico da relação entre o $d_{(100)}$ e D_c . As relações para determinar esses parâmetros estão nas Equações 10 e 11.

Figura 34 - Esquema geométrico da estrutura hexagonal cilíndrica, a relação entre o $d_{(100)}$ e D_c .

$$d_{(100)} = \frac{2 \times \pi}{q^*} \quad (10)$$

Onde q^* é o pico de espalhamento de primeira ordem.

$$D_c = \frac{d_{(100)}}{\cos 30^\circ} \quad (11)$$

Os valores de $d_{(100)}$ e D_c estão apresentados na Tabela 17. É possível observar que com a presença do anidrido maléico existe um aumento de $d_{(100)}$ e por consequência um aumento de D_c , para as amostras de filamento, no caso das amostras de fita as amostras que contém anidrido maléico têm o $d_{(100)}$ menor comparado com a SEBS puro, isso está relacionado com o grau de ordenação da estrutura morfológica. Os nanocompósitos de todas as amostras tendem a ter um aumento dos espaçamentos de $d_{(100)}$ e D_c , podendo indicar a presença de argila nos domínios cilíndricos de PS. No caso dos materiais que contém anidrido maléico a argila pode estar localizada no anidrido, ou seja, no bloco PEB.

Tabela 17 - Valores de q^* , $d_{(100)}$ e D_c (Amostra matriz filamento).

<i>Amostras de filamento</i>	<i>q^* (nm^{-1})</i>	<i>$d_{(100)}$ (nm)</i>	<i>D_c (nm)</i>
<i>SEBS</i>	0,2880	21,82	25,19
<i>SEBS / 20A</i>	0,2694	23,32	26,93
<i>SEBS / 30B</i>	0,2789	22,53	26,01
<i>SEBS-MA</i>	0,2648	23,73	27,39
<i>SEBS-MA / 20A</i>	0,2622	23,96	27,67
<i>SEBS-MA / 30B</i>	0,2613	24,05	27,76
<i>Amostras em fita</i>	<i>q^* (nm^{-1})</i>	<i>$d_{(100)}$ (nm)</i>	<i>D_c (nm)</i>
<i>SEBS</i>	0,2728	23,03	25,59
<i>SEBS / 20A</i>	0,2659	23,63	27,29
<i>SEBS / 30B</i>	0,2682	23,43	27,05
<i>SEBS-MA</i>	0,2821	22,27	25,72
<i>SEBS-MA / 20A</i>	0,2728	23,03	26,59
<i>SEBS-MA / 30B</i>	0,2717	23,13	26,71

Nas Figuras 35a e 35b são apresentadas às micrografias do SEBS e SEBS-MA, respectivamente. São amostras de fita e os cortes foram feitos na direção do fluxo da extrusora (direção x), essas amostras foram tingidas com RuO_4 , em que a fase de PS é a região escura e a fase de PEB é a região mais clara. As seções circulares são os cilindros de PS e estão arranjadas em estruturas hexagonais compactas. A estrutura do SEBS é bem ordenada uniformemente, no entanto o SEBS modificado com o anidrido maléico é menos ordenado, já esperado pelos resultados de SAXS.

Figura 35 – Micrografia de TEM: a) SEBS; b) SEBS – MA.

Nas Figuras 36a e 36b são apresentadas às micrografias do SEBS-MA / 20A e SEBS-MA / 30B das amostras de fita, respectivamente. Os cortes foram feitos na direção do fluxo da extrusora (direção x). Nas duas amostras é possível encontrar algumas regiões bem ordenadas, porém esses materiais sofrem uma pequena desordem na estrutura com a presença do anidrido maléico, e com a adição da argila a estrutura não sofre modificações significativas. As argilas estão entre os cilindros de PS, como já esperado, pois observou um aumento da distância entre os cilindros, as argilas estão indicadas pelas setas amarelas. A amostra do nanocompósito SEBS-MA / 20A apresenta orientação preferencial da argila, nas imagens 2D de SAXS da Figura 28 é possível ver esse efeito, pois o pico da argila se espalha preferencialmente em uma direção. O nanocompósito SEBS-MA / 30B a microscopia apresenta orientação preferencial da argila, mas os resultados de SAXS indica uma orientação.

Figura 36 - Micrografia de TEM: a) SEBS – MA / 20A; b) SEBS – MA / 30B. As setas amarelas indicam a argila.

Na literatura é apresentado que no caso do SEBS puro as lamelas de argila cortam os cilindros de PS, como mostra a Figura 37 ^[71].

Figura 37 – Microscopia de Transmissão do SEBS/Coisite 15A, indicação da localização da argila ^[71].

Na Figura 38 é apresentada a micrografia do SEBS-MA / 20A das amostras de fita, e os cortes foram feitos na direção perpendicular do fluxo da extrusora (direção y). A imagem mostra

a estrutura quase que totalmente alinhada e a argila, indicada com as setas amarelas, seguem a mesma orientação, fica evidente que os cilindros de PS estão alinhados na direção do fluxo de extrusão e que a argila segue a mesma orientação.

Figura 38 - Micrografia de TEM do SEBS – MA /20A amostra em fita direção y.

4. 2. Influência da temperatura no copolímero em bloco e os nanocompósitos.

Os materiais em fita foram ensaiados pela técnica de SAXS a alta temperatura, nas amostras de corte longitudinal, como mostra a Figura 39, em que estão indicadas a direção da orientação da estrutura e a direção de incidência do feixe de raios X. Essas amostras foram analisadas durante um intervalo de tempo de 30 minutos e a cada 5 minutos foram feitas medidas de SAXS, em uma temperatura de 200°C. Dessa forma foi possível observar a estabilidade da estrutura dos copolímeros e dos nanocompósitos.

Figura 39 – Direção da amostras para o ensaio de SAXS em função do tempo da matriz de fita.

Na Figura 40 são apresentados as imagens 2D das medidas de SAXS da amostra SEBS/20A em diferentes tempos. As medidas de SAXS das outras amostras são bem semelhantes, aparentemente as estruturas não apresentam diferenças significativas.

Figura 40 – Medidas de SAXS das amostras a temperatura de 200 °C em tempos diferentes da amostra SEBS/20A.

A partir das figuras 2D dos resultados de SAXS obtiveram-se curvas unidimensionais, estas curvas estão apresentadas na Figura 41, assim foi calculada a distância entre os planos (100) nos diferentes intervalos de tempo. Com as curvas unidimensionais observa-se que nesta temperatura o material mantém a estrutura hexagonal cilíndrica ao longo do tempo, como discutido na parte 4.1, assim como o copolímero modificado e os nanocompósitos.

Figura 41 – Curvas unidimensionais de SAXS para os diferentes intervalos de tempo a temperatura de 200°C.

Na Figura 42 é apresentada às curvas da distância entre os planos (100) em função do tempo. É possível observar que com a evolução do tempo praticamente não muda os valores de d_{100} , no caso dos materiais que contém anidrido maléico a partir de 10 minutos o valor de $d_{(100)}$ são praticamente constante.

Figura 42 – Valores da distância entre os planos (100) em função do tempo à temperatura 200°C: a) Amostras SEBS e SEBS/20A; b) Amostras SEBS-MA, SEBS-MA/20A e SEBS-MA/30B.

A Figura 43 apresenta as curvas dos valores de intensidade mais acentuado do pico de primeira ordem (q^*) em função do tempo. Observa-se que ocorre uma diminuição da intensidade, as amostras que não contém argila (SEBS e SEBS-MA) possuem uma diminuição mais visível, isso pode indicar uma possível iniciação na desordenação da estrutura. E com a adição da argila o material tem maior estabilidade térmica. Segundo a literatura a temperatura ODT destes copolímeros é em torno de 240 °C. Foi realizado um estudo mostrou que em uma faixa de temperatura (25 – 220 °C) não ocorre transições significativas [8, 15, 19, 46].

Figura 43 - Valores de intensidade do pico de primeira ordem (q^*) em função do tempo à temperatura de 200 °C: a) Amostras SEBS e SEBS/20A; b) Amostras SEBS-MA, SEBS-MA/20A e SEBS-MA/30B.

4. 3. Estudos Reológicos

Nesta parte serão apresentados e discutidos os resultados dos estudos reológicos em cisalhamento e fluxos extensionais. Para o estudo da influência da microestrutura do copolímero em bloco e seus nanocompósitos no comportamento em regime de viscoelasticidade linear (VEL) foram realizados ensaios de varredura de tempo (paralelamente a evolução da morfologia das amostras foi avaliada) e cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes. Também foram realizadas séries de ensaios em cisalhamento para o estudo do alinhamento da estrutura, como descrita na parte 3.4. As amostras de fitas foram submetidas a deformações extensionais. Estas amostras possuem um alinhamento preferencial na direção de extrusão. A influência de cada tipo de direções de cortes na resposta a deformação elongacional também foi estudada.

4.3.1. Estudo do Comportamento das propriedades microestruturais na Região de Viscoelasticidade Linear dos copolímeros em bloco e seus nanocompósitos.

As amostras foram submetidas a ensaios de Time Sweep (varredura de tempo). Neste ensaio a amostra é submetida a cisalhamento oscilatório a uma frequência constante. A viscosidade, o módulo de armazenamento e o módulo de perda são avaliados em função do tempo. Esse ensaio permite acessar a evolução da morfologia ou estabilidade térmica em função do tempo. As Figuras 44 e 45 apresentam as curvas da viscosidade complexa em função do tempo para os materiais estudados neste trabalho. As curvas apresentadas na Figura 44, referem-se ao SEBS e seus nanocompósitos. Estes materiais apresentam um comportamento da viscosidade bem estável ao longo do tempo, no caso do SEBS/20A a viscosidade aumentou 132% em um intervalo de tempo de 15 minutos e ocorreram muitas flutuações, porém a viscosidade permanece constante após esse intervalo de tempo. A viscosidade para o material puro praticamente não sofre modificação.

No caso das amostras que contém anidrido maléico os valores da viscosidade aumentaram gradativamente sem indicio de estabilidade, os materiais que contém argila têm os valores da viscosidade maiores comparados ao SEBS-MA. O comportamento da viscosidade complexa é muito semelhante ao do módulo G' , as curvas estão apresentadas no Anexo C.

Figura 44 - Curvas de viscosidade x tempo, obtidas durante o ensaio de time sweep (4 horas de ensaio) SEBS e seus nanocompósitos.

Figura 45 - Curvas de viscosidade x tempo, obtidas durante o ensaio de time sweep (4 horas de ensaio) SEBS - MA e seus nanocompósitos.

Análises de SAXS foram realizadas nas amostras SEBS e SEBS/20A, nos corpos de prova após os ensaios de time sweep apresentados acima. As análises foram feitas na borda da amostra (onde a deformação é maior) em três direções como mostra a Figura 23 reportada novamente para melhor compreender os resultados. As imagens de SAXS nas três direções (**z**, **t** e **r**) estão apresentados nas Figuras 46 e 47, onde são comparados aos resultados de SAXS da amostra após o cisalhamento.

Figura 23 - Amostra em disco, indicação das direções de análise (**z** análise da superfície, **t** análise tangencial da amostra e **r** análise radial da amostra)

Na direção da superfície (direção **z**) as imagens de SAXS apresentam uma estrutura bem desordenada e sem alinhamento preferencial, assim como na direção tangencial (direção **t**). Na direção radial (direção **r**) indicam uma estrutura parcialmente alinhada, principalmente o SEBS/20A, em que o espalhamento das partículas de argila são bem visíveis.

Figura 46 - Resultados de SAXS após Time Sweep SEBS nas direções **r**, **t**, e **z**.

Figura 47 - Resultados de SAXS após Time Sweep SEBS / 20A nas direções r, t, e z.

Após determinar a região de viscoelasticidade linear, como descrito na parte 3.4, ensaios de SAOS foram conduzidos. Os módulos (G' e G'') e a viscosidade complexa (η^*) em função da frequência foram inferidos. As Figuras 48 e 49 apresentam o módulo de armazenamento para os copolímeros SEBS e SEBS-MA e seus nanocompósitos, respectivamente. Pode ser visto na Figura 48, que o módulo de armazenamento (G') do compósito SEBS/30B possui um comportamento similar ao copolímero SEBS puro. Este efeito está associado à forma de dispersão da argila que nesse caso consiste de grandes tactóides, como pode ser visto na Figura 26d. O módulo de armazenamento do nanocompósito SEBS/20A apresenta valores mais altos para baixas frequências, devido a maior afinidade do polímero com a argila, neste caso pequenas tactóides e regiões intercaladas são formados. De forma geral, o aumento da elasticidade a baixas frequências indica uma melhor interação entre a argila e o polímero ^[8]. Pode ser visto na Figura 49, que o G' dos nanocompósitos SEBS-MA/20A e SEBS-MA/30B apresentam valores superiores ao SEBS-MA puro para baixas frequências, o que indica uma boa interação entre a argila e o copolímero certamente promovida pela presença de anidrido maléico.

Figura 48 – Resultados de G' dos ensaios de SAOS a 200°C para o SEBS e seus nanocompósitos.

Figura 49 - Resultados de G' dos ensaios de SAOS a 200°C para o SEBS-MA e seus nanocompósitos.

Os valores de G'' estão apresentados no Anexo C, no caso do SEBS e seus nanocompósitos estes valores praticamente não modificam, porém o SEBS/20A tem um valor menor de G'' comparado ao SEBS e o SEBS/30B para baixas frequências. No caso do material que contém anidrido maléico os nanocompósitos possuem os valores de G'' maiores comparados ao SEBS-MA.

A Figura 50 apresenta uma comparação das curvas do módulo de armazenamento em função da frequência para as amostras com e sem anidrido maléico. Pode ser visto que, o G' do SEBS-MA é menor para toda faixa de frequência comparado ao módulo de armazenamento do SEBS, indicando uma menor viscosidade do copolímero SEBS-MA. A adição de argila 20A para os dois tipos de copolímero tem comportamento reológico semelhante, existe uma diferença de dispersão entre os dois materiais e esta diferença não é sentida nas propriedades reológicas. Esse aumento é maior para o SEBS-MA do que para o SEBS, indicando uma melhor interação entre o SEBS-MA e a argila, devido à presença do anidrido maléico.

Figura 50 - Resultados de G' dos ensaios de SAOS a 200°C: a) SEBS e o SEBS-MA; b) SEBS/20A e SEBS-MA/20A.

O comportamento da viscosidade complexa desses materiais pode ser visto no Anexo C, o comportamento da viscosidade complexa do SEBS e SEBS/30B é muito semelhante ao módulo de armazenamento. Os copolímeros que contém anidrido maléico existem diferença entre as curvas, sendo a maior viscosidade o SEBS-MA/20A, porém todas as curvas possuem aproximadamente o mesmo perfil.

Também foram realizadas análises de SAXS das amostras SEBS e SEBS/20A, nos corpos de prova após os ensaios de SAOS. As análises foram feitas na borda da amostra (onde a deformação é maior) em três direções como mostra a Figura 23, e as direções foram descritas na parte 3.5.3. Os resultados de SAXS nas três direções (**z**, **t** e **r**) estão apresentados no Anexo C, os resultados de SAXS são muito semelhantes aos resultados de SAXS das amostras após Time Sweep.

4.3.2. Estudo das Propriedades Reológicas em Cisalhamento em Regime de Viscoelasticidade Não-Linear.

Nessa parte serão estudadas as amostras ensaiadas com geometria discoidal de forma que não haja orientação preferencial da microestrutural, sua morfologia será composta por “grãos” com orientações aleatórias dos domínios já que as amostras foram obtidas por prensagem. Dessa forma, foram realizados ensaios que orientam a estrutura na própria geometria do reômetro rotacional. A preparação das amostras e as seqüências de ensaios estão apresentadas na parte 3.4.

As Figuras 51 e 52 apresentam os valores de G' para o SEBS e SEBS – MA e seus nanocompósitos, respectivamente. Pode ser visto que, durante o ensaio de LAOS G' decresce em função do tempo para todos os materiais, indicando que as microestruturas (seja do copolímero como as argilas estão se alinhando). No caso do SEBS puro, os valores de G' tendem a ficar constante no fim do ensaio de LAOS, indicando que talvez após 7200 segundos grande parte da estrutura se alinha se orienta na direção do fluxo de cisalhamento. No caso dos nanocompósitos de SEBS o G' continua diminuindo após 7200 segundos, indicando que as microestruturas não atingiram equilíbrio, provavelmente devido as partículas de argilas que se alinham junto com os cilindros de PS do copolímero. No caso dos materiais que contém anidrido maléico os valores de G' diminuem mais do que para SEBS. Este efeito pode ser o reflexo da maior desordem da estrutura do copolímero causada pela presença do anidrido maléico no início do ensaio de LAOS.

Figura 51 – Curva do módulo de armazenamento (G') da série de ensaios Time Sweep_LAOS_Time Sweep das amostras SEBS e Nanocompósitos.

Figura 52 – Curva do módulo de armazenamento (G') da série de ensaios Time Sweep_LAOS_Time Sweep das amostras SEBS-MA e Nanocompósitos.

No segundo Time Sweep os valores de G' são muito menores, comparados ao primeiro ensaio de Time Sweep. Esses valores menores indicam que o material tornou-se menos rígido, este efeito está relacionado com a imiscibilidade entre os blocos de PS e PEB, em que os domínios do bloco de PS conseguem deslizar mais facilmente por ter uma orientação preferencial. Nos materiais que contém anidrido maléico o comportamento da segunda curva é muito semelhante ao da primeira. Já o SEBS apresenta um aumento de G' de 125 % em intervalo de tempo maior (~ 97 minutos), indicando que após o alinhamento o material torna-se mais estável, da mesma forma para os nanocompósitos. O comportamento da viscosidade é bem semelhante aos de G' e as curvas estão apresentadas no Anexo C.

A sequência do ensaio Time Sweep-LAOS-Time Sweep mostra o comportamento do material para uma única frequência, para uma visão geral do que ocorre com o material as amostras foram submetidas à série de ensaio SAOS-LAOS-SAOS. Em uma primeira série de ensaios foi realizada a sequência SAOS-LAOS-SAOS (sem tempo de espera entre os ensaios). Após 20 minutos do final dessa sequência as amostras foram submetidas a um ensaio de SAOS (3º SAOS). Em seguida houve uma espera de 20 minutos e as amostras foram novamente submetidas a SAOS (4º SAOS). A Figura 53 apresenta os valores de G' para o SEBS e SEBS-MA e seus nanocompósitos. Observa-se que para baixas frequências que após o ensaio de LAOS o G' diminui em torno de 10%, no caso do SEBS puro e o SEBS/20A. Para o nanocompósito SEBS/30B essa diminuição é em torno de 21%. Após 20 minutos do ensaio da série de SAOS-LAOS-SAOS, e realizando o ensaio de SAOS esses materiais mantêm sua estrutura após o alinhamento, pois não ocorrem variações significativas para os valores de G' . Os materiais que contém anidrido maléico a diminuição dos valores de G' é menor em torno de 8% para o SEBS – MA e 6,8% para os nanocompósitos. Os resultados de G' do 3º SAOS para os nanocompósitos os valores de G' vão tendendo a retornar aos seus valores iniciais, mostrando assim uma instabilidade na estrutura morfológica.

Figura 53 - Curva dos módulos G' e G'' dos ensaios de SAOS_LAOS_SAOS: a) SEBS; b) SEBS-MA; c) SEBS/20A; d) SEBS-MA/20A; e) SEBS/30B; f) SEBS-MA/30B.

A Figura 54 apresenta o esquema da possível estrutura antes e depois do alinhamento, a estrutura inicial não apresenta orientação preferencial dos cilindros de PS, como mostrado nas imagens de SAXS da Figura 46. No fluxo de cisalhamento no regime de viscoelasticidade não linear a estrutura se alinha como o esquema da estrutura da Figura 54, o alinhamento é confirmado com os resultados de SAXS após a série de ensaios SAOS-LAOS-SAOS (vide Figura 55 e 56).

Figura 54 – Esquema da estrutura do copolímero antes e depois do alinhamento.

Assim como foi feito anteriormente, as análises de SAXS foram realizadas nas amostras SEBS e SEBS/20A, nos corpos de prova após a série de ensaios apresentados acima. As análises foram feitas na borda da amostra (onde a deformação é maior) em três direções como mostra a Figura 23, e as direções foram descritas na parte 3.5.3. Os resultados de SAXS nas três direções (**z**, **t** e **r**) estão apresentados na Figura 55.

A figura 2D dos resultados de SAXS para o SEBS na direção **z** mostra o alinhamento da morfologia na direção de cisalhamento, em que é possível observar o espalhamento do feixe indicando uma orientação preferencial da estrutura. No caso do SEBS/20A mostra uma estrutura menos orientada e o pico da argila têm um espalhamento menos anisotrópico, a princípio parece que o material que não contém argila possui um alinhamento melhor. Na direção **t** mostra claramente a estrutura dos dois materiais, no caso hexagonal cilíndrica, porém no SEBS/20A nota-se picos da argila bem espalhados, indicando o alinhamento das lamelas. Os resultados de SAXS da direção **r** mostram um espalhamento maior nas bordas indicando a anisotropia, no caso nanocompósito SEBS/20A tem espalhamento muito maior indicando a estrutura mais alinhada, **r** é a direção onde os cilindros estão orientados.

Figura 55 - Resultados de SAXS após a seqüência de ensaios (SAOS-LAOS-SAOS) SEBS (direção z, t e r).

Figura 56 - Resultados de SAXS após a seqüência de ensaios (SAOS-LAOS-SAOS) SEBS / 20A (direção z, t e r).

4. 3. 3. Estudo das Propriedades Reológicas Extensional.

Com os ensaios extensionais é possível estudar os efeitos do alinhamento da estrutura em diferentes direções. As amostras obtidas na matriz de fita possuem a geometria mais adequada para o estudo, às formas de corte e ensaios dessas amostras foram apresentados na parte 3.4.

Cortes longitudinais

As Figuras 57 e 58 apresentam os resultados dos ensaios de extensão estacionária (Steady extension - SE) dos copolímeros em bloco SEBS e SEBS-MA e seus nanocompósitos, respectivamente. Esses resultados foram obtidos das amostras cortadas na direção longitudinal e a direção de extensão é paralela a orientação dos cilindros, as curvas apresentam a viscosidade extensional em função do tempo, foram realizados ensaios para quatro taxas de deformação diferentes. Também é apresentada a curva da viscosidade de cisalhamento estacionário multiplicada por três ($3\eta^+$), como detalhado na parte 3.4.

Figura 57 – Ensaio extensionais das amostras do copolímero SEBS e seus nanocompósitos (corte longitudinal).

Figura 58 – Ensaios extensionais das amostras do copolímero SEBS-MA e seus nanocompósitos (corte longitudinal).

Observa-se que ao final de cada ensaio ocorre uma queda brusca da viscosidade extensional, que indica o rompimento do corpo de prova ao final do ensaio. Pode ser visto que as curvas possuem uma boa superposição e são bem semelhantes à curva $3\eta^+$ (viscosidade de cisalhamento estacionário). A estrutura do material e as partículas de argila têm o alinhamento na mesma direção do ensaio. O comportamento reológico dos nanocompósitos nessa direção é praticamente a mesma do copolímero SEBS, isso pode indicar que a argila não interfere de maneira importante no comportamento reológico, nesse caso o comportamento está relacionado com os blocos de PS que podem deslizar dentro da fase matriz (PEB).

Após os ensaios as amostras foram recolhidas e analisadas pela técnica de SAXS, assim foi feito o mapeamento da estrutura ao longo do corpo de prova, em que é apresentado o histórico de fluxo e a confirmação do realinhamento dos cilindros ou das partículas de argila. A Figura 59 apresenta imagens 2D das medidas de SAXS das amostras SEBS e SEBS-MA, das amostras ensaiadas no corte longitudinal com deformação de ensaio de $0,01 \text{ s}^{-1}$, as medidas de SAXS foram obtidos em posições diferentes ao longo do corpo da amostra ensaiada. Nos dois materiais (SEBS e SEBS-MA) não ocorre modificações significativas da estrutura morfológica. A direção de extensão é paralela à direção de extrusão, e nessa direção os cilindros de PS estão alinhados, o que é possível observar é que quanto mais próximo da ruptura a estrutura tende a alinhar mais.

Figura 59 – Resultados de SAXS dos corpos de prova ensaiados por SE a $0,01\text{s}^{-1}$ na direção longitudinal em três posições ao longo da amostra: A) SEBS; B) SEBS – MA.

A Figura 60 apresenta as medidas de SAXS das amostras SEBS/20A e SEBS-MA/20A, respectivamente, das amostras ensaiadas no corte longitudinal com deformação de ensaio de $0,01\text{s}^{-1}$. No nanocompósito SEBS/20, a estrutura do cilindro também não sofre modificação. Observa-se que, parte das partículas da argila não possui alinhamento da direção de extrusão, pois no início do corpo da amostra a figura 2D de SAXS mostra que o espalhamento da argila é bem uniforme, ou seja, e um anel bem formado, quando se aproxima da ruptura esse anel torna-se bem elíptico, de forma a está espalhado apenas nas laterais, indicando que as partículas de argila se alinham quase que totalmente durante o ensaio extensional. No caso do SEBS-MA/20A não ocorre modificação visível da estrutura.

Figura 60 – Resultados de SAXS ensaiado por SE a $0,01 \text{ s}^{-1}$ na direção longitudinal em cinco posições diferentes. A) SEBS/20A; B) SEBS-MA/20A.

Nas amostras ensaiadas com deformação $8,5 \text{ s}^{-1}$, os resultados apresentam os mesmos efeitos das amostras ensaiadas com menor deformação ($0,01 \text{ s}^{-1}$), um detalhe é que as estruturas próximas a ruptura tornam-se menos ordenadas. Os resultados de SAXS das amostras SEBS e SEBS-MA e dos nanocompósitos, com deformação $8,5 \text{ s}^{-1}$ de corte longitudinal, podem ser vistos no Anexo D.

Para caracterizar quantitativamente o efeito do ensaio de extensão na estrutura dos materiais, foram obtidas curvas unidimensionais em dois setores, como mostra a Figura 61, em cada posição como indicado nas figuras que acompanham as imagens de SAXS.

Figura 61 - Análise das amostras ensaiadas por SER: a) Amostras analisadas no setor 1; b) Amostras analisadas no setor 2.

As curvas unidimensionais do SEBS e SEBS-MA, para as amostras ensaiadas com deformação $0,01 \text{ s}^{-1}$, estão apresentadas na Figura 62. Os valores de q^* e d_{100} dessas amostras estão apresentados na Tabela 18.

Figura 62 - Curvas de análise nos dois setores das amostras após os ensaios extensionais ($0,01 \text{ s}^{-1}$), nas diferentes posições: a) SEBS (S1); b) SEBS (S2); c) SEBS-MA (S1); d) SEBS-MA (S2).

Todos os resultados mostram que não ocorre alteração da estrutura, as curvas unidimensionais são muito semelhantes entre si nos dois setores, a distância entre os cilindros praticamente não muda, porém observa-se que na região mais próxima da ruptura a distância entre os cilindros tende a diminuir.

Tabela 18 - Valores de q^* e d_{100} para as amostras SEBS e SEBS-MA após ensaio extensional a 0.01 s^{-1} , valores das curvas obtidas do setor 1.

<i>Amostra SEBS</i>	<i>$q^* (\text{nm}^{-1})$</i>	<i>$d_{(100)} (\text{nm})$</i>
<i>Posição a</i>	0,2802	22,42
<i>Posição b</i>	0,2811	22,35
<i>Posição c</i>	0,2820	22,28

<i>Amostra SEBS-MA</i>	$q^* \text{ (nm}^{-1}\text{)}$	$d_{(100)} \text{ (nm)}$
<i>Posição a</i>	0,2698	23,29
<i>Posição b</i>	0,2717	23,13
<i>Posição c</i>	0,2728	23,03

As curvas unidimensionais do SEBS/20A e SEBS-MA/20A, para as amostras ensaiadas com deformação $0,01 \text{ s}^{-1}$, são apresentadas na Figura 63. Os valores de q^* e d_{100} dessas amostras foram obtidas a partir das curvas do setor 1, estão apresentados na Tabela 19. O comportamento desses materiais é bem semelhante ao material puro, ou seja, a argila não influencia no comportamento reológico extensional nessa direção de ensaio, como já havia sido visto anteriormente. Para o nanocompósito SEBS/20A foram calculados os valores do espaçamento basal nas diferentes posições, e observou-se que esse espaçamento aumenta quanto mais próximo a região de ruptura, na curva unidimensional da posição *e*, sendo referente a uma região bem próxima da ruptura, o pico da argila não aparece. No caso do SEBS-MA/20A o pico da argila não aparece devido à dispersão da argila ser predominantemente esfoliada.

Figura 63 - Curvas de análise nos dois setores das amostras após os ensaios extensionais ($0,01 \text{ s}^{-1}$), nas diferentes posições: a) SEBS/20A (S1); b) SEBS/20A (S2); c) SEBS-MA/20A (S1); SEBS-MA/20A (S2).

Tabela 19 - Valores de q^* e d_{100} para as amostras SEBS/20A e SEBS-MA/20A e seus nanocompósitos ($0,01 \text{ s}^{-1}$), valores das curvas obtidas do setor 1.

<i>Amostra SEBS/20A</i>	$q^* (\text{nm}^{-1})$	$d_{(100)} (\text{nm})$ (Copolímero)	$d_{(001)} (\text{nm})$ (Argila)
<i>Posição a</i>	0,2754	22,81	3,53
<i>Posição b</i>	0,2768	22,70	3,55
<i>Posição c</i>	0,2796	22,47	3,72
<i>Posição d</i>	0,2798	22,46	3,77
<i>Posição e</i>	0,2806	22,39	*
<i>Amostra SEBS-MA/20A</i>	$q^* (\text{nm}^{-1})$	$d_{(100)} (\text{nm})$	
<i>Posição a</i>	0,2642	23,78	
<i>Posição b</i>	0,2660	23,62	
<i>Posição c</i>	0,2632	23,87	

Os resultados para as amostras com deformação $8,5 \text{ s}^{-1}$ são muito semelhantes aos de menor deformação ($0,01 \text{ s}^{-1}$), como já havia sido dito e as curvas dessas amostras podem ser vistos no Anexo D. Na Tabela 20 são apresentados os valores de q^* e d_{100} para essas amostras. Com exceção do SEBS os valores de q^* são muito próximos aos resultados anteriores, e o espaçamento basal também aumenta menos que para a deformação $0,01 \text{ s}^{-1}$.

Tabela 20 - Valores de q^* e d_{100} para as amostras SEBS, SEBS/20A e SEBS-MA/20A ($8,5 \text{ s}^{-1}$), valores das curvas obtidas do setor 1.

<i>Amostra SEBS</i>	$q^* (\text{nm}^{-1})$	$d_{(100)} (\text{nm})$		
<i>Posição a</i>	0,2867	21,9155		
<i>Posição b</i>	0,2877	21,8394		
<i>Posição c</i>	0,2886	21,7713		
<i>Posição d</i>	0,2895	21,7036		
<i>Posição e</i>	0,2905	21,6289		
<i>Amostra SEBS/20A</i>	$q^* (\text{nm}^{-1})$	$d_{(100)} (\text{nm})$ (Copolímero)	$d_{(001)} (\text{nm})$ (Argila)	
<i>Posição a</i>	0,2764	22,7322	3,560282	
<i>Posição b</i>	0,2748	22,8646	3,581183	
<i>Posição c</i>	0,2770	22,6830	3,606466	
<i>Posição d</i>	0,2768	22,6994	3,651741	
<i>Posição e</i>	0,2777	22,6258	3,698384	
<i>Amostra SEBS-MA/20A</i>	$q^* (\text{nm}^{-1})$	$d_{(100)} (\text{nm})$		
<i>Posição a</i>	0,2698	23,2883		
<i>Posição b</i>	0,2670	23,5325		
<i>Posição c</i>	0,2665	23,5767		

Cortes transversais

As Figuras 64 e 65 apresentam os resultados de extensão estacionária do SEBS e SEBS-MA e seus nanocompósitos, respectivamente, na direção transversal, as curvas apresentam a viscosidade extensional em função do tempo, para quatro taxas de deformação diferentes, também apresenta a curva da viscosidade de cisalhamento estacionário multiplicada por três ($3\eta^+$).

É possível observar a diferença no comportamento reológico do ensaio na transversal, as curvas exibem uma queda da viscosidade em um determinado instante e ocorre um aumento antes do corpo de prova romper, este efeito é mais visível para as taxas de deformação menor, pois em taxas maiores não há tempo para relaxação da microestrutura. A estrutura inicial das amostras é perpendicular à direção de deformação, pode-se dizer que ao ser aplicada a deformação de estiramento a estrutura é realinhada na direção do ensaio. O comportamento das amostras na transversal varia conforme a dispersão da argila, isso indica que a argila interfere no

comportamento reológico. No nanocompósito SEBS/20A o valor de η^+_E é maior comparado ao copolímero puro, pois esse material tem uma boa interação com argila, diferente do SEBS/30B possui pouca afinidade com a argila e os valores de η^+_E são semelhantes ao do material puro.

Figura 64 - Ensaio extensionais SEBS amostras corte transversal.

Os resultados do SEBS-MA apresentaram os mesmo efeitos do SEBS. A argila que possui maior afinidade é a 20A, e o nanocompósito com essa argila mostra valores de viscosidade superiores aos da amostra pura, mas a amostra SEBS-MA/30B apresenta as curvas com maior viscosidade, isso pode ser uma maior afinidade da argila 30B com o copolímero.

Figura 65 - Ensaio extensionais SEBS-MA amostras corte transversal.

Nas amostras com os cortes transversais as partículas de argila geram alguns efeitos no comportamento reológico bem significativo. As Figuras 66, 67, 68 e 69 apresentam os resultados de SAXS para as amostras SEBS, SEBS-MA, SEBS/20A e SEBS-MA/20A, respectivamente, das amostras ensaiadas no corte transversal com deformação de ensaio de $0,01 \text{ s}^{-1}$. É possível observar que ocorre a rotação dos cilindros de PS durante o ensaio, podendo ser uma possível explicação do comportamento reológico, em que a queda da viscosidade que ocorre no ensaio de extensão é apresentada pelo comportamento borrachoso dos blocos PEB, e o aumento da viscosidade próximo ao final do ensaio é o reflexo do comportamento dos blocos de PS.

Figura 66 - Resultados de SAXS da amostra SEBS ensaiado por EE a $0,01s^{-1}$ na direção transversal em cinco posições diferentes.

Figura 67 - Resultados de SAXS da amostra SEBS-MA ensaiado por EE a $0,01s^{-1}$ na direção transversal em cinco posições diferentes.

Nas regiões intermediárias entre início e próximo à ruptura das amostras ensaiadas, indicado como *c* nas imagens 2D dos resultados de SAXS, mostram um espalhamento quase que uniforme não indicando uma orientação preferencial. Exceto para o SEBS, pois nesse caso os resultados indicam que os cilindros sofrem rotação ao longo do corpo da amostra de forma ordenada, diferente dos outros casos em que ocorre uma desordenação da estrutura e seguida do realinhamento. Na Figura 68a em que é apresentado na figura 2D das medidas de SAXS das amostras SEBS/20A, mostra que o anel de difração referente ao pico da argila tem um espalhamento quase uniforme indicando que grande parte das partículas de argilas não está

orientada na direção de extrusão, os outros resultados mostram que as partículas argila alinham-se na direção do ensaio de extensão.

Figura 68 - Resultados de SAXS da amostra SEBS/20A ensaiado por EE a $0,01\text{s}^{-1}$ na direção transversal em cinco posições diferentes.

Figura 69 - Resultados de SAXS da amostra SEBS-MA/20A ensaiado por EE a $0,01\text{s}^{-1}$ na direção transversal em cinco posições diferentes.

As curvas unidimensionais foram obtidas em dois setores, como apresentado anteriormente na Figura 61. As curvas unidimensionais estão apresentadas nas Figuras 70 e 71. As curvas obtidas no setor 1 nas primeiras posições (*a* e *b*) têm uma sequência de picos da estrutura bem alargados, e as curvas obtidas no setor 2 nas mesmas posições os picos estão melhor definidos. Já nas posições *d* e *e* as curvas no setor 1 são melhor definidas comparados as curvas no setor 2 em que esses picos estão bem alargados. Esse efeito foi observado para todas as amostras em estudo. Na posição *c*, ambas as curvas (S1 e S2) são bem semelhantes e os picos da

estrutura estão bem visíveis nessa posição é onde ocorre a desordenação anterior ao realinhamento.

Figura 70 - Curvas de análise nos dois setores das amostras transversais, após os ensaios extensionais, nas diferentes posições: a) SEBS (S1); b) SEBS (S2); c) SEBS-MA (S1); SEBS-MA (S2).

Figura 71 - Curvas de análise nos dois setores das amostras transversais, após os ensaios extensionais, nas diferentes posições: a) SEBS/20A (S1); b) SEBS/20A (S2); c) SEBS-MA/20A (S1); SEBS-MA/20A (S2).

Na Tabela 21 são apresentados os valores das distâncias entre os cilindros de PS das amostras SEBS e SEBS-MA em todas as posições nos dois setores, no caso da amostra SEBS no setor 1 a distância entre os cilindros não modificam, porém no setor 2 a distância entre os cilindros diminuem de forma significativa, indicando a rotação dos cilindros de forma ordenada. Nas amostras SEBS-MA ocorre um aumento de $d_{(100)}$ no setor 2 em posições intermediárias do corpo da amostra, nas posições próximas à ruptura o valor de $d_{(100)}$ tende a diminuir, confirmando que antes do realinhamento ocorre uma desordenação dos cilindros.

Tabela 21 - Valores de d_{100} para as amostras SEBS e SEBS-MA ($0,01 \text{ s}^{-1}$), valores das curvas obtidas do setor 1 e do setor 2.

<i>Amostra SEBS</i>	<i>$d_{(100)}$ (nm)</i>	
	<i>Setor 1</i>	<i>Setor 2</i>
<i>Posição a</i>	22,35	22,08
<i>Posição b</i>	22,35	21,83
<i>Posição c</i>	22,35	21,58
<i>Posição d</i>	22,14	21,28
<i>Posição e</i>	22,14	21,06
<i>Amostra SEBS-MA</i>	<i>Setor 1</i>	<i>Setor 2</i>
<i>Posição a</i>	21,79	21,82
<i>Posição b</i>	21,79	21,87
<i>Posição c</i>	22,14	22,90
<i>Posição d</i>	22,14	22,60
<i>Posição e</i>	22,01	22,44

Na Tabela 22 são apresentados os valores das distâncias entre os cilindros de PS das amostras SEBS/20A e SEBS-MA/20A em todas as posições nos dois setores. Nas amostras SEBS/20A os valores entre os cilindros diminuem ao longo do corpo de prova e os valores do espaçamento basal aumentam nos dois setores, porém no setor 2 nas regiões mais próximas da ruptura o pico da argila é bem alargado. Nas amostras SEBS-MA/20A os valores da distância entre os cilindros aumentam, mas no setor 2 o aumento é mais significativo, aparentemente essa amostra é a que menos sofre orientação na direção do ensaio.

Tabela 22 - Valores de d_{100} para as amostras SEBS / 20A e SEBS-MA / 20A ($0,01 \text{ s}^{-1}$), valores das curvas obtidas do setor 1 e do setor 2.

<i>Amostra SEBS/20A</i>	<i>$d_{(100)} \text{ (nm)}$</i>		<i>Espaçamento basal</i>	
			<i>$d_{(001)} \text{ (nm)}$</i>	
	<i>Setor 1</i>	<i>Setor 2</i>	<i>Setor 1</i>	<i>Setor 2</i>
<i>Posição a</i>	22,33	22,96	3,43	3,66
<i>Posição b</i>	22,23	22,63	3,55	3,72
<i>Posição c</i>	22,08	22,38	3,57	3,74
<i>Posição d</i>	21,87	22,15	*	3,78
<i>Posição e</i>	21,95	21,68	*	3,79

<i>Amostra SEBS - MA/20A</i>	<i>Setor 1</i>	<i>Setor 2</i>
<i>Posição a</i>	22,25	21,97
<i>Posição b</i>	22,67	22,24
<i>Posição c</i>	22,89	22,43
<i>Posição d</i>	23,06	23,01
<i>Posição e</i>	23,12	23,63

Os efeitos nas amostras dos ensaios em que a deformação foi de $8,5 \text{ s}^{-1}$, são bem semelhantes comparados aos de menor deformação ($0,01 \text{ s}^{-1}$) e as imagens de SAXS das amostras SEBS e SEBS-MA e dos nanocompósitos, podem ser vistos no Anexo D. Na Tabela 23 são apresentados os valores de $d_{(100)}$ para essas amostras nos dois setores. Exceto para o SEBS, as amostras possuem o mesmo comportamento com velocidade de deformação menor ($0,01 \text{ s}^{-1}$), em que a distância entre os cilindros aumenta em relação à posição inicial até uma posição no meio do corpo da amostra (posição c), e a partir dessa posição os valores de $d_{(100)}$ diminuem.

Tabela 23 - Valores de d_{100} para as amostras SEBS, SEBS-MA, SEBS/20A e SEBS-MA/20A ($8,5 \text{ s}^{-1}$), valores das curvas obtidas do setor 1 e do setor 2.

<i>Amostra SEBS</i>	<i>$d_{(100)} \text{ (nm)}$</i>	
	<i>Setor 1</i>	<i>Setor 2</i>
<i>Posição a</i>	23,23	24,86
<i>Posição b</i>	23,24	23,97
<i>Posição c</i>	22,61	23,79
<i>Posição d</i>	22,53	23,10
<i>Posição e</i>	22,09	22,99

<i>Amostra SEBS-MA</i>	<i>Setor 1</i>	<i>Setor 2</i>
<i>Posição a</i>	23,29	22,05
<i>Posição b</i>	23,46	22,27
<i>Posição c</i>	23,64	21,77
<i>Posição d</i>	23,06	22,49
<i>Posição e</i>	22,29	23,04

<i>Amostra SEBS/20A</i>	<i>d₍₁₀₀₎ (nm)</i>		<i>Espaçamento basal d₍₀₀₁₎ (nm) (Argila)</i>	
	<i>Setor 1</i>	<i>Setor 2</i>	<i>Setor 1</i>	<i>Setor 2</i>
<i>Posição a</i>	22,78	23,09	3,54	3,52
<i>Posição b</i>	22,35	24,10	3,62	3,57
<i>Posição c</i>	21,73	24,35	*	3,68
<i>Posição d</i>	21,90	23,79	*	3,71
<i>Posição e</i>	21,89	22,87	*	*

<i>Amostra SEBS - MA/20A</i>	<i>Setor 1</i>	<i>Setor 2</i>
<i>Posição a</i>	23,58	21,83
<i>Posição b</i>	23,95	22,12
<i>Posição c</i>	23,38	23,43
<i>Posição d</i>	22,57	22,69
<i>Posição e</i>	22,38	22,34

Na Figura 72 são apresentados os resultados de SAXS da amostra SEBS/20A com deformação $8,5 \text{ s}^{-1}$. Os valores do espaçamento basal para a amostra SEBS/20A se comportam de maneira diferente ao de menor deformação. No setor 1 o pico da argila aparece apenas nas duas primeiras posições (*a* e *b*), no caso do setor 2 o pico não aparece na ultima posição (*e*). Na figura 2D de SAXS não é possível identificar o espalhamento das partículas de argila nesse setor.

Figura 72 - Resultados de SAXS da amostra SEBS/20A ensaiado por SE a $8,5 \text{ s}^{-1}$ no corte transversal em cinco posições diferentes.

CAPÍTULO 5. Conclusões

Neste trabalho foram obtidos nanocompósitos de copolímero tribloco SEBS, o método de obtenção utilizada foi no estado fundido com uma extrusora dupla rosca, sendo utilizadas duas matrizes (filamento e fita). Para caracterizar a microestrutura dos materiais foram utilizadas as técnicas de difração de raios X, SAXS, microscopia eletrônica de transmissão e ensaios reológicos em regime de viscoelasticidade linear e não linear. Assim obtivemos as seguintes conclusões:

- § Com a técnica de XRD a dispersão da argila foi analisada. Os resultados indicaram que o nanocompósito SEBS/20A apresentou estrutura intercalada e o SEBS-MA/20A uma estrutura predominante esfoliada. Os resultados também mostraram que os materiais SEBS/30B e SEBS-MA/30B não apresentaram intercalação. Esses resultados foram confirmados por microscopias de transmissão exceto no caso do nanocompósito SEBS-MA/30B que apresentou uma estrutura parcialmente esfoliada.
- § Com a técnica de SAXS foi possível identificar o ordenamento da estrutura morfológica dos copolímeros. Nesse caso a estrutura é hexagonal cilíndrica. Observou-se que o material puro (SEBS) possui uma estrutura bem ordenada, sendo semelhante a um monocristal. Com a adição de argila a estrutura permanece com o arranjo hexagonal, porém menos ordenada. Foi observado que a presença do anidrido maléico desordena, mas não totalmente o arranjo hexagonal dos cilindros de PS. Foi também observado que as partículas de argila estão entre os cilindros de PS.
- § Analisou-se o alinhamento da microestrutura dos copolímeros em bloco SEBS e SEBS-MA e seus nanocompósitos. Os resultados mostraram que o processamento via extrusão cria um alinhamento dos cilindros na direção do fluxo de extrusão, e com a adição da argila ocorre um alinhamento maior da estrutura.
- § Com a técnica de SAXS e o ensaio reológico Time Sweep observou-se que a temperatura de 200 °C o material mantém a estrutura hexagonal cilíndrica ao longo do tempo, indicando boa estabilidade estrutural do material.
- § Também foram estudadas as propriedades reológicas no regime de viscoelasticidade linear utilizando os ensaios de SAOS. Observou-se que a existe influência da dispersão da argila na

matriz polimérica no comportamento reológico. A morfologia foi alinhada por LAOS, e observou-se que ao adicionar a argila no copolímero, a estrutura morfológica permaneceu mais estável após o alinhamento.

- § Com os ensaios extensionais foi possível estudar os efeitos da anisotropia, os resultados mostraram que a direção de orientação dos cilindros de PS, influencia bastante no comportamento reológico extensional. Nas amostras em que os cilindros estavam orientados paralelamente a direção de ensaio grandes efeitos não são observados e o comportamento das amostras nessa direção é praticamente o mesmo, isso pode indicar que a argila não interfere no comportamento reológico nesse caso, indicando que o comportamento rígido dos cilindros predomina no comportamento reológico. Já no caso em que a orientação dos cilindros é perpendicular à direção de ensaio observa-se que quando ao aplicar a deformação de estiramento os cilindros são realinhados na direção do ensaio. Nesse caso, através dos resultados de SAXS observou-se o que espalhamento do pico da argila é quase uniforme, indicando que grande parte das partículas de argilas não está orientada na direção de extrusão, mostram que as partículas de argila alinham-se na direção do ensaio de extensão.

CAPÍTULO 6. Referências Bibliográficas

- ¹ SOUZA, M. A. et al. – *Polímeros: Ciência e Tecnologia*; vol. 16, n^o 4, p. 257-262, 2006.
- ² CANEVAROLO, S. V.; *Ciência dos polímeros*, 1o. ed., p. 32, Ed: Artliber, São Paulo, 2001.
- ³ COWIE, J. M. G.; *Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials*, Blackie Academic Professional, London – Glasgow – Weinhein – New York – Tokyo – Melbourne – Madras, 2nd Ed., 1991.
- ⁴ HOLDEN, G., LEGGE, N. R., QUIRK, P., SCHROEDE, H. E.; *Thermoplastic Elastomers*, 2. ed., Munich: Hanser, 1996.
- ⁵ ROCHA, E., LOVISON, V. M. H., PIEROZAN, N.; *Tecnologia de Transformação dos Elastômeros*, 2. ed.; SENAI/RS. CETEPO; São Leopoldo, 2003.
- ⁶ BARNES, G. T., GENTLE, I. R.; *Interfacial Science: An Introduction*, Oxford University: N. Y., 2005.
- ⁷ HAMLEY, I.W.; *Introduction to Block Copolymers*, West Sussex; p. 1-29, 2004.
- ⁸ CARASTAN, D. J.; *Obtenção e Caracterização Reológica de Nanocompósitos de Polímeros. Estirênicos*, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo – Escola Politécnica de São Paulo, 2007.
- ⁹ HOBBS, J.K., REGISTER, R.A., “Imaging Block Copolymer Crystallization in Real Time with the Atomic Force Microscope”, *Macromolecules*, 39: 703- 710, 2006.
- ¹⁰ BATES, F. S., FREDRICKSON, G. H., “Annual Review of Physical Chemistry - BLOCK COPOLYMER THERMODYNAMICS: Theory and Experiment”, *Annual Review of Physical Chemistry*, 41: 525-557, 1990.
- ¹¹ SAKURAI, S., Trends Polymer Science, 3 : 90, 1995.
- ¹² ALWARD, D. B., KINNING, D. J., THOMAS, E. L., FETTERS, L. J., “Effect of arm number and arm molecular weight on the solid-state morphology of poly(styrene-isoprene) star block copolymers” *Macromolecules*, 19 : 215 - 224, 1986.
- ¹³ MOGI, Y., KOTSUJI, H., KANEKO, Y., MATSUSHITA, Y., NODA, I., “Research Article Preparation and morphology of triblock copolymers of the ABC type” *Macromolecules*, 25 : 5408 - 5411, 1992.
- ¹⁴ HELFAND, E., WASSERMAN, Z. R., “Block Copolymer Theory. 6. Cylindrical Domains” *Macromolecules*, 13 : 994 - 998, 1980
- ¹⁵ BURFORD, R. P., JONES, J. J., MAI, Y. W. ; “Microstructural Aspects of Interpenetrating Polymer Networks Based on Block Copolymers”, *Advances in Chemistry*, 239 : 285–303, 1994.
- ¹⁶ RUOKOLAINEN, J., TORKKELI, M., SERIMAA, R., KOMANSCHKE, E., BRINKE, G., IKKALA, O.; “Order–Disorder Transition in Comblike Block Copolymers Obtained by Hydrogen Bonding between Homopolymers and End-Functionalized Oligomers: Poly(4-vinylpyridine)–Pentadecylphenol”, *Macromolecules*, 30 : 2002-2007, 1997.
- ¹⁷ OLMSTED, P. D., MILNER, S. T.; “Strong Segregation Theory of Bicontinuous Phases in Block Copolymers” *Macromolecules*, 31 : 4011-4022, 1998.
- ¹⁸ HAMLEY, I.W., The Physics of Block Copolymers, Oxford University Press; New York; p. 24-108, 1998.
- ¹⁹ ROSEDALE, J. H., BATES, F. S., “Rheology of ordered and disordered symmetric poly(ethylenepropylene)-poly(ethylene) diblock copolymers”, *Macromolecules*, 23 : 2329 – 2338, 1990.

-
- ²⁰ SOUZA, M. A., PESSAN, L. A., “Nanocompósitos de Poli(Cloreto de vinila)(PVC)/Argilas Organofílicas”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 16 : 257-262, 2006.
- ²¹ RODRIGUES, A. W., ARAÚJO, W.D., NEVES G.A., “Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/argila bentonita brasileira: I tratamento da argila e influência de compatibilizantes polares nas propriedades mecânicas”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 17 : 219-227, 2007.
- ²² QI, L.; CÖLFEN, H.; ANTONIETTI, M.; *Nano Lett.* (2001); p.1- 61.
- ²³ GOLUBEVA, O. Y, YUDIN, V. E., DIDENKO, A. L.; “Nanocomposites based on polyimide thermoplastics and magnesium silicate nanoparticles with montmorillonite structure”, *Chem. Mater., Chemistry and Materials Science*, 80 : 106-110, 2007.
- ²⁴ VELHO, J., GOMES, C. F., ROMARIZ, C.; *Minerais industriais*, Gráfica de Coimbra, Coimbra, 1998.
- ²⁵ SANTOS, P. S.; *Tecnologia de Argilas, Vol. 1 – Fundamentos*, Editora Edgar Blucher, São Paulo, vol. 1 , 1975.
- ²⁶ COELHO, A. C.V. SANTOS, P.S. SANTOS, H.S.; “Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – Uma Revisão”, *Química Nova*, 30 : 1282-1294, 2007.
- ²⁷ RANADE, A., D’SOUZA, N. A., GNADE, B.; “Exfoliated and intercalated polyamide-imide nanocomposite with montmorillonite”, *Polymer*, 43 : 3759 – 3766, 2002.
- ²⁸ KORNMAN, X.; LINDBERG, H.; BERLUND, L. A.; *Polymer*, 42 : 4493, 2001.
- ²⁹ RAY, S. S.; OKAMOTO, M.; *Progress in Polymer Sci.*, 28 : 1539-1641, 2003.
- ³⁰ ESTEVES, A. C. C., TIMMONS, A. B., TRINDADE, T.; *Química Nova*, 27 : 5- 15, 2004..
- ³¹ VAIA, R. A.; ISHII, H.; GIANNELIS, E. P.; “Synthesis and proprieties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of plymer melts in layered silicates”. *Chemistry of Materials*, 5 : 1964-1974, 1993.
- ³² SAITO, T., OKAMOTO, M., HOROI, R., YAMAMOTO, M., SHIROI, T., “Delamination of organically modified layerd filler via solid-state processing”. *Macromolecular Rapid Communicattions*, 27 : 1472 – 1475.
- ³³ LEBARON, P. C., WANG, Z., PINNAVAIA, T. J., “Polymer-layered silicate nanocompósitos: an overview”, *Applied Clay Science*, 15 : 11 – 29, 1999.
- ³⁴ ZENG, C., LEE, L. J.; *Proc. 59th Antec*, Dallas, USA, maio de 2001, Society of Plastics Engineering, p. 2213 – 2217.
- ³⁵ VILLALOBOS, P. R.; *Nanocompósitos Organo-Inorgânicos envolvendo Polímeros Condutores e Óxidos Mistos Lamelares Aspectos Estruturais e de Reatividade*, Dissertação (Mestre em Química), Universidade Estadual de Campinas (Instituto de Química); Campinas-SP, 2002.
- ³⁶ ALEXANDRE, M.; Dubois, P.; “Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials”, *Materials Science and Engineering*, p.1-63, 2000.
- ³⁷ KOMMANN, X., “Synthesis and Characterization of Thermoset - clay Nanocomposites”, Lulea Tekniska Universite, 1999.
- ³⁸ SILVA, A. S.; MITCHELL, C. A.; TSE, M. F.; WANG. R. C.; KRISHNAMOORTI, R.; *Journal of Chemical Physics*, 115 :. 7166-7174, 2001.
- ³⁹ HA, Y. H., THOMAS, E. L.; “Deformation Behavior of a Roll-Cast Layered-Silicate/Lamellar Triblock Copolymer Nanocomposite”, *Macromolecules*, 35 : 4419-4428, 2002.

-
- ⁴⁰ CHANG, Y. W., SHIN, J. Y., RYU, S. H.; "Preparation and properties of styrene-ethylene/butylene-styrene (SEBS) clay hybrids", *Polymer International*, 53 : 1047–1051, 2004.
- ⁴¹ LEE, C. H., KIM, H. B., LIM, S. T., KIM, H. S., KWON, Y. K., CHOI, H. J.; "Ordering Behavior of layered Silicate Nanocomposites with a cylindrical Triblock Copolymer", *Macromolecular Chemistry and Physics*, 207: 444 – 455, 2006.
- ⁴² WEE, T., MAURITZ, K. A., BEYER, F. L.; "Poly(styrene-*b*-maleated (ethylene/butylene)-*b*-styrene) (mSEBS) block copolymer and mSEBS/inorganic nanocomposites: I. Morphology and FTIR characterization.", *Polymer*, 46: 3871-3883, 2005.
- ⁴³ HA, Y. H. et al.; "An Orientationally Ordered Hierarchical Exfoliated Clay-Block Copolymer Nanocomposite", *Macromolecules*, 38 : 5170-5179, 2005.
- ⁴⁴ KOO, C. M., KIM, S. O., CHUNG I. J.; "Study on Morphology Evolution, Orientational Behavior, and Anisotropic Phase Formation of Highly Filled Polymer-Layered Silicate Nanocomposites." *Macromolecules*, 36: 2748-2757, 2003.
- ⁴⁵ MAURITZ, K. A., BLACKWELL, R. I., BEYER, F. L.; "Viscoelastic properties and morphology of sulfonated poly(styrene-*b*-ethylene/ butylene-*b*-styrene) block copolymers (sBCP), and sBCP/[silicate] nanostructured materials", *Polymer*, 45 : 3001–3016, 2004
- ⁴⁶ CARASTAN, D. J., DEMARQUETTE, N. R.; "Microstructure of Nanocomposite of Styrenic Polymer", *Macromol. Symp.*, 233 : 152-160, 2006.
- ⁴⁷ LEE, K. M., HA, C. D.; "Linear Dynamic Viscoelastic Properties of Functionalized Block Copolymer/Organoclay Nanocomposites", *Macromolecules*, 36 : 804-815, 2003.
- ⁴⁸ CHOI, S., LEE, K. M., HA, C. D.; "Article Effects of Triblock Copolymer Architecture and the Degree of Functionalization on the Organoclay Dispersion and Rheology of Nanocomposites", *Macromolecules*, 37 : 7649-7662, 2004.
- ⁴⁹ NAVARRO, R. F., *Fundamentos de Reologia de Polímeros*, Cap1 e 2, Editora da Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul – RS, 1997.
- ⁵⁰ KOSSUTH, D. A., MORDE, D. C.; BATES, F. S.; "Viscoelastic behavior of cubic phases in block copolymer melts", *Journal of Rheology*, 43 : 167-196, 1999.
- ⁵¹ OELSCHLAEGER, C., JOCHEN S. GUTMANN, J. C., WOLKENHAUER, M.; "Kinetics of Shear Microphase Orientation and Reorientation in Lamellar Diblock and Triblock Copolymer Melts as Detected via FT-Rheology and 2D-SAXS", *Macromolecular Chemistry and Physics*, 208 : 1719-1729, 2007.
- ⁵² TOKITA, M., ADACHI, M.A., MASUYAMA, S., TAKAZAWA, F., WATANABE, J.; "Characteristic Shear-Flow Orientation in LC Block Copolymer Resulting from Compromise between Orientations of Microcylinder and LC Mesogen", *Macromolecules*, 40 : 7276-7282, 2007
- ⁵³ COLA, E. D., FLEURY, C., PANINE, P., CLOITRE, M.; "Steady Shear Flow Alignment and Rheology of Lamellae-Forming ABC Triblock Copolymer Solutions: Orientation, Defects, and Disorder", *Macromolecules*, 41 : 3627-3635, 2008.
- ⁵⁴ PATHAK, J. A., TWIGG, J. N., NUGENT, K. E., HO, D. L., LIN, E. K., MOTT, P. H., ROBERTSON, C. G., VUKMIR, M., K., EPPS, T. H., ROLAND, C.M.; "Structure Evolution in a Polyurea Segmented Block Copolymer Because of Mechanical Deformation", *Macromolecules*, 41 : 7543-7548, 2008.

- ⁵⁵ MOK, M. M., PUJARI, S., BURGHARDT, W. R., DETTMER, C. M., NGUYEN, S. B. T., ELLISON, C. J., TORKELSON, J. M.; "Microphase Separation and Shear Alignment of Gradient Copolymers: Melt Rheology and Small-Angle X-Ray Scattering Analysis", *Macromolecules*, 41 : 5818-5829, 2008.
- ⁵⁶ VIGILD, M. E., ESKIMERGEN, R., MORTENSEN, K.; "SANS, SAXS, rheology and birefringence strengths and weaknesses in probing phase behaviour of a diblock copolymer", *Physica B*, 350 : 885-888, 2004.
- ⁵⁷ LANGELA, M., WIESNER, U., SPIESS, H. W., WILHELM, M.; "Microphase Reorientation in Block Copolymer Melts As Detected via FT Rheology and 2D SAXS", *Macromolecules*, 35 : 3198-3204, 2002.
- ⁵⁸ PRASAD, R., GUPTA, R. H., CSER, F., BHATTACHARYA, S. N.; "Investigation of Melt Extensional Deformation of Ethylene-Vinyl Acetate Nanocomposites Using Small-Angle Light Scattering", *Polymer Engineering and Science*, 10 : 984-992, 2009.
- ⁵⁹ IGNACIO GARCIA, I., TERCJAK, A., RUEDA, L.; "Self-Assembled Nanomaterials Using Magnetic Nanoparticles Modified with Polystyrene Brushes and Poly(styrene-*b*-butadiene-*b*-styrene)", *Macromolecules*, 41 : 9295-9298, 2008.
- ⁶⁰ GELFER, M. Y., BURGER, C., CHU, B., RAFAILOVICH, M., SAUER, B.B; "Relationships between Structure and Rheology in Model Nanocomposites of Ethylene-Vinyl-Based Copolymers and Organoclays", *Macromolecules*, 38 : 3765-3775, 2005.
- ⁶¹ CHOI, S., LEE, K. M., HAN, C. D.; "Effects of Triblock Copolymer Architecture and the Degree of Functionalization on the Organoclay Dispersion and Rheology of Nanocomposites", *Macromolecules*, 37 : 7649-7662, 2004.
- ⁶² PRASAD, R., PASANOVIC-ZUJO, V., GUPTA, R. K., CSER, F.; "Morphology of EVA Based Nanocomposites Under Shear and Extensional Flow", *Polymer Engineering and Science*, 44 : 1220-1230, 2004.
- ⁶³ FEIGIN, L. A.; SVERGUN, D. I.; *Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering*, Plenum Press, New York and London, 1987.
- ⁶⁴ ROE, R-J.; *Methods of X-Ray and Neutron Scattering in Polymer Science*; Oxford University Press, Oxford, New York, 2000.
- ⁶⁵ SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A.; *Princípios de Análise Instrumental*, Bookman Companhia Editora, Ed. 5, 2002.
- ⁶⁶ BESSA, A. C. M., *Intercomparação de câmaras de ionização em feixes padrões de Raios-X, níveis radioterapia, radiodiagnóstico e radioproteção*, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2007.
- ⁶⁷ CALLISTER, W. D, Jr., *Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais*, 5º Edição, Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- ⁶⁸ HAMLEY, I.W.; *Introduction to Block Copolymers*; West Sussex; p. 1-29, 2004.
- ⁶⁹ MACOSKO, C. W.; *Rheology, principles, measurements and applications*, Wiley VCH, New York, 1994.
- ⁷⁰ SER-HV-P01 Universal Testing Platform Instrument Manual, Chapter 1, Xpansion Instruments, 2005.
- ⁷¹ CARASTAN, D. J., DEMARQUETTE, N. R.; "Linear viscoelasticity of styrenic block copolymers-clay nanocomposites", *Rheol Acta.*, 47 : 521-536, 2008.

Anexo A

Manual do Ultramicrotomo Criogênico.

Conteúdo

Parte 1. Fabricante	139
Parte 2. Modelo	139
Parte 3. Equipamento.....	139
Parte 4. Acessórios e facas.	140
Parte 5. Resfriamento e Aquecimento do equipamento.	143
Parte 6. Procedimentos para funcionamento do ultramicrotomo e iniciar os cortes.	144
Parte 7. Desbastar	145
Parte 9. O corte.	146
Parte 9. Recolher o filme.	147
Parte 10. Preparação da faca de vidro.....	148

Parte 1. Fabricante

Leica Microsystems.

Parte 2. Modelo

Leica Ultracut UC6.

Parte 3. Equipamento

Com o ultramicrotomo é possível obter corte ultrafinos (40-100 nm) e com espessuras precisas, nesse caso é possível cortar materiais em que a Tg está abaixo da temperatura ambiente.

Anexo A

Parte 4. Acessórios e facas.

Os acessórios são fundamentais para que os procedimentos sejam bem seguidos, para manipular o equipamento tem-se que verificar os seguintes acessórios:

1. Suporte 1 para apoiar a amostra;

Posicionamento da amostra.

2. Suporte 2 para o desbastador e a faca;

Suporte par as facas.

3. Jogo de chaves para posicionamento dos itens 1 e 2;
 - a. Chave roliça, para retirada dos suportes;
 - b. Chave de fendas para fixação dos suportes;
4. Faca de Diamante: Este tipo de faca é ideal, pois com ela é possível obter cortes bem precisos, esta faca é extremamente sensível e para utilizá-la deve ser tomar muito cuidado;

Anexo A

5. Facas de vidro (essas facas são descartáveis, a obtenção será descrita na parte 10);

6. Contêiner para o nitrogênio;

Anexo A

7. No monitor serão apresentadas diversas informações, tais como:

- STEP indica o passo da faca (na ordem de μm);
- Indica o nível de nitrogênio;
- PUMP liga a bomba para o resfriamento, HEAT para aquecimento;
- 1 – Indicação da temperatura na faca; 2 – Indicação da temperatura na amostra; 3 – Indicação da temperatura do gás. Em baixo são as temperaturas na memória.
- Programador para desbaste automático, útil para estudos de corte morfométricos;
- Controlador de luminosidade;
- Indica a região inicial do corte;
- Velocidade e espessura do corte programando
- Velocidade do corte;
- Espessura do filme;
- Indica a região final do corte;
- Controlador do anti-estático;
- Controla a velocidade de retorno da amostra, quando essa passa pela faca e faz o corte essa velocidade pode ser rápida, média ou lenta.

Anexo A

8. Na parte inferior ao monitor temos:

- a. **RUN:** Inicia-se o processo de corte automaticamente;
- b. **SPEED:** Para ajustar a velocidade de corte (10 – 100 mm/s);
- c. **FEED:** Ajusta a espessura do corte;
- d. **W ↔ E:** Esses comandos são para mover a faca para direita e esquerda;
- e. **N ↔ S:** Esses comandos são para mover a faca para cima e para baixo (perpendicular a **W ↔ E**);
- f. **STEP:** Movimenta o suporte 2 aproximando da amostra, nos passos indicados no monitor.

Parte 5. Resfriamento e aquecimento do equipamento.

Este equipamento é um ultramicrotomo criogênico, ou seja, é possível trabalhar com temperaturas abaixo da temperatura ambiente e também acima dessa temperatura.

Faixa de temperatura: -180 °C a 180 °C

Anexo A

1. Para resfriar o equipamento deve-se regular a temperatura no monitor, como apresentado na parte 4. A temperatura utilizada irá depender do tipo de material em que esta pretendendo cortar;
2. Após selecionar a temperatura e acionar o **PUMP**, o equipamento começará a resfriar com nitrogênio líquido.
3. Para aquecer o equipamento deve-se apertar o botão **HEAT**, e depois confirmar na tela do equipamento (**START**).

Parte 6. Procedimentos para funcionamento do ultramicrotomo e iniciar os cortes.

Para se obter um bom corte os procedimentos devem ser seguidos passo a passo:

1. Verificar se o estabilizador está ligado na tomada.
2. Apertar o botão vermelho que está na frente da bancada, para que esse ligue o aparelho.
3. Apertar o botão que está na parte de trás do monitor do equipamento para ligar o memo.
4. A primeira coisa a se fazer é verificar o nível de nitrogênio, se estiver abaixo que 50%, têm que completar o contêiner até indicar 100%. A tampa não dever ser totalmente retirada, para evitar que crie gelo no termopar;
5. Com a amostra já posicionada no suporte 1, deve-se encaixar o suporte 1 em seu devido lugar com o auxilio das chaves, o suporte deve ser posicionado de forma que a amostra fique a 45°, para iniciar o desbaste, isso será discutido na parte 7;
6. Posicionar o suporte 2 com o desbastador;
7. Iniciar o resfriamento como indicado na parte 5;
8. Após atingir a temperatura desejada inicia-se o processo de desbaste da amostra;
9. Após obter uma boa pirâmide, troca-se o suporte 2 com o desbastador, por um suporte que contenha a faca;
10. A faca é posicionada bem próxima a ponta da pirâmide, coloca-se no modo automático de forma a faca se aproximar em pequenos passos da amostra.
11. Quando a faca estiver na amostra iniciam-se os cortes, sempre verificar a espessura em que indica no monitor.

Anexo A

12. Com os filmes na faca inicia-se o processo de recolhimento da amostra, descrito na parte 9.

13. Após finalizar os procedimentos e ter as amostras o equipamento deve ser aquecido para remoção do gelo e em seguida seco.

Parte 7. Desbastar

A etapa de desbaste é a mais importante para obter bons filmes. O desbaste consiste em formar uma pirâmide com base em forma de trapézio, as etapas desse procedimento são vista no conjunto de figuras abaixo.

Inclinado a 15 °

Anexo A

Para se obter um bom corte as amostras devem estar com sua base um trapézio perfeitamente “desenhado”, pois se esse não estiver perfeito os cortes poderão sair quebradiços.

Parte 9. O corte.

Obter o corte é o procedimento mais complicado, a amostra já desbastada deve ser posicionada como mostra a figura:

Feito isso, posiciona-se a amostra bem próximo da faca, após selecionar a espessura desejada, aciona-se o modo automático para que os cortes seja iniciado. Assim irá formar filmes sobre a faca, esses filmes podem ser recolhidos.

Anexo A

Parte 9. Recolher o filme.

Após os cortes já feitos, tem-se que recolher os filmes, para isso são necessários os seguintes acessórios (procedimentos para temperaturas abaixo da temperatura ambiente):

1. LOOP: É com essa ferramenta será possível pegar os filmes:
2. Grade de cobre: Nessa grade os filmes serão colocados e levados até o Microscópio Eletrônico de Transmissão.
3. Solução de Sacarose: A concentração de sacarose irá depender da temperatura utilizada.
4. Água destilada: Para lavar a grade após pescar os filmes

Para pescar os filmes deve-se mergulhar o LOOP na solução de sacarose (1), em seguida aproxima-se o LOOP com a solução na faca onde estão os filmes (2). Após esses procedimentos, aproxima o LOOP onde estão os filmes na grade de cobre (3), os filmes serão depositados na grade (4), é importante que a grade seja lavada com água destilada, para remoção do excesso de sacarose.

Anexo A

Parte 10. Preparação da faca de vidro.

Para obter as facas de vidro utiliza-se o equipamento apresentado abaixo.

Procedimento:

1. Posicionar a barra de vidro em uma espécie de régua (a), em que a barra de vidro se encaixará perfeitamente.
2. Deve-se travar a barra com uma trava (b) que irá segurar o vidro no aparelho.
3. Com a chave na 1ª posição (c) você obtém o primeiro corte da seguinte forma:
4. Abaixar a 1ª alavanca (e) na parte superior do aparelho, até um ponto em que o vidro esteja totalmente fixo no aparelho que possui um esmeril que irá cortá-lo;

Anexo A

5. Nesse momento o esmeril (d) estará em contato com o vidro, deve-se então puxar a 2ª alavanca (c) de forma rápida e segura para a sua direção, realizando assim um risco que posteriormente irá orientar a trinca;
6. A seguir, deve-se então girar um botão muito lentamente 3ª alavanca que irá realizar a quebra da barra de vidro em duas partes;
7. Levantar a 1ª e 2ª alavanca juntas para não danificar o corte;
8. Esse procedimento deve ser realizado até alcançar um estágio onde se obterá um vidro no formato de um quadrado.
9. Quando tiver obtido o quadrado deve-se girar o mesmo em 90° para que possa ter uma de suas pontas para cima e outra para baixo na forma de um losango.
10. Deve-se encaixar a ponta do vidro que está para cima na trava móvel, e parte inferior na trava fixa;
11. Repita o procedimento de corte a partir do item 2 para que se obtenha um vidro na forma de 2 triângulo.

Na figura abaixo é apresentada a melhor região para se obter um filme com um bom corte.

Anexo B

Curvas de SAXS referentes aos picos da estrutura hexagonal cilíndrica da amostra:

Curva 1 - SEBS-MA e nanocompósitos (filamento na direção x).

Curva 2 - SEBS e nanocompósitos (fita na direção x).

Anexo B

Curva 3 - SEBS-MA e nanocompósitos (fita na direção x).

Curvas de análise anisotrópica nos setores S_1 e S_2 :

Curva 4 - SEBS-MA e nanocompósitos (filamento na direção y).

Anexo B

Curva 5 - SEBS e nanocompósitos (fita na direção x).

Curva 6 - SEBS-MA e nanocompósitos (fita na direção x).

Anexo B

Seqüência dos picos de q^* , $\sqrt{3}q^*$, $\sqrt{7}q^*$ e $\sqrt{9}q^*$.

Amostras em filamento	q^*	$q^*\sqrt{3}$		$q^*\sqrt{7}$		$q^*\sqrt{9}$	
		Experimental	Calculado	Experimental	Calculado	Experimental	Calculado
SEBS	0,2863	0,4677	0,4958	0,7340	0,7575	0,8306	0,8589
SEBS/20A	0,2797	0,4816	0,4845	0,7522	0,7400	-	
SEBS/30B	0,2841	0,4856	0,4921	0,7308	0,7516	0,8298	0,8523
SEBS-MA	0,2699	0,4853	0,4675	0,7355	0,7141	-	
SEBS-MA/20A	0,2764	0,4739	0,4787	0,7493	0,7313	-	
SEBS-MA/30B	0,2709	0,4648	0,4692	0,7398	0,167	-	

Amostras em fita	q^*	$q^*\sqrt{3}$		$q^*\sqrt{7}$		$q^*\sqrt{9}$	
		Experimental	Calculado	Experimental	Calculado	Experimental	Calculado
SEBS	0,2613	0,4587	0,4525	0,7094	0,6913	0,8529	0,7839
SEBS/20	0,2555	0,4555	0,4425	0,6971	0,6759	0,7855	0,7665
SEBS/30B	0,2624	0,4562	0,4544	0,7303	0,6942	0,7727	0,7872
SEBS-MA	0,2760	0,4667	0,4780	0,7330	0,7302	-	
SEBS-MA/20A	0,2742	0,4795	0,4749	0,7250	0,7255	-	
SEBS-MA/30B	0,2796	0,4719	0,4842	0,7178	0,7397	-	

Anexo C

Curvas de G' x tempo, obtidas durante o ensaio de time sweep (4 horas de ensaio):

Curva 1 - SEBS e seus nanocompósitos

Curva 2 - SEBS-MA e seus nanocompósitos.

Anexo C

Curva 3 - Resultados de G'' dos ensaios de SAOS a 200°C para o SEBS e seus nanocompósitos.

Curva 4 - Resultados de G'' dos ensaios de SAOS a 200°C para o SEBS-MA e seus nanocompósitos.

Anexo C

Curva 5 - Resultados da viscosidade complexa dos ensaios de SAOS à temperatura de 200°C, SEBS e seus nanocompósitos.

Curva 6 - Resultados da viscosidade complexa dos ensaios de SAOS à temperatura de 200°C, SEBS-MA e seus nanocompósitos.

Anexo C

Padrão de SAXS após SAOS:

a) SEBS direção z; b) SEBS direção r; d) SEBS/20A direção z; e) SEBS/20A direção r.

Curva 7 - Curva da viscosidade em função do tempo da série Time Sweep_LAOS_Time Sweep: SEBS e nanocompósitos

Anexo C

Curva 8 - Curva da viscosidade em função do tempo da série Time Sweep_LAOS_Time Sweep: SEBS-MA e nanocompósitos

Anexo D

Padrão de SAXS da amostra SEBS ensaiado por SE a $8,5 \text{ s}^{-1}$ na direção longitudinal em cinco posições diferentes.

Curva 1 - Curvas de análise nos dois setores das amostras após os ensaios extensionais ($8,5 \text{ s}^{-1}$) no corte longitudinal, nas diferentes posições: a) SEBS (S1); b) SEBS (S2).

Anexo D

Padrão de SAXS da amostra SEBS/20A ensaiado por SE a $8,5 \text{ s}^{-1}$ no corte longitudinal em cinco posições diferentes.

Curva 2 - Curvas de análise nos dois setores das amostras após os ensaios extensionais ($8,5 \text{ s}^{-1}$) no corte longitudinal, nas diferentes posições: a) SEBS/20A (S1); b) SEBS/20A (S2).

Anexo D

Padrão de SAXS da amostra SEBS-MA/20A ensaiado por SE a $8,5 \text{ s}^{-1}$ no corte longitudinal em cinco posições diferentes.

Curva 3 - Curvas de análise nos dois setores das amostras após os ensaios extensionais ($8,5 \text{ s}^{-1}$) no corte longitudinal, nas diferentes posições: a) SEBS-MA/20A (S1); b) SEBS-MA/20A (S2).

Anexo D

Padrão de SAXS da amostra SEBS ensaiado por SE a $8,5 \text{ s}^{-1}$ no corte transversal em cinco posições diferentes.

Curva 4 - Curvas de análise nos dois setores das amostras após os ensaios extensionais ($8,5 \text{ s}^{-1}$) no corte transversal, nas diferentes posições: a) SEBS (S1); b) SEBS (S2).

Anexo D

Padrão de SAXS da amostra SEBS-MA ensaiado por SE a $8,5 \text{ s}^{-1}$ no corte transversal em cinco posições diferentes.

Curva 5 - Curvas de análise nos dois setores das amostras após os ensaios extensionais ($8,5 \text{ s}^{-1}$) no corte transversal, nas diferentes posições: a) SEBS-MA (S1); b) SEBS-MA (S2).

Anexo D

Curva 6 - Curvas de análise nos dois setores das amostras após os ensaios extensionais ($8,5 \text{ s}^{-1}$) no corte transversal, nas diferentes posições: a) SEBS/20A (S1); b) SEBS/20A (S2).

Padrão de SAXS da amostra SEBS-MA/20A ensaiado por SE a $8,5 \text{ s}^{-1}$ no corte transversal em cinco posições diferentes.

Anexo D

Curva 7 - Curvas de análise nos dois setores das amostras após os ensaios extensionais ($8,5 \text{ s}^{-1}$) no corte transversal, nas diferentes posições: a) SEBS-MA/20A (S1); b) SEBS-MA/20A (S2).