

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

**PROPRIEDADES DE MATERIAIS HÍBRIDOS COM  
MATRIZ DE ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS À  
BASE DE SEBS**

Hugo Mauricio Tiggemann

Tese de doutorado

**Porto Alegre  
2017**

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

**Hugo Mauricio Tiggemann**

Tese apresentada como parte dos requisitos  
para a obtenção do grau de Doutorem Química.

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Sônia M. B. Nachtigall  
Orientadora

Prof. Dr. Fabricio Celso  
Co-orientador

**Porto Alegre, novembro de 2017.**

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações que serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre maio de 2012 e novembro de 2017, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob orientação da professora Dra. Sônia M. B. Nachtigall e co-orientação do professor Dr. Fabrício Celso. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

**Comissão Examinadora:**

Prof. Dr. Otavio Bianchi

Prof. Dr. Nilo Sérgio Cardozo

Profa. Dra. Raquel Santos Mauler

Prof. Dr. César Liberato Petzhold

Profa. Dra. Sônia Marlí Bohrz Nachtigall

Prof. Dr. Fabrício Celso

Hugo Mauricio Tiggemann

**Para aquele que molha o rosto a cada partida.**

## AGRADECIMENTOS

- À professora Sônia M. B. Nachtigall, pela orientação, amizade, tempo e paciência para comigo, e por ter dado a oportunidade de ingressar na pesquisa polimérica.
- Ao professor Fabrício Celso, pela amizade, orientação e companheirismo.
- À minha mãe Ana Rosa e ao meu pai Paulo por todo apoio, incentivo e rezas. Aos meus irmãos: Ana Paula, Ana Luiza e Vítor e aos meus cunhados e sobrinhos: Jeferson, Álvaro, Caio, Antonella e Lucas por todo carinho e atenção que dedicaram a mim nestes anos.
- À minha esposa Alcení, pelo amor, atenção e paciência destes últimos anos, sei que não foi fácil.
- Ao meu filho Luís Arthur, pelo seu amor e compreensão, saiba que sempre senti a sua falta, espero que a vida nunca cobre o tempo que não pude estar ao seu lado, amo você meu filho, seu amor é o tesouro mais valioso que alguém pode ter.
- À minha tia Rose e família (Tio Verce, Lísia, Rafael e Luís Alfredo), bem como ao Tio Laurinho por todo incentivo e carinho.
- Aos colegas do LPA e aqueles que foram colegas do LPA, pela amizade, força e carinho.
- Aos meus amigos, em especial, ao Luís, Otávio. Ao Leandro pelas discussões e filosofias, e a Andressa pelo apoio e força, sempre.
- À Creusa e ao Tales, por tudo.
- Aos meus outros irmãos de apartamento (Lauro, Leonardo, Gabriel, Dione, Pablo e Guilherme) pelo apoio, amizade e discussões.
- A Prof. Raquel Mauler pelos conselhos e apoio, e ao Prof. Cesar Petzhold pelos ensinamentos de vida.

## TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

- 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, realizado em Florianópolis – Brasil/2013. Título do trabalho: Degradação térmica e morfologia de nanocompósitos a base de SEBS/PP/ÓLEO.
- XX Encontro de Química da Região Sul, realizado em Lajeado. – Brasil/2013. Título do trabalho: Estabilização térmica e morfologia de nanocompósitos.
- XIV Simpósio Latino Americano de Polímeros, realizado em Porto de Galinhas – Brasil/2014. Título do trabalho: Avaliação dinâmico-mecânica e morfológica de nanocompósitos de TPE à base de SEBS e POSS.
- Polymer Processing Society Conference, realizado em Graz – Áustria/2015. Título do trabalho: Study of the effect of organic-inorganic hybrid copolymer (SEBS-g-POSS) in thermoplastic elastomer (TPE).

## SUMÁRIO

SUMÁRIO .....	vii
LISTA DE FIGURAS .....	x
LISTA DE TABELAS .....	xiv
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS .....	xv
RESUMO .....	xvii
ABSTRACT .....	xviii
1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS .....	1
1.2 OBJETIVOS .....	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
2.1 Compósitos Poliméricos .....	4
2.2 Nanocompósitos poliméricos .....	5
2.3 Oligômero Poliédricos de Silsesquioxano (POSS) .....	6
2.4 Nanocompósitos polimérico contendo POSS .....	9
2.4.1 Métodos de incorporação dos POSS nas matrizes poliméricas .....	11
2.5 TPEs .....	12
2.6 Composições de TPEs com SEBS .....	15
2.7 Nanocompósitos de TPES .....	18
2.7.1 Nanocompósitos TPE/POSS .....	20
2.7.2 Propriedades dos nanocompósitos TPE/POSS .....	21
2.7.2.1 Propriedades reológicas .....	21
2.7.2.2 Morfologia .....	22
2.7.2.3 Estabilidade térmica .....	23

3. PARTE EXPERIMENTAL .....	24
3.1 MATERIAIS E FORMULAÇÕES.....	24
3.2 Preparação das amostras .....	26
3.3 Caracterização.....	26
3.3.1 Ensaio mecânico de tração.....	26
3.3.2 Análises termogravimétricas (TGA).....	27
3.3.3 Análises dinâmico-mecânicas (DMA).....	27
3.3.4 Densidade.....	28
3.3.5 Dureza .....	28
3.3.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	28
3.3.7 Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	28
3.3.8 Reologia .....	29
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
4.1 Caracterização dos POSS.....	30
4.1.1 Temperatura de fusão.....	31
4.1.2 Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	31
4.1.3 Análise termogravimétrica dos POSS.....	33
4.2 SISTEMAS sebs/plastificante.....	36
4.2.1 Dureza e densidade .....	36
4.2.2 Análise termogravimétrica das blendas SEBS/óleo.....	37
4.2.3 Propriedades térmicas das blendas SEBS/óleo .....	38
4.2.6 Morfologia .....	44
4.3 COMPÓSITOS SEBS/POSS .....	45
4.3.1 Dureza e densidade .....	46
4.3.2 Análise termogravimétrica dos nanocompósitos SEBS/POSS .....	46
4.3.3 Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	47



4.3.5 Análises dinâmico-mecânicas .....	50
4.3.6 Reologia .....	51
4.3.7 Morfologia .....	55
4.4 NANOCOMPÓSITOS DE POSS COM MATRIZ DE SEBS/PP/ÓLEO MINERAL..	58
4.4.1 Dureza e densidade .....	59
4.4.2 Análise termogravimétrica dos nanocompósitos .....	60
4.4.3 Propriedades térmicas por calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	62
4.4.4 Propriedades mecânicas .....	65
4.4.5 Análises dinâmico-mecânicas .....	67
4.4.6 Reologia .....	72
4.4.7 Morfologia dos nanocompósitos.....	77
5. CONCLUSÕES .....	81
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	83

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Algumas estruturas esquemáticas de POSS: a) do tipo não-gaiola: (i) aleatória, (ii) escada; (iii) gaiola semiaberta, e b) do tipo gaiola: (i) T <sub>8</sub> ; (ii) T <sub>10</sub> ; (iii) T <sub>12</sub> <sup>[24]</sup> . ....	7
Figura 2. Dimensões típicas de uma partícula de POSS <sup>[26]</sup> . ....	8
Figura 3. Aplicação dos POSS em polímeros. <sup>[22]</sup> (Adaptado) .....	10
Figura 4. Estruturas químicas dos copolímeros SBS, SIS e SEBS. ....	14
Figura 5. Possíveis microestruturas dos copolímeros em bloco de estireno <sup>[7]</sup> . ....	14
Figura 6. a) Imagem de MET de uma blenda SEBS/PP/óleo. b) Modelo 3D da fase SEBS contínua na mesma blenda, obtida por tomografia eletrônica <sup>[62]</sup> . ....	17
Figura 7. Representação dos corpos de prova utilizados nos testes de tração. ....	27
Figura 8. Estrutura das nanopartículas de POSS utilizadas neste trabalho <sup>[28]</sup> . ....	30
Figura 9. Termogramas de aquecimento e resfriamento dos POSS, obtidos por DSC. ....	32
Figura 10. Curvas de perda de massa com a temperatura (linhas sólidas) e suas derivadas (linhas tracejadas) das amostras de POSS. Os valores de perda de massa mostrados não correspondem aos valores finais dos resíduos. ....	35
Figura 11. Curvas de perda de massa (linhas sólidas) e da derivada de perda de massa (linhas tracejadas) em função da temperatura, das amostras SEBS G1643/óleo plastificante. ....	38
Figura 12. Termogramas de aquecimento (segundo ciclo) e de resfriamento das amostras de SEBS e SEBS/óleo mineral, obtidos por DSC. ....	39
Figura 13. Tensão máxima do SEBS em função do teor de óleo mineral. ....	40
Figura 14. Alongamento na ruptura do SEBS em função do teor de óleo mineral. ....	40
Figura 15. Comportamento do módulo de armazenamento e de tan delta em função da temperatura para a matriz de SEBS. ....	41
Figura 16. Comportamento do módulo de armazenamento e de tan delta em função da temperatura para a matriz de SEBS com extensão de filme. ....	42

Figura 17. Comportamento do módulo de armazenamento do SEBS e dos sistemas SEBS/óleo mineral: a) Modo <i>dual-cantilever</i> ; b) Modo extensão de filme. ....	43
Figura 18. Comportamento de Tan delta do SEBS e dos sistemas SEBS/óleo mineral: a) Modo <i>dual-cantilever</i> ; b) Modo extensão de filme. ....	44
Figura 19. Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de SEBS G1643 corada com RuO <sub>4</sub> (aumentos de 10/40/100k).....	45
Figura 20. Curvas de perda de massa (linhas sólidas) e da derivada de perda de massa (linhas tracejadas) em função da temperatura, das amostras de SEBS e SEBS/ POSS. ....	47
Figura 21. Termogramas de aquecimento (segundo ciclo) e resfriamento das amostras de SEBS e SEBS/POSS, obtidos por DSC. ....	48
Figura 22. Tensão máxima nos nanocompósitos SEBS/POSS 2,5 phr.....	49
Figura 23. Alongamento na ruptura dos nanocompósitos SEBS/POSS 2,5 phr. ....	49
Figura 24. Comportamento do módulo de armazenamento do SEBS e dos sistemas SEBS/POSS; a) Modo <i>dual-cantilever</i> ; b) Modo extensão de filme.....	50
Figura 25. Comportamento da Tan delta do SEBS e dos sistemas SEBS/POSS: a) Modo <i>dual-cantilever</i> ; b) Modo extensão de filme.....	51
Figura 26. Módulo de armazenamento ( $G'$ quadrados sólido) e módulo de perda ( $G''$ quadrado vazado) do SEBS e dos sistemas SEBS/POSS. ....	53
Figura 27. Gráfico de $G'$ vs. $G''$ , do SEBS e dos sistemas SEBS/POSS.....	55
Figura 28. Microscopia eletrônica de transmissão da amostra SEBS/AM0265 sem coramento com RuO <sub>4</sub> (aumentos de 10/40/100k).....	56
Figura 29. Microscopia eletrônica de transmissão da amostra SEBS/AM0265 corada com RuO <sub>4</sub> (aumentos de 40/100k).....	56
Figura 30. Microscopia eletrônica de transmissão da amostra SEBS/SO1450 2,5 phr .....	57
Figura 31. Microscopia eletrônica de transmissão da amostra SEBS/SO1450 2,5 phr corada com tetróxido de rutênio (aumentos de 10/40/100k). ....	57
Figura 32. Microscopia eletrônica de transmissão da amostra SEBS/SO1458 corada (aumentos de 10/40/100k). ....	58

Figura 33. Curvas de perda de massa (TG e DTG) da matriz SEBS/PP/óleo mineral. ....	60
Figura 34. Curvas de perda de massa (TG e DTG) dos nanocompósitos de POSS AM0265 e matriz SEBS/PP/óleo mineral. ....	61
Figura 35. Curvas de perda de massa (TG e DTG) dos nanocompósitos de POSS SO1450 e matriz SEBS/PP/óleo mineral. ....	61
Figura 36. Curvas de perda de massa (TG e DTG) dos nanocompósitos de POSS SO1458 e matriz SEBS/PP/óleo mineral. ....	62
Figura 37. Termograma do 2º ciclo de aquecimento/resfriamento da matriz TPE e do PP. ....	63
Figura 38. Tensão máxima dos nanocompósitos POSS/SEBS/PP/óleo mineral em função do teor e tipo de nanocarga. ....	65
Figura 39. Alongamento na ruptura dos nanocompósitos POSS/SEBS/PP/óleo mineral em função do teor e tipo de nanocarga. ....	66
Figura 40. Comportamento do módulo de armazenamento e de tan delta em função da temperatura para a matriz TPE: a) Modo <i>dual-cantilever</i> ; b) Modo extensão de filme. ....	67
Figura 41. Comportamento do módulo de armazenamento da matriz TPE e das amostras contendo AM0265: a) Modo <i>dual-cantilever</i> ; b) Modo extensão de filme. ....	68
Figura 42. Comportamento de Tan delta da Matriz TPE e das amostras contendo AM0265; a) Modo <i>dual-cantilever</i> ; b) Modo extensão de filme. ....	68
Figura 43. Comportamento do módulo de armazenamento da matriz TPE e das amostras contendo SO1450: a) Modo <i>dual-cantilever</i> ; b) Modo extensão de filme. ....	69
Figura 44. Comportamento de Tan delta da matriz TPE e das amostras contendo SO1450: a) Modo <i>dual-cantilever</i> ; b) Modo extensão de filme. ....	70
Figura 45. Comportamento do módulo de armazenamento da matriz TPE e das amostras contendo SO1458: a) Modo <i>dual-cantilever</i> ; b) Modo extensão de filme. ....	71
Figura 46. Comportamento de Tan delta da matriz TPE e das amostras contendo SO1458: a) Modo <i>dual-cantilever</i> ; b) Modo extensão de filme. ....	71
Figura 47. Módulo de armazenamento ( $G'$ , quadrados sólidos) e módulo de perda ( $G''$ , quadrados vazados) da matriz TPE e dos nanocompósitos contendo POSS AM0265, em função da frequência. ....	73

Figura 48. Gráfico de $G'$ vs. $G''$ , da matriz TPE e dos nanocompósitos contendo POSS AM0265. ....	74
Figura 49. Módulo de armazenamento ( $G'$ , quadrados sólidos) e módulo de perda ( $G''$ , quadrados vazados) da matriz TPE e dos nanocompósitos contendo POSS SO1450, em função da frequência. ....	74
Figura 50. Gráfico de $G'$ vs. $G''$ , da matriz de TPE e dos nanocompósitos contendo POSS SO1450. ....	75
Figura 51. Módulo de armazenamento ( $G'$ , quadrados sólidos) e módulo de perda ( $G''$ , quadrados vazados) da matriz TPE e dos nanocompósitos contendo POSS SO1458, em função da frequência. ....	76
Figura 52. Gráfico de $G'$ vs. $G''$ , da matriz TPE e dos nanocompósitos contendo POSS SO1458. ....	76
Figura 53. Imagens de MET da matriz SEBS/PP/óleo mineral(aumentos de 10/40k). ....	77
Figura 54. Imagens de MET do nanocompósito SEBS/PP/óleo mineral /AM0265 1phr....	78
Figura 55. Imagens de MET do nanocompósito SEBS/PP/óleo mineral /AM0265 2,5phr. ....	78
Figura 56. Imagens de MET do nanocompósito SEBS/PP/óleo mineral /AM0265 5phr....	78
Figura 57. Imagens de MET do nanocompósito SEBS/PP/óleo mineral / SO1450 2,5phr. ....	79
Figura 58. Imagens de MET do nanocompósito SEBS/PP/óleo mineral /SO1458 2,5phr ..	79

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tipos de POSS utilizados no trabalho. ....	24
Tabela 2: Composição dos nanocompósitos com matriz de SEBS/óleo mineral. ....	25
Tabela 3: Composição dos TPEs .....	25
Tabela 4. Temperaturas de fusão determinadas experimentalmente utilizando microscópio óptico. ....	31
Tabela 5. Dureza e densidade das blendas SEBS/óleo mineral. ....	37
Tabela 6. Dureza e densidade das amostras. ....	46
Tabela 7. Módulo de armazenamento dos nanocompósitos SEBS/POSS .....	51
Tabela 8. Dureza e densidade das amostras com matriz TPE. ....	59
Tabela 9: Dados da análise térmica por DSC (obtidos a partir do 2º ciclo de aquecimento e resfriamento). ....	64

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABS – Copolímero acrilonitrila butadieno estireno

CEC – Capacidade de troca catiônica

DMA - Análise mecânico dinâmica

DRX – Difração de raios X

DSC – Calorimetria Exploratoria diferencial

DTG – Derivada da perda de massa em função da temperatura

$E'$  – Módulo de armazenamento

$E''$  – Módulo de perda

EB – Blocos de etileno-butileno

$G'$  – Módulo de armazenamento em cisalhamento

$G''$  – Módulo de perda em cisalhamento

HDT – Temperatura de deflexão térmica

IPN – Redes poliméricas interpenetrantes (*Interpenetrating Polymer Networks*)

MA – Anidrido maleico

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MMT – Montmorilonita

$M_n$  – Massa molecular numérico média

$M_w$  – Massa molecular ponderal médio

NBR – Copolímero acrilonitrila - butadieno

nm – Nanômetros

PC - Policarbonato

PD – Polidispersidade

PP – Polipropileno

POSS – Oligômeros poliédricos de silsesquioxanos

PS – Poliestireno

PVC – Poli(cloreto de vinila)

rpm – Rotações por minuto

SEBS - poli(estireno-(etileno-co-butileno)-estireno)

SEBS-g-MA – poli(estireno-(etileno-co-butileno)-estireno) grafitizado com anidrido maléico

T – Temperatura

$T_c$  – Temperatura de cristalização

$T_g$  – Temperatura de transição vítrea

TGA – Termogravimetria

$T_m$  - Temperatura de fusão

TPE – Elastômero termoplástico

TPU - Poliuretano termoplástico

$X_c$  – Grau de cristalinidade

$\Delta G_s$  – Variação molar de energia livre do sistema

$\Delta H_s$ - Variação molar de entalpia do sistema

$\Delta S_s$  – Variação molar de entropia do sistema

$\mu\text{m}$  – Micrometros

$\alpha$  – Ângulo da reta

$\varepsilon$  – Deformação

$\theta$  – Ângulo de difração

$\lambda$  – Comprimento de onda da radiação incidente

$\sigma$  – Tensão

$\omega$  – frequência



## RESUMO

Elastômeros termoplásticos baseados em SEBS encontram aplicações em diversas áreas. Novos sistemas híbridos utilizando SEBS estão sendo estudados, visando à obtenção de materiais com melhores propriedades mecânicas, térmicas e com boa processabilidade. Neste trabalho foram estudados três tipos diferentes de composições à base de SEBS, visando compreender o efeito de cada componente adicionado. Inicialmente, foram preparadas misturas SEBS/óleo mineral e materiais híbridos SEBS/POSS contendo nanopartículas de POSS com diferentes grupos pendentes. A seguir, foram estudados sistemas mais complexos constituídos por uma matriz de SEBS//PP/óleo mineral contendo diferentes teores dos POSS previamente testados (1 a 5 phr). Todos os sistemas foram preparados em câmara de mistura e analisados através de suas propriedades mecânicas, reológicas, térmicas e dinâmico-mecânicas, e através de análises de dureza, densidade e de morfologia. Os resultados mostraram que a adição do óleo e dos POSS afetou a fase elastomérica do TPE, diminuindo sua  $T_g$ . Porém, a adição dos POSS afetou as propriedades mecânicas, resultando em um significativo aumento na resistência à tração, na deformação na ruptura e no módulo de armazenamento do SEBS com a adição do POSS contendo grupos isobutila e aminosilano. Esses resultados indicam interação com a fase rígida do TPE. Nos sistemas preparados com a matriz SEBS/PP/óleo mineral não foi observada a diminuição da  $T_g$  do componente elastomérico, mas houve aumento nas propriedades mecânicas. As análises reológicas demonstraram que o SEBS se manteve em estado de ordenamento a 200 °C, mesmo com a adição de PP e plastificante.

## ABSTRACT

Thermoplastic elastomers based on SEBS find applications in many areas. New hybrid systems using SEBS are being studied aiming to obtain better mechanical and thermal properties, and good processability. In this work, three different sets of SEBS-based compositions were studied to understand the effect of each added component. First, SEBS/mineral oil blends and hybrid SEBS/POSS materials containing POSS nanoparticles with different pendant groups were studied. Then, more complex systems containing a SEBS/PP/mineral oil matrix and different amounts of the previously tested POSS (1 to 5 phr) were studied. All the systems were prepared in a melt mixer and analysed through their mechanical, rheological, thermal and dynamic-mechanical properties and through hardness, density and morphological determinations. The results showed that the addition of oil and POSS affected the elastomeric phase of the TPE, decreasing its  $T_g$ . However, the addition of the POSS affected the mechanical properties, producing a significant increase in the SEBS tensile strength, in the elongation at break and in storage modulus with the addition of the POSS containing isobutyl and aminosilane pendant groups. These results showed the interaction with the rigid phase of the TPE. In the systems prepared with the SEBS/PP/oil matrix a decrease of  $T_g$  was not observed, but an increase in mechanical properties was found. The rheological analyses showed that the SEBS kept an ordered morphology at 200 °C, even after addition of PP and the plasticizer.

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Muitas pesquisas têm sido realizadas com intuito de desenvolver novos materiais buscando propriedades diferenciadas. Devido ao seu baixo custo e boa processabilidade, os polímeros têm tido destaque no desenvolvimento de novos materiais visando à utilização em aplicações inovadoras.

Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos, normalmente um polímero orgânico combinado com espécies inorgânicas através de interações fracas (dipolo-dipolo, ligações de hidrogênio ou interações de van der Waals) ou ligados entre si por meio de fortes ligações químicas (iônicas, covalentes) - têm atraído muito interesse na comunidade científica. Uma nova classe de nanocompósitos tem se apresentado no mercado, possuindo propriedades interessantes utilizando-se de cargas conhecidas como oligômeros poliédricos de silsesquioxano (POSS)<sup>[1]</sup>.

Os POSS são estruturas híbridas orgânico-inorgânicas constituídas de uma gaiola rígida de silício e oxigênio (fechada ou parcialmente aberta), que possuem grupos orgânicos em seus vértices. Seus tamanhos variam entre 1,5 – 1,9 nm<sup>[2]</sup>. Essas moléculas únicas representam uma classe versátil de policiclos tridimensionais que são de interesse para uma ampla gama de áreas científicas e tecnológicas, principalmente na área de polímeros, onde eles são cada vez mais estudados e procurados, para modificação estrutural e funcional de polímeros orgânicos<sup>[3]</sup>.

A incorporação de moléculas de POSS como nanopartículas<sup>[1]</sup> em polímeros, tais como poliolefinas, poliésteres e poliamidas pode trazer alterações vantajosas nas propriedades físicas e químicas do polímero, como, por exemplo, no módulo elástico, na temperatura de transição vítrea, no desempenho mecânico e na estabilidade térmica<sup>[4]</sup>. Estas mudanças podem ser vantajosas para resolver algumas limitações encontradas nos elastômeros termoplásticos (TPE).

Os TPE constituem uma classe de materiais poliméricos de larga aplicação, os quais apresentam um comportamento elastomérico, mas podem ser processados e reciclados como termoplásticos<sup>[5]</sup>. Essa combinação única de propriedades mecânicas e processabilidade permite a preparação de objetos com formas complexas, com superfícies lisas, utilizando equipamentos convencionais de processamento de

termoplásticos. Tais características interessantes derivam da estrutura bifásica dos elastômeros termoplásticos, que contém uma fase rígida dispersa em uma matriz flexível<sup>[6]</sup>.

A fase flexível é constituída por um elastômero, enquanto que a fase rígida corresponde a um termoplástico com elevada temperatura de transição vítrea. O componente termoplástico forma regiões de cadeias entrelaçadas, que atribuem resistência mecânica ao material. Esses domínios rígidos perdem sua função ao se atingir a temperatura de amolecimento, sendo considerados um tipo de reticulação física. Sendo sistemas de fase separada, os TPEs mostram muitas das características dos polímeros individuais que constituem as diferentes fases, tais como temperaturas de transição vítrea. No caso do SEBS, esse material combina a resistência mecânica da fase estirênica com o caráter elastomérico da fase constituída por unidades de etileno-butileno<sup>[6, 7]</sup>.

O SEBS não é normalmente utilizado na sua forma pura, pois sua capacidade de processamento é limitada. Outro fator a considerar é o seu alto custo em relação as poliolefinas, o que deixaria muito elevado o custo dos produtos fabricados com ele. O produto final normalmente contém, no máximo, 50% do copolímero<sup>[8]</sup>. A combinação do SEBS com um certo teor de poliolefina (normalmente PP ou PE) produz TPEs com melhor processabilidade, maior módulo e temperatura de amolecimento, bem como menor custo. A adição de óleo mineral também melhora a processabilidade e torna a mistura mais macia.

Uma das principais limitações da utilização de TPEs na substituição de borrachas convencionais é a sua baixa resistência térmica e mecânica. A adição de cargas tem provado ser um modo fácil de ultrapassar este inconveniente<sup>[9]</sup>. A incorporação de cargas de enchimento e cargas nanométricas pode também reduzir a permeabilidade, aumentar a temperatura de transição vítrea e o módulo de elasticidade, proporcionando propriedades adequadas para muitas aplicações<sup>[7, 8]</sup>. A utilização de POSS pode servir de aliada para resolver algumas limitações dos TPEs, como a resistência térmica, processabilidade e resistência mecânica.

Neste trabalho foram estudadas as propriedades de nanocompósitos de SEBS utilizando POSS funcionalizados com diferentes grupos orgânicos, bem como a utilização desses materiais híbridos em composições de TPEs mais sofisticados, contendo PP e óleo plastificante em sua composição, visando a melhoria nas propriedades dos TPEs.

A quantidade restrita de trabalhos na literatura relacionado a TPEs com matriz constituída por SEBS/PP/Óleo, indica a relevância no estudo deste tema. A adição de nanocargas torna-o um sistema único, com propriedades promissoras.

## 1.2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho consiste no desenvolvimento de nanocompósitos de elastômeros termoplásticos baseados em SEBS e SEBS/PP/Óleo, processadas com silsesquioxanos poliédricos oligoméricos (POSS), visando à obtenção de materiais com baixa temperatura de transição vítrea e melhores propriedades mecânicas.

Os objetivos específicos deste trabalho consistem em:

- Obter nanocompósitos de elastômeros termoplásticos em reômetro de torque, com baixa  $T_g$ , adicionando diferentes POSS;
- Estudar o efeito da adição de óleo mineral a uma amostra de SEBS, considerando suas propriedades térmicas e morfológicas;
- Estudar o efeito da adição de POSS contendo diferentes grupos laterais sobre as propriedades mecânicas, térmicas, reológicas e morfológicas do SEBS.
- Avaliar as propriedades gerais de nanocompósitos preparados a partir de uma matriz contendo SEBS, PP e óleo mineral adicionada de três teores de POSS com grupos funcionais diferentes.
- Correlacionar os resultados obtidos com as diferentes formulações.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS**

Os avanços tecnológicos exigem continuamente o desenvolvimento de novos materiais com propriedades especiais. Esses avanços estão diretamente ligados ao aumento do campo de aplicação dos materiais poliméricos nas áreas automotiva, na aviação, nas indústrias da construção e do petróleo, na fabricação de bens de consumo, na medicina, entre outros. Materiais tradicionais como os metais e as cerâmicas tem sido substituídos cada vez mais por materiais poliméricos, devido à sua versatilidade, facilidade de processamento, baixo custo, menor densidade e maior resistência mecânica. A adição de cargas aos polímeros é uma maneira versátil de modificar suas estruturas, afetando de modo controlado as propriedades e permitindo que os compósitos poliméricos obtidos possam ser cada vez mais eficientes na substituição dos materiais tradicionais<sup>[10]</sup>.

Compósitos poliméricos são definidos como materiais híbridos, formados por dois ou mais componentes com propriedades diferentes, onde pelo menos um deles é um polímero. Em um compósito polimérico tem-se uma fase descontínua, geralmente um material rígido inorgânico, que fica disperso na matriz polimérica. A introdução desses componentes minerais à matriz polimérica resulta em melhores propriedades, aumentando assim as suas possibilidades de aplicação. Por exemplo, a adição de fibras de vidro a matrizes termoplásticas ou termorrígidas permite o uso desses compósitos em inúmeras aplicações estruturais e não-estruturais, a adição de farinha de madeira ou de carbonato de cálcio permite a obtenção de materiais de menor custo para objetos moldados de uso geral. O uso de cargas pode, também, melhorar a processabilidade e as propriedades mecânicas dos polímeros<sup>[11-14]</sup>.

O efeito das cargas nesses materiais é afetado pela distribuição do tamanho de partículas, área superficial, forma, adesão e pelas características peculiares a cada uma delas.

## 2.2 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Nanocompósitos poliméricos são uma classe de materiais que apresentam pelo menos uma fase com dimensões muito pequenas, da ordem de no máximo 100nanômetros<sup>[15]</sup>. Os nanocompósitos poliméricos tem recebido muita atenção devido às suas propriedades especiais. O primeiro nanocompósito descrito na literatura foi sintetizado pelo grupo de pesquisa da Toyota, no final dos anos 80<sup>[16]</sup>, e era constituído por lâminas individualizadas de argila, com cerca de 1 nm de espessura que foram esfoliadas em uma matriz polimérica de nylon-6, obtendo excelentes propriedades mecânicas com a introdução de baixos teores de argila.

Ainda hoje, nanocompósitos poliméricos contendo argilas esfoliadas constituem um dos principais nanocompósitos poliméricos estudados. Obviamente, a busca por reforço nos nanocompósitos continua sendo muito importante. Porém inúmeras outras propriedades e aplicações potenciais têm surgido tais como, propriedades de barreira, resistência a chamas, propriedades elétricas e eletrônicas, compatibilização de blendas, etc<sup>[17]</sup>.

Na comparação com os compósitos convencionais, os nanocompósitos poliméricos oferecem vantagens econômicas, uma vez que um baixo volume de nanocarga (1-5%) é suficiente para produzir propriedades comparáveis ou mesmo superiores àquelas conseguidas com teores convencionais (15-40%) das cargas tradicionais<sup>[17]</sup>. O menor teor de carga facilita o processamento e reduz o peso dos materiais. A maior razão propriedade/peso é muito útil em muitas aplicações, tais como na indústria automotiva e aeroespacial, permitindo economia de combustível

Os nanocompósitos poliméricos diferem dos polímeros reforçados convencionais não apenas no tamanho das cargas<sup>[18]</sup>. Nos polímeros reforçados convencionais, a melhora de algumas propriedades é geralmente acompanhada da perda de outras propriedades importantes. Assim, um aumento na rigidez, nas propriedades de barreira ou na resistência a chamas pode produzir uma perda na tenacidade, transparência ou propriedades mecânicas. No caso dos nanocompósitos poliméricos, a perda de propriedades pode ser minimizada ou mesmo evitada. Desse modo, muitas propriedades desejáveis podem ser melhoradas simultaneamente através da dispersão de um único tipo de nanopartículas específicas.

Paul e Robeson<sup>[17]</sup> relacionam as características do chamado “efeito nano” na sua interessante revisão sobre nanocompósitos poliméricos, visando explicar a

vantagem sinérgica que existe no uso de dimensões nanométricas com relação a estruturas de escala maior. Entre os aspectos mais importantes abordados destacam-se o efeito na cristalização e na  $T_g$  dos polímeros, duas propriedades muito importantes.

De um lado, as nanocargas podem atuar como núcleos de cristalização heterogênea, aumentando a temperatura de cristalização, fato que foi observado em inúmeros nanocompósitos de poliamidas, poliésteres e polipropileno. Porém, níveis elevados de nanocargas podem retardar a taxa de cristalização devido à maior dificuldade de difusão. Quanto ao efeito das nanocargas na  $T_g$  da matriz polimérica, tanto a diminuição quanto o aumento da  $T_g$  tem sido reportados, dependendo da interação entre a matriz e a carga. Os autores classificam esses efeitos como efeitos de confinamento.

Um outro ponto importante nos nanocompósitos poliméricos está relacionado à interface partícula-matriz. A interface é a região próxima à superfície das partículas, onde as propriedades do polímero se modificam. Nos nanocompósitos, a quantidade de polímero presente na interface é proporcionalmente muito grande e afeta muito as propriedades finais do material<sup>[18]</sup>. Ao contrário, nos compósitos convencionais o volume da interface é pequeno, por isso as propriedades finais desses materiais dependem muito das propriedades individuais da matriz e da carga, podendo ser muitas vezes previstas por relações matemáticas simples<sup>[17]</sup>, o que não acontece com os nanocompósitos poliméricos.

Os métodos de preparação de nanocompósitos poliméricos relatados na literatura incluem basicamente processos em solução, por intercalação no estado fundido e por polimerização *in situ*<sup>[19]</sup>. A intercalação direta no estado fundido tem sido a rota mais econômica e menos agressiva ao meio-ambiente, além de ser a mais viável industrialmente em termos de processo, com geração de um mínimo de resíduos. Entretanto, a intercalação no estado fundido necessita de polímeros que tenham boas propriedades de processamento, sendo que o aumento nas propriedades depende de uma dispersão adequada e homogênea da nanocarga no produto final<sup>[11, 20]</sup>.

### **2.3 OLIGÔMERO POLIÉDRICOS DE SILSESQUIOXANO (POSS)**

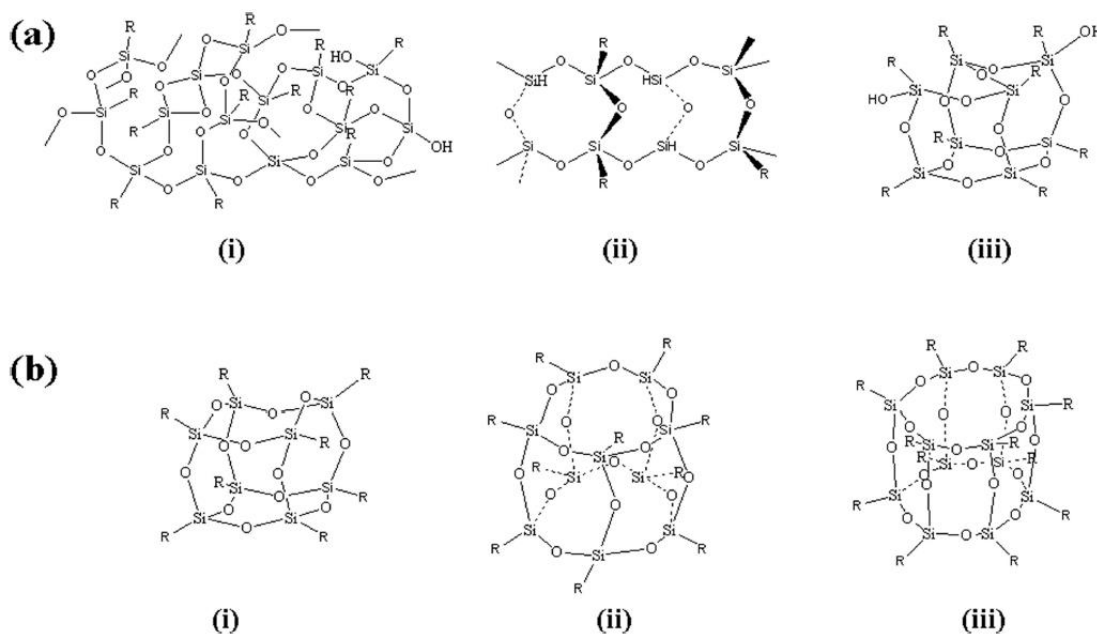
Oligômeros poliédricos de silsesquioxanos (POSS), é o nome dado a família de compostos policíclicos constituída de átomos de silício e oxigênio<sup>[21]</sup>. O nome



silsesquioxanos deriva de sil-oxanos (silício e oxigênio) e *sesqui* vem do latim que significa “um e meio” (1,5) relativo a razão de átomos de silício e oxigênio presentes nas estrutura de formula geral  $\text{Si}_n\text{O}_{1,5n}$ <sup>[22]</sup>.

A primeira síntese de um POSS foi descrita em 1875, por Ladenburg. Porém, na época, esses produtos foram incorretamente identificados. No início do século XX a hidrólise e a condensação de silanos trifuncionais permitiu a obtenção de novos POSS, que foram considerados de baixo valor sintético, fato que restringiu novas investigações durante quase 50 anos. Somente em 1946 um trabalho de Scott foi publicado, tornando-se um marco no desenvolvimento da história dos POSS<sup>[23]</sup>. De 1946 para cá houve uma série de sínteses de vários tipos de POSS contendo de 8 a 12 átomos de silício.

A arquitetura molecular dos silsesquioxanos tem sido classificada em duas categorias: a) estruturas em não-gaiola e b) estruturas em gaiola<sup>[24]</sup>. As estruturas em não-gaiola podem ser ainda divididas em estruturas aleatórias, em escada e em gaiola semiaberta. Conforme o número de átomos de Si no núcleo central, os POSS em gaiola fechada são identificados pelos símbolos  $T_8$ ,  $T_{10}$  e  $T_{12}$ . As estruturas de POSS mais comuns estão mostradas na Figura 1.

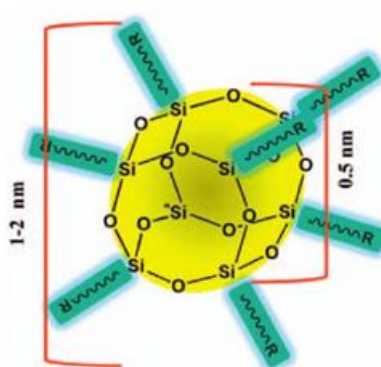


**Figura 1.** Algumas estruturas esquemáticas de POSS: a) do tipo não-gaiola: (i) aleatória, (ii) escada; (iii) gaiola semiaberta, e b) do tipo gaiola: (i)  $T_8$ ; (ii)  $T_{10}$ ; (iii)  $T_{12}$ <sup>[24]</sup>.

Uma das variedades de POSS mais estudadas é o POSS octamérico ( $T_8$ ), que tem uma gaiola pseudo-cúbica com fórmula geral  $\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ <sup>[3]</sup>. Essas moléculas cúbicas podem ser consideradas como uma forma de sílica com estrutura nanométrica bem

definida, que pode ser modificada facilmente pela introdução de um grande número de substituintes orgânicos e assim, incorporadas facilmente à arquiteturas poliméricas.

As moléculas dos POSS têm diâmetros da ordem de 1 a 3 nm, portanto são classificadas como nanoestruturas e correspondem às menores estruturas de sílica existentes. A Figura 2 mostra as dimensões típicas de uma partícula de POSS<sup>[25]</sup>.



**Figura 2. Dimensões típicas de uma partícula de POSS<sup>[26]</sup>.**

Bolln *et al.*<sup>[27]</sup>, estudaram a síntese e as propriedades de POSS do tipo T<sub>8</sub> contendo grupos alquila de diferentes tamanhos ligados aos seus vértices. Os autores verificaram que o POSS contendo grupos etila nos oito vértices sublimava, apresentando uma perda de massa de 100% em 252 °C. O POSS contendo grupos propila fundia a 212 °C, enquanto que os POSS com grupos butila e pentila apresentavam temperaturas de fusão em 69,5 e 24 °C, respectivamente.

A partir dessas tendências, foi proposto que, para cadeias curtas, a gaiola de Si-O é a responsável pelo empacotamento das moléculas, enquanto que para cadeias mais longas, as cadeias alquilas flexíveis controlam o empacotamento, provavelmente na forma de camadas. Por TGA, foi observado um aumento na temperatura de início de perda de massa com o aumento do tamanho das cadeias, sendo que a perda de massa total foi maior do que a fração orgânica dos materiais, provavelmente devido à evaporação dos compostos<sup>[27]</sup>.

Embora sintetizados há mais de meio século, os POSS só começaram a atrair a atenção nas últimas décadas, quando foram encontradas algumas aplicações para os mesmos como lubrificantes e como carreadores de metais de transição em catálise. Isso se deu devido ao desenvolvimento dos processos de obtenção em larga escala. Atualmente os POSS são comercializados largamente pela empresa Hybrid Plastics<sup>[28]</sup>.

## 2.4 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICO CONTENDO POSS

Diferentes tipos de POSS têm sido utilizados para melhorar as propriedades de polímeros no que se refere à resistência térmica e oxidativa, propriedades mecânicas e baixa inflamabilidade<sup>[3]</sup>. Uma característica importante dos POSS para essas aplicações reside no fato que a natureza dos grupos R orgânicos ligados aos átomos de silício podem ser ajustados para melhorar a compatibilidade com a matriz<sup>[29]</sup>, reagindo quimicamente ou não e aumentando a solubilidade<sup>[30]</sup>. Estes grupos também ajudam a evitar a agregação dos POSS durante o processamento. Moléculas de POSS T<sub>8</sub> típicas podem ter, por exemplo, oito grupos reativos ou oito grupos não reativos do mesmo tipo, ou então somente um grupo reativo e sete não reativos.

As moléculas de POSS apresentam algumas características muito peculiares para a preparação de nanocompósitos poliméricos, em comparação com outras cargas inorgânicas. Em primeiro lugar, a maioria das outras cargas inorgânicas apresenta-se como partículas de tamanhos variados, com uma distribuição de tamanhos que geralmente dificultam sua dispersão nos polímeros<sup>[2]</sup>. Diferentemente, as moléculas de POSS têm um tamanho bem definido e podem ser bem dispersas nos polímeros em escala molecular. Em segundo lugar, os grupos funcionais das outras nanocargas costumam ser mal definidos e não se sabe ao certo o número de grupos e sua posição nas estruturas. Já nos POSS, o número de grupos orgânicos presentes é o número de vértices que possuem. Além disso, esses grupos podem ser reativos ou não reativos, de modo que os POSS podem apresentar não somente solubilidade, mas, também, reatividade adequada para ajudar na sua dispersão na matriz<sup>[2]</sup>.

Os POSS são geralmente classificados como tendo dimensionalidade zero, correspondente a uma estrutura do tipo esférica. Porém, os POSS têm a habilidade de criar maiores dimensionalidades através da agregação ou da cristalização dentro da matriz polimérica<sup>[31]</sup>.

As aplicações do POSS estão relacionadas diretamente com a presença de seus grupos reativos. Para um POSS que não apresenta grupos reativos em sua estrutura (funcionalidade = 0), as partículas atuam como carga nas matrizes poliméricas. POSS que têm funcionalidade igual a 1 podem ser enxertados nas cadeias da matriz, enquanto que POSS com funcionalidade igual a 2 podem ser utilizados como monômeros. Por último, POSS com funcionalidades maiores que 2 podem ser utilizados na formação de ligações cruzadas<sup>[22]</sup>, conforme mostrado na Figura 3.

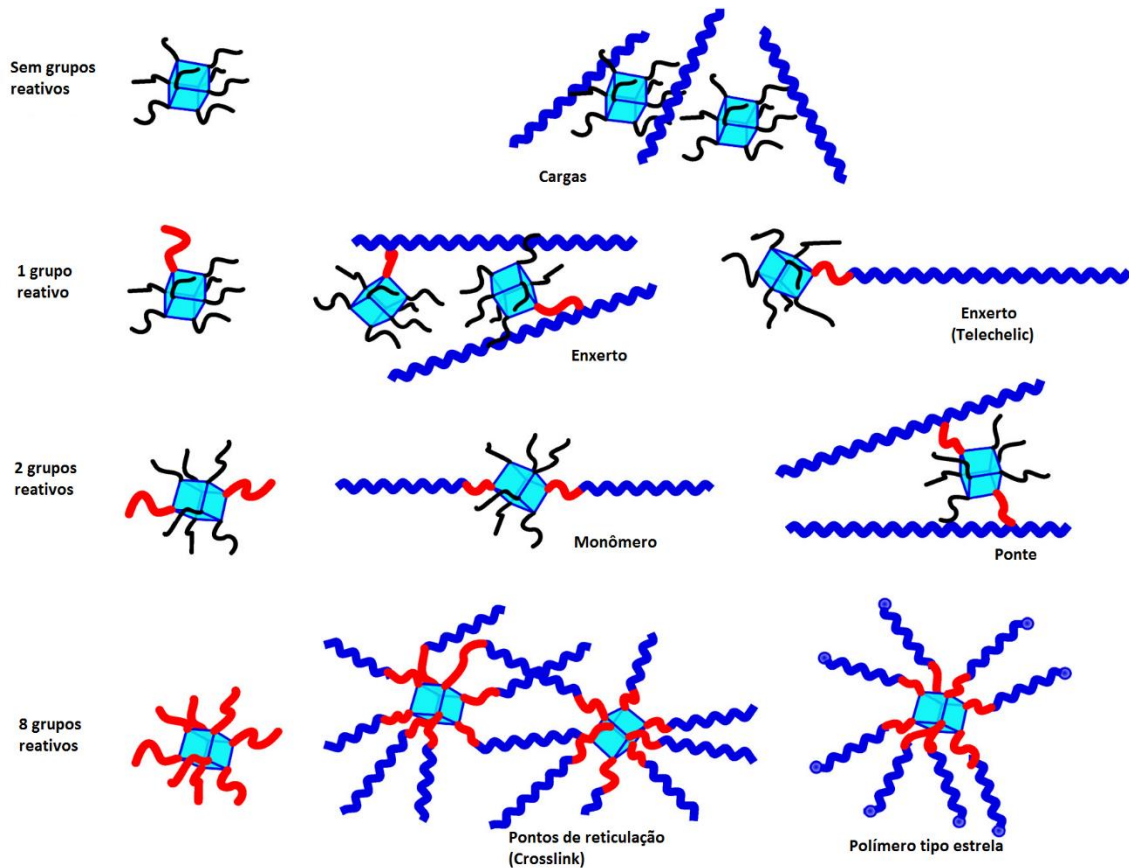


Figura 3. Aplicação dos POSS em polímeros.<sup>[22]</sup> (Adaptado)

No últimos anos, alguns estudos têm relatado o uso de POSS como carga em matrizes poliméricas termoplásticas [13, 30, 32, 33] e em copolímeros em bloco de estireno<sup>[34-36]</sup>. Para o iPP (polipropileno isotático), os resultados indicam que eles afetam fortemente o processo de cristalização da matriz, atuando como agente de nucleação e como inibidor do crescimento de cristais, dependendo da concentração<sup>[37]</sup>. Foi verificado, também, que a viscosidade das misturas físicas de POSS com iPP diminui em baixos teores de POSS (0,5-1 %) e aumenta em teores mais elevados<sup>[14]</sup>. Em nanocompósitos de SBS com POSS foi observado um aumento no módulo, na tensão de escoamento, no endurecimento sob tensão e na temperatura de transição vítrea em nanocompósitos<sup>[34]</sup>. Joshi *et al*<sup>[38]</sup> estudaram o comportamento reológico de nanocompósitos de octametil-POSS e HDPE.

Os estudos mostraram que em concentrações entre 0,25 e 0,5 % usando POSS como nanopartículas, atuaram como lubrificante, reduzindo a viscosidade dos materiais. Porém, em concentrações mais elevadas, a viscosidade aumentou. Os autores identificaram picos de difração de raios-X para concentrações a partir de 1 % de POSS correspondentes a cristais de POSS dispersos na matriz de PE, indicando aglomeração.

De acordo com os autores, em baixas concentrações, existe miscibilidade devido a forças de van der Waals, levando à diminuição dos entrelaçamentos de cadeia e maior volume livre no estado fundido, por isso a menor viscosidade. Em concentrações mais altas, a miscibilidade não é total a nível molecular e por isso se formam agregados e nanocristais que previnem o fluxo, aumentando a viscosidade.

Em nanocompósitos de SBS com isobutil-POSS enxertado<sup>[39]</sup>, verificou-se que a nanocarga se distribuiu muito bem nos domínios de polibutadieno e não interagiu com os domínios de poliestireno. Bianchi, *et al.*<sup>[40]</sup> estudaram a inserção de 1 a 5 % POSS em poliestireno atático por processamento reativo, e verificou que maior grau de grafitação produziram nanocompósitos de morfologia mais fina, composta principalmente de pequenos aglomerados e partículas individuais.

Wu, *et al.*<sup>[24]</sup>, estudou as propriedades viscoelásticas lineares de copolímeros de estireno e isobutil-POSS. A incorporação dessa carga diminuiu dramaticamente o módulo no platô elastomérico sugerindo um forte efeito dilatação do POSS na densidade de entrelaçamento das cadeias do polímero.

De modo geral, a adição de partículas a polímeros tende a produzir um aumento na viscosidade desses polímeros no estado fundido, que é função do teor de carga utilizado. Esse efeito leva a um limite de processabilidade. Entretanto, recentemente, muitos pesquisadores tem relatado uma melhora na processabilidade dos polímeros pelo uso de nanocargas, em especial pela adição de nanopartículas de POSS<sup>[41, 42]</sup>. Kopesky *et al.*<sup>[43]</sup> verificaram um decréscimo na viscosidade do PMMA pela adição de até 5 % POSS. Efeitos semelhantes foram encontrados por Jones, *et al.*<sup>[44]</sup> em sistemas de polifenilsulfona com POSS e por Dintcheva<sup>[45]</sup> em sistemas de poliestireno com POSS. Esses resultados foram atribuídos a um efeito lubrificante dos POSS em baixos teores.

#### **2.4.1 Métodos de incorporação dos POSS nas matrizes poliméricas**

A dispersão adequada das partículas de POSS nos polímeros orgânicos não é uma tarefa simples e o controle das interações entre a matriz e a nanocarga é crucial<sup>[36]</sup>. Dependendo da estrutura específica e dos substituintes das partículas de POSS, diferenças significativas na compatibilidade com os polímeros têm sido encontradas.

Os POSS têm sido eficientemente incorporados a polímeros por métodos como copolimerização, enxertia ou mesmo através de simples misturas físicas utilizando técnicas tradicionais de processamento<sup>[14]</sup>. De acordo com Hao<sup>[33]</sup> a mistura física é a

maneira mais simples e barata para se obter nanocompósitos poliméricos com POSS. As propriedades dos nanocompósitos com POSS preparados por mistura física dependem grandemente da compatibilidade dos grupos funcionais da carga com a matriz polimérica. Essa compatibilidade pode ser obtida por interações do tipo Van der Waals e, também, por ligações mais fortes como interações dipolo-dipolo ou ligações de hidrogênio. Essas interações favorecem a distribuição uniforme das partículas de POSS na matriz, minimizando a aglomeração.

## 2.5 TPES

Elastômeros termoplásticos, ou TPEs, são materiais elastoméricos que apresentam um comportamento elástico equivalente às borrachas termorrígidas convencionais, podendo ser moldados por aquecimento<sup>[11]</sup>. Além disso, os TPEs podem ser processados e reciclados como os materiais termoplásticos porque seus pontos de reticulação são de natureza física e podem ser desfeitos por aquecimento. Tipicamente, as reticulações nas borrachas convencionais são de natureza química: a etapa de cura ou reticulação é irreversível e, após essa etapa, o material não pode mais ser reprocessado.

Os módulos dos TPEs nas condições de uso são comparáveis aos de borrachas vulcanizadas reforçadas, numa faixa de temperatura que vai desde as regiões mais baixas próximas à transição vítrea do componente elastomérico até temperaturas próximas à temperatura de fusão ou amolecimento do componente plástico<sup>[15]</sup>. Essa combinação única de propriedades mecânicas e processabilidade permite a preparação de objetos com formas complexas e superfícies lisas, utilizando equipamentos convencionais de processamento de termoplásticos e permitindo seu uso em um grande número de aplicações.

Tais características derivam da estrutura bifásica dos TPEs, constituída por uma matriz elastomérica flexível contendo domínios de uma fase plástica e rígida que atuam como pontos de reticulação física. A fase flexível é constituída por um elastômero, enquanto que a fase rígida corresponde a um termoplástico com elevada temperatura de transição vítrea. O componente termoplástico forma regiões de cadeias entrelaçadas, que atribuem resistência mecânica ao material. Esses domínios rígidos perdem sua função ao se atingir a temperatura de amolecimento, por isso são considerados um tipo de reticulação física. Sendo sistemas heterofásicos, os TPEs mostram muitas das

características dos polímeros individuais que constituem as diferentes fases, tais como múltiplas temperaturas de transição vítrea<sup>[7]</sup>.

Devido a questões ambientais e aos métodos simples para a manufatura de produtos utilizando TPEs, a substituição das borrachas vulcanizadas convencionais por essa nova classe de materiais em aplicações industriais está crescendo rapidamente<sup>[11]</sup>.

Copolímeros tribloco estirênicos constituem uma classe especial de TPEs, sendo que os copolímeros triblocopoli(estireno-b-butadieno-b-estireno) (SBS) são os elastômeros termoplásticos mais utilizados<sup>[46]</sup>. Outros exemplos típicos são os copolímeros poli(estireno-b-isopreno-b-estireno) (SIS) e poli(estireno-b-etileno-co-butileno-b-estireno) (SEBS). As estruturas químicas desses copolímeros estão representadas na Figura 4. Em todos, as terminações são constituídas por blocos de PS e os blocos intermediários constituem os componentes elastoméricos oriundos da polimerização de dienos conjugados.

Nessas polimerizações são obtidos os produtos de adição 1,2 e 1,4, distribuídos aleatoriamente, sem constituir blocos. O SBS e o SIS são obtidos pela polimerização aniônica viva do butadieno e do isopreno, respectivamente, que mantém as terminações reativas, permitindo a polimerização sequencial do estireno para formação dos blocos terminais<sup>[9]</sup>. Esse tipo de polimerização permite controlar o comprimento dos blocos homopolímeros, produzindo copolímeros com estruturas muito bem definidas. O SEBS é obtido pela hidrogenação das ligações duplas dos blocos de polibutadieno do SBS e, dentre os três, é o copolímero mais rígido e mais resistente à degradação.

Atualmente, os copolímeros SEBS estão ganhando muitas aplicações técnicas, em particular como modificadores de polímeros para aumentar a resistência em baixas temperaturas. Enquanto os copolímeros SBS são sempre amorfos, os copolímeros SEBS podem ser produzidos com diferentes cristalinidades, dependendo da proporção etileno/butileno do bloco central<sup>[46]</sup>. As principais aplicações do SEBS incluem adesivos, selantes, revestimentos, indústria de calçados, componentes automotivos, isolamento de cabos, etc. Em geral, o SEBS não é utilizado na forma pura, devido à sua baixa processabilidade e elevado custo. O produto final contém, no máximo, cerca de 50% do copolímero<sup>[47]</sup>.

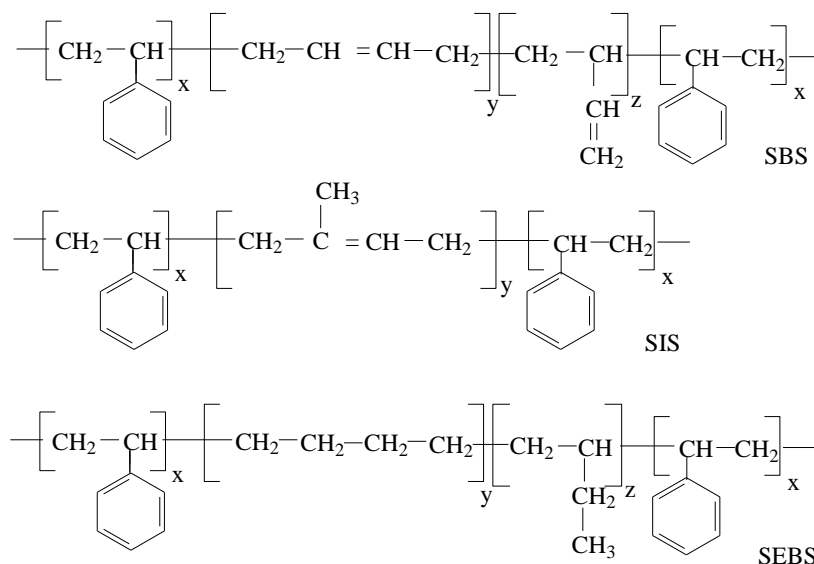


Figura 4. Estruturas químicas dos copolímeros SBS, SIS e SEBS.

Apesar de haver um número muito grande de possibilidades de morfologias nos TPEs bifásicos, somente cinco morfologias principais são comercialmente importantes, conforme mostrado na Figura 5. Se considerarmos o copolímero SBS, um baixo teor de estireno resulta em uma morfologia de esferas isoladas de PS na matriz contínua de PB. Aumentando o teor de estireno, a morfologia passa para cilindros isolados de PS na matriz de PB, depois para uma estrutura de lamelas alternadas de PS e PB, cilindros isolados de PB na matriz de PS e, finalmente, esferas de PB na matriz de PS.

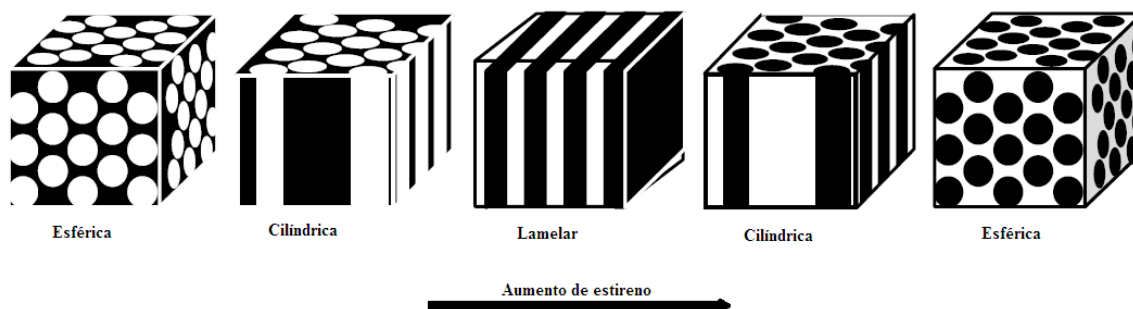


Figura 5. Possíveis microestruturas dos copolímeros em bloco de estireno<sup>[7]</sup>.

A morfologia do TPE tem um profundo efeito nas suas propriedades físicas. Geralmente, a fase macia é a fase contínua, de modo a manter o comportamento elastomérico do material<sup>[48]</sup>. A interface entre os domínios rígidos e elastoméricos é geralmente considerada como uma fase separada e sua influência nas propriedades é muito importante. Uma das propriedades mais importantes dos TPEs é a tenacidade, que se deve aos processos de dissipação da energia aplicada sobre os mesmos. Nos TPES



muitos desses processos ocorrem na interface entre os domínios rígidos e elastoméricos através do desvio e bifurcação das linhas de fissura.

Uma das vantagens dos TPEs em comparação com os elastômeros convencionais é a facilidade de modificação de suas propriedades pelo uso de aditivos. Por exemplo, é possível ajustar sua dureza pela adição de óleo plastificante, cargas sólidas, ou mesmo outro polímero termoplástico. A combinação do SEBS com PP, um dos termoplásticos mais comuns, permite melhorar as propriedades mecânicas e facilitar o processamento do SEBS<sup>[15]</sup>.

Por outro lado, uma das principais limitações da utilização de TPEs na substituição de borrachas convencionais reside na sua baixa resistência térmica e mecânica. A adição de cargas de enchimento e de cargas nanométricas tem se mostrado eficiente para aumentar a estabilidade térmica<sup>[15, 49]</sup>, a temperatura de transição vítrea, o módulo de elasticidade, além de reduzir a permeabilidade, proporcionando propriedades adequadas para muitas aplicações<sup>[7, 8]</sup>.

Um dos principais aspectos da morfologia de fases dos copolímeros em bloco é a grande diferença de resposta reológica que apresentam abaixo e acima da temperatura de ordem-desordem (ODT). Assim, o comportamento viscoelástico dos copolímeros SEBS no estado ordenado tem sido estudado por diversos autores. A maior parte deles trata da correlação entre a microestrutura, a reologia e as propriedades termomecânicas<sup>[46, 50-53]</sup>. Nas análises de tensão x deformação, ocorre a deformação da fase PP em combinação com a fase SEBS<sup>[54]</sup>.

## 2.6 COMPOSIÇÕES DE TPES COM SEBS

As melhores *performances* nos TPEs são encontradas em blendas de SEBS com PP<sup>[11]</sup>. O PP aumenta a resistência a solventes e a processabilidade do SEBS, bem como a faixa de temperatura de uso<sup>[55]</sup>. De acordo com a literatura, composições desse tipo utilizadas na indústria automotiva podem ser expostas ao ar a temperaturas de 125 °C durante mil horas com mudanças muito pequenas nas suas propriedades. Algumas formulações muito suaves ao toque têm sido desenvolvidas para substituir espumas de borracha para partes do acabamento interior de veículos. Outras aplicações automotivas incluem produtos para isolamento acústico, dutos flexíveis de ar e revestimentos de engrenagens<sup>[56]</sup>. O fácil ajuste das propriedades da fase elastomérica e da fase PP em um único material permite seu uso em outras aplicações que exigem um toque suave, tais

como manoplas do guidão de bicicletas, em brinquedos, artigos esportivos, médicos e automotivos<sup>[57]</sup>.

Para muitas aplicações, os copolímeros estirênicos precisam ser combinados com resinas e óleos para obter as propriedades desejadas. Materiais compatíveis com os segmentos elastoméricos deixam o produto mais macio, enquanto que materiais compatíveis com os segmentos de PS atribuem rigidez. Óleos de processamento são aditivos comuns utilizados para diminuir a dureza e melhorar o processamento<sup>[58]</sup>. Óleos aromáticos tendem a plastificar os domínios de PS e reduzir a temperatura de uso dos produtos, por isso devem ser evitados<sup>[20]</sup>.

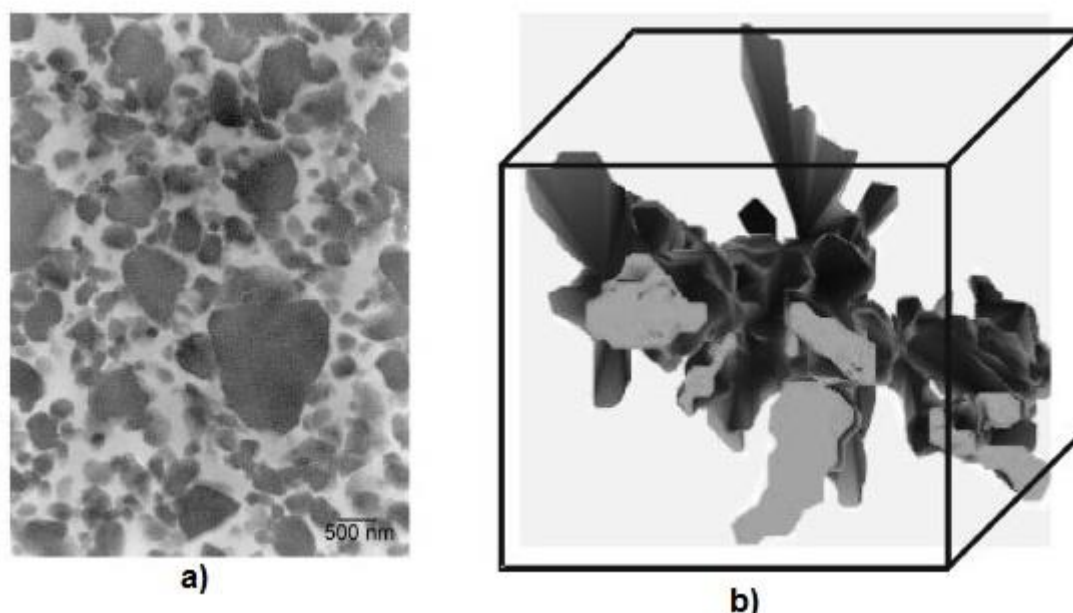
Os óleos minerais são convencionalmente divididos em naftênicos e parafínicos, baseado em propriedades como densidade e viscosidade<sup>[59]</sup>. Óleos naftênicos contêm alcanos e cerca de 15 a 25 % de cicloalcanos, apresentando baixa viscosidade. Óleos parafínicos são constituídos praticamente só de alcanos não cíclicos, apresentando alta viscosidade. Os óleos parafínicos são muito utilizados em blendas PP/SEBS, devido à pequena diferença de polaridade entre o óleo, o PP e o SEBS, o óleo pode estar presente tanto na fase PP quanto na elastomérica, plastificando ambos os componentes<sup>[58]</sup>.

Sengers, *et al.*<sup>[58]</sup> verificou uma redução na  $T_g$  da fase EB e, também, na  $T_g$  do PP com a adição de óleo mineral parafínico. No caso do PP, o óleo está presente somente na fração amorfa. A presença de duas  $T_g$ 's indica que há separação de fases PP/EB. Porém, não foi verificada a presença de domínios de óleo separados. Através do uso de um sensibilizador, os autores concluíram que a concentração de óleo na fase elastomérica era maior do que na fase PP. Os TPEs resultantes tem um excelente balanço de propriedades de engenharia até -125 °C e são muito mais elásticos do que os TPEs não plastificados<sup>[60]</sup>.

O desenvolvimento da morfologia em TPEs de PP e SEBS é governado pela dispersão do SEBS (mais viscoso no estado fundido) no PP (menos viscoso) devido a temperatura de ordem e desordem dos mesmo<sup>[46]</sup>. A combinação de tempo, temperatura e cisalhamento resulta no amolecimento do SEBS e posterior estiramento em lâminas dentro do PP fundido. Ao mesmo tempo essas lâminas podem se quebrar e novamente coalescer. Nessas circunstâncias a morfologia se torna co-contínua. De acordo com Ohlson *et al.*<sup>[61]</sup>, blendas de PP, SEBS e óleo mineral formam estruturas poliméricas interpenetrantes (IPNs) em composições que contém de 10 a 55 % de PP. Os autores sugerem que a fração EB do SEBS, o PP e o óleo formem uma fase homogênea no

estado fundido, explicando a formação de uma estrutura de IPN no resfriamento, através de microscopia de transmissão eletrônica e extração com solvente.

A detecção da co-continuidade em blendas SEBS/PP/óleo mineral utilizando MEV ou MET, que são projeções 2D de estruturas 3D, é muito difícil, mesmo quando é feita a remoção de uma fase utilizando extração seletiva. Sengupta, *et al.*<sup>[62]</sup> utilizou a técnica de tomografia eletrônica para resolver essa dificuldade. Por essa técnica, um conjunto de imagens de MET é obtido mostrando diferentes vistas da amostra a partir de diferentes direções. Essas imagens 2D são reunidas e transformadas em imagens 3D. As análises por tomografia eletrônica de blendas SEBS/PP/óleo (proporção 28/33/30) confirmam que as mesmas são co-contínuas com a fase elastomérica formando estruturas muito complexas autossustentáveis, conforme ilustrado na Figura 6. Na Figura 6a, a fase escura são os domínios de SEBS e a fase clara são os domínios de PP. A partir dessa imagem não é possível concluir sobre a co-continuidade dos domínios. Porém, a reconstrução da imagem em 3D (Figura 6b) deixa clara a existência dessa morfologia.



**Figura 6. a) Imagem de MET de uma blenda SEBS/PP/óleo. b) Modelo 3D da fase SEBS contínua na mesma blenda, obtida por tomografia eletrônica<sup>[62]</sup>.**

Sengers *et al.*<sup>[58]</sup> estudaram as propriedades reológicas de blendas PP/SEBS/óleo. Para isso, prepararam primeiramente sistemas binários PP/óleo e SEBS/óleo. Nas blendas PP/óleo foi observada uma redução no módulo de armazenamento ( $G'$ ) com o aumento no teor de óleo até 50 %, em todo intervalo de frequência. Isso mostra o efeito diluente do óleo, que reduz os emaranhamentos das cadeias de PP, aumentando o

espaço livre entre as cadeias. Nas blendas SEBS-óleo não se observa a mesma redução no módulo a baixas frequências, devido à presença dos pontos de reticulação física da fase PS. Os autores verificaram que as propriedades reológicas das misturas ternárias são o resultado da contribuição ponderal das propriedades dos componentes individuais.

## 2.7 NANOCOMPÓSITOS DE TPES

A introdução de cargas em materiais heterofásicos como os TPES tem um efeito mais complexo nas propriedades do produto final, em comparação com os materiais homogêneos. Tem-se observado, por exemplo, que o reforço de copolímeros em bloco com cargas tradicionais não melhora suas propriedades. Ao contrário, algumas propriedades são até mesmo prejudicadas<sup>[19]</sup>. Além disso, algumas cargas tradicionais precisam ser utilizadas em teores mais altos para a obtenção de melhores propriedades, aumentando o peso do material. Por outro lado, observa-se que o módulo de Young de copolímeros em bloco contendo nanopartículas pode aumentar continuamente com a fração volumétrica da carga quando as partículas estão confinadas dentro de um certo domínio em particular, porém isso não é equivalente à média aritmética da propriedade nos componentes individuais, uma vez que a carga não fica confinada em toda a extensão do material<sup>[18]</sup>. Entretanto, dependendo das interações entre a nanocarga e a matriz e do estado de dispersão da nanocarga, as propriedades mecânicas do produto final podem ser até mesmo inferiores às da matriz. Assim, verifica-se que as propriedades mecânicas dos híbridos desses TPES e nanocargas dependem do tamanho, concentração, forma e estado de dispersão da nanocarga, bem como das interações entre as fases e da arquitetura da matriz<sup>[14, 18, 31]</sup>.

Mendoza e colaboradores<sup>[63]</sup> estudaram sistemas à base de copolímeros em bloco e nanopartículas de ouro. Sarkar e Alexandridis<sup>[18]</sup>, verificaram que nanocompósitos de copolímeros em bloco exibiram um comportamento viscoelástico não linear, diferente do copolímero puro. Os autores sugeriram uma possível irregularidade na distribuição das nanopartículas. Esse comportamento viscoelástico foi o resultado de dois efeitos concorrentes: a) o volume livre devido ao perfil de densidade não homogênea do polímero na superfície das partículas, que aumentou a mobilidade das cadeias e b) o efeito de ancoragem na superfície das partículas que restringe parcialmente a mobilidade das cadeias ancoradas.

O estado da dispersão das nanopartículas na matriz também afeta as propriedades mecânicas. Assim, partículas bem dispersas reforçam melhor a matriz do que partículas agregadas, já que nos agregados a quantidade de polímero na região interfacial diminui. Por outro lado, a organização espacial das nanopartículas também pode resultar em um reforço adicional. Nanocompósitos de TPEs incorporando uma rede contínua de nanopartículas podem exibir propriedades mecânicas superiores aos compósitos contendo nanopartículas aleatoriamente distribuídas<sup>[64]</sup>.

O controle morfológico é essencial para se conseguir explorar totalmente os potenciais de propriedades dos nanocompósitos poliméricos<sup>[18]</sup>. Enquanto que a boa dispersão de nanopartículas em polímeros normalmente depende muito das interações interfaciais, raramente se observa a disposição ordenada das nanocargas em domínios nanométricos bem definidos. Entretanto, o uso de copolímeros em bloco na preparação de nanocompósitos tem atraído grande atenção exatamente por permitir a fácil auto-organização e o controle da morfologia das nanocargas. Dependendo da natureza das interações entre as nanocargas e os polímeros, as partículas podem ser seletivas ou não-seletivas com relação a um domínio polimérico em particular.

Partículas não-seletivas preferem se localizar na interface dos domínios, onde os blocos poliméricos se unem. Já as partículas seletivas preferem se localizar no interior dos domínios formados por um bloco em particular. De acordo com Sarkar *et al.*<sup>[18]</sup> partículas pequenas são menos seletivas e se localizam nas regiões interfaciais pois o ganho de entropia translacional supera a perda na entropia conformacional. Por outro lado, para partículas grandes a perda na entropia conformacional predomina e essas tendem a ser capturadas para o interior dos domínios formados pelos blocos poliméricos.

Do ponto de vista do processamento e das aplicações, as propriedades mecânicas e reológicas dos nanocompósitos de TPEs são de vital importância. Também é muito importante relacionar as propriedades mecânicas e reológicas com a natureza e a microestrutura dos produtos obtidos.

Como se pode observar, então, a introdução de cargas em matrizes de TPEs constituídas por copolímeros em bloco estirênicos resulta em morfologias complexas e, conseqüentemente, em propriedades muito específicas.

Spoljaric e Shanks<sup>[65]</sup> dispersaram POSS funcionalizados com pigmentos em um copolímero SBS visando a obtenção de cor nesse material, com maior estabilidade do que aquela obtida pelo método tradicional de adição simples do pigmento ao polímero.

Os autores obtiveram boa uniformidade da cor e controle da sua intensidade. Além disso, foi observado um aumento no módulo e na  $T_g$ , devido à boa interação entre a carga e a matriz.

Quando os TPEs são constituídos por compostos de copolímeros em bloco acrescidos de um termoplástico e de um óleo extensor fica fácil deduzir que a complexidade aumenta ainda mais pela introdução de cargas minerais ou cargas híbridas. Poucos estudos são encontrados na literatura discutindo esse tipo de sistema.

O efeito da adição de 10 a 30 phr de sílica e calcita a um TPE composto por SEBS (100phr; 64,5 %), óleo mineral (35 phr; 22,6 %) e PP (20 phr; 12,9 %) foi estudado por Deniz e colaboradores<sup>[11]</sup>. Os autores encontraram uma diminuição na resistência à tração e ao rasgo com o uso da calcita, indicando que essa carga produz regiões mais frágeis nos materiais. A adição de sílica aumentou a resistência ao rasgo, sem afetar muito a resistência à tração. Como a transparência do material foi mantida, concluiu-se que existe uma certa adesão entre a carga e a matriz.

Tomacheski e colaboradores<sup>[66]</sup> estudaram o efeito de aditivos à base de sílica, fosfato e bentonita contendo íons  $Ag^+$  nas propriedades de compostos de SEBS/PP/óleo mineral (30/20/50) e verificaram uma pequena redução no módulo, indicando a inexistência de adesão interfacial entre os aditivos e o polímero. As análises de MET mostraram uma clara preferência das partículas de carga pela fase SEBS/óleo, com formação de aglomerados no caso da sílica.

As blendas SEBS/PP com fibras de aramida, polímeros condutores modificados com negro de fumo e polímeros líquido-cristalinos termotrópicos têm sido utilizados com cargas de reforço em TPEs estirênicos, resultando em melhores propriedades mecânicas<sup>[11]</sup>. Nanocargas baseadas em argilas também tem sido utilizadas como reforço<sup>[49]</sup>.

### **2.7.1 Nanocompósitos TPE/POSS**

Nos últimos anos, a literatura tem relatado a utilização de POSS como nanocargas em elastômeros termoplásticos<sup>[36]</sup> resultando em aumento considerável nas propriedades mecânicas e na estabilidade térmica.

De acordo com Yadav *et al.* <sup>[36]</sup>, o copolímero SEBS apresenta uma larga plataforma para o desenvolvimento de materiais multifuncionais, devido à alta reatividade dos blocos de PS, capaz de permitir sua funcionalização com as

nanopartículas de POSS. Porém, poucos trabalhos descrevem aplicações diretas TPE/POSS. Um desses trabalhos é o estudo de Ryu e colaboradores<sup>[67]</sup>, que citam uma possível aplicação dielétrica para SEBS/POSS quimicamente ligados através de metodologia *click coupling*. Trabalhos semelhantes foram publicados por Spoljaric *et al.*<sup>[34, 65]</sup> e Niu *et al.*<sup>[1]</sup>.

Outras bibliografias relatam aumento na  $T_g$  dos blocos de polibutadieno do SBS<sup>[68]</sup>, na estabilidade térmica<sup>[3]</sup>, na tensão máxima e módulo de *Young* de poliuretanos<sup>[69]</sup>, com a adição de POSS.

## 2.7.2 Propriedades dos nanocompósitos TPE/POSS

### 2.7.2.1 Propriedades reológicas

Embora as moléculas de POSS possam ser consideradas como as menores partículas de sílica possíveis, elas são fisicamente grandes com respeito às dimensões dos polímeros, podendo afetar seu comportamento reológico e viscoelástico<sup>[38]</sup>. A presença das cargas introduz novas forças de interação carga/matriz e cria restrições ao movimento das cadeias poliméricas. Assim, é de muito interesse estudar o comportamento reológico desses materiais.

Joshi *et al.*<sup>[38]</sup> verificaram que o módulo de armazenamento ( $G'$ ) e o módulo de perda ( $G''$ ) em função da frequência de nanocompósitos HDPE/POSS aumentaram com o teor de POSS. Entretanto, a viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) caiu para baixas concentrações (até 0,5 %), subindo depois. Esses nanocompósitos foram preparados através da enxertia do POSS nas cadeias do HDPE. Os autores consideraram que as partículas de POSS nas baixas concentrações atuaram como lubrificantes devido à miscibilidade, apresentando fracas ligações de van der Waals entre a carga e a matriz. Isso provavelmente reduziu os entrelaçamentos das cadeias e aumentou o volume livre, produzindo menor viscosidade complexa. Porém, com concentrações maiores de POSS, a miscibilidade a nível molecular diminui e se formam agregados ou nanocristais de POSS, os quais restringem o fluxo e aumentam a viscosidade. Nesses sistemas, acima de 5% de POSS, forma-se uma rede 3D de nanocristais de POSS, de modo que os materiais passam a exibir um comportamento de gel em baixas taxas de cisalhamento ( $0,1 \text{ rads}^{-1}$ ). Porém, a resistência dessa rede é baixa e a mesma se rompe sob forças moderadas.

Zhou e colaboradores<sup>[14]</sup> encontraram um comportamento reológico muito semelhante em nanocompósitos de PP com POSS preparados por mistura reativa. Entretanto, os mesmos materiais obtidos por mistura física simples não apresentaram a transição reológica do estado líquido para o estado de gel, devido ao fato de não apresentarem os pontos de enxertia das nanopartículas de POSS nas cadeias do polímero, que provavelmente atuam com pontos de ancoragem na formação da rede 3D. Porém, a análise dos índices de fluidez mostrou que o MFI dos nanocompósitos obtidos por enxertia foram maiores do que dos nanocompósitos obtidos por mistura física simples devido à degradação do polímero na presença do peróxido utilizado para promover a reação de enxertia. A aplicação do método de *Cole-Cole* para as misturas físicas mostrou uma boa compatibilidade, identificada pela homogeneidade do sistema no estado fundido. Um pequeno desvio foi observado somente nas composições com mais de 5 % de POSS, sugerindo a separação das fases. Isso se deve, provavelmente, à fraca interação partícula-partícula, que governa o comportamento reológico nas misturas físicas.

### 2.7.2.2 Morfologia

A incorporação de partículas nanométricas nas estruturas ordenadas dos copolímeros em bloco permite o controle da distribuição e orientação dessas partículas. Esse comportamento favorece o desenvolvimento de materiais de engenharia com propriedades muito específicas. Por causa disso, alguns autores afirmam que os copolímeros em bloco são melhores que os homopolímeros na fabricação de nanocompósitos<sup>[18]</sup>. Assim, o conhecimento da morfologia e das relações entre a morfologia e as propriedades é essencial.

A localização das nanopartículas em um nanocompósito com copolímeros em bloco depende do tamanho, concentração e propriedades superficiais da nanocarga, bem como das propriedades, conformação e massa dos copolímeros<sup>[18]</sup>. Outro fator importante é a presença de outras moléculas como óleos plastificantes.

Vimos anteriormente que os copolímeros em bloco podem apresentar diferentes arranjos de fases, em função do teor de cada componente e do método de processamento – dispersão na forma de esferas, cilindros, lamelas e também, estruturas co-contínuas. A literatura relata, por exemplo, que a adição de POSS contendo diferentes grupos fenila, por meio de enxertia, é capaz de afetar os parâmetros de rede da matriz, diminuindo o



grau de segregação dos blocos ao interagir favoravelmente com os domínios de PS, aumentando assim a compatibilidade entre os blocos PS e PB<sup>[39, 70, 71]</sup>.

### 2.7.2.3 Estabilidade térmica

Qiao e colaboradores<sup>[72]</sup> estudaram a estabilidade térmica de nanocompósitos de SEBS com nanopartículas de ouro em sistemas contendo óleo mineral. Os autores verificaram que a blenda SEBS/óleo apresentou dois picos de degradação, um em temperatura mais baixa (máximo em 283,6 °C) referente ao óleo plastificante e outro, com máximo em 435,6 °C, devido à degradação do SEBS. A adição das nanopartículas aumentou a estabilidade térmica do SEBS, o que foi atribuído à compatibilidade entre a matriz polimérica e a nanocarga. Porém, a temperatura de máxima taxa de degradação do óleo mineral diminuiu.

A utilização de argila montmorilonita em matriz de SEBS por Chang, *et al.*<sup>[73]</sup>, também obteve melhorias na estabilidade térmica. Os dados apresentados por eles refletem uma melhoria térmica medida em 5 % de degradação de 47 °C, utilizando 10 % de MMT. E com a adição de 10 % de SEBS-g-MA, a melhoria foi cerca de 62 °C. A melhor estabilidade térmica é descrita como sendo a diminuição da permeabilidade do oxigênio causado pelas nano-lâminas de argila dispersos na matriz.

Em resumo, existe uma lacuna na literatura no que se refere a sistemas híbridos com matriz baseada em SEBS e nanopartículas de POSS. Essas matrizes já encontram aplicação comercial e suas propriedades podem ser melhoradas com a adição de nanocargas, conforme encontrado para sistemas similares. Neste trabalho, serão utilizadas nanopartículas de POSS contendo diferentes grupos pendentos, visando estudar seus efeitos sobre as propriedades da matriz SEBS/PP/óleo.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 MATERIAIS E FORMULAÇÕES

Para a realização deste trabalho foram utilizados três tipos de POSS.

**Tabela 1:** Tipos de POSS utilizados no trabalho.

Sigla	Nome	Fórmula molecular	Massa ( $\text{g mol}^{-1}$ )	Grupamento R	Densidade $\rho_4^{20}$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	Fornecedor
AM0265	Aminopropil isobutil-POSS	$\text{C}_{31}\text{H}_{71}\text{NO}_{12}\text{Si}_8$	874,58	Isobutila	1,16	Hybrid Plastics
SO1450	Trisilanol isobutil-POSS	$\text{C}_{28}\text{H}_{66}\text{O}_{12}\text{Si}_7$	791,42	Isobutila	1,13	Hybrid Plastic
SO1458	Trisilanol fenil-POSS	$\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{O}_{12}\text{Si}_7$	931,34	Fenila	1,42	Hybrid Plastic

Os demais materiais utilizados na preparação dos TPEs foram:

- Homopolímero de polipropileno (PP H603) na forma de pellets (MFI 1,5 g/10 min a 230 °C e densidade 0,905 g/cm<sup>3</sup>), produzido pela Braskem.
- Copolímero em bloco de estireno - etileno/butileno - estireno (SEBS, Kraton G1651), Mw = 194.000, densidade 0,91 g/cm<sup>3</sup>, produzido pela Kraton, contendo 33% de estireno em massa.
- Copolímero em bloco de estireno - etileno/butileno - estireno (SEBS, Kraton G1643), Mw = 109.000, densidade 0,90 g/cm<sup>3</sup>, produzido pela Kraton, contendo 20% de estireno em massa.
- Óleo plastificante NYPAR 303, viscosidade 11,85 mm<sup>2</sup>/s, a 100°C, e densidade 0,874 g/cm<sup>3</sup>, com 64% de óleos parafínicos e 36% de óleos naftênicos, produzido pela Nynas.
- Sunox 1010: antioxidante fenólico, produzido pela Sunny, com ponto de fusão entre 110 °C e 125 °C.

Foram preparados sistemas binários utilizando uma matriz constituída por SEBS G1643, adequado para processamento no estado fundido, ao qual foram adicionados 2,5

phr de cada um dos três tipos de POSS investigados, e diferentes concentrações de óleo mineral, conforme mostrado na Tabela 2.

**Tabela 2:** Composição dos nanocompósitos com matriz de SEBS/óleo mineral.

Nome	SEBS, %	PP, %	Óleo, %	Carga, %	Carga/Polímero, g/100g
G1643	100,00	0	0	0	0
G1643_AM0265	97,56	0	0	2,44	2,50
G1643_SO1650	97,56	0	0	2,44	2,50
G1643_SO1658	97,56	0	0	2,44	2,50
G1643_50phr	66,67	0	33,33	0	0
G1643_75phr	57,14	0	42,86	0	0
G1643_100phr	50,00	0	50,00	0	0

Observação: Foi adicionado 0,25% de antioxidante, considerando a massa total.

Também, foram preparados sistemas utilizando uma matriz ternária, constituída por SEBS G1651/PP/óleo mineral, na proporção 100/35,5/157,7, com teores de carga variando de 1 a 5 phr, conforme mostrado na Tabela 3. Essa matriz ternária contém um *grade* de SEBS que não pode ser processado individualmente, por isso necessita da adição de um termoplástico. A formulação utilizada é uma formulação comercial.

**Tabela 3:** Composição dos TPEs

Nome	SEBS, %	PP, %	Óleo, %	Carga, %	Carga/Polímero, g/100g
Matriz TPE	34,11	12,11	53,79	0	0
AM0265 1phr	33,99	12,07	53,60	0,34	0,74
AM0265 2,5phr	33,82	12,01	53,33	0,85	1,84
AM0265 5phr	33,53	11,90	52,88	1,68	3,69
SO1650 1phr	33,99	12,07	53,60	0,34	0,74
SO1650 2,5phr	33,82	12,01	53,33	0,85	1,84
SO1650 5phr	33,53	11,90	52,88	1,68	3,69
SO1658 1phr	33,99	12,07	53,60	0,34	0,74
SO1658 2,5phr	33,82	12,01	53,33	0,85	1,84
SO1658 5phr	33,53	11,90	52,88	1,68	3,69

Observação: Em todas as formulações foi adicionado 0,25% de antioxidante, considerando a massa total.

### **3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS**

Os componentes dos sistemas foram inicialmente pré-misturados à temperatura ambiente e deixados em repouso até que o plastificante (óleo mineral) fosse absorvido. O processamento no estado fundido foi feito em uma câmara de mistura Rheomix 600 OS, acoplada a um Rheo-Drive 7 PolyLab, ambos fabricados pela Haake. As amostras foram processadas utilizando rotores do tipo *roller*, à temperatura de 180 °C, 100 rpm, durante 10 minutos.

A massa de material utilizada na câmara de mistura do reômetro foi calculada considerando-se 70 % do volume livre (70 % de 69 cm<sup>3</sup>), por recomendação do fabricante. Para isso foram consideradas as densidades dos componentes utilizados. O produto obtido foi prensado em um molde de 2 mm de espessura, a 180 °C, a 90 psi, durante 60 segundos.

### **3.3 CARACTERIZAÇÃO**

As amostras de POSS foram caracterizadas quanto à sua temperatura de fusão e propriedades térmicas (DSC e TGA).

Os nanocompósitos foram avaliados por testes de densidade e dureza, propriedades térmicas (DSC e TGA), análises mecânicas (tração), análises dinâmico-mecânicas (DMA), morfológicas (MET) e reológicas.

#### **3.3.1 Ensaios mecânicos de tração**

Os testes de tração foram realizados à temperatura ambiente, utilizando uma Máquina Universal de Ensaios Mecânicos EMIC DL 10.000, com velocidade de separação de garras de 200 mm.min<sup>-1</sup>, célula de carga de 5.000 N e extensômetro apropriado para elastômeros, de acordo com a Norma DIN 53.504 (Determination of tensile stress/strain properties of rubber. 1994). Os corpos de prova foram cortados utilizando navalha do tipo S2. As dimensões dos corpos de prova podem ser observadas na Figura 7. A dimensão 20 mm corresponde ao espaço que fica entre as garras do extensômetro, na falta dele é utilizado o valor livre entre as garras que ficou fixo em 45 mm.

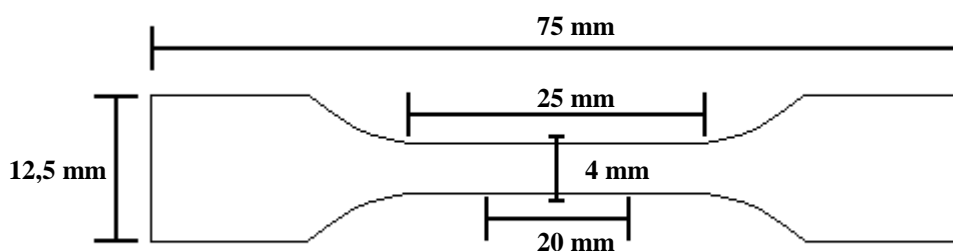


Figura 7. Representação dos corpos de prova utilizados nos testes de tração.

### 3.3.2 Análises termogravimétricas (TGA)

As análises foram feitas em um analisador termogravimétrico da T.A. Instruments, modelo Q50, em atmosfera inerte de  $N_2$  a uma vazão  $50 \text{ mL min}^{-1}$  e realizadas no intervalo de temperatura de  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  para as cargas e de  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  para os compósitos, com taxa de aquecimento de  $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . A quantidade de amostra utilizada foi de 10 mg a 15 mg.

### 3.3.3 Análises dinâmico-mecânicas (DMA)

As propriedades dinâmico-mecânicas foram determinadas no equipamento Q800 AT DMA da TA Instruments, no módulo de multifreqüência, e as amostras analisadas de duas formas: barra duplamente engatada (*dual cantilever*) e extensão de filme. As dimensões dos corpos de prova para *dual cantilever* foram de 36 mm (comprimento) x 14 mm (largura) x 2,1 mm (espessura). As dimensões dos corpos de prova para extensão de filme foram de 1,6 mm (comprimento) x 0,07 mm (largura) x 0,11 (espessura).

As análises foram feitas na faixa de temperatura de  $-130 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  para as análises em *dual cantilever* e de  $-10 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  para as análises em modo extensão de filme, ambas com taxa de aquecimento de  $3 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , na freqüência de 1 Hz e deformação de 0,1 %. O módulo de armazenamento ( $E'$ ) e o fator de perda ( $\tan \delta$ ) foram plotados em função da temperatura. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) foi estimada pelo valor máximo do pico da curva  $\tan \delta$ .

### 3.3.4 Densidade

A densidade (massa específica) de um corpo define-se como o quociente entre a massa e o volume desse corpo. As densidades das amostras foram determinadas utilizando o método hidrostático, onde a densidade é o quociente entre o peso da amostra e a diferença entre o peso da amostra e o peso da amostra submersa na água, multiplicados pela densidade da água na mesma temperatura, conforme a Equação 1.

$$\rho = \frac{Massa}{Massa - Massa_{(sub)}} \times \rho_{(água)} \text{ (Eq.01)}$$

As análises foram realizadas em triplicata, e foi considerado o valor médio, conforme a norma ASTM-D-792.

### 3.3.5 Dureza

A dureza Shore A das amostras foi determinada através de um Durômetro Bareiss Analógico Shore A. Cinco medidas foram feitas para cada amostra, durante 3 segundos, usando três placas sobrepostas, para obter 6 mm de espessura conforme a norma DIN 53505 (Shore hardness testing A and D. 2000).

### 3.3.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Para a preparação das amostras dos nanocompósitos para análise de MET, foi utilizado o ultramicrotomo RMC CXL, com uma câmara criogênica mantida a uma temperatura de -130 °C. Posteriormente ao resfriamento, utilizando uma lâmina de diamante, foram realizados cortes com espessuras de aproximadamente 100 nm, que foram coletados em telas de cobre de 300 mesh e analisados em um microscópio eletrônico de transmissão Jeol JEM-1200 Ex II com tensão de aceleração de 80 kV.

### 3.3.7 Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises térmicas por calorimetria exploratória diferencial foram realizadas em um DSC Thermal Analyst 2100/TA Instruments. O grau de cristalinidade foi determinado a partir da seguinte relação:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{w \cdot \Delta H_m^0} \cdot 100 \text{ (Eq. 02)}$$

Onde:  $\Delta H_m$  é o calor de fusão da substância pura com 100% de cristalinidade;  $w$  é a fração em peso do PP encontrado no nanocompósito. O valor de  $\Delta H_m^0$  para o PP foi de 207,1 J/g<sup>[74]</sup>.

Para a realização das análises foram utilizadas em torno de  $8,0 \pm 0,3$  mg de amostra. As amostras foram submetidas a aquecimento de  $-50^\circ\text{C}$  até  $200^\circ\text{C}$  a uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ . Na temperatura desejada, foi mantida por 5 minutos e resfriadas até  $-50^\circ\text{C}$ , na mesma taxa e reaquecida novamente, sob atmosfera de nitrogênio. O ciclo foi repetido e os valores de  $T_m$ ,  $T_c$  e  $X_c$  foram obtidos no segundo ciclo.

### 3.3.8 Reologia

As propriedades reológicas foram medidas utilizando um reômetro MCR 101 da Antonpar, com geometria de placas paralelas com diâmetro de 30 mm. A distância entre as placas foi mantida em 1 mm. Primeiramente, o limite viscoelástico linear foi analisado para os nanocompósitos através de experimentos de varredura de deformação. As medidas foram realizadas de 0.1 a 100 % de deformação ( $\gamma_0$ ) a uma frequência angular ( $\omega$ ) fixa de  $0.1 \text{ rad.s}^{-1}$  e temperatura de  $200^\circ\text{C}$ . O comportamento viscoelástico das misturas e dos nanocompósitos foi determinado através de experimentos de varredura de frequência, realizados entre 0.1 e  $100 \text{ rads}^{-1}$ . As medidas de varredura de frequência foram realizadas dentro do limite viscoelástico linear, conforme descrito na literatura<sup>[8, 75]</sup>.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados presentes neste trabalho estão divididos em quatro partes: a) caracterização das nanocargas; b) caracterização de blendas binárias SEBS/óleo mineral; c) caracterização de nanocompósitos binários SEBS/POSS; e d) caracterização de nanocompósitos de POSS com matriz de TPE formada pela blenda SEBS/PP/óleo mineral. As blendas binárias SEBS/óleo e os nanocompósitos binários SEBS/POSS foram estudados inicialmente para avaliar os efeitos individuais da adição de óleo e POSS à matriz utilizando sistemas menos complexos.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS POSS

Conforme se pode observar a partir das estruturas mostradas na Figura 8, as nanopartículas de POSS utilizadas neste trabalho apresentam diferenças importantes sob dois aspectos: a) enquanto que o POSS AM0265 apresenta o núcleo central de óxido desilício na forma de uma gaiola fechada constituída por 20 átomos, os POSS do tipo SO têm o núcleo central na forma de uma gaiola parcialmente aberta, na qual faltam alguns átomos de Si e O; b) os grupos orgânicos ligados nos vértices das gaiolas apresentam características diferentes em termos de estrutura e polaridade. As nanopartículas de POSS AM0265 apresentam grupos isobutila e um grupo alquil-amino, as nanopartículas de POSS SO1450 apresentam grupos isobutila e hidroxila, e as nanopartículas de POSS SO1458 apresentam grupos fenila e hidroxila. Espera-se que esses diferentes substituintes resultem em diferentes interações com os componentes das matrizes utilizadas.

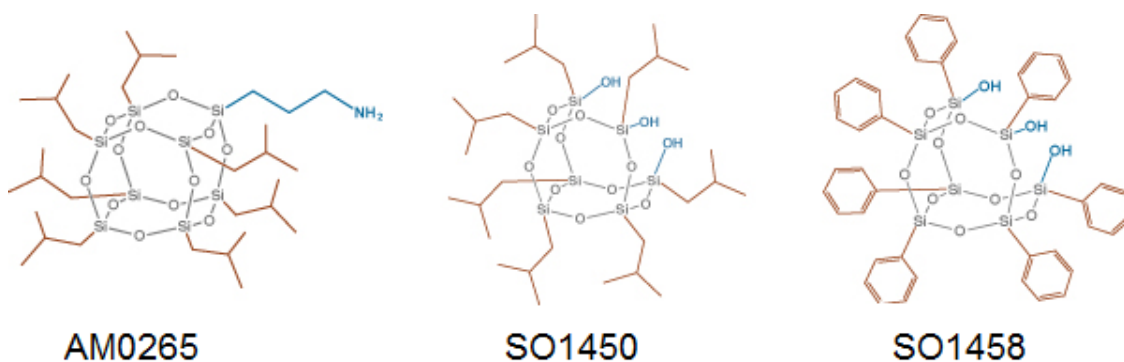


Figura 8. Estrutura das nanopartículas de POSS utilizadas neste trabalho<sup>[28]</sup>.



#### 4.1.1 Temperatura de fusão

Os diferentes grupos substituintes dos núcleos de POSS são responsáveis por diferentes interações entre as nanopartículas que afetam suas propriedades físicas e químicas. Inicialmente, foram determinadas as temperaturas de fusão das cargas utilizando um equipamento convencional de determinação de temperatura de fusão. Esses dados são importantes para ajudar a explicar as características dos produtos obtidos, especialmente em termos das temperaturas de processamento empregadas na sua preparação. A Tabela 4 mostra os resultados dessas determinações.

**Tabela 4.** Temperaturas de fusão determinadas experimentalmente utilizando microscópio óptico.

Especificação	Grupos substituintes	Temperatura de fusão
AM0265	Isobutila + alquil-amino	195 °C
SO1450	Isobutila + hidroxila	226 °C
SO1458	Fenila + hidroxila	266 °C

Os resultados mostram que as temperaturas de fusão de todas as cargas são superiores às temperaturas utilizadas na preparação dos nanocompósitos (180 °C). Isso significa que as mesmas devem se manter como partículas “rígidas” durante o processamento, o que dificulta a formação de domínios isolados de POSS nos materiais.

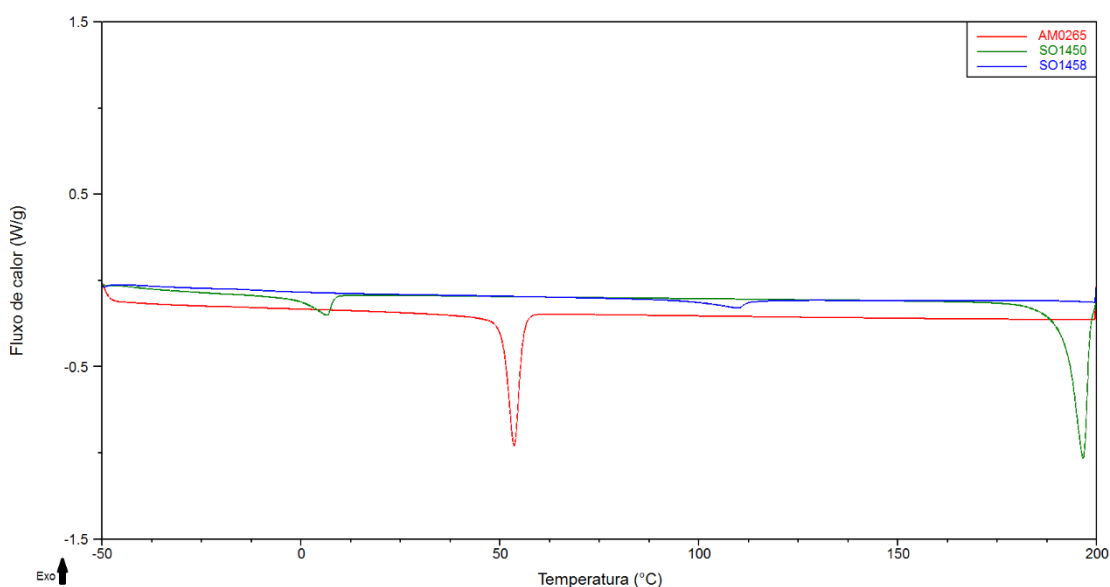
Considerando os grupos substituintes, é possível verificar que a presença dos grupos hidroxila, mais polares, aumenta a temperatura de fusão dos POSS, devido ao estabelecimento de interações mais fortes entre as partículas através de ligações de hidrogênio. As ligações de hidrogênio devidas à funcionalidade de amina primária do POSS AM0265, além de serem mais fracas, são em menor número do que nas demais cargas, por isso sua temperatura de fusão é mais baixa. Entre os POSS contendo grupos hidroxila, o SO1458 apresenta a maior temperatura de fusão devido à presença dos substituintes fenila que, além de apresentarem maior massa, são estruturas mais rígidas com maiores forças de interação que os grupos isobutila do SO1450.

#### 4.1.2 Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A presença de diferentes substituintes nas estruturas cíclicas dos POSS afeta a estrutura dessas nanopartículas, permitindo que as mesmas formem tanto estruturas cristalinas quanto amorfas e, como tais, podem apresentar eventos térmicos de fusão e/ou transição vítrea ( $T_g$ ). A análise por calorimetria exploratória diferencial foi

utilizada para determinar a presença de estruturas cristalinas e/ou amorfas nos POSS estudados.

A Figura 9 mostra as curvas de aquecimento obtidas por DSC dos três POSS utilizados neste trabalho. Pode-se observar que até a temperatura de 200 °C o POSS AM0265 apresentou apenas um pico endotérmico, em 53 °C. Nas curvas de resfriamento (não mostradas), é observado um pico exotérmico em torno de 45 °C. Um estudo do comportamento térmico de POSS substituídos com diferentes grupos alquila<sup>[29]</sup>relata que POSS com grupamentos isopentila tem  $T_m = -37$  °C e com grupos iso-heptila a  $T_m$  é de 65 °C, o que estaria de acordo com um evento de fusão no AM0265 em 53 °C, devido à presença dos grupos isobutila. Entretanto, a análise dos cristais sob aquecimento, utilizando microscópio óptico, mostrou que a fusão só ocorre em 195 °C. Assim, pode-se propor que o evento em 53 °C está relacionado com alguma alteração na estrutura dos cristais, evidenciando um polimorfismo. Dessa maneira, o processamento a 180 °C durante a preparação dos nanocompósitos, é feito com o POSS AM0265 na forma sólida cristalina.



**Figura 9. Termogramas de aquecimento e resfriamento dos POSS, obtidos por DSC.**

Os POSS AM0265 e o SO1450 têm os mesmos grupamentos isobutila nos seus vértices, mas diferem quanto à presença do grupo aminopropil (AM0265) e hidroxila (SO1450). As nanopartículas SO1450, com grupos hidroxila e alquila, apresentaram dois picos endotérmicos, em 6,5 °C e 173 °C, durante o aquecimento, conforme mostrado na Figura 9. Na curva de resfriamento (não mostrada), eventos exotérmicos correspondentes também foram encontrados. A análise dos cristais sob aquecimento,

utilizando microscópio óptico, mostrou que a fusão dos cristais ocorre em 226 °C. Assim, os picos endotérmicos em temperaturas mais baixas foram atribuídos, também, a transformações de fase cristalina. A  $T_m$  mais alta do que no AM0265 está relacionada, provavelmente, com os grupos hidroxila, que estabelecem ligações de hidrogênio mais fortes, aumentando a energia necessária para a fusão do material. A presença de múltiplos picos de fusão em amostras de POSS já tem sido relatada na literatura<sup>[76]</sup> e é atribuída à formação de diferentes fases cristalinas (polimorfismo).

A amostra de POSS SO1458 apresentou um pequeno evento térmico em aproximadamente 110 °C. Zhang *et al.*<sup>[13]</sup> encontraram comportamento semelhante para um POSS contendo o grupo 9,10-dihidro-9-oxa-10-óxido-10-fosfafeniluretano (um difenil fosfato) ligado nos seus vértices. Os autores atribuíram o evento em 106,6 °C a uma transição vítrea. O mesmo foi observado em outros estudos de POSS contendo grupos fenila nos vértices<sup>[77]</sup>. Em um desses estudos, a  $T_g$  do fenil-etil-POSS foi identificada em -30 °C<sup>[33]</sup>, mostrando que os valores das temperaturas de transição vítrea podem variar bastante. No presente trabalho, a curva de resfriamento (não mostrada) apresenta um pico exotérmico em 100 °C, permitindo propor que o evento seja uma mudança de estrutura cristalina. Ao microscópio óptico, a fusão dos cristais foi observada em 266 °C.

É possível determinar que as entalpias das transições observadas no POSS AM0258 (17,41 J g<sup>-1</sup> em 53 °C) e no POSS SO1450 (22,55 J g<sup>-1</sup> em 196 °C) são maiores do que as apresentadas no POSS SO1458 (3,58 J g<sup>-1</sup> em 110 °C).

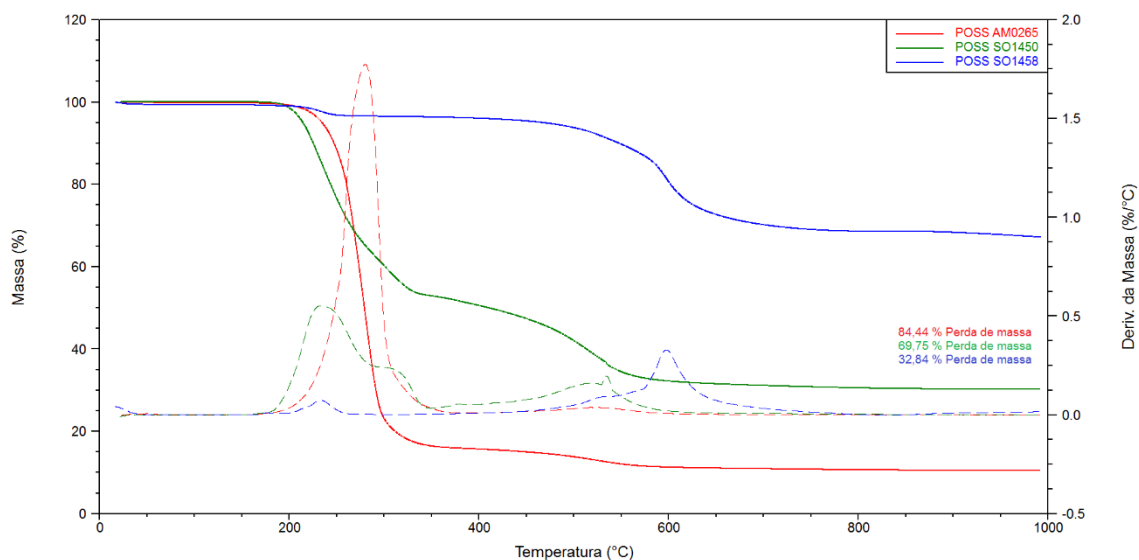
Assim, a partir dos resultados experimentais, é possível concluir que todas as cargas de POSS utilizadas neste trabalho mantêm-se na forma sólida cristalina durante o processamento dos nanocompósitos a 180 °C.

#### **4.1.3 Análise termogravimétrica dos POSS**

Nanopartículas de POSS tem sido utilizadas com sucesso para melhorar propriedades de polímeros tais como temperatura de uso e resistência à oxidação<sup>[32]</sup>. Assim, o conhecimento da estabilidade térmica desses materiais torna-se muito importante, tanto no que se refere às suas aplicações como quanto ao seu comportamento durante o processamento. Visando avaliar a estabilidade térmica das nanopartículas de POSS foram realizadas análises por TGA. As análises termogravimétricas permitem acompanhar perdas e ganhos de massa que ocorrem em

uma amostra com a elevação da temperatura. As perdas de massa ocorrem devido a transformações tais como volatilização, decomposição ou vaporização. O ganho de massa pode ser decorrente da oxidação da amostra quando a análise é feita em atmosfera oxidante, por exemplo.

Devido à presença de diferentes grupos substituintes, as curvas de degradação térmica dos POSS em atmosfera inerte apresentaram comportamentos bastante diferenciados (Figura 10). O POSS AM0265, com um grupo alquil-amino e diversos grupos alquila, iniciou uma significativa perda de massa em torno de 193 °C, com máximo em 280 °C. Essa perda de massa correspondeu a cerca de 85% do material. Fina *et al.*<sup>[32]</sup> atribuíram perdas similares de alquil-POSS, em atmosfera inerte, a processos predominantemente de sublimação e volatilização, conforme o tamanho dos grupos alquila presentes. Sendo partículas muito pequenas e com grande simetria, a sublimação dos POSS é um fenômeno muito provável. Mantz *et al.*<sup>[64]</sup> também verificaram essa tendência em certos POSS analisados sob atmosfera inerte, contudo a análise de ponto de fusão mostra que o mesmo funde em 195 °C, o que descarta a sublimação. Para o POSS AM0265 observa-se, ainda, a perda lenta de cerca de 5% de massa na faixa de temperatura que vai de 370 °C a 600 °C. De acordo com a literatura<sup>[64]</sup>, durante a etapa de sublimação é possível a ocorrência de algumas reações de polimerização dos POSS, produzindo um resíduo insolúvel. Esse resíduo é responsável por uma segunda etapa de degradação em temperatura mais elevada. Ao final da análise, verifica-se a formação de cerca de 10 a 11% de resíduo, o que está de acordo com o que tem sido relatado na literatura, sendo provavelmente constituído por estruturas do tipo siloxano<sup>[27]</sup>.



**Figura 10. Curvas de perda de massa com a temperatura (linhas sólidas) e suas derivadas (linhas tracejadas) das amostras de POSS. Os valores de perda de massa mostrados não correspondem aos valores finais dos resíduos.**

A curva de perda de massa do POSS SO1450 apresentou-se bem mais complexa do que aquela encontrada para o POSS AM0265. O primeiro intervalo de perda de massa, entre 185 °C e 350 °C, pode ser considerado como um processo em duas etapas. Essa decomposição ocorre precocemente com relação ao POSS AM0265, indicando menor estabilidade térmica. Possivelmente o menor número de ligações entre os átomos da estrutura cíclica no POSS SO1450 e a menor massa diminui a resistência térmica do POSS AM0265. O primeiro pico de perda de massa, em torno de 240 °C deve-se, provavelmente, a um processo de volatilização, à semelhança do fenômeno observado no AM0265. O ombro à direita desse pico pode ser devido à perda de moléculas de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O<sup>[64]</sup>, devido a reações de polimerização, facilitadas pela presença de grupos hidroxila reativos. O produto obtido dessa polimerização, por sua vez, dá origem ao pico destacado de degradação com máximo em 530 °C correspondendo a 70 % de perda de massa.

O POSS SO1458, que tem a maior massa molar entre as nanocargas, apresentou comportamento significativamente diferente, com pequena perda de massa na região da sublimação (230 °C), correspondendo a menos de 5 % de perda mássica. Devido à inércia química dos anéis aromáticos substituintes, esse POSS mostrou grande estabilidade térmica até 500 °C. Nessa temperatura iniciou-se de fato o processo de decomposição, com máximo em torno de 600 °C, identificando a degradação de estruturas muito estáveis, que requerem grande energia para a quebra de ligações. Para esse POSS foi obtido um alto teor de resíduos no final (em torno de 70%). Esses

resíduos foram atribuídos por Fina *et al.*<sup>[32]</sup> a uma fração inorgânica de Si-O associada a carbono, incapaz de se transformar em produtos gasosos por aprisionamento na estrutura derivada dos grupos aromáticos que se condensaram.

## **4.2 SISTEMAS SEBS/PLASTIFICANTE**

Inicialmente foi estudado o efeito da adição do óleo mineral ao SEBS, visando avaliar as modificações introduzidas pelo plastificante nas propriedades da matriz polimérica, independentemente da presença de outros componentes. Foram testadas composições contendo de 50 a 100 phr de plastificante, para permitir a comparação com outras formulações.

### **4.2.1 Dureza e densidade**

A dureza é uma propriedade muito importante na caracterização dos materiais elastoméricos, sendo muitas vezes a característica que define sua aplicação. Uma razão para isso é que essa é uma das poucas propriedades dos materiais poliméricos que podem ser avaliadas do ponto de vista sensorial. Assim, entre os TPEs, o toque é um dos critérios chave para a escolha das suas aplicações e o toque está diretamente relacionado com a dureza. A dureza é definida com a resistência de um material à deformação permanente à indentação. Existem duas escalas de medida de dureza, a escala Shore A e a escala Shore D. A dureza 90 Shore A corresponde grosseiramente à dureza 40 Shore D. Assim, materiais mais duros que 90 Shore A são medidos geralmente na escala Shore D. A dureza dos TPEs pode variar de na escala Shore A aos valores mais altos da escala Shore D. Vemos na Tabela 5 que a adição de óleo plastificante altera significativamente a dureza da matriz de SEBS, diminuindo-a de 56 para 26 e chegando a 16 Shore A com a adição de 100 phr de óleo mineral. Essa redução na dureza deve ser compensada pela adição de carga mineral e de um componente termoplástico na preparação dos nanocompósitos.

Com relação à densidade, verificou-se que a adição do óleo mineral não alterou significativamente a propriedade.

**Tabela 5.** Dureza e densidade das blendas SEBS/óleo mineral.

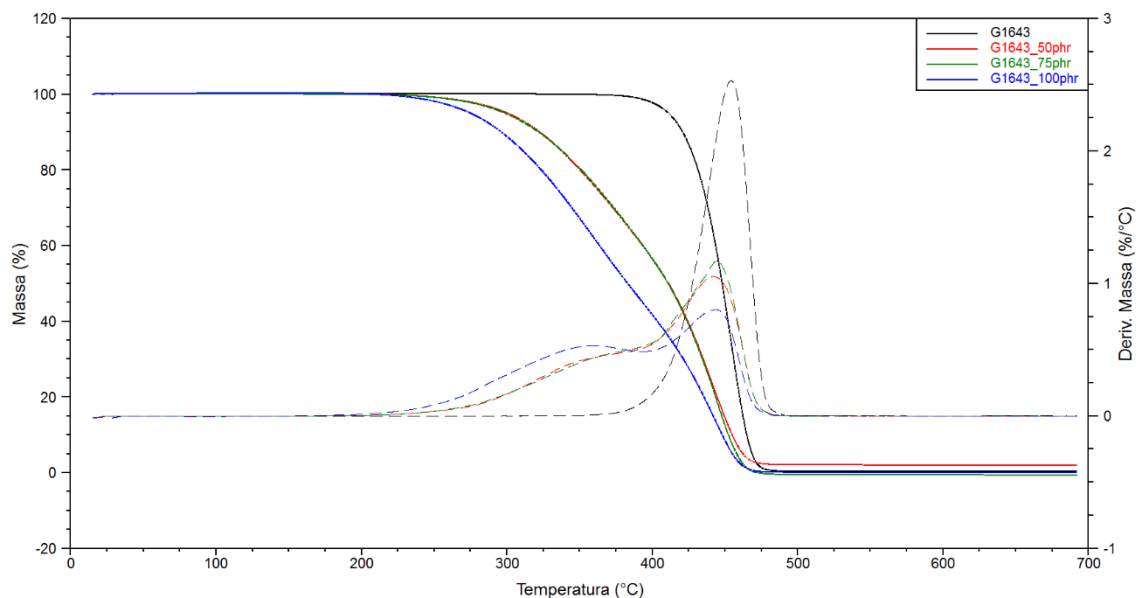
Amostras	Dureza (Shore A)	Densidade (g cm <sup>-3</sup> )*
SEBS	56 ± 1,3	0,956
SEBS/óleo 50phr	26 ± 0,7	0,956
SEBS/óleo 75phr	22 ± 0,7	0,951
SEBS/óleo 100phr	16 ± 1,2	0,948

\* Variação da densidade menor que 0,00001.

#### 4.2.2 Análise termogravimétrica das blendas SEBS/óleo

A Figura 11 mostra o comportamento da matriz de SEBS e dos sistemas contendo diferentes teores de óleo plastificante, com relação à perda de massa em função da temperatura. Observa-se que a adição do plastificante acelerou o processo de perda de massa, a qual iniciou em temperaturas menores, em torno de 230 °C, em comparação com a matriz de SEBS pura, que iniciou a degradação em torno de 390 °C. Em trabalho anterior<sup>[6]</sup>, observou-se que o pico de perda de massa do óleo puro ocorreu com  $T_{max}$  em 392 °C. Nas blendas com SEBS, o pico de perda de massa encontrado para o óleo plastificante foi em torno dos 350 °C em todas as composições. Na faixa de temperatura que vai de 230 °C a 450 °C verificou-se que o percentual de perda de massa aumentou com o teor de óleo utilizado.

As curvas de DTG indicam que o início da decomposição da matriz de SEBS não apresentou grande alteração com a adição do plastificante, embora as posições dos máximos de taxa de decomposição tenham apresentado pequenas mudanças de posição, que podem ser devidas a erros inerentes à própria técnica de análise.



**Figura 11.** Curvas de perda de massa (linhas sólidas) e da derivada de perda de massa (linhas tracejadas) em função da temperatura, das amostras SEBS G1643/óleo plastificante.

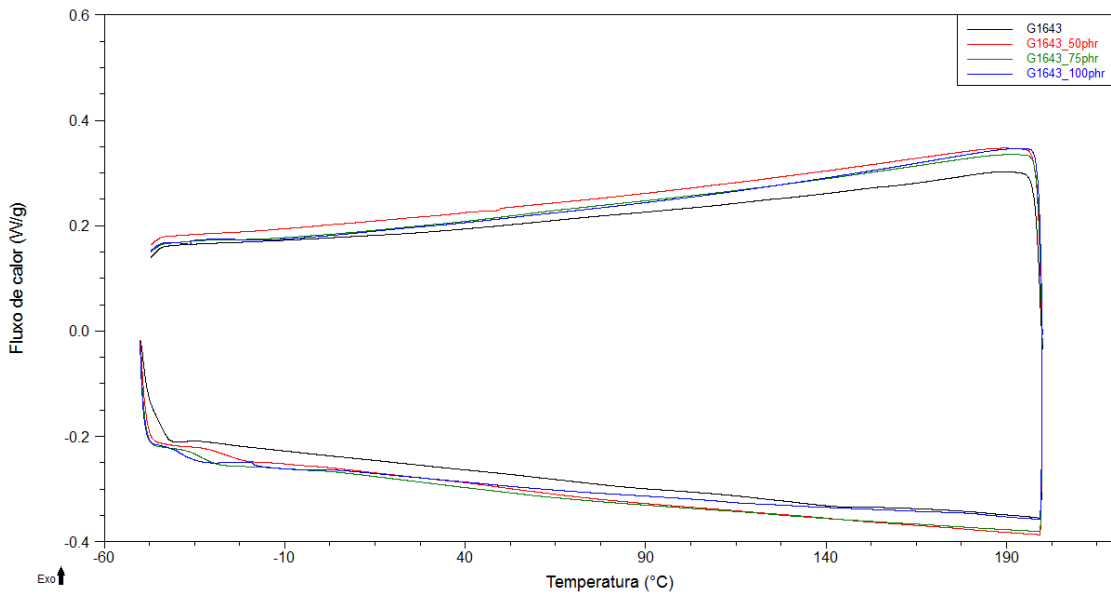
Os resultados mostraram que, na temperatura de processamento usual para esses materiais, abaixo de 200 °C, os sistemas são estáveis, não ocorrendo perda do óleo por evaporação.

#### 4.2.3 Propriedades térmicas das blendas SEBS/óleo

Foram realizadas análises de DSC visando verificar a ocorrência ou não de processos de cristalização a frio na matriz, que poderia alterar suas propriedades mecânicas. Essa transição se refere à cristalização de cadeias poliméricas que acontece acima da T<sub>g</sub> da fase amorfa e que pode produzir um aumento no módulo do material.

Os resultados mostrados na Figura 12 indicam que o processo de cristalização a frio não está presente nesses sistemas. Entretanto, alguns eventos térmicos pouco pronunciados foram observados em baixas temperaturas, aproximadamente entre -40 e -10 °C, os quais estão relacionados com as regiões de transição vítrea do componente elastomérico do SEBS.

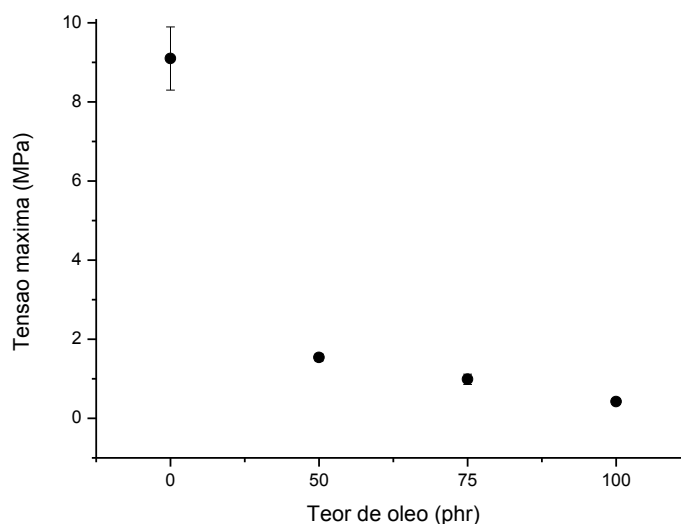




**Figura 12.** Termogramas de aquecimento (segundo ciclo) e de resfriamento das amostras de SEBS e SEBS/óleo mineral, obtidos por DSC.

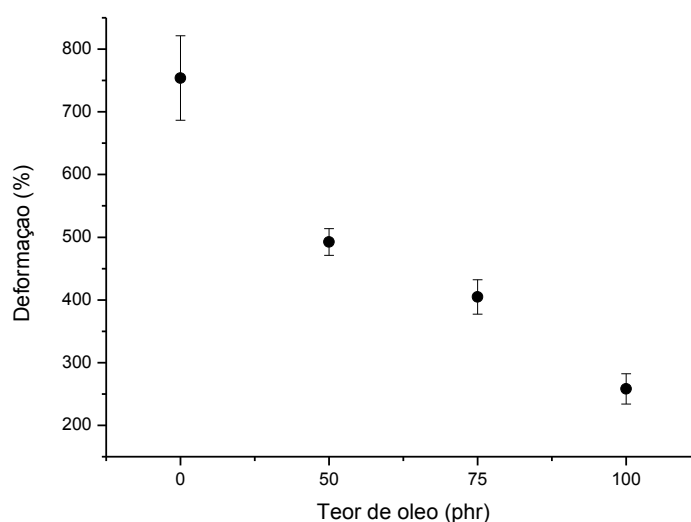
#### 4.2.4 Propriedades mecânicas

As amostras de SEBS plastificadas com óleo mineral (Figura 13) tiveram resistência mecânica inferior à da matriz de SEBS, como esperado. Observa-se um declínio acentuado com 50 phr de plastificante na amostra. A partir desse teor, o decréscimo na resistência mecânica com o aumento do teor de óleo não é tão significativo. De acordo com a literatura, o óleo plastificante tem uma boa interação com a fase contínua de etileno-butileno do SEBS<sup>[7, 8, 60, 61]</sup>. Isso facilita o deslizamento das cadeias, diminuindo a resistência mecânica do material.



**Figura 13. Tensão máxima do SEBS em função do teor de óleo mineral.**

A perda de propriedades pode ser vista também no alongamento na ruptura (Figura 14), com um decréscimo aproximadamente linear da propriedade em função do teor de óleo mineral. Perdem-se praticamente 100 pontos percentuais na deformação a cada 25 phr de plastificante adicionado.

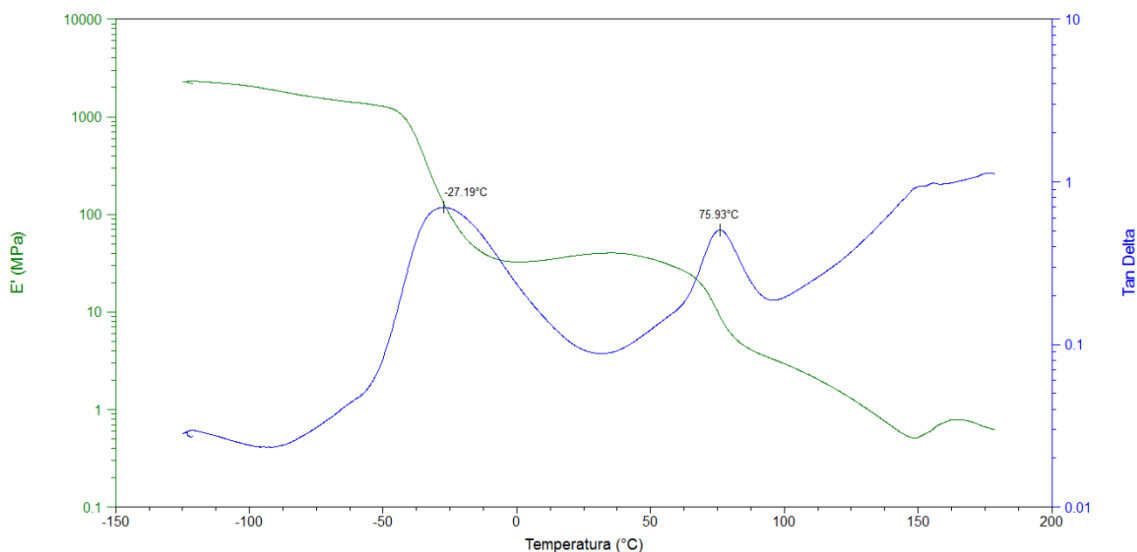


**Figura 14. Alongamento na ruptura do SEBS em função do teor de óleo mineral.**

#### 4.2.5 Propriedades dinâmico-mecânicas

A Figura 15 mostra as curvas de módulo de armazenamento e tan delta da matriz de SEBS G1643. As variações nas curvas de DMA dependem não só da

composição, mas também do teor de cada componente e da morfologia do elastômero termoplástico. Como o SEBS é um material heterofásico, constituído por domínios ricos em PS e domínios ricos em poli(etileno-butileno), é possível observar duas regiões de transição vítrea.



**Figura 15. Comportamento do módulo de armazenamento e de tan delta em função da temperatura para a matriz de SEBS.**

A  $T_g$  do componente elastomérico fica bem nítida no pico da curva de tan delta em  $-27\text{ }^\circ\text{C}$ , característico dos elastômeros. Com relação ao componente rígido, o PS, observa-se uma  $T_g$  em  $76\text{ }^\circ\text{C}$ . A transição vítrea do PS normalmente se encontra na região próxima a  $90\text{ }^\circ\text{C}$  [75]. O resultado indica que a presença da fase elastomérica do SEBS afetou a mobilidade dos segmentos de PS, possivelmente porque esses componentes encontram-se unidos covalentemente na forma de um copolímero em bloco.

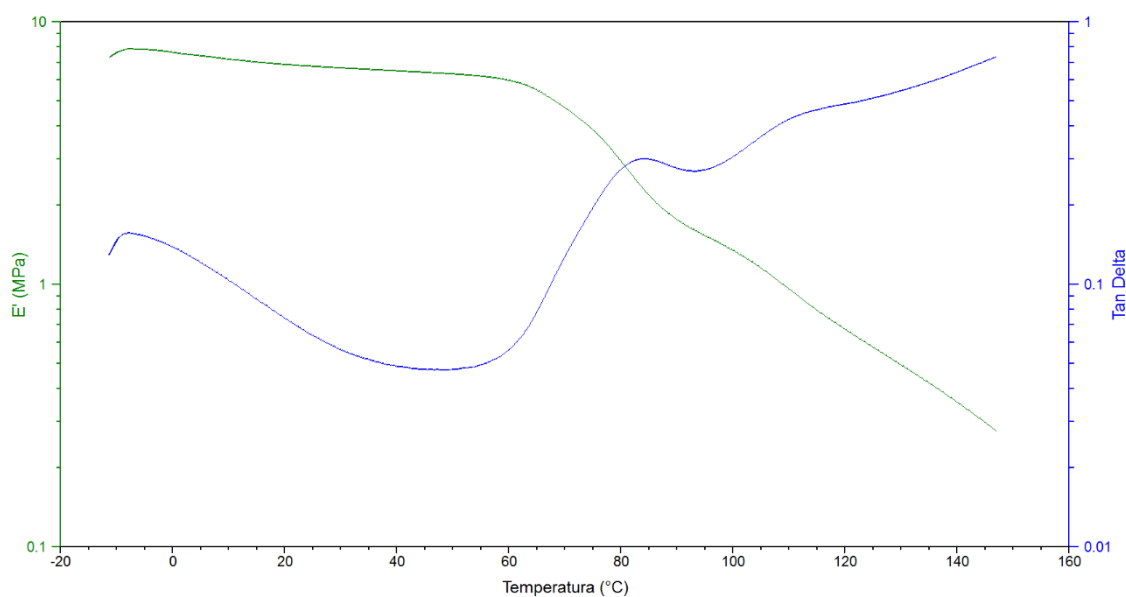
Analisando a curva de módulo de armazenamento ( $E'$ ), observa-se inicialmente um platô rígido a partir de  $-120\text{ }^\circ\text{C}$ , que vai decaindo lentamente com o aquecimento, até sofrer uma queda abrupta na região que corresponde à transição vítrea do componente elastomérico. Segue-se a região do platô elastomérico. Após a região da transição vítrea do PS, o módulo de armazenamento ( $E'$ ) novamente decai significativamente, em cerca de  $36\text{ MPa}$ .

A análise cuidadosa da curva de  $E'$  mostra um pequeno aumento de módulo na região do platô elastomérico (cerca de  $7,4\text{ MPa}$  a  $36\text{ }^\circ\text{C}$ ). Este comportamento já foi evidenciado em outros trabalhos<sup>[6, 49]</sup>, tendo sido sugerida a ocorrência de processos de cristalização a frio, após o aumento da mobilidade das cadeias de EB na região da

transição vítrea<sup>[78]</sup>. Porém, esse fenômeno não foi confirmado através das análises de DSC.

De acordo com a literatura<sup>[79]</sup> em temperaturas acima da  $T_g$ , efeitos de expansão térmica precisam ser considerados durante as análises de DMA. Amostras testadas com garras do tipo *dual-cantilever* podem sofrer os efeitos da expansão térmica produzindo o encurvamento dos corpos de prova. Isso ocorre porque nesse sistema os corpos de prova são presos nas duas extremidades.

Assim, foi repetida a análise por DMA da amostra de SEBS utilizando o sistema de extensão de filme na qual o corpo de prova é fixado na extremidade e tracionado, não ocasionando o encurvamento. Nessa análise não foi considerada a região de baixa temperatura, que vai até a  $T_g$  da fase elastomérica. O resultado desta análise está mostrado na Figura 16.

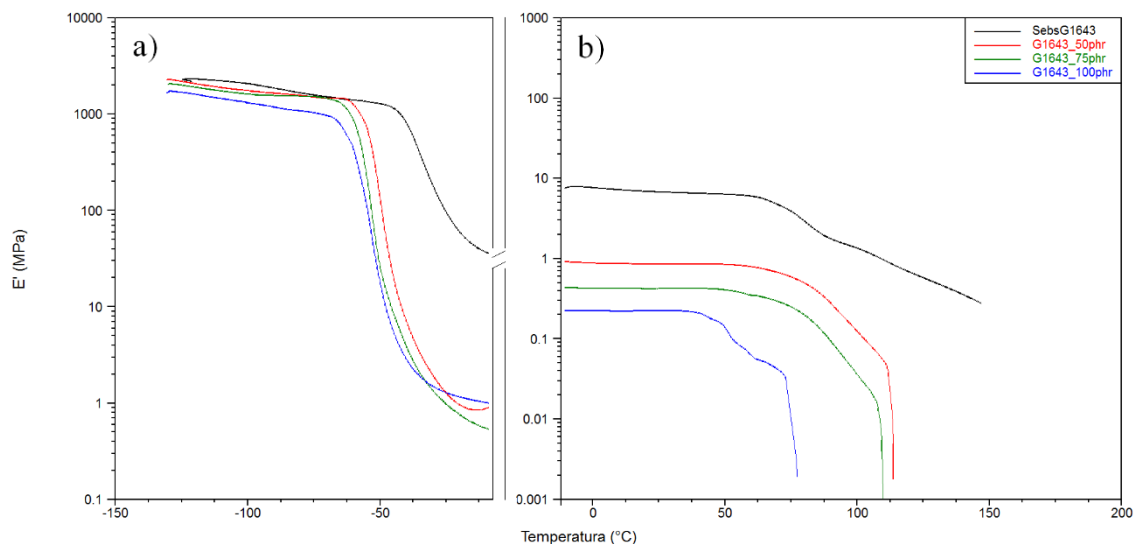


**Figura 16.** Comportamento do módulo de armazenamento e de tan delta em função da temperatura para a matriz de SEBS com extensão de filme.

É possível observar na curva do módulo de armazenamento que o mesmo apresenta um platô na região de 20 °C a 60 °C sem a ocorrência do aumento observado na análise feita em *dual-cantilever*. Esse comportamento representa um resultado mais preciso com relação às características reais do material. Por isso, neste trabalho, a análise da região de baixa temperatura, até -10 °C, continuará sendo feita através das análises no modo *dual-cantilever*, porém o comportamento na faixa de temperatura acima dessa transição será analisado por experimentos feitos no modo extensão de filme. A mudança no modo de análise resultou em uma mudança apreciável no valor da

$T_g$  dos domínios de PS, que mudou de 76 °C para 84 °C. Considerando a maior precisão dos resultados obtidos pelas análises no modo para essa faixa de temperatura, a região da  $T_g$  do PS será, também, analisada através dos resultados obtidos utilizando essa técnica.

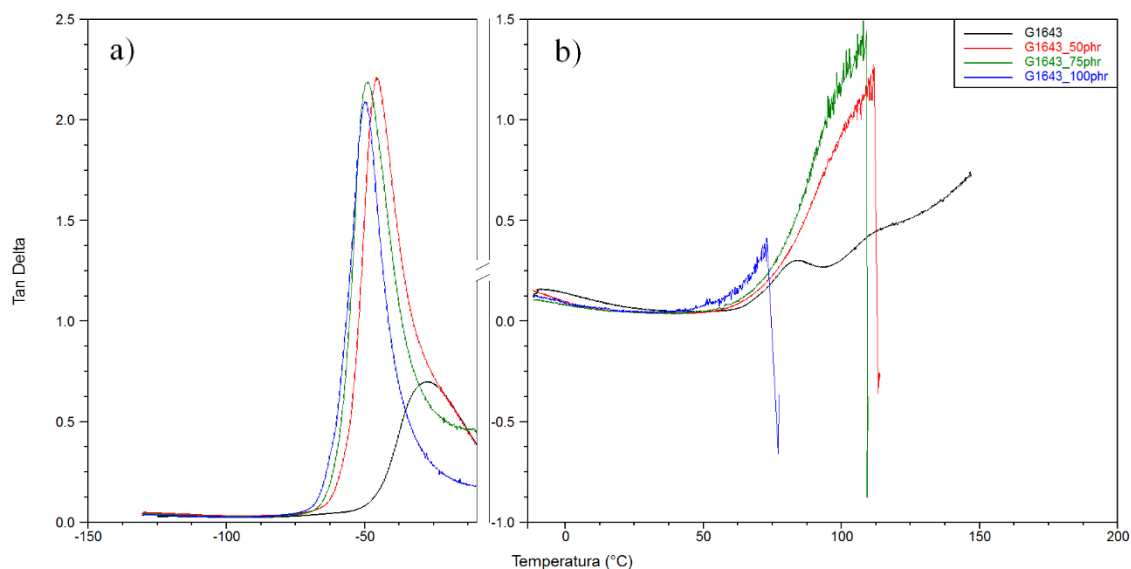
Nos gráficos de módulo de armazenamento dos sistemas SEBS/óleo mineral (Figura 17), é possível notar que, já na região vítrea, as blendas apresentaram módulo inferior ao módulo da matriz de SEBS pura. Além disso, a transição vítrea da fase elastomérica nas blendas ocorreu em uma faixa de temperatura mais baixa do que na matriz pura. Esses resultados indicam que o plastificante interagiu com a fase elastomérica do SEBS, resultando em uma grande queda no módulo em relação à matriz pura após a  $T_g$ . Essa queda mostrou-se relacionada diretamente com o teor de óleo plastificante. Em 0 °C o módulo de armazenamento do SEBS ficou em torno de 7,6 MPa, enquanto que nos materiais plastificados  $E'$  ficou abaixo de 1 MPa nessa temperatura. Não ficou evidenciado nenhum aumento de módulo acima da  $T_g$  dos componentes elastoméricos. A segunda queda significativa do módulo, relacionada à transição vítrea da fase PS também ocorreu em regiões de temperatura mais baixa nos materiais plastificados, sugerindo a interação do óleo com essa fase.



**Figura 17. Comportamento do módulo de armazenamento do SEBS e dos sistemas SEBS/óleo mineral: a) Modo *dual-cantilever*; b) Modo extensão de filme.**

As curvas do comportamento de tan delta (Figura 18) revelam o efeito do óleo plastificante na  $T_g$  do SEBS. A  $T_g$  da fase elastomérica diminuiu de -27 °C para -45,5 °C, -49 °C e -50 °C com 50/75/100 phr de óleo plastificante respectivamente, mostrando que o aumento de óleo plastificante aumenta a mobilidade das cadeias. No caso da fase

rígida de PS, não foi possível identificar claramente sua  $T_g$  nos sistemas contendo 50, 75 e 100 phr de óleo mineral [15, 80].



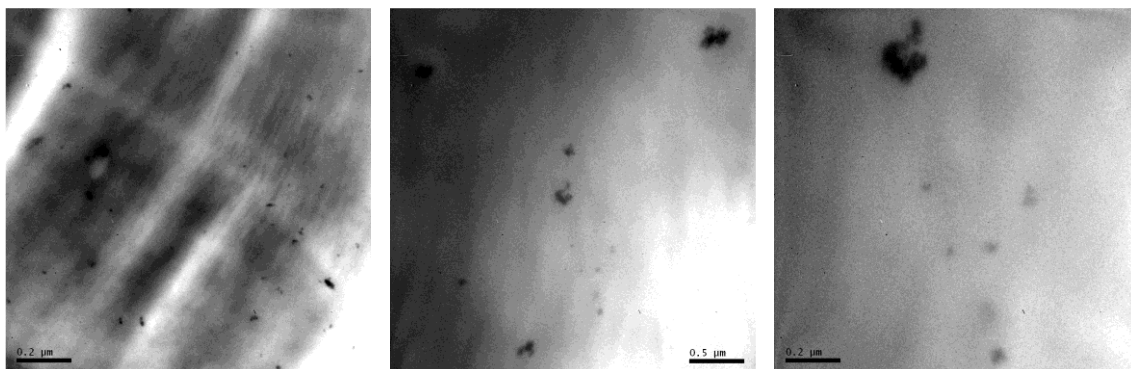
**Figura 18. Comportamento de Tan delta do SEBS e dos sistemas SEBS/óleo mineral: a) Modo *dual-cantilever*; b) Modo extensão de filme.**

#### 4.2.6 Morfologia

O estudo da morfologia dos elastômeros usualmente é feito utilizando microscopia eletrônica de transmissão. Entretanto, as imagens de MET de elastômeros muitas vezes são difíceis de serem obtidas, uma vez que as amostras devem ser cortadas com espessuras muito pequenas, iguais ou menores a 100 nm. Esses elastômeros costumam apresentar  $T_g$  muito baixas. O SEBS, por exemplo, apresenta a  $T_g$  do componente elastomérico abaixo de  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , necessitando que a amostra tenha que ser cortada em uma temperatura inferior a essa, de modo criogênico. Nessas condições, o simples movimento da amostra durante o corte pode fazer com que a mesma aumente a temperatura e resulte em um corte inadequado.

O SEBS é um material heterofásico, podendo apresentar diferentes morfologias em função do teor de cada componente presente. Os dados do fabricante indicam que a amostra de SEBS analisada contém na sua estrutura 20 % de PS, os quais devem formar domínios rígidos dispersos na matriz de poli(etileno-butileno). Para tornar possível a visualização dessas fases por MET era necessário que as amostras fossem coradas, a fim de destacar o componente rígido (PS), neste caso, as amostras foram coradas com

tetróxido de rutênio. A Figura 19 mostra as imagens de MET da matriz de SEBS G1643.



**Figura 19.** Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de SEBS G1643 corada com RuO<sub>4</sub> (aumentos de 10/40/100k).

Considerando o baixo teor de PS nessa matriz, verificou-se que a morfologia apresenta pequenos domínios. Esses domínios apresentam dimensões nanométricas, em que as maiores partículas não ultrapassam 200 nm de tamanho de dispersão em esferas, conforme descrito na literatura [3, 24, 25]. O corpo de prova cortado para análise mostrou-se muito espesso e irregular e os blocos rígidos de PS corados assemelham-sea algum tipo de contaminação. Porém, em estudo de Sengupta & Noordermeer<sup>[62, 81]</sup> os mesmos descrevem uma estrutura diferenciada tridimensional, com blocos de PS em SEBS, denominada de giróide dupla.

### 4.3 COMPÓSITOS SEBS/POSS

Posteriormente a preparação dos sistemas contendo SEBS e óleo plastificante, foi produzido nanocompósitos contendo apenas SEBS e POSS, para observar diretamente a interação e modificações que acontecem nas propriedades do polímero devido a essas nanocargas, que tem vértices diferenciados tornado assim cada nanocarga única, de um ponto de vista interacional.

### 4.3.1 Dureza e densidade

Os resultados dos testes de dureza dos nanocompósitos POSS/SEBS (Tabela 6) mostraram que a presença da nanocarga não afetou significativamente a propriedade, resultado muito importante para as aplicações do material.

**Tabela 6.** Dureza e densidade das amostras.

Amostras	Dureza (Shore A)	Densidade (g cm <sup>-3</sup> )*
SEBS	56 ± 1,3	0,956
SEBS/AM0265 2,5phr	54 ± 1,8	0,952
SEBS/SO1450 2,5phr	56 ± 1,8	0,948
SEBS/SO1458 2,5phr	56 ± 0,7	0,943

\* Variação da densidade menor que 0,00005.

Com relação à densidade e a dureza, a adição de POSS não alterou as propriedades.

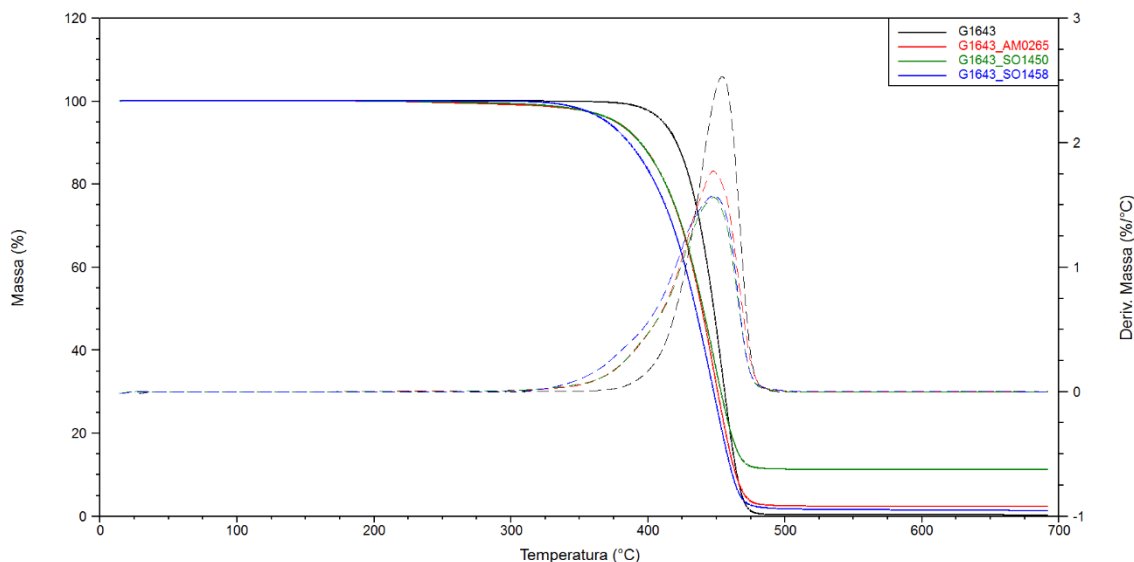
### 4.3.2 Análise termogravimétrica dos nanocompósitos SEBS/POSS

Em geral, as aplicações dos materiais poliméricos podem ser limitadas em condições extremas devido à sua estabilidade térmica [31]. A incorporação de POSS em matrizes poliméricas pode afetar a estabilidade térmica, com base em alguns fatores: a) conteúdo de carga; b) interação carga/matriz; c) reticulação. A introdução de nanopartículas de POSS na matriz polimérica pode apresentar efeitos opostos: por um lado, devido à estrutura rígida das gaiolas de Si-O é esperado um aumento na estabilidade térmica, porém, a presença dos grupos orgânicos ligados aos seus vértices pode acelerar a degradação.

A Figura 20 apresenta as curvas termogravimétricas (TG e DTG) da matriz de SEBS G1643 e dos nanocompósitos, onde é possível verificar que todos os sistemas apresentam decomposição em uma etapa, com picos em torno de 450-470°C. A presença de 2,5 phr de POSS reduziu um pouco a temperatura de máxima taxa de decomposição, mas o efeito não foi muito acentuado. Entretanto, observou-se um início prematuro da degradação com a adição das nanocargas, que começa a perder massa cerca de 50 °C abaixo da temperatura de início da degradação da matriz pura. Os diferentes POSS não apresentaram grande diferença de efeito, mesmo considerando que 85% da massa do POSS AM0265 foi perdida abaixo de 300 °C na análise por TGA



dessa nanocarga pura. Naturalmente, o baixo teor de nanocarga nos materiais (2,5phr) pode ser pouco representativo de seu efeito em termos de perda de massa. Porém, é possível verificar que os POSS utilizados não aumentaram a estabilidade térmica da matriz. Ao contrário, a estabilidade térmica do SEBSG1643 diminuiu com a adição dos POSS.

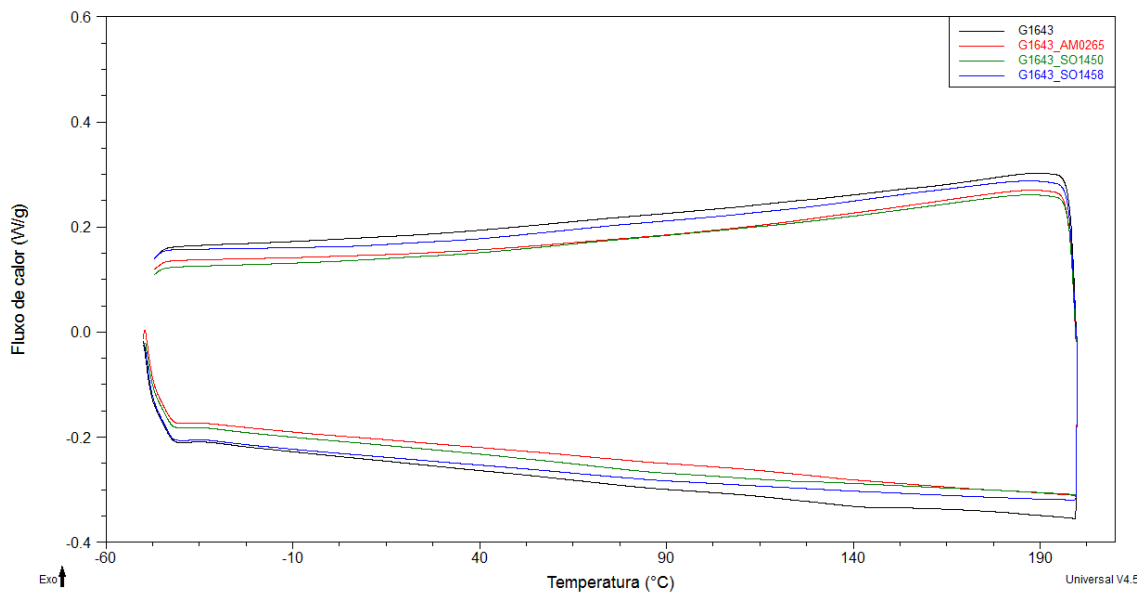


**Figura 20.** Curvas de perda de massa (linhas sólidas) e da derivada de perda de massa (linhas tracejadas) em função da temperatura, das amostras de SEBS e SEBS/ POSS.

Tanto a matriz quanto os nanocompósitos contendo AM0265 e SO1658 apresentaram baixos teores de resíduos a 700 °C (< 2,5%). Entretanto, o nanocompósito contendo POSS SO1450 (grupos isobutila e hidroxila) apresentou uma massa residual de 11,3%, possivelmente devido ao aprisionamento de cadeias de carbono na estrutura central do POSS durante o aquecimento.

#### 4.3.3 Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Foram realizadas análises de DSC visando, avaliar as transições térmicas das amostras e o efeito das nanopartículas de POSS nesses materiais. Para tal finalidade foram analisadas as curvas do segundo ciclo de aquecimento, após a eliminação da história térmica dos materiais (Figura 21). Entretanto, nas curvas de resfriamento e de aquecimento (segundo ciclo) não foram visualizados eventos térmicos significativos. A baixa sensibilidade da técnica e, possivelmente, a intercalação das nanopartículas de POSS nos domínios vítreos de EB e de PS não permitiram a visualização da transição vítrea.



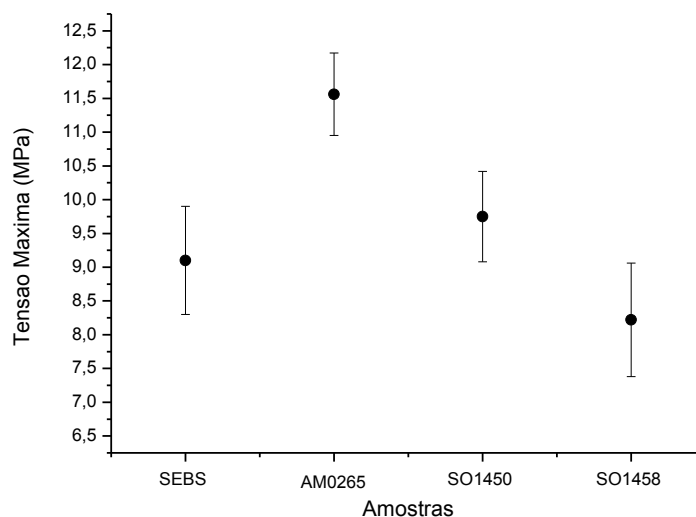
**Figura 21.** Termogramas de aquecimento (segundo ciclo) e resfriamento das amostras de SEBS e SEBS/POSS, obtidos por DSC.

#### 4.3.4 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas de elastômeros termoplásticos estão diretamente relacionadas com sua composição e morfologia. Nanocompósitos contendo POSS normalmente são utilizados com concentrações maiores que 10 % de carga [32, 76, 82, 83]. Neste estudo foram utilizados apenas 2,5 % de POSS, para fins de estudo, pois uma menor concentração pode trazer propriedades mais interessantes, além de propiciar um menor custo.

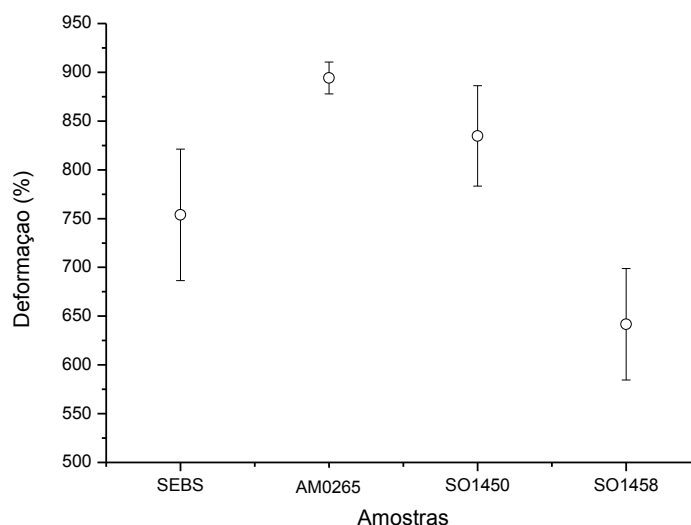
Resultados da literatura mostram que a adição de POSS a polímeros pode resultar em um efeito plastificante<sup>[22]</sup>, porém aqui se observou que o POSS AM0265 exerceu um efeito de reforço. Na Figura 22 podemos observar que a amostra contendo AM0265 teve um aumento na tensão máxima de quase 30 %, o que é muito significativo em se tratando de elastômeros. Entretanto, considerando os desvios padrão, os POSS SO1450 e SO1458 não afetaram significativamente o valor da resistência à tração da matriz.

O aumento do módulo com a introdução das nanocargas pode ser explicado pelo aumento na rigidez das cadeias poliméricas na interface matriz-carga<sup>[18]</sup>. A diminuição do módulo pode estar relacionada com a formação de agregados, que diminui a eficiência das nanocargas.



**Figura 22. Tensão máxima nos nanocompósitos SEBS/POSS 2,5 phr.**

Com relação ao alongamento na ruptura (Figura 23), o AM0265 apresentou um efeito muito favorável, com um alongamento na ruptura de aproximadamente 900 % representando um aumento de cerca de 21 % com relação à matriz pura. De acordo com a literatura, TPEs à base de SEBS e POSS com grande alongamento na ruptura apresentam interessante potencial de aplicação em atuadores elastoméricos dielétricos de alta *performance*<sup>[67]</sup>.



**Figura 23. Alongamento na ruptura dos nanocompósitos SEBS/POSS 2,5 phr.**

Na média, o POSS SO1450 resultou em menor aumento, enquanto que o POSSO1458 diminuiu o alongamento. Porém, a dispersão desses resultados torna os mesmos estatisticamente não significativos.

#### 4.3.5 Análises dinâmico-mecânicas

As análises dinâmico-mecânicas dos nanocompósitos SEBS/POSS mostram que a introdução das nanocargas não afetou o módulo na região vítrea do material, como se pode verificar na Figura 24. Entretanto, as nanocargas afetaram a temperatura de transição vítrea, uma vez que essa transição ocorreu em uma temperatura mais baixa que na matriz pura, indicando a presença da nanocarga na fase elastomérica de modo a aumentar a mobilidade das cadeias de EB. Esse efeito pode estar relacionado com a presença de maior volume livre entre as cadeias, devido à inserção das nanopartículas de POSS entre as mesmas.

Na região da transição vítrea observou-se que os nanocompósitos apresentaram menor módulo que a matriz de SEBS, confirmando esse efeito plastificante. Entretanto a análise feita no modo tração de filmes mostra o SEBS como o sistema de menor módulo e o sistema contendo AM0265 como tendo o maior módulo. Os valores dos módulos a 25 °C são mostrados na Tabela 7. Esses resultados estão de acordo com os resultados das análises de propriedades mecânicas à temperatura ambiente.

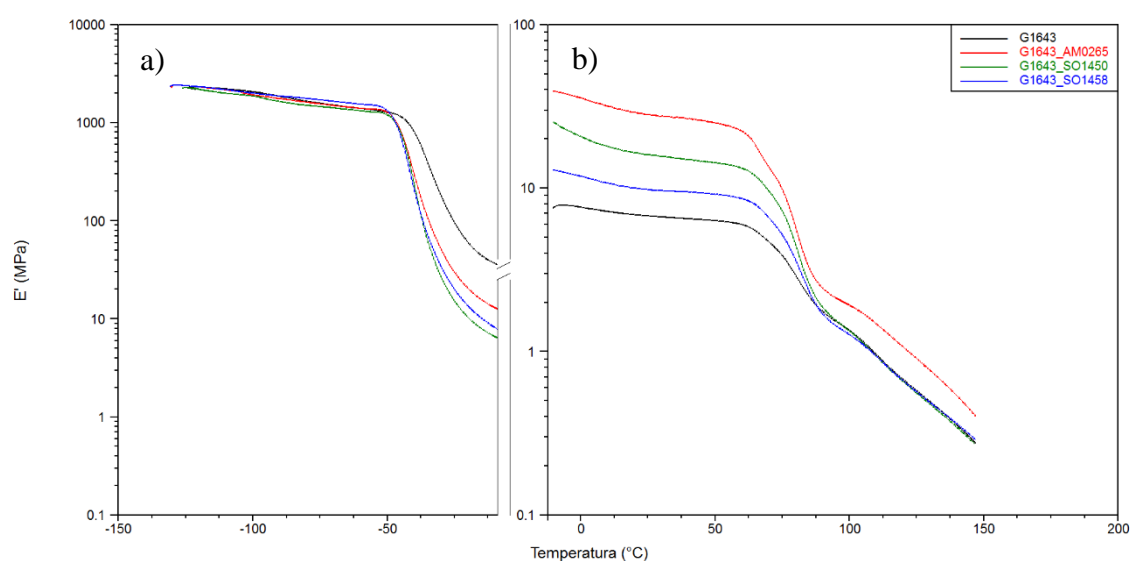
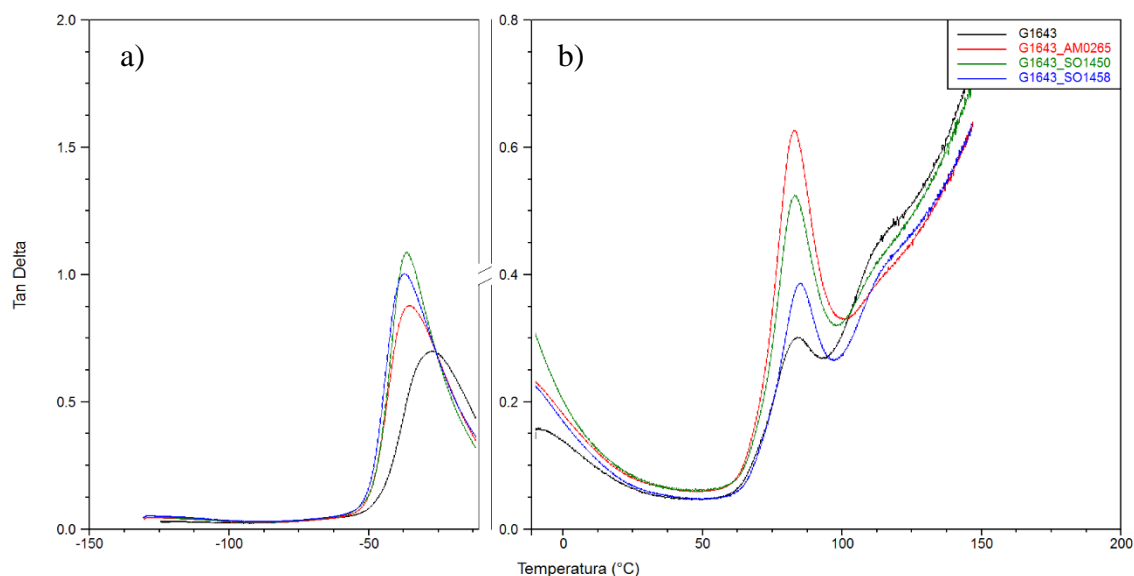


Figura 24. Comportamento do módulo de armazenamento do SEBS e dos sistemas SEBS/POSS; a) Modo *dual-cantilever*; b) Modo *extensão de filme*.

**Tabela 7.** Módulo de armazenamento dos nanocompósitos SEBS/POSS

Amostra	E' a 25 °C(MPa)	T <sub>g</sub> EB(°C)	T <sub>g</sub> PS(°C)
SEBS G1643	7	-27	84
G1643_AM0265	28	-35	84
G1643_SO1450	16	-36	84
G1643_SO1458	10	-37	84

O comportamento de tan delta (Figura 25, Tabela 7) novamente comprova o efeito plastificante dos POSS com relação aos componentes elastoméricos, diminuindo suas  $T_g$  de -27 °C para, -35, -36 e -37 °C para o SEBS contendo AM0265, SO1450 e o SO1458, respectivamente. As  $T_g$  do PS presente no SEBS mostraram-se bem definidas nesses sistemas, mas não se modificaram apreciavelmente com a adição dos POSS. O POSS SO1458 tem grupamentos fenilas nos seus vértices o que provocaria teoricamente uma maior interação com os blocos de PS, podendo estes estarem bem dispersos nestes blocos. Entretanto, essa maior interação não foi visualizada nos resultados das análises de DMA.



**Figura 25.** Comportamento da Tan delta do SEBS e dos sistemas SEBS/POSS: a) Modo *dual-cantilever*; b) Modo extensão de filme.

#### 4.3.6 Reologia

Os polímeros são materiais viscoelásticos, apresentando comportamento viscoso e, também, elástico. A viscoelasticidade dos polímeros pode ser medida em dois regimes: viscoelasticidade linear e viscoelasticidade não linear. Como materiais viscoelásticos, os polímeros apresentam uma relação linear da deformação com a tensão

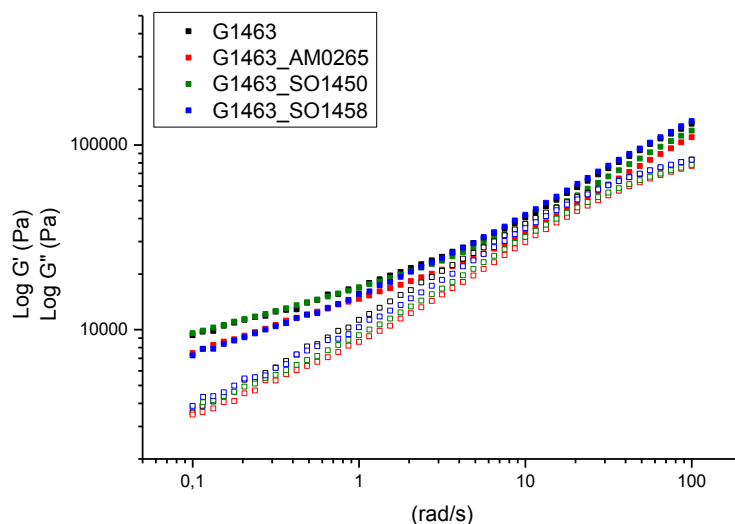
para baixas deformações. Entretanto, à medida que as deformações aumentam, começam a surgir fenômenos não lineares. As análises reológicas no regime viscoelástico linear são aquelas em que a deformação aplicada é pequena e lenta, onde o sistema é levemente perturbado e as moléculas deixam seu estado de equilíbrio momentaneamente. Essas análises permitem obter informações a respeito da estrutura dos materiais, uma vez que os dados obtidos nesse regime são sensíveis a pequenas diferenças ou mudanças na estrutura.

Uma das propriedades mais importantes dos copolímeros em bloco é sua capacidade de formar fases ordenadas. De acordo com o tamanho relativo de cada bloco que forma o copolímero, assim como das interações termodinâmicas entre eles, os blocos podem se arranjar em diferentes morfologias – esferas ou cilindros dispersos, lamelares, co-contínuas, ou ainda, estados desordenados. O comportamento da viscoelasticidade linear destes materiais é complexo, em particular quando seus blocos constituem estados ordenados<sup>[71]</sup>, tornando-se anisotrópicos.

Copolímeros em bloco em estado desordenado usualmente se comportam de maneira similar a homopolímeros no estado fundido, como líquidos viscosos, apresentando um comportamento terminal onde o módulo de armazenamento dinâmico  $G' \propto \omega^2$  e o módulo de perda dinâmico  $G'' \propto \omega^1$ . Em estados ordenados, a dispersão randômica das fases ordenadas usualmente mostra um comportamento não-terminal, semelhante ao comportamento de um sólido elástico (*solid-like*)<sup>[71, 84]</sup>. Fases lamelares e cilíndricas usualmente tem comportamento similar ao de cristais líquidos, com  $G' \propto \omega^{0,5}$  (lamelas) e  $G' \propto \omega^{0,2-0,3}$  (cilindros) a baixas frequências. Arranjos altamente ordenados do tipo cúbico de corpo centrado (na morfologia de fase dispersa esférica) mostram um forte comportamento de sólido com  $G' \propto \omega^{0[71]}$ , ou seja, o valor do módulo de armazenamento não varia com a frequência para baixas frequências.

A reologia de copolímeros em bloco foi estudada em detalhes nas últimas décadas<sup>[46, 84, 85]</sup>. Dois princípios são fundamentais: o termodinâmico, que define o estado de associação molecular e o ordenamento, e o dinâmico, que regula a processabilidade e as propriedades físicas do material<sup>[86]</sup>.

Testes de fluxo oscilatório podem ajudar a interpretar algumas propriedades dos copolímeros em bloco, visto que quase todos os problemas dinâmicos associados a esses materiais estão intrinsecamente relacionados com a morfologia dos mesmos<sup>[86]</sup>. Os resultados dos testes de fluxo oscilatórios realizados no regime linear viscoelástico, a 200 °C, são mostrados na Figura 26.



**Figura 26. Módulo de armazenamento ( $G'$  quadrados sólido) e módulo de perda ( $G''$  quadrado vazado) do SEBS e dos sistemas SEBS/POSS.**

A Figura 26 mostra que os módulos de perda  $G''$  foram menores do que o módulo de armazenamento  $G'$ , conforme era esperado. Conforme Kossuth *et al.* [84] um comportamento viscoelástico caracterizado por  $G' > G''$  em copolímeros em bloco deve-se à presença de uma estrutura tridimensional causada por domínios ordenados e/ou por um emaranhamento das cadeias.

Sugimoto e colaboradores<sup>[75]</sup> estudaram o comportamento reológico de amostras de SEBS contendo 29% de PS e diferentes massas molares, em temperaturas variadas. Foi observada pouca variação no valor do módulo de armazenamento em função do cisalhamento para baixas frequências, sem um comportamento de fluxo terminal, mostrando que o movimento das moléculas continuava restringido pela presença dos pontos de reticulação física do PS, até 310°C. O comportamento encontrado foi considerado como resultante de uma morfologia de fases separadas em toda a faixa de temperatura analisada, mesmo em 310 °C.

Os resultados das medidas reológicas dos sistemas SEBS/POSS obtidos neste trabalho, de acordo com a Figura 26, mostraram a inexistência de fluxo terminal em todos os sistemas. Esse comportamento sugere, portanto, a presença de microestruturas ordenadas de PS, conforme descrito [46, 84, 86], na temperatura de análise de 200 °C.

Sabe-se que, em baixas frequências o tempo de relaxação é grande, suficiente para desenovelar as cadeias do polímero<sup>[87]</sup>. À medida que a frequência aumenta, o

valor de  $G'$  também sofre um aumento, devido à diminuição no tempo de relaxação e ao aumento do grau de envelhecimento das cadeias [88].

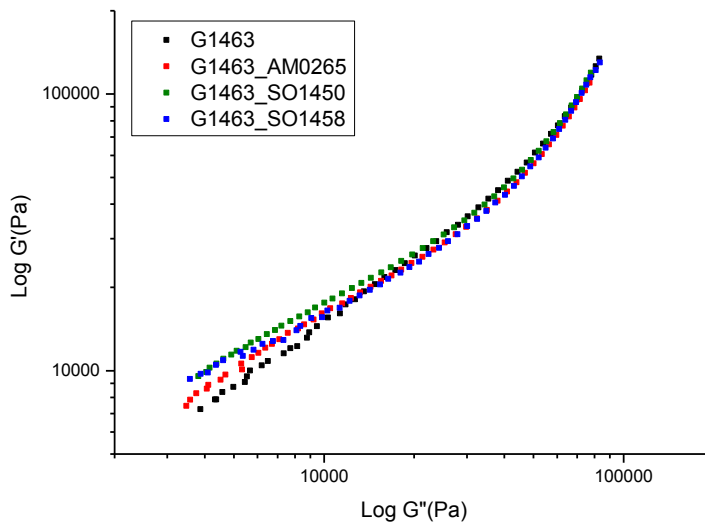
Em baixas frequências, os valores do módulo de armazenamento  $G'$  dos nanocompósitos contendo POSS SO1450 é mais elevado que o SEBS puro. Isso indica uma boa afinidade da matriz polimérica com as nanocargas e a provável formação de uma rede de percolação entre as mesmas, impedindo a relaxação total do material. O mesmo comportamento não foi observado para os nanocompósitos contendo POSS AM0265 e SO1458, onde os valores de  $G'$  na região de baixa frequência não se alteraram com relação à matriz pura.

Em altas frequências os sistemas utilizando o AM0265 e SO1450 tiveram menores valores de  $G'$  do que a matriz, visto que ambas possuem no seu vértice radicais isobutila que tem maiores interações com a fase elastomérica do SEBS, o que demonstra que estas cargas em altas frequências ajudam na mobilidade das cadeias facilitando seu desenovelamento. O POSS SO1458 não apresentou este comportamento em altas frequências, ficando igual ao comportamento da matriz uma vez que a carga não tem um efeito na fase EB, que são de maior proporção e contribuem mais para o emaranhamento do polímero.

Os resultados experimentais mostraram que os valores de  $G''$  aumentam mais com a frequência do que os valores de  $G'$ , de modo que ambos se aproximam nas maiores frequências, semelhante ao visto por Hasanabadi *et al.* [85]. Esse comportamento indica que em baixas frequências o efeito elástico dos domínios ordenados da matriz predomina, enquanto que em altas frequências o efeito dissipativo da energia devido ao maior emaranhamento das cadeias passa a ganhar importância. Entretanto, o valor de  $G'$  permanece maior durante toda a análise.

O gráfico de Han<sup>[89]</sup> ( $G'$  vs.  $G''$ ), derivado da teoria de reptação de Doi-Edwards<sup>[90]</sup>, apresenta uma inclinação da reta igual a 2 na região do fluxo terminal em polímeros ideais. O método de Han foi utilizado primeiramente para elucidar o comportamento reológico de polímeros compatíveis. Wu e colaboradores<sup>[91]</sup> aplicaram a metodologia de Han para analisar o comportamento de POSS em sistemas com matriz de PS. Na Figura 27 são mostradas as curvas  $C'$  vs.  $G''$  para os sistemas SEBS/POSS estudados neste trabalho.





**Figura 27.** Gráfico de  $G'$  vs.  $G''$ , do SEBS e dos sistemas SEBS/POSS.

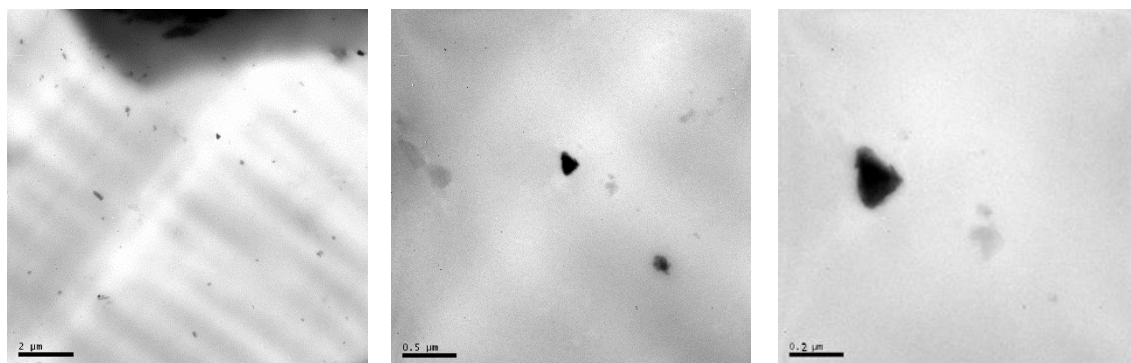
É possível observar que a inclinação da reta do SEBS em fluxo terminal é alterada com a adição dos POSS. O POSS AM0265 mostra uma alteração menor do que as amostras contendo POSS SO1450 e POSS SO1458, as quais tiveram maior alteração possivelmente pelas interações da matriz com os grupos hidroxila. Wu *et al*<sup>[91]</sup>, que estudaram sistemas PS/POSS, atribuem esse desvio às interações dos POSS com o PS, que apesar de fracas são suficientes para alterar o sistema. Nos nanocompósitos preparados com POSS SO1450 e POSS SO1458, os grupos hidroxila em seus vértices proporcionam maior interação com os anéis aromáticos do PS do que o POSS AM0265, devido à formação de ligações de hidrogênio<sup>[92]</sup>.

#### 4.3.7 Morfologia

Na tecnologia dos nanocompósitos, a morfologia dos materiais é fundamental na definição das suas propriedades. A forma das nanocargas, sua dispersão e as interações com a matriz são características importantes que afetam as propriedades térmicas e mecânicas [6, 11, 15, 33].

Os nanocompósitos SEBS/POSS foram analisados utilizando amostras coradas e não coradas. Nas amostras não coradas o objetivo era de visualizar a dispersão das nanocargas. Nas amostras coradas se pretendia avaliar a afinidade das nanocargas com os domínios que compõem a matriz de SEBS.

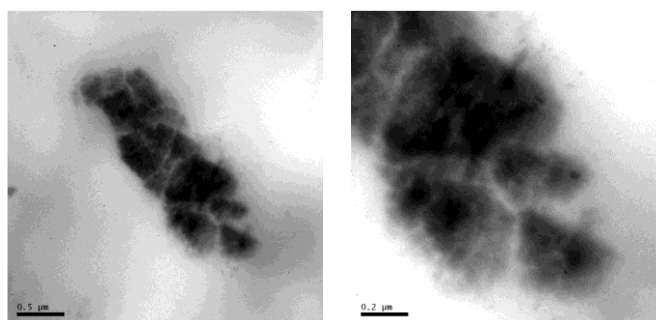
A Figura 28 mostra imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra SEBS/POSS AM0265 (2.5 phr), sem coramento. É possível ver uma boa distribuição da nanocarga na matriz que as maiores partículas têm dimensões



inferiores a 500 nm.

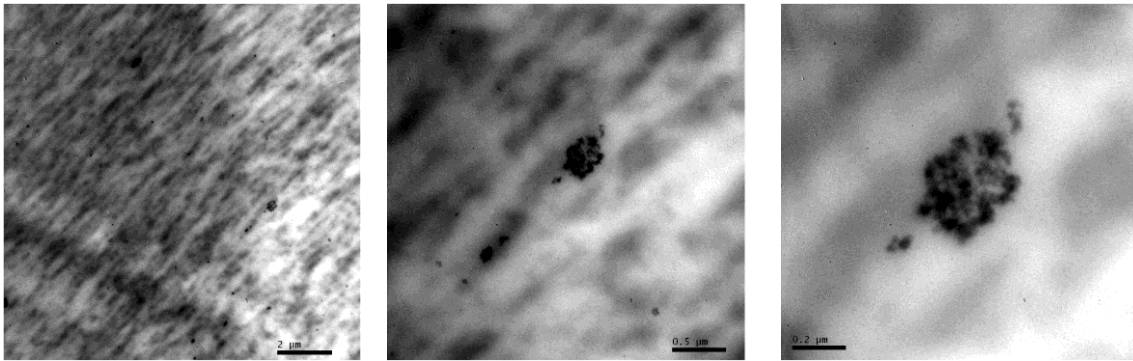
**Figura 28.** Microscopia eletrônica de transmissão da amostra SEBS/AM0265 sem coramento com  $\text{RuO}_4$  (aumentos de 10/40/100k).

O coramento da amostra permitiu visualizar os domínios de PS. A imagem (Figura 29) mostrou estruturas maiores de PS, chegando a dimensões de cerca de 2  $\mu\text{m}$  de tamanho. A imagem obtida é muito semelhante às imagens apresentadas por Sengupta e Noordermeer [62, 81].



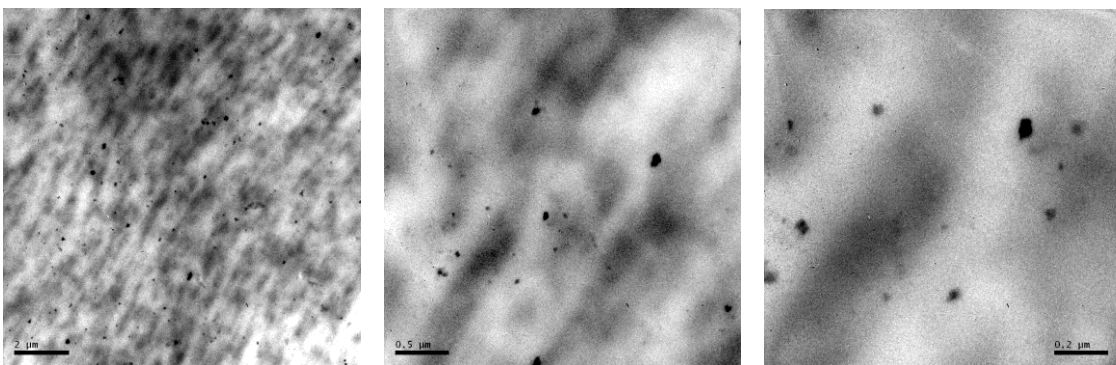
**Figura 29.** Microscopia eletrônica de transmissão da amostra SEBS/AM0265 corada com  $\text{RuO}_4$  (aumentos de 40/100k)

O nanocompósito preparado com SEBS + POSS SO1450 (2,5 phr) apresentou boa dispersão da nanocarga (Figura 30). A imagem mostra áreas mais escuras que provem de irregularidade na amostra. Além disso é possível observar algumas estruturas com dimensões < 200 nm que referem a pequenos aglomerados do POSS.



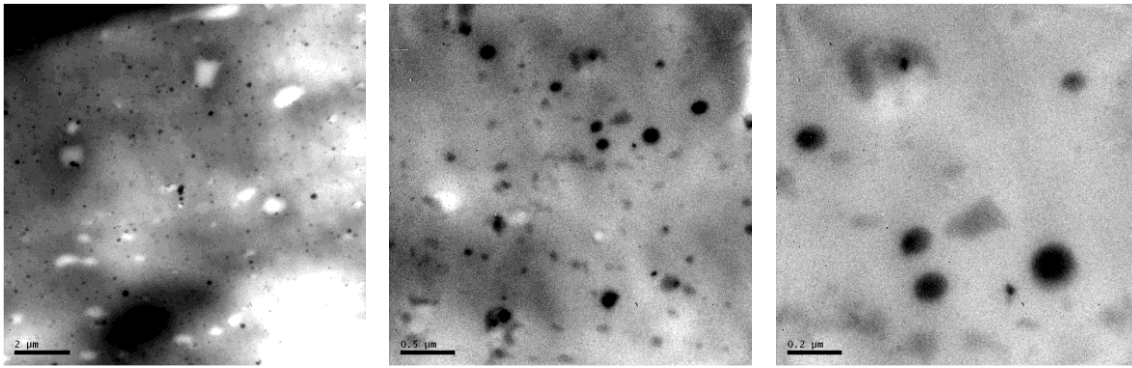
**Figura 30. Microscopia eletrônica de transmissão da amostra SEBS/SO1450 2,5 phr (aumentos de 10/40/100k).**

Na imagem da amostra SEBS/SO1450 2,5 phr corada com tetróxido de rutênio (Figura 31) verifica-se que a nanocarga não apresenta nenhuma preferência pelos domínios rígidos do PS. De fato, a presença de grupos isobutila nos vértices das gaiolas de sílica pressupõe melhor interação com o componente elastomérico do SEBS.



**Figura 31. Microscopia eletrônica de transmissão da amostra SEBS/SO1450 2,5 phr corada com tetróxido de rutênio (aumentos de 10/40/100k).**

Não foi possível obter uma boa imagem de TEM da amostra do nanocompósito SEBS/SO1458 2,5 phr sem coramento. Porém, como os grupos fenila do POSS SO1458 também são corados pelo tetróxido de rutênio, a imagem da amostra corada (Figura 32) apresentou uma boa dispersão da nanocarga e dos domínios de PS. A presença de estruturas de forma esférica bem definidas pode ser um indício da interação das nanocargas com os domínios de PS. Como não foi detectada uma diminuição da  $T_g$  dessa fase nas análises por DMA, conclui-se que o POSS SO1458 esteja agindo como um lubrificante, induzindo os domínios de PS a adotarem uma morfologia com menor área superficial, na forma de esferas, minimizando assim as forças de interação com a matriz elastomérica.



**Figura 32. Microscopia eletrônica de transmissão da amostra SEBS/SO1458 corada (aumentos de 10/40/100k).**

Em estudo anterior, Spoljaric,*et al.*<sup>[34]</sup>, dispersou POSS com vértices de isobutila e de fenila em SBS (copolímero estireno-b-butadieno-b-estireno) e apresentou resultados que comprovavam que o POSS-isobutilas tinha preferência pelo butadieno, enquanto que o POSS-fenila tinha preferência pelos domínios de PS, resultando assim no aumento da distância entre os domínios e, também, no aumento da temperatura de transição vítrea. Porém, o excesso de POSS que não ficou nos domínios de PS migraram para o butileno, atuando com plastificante e diminuindo assim sua  $T_g$ .

#### **4.4 NANOCOMPÓSITOS DE POSS COM MATRIZ DE SEBS/PP/ÓLEO MINERAL**

Após avaliar o efeito da adição do óleo mineral e da adição do POSS ao SEBS G1643, que é processável no estado fundido, foram preparados nanocompósitos de POSS com uma matriz constituída por uma blenda SEBS/PP/óleo mineral. Para essa parte do estudo foi utilizado um SEBS de especificação diferente (SEBS G1651), que não pode ser processado diretamente. Para melhorar as propriedades de processamento, é feita a adição de PP e óleo mineral. A composição dessa matriz de TPE é utilizada comercialmente no mundo inteiro e já foi estudada em trabalhos anteriores em nanocompósitos com wollastonita e argilas<sup>[6, 49]</sup>.

#### 4.4.1 Dureza e densidade

Os resultados dos testes de dureza dos nanocompósitos preparados com a matriz composta de TPE (SEBS/PP/óleo, Tabela 8) mostraram pequena variação. A adição de POSS AM0265, contendo um grupo amino, aumentou em até 3 unidades a dureza Shore A. Como o componente responsável pela resistência mecânica do material é o PS, pode-se supor que essa nanocarga esteja interagindo diretamente com os domínios rígidos de PS na matriz. O efeito do SO14450 sobre a dureza não foi significativo. Já o efeito do SO1458 variou com o teor de nanocarga, mas manteve-se próximo à dureza da matriz de TPE.

**Tabela 8.** Dureza e densidade das amostras com matriz TPE.

Amostras	Dureza (Shore A)	Densidade (g cm <sup>-3</sup> )*
Matriz TPE	36 ± 2	0,95
AM0625_1phr	37 ± 1,5	0,95
AM0625_2,5phr	38 ± 0,8	0,94
AM0625_5phr	39 ± 1,3	0,94
SO1450_1phr	36 ± 1,0	0,94
SO1450_2,5phr	36 ± 2,3	0,94
SO1450_5phr	38 ± 0,7	0,94
SO1458_1phr	33 ± 0,7	0,93
SO1458_2,5phr	35 ± 0,7	0,94
SO1458_5phr	38 ± 1,3	0,94

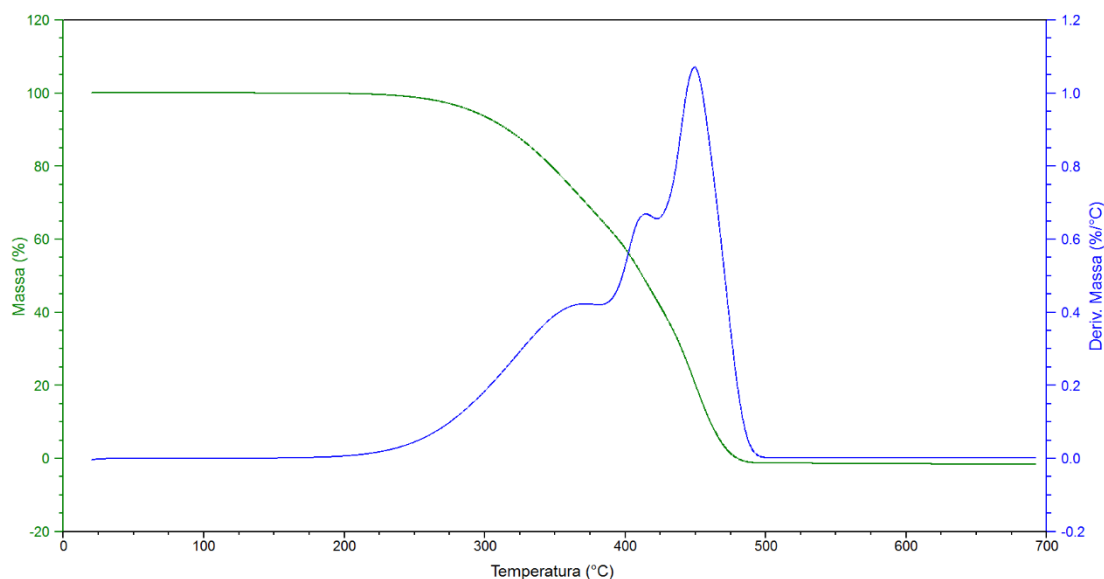
\* Variação da densidade menor que 0,00004.

Quanto a densidade percebe-se uma pequena diminuição nos valores, devido a característica do material (forma de gaiola). Mas o importante é observar a amostra SO1458\_1phr que foi a que teve menor valor sendo uma diminuição considerável da densidade, porém as amostras com maiores concentrações de carga não seguiram o mesmo comportamento o que viria ao encontro de que essas variações tanto de densidade quanto de dureza estão relacionadas a compactação da matriz polimérica do que a própria característica do material.

#### 4.4.2 Análise termogravimétrica dos nanocompósitos

As curvas de perda de massa da matriz de TPE mostram um processo em etapas<sup>[93]</sup> que são determinada pelos seus componentes <sup>[6]</sup>. Em outros trabalhos<sup>[6, 49]</sup> já foram estudadas misturas binárias SEBS/óleo mineral e SEBS/POSS para evidenciar a degradação dos componentes presentes na matriz.

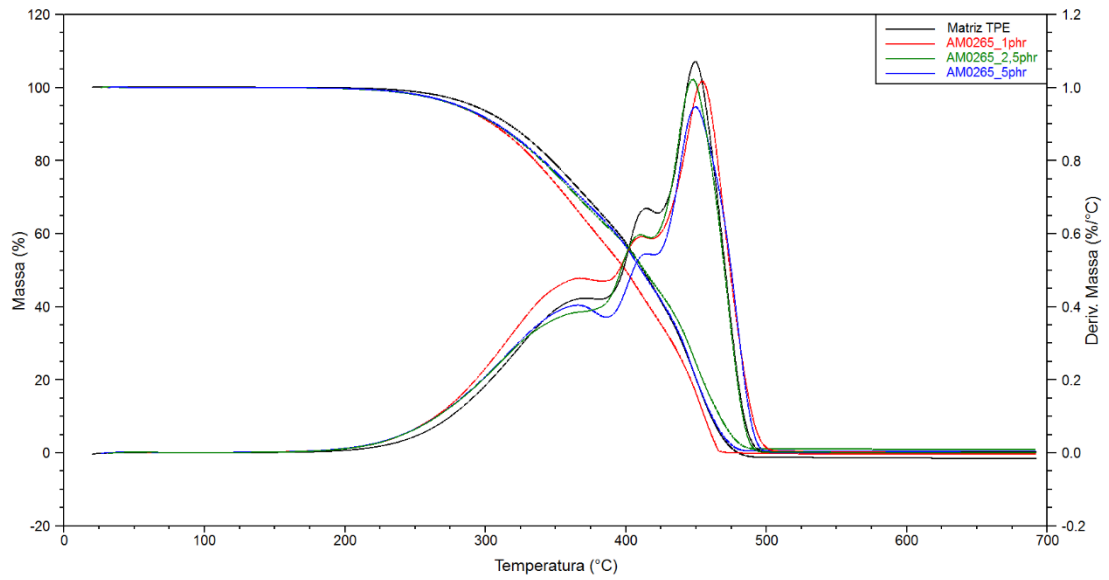
As curvas de degradação térmica e de sua derivada mostradas na Figura 33 se referem à matriz SEBS/PP/óleo mineral. Se observarmos a curva DTG é possível ver três picos de perda de massa. O primeiro, em 369 °C, se refere à perda do óleo plastificante que tem menor massa molar. O segundo, em 414 °C, está relacionado com a quebra das ligações no SEBS. Em trabalho anterior<sup>[94]</sup> foi comprovado que nessa faixa de temperatura ocorre a quebra preferencial dos blocos de estireno. Por último, em torno de 449 °C ocorre a quebra das ligações no PP e nos componentes saturados (fração elastomérica) do SEBS. É possível verificar que a massa residual foi aproximadamente zero.



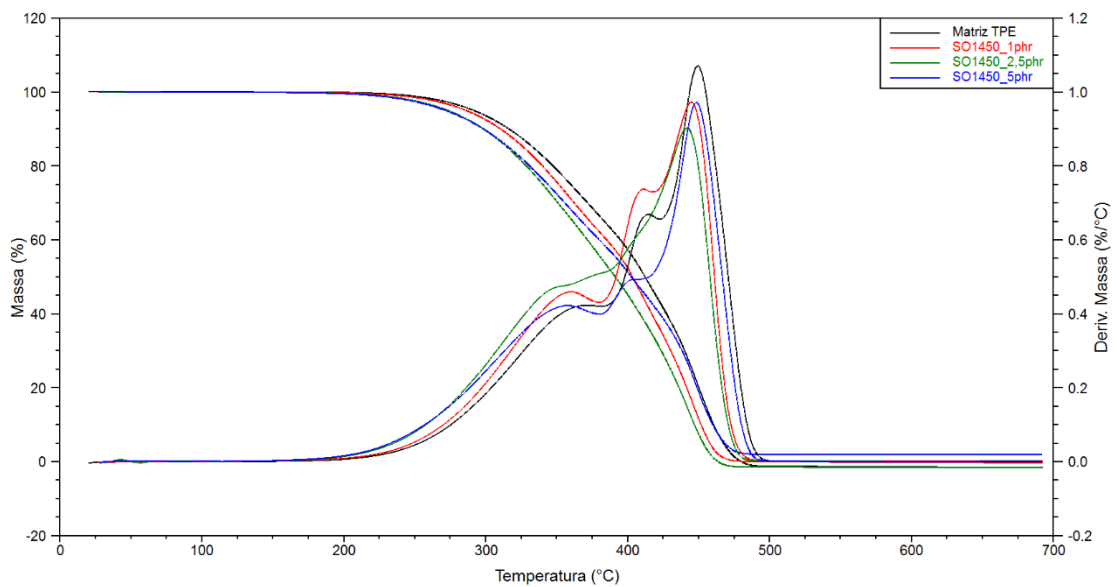
**Figura 33. Curvas de perda de massa (TG e DTG) da matriz SEBS/PP/óleo mineral.**

Nas Figuras 34 a 36 são mostradas as curvas de decomposição dos nanocompósitos com matriz SEBS/PP/óleo mineral contendo POSS AM0265, POSS SO1450 e POSS SO1458, respectivamente. Pode-se perceber que todas as amostras mantêm as três etapas de perda de massa características da matriz, com variações pouco significativas. As mudanças nos perfis não podem ser associadas aos teores de carga

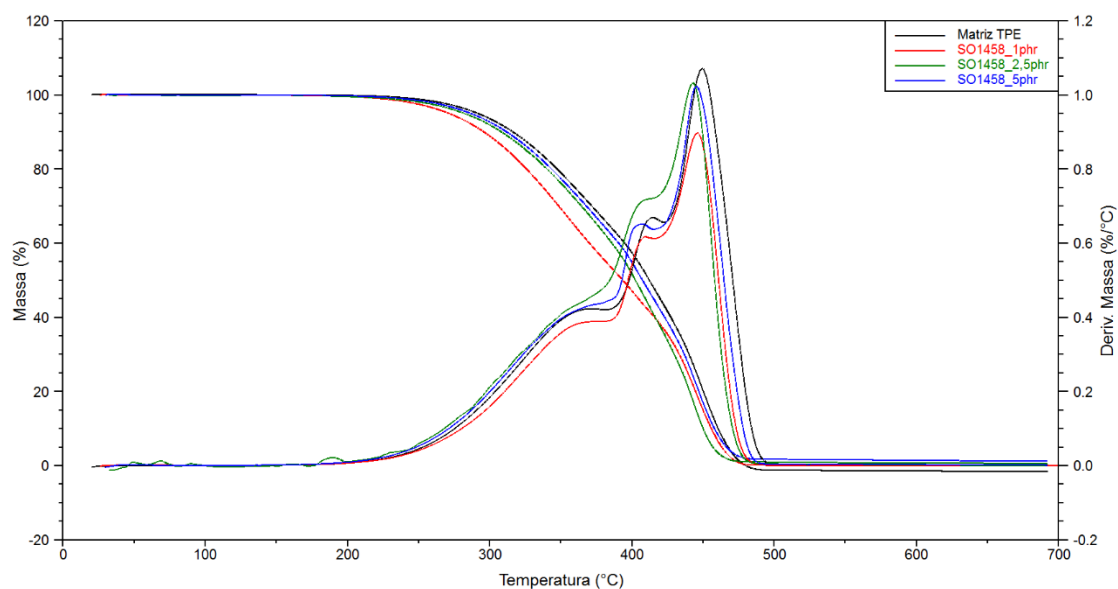
utilizados, por isso sugere-se que estejam relacionadas com desvios inerentes à técnica de análise utilizada.



**Figura 34. Curvas de perda de massa (TG e DTG) dos nanocompósitos de POSS AM0265 e matriz SEBS/PP/óleo mineral.**



**Figura 35. Curvas de perda de massa (TG e DTG) dos nanocompósitos de POSS SO1450 e matriz SEBS/PP/óleo mineral.**



**Figura 36. Curvas de perda de massa (TG e DTG) dos nanocompósitos de POSS SO1458 e matriz SEBS/PP/óleo mineral.**

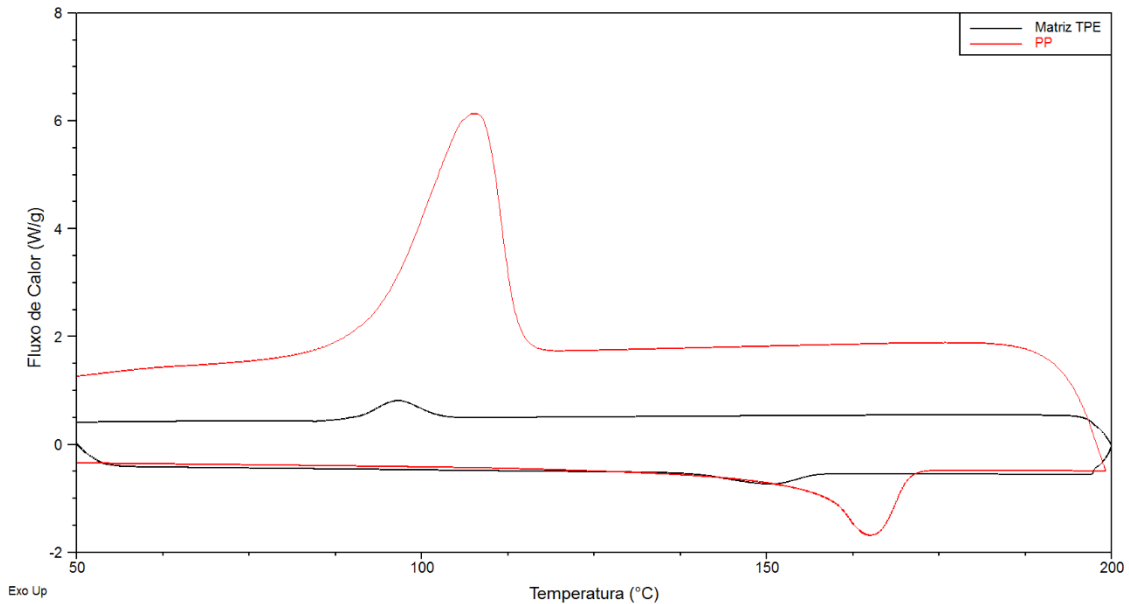
#### 4.4.3 Propriedades térmicas por calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise por calorimetria exploratória diferencial, permite observar eventos térmicos muito pequenos nos materiais e medir com boa precisão a energia nestas transições. Assim, pode-se observar a transição vítrea, a fusão cristalina e a cristalização, permitindo calcular o grau de cristalinidade do material.

A cristalinidade de um polímero é um fator importante nas suas propriedades mecânicas, de barreira e no comportamento da degradação. A matriz de TPE usada neste trabalho contém o homopolímero PP, que é semicristalino, além de conter uma fração de copolímero etileno-butileno (do SEBS), que também pode apresentar regiões cristalinas, como descrito em algumas literaturas<sup>[95]</sup>.

Os termogramas correspondentes ao segundo ciclo de aquecimento e resfriamento do PP e da matriz de TPE utilizados neste trabalho são mostrados na Figura 37. Os eventos térmicos que se refere à  $T_g$  do PP (8 °C<sup>[96]</sup>) bem como a  $T_g$  do PS (96 °C Cap. 4.4.5) não são visíveis, bem como também não é encontrado nenhum pico referente à cristalização a frio.





**Figura 37. Termograma do 2º ciclo de aquecimento/resfriamento da matriz TPE e do PP.**

É possível visualizar na curva do PP o pico endotérmico correspondente à fusão da fração cristalina do PP, que ocorre em 165°C. Na curva de aquecimento da matriz de TPE verifica-se uma redução na  $T_m$  do PP (máximo em 151°C), como resultado da adição do óleo plastificante e do SEBS.

No resfriamento observa-se que a cristalização do PP ocorre com máximo em 108°C, porém na matriz de TPE essa temperatura diminui para 96 °C. Esse comportamento reflete o caráter diluente dos demais componentes do sistema, que retardam o processo de cristalização das cadeias de PP. Gupta A. K. & Purwar S. N.<sup>[97]</sup> verificaram que a adição de SEBS ao PP reduziu a temperatura de cristalização, afetando o grau de cristalinidade e o tamanho dos cristais de PP de modo variável, de acordo com o teor de SEBS utilizado.

Na Tabela 9 são mostrados os dados de temperatura de fusão do PP ( $T_{m(PP)}$ ), temperatura de cristalização do PP ( $T_{c(PP)}$ ), cristalinidade do PP ( $X_{c(PP)}$ ).

**Tabela 9:** Dados da análise térmica por DSC (obtidos a partir do 2º ciclo de aquecimento e resfriamento).

Amostra	$T_m(PP)$ (°C)	$T_c(PP)$ (°C)	$X_c(PP)$ (%)
PP Puro	165	108	43
SEBS Puro	-	-	-
Matriz TPE	151	96	52
AM0265 1phr	153	96	36
AM0265 2,5phr	151	96	41
AM0265 5phr	151	96	44
SO1450 1phr	151	97	36
SO1450 2,5phr	151	97	39
SO1450 5phr	151	96	39
SO1458 1phr	151	95	41
SO1458 2,5phr	151	97	38
SO1458 5phr	151	96	39

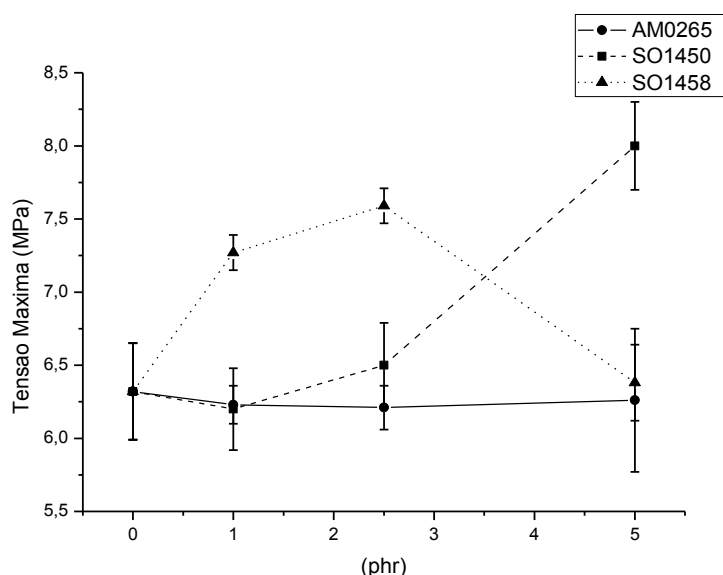
Fu *et al.*<sup>[37]</sup>, em trabalho publicado em 2001 afirma que o POSS com radicais metila ligados nos vértices, tem um efeito nucleante em matriz de PP, acelerando o processo de cristalização, ocorrendo um aumento na temperatura de cristalização em até 4 °C. Resultados semelhantes foram obtidos por Chen *et al.*<sup>[98]</sup>. Em outro trabalho<sup>[99]</sup>, utilizando grupamentos isobutílica, também foi observada uma pequena variação na temperatura de cristalização, da ordem de -2 °C. Fina<sup>[100]</sup>, utilizando o mesmo tipo de radical, não observou variação na  $T_c$ , mas observou variação na  $T_m$ , que diminuiu 7 °C com a adição de POSS.

Neste trabalho, verificou-se que a adição de POSS não alterou a  $T_m$  nem a  $T_c$  do PP na matriz TPE. Esses resultados mostram que as nanopartículas não interferem na estrutura cristalina do PP nem atuam como pontos de nucleação dos cristais de PP. Porém, em relação ao grau de cristalinidade do PP, ocorreu uma diminuição apreciável com a adição das nanopartículas. Possivelmente a presença dos POSS afeta a mobilidade das cadeias de PP, dificultando sua difusão para os núcleos de cristalização.

#### 4.4.4 Propriedades mecânicas

Os testes de tração realizados com as amostras dos nanocompósitos mostraram comportamentos diferenciados em função da nanocarga utilizada (Figura 38). Considerando a resistência à tração, a adição da nanocarga AM0265 à matriz de TPE não afetou significativamente a propriedade, que se manteve constante para todas as concentrações de nanocarga.

A adição de POSS SO1450 apresentou um aumento na resistência à tração a partir de 1 phr de nanocarga, chegando a um valor 30% superior à matriz de TPE para 5 phr de POSS. Aparentemente essa propriedade parece tender a um acréscimo ainda maior para maiores teores da nanocarga. Esse aumento na resistência à tração indica uma boa transferência da energia aplicada através de todo o material, sem ocorrência de fratura, o que deve estar acontecendo devido a uma boa adesão entre as fases constituintes do sistema. Além disso, o POSS SO1450 possui uma estrutura parcialmente aberta no seu núcleo central, de modo a permitir o ancoramento das fases e a melhor dissipação da energia aplicada. Esses resultados indicam um efeito de reforço, mesmo com a diminuição da cristalinidade do PP.



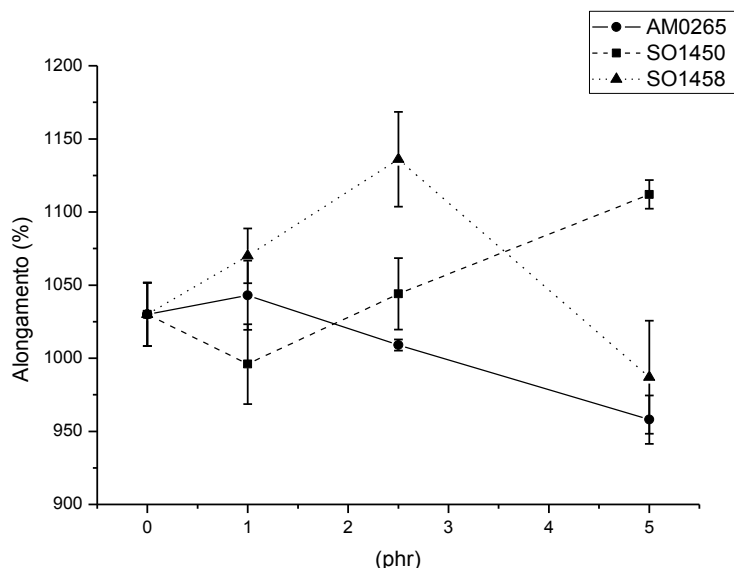
**Figura 38. Tensão máxima dos nanocompósitos POSS/SEBS/PP/óleo mineral em função do teor e tipo de nanocarga.**

A adição do POSS SO1458 mostrou uma considerável diferença no comportamento, aumentando significativamente a resistência mecânica com 1 phr, mas apresentando um máximo com 2,5 phr de nanocarga. Essa nanocarga também tem um

núcleo central na forma de cadeia semiaberta, com grupos apolares do tipo fenila, mais rígidos e mais compatíveis com a fração PS, tornando mais eficiente o processo de compatibilização. Entretanto, um aumento subsequente do teor de nanocarga, até 5 phr, reduziu a resistência à tração, provavelmente devido a processos de aglomeração da carga.

O efeito do POSS AM0265 na resistência à tração dos sistemas com matriz TPE composta (SEBS/PP/óleo) mostrou-se oposto ao efeito apresentado na matriz de SEBS pura, onde essa nanocarga havia apresentado as melhores propriedades. Isso pode ser explicado pela grande interação entre as nanopartículas desse POSS e a fase elastomérica do SEBS, e menor interação com os demais componentes do sistema. Também, a diminuição na cristalinidade do PP pode ter afetado a propriedade.

Os resultados de alongamento na ruptura (Figura 39), mostra que os nanocompósitos não alteraram significativamente as propriedades da matriz de TPE, se repararmos bem houve uma melhora nas propriedades do SO1450 e o SO1458, seguindo o mesmo padrão da tensão na ruptura. Mesmo com está pequena melhora a mesma não chegou a aumentar 150 % de deformação, resultados que no sistema mais simples(SEBS/POSS) passaram de 300 %.



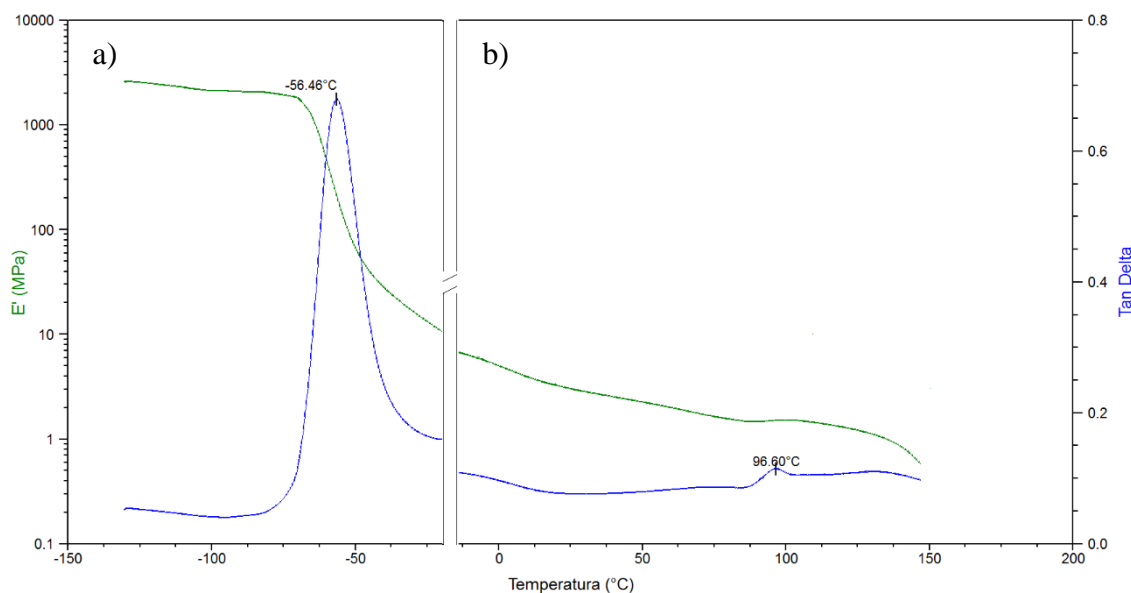
**Figura 39. Alongamento na ruptura dos nanocompósitos POSS/SEBS/PP/óleo mineral em função do teor e tipo de nanocarga.**

O decréscimo nas propriedades aconteceu com 5 phr de nanocarga, possivelmente por ter uma menor dispersão o que ocasionaria a pontos de fratura no sistema, mas a mesma é muito pequena em relação a matriz.

#### 4.4.5 Análises dinâmico-mecânicas

As análises de DMA da matriz de TPE e de seus nanocompósitos foram feitas utilizando dois procedimentos diferentes. No primeiro, foi utilizada a geometria *dual-cantilever*, visando observar os comportamentos até a  $T_g$  do componente elastomérico do SEBS. O segundo procedimento foi extensão de filme, para observar eventos acima da  $T_g$  do componente elastomérico, conforme descrição apresentada anteriormente. Os resultados foram agrupados em um único gráfico.

A Figura 40 mostra o comportamento do módulo de armazenamento da matriz de TPE, onde se pode observar um platô rígido em temperaturas abaixo da  $T_g$  do elastômero. Na região da  $T_g$  do elastômero, o módulo decai rapidamente e segue decaindo até atingir a  $T_g$  do PS, em 96 °C. A partir dessa temperatura surge um pequeno intervalo de estabilidade, e  $E'$  cai novamente até 150 °C.

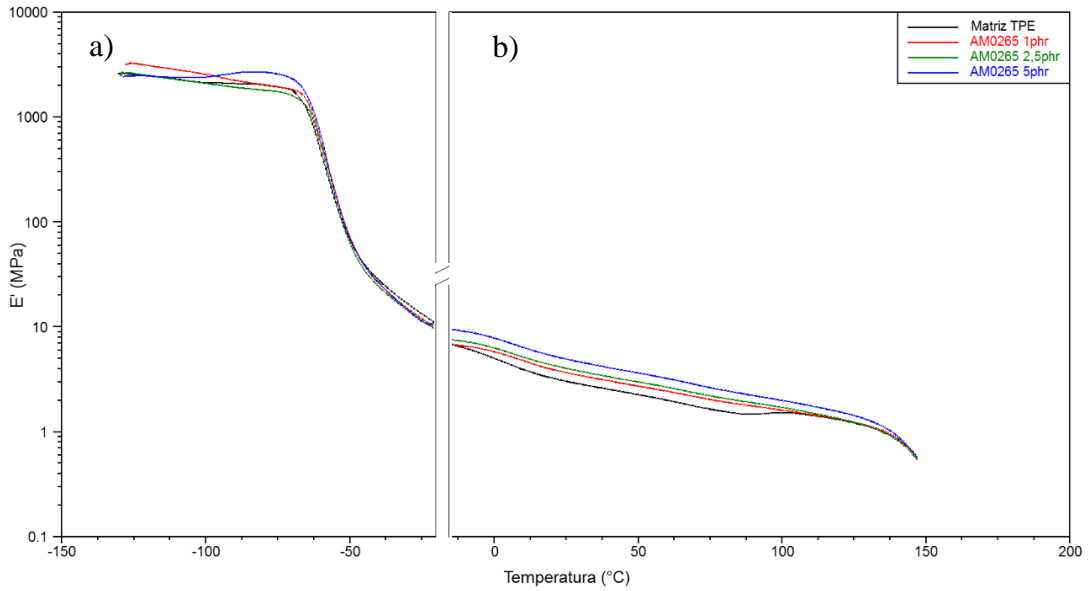


**Figura 40.** Comportamento do módulo de armazenamento e de tan delta em função da temperatura para a matriz TPE: a) Modo *dual-cantilever*; b) Modo extensão de filme.

A curva de tan delta mostra claramente a  $T_g$  dos componentes elastoméricos em -56,5 °C e a  $T_g$  do componente rígido em 96,6 °C, não foi possível observar a  $T_g$  do PP assim como visto em outros trabalhos<sup>[6, 75]</sup> devido a baixa concentração de PP na matriz estudada somada à plastificação das frações amorfas que por análise de DSC são menores que 50 %, não tendo esta técnica a sensibilidade necessária para o mesmo.

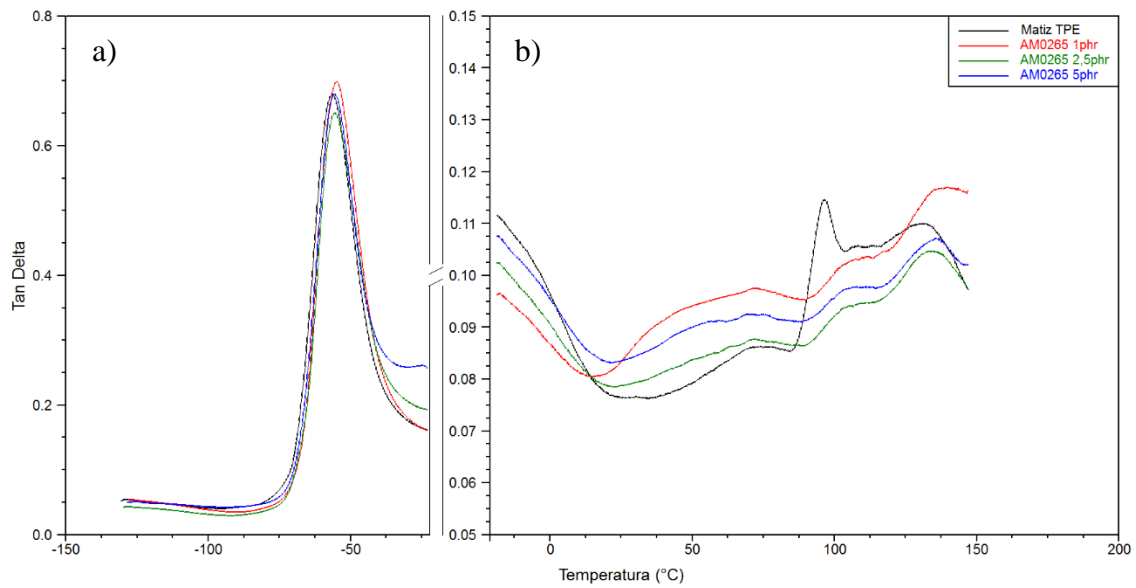
As amostras contendo AM0265 mostraram um pequeno aumento no módulo de armazenamento em temperaturas superiores a da  $T_g$  do elastômeros com o aumento na

adição da carga, conforme pode se observar na Figura 41. O módulo de armazenamento em 25 °C da matriz é 3 MPa e a da amostra contendo 5 phr de AM0265 é de 5 MPa.



**Figura 41. Comportamento do módulo de armazenamento da matriz TPE e das amostras contendo AM0265: a) Modo *dual-cantilever*; b) Modo extensão de filme.**

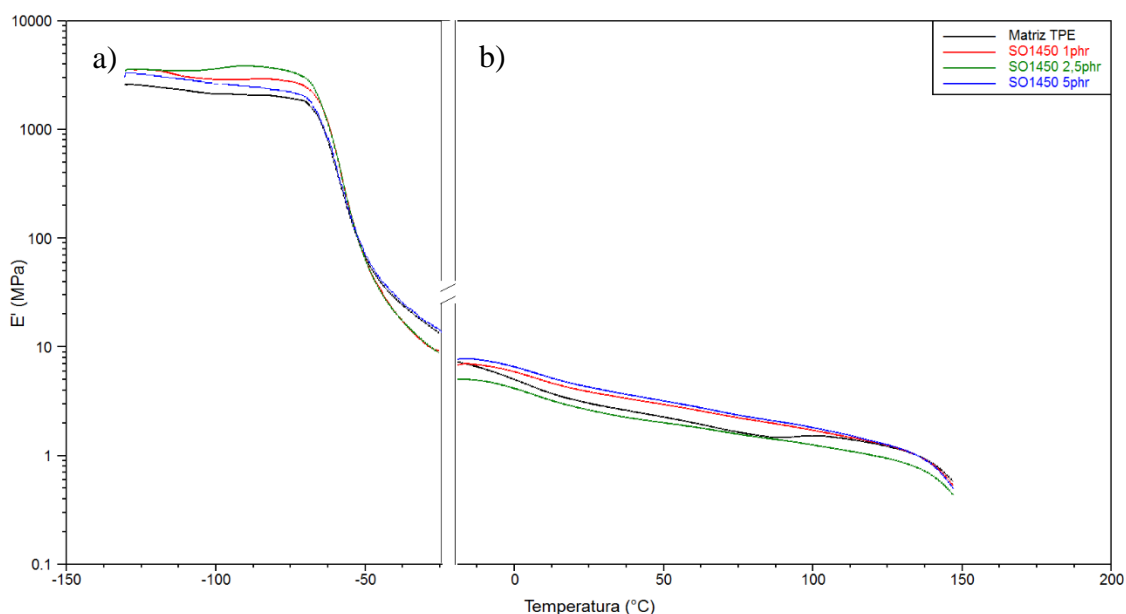
A curva de tan delta (Figura 42) mostra um pequeno aumento na  $T_g$  do elastômero não significativa em torno de  $\sim 1$  °C, já a  $T_g$  do PS teve variação. A  $T_g$  do PS da matriz de TPE é de 96,6 °C, a do AM0265 1phr, 2,5phr e 5phr foram respectivamente 103 °C, 104°C e 106 °C.



**Figura 42. Comportamento de Tan delta da Matriz TPE e das amostras contendo AM0265; a) Modo *dual-cantilever*; b) Modo extensão de filme.**

O efeito plastificante evidenciado no sistema SEBS/AM0265 (Capítulo 4.3) não foi observado nesta matriz uma vez que a  $T_g$  do componente elastomérico não diminuiu. Isso pode estar relacionado com uma interação preferencial dos grupos pendentes isobutila com o componente termoplástico (PP) em comparação ao componente elastomérico (EB). Entretanto, observou-se uma mudança na  $T_g$  do PS, com tendência de aumento. A interação carga/PS pode ter diminuído a mobilidade das cadeias de PS. Assim, na região da transição vítrea do PS, o pico de tan delta aparece menor e mais alargado nos nanocompósitos, indicando que a nanocarga afeta a fase estirênica da matriz.

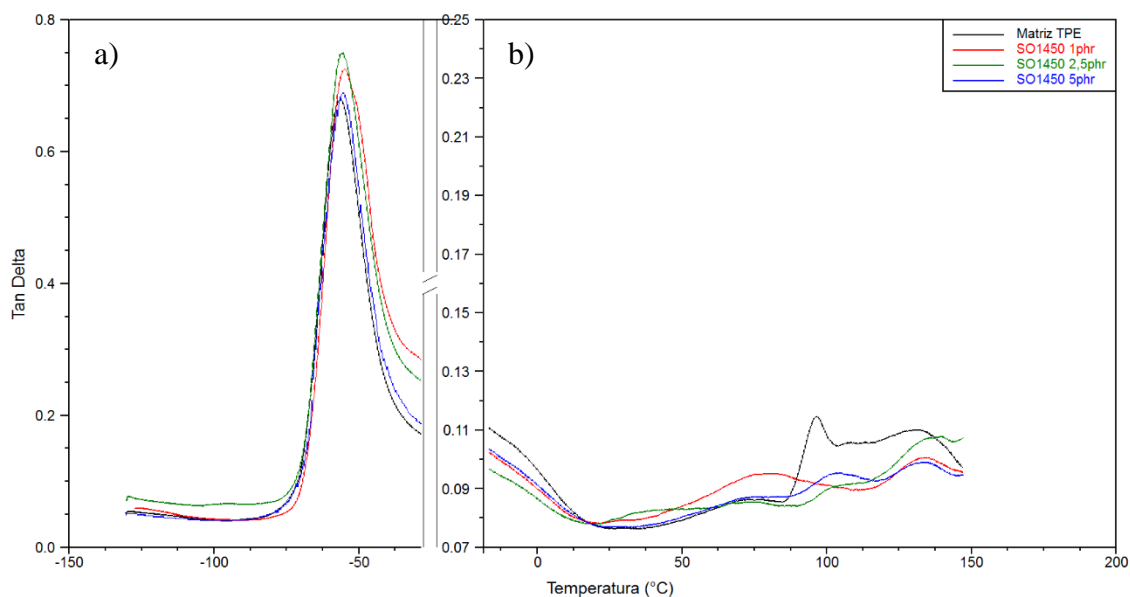
As curvas de  $E'$  das amostras contendo SO1450 (Figura 43) mostram um comportamento semelhante aos sistemas com AM0265, com valores superiores à matriz em temperaturas abaixo da  $T_g$  da fase elastomérica, faixa de transição vítrea constante na matriz e nos materiais contendo a nanocarga e pequenas variações na faixa de temperatura que vai desde essa  $T_g$  até a  $T_g$  da fase rígida.



**Figura 43.** Comportamento do módulo de armazenamento da matriz TPE e das amostras contendo SO1450: a) Modo *dual-cantilever*; b) Modo extensão de filme.

As curvas de tan delta (Figura 44) revelam que a adição de SO1450 também não alterou a  $T_g$  do elastômero na matriz SEBS/PP/óleo, semelhante ao ocorrido nas amostras contendo POSS-AM0265. Novamente pode-se supor uma maior interação entre os grupos isobutila do POSS-SO1450 com a fase PP do que com os domínios EB,

o que não era possível nos sistemas SEBS/POSS sem PP, onde a adição das nanocargas afetou significativamente a  $T_g$  da fase EB.

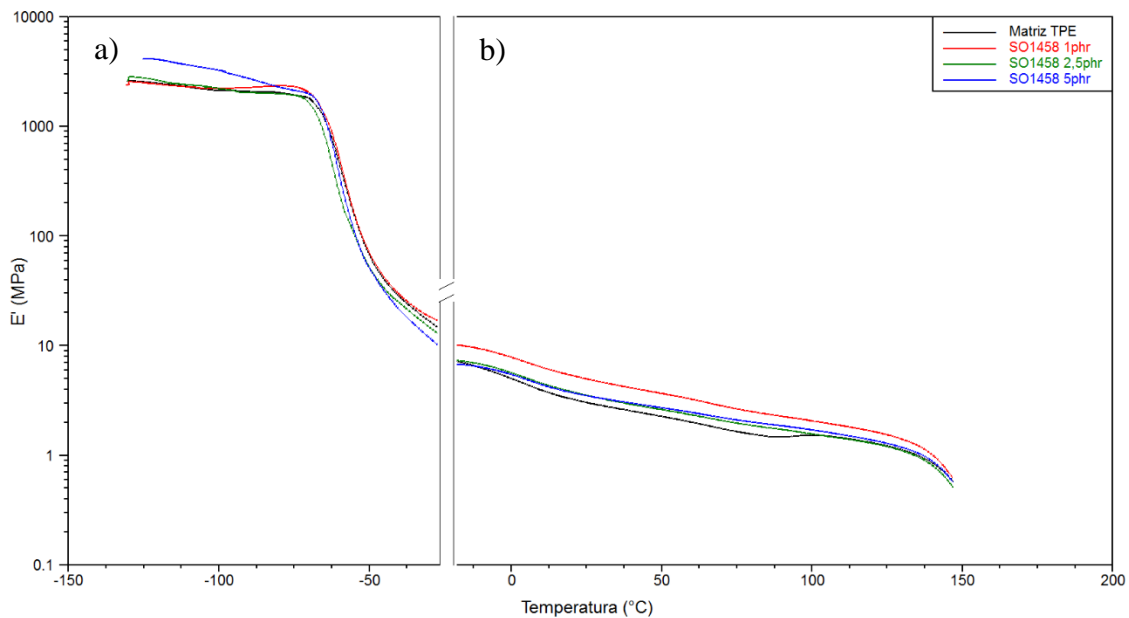


**Figura 44. Comportamento de Tan delta da matriz TPE e das amostras contendo SO1450: a) Modo dual-cantilever; b) Modo extensão de filme.**

A interpretação do comportamento das curvas de tan delta na região entre 60 e 150 °C nos sistemas SEBS/PP/óleo contendo SO1450 é bastante complexa. Enquanto que na curva da matriz de TPE o pico relativo à  $T_g$  do PS é bem definido em 96 °C. Nas demais curvas essa atribuição é mais difícil pois picos múltiplos e mal resolvidos são encontrados. De qualquer forma, independente do teor de POSS adicionado fica claro que a nanocarga afeta significativamente os domínios de PS. A presença de grupos hidroxilas, capazes de estabelecer interações com os anéis aromáticos do PS por meio de ligações de hidrogênio de forças variáveis<sup>[92]</sup> podem afetar a mobilidade dos domínios de diferentes maneiras, produzindo efeitos variados.

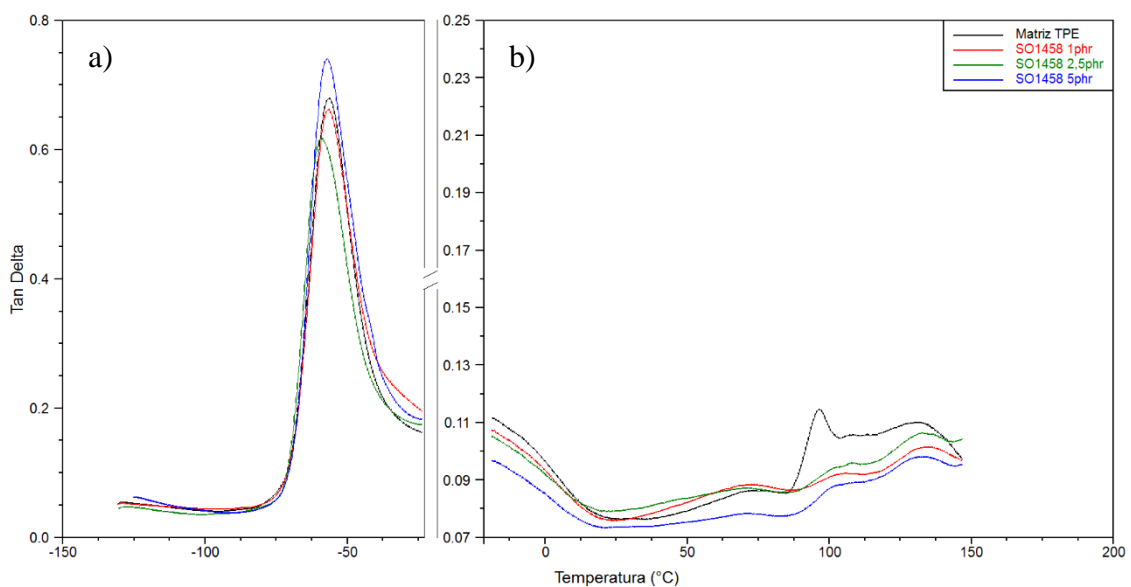
A Figura 45 mostra o comportamento do  $E'$  das amostras contendo SO1458, que é muito semelhante ao apresentado pela matriz SEBS/PP/óleo e demais nanocompósitos.





**Figura 45. Comportamento do módulo de armazenamento da matriz TPE e das amostras contendo SO1458: a) Modo *dual-cantilever*; b) Modo extensão de filme.**

A Figura 46 mostra o comportamento de tan delta dessas amostras. Novamente não foi observada mudança na  $T_g$  da fase elastomérica, mas algumas mudanças na região da  $T_g$  do componente rígido. Apesar da complexidade das curvas nessa região, as mesmas sugerem um aumento nos valores das  $T_g$  do PS com a adição do POSS SO1458. Essas nanopartículas contêm grupos fenila, onde se espera maior interação com a fase PS do sistema, justificando a maior rigidez desses domínios, com elevação da temperatura de transição vítrea.



**Figura 46. Comportamento de Tan delta da matriz TPE e das amostras contendo SO1458: a) Modo *dual-cantilever*; b) Modo extensão de filme.**

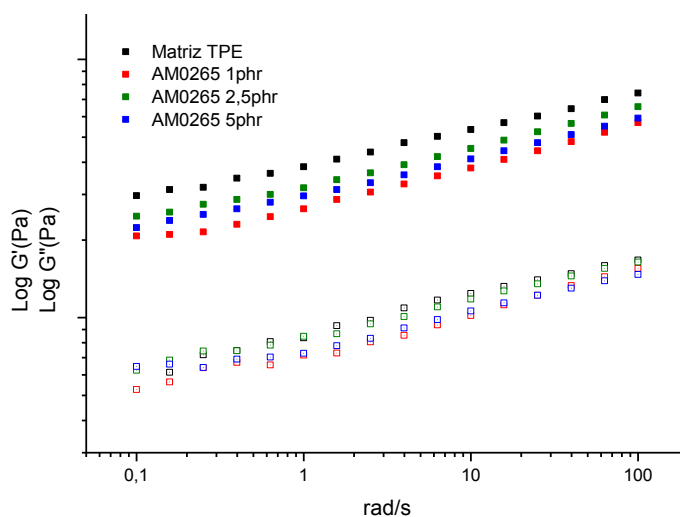
A  $T_g$  do PS nas amostras contendo POSS SO1458 aumentou de 96 °C para cerca de 102 °C.

#### 4.4.6 Reologia

Alguns estudos demonstram que a reologia pode ser empregada para investigar a evolução microestrutural de misturas parcialmente miscíveis e copolímeros em bloco<sup>[46, 84, 88]</sup>. Existem vários indicadores das transformações que ocorrem em microescala. A temperatura de ordem-desordem é um destes indicadores, que se refere a uma transição completa de um estado ordenado a um estado desordenado. No entanto, para alguns copolímeros em bloco, um estado desordenado completo não pode ser atingido, mesmo em altas temperaturas, antes do polímero se decompor<sup>[46]</sup>.

Sugimoto, *et al.*<sup>[75]</sup> estudaram o comportamento reológico de blendas SEBS/óleo mineral. Verificaram que o SEBS puro, com teor de 29% de PS, apresentou um comportamento típico de sistema de microfases separadas em temperaturas que chegaram até 310 °C. Foi observada pouca variação no valor do módulo de armazenamento em função do cisalhamento para baixas frequências, sem um comportamento de fluxo terminal, mostrando que o movimento das moléculas continuava restringido pela presença dos pontos de reticulação física do PS, mesmo nessa alta temperatura. Entretanto, a adição de 100 phr de óleo mineral mudou esse comportamento. A partir de 195°C verificou-se uma diminuição drástica no valor de  $G'$  a baixas frequências, resultando em um fluxo terminal, que os autores atribuíram a uma redução na temperatura da transição ordem-desordem ( $T_{ODT}$ ) pelo aumento da solubilização das fases PS e PEB. A incorporação do óleo favoreceu essa transição e transformou o sistema de microfases em um sistema de fase único.

A matriz TPE estudada neste trabalho apresenta um teor elevado de óleo plastificante (157,7phr), mesmo considerando o teor de PP adicionado (35,5phr). Os resultados dos testes de fluxo oscilatório da matriz TPE e dos nanocompósitos contendo POSS AM0265 são mostrados na Figura 47.

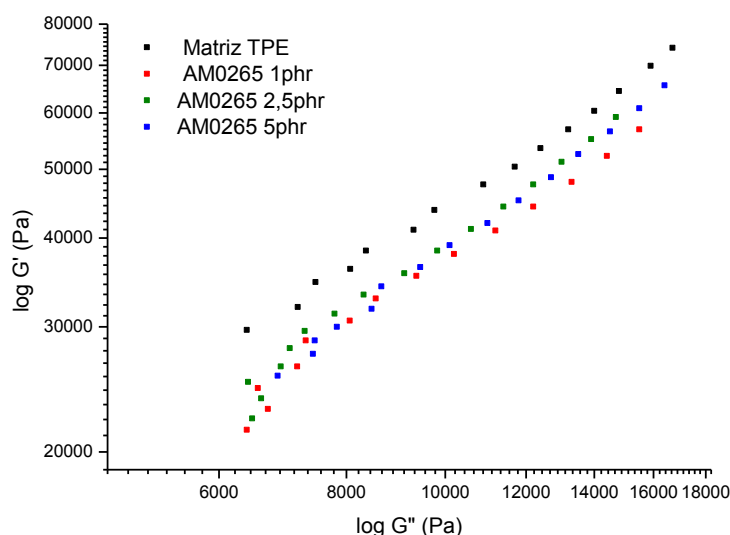


**Figura 47. Módulo de armazenamento ( $G'$ , quadrados sólidos) e módulo de perda ( $G''$ , quadrados vazados) da matriz TPE e dos nanocompósitos contendo POSS AM0265, em função da frequência.**

Observa-se na Figura 47 que o módulo de armazenamento  $G'$  foi sempre maior que o módulo de perda  $G''$ , caracterizando assim um comportamento viscoelástico de copolímeros em bloco com domínios ordenados na temperatura de análise. Os resultados das medidas não mostram a ocorrência de fluxo terminal. O PP que é um polímero linear com comportamento viscoelástico típico. De acordo com Sengers<sup>[8]</sup>, a análise de blendas de SEBS/PP/óleo, a quantidade de 14 % de PP na matriz é muito baixa, assim quando submetido a análise, o mesmo, não consegue dominar o comportamento da mistura de modo a manter a morfologia de fases.

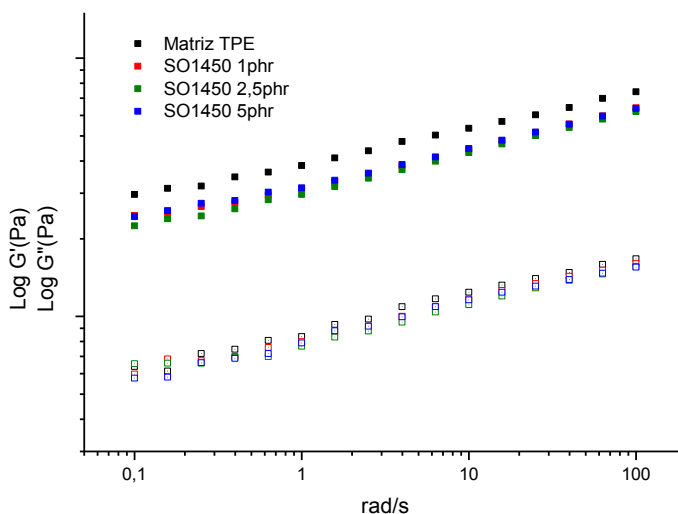
A adição de teores crescentes de POSS AM0265 diminuiu os valores de  $G'$  em toda faixa de frequência, mostrando que a nanocarga afetou significativamente a fase elastomérica. Esse resultado indica que o POSS AM0265 pode ser considerado um eficiente auxiliar de processamento para essa matriz de TPE.

Observando a Figura 48, é possível notar que houve leve alteração nas curvas do gráfico de Han<sup>[89]</sup>, com era de se esperar a adição de POSS alterou o inclinação da reta da Matriz de TPE. A adição de várias concentrações de POSS AM0265, mostrou que á uma variação entre as inclinações das mesmas, evidenciando uma diferença entre as interações entre a matriz de TPE e o POSS em diferentes concentrações.



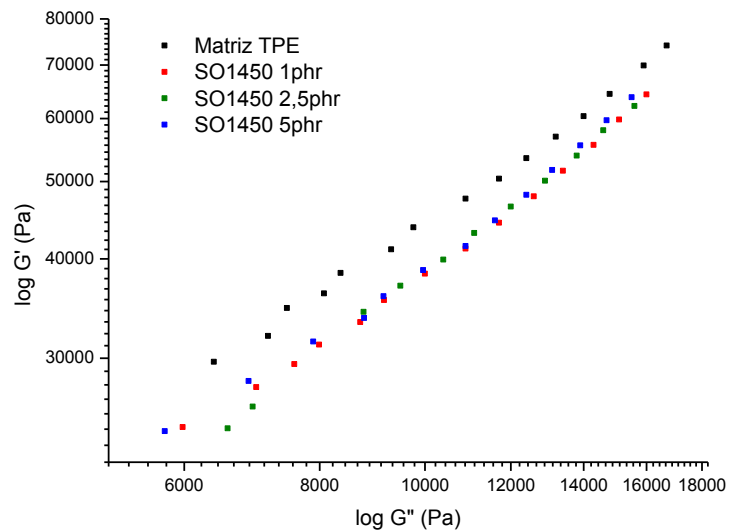
**Figura 48.** Gráfico de  $G'$  vs.  $G''$ , da matriz TPE e dos nanocompósitos contendo POSS AM0265.

As composições contendo POSS SO1450 também apresentaram menores valores de  $G'$  que a matriz (Figura 49). Assim como no POSS AM0265, os grupos isobutila presentes nos vértices dos núcleos centrais de Si-O interagem com as cadeias EB, aumentando sua mobilidade. O efeito é mais pronunciado no POSS AM0265, que tem o núcleo central na forma de cadeia fechada, aumentando o espaço livre entre as cadeias da matriz.



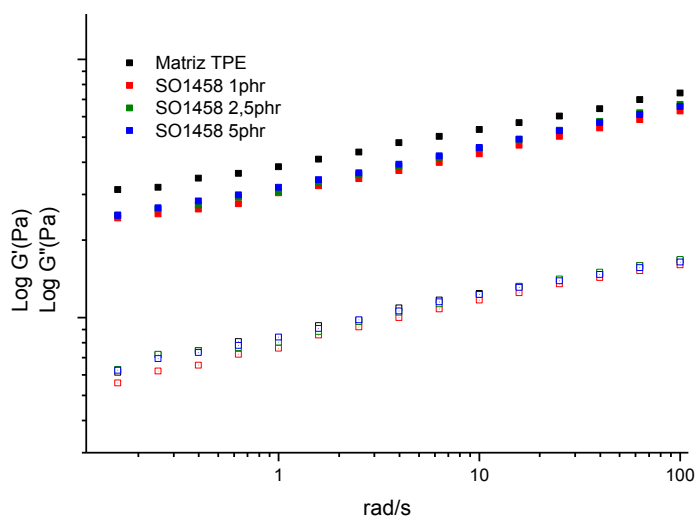
**Figura 49.** Módulo de armazenamento ( $G'$ , quadrados sólidos) e módulo de perda ( $G''$ , quadrados vazados) da matriz TPE e dos nanocompósitos contendo POSS SO1450, em função da frequência.

Na Figura 50, no gráfico  $G'$  vs.  $G''$ , é possível observar que praticamente não há variação na inclinação da reta nas concentrações de 1 e 5 phr de POSS SO1450, mostrando que o comportamento reológico é ocasionado pelas interações limitadas do POSS, assim como visto na literatura<sup>[91]</sup> e não pela concentração da mesma, obviamente levando em consideração que as concentrações são muito pequenas, porém o que pode ter acontecido no SO1450 2,5phr, pode ser ocasionado por uma melhor distribuição das partículas na matriz.



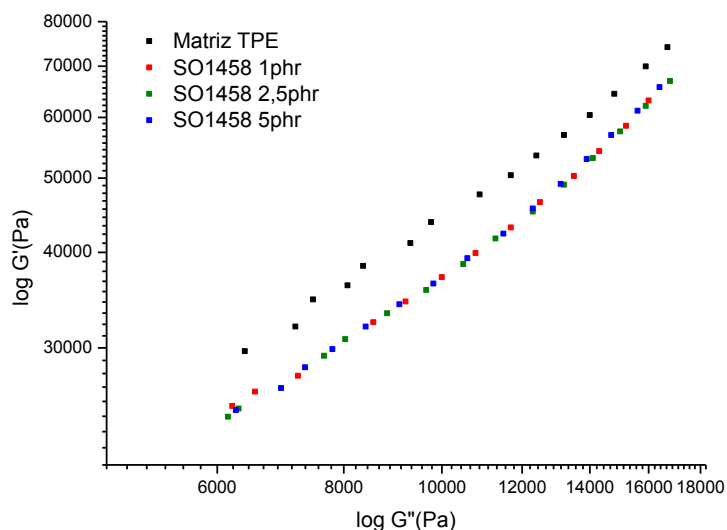
**Figura 50. Gráfico de  $G'$  vs.  $G''$ , da matriz de TPE e dos nanocompósitos contendo POSS SO1450.**

A Figura 51 mostra as curvas obtidas na análise reológica do POSS SO1458. As curvas de módulo de armazenamento dinâmico  $G'$  apresentaram comportamento semelhante aos anteriores, porém com menor redução em função do teor de carga.



**Figura 51. Módulo de armazenamento ( $G'$ , quadrados sólidos) e módulo de perda ( $G''$ , quadrados vazados) da matriz TPE e dos nanocompósitos contendo POSS SO1458, em função da frequência.**

A análise dos módulos de perda  $G''$  não mostra mudanças significativas nos diferentes sistemas, evidenciando a mesma capacidade de dissipação de energia, mais relacionada com a estrutura da matriz do que com a carga utilizada. No gráfico de Han<sup>[89]</sup> (Figura 52), não se visualiza nenhuma alteração na inclinação da reta com o aumento do teor de POSS SO1458.

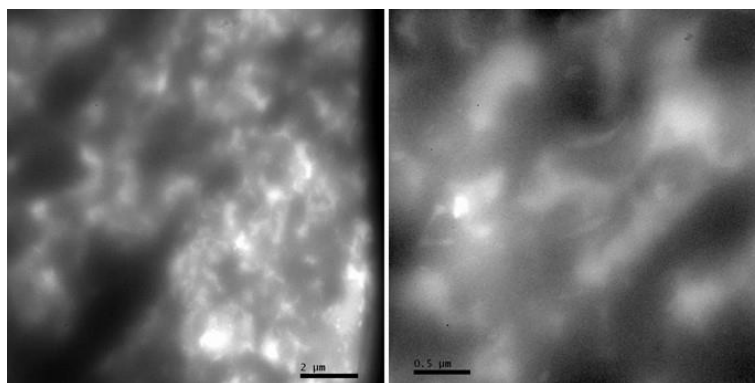


**Figura 52. Gráfico de  $G'$  vs.  $G''$ , da matriz TPE e dos nanocompósitos contendo POSS SO1458.**

#### 4.4.7 Morfologia dos nanocompósitos

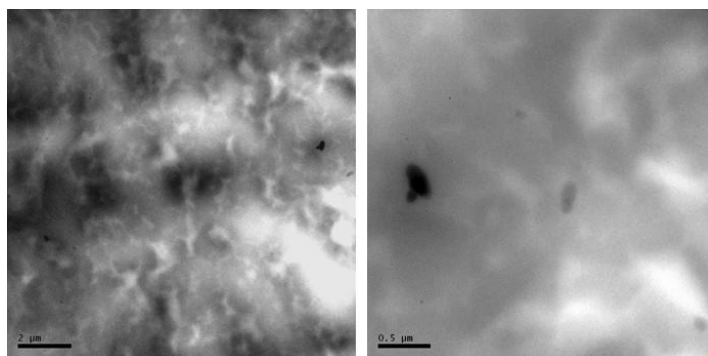
Como visto no Capítulo 4.3.6, a morfologia dos nanocompósitos é determinada pelas interações entre seus componentes e é responsável pelas propriedades que os materiais irão apresentar [11, 15]. No presente caso, a análise da morfologia é relativamente complexa, pois são muitos os componentes envolvidos. Participam dessa estruturação os componentes do SEBS, por si só um sistema heterogêneo, o PP, o óleo mineral e a nanocarga. Alguns trabalhos indicam que uma morfologia co-contínua de fases apresenta propriedades superiores às dos materiais equivalentes com morfologia de fase dispersa [57, 62, 81, 101].

Na Figura 53 é possível notar que a morfologia da matriz de TPE apresenta uma morfologia co-contínua (morfologia confirmada com a extração do SEBS em clorofórmio), conforme as descrita por Tiggemann, *et al.* [6] e Sengers, *et al.* [8, 47, 58]. Apesar de não terem sido corados, os dois polímeros podem ser vistos devido às suas diferentes tonalidades, onde a fase mais clara é o PP.



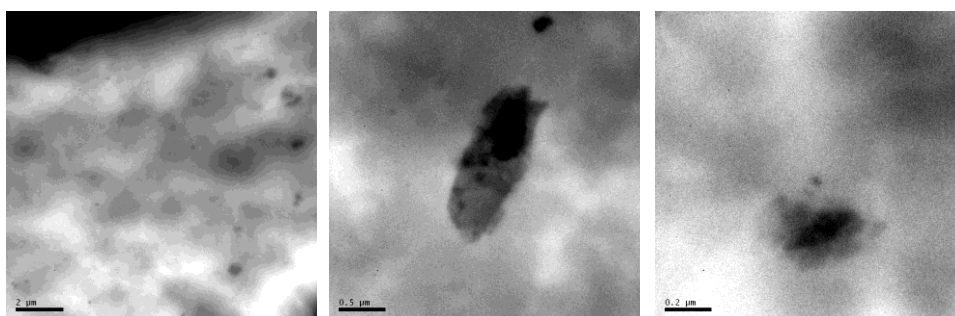
**Figura 53.** Imagens de MET da matriz SEBS/PP/óleo mineral (aumentos de 10/40k).

A adição de 1phr de AM0265 a essa matriz composta de TPE produziu materiais com domínios de POSS muito pequenos, alguns menores do que 100 nm, conforme mostrado na Figura 54.



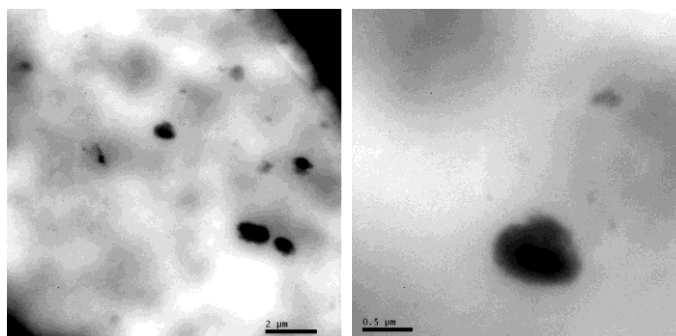
**Figura 54. Imagens de MET do nanocompósito SEBS/PP/óleo mineral /AM0265 1phr (aumentos de 10/40k).**

O aumento no teor de POSS AM0265 (Figura 55), mostra maior número de domínios de POSS, com clara preferência pela fase mais escura, o SEBS e alguns aglomerados na interface. O POSS AM0265 tem grupos isobutila nos seus vértices, por isso tem maior preferência pelas fases olefínicas e não pelas fases aromáticas. Podem ser observados domínios com dimensões menores que 100 nm, bem como alguns maiores que 500 nm.



**Figura 55. Imagens de MET do nanocompósito SEBS/PP/óleo mineral /AM0265 2,5phr (aumentos de 10/40/100k).**

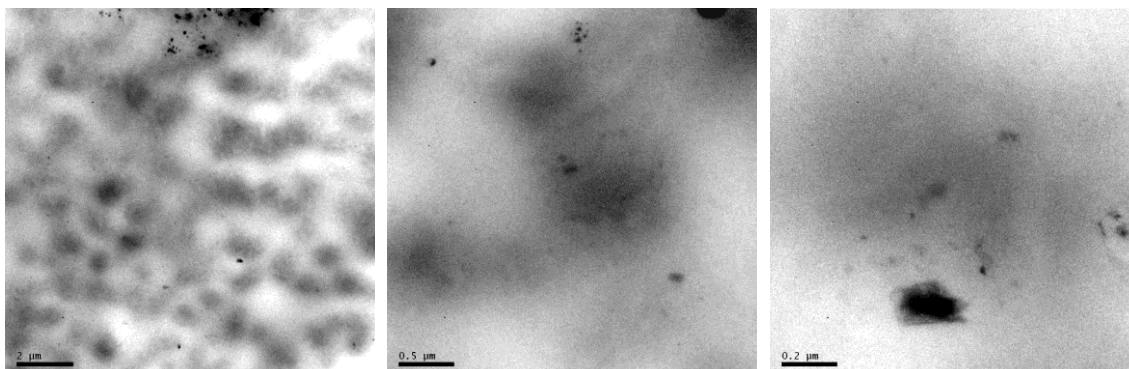
A Figura 56 mostra a imagem de microscopia da amostra contendo 5 phr de AM0265, que se assemelha à amostra anterior, porém apresentando um maior número de domínios de POSS, como esperado.



**Figura 56. Imagens de MET do nanocompósito SEBS/PP/óleo mineral /AM0265 5phr (aumentos de 10/40k).**

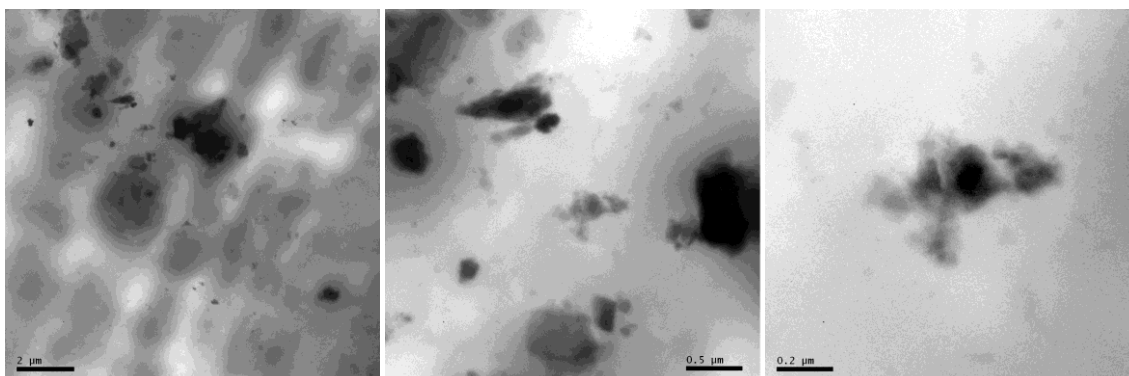


O POSS SO1450, que tem grupos isobutílica e hidroxila nos seus vértices, também mostrou preferência por distribuição na SEBS e na interface, conforme mostrado na Figura 57, embora aparentemente mostrando domínios menores do que nos nanocompósitos com AM0265.



**Figura 57. Imagens de MET do nanocompósito SEBS/PP/óleo mineral / SO1450 2,5phr (aumentos de 10/40/100k).**

A última nanocarga utilizada, POSS SO1458, que tem em seus vértices o grupo fenila, mostrou uma afinidade maior com os domínios escuros do nanocompósitos, onde estão localizados provavelmente os segmentos PS do SEBS (Figura 58).



**Figura 58. Imagens de MET do nanocompósito SEBS/PP/óleo mineral /SO1458 2,5phr (aumentos de 10/40/100k).**

Alguns destes domínios são bem sutis e menores que 100 nm, outros domínios grandes parecem estar em áreas mais escuras. A observação em maior escala nos dá a falsa impressão que estes domínios estão envoltos por uma fase mais clara devido à o contraste da mesma.

Contudo de modo geral as cargas parecem ter preferência pelos domínios de SEBS, o que comprova a falta de efeito nucleante destas cargas ao PP na análise de DSC, comprovado pela não alteração da  $T_m$  e  $T_c$  do mesmo. Estas imagens da morfologia comprovam ainda mais que as diferentes propriedades deste sistema

dependem principalmente da interação entre a carga e o SEBS e da migração seletiva de óleo entre as diversas fases.

## 5. CONCLUSÕES

No presente trabalho, foram estudados previamente dois sistemas binários. Um contendo SEBS/Plastificante e outro de nanocompósitos de SEBS/POSS, para que os mesmos servissem de base para o entendimento de um sistema mais complexo. O terceiro sistema estudado e mais complexo foi o de nanocompósitos de POSS em uma matriz de TPE contendo SEBS/PP/Óleo. Estes estudos resultaram nas seguintes conclusões:

- ✓ A análise das nanocargas mostrou que as mesmas apresentam polimorfismo e que a interação entre os grupos ligantes é responsável por diferenças na sua estabilidade térmica e cristalinidade.
- ✓ A adição de óleo mineral à matriz de SEBS diminui suas propriedades mecânicas, atuando como plastificante e diminuindo a  $T_g$  da fase elastomérica.
- ✓ A adição de baixo teor de POSS com diferentes grupos laterais (2,5 phr) afeta significativamente as propriedades de uma matriz de SEBS. De modo geral, a adição de POSS resulta em um efeito plastificante, afetando os domínios da fase etileno-butileno do SEBS. No caso do POSS contendo grupos isobutila e aminopropila, apesar da redução da  $T_g$  do componente elastomérico, verificou-se, também, um efeito de reforço, com aumento na resistência à tração. As imagens de MEV mostram que as cargas formam domínios nanométricos, sem apresentar seletividade por qualquer fase.
- ✓ As propriedades reológicas do sistema SEBS/POSS, demonstraram que na temperatura de análise 200 °C, o copolímero segue apresentando um estado ordenado, sem comportamento terminal.
- ✓ Ao contrário dos sistemas binários SEBS/POSS, não foi determinada mudança na  $T_g$  do componente elastomérico do SEBS nos sistemas mais complexos SEBS/PP/óleo, devido à redução da  $T_g$  pelo óleo mineral. A adição dos POSS contendo grupos hidroxila e fenila resultou em um aumento nas propriedades mecânicas da matriz, provavelmente devido às interações com os domínios de PS, cuja  $T_g$  apresentou múltiplos picos. Verificou-se que esses sistemas apresentaram morfologias do tipo co-contínuas, e que as nanocargas tiveram preferência pelo componente SEBS.

- ✓ As análises reológicas mostraram que o SEBS domina o comportamento na região do fluxo terminal a 200 °C, apesar da presença do PP e da morfologia co-continua.

A alta concentração de óleo plastificante na matriz TPE em relação aos polímeros torna este sistema complexo. A interpretação de seus interessantes resultados constitui-se em um grande desafio. Contudo foram observadas melhorias em algumas propriedades dos sistemas estudados com pequenas adições de POSS, que produziram efeitos diferentes entre si.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Niu, M., et al.; *Polymer*, **2013**. 54(11), 2658-2667.
2. Matějka, L., et al.; *Polymer*, **2014**. 55(1), 126-136.
3. Lewicki, J.P., et al.; *Polymer Degradation and Stability*, **2014**. 104(0), 50-56.
4. Heeley, E.L., et al.; *European Polymer Journal*, **2014**. 51(0), 45-56.
5. Sperling, L.H., *Polymer Surfaces and Interfaces*, in *Introduction to Physical Polymer Science*. 2005, John Wiley & Sons, Inc. p. 613-686.
6. Tiggemann, H.M., et al.; *Polymer Testing*, **2013**. 32(8), 1373-1378.
7. Holden, G., *Thermoplastic elastomers*. 3<sup>o</sup> ed. Thermoplastic elastomers, ed. H.R.K.R.P. Quirk. 1996, Ohio: Hanser Gardner Publications. inc.
8. Sengers, W.G.F., *Rheological properties of olefinic thermoplastic elastomer blends*. 2005, Delft University of Technology: Delft.
9. Odian, G., *Principles of Polymerization*, ed. F. Edition. Vol. 4. 2004, New York: Wiley.
10. Akay, M., *Introduction to Polymer Science and Technology*. Bookboon.
11. Deniz, V.K., Nusel; Ersoy, Osman *Effects of fillers on the properties of thermoplastic elastomers*. Society of Plastics Engineers Plastics Research Online, 2010. 4 DOI: 10.1002/spepro.200912.002518.
12. Amornsakchai, T., et al.; *Polymer*, **1999**. 40(11), 2993-2999.
13. Zhang, W., et al.; *Polymer Degradation and Stability*, **2010**. 95(12), 2541-2546.
14. Zhou, Z., et al.; *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **2008**. 46(17), 1762-1772.
15. Wang, X., et al.; *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **2006**. 16, Supplement 2(0), s524-s528.
16. Okada, A. and A. Usuki; *Materials Science and Engineering: C*, **1995**. 3(2), 109-115.
17. Paul, D.R. and L.M. Robeson; *Polymer*, **2008**. 49(15), 3187-3204.
18. Sarkar, B. and P. Alexandridis; *Progress in Polymer Science*, **2015**. 40, 33-62.
19. Ganguly, A., M. De Sarkar, and A.K. Bhowmick; *Journal of Applied Polymer Science*, **2006**. 100(3), 2040-2052.
20. Usuki, A., *Clay-based Polymer Nanocomposites*, in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)*, K.H.J.B. Editors-in-Chief: , et al., Editors. 2001, Elsevier: Oxford. p. 1233-1236.
21. DeArmitt, C., *Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes in Plastics*, in *Applications of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes*, C. Hartmann-Thompson, Editor. 2011, Springer Netherlands. p. 209-228.
22. Raftopoulos, K.N. and K. Pielichowski; *Progress in Polymer Science*, **2016**. 52(0), 136-187.
23. Scott, D.W.; *Journal of the American Chemical Society*, **1946**. 68(3), 356-358.
24. Wu, J. and P. Mather, *POSS Polymers: Physical Properties and Biomaterials Applications*. Vol. 49. 2009.
25. Ayandele, E., B. Sarkar, and P. Alexandridis; *Nanomaterials*, **2012**. 2(4), 445.
26. Dasgupta, D., et al., *7 - Rubber nanocomposites with polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) as the nanofiller*, in *Progress in Rubber Nanocomposites*. 2017, Woodhead Publishing. p. 231-247.
27. Bolln, C., et al.; *Chemistry of Materials*, **1997**. 9(6), 1475-1479.

28. Plastics, H. <http://www.hybridplastics.com>. 2015 [cited 2015 01/05].
29. Xavier Perrin, F., T.B. Viet Nguyen, and A. Margaillan; *European Polymer Journal*, **2011**. 47(7), 1370-1382.
30. Zhang, W. and A.H.E. Müller; *Progress in Polymer Science*, **2013**. 38(8), 1121-1162.
31. Kausar, A., *A State of the Art Overview on Polymer/POSS Nanocomposite*. Vol. 56. 2017.
32. Fina, A., et al.; *Thermochimica Acta*, **2006**. 440(1), 36-42.
33. Hao, N., M. Böhning, and A. Schönhals; *Macromolecules*, **2007**. 40(26), 9672-9679.
34. Spoljaric, S., A. Genovese, and R.A. Shanks; *Journal of Applied Polymer Science*, **2012**. 123(1), 585-600.
35. Zhang, W., et al.; *Reactive and Functional Polymers*, **2009**. 69(2), 124-129.
36. Yadav, S.K., et al.; *Reactive and Functional Polymers*, **2014**. 81, 91-96.
37. Fu, B.X., et al.; *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **2001**. 39(22), 2727-2739.
38. Joshi, M., et al.; *Macromolecules*, **2006**. 39(5), 1839-1849.
39. Drakowski, D.B., A. Lee, and T.S. Haddad; *Macromolecules*, **2007**. 40(8), 2798-2805.
40. Bianchi, O., et al.; *Polymer Testing*, **2016**. 54(Supplement C), 159-167.
41. Mackay, M.E., et al.; *Nat Mater*, **2003**. 2(11), 762-766.
42. Li, S., G.P. Simon, and J.G. Matisons; *Polymer Engineering & Science*, **2010**. 50(5), 991-999.
43. Kopesky, E.T., et al.; *Macromolecules*, **2004**. 37(24), 8992-9004.
44. Jones, P.J., et al.; *Journal of Applied Polymer Science*, **2011**. 121(5), 2945-2956.
45. Dintcheva, N.T., et al.; *Express Polymer Letters*, **2012**. 6(7), 561-571.
46. Arevalillo, A., et al.; *Polymer Testing*, **2012**. 31(7), 849-854.
47. Sengers, W.G.F., et al.; *Polymer*, **2005**. 46(17), 6391-6401.
48. Datta, S., *Chapter 12 - Elastomer Blends*, in *The Science and Technology of Rubber (Fourth Edition)*. 2013, Academic Press: Boston. p. 547-589.
49. Tiggemann, H.M., et al.; *Applied Clay Science*, **2015**. 109-110(0), 151-156.
50. Veenstra, H., *A Study on Co-continuous Morphologies in Polymer Blends*. 1999, Delft University of Technology.
51. Utracki, L.A., *Polymer Blends Handbook, Volumes 1-2*. Springer - Verlag.
52. Carvalho, A.J.F.; *Polímeros*, **2000**. 10, 01-07.
53. PEREIRA, B.C.d.A. and S.I. KLEIN; *Eclética Química*, **2000**. 25, 199-212.
54. Veenstra, H., et al.; *Polymer*, **1999**. 40(24), 6661-6672.
55. Birley, A.W.; *British Polymer Journal*, **1989**. 21(2), 181-181.
56. Sengupta, P. and J.W.M. Noordermeer; *Journal of Elastomers and Plastics*, **2004**. 36(4), 307-331.
57. Sengupta, P., *Morphology of olefinic thermoplastic elastomer blends : a comparative study into the structure-property relationship of EPDM/PP/oil based TPVs and SEBS/PP/oil blends*. 2004: Enschede. p. 200.
58. Sengers, W.G.F., et al.; *Polymer*, **2004**. 45(26), 8881-8891.
59. Levin, M. and C. Karlsson; *Thermochimica Acta*, **2010**. 499(1), 171-173.
60. Ellul, M.D.; *Rubber Chemistry and Technology*, **1998**. 71(2), 244-276.
61. Ohlsson, B., H. Hassander, and B. Törnell; *Polymer Engineering & Science*, **1996**. 36(4), 501-510.
62. Sengupta, P. and J.W.M. Noordermeer; *Macromolecular Rapid Communications*, **2005**. 26(7), 542-547.

63. Mendoza, C., et al.; *Macromolecules*, **2009**. 42(4), 1203-1211.
64. Mantz, R.A., et al.; *Chemistry of Materials*, **1996**. 8(6), 1250-1259.
65. Spoljaric, S. and R. Shanks, *Novel elastomer dye-functionalised POSS nanocomposites: Enhanced colourimetric, thermomechanical and thermal properties*. Vol. 6. 2012.
66. Tomacheski, D., et al.; *Journal of Applied Polymer Science*, **2016**. 133(37).
67. J. Ryu, H., et al., *Click coupled SEBS-POSS composites for dielectric elastomer actuators*. 2011.
68. Fu, B.X., A. Lee, and T.S. Haddad; *Macromolecules*, **2004**. 37(14), 5211-5218.
69. Mahapatra, S.S., S.K. Yadav, and J.W. Cho; *Reactive and Functional Polymers*, **2012**. 72(4), 227-232.
70. Lai, S.M. and C.M. Chen; *European Polymer Journal*, **2007**. 43(6), 2254-2264.
71. Carastan, D.J., et al.; *Rheologica Acta*, **2008**. 47(5), 521.
72. Qiao, X., et al.; *Polymer Testing*, **2015**. 47, 51-58.
73. Chang, Y.-W., J.-Y. Shin, and S.H. Ryu; *Polymer International*, **2004**. 53(8), 1047-1051.
74. Bu, H.S., S.Z.D. Cheng, and B. Wunderlich; *Makromolekulare Chemie-Rapid Communications*, **1988**. 9(2), 75-77.
75. Sugimoto, M., et al.; *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **2009**. 47(10), 955-965.
76. Kuo, S.-W. and F.-C. Chang; *Progress in Polymer Science*, **2011**. 36(12), 1649-1696.
77. Huang, K.-W., L.-W. Tsai, and S.-W. Kuo; *Polymer*, **2009**. 50(20), 4876-4887.
78. Kevin, M. and B. Witold, *Author*, in *Dynamic Mechanical Analysis*. 2008, CRC Press. p. xix-xix.
79. McAninch, I.M.L., Joseph L. ; La Scala, John J.; Palmese, Giuseppe R. ; *Plastics Research online*, **2015**.
80. *11 - PLASTICIZERS USE AND SELECTION FOR SPECIFIC POLYMERS*, in *Handbook of Plasticizers (Second Edition)*, G. Wypych, Editor. 2012, William Andrew Publishing: Boston. p. 307-419.
81. Sengupta, P. and J.W.M. Noordermeer; *Polymer*, **2005**. 46(26), 12298-12305.
82. Drozdov, A.D.; *Composites Science and Technology*, **2006**. 66(15), 2648-2663.
83. Luyt, A.S., et al.; *Polymer Testing*, **2009**. 28(3), 348-356.
84. Kossuth, M.B., D.C. Morse, and F.S. Bates; *Journal of Rheology*, **1999**. 43(1), 167-196.
85. Hasanabadi, N., et al.; *Composites Science and Technology*, **2017**. 149(Supplement C), 192-206.
86. G H Fredrickson, a. and F.S. Bates; *Annual Review of Materials Science*, **1996**. 26(1), 501-550.
87. Balkan, O. and A. Ezdeşir; *Polymer Composites*, **2012**. 33(7), 1162-1187.
88. Arevalillo, A., et al.; *European Polymer Journal*, **2008**. 44(10), 3213-3221.
89. Han, C.D. and J.K. Kim; *Macromolecules*, **1989**. 22(4), 1914-1921.
90. Doi, M. and S.F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*. 1988: Clarendon Press.
91. Wu, J., et al.; *Macromolecules*, **2007**. 40(3), 544-554.
92. Brinkley, R.L. and R.B. Gupta; *AIChE Journal*, **2001**. 47(4), 948-953.
93. Sanglar, C., H. Nguyen Quoc, and M.F. Grenier-Loustalot; *Polymer Degradation and Stability*, **2010**. 95(9), 1870-1876.
94. Tiggemann, H.M., *Desenvolvimento de nanocompósitos a partir de um elastômero termoplástico*, in *Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação*

- em Química*. . 2012, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.: <http://hdl.handle.net/10183/55501>, p. 94.
95. Sierra, C.A., et al.; *Polymer*, **1997**. 38(17), 4325-4335.
  96. Mishra, J.K., et al.; *Materials Letters*, **2004**. 58(27-28), 3481-3485.
  97. Gupta, A.K. and S.N. Purwar; *Journal of Applied Polymer Science*, **1984**. 29(5), 1595-1609.
  98. Chen, J.-H. and Y.-D. Chiou; *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **2006**. 44(15), 2122-2134.
  99. Misra, R., B.X. Fu, and S.E. Morgan; *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **2007**. 45(17), 2441-2455.
  100. Fina, A., et al.; *Polymer*, **2005**. 46(19), 7855-7866.
  101. Sengupta, P., *MORPHOLOGY OF OLEFINIC THERMOPLASTIC ELASTOMER BLENDS* 2004, Twente University: Enschede.