

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**ESTUDO COMPARATIVO DAS PROPRIEDADES DO POLIESTIRENO CRISTAL E
DE SEUS NANOCOMPÓSITOS**

CÉSAR PEDRINI NETO

ORIENTADORA: Dr^a RAQUEL SANTOS MAULER

CO-ORIENTADOR: Dr RICARDO VINÍCIUS BOF DE OLIVEIRA

Aos meus pais,

**Adolpho Pedrini (*in memorian*) e
Hilda Célia da Silva Pedrini (*in memorian*)**

Minha profunda gratidão.

AGRADECIMENTOS

- À professora Raquel Mauler pela orientação, sugestões que delinearão este trabalho, e aprendizado na área de polímeros.
- Ao professor Ricardo Oliveira pela co-orientação, apoio e disponibilidade.
- Ao Instituto Federal Sul-riograndense pela liberação total de minhas atividades docentes.
- À Innova S.A. pela doação do poliestireno.
- Ao professor Carlos Arthur Ferreira por disponibilizar o equipamento de DMA e aos colegas do PPGEM pela realização das análises de DMA.
- Aos colegas do Laboratório K212 e K208a pela convivência, sugestões e apoio na utilização de equipamentos.
- Aos funcionários do CME, em especial, Cristhiane, Moema, Karina e Leandro pela realização dos ensaios de TEM e SEM, sugestões e esclarecimento de dúvidas.
- Ao sr. Júlio Vagheti pelas sugestões e esclarecimento de dúvidas e à equipe de estagiários pela realização de ensaios.
- Ao sr. Otelo por esclarecer dúvidas e pelas análises de raio x.
- À funcionária Fabiane pelas análises de IR.
- A todos que contribuíram com este trabalho.

PUBLICAÇÕES

1. The effects of styrenic oligomers on the thermomechanical properties of toughened polystyrene nanocomposites.
2. The effect of organoclay contents added to polystyrene nanocomposites toughened with SEBS regarding impact strength, thermal properties and morphology.

RESUMO

Foi estudado o efeito da adição ao poliestireno de montmorilonitas organicamente modificadas produzidas em indústria do setor. O método de obtenção de nanocompósitos selecionado neste trabalho foi intercalação no estado fundido (*melt intercalation*) em função de potencialmente poder ser aplicado em indústrias de transformação de termoplásticos, pois nestas é comum a presença de extrusoras e injetoras. Iniciou-se o trabalho com a adição direta ao poliestireno, em extrusoras, de uma argila que continha um anel aromático por molécula do agente modificador (surfactante). O resultado foi a obtenção de nanocompósitos que apresentavam tactoides na matriz polimérica e que quanto ao desempenho registraram ganho em apenas uma das propriedades mecânicas estudadas. A adição de um agente compatibilizante na obtenção destes nanocompósitos produziu alguma melhoria nas propriedades, mas não conseguiu aumentar a resistência ao impacto. Melhoria nesta propriedade em especial é importante no sentido de ampliar as possibilidades de utilização do poliestireno, pois sua fragilidade mecânica é um fator que lhe direciona a usos com menores esforços mecânicos. Nanocompósitos com maior concentração de agente tenacificante foram processados na câmara de mistura. Resultados satisfatórios com relação à resistência ao impacto foram obtidos com a adição de agentes tenacificantes. Foi avaliado no material tenacificado o efeito de diferentes tipos de argilas modificadas e de um oligômero de poliestireno. Independentemente da argila que estava presente na formulação se conseguiu evitar a queda brusca no módulo. O tipo de argila parece não ter influência significativa nas demais propriedades analisadas. O oligômero aumentou significativamente a resistência ao impacto.

ABSTRACT

The effect of the addition to polystyrene of organically modified montmorillonites produced by a related company has been studied. The method for obtaining nanocomposites selected in this study was melt intercalation because it can be potentially applied by thermoplastics processing industries as the presence of extruders and injection molding machines in their premises is quite common. The research started with direct addition to polystyrene by means of extruders, of a clay containing an aromatic ring of the modifying agent (a surfactant) per molecule. The result was the obtainment of nanocomposites which presented tactoids in the polymer matrix and, in what regards performance, recorded a gain in only one of the studied mechanical properties. The addition of a compatibilizer in obtaining these nanocomposites has produced some improvement in the properties, but has not been able to increase impact strength. Improvement in this specific property is important in order to broaden polystyrene applications, because its brittleness is a factor that directs it to lower strain uses. Nanocomposites with higher concentrations of toughening agent were processed in the mixing chamber. Satisfactory results with respect to impact strength were obtained by the addition of toughening agents. The effect of different types of modified clays and of a polystyrene oligomer has been evaluated in the toughened material. Regardless of the clay which was present in the formulation, it was possible to avoid a sharp drop in modulus. The type of clay seems to have no significant influence on the other analyzed properties. The oligomer has significantly increased impact strength.

ÍNDICE GERAL

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	2
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
3.1 Aspectos Gerais.....	3
3.2 Argila – Montmorilonita.....	4
3.3 Tratamento Orgânico da Argila.....	7
3.4 Morfologia dos Nanocompósitos.....	13
3.5 Técnicas de Preparação dos Nanocompósitos.....	15
a) Polimerização <i>in situ</i>	15
b) Intercalação em Solução.....	16
c) Intercalação no Estado Fundido.....	17
3.6 Termodinâmica de Intercalação no Estado Fundido.....	18
3.7 Mecanismos e Cinética de Intercalação no Estado Fundido.....	21
3.8 Nanocompósitos de Poliestireno.....	24
3.9 Nanocompósitos de Poliestireno com Agente de Compatibilização.....	25
3.10 Nanocompósitos de Poliestireno Tenacificados com Elastômeros.....	26
4. METODOLOGIA.....	28
4.1. Materiais.....	28
4.2. Preparação dos Nanocompósitos.....	30
4.2.1. Nanocompósitos de Poliestireno e Cloisite 10A (Misturas Iniciais).....	32
4.2.2. Nanocompósitos com Agente Compatibilizante.....	33
4.2.3. Nanocompósitos preparados com agentes tenacificantes (SBS ou SEBS).....	36
4.3. Caracterização dos Sistemas.....	39
4.3.1. Difração de Raio X (XRD).....	39
4.3.2. Resistência à Tração e à Flexão.....	40
4.3.3. Resistência ao impacto Izod.....	40
4.3.4. Análise Termogravimétrica (TGA).....	40
4.3.5. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).....	41
4.3.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	41
4.3.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).....	42

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	43
5.1. Nanocompósitos de Poliestireno e Argila Cloisite 10A.....	43
5.1.1. Nanocompósitos de PS e Argila Produzidos na Câmara de Mistura.....	43
5.1.2. Nanocompósitos de PS/C10A Produzidas na Extrusora de Rosca Dupla (Haake).....	46
5.2. O Uso do Copolímero de Estireno / Anidrido Maleico (SMA) como Agente Compatibilizante.....	55
5.2.1. O efeito de concentrados na Obtenção de Nanocompósitos de PS/SMA/C10A.....	56
5.2.2. Influência do solvente na Obtenção de Nanocompósitos de PS/SMA/C10A.....	57
5.2.2.1. Obtenção de Nanocompósitos de PS/SMA/C10A sem Utilização de Solvente (MEK).....	57
5.2.2.2. Utilização do solvente (MEK) como Auxiliar de Expansão da Argila Cloisite 10A para Obtenção de Nanocompósitos de PS/SMA/C10A.....	64
5.3. Efeito da concentração de SMA na obtenção de nanocompósitos de PS em câmara de mistura.....	74
5.4. O Uso do Copolímero SBS como Agente Tenacificados de Nanocompósitos de Poliestireno.....	84
5.4.1. Obtenção de Nanocompósitos de PS/SBS/C10A sem a Adição de Solventes.....	84
5.4.2. Utilização do solvente (MEK) como Auxiliar de Expansão da Argila Cloisite 10A para Obtenção de Nanocompósitos de PS/SBS/C10A.....	90
5.5. O Uso do Copolímero SEBS como Agente Tenacificador de Nanocompósitos de Poliestireno.....	94
5.6. Efeito da Adição de um Oligômero de Poliestireno na Obtenção de Nanocompósitos Tenacificados com SEBS.....	109
6. CONCLUSÕES.....	114
7. BIBLIOGRAFIA.....	117

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Localização dos nanocompósitos na área da nanotecnologia.....	3
Figura 2: Classificação das argilas.....	5
Figura 3: Estrutura química da montmorilonita [8]. As folhas tetraédricas são compostas por silicatos e a octaédrica, por alumina.....	6
Figura 4: Razão de Aspecto: a relação entre o comprimento de uma partícula e a sua espessura.....	6
Figura 5: Representação esquemática da sobreposição de camadas na montmorilonita.....	7
Figura 6: Esquema de substituição dos cátions trocáveis da montmorilonita por íons <i>onium</i>	8
Figura 7: Orientações de íons alquilamônio entre as galerias da argila.....	10
Figura 8: Orientação dos íons alquilamônio em uma estrutura tipo parafina em função do aumento do comprimento da cadeia.....	11
Figura 9: Orientação das moléculas de alquilaminas em função do comprimento da cadeia alquílica e o efeito no espaçamento basal.....	11
Figura 10: Conformações (a) trans e (b) gauche em íons com cadeias alquílicas. Os círculos abertos representam segmentos CH ₂ , enquanto o círculo preenchido, extremidade catiônica.....	12
Figura 11: Variação na agregação das cadeias alquílicas em função do número de grupos CH ₂	13
Figura 12: Diferentes estruturas dos nanocompósitos.....	14
Figura 13: Representação da técnica de obtenção de nanocompósitos por polimerização <i>in situ</i>	16
Figura 14: Esquema da intercalação em solução.....	16
Figura 15: Formação de nanocompósitos por intercalação no estado fundido.....	17
Figura 16: Variação da energia livre durante a intercalação.....	20
Figura 17: Variação da energia livre calculada para os sistemas de diferentes polaridades (poliestireno, poli(metil-metacrilato) e poli(óxido de etileno), argila e surfactante) como função da altura h das galerias.....	20

Figura 18: Obtenção de nanocompósitos a partir da montmorilonita constituída de duas etapas: dispersão por tensão e intercalação/esfoliação da cadeia polimérica por difusão.....	22
Figura 19: Esquema do mecanismo de intercalação proposto por Mollet (2004).....	23
Figura 20: Fórmula estrutural do SMA.....	28
Figura 21: Fórmula estrutural do SEBS graftizado.....	29
Figura 22: Estruturas dos sais de amônio utilizados como modificador orgânico nas MMTs.....	29
Figura 23: Difractogramas de raio X dos nanocompósitos obtidos (a) com C10A (5%) nas temperaturas 130, 140, 150 e 160 °C; (b) com C10A (3%) nas temperaturas de 150 °C e 160.....	43
Figura 24: Gráficos de TGA e DTG para a argila Cloisite 10A (a) e de decomposição na temperatura de 160 °C (b).....	46
Figura 25: Difractogramas da Cloisite 10A e dos nanocompósitos de poliestireno com Cloisite C10A obtidos a 200 °C.....	47
Figura 26: Imagens TEM dos nanocompósitos de PS e Cloisite 10 A: (a) PS97_C10A3; (b) PS95_C10A5.....	48
Figura 27: Termogramas dos nanocompósitos de PS e Cloisite 10 A : (a) TGA; (b) DTG.....	49
Figura 28: Gráficos do módulo de armazenamento e de tan δ do poliestireno e dos nanocompósitos com a C 10A.....	50
Figura 29: Curva normalizada de tan δ para os nanocompósitos de PS e C10A.....	53
Figura 30: Gráfico Cole-Cole para o PS100 e seus nanocompósitos.....	54
Figura 31: Gráfico Cole-Cole modificado para o PS100 e seus nanocompósitos.....	55
Figura 32: Imagens de microscopia TEM (10.000 x e 200.000 x) da amostra PS94_SMA3_C10A3_moída produzida sem solvente.....	57
Figura 33: Difractograma dos nanocompósitos de PS/SMA/C10A.....	58
Figura 34: Curvas de TGA do poliestireno, das blendas e dos nanocompósitos: (a) perda de massa PS90_SMA5_C10A5_moído, (b) o comportamento térmico destes materiais até 20% da perda de massa, (c) curva de DTG de PS90_SMA5_C10A5_moído, (d) comportamento térmico destes materiais até 350 °C.....	62

Figura 35: Módulo de armazenamento do poliestireno, das blendas e de seus nanocompósitos.....	63
Figura 36: Tan δ das amostras (a) PS100, PS_antioxidante e nanocompósitos, (b) PS_antioxidante e blendas.....	64
Figura 37: Difrátogramas dos PS/SMA/C10A processados com solvente (a) e das argilas pura e dela inchada com solvente e depois seca (b).....	65
Figura 38: Difrátogramas das Cloisite 10A, Cloisite 15A e Cloisite 20A.....	67
Figura 39: Termogramas da argila C10A e da C10A inchada em solvente e posteriormente seca.....	67
Figura 40: Análise do solvente utilizado para o inchamento da C10A.....	68
Figura 41: FTIR das argilas Cloisite C15A e C20A (a) e das argilas Cloisite C10A e C10A obtida a partir do resíduo do filtrado (b).....	69
Figura 42: Imagens TEM (10.000x e 200.000x) da amostra PS94_SMA3_C10A3_MEK.....	70
Figura 43: Histograma da espessura dos nanocompósitos: (a) PS94_SMA3_C10A3_moído, (b)PS94_SMA3_C10A3_MEK.....	71
Figura 44: Histograma do comprimento dos nanocompósitos: (a) PS94_SMA3_C10A3_moído, (b)PS94_SMA3_C10A3_MEK.....	71
Figura 45: Curva de TGA das amostras de poliestireno, das blendas e dos nanocompósitos obtidos com solvente.....	72
Figura 46: Curva de DTG dos nanocompósitos obtidos com e sem solvente.....	73
Figura 47: Tan δ das amostras com 3% em C10A com e sem solvente.....	73
Figura 48: Módulo de armazenamento dos nanocompósitos com 5% de C10A (a) e Tan δ das amostras com 5 % em Cloisite 10A (b).....	74
Figura 49: Difrátogramas das amostras processadas na câmara de mistura com velocidade do rotor de 60 rpm (a) e 180 rpm (b).....	75
Figura 50: Imagem por microscopia TEM das amostras, em cima, PS100_C10A3 e, em baixo, PS70_SMA30_C10A3.....	76
Figura 51: Curva de DTG (a) amostras processadas a 60 rpm; (b) 180 rpm.....	79
Figura 52: Módulo de armazenamento das amostras obtidas a 60 rpm.....	80
Figura 53: Tan δ de amostras obtidas a 60 rpm (a) e das amostras para obtenção de FWHM (b).....	81
Figura 54: Módulo de perda das amostras obtidas a 60 rpm.....	82

Figura 55: Curvas de módulo de armazenamento e $\tan \delta$ das amostras PS100_C10A3 processadas a 60 e 180 rpm.....	82
Figura 56: Curvas de módulo de armazenamento e $\tan \delta$ das amostras PS100_SMA30_C10A3 processadas a 60 e 180 rpm.....	83
Figura 57: Difratoograma de Raio X da amostra PS95_SBS5_C10A3.....	85
Figura 58: Imagens de microscopia TEM do nanocompósito PS95_SBS5_C10A3.....	85
Figura 59: Curvas tensão / deformação do poliestireno, da blenda com SBS e dos nanocompósitos tenacificados obtidos sem solvente.....	86
Figura 60: Curvas de DTG da blenda e dos nanocompósitos tenacificados obtidos sem solvente.....	87
Figura 61: Módulo de armazenamento do poliestireno, da blenda com SBS e de seus nanocompósitos.....	88
Figura 62: $\tan \delta$ do poliestireno, da blenda com SBS e de seus nanocompósitos.....	89
Figura 63: Curvas de Módulo de Armazenamento, de Perda e $\tan \delta$ da amostra PS95_SBS5_C10A3.....	89
Figura 64: Difratoogramas dos nanocompósitos obtidos por via úmida e da argila Cloisite 10A.....	90
Figura 65: Imagem de microscopia TEM do nanocompósito PS70+(PS25_SBS5_C10A3).....	91
Figura 66: Curvas de TGA (a) e DTG (b) e da região expandida para avaliar a presença de solvente no nanocompósito PS70+(PS25_SBS5_C10A3).....	92
Figura 67: Gráfico Módulo de Armazenamento E' x Temperatura.....	93
Figura 68: $\tan \delta$ do poliestireno, da blenda com SBS e de seus nanocompósitos.....	93
Figura 69: Gráfico do Módulo de Armazenamento dos nanocompósitos PS95_SBS5_C10A3 e PS70+(PS25_SBS5_C10A3).....	94
Figura 70: XRD difratogramas dos nanocompósitos (a) argila C10; (b) argila C15; (c) argila C20.....	95
Figura 71: Difratoogramas de raio x do SEBS e dos nanocompósitos de poliestireno tenacificado com diferentes concentrações de SEBS.....	96
Figura 72: Imagens TEM: (a) PS100_C10A3, (b) PS100_C15A3, (c) PS100_C20A3.....	97
Figura 73: Imagens TEM (a) PS_SEBSg_C10, (b) PS_SEBSg_C15, (c)PS_SEBSg_C20(d) Kinking ampliado.....	98
Figura 74: Imagens TEM (a) PS95_SEBS5_C20A3, (b) PS80_SEBS20_C20A3.....	99

Figura 75: (a) Imagens SEM, (a) blenda PS90_SEBS10; (b) PS90_SEBS10_C10A3; (c) PS90_SEBS10_C15A3; d) PS90_SEBS10_C20A3.....	100
Figura 76: Gráficos de DMA (a) Módulo de Armazenamento x Temperatura; (b) Tan δ x Temperatura.....	101
Figura 77: Gráficos normalizados de tan δ referente ao (a) bloco EB do SEBS; (b) bloco estirênico do SEBS).....	102
Figura 78: Gráficos de DMA (a) Módulo de Armazenamento x Temperatura; (b) Tan Delta x Temperatura para as blendas de PS_SEBS com a argila C20A.....	104
Figura 79: Gráficos normalizados de tan δ (a) fração EB; (b) fração estirênica (sty) para as blendas de PS_SEBS com a argila C20A.....	104
Figura 80: TGA e DTG do PS e de seus nanocompósitos.....	106
Figura81: TGA e DTG do PS, SEBS, blendas e de seus nanocompósitos.....	106
Figura 82: TGA e DTG das blendas de PS e SEBS blendas (a) e (b) e de seus nanocompósitos (c) e (d).....	107
Figura 83: Resistência ao impacto em função da concentração da argila C20A e de SEBS.....	108
Figura 84: Difratomogramas da argila Cloisite 10A e de seus nanocompósitos e SEBS.....	111
Figura 85: Imagens TEM dos nanocompósitos: (a) sem oligômero, (b) com oligômero.....	112
Figura 86: DMA das blendas e seu nanocompósitos: (a) E' e (b) Tan δ	113
Figura 87: Propriedades Térmicas: (a) TGA, (b) DTG.....	113

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Possíveis Estruturas da Montmorilonita em Nanocompósitos.....	15
Tabela 2: Fatores que afetam a resistência coesiva da montmorilonita, a compatibilidade, a difusividade e a tensão de cisalhamento de modo a promover a dispersão, intercalação e esfoliação da argila na matriz polimérica.....	18
Tabela 3: Características das Argilas Modificadas.....	29
Tabela 4: Concentração final dos nanocompósitos com SMA obtidas a partir de concentrados.....	33
Tabela 5: Composição e Proporção dos Nanocompósitos.....	34
Tabela 6: Composição e Proporção dos Nanocompósitos.....	35
Tabela 7: Proporção em Massa das Amostras Processadas na Câmara de Mistura e o Percentual de Anidrido Maleico na Blenda.....	36
Tabela 8: Composição e Proporção em Massa das Amostras.....	37
Tabela 9: Composição e Proporção em Massa das amostras.....	38
Tabela 10: Composição das amostras em massa (w).....	38
Tabela 11: Composição das amostras em phb.....	39
Tabela 12: Espaço interlamelar dos nanocompósitos com os correspondentes ângulos de difração.....	44
Tabela 13: Espaço interlamelar dos nanocompósitos e as suas temperaturas T ₁₀ e T _{máx} obtidas por análise térmica.....	46
Tabela 14: Ensaios de impacto e resistência à tração dos nanocompósitos com C10 A obtidos a 200 °C.....	49
Tabela 15: Propriedades Dinâmico-Mecânicas do Poliestireno e seus nanocompósitos com a C10A.....	51
Tabela 16: Espaço interlamelar dos nanocompósitos e das argilas organofílicas.....	58
Tabela 17: Propriedades Mecânicas, Térmicas e Dinâmico-Mecânicas Processadas sem Solvente.....	60
Tabela 18: Espaço interlamelar dos nanocompósitos com os correspondentes ângulos de difração.....	75
Tabela 19: Propriedades Mecânicas das Amostras sob Flexão e de Resistência ao Impacto.....	78

Tabela 20: Análise Termogravimétrica (<i>T</i> ₁₀ , <i>T</i> ₅₀ e DTG _{máx}).....	79
Tabela 21: T _g determinada por DMA.....	80
Tabela 22: Espaço interlamelar dos nanocompósitos com os correspondentes ângulos de difração.....	84
Tabela 23: Propriedades Mecânicas das Misturas sob Tração, Flexão, Resistência ao Impacto e Propriedades Térmicas.....	86
Tabela 24: Propriedades dinâmico-mecânicas do poliestireno, da blenda com SBS e dos nanocompósitos tenacificados obtidos sem solvente.....	88
Tabela 25: Espaço interlamelar dos nanocompósitos com os correspondentes ângulos de difração.....	90
Tabela 26: Propriedades Mecânicas das Amostras sob Tração, Flexão, Impacto e Propriedades Térmicas utilizando MEK como agente de expansão da C10A.....	91
Tabela 27: Propriedades Dinâmico-Mecânicas.....	93
Tabela 28: Propriedade Dinâmico-Mecânicas e FWHM do PS, do SEBS, da blenda e dos nanocompósitos produzidos com as argilas Cloisite 10A, 15 A e 20A.....	102
Tabela 29: Propriedade Dinâmico-Mecânicas e FWHM do PS, do SEBS, das blendas com diversas concentrações de SEBS e dos nanocompósitos produzidos com a argila Cloisite 20A.....	103
Tabela 30: DTG _{máx} dos polímeros, blendas e nanocompósitos com diferentes argilas.....	105
Tabela 31: Resistência ao impacto de alguns poliestirenos HI para comparação com os nanocompósitos de PS e SEBS com argila C20A e com 10% e 20% de SEBS.....	109
Tabela 32: Propriedades térmicas e mecânicas das blendas com e sem oligômero.....	112

ÍNDICE DE DIAGRAMAS

Diagrama 1: Esquema geral dos métodos de obtenção dos nanocompósitos.....	30
Diagrama 2: Métodos de obtenção de nanocompósitos por misturas diretas (PS + organoargila).....	31
Diagrama 3: Métodos de obtenção de nanocompósitos com agente de compatibilização.....	31
Diagrama 4: Métodos de obtenção de nanocompósitos tenacificados.....	32

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ANOVA – análise de variância

C – ação da carga

C10A – argila Cloisite 10A

C15A – argila Cloisite 15A

C20A – argila Cloisite 20A

CEC – capacidade de troca catiônica

Cs – Césio

D – diâmetro

d, d_1 , d_2 – distância interplanar

D_{eff} – coeficiente de difusão efetiva

DMA – análise dinâmico-mecânica

DTG – termogravimetria derivada

$DTG_{\text{máx}}$ – temperatura de máxima taxa de degradação térmica

E' – módulo de armazenamento

E'' – módulo de perda

E'_g – módulo de armazenamento na região vítrea

E'_r – módulo de armazenamento na região elastomérica

Elast – elastomérico

FTIR – infravermelho por transformada de Fourier

FWHM – largura à meia altura

h – altura

h – parâmetro determinado a partir do gráfico de Cole-Cole

h_0 – altura da galeria não intercalada

HDT – temperatura de deflexão térmica

HT – cadeias alifáticas

k – parâmetro determinado a partir do gráfico de Cole-Cole

Li – lítio

MMT – montmorilonita

Mw – massa molecular ponderal média

Na – sódio

nm – nanômetro

PE-g-MA – polietileno graftizado com anidrido maleico

PEO – poli(óxido de etileno)

phb – partes por cem de blenda

PMMA – poli(metil-metacrilato)

PP – polipropileno

PP-g-MA – polipropileno graftizado com anidrido maleico

PS - poliestireno

PSImw – oligômero de poliestireno

Rb – rubídio

rpm – rotações por minuto

SBS – Copolímero em bloco de estireno-butadieno-estireno

SEBS – copolímero em bloco de estireno - etileno/butileno - estireno graftizado com anidrido maleico

SEM – microscopia eletrônica de varredura

SMA – copolímero de estireno e anidrido maleico

sty – estireno

T_1 – temperatura que ocorre a degradação térmica de 1% da massa inicial

T_{10} – temperatura que ocorre a degradação térmica de 10% da massa inicial

T_{50} – temperatura que ocorre a degradação térmica de 50% da massa inicial

TEM – microscopia eletrônica de transmissão

T_g – temperatura de transição vítreas

TGA – análise termogravimétrica

T_{onset} – início extrapolado de evento térmico

XRD – difração de raio x

(%)m – percentual em massa

2M2HT= dimetil, cadeias alifáticas, quaternário de amônio

2MBHT= dimetil, benzil, cadeia alifática, quaternário de amônio

Å – Angstrom

γ – taxa de cisalhamento

ΔF – variação da energia livre de Helmholtz

ΔS – variação de entropia

ΔU – variação na energia interna

η – viscosidade

θ – ângulo

λ – comprimento de onda

μm – micrômetro

σ – tensão

σ_o – tensão aplicada

σ_{κ} – concentração de tensão em uma partícula de elastômero isolada

$\sigma_{\kappa'}$ – concentração de tensão na peça devido à sobreposição dos campos de tensão

1. INTRODUÇÃO

A obtenção de materiais com melhor desempenho, produzidos sob medida para serem capazes de atender a novas aplicações e a exigências mais rígidas de operação e de uso é uma das necessidades tecnológicas de nossa época. No caso específico de materiais termoplásticos, a forte demanda por polímeros de melhor desempenho dirigiu muita atenção, inicialmente, para os compósitos poliméricos, e estes foram bastante efetivos em busca do aumento de determinadas propriedades [1]. Este enfoque dispensa a onerosa e lenta criação de um novo polímero que agregue melhoria significativa nestas propriedades. Com a adição de uma carga inorgânica de baixo custo a um polímero já existente se consegue o mesmo ganho na propriedade de interesse em um processo, comparativamente, mais rápido e econômico.

Os nanocompósitos são um avanço em relação aos compósitos. A melhora nas propriedades dos nanocompósitos poliméricos, quando comparados aos compósitos convencionais, é devida à elevada *razão de aspecto* (relação entre o comprimento e a espessura da partícula) e a grande área superficial das nanocargas. Com a dispersão das cargas em escala nanométrica, uma melhoria notável nas propriedades dos polímeros (propriedades mecânicas, térmicas, resistência à chama, e propriedades de barreira, e sem significativa elevação na densidade do material) pode ser alcançada mesmo com uma carga consideravelmente pequena [2]. Para se ter uma base de comparação entre estas duas gerações de materiais, deve ser lembrado que os compósitos convencionais são constituídos de 30 a 50 por cento de carga mineral, enquanto nos nanocompósitos a participação da argila, ou outra nanocarga, é na faixa de 1 a 5 % [3]. Além da economia pela menor quantidade utilizada da carga, no caso do poliestireno, se consegue preservar a transparência do material.

A proposta deste trabalho envolve a obtenção do nanocompósito a partir da intercalação no estado fundido. Neste processo, o silicato (como uma argila organicamente modificada) é misturado à matriz polimérica no estado fundido em uma extrusora ou câmara de mistura. Este processo não envolve reações químicas e nem solventes orgânicos como a polimerização *in situ* e a intercalação em solução, respectivamente. A utilização de solventes acrescenta riscos pessoais e ambientais, além de ser necessário evaporá-lo caso o seu uso não seja em solução. O foco é criar uma metodologia segura, prática, confiável e econômica para a obtenção dos nanocompósitos. Esta metodologia poderá ser aplicada em indústrias da terceira geração petroquímica. As técnicas que empreguem solventes serão estudadas para efeito de comparação com o processo sugerido.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é obter nanocompósitos de poliestireno no estado fundido que apresentem alguma melhoria nas propriedades mecânicas utilizando argilas organicamente modificadas a partir de equipamentos comuns nas indústrias de transformação de termoplásticos. Desta forma, é necessário investigar os métodos de produção de nanocompósitos que facilitem a ocorrência de estruturas intercaladas e preferencialmente esfoliadas (delaminadas) com e sem a utilização de agentes compatibilizantes e tenacificantes.

À medida que o trabalho avançava foram se estabelecendo alguns objetivos específicos:

- Avaliar o grau de reforço da argila nos nanocompósitos de poliestireno e argila.
- Avaliar a dispersão do tamanho das partículas de argila na matriz de poliestireno a partir de imagens geradas por microscopia eletrônica de transmissão e relacioná-la com o método de obtenção do nanocompósito.
- Estabelecer a relação do agente de compatibilização com as propriedades e a morfologia da argila na matriz polimérica.
- Obter um nanocompósito tenacificado que tenha resistência ao impacto comparável a um HIPS sem a perda significativa no módulo. Para isso serão utilizados elastômeros e oligômeros de PS na preparação dos nanocompósitos.
- Avaliar o efeito da adição de um oligômero de estireno sobre as propriedades de nanocompósitos tenacificados de poliestireno.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1.Aspectos Gerais

O conhecimento a respeito dos nanocompósitos (uma classe de nanomateriais) e a sua aplicação devem, talvez, começar sabendo-se de que modo este se insere no vasto campo da nanotecnologia [4]. A nanotecnologia é atualmente um dos motores que aciona a introdução de novos materiais e tecnologias em diversos aspectos da vida [5].

A nanotecnologia pode ser conceituada como a manipulação sistemática, produção ou alteração de estruturas, sistemas, materiais, ou componentes de dimensões atômicas ou moleculares na faixa de 1nm a 100 nm [6]. O quadro geral da nanotecnologia apresentado a seguir situa os nanocompósitos e as demais potencialidades da nanotecnologia [7].

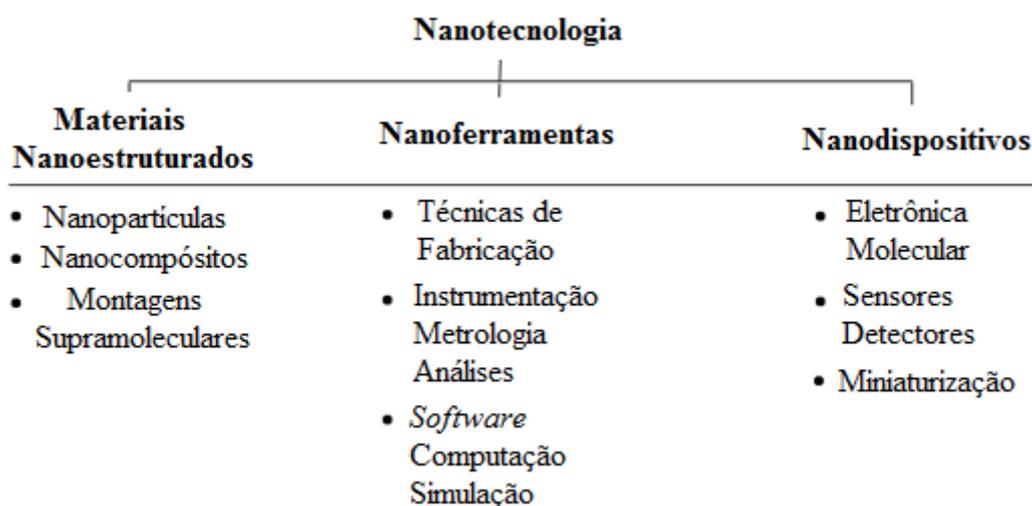


Figura 1: Localização dos nanocompósitos na área da nanotecnologia. Adaptado de <http://www.slideshare.net/lusik/practical-use-of-nanomaterials-in-plastics>

No âmbito dos nanocompósitos existem diversas aplicações que incluem reforço do material base, propriedades de barreira, resistência à chama, propriedades eletro-ópticas, aplicações cosméticas, propriedades bactericidas [8-9].

Historicamente, o conceito de nanotecnologia foi atribuído a Richard Feynman que ministrou uma palestra em 1959, intitulada “*There’s Plenty of Room at the Bottom*” (“Há muito espaço lá em baixo”) [10]. Nessa palestra, que é considerada hoje o momento definidor da nanociência e nanotecnologia como uma atividade científica, Feynman (que veio a receber o prêmio Nobel de Física em 1965) sugeriu que um dia a humanidade conseguiria manipular objetos de dimensões atômicas e assim construir estruturas de dimensões nanométricas. Após quase quinze anos da palestra de Feynman, Norio Taniguchi, em 1974, foi o primeiro a usar o termo “nanotecnologia” em uma publicação científica [11]. Sua definição se referia à “produção

tecnológica para conseguir uma super acuidade e dimensões diminutas, isto é, a precisão e sensibilidade na ordem de nanômetros”. O termo nanocompósito foi inventado por R. Roy e colaboradores (Pennsylvania State University) em 1984 em um trabalho para produzir materiais nanoheterogêneos [12]. Nos laboratórios de pesquisa e desenvolvimento da Toyota foi realizado um trabalho em 1985 que resultou na obtenção de nanocompósitos poliméricos baseados em organoargila. Automóveis equipados com este tipo de material foram lançados em 1989. Nesta época, o termo “nanocompósito” não era muito popular. A Toyota em seus trabalhos utilizava a palavra “híbrido”. O termo “nanocompósito” apareceu em uma publicação na área de polímeros pela primeira vez em 1990 [13]. É bom salientar que a pesquisa em nanotecnologia não é novidade na ciência dos polímeros como estudos prévios antes da idade da nanotecnologia demonstram, mas que não foram especificamente referidos como nanotecnologia até recentemente [8].

O termo *nanoclay* (nanoargila) começou a ser usado com o desenvolvimento dos nanocompósitos polímero-montmorilonita. A definição de *nanoclay* é: uma argila constituída por lamelas com dimensões nanométricas que podem ser modificadas usando-se diferentes compostos químicos para obter complexos argilo-compostos orgânicos compatíveis com monômeros e polímeros orgânicos [12].

3.2. Argila - Montmorilonita

As argilas organofílicas selecionadas para este trabalho, o qual visa ao estudo das modificações ocasionadas nas propriedades do poliestireno e de suas blendas com a formação do nanocompósito, são um derivado orgânico e industrializado da montmorilonita e que mantém a estrutura em camadas. As organoargilas são produzidas pela Southern Clay Products (atualmente BYK Additives, Inc), cujas denominações comerciais são Cloisite 10A, Cloisite 15A e Cloisite 20A. As argilas organofílicas são também conhecidas como nanoargilas e são obtidas após a troca de íons inorgânicos por orgânicos. Os assuntos relacionados a seguir serão direcionados para a montmorilonita, mas em alguns pontos será genérico a todos os silicatos.

A argila mais empregada como carga em nanocompósitos poliméricos é a bentonita, um tipo de silicato em camadas, que tem como argilomineral predominante a montmorilonita (de 60 a 95%), pertencente ao grupo das esmectitas. Adicionalmente, a bentonita pode conter minerais acessórios como quartzo, cristobalita, feldspato, pirita, carbonatos, clorita, caulinita, mica e ilita [14-16]. Um esquema da classificação das argilas pode ser vista na Figura 2. A grande utilização

da montmorilonita se deve a sua abundância, ao seu baixo custo e, o mais importante, à capacidade que esta argila tem de ser expandida e mesmo intercalada ou delaminada através de moléculas orgânicas sob condições apropriadas [14-15].

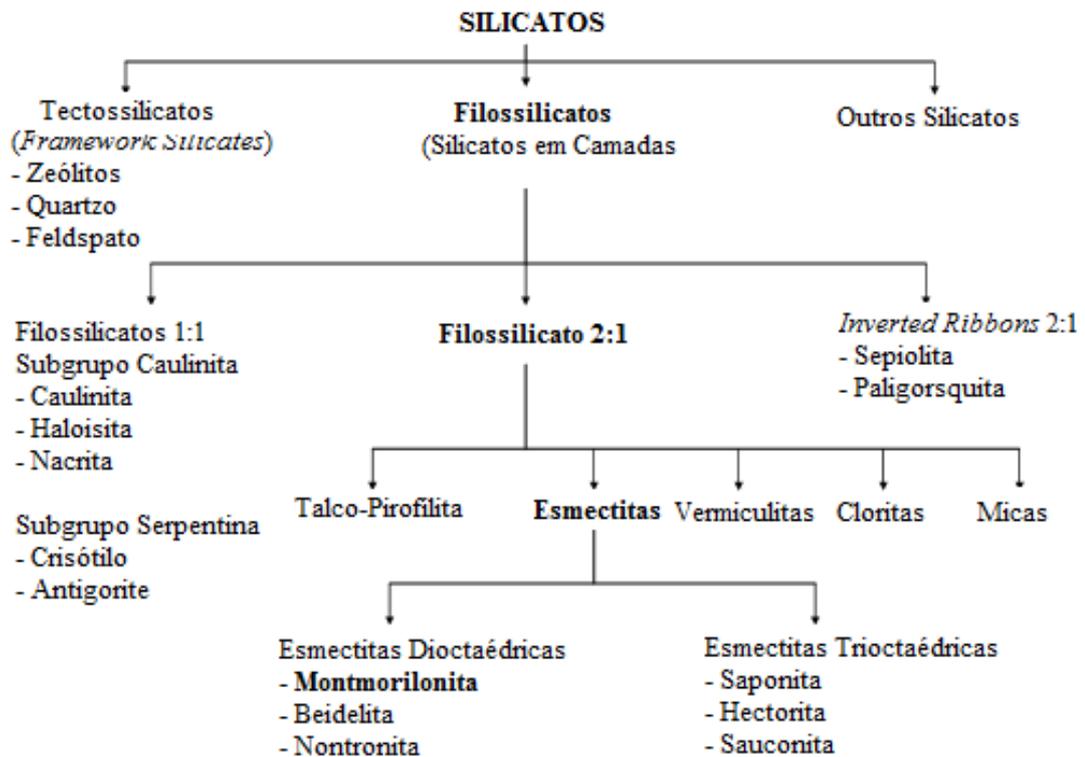


Figura 2: Classificação das argilas [16].

A sílica e a alumina são os constituintes dominantes da montmorilonita. A estrutura química da montmorilonita está ilustrada na Figura 3, mostrando que consiste de camadas contendo duas folhas de silicato tetraédrico e outra de alumina octaédrica. Cada folha de silicato tetraédrica é formada por grupos SiO_4 mantidos juntos para formar uma rede hexagonal de unidades repetitivas Si_4O_{10} . A folha de alumina octaédrica é composta por alumínio coordenado seis vezes com os oxigênios da folha tetraédrica e com duas hidroxilas. As duas folhas tetraédricas formam uma estrutura semelhante a um sanduíche com a placa octaédrica [15-17]. Estas três folhas formam uma camada que tem uma espessura em torno de 1 nm.

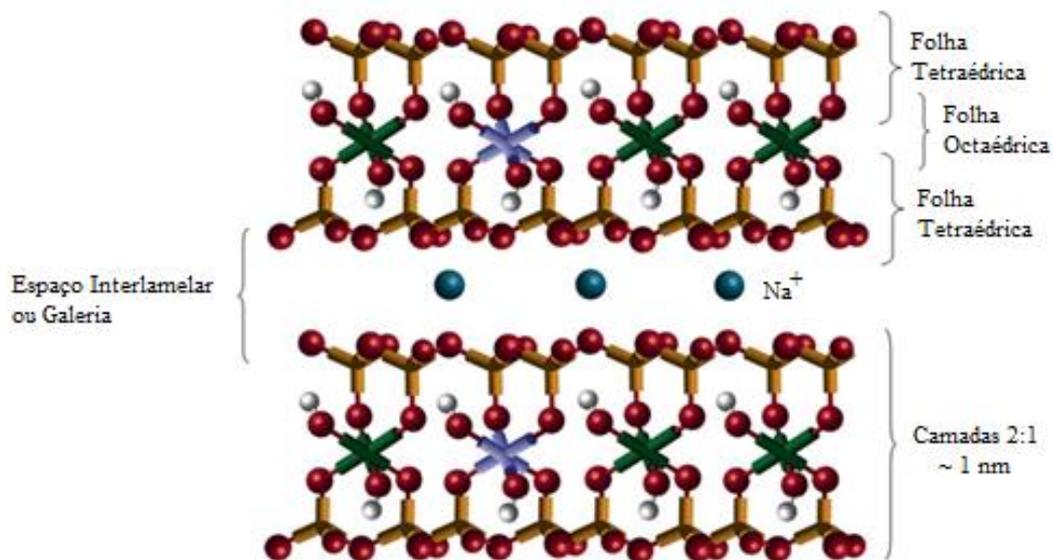


Figura 3: Estrutura química da montmorilonita [8]. As folhas tetraédricas são compostas por silicatos e a octaédrica, por alumina.

O empilhamento das camadas produz um espaçamento regular entre as camadas, chamado de espaço interlamelar ou galeria [18]. As dimensões laterais podem variar de 30 nm a várias micra ou mesmo maiores, dependendo do silicato, da fonte de argila, e do modo e obtenção [19-23]. Este dado resulta em uma elevada razão de aspecto (10 – 1000). A razão de aspecto é um importante parâmetro em nanocompósitos poliméricos e, para o caso de nanocompósitos polímero-argila, pode ser definida como a razão entre o comprimento de uma plaqueta e sua espessura [21; 24]. A Figura 4 ilustra esta definição. Quanto maior a razão de aspecto, maior será a superfície específica, que para a montmorilonita é cerca de 750 g/m^2 , e que significa também aumento na área de contato com o polímero a ser adicionado.

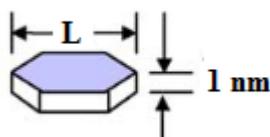


Figura 4: Razão de Aspecto: a relação entre o comprimento de uma partícula e a sua espessura [25].

A Figura 5 representa de modo esquemático a sobreposição de camadas na montmorilonita evidenciando o espaço entre as camadas (espaço interlamelar ou galerias) no qual estão especialmente os cátions sódio quando este argilomineral se encontra no estado natural. O empilhamento das camadas formadoras das montmorilonitas é mantido por forças polares relativamente fracas e por forças de van der Waals. O empilhamento desta estrutura varia de 200 a 2000 lamelas. Os cátions sódio são mantidos eletrostaticamente neste espaço com a função de compensar cargas negativas geradas por substituição isomórfica que ocorrem no

reticulado, por exemplo, Al^{3+} pode substituir Si^{4+} na estrutura tetraédrica e a substituição do alumínio é possível por Mg^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} na estrutura octaédrica. Substituição isomórfica é a permutação de um cátion por outro de similar tamanho e coordenação, mas de menor valência. Este processo gera camadas com carga líquida negativa permanente resultando, então, na sorção de cátions sódio facilmente hidratáveis [16, 22, 26-28]. O excesso de cargas negativas na montmorilonita e nos silicatos em camadas em geral e a sua capacidade de trocar íons são quantificadas por uma propriedade específica conhecida como capacidade de troca catiônica (CEC, *cation-exchange capacity*) e é expressa em centimois de carga positiva por quilograma de silicato ou miliequivalente de carga positiva por grama ou por cem gramas de argila. Esta propriedade é altamente dependente da natureza da substituição isomórfica [25, 28].

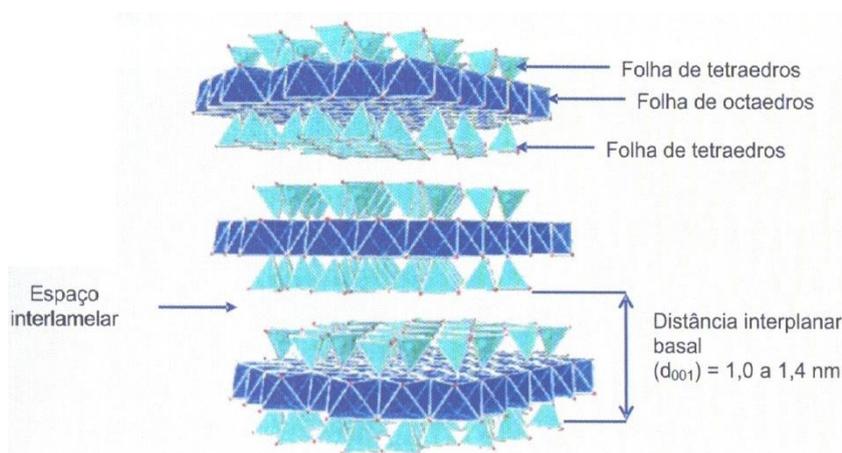


Figura 5: Representação esquemática da sobreposição de camadas na montmorilonita [15].

As forças eletrostáticas e de van der Waals que mantêm as camadas juntas são relativamente fracas e a distância entre elas varia dependendo da densidade de carga nas camadas, raio dos cátions neste espaço e seu grau de hidratação. Em função do espaçamento entre as camadas e as forças fracas de interação entre as camadas, os cátions presentes neste espaço podem ser hidratados em solução aquosa conhecido como inchamento da argila. O inchamento causa um maior espaço entre as camadas. Devido ao espaçamento entre as camadas e às forças fracas entre elas, especialmente na forma hidratada, outras moléculas podem ser intercaladas levando à expansão da estrutura e em uma situação limite causar a separação de camadas individuais [29].

3.3. Tratamento Orgânico da Argila

Por ser a montmorilonita uma argila hidrofílica, ela precisa ser transformada em organofílica (hidrofóbica) para se tornar compatível com a maioria dos polímeros que são

hidrofóbicos. A natureza hidrofílica da superfície da argila impede a dispersão homogênea na fase orgânica da maioria dos polímeros [30]. Deve-se, então, passar por um tratamento orgânico, pois sem esta etapa, a interação molecular somente irá ocorrer entre a argila e polímeros muito polares. Este tratamento orgânico propicia a troca de cátions inorgânicos principalmente o sódio por cátions orgânicos como os quaternários de amônio, os imidazóis, fosfônios, etc [17]. Isto pode ser prontamente atingido através de reações de troca iônica que transformam a argila em organofílica e resulta no aumento do espaço interlamelar, facilitando a interação com as cadeias poliméricas [22, 23, 30]. A Figura 6 representa de modo esquemático estas reações. Observa-se que a carga negativa formada na superfície do silicato, durante as reações de substituição isomórfica, implica que a cabeça catiônica do surfactante esteja preferencialmente ligada à parede no espaço entre as galerias por interações coulombianas e a cadeia alifática torna a superfície do silicato, normalmente hidrofílica, em organofílica [31].

O inchamento prévio do silicato em água é necessário para obtenção da troca dos íons presentes originalmente nas galerias (espaço entre as placas da argila) por cátions orgânicos. Por esta razão, a presença de cátions alcalinos é necessária nas galerias. Os cátions bivalentes ou maiores previnem o inchamento em água [23]. Deste modo, temos que a formação de hidratos de cátions monovalentes entre as galerias é a força motriz do inchamento pela água [31]. As argilas naturais podem conter cátions divalentes tais como cálcio e requerem procedimentos de troca com sódio antes do tratamento com sais orgânicos [31].

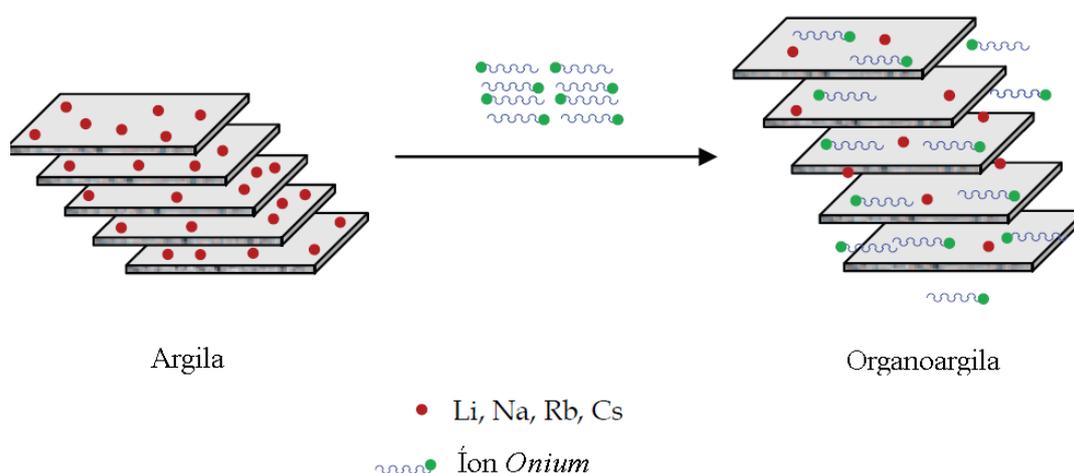


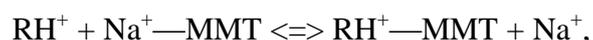
Figura 6: Esquema de substituição dos cátions trocáveis da montmorilonita por íons *onium* [29].

Os cátions alcalinos podem ser facilmente substituídos por outros átomos positivamente carregados ou moléculas e assim são denominados de cátions trocáveis. Na montmorilonita, aproximadamente 80% dos cátions trocáveis estão presentes no espaço interlamelar e cerca de

20% se encontram nas superfícies laterais [22, 23]. A quantidade de intercalante ligado à superfície interlamelar da argila é limitada pela capacidade de troca de cátions da argila. A técnica tradicional de troca de íons consiste basicamente em dispersar a argila em água quente para favorecer a afinidade pela hidratação dos cátions sódio, adicionar o sal quaternário de amônio previamente dissolvido e manter sob agitação por determinado período, lavar para retirar o excesso de sal que não reagiu, filtrar, secar e desagregar o material obtido [16, 22, 29].

A hidratação dos cátions monovalentes inorgânicos produz o inchamento na argila (aumento da distância entre as camadas) e a redução da interação destes cátions com a superfície da argila. A maior distância entre as camadas favorece a entrada dos cátions orgânicos que apresentam pelo menos uma cadeia de 12 a 18 carbonos. Esta cadeia e os demais grupos orgânicos estão ligados a um terminal positivamente carregado e que se direciona à superfície do silicato carregada negativamente, resultando em um incremento na altura da galeria. Então, torna-se possível para espécies orgânicas (isto é, polímeros ou pré-polímeros) difundirem-se entre as camadas. Também, os cátions alquilamônios podem prover grupos funcionais que podem reagir com o polímero ou iniciar a polimerização de monômeros. Resumidamente, a modificação da superfície incrementa o espaçamento basal da argila e serve como compatibilizador entre a argila hidrofílica e o polímero hidrofóbico [23].

A reação de substituição em meio aquoso é reversível e pode ser representada como segue:



onde $\text{Na}^+ \text{---} \text{MMT}$ é a montmorilonita com cátion sódio interlamelar, RH^+ é o cátion orgânico intercalante. A taxa de reação depende do tipo de argila, do meio, do tipo de cátion a ser trocado, das condições de reação (temperatura, pH, concentrações) e da geometria das partículas de argila [16]. Funcionalmente, estes compostos são similares aos compatibilizantes, emulsificantes ou surfactantes e devem apresentar as seguintes características:

- favorável cinética de difusão para o espaço interlamelar,
- alta capacidade de se manter ligados entre as camadas de argila, e
- forte interação com a matriz polimérica [16].

Os parâmetros que definem o equilíbrio no espaçamento entre as camadas em uma dada faixa de temperatura são a capacidade de troca catiônica (CEC) do silicato como a força motriz

do adensamento das cadeias entre as camadas do silicato e o comprimento da “cauda” orgânica da molécula de alquilamônio [32].

Dependendo da densidade de carga da argila e do íon surfactante, a estrutura da argila organofílica pode se encontrar sob diferentes arranjos. Os íons de alquilamônio podem estar em orientação paralela à superfície das camadas de argila como monocamada ou bicamada, ou em posições pseudo-tricamada ou ainda, uma estrutura parafínica inclinada, conforme ilustrado na Fig. 7 [22, 33].

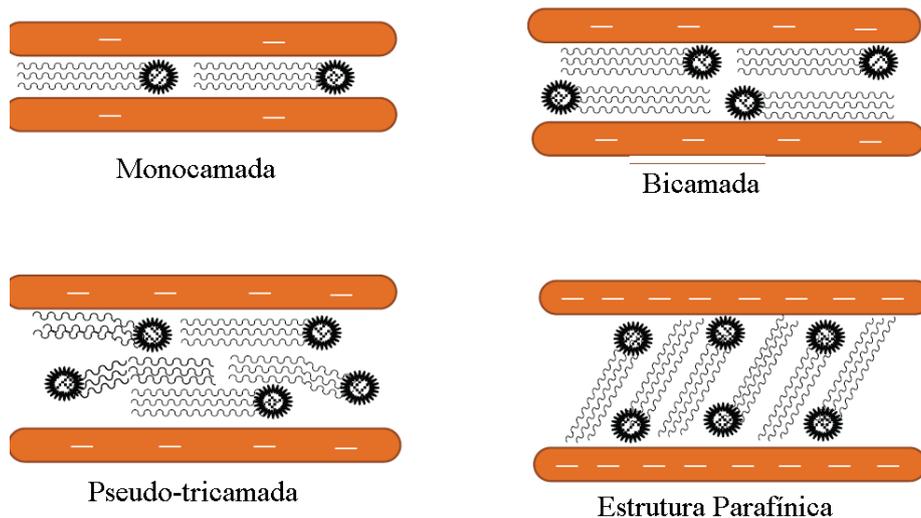


Figura7: Orientações de íons alquilamônio entre as galerias da argila [29].

Os tipos de arranjo influenciam no espaçamento interlamelar. Em uma situação na qual o comprimento da cadeia e as interações de van der Waals aumentem [34], as cadeias tendem a mover-se de uma orientação inclinada para uma direção perpendicular aumentando o espaçamento interlamelar, conforme pode ser visto na Figura 8. Com o aumento do comprimento das cadeias, o espaço interlamelar se aproxima da linha calculada para cadeias perpendiculares como demonstra o trabalho de Lagaly [35] desenvolvido com o ácido silícico cristalino e representado no gráfico da Figura 9.

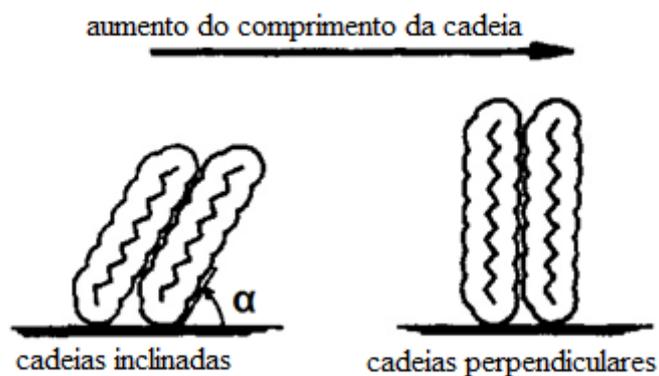


Figura 8: Orientação dos íons alquilamônio em uma estrutura tipo parafina em função do aumento do comprimento da cadeia [35].

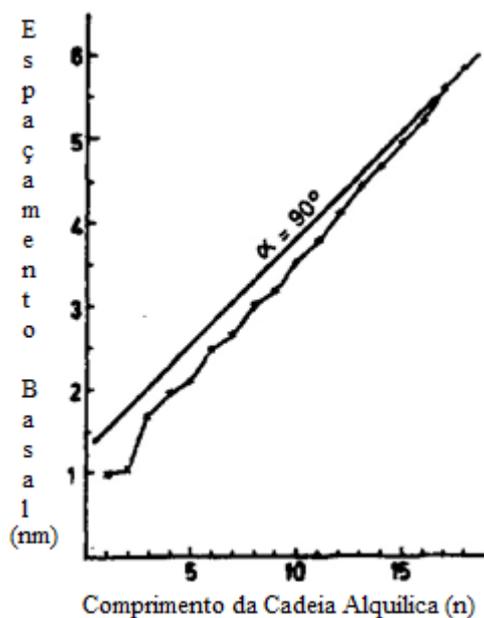


Figura 9: Orientação das moléculas de alquilaminas em função do comprimento da cadeia alquílica e o efeito no espaçamento basal [35].

As orientações dos íons de alquilamônio em argilas organofílicas foram inicialmente deduzidas por medidas de difração de raios X. Vaia e colegas utilizaram FTIR e chegaram a conclusões mais detalhadas com relação à orientação dos íons de alquilamônio [36]. O trabalho deste grupo foi baseado em estudos anteriores, realizados por diferentes pesquisadores em diversos campos que investigavam a estrutura e organização de moléculas próximas de interfaces e em coloides, agregados e filmes. Nestes diversos estudos foram observadas alterações na frequência, largura, altura e intensidade nas bandas de absorção de infravermelho de grupos CH_2 e CH_3 em função da modificação da razão dos conformeros *gauche/trans* das cadeias e da interação entre as moléculas. Desta forma é possível utilizar FTIR para acompanhar

rearranjos estruturais devido a mudanças na densidade de empacotamento, temperatura, pressão e esforços mecânicos. O grupo de Vaia constatou que nos nanocompósitos há uma variação nas frequências de estiramentos assimétricos e deformações angulares do grupo CH_2 em função da densidade de empacotamento interlamelar, do comprimento da cadeia e da temperatura [36]. A partir destes elementos, as cadeias intercaladas podem existir em vários graus de ordenação, podendo variar de estruturas semelhante a um líquido até a um sólido. As principais possibilidades são resumidas a seguir:

- normalmente, uma conformação desordenada (*gauche*) semelhante a um líquido é predominante sobre a conformação ordenada (*trans*), que é semelhante a um sólido;
- quando a densidade de empacotamento ou o comprimento das cadeias diminui ou a temperatura aumenta, maior será o grau de liberdade configuracional e maior a disponibilidade de energia para o movimento; as cadeias intercaladas adotam uma estrutura mais desordenada, semelhante a um líquido, resultando em um aumento na razão dos confôrmeros *gauche/trans* [22].

A Figura 10 representa os arranjos *trans* e *gauche* de cadeia para uma mesma altura da lamela em ambos os casos. Esta representação evidencia que para um mesmo espaçamento interlamelar (detectável por raio x) podem estar presentes cadeias de surfactante com diferentes configurações. Este fato justifica a necessidade de se utilizar difratogramas de raio x associado aos espectros de infravermelho para o estudo da relação entre o espaçamento interlamelar e a configuração do intercalante [36].

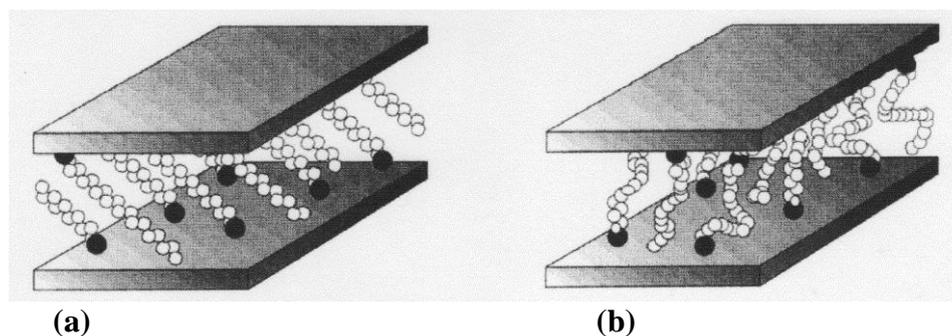
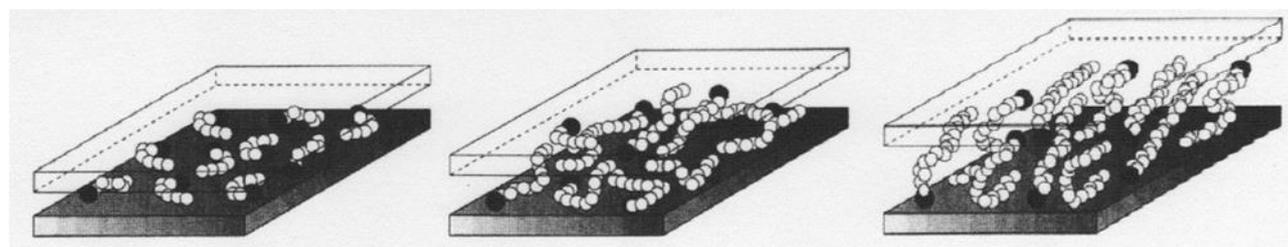


Figura 10: Conformações (a) *trans* e (b) *gauche* em íons com cadeias alquílicas. Os círculos abertos representam segmentos CH_2 , enquanto o círculo preenchido, extremidade catiônica [36].

A Figura 11 mostra uma representação esquemática das estruturas intercaladas por cadeias alquílicas de sais quaternários de amônio com diferentes comprimentos [22]. Verifica-se que as cadeias com maior número de átomos de carbono apresentam estruturas mais ordenadas. Os alquilamônios de cadeias mais curtas (a) estão efetivamente isolados uns dos outros. Os de

comprimento intermediário (b) formam camadas com graus variáveis de desordem interplanar. Para comprimentos de cadeia maiores (c) a ordem entre as camadas aumenta conduzindo a um ambiente semelhante a um cristal líquido [36].



(a)

(b)

(c)

Figura 11: Variação na agregação das cadeias alquílicas em função do número de grupos CH_2 [36].

3.4 Morfologia dos Nanocompósitos

Misturas de polímero e argila podem ser classificados como nanocompósitos ou “compósitos convencionais”. A classificação depende da natureza e interação dos componentes e também da técnica de preparação. A natureza e interação dos componentes estão relacionadas ao tipo de silicato, ao cátion orgânico para tornar o silicato hidrofílico em organofílico, e à natureza da matriz polimérica. As técnicas de preparação dizem respeito a fatores mecânicos que facilitam a penetração ou intercalação da cadeia polimérica entre as camadas de silicato [37].

No caso dos compósitos convencionais ou microcompósitos, as placas da organoargila existem em partículas compostas por tactoides ou agregados de tactoides, semelhante como se estivessem ainda na organoargila na forma de pó, isto é, sem separação de placas. Não existe diferença na posição dos picos nos difratogramas de raios-X destes nanocompósitos e da argila pura, indicando que não houve alteração no espaço interlamelar [8] Portanto, nesta morfologia, as cadeias poliméricas não penetram entre as camadas do silicato. O material argiloso está simplesmente disperso na matriz polimérica como tactoides de modo que é mínimo o efeito de reforço da carga na estrutura [37].

A morfologia intercalada é formada quando cadeias do polímero penetram entre as camadas do silicato, mas mantendo a periodicidade e o paralelismo das camadas de argila e é facilitada pela redução da energia superficial da argila promovida pelos cátions orgânicos e que facilita a interação com as moléculas do polímero. Pode ocorrer também nos nanocompósitos intercalados que as diversas pilhas, formadas pelas camadas, não apresentem paralelismo entre si. A intercalação das cadeias poliméricas resulta na expansão da distância entre as camadas do

silicato, mas as forças eletrostáticas de interação entre as placas da argila não puderam, contudo ser totalmente dissipadas (Figura 12). A intercalação causa uma separação entre as placas entre 2 – 3 nm [23, 32, 37-41].

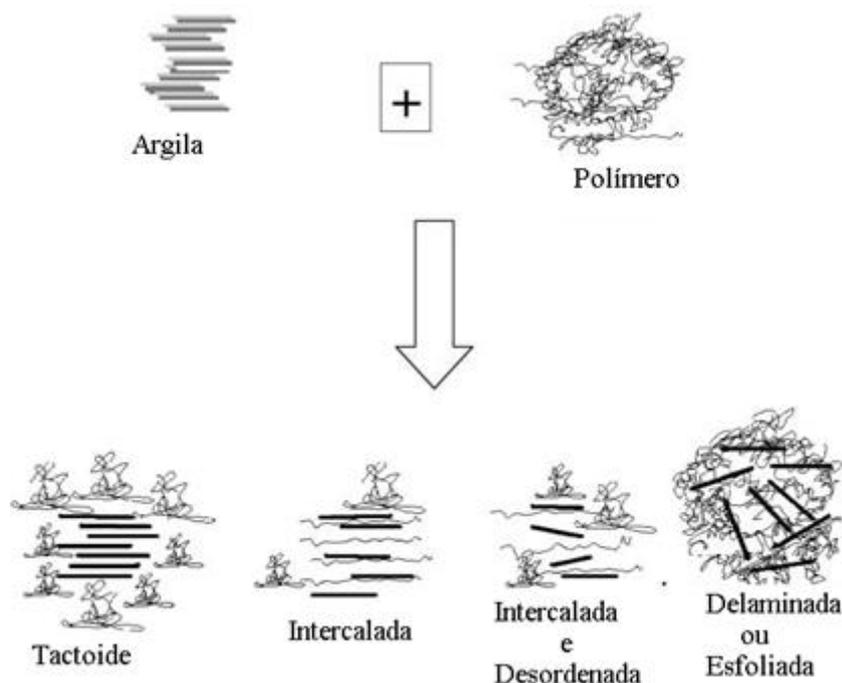


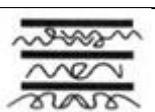
Figura 12: Diferentes estruturas dos nanocompósitos [41].

A morfologia esfoliada ou delaminada é obtida quando as camadas (~1nm) estão bem separadas umas das outras e individualmente dispersas de modo aleatório na matriz polimérica. Neste caso, o polímero separa as camadas da argila de 8-10nm ou mais. Assim, a expansão entre as camadas é comparável ao raio de giro do polímero em vez de uma cadeia estendida, como no caso dos polímeros intercalados. Para este nível de separação acontecer, as forças eletrostáticas de interação entre as placas foram completamente sobrepujadas pela interação com o polímero [23, 32, 37].

A obtenção de uma estrutura esfoliada é a almejada porque a argila nesta morfologia tende a estar dispersa, incrementando a área de contato com o polímero e melhorando as propriedades em uma maior extensão que na morfologia intercalada. Contudo, a esfoliação total da argila é difícil de ser atingida. Como resultado do processamento, muitas estruturas intermediárias podem ser observadas e também a mistura de duas ou mais tipos de morfologia dentro do mesmo material. Na morfologia intercalada, por ter um aumento menor no espaçamento entre as camadas, a argila permanece principalmente em sua estrutura original de tactoide [42].

A Tabela 1 apresenta dados referentes à relação entre tamanho da partícula, número de partículas e superfície relativa, evidenciando o crescimento da superfície da partícula quando se vai de um aglomerado até uma estrutura plenamente esfoliada. Várias camadas em paralelo mantidas juntas e com espessura total de cerca de 10 nm são chamadas de partículas primárias [29].

Tabela 1: Possíveis Estruturas da Montmorilonita em Nanocompósitos [43]

Tipo de Estrutura	Morfologia	Dimensão	Número Relativo de Partículas	Superfície Relativa
Aglomerada		0,1 – 1 mm	1	1
Agregados		1 – 10 µm	$10^4 - 10^5$	10^2
Tactóides		0,1 – 1 µm	$10^7 - 10^8$	10^3
Intercalada		10 - 100 nm	$10^9 - 10^{10}$	10^4
Esfoliada		1nm	10^{11}	10^5

3.5 Técnicas de Preparação dos Nanocompósitos

Existem três técnicas principais de preparação de Nanocompósitos: polimerização *in situ*, intercalação em solução e intercalação no estado fundido.

a) Polimerização *in situ*:

Esta técnica envolve a adição da argila ao monômero seguido de polimerização. O silicato em camadas é primeiro inchado no monômero ou solução monomérica deixando a estrutura da argila mais suscetível à esfoliação. A formação do polímero ocorre entre as camadas previamente intercaladas pelo monômero. A polimerização pode ser iniciada por calor ou radiação, difusão de um iniciador adequado, ou por catalisador introduzido entre as camadas do silicato durante a troca catiônica e antes da etapa de inchamento [37, 44]. O surfactante usado

para modificar a argila pode reagir com o monômero e assim ficar devidamente ligado ao polímero. A maioria dos nanocompósitos esfoliados foi preparada usando esta técnica por que é possível escolher os reagentes e a rota de polimerização mais adequada para se obter boa afinidade entre a argila e o polímero [42]. O esquema desta técnica de preparação pode ser visto na Figura 13.

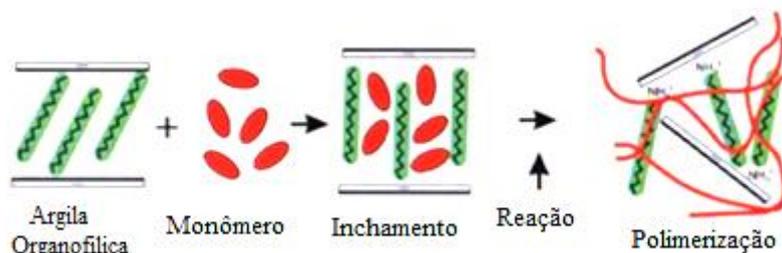


Figura 13: Representação da técnica de obtenção de nanocompósitos por polimerização *in situ* [15].

b) Intercalação em Solução:

É uma técnica bastante simples e que ocorre em duas etapas. Na primeira, o polímero é solubilizado em um solvente e este solvente deve ser capaz de inchar a argila organicamente modificada. Depois que a argila estiver inchada, adiciona-se o polímero (solubilizado), iniciando assim a segunda etapa. Nesta, o polímero deverá intercalar entre as camadas da argila (Figura 14). Posteriormente, o solvente deverá ser removido usualmente sob vaporização a vácuo. Uma vantagem deste método em relação à intercalação no estado fundido é propiciar um meio menos viscoso no qual o polímero possa difundir mais facilmente para o espaço interlamelar e intercalar em uma argila previamente inchada no solvente [2, 31, 42, 45].

A adequada escolha do solvente e do cátion orgânico intercalado em função do polímero em estudo são fatores importantes na obtenção do nanocompósito, pois é possível que o solvente seja adsorvido na superfície da argila preferencialmente ao polímero, prevenindo a intercalação [42].

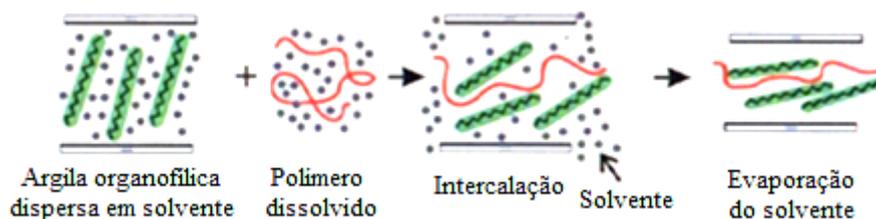


Figura 14: Esquema da intercalação em solução [15].

Outra vantagem desta técnica reside no fato que um nanocompósito intercalado pode ser sintetizado a partir de polímeros com baixa ou mesma nenhuma polaridade, este sendo o caso do

poliestireno. Contudo, a utilização da intercalação em solução não é prática no meio industrial devido aos problemas associados à utilização de solvente em grande quantidade [2, 31, 37, 42].

c) Intercalação no Estado Fundido:

A intercalação no estado fundido é a técnica mais promissora e prática para uso na indústria, mas o nível de exfoliação da argila na matriz polimérica é normalmente mais baixo que o obtido na polimerização *in situ*. Como a argila organicamente modificada não reage com o polímero, quase todo nanocompósito obtido por intercalação no estado fundido são imiscíveis, intercalados ou, algumas vezes, parcialmente esfoliados. A única possibilidade de se atingir uma esfoliação plena é quando ocorrer uma interação muito forte entre a argila e o polímero durante o processo de mistura [47].

Nesta técnica, o polímero é primeiro fundido e então a argila é misturada com o polímero fundido, sob cisalhamento e fluxo extensional. O cisalhamento e o fluxo extensional podem em princípio aumentar a esfoliação da argila e também a temperatura que pode afetar a estabilidade química do sal, podendo reduzir o espaço entre as camadas [42, 48]. A Figura 15 ilustra esta técnica.

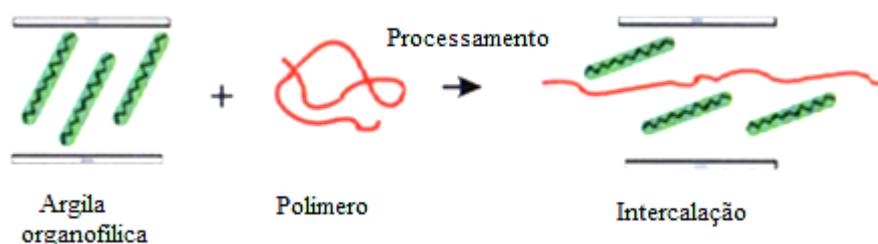


Figura 15: Formação de nanocompósitos por intercalação no estado fundido [15].

As vantagens da técnica de intercalação no estado fundido são essencialmente duas. É significativamente mais econômica e simples que a polimerização *in situ*, pois minimiza os custos de capital em função da compatibilidade com as formas de processamento de polímeros existentes. Desta maneira, a intercalação no estado fundido permite que os nanocompósitos sejam formulados usando equipamentos comuns, tais como, extrusoras, misturadores, ou injetoras e obtendo-se de imediato perfis ou peças prontas para o uso. Ao mesmo tempo, é ambientalmente amigável, pois nenhum solvente é necessário e não existe o investimento no desenvolvimento de nova resina [23].

A tabela a seguir apresenta aspectos a serem considerados na obtenção de nanocompósitos por intercalação no estado fundido a partir da argila no estado natural. Assim, devemos considerar que argilas com menor resistência coesiva apresentam maior facilidade de

troca catiônica. A substituição de cátions inorgânicos por orgânicos, a modificação química do polímero base com a inserção de grupos funcionais de polaridade adequada e a utilização de compatibilizantes favorecem a compatibilidade entre a argila e o polímero. O tempo de mistura da argila com o polímero em uma extrusora para a obtenção de nanocompósitos é pequeno, e, portanto, fatores como polímero com menor massa molar ou grande dispersão de sua massa molar, maior temperatura e compatibilidade adequada favorecem a difusão das moléculas do polímero em direção às galerias da argila. A tensão de cisalhamento favorece a diminuição do tamanho das partículas de argila, aumentando a área de contato com o polímero. A tensão de cisalhamento provavelmente não modifica por si só a morfologia possível de ser atingida por um nanocompósito [43].

Tabela 2: Fatores que afetam a resistência coesiva da montmorilonita, a compatibilidade, a difusividade e a tensão de cisalhamento de modo a promover a dispersão, intercalação e esfoliação da argila na matriz polimérica [43]

Variáveis	Fatores
Resistência coesiva da montmorilonita (-)	Troca catiônica (+)
Compatibilidade entre o polímero e a montmorilonita (+)	Troca catiônica Modificação química do polímero Uso de compatibilizantes
Difusividade (+)	Massa Molar (-) Temperatura (+) Compatibilidade (-)
Tensão de Cisalhamento (+)	Viscosidade (+) Taxa de deformação (+)

Os sinais (+) e (-) significam aumenta e diminui, respectivamente.

3.6. Termodinâmica de Intercalação no Estado Fundido

A formação das estruturas dos nanocompósitos (compósito convencional, intercalada e esfoliada) é creditada ser determinada pela interrelação de fatores entrópicos (mudanças configuracionais dos componentes) e entálpicos (interações intermoleculares). Baseado nestas

considerações, Vaia e Giannelis desenvolveram um modelo estatístico de campo médio para prever a ocorrência de estruturas imiscíveis, intercaladas e esfoliadas. Em geral, as conclusões do modelo do campo médio concordam com os resultados experimentais [49, 50].

Neste modelo, foi assumido que a variação da energia livre por unidade de área das placas da argila está associada com a separação e a incorporação do polímero nas galerias. Assim, a variação total na energia livre de Helmholtz, ΔF , acompanha a separação das camadas a partir de galerias não intercaladas de altura h_0 até galerias com polímero intercalado de altura h e é dada por:

$$\Delta F = F(h) - F(h_0) = \Delta U - T\Delta S \quad (1)$$

onde ΔU é a variação na energia interna associada a novas interações intermoleculares, T é a temperatura e ΔS , a variação de entropia. $\Delta F < 0$ indica que é favorável a separação das camadas, enquanto $\Delta F > 0$ que o estado inicial não-intercalado é o favorecido [49, 51, 52].

A mudança na entropia (entropia conformacional) está relacionada com as mudanças ocorridas no silicato organicamente modificado e o polímero intercalado. Para o polímero, as alterações conformacionais ocorrem devido ao confinamento em parte ou na totalidade de cadeias poliméricas que originariamente estavam no fundido e que migram para uma solução polímero-surfactante no interior da galeria. Para o silicato organicamente modificado, as alterações conformacionais têm por base a reorganização das camadas do silicato e das moléculas do surfactante com o polímero intercalante [51]. Sais de alquil-amônio são utilizados como surfactantes em argilas modificadas.

A perda de entropia pelo polímero associada com o confinamento nas galerias da argila, cujas dimensões são menores que o raio de giro do polímero, é aproximadamente compensada pelo ganho de entropia vinculado com o aumento na liberdade conformacional do surfactante quando a distância entre as galerias aumenta devido à intercalação do polímero [49, 53].

Assim, o fator que define se a intercalação vai ocorrer é a entalpia, a qual depende das interações entre a superfície do silicato, as cadeias do surfactante ancoradas na superfície da galeria, e o polímero. Em geral, para mudanças pequenas e favoráveis na energia interna, a intercalação é a estrutura esperada. Quando a mudança na energia interna torna-se mais negativa, a tendência de formar híbridos esfoliados aumenta [49-51]. O efeito geral da interação entre entropia e entalpia na formação dos nanocompósitos pode ser observado nas curvas de energia livre de Helmholtz em função da variação na altura interlamelar (Figura 16) e que são a reprodução de resultados obtidos por Vaia e Giannelis. As curvas de energia livre

podem ser agrupadas em três tipos. As curvas tipo (a) são positivas para todas as alturas de galeria. A intercalação do polímero é desfavorável, sendo o polímero e a argila imiscíveis. Neste caso, as interações polímero-superfície são similares às interações surfactante-superfície, resultando em nenhuma força motriz para a intercalação do polímero. As curvas tipo (b) e (c) apresentam um ou mais pontos de mínimo; forma-se um sistema intercalado com uma ou mais alturas de equilíbrio. A altura de equilíbrio corresponde ao mínimo de energia. Na curva (d), o mínimo de energia livre torna-se menos definido e ocorre um contínuo decréscimo na energia livre com o aumento da altura das galerias [51, 54].

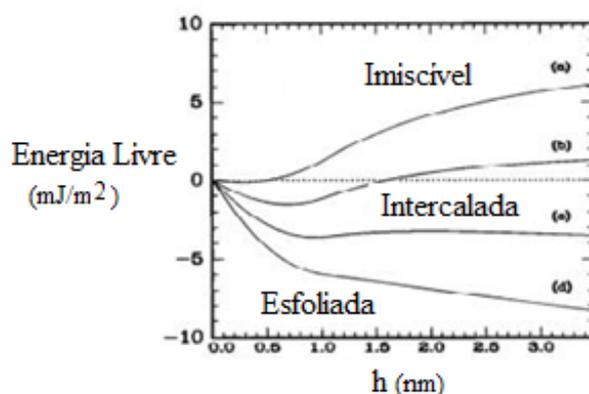


Figura 16: Variação da energia livre durante a intercalação [51].

A maior polaridade de um polímero produz interações mais fortes com o surfactante e a superfície da argila e o resultado foi avaliado através da variação da energia livre em função da altura da galeria do organoargila (Figura 17) para polímeros com diferentes graus de polaridade (PEO > PS) [55].

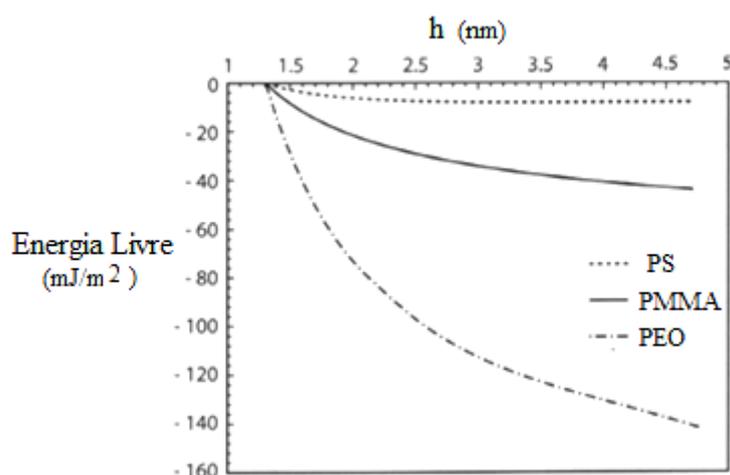


Figura 17: Variação da energia livre calculada para os sistemas de diferentes polaridades (poliestireno, poli(metilmetacrilato) e poli(óxido de etileno), argila e surfactante) como função da altura h das galerias [37].

3.7. Mecanismos e Cinética de Intercalação no Estado Fundido

Outra maneira importante de se tentar explicar o desenvolvimento dos nanocompósitos é através da cinética de formação, isto é, quão rápido e de que maneira são formados. A cinética de formação dos nanocompósitos é muito menos compreendida que a termodinâmica de formação. Por exemplo, no caso das argilas em camadas, não está claro ainda como o surfactante ou o polímero consegue entrar nas galerias da argila e formar uma estrutura intercalada ou esfoliada, pois as galerias estão separadas inicialmente por menos que 1nm e assim dificulta a entrada de espécies externas. Neste estado inicial, devem-se fazer as seguintes indagações com relação à cinética de intercalação:

- de que modo o espaço interlamelar se abre para acomodar as cadeias do intercalante (surfactante ou polímero)?
- qual mecanismo é a causa da entrada das cadeias no espaço interlamelar?
- qual é a estrutura da argila e do polímero e como as interações argila-argila e polímero-argila afetam a penetração dos polímeros nas galerias?
- em qual situação a difusividade é mais rápida: nas cadeias intercaladas ou àquela na matriz polimérica? [49]

Com o objetivo de responder a estas questões foram sugeridos mecanismos para a intercalação / esfoliação. Um dos mecanismos, focado nos estudos de Dennis e Fornes (realizados de modo independente em 2001), propõe que a dispersão e a intercalação ocorrem em duas etapas. Inicialmente, os aglomerados de organoargila são reduzidos a pequenos tactoides pela ação da tensão de cisalhamento e dispersos na matriz polimérica. Posteriormente, a difusão em combinação com o cisalhamento propicia que as estruturas a partir do topo tenham as camadas intercaladas pelo polímero. Estas camadas podem ser inclusive curvadas. Isto é favorecido pelo menor número de camadas empilhadas. O tempo de residência favorece esta etapa (Figura 18) [41, 56].

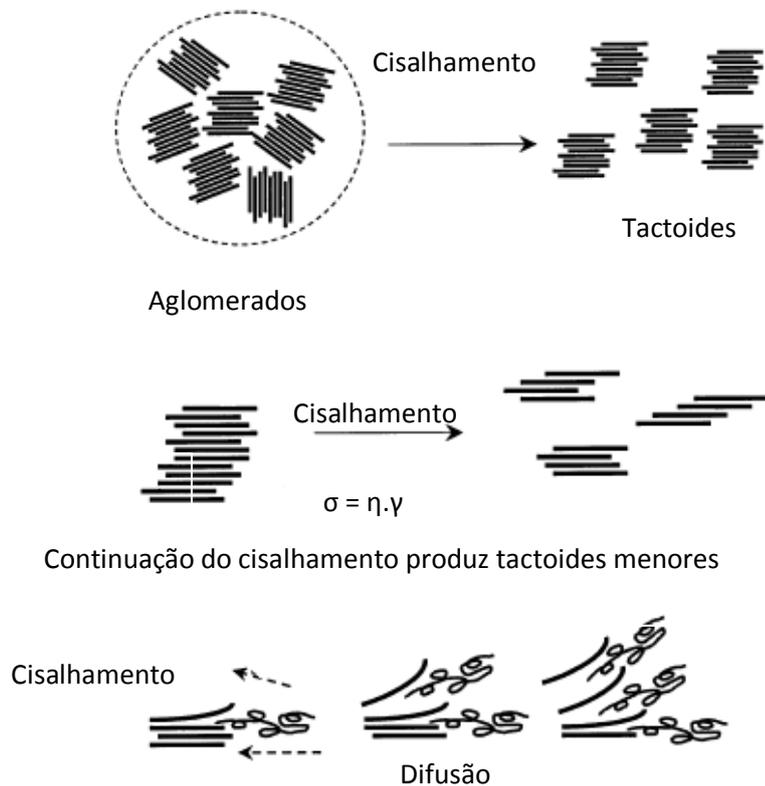


Figura 18: Obtenção de nanocompósitos a partir da montmorilonita constituída de duas etapas: dispersão por tensão e intercalação/esfoliação da cadeia polimérica por difusão [56].

A tensão serve para encurtar o tempo de difusão necessário para atingir a morfologia final (de equilíbrio) pela redução do tamanho das partículas de montmorilonita e, portanto, favorecendo a difusão, mas provavelmente não alterando a morfologia final. Em outras palavras, pode-se sempre atingir a morfologia final correspondente a uma dada compatibilidade. É somente uma questão de tempo [43].

O mecanismo proposto por Mollet (2004), baseado nas observações originadas pela microscopia eletrônica de transmissão (TEM) em uma variedade de sistemas, sugere um mecanismo em quatro etapas, ilustrado na Figura 19, que pode estar envolvido no processo de intercalação / esfoliação.

- Inchamento:** o inchamento geralmente ocorre como resultado da intercalação dos polímeros nas galerias, mas foi notado que tal inchamento poderia também ocorrer na ausência de qualquer difusão da matriz para as galerias. Isto pode acontecer com o aumento da pressão devido à degradação do surfactante e com o aprisionamento dos voláteis nas galerias.
- Fragmentação:** o tratamento orgânico da argila parece reduzir as forças coesivas que mantêm juntos os tactoides.

- c) **Descamação**: as placas constituintes do silicato e localizadas na borda da partícula são as primeiras a serem descascadas, sob a tensão de cisalhamento exercida pela matriz polimérica sobre as camadas externas. O processo é mais efetivo quanto maior a interação do polímero pela argila.
- d) **Difusão**: a intercalação ocorre pela penetração de uma frente de polímero fundido difundindo-se das bordas para o centro do tactoide. As camadas do silicato são mais intercaladas nas bordas que no centro do tactoide. A distância entre as camadas aumentam gradualmente do centro do tactoide para as bordas.

Não é necessário que as diversas etapas deste mecanismo estejam envolvidas em todos os sistemas [37].

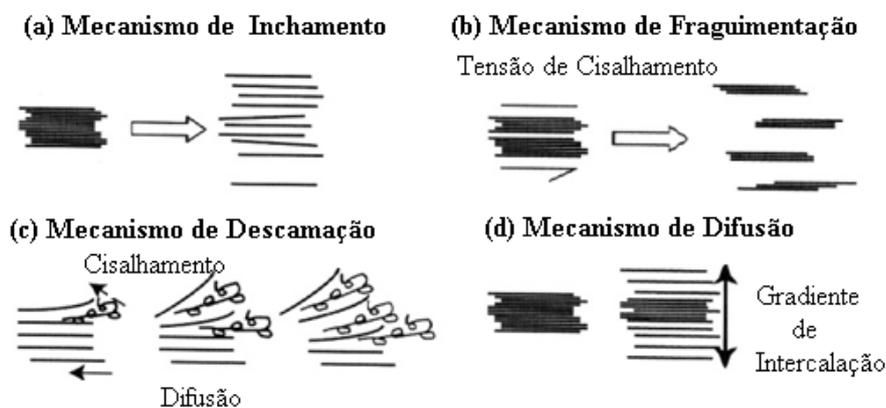


Figura 19: Esquema do mecanismo de intercalação proposto por Mollet (2004) [37].

A influência do cisalhamento sobre a intercalação e a dispersão da montmorilonita organicamente modificada durante o processamento de nanocompósitos foi avaliada com a utilização de diversos tipos de extrusoras nos experimentos. As condições de extrusão foram tais que permitiram cobrir uma larga faixa de taxas de cisalhamento. Os resultados relativos ao grau de dispersão, em função do cisalhamento, dependem do tipo de rosca usado. Assim, nem sempre a melhor delaminação ocorre com a maior taxa de cisalhamento que determinada configuração de rosca pode fornecer. Por outro lado, parece que há uma relação melhor estabelecida do grau de dispersão com o tempo de residência do fundido e da intensidade da retromistura na extrusora. Isto parece sugerir que fatores cinéticos, especialmente a difusão e a taxa de penetração do polímero definem o grau de intercalação / esfoliação do nanocompósito. Sabe-se também que a esfoliação em uma extrusora de dupla rosca aumenta pela incorporação de elementos de mistura e cisalhamento e que conduzem a um tempo maior de residência [41].

Manias e colaboradores [57] estudaram os movimentos de um poliestireno monodisperso em fluorhectorita organicamente modificada por alquilamônio e chegaram à conclusão que a

intercalação das galerias do silicato é limitada pelo acesso do polímero à argila e não pela difusão para as galerias do material polimérico. A taxa de difusão para as galerias são grandemente influenciada pela força de interação entre o polímero e a superfície modificada. A relação é um tanto contra intuitiva, pois quanto mais forte a interação, mais lenta a intercalação. Isto pode ser entendido pensando-se que as fortes interações atuam como uma superfície pegajosa que reduz o progresso da intercalação. Os resultados também mostraram que a intercalação de silicatos em camadas por polímeros é possível dentro de uma escala de tempo compatível com a técnica de intercalação no estado fundido porque as cadeias de polímero podem se difundir muito mais rapidamente em espaços confinados do que na matriz [16, 58].

3.8. Nanocompósitos de Poliestireno

As técnicas de obtenção de nanocompósitos de poliestireno são comuns aos demais polímeros. A polimerização *in situ*, na qual o monômero é polimerizado na presença de argila, propicia nanocompósitos de poliestireno com maior grau de estrutura esfoliada e em consequência, melhores propriedades [42]. A intercalação em solução é realizada em um meio de baixa viscosidade, permitindo que as moléculas de poliestireno atinjam o espaço interlamelar mais facilmente que por intercalação no fundido. Apesar das vantagens importantes citadas na utilização das duas primeiras técnicas, intercalação no fundido é a técnica que compatibiliza a produção de nanocompósitos a partir de equipamentos comuns em indústrias de transformação de termoplástico e é o objetivo deste trabalho [2].

As análises de difração por raio-x de nanocompósitos de poliestireno obtidos por intercalação no fundido têm registrado desvio para ângulos de 2θ menores que o registrado para a argila, indicando a possibilidade da presença de estruturas intercaladas [59, 62]. A confirmação da intercalação deve acontecer por meio das imagens TEM.

Em trabalhos de revisão sobre nanocompósitos de poliestireno, os resultados quanto às propriedades mecânicas (módulo de tração e resistência à tração) mostraram aumento ou redução nestas propriedades em relação ao poliestireno de partida e dependiam do tipo de surfactante, da concentração da argila e do equipamento utilizado [2, 42]. Sung-Po Liu e grupo obtiveram aumento na resistência a flexão de 17% a 36% em relação ao poliestireno de partida, quando a concentração de argila variou de 2% a 5% [63]. No trabalho de Smita Mohanty e Sanjay K. Nayak o módulo de flexão do nanocompósito apresentou um valor máximo na concentração de 3% independentemente da argila utilizada e, também, o módulo de

armazenamento registrou o maior incremento e percentualmente bastante significativo quando utilizou a argila Cloisite 20A [61].

A resistência ao impacto de nanocompósitos de poliestireno obtido por intercalação no estado fundido tende a piorar com a adição de argila. A adição da argila causa uma concentração de tensões em um material normalmente frágil [63]. A redução na resistência ao impacto dos nanocompósitos de poliestireno dificulta o seu emprego em situações em que esta propriedade é importante. A adição de agentes compatibilizadores e de tenacificantes ao nanocompósito tem melhorado esta propriedade [64, 65].

A adição de argila aumenta a estabilidade térmica do poliestireno até uma determinada concentração, independentemente do tipo do modificador orgânico [42, 59, 61].

3.9. Nanocompósitos de Poliestireno com Agente de Compatibilização

As propriedades dos nanocompósitos com as organoargilas dependem, principalmente com matrizes poliméricas não-polares, do uso de um agente compatibilizante que atuará como uma ponte nas interações argila-matriz. O objetivo da compatibilização é obter uma dispersão estável que conduza a propriedades e morfologia desejadas. Uma compatibilização bem sucedida será capaz de (1) reduzir a energia interfacial, (2) permitir uma dispersão mais fina durante a mistura, (3) aumentar a estabilidade da dispersão contra a aglomeração ou separação de fase durante o processamento/conversão no produto final, e (4) melhorar a adesão interfacial. Copolímeros randômicos, em bloco ou enxertados de poliestireno têm sido comumente utilizados para esta função [66-70]. A presença de sítios ativos na cadeia polimérica que interage com a organoargila tem efeito sobre a morfologia do nanocompósito. Quando não há interações entre a argila e o polímero, chega-se a um estado de imiscibilidade. Assim, deve ser introduzido na cadeia polimérica um grupo funcional polar com o objetivo de se obter o nanocompósito [71].

Um dos fatores que contribuem para a melhora das propriedades mecânicas e térmicas envolvendo nanocompósitos compatibilizados por copolímeros com anidrido maleico é a relação adequada em massa do agente de compatibilização com a argila. Para o polipropileno, Pascual [66] utilizou como agente de compatibilização polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-g-MA). Para o copolímero com a fração em anidrido maleico inferior a 10% a proporção ótima PP-g-MA: nanoargila foi de 2:1 – 3:1.

Em um estudo com poliestireno, Kamal [72] e colaboradores utilizaram de 10 a 15% de SMA para uma concentração de argila de 2 %. Considerando que o SMA utilizado continha 14 % em anidrido maleico, a proporção neste componente ficou entre 1,4 a 2,1 %. Em uma das conclusões deste trabalho, foi sugerido que a argila fica localizada preferencialmente dentro da fase SMA ou na interface PS-SMA. A adição de SMA ao poliestireno aumentou o módulo independentemente do percentual utilizado na blenda. Com a adição de argila modificada por sais de fósforo à blenda, houve um aumento adicional no módulo [72].

3.10. Nanocompósitos de Poliestireno Tenacificados com Elastômeros

Como discutido anteriormente, uma limitação ao emprego do poliestireno é a sua fragilidade. Polímeros quebradiços podem ser convertidos em materiais de alta resistência ao impacto pela adição de um material elastomérico. Há o sacrifício do módulo de elasticidade e da resistência na ruptura em favor do aumento da elongação na ruptura e da habilidade de dissipar grande quantidade de energia. Três condições são essenciais para produzir uma blenda com alta resistência ao impacto:

- i. A temperatura de transição vítrea do componente elastomérico deve estar bem abaixo da temperatura do teste, no mínimo 20 a 40 °C mais baixa.
- ii. O material elastomérico deve formar uma segunda fase dispersa no polímero rígido.
- iii. Deve haver boa adesão entre as duas fases [73].

A literatura registra que copolímeros em bloco ou “graftizados” aumentam a interação interfacial entre as blendas binárias. Estes copolímeros contêm usualmente blocos que são quimicamente idênticos ou similares ao homopolímero usado na blenda [70].

A tenacificação de termoplásticos por elastômeros foi produzida a primeira vez no final da década de 40 e desde então tem sido estudada exaustivamente. A resistência à fratura pode ser aumentada até uma ordem de magnitude pela adição de quantidades (usualmente de 5 a 25%) de um elastômero adequado ao termoplástico [73, 74]. O tamanho das partículas da fase dispersa dependerá da miscibilidade dos dois polímeros e pelo modo com foram misturados [73].

A adição de argila aumenta a rigidez da resina, mas diminui a tenacidade. A adição de agentes tenacificantes aumenta a resistência, mas compromete a rigidez. Portanto, a combinação adequada da argila com a “blenda” tenacificada deve resultar em um material com propriedades

superiores à resina virgem, pois agrega as propriedades benéficas da argila e do agente tenacificante [75-82].

Shashidhara e Kameshwari estudaram diversas propriedades das blendas de polipropileno e SBS com e sem argila organicamente modificada (Cloisite 15A). Relataram um aumento de 32% na resistência ao impacto da blenda 90/10 em relação ao PP puro. Um adicional de 21% nesta propriedade foi observado no sistema 90/10/3 (PP/SBS/argila). O HDT da blenda PP/SBS aumentou com o conteúdo de SBS até 10%. A incorporação de 3phb de argila na blenda 90/10 resultou em um incremento adicional no valor do HDT em cerca de 14% [83].

Patrícia A. da Silva e grupo estudaram a tenacificação do polipropileno com SBS e a argila organicamente modificada Cloisite 10A. Em algumas blendas utilizaram SBS epoxidado como agente de compatibilização. Através deste estudo observaram que as amostras contendo somente PP e SBS mostraram domínios maiores de borracha. Com a adição da argila houve um decréscimo no tamanho das partículas e somando o compatibilizante à mistura a morfologia apresentou formato esférico, o qual promoveu melhorias nas propriedades mecânicas [82].

Abreu e equipe produziram blendas de SBS e SEBS para avaliar a efetividade do tipo de elastômero como modificador de impacto do polipropileno e a influência da concentração do elastômero sobre as propriedades do polímero. O diâmetro médio das partículas de borracha e sua dispersão em PP/SEBS foram menores e melhor distribuídos do que nas blendas PP/SBS resultando em um material com melhor resistência ao impacto devido a uma morfologia mais apropriada [84].

Yeniova e Yilmazer [85] utilizaram como agente tenacificante o copolímero em bloco de estireno - etileno/butileno - estireno enxertado com anidrido maleico (SEBS-g-MA) e que tem sido utilizado para melhorar a resistência pobre do poliestireno ao impacto. Mas para prevenir a redução na resistência e rigidez, uma argila produzida em escala comercial foi utilizada como carga e introduzida na matriz por uma extrusora dupla-rosca co-rotativa. A concentração de argila foi mantida em 2 % enquanto o conteúdo de SEBS-g-MA variou de 5 a 40 % em massa. As partículas da argila ficam localizadas na interface entre o poliestireno e do elastômero, e, principalmente, dentro da fase elastomérica, devido à maior característica hidrofílica do SEBS-g-MA.

4. METODOLOGIA

4.1. Materiais

a) Poliestireno (PS)

O poliestireno utilizado nesse trabalho foi o N2560, fabricado pela Innova, pode ser processado tanto por extrusão quanto por injeção, com índice de fluidez de 4 g/10 min (ASTM D1238) e com valores de absorção de umidade desprezível: < 0,1% (ASTM D570).

b) Poliestireno de pequena massa molecular (PS_{lmw})

O poliestireno foi fornecido pela Scientific Polymer Products, Inc. Apresenta, $M_w = 1200$ g/mol (GPC) e a T_g de 35 °C.

c) Copolímero de estireno e anidrido maleico (SMA)

O copolímero aleatório de estireno e anidrido maleico (SMA) (Figura 20) foi adquirido da Sigma-Aldrich Co., tendo conteúdo em massa de anidrido maleico de 7% e M_w de 224.000 g/mol.

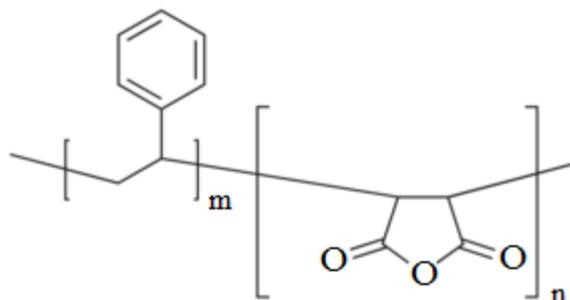


Figura 20: Fórmula estrutural do SMA obtida do site <http://www.sigmaaldrich.com/brazil.html>.

d) Copolímero em bloco de estireno e butadieno (SBS)

O SBS, TR 1069, foi cedido pela Petroflex, na forma de solução em ciclo-hexano. A concentração de SBS na solução foi de 18% em massa.

e) Kraton FG1901 G (SEBS)

O Kraton, produzido pela Kraton Performance Polymers Inc, é um copolímero linear formado por blocos de estireno e etileno/butileno, com conteúdo de poliestireno de 30%. Apresenta de 1,4% a 2,0% de anidrido maleico ligado ao bloco de etileno / butileno (Figura 21).

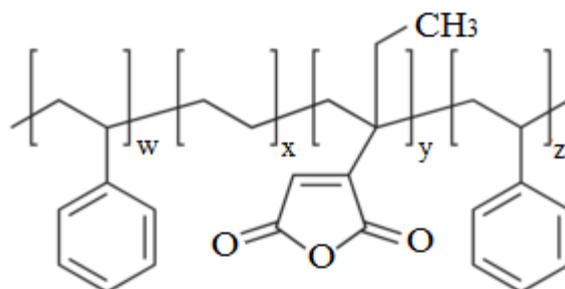


Figura 21: Fórmula estrutural do SEBS graftizado obtida do site <http://www.sigmaldrich.com/brazil.html>.

f) Argilas

Foram utilizadas três diferentes argilas modificadas produzidas pela Southern Clay Products, Inc. São montmorilonitas naturais tratadas com diferentes sais quaternário de amônio cujas características estão na tabela abaixo e configurações na Figura 22.

Tabela 3: Características das Argilas Modificadas

Argilas Modificadas	Modificador Orgânico	Concentração do Modificador (meq/100g)	Perda de Peso sob Ignição (%)
Cloisite 10A	2MBHT ¹	125	39
Cloisite 15A	2M2HT ²	125	43
Cloisite 20A	2M2HT ²	95	38

Umidade < 2%

1. 2MBHT= dimetil,benzil, cadeia alifática, quaternário de amônio

2. 2M2HT= dimetil, cadeias alifáticas, quaternário de amônio

HT= ~65% C18, ~30% C16, ~5% C14

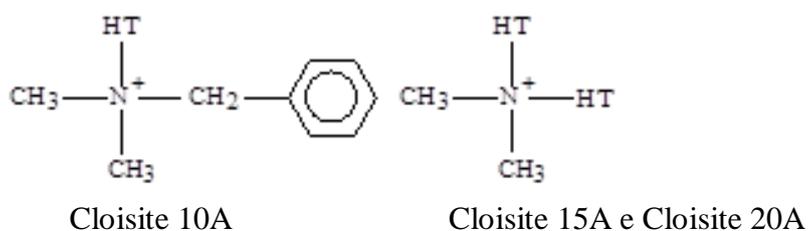


Figura 22: Estruturas dos sais de amônio utilizados como modificador orgânico nas MMTs

As argilas Cloisite 15A e Cloisite 20A têm a mesma estrutura química, diferindo entre si quanto à concentração do modificador.

g) Antioxidante

O IRGANOX[®] B 215, produzido pela CIBA, é um estabilizante térmico composto pela mistura de 67% de IRGAFOS 168 (um organofosfito) com 33% de IRGANOX 1010 (antioxidante fenólico). As massas molares são 646.9 g/mol e 1178 g/mol, respectivamente.

4.2. Preparação dos Nanocompósitos

Os diagramas abaixo apresentam de forma resumida os estudos desenvolvidos com o objetivo de melhorar as propriedades dos nanocompósitos de poliestireno e com isto ampliar o potencial de utilização deste material no dia-a-dia.

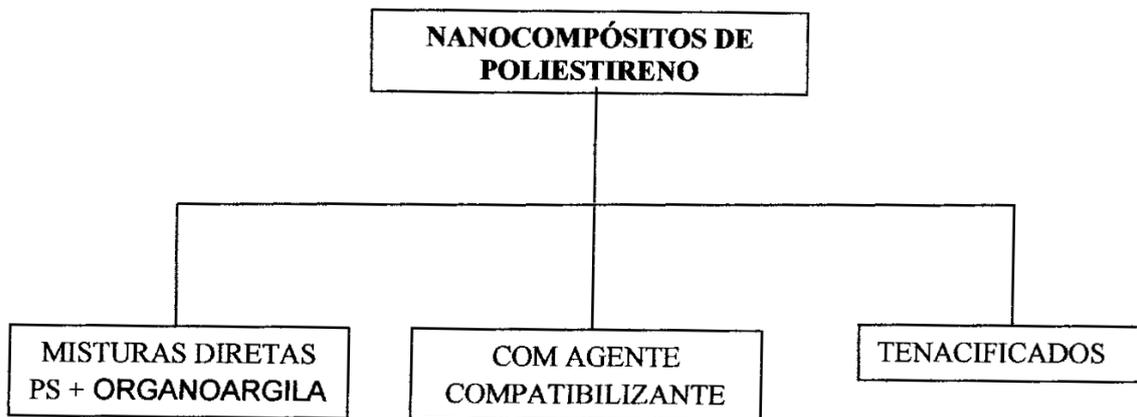


Diagrama 1: Esquema geral dos métodos de obtenção dos nanocompósitos.

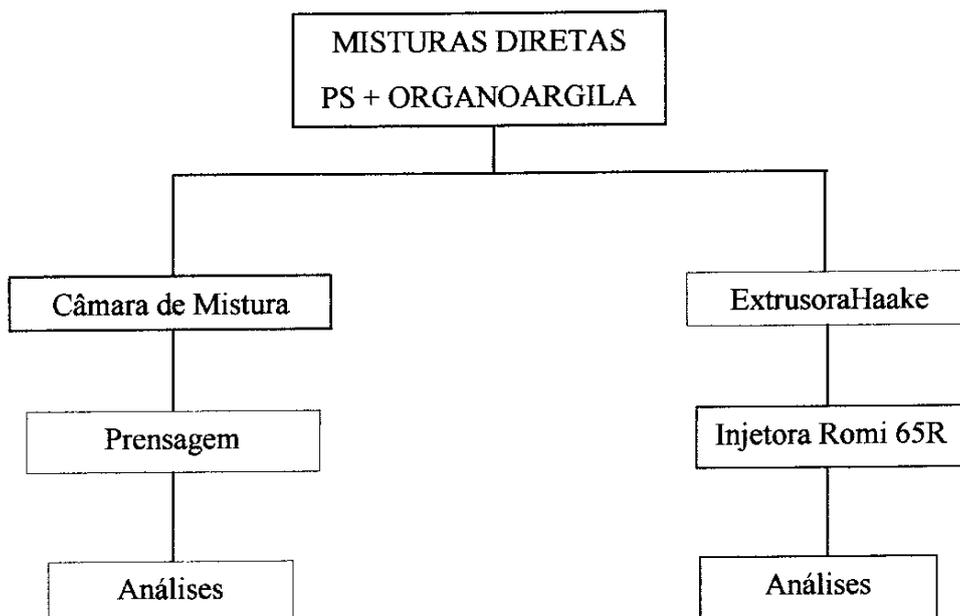


Diagrama 2: Métodos de obtenção de nanocompósitos por misturas diretas (PS + organoargila).

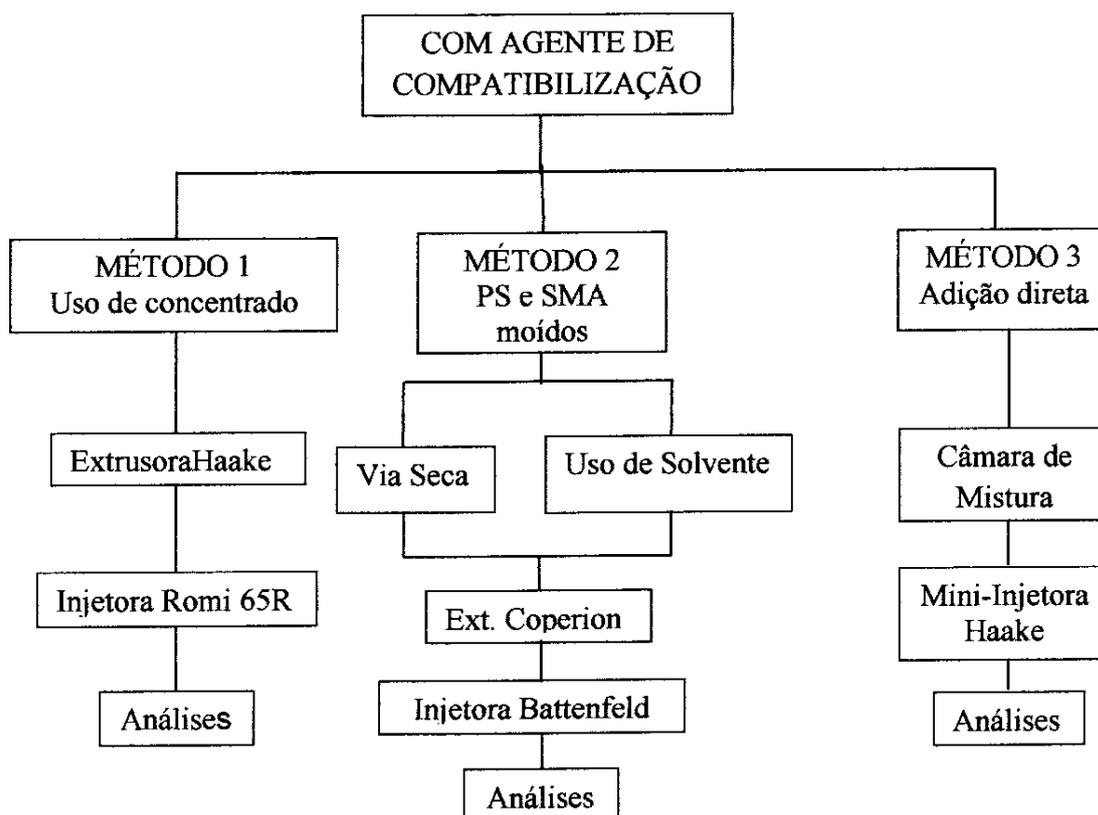


Diagrama 3: Métodos de obtenção de nanocompósitos com agente de compatibilização.

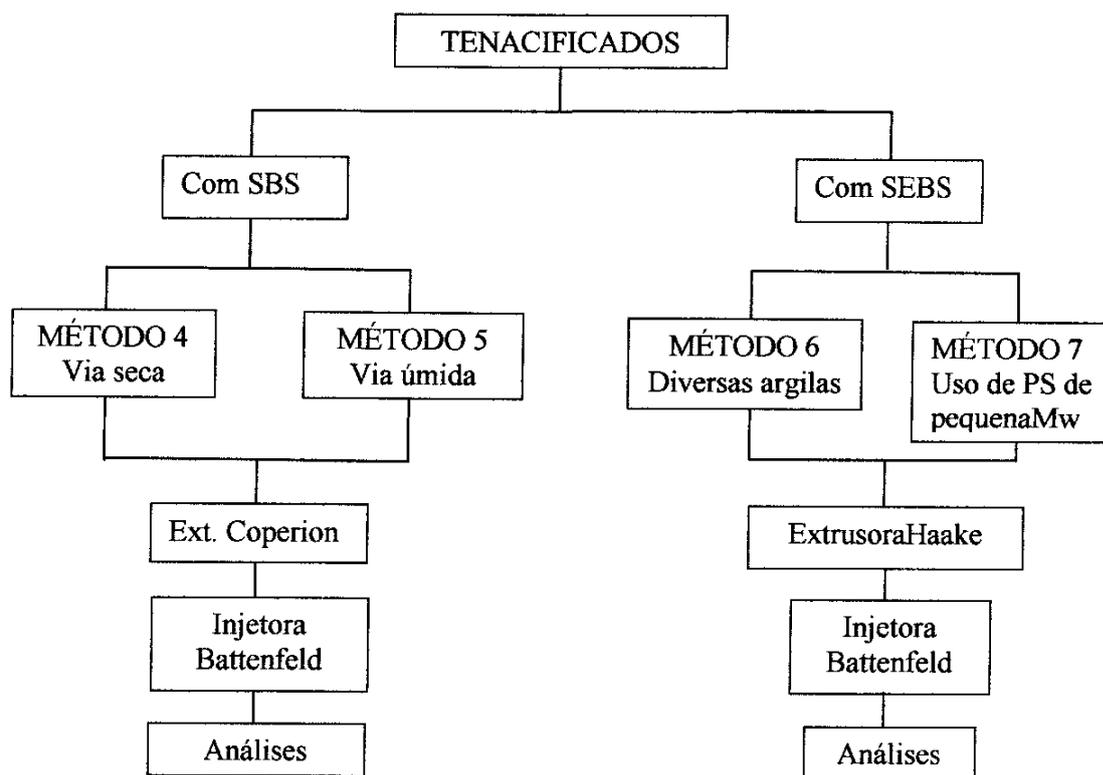


Diagrama 4: Métodos de obtenção de nanocompósitos tenacificados.

4.2.1. Nanocompósitos de Poliestireno e Cloisite 10A (Misturas Iniciais)

As amostras constituídas de poliestireno e montmorilonita organicamente modificada, Cloisite 10A foram produzidas na câmara de mistura do reômetro Haake em diversas temperaturas (130 °C, 140 °C, 150 °C e 160 °C) e com duas concentrações da argila Cloisite 10A (3% e 5% em massa). O material para análise foi obtido por prensagem em uma prensa hidráulica (prensa hidráulica Carver, série Monarch, modelo 3710) e retirados sob a forma de filmes.

Nanocompósitos de poliestireno e Cloisite 10A foram também obtidos em extrusora de rosca dupla (Haake -H25, modelo Rheomex PTW 16/25 com $L/D = 25$). Foi gerado um nome para cada amostra evidenciando os componentes e as respectivas concentrações. Desta forma, a amostra PS97_C10A3 contém 97 % em massa de poliestireno e 3 % em massa de argila Cloisite 10A.

O perfil de temperatura das zonas de aquecimento da extrusora (do funil em direção ao bico) foi o seguinte: 170 °C – 180 °C – 185 °C – 190 °C – 195 °C – 200 °C. A velocidade de rotação da dupla rosca foi de 50 rpm e a do dosador, 80 rpm. Estas condições evitavam a fratura do fundido e propiciavam que o torque do equipamento fosse 80 % do permitido,

proporcionando um maior cisalhamento. Os corpos de prova foram obtidos por moldagem por injeção na máquina injetora Romi Primax 65R (rosca universal) com o seguinte perfil de temperatura (do funil para o bico de injeção): 220 °C – 220 °C – 230 °C – 240 °C. A temperatura da água de resfriamento do molde foi de 27 °C. A pressão de injeção foi de 400 bar e a de recalque 120 bar com duração de 7,5 s.

4.2.2. Nanocompósitos com Agente Compatibilizante

Os nanocompósitos tiveram como agente compatibilizante o copolímero de estireno e anidrido maleico (SMA) e foram produzidas a partir de três métodos descritos a seguir. O SMA foi o agente compatibilizante escolhido em função de apresentar mero de estireno e apresentar uma polaridade maior que o poliestireno em função da presença de anidrido maleico em sua estrutura.

MÉTODO 1: A partir do concentrado de Cloisite 10 A e SMA

Os concentrados de Cloisite 10A e SMA em poliestireno foram preparados previamente na extrusora Haake. Os constituintes do concentrado foram adicionados juntos no funil da extrusora na seguinte proporção PS: SMA: C10A (2:1:1).

Estes concentrados foram adicionados em determinadas proporções ao SBS para que o material contivesse a concentração final prevista em Cloisite 10A e em SMA como mostrado na Tabela 4. Foram processadas na injetora Romi 65R na temperatura de 240 °C, contendo 0,1% de antioxidante a todas as formulações processadas por extrusão.

Tabela 4: Concentração final dos nanocompósitos com SMA obtidas a partir de concentrados

AMOSTRAS	PS (%) _m	SMA (%) _m	C10A (%) _m
PS94_SMA3_C10A *	94	3	3
PS90_SMA5_C10A5 *	90	5	5
PS90_SMA7_C10A3 **	90	7	3

* Obtido a partir de um concentrado com 50% de PS, 25% de SMA e 25% de C10A

** Obtido a partir de um concentrado com 50% de PS, 35% de SMA e 15% de C10A

MÉTODO 2: Utilização do PS e SMA moídos criogenicamente para produção dos nanocompósitos

O poliestireno e o SMA foram moídos criogenicamente (adição de nitrogênio líquido aos polímeros) até uma granulometria menor que 1 mm, possibilitando a mistura com a argila Cloisite 10A. O material moído foi misturado à argila e posteriormente colocado diretamente no funil da extrusora de rosca dupla Coperion com 0,1% de antioxidante. O perfil de aquecimento variou de 170 °C a 200 °C. A temperatura resultante da massa em função deste perfil de aquecimento oscilou de 204 °C a 210 °C. O torque utilizado ficou na faixa de 75 -85 %. A taxa de alimentação ficou em torno de 3 kg/h e a rotação, para manter o torque na faixa variou de 200 rpm a 300 rpm em função do material processado. Os corpos de prova foram obtidos por processamento na máquina injetora Battenfeld (rosca universal) com perfil de temperatura de 210 °C a 235 °C. A temperatura da água de resfriamento do molde foi de 60 °C. A duração do tempo de recalque foi de 8 segundos. As misturas estão descritas na Tabela 5.

Tabela 5: Composição e Proporção das Blendas e dos Nanocompósitos Obtidos por Vias Seca

AMOSTRAS	PS (%) _m	SMA (%) _m	C10A (%) _m
PS94_SMA3	96,9	3,1	-
PS90_SMA5	94,7	5,7	-
PS94_SMA3_C10A_moída	94	3	3
PS90_SMA5_C10A5_moída	90	5	5

Para ser avaliado o efeito da argila nas propriedades do material, foram produzidas duas misturas sem a Cloisite 10A e mantendo-se a mesma proporção entre o poliestireno e o SMA de acordo com a Tabela 5.

MÉTODO3: Uso do solvente na obtenção de nanocompósitos de PS/SMA/C10A

Foi utilizado o solvente metil-etil-cetona (MEK) para solubilizar o SMA, uma fração do poliestireno e inchar a argila de modo a produzir três tipos de misturas (Tabela 6). Nas primeiras duas misturas, somente SMA e a argila foram colocadas no solvente. Na terceira, uma fração de poliestireno foi previamente solubilizada e, posteriormente, adicionada à solução de SMA e a suspensão de argila.

A preparação da primeira e da segunda mistura se distingue somente pela concentração dos componentes. Trinta gramas de SMA foram solubilizados em MEK sob agitação. Igual quantidade de C10A foi inchada no mesmo solvente sob agitação. A proporção de solvente para argila foi de 20:1 na preparação de nanocompósitos com 3% da Cloisite 10A e de 12:1 para os nanocompósitos com 5% de MMT. Quando o SMA estava totalmente dissolvido, foi adicionada a suspensão de argila e mantidos sob agitação por 8 horas. O material foi seco ao ar até perder grande parte do solvente e, então, colocado em uma estufa a vácuo a 80°C para completar a secagem, sendo posteriormente moído criogenicamente em um liquidificador com copo de aço inoxidável industrial. A esta composição, foi acrescentado poliestireno (moído) para deixar a mistura com as proporções indicadas na Tabela 6.

Na terceira mistura, 400 g de poliestireno, 50 g de SMA e 50 g de argila Cloisite 10A foram colocados em seus respectivos recipientes e, então, adicionado o solvente MEK. A solubilização, o inchamento e a secagem foram realizadas da mesma forma que nas anteriores. As soluções e a suspensão foram colocadas em um mesmo recipiente e mantidas sob agitação. A este material foi adicionado 500 g de poliestireno moído para se atingir as concentrações indicadas na Tabela 6. As condições de processamento na extrusora e na injetora foram as mesmas do método por via seca.

Tabela 6: Composição e Proporção dos Nanocompósitos * Obtidos por Via Úmida

	AMOSTRAS	PS** (%)	PS (%)	SMA (%)	C10A (%)
1	PS94_SMA3_C10A_MEK	-	94	3	3
2	PS90_SMA5_C10A5_MEK	-	90	5	5
3	PS50+(PS40_SMA5_C10A5)_MEK	50	40	5	5

* Foi adicionado 0,1% de antioxidante aos nanocompósitos.

** PS adicionado na forma sólida (moído).

MÉTODO 4: Preparação dos nanocompósitos de PS utilizando SMA em câmara de mistura.

As amostras foram preparadas na câmara de mistura do Reômetro Haake com capacidade de processamento de 69 cm³. Cada tipo de material foi colocado em um determinado momento na câmara de mistura. O poliestireno foi adicionado no instante inicial de processamento. Após um minuto, o SMA foi adicionado. Até a estabilização do torque foram necessários mais três minutos e trinta segundos. Neste momento, foi adicionada a argila

modificada Cloisite 10A cujo tempo de mistura ao material polimérico foi de três minutos. A argila foi adicionada depois com o objetivo de reduzir a degradação térmica da fração orgânica deste material. O tempo total de obtenção das amostras foi 7 minutos e trinta segundos. As amostras foram processadas com 60 rpm e 180 rpm na temperatura de 160 °C e as proporções em massa estão descritas na Tabela 7.

Os corpos de prova foram produzidos na mini-injetora Haake na temperatura de 185°C. A temperatura do molde foi de 60 °C, com pressão de injeção de 500 bar. A pressão de recalque foi de 250 bar com duração de 4 segundos.

Tabela 7: Proporção em Massa das Amostras Processadas na Câmara de Mistura e o Percentual de Anidrido Maleico na Blenda

Amostras	PS	SMA	Cloisite 10A	MA/Blenda* (%)
1	100	-	-	-
2	100	-	3	-
3	80	20	-	1,4
4	80	20	3	1,4
5	70	30	3	2,1
6	60	40	3	2,8

* Percentual de anidrido maleico na blenda

4.2.3. Nanocompósitos preparados com agentes tenacificantes (SBS ou SEBS)

Foram empregados como agente tenacificante os elastômeros SBS e SEBS em função de apresentarem blocos de poliestireno conforme descrito a seguir:

a) Uso do SBS

Para se obter nanocompósitos de poliestireno com agente tenacificante foram planejados dois métodos (via seca e via úmida) que se diferenciavam entre si pelo uso ou não de solvente para solubilizar determinada quantidade de polímero e inchar a argila.

Método 1 – Via seca

As misturas foram obtidas por extrusão na extrusora Coperion, utilizando ordens diferentes de adição dos componentes:

1. Adição simultânea do poliestireno, da SBS e da argila na extrusora.
2. Processamento do PS e da argila seguido do reprocessamento com a adição do SBS.
3. Processamento somente do PS com SBS para servir com padrão de comparação.

As composições e proporções em massa estão na Tabela 8.

O perfil programado de temperaturas na extrusora variou de 170 °C a 180 °C. A temperatura da massa ficou em 187 °C. O torque se manteve entre 70 % e 80 %. A rotação das roscas foi de 200 rpm e a taxa de alimentação de material de 5 kg/h.

Na injeção, a temperatura de aquecimento programada variou de 190 °C a 200 °C. A temperatura da água de resfriamento foi de 60 °C. O tempo de atuação da pressão de recalque foi de dez segundos.

Tabela 8: Composição e Proporção em Massa das Amostras* (Via Seca)

AMOSTRAS	PS	SBS	C10A
PS95_SBS5_C10A3	95	5	3
(PS95_C10A3)+SBS5	95	5	3
PS95_SBS5	95	5	-

* Foi adicionado 0,1% de antioxidante às amostras.

Método 2 – Via úmida

O solvente utilizado foi o MEK e foram produzidas duas misturas como apresentado na Tabela 9. Na primeira, MEK foi adicionada a solução de SBS e à argila. Posteriormente, a solução de SBS e a suspensão de argila foram misturadas. O material foi seco e extrudado com o poliestireno. A segunda mistura difere da primeira pelo fato de vinte e cinco partes por cem de blenda de ter sido solubilizado e misturado com a solução de SBS e a suspensão de argila. A relação solvente/poliestireno foi de 10 ml/g.

As condições de processamento por extrusão e injeção foram as mesmas do método anterior.

Tabela 9: Composição e Proporção em Massa das amostras* (Via Úmida)

AMOSTRAS	PS	PS	SBS	C10A
PS95+(SBS5_C10A3)	95	-	5	3
PS70+(PS25_SBS5_C10A3)	70	25	5	3

* Foi adicionado 0,1% de antioxidante às amostras.

b) Uso de SEBS

Foram produzidas diversas amostras a partir do PS, do SEBS e de três tipos de organoargila. A Tabela 10 sumariza as diversas amostras e as proporções dos componentes e as condições de processamento foram as mesmas empregadas na obtenção de nanocompósitos tenacificados com SBS.

Tabela 10: Composição das amostras em massa (w)

Amostras	PS	SEBS-g-MA	Organoargilas
PS100	100	-	-
SEBS100	-	100	-
PS100_C10A3	100	-	3
PS100_C15A3	100	-	3
PS100_C20A3	100	-	3
PS95_SEBS5	95	5	-
PS90_SEBS10	90	10	-
PS80_SEBS20	80	20	-
PS90_SEBS10_C10A3	90	10	3
PS90_SEBS10_C15A3	90	10	3
PS90_SEBS10_C20A3	90	10	3
PS95_SEBS5_C20A3	95	5	3
PS80_SEBS20_C20A3	80	20	3

Outro grupo de reações foi realizada utilizando um oligômero de poliestireno, PS1mw. As amostras preparadas são apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11: Composição das amostras em phb

Amostras	PS	SEBS	PS1mw	Cloisite C10A
PS	100	-	-	-
PS1mw	-	-	100	-
SEBS	-	100	-	-
PS90_SEBS10	90	10	-	-
PS90_SEBS10_PS1mw1	90	10	1	-
PS90_SEBS10_C10A3	90	10	-	3
PS90_SEBS10_PS1mw1_C10A3	90	10	1	3

4.3. Caracterização dos Sistemas

4.3.1. Difração de Raio X (XRD)

XRD é um método rápido utilizado na caracterização inicial da morfologia dos nanocompósitos, sendo possível avaliar o afastamento interplanar das camadas do silicato a partir da equação representativa da Lei de Bragg, $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$, na qual n corresponde a ordem de difração, λ ao comprimento de onda da radiação incidente, d a distância interlamelar e θ a metade do ângulo de espalhamento.

As amostras para análise foram analisadas na forma de filmes obtidos por compressão, ou como corpos-de-prova obtidos por injeção e cortados nas dimensões de 50 mm x 12,5 mm x 3,2 mm. As argilas foram submetidas à difração de raio x na forma de pó. Os difratogramas foram obtidos em Difratorômetro Siemens D-500, utilizando radiação de $\text{CuK}\alpha$ com filtro de comprimento de onda de $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$. A faixa de análise angular (2θ) variou de 1° até 10° com passo de $0,05^\circ$, e tempo de coleta de um segundo.

4.3.2. Resistência à Tração e à Flexão

Os ensaios de tração e flexão foram feitos em uma máquina universal de ensaios Emic DL 10000. A norma de referência para estes ensaios são a ASTM D 638 e a D 790, respectivamente e nos permite determinar o módulo, a tensão na ruptura, a deformação na ruptura sob tração e sob flexão.

Os principais dados para o ensaio de tração são os seguintes:

- velocidade de tração: 5mm / min.
- célula de carga: 5000 N (tração) e 500 N (flexão).
- corpo-de-prova do tipo I. Como aconteceram rupturas no corpo-de-prova do tipo I fora da região estreita, deveriam ter sido injetados corpos-de-prova do tipo II, cuja largura desta seção é a metade da largura do tipo I. Os corpos-de-prova contendo SBS não foram ensaiados em função de apresentar uma elongação superior ao limite do extensômetro.

A velocidade de descida da travessa da máquina universal no ensaio de flexão foi padronizada em 1,36 mm/min de acordo com o Procedimento A da norma ASTM D 790. Para amostras com SBS foi utilizado o Procedimento B, com velocidade de 13,6 mm/min.

4.3.3. Resistência ao impacto Izod

O equipamento utilizado para ensaios de impacto por pêndulo Izod empregou a haste com máxima energia do pêndulo de 2,7 J. A velocidade de impacto foi de 3,46 m/s. Os corpos-de-prova apresentavam as dimensões de 64 mm \pm 0,2 mm, 12 mm \pm 0,1, 3,20 mm \pm 0,01 mm foram mantidos em equilíbrio térmico e ensaiados 23 °C. A norma de referência para esta análise é a ASTM D256. O equipamento utilizado foi o da CEAST modelo Code 6545/000 cuja escala de energia varia de 0,5 a 50 J.

A energia absorvida pelo impacto é registrada como a diferença entre a energia armazenada no pêndulo e a energia remanescente no pêndulo após o impacto.

4.3.4. Análise Termogravimétrica (TGA e DTG)

Consiste na pesagem contínua de uma pequena quantidade de amostra em uma atmosfera controlada quando a temperatura é incrementada em uma taxa linear programada. A perda de massa é registrada em função da temperatura ou tempo de decomposição. Através dos

termogramas pode-se observar deslocamentos na temperatura inicial de degradação e na temperatura de máxima taxa de degradação em função da composição do material analisado.

Na análise de DTG é possível a determinação da temperatura com a maior taxa de degradação térmica.

O aparelho utilizado nas análises foi da TA modelo QA 50, utilizando a rampa de aquecimento de 20 °C/min no intervalo de 50 a 700 °C. O aquecimento ocorreu em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 ml/min e a massa das amostras poliméricas (prensadas previamente) ficou em torno de 10 mg. As argilas foram ensaiadas na forma de pó e com a massa de 10 mg.

4.3.5. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

Uma força oscilatória é aplicada ao corpo-de-prova e a resposta do material é registrada. Materiais poliméricos apresentam um atraso na deformação quando a força é aplicada. É comum que a adição de nanopartículas causem uma mudança na resposta do material.

Foi utilizado o equipamento da TA modelo QA 800. No DMA a temperatura foi reduzida a -120°C e aquecida até 150 °C com 3°C/min de rampa de aquecimento. A frequência foi de 1 Hz. O tipo de ensaio realizado foi o *multifrequency strain* e foi utilizado *single cantilever*. A amplitude de deformação foi de 0,1 %. As dimensões dos corpos de prova eram de 17,80 x 12,20 x 3,20 mm.

4.3.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

As imagens TEM proporcionam informações visuais diretas da morfologia e da distribuição espacial das partículas de carga em um nanocompósito. Foi utilizado o *software* Image Tools para avaliar as dimensões das partículas de argila.

As micrografias em TEM foram obtidas com cortes de aproximadamente 70nm (em Ultramicrotômo Leica Ultracut UCT) obtidos da seção transversal e no centro dos corpos-de-prova obtidos por injeção. Os procedimentos de corte foram realizados a temperatura ambiente com os nanocompósitos de PS e SMA e em temperatura de -100 °C para os nanocompósitos de PS e elastômeros. As amostras foram analisadas no microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM-1200 Ex II com tensão de aceleração de 80 kV e obtidas imagens com diversas ampliações. As imagens foram geradas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS.

4.3.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As imagens SEM foram geradas com o objetivo de avaliar o tamanho e o formato da fase elastomérica dispersa nas blendas.

As amostras foram previamente fraturadas e a sua superfície foi coberta com uma fina película de uma liga de ouro-paládio. O microscópio utilizado foi o Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM 5800. As imagens foram geradas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS.

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A obtenção de nanocompósitos de PS com argila por intercalação no estado fundido, utilizando equipamentos comuns em indústrias de transformação de termoplásticos, proporcionaria a possibilidade de produzir peças com características especiais de modo econômico, prático e seguro. Nesse sentido foram utilizadas algumas estratégias para a preparação dos nanocompósitos de PS.

5.1. NANOCOMPÓSITOS DE POLIESTIRENO E ARGILA CLOISITE 10A

5.1.1. Nanocompósitos de PS e Argila Produzidos na Câmara de Mistura

As amostras produzidas na câmara de mistura tiveram por objetivo avaliar a possibilidade de obtenção de nanocompósitos de poliestireno utilizando pequenas quantidades de material, mesmo tendo o equipamento uma taxa de cisalhamento inferior ao de uma extrusora. Após terem sido encontradas as condições mais adequadas, o processo foi transposto para uma extrusora.

Foram realizadas análises de raio X nas amostras de argila e nas diversas misturas obtidas em diferentes temperaturas. Os resultados da análise de raio X apresentados nas Tabelas 12 foram obtidos das curvas mostradas na Figura 23. As curvas referentes aos nanocompósitos estão associadas a sua temperatura de processamento e a concentração de 3% e 5% em Cloisite 10A (C10A).

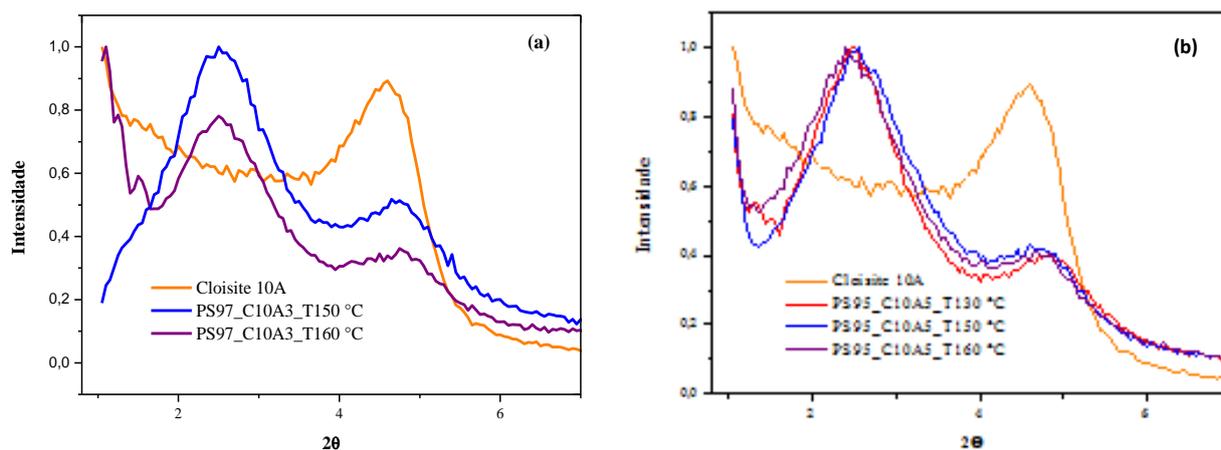


Figura 23: Difratogramas de raio X dos nanocompósitos obtidos (a) com C10A (3%) nas temperaturas de 150 °C e 160 °C; (b).

A Tabela 12 e a Figura 23b possibilitam uma primeira análise sobre a importância relativa dos mecanismos de tensão e de difusão para que seja conduzida a esfoliação / intercalação dos nanocompósitos. Deve haver um balanço entre a tensão de cisalhamento, que requer níveis altos de viscosidade, e o processo de difusão que necessita níveis de viscosidade bastante baixos [16]. Deste modo, analisando-se os nanocompósitos com 5% de argila, observa-se que na temperatura de processamento de 160 °C pode ter ocorrido um comprometimento favorável entre o nível de tensão de cisalhamento e a taxa de difusão na intercalação da argila, propiciando maior espaço interlamelar em ângulo 2θ menor que 4,60°.

TABELA 12: Espaço interlamelar dos nanocompósitos com os correspondentes ângulos de difração.

Amostras	$2\theta_1$ (°)	d_1 (nm)	$2\theta_2$ (°)	d_2 (nm)
Cloisite 10A	-	-	4,60	1,92
PS97_C10A3_T150 °C	2,50	3,53	4,73	1,87
PS97_C10A3_T160 °C	2,50	3,53	4,78	1,85
PS95_C10A5_T130 °C	2,50	3,53	4,81	1,83
PS95_C10A5_T150 °C	2,55	3,46	4,69	1,88
PS95_C10A5_T160 °C	2,40	3,68	4,72	1,87

Os diversos difratogramas das amostras obtidos na câmara de mistura são bastante semelhantes entre si, pois todos os nanocompósitos apresentam picos acontecendo em ângulos de $2\theta = 2,40^\circ$ a $2,65^\circ$. Também apresentam picos em uma região com ângulos superiores ao pico característico para a C10A entre $4,69^\circ$ a $4,92^\circ$.

Como as justificativas para o surgimento dos picos nestes nanocompósitos são as mesmas em todas as amostras, foi selecionado o nanocompósito obtido a 130 °C para ilustrar possíveis causas do surgimento destes máximos. O nanocompósito obtido nesta temperatura apresentou um pico em $2\theta = 2,50^\circ$, sendo considerado um indício de intercalação, pois houve um aumento no espaçamento entre as camadas do silicato. O espaçamento aumentou de 1,92 nm ($2\theta = 4,60^\circ$) na C10A para 3,53 nm no nanocompósito (Figura 23b) [86, 89].

O pico em $2\theta=4,81^\circ$ deste nanocompósito sugere que esteja ocorrendo uma redução no espaço interlamelar da argila. A Cloisite 10A apresenta um máximo em $2\theta= 4,60^\circ$. Registros em publicações têm associado à redução do espaço interlamelar à degradação térmica do componente orgânico da Cloisite 10A (2MBHT) [42, 90-93] ou à presença de argila que durante o processamento causou relaxação do surfactante intercalado ou rearranjo das cadeias alquílicas de uma estrutura de dupla camada para monocamada [94, 95]. Vaia e colaboradores [96] estudaram a variação do espaço interlamelar de organoargilas em função da temperatura e dos eventos que ocorrem no interior das galerias. Observaram que o simples fato de aquecer a organoargila produz variação na distância entre as camadas. Entre as temperaturas de 50 e 100 °C há um aumento nesta distância devido à fusão do surfactante intercalado, criando um ambiente fluido entre as camadas. Na faixa de 100 a 200 °C ocorre outro aumento no espaçamento basal que está relacionado à expansão térmica da estrutura do silicato. Continuando a aquecer, começa a degradação efetiva do surfactante com a produção de voláteis e aumento na pressão interna, causando novo incremento no espaçamento entre as camadas além de produzir desordem na estrutura. Após a saída dos voláteis, a estrutura do silicato pode colapsar em vários graus. A organoargila quando adicionada a polímeros e processada em uma extrusora pode apresentar uma evolução diferente em função da tensão de cisalhamento aplicada ao material [96].

Os termogramas da C10A (Figuras 24a e 24b) foram obtidos em função da temperatura e do tempo de exposição da argila a uma temperatura constante de 160 °C. Conclui-se que a degradação térmica da argila não é a causa preponderante da redução do espaço interlamelar da argila. O tempo de processamento na câmara de mistura foi de sete minutos, correspondendo a uma perda de aproximadamente 2,5 % em massa da fração orgânica da argila que é em torno de 39%. É interessante assinalar que a C10A apresentou na temperatura de 170 °C perda de 1,5% (em massa) de umidade e voláteis. Deste modo, a primeira perda de massa assinalada na Figura 24b por uma seta e em torno de 1% pode estar associada à saída de umidade [97].

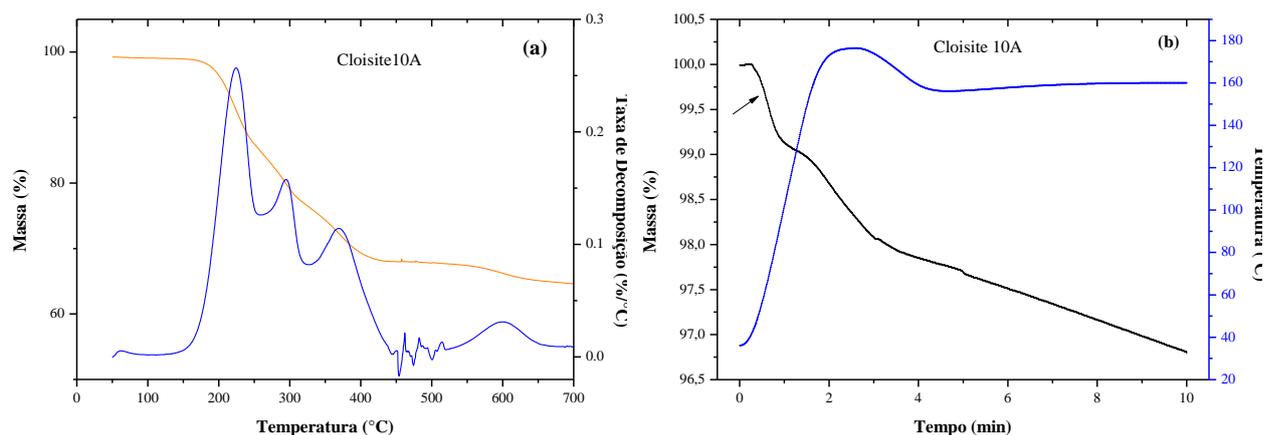


Figura 24: Gráficos de TGA e DTG para a argila Cloisite 10A (a) e de decomposição na temperatura de 160 °C (b).

Os materiais processados inicialmente na câmara de mistura tiveram por objetivo produzir de modo rápido e em quantidade suficiente amostras para a obtenção específica de difratogramas, os quais proporcionaram evidências quanto à possibilidade de obtenção de nanocompósitos de poliestireno. A partir desta informação, os nanocompósitos foram processados em maior quantidade nas extrusoras de rosca dupla de modo a produzir um número adequado de corpos de prova para as diversas análises.

5.1.2. Nanocompósitos de PS/C10A Produzidas na Extrusora de Rosca Dupla (Haake)

Foram mantidas as mesmas proporções que as obtidas na câmara de mistura e verificados, preliminarmente, os difratogramas e algumas propriedades mecânicas.

Os difratogramas das amostras de 3% e 5% apresentaram traçados semelhantes (Figura 25). A curva referente à amostra mais concentrada apresenta uma pequena inflexão em $2\theta = 2,10^\circ$ (Tabela 13), o que indica a presença de estruturas intercaladas e desordenadas. A outra amostra não apresentou este detalhe. Isto pode indicar a presença de estruturas esfoliadas ou até mesmo sistema imiscível altamente desorientado [88].

Tabela 13: Espaço interlamelar dos nanocompósitos e as suas temperaturas T_{10} e $T_{m\acute{a}x}$ obtidas por análise térmica.

Amostras	$2\theta_1$ (°)	d_1 (nm)	$2\theta_2$ (°)	d_2 (nm)	T_{10} (°C)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)
Cloisite 10A	-	-	4,60	1,92	-	-
PS100	-	-	-	-	390,0	434,6
PS97_C10A3	-	-	5,45	1,62	402,6	458,1
PS95_C10A5	2,10	4,20	5,30	1,67	394,3	455,3

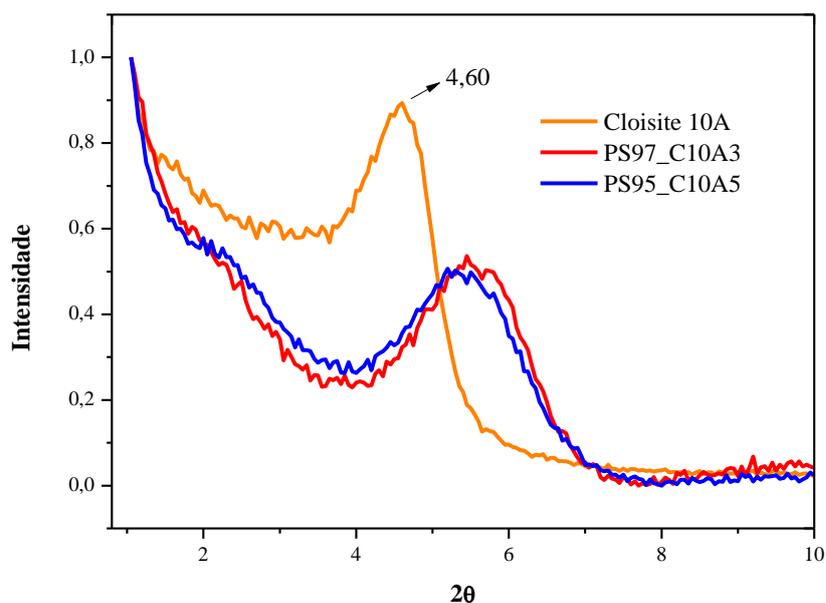
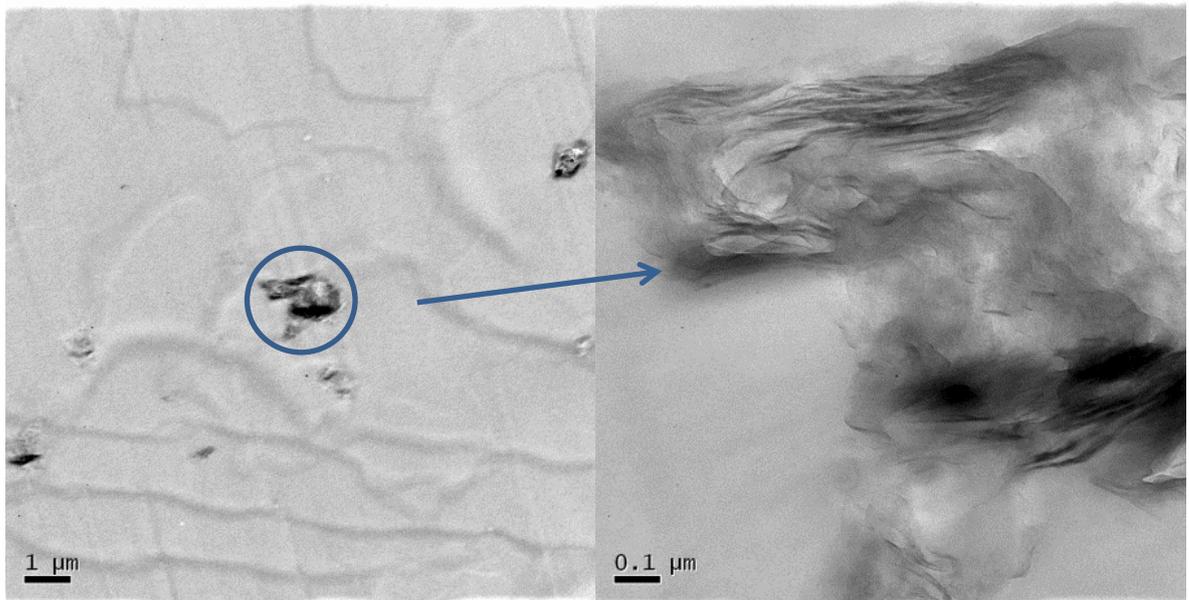


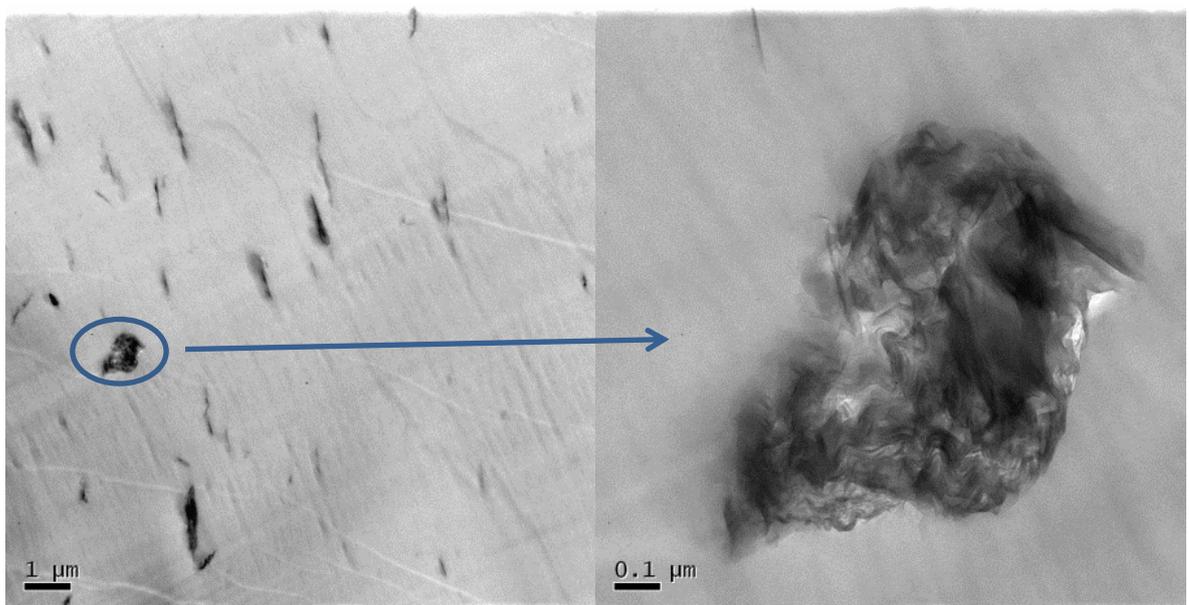
Figura 25: Difratogramas da Cloisite 10A e dos nanocompósitos de poliestireno com Cloisite C10A obtidos a 200 °C

As imagens de TEM (Figura 26) apresentam estruturas com camadas muito próximas. Com 5 % de argila, o número de partículas aumenta, contudo elas parecem estar mais compactadas que a com 3%. Os tactoides podem prejudicar a resistência ao impacto e mesmo o módulo do material.

Foi observado que a T_{10} do nanocompósito mais concentrado (394,3 °C) foi menor que T_{10} da amostra com 3% de argila (402,6 °C) e também, mais próximo ao valor da temperatura do PS (390,0 °C), conforme Figura 27a e Tabela13. A temperatura máxima de degradação térmica também foi maior para o nanocompósito menos concentrado, 458,1 °C contra 455,3 °C. (Figura 27b). Estas duas observações se devem ao fato de que a maior estabilidade térmica dos nanocompósitos não é função somente da quantidade de carga adicionada, mas depende de outros fatores como o nível de interação entre a argila e a matriz, o grau de dispersão da argila e a morfologia [98-99].



(a)



(b)

Figura 26: Imagens TEM dos nanocompósitos de PS e Cloisite 10 A: (a) PS97_C10A3; (b) PS95_C10A5

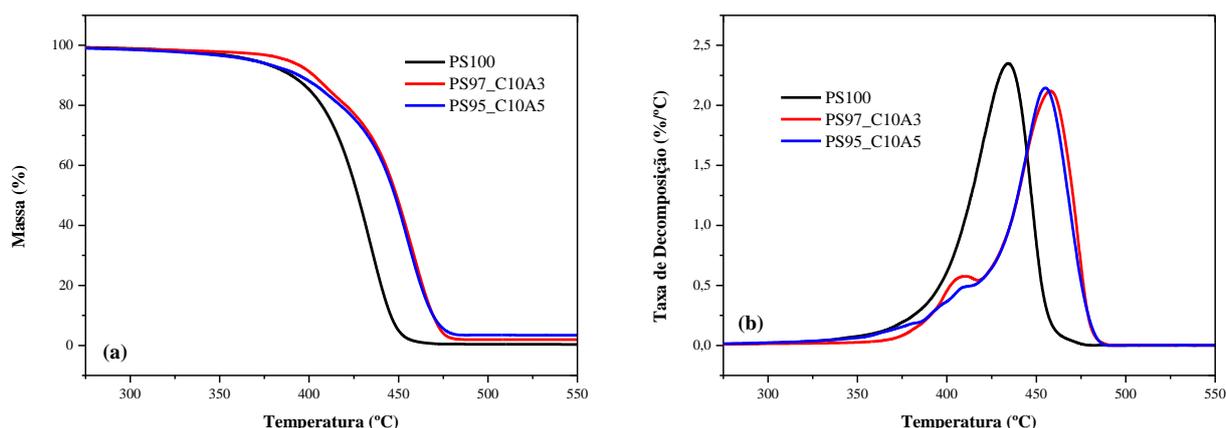


Figura 27: Termogramas dos nanocompósitos de PS e Cloisite 10 A: (a) TGA; (b) DTG

Os resultados dos ensaios de impacto e resistência à tração estão relatados na Tabela 14. Como os corpos de prova usados eram do Tipo I e romperam fora da região de medição durante o ensaio de tração, somente o módulo foi considerado. O modelo de corpo de prova adequado a este material é o Tipo II cuja região central (onde devem acontecer as rupturas) apresenta metade da largura que o corpo de prova utilizado, conforme norma ASTM D638-10. Em função do exposto, nos métodos seguintes, que não envolvem poliestireno tenacificado, foram avaliadas somente as propriedades sob flexão.

Tabela 14: Ensaios de impacto, resistência à tração e flexão dos nanocompósitos com C10 A obtidos a 200 °C

Amostras	Impacto (J/m)	Módulo sob Tração (MPa)	Módulo sob Flexão (MPa)	Deformação sob Flexão na Ruptura (mm/mm) x 10 ³	Tensão na Ruptura (MPa)
PSpuro	22 ± 2	3347 ± 298	2885 ± 57	32 ± 2	79 ± 5
PS97_C10A3	14 ± 1	3331 ± 236	3082 ± 126	24 ± 1	70 ± 3
PS95_C10A5	15 ± 1	3323 ± 195	2995 ± 29	23 ± 2	64 ± 3

Com relação ao ensaio de impacto, as amostras com C10A não são significativamente diferentes entre si e apresentaram desempenho inferior ao poliestireno. A presença de tactoides propicia a formação de trincas em seu entorno as quais por concentrarem esforços causam decréscimo na resistência ao impacto [100].

Para o módulo sob tração, as três amostras também não diferem entre si. O módulo sob flexão dos nanocompósitos obteve um ganho marginal em relação ao PS, mas não se diferenciam significativamente entre si. A deformação sob flexão na ruptura registrou uma

redução esperada dos nanocompósitos em relação ao PS, pois as partículas de silicato não podem ser deformadas por tensões externas [101]. A tensão na ruptura apresentou uma redução em seus valores com o aumento da concentração da argila em função devido às partículas de argila que se mantiveram aglomeradas mesmo após o processamento em extrusoras [100].

Os gráficos da figura 28 a seguir referem-se às propriedades dinâmico-mecânicas do poliestireno e de seus nanocompósitos. Os nanocompósitos apresentaram menor módulo de armazenamento do que o poliestireno ao longo da faixa de temperatura analisada. A Tabela 15 apresenta os valores do módulo de armazenamento nas temperaturas de 60 °C e 120 °C. A redução em E' pode ser atribuída à formação de tactoides que diminui a área de contato com o polímero, como foi mostrado nas imagens de TEM. Os difratogramas de raio X indicaram também que uma fração considerável da argila sofreu compactação do espaço interlamelar durante o processamento. A redução neste espaço dificulta a intercalação de moléculas de poliestireno. Outro fator que influencia no módulo de armazenamento é o grau de afinidade entre o surfactante da argila e o polímero. Pouca afinidade reduz a possibilidade de intercalação em função de afetar desfavoravelmente a entalpia do sistema. Se a afinidade for muito grande, é possível que parte do surfactante abandone o espaço interlamelar e se disperse no polímero [102].

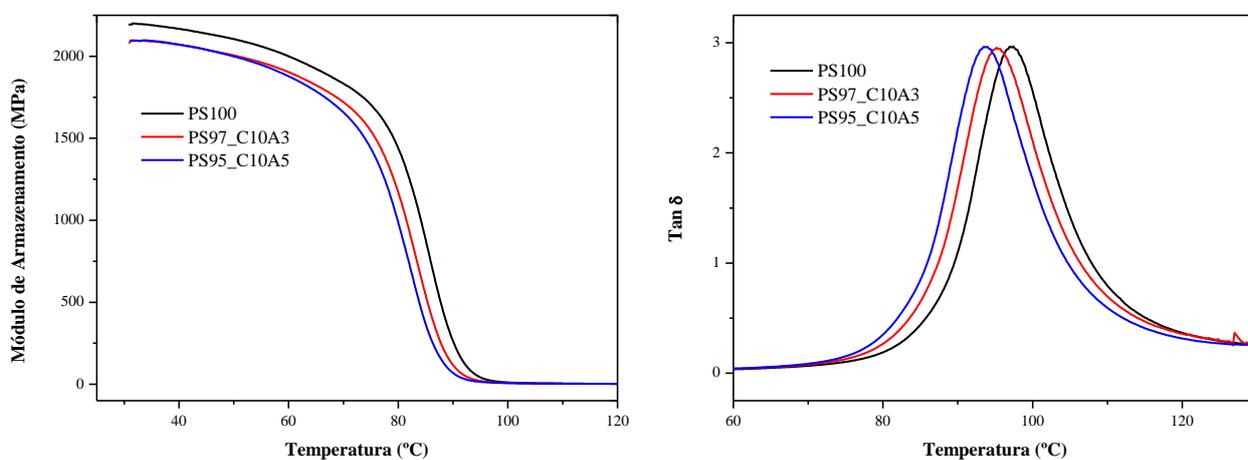


Figura 28: Gráficos do módulo de armazenamento e de tan δ do poliestireno e dos nanocompósitos com a C 10A.

Tabela 15: Propriedades Dinâmico-Mecânicas do Poliestireno e seus nanocompósitos com a argila C10A

Amostras	E' (MPa) 60 °C	E' (MPa) 120 °C	C	T_g (°C)	Tan $\delta_{\text{máx}}$	FWHM	h	k
PS100	2000	2,80	1,00	97,4	2,42	0,0294	0,84	0,24
PS97_C10A3	1903	2,31	1,15	95,2	2,36	0,0299	0,84	0,22
PS95_C10A5	1878	2,41	1,09	93,5	2,41	0,0294	0,84	0,21

C : ação da carga; $h=2\theta r/\pi$; $k=2\theta u/\pi$

Quando acontece o efeito de reforço no módulo de armazenamento dos nanocompósitos é indício de estruturas esfoliadas, e isto se deve a grande razão de aspecto das partículas de argila. Para tanto, os microaglomerados de argila são reduzidos durante o processamento, aumentando o número de partículas de argila e a interface com o polímero, tendendo a uma homogeneidade de concentração destas partículas na matriz polimérica [103-105].

A ação da carga (C) como elemento de reforço pode ser quantificada através da expressão

$$C = \frac{\left(\frac{E'_g}{E'_r}\right)_{\text{compósito}}}{\left(\frac{E'_g}{E'_r}\right)_{\text{poliestireno}}}$$

na qual E'_g e E'_r é o módulo de armazenamento na região vítrea e elastomérica, respectivamente. O coeficiente C é a medida de efetividade da carga sobre o módulo dos compósitos. Quanto menor for o coeficiente C (<1), maior a efetividade da carga [103, 106]. A efetividade da carga é pronunciada quando o efeito de reforço, em temperaturas superiores à T_g , torna E'_r muito maior que E'_g e esta diferença aumenta com a temperatura. Isto acontece quando a razão de aspecto é bastante elevada e a estrutura esfoliada está presente em quantidade significativa. Quando este fenômeno acontece, a variação do módulo de armazenamento do nanocompósito em relação ao do polímero em temperaturas abaixo da T_g é menos significativa porque tanto o polímero quanto o nanocompósito estão com as cadeias congeladas. À medida que a temperatura é reduzida a diferença pode diminuir. A variação ocorre porque nos nanocompósitos as cadeias poliméricas estão intercaladas e produzem uma elevação no seu módulo em temperaturas superiores e com maior magnitude em relação ao que acontece com o polímero [103]. A partir do exposto, percebe-se porque o nanocompósito menos concentrado apresentou menor efetividade de carga apesar de ter tido maior E'_g do que o nanocompósito

mais concentrado. A variação de E'_r entre estes materiais é numericamente insignificante em favor do nanocompósito mais concentrado, mas percentualmente superior à variação do módulo na região vítrea.

A T_g apresenta um deslocamento para valores menores de temperatura com o aumento da concentração da argila. A causa pode ser a elevada concentração do surfactante à base de sal de amônio quaternário na argila. Nem todo surfactante intercala na argila. Uma parte fica adsorvida na superfície externa da argila e funciona como plastificante durante o processamento para a obtenção do nanocompósito [107, 108].

A altura do pico de $\tan \delta$ dos nanocompósitos mostrou uma redução marginal em relação ao PS puro. A redução na altura do pico de $\tan \delta$ está associada ao confinamento das cadeias de PS na argila e, conseqüente, a redução da mobilidade das cadeias poliméricas. Deste modo, infere-se que o grau de intercalação do polímero nestes nanocompósitos é pequeno. O nanocompósito menos concentrado em argila produziu a maior redução no pico de $\tan \delta$. A adição de quantidades maiores de argila favorece o surgimento de tactoides compactos, diminuindo a área de contato com as cadeias do polímero e o grau de intercalação e que pode ser visto nas imagens por TEM [106, 109].

FWHM (Full Width at Half Maximum) do pico da $\tan \delta$ avalia o grau de homogeneidade da fase amorfa, de modo que quanto maior FWHM, maior alargamento da curva, maior a heterogeneidade na distribuição de vibrações e nos efeitos de conformação molecular do sistema. Os valores de FWHM foram obtidos a partir do gráfico de $\tan \delta \times T$ com os valores normalizados em relação ao pico de $\tan \delta$ e à temperatura correspondente a este pico (Figura 29) [110, 111]. A partir da análise de FWHM se observa que a adição de argila ao PS não afetou o alargamento significativo das curvas normalizadas dos nanocompósitos em relação a do PS. O nanocompósito menos concentrado obteve um acréscimo de somente 1,7% no FWHM e aponta para as mesmas conclusões chegadas nas análises de $\tan \delta_{\text{máx}}$.

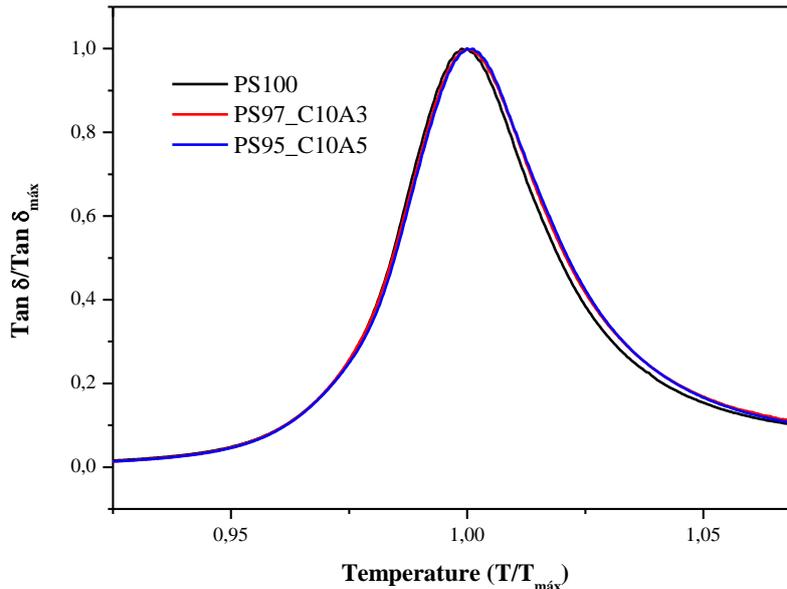


Figura 29: Curva normalizada de $\tan \delta$ para os nanocompósitos de PS e C 10A.

Os parâmetros h e k foram obtidos a partir do gráfico de Cole-Cole, no qual o módulo de armazenamento é plotado contra o módulo de perda. Estes parâmetros podem ser calculados a partir dos ângulos que a extrapolação da curva faz ao atingir o eixo E' do gráfico de Cole-Cole (Figura 30). Desta forma, h e k estão associados aos ângulos da seguinte forma: $h=2\theta_v/\pi$ e $k=2\theta_u/\pi$. O parâmetro h corresponde a tempos longos de relaxação (alta temperatura) e k , tempos curtos (baixa temperatura). Estes parâmetros estão relacionados à não-homogeneidade do material que modifica o processo de relaxamento. Assim, valores menores de h e k representam uma distribuição mais larga dos tempos de relaxação. Nos nanocompósitos, as interações na interface são um tipo de não-homogeneidade que pode reduzir os valores de h e k pela interferência na relaxação das cadeias de polímero próximas. O parâmetro k ($0 < k < 1$) está associado com a capacidade de movimentação local os segmentos da cadeia polimérica. O parâmetro h ($0 < h < 1$) é afetado por fatores que impedem o movimento molecular em larga escala (reticulação física ou química, inclusões) [112-114].

Nos nanocompósitos estudados verifica-se que não houve redução em h . Isto é um indicativo de pouca interação do polímero com a organoargila. É interessante lembrar que efetividade da carga (C) sobre E' em temperaturas acima da T_g também aponta para a mesma conclusão. O parâmetro k apresentou uma redução nos nanocompósitos. Isto representa que houve uma modificação no processo de relaxamento em temperaturas abaixo da T_g .

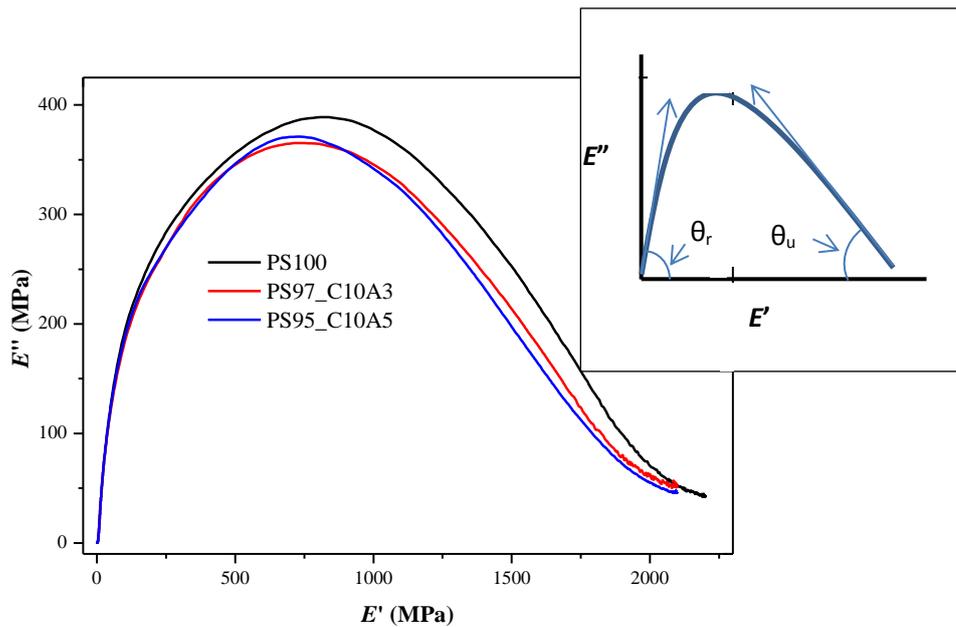


Figura 30: Gráfico Cole-Cole para o PS100 e seus nanocompósitos.

O gráfico modificado de Cole-Cole (Figura 31), no qual os eixos estão em escala logarítmica, permite avaliar a diferença de comportamento dinâmico-mecânico entre o PS100 e seus nanocompósitos em diferentes temperaturas. Se não houver modificações estruturais com a adição da argila, as curvas devem se sobrepor plenamente [103].

Observa-se que as curvas do gráfico modificado de Cole-Cole referente ao PS100 e ao nanocompósito mais concentrado se sobrepõem desde as maiores temperaturas até cerca de 82 °C ($E' \sim 700$ MPa). A partir desta temperatura, os nanocompósitos passam a apresentar maiores semelhanças entre si, mas menores E'' do que o PS100 para um mesmo E' . Isto é uma indicação que a adição da carga não produziu maior perda por dissipação viscosa, o que representaria maior demanda de energia para vencer a interação polímero-carga e por em movimento as moléculas de poliestireno. De cerca de 82 °C até aproximadamente 95 °C, todas as curvas se sobrepõem. Da última temperatura até 130 °C nota-se que o nanocompósito menos concentrado em argila oferece maior resistência a movimentação das moléculas de polímero. Em temperaturas maiores que 130 °C, o nanocompósito mais concentrado apresenta maior dissipação viscosa.

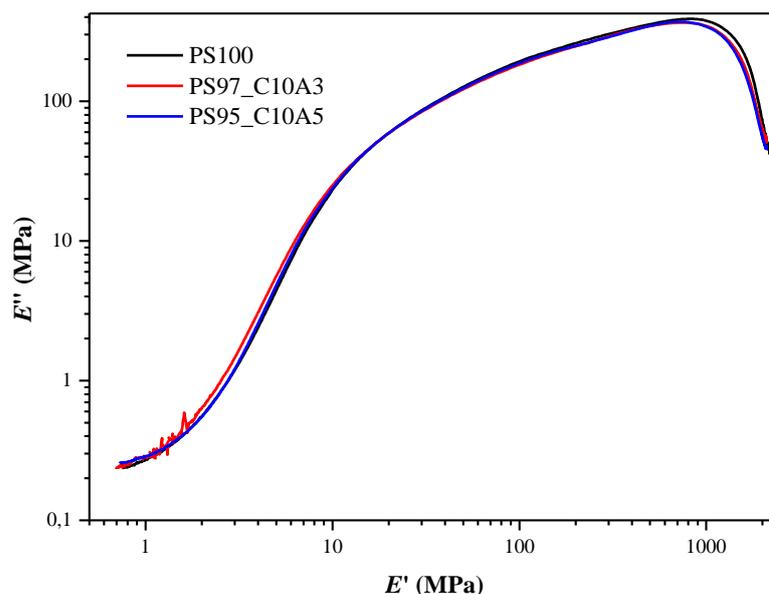


Figura 31: Gráfico Cole-Cole modificado para o PS100 e seus nanocompósitos.

A simples adição de argila ao PS, nas concentrações de 3 e 5%, não melhoraram as propriedades mecânicas analisadas. A adição de argila melhorou a resistência térmica do material. Concentrações maiores de C10A tendem a piorar esta propriedade.

A interação da argila C10A com o poliestireno não foi adequada no sentido de produzir melhores propriedades mecânicas.

5.2. O USO DO COPOLÍMERO DE ESTIRENO/ANIDRIDO MALEICO - SMA COMO AGENTE COMPATIBILIZANTE

A redução na resistência ao impacto e o pequeno ganho no módulo de flexão dos nanocompósitos produzidos pelo método anterior se devem ao pequeno grau de interação entre o poliestireno e a argila, tornando comum a formação de tactoides, concentradores de esforços. Nestes casos, a adição de um agente compatibilizante é indicada, pois promove melhor interação interfacial entre o polímero e a argila, que por sua vez influencia sobre a miscibilidade e estabilidade dos nanocompósitos. O poliestireno é classificado como um polímero não polar. O SMA apresenta um grau de polaridade maior que o poliestireno. Portanto, a adição de SMA facilitaria a interação com a argila que é polar. Contudo, as cadeias alifáticas do cátion orgânico dificultariam a difusão das moléculas mais polares ao espaço interlamelar. Desta forma, o grau

de polaridade do meio é um fator a ser considerado e, por isso, os trabalhos publicados sobre este assunto apresentam concentrações diferentes de anidrido maleico na blenda [68, 72, 115, 116]. As misturas com SMA nas concentrações de 3% e 5% foram produzidas com e sem solvente de acordo com os métodos apresentados na seção anterior e cuja totalidade das composições são mostradas nas Tabelas 4, 5, 6 e 7.

5.2.1. O Efeito da Adição de Concentrados (*masterbatch*) na Obtenção de Nanocompósitos de PS/SMA/C10A [117-118]

Do ponto de vista industrial qualquer processo que envolva a adição de um produto na forma de pó pode criar problemas ambientais e de saúde. Uma solução frequente para este problema é o uso de concentrados (*masterbatch*). Os concentrados são fabricados de modo que a sua concentração seja muito mais elevada que aquela requerida no processamento do produto final, onde este concentrado é diluído na matriz polimérica em equipamentos como extrusoras nas indústrias de transformação de termoplásticos. A indústria transformadora que emprega o concentrado propicia um ambiente de trabalho livre de pó. Além disso, o emprego de concentrado possibilita a eliminação de áreas construídas com características especiais que seriam destinadas à armazenagem e ao transporte da argila nas instalações industriais [118].

Cho e colegas preparam nanocompósitos de polipropileno em duas etapas: um concentrado de argila pré-disperso foi primeiramente preparado usando uma extrusora de dupla rosca [119]. O concentrado foi então misturado com o polímero puro usando uma extrusora de rosca simples [120]. Os resultados indicaram melhor dispersão e propriedades mecânicas que os nanocompósitos obtidos por mistura direta em uma extrusora de rosca dupla. A dispersão obtida possibilitou o surgimento de uma fase homogênea, mas os nanocompósitos preparados a partir de mistura direta em uma mesma extrusora de rosca dupla apresentaram maior número de tactoides [119].

Considerando as vantagens citadas quanto ao uso de concentrados e a descrição da técnica de sua aplicação no parágrafo anterior, foram produzidas amostras a partir de concentrados de SMA e C10A em poliestireno e processadas por extrusão nas proporções de PS/SMA/C10A 100/50/50 e 100/70/30. Os corpos de prova foram obtidos por injeção e a dispersão da carga não foi bem homogênea. Este efeito foi melhor percebido com quantidades menores de carga. A rosca da injetora não conseguiu proporcionar uma boa mistura entre o poliestireno e o concentrado. Os ensaios de resistência ao impacto e à tração foram realizados,

mas não serão apresentados, pois não foram considerados reprodutíveis em função dos gradientes de concentração existentes ao longo da peça. Em função disto, outros ensaios de caracterização e imagens de microscopia não foram realizados. As misturas apresentaram uma quantidade de anidrido maleico (0,21 % a 0,49 % em massa) e tiveram como referência o trabalho de W. S. Chow [68] que observou por FESEM (Field Emission Scanning Eletron Microscopy) que o tamanho das partículas da organoargila tornou-se marcadamente menor quando da adição do copolímero graftizado de estireno e anidrido maleico.

5.2.2. Influência do solvente na Obtenção de Nanocompósitos de PS/SMA/C10A

O efeito do solvente foi avaliado comparando-se as propriedades mecânicas, térmicas e a estrutura dos nanocompósitos de igual composição obtidos com e sem MEK, mantidas as mesmas condições de processamento na extrusora e na injetora. Desta forma, este estudo será subdividido em dois, começando com o processamento sem utilizar solvente. O poliestireno e o SMA foram previamente moídos para facilitar a mistura com a Cloisite 10A.

5.2.2.1. Obtenção de Nanocompósitos de PS/SMA/C10A sem Utilização de Solvente (MEK)

Através das Figuras 32 e da Tabela 16, pode-se observar que as condições de processamento produziram um aumento do espaçamento da argila, mas não conseguiram evitar a formação de tactoídes com espessuras de 150 a 700 nm, determinada através de TEM. Os difratogramas da Figura 33 indicam que uma fração da argila no nanocompósito apresentou redução no espaço interlamelar.

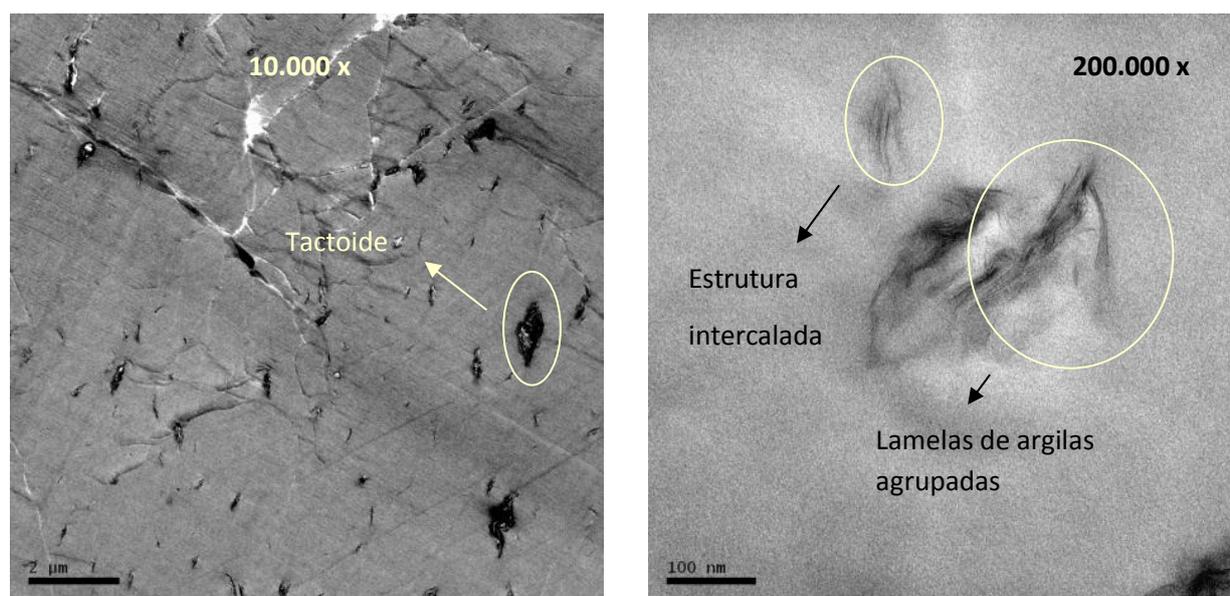


Figura 32: Imagens de microscopia TEM (10.000 x e 200.000 x) da amostra PS94_SMA3_C10A3_móida produzida sem solvente.

Tabela 16: Espaço interlamelar dos nanocompósitos e das argilas organofílicas

Amostras sem Solvente*	2θ₁ (°)	d₁ (nm)	2θ₂ (°)	d₂ (nm)
PS94_SMA3_C10A3_moído	2,20	4,02	5,30	1,67
PS90_SMA5_C10A5_moído	2,15	4,11	5,40	1,64
Amostras com Solvente*	2θ₁ (°)	d₁ (nm)	2θ₂ (°)	d₂ (nm)
PS94_SMA3_C10A3_MEK	2,35	3,75	5,20	1,70
PS90_SMA5_C10A5_MEK	2,25	3,93	5,20	1,70
PS50+PS40_SMA5_C10A5_MEK	2,35	3,75	5,15	1,72
Cloisite 10A	-	-	4,60	1,92
Cloisite 10A (inchada em solvente)	-	-	4,70	1,88
Cloisite 15A	-	-	2,50	3,53
Cloisite 20A	-	-	3,20	2,76

* Foi adicionado 0,1% de antioxidante às misturas.

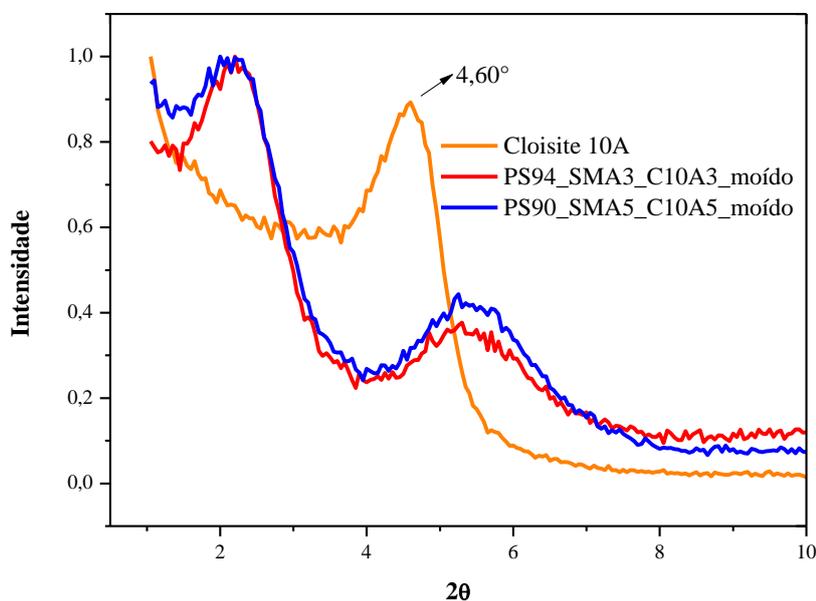


Figura 33: Difratograma dos nanocompósitos de PS/SMA/C10A

Durante a preparação dos nanocompósitos por extrusão, as condições de processamento, para um dado desenho de rosca, têm um papel importante porque elas controlam a tensão de cisalhamento, o processo de difusão e o tempo de residência, os quais são parâmetros importantes para o nível de dispersão da argila. Uma rotação elevada da rosca pode produzir

tensões de cisalhamento maiores facilitando a desagregação das partículas de argila. Contudo, o tempo de residência decresce em rotações maiores, dando às cadeias de polímero menos tempo para se difundir para as galerias no espaço interlamelar da argila. Por outro lado, uma velocidade menor da rosca não produz tensão de cisalhamento suficiente requerida para o rompimento inicial dos agregados de argila em pequenos tactoides. As condições de processamento ideais favorecem a obtenção de nanocompósitos, mas a estrutura final (nível de intercalação / esfoliação) depende fortemente das interações polímero-argila [8]. Desta forma, modificações na matriz polimérica e / ou na argila são necessárias, tais como modificação na polaridade da matriz polimérica pela adição de um copolímero com grupos polares e a seleção de argila com surfactantes adequados.

Como foi adicionado antioxidante às misturas, trabalhou-se em temperaturas maiores daquela empregada na câmara de mistura. Nestas condições, foi criado um espaço interlamelar maior, em ângulos menores, em relação às dimensões originais da argila (Tabela 16). Em contrapartida, houve uma redução significativa deste espaço em outra fração da argila provavelmente devido à eliminação ou modificação da conformação do sal de amônio.

Serão analisadas de modo comparativo as propriedades mecânicas com a utilização do método estatístico de análise de variância (ANOVA). Os resultados das propriedades mecânicas e térmicas obtidos por este método estão na Tabela 17.

As blendas não diferem estatisticamente entre si quanto às propriedades mecânicas. Não diferem, também, do PS e do PS com antioxidante quanto ao módulo de flexão. A literatura relata uma elevação do módulo da blenda em relação ao poliestireno sugerindo que o SMA contribua para a rigidez do material [72]. Com relação ao poliestireno, as blendas resistem menos quando tensionadas sob flexão e apresentam menor deformação.

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos são estatisticamente diferentes entre si e com relação as suas respectivas blendas e ao poliestireno. Percebe-se um aumento somente no módulo de flexão dos nanocompósitos em relação às blendas. Se tivesse ocorrido um aumento simultâneo no módulo e na resistência à flexão em relação ao poliestireno ou às blendas, seria provável a esfoliação da argila resultando em uma área interfacial polímero argila maior e, portanto retardando a deformação do plástico [61]. Assim, o resultado das propriedades mecânicas apresentado na Tabela 17 está relacionado à presença de estruturas intercaladas na matriz polimérica evidenciadas pelos difratogramas de raio X (Figura 33) e pelas imagens por

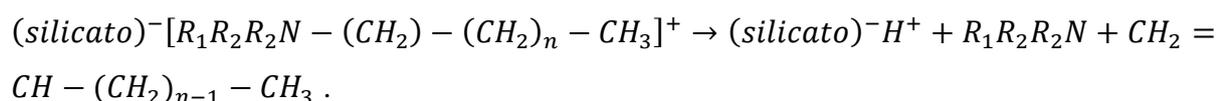
microscopia TEM (Figura 32). A deformação na ruptura diminui com a concentração da nanoargila [72].

Tabela 17: Propriedades Mecânicas, Térmicas e Dinâmico-Mecânicas Processadas sem Solvente

Amostras*	Módulo Flexão (MPa)	Tensão na Ruptura (MPa)	Def. Flex. na ruptura (mm/mm) x 10 ³	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	DTG máx (°C)	E' (MPa) 25 °C	T _g (°C)	Tan δ _{máx}
PS100	2885 ± 57	79 ± 5	32 ± 2	379	420	428	1785	101,7	2,02
PS+antioxidante	2954 ± 60	82 ± 1	33 ± 1	385	421	430	1999	101,5	2,08
PS94_SMA3	2926 ± 58	67 ± 5	24 ± 1	386	423	431	1886	101,1	2,05
PS90_SMA5	2951 ± 39	70 ± 3	25 ± 1	387	425	432	1794	101,9	1,95
PS94_SMA3_C10A3_moído	3070 ± 64	63 ± 4	22 ± 2	395	445	451	1902	101,6	1,99
PS90_SMA5_C10A5_moído	3156 ± 23	54 ± 2	18 ± 1	396	449	455	1982	101,1	1,86
PS94_SMA3_C10A3_MEK	3125 ± 125	58 ± 5	20 ± 1	398	449	455	1921	100,5	2,10
PS90_SMA5_C10A5_MEK	3319 ± 47	56 ± 3	18 ± 0	397	449	455	1991	100,0	1,89
PS50+PS40/SMA5/C10A5/MEK	3375 ± 49	53 ± 2	16 ± 0	391	443	450	2132	98,0	1,82

*Foi adicionado 0,1% de antioxidante às misturas.

As curvas de TGA/DTG na Figura 34 e os dados da análise termogravimétrica na Tabela 17 exibem o comportamento térmico do nanocompósito quando comparada à do poliestireno e as das blendas de poliestireno e SMA. O nanocompósito mais concentrado em argila apresentou até a temperatura de 305 °C um decréscimo na massa relativa superior aos outros materiais. Entre as temperaturas de 305 °C a 342 °C, este nanocompósito exibiu maior resistência térmica somente em relação ao poliestireno. Estas ocorrências estão associadas à presença do sal de amônio alquílico na argila, pois este pode sofrer decomposição através da reação de eliminação de Hoffmann e que consiste na formação de compostos nitrogenados, das correspondentes olefinas e de um grupo ácido no silicato de acordo com a equação simplificada a seguir [121, 122].



Os produtos da reação e a própria argila podem também catalisar a degradação da matriz polimérica. Em temperaturas superiores a 342 °C, o nanocompósito apresentou a maior resistência térmica entre as amostras analisadas. O aumento na resistência térmica apresentado

normalmente pelos nanocompósitos é atribuído à adsorção físico-química dos produtos de degradação voláteis sobre o silicato. A consequência é o atraso da difusão de voláteis (produtos originados no rompimento das ligações C-C) no nanocompósito[123-127].

O nanocompósito menos concentrado também mostrou maior perda de massa do que a respectiva blenda. Este comportamento se verificou até a temperatura de 315 °C (Figuras 34a e 34b). Isto é atribuído à decomposição do surfactante, principalmente das moléculas que estão adsorvidas na superfície da argila [125]. Comparando-se as amostras entre si é possível constatar um comportamento similar entre as blendas e seus nanocompósitos, ou seja, até uma determinada temperatura (neste caso 370 °C) o material menos concentrado em argila apresentou menor perda de massa. Acima desta temperatura a situação se inverte em função do maior impedimento da difusão de voláteis dentro do nanocompósito com maior concentração de argila.

No gráfico da taxa de decomposição pela temperatura, se verifica que nas temperaturas iniciais os nanocompósitos se decompõem mais rapidamente do que as respectivas blendas (Figuras 34c 34d). A partir das temperaturas de 285 °C e 308 °C, os nanocompósitos apresentaram menor taxa de degradação que suas respectivas blendas. Na temperatura de 328 °C, a inversão que se observa é entre os nanocompósitos mais ricos em argila que passam a manter maior resistência térmica. A temperatura da taxa de degradação máxima ($DTG_{máx}$) dos nanocompósitos sofreu um deslocamento de mais de 20 °C em relação as suas blendas, evidenciando a maior resistência térmica destes materiais. As curvas de DTG dos nanocompósitos apresentam um ombro localizado entre as temperaturas de 360 °C e 412 °C, onde ocorre perda de massa em torno de 11% em relação à massa original (Figura 34c) possivelmente associada a reações de degradação térmica do surfactante.

O antioxidante não melhorou significativamente a resistência térmica do poliestireno, principalmente em temperaturas maiores, como pode ser visto na Tabela 17. A adição de SMA ao poliestireno com antioxidante também não influenciou significativamente na resistência térmica do PS nas concentrações propostas. A blenda mais concentrada em SMA apresentou uma variação de menos de 2 °C em relação à outra blenda. O nanocompósito mais concentrado em argila apresentou maior resistência térmica mesmo descontando a diferença de temperatura entre as blendas com diferentes percentuais de SMA.

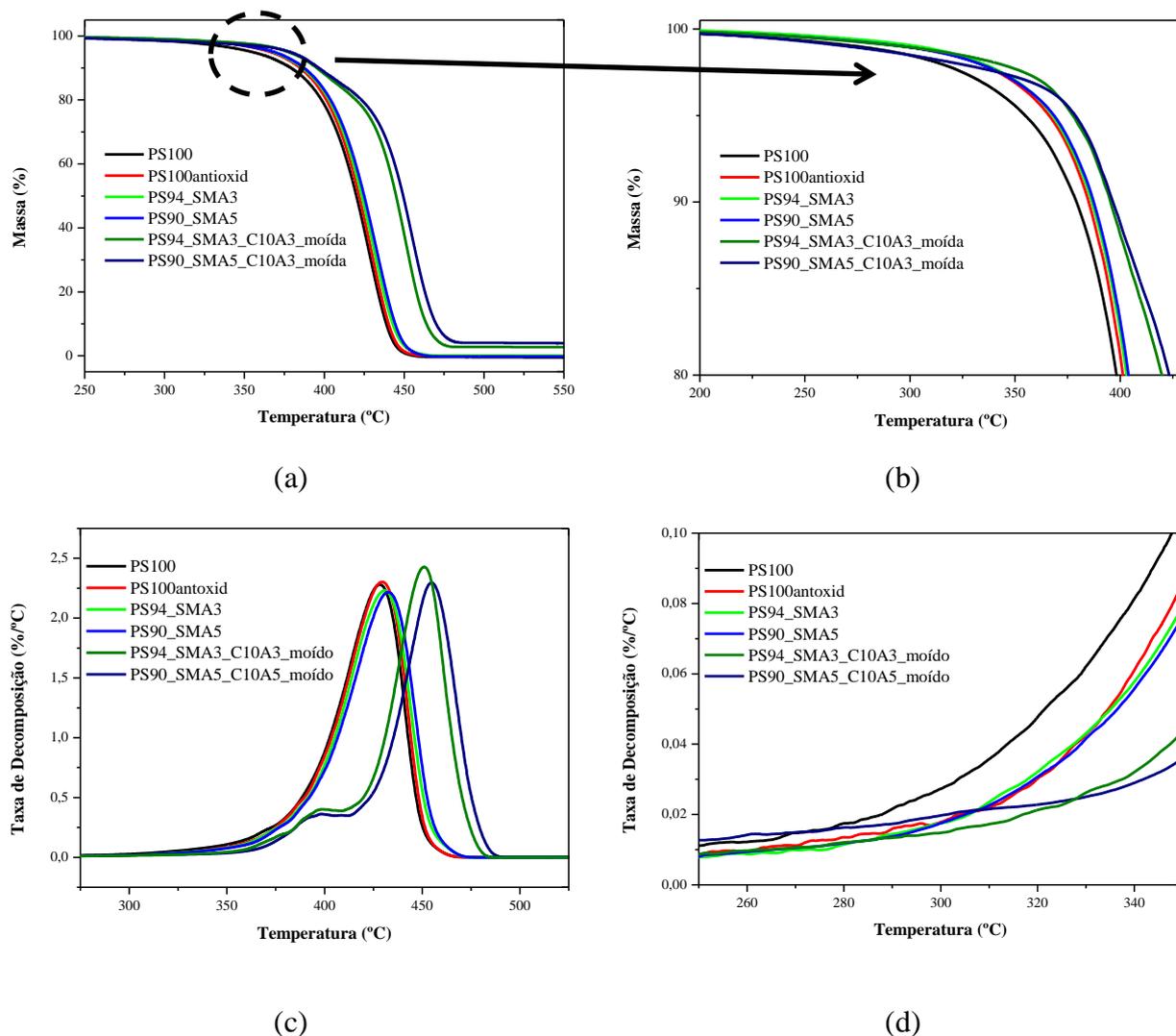


Figura 34: Curvas de TGA do poliestireno, das blendas e dos nanocompósitos: (a) perda de massa PS90_SMA5_C10A5_móido, (b) o comportamento térmico destes materiais até 20% da perda de massa, (c) curva de DTG de PS90_SMA5_C10A5_móido, (d) comportamento térmico destes materiais até 350 °C.

A Tabela 17 e o gráfico de E' , Figura 35, sugerem pouca afinidade entre a argila e a blenda, pois quando ocorre uma forte interação carga / polímero, o módulo de armazenamento apresenta uma elevação considerável nos seus valores [128]. Também indica um grau de dispersão da carga insuficiente para aumentar de modo significativo o valor de E' [20]. Nas temperaturas superiores a T_g houve uma sobreposição das curvas, indicando que não deve ter havido esfoliação da argila. Quando o material está bem esfoliado tende a formar uma rede tridimensional de argila que aumenta a resposta elástica mesmo no estado fundido [42].

Nas amostras PS90_SMA5 e seu nanocompósito ocorrem um aumento de E' do nanocompósito em relação à blenda em temperaturas inferiores à T_g (Figura 35). O aumento do módulo é razoavelmente atribuído a resistência elevada exercida pela estrutura da argila contra a

deformação plástica, em conjunto com os efeitos de resistência ao estiramento das cadeias de polímero orientada nas galerias da argila [87].

O nanocompósito com concentração de 5 % de Cloisite 10A apresentou E' maior do que o de 3% para temperaturas inferiores à T_g . A concentração de argila em 5% serviu de referência para limites de concentração em argila, pois Kanny e colegas [86] trabalhando com nanocompósitos de polipropileno evidenciaram que em percentuais maiores de 5 % em massa de argila, o E' decresce. Isso ocorre porque em maiores concentrações de argila, as estruturas do silicato tendem a permanecer como tactoides contribuindo para a redução do módulo de armazenamento [86].

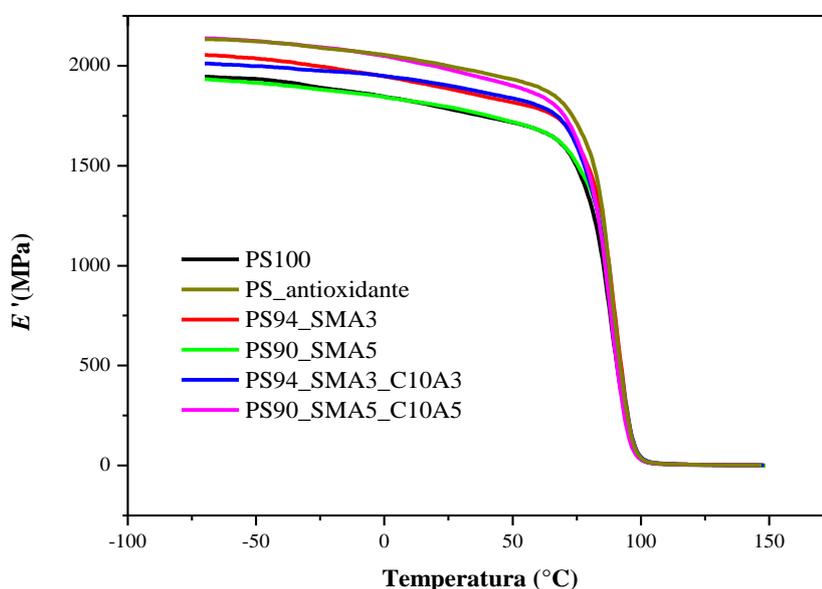


Figura 35: Módulo de armazenamento do poliestireno, das blendas e de seus nanocompósitos.

A temperatura de transição vítrea das diversas amostras foi determinada por DMA através da análise da curva de $\tan \delta$. Os resultados estão agrupados na Tabela 17 e no gráfico de $\tan \delta$ (Figura 36a). Verifica-se que praticamente não houve variação na T_g , mas houve uma redução de 7% na altura do pico de $\tan \delta$ do nanocompósito com 5% de SMA e com 5% de argila (altura= 1,86) em relação ao menos concentrado (altura= 1,99). Geralmente ocorre um incremento na T_g quando a concentração de argila aumenta e quando a afinidade do polímero pela argila torna-se maior, levando a esfoliação [42, 87]. Também pode ocorrer que a T_g decresça a partir de uma concentração ótima com a adição de quantidade extra de argila [128]. A redução na T_g pode ser resultado de um efeito plastificante devido à presença do surfactante na argila modificada [129]. A amostra mais concentrada em SMA e argila apresentou redução na

altura do pico de $\tan \delta$ em relação ao outro nanocompósito. A redução na altura do pico de $\tan \delta$ indica que houve uma redução no número de moléculas de polímero relaxando na temperatura de transição vítrea provavelmente devido à intercalação das moléculas na argila, o que pode justificar o maior módulo de flexão do nanocompósito com 5% de argila. As blendas apresentaram $\tan \delta$ ligeiramente menor que o PS_antioxidante (Figura 36b). Isto é um indicativo de menor mobilidade das moléculas de SMA em relação às do PS. Esta redução na $\tan \delta$ será evidenciada no estudo de blendas mais concentradas em SMA e produzidas na câmara de mistura.

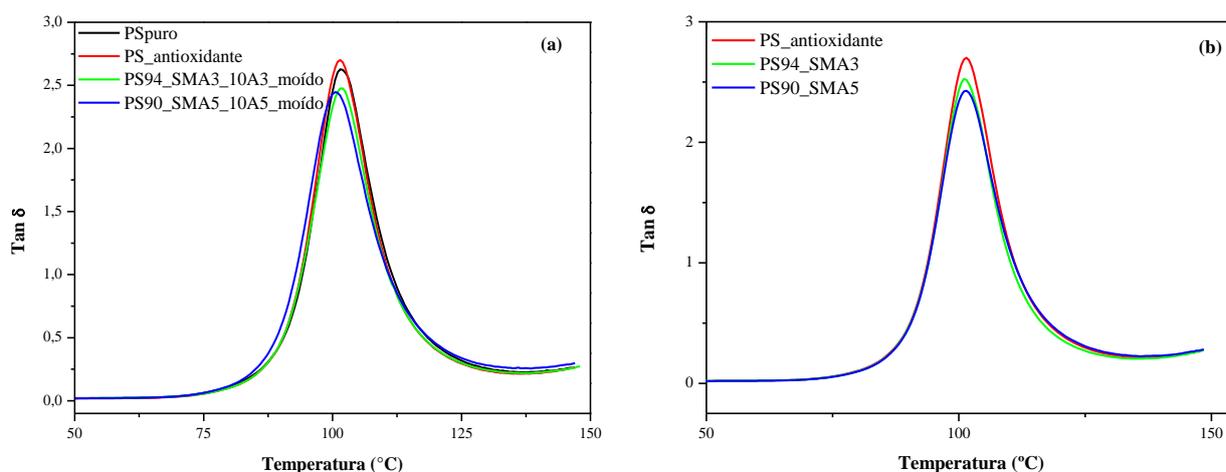


Figura 36: Tan δ das amostras (a) PS100, PS_antioxidante e nanocompósitos, (b) PS_antioxidante e blendas.

A adição de SMA não influenciou no módulo de flexão, mas produziu redução na tensão e deformação de ruptura, mas não influenciou nas propriedades térmicas do poliestireno. Até a temperatura de 315 °C os nanocompósitos apresentaram maior degradação térmica que o das respectivas blendas PS/SMA.

A argila C10A propiciou um aumento de 20 °C na temperatura de máxima taxa de degradação. Além disso, ela afeta a altura do pico de $\tan \delta$ indicando um menor número de moléculas aptas a realizar a transição vítrea em função de estarem intercaladas na argila.

A preparação dos nanocompósitos com SMA sem solvente produziram intercalação, mas nas propriedades só houve um aumento muito pequeno no módulo de flexão.

5.2.2.2. Utilização do solvente (MEK) como Auxiliar de Expansão da Argila Cloisite 10A para Obtenção de Nanocompósitos de PS/SMA/C10A

O objetivo de empregar o solvente MEK foi para expandir a argila e melhorar a mistura com o poliestireno e o agente de compatibilização SMA, também em solução. O material foi

processado na extrusora após a evaporação do solvente. Havendo interações favoráveis, as moléculas de solvente tendem a penetrar entre as lamelas expandindo as galerias e, algumas vezes, esfoliando a argila. Quando a solução de polímero e a argila inchada no solvente são misturadas, as cadeias do polímero intercalam e deslocam o solvente que estava dentro do espaço interlamelar do silicato [42, 130].

Os dados referentes ao espaçamento e ao ângulo de refração (2θ) dos nanocompósitos estão na Tabela 16 e foram obtidos a partir dos difratogramas da Figura 37. Comparando-se os dados da Tabela 16 verifica-se que os nanocompósitos obtidos com solvente atingiram menor espaçamento interlamelar em ângulos menores que $4,10^\circ$. A causa desta aparente inversão pode estar no fato que o surfactante tenha sido extraído pelo solvente na etapa em que a argila foi inchada em MEK. Com o objetivo de buscar evidências dessa possibilidade foram realizados diversos ensaios apresentados a seguir.

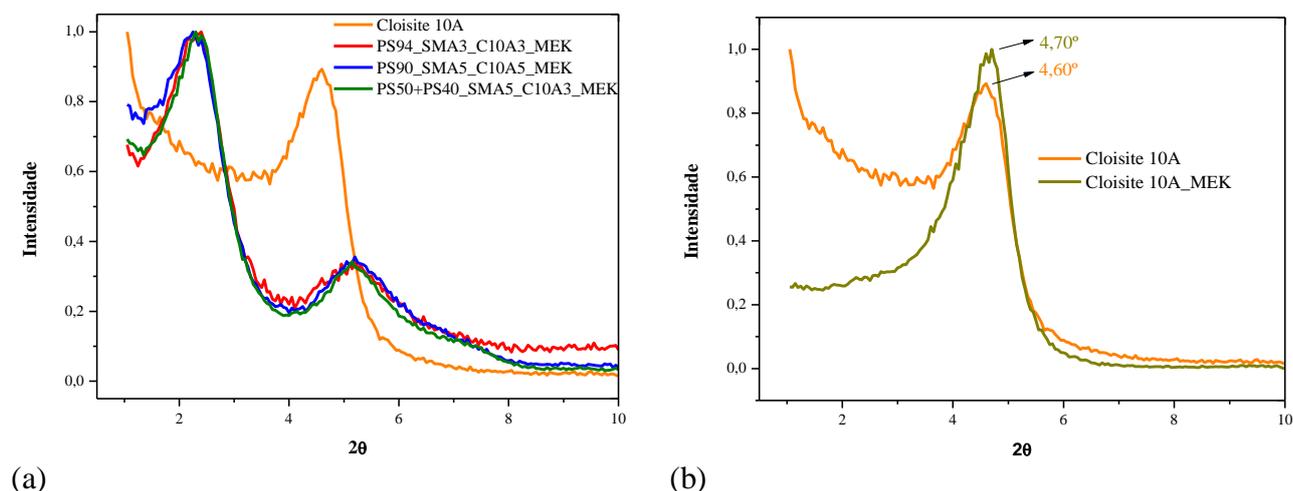


Figura 37: Difratomogramas dos PS/SMA/C10A processados com solvente (a) e das argila pura e dela inchada com solvente e depois seca (b).

Quando a argila C10A é inchada com o MEK, parte do sal de amônio quaternário pode ser deslocado do interior das lamelas da MMT. Com a sua redução, poderá ocorrer modificações conformacionais do sal de amônio argila, que são fortemente dependentes da carga de surfactante [131]. Foram realizadas análises de raio-X, TGA e FTIR com o objetivo de detectar possíveis modificações nas propriedades da argila em função do contato com o solvente.

Para determinar se a argila Cloisite 10A perdeu parte do sal de amônio quando posta em contato com o solvente, foram realizadas análises de raio-X, pois argilas com maior concentração de sal de amônio apresenta maior espaço interlamelar [132] e esta alteração é evidenciada pela presença de um pico deslocado para ângulos menores. Utilizou-se as argilas

Cloisite 15A (C15A) e Cloisite 20A (C20A) para verificar esta proposição, pois estas argilas apresentam o mesmo sal de amônio, diferenciando-se pela maior concentração do sal na primeira argila. A partir da diferença entre os ângulos registrados por estas argilas, pode-se inferir o grau de perda de sal de amônio na argila C10A, caso esta perda tenha sido significativa. Os dados referentes às argilas-C15A e C20A foram obtidos com os difratogramas da Figura 38 e apresentaram valores de $2\theta = 2,50^\circ$ e $2\theta = 3,20^\circ$, correspondendo a uma distância interlamelar de 3,53 nm e 2,76 nm, respectivamente. A argila C10A apresenta um pico em seu difratograma em $2\theta = 4,60^\circ$ (1,92 nm), enquanto que a mesma argila analisada após contato com solvente apresenta $2\theta = 4,70^\circ$ (1,88 nm). A pequena redução no espaço entre as camadas de argila mostrada nos difratogramas não indica por si só que de fato houve extração do surfactante pelo solvente.

Pelas curvas de TGA, na Figura 39, verifica-se que a argila C10A inicia a degradação térmica em cerca de 170 °C e apresenta três máximos de taxa de degradação [93] nas temperaturas de 216 °C, 288 °C e 352 °C. Em termos de decomposição, as organomontmorilonitas eliminam água absorvida e espécies gasosas em temperaturas abaixo de 180 °C. As substâncias orgânicas degradam na faixa de temperatura de 200 °C a 500 °C. A desidroxilação do aluminossilicato ocorre entre as temperaturas de 500 °C e 700 °C. A evolução de produtos associados ao resíduo carbonáceo de substâncias orgânicas ocorre entre 700 °C e 1000 °C [96]. Na região em que a amostra inicial apresenta o primeiro pico, na amostra inchada em solvente se distingue um ombro. Na faixa de temperatura de 280 °C a 290 °C, as duas amostras mostraram um máximo na taxa de degradação. A temperatura relativa ao último pico apresenta uma diferença significativa entre as duas amostras. A segunda amostra apresenta outro ombro na temperatura de 476 °C. Nesta temperatura, as duas amostras mantêm um resíduo de 70%. Na amostra com solvente parece que o resíduo é maior sendo que a amostra C10A degradou a totalidade da fração orgânica. A argila inchada em solvente termina a degradação na temperatura de 536 °C. É possível que esta diferença na temperatura na qual ocorre o final da degradação do cátion orgânico esteja relacionada ao fato de a argila processada com solvente ter parte das moléculas de surfactantes extraídas. Em um trabalho de D. R. Paul e equipe [133], concluíram que o contato da organoargila com solvente retira o excesso de surfactante melhorando a estabilidade térmica destas argilas.

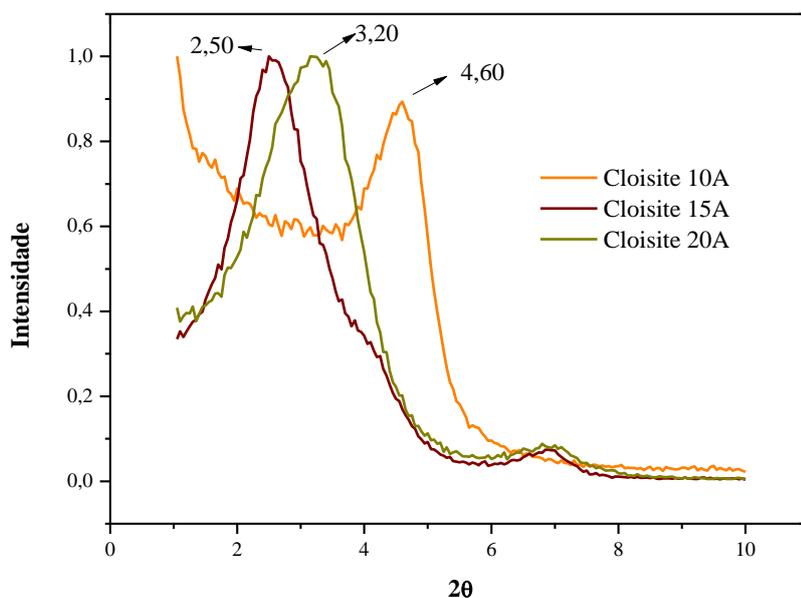


Fig. 38: Difratoqramas das Cloisite 10A, Cloisite 15A e Cloisite 20A.

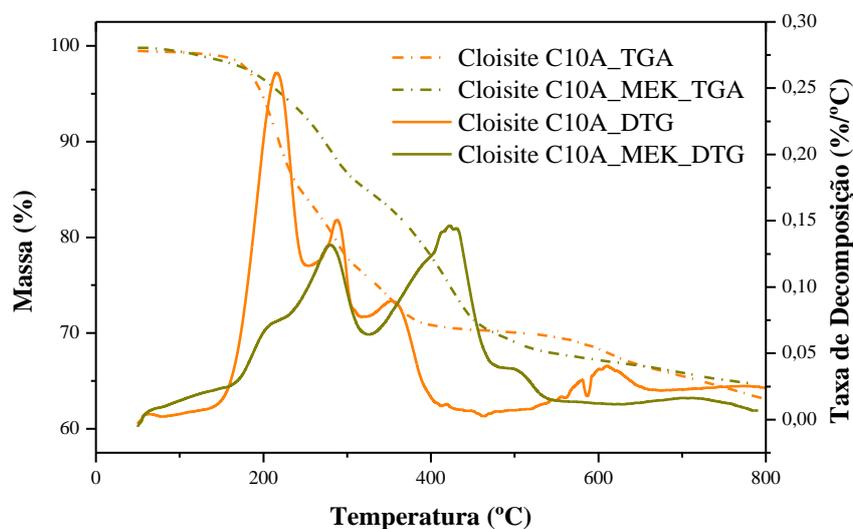


Figura 39: Termogramas da argila C10A e da C10A inchada em solvente e posteriormente seca.

A espectroscopia no infravermelho foi utilizada para identificar a presença de anéis aromáticos e compostos nitrogenados no solvente que foi separado da argila por filtração a vácuo. O sal de amônio deveria apresentar bandas em 3062 cm^{-1} e 3032 cm^{-1} relativos à presença de anéis de benzeno e banda em 1487 cm^{-1} relacionada à vibração de grupos N—H [134]. Essas bandas não foram possível ser detectadas nesse espectros (Figura 40).

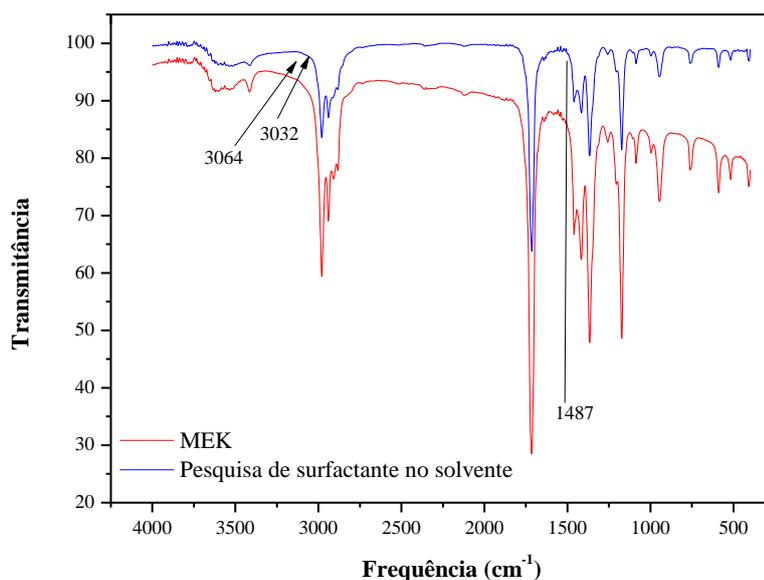


Figura 40: Análise do solvente utilizado para o inchamento da C10A.

Análises no IR foram realizadas também com a argila C10A original e no resíduo após filtragem da C10A (Figura 41b). A variação de concentração do surfactante na argila pode ser verificada analisando-se o deslocamento das bandas de absorção estreitas que aparecem em torno de 2920 cm^{-1} relativo às vibrações de estiramento assimétrico de CH_2 e em 2850 cm^{-1} , estiramento simétrico do mesmo grupo. Organoargilas preparadas com diferentes concentrações do mesmo surfactante produzem deslocamentos pequenos nas vibrações citadas. Organoargilas menos concentradas em surfactante produzem deslocamento para valores maiores [131]. Antes de iniciar as análises no IR das amostras da argila C10A, foram analisadas as argilas C15A e C20A que foram organicamente modificadas com o mesmo sal de alquiamônio, mas com diferentes concentrações interlamelares. Foi observado o deslocamento das vibrações de estiramento assimétrico de CH_2 de 2918 cm^{-1} da argila C15A (a mais concentrada) para 2920 cm^{-1} para a C20A (Figura 41a). Quanto ao estiramento simétrico de CH_2 assinalado em 2849 cm^{-1} não se observa nenhum deslocamento quando comparamos os espectros destas argilas (Figura 18) [135]. Jianxi Zhu e equipe encontraram uma variação na frequência de 2919 cm^{-1} para 2926 cm^{-1} e de 2850 cm^{-1} para 2852 cm^{-1} quando a concentração do surfactante foi reduzida 10 vezes [135].

A frequência de estiramento de grupos CH_2 em cadeias de hidrocarbonetos é extremamente sensível às mudanças conformacionais destas cadeias. É conhecido que o

deslocamento para maiores frequências indica a presença da conformação *gauche* nas cadeias do sal de amônio alquílico [131].

Em concentrações elevadas de surfactante no espaço interlamelar, as cadeias confinadas adotam essencialmente a conformação *trans*, e cujas frequências são bastante próximas das frequências apresentadas do surfactante puro. Isto sugere que em elevadas concentrações de surfactante intercalado na argila, suas moléculas apresentam uma conformação quase que plenamente *trans*. Em concentrações menores ocorre um deslocamento para valores mais elevados de frequência indicando a presença de um grande número de conformações *gauche* no espaço interlamelar [131].

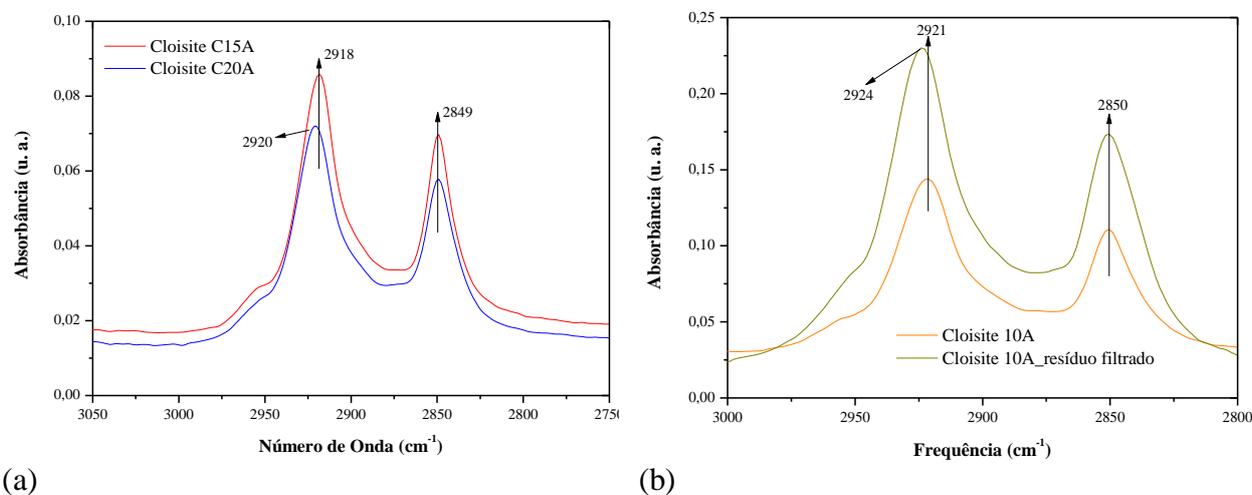


Figura 41: FTIR das argilas Cloisite C15A e C20A (a) e das argilas Cloisite C10A e C10A obtida a partir do resíduo do filtrado (b)

Ao ser analisada a argila C10A, percebe-se um deslocamento da frequência de estiramento assimétrico de 2921 cm^{-1} (C10A original) para 2924 cm^{-1} (C10A, resíduo filtrado), Figura 41b. Não se observa um deslocamento evidente com relação à frequência de 2850 cm^{-1} . Considerando o efeito sobre o estiramento assimétrico, os espectros no IR permitem supor que houve extração do surfactante pelo solvente. Como houve extração, esperava-se que o espaço interlamelar desta argila nos seus nanocompósitos (obtidos com MEK) fosse no mínimo igual aos dos nanocompósitos obtidos sem solvente.

Foi realizada a TEM para a amostra PS94/SMA3/C10A3/MEK para avaliar o efeito do solvente na morfologia do nanocompósito. A amplificação de 10.000x revela maior homogeneidade em relação ao tamanho das partículas de argila (Figura 42) quando comparadas com o método que não utilizou solvente (Figura 32). A imagem com amplificação de 200.000x exibe estruturas esfoliadas. O fato de o solvente ao ser evaporado propiciar que algumas camadas de argila tendam a se rearranjarem em pequenos tactoides, possivelmente com algumas

moléculas de polímero em seu interior [42], pode ter contribuído para esta menor dispersão de tamanho das partículas.

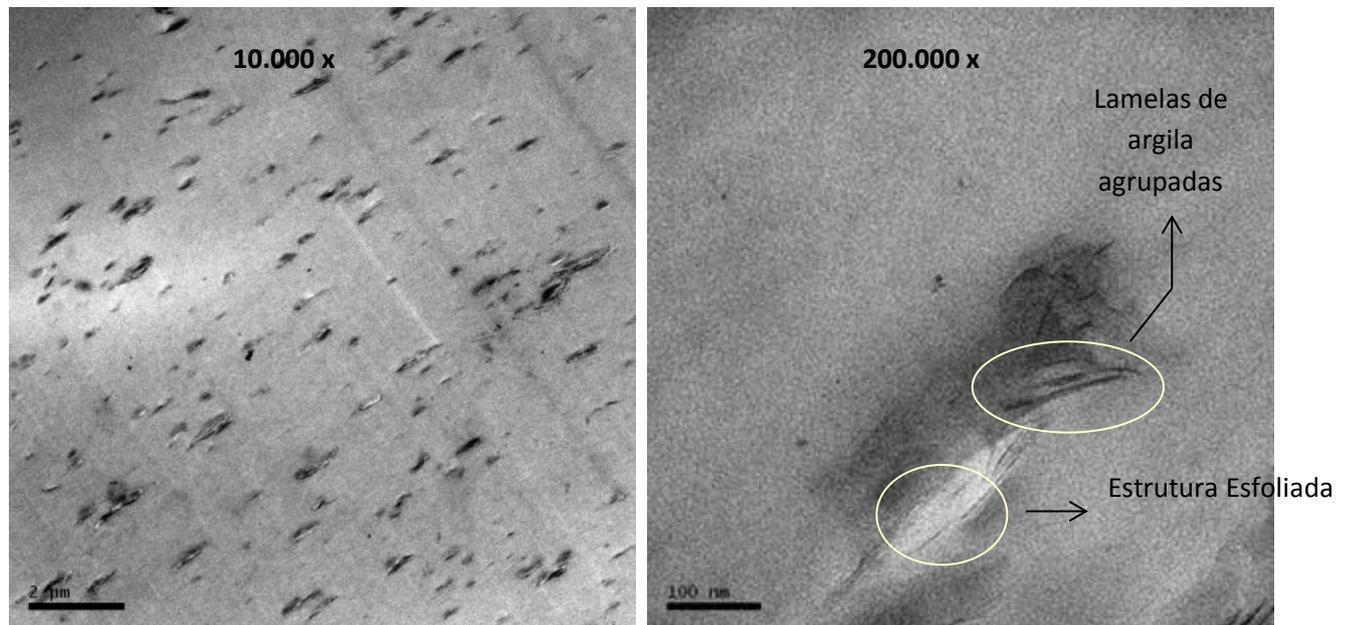


Figura 42: Imagens TEM (10.000x e 200.000x) da amostra PS94_SMA3_C10A3_MEK

Os histogramas nas figuras a seguir indicam que há um maior percentual de estruturas com espessura menor que 100 nm (valor de referência para ser considerada uma estrutura na escala nano) nos nanocompósitos obtidos com solvente e não foram encontradas partículas com espessura superior a 250 nm. As medidas das dimensões das partículas foram realizadas com o *software Image Tools*. A contagem de partículas presentes no nanocompósito obtido sem solvente foi de 68, e para os nanocompósitos obtidos com solvente foi de 112. O tamanho (relacionado à área) dos tactoides encontrados foi significativamente menor nas amostras obtidas com o uso de solvente. A razão de aspecto para o nanocompósito obtido sem solvente foi de 3,3 enquanto que para aquele obtido com solvente a razão de aspecto foi de 5,3, valor 60% maior, disponibilizando maior área de contato entre a argila e a matriz polimérica.

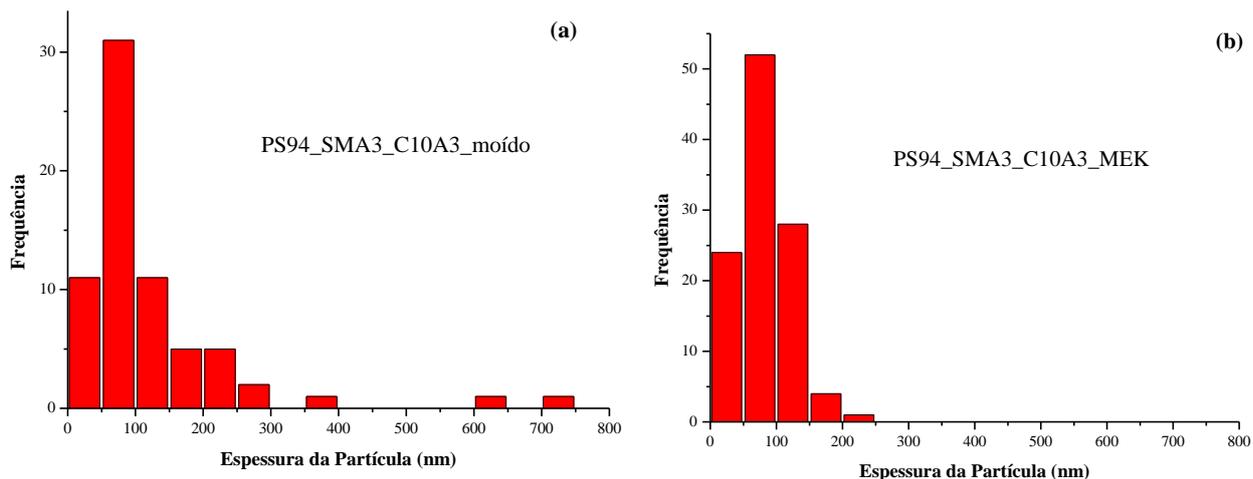


Figura 43: Histograma da espessura dos nanocompósitos: (a) PS94_SMA3_C10A3_moído, (b)PS94_SMA3_C10A3_MEK.

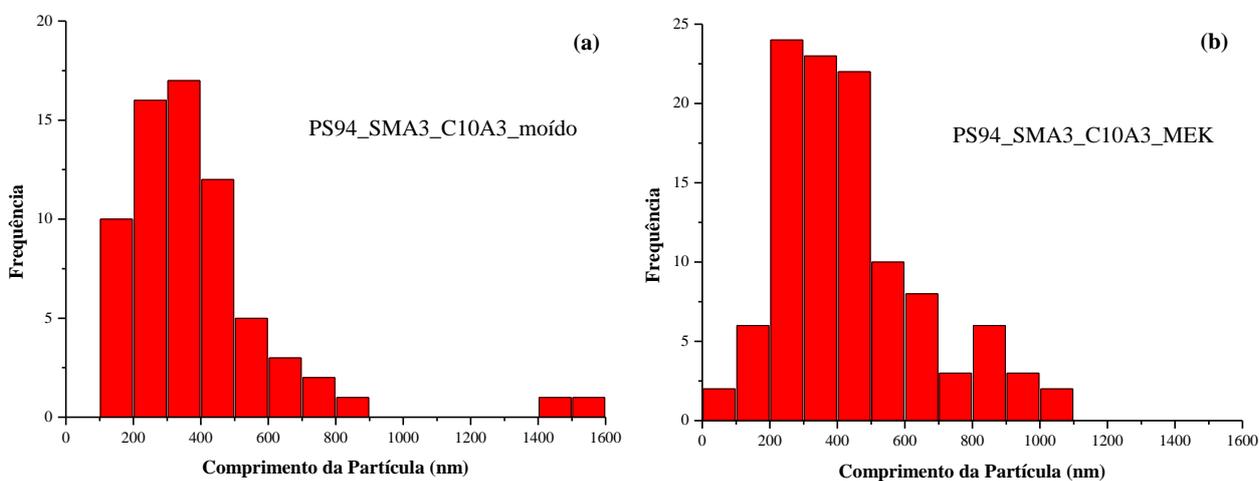


Figura 44: Histograma do comprimento dos nanocompósitos: (a) PS94_SMA3_C10A3_moído, (b)PS94_SMA3_C10A3_MEK.

Analisando-se a Tabela 17, observa-se que nas amostras que diferem quanto à concentração da argila, o módulo aumenta com o teor de argila, mas decresce ligeiramente em relação à tensão e à deformação. Isto é, os nanocompósitos com concentração de 5% em argila apresentaram maior rigidez em detrimento da capacidade de deformação em relação ao nanocompósito com 3% de argila.

As amostras produzidas com 5% de argila são diferentes entre si quanto à deformação sob flexão na ruptura. Em relação à tensão na ruptura, as amostras produzidas com solvente não diferem estatisticamente entre si.

Comparando-se estes nanocompósitos com o do método anterior que não utilizou solvente pode-se observar o seguinte:

Os histogramas das Figuras 43 e 44 evidenciam que as partículas do nanocompósito obtido por solvente são menores e isto propicia maior área de contato com o polímero. Desta forma, a maior rigidez da carga e o maior número de pontos de contato polímero / carga favorecem ao desenvolvimento de uma estrutura mais rígida. Também se observa o efeito do tamanho das partículas entre as amostras com maior concentração de argila e obtidas com solvente com relação ao módulo. As amostras obtidas com solvente atingiram maior módulo.

Quanto à resistência térmica, em todas as temperaturas analisadas, não houve diferença significativa entre os nanocompósitos tanto em relação à concentração como ao modo de obtenção (Tabela 17).

As amostras obtidas com solvente (Figuras 45) apresentaram maior resistência térmica dos nanocompósitos em relação aos outros materiais nas temperaturas de referência da Tabela 17. Da mesma forma que no método que não empregou solvente, os nanocompósitos mais concentrados apresentaram maior perda de massa do que a blenda até a faixa de temperatura que, neste caso, ficou entre 370 °C e 375 °C.

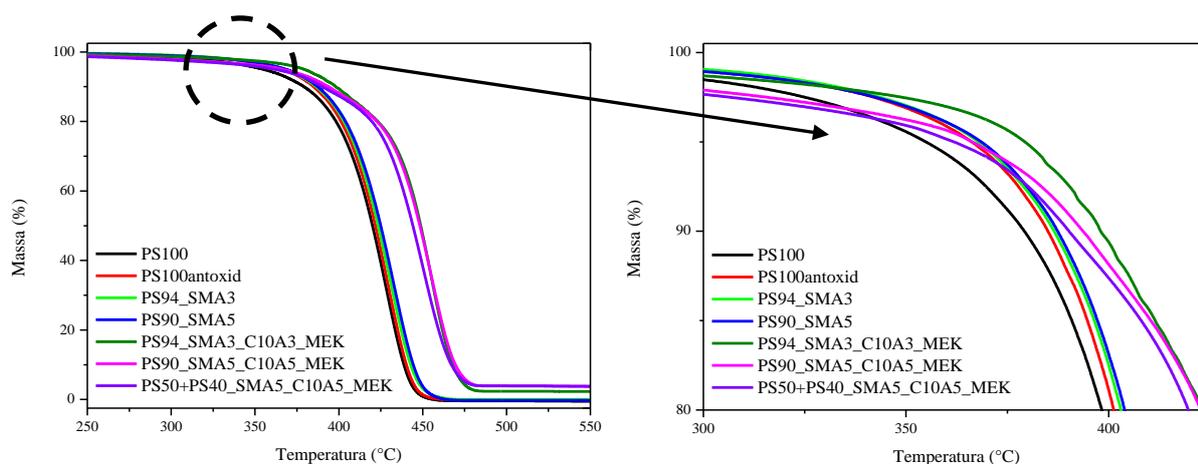


Figura 45: Curva de TGA das amostras de poliestireno, das blends e dos nanocompósitos obtidos com solvente.

As curvas de DTG da Figura 24 evidenciam a pequena variação na temperatura de maior degradação.

Comparando-se as amostras com 3 % de C10A com e sem solvente (Figura 46), observa-se uma maior resistência à degradação do nanocompósito quando se utilizou solvente em uma das etapas de sua obtenção e isso pode estar relacionado ao menor tamanho das partículas de argila neste nanocompósito.

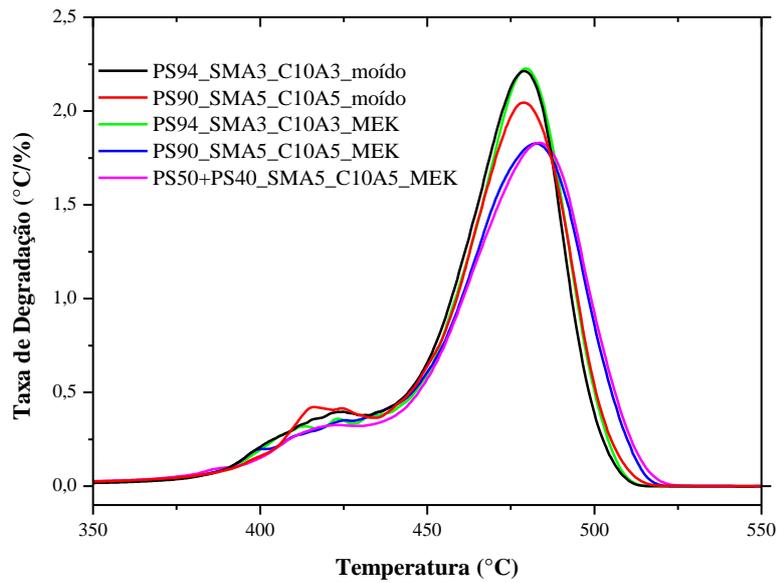


Figura 46: Curva de DTG dos nanocompósitos obtidos com e sem solvente.

Não se observa diferenças significativas nas curvas de $\tan \delta$ das amostras com 3% de Cloisite 10A com e sem solvente (Figura 47). A altura dos picos das curvas de $\tan \delta$ são praticamente as mesmas, indicando que não houve alteração na interação entra a carga e a matriz polimérica em função do modo de obtenção diferente destes nanocompósitos [128].

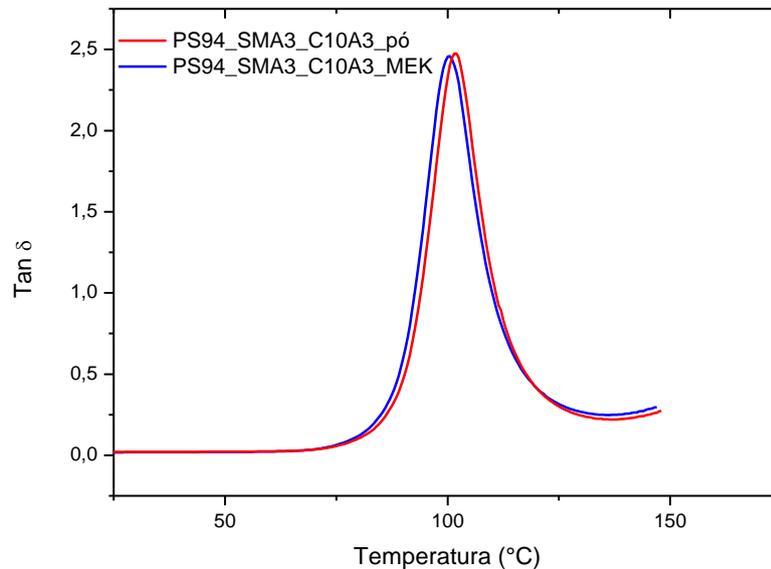
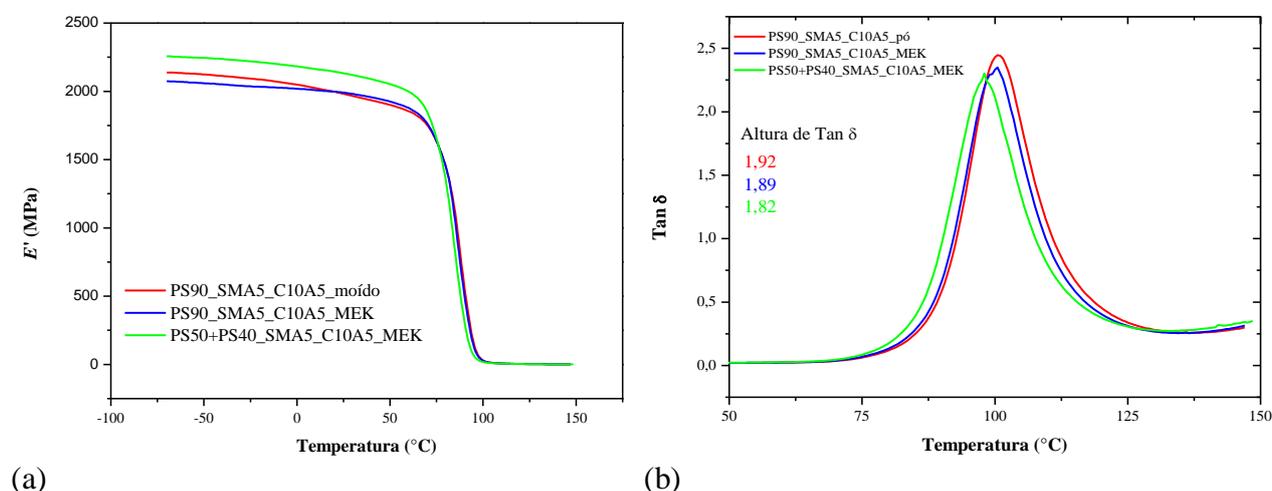


Figura 47: $\tan \delta$ das amostras com 3% em C10A com e sem solvente.

A amostra PS50+PS40_SMA5_C10A5_MEK apresenta sempre o maior módulo em temperaturas abaixo da T_g . Possivelmente, o fato de a argila ter sido inchada em MEK e transferida para a solução de SMA e PS tenha facilitado sua intercalação. A Figura 48a apresenta E' em função da temperatura de acordo com a técnica de obtenção das amostras.



(a) (b)
 Figura 48: Módulo de armazenamento dos nanocompósitos com 5% de C10A (a) e $\tan \delta$ das amostras com 5 % em Cloisite 10A (b)

No gráfico de $\tan \delta$ (Figura 48b) se observa uma pequena variação na altura dos picos principalmente na amostra que aparenta estar mais intercalada, aumentando a quantidade de partículas e restringido os movimentos dos segmentos das cadeias.

O uso de solvente na preparação de nanocompósitos com SMA melhorou o grau de esfoliação, aumentou o módulo de flexão e apresentou a maior T_g .

5.3. Efeito da concentração de SMA na obtenção de nanocompósitos de PS em câmara de mistura (60 e 180rpm)

Este estudo visa verificar o efeito da concentração de SMA na obtenção de nanocompósitos de poliestireno em um equipamento que apresenta menor taxa de cisalhamento do que uma extrusora. A maior concentração de SMA tem por objetivo aumentar a polaridade da matriz polimérica, facilitando a interação com a argila.

Cada grupo de amostra, apresentados na Tabela 18, foi preparado com diferentes velocidades do rotor. O primeiro grupo foi processado com 60 rpm e o segundo com 180 rpm. Os resultados dos ensaios estão apresentados por grupos e são comparados entre si quanto às propriedades. As concentrações destas amostras foram fixadas em proporção mássica. Cada

número após o símbolo do polímero e da argila representa a concentração. Não foi utilizado antioxidante na composição das amostras.

Na amostra PS70_SMA30_C10A3 não ocorreu a presença de picos definidos nesta região, conforme observado na Figura 49. Como as duas últimas amostras citadas apresentaram difratogramas muito parecidos, somente a curva da primeira amostra foi selecionada para comparação com as demais curvas mostradas na Figura 49.

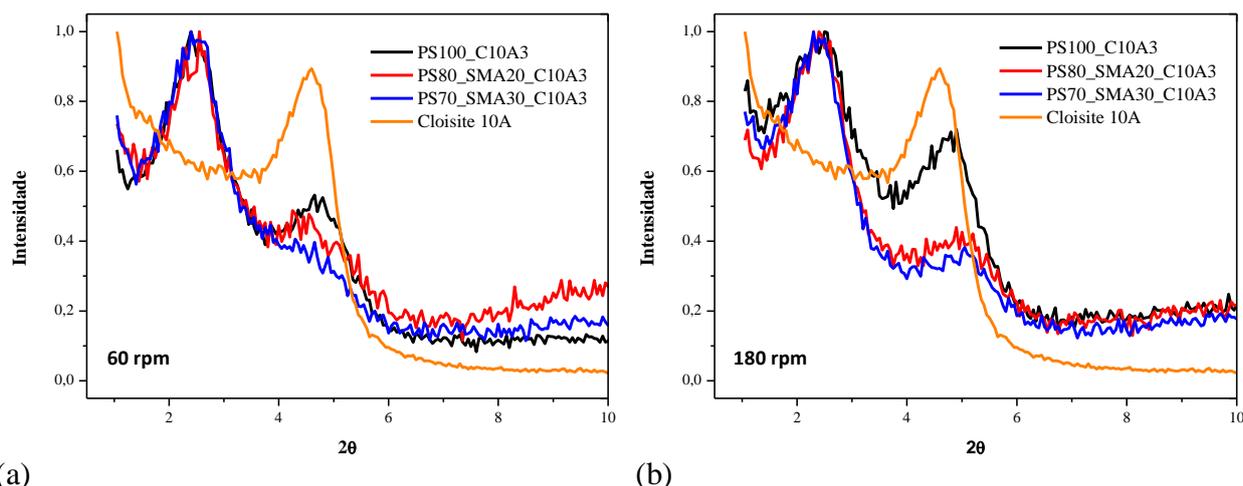


Figura 49: Difratogramas das amostras processadas na câmara de mistura com velocidade do rotor de 60 rpm (a) e 180 rpm (b)

Tabela 18: Espaço interlamelar dos nanocompósitos com os correspondentes ângulos de difração

Amostras	$2\theta_1$ ($^\circ$)		d_1 (nm)		$2\theta_2$ ($^\circ$)		d_2 (nm)	
	60 rpm	180 rpm	60 rpm	180 rpm	60 rpm	180 rpm	60 rpm	180 rpm
	PS100_C10A3	2,40	2,50	3,68	3,53	4,65	4,90	1,90
PS80_SMA20_C10A3	2,55	2,40	3,46	3,68	4,40	4,90	2,01	1,80
PS70_SMA30_C10A3	2,50	2,40	3,53	3,68	-	5,00	-	1,77
PS60_SMA40_C10A3	2,50	2,50	3,53	3,53	-	5,10	-	1,73
Cloisite 10A	-	-	-	-	4,60		1,92	

Os nanocompósitos com 30% e 40% de SMA quando processados a 180 rpm apresentaram os maiores deslocamentos para ângulos 2θ superiores a $4,60^\circ$, indicando que

houve uma redução no espaço interlamelar da argila [136]. A amostra PS60_SMA40_C10A3 não foi representada.

As imagens de TEM das amostras PS100_C10A3 e PS70_SMA30_C10A3 processadas a 60 rpm foram ampliadas 10.000 e 200.000 vezes (Figura 50)

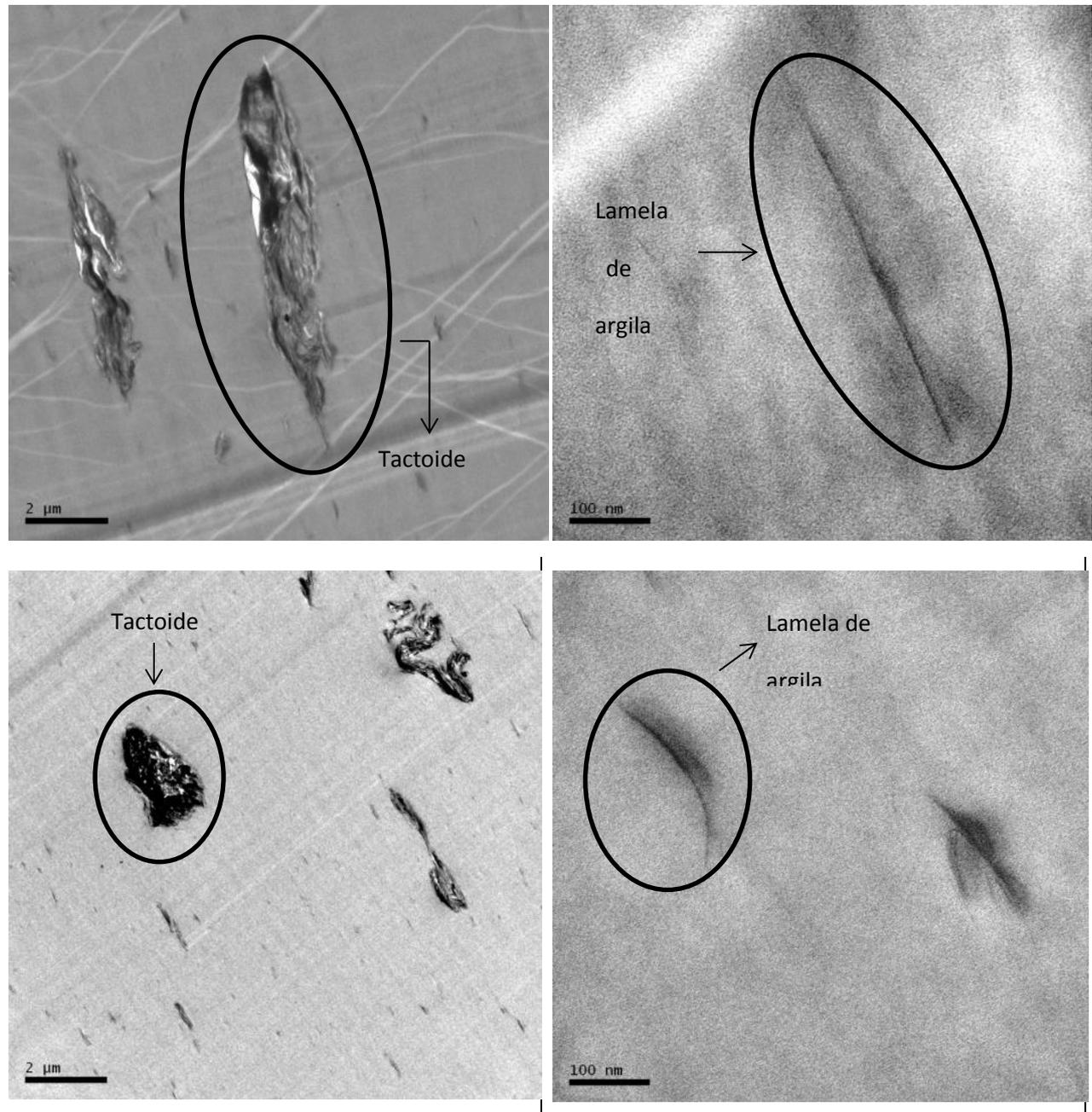


Figura 50: Imagem por microscopia TEM das amostras, em cima, PS100_C10A3 e, em baixo, PS70_SMA30_C10A3.

Observa-se que o tamanho das partículas de Cloisite 10A na amostra com SMA foi menor. Apesar deste fato, não houve melhora nas propriedades mecânicas em relação à amostra PS100_C10A3 como mostra a Tabela 19. Com relação ao módulo, não é esperado se obter

incremento substancial nesta propriedade quando se adiciona argila à blenda, pois tanto o poliestireno quanto o SMA são polímeros rígidos [72]. Nas amostras processadas em câmara de mistura a 60 rpm, a adição de argila e de agente compatibilizante não modificaram o módulo de flexão do PS. Somente a amostra sem SMA produziu um aumento pequeno no módulo de flexão. Quanto à tensão e à deformação de ruptura houve diminuição em todos os casos. Comportamento semelhante foi verificado com as amostras processadas na câmara de mistura com maior cisalhamento (180 rpm). Essas amostras apresentaram, em média, menores resultados de tensão e deformação na ruptura, evidenciando que o aumento de cisalhamento pode prejudicar estas propriedades.

Com relação à resistência ao impacto, verifica-se que a amostra PS100 e seu nanocompósito (60 rpm) não diferem entre si. Ocorre uma significativa perda na resistência ao impacto quando se adiciona SMA ao poliestireno (amostra PS80_SMA20, blenda). Os dados foram interpretados utilizando-se análise de variância (ANOVA).

Comparando-se a blenda com o nanocompósito PS80_SMA20_C10A3 (obtidas a 180 rpm) verifica-se um decréscimo na resistência ao impacto com a adição da argila. De modo geral pode-se afirmar que carga rígida em polímeros rígidos geralmente decresce a resistência ao impacto de um polímero [137]. A adição de argila organicamente modificada produz nos nanocompósitos uma concentração de tensões quando sujeito a forças externas [63]. Mas quando ocorre uma distribuição das partículas e uma maior adesão interfacial entre a argila dispersa e a matriz de polímero causada pelo surfactante observa-se um aumento significativo na resistência ao impacto [138]. Yilmazer e Ozden produziram um nanocompósito de PS pelo método *in situ* com 0,73% em massa de argila e com maior resistência ao impacto que o poliestireno [137].

A amostra PS100_C10A3 obteve maior resistência ao impacto quando comparada com aquelas que tiveram adição de SMA (processadas a 180 rpm.). Comparando-se os dois grupos, observa-se uma tendência na redução da resistência ao impacto nas amostras processadas a 180 rpm.

Tabela 19: Propriedades Mecânicas das Amostras sob Flexão e de Resistência ao Impacto

Amostras	Mod. Flex (MPa)	Tensão na Ruptura (MPa)	Def. Flex. na Ruptura (mm/mm) x 10 ³	Resistência ao Impacto – Izod (J/m)
	60rpm			
PS100	2949 ± 54	89 ± 3	35 ± 2	24 ± 5
PS100_C10A3	3025 ± 26	84 ± 2	30 ± 1	18 ± 3
PS80_SMA20	2925 ± 43	81 ± 6	28 ± 2	14 ± 1
PS80_SMA20_C10A3	2971 ± 26	77 ± 2	27 ± 1	17 ± 2
PS70_SMA30_C10A3	2986 ± 42	82 ± 3	29 ± 1	14 ± 1
PS60_SMA40_C10A3	2969 ± 18	81 ± 5	29 ± 2	14 ± 1
Amostras	180 rpm			
PS100	3109 ± 53	86 ± 6	30 ± 3	18 ± 1
PS100_C10A3	3111 ± 101	75 ± 5	25 ± 1	18 ± 1
PS80_SMA20	3134 ± 68	84 ± 2	28 ± 1	16 ± 1
PS80_SMA20_C10A3	3147 ± 78	73 ± 6	24 ± 2	14 ± 1
PS70_SMA30_C10A3	3125 ± 115	77 ± 3	25 ± 1	14 ± 0
PS60_SMA40_C10A3	3160 ± 56	76 ± 6	25 ± 2	12 ± 1

Quanto às propriedades térmicas, a blenda PS/SMA e os seus nanocompósitos processados a 60 rpm tiveram as temperaturas de referência sempre menores do que os processados a 180 rpm (Tabela 20).

Os nanocompósitos de PS apresentaram maior DTG_{máx} independentemente do número de rotações por minuto envolvido no processamento do que as demais amostras com SMA. Contudo, nas blendas com SMA, houve uma pequena tendência em diminuir esse valor com o seu aumento.

Tabela 20: Análise Termogravimétrica (T_{10} , T_{50} e $DTG_{máx}$)

Amostras	60 rpm			180 rpm		
	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)	$DTG_{máx}$ (°C)	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)	$DTG_{máx}$ (°C)
PS100				378,4	417,9	425,2
PS100_C10A3	391,3	445,5	450,2	381,7	439,3	445,3
PS80_SMA20	378,5	418,1	424,4	382,1	419,4	426,4
PS80_SMA20_C10A3	367,5	422,5	431,9	383,2	432,3	440,0
PS70_SMA30_C10A3	373,7	423,3	432,1	381,8	428,7	436,8
PS60_SMA40_C10A3	376,7	424,0	431,7	382,9	427,1	433,5

As curvas de DTG das amostras PS100_C10A3_60 rpm na Figura 51a se diferenciam por apresentar um estágio anterior e bem definido de decomposição (de ~373 °C a ~412 °C). A curva do nanocompósito com 30% de SMA na fração resina apresentou maior simetria. Comportamento semelhante foi observado nos outros nanocompósitos de SMA e não representadas na figura. As curvas das amostras produzidas a 180 rpm também evidenciam maior resistência térmica do nanocompósito sem SMA.

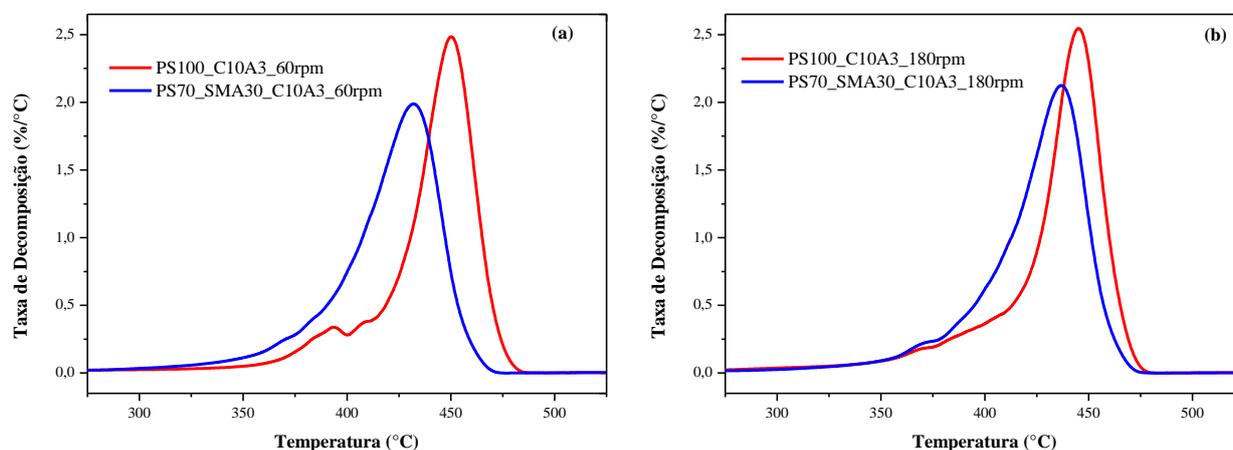


Figura 51: Curva de DTG (a) amostras processadas a 60 rpm; (b) 180 rpm.

O gráfico de módulo de armazenamento das amostras obtidas a 60 rpm foi representado na escala linear pois, na escala logarítmica, apresenta curvas praticamente sobrepostas em temperaturas abaixo de 75 °C (Figura 52). Em temperaturas acima de 75 °C, há uma sobreposição das curvas na escala linear e, para melhor clareza, utilizou-se a escala logarítmica

neste intervalo de temperatura em um gráfico com dimensões menores. Estes dados coincidem com o ensaio de flexão, cujos resultados quanto ao módulo não variaram entre si significativamente. A adição de SMA ao nanocompósito de PS não melhorou E' , indicando que a interação SMA-argila não proporcionou maior resistência ao deslocamento relativo da carga em relação ao polímero quando sob ação de um esforço de flexão. As curvas da T_g as referentes às amostras PS80_SMA20 e PS80_SMA20_C10A3 se mantêm sobrepostas. É perceptível o efeito de reforço na amostra PS70_SMA30_C10A3 em temperaturas acima da T_g . Porém, fica inconclusivo, analisando somente o módulo de armazenamento, se este efeito deve simplesmente a maior proporção de SMA na mistura, ou se na concentração de 30 % ocorre melhor dispersão da carga.

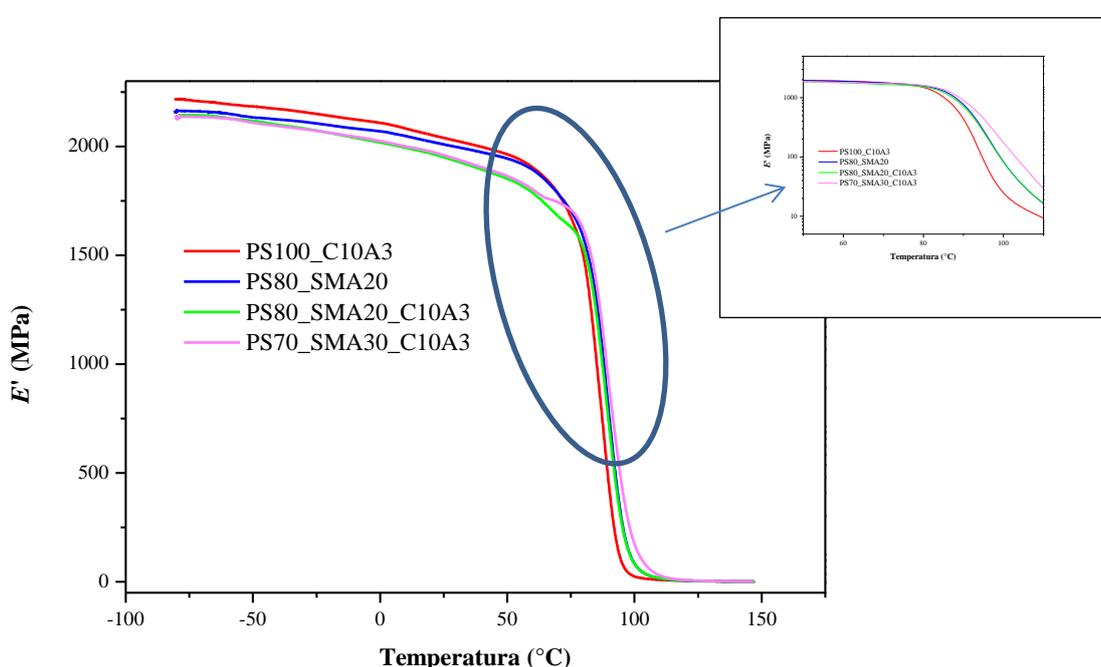


Figura 52: Módulo de armazenamento das amostras obtidas a 60 rpm.

A Tabela 21 mostra dados relativos às propriedades dinâmico-mecânicas de algumas amostras processadas a 60 rpm.

Tabela 21: T_g determinada por DMA.

AMOSTRAS (60 rpm)	E' (MPa)	T_g (°C)	Tan δ	FWHM
PS100_C10A3	2039	97,2	1,87	0,032
PS80_SMA20	2009	101,2	1,23	0,050
PS80_SMA20_C10A3	1951	101,3	1,23	0,050
PS70_SMA30_C10A3	1960	107,4	0,92	0,060

SMA: T_g por DSC= 118,3 °C

Através das curvas de $\tan \delta$ (Figura 53), se verifica uma redução da altura do pico dos nanocompósitos das blendas em relação ao nanocompósito de poliestireno; mas quando se compara a altura do pico de $\tan \delta$ da blenda PS80_SMA20 com o seu nanocompósito não se observa uma variação significativa. Levando-se em consideração os dados anteriores, pode-se inferir que o número de moléculas disponíveis para a realização da transição vítrea esteja reduzido mais em função da presença do grupo anídrido do que devido ao maior grau de intercalação das moléculas dos polímeros na argila. Importante acrescentar que a altura do pico de $\tan \delta$ está relacionada com a flexibilidade do polímero [139]. Por exemplo, quando meros de anídrido maleico são polimerizados junto com o estireno na produção de SMA, a flexibilidade das cadeias fica diminuída, pois o anel de anídrido maleico está inserido na cadeia principal. Estes fatos evidenciam que a redução na altura do pico de $\tan \delta$ nos nanocompósitos destas blendas se deve predominantemente à concentração de SMA e não pela adição de argila. Também ocorre o deslocamento da curva da amostra PS70_SMA30_C10A3 para um maior valor de T_g . O deslocamento pode ser causado pelo fato da amostra estar mais concentrada em SMA, cuja T_g (determinada por DSC) é de 118,3 °C.

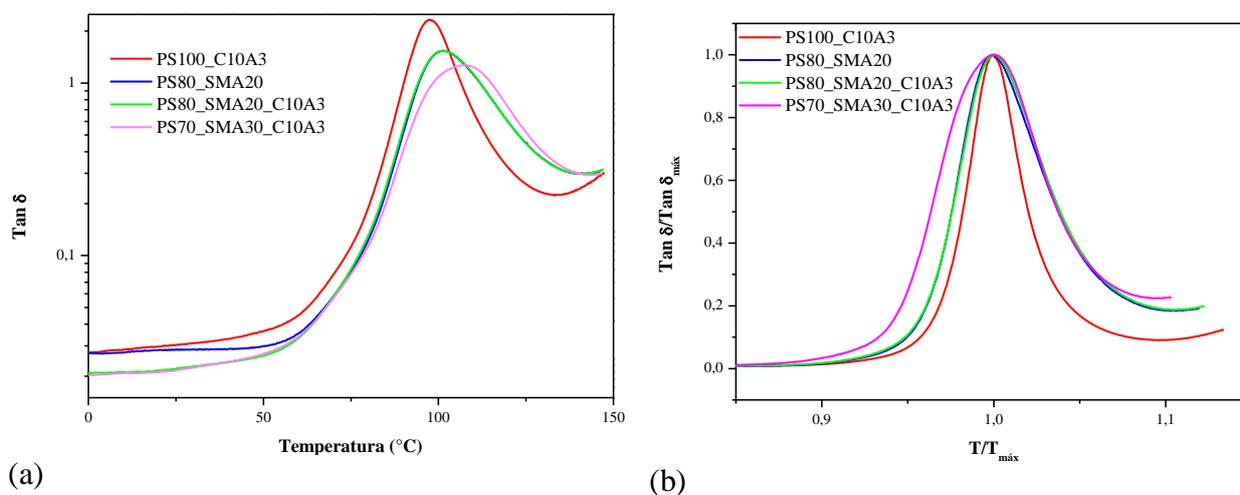


Figura 53: $\tan \delta$ de amostras obtidas a 60 rpm (a) e das amostras para obtenção de FWHM (b)

A Figura 53a mostra o gráfico de $\tan \delta$ x temperatura. A partir dos dados do gráfico anterior, obteve-se as curvas de $\tan \delta$ normalizado x T/T_{\max} de amostras obtidas a 60 rpm (Figura 53b). Destas curvas pode-se determinar FWHM, e quanto maior este parâmetro maior o grau de heterogeneidade na distribuição de vibrações e efeitos de conformação molecular do material e que estão em função da heterogeneidade do ambiente no qual estas moléculas se encontram.

As curvas do módulo de perda das amostras PS80_SMA20_C10A3 e PS70_SMA30_C10A3 em temperaturas inferiores à T_g indicam menor capacidade de dissipação

de energia quando comparado ao nanocompósito PS100_C10A3 (Figura 54). A resistência ao impacto destas amostras também foi menor que o PS100_C10A3. O comportamento da blenda PS80_SMA20 se distancia da amostra PS80_SMA20_C10A3 abaixo de 75 °C apresentando maior módulo de perda apesar do resultado de ensaio de impacto ter indicado ser tão frágil quanto o nanocompósito.

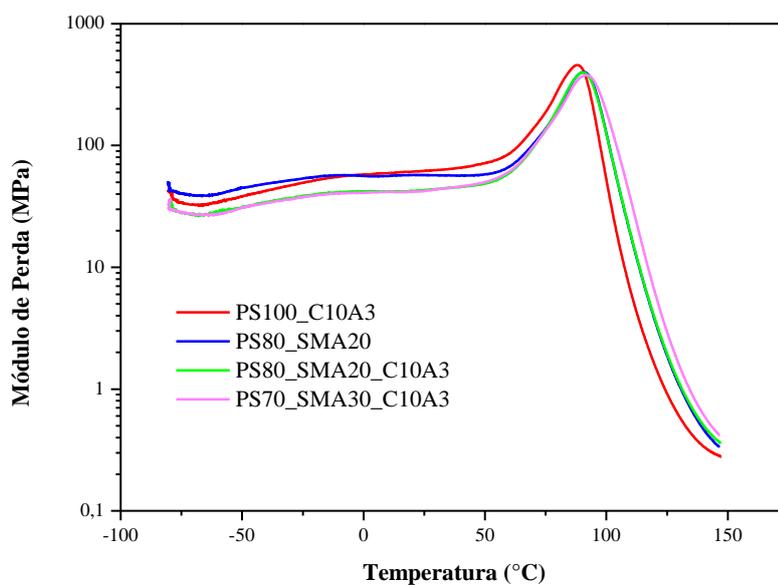


Figura 54: Módulo de perda das amostras obtidas a 60 rpm.

Não houve diferenças significativas nas curvas de DMA das amostras PS100_C10A3 e PS70_SMA30_C10A3 processadas a 60 e 180 rpm (Figuras 55 e 56.)

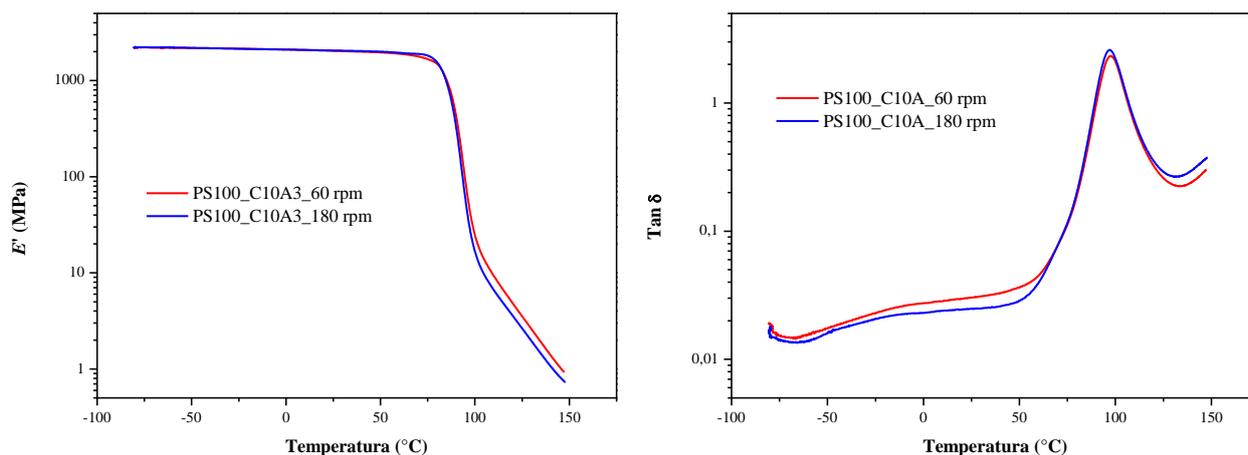


Figura 55: Curvas de módulo de armazenamento e $\tan \delta$ das amostras PS100_C10A3 processadas a 60 e 180 rpm.

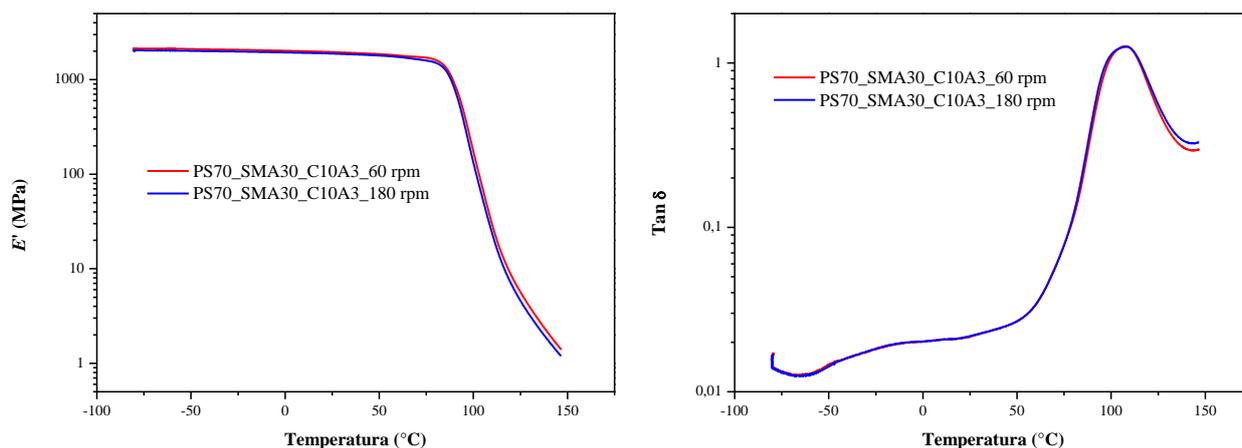


Figura 56: Curvas de módulo de armazenamento e $\tan \delta$ das amostras PS100_SMA30_C10A3 processadas a 60 e 180 rpm.

Nanocompósitos produzidos na câmara de mistura sob maior rotação (cisalhamento) estão associados com a redução do espaço interlamelar em ângulos superiores a $2\theta = 4,60^\circ$. Isto pode estar associado ao colapso do espaço interlamelar de uma fração da argila em regiões com acúmulo deste material [140].

A resistência ao impacto do poliestireno é prejudicada pela adição de SMA, pois o SMA é também um polímero frágil [72].

De modo geral, o aumento no número de rotações produziu uma pequena redução na resistência à tensão na ruptura dos nanocompósitos. Este fato pode ser atribuído à fração de argila que apresentou uma redução no espaço interlamelar [141]. Há uma maior resistência ao deslocamento relativo entre as moléculas poliméricas e a argila quando estas conseguem intercalar, aumentando assim a resistência à tensão na ruptura.

As propriedades térmicas dos nanocompósitos das blendas foram beneficiadas pela aplicação de maior número de rotações durante o processamento. A adição de SMA prejudicou a resistência térmica dos nanocompósitos. O SMA aumenta a heterogeneidade do sistema, dado por FWHM. As curvas de $\tan \delta \times T$ normalizado tenderam a ficarem mais largas com o aumento da concentração de SMA. Isto indica uma maior diversidade no modo e tempo de relaxação das moléculas. O número de rotações não influenciou significativamente nas propriedades dinâmico-mecânicas analisadas.

5.4. O USO DO COPOLÍMERO SBS COMO AGENTE TENACIFICADOR DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIESTIRENO

O objetivo deste estudo é o de melhorar a resistência ao impacto e a deformação dos nanocompósitos de poliestireno com a adição de um agente tenacificante sem prejudicar significativamente o módulo.

As amostras foram produzidas seguindo dois métodos diferentes. No primeiro, não foi utilizado solvente em nenhuma etapa do processo. No segundo método foi utilizado solvente MEK para solubilizar o poliestireno utilizado em uma das amostras e inchar a argila. O solvente MEK também foi adicionado à solução de SBS em ciclo-hexano. Depois de secas, estas misturas foram extrudadas.

5.4.1. Obtenção de Nanocompósitos de PS/SBS/C10A sem a Adição de Solventes

A análise de raio X do nanocompósito PS95_SBS5_C10A3 apresenta o ponto de máximo em ângulo que evidencia a presença de estrutura intercalada (Figura 57, Tabela 22). Ocorreu, também, uma redução no espaçamento basal da argila no nanocompósito correspondente ao ângulo $2\theta = 4,85^\circ$ ($d_2 = 1,82$ nm) em relação à argila C10A, $2\theta = 4,60^\circ$ ($d_2 = 1,92$ nm), como já visto em outras análises de raio X.

Tabela 22: Espaço interlamelar dos nanocompósitos com os correspondentes ângulos de difração

Amostras	$2\theta_1$ ($^\circ$)	d_1 (nm)	$2\theta_2$ ($^\circ$)	d_2 (nm)
PS95_SBS5_C10A3*	2,20	4,05	4,85	1,82
Cloisite 10A	-	-	4,60	1,92

* Foi adicionado 0,1% de antioxidante às misturas.

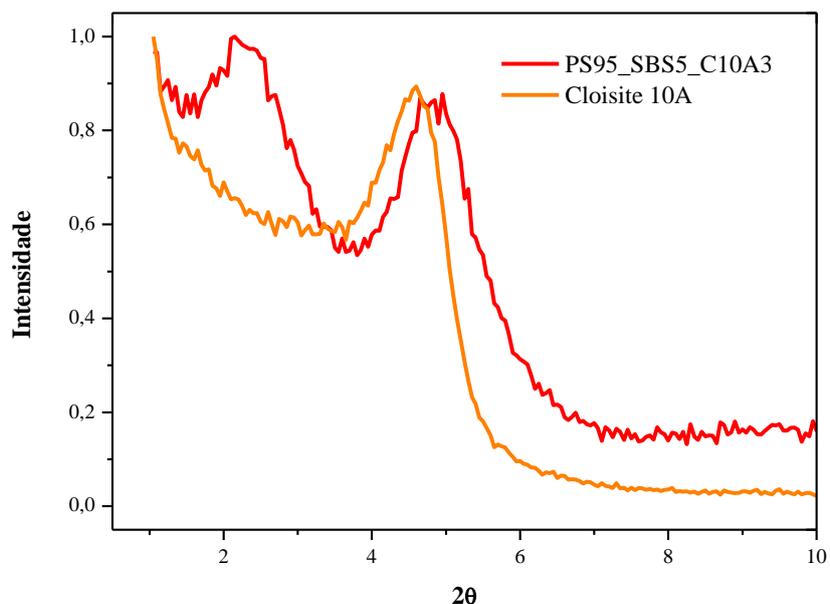


Figura 57: Difratoograma de Raio X da amostra PS95_SBS5_C10A3.

As imagens de TEM (Figura 58) permitiram verificar que as estruturas presentes apresentaram espessuras que variam de 40 nm até 405 nm, muitas delas com espessuras estreitas e um pouco de esfoliação. Aparentemente, a argila se encontra no domínio da borracha ou na sua interface.

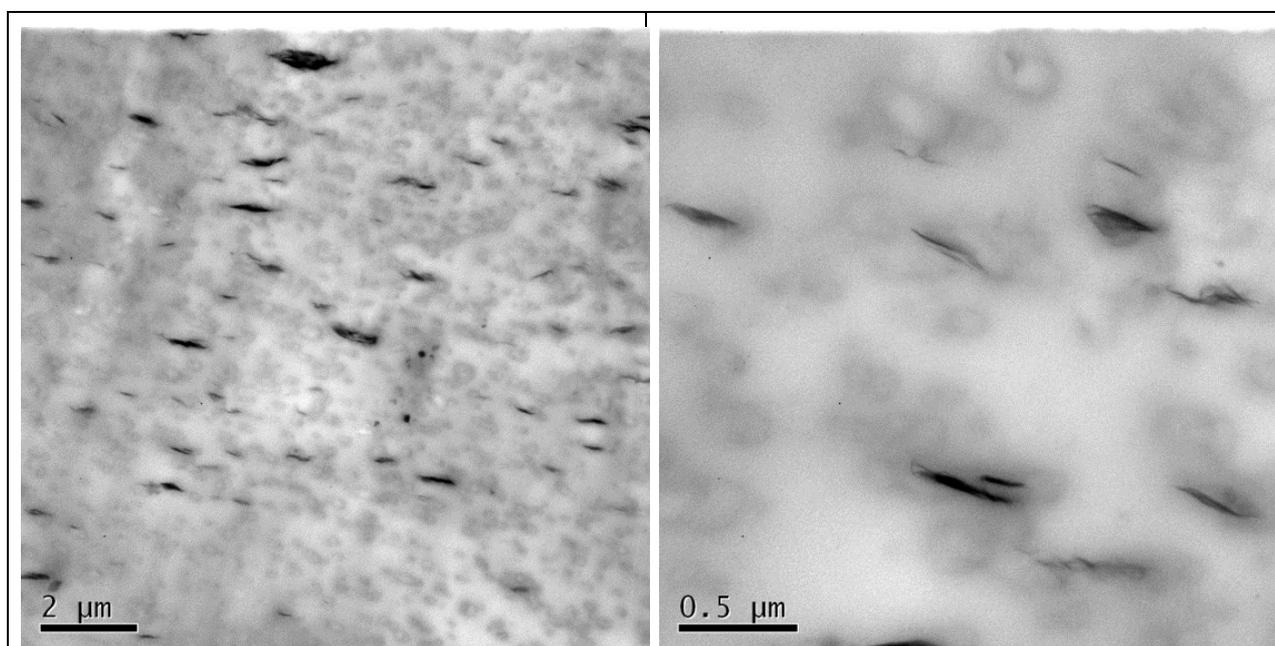


Figura 58: Imagens de microscopia TEM do nanocompósito PS95_SBS5_C10A3

A Tabela 23 resume os dados sob as propriedades mecânicas sob tração e flexão. As amostras não foram diferentes estatisticamente em relação ao módulo de tração. A adição de 5% de SBS aumentou significativamente a deformação na ruptura do PS, sem perdas significativas

nos módulo de tração (Figura 59) e houve um pequeno acréscimo no módulo de flexão dos nanocompósitos em relação à blenda (Tabela 23). A adição de SBS ao PS aumentou consideravelmente a deformação e com a adição de argila à blenda reduziu um pouco a deformação comparado com a da blenda sem argila [142]. O primeiro nanocompósito que aparece na Tabela 21 foi produzido por extrusão com a colocação simultânea após mistura de todos os componentes. O outro nanocompósito foi preparado em duas etapas. Na primeira, PS e argila foram misturados e em seguida processados por extrusão. O material extrudado foi misturado com o SBS e depois levado à extrusora.

Tabela 23: Propriedades Mecânicas das Misturas sob Tração, Flexão, Resistência ao Impacto e Propriedades Térmicas

Amostras*	Mod. Tração (MPa)	Def. Tração. na Ruptura (mm/mm) x 10 ³	Mod. Flex. (MPa)	Res. Imp. (J/m)	DTG _{máx} (°C)
PS100	3145 ± 80	12 ± 1	3021 ± 63	17 ± 3	428,4
PS95_SBS5	3170 ± 211	157 ± 30	2760 ± 50	19 ± 3	439,5
PS95_SBS5_C10A3	3288 ± 240	119 ± 36	2896 ± 56	17 ± 1	450,2
(PS95_C10A3)+SBS5	3093 ± 143	81 ± 36	2926 ± 41	18 ± 2	458,3

* Foi adicionado 0,1% de antioxidante às amostras.
SBS: DTG_{máx} = 471,9 °C

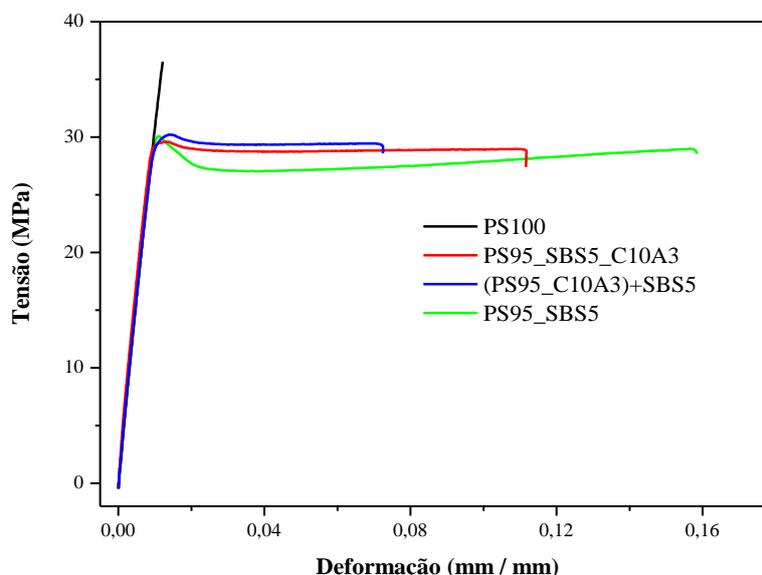


Figura 59: Curvas tensão / deformação do poliestireno, da blenda com SBS e dos nanocompósitos tenacificados obtidos sem solvente.

Cargas rígidas adicionadas a polímeros rígidos geralmente decrescem a resistência ao impacto do polímero [137]. Para melhorar a resistência ao impacto normalmente são utilizados elastômeros em quantidade adequada para não reduzir outras propriedades como módulo, resistência à tração, à flexão. Neste caso, a quantidade de SBS não foi suficiente para afetar essas propriedades. Não há diferença estatística entre as amostras quanto à resistência ao impacto. (Tabela 21).

Os nanocompósitos, independente do processo de obtenção, apresentaram maior resistência térmica que a blenda, pois a argila aumenta a temperatura de degradação da blenda (Figura 60).

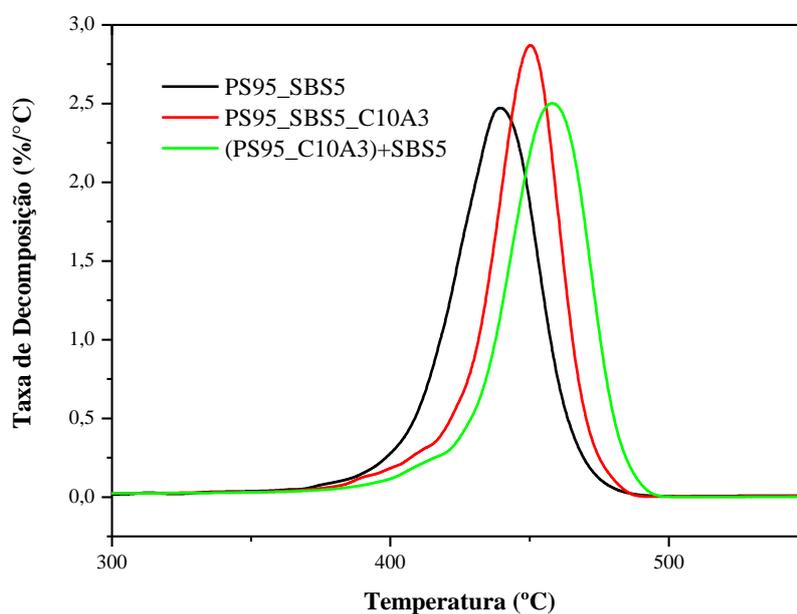


Figura 60: Curvas de DTG da blenda e dos nanocompósitos tenacificados obtidos sem solvente.

O módulo de armazenamento não foi influenciado pelo modo como os componentes dos nanocompósitos foram adicionados no processamento (Figura 61 e Tabela 24) e nem pela presença da SBS ou da C10A.

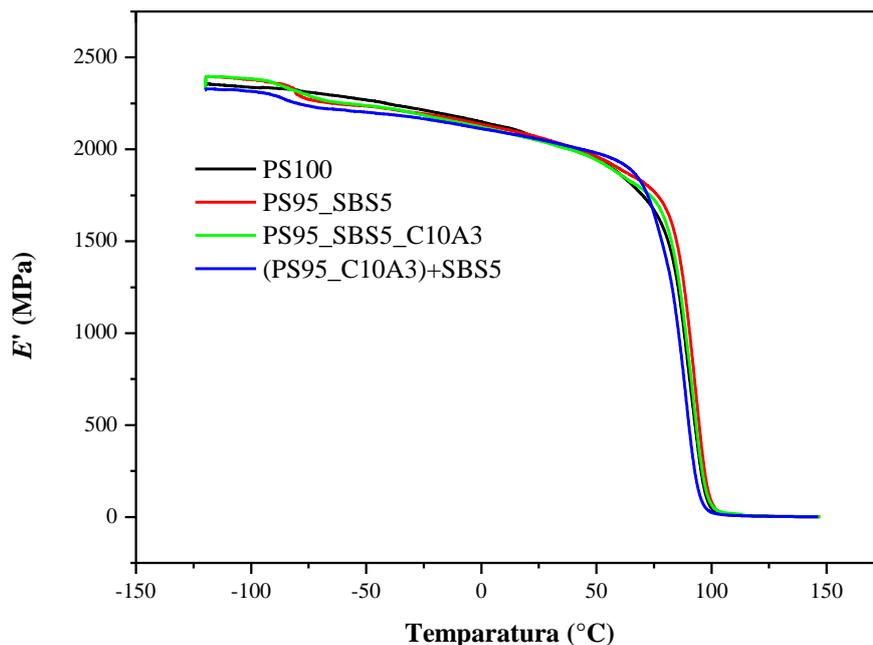


Figura 61: Módulo de armazenamento do poliestireno, da blenda com SBS e de seus nanocompósitos.

Tabela 24: Propriedades dinâmico-mecânicas do poliestireno, da blenda com SBS e dos nanocompósitos tenacificados obtidos sem solvente.

Amostras*	E' (25 °C) (MPa)	DMA (T_g SBS) (°C)	Tan δ (SBS)	DMA (T_g PS) (°C)	Tan δ (PS)
PS100	2061	-	-	101,6	2,32
PS95_SBS5	2065	-78,9	0,0035	102,8	2,03
PS95_SBS5_C10A3	2047	-76,7	0,0024	100,5	1,58
(PS95_C10A3)+SBS5	2055	-81,9	0,0018	99,0	2,01

* Foi adicionado 0,1% de antioxidante às misturas

No gráfico de tan δ da Figura 62 se observa um ombro em 114 °C referente ao nanocompósito PS95_SBS5_C10A3. Este detalhe está amplificado no gráfico ao lado e pode ser devido a um deslizamento da garra ou um rearranjo dos segmentos estirênicos, aumentando o reforço. Na Figura 63, na qual estão sobrepostas às curvas de módulo de armazenamento, módulo de perda e tan δ , também se verifica esta mudança de declividade na curva relativa ao módulo de armazenamento.

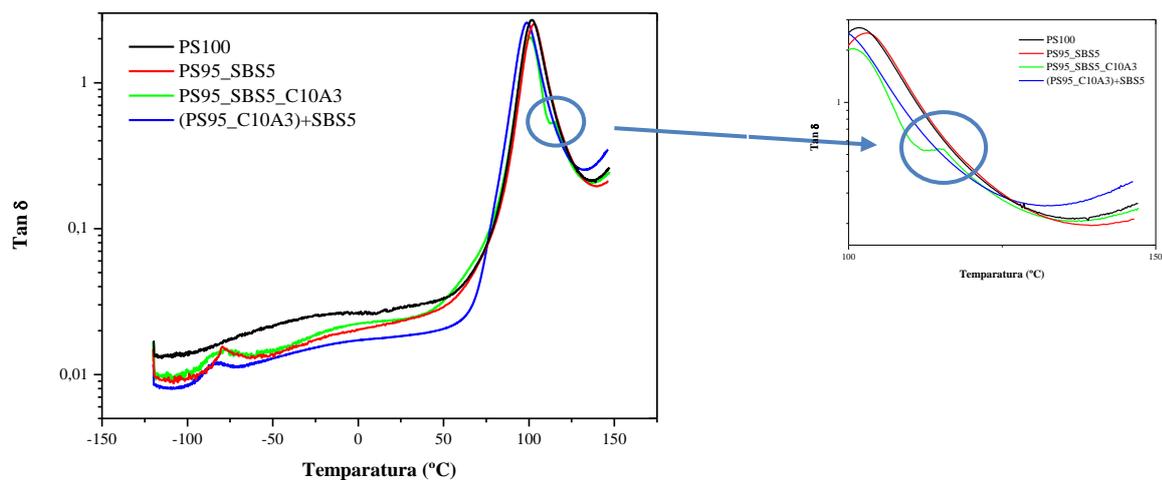


Figura 62: Tan δ do poliestireno, da blenda com SBS e de seus nanocompósitos.

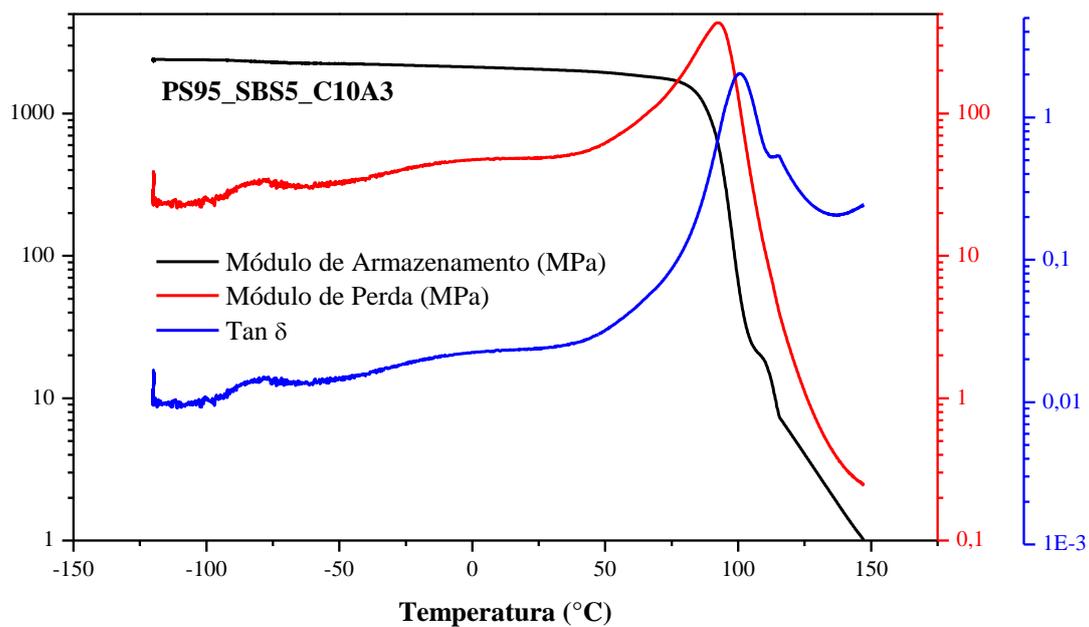


Figura 63: Curvas de Módulo de Armazenamento, de Perda e Tan δ da amostra PS95_SBS5_C10A3.

5.4.2. Utilização do solvente (MEK) como Auxiliar de Expansão da Argila Cloisite 10A para Obtenção de Nanocompósitos de PS/SBS/C10A

Pelo difratograma da Figura 64 e pela Tabela 25, há indícios que uma fração da argila da amostra PS95+(SBS5_C10A3) tenha intercalado e uma parte considerável da Cloisite 10A manteve o espaçamento basal com dimensões bastante próximas da argila não modificada. A outra amostra não apresentou picos definidos na região de interesse, indicando uma possível esfoliação. Os componentes que aparecem entre parêntesis foram previamente colocados em solvente e, após secagem, misturados com as proporções de poliestireno que aparecem fora dos parêntesis.

Tabela 25: Espaço interlamelar dos nanocompósitos com os correspondentes ângulos de difração

Amostras	$2\theta_1$ (°)	d_1 (nm)	$2\theta_2$ (°)	d_2 (nm)
PS95+(SBS5_C10A3)	2,30	3,84	4,55	1,94
PS70+(PS25_SBS5_C10A3)	-	-	-	-
Cloisite 10A	-	-	4,60	1,92

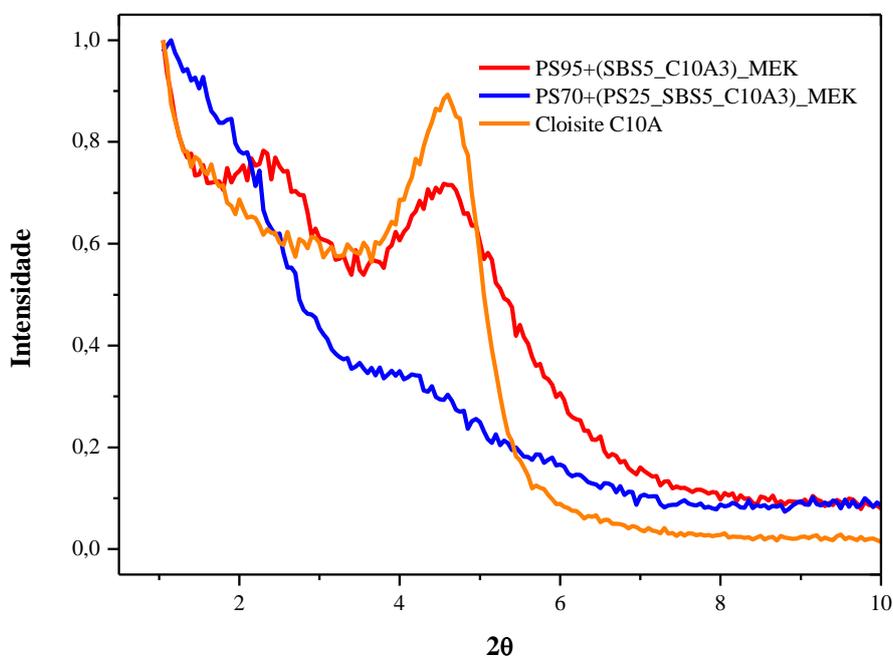


Figura 64: Difratogramas dos nanocompósitos obtidos por via úmida e da argila Cloisite 10A.

Contudo, a imagem de TEM do PS95+(SBS5_C10A3) (Figura 65) foi semelhante à imagem do nanocompósito obtido por via seca (Figura 32) e que apresentou dois picos, mas

com algumas estruturas mais alongadas. Esperava-se que a imagem do nanocompósito produzido com auxílio do solvente apresentasse uma estrutura com grau significativo de esfoliação ou um grau bastante acentuado de desorientação das partículas de argila.

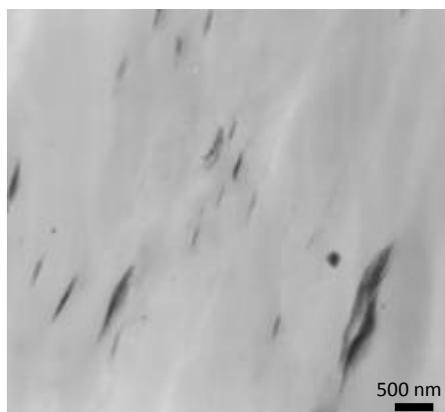


Figura 65: Imagem de microscopia TEM do nanocompósito PS70+(PS25_SBS5_C10A3).

Os dados da Tabela 26 demonstram que não houve variação significativa quanto ao módulo de tração das amostras. A deformação sob tração mostrou uma variação significativa entre as amostras PS95+(SBS5_C10A3) e PS70+(PS25_SBS5_C10A3). O último nanocompósito inclusive não se diferencia estatisticamente da blenda quanto à deformação. Isto se deve, provavelmente, à retenção de moléculas do solvente mesmo após o processamento, e, que funcionaram como plastificante. No estudo das propriedades térmicas, a presença de solvente será melhor percebida. O tempo destinado à secagem do material na estufa a vácuo não foi suficiente.

O módulo de flexão da amostra PS70+(PS25_SBS5_C10A3) apresentou valores semelhantes ao da blenda. Este fato também se deve provavelmente à presença de solvente no nanocompósito.

Tabela 26: Propriedades Mecânicas das Amostras sob Tração, Flexão, Impacto e Propriedades Térmicas utilizando MEK como agente de expansão da C10A

Amostras*	Mod. Tração (MPa)	Def. Tração. na Ruptura (mm/mm) x 10 ³	Mod. Flex. (MPa)	Res. Imp. (J/m)	T ₁ (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	DTG _{máx} (°C)
PS100	3145 ± 80	12 ± 1	3021 ± 63	17 ± 3	275,2	379,2	420,1	428,4
PS95_SBS5	3170 ± 211	157 ± 30	2760 ± 50	19 ± 3	268,2	406,6	436,7	439,5
PS95+(SBS5_C10A3)	3175 ± 181	78 ± 25	2878 ± 65	16 ± 1	271,7	409,4	447,8	452,1
PS70+(PS25_SBS5_C10A3)	3016 ± 117	168 ± 35	2726 ± 47	19 ± 2	249,2	409,9	445,6	448,5

* Foi adicionado 0,1% de antioxidante às misturas.
SBS: DTG_{máx}= 471,9 °C

De forma geral, não houve muita diferença de propriedades dos nanocompósitos obtidos com e sem o solvente como agente de expansão da C10A.

As Figuras 66 representam as curvas de TGA e DTG das amostras estudadas. Os resultados estão condensados na Tabela 26. A temperatura menor de degradação em T_1 para o último nanocompósito na tabela é devida provavelmente à presença de solvente. A curva de TGA evidencia a perda de massa em função do desprendimento do solvente durante o aquecimento (Figura 66a). A presença de solvente influenciou significativamente na deformação sob traços nanocompósitos apresentaram a taxa máxima de decomposição superior à da blenda. A diferença entre os nanocompósitos na $DTG_{máx}$ foi de apenas 3 °C. A diferença na análise térmica entre os nanocompósitos obtidos com e sem solvente não foi significativa.

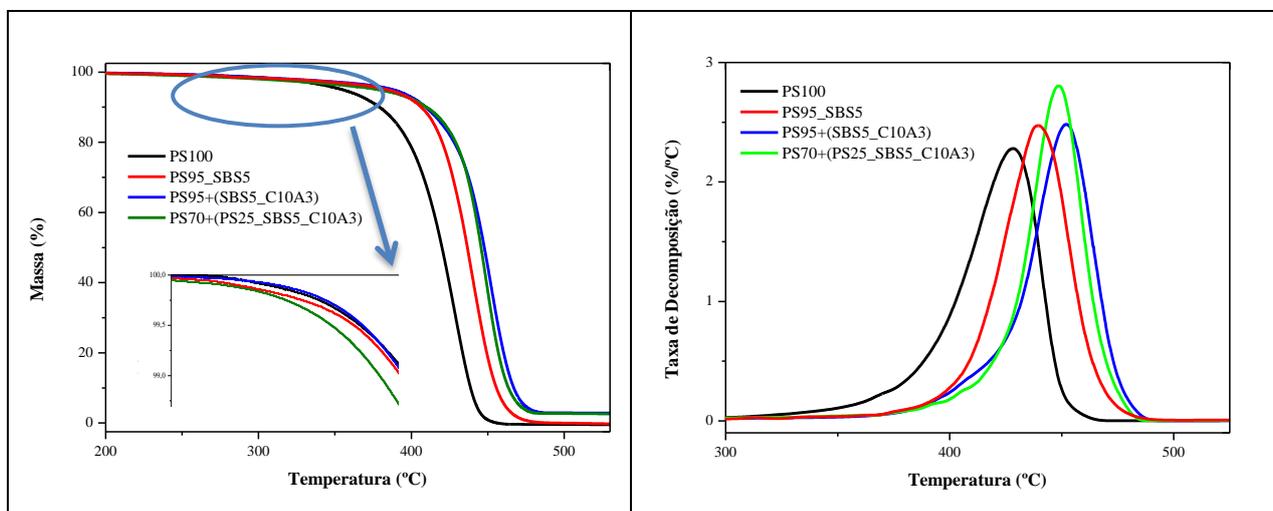


Figura 66: Curvas de TGA (a) e DTG (b) e da região expandida para avaliar a presença de solvente no nanocompósito PS70+(PS25_SBS5_C10A3).

O nanocompósito PS95+(SBS5_C10A3) produziu o maior módulo de armazenamento tanto em relação a este grupo de amostras quanto aos nanocompósitos obtidos sem solvente (Figura 67 e Tabela 27). Para a obtenção deste nanocompósito, foi processado na extrusora primeiramente somente SBS e a argila. O SBS e a argila foram previamente postos em contato com o solvente. Na sequência o solvente foi retirado. O PS foi adicionado no segundo processamento. Esta sequência de adição fez com que a argila ficasse nos domínios de SBS produzindo uma maior rigidez na fração elastomérica da blenda. O endurecimento da fase borracha do nanocompósito PS95+(SBS5_C10A3) fez com que E' fosse superior ao da outro nanocompósito, evidenciado pela diminuição do pico da T_g da borracha (Figura 68). Na amostra PS70+(PS25_SBS5_C10A3) ocorreu uma redução na temperatura de transição vítrea tanto na fração butadiênica como da estirênica em relação à blenda, devido provavelmente ao efeito plastificante das moléculas do solvente.

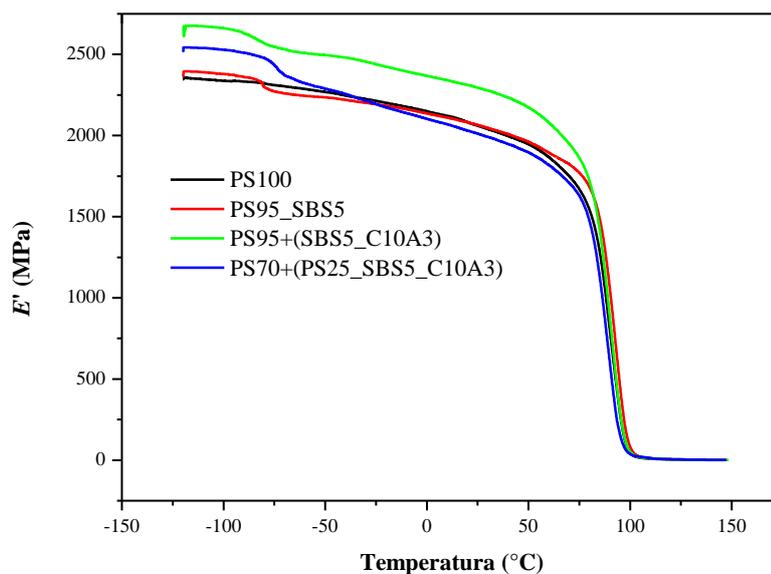


Figura 67: Gráfico Módulo de Armazenamento E' x Temperatura.

Tabela 27: Propriedades Dinâmico-Mecânicas

Amostras*	E' (25 °C) (MPa)	DMA (T_g SBS) (°C)	Tan δ (SBS)	DMA (T_g PS) (°C)	Tan δ (PS)
PS100	2061	-	-	101,7	2,32
PS95_SBS5	2065	-79,5	0,0035	103,1	2,03
PS95+(SBS5_C10A3)	2295	-80,9	0,0025	101,1	2,10
PS70+(PS25_SBS5_C10A3)	2012	-74,5	0,0031	98,7	1,65

O nanocompósito PS70+(PS25_SBS5_C10A3) e aquele obtido por via seca apresentaram curvas de E' x Temperatura bastante semelhantes (Figura 69).

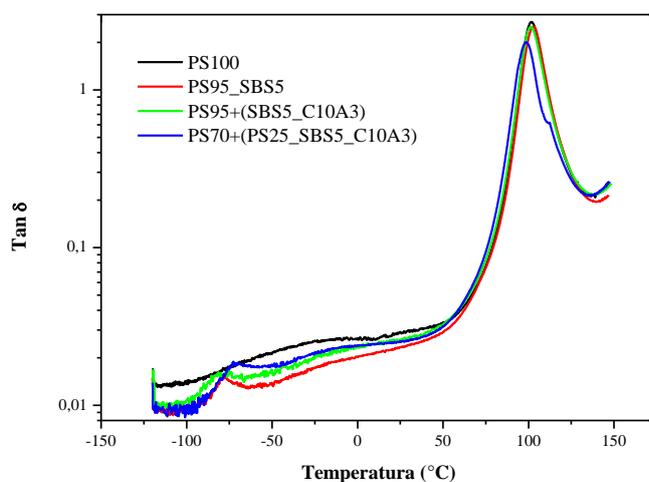


Figura 68: Tan δ do poliestireno, da blenda com SBS e de seus nanocompósitos.

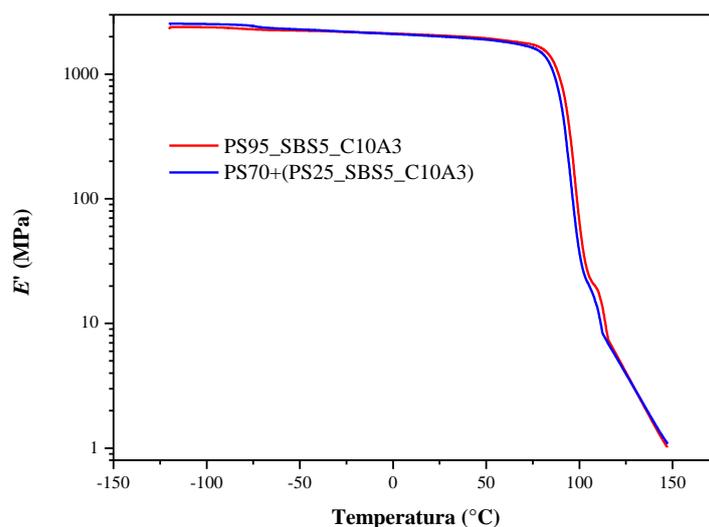


Figura 69: Gráfico do Módulo de Armazenamento dos nanocompósitos PS95_SBS5_C10A3 e PS70+(PS25_SBS5_C10A3).

Concluindo, não houve grande diferença nas propriedades comparando com e sem solvente. A amostra onde a argila (3%) e o SBS (5%) foram impregnados em solvente antes da extrusão com o PS resultou no maior módulo de armazenamento entre todos.

5.5. O USO DO COPOLÍMERO SEBS COMO AGENTE TENACIFICADOR DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIESTIRENO

Foram produzidos nanocompósitos de poliestireno com diferentes argilas com o objetivo de avaliar os efeitos da adição do SEBS, a SBS hidrogenada, no grau de intercalação e em algumas propriedades.

Estudos preliminares com XRD foram realizados com os nanocompósitos de poliestireno obtidos com diferentes argilas comerciais e os seus respectivos nanocompósitos tenacificados. Foi avaliado o efeito da adição de SEBS no espaçamento interlamelar da argila em relação ao nanocompósito não tenacificado. O decaimento do pico principal relativo à argila nos nanocompósitos pode indicar a separação das camadas de argila com a formação de estruturas intercaladas e / ou esfoliadas [144] ou ser o efeito da orientação aleatória das partículas de argila na matriz polimérica. No nanocompósito PS100_C10A3, o pico em $2\theta = 5,45^\circ$ ($d = 1,62$ nm) e o pico largo em $2\theta = 5,25^\circ$ ($d = 1,68$ nm) em ângulos maiores que o registrado para a C10A (Figura 70a). Isto pode ter ocorrido pela modificação do espaço das galerias durante o processamento e causando relaxação do surfactante intercalado [95]. Outra possível causa para este deslocamento pode ser devido a compatibilização favorável entre o PS e a argila C10A, de modo que o surfactante seja lixiviado do espaço interlamelar e atraído pelo bloco estirênico do SEBS [102].

Os difratogramas dos nanocompósitos formados com a argila C15A e com a C20A (Figuras 70b e 70c) mostraram comportamento bastante semelhante entre si. Estas argilas foram selecionadas em função de conterem o mesmo cátion orgânico, mas apresentarem concentrações diferentes deste cátion. Primeiramente, os nanocompósitos formados com o poliestireno não tenacificado mostraram dois picos e o pico em 2θ de 5,20 é o de reflexão do de 2,60. Esse último é estreito e intenso indicando uma maior orientação da argila.

Nos nanocompósitos tenacificados, o pico da argila está deslocado para ângulos mais baixos quando comparado à argila pura e os do nanocompósitos sem o elastômero (2,50° para 2,30° e de 3,20° para 2,30°) indicando maior espaçamento entre as camadas. Ambos os picos são intensos e não foi possível determinar o final de sua formação por causa do limite da análise. Contudo, eles dão uma indicação de um aumento da intercalação.

Embora as argilas C15A e C20A tenham o mesmo modificador orgânico, o conteúdo do sal de amônio na última é menor. A maior concentração do modificador orgânico torna mais difícil a penetração das moléculas do polímero nesta estrutura. Contudo, o limite máximo de intercalação é atingido com as duas argilas, em torno de 2θ de 2,50-2,52 [145].

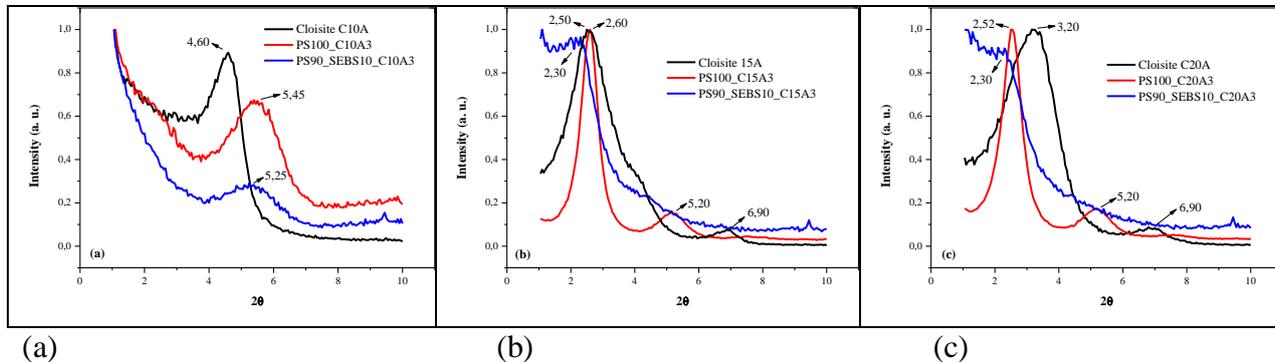


Figura 70: XRD difratogramas dos nanocompósitos (a) argila C10; (b) argila C15; (c) argila C20.

Os nanocompósitos com concentrações diferentes de SEBS e produzidos com a argila C20A apresentaram nos difratogramas de raio X uma redução na intensidade dos picos com o aumento da proporção de SEBS (Figura 71).

Nos nanocompósitos de poliestireno não tenacificados são observadas a formação de estruturas bastante compactas, especialmente aquelas formadas com a argila C10A (Figura 72). Estas estruturas observadas em uma magnificação maior mostraram um certo grau de afastamento entre as camadas de argila. Comparando-se a estrutura destes nanocompósitos com

aqueles tenacificados com SEBS (Figura 73) percebe-se que o tamanho das partículas é menor, que as camadas de argila estão mais afastadas entre si e com menor grau de orientação.

A argila C20A produziu nanocompósitos cuja imagem TEM na Figura 73c registrou detalhes estruturais e de distribuição das cargas que justificam a maior resistência ao impacto (Tabela 30) em relação aos nanocompósitos das demais argilas (Figuras 73a e 73b) como a presença de uma dobra em uma estrutura com poucas camadas de argila (um indicativo de maior afastamento das camadas) e também a maior desorientação das camadas de argila. Estes resultados foram obtidos com a mesma taxa de cisalhamento produzida durante a extrusão. Desta forma, com o objetivo de detalhar melhor o desempenho da argila C20A mais duas blendas e seus respectivos nanocompósitos foram produzidos e analisados.

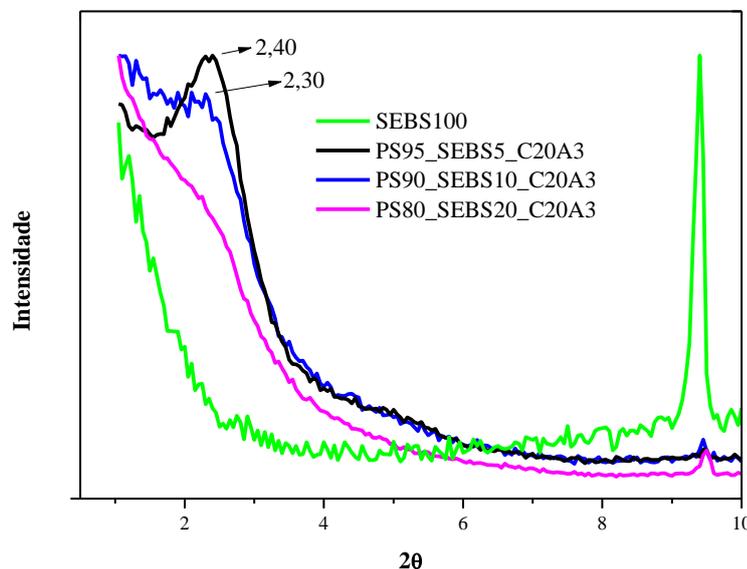
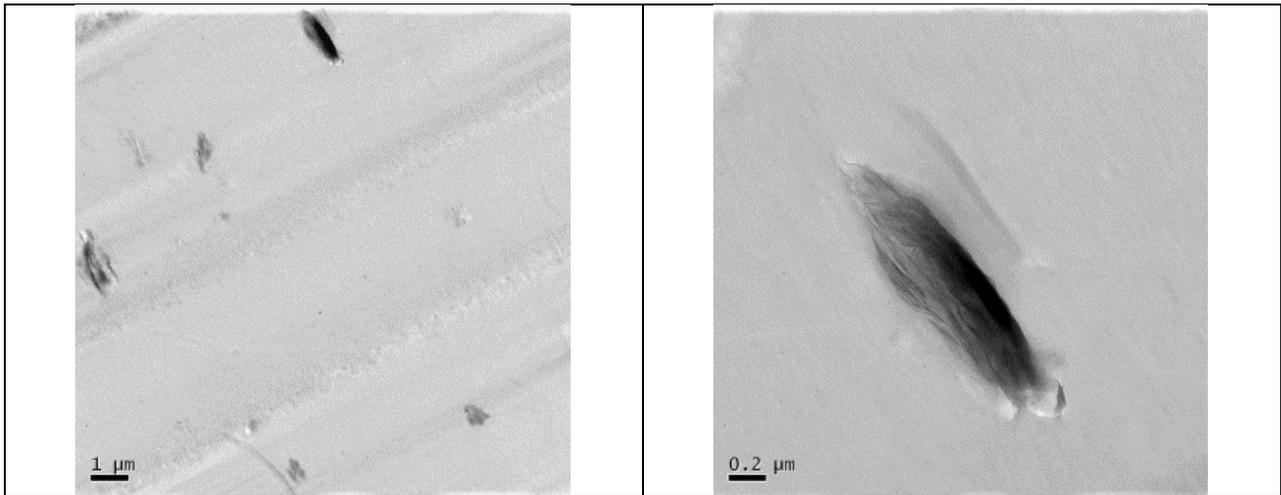
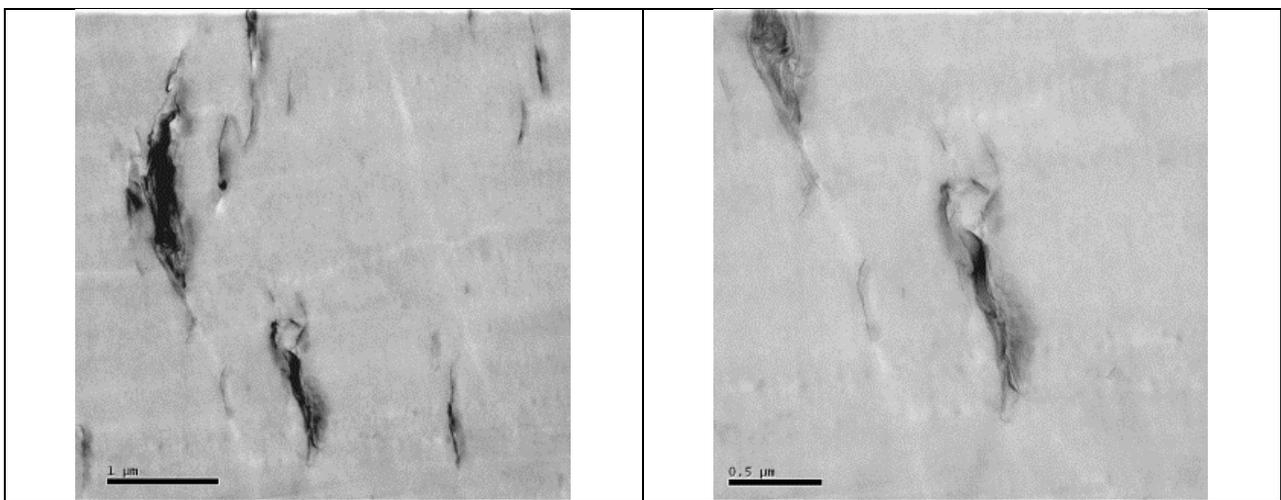


Figura 71: Difratogramas de raio x do SEBS e dos nanocompósitos de poliestireno tenacificado com diferentes concentrações de SEBS.

Nos nanocompósitos de PS tenacificados, (Figure 73a-c), identifica-se imagens de estruturas intercaladas esfoliadas. O nanocompósito produzido com a argila C20A mostrou estruturas intercaladas com poucas camadas e estruturas esfoliadas com menor grau de orientação frente à direção preferencial relativa aos outros nanocompósitos. Além disso, foi observado uma dobra (*kinking*) isolada e bem definida (Figura 73d) e isso é definido como a falha de uma placa por uma deformação severa e localizada em um único ponto ao longo da placa durante flexão elástica uniforme. [146]. Estas estruturas ocorrem devido a forças de mistura durante o processamento de nanocompósitos que curvam as camadas de argila e eventualmente podem atingir este formato para aliviar as tensões [147, 148].



(a)



(b)

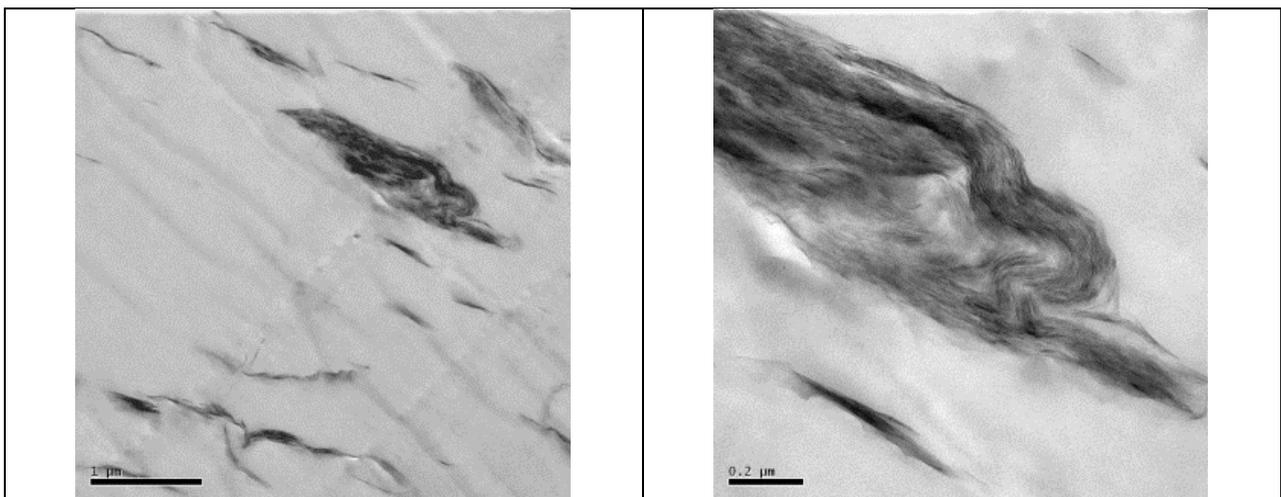
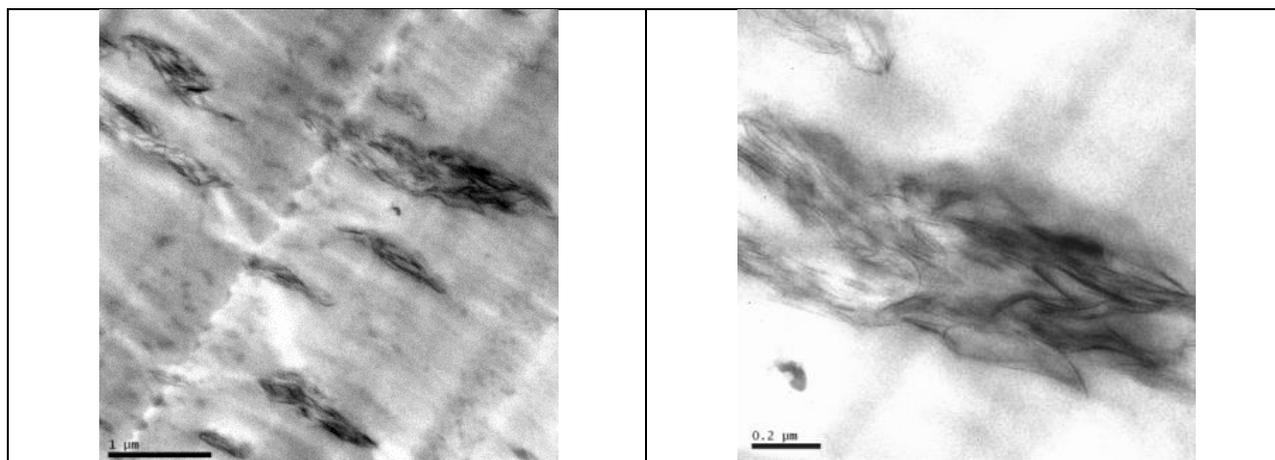


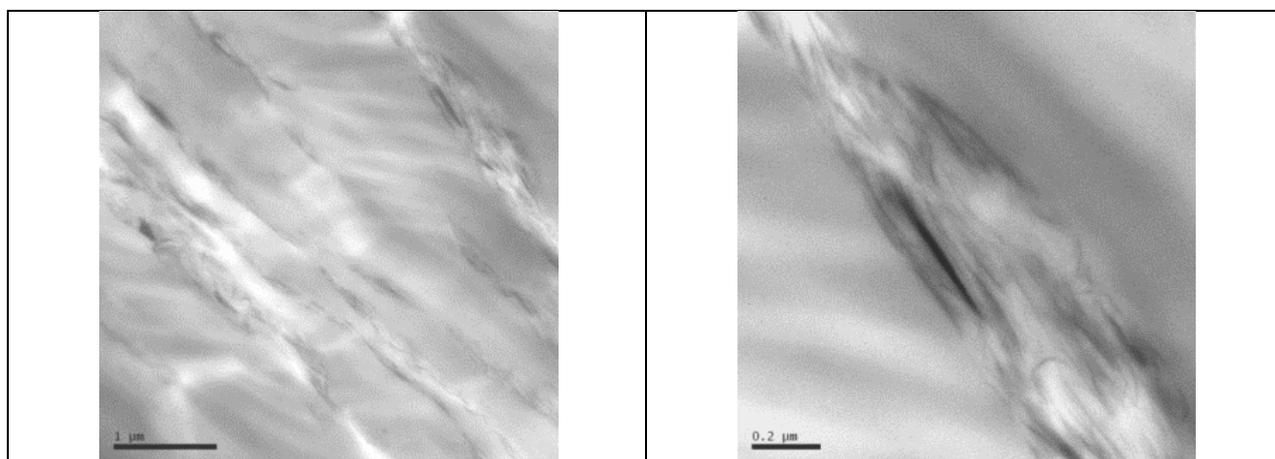
Figura 72: Imagens TEM: (a) PS100_C10A3, (b) PS100_C15A3, (c) PS100_C20A3.

Foram processadas amostras adicionais de nanocompósitos produzidos com C20A em concentrações de 5% e 20% de SEBS e as imagens estão na Figura 74. As partículas de argila no

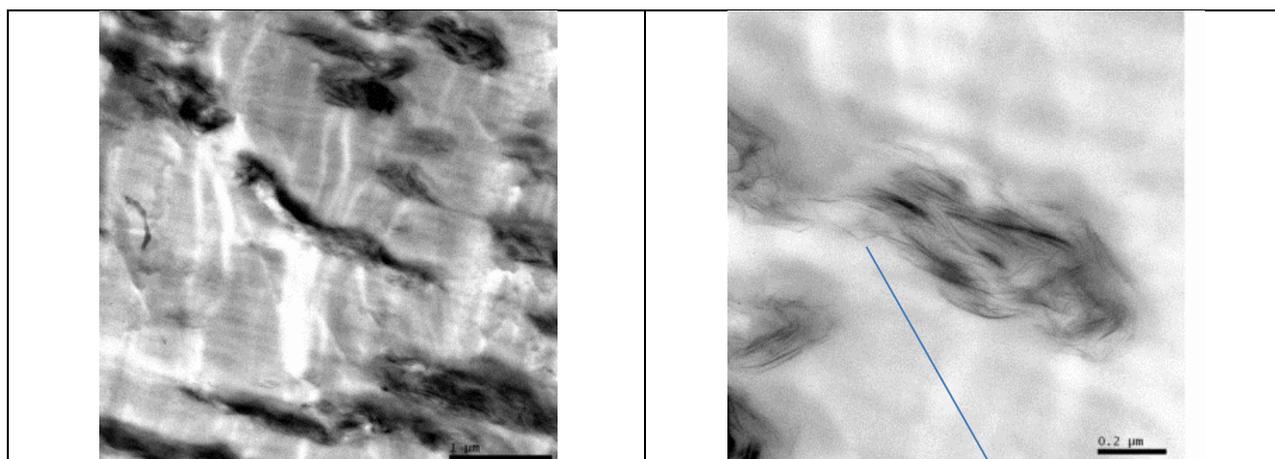
nanocompósito com 5% em SEBS apresentaram as camadas do silicato mais próximas e alinhadas do que as amostras mais concentradas em SEBS.



(a)

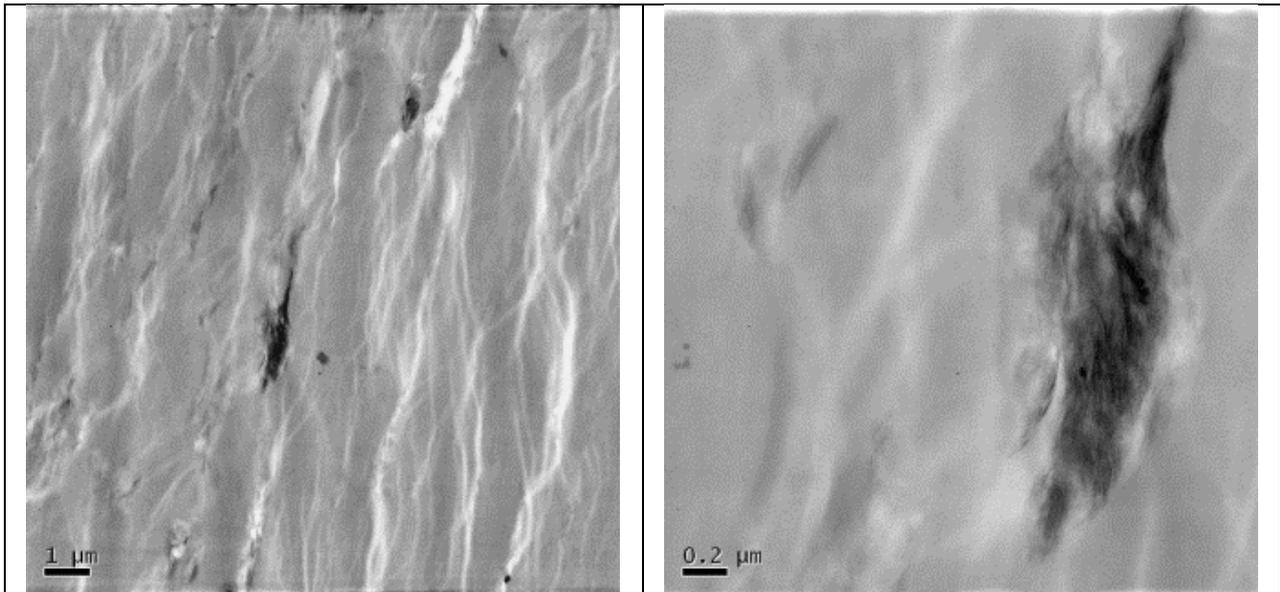


(b)

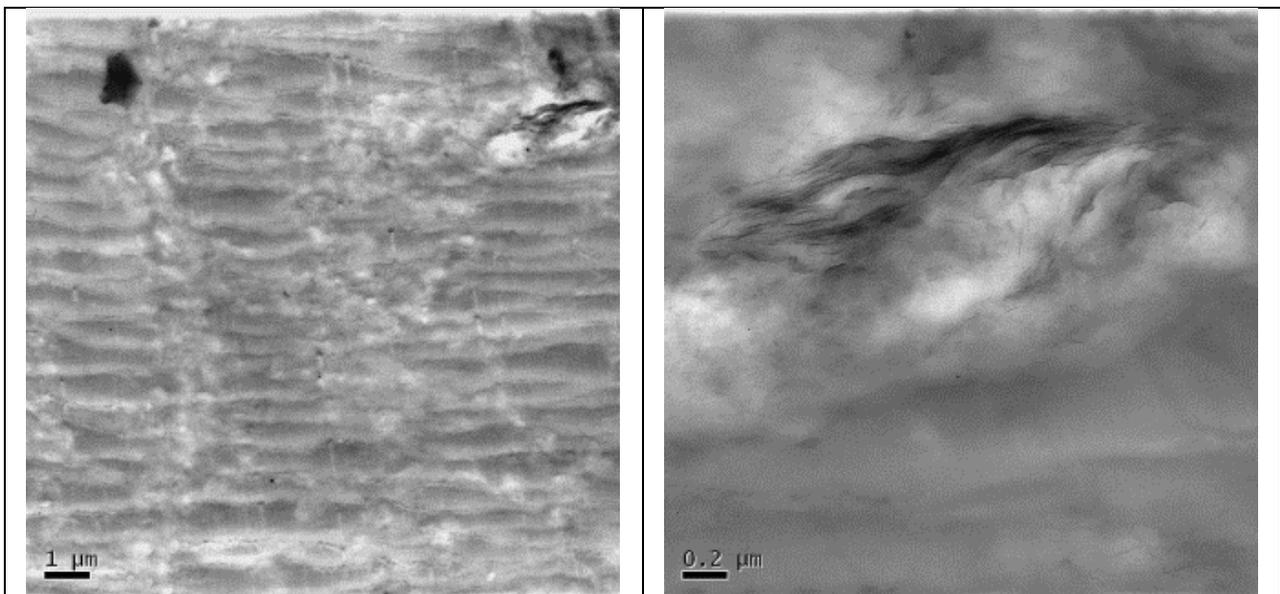


(c)

Figura 73: Imagens TEM (a) PS_SEBSg_C10, (b) PS_SEBSg_C15, (c) PS_SEBSg_C20 (d) *Kinking* ampliado.



(a)



(b)

Figura 74: Imagens TEM (a) PS95_SEBS5_C20A3, (b) PS80_SEBS20_C20A3

A fase elastomérica para tenacificar um polímero deve estar dispersa em pequenas partículas na matriz. A faixa de tamanho ideal das partículas de borracha para tenacificação em blendas de poliestireno varia de 1 a 2,5 μm . O tamanho das partículas de elastômero e o grau de distribuição na matriz polimérica depende da miscibilidade das duas fases e da maneira pela qual elas foram misturadas [74]. Nas imagens SEM, a seguir, observa-se tanto na blenda quanto em seus nanocompósitos regiões nas quais o SEBS foi extraído com heptano, deixando uma quantidade significativa de vazios com diâmetro superior a 2,5 μm . Este pode ser o motivo pelo qual a resistência ao impacto não tenha sido maior que os resultados obtidos neste estudo (Tabela 28). Os nanocompósitos tenacificados com a argila C20A foi a que melhor se

aproximou destes valores de referência, com a distribuição dos domínios elastoméricos de modo mais simétrico e com resistência ao impacto média superior aos demais nanocompósitos com o percentual de 10% em SEBS.

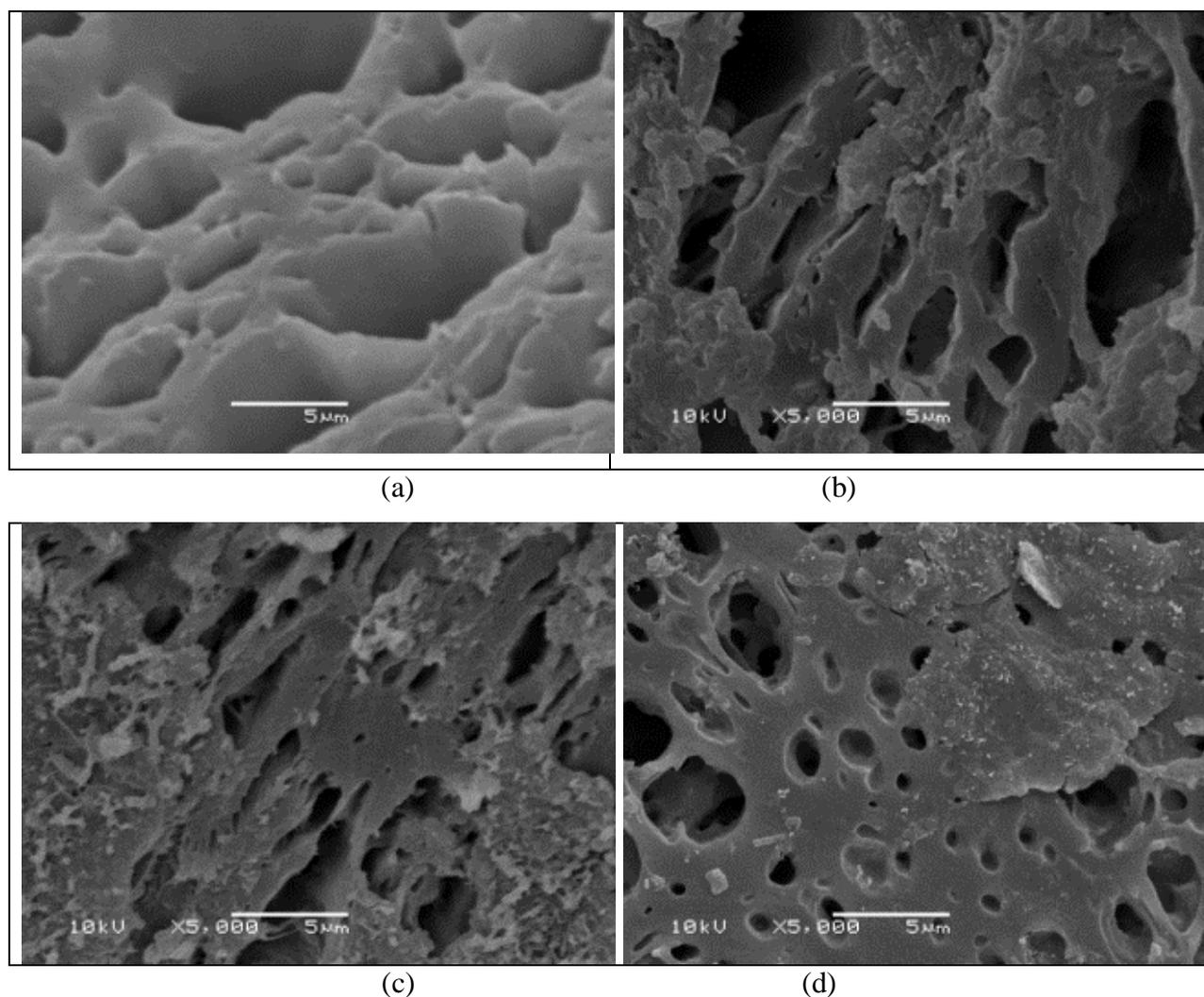


Figura 75: (a) Imagens SEM, (a) blenda PS90_SEBS10; (b) PS90_SEBS10_C10A3; (c) PS90_SEBS10_C15A3; d) PS90_SEBS10_C20A3.

O comportamento dinâmico mecânico do poliestireno e de seus nanocompósitos tenacificados foram analisados em função da temperatura. A rigidez das organoargilas é superior a dos polímeros, mas a concentração normalmente utilizada em nanocompósitos é de até 5%. Então, para haver uma elevação significativa no módulo de armazenamento do nanocompósito, a carga deverá apresentar elevada razão de aspecto e apresentar, em função do surfactante, uma interação favorável com a matriz polimérica. Estruturas intercaladas e preferencialmente esfoliadas apresentam maior razão de aspecto do que estruturas aglomeradas (tactoides) [108]. As estruturas intercaladas contêm segmentos de cadeias poliméricas presentes no espaço

interlamelar. Este fato ajuda na transferência da rigidez da carga para as cadeias poliméricas. A blenda com a argila C15A apresentou um pequeno aumento no módulo de armazenamento, cerca de 4,5 % em relação à respectiva blenda sem argila na temperatura de 25 °C (Figura 76a e Tabela 28).

A temperatura de transição vítrea (T_g) foi determinada tendo por referência o pico de $\tan \delta$ (Figure 76b e Tabela 28). Os nanocompósitos não apresentaram variações significativas na T_g em relação ao bloco estirênico da blenda.

Os valores de FWHM em relação ao pico de $\tan \delta$ relativo aos blocos EB e estirênico estão nas Figuras 77a e 77b, Tabela 28. O nanocompósito formado com a argila C20A obteve um pequeno aumento na FWHM relativo ao bloco EB do SEBS em relação à blenda, enquanto o com a C15A uma pequena redução. Quanto maior o alargamento da curva, maior a afinidade da carga pela fração polimérica analisada [111]. Com relação ao bloco estirênico, todos os nanocompósitos mostraram FWHM bastante semelhantes. Este conjunto de dados indica que as argilas se repartem em diferentes proporções nos blocos EB e estirênico de acordo com a estrutura e concentração do surfactante na argila para uma mesma proporção de argila na blenda.

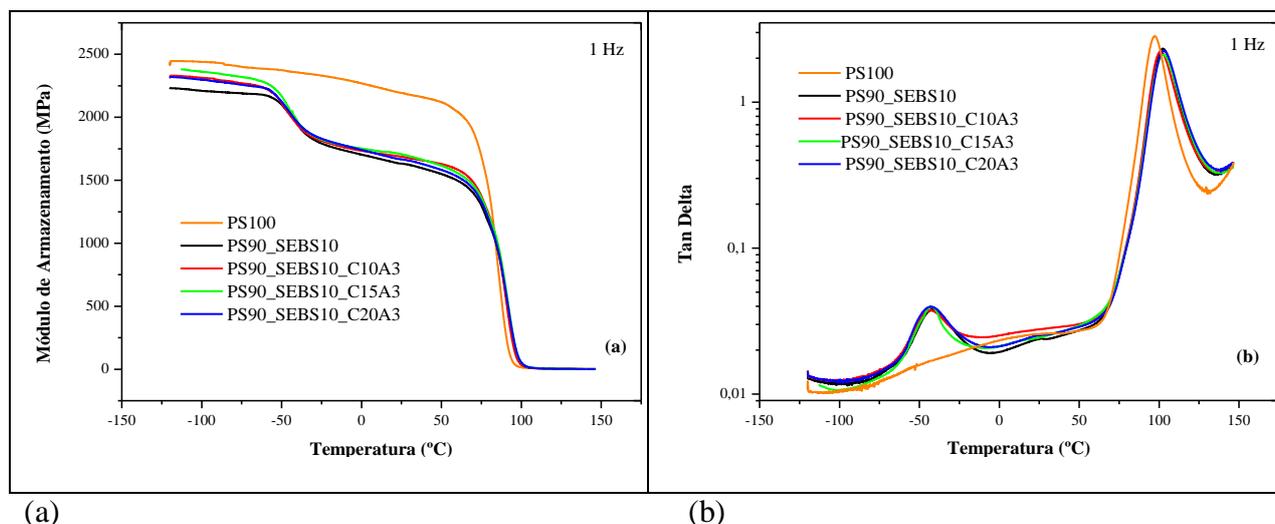


Figura 76: Gráficos de DMA (a) Módulo de Armazenamento x Temperatura; (b) $\tan \delta$ x Temperatura.

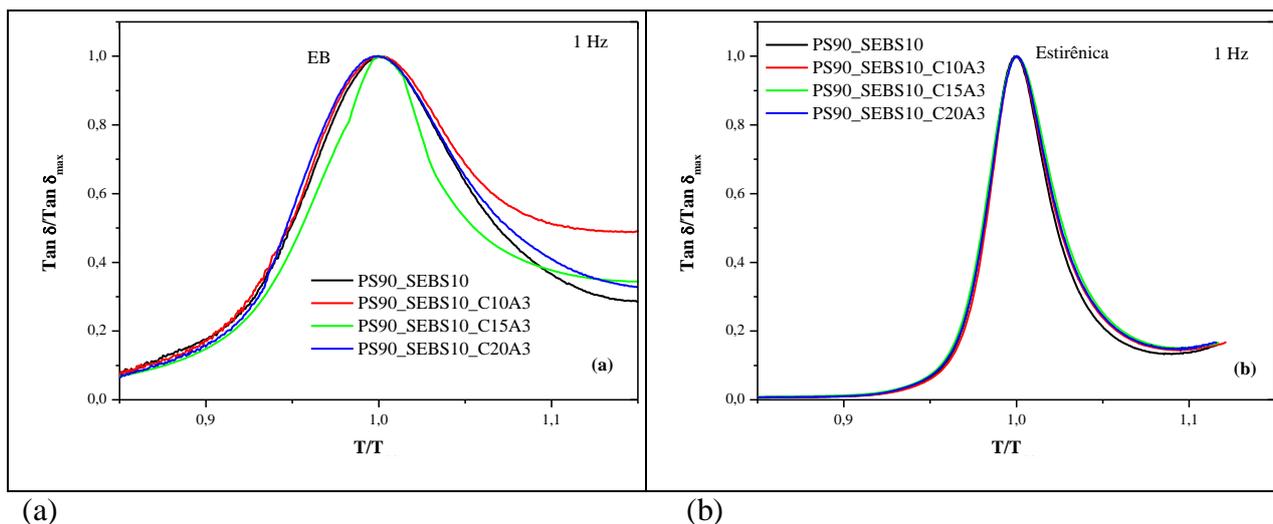


Figura 77: Gráficos normalizados de $\tan \delta$ referente ao (a) bloco EB do SEBS; (b) bloco estirênico do SEBS).

Tabela 28: Propriedade Dinâmico-Mecânicas e FWHM do PS, do SEBS, da blenda e dos nanocompósitos produzidos com as argilas Cloisite 10A, 15 A e 20A.

Amostras	Módulo de Armazenamento 25°C	T_g (EB) (°C)	FWHM	T_g (estireno) (°C)	FWHM
PS100	2194	-	-	97,3	0,03078
PS90_SEBS10	1632	-41,3	0,08413	102,5	0,03610
PS90_SEBS10_C10A3	1686	-43,1	0,08294	101,0	0,03704
PS90_SEBS10_C15A3	1706	-43,1	0,06085	102,5	0,03820
PS90_SEBS10_C20A3	1666	-42,6	0,09019	102,9	0,03728
SEBS100		-39,2		87,1	

O estudo adicional com a argila foi no sentido de verificar o efeito do aumento da concentração do SEBS, mantendo-se o da argila, nas propriedades anteriormente analisadas. Observou-se, como esperado nestes materiais, uma redução no módulo de armazenamento com o aumento na concentração de SEBS nas blendas puras. O efeito de reforço da argila C20A em relação às blendas de partida foi pequeno em todos os casos (Figure 78a e Tabela 29).

Tabela 29: Propriedade Dinâmico-Mecânicas e FWHM do PS, do SEBS, das blendas com diversas concentrações de SEBS e dos nanocompósitos produzidos com a argila Cloisite 20A.

Amostras	Módulo Armazenamento a 25°C	T_g (elastomérica)	FWHM	T_g (estirênica)	FWHM
PS100	2194	-	-	97,3	0,03078
SEBS100	48	-39,1	0,07693	87,0	0,04573
PS95_SEBS5	1843	-48,3	0,08072	102,5	0,03183
PS90_SEBS10	1632	-41,3	0,08413	102,5	0,03610
PS80_SEBS20	1216	-40,5	0,09562	103,8	0,03932
PS95_SEBS5_C20A3	1883	-46,2	0,07189	101,9	0,03507
PS90_SEBS10_C20A3	1666	-42,6	0,09019	102,9	0,03728
PS80_SEBS20_C20A3	1301	-42,5	0,08488	106,0	0,03753

As blendas apresentaram deslocamento da T_g para valores menores no bloco EB em relação ao SEBS100 e a redução na T_g foi maior para a blenda com menor teor de SEBS. É provável que as moléculas de PS tenham aumentado o volume livre em torno do bloco EB em função da pouca afinidade entre o PS e o bloco EB. Comparando-se as T_g dos nanocompósitos com a sua respectiva blenda, se observa um ligeiro decréscimo com o aumento do SEBS (Figure 78b e Tabela 29).

Quando se analisa a variação da T_g do bloco estirênico das blendas se observa que a SEBS eleva o valor da T_g quando comparada ao PS100 e esse aumento foi ligeiramente maior com o aumento do seu teor. Com relação FWHM, utilizando proporções menores de SEBS, esse valor é maior tanto para a blenda pura quanto para o nanocompósito (Figura 79, Tabela 29).

Na porção dos domínios estirênicos, houve um pequeno alargamento das curvas com o aumento da concentração de SEBS, mas esse aumento foi bem menor do que na fase de SEBS.

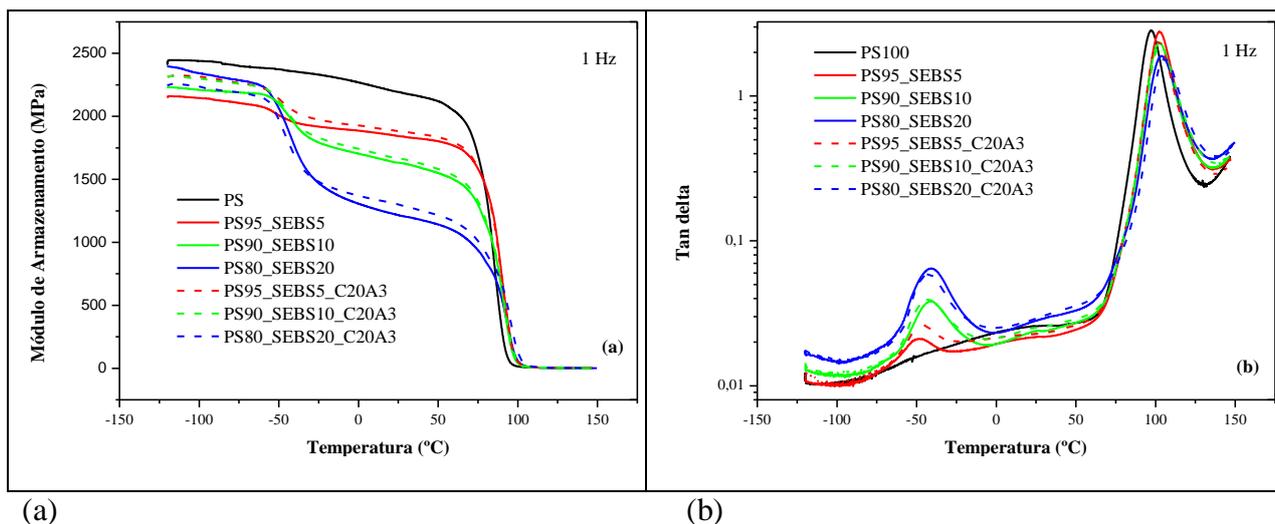


Figura 78: Gráficos de DMA (a) Módulo de Armazenamento x Temperatura; (b) Tan Delta x Temperatura para as blendas de PS_SEBS com a argila C20A.

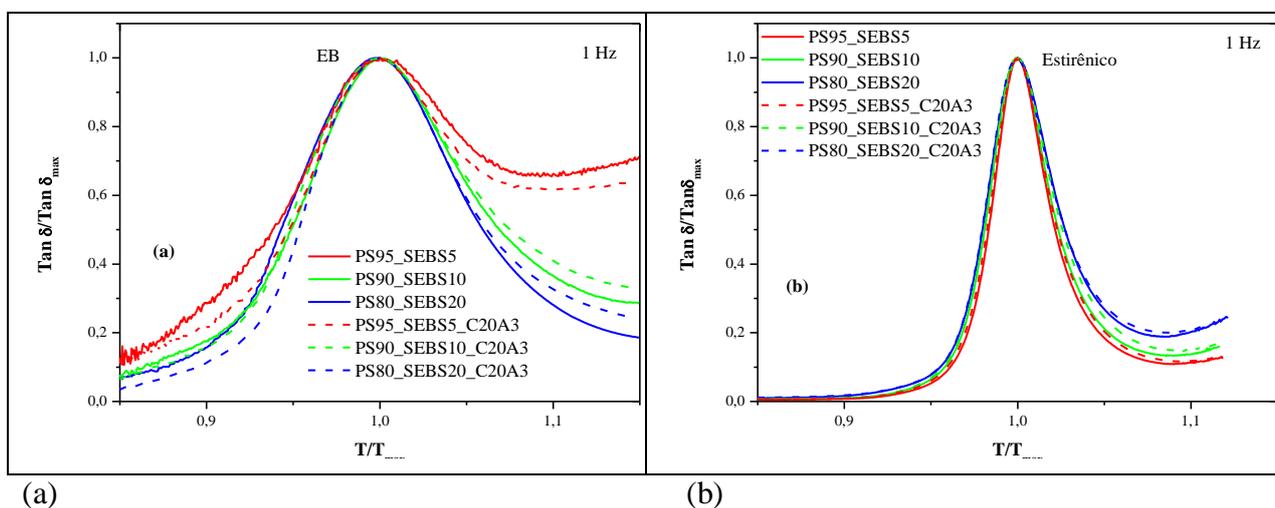


Figura 79: Gráficos normalizados de tan δ (a) fração EB; (b) fração estirênica (sty) para as blendas de PS_SEBS com a argila C20A.

O comportamento da degradação térmica das amostras está representado nas Figuras 80 e 81 como mostram os dados nas Tabelas 30. Os resultados de TGA e DTG indicam uma melhoria da estabilidade térmica dos nanocompósitos de PS, mas os valores não foram influenciados significativamente pelo tipo de argila. Com relação aos nanocompósitos das blendas de PS em comparação com amostras sem argila também houve um aumento da temperatura máxima de decomposição.

Tabela 30: DTG_{máx} dos polímeros, blendas e nanocompósitos com diferentes argilas.

Samples	T_{max} (°C)	Resistência ao Impacto (J/m)
PS100	434,3	18 ± 2
PS100_C10A3	455,1	10 ± 1
PS100_C15A3	456,5	10 ± 1
PS100_C20A3	454,7	9 ± 0
PS95_SEBS5	436,8	15 ± 5
PS90_SEBS10	431,2	26 ± 3
PS80_SEBS20	437,0	91 ± 7
PS90_SEBS10_C10A3	456,5	39 ± 6
PS90_SEBS10_C15A3	459,0	34 ± 11
PS90_SEBS10_C20A3	459,0	44 ± 10
PS80_SEBS20_C20A3	442,8	113 ± 2
PS95_SEBS5_C20A3	460,0	25 ± 3
SEBS100	445,2	-

Além destas análises, foi avaliada a influência da concentração de SEBS sobre a temperatura de máxima taxa de perda de peso (DTG_{máx}) nas blendas e nos seus nanocompósitos produzidos com a argila C20A. Os resultados estão nas Figuras 82 e na Tabela 30. Apesar de o SEBS ter a temperatura de máxima perda de massa (DTG_{máx}) maior que a do PS, a adição de SEBS reduziu a (DTG_{máx}) do PS. Com relação aos nanocompósitos, o mais concentrado em SEBS apresentou redução na DTG_{máx} em relação aos outros.

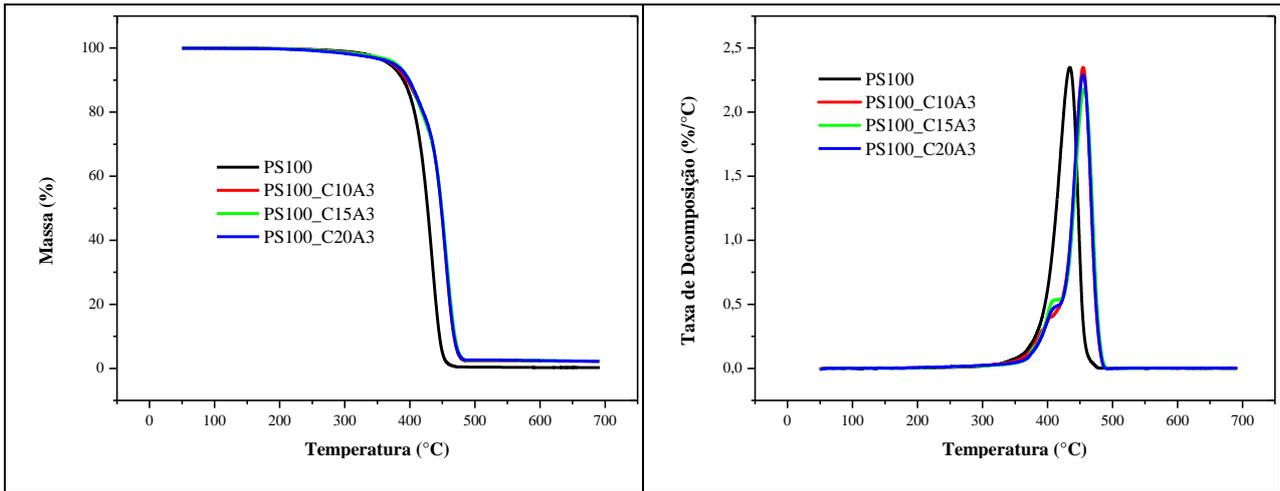


Figura 80: TGA e DTG do PS e de seus nanocompósitos.

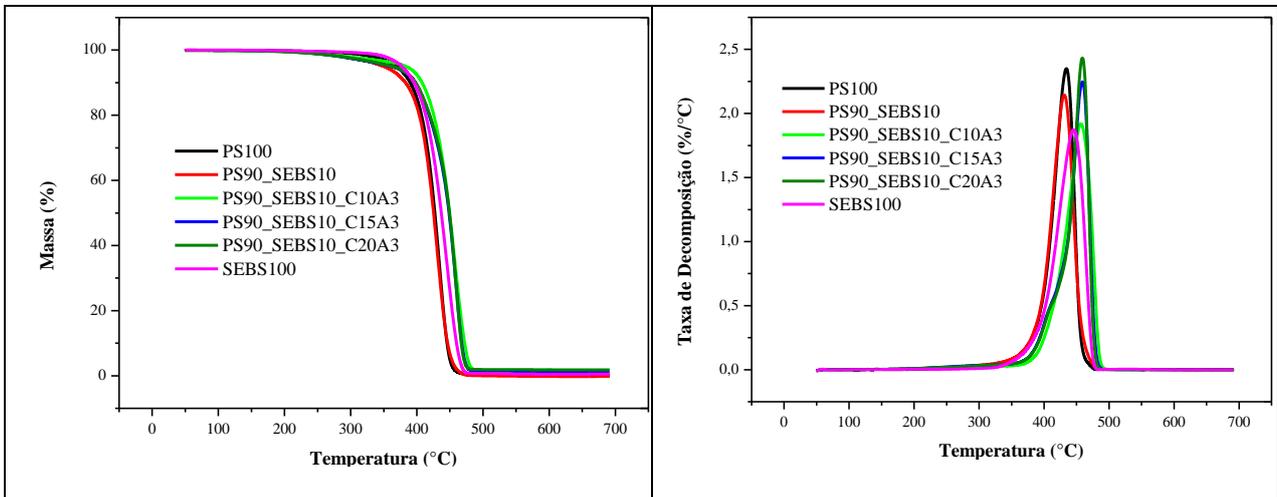


Figura81: TGA e DTG do PS, SEBS, blends e de seus nanocompósitos.

Com relação às propriedades mecânicas, a adição de argila modificada ao poliestireno, independentemente do tipo de surfactante, proporcionou uma redução na resistência ao impacto do poliestireno original. A presença de tactóides com estrutura compacta favorece a concentração de tensão, diminuindo a resistência ao impacto do material.

Como pode ser visto para o PS90_SEBS10 (Tabela 30), usando-se ANOVA, não há diferença estatística entre os resultados de resistência ao impacto dos nanocompósitos de poliestireno. Não há também nenhuma diferença entre os três tipos de nanocompósitos tenacificados. Houve diferença na resistência ao impacto somente entre os nanocompósitos formados com a argila C10A e a C20A em relação à blenda.

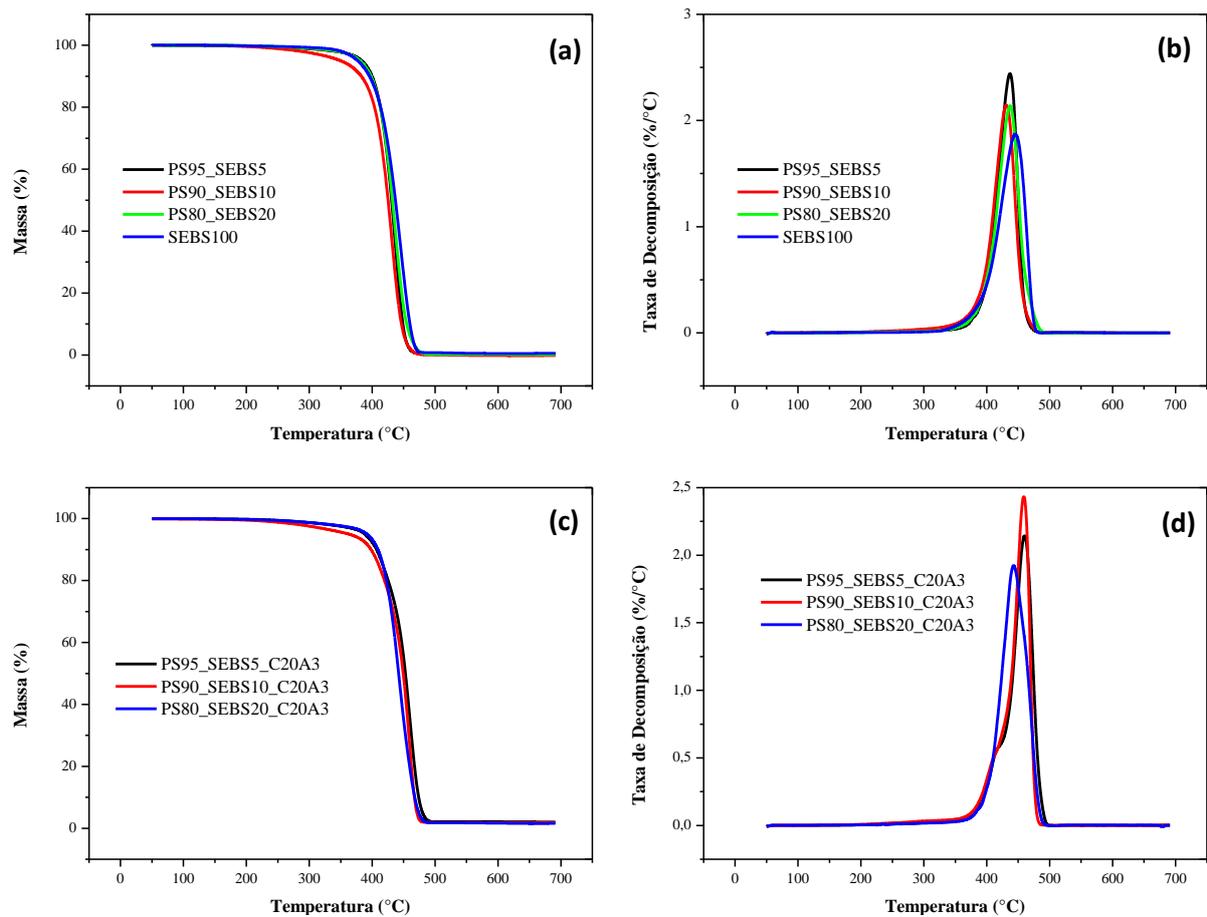


Figura 82: TGA e DTG das blendas de PS e SEBS blendas (a) e (b) e de seus nanocompósitos (c) e (d).

No estudo adicional com a argila C20A, esta foi adicionada às blendas com concentração de 5% e 20% de SEBS, mantendo-se a concentração de argila constante. Foi observado que a blenda PS95_SEBS5 apresentou um valor médio de resistência ao impacto tão baixo quanto o poliestireno inicial (Figura 83). Portanto, este material não foi tenacificado. Com respeito ao nanocompósito desta blenda, houve um incremento na resistência ao impacto quando comparado ao mesmo poliestireno. Os nanocompósitos das blendas obtiveram maior resistência ao impacto do que as suas respectivas blendas.

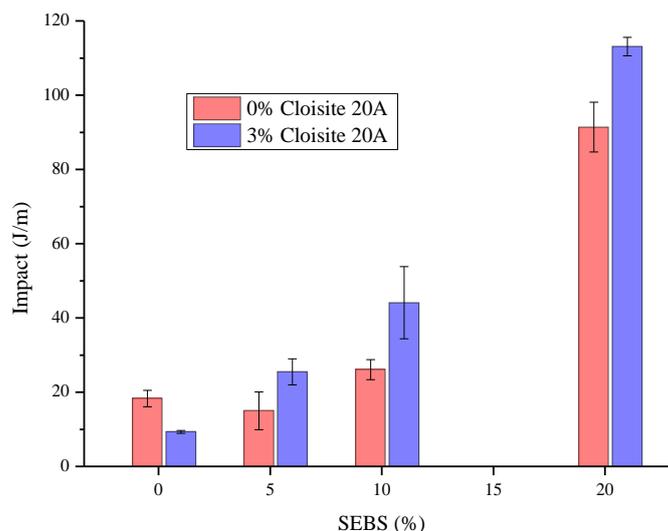


Figura 83: Resistência ao impacto em função da concentração da argila C20A e de SEBS.

As blendas e os nanocompósitos com a argila C20A com 10% e 20% de SEBS apresentaram resistência ao impacto similar ao de vários produtos de poliestirenos de alto impacto (HIPS) de diferentes fabricantes (ver tabela abaixo, alguns exemplos). Com estes resultados pode-se afirmar que as empresas de terceira geração do setor petroquímico têm a possibilidade de desenvolver as suas próprias blendas de PS tenacificados e que com a adição da argila adequada a estas blendas podem melhorar a resistência ao impacto de modo bastante econômico e específico em relação ao seu produto.

O tipo de organoargila não produziu variações significativas no módulo de armazenamento em relação à temperatura. A partir dos gráficos de $\tan \delta$ e do cálculo de FWHM verificou-se que as argilas se distribuem nos blocos EB e estirênica de acordo com a estrutura e concentração do surfactante na argila para uma mesma proporção de argila na blenda. A concentração do agente tenacificante parece influenciar no grau de heterogeneidade das blendas e de seus nanocompósitos da argila C20A tanto em relação ao bloco EB quanto ao estirênico.

As argilas utilizadas neste estudo tiveram desempenhos semelhantes no que diz respeito à degradação térmica. A temperatura mais alta da degradação térmica dos nanocompósitos foi de cerca de 25 ° C acima da temperatura registada para a blenda

Tabela 31: Resistência ao impacto de alguns poliestirenos HI para comparação com os nanocompósitos de PS e SEBS com argila C20A e com 10% e 20% de SEBS.

HIPS <i>grades</i>	Resistência ao Impacto (J/m)
Aarolene® ARPS HI 100-3	80 - 110
CERTENE™ 1320	110
Innova SR550	110
Kumho PS HI-420T	35
Kumho PS HFH-400	98
PSG PS 2210	75
STYRON™ 438	91
TOTAL PETROCHEMICALS Polystyrene 260-25	59 - 76
Kingfa FRHIPS-100	95

Fonte: <http://prospector.ides.com/>

A resistência ao impacto das blendas aumentou quando as argilas foram adicionadas. Esta é uma evidência da afinidade da argila com a blenda e do grau satisfatório de dispersão atingido. Se houvesse apenas tactoides presentes, existiria uma maior possibilidade de fragilização deste material em função da concentração de esforços.

5.6. EFEITO DA ADIÇÃO DE UM OLIGÔMERO DE POLIESTIRENO NA OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS TENACIFICADOS COM SEBS

Este estudo tem por objetivo melhorar as propriedades de um nanocompósito de poliestireno tenacificado com SEBS, principalmente a resistência ao impacto. Manias et al. observaram que o preenchimento das galerias do silicato com o PS ocorre em uma escala de tempo mais rápida que a auto-difusão do PS na própria matriz polimérica. Também relataram que o coeficiente de difusão efetiva (D_{eff}) é inversamente proporcional ao grau de polimerização e se houver a interação com as paredes da galeria, (D_{eff}) decresce [57].

Tanoue et al. produziram diferentes tipos de nanocompósitos de poliestireno até uma concentração de 20% em massa de argila. Este estudo concluiu, a partir de imagens de

microscopia TEM, que o espaço entre as camadas aumenta quando a massa molecular do polímero decresce [149]. Harrats and Groeninckx colocaram em questão o efeito de oligômeros e polímeros de alta massa molecular sobre a estrutura dos nanocompósitos. Alguns estudos apontavam que oligômeros resultavam somente em uma estrutura intercalada enquanto que cadeias de alta massa molar causavam a ruptura da estrutura do silicato em camadas, ou eles poderiam ser (sem as espécies de pequena massa molar) incapazes de até mesmo causar a intercalação. Assim, a ideia é trabalhar com um polímero polidisperso, no qual as cadeias de menor massa molar podem simplesmente difundir para as galerias do silicato facilitando a inserção progressiva de cadeias com cada vez maior massa molar. Esta hipótese sugere a possibilidade que, sob as mesmas condições de obtenção de um nanocompósito, polímeros com distribuição de massa molar mais larga seriam mais eficientes que os polímeros com distribuição mais estreita na geração de estruturas esfoliadas [150].

Baseado nestas hipóteses, os objetivos deste estudo são adicionar oligômeros de PS a um nanocompósito de poliestireno tenacificado e examinar os efeitos do nível de dispersão, tamanho de partículas, grau de intercalação / esfoliação, mudanças nas propriedades mecânicas e térmicas e principalmente a resistência ao impacto.

O difratograma do nanocompósito sem o oligômero (PS90_SEBS10_C10A3) não apresenta nenhum pico em ângulos menores que 4.60° , o qual está relacionado com a argila C10A original (Figura84). O desaparecimento do pico não necessariamente indica a presença de estrutura esfoliada. Um nanocompósito que apresenta partículas de argila altamente desorientadas pode mostrar este mesmo perfil. As características de dispersão do nanocompósito e a presença de estruturas intercaladas / esfoliadas podem ser avaliadas por imagens TEM (Figura 85) [23, 86, 151]. O difratograma deste nanocompósito mostrou também um pico largo em $2\theta = 5,25^\circ$, ângulo maior que o registrado para a argila C10A. Este fato está relacionado provavelmente à presença de agregados de argila sem polímero nas galerias e a estruturas que foram modificadas durante o processamento em função do relaxamento das moléculas de surfactante intercalado [95].

Quando o PS de pequena massa molar (PS_{lmw}) foi adicionado ao nanocompósito de poliestireno tenacificado formando o PS90_SEBS10_PS_{lmw}1_C10A3, esse pico em $2\theta = 5,25^\circ$ decresceu a sua intensidade. A pequena massa molar do PS_{lmw} não permite o enovelamento de suas moléculas. Isto proporciona uma interação mais próxima com as moléculas do surfactante e do PS com massa molecular elevada. Assim, as moléculas de PS_{lmw} tendem a se aproximarem

das outras moléculas, incrementando as interações de natureza elétrica. É possível que este fato impeça a relaxação das moléculas do surfactante durante o processamento.

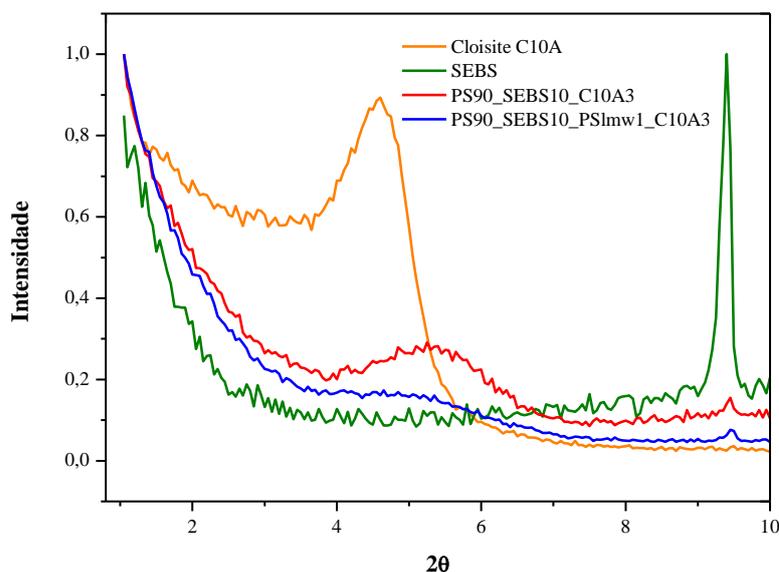


Figura 84: Difratogramas da argila Cloisite 10A e de seus nanocompósitos e SEBS.

A confirmação da nanoestrutura por TEM é mostrada na Figura 85. O tamanho dos tactoides do nanocompósito obtido com o oligômero é menor que os que não contêm PSImw. Esta observação está em concordância com os difratogramas de raio x porque o nanocompósito com PSImw não apresentou um pico definido em ângulo próximo a $2\theta = 5.25^\circ$, enquanto para a outra blenda este pico está definido, mas com pouca intensidade. O nanocompósito com oligômero mostrou uma maior presença de estruturas esfoliadas.

A variação de E' e $\tan \delta$ da blenda e dos nanocompósitos são mostrados na Figura 86. Os valores de E' a 25°C e a $\tan \delta$ são sumarizados na Tabela 32.

A amostra PS90_SEBS10 foi usada como referência para avaliar os efeitos da adição de outros materiais em relação às propriedades do poliestireno. Houve um incremento no módulo de armazenamento (E') das amostras contendo argila em temperaturas acima da T_g da fração elastomérica. Isto é devido ao efeito de reforço da argila sobre matriz polimérica [152-153]. O mesmo efeito não foi observado em temperaturas acima da T_g da fração estirênica. Este fato é evidência da maior interação da fração elastomérica com a argila do que com a fração estirênica.

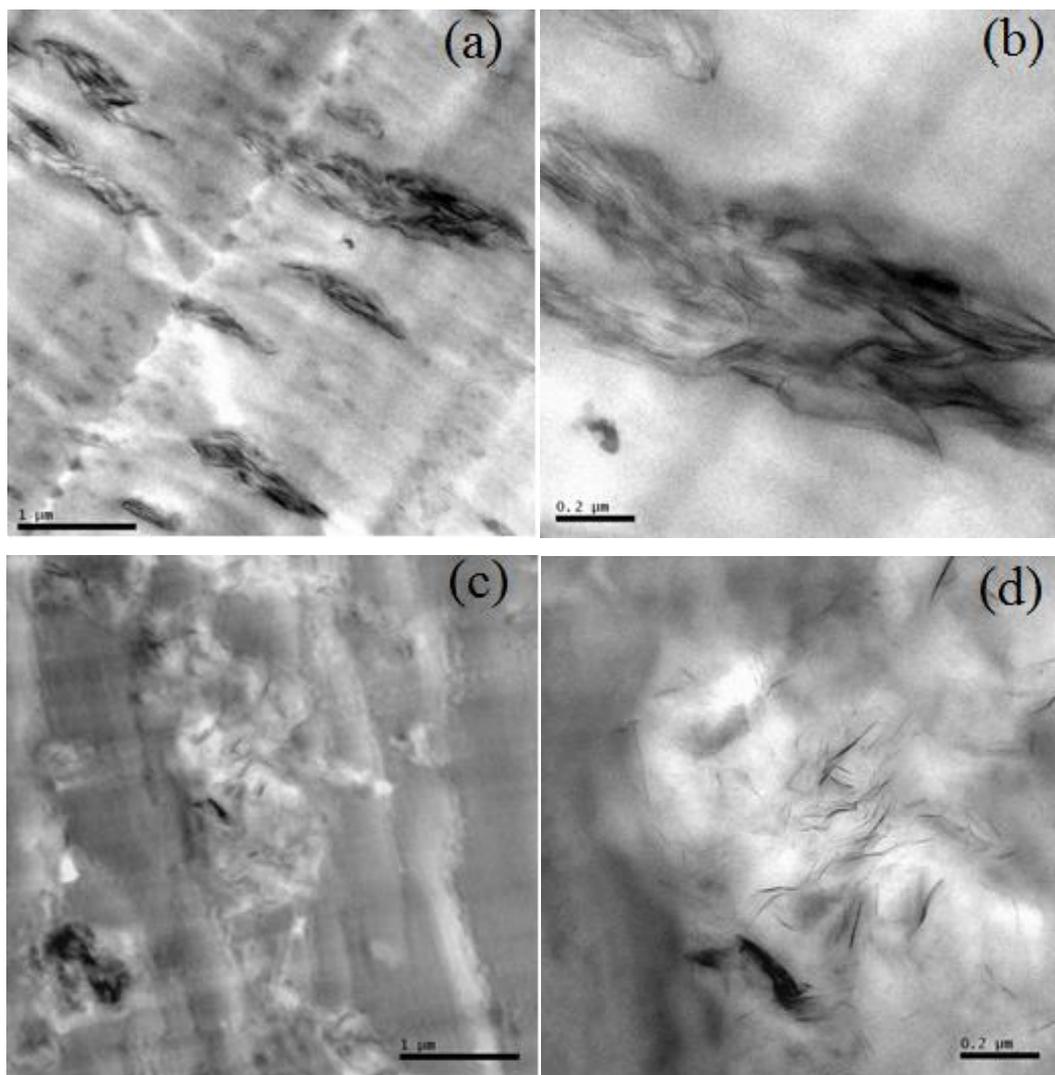


Figura 85: Imagens TEM dos nanocompósitos: (a) sem oligômero, (b) com oligômero.

Tabela 32: Propriedades térmicas e mecânicas das blendas com e sem oligômero.

Amostras	$E'_{25\text{ °C}}$ (MPa)	$T_g(\text{elast})$ (°C)	$T_g(\text{est})$ (°C)	DTG_{max} (°C)	Resistência ao Impacto (J/m)
PS90_SEBS10	1,548	- 44	104	431	26 ± 3
PS90_SEBS10_PSI _{lmw1}	1,565	- 42	102	435	30 ± 5
PS90_SEBS10_C10A3	1,679	- 44	101	457	38 ± 6
PS90_SEBS10_PSI _{lmw1} _C10A3	1,889	- 45	100	476	48 ± 7

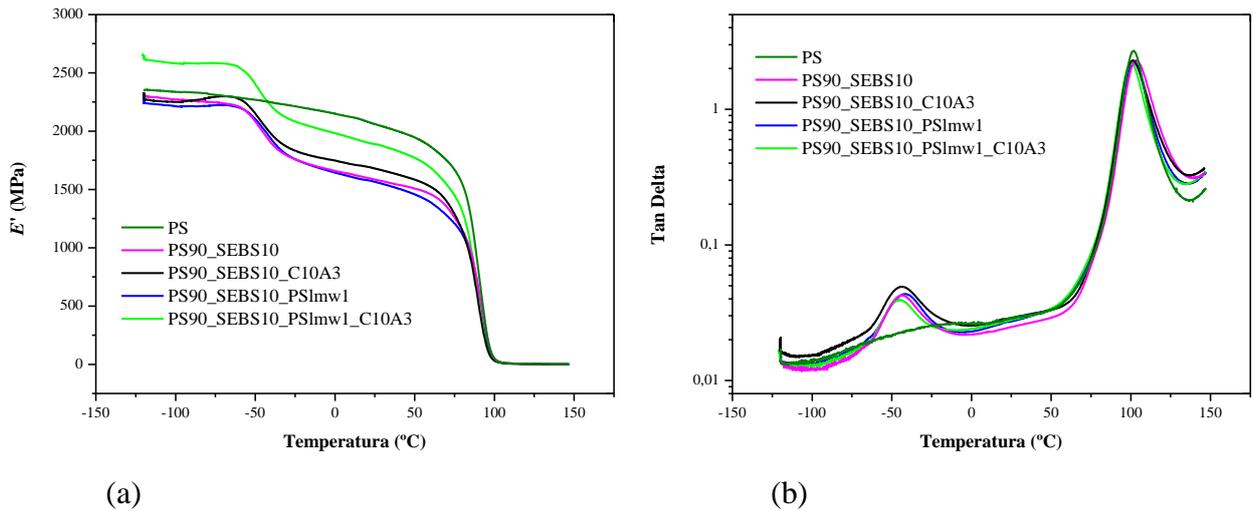


Figura 86: DMA das blendas e seu nanocompósitos: (a) E' e (b) $\tan \delta$

A adição de 1 phb PSI_{mw}1 na blenda não causou nenhum efeito no E' . Contudo a adição no nanocompósito, PS90_SEBS10_C10A3, levou ao incremento de E' na faixa de temperatura menor que a T_g (est) provavelmente devido à presença de partículas pequenas de argila.

As moléculas pequenas de PSI_{mw} provavelmente ocuparam o volume-livre entre os segmentos elastoméricos das moléculas de SEBS. Isto torna o movimento destes segmentos mais difíceis, porque as moléculas apresentam T_g de 35 °C. Com relação ao nanocompósito PS90_SEBSg10_C10A3, a adição de PSI_{mw} produziu um decréscimo na T_g (elast).

O comportamento térmico da blenda PS90_SEBS10 está representado na Figura 87 e os dados são mostrados na Tabela 32.

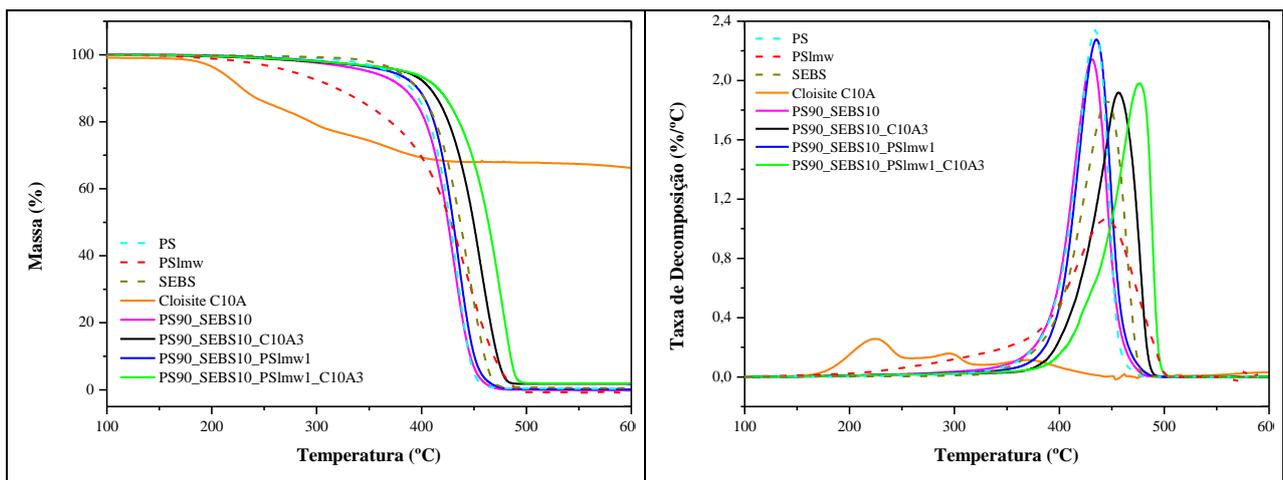


Figura 87: Propriedades Térmicas: (a) TGA, (b) DTG.

A adição do oligômero PSI_{mw} à blenda PS90_SEBS10 não produziu variação significativa na estabilidade térmica deste material, pois a DTG_{\max} do oligômero (443,7 °C) foi

próxima ao do poliestireno. O maior incremento na estabilidade térmica ocorreu nos nanocompósitos que continham PSImw. Isto ocorre porque a estabilidade térmica em nanocompósitos poliméricos não é somente devido a carga de argila, mas também depende diretamente de outros fatores como o grau de interação da argila com a matriz polimérica, o grau de dispersão da argila e a morfologia [154].

Em geral, a resistência ao impacto de blendas binárias e nanocompósitos ternários incrementam com a maior concentração da fase elastomérica devido à ductilidade desta fase. Outro fator que influencia na tenacidade de nanocompósitos ternários é a uniformidade na dispersão da argila [85]. Neste caso, usando-se a ANOVA, pode-se dizer que a adição de PSImw ao nanocompósito PS90_SEBS10_C10A3 incrementa a resistência ao impacto. Este resultado é uma evidência adicional que a adição de PSImw ao nanocompósito melhora a dispersão, pela redução do tamanho dos tactoides na matriz polimérica.

Oligômeros podem ser adicionados em proporções apropriadas a nanocompósitos tenacificados com objetivo de melhorar propriedades como módulo de armazenamento, resistência ao impacto e degradação térmica. Assim, a adição de 1 phb de PSImw não causou redução no módulo de armazenagem (25 °C), nem reduziu o perfil de degradação das blendas, pois a temperatura inicial de degradação do oligômero é menor do que a do respectivo polímero. Esta mesma proporção de PSImw produziu um razoável incremento nestas propriedades, além de melhorar a resistência ao impacto.

Os nanocompósitos com PSImw proporcionaram uma maior área de contato entre a argila e o polímero nas blendas devido ao menor tamanho das estruturas intercalas e tactoides observados pelas imagens de microscopia TEM.

6. CONCLUSÕES

A presença de estruturas intercaladas e esfoliadas nos nanocompósitos de poliestireno obtidos por diferentes métodos foi comprovada diretamente por TEM. Nos nanocompósitos que foram empregados somente poliestireno e argila foi observada a presença de diversos tactoides e as estruturas intercaladas estavam muito próximas uma das outras, principalmente no nanocompósito mais concentrado. Esta condição é um indicativo da pequena interação entre o poliestireno e a organoargila e se refletiu na ação de carga (C) como elemento de reforço que é determinada pela relação entre os módulos de armazenamento na região vítrea e elastomérica. Também se reflete de modo desfavorável nas demais propriedades.

Nanocompósitos produzidos com SMA e sem emprego de solvente mostraram estruturas intercaladas bem definidas por TEM. Isto é um indicativo que a presença do agente compatibilizante favoreceu a intercalação. A adição do agente compatibilizante SMA processado com solvente melhorou o módulo de flexão quando comparado com os nanocompósitos de poliestireno e argila. Isto indica que houve uma melhor interação entre a argila e a matriz polimérica, de modo que foi preciso mais força para deformar os corpos de prova. A adição de solvente propiciou a formação de nanocompósitos com maior razão de aspecto.

A câmara de mistura não é adequada para produzir misturas dispersivas (redução do tamanho das partículas) de nanocompósitos de poliestireno, pois nestas foram observados os maiores tactoides entre todos os métodos estudados. As amostras processadas sob maior cisalhamento (180 rpm) apresentaram maior módulo de flexão. O aumento nesta propriedade está relacionado ao aumento na superfície de contato entre argila e a matriz polimérica devido ao maior cisalhamento. O maior cisalhamento produziu uma maior redução no espaço interlamelar, visto por XRD, e isto pode ter influenciado negativamente na resistência ao impacto. A presença de SMA reduz a resistência térmica do nanocompósito.

Os métodos de obtenção de nanocompósitos tenacificados com SBS não produziram diferenças significativas nas propriedades mecânicas. A adição de argila à blenda aumentou o módulo de flexão independentemente do método empregado em sua preparação.

A adição de SEBS aos nanocompósitos processados com argilas que se diferenciavam entre si quanto ao tipo e a concentração do modificador orgânico produziu estruturas com maior grau de intercalação. Isto se deve a interações favoráveis entre a argila e os blocos de etileno-butileno (EB) do agente tenacificante. A resistência ao impacto dos nanocompósitos tenacificados foi maior do que o de suas blendas. O tipo de argila não influenciou decisivamente nas propriedades analisadas.

O nanocompósito com a argila C20A foi o que apresentou maior largura da curva $E' \times T$ relativo ao bloco EB avaliada em termos de FWHM. Quanto maior o alargamento da curva maior a afinidade da carga pelo bloco analisado. A análise de FWHM para os nanocompósitos obtidos com a argila C20A e com diferentes concentrações de SEBS indicou que a amostra com concentração intermediária de SEBS (10 phb) apresentou o maior alargamento das curvas em relação ao de suas blendas tanto em relação ao bloco EB quanto ao bloco estirênico. O módulo de armazenamento a 25 °C mostrou que o nanocompósito com maior concentração de SEBS apresentou maior capacidade de reforço em relação a sua blenda.

A adição do oligômero produziu o maior afastamento entre as camadas de argila e está relacionada com a melhoria das propriedades analisadas quando comparado ao nanocompósito processado sem o oligômero. A resistência térmica aumentou significativamente com a adição desta substância. A presença do oligômero produziu um aumento no módulo de armazenamento em relação ao poliestireno em temperaturas abaixo da T_g do bloco estirênico, indicando que o oligômero favoreceu, em função de ter produzido um maior afastamento entre as camadas da argila, uma maior interação da argila tanto em relação aos blocos EB quanto estirênicos.

É possível a empresas de terceira geração da cadeia petroquímica produzirem poliestireno tenacificado e com a adição de argila obterem nanocompósitos com propriedades superiores a blenda, com a facilidade desta modificação poder ser realizada com extrusoras, equipamentos comuns a estas empresas.

7. BIBLIOGRAFIA

1. Adriana Tedesco, Dossiê Técnico: Nanotecnologia em Compostos Poliméricos – SENAI-RS; dezembro/2007; www.respostatecnica.org.br
2. Artee Panwar, Veena Choudhary and D.K. Sharma; Review: A review: polystyrene/clay nanocomposites; Journal of Reinforced Plastics and Composites **2011** 30: 446-459.
3. Hemi N. Nae; Structure-Property Relationship and Processing of Nanocomposites; ANTEC **2005** / 1976.
4. Warren H. Hunt, Jr. Nanomaterials: nomenclature, novelty and necessity; JOM – Journal of the minerals, metals and materials society, october **2004** 13-18
5. Basics of Nanotechnology Por Horst-Günter Rubahn; 3 trd edition; Wiley-VCH, **2008**. Pg1
6. Stefan Sepeur; Nanotechnology: Technical Basics and Applications. European Coatings Tech Files – **2008**. Pg11
7. Adaptado de <http://www.slideshare.net/lusik/practical-use-of-nanomaterials-in-plastics>
8. D. R. Paul, L.M. Robeson; Polymer nanotechnology: Nanocomposites Polymer, 49, 3187-3204, **2008**.
9. Erin Pavlacky, Dean C. Webster, Polymer/Clay Nanocomposite Plasticization: Elucidating the Influence of Quaternary Alkylammonium Organic Modifiers, J. Appl. Polym. Sci. **2013**, 324-333. DOI: 10.1002/APP.38732.
10. Parcerias Estratégicas, Nanociências e Nanotecnologia; Celso Pinto de Melo e Marcos Pimenta, Número 18 – 9-21 - agosto **2004** - Brasília, DF
11. Lijie Zhang, Thomas J. Webster; Nanotechnology and nanomaterials: Promises for improved tissue regeneration; Nano Today (**2009**) 4, 66—80
12. Antonio Carlos Vieira Coelho, Persio de Souza Santos e Helena de Souza Santos; Argilas Especiais: Argilas quimicamente modificadas – uma revisão; Química Nova vol 30 n°5 1282-1294 **2007**
13. Akane Okada and Arimitsu Usuki, Twenty Years of Polymer-Clay Nanocomposites, Macromol. Mater. Eng. **2006**, 291, 1449–1476. DOI: 10.1002/mame.200600260.
14. L B de Paiva, “Avaliação de argilas bentonitas nacionais e argentinas quanto ao potencial de obtenção de argilas organofílicas visando à aplicação em nanocompósitos poliméricos”; 51° Congresso Brasileiro de Cerâmica, **2007**
15. S S Araújo, D L A C S Andrade, L H de Carvalho, A S Gomes e S M L Silva, Quais são os efeitos da velocidade de processamento sobre as propriedades mecânicas de formulações PP/Bentonita, Plástico Industrial, 104-116, dezembro **2005**.
16. Alejandra Reyna-Valencia e Mosto Bousmina, Mixing and Coumpounding of Polymers (2nd Edition **2009**), Chapter 21.
17. Joseph H Koo, Polymer Nanocomposites, Ed McGraw-Hill, **2006**.
18. Qi Zhou, K.P. Pramoda, Jong-Min Lee, Kean Wang, Leslie S. Loo; Role of interface in dispersion and surface energetics of polymer nanocomposites containing hydrophilic POSS and layered silicates; Journal of Colloid and Interface Science 355 (**2011**) 222–230
19. David Kpogbémabou, Fayza Gridi-Bennadji, Lê Chiên Hoang, Serge Ghilardi, Alain Jacquet, Agnès Smith a, Claire Peyratout; Structural and microstructural studies of

- montmorillonite-based multilayer nanocomposites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 417 (2014) 152–158. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2013.10.037>
20. Michael Alexandre, Philippe Dubois; Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials; *Materials Science and Engineering*, 28 (2000) 1-63.
 21. Suprakas Sinha Ray, Misami Okamoto; Polymer/layered nanocomposites: a review from preparation to processing; *Prog. Polym. Sci.* 28 (2003) 1539-1641.
 22. L B de Paiva, A R Morales, F R V Diaz; Argilas Organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização; *Cerâmicas* 54 (2008) 213-256.
 23. S Pavlidou, C D Papaspyrides; A review on polymer-layered silicate nanocomposites; *Progress in Polymer Science* 33 (2008) 1119-1198.
 24. Antonio Rodolfo Jr. Tese de Doutorado pela Universidade Estadual de Campinas em 2010; Nanocompósitos de PVC, argila organicamente modificada e óxidos metálicos: estudo do processo de preparação e propriedades de combustão e emissão de fumaça.
 25. Suprakas Sinha Ray, Kazuaki Okamoto and Masami Okamoto Structure-Property Relationship in Biodegradable Poly(butylene succinate)/Layered Silicate Nanocomposites *Macromolecules* 2003, 36, 2355-2367
 26. A. D. Pomogailo; Hybrid Intercalative Nanocomposites; *Inorganic materials*, vol.41, suppl.1, 2005 S47-S74.
 27. G. Choudalakis, A. D. Gotsis; Permeability of polymer/clay nanocomposites: a review; *European Polymer Journal* 45 (2009) 967-984.
 28. Faheen Uddin; Clays, nanoclays and montmorillonite minerals; *Metallurgical and Materials Transactions A* vol 39A, December 2008, 2804-2814. DOI: 10.1007/s11661-008-9603-5
 29. Ali Olad. *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites*, Chapter 7 – Polymer/Clay Nanocomposites. Intech Open Access Publisher (2011). <http://www.intechopen.com/books/advances-in-diverse-industrial-applications-of-nanocomposites>
 30. Shailesh K. Goswami, Smita Ghosh, Lon J. Mathias; Thermally stable organically modified silicates based on alkyl imidazolium salts; *Journal of Colloid and Interface Science* 368 (2012) 366-371. doi:10.1016/j.jcis.2011.11.032
 31. Marco Zanetti, Sergei Lomakin, Giovanni Camino; Polymer Layered Silicate Nanocomposites; *Macromolecular Materials and Engineering*; 279 1-9 2000.
 32. Vikas Mittal, *Polymer Layered Silicate Nanocomposites: A Review*, *Materials* 2009, 2, 992-1057.
 33. Peter C. Lebaron, Zhen Wang, Thomas J. Pinnavaia; Polymer layered silicate nanocomposites: an overview; *Applied Clay Science* 15 (1999) 11-29.
 34. Asif Abdul Azeez, Kyong Yop Rhee, Soo Jin Park, David Hui. Epoxy clay nanocomposites – processing, properties and applications: A review. *Composites: Part B* 45 (2013) 308–320. doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.04.012
 35. G. Lagaly, Interaction of alkylamines with different types of layered compounds; *Solid State Ionics* 22 (1986) 43-51.

36. Richard A. Vaia, Rachel K. Teukolsky, and Emmanuel P. Giannelis; Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates; *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1017-1022.
37. Sati Bhattacharya, Rahul Gupta, Musa Kamal; *Polymeric Nanocomposites – Theory and Practice*; Carl Hanser Publishers, **2008**.
38. Shipeng Zhu, Hongmei Peng, Jinyao Chen, Huilin Li, Ya Cao, Yunhua Yang, Zhihai Feng. Intercalation behavior of poly(ethylene glycol) in organically modified montmorillonite. *Applied Surface Science* 276 (2013) 502– 511. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.03.123>.
39. Erik T. Thostenson, Chunyu Li, Tsu-Wei Chou; Review: Nanocomposites in Context; *Composites Science and Technology* 65 (2005) 491-516.
40. Ali Shokuhfar, Abolfazl Zare-Shahabadi, Ali-Asghar Atai, Salman Ebrahimi-Nejad, Mahdieh Termeh; Predictive modeling of creep in polymer/layered silicate nanocomposites; *Polymer Testing* 31(2012) 345-354. doi:10.1016/j.polymertesting.2011.12.013
41. H. R. Dennis, D. L. Hunter, D. Chang, S. Kim, J. L. White, J. W. Cho, D. R. Paul. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. *Polymer* 42 (2001) 9513-9522.
42. D. J. Carastan e N. R. Demarquette; Polystyrene/Clay Nanocomposites, *International Materials Review* vol 52 n°6 pg 345-380 **2007**.
43. Guo-Hua Hu, Sandrine Hoppe, Lian-Fang Feng, Christian Fonteix; *Mixing and Compounding of Polymers (2nd Edition 2009)*, Chapter 27.
44. Henrik Mauroy, Tomás S. Plivelic, Elisabeth L. Hansen, Jon Otto Fossum, Geir Helgesen, and Kenneth D. Knudsen. Effect of Clay Surface Charge on the Emerging Properties of Polystyrene–Organoclay Nanocomposites. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 19656–19663. dx.doi.org/10.1021/jp403379h
45. Paulo S. R. C. da Silva, Maria I. B. Tavares. Intercalação por Solução de Poliestireno de Alto Impacto em Montmorilonita Organofílica – Obtenção e Caracterização. *Polímeros*, vol. 23, n. 5, p. 644-648, **2013**. <http://dx.doi.org/10.4322/polimeros.2013.047>
46. Jin Zhu and Charles A. Wilkie; *Intercalation Compounds and Clay Nanocomposites; Hybrid Materials. Synthesis, Characterization, and Applications*. Edited by Guido Kiekelbick, **2007**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
47. Elton J. da R. Rodrigues, Suéllen A. M. Nascimento, Maria I. B. Tavares, Pedro P. Merat. Investigação da Influência do Processamento na Dinâmica Molecular de Nanocompósitos de Policarbonato e Argila Organofílica Obtidos via Intercalação por Fusão. *Polímeros*, vol. 22, n. 5, p. 436-439, **2012**. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282012005000058>
48. Simona Ceccia, Federica Bellucci, Orietta, Monticelli, Alberto Frache, Giuliano Traverso, Antonio Casale; The Effect of Annealing Conditions on the Intercalation and Exfoliation of Layered Silicates in Polymer Nanocomposites; *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 48, 2476–2483 (2010).
49. Q. H. Zeng, A. B. Yu, G. Q. Lu; Multiscale modeling and simulation of polymer nanocomposites; *Prog. Polym. Sci.* 33 (2008) 191-269.
50. Richard A. Vaia, and Emmanuel P. Giannelis; Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates: Model Predictions and Experiment; *Macromolecules* **1997**, 30,8000-8009.

51. Richard A. Vaia, and Emmanuel P. Giannelis; Lattice Model of Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates; *Macromolecules* **1997**, 30, 7990-7999.
52. Valeriy V. Ginzburg, Jeffrey D. Weinhold, Prasanna K. Jog, Rakesh Srivastava; Thermodynamics of polymer clay nanocomposites revisited: Compressible self-consistent field theory modeling of melt-intercalated organoclays; *Macromolecules*, **2009**, 42, 9089-9095.
53. P K Paul, S A Hussain, D Bhattacharjee and M Pal. Preparation of polystyrene–clay nanocomposite by solution intercalation technique. *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 36, No. 3, June **2013**, pp. 361–366.
54. Danilo Justino Carastan; Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – Obtenção e Caracterização Reológica de Nanocompósitos de Polímeros Estirênicos; São Paulo, **2007**.
55. Paulo Meneghetti and Syed Qutubuddin; Application of mean-field model of polymer melt intercalation in organo-silicates for nanocomposites; *Journal of Colloid and Interface Science* 288 (**2005**) 387-389.
56. T.D. Fornes, P.J. Yoon, H. Keskkula, D.R. Paul, Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight, *Polymer*, Volume 42, Issue 25, December **2001**, Pages 09929-09940
57. E. Manias, H. Chen, R. Krishnamoorti, J. Genzer, E. J. Kramer, e E. P. Giannelis. Intercalation Kinetics of Long Polymers in 2 nm Confinements. *Macromolecules* **2000**, 33, 7955-7966
58. Gary W. Beall, Clois E. Powell; *Fundamentals of Polymer–Clay Nanocomposites*; Cambridge University Press, **2011**.
59. Artee Arora, Veena Choudhary, D. K. Sharma. Effect of clay content and clay/surfactant on the mechanical, thermal and barrier properties of polystyrene/organoclay nanocomposites. *J Polym Res* (**2011**) 18:843–857. DOI 10.1007/s10965-010-9481-6
60. Canan Esma Yeniova, Ulku Yilmazer. Effect of Different Types of Organoclays and Compatibilizers on the Properties of Polystyrene-Based Nanocomposites. *J. APPL. POLYM. SCI.* **2013** 3673-3680.
61. Smita Mohanty e Sanjay K. Nayak. Melt Blended Polystyrene/Layered Silicate Nanocomposites: Effect of Clay Modification on the Mechanical, Thermal, Morphological and Viscoelastic Behavior. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* **2007** 20: 175-193. DOI: 10.1177/0892705707073180
62. Xiaoxia Zheng, David D. Jiang, Charles A. Wilkie. Polystyrene nanocomposites based on an oligomerically-modified clay containing maleic anhydride. *Polymer Degradation and Stability* 91 (**2006**) 108-113. doi:10.1016/j.polymerdegradstab.2005.04.020
63. Sung-Po Liu, Ing-Jer Huang, Kung-Chin Chang, Jui-Ming Yeh. Mechanical Properties of Polystyrene-Montmorillonite Nanocomposites—Prepared by Melt Intercalation. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 115, 288–296 (**2010**). DOI 10.1002/app.31117
64. Nikhil N. Bhiwankar, R.A. Weiss. Melt intercalation/exfoliation of polystyrene/sodium-montmorillonite nanocomposites using sulfonated polystyrene ionomer compatibilizers. *Polymer* 47 (**2006**) 6684-6691. doi:10.1016/j.polymer.2006.07.017

65. Canan Esmayeni, Ulku Yilmazer. Characteristics of Impact Modified Polystyrene/Organoclay Nanocomposites. *POLYMER COMPOSITES*—**2010**. DOI 10.1002/pc.20978.
66. Pascual, E. Fages, O. Fenollar, D. García, Rafael Balarte; Influence of the compatibilizer/nanoclay ratio on final properties of polypropylene matrix modified with montmorillonite-based organoclay; *Polym. Bull.* (**2009**) 62:367-380.
67. Christine J. T Landry, Bradley K. Coltrain, David M. Teegarden, Timothy E. Long, Victoria K. Long; Use of Organic Copolymers as Compatibilizers for Organic-Inorganic Composites; *Macromolecules* **1996**, 29, 4712-4721.
68. W. S. Chow, K. H. Ooi; Effects of Maleic Anhydride Grafted Polystyrene on the Flexural and Morphological Properties of Polystyrene/Organo-Montmorillonite Nanocomposites; *Malaysian Polymer Journal*, Vol 2, No. 1, p1-9, **2007**.
69. H. A. Stretz, D. R. Paul; Properties and morphology of nanocomposites based on styrenic polymers, Part II: Effects of maleic anhydride units; *Polymer* 47 (**2006**) 8527-8535.
70. L. W. Tang, K. C. Tam, C. Y. Yue, X. Hu, Y. C. Lam, L. Li. Rheological and Mechanical Properties of Compatibilized Polystyrene/Ethylene Vinyl Acetate Blends. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 94, 2071–2082 (**2004**).
71. B. Akbari and R. Bagheri. Influence of Compatibilizer and Processing Conditions on Morphology, Mechanical Properties, and Deformation Mechanism of PP/Clay Nanocomposite. *Journal of Nanomaterials* Volume 2012, **2012** Article ID 810623, 1-8. doi:10.1155/2012/810623
72. Jorge Uribe Calderon, Musa R. Kamal; Evaluation of Various Surfactants and Compatibilizers for Preparation of PS/Clay Nanocomposites by Melt Compounding; *Journal of Polymer Engineering* vol.30, nos 5-7, **2010** Special Issue.
73. G. H. Michler and F. J. Baltá-Calleja. Mechanical Properties of Polymers Based on Nanostructure and Morphology. Chapter 10, - Micromechanical Mechanisms of Toughness Enhancement in Nanostructured Amorphous and Semicrystalline Polymers - GOERG H. MICHLER. Taylor & Francis Group (**2005**).
74. A. A. Collyer. Rubber Toughened Engineering Plastics. Chapter 2 – Rubber toughening mechanisms in polymeric materials – I. Walker and A. A. Collyer. Chapman & Hall (**1994**).
75. Shaoyan Yuan, Xu Wang, Youbing Li, Shengru Long, Rui Huang; Study of PS/SBS/nano-CaCO₃ blends; *Plastics, Rubbers and Composites*, **2004** vol 33 No 2/3 137-140.
76. MahmoodulHaq, RigobertoBurgueño, Amar K. Mohanty, ManjusriMisra; Bio-based unsaturated polyester/layered silicate nanocomposites: Characterization and thermo-physical properties; *Composites: Part A* 40 (**2009**) 540–547.
77. S. R. Lim, W.S. Chow; Impact, Thermal, and Morphological Properties of Functionalized Rubber Toughened-Poly(ethylene terephthalate) Nanocomposites; *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 123, 3173–3181 (**2012**).
78. ImanHejazi, Farhad Sharif, Hamid Garmabi; Effect of material and processing parameters on mechanical properties of Polypropylene/Ethylene–Propylene–Diene–Monomer/clay nanocomposites; *Materials and Design* 32 (**2011**) 3803–3809.
79. C. Z. Liao and S. C. Tjong; Mechanical and thermal behaviour of polyamide 6/silicon carbide nanocomposites toughened with maleated styrene–ethylene–butylene–styrene elastomer; *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, 35, 56–63 (**2011**).

80. Ivan Kelnar, Valentin Sukhanov, Jakub Rotrekl, Ludmila Kapraľkova; Toughening of Recycled Poly(ethylene terephthalate) with Clay-Compatibilized Rubber Phase; *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 116, 3621–3628 (2010).
81. Hadi Ramezani-Dakhel, Hamid Garmabi; A Systematic Study on Notched Impact Strength of Super-Toughened Polyamide 6 Nanocomposites Using Response Surface Methodology; *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 118, 969–979 (2010).
82. Patrícia A. da Silva, Marly M. Jacobi, Luciane K. Schneider, Ronilson V. Barbosa, Paulo A. Coutinho, Ricardo V. B. Oliveira, Raquel S. Mauler; SBS nanocomposites as toughening agent for polypropylene; *Polym. Bull.* (2010) 64:245–257
83. G. M. Shashidhara and S. H. Kameshwari Devi. Studies on PP/SBS Blends with and without Clay. *Indian Journal of Engineering & Materials Science*, vol.18, 2011 pp. 69-78.
84. F. O. M. S. Abreu, M. M. C. Forte, S. A. Liberman. SBS and SEBS Block Copolymers as Impact Modifiers for Polypropylene Compounds. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 95, 254–263 (2005).
85. Canan Esmay Yeniova, Ulku Yilmazer; Characteristics of Impact Modified Polystyrene/Organoclay Nanocomposites *Polymer Composites* — 2010, 1853-1861.
86. K. Kanny, P. Jawahar, V. K. Moodley; Mechanical and tribological behavior of clay–polypropylene nanocomposites; *J Mater Sci* (2008) 43:7230–7238. DOI 10.1007/s10853-008-2938-x
87. Periyayya Uthirakumar, Min-Ki Song, Changwoon Nah, Youn-Sik Lee; Preparation and characterization of exfoliated polystyrene/clay nanocomposites using a cationic radical initiator-MMT hybrid; *European Polymer Journal* 41 (2005) 211–217. doi:10.1016/j.eurpolymj.2004.10.004
88. Mehdi Jaymand. Modified Syndiotactic Polystyrene/Montmorillonite Nanocomposite: Synthesis, Characterization, and Properties. *Macromolecular Research*, Vol. 19, No. 10, pp 998-1005 (2011). DOI 10.1007/s13233-011-1015-5
89. Shipeng Zhu, Jinyao Chen, Huilin Li, Ya Cao. Effect of Polymer Matrix/Montmorillonite Compatibility on Morphology and Melt Rheology of Polypropylene Nanocomposites. *J. APPL. POLYM. SCI.* 2013, DOI: 10.1002/APP.38626
90. Myryam Seppehr, Leszek A. Utracki, Xiaoxia Zheng, Charles A. Wilkie; Polystyrenes with macro-intercalated organoclay. Part I. Compounding and characterization; *Polymer* 46 (2005) 11557-11568.
91. Shuichi Tanoue, Leszek A. Utracki, Musa R. Kamal; Melt Compounding of Different Grades Polystyrene with Organoclay. Part 3: Mechanical properties; *Polymer Engineering and Science*, 2005, 827-837.
92. Dongyan Wang, Jin Zhu, Qiang Yao, Charles A. Wilkie; A Comparison of Various Methods for the Preparation of Polystyrene and poly(methyl methacrylate) Clay Nanocomposites; *Chem. Mater.* 2002, 14, 3837-3843.
93. José M. Cervantes, Juan V. Cauich-Rodríguez, Donald R. Paul; Thermal degradation of commercially available organoclays studied by TGA-FTIR; *Thermochimica Acta* 457 (2007) 92-102.
94. J. T. Yoon, W. H. Jo, M. S. Lee, M. B. Ko; Effects of comonomers and shear on the melt intercalation of styrenics/clay nanocomposites; *Polymer* 42 (2001) 329-336.

95. Biqiong Chen, Julian R. G. Evans. Impact and tensile energies of fracture in polymer-clay nanocomposites. *Polymer* 49 (2008) 5113-5118.
96. Wei Xie, Zongming Gao, Wei-Ping Pan, Doug Hunter, Anant Singh and Richard Vaia. Thermal Degradation Chemistry of Alkyl Quaternary Ammonium Montmorillonite. *Chem. Mater.* 2001, 13, 2979-2990.
97. http://www.neunano.com/index.php?option=com_content&view=article&id=69&Itemid=80, em março de 2014.
98. Saowaroj Chuayjuljit and Chutima Worawas. Nanocomposites of EVA/polystyrene nanoparticles/montmorillonite. *Journal of Composite Materials* 45(6) 2011 631–638. DOI: 10.1177/0021998310376116
99. Nagi Greesh, Ronald Sanderson and Patrice Hartmann. Preparation of polystyrene–clay nanocomposites via dispersion polymerization using oligomeric styrene-montmorillonite as stabilizer. *Polym Int* 2012; 61: 834–843. DOI 10.1002/pi.4151
100. Artee Arora, Veena Choudhary, D. K. Sharma. Effect of clay content and clay/surfactant on the mechanical, thermal and barrier properties of polystyrene/organoclay nanocomposites. *J Polym Res* (2011) 18:843–857
101. Canan Esmay Yeniova, Ulku Yilmazer. Effect of Different Types of Organoclays and Compatibilizers on the Properties of Polystyrene-Based Nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 2013 m 3673-3680. DOI: 10.1002/APP.37968
102. Shyh-shin Hwang, Peming P. Hsu, Jui-ming The, Ching-hsin Hu, Kung-chin Chang. Effect of organoclay on the mechanical/thermal properties of microcellular injection molded polystyrene-clay nanocomposites. *International Communications in Heat and Mass Transfer* 36 (2009) 799-805. DOI:10.1016/j.icheatmasstransfer.2009.06.011
103. Meera Balachandran and S.S. Bhagawan. Studies on acrylonitrile–butadiene copolymer (NBR) layered silicate composites: mechanical and viscoelastic properties. *Journal of Composite Materials.* 45(19) 2011–2022, 2011. DOI: 10.1177/0021998311399484
104. Sangeeta Hambir, Neelima Bulakh, and J. P. Jog. Polypropylene/Clay Nanocomposites: Effect of Compatibilizer on the Thermal, Crystallization and Dynamic Mechanical Behavior. *Polymer Engineering and Science*, 2002, Vol. 42, No. 9 1800-1807.
105. M. Modesti, S. Besco, A. Lorenzetti, V. Causin, C. Marega, J.W. Gilman, D.M. Fox, P.C. Trulove, H.C. De Long, M. Zammarano. ABS/clay nanocomposites obtained by a solution technique: Influence of clay organic modifiers. *Polymer Degradation and Stability* 92 (2007) 2206e2213. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2007.01.036
106. A. Rosalin, K. T. Varughese, I. Jayakumari, O. P. Thakur and S. Thomas. Viscoelastic and thermal analysis of barium sodium niobate polystyrene nanocomposites: role of constrained polymer layer. *Materials Research Innovations* 2012 VOL 16 NO 4, 286-297. DOI 10.1179/1433075X12Y.0000000019.
107. Zhong-Zhen Yu, Cheng Yan, Mingshu Yang and Yiu-Wing Mai. Mechanical and Dynamic Mechanical Properties of Nylon 66/montmorillonite nanocomposites fabricated by melt compounding. *Polymer International* 53: 1093-1098 (2004). DOI: 10.1002/pi.1498.
108. Asha K. Krishnan, Tresa Sunitha George, R. Anjana, Newly Joseph, K. E. George. Effect of Modified Kaolin Clays on the Mechanical Properties of Polypropylene/Polystyrene Blends. *J. APPL. POLYM. SCI* 1409-1415 2013. DOI: 10.1002/APP.38043

109. Xingui Zhang and Leslie S. Loo. Study of Glass Transition and Reinforcement Mechanism in Polymer/Layered Silicate Nanocomposites. *Macromolecules* **2009**, 42, 5196-5207. DOI: 10.1021/ma9004154.
110. S. Díez-Gutiérrez, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. De Saja, J.I. Velasco. Dynamic mechanical analysis of injection-moulded discs of polypropylene and untreated and silane-treated talc-filled polypropylene composites. *Polymer* 40 (**1999**) 5345–5353
111. Maria Elena Leyva, Bluma G. Soares, Dipak Khastgir. Dynamic-mechanical and dielectric relaxations of SBS block copolymer: polyaniline blends prepared by mechanical mixing. *Polymer* 43 (**2002**) 7505–7513
112. R. L. Oréface, L. L. Hench, A. B. Brennan. Effect of Particle Morphology on the Mechanical and Thermo-Mechanical Behavior of Polymer Composites. *The Brazilian Society of Mechanical Sciences*. v. 23, n. 1, 2001. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-73862001000100001&lng=pt&nrm=iso>. acessos em 20 maio **2013**. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-73862001000100001>.
113. A. Bergeret, A. Agbossou, N. Alberola, P. Cassagnau and T. Sarraf. Micromechanical Properties of Random Copolymers of Styrene with Methacrylic Acid. *Experimental and Theoretical Approaches*. *Eur. Polym. J.* Vol. 28, No. 10, pp. 1201-1218, **1992**.
114. A. Bergeret and N. Alberola. A study of the interphase in styrene methacrylic acid copolymer/glass bead composites. *Polymer* Vol. 37 No. 13, pp. 2759-2765, **1996**
115. Sonya D. Benson, Robert B. Moore. Isothermal crystallization of lightly sulfonated syndiotactic polystyrene/montmorillonite clay nanocomposites. *Polymer* 51 (**2010**) 5462-5472
116. H.A. Stretz, D.R. Paul. Properties and morphology of nanocomposites based on styrenic polymers, Part II: Effects of maleic anhydride units. *Polymer* 47 (**2006**) 8527-8535
117. Minh-Tan Ton-That, Florence Perrin-Sarazin, Martin N Bureau, Kenneth C Cole, and Johanne Denault; Development of Polyolefin Nanocomposites: Relationships Between Formulation, Structure, and Performance; *ANTEC* **2004** / 1523-1527.
118. Wen Shyang Chow, Loo Yok Khim, Ang Tze Kang; Flexural Properties of Polystyrene/organo-Montmorillonite Masterbatch Composites; *Journal of Reinforced Plastics and Composites* Vol. 27, No. 3 / **2008**. 255-261. DOI: 10.1177/0731684407083001
119. Jae Whan Cho, Jason Logsdon, Scott Omachinski, Guoqiang Qian, Tie Lan Timothy W. Womer and Walter S. Smith. Nanocomposites: A Single Screw Mixing Study of Nanoclay-filled Polypropylene. *ANTEC Papers*: **2002**.
120. Changchun Zeng and L. James Lee. Polymer Layered Silicate Nanocomposites Prepared by a Two-Stage Method. *ANTEC Papers*: **2001**.
121. Chungui Zhao, Huaili Qin, Fangling Gong, Meng Feng, Shimin Zhang, Mingshu Yang. Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability* 87 (**2005**) 183-189. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2004.08.005
122. Huaili Qin, Zhenguang Zhang, Meng Feng, Fangling Gong, Shimin Zhang, Mingshu Yang. The Influence of Interlayer Cations on the Photo-Oxidative Degradation of Polyethylene/Montmorillonite Composites. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 42, 3006-3012 (**2004**). DOI: 10.1002/polb.20068

123. Huaili Qin, Shimin Zhang, Chungui Zhao, Meng Feng, Mingshu Yang, Zhongjun Shu, Shousheng Yang. Thermal stability and flammability of polypropylene/montmorillonite composites. *Polymer Degradation and Stability* 85 (2004) 807-813. doi:10.1016/j.polyimdegradstab.2004.03.014
124. Sanjay K. Nayak, Smita Mohanty; Dynamic Mechanical, Rheological and Thermal Properties of Intercalated Polystyrene/Organomontmorillonite Nanocomposites: Effect of Clay Modification on the Mechanical and Morphological Behaviors; *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 112, 778-787 (2009). DOI 10.1002/app.29437
125. S. V. Krishna, G. Pugazhenti; Properties and Thermal Degradation Kinetics of Polystyrene/Organoclay Nanocomposites Synthesized by Solvent Blending Method: Effect of Processing Conditions and Organoclay Loading; *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 120, 1322-1336 (2011). DOI 10.1002/app.33179
126. Agnieszka Leszczynska, Krzysztof Pieliowski; Application of Thermal Analysis Methods for Characterization of Polymer/Montmorillonite Nanocomposites; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 93 (2008) 3, 677-687.
127. Guangming Chen, Suhuai Liu, Zongneng Qi; FTIR Spectra, Thermal Properties and Dispersibility of a Polystyrene/Montmorillonite Nanocomposite; *Macrom. Chem. Phys.* 2001, 202, 1189-1193.
128. P. Selvin Thomas, Sabu Thomas, Sri Bandyopadhyay, Andreas Wurm, Christoph Schick. Polystyrene/calcium phosphate nanocomposites: Dynamic mechanical and differential scanning calorimetric studies. *Composites Science and Technology* 68 (2008) 3220-3229. doi:10.1016/j.compscitech.2008.08.008.
129. Riccardo Ruggerone, Christopher J.G. Plummer, Norma Negrete Herrera; Highly filled polystyrene-laponite nanocomposites prepared by emulsion polymerization; *European Polymer Journal* 45 (2009) 621-629. doi:10.1016/j.eurpolymj.2008.12.032
130. Zhiqi Shen, George P. Simon, Yi-Bing Cheng. Comparison of solution intercalation and melt intercalation of polymer-clay nanocomposites. *Polymer*, 2002, Vol.43(15), pp.4251-4260.
131. Ma Yuehonga, Zhu Jianxi, He Hongpinga, Yuan Peng, Shen Wei, Liu Dong. Infrared investigation of organo-montmorillonites prepared from different surfactants. *Spectrochimica Acta Part A* 76 (2010) 122-129. doi:10.1016/j.saa.2010.02.038
132. Asish Malas, Chapal Kumar Das. Selective dispersion of different organoclays in styrene butadiene rubber in the presence of a compatibilizer. *Materials and Design* 49 (2013) 857-865
133. Lili Cui, Dimitri M. Khrarov, Christopher W. Bielawski, D.L. Hunter, P.J. Yoon, D.R. Paul. Effect of organoclay purity and degradation on nanocomposite performance, Part 1: Surfactant degradation. *Polymer* 49 (2008) 3751-3761. doi:10.1016/j.polymer.2008.06.029.
134. Zuzana Navratilova, Vera Sugarkova, Lenka Vaculikova and Petr Wojtowicz. Sorption of alkylammonium cations on montmorillonite. *Acta Geodynamica et Geomaterialia*. 4.3 (July 2007): p59-65.
135. Jianxi Zhu, Hongping He, Lizhong Zhu, Xiaoyan Wen, Feng Deng. Characterization of organic phases in the interlayer of montmorillonite using FTIR and ¹³C NMR. *Journal of Colloid and Interface Science* 286 (2005) 239-244. doi:10.1016/j.jcis.2004.12.048.

136. Bok Nam Jang, Dongyan Wang, Charles A. Wilkie; Relationship between the solubility parameter of polymers and clay dispersion in polymer/clay nanocomposites and the role of the surfactant; *Macromolecules* **2005**, 38 6533-6543.
137. Ulku Yilmazer, Gulsum Ozden. Polystyrene–Organoclay Nanocomposites Prepared by Melt Intercalation, In Situ, and Masterbatch Methods. *Polymer Composites*—**2006**, 249-255.
138. Chen-Rui Tseng, Jeng-Yue Wu, Hsin-Yi Lee, Feng-Chih Chang. Preparation and Characterization of Polystyrene–Clay Nanocomposites by Free-Radical Polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 85, 1370–1377 (**2002**).
139. M. Özgür Seydibeyoglu, Sevim Isçi, Nurfer Güngör, O. Isik Ece, F. Seniha Güner. Preparation of Polyurethane/Hectorite, Polyurethane/Montmorillonite, and Polyurethane/Laponite Nanocomposites without Organic Modifiers. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 116, 832–837 (**2010**). DOI 10.1002/app.31532.
140. M. Pluta, J.K. Jeszka, G. Boiteux. Polylactide/montmorillonite nanocomposites: Structure, dielectric, viscoelastic and thermal properties. *European Polymer Journal* 43 (**2007**) 2819–2835. doi:10.1016/j.eurpolymj.2007.04.009
141. Cheon Il Park, Won Mook Choi, Mun Ho Kim, O Ok Park. Thermal and Mechanical Properties of Syndiotactic Polystyrene/Organoclay Nanocomposites with Different Microstructures. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 42, 1685–1693 (**2004**).
142. Prasanna K. S. Mural, Smita Mohanty, Sanjay K. Nayak, S. Anbudayanidhi. Polypropylene/high impact polystyrene blend nanocomposites obtained from E-waste: evaluation of mechanical, thermal and morphological properties. *Int J Plast Technol* (January **2011**) 15(Suppl 1):S46–S60. DOI 10.1007/s12588-011-9005-1
143. Ulku Yilmazer, Gulsman Ozden; Polystyrene-Organoclay Nanocomposites Prepared by Melt Intercalation, In Situ, and Masterbatch Methods; *Polymer Composites* **2006**, 249-255.
144. Fernanda C. Morelli, Adhemar Ruvolo Filho. Nanocompósitos de Polipropileno e Argila Organofílica: Difração de Raio X, Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho e Permeação ao Vapor D'água. *Polímeros*, vol. 20, nº 2, p. 121-125, **2010**.
145. Eveline Bischoff, Kelly Silva dos Santos, Susana Alcira Liberman, Raquel Santos Mauler. Estudo da Dispersão de Argilas Organofílicas em Nanocompósitos de Polipropileno Obtidos pelo Método em Solução com Auxílio de Ultrassom. *Polímeros*, vol. 23, n. 6, p. 832-838, **2013**. doi: <http://dx.doi.org/10.4322/polimeros.2014.005>
146. Lawrence F. Drummy, Hilmar Koerner, Karen Farmer, Ashley Tan, B. L. Farmer, and Richard A. Vaia. High-Resolution Electron Microscopy of Montmorillonite and Montmorillonite/Epoxy Nanocomposites. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2005**, 109, 17868-17878. DOI: 10.1021/jp0531331.
147. Rajendra A. Kalgaonkar, Jyoti P. Jog. Effects of Modifier Concentration on Structure and Viscoelastic Properties of Copolyester/Clay Nanocomposites. *Journal of Macromolecular Science Part B—Physics* Vol. B43, No. 2, pp. 421–436, **2004**. DOI: 10.1081/MB-120029778
148. Yao-Tsung Fu, Gregory D. Zartman, Mitra Yoonessi, Lawrence F. Drummy, and Hendrik Heinz. Bending of Layered Silicates on the Nanometer Scale: Mechanism, Stored Energy, and Curvature Limits. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2011**, 115, 22292-22300. DOI:10.1021/jp208383f

149. Shuichi Tanoue, Leszek A. Utracki, Andrés Garcia-Rejon, Jacques Tatibouët, Kenneth C. Cole, Musa R. Kamal (2004) Melt compounding of different grades of polystyrene with organoclay. Part 1: compounding and characterization. *Polymer Engineering and Science* 44: 1046-1060. Doi: 10.1002/pen.20098
150. Charef Harrats, Gabriel Groeninckx (2008) Features, questions and future challenges in Layered silicates clay nanocomposites with semicrystalline polymer matrices. *Macromol Rapid Commun* 29: 14–26. doi: 10.1002/marc.200700432
151. Alexander B. Morgan, Jeffrey W. Gilman (2003) Characterization of polymer-layered silicate nanocomposites by transmission electron microscopy and x-ray diffraction): a comparative study. *Journal of Applied Polymer Science* 87:1329-1338. doi: 10.1002/app.11884
152. Chao Ding, Baochun Guo, Hui He, Demin Jia, Haoqun Hong (2005) Preparation and structure of highly confined intercalated polystyrene/montmorillonite nanocomposite via a two-step method. *European Polymer Journal* 41: 1781-1786. doi:10.1016/j.eurpolymj.2005.02.021
153. A. K. Barick, D. K. Tripathy (2010) Thermal and dynamic mechanical characterization of thermoplastic polyurethane/organoclay nanocomposites prepared by melt compounding. *Materials Science and Engineering A* 527: 812-823. doi:10.1016/j.msea.2009.10.063
154. Sanjay K. Nayak, Smita Mohanty (2009) Dynamic mechanical, rheological, and thermal properties of intercalated polystyrene/organomontmorillonite nanocomposites: effect of clay modification on the mechanical and morphological behaviors. *Journal of Applied Polymer Science* 112: 778–787. doi 10.1002/app.29437

