

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

ESTUDO DA DISPERSÃO, LOCALIZAÇÃO SELETIVA E EFEITO
COMPATIBILIZANTE DE ARGILA MONTMORILONITA EM BLENDA
POLIMÉRICAS DE POLICARBONATO/SAN

Rafael Grande

São Carlos

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**ESTUDO DA DISPERSÃO, LOCALIZAÇÃO SELETIVA E EFEITO
COMPATIBILIZANTE DE ARGILA MONTMORILONITA EM BLENDAS
POLIMÉRICAS DE POLICARBONATO/SAN**

Rafael Grande

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Luiz Antonio Pessan

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos

2015

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

G751e Grande, Rafael
Estudo da dispersão, localização seletiva e efeito compatibilizante de argila montmorilonita em blendas poliméricas de policarbonato/SAN / Rafael Grande. -- São Carlos : UFSCar, 2016.
111 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2015.

1. Blendas poliméricas. 2. Argila. 3. Extrusão/injeção. I. Título.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais; Oswaldo e Marinalda;

Aos meus irmãos Etoe e Fernanda;

Aos meus, sempre lembrados, avós;

Oswaldo e Edna; Renato e Elza;

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2010)

Licenciatura em Física pela FCT-UNESP (2007).

*“A ciência se compõe de erros que, por sua vez,
são os passos até a verdade.”*

Júlio Verne



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Rafael Grande, realizada em 30/03/2015:

Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan
UFSCar

Profa. Dra. Alessandra de Almeida Lucas
UFSCar

Prof. Dr. Antonio José Felix de Carvalho
USP

Prof. Dr. Suel Eric Vidotti
UFABC

Prof. Dr. Fabio Roberto Passador
UNIFESP

AGRADECIMENTOS

Desafio tão grande quanto redigir a presente tese, foi agradecer a todos que fizeram parte de minha trajetória de 4 anos no desenvolvimento deste trabalho em apenas 1 página.

Inicialmente agradeço ao professor Dr. Luiz Antonio Pessan; pela orientação, paciência, incentivo e apoio principalmente nos momentos difíceis na realização deste trabalho.

À Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e ao departamento de Engenharia de materiais (DEMa), especialmente ao PPG-CEM, pela oportunidade de realizar este trabalho.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro e concessão da bolsa de estudos.

Ao Etope Grande pelo auxílio e apoio na produção das ilustrações.

A todos meus colegas, sempre muito atenciosos, da pós-graduação do PPG-CEM que me acompanharam nesses 4 anos e tornaram minha experiência em pesquisa muito mais rica e aprazível.

Ao Nelson Marcos Larocca pela paciência nas discussões e tempo despendido no treinamento para preparação das amostras de MET, fundamentais neste trabalho.

Ao Cesar Gonçalves Beatrice pela ajuda e paciência nas análises e discussões de reologia.

Agradeço em especial aos amigos, Juliano Marini e Amanda Dantas de Oliveira, por estarem sempre presentes em qualquer dificuldade, auxílio nas etapas experimentais e na discussão dos resultados, muito obrigado.

É com muito zelo que agradeço a Ivaldete da Silva Dupim, minha companheira de muitos anos. Seu carinho e apoio foram fundamentais para completar mais essa etapa em meio a tantas dificuldades enfrentadas e por ser minha força motriz para sempre seguir em frente em busca de novos desafios.

RESUMO

No presente trabalho foi investigado o efeito de compatibilização e estabilização da morfologia de blendas de policarbonato/copolímero estireno-acrilonitrila (PC/SAN) através da incorporação do argilomineral montmorilonita. Um estudo sistemático foi realizado através da incorporação de concentrações de argila as blendas PC/SAN com composição fixa de 70/30 %massa. As blendas poliméricas foram processadas por extrusão/injeção e o envelhecimento térmico foi realizado afim de avaliar a estabilidade morfológica dessas blendas. Além influência do teor de acrilonitrila no SAN, também foi investigada a influência de diferentes modificadores orgânicos presentes nas argilas 20A, com baixa polaridade e argila 30B, que apresenta elevada polaridade, no desenvolvimento da morfologia. As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) indicam que a presença de argila melhora significativamente a estabilidade da morfologia e altera o significativamente o comportamento morfológico das blendas mesmo para teores de apenas 1% em massa de argila. De fato, a argila 20A apresentou melhores resultados devido a sua localização preferencial na interfase do sistema. Já a argila 30B apresentou tendência de migrar para o interior da fase dispersa de SAN devido ao seu modificador que apresenta maior polaridade. O aumento no teor de acrilonitrila no SAN prejudicou o efeito de compatibilização/estabilização da morfologia, pois favorece maior interação das argilas com a fase dispersa de SAN, confinando as partículas de argila no interior da fase dispersa. As análises de difração de raios X apontam para a formação de estruturas intercaladas para a os nanocompósitos obtidos a partir das argilas 20A e intercaladas/esfoliadas para argilas 30B. Também são observadas evidencias de degradação e colapso das galerias de argila 30B ocorrido durante o processamento. As análises de DSC e DMTA apontam para uma redução da temperatura de transição vítrea (T_g) da fase rica em PC proporcionalmente ao acréscimo dos teores de argila.

STUDY OF DISPERSION, SELECTIVE LOCATION AND COMPATIBILIZER EFFECT OF CLAY MONTMORILLONITE IN POLYMER BLENDS POLYCARBONATE / SAN

ABSTRACT

The present study investigated the compatibilization effect and stabilization on the morphology of polycarbonate/styrene-acrylonitrile blends (PC / SAN) by incorporating montmorillonite clay. A systematic study was realized by incorporating different clay concentrations in PC/SAN blends with fixed composition of 70/30 %wt respectively. Polymer blends were processed by extrusion / injection and the thermal aging was performed in order to evaluate the morphological stability. We also investigated the effects of acrylonitrile content and different organic modifier present in clays 20A, with low polarity and 30B clay, which has high polarity, in morphology development of morphology in PC/SAN blends. Transmission electron microscopy (TEM) analysis indicated that the presence of clay significantly improved the morphological stability and significantly changed the morphological behavior of the blends even with only 1% wt of clay. In fact, 20A clay showed better results due to its preferential location at the blendsinterfase. On the other hand, 30B clay migrated to the interior of the dispersed phase due to better interaction of SAN and 30B clay modifier. The increase in the acrylonitrile content of the SAN reduces the effect of compatibilizing/stabilizing morphology because it favors greater interaction between SAN/clay that confined clay particles in SAN phase. The analysis of X-ray diffraction indicated intercalated structures for nanocomposites obtained from 20A clay and intercalated/exfoliated for nanocomposites obtained from 30B clay. In addition, it was observed evidence of degradation and collapse of clay galleries from 30B nanocomposites. DSC and DMTA analysis showed a reduction in glass transition temperature (T_g) of the PC rich phase proportionally to clay content.

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
SUMÁRIO.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS.....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xiii
SÍMBOLOS DE ABREVIACÕES.....	xvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	5
3.1 Materiais.....	5
3.1.1 Policarbonato.....	5
3.1.2 Estireno-acrilonitrila (SAN)/Acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS).....	6
3.1.3 Características dos Argilominerais.....	9
3.2 Blendas poliméricas.....	11
3.2.1 Tipos de Blendas Poliméricas.....	11
3.2.2 Estado de mistura de blendas poliméricas.....	12
3.2.3 Compatibilização de Blendas poliméricas.....	18
3.2.4 Microreologia de mistura em blendas poliméricas.....	20
3.2.5 Coalescência.....	22
3.3 Nanocompósitos.....	24
3.3.1 Estruturas Polímero-Argila.....	25
3.3.2 Métodos de Obtenção de Nanocompósitos Poliméricos.....	26
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	29
4.1 Blendas PC/ABS.....	29
4.2 Blendas PC/SAN.....	31
5 MATERIAIS E MÉTODOS.....	37

5.1 Materiais.....	37
5.2 Métodos	39
5.2.1 Determinação das Massas molares.....	39
5.2.2 Determinação da composição química do copolímero SAN	39
5.2.3 Preparação das blendas poliméricas por extrusão	40
5.2.4 Avaliação da estabilidade térmica via análise termogravimétrica (TGA)	41
5.2.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	42
5.2.6 Análise térmica dinâmico mecânica DMTA.....	42
5.2.7 Envelhecimento Térmico (aging)	43
5.2.8 Difração de raios-x (WAXD).....	43
5.2.9 Reometria de placas paralelas.....	43
5.2.10 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	44
6 RESULTADOS / DISCUSSÃO	45
6.1 Caracterização das matérias primas.....	45
6.1.1 Massas molares / Teor de Acrilonitrila	45
6.1.2 Avaliação da estabilidade térmica via TGA.....	46
6.1.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	51
6.1.4 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)	52
6.2 BLENDEAS DE PC/SAN/MMT	54
6.2.1 Processamento	54
6.2.2 Envelhecimento Térmico.....	57
6.2.3 Caracterização morfológica dos nanocompósitos obtidos a partir das blendas PC/SAN.....	62
6.2.4 Análise de Intercalação/Esfoliação das argilas via WAXD.....	79
6.2.5 Reometria de Placas Paralelas.....	83
6.2.6 Caracterização térmica das Blendas PC/SAN/MMT	87
7 CONCLUSÕES	97
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	99
9 REFERÊNCIAS.....	101

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 6.1- CARACTERÍSTICAS DOS MATERIAIS UTILIZADOS.....	46
TABELA 6.2- PRINCIPAIS TRANSIÇÕES TÉRMICAS OBSERVADAS PELAS ANÁLISES DE DSC TGA E DMTA PARA AS RESINAS PURAS CONDICIONADAS EM ESTUFA.....	53
TABELA 6.3- VALORES DOS ÂNGULOS DE DIFRAÇÃO E ESPAÇAMENTO BASAL PARA TODAS AS COMPOSIÇÕES DAS BLENDS	82
TABELA 6.4- VALORES DE T _g DAS RESINAS E AMOSTRAS PC/SAN OBTIDAS A PARTIR DA INCORPORAÇÃO DE CLOISITE® 20A.	88
TABELA 6.5- VALORES DE T _g DAS RESINAS E AMOSTRAS PC/SAN OBTIDAS A PARTIR DA INCORPORAÇÃO DE CLOISITE® 30B.	89
TABELA 6.6- PRINCIPAIS TRANSIÇÕES TÉRMICAS OBSERVADAS PELAS ANÁLISES TÉRMICAS DE DSC DMTA PARA TODAS AS COMPOSIÇÕES.....	95

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 3.1- REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DO POLICARBONATO DE BISFENOL A.....	5
FIGURA 3.2- REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DO SAN	6
FIGURA 3.3- FÓRMULA GENÉRICA DO ABS (ADAPTADO DE [14])	7
FIGURA 3.4- REPRESENTAÇÃO ILUSTRATIVA DAS FASES PRESENTES EM ABS COMERCIAIS.....	7
FIGURA 3.5- REPRESENTAÇÃO ILUSTRATIVA DAS PROPRIEDADES DO ABS	8
FIGURA 3.6- DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA ESTRUTURA DO ARRANJO ATÔMICO DAS ESMECTITAS. ADAPTADO DE [27]	9
FIGURA 3.7- MORFOLOGIA DE UMA BLENDAS CONSTITUÍDA POR UM POLÍMERO A (LINHA CONTÍNUA) E UM POLÍMERO B (LINHA PONTILHADA), (A) MISCÍVEL, (B) IMISCÍVEL E (C) PARCIALMENTE MISCÍVEL (ADAPTADO DE [32, 33]).....	13
FIGURA 3.8- REPRESENTAÇÃO ILUSTRATIVA ENTRE O PARÂMETRO DE INTERAÇÃO B E O ESTADO DE MISTURA EM BLENDAS POLIMÉRICAS. ADAPTADO DE [35].....	16
FIGURA 3.9- DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DE FASES: (A) UCST, (B) LCST E (C) DEPENDÊNCIA DA ENERGIA LIVRE DE MISTURA DE ACORDO COM A COMPOSIÇÃO E TEMPERATURAS ACIMA E ABAIXO DO VALOR CRÍTICO. ADAPTADO DE [32, 33]. ...	17
FIGURA 3.10- MODELO ILUSTRATIVO DO DESENVOLVIMENTO DE BLENDAS COM E SEM A AÇÃO DE COMPATIBILIZANTES. ADAPTADO DE [37]......	19
FIGURA 3.11- REPRESENTAÇÃO DA DEFORMAÇÃO DE GOTAS SEGUNDO A TEORIA DE TAYLOR EM FLUXO CÍSLHANTE(A) E FLUXO HIPERBÓLICO(B). ADAPTADO DE [39].	20
FIGURA 3.12- POSSÍVEIS ESTRUTURAS POLÍMERO-ÁRGILA NA FORMAÇÃO DE COMPÓSITO E NANOCOMPÓSITOS. A) COMPÓSITO DE FASES SEPARADAS; B) NANOCOMPÓSITO INTERCALADO C) NANOCOMPÓSITOS ESFOLIADOS. ADAPTADO DE [27].....	26
FIGURA 3.13- MÉTODO DE INTERCALAÇÃO NO ESTADO FUNDIDO. ADAPTADO DE [51].	27
FIGURA 4.1- MICROGRAFIAS DE MET PARA PC/SAN (70/30); A) 0% CLOISITE® 20A, B) 1% CLOISITE® 20A, C) 3% CLOISITE® 20A, D) 5% CLOISITE® 20A, E) 10% CLOISITE® 20A, F) 10% CLOISITE® NA+ (RETIRADO DE [30]).	33

FIGURA 5.1- ESTRUTURA QUÍMICA DO MODIFICADOR ORGÂNICO DA CLOISITE® 20A [79].	38
FIGURA 5.2- ESTRUTURA QUÍMICA DO MODIFICADOR ORGÂNICO DA CLOISITE® 30B [80].	38
FIGURA 5.3- FLUXOGRAMA ILUSTRANDO AS FORMULAÇÕES DAS BLENDS.....	40
FIGURA 5.4- PERFIL DE ROSCA ADOTADO PARA O PROCESSAMENTO POR EXTRUSÃO DAS BLENDS PCS/SAN CONTENDO AS SEGUINTE RESPECTIVAS ÁREAS: A)TRANSPORTE/FUSÃO; B) MALAXAGEM; C)TRANSPORTE; D)MALAXAGEM; E)TRANSPORTE F)COMPACTAÇÃO	41
FIGURA 5.5- ESQUEMA GRÁFICO DA OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS ANALISADAS NA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	44
FIGURA 6.1- CURVA DE DISTRIBUIÇÃO DE MASSAS MOLARES OBTIDA VIA GPC PARA AS RESINAS DE PC, SAN358 (SAN21) E SAN388S (SAN28)	45
FIGURA 6.2- TERMOGRAMA DA ARGILA 20A.....	47
FIGURA 6.3- TERMOGRAMA DA ARGILA 30B.....	48
FIGURA 6.4- TERMOGRAMA DAS RESINAS DE PC, SAN21, SAN28	50
FIGURA 6.5- CURVAS DE DSC DURANTE O SEGUNDO AQUECIMENTO DAS RESINAS POLIMÉRICAS PC, SAN28 E SAN21	51
FIGURA 6.6- CURVAS DE TAN Δ E E' EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DAS RESINAS DE PC, SAN21 E SAN28.	53
FIGURA 6.7- FOTOGRAFIA DOS CORPOS DE PROVA INJETADOS DOS MATERIAIS PUROS.	54
FIGURA 6.8- FOTOGRAFIA DOS CORPOS DE PROVA INJETADOS DE PC/SAN21 COM ARGILA 20A.....	55
FIGURA 6.9- FOTOGRAFIA DOS CORPOS DE PROVA INJETADOS PARA PC/SAN21 COM ARGILA 30B.....	55
FIGURA 6.10- FOTOGRAFIA DOS CORPOS DE PROVA INJETADOS PARA PC/SAN28 COM ARGILA 20A.....	56
FIGURA 6.11- FOTOGRAFIA DOS CORPOS DE PROVA INJETADOS PARA PC/SAN28 COM ARGILA 30B.....	56
FIGURA 6.12- FOTOGRAFIA DOS CORPOS DE PROVA DAS BLENDA PC/SAN21 -1%20A A) APÓS O ENVELHECIMENTO B) ANTES DO ENVELHECIMENTO	57

FIGURA 6.13- TERMOGRAMA DE TGA DE PERDA DE MASSA PARA SAN21 SOB ISOTERMA DE 190°C.....	58
FIGURA 6.14- MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MET DAS AMOSTRAS A) PC/SAN21 B) PC/SAN21 TRATADAS TERMICAMENTE A 170° C POR 5 MINUTOS	59
FIGURA 6.15- MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MET DAS AMOSTRAS PC/SAN21 ENVELHECIDAS À 170 °C POR A)10 MIN; B)15 MIN; C)30 MIN E D)60 MIN	60
FIGURA 6.16- MICROGRAFIA OBTIDAS POR MET DAS AMOSTRAS A)PC/SAN21; B)PC/SAN21 1%20A; c)PC/SAN21 3%20A; d)PC/SAN21 5%20A NA COLUNA 1 SEM TRATAMENTO E COLUNA 2 COM ENVELHECIMENTO TÉRMICO	63
FIGURA 6.17- MICROGRAFIAS DAS AMOSTRAS A) PC/SAN21 1%20A; B) PC/SAN21 3%20A; c) PC/SAN21 5%20A SUBMETIDOS AO ENVELHECIMENTO TÉRMICO COM AMPLIAÇÃO DE 100.000X.	65
FIGURA 6.18- MICROGRAFIAS DE MET DAS AMOSTRAS A) PC/SAN21; B)PC/SAN21 1%30B; c)PC/SAN21 3%30B; d)PC/SAN21 5%30B NA COLUNA 1 SEM TRATAMENTO E COLUNA 2 COM ENVELHECIMENTO TÉRMICO	67
FIGURA 6.19- MICROGRAFIAS DAS AMOSTRAS AMOSTRAS A) PC/SAN21 1%30B; B) PC/SAN21 3%30B; c)PC/SAN21 5%30B SUBMETIDOS AO ENVELHECIMENTO TÉRMICO COM AMPLIAÇÃO DE 100.000X.	69
FIGURA 6.20- MICROGRAFIAS DAS AMOSTRAS A) PC/SAN28; B)PC/SAN28 1%20A; c)PC/SAN28 3%20A; d)PC/SAN28 5%20A NA COLUNA 1 SEM TRATAMENTO E COLUNA 2 COM ENVELHECIMENTO TÉRMICO	70
FIGURA 6.21- MICROGRAFIAS DAS AMOSTRAS A) PC/SAN28 1%20A; B) PC/SAN28 3%20A; c)PC/SAN28 5%20A SUBMETIDOS AO ENVELHECIMENTO TÉRMICO COM AMPLIAÇÃO DE 100.000X.	72
FIGURA 6.22- MICROGRAFIAS DAS AMOSTRAS A) PC/SAN28; B)PC/SAN28 1%30B; c)PC/SAN28 3%30B; d)PC/SAN28 5%30B NA COLUNA 1 SEM TRATAMENTO E COLUNA 2 PÓS-ENVELHECIMENTO	73
FIGURA 6.23- MICROGRAFIAS DAS AMOSTRAS A) PC/SAN28 1%30B; B) PC/SAN28 3%30B; c)PC/SAN28 5%30B SUBMETIDOS AO ENVELHECIMENTO TÉRMICO COM AMPLIAÇÃO DE 100.000X.	75
FIGURA 6.24- REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA SUMARIZADA DOS PRINCIPAIS EFEITOS OBSERVADOS NAS MICROGRAFIAS DE MET	77
FIGURA 6.25- DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X PARA AS AMOSTRAS PC/SAN21 E PC/SAN28 OBTIDAS COM DIFERENTES TEORES DE CLOISITE® 20A.....	79
FIGURA 6.26- DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X PARA AS AMOSTRAS PC/SAN21 E PC/SAN28 OBTIDAS COM DIFERENTES TEORES DE CLOISITE® 30B.....	81

FIGURA 6.27- VISCOSIDADE COMPLEXA EM FUNÇÃO DA TAXA DE CISLHAMENTO, A 240°C, REFERENTE AS RESINAS E BLENDA BINÁRIAS PC/SAN21 E PC/SAN28	83
FIGURA 6.28- VISCOSIDADE COMPLEXA EM FUNÇÃO TAXA DE CISLHAMENTO, A 240°C, REFERENTE AOS NANOCOMPÓSITOS OBTIDOS A PARTIR DE PC/SAN21	85
FIGURA 6.29- VISCOSIDADE COMPLEXA EM FUNÇÃO DA TAXA DE CISLHAMENTO, A 240°C, REFERENTE AOS NANOCOMPÓSITOS OBTIDOS A PARTIR DE PC/SAN21 .	86
FIGURA 6.30- CURVAS TÉRMICAS DE DSC REFERENTES ÀS BLENDA OBTIDAS A PARTIR DE CLOISITE® 20A.....	87
FIGURA 6.31- CURVAS TÉRMICAS DE DSC REFERENTES AS BLENDA PC/SAN28-30B	89
FIGURA 6.32- CURVAS DE TGAS PARA BLENDA PC/SAN21, PC/SAN28 E NANOCOMPÓSITOS.....	91
FIGURA 6.33- CURVAS DE TAN Δ , E'' E E' EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA BLENDA OBTIDAS A PARTIR DE ARGILA 20A	92
FIGURA 6.34- CURVAS DE TAN Δ , E'' E E' EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA BLENDA OBTIDAS A PARTIR DA CLOISITE® 30B.....	94

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

AN – Acrilonitrila

ABS - Acrilonitrila-butadieno-estireno

CTC – Capacidade de troca catiônica

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

DMTA – Análise térmica dinâmico-mecânica

GPC – Cromatografia de permeação em gel

IPN – Blendas de reticulado interpenetrantes+

IP – Cromatografia de permeação em gel

LCST – Temperatura de solução crítica inferior

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MMT - Argila Montmorilonita

M_N - Massa molar numérica média (g/mol)

\overline{M}_w – Massa molar ponderal média (g/mol)

OMMT – Argila organofílica modificada montmorilonita

PC - Policarbonato

PS – Poliestireno

PB – Polibutadieno

PMMA – Poli(metacrilado de metila)

S – Estireno

SAN - Copolímero Estireno-acrilonitrila

SAN21 – Denominação da resina polimérica Luran[®] 358N referente ao teor de acrilonitrila.

SAN28 – Denominação da resina polimérica Luran[®] 388S referente ao teor de acrilonitrila.

TGA – Análise Termogravimétrica

T_d – Temperatura de degradação Térmica irreversível (°C)

T_g – Temperatura de transição vítrea (°C)

UCST – Temperatura de solução crítica superior

WAXS – Difração de raios-X de alto ângulo

ΔH_m – variação molar de entalpia de mistura (cal/mol)

ΔG_m – variação molar de energia livre de mistura (cal/mol)

ΔS_m – variação molar de entropia de mistura (cal/mol)

γ̇ – Taxa de cisalhamento (s⁻¹)

1 INTRODUÇÃO

O Policarbonato (PC) é um polímero amorfo que apresenta ótimas propriedades térmicas, mecânicas e tenacidade tornando-o um material muito versátil muito utilizado para a produção de artigos de consumo em escala industrial [1]. Já o ABS é um copolímero de elastômero de polibutadieno disperso e enxertado em moléculas de Estireno-acrilonitrila (SAN) apresentando boa tenacidade e resistência ao impacto [2]. Em uma blenda típica de PC/ABS, o PC contribui para a resistência mecânica e temperatura de deflexão térmica enquanto o ABS contribui para a redução de custo, melhora a processabilidade e contribui para maior resistência ao impacto que varia de acordo com o teor de polibutadieno presente no SAN [2- 5]. Embora haja um número elevado de patentes relacionadas às blendas PC/ABS, o conhecimento científico sobre seu comportamento é limitado devido à complexidade do sistema. O copolímero ABS em si apresenta uma estrutura complexa de três fases distintas [3, 6]; uma fase elastomérica de polibutadieno, uma segunda fase composta de SAN e uma terceira fase constituída de moléculas de polibutadieno graftizadas ao SAN. A morfologia das blendas PC/ABS depende de uma variedade de fatores, tais como: características moleculares dos componentes, composição do ABS, composição de mistura, características reológicas, condições de processamento e história térmica [7-12]. Em blendas multifásicas, como é o caso do sistema PC/ABS, é comum o uso de compatibilizantes para se obter as propriedades desejadas e a estabilidade da morfologia. Embora seja possível se obter blendas PC/ABS com morfologia de fases adequada para desempenho otimizado do sistema sem compatibilização, as blendas podem sofrer significativa coalescência das partículas dispersas durante [13] e pós processamento [14] em virtude da baixa estabilidade morfológica o que pode provocar perdas das propriedades mecânicas. Desse modo, é necessário promover a compatibilização entre o PC/ABS afim de promover melhor estabilidade da morfologia desse sistema polimérico. Neste sentido, a compatibilização é tradicionalmente realizada pelo uso de agentes compatibilizantes como copolímeros em bloco ou graftizados que essencialmente buscam reforçar a interface da blenda. No entanto, esses agentes são relativamente caros e difíceis

de serem utilizados em sistemas poliméricos complexos, com mais de dois componentes. Nossa proposta é realizar a compatibilização do sistema PC/ABS pela incorporação de argilominerais que são materiais com maior disponibilidade e economicamente mais viáveis especialmente pelo baixo teor necessário para que o efeito de compatibilização/estabilização ocorra em virtude de sua elevada razão de aspecto. Porém, incorporar a argila em um sistema trifásico complexo como o ABS e dispersar esse sistema em uma matriz de PC para estudar os mecanismos que possam levar a compatibilização do sistema resultaria em um sistema de elevada complexidade e difícil de ser analisado. Busca-se então sistemas mais simples que possam facilitar a compreensão do comportamento das blendas PC/ABS. Deste modo, é comum a utilização do SAN como um substituto ao ABS principalmente quando o objetivo do trabalho é o estudo dos mecanismos que afetam a morfologia do sistema. Sendo assim, é de fundamental importância o entendimento dos mecanismos de ação da presença da montmorilonita na estabilização de blendas de PC/SAN, um sistema modelo menos complexo que as blendas PC/ABS.

A argila montmorilonita (MMT) vem sendo utilizada primordialmente como uma carga visando melhorar o desempenho mecânico, térmico e de barreira nos nanocompósitos [15] mas, em vários sistemas foi observado que a mesma pode também atuar na interface entre as fases presentes alterando o comportamento morfológico do sistema [16-20]. Com o objetivo de aprofundar o conhecimento sobre os efeitos de adição de argila em blendas poliméricas imiscíveis, neste trabalho foi realizado um estudo sistemático sobre o efeito do argilomineral montmorilonita como agente compatibilizante e estabilizador de morfologia em blendas de PC/SAN, um sistema modelo menos complexo que o PC/ABS.

2 OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho, consistiu essencialmente em investigar a utilização de argilominerais modificados com diferentes compostos orgânicos na estabilização da morfologia de blendas de PC/SAN. Nossa tese é que; os argilominerais devem se localizar predominantemente na interfase dos componentes de PC/SAN atuando como um agente duplo na compatibilização da blenda; reduzindo a energia interfacial das fases e atuando como uma barreira física impedindo a coalescência das partículas durante o processamento.

Como objetivo secundário também foi avaliada a influência do teor de acrilonitrila do SAN na localização preferencial da argila e como essa localização preferencial pode alterar a estabilidade da morfologia da blenda PC/SAN.

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 Materiais

3.1.1 Policarbonato

O Policarbonato é um poliéster amorfo que apresenta propriedades únicas de transparência, resistência à torção e ao impacto. Essas características o tornam um polímero versátil e aplicado em diversas áreas, desde aplicações médicas à construção. O policarbonato de bisfenol-A é o mais utilizado e disponível no mercado dentro da classe dos policarbonatos e tem sua estrutura química representada na figura a seguir:

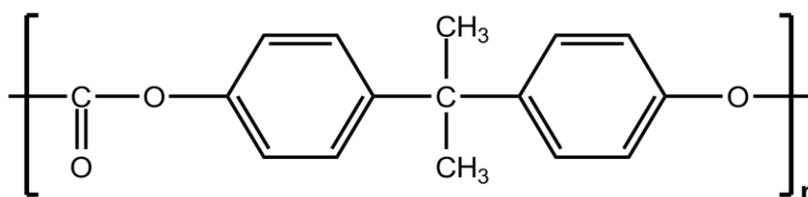


Figura 3.1: Representação da estrutura química do Policarbonato de bisfenol A

Os anéis aromáticos presentes na estrutura do policarbonato conferem a este polímero, excelente estabilidade dimensional, rigidez e boa resistência à fluência [3,21]. Os anéis aromáticos presentes na estrutura monomérica do policarbonato restringem a mobilidade da cadeia polimérica tornando-o um polímero com elevada resistência e baixa cristalinidade.

A temperatura ambiente, o PC possui características físicas semelhantes a outros polímeros amorfos como o poliestireno (PS) e o polimetilmetacrilato (PMMA). Contudo, a resistência ao impacto e o módulo elástico do PC são muito superiores. Este comportamento é incomum para termoplásticos amorfos uma vez que, em sua maioria, são vítreos e rígidos abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g). A T_g do PC é elevada, $\sim 150^\circ\text{C}$, mesmo quando comparado com outros polímeros rígidos e amorfos como o PS (100°C) [22] e PMMA (105°C) [23]. Como um poliéster os grupos carbonatos presentes nesse material são

susceptíveis a hidrólise acima de 60°C [21] sendo de grande importância o condicionamento da resina pré processamento.

3.1.2 Estireno-acrilonitrila (SAN)/Acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS)

O SAN é um copolímero termoplástico aleatório de estireno (S) e acrilonitrila (AN) bastante conhecido e usualmente empregado para substituir o estireno devido a sua maior resistência térmica. O SAN apresenta diversas aplicações, destacando-se na produção de bens duráveis, embalagens e revestimentos para eletrônicos. A estrutura química do SAN é ilustrada na Figura 3.2

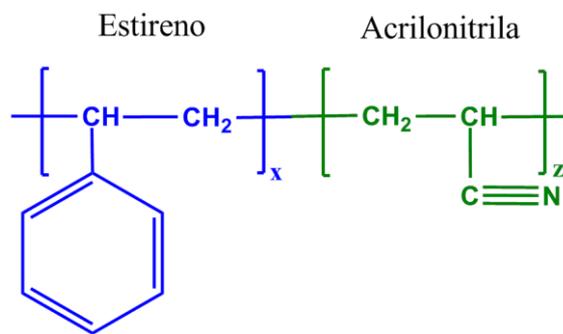


Figura 3.2: Representação da estrutura química do SAN

Dentre os fatores que afetam as propriedades finais deste material, destaca-se o teor de acrilonitrila. A AN afeta diretamente a polaridade deste material, com o aumento do teor de AN, eleva-se a energia coesiva entre as moléculas resultando em melhor resistência química e térmica, porém dificulta sua processabilidade.

O SAN apresenta elevada resistência térmica e química além de apresentar boa processabilidade e rigidez, contudo, sua baixa resistência ao impacto limita sua aplicação em certas áreas da indústria. Um caso de bastante sucesso visando a melhora da tenacificação do SAN ocorre com a incorporação de uma fase elastomérica no SAN resultando no ABS.

O ABS é um terpolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno bastante utilizado como modificador de impacto para polímeros de engenharia e pode ser representado pela estrutura química ilustrado didaticamente na Figura 3.3.

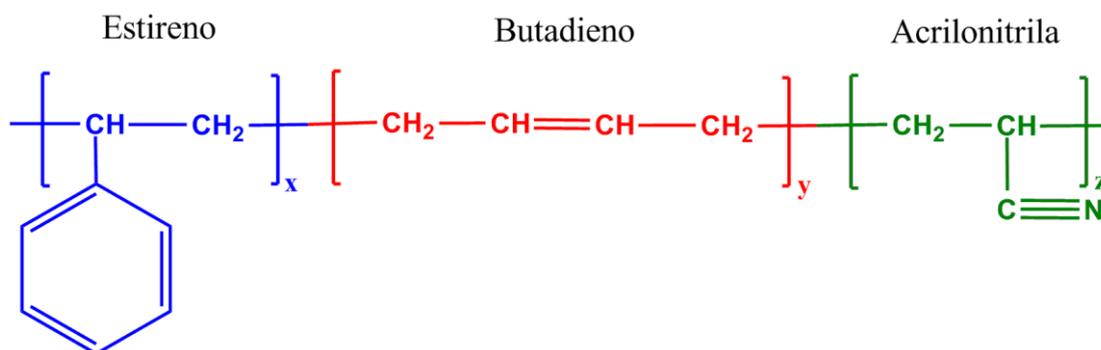


Figura 3.3: Fórmula genérica do ABS (adaptado de [14])

O ABS é um copolímero derivado dos três monômeros: acrilonitrila, butadieno e estireno [24]. É considerada uma “blenda de reator” uma vez que a polimerização do SAN ocorre na presença do polibutadieno durante o processamento. O resultado dessa mistura é um copolímero amorfo de morfologia complexa constituída essencialmente de três fases: uma fase borrachosa de polibutadieno, uma matriz composta do um copolímero estireno-acrilonitrila e uma terceira fase constituída de moléculas de polibutadieno grafitizadas com moléculas de SAN conforme ilustra a Figura 3.4.

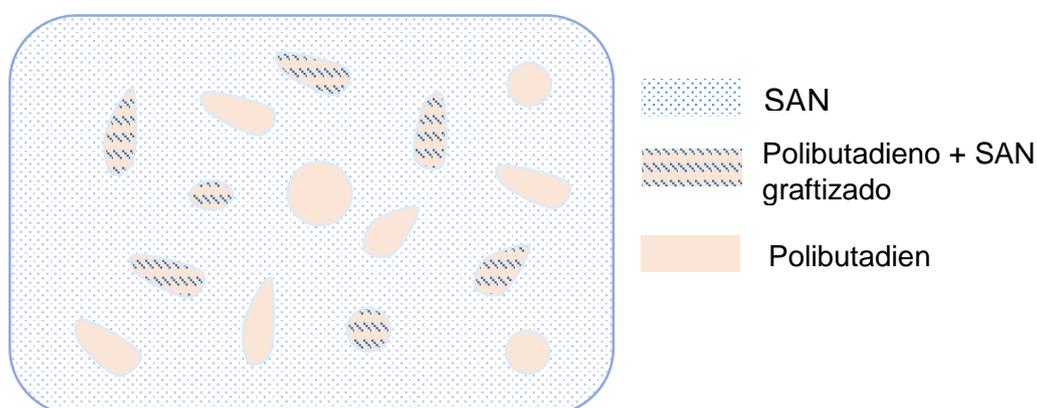


Figura 3.4: Representação ilustrativa das fases presentes em ABS comerciais

O componente elastomérico polibutadieno (PB) encontra-se disperso de maneira discreta em uma matriz termoplástica de copolímero-estireno-acrilonitrila (SAN). O SAN encontra-se graftizado ao PB permitindo a compatibilidade entre essas fases. O ABS é um material muito versátil que pode se adequar a uma vasta gama de aplicações, uma vez que suas propriedades podem ser ajustadas de acordo com a necessidade pela combinação de seus 3 co-monômeros. Além disso, fatores como a morfologia, peso molecular e grau de graftização também afetam as propriedades finais do ABS. A Figura 3.5 ilustra de modo simplificado as propriedades que podem ser alteradas de acordo com a composição dos co-comonomeros do ABS.

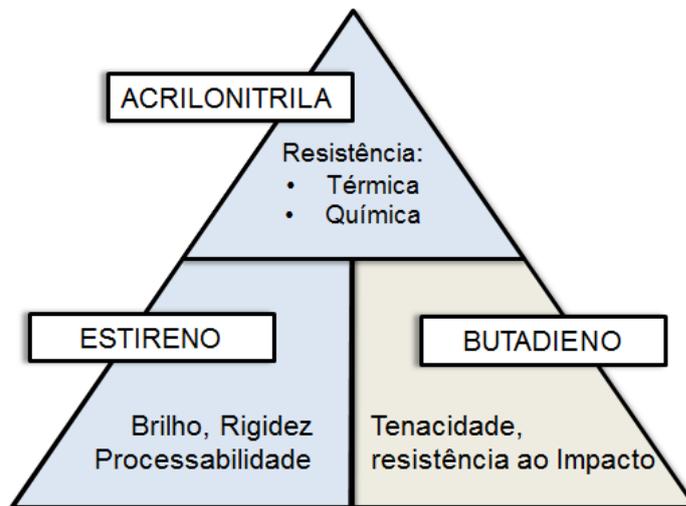


Figura 3.5: Representação ilustrativa das propriedades do ABS

ABS's comerciais, em geral, contêm teores de 25% de acrilonitrila, 10-25% de polibutadieno (PB) e um tamanho médio das partículas da fase dispersa de 0,1 – 1 μm [14,26].

3.1.3 Características dos Argilominerais

As argilas são materiais naturais formados quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Usualmente são classificados como filosilicatos ou silicato em camadas. Os filosilicatos mais utilizados para a obtenção de nanocompósitos são conhecidos como filosilicatos 2:1, cujo arranjo atômico pode ser observado representado esquematicamente na Figura 3.6

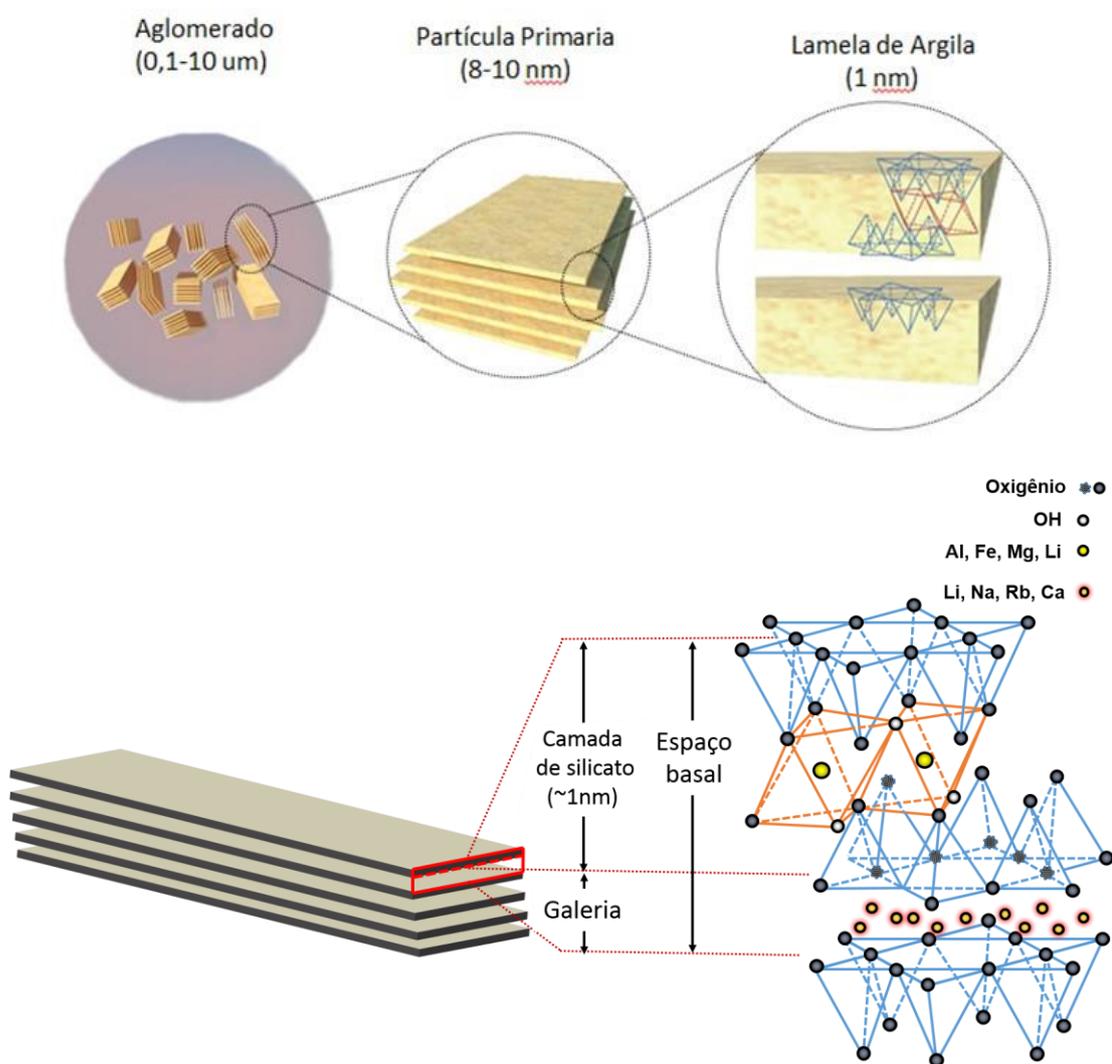


Figura 3.6: Diagrama esquemático da estrutura do arranjo atômico das esmectitas. Adaptado de [27]

Em meio as cargas que apresentam altíssima razão de aspecto destacam-se os silicatos em camadas e os nanotubos de carbono. Devido à dificuldade de produção e elevado custo dos nanotubos de carbono, as argilas lamelares se tornam uma opção mais viável, em especial, os filosilicatos 2:1.

Os Filosilicatos 2:1 tem como característica a proporção de 2 tetraedros para 1 octaedro em seu arranjo atômico. Mica, esmectitas e vermiculita são exemplos de filosilicatos 2:1, sendo a montmorilonita (MMT) a forma mais comum das esmectitas. Sua estrutura é composta por 2 tipos de arranjos. Na parte central da camada do silicato, encontra-se estruturas octaédricas de alumina ou magnésia enquanto nas regiões externas se encontram às estruturas tetraédricas de sílicas. Esses arranjos são dispostos de tal maneira que os íons de oxigênio pertencem a ambas estruturas, tetraedricas e octaédricas. A camada de silicato apresenta ordem de 1 nm, enquanto suas dimensões laterais podem variar de 30 nm à vários microns [28]. Essas lamelas se organizam em forma de pilhas com espaçamentos regulares, denominadas galerias. Dentro das lamelas, existem substituintes isomorfos que geram cargas negativas entre as galerias e são definidos de acordo com a capacidade de troca catiônica (CTC), que é expressa em meq/100g. Este excesso de carga negativa é balanceado por cátions como Na⁺, Li⁺ e outros [29-30]. Uma característica interessante das esmectitas é o inchamento em ambientes úmidos. No caso da montmorilonita sódica (Na-MMT), por exemplo, as galerias se expandem rapidamente quando são expostas a ambientes úmidos. Deste modo a superfície da argila pode ser modificada de hidrofílica para organofílica através da troca de íons Na⁺ com íons alquil-amônio, incluindo íons alquil-amônio primários, secundários, terciários e quaternários sob condições apropriadas. Este procedimento pode ser realizado visando obter uma melhor adesão entre as fases orgânicas e inorgânica quanto na presença de uma matriz hidrofóbica [28].

Dentre os diversos tipos de silicatos existentes, o mais utilizado para a produção dos nanocompósitos é a montmorilonita (MMT). Este argilomineral ocorre abundantemente na natureza e pode ser obtido de forma mineralogicamente pura e de baixo custo. Além disso, apresenta elevada razão de aspecto (a razão entre o comprimento e a espessura de cada lamela). Isto resulta em uma área superficial elevada, o que permite maior intercalação com o polímero e favorece a adição de uma menor quantidade carga [31].

3.2 Blendas poliméricas

Geralmente, o desenvolvimento de novos materiais com propriedades diferenciadas é um processo dispendioso e com custo elevado. Deste modo, a técnica de blendas poliméricas mostra-se uma alternativa bastante interessante para essa finalidade. O processo de fabricação de blendas poliméricas é caracterizado pela mistura física de 2 ou mais polímeros e/ou copolímeros onde obtém-se um sistema cujas propriedades são usualmente uma combinação racional das características individuais dos polímeros. Além disso, as propriedades físicas e químicas das blendas poliméricas podem ser alteradas através de sua composição, o que torna essa técnica muito versátil e prática. [32].

3.2.1 Tipos de Blendas Poliméricas

Blendas poliméricas podem ser classificadas de acordo com os seus métodos de obtenção. Sendo assim, existem três tipos principais de blendas: por mistura mecânica no estado fundido, por solução e reticulados interpenetrantes (IPN) [32, 33].

As blendas por mistura no estado fundido são obtidas pela mistura dos componentes poliméricos no estado fundido ou amolecido. Esta técnica requer que os componentes sejam submetidos a elevadas temperaturas e

cisalhamento. Industrialmente é o método mais aplicado por permitir uma produção em grande escala [32, 33].

Já as blendas por solução são obtidas preparando-se soluções individuais dos polímeros em um solvente comum, as soluções então são misturadas nas proporções desejadas e agitadas até atingirem um sistema homogêneo. A evaporação do solvente é a etapa final e a mais importante desta técnica. Este método de obtenção de blenda polimérica tem como grande diferencial a necessidade de pequenas quantidades de material. Por esse motivo é muito praticado em escalas laboratoriais. [32, 33].

Blendas por IPN são obtidas por uma mistura polimérica onde os constituintes da blenda se apresentam na forma de reticulados que se interpenetram e originam um único reticulado sem que haja reação química entre eles. Este tipo especial de blenda é utilizado para melhorar a interação entre as fases e a compatibilidade de blendas por solução e por mistura mecânica [32, 33].

3.2.2 Estado de mistura de blendas poliméricas

Apenas a mistura dos polímeros não garante a formação de uma blenda compatível, ou seja, com as propriedades finais desejadas. Uma característica importante que deve ser considerada ao se tratar de blendas poliméricas é a miscibilidade dos componentes [32, 33]. Esta característica está diretamente relacionada com o grau de interação entre os componentes da blenda polimérica que determina direta ou indiretamente o comportamento da blenda resultante.

São ditas blendas miscíveis quando os segmentos moleculares de cada componente se misturam intimamente sem que haja segregação entre as moléculas, ou seja, a mistura é homogênea mesmo em escalas moleculares. Em blendas imiscíveis, existe a separação dos constituintes em fases distintas. Dessa forma, a interação entre os segmentos moleculares passa a ocorrer majoritariamente na região de interface das fases presentes. Ainda há um estado intermediário denominado miscibilidade parcial, neste caso, existem regiões

onde há separação de fases e regiões onde a mistura é homogênea [32, 33]. A Figura 3.7 apresenta esquematicamente os três estados de mistura descritos.

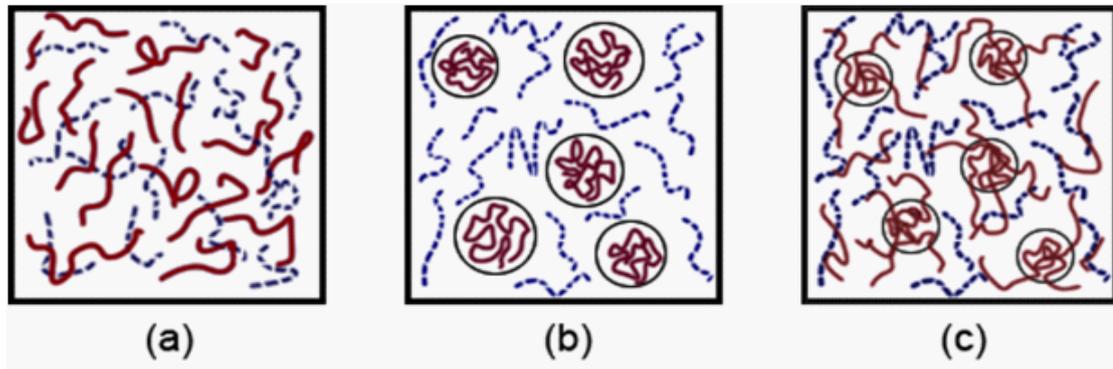


Figura 3.7: Morfologia de uma blenda constituída por um polímero A (linha contínua) e um polímero B (linha pontilhada), (a) miscível, (b) imiscível e (c) parcialmente miscível (adaptado de [32, 33])

O comportamento de equilíbrio de fases em mistura de polímeros é regido pela energia livre de mistura, representada pela equação de energia livre de Gibbs:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

Equação 3.1

Onde ΔG_m representa a variação da energia livre de mistura, ΔH_m é a variação da entalpia de mistura, T a temperatura absoluta e ΔS_m é a variação da entropia de mistura.

Para um sistema polimérico, a expressão resulta em três possíveis situações:

1. Para variações de energias de misturas positivas ($\Delta G_m > 0$), têm-se um sistema instável havendo assim imiscibilidade com formação de duas ou mais fases.

2. Quando não há variações de energia ($\Delta G_m = 0$), o sistema estará em equilíbrio dinâmico, ou seja, é uma situação de equilíbrio, porém a estabilidade do sistema é determinada pela equação 3.2.

No caso de um sistema onde a energia livre na mistura é menor que o inicial ($\Delta G_m < 0$), tem-se um sistema termodinamicamente favorável constituído de uma única fase, portanto, miscível. Contudo, $\Delta G_m < 0$ garante que o sistema seja miscível, porém, não necessariamente estável. O mesmo ocorre para o caso de $\Delta G_m = 0$ onde a estabilidade do sistema ocorre quando a relação Equação 3.2 é satisfeita:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_1^2} \right)_{T,P} > 0 \quad \text{Equação 3.2}$$

Onde ϕ é a fração volumétrica do componente 1. Esta equação representa a estabilidade do sistema para determinadas condições de contorno de T e P.

A descrição do estado de mistura polimérico foi obtida através do desenvolvimento da teoria de Flory [34]. Deste modo, a entropia do sistema foi definida como:

$$\Delta S_m = -R(V_A - V_B) \left[\frac{\phi_A \ln \phi_A}{\tilde{V}_A} + \frac{\phi_B \ln \phi_B}{\tilde{V}_B} \right] \quad \text{Equação 3.3}$$

Onde R é a constante universal dos gases, ϕ_A ; ϕ_B fração volumétrica dos componentes, \tilde{V}_A ; \tilde{V}_B volume molar dos componentes, V_A ; V_B volume total dos componentes.

Portanto, através da Equação 3.3 pode-se observar que as variações entrópicas, para sistemas poliméricos, são baixas dadas as elevadas massas molares desses materiais. Com essa consideração aplicada na Equação 3.1, fica claro que; para sistemas poliméricos, ΔG_m depende essencialmente de ΔH_m que por sua vez reflete diretamente as interações moleculares entre as moléculas dos polímeros que constituem a blenda polimérica. Assim, para que a miscibilidade ocorra ($\Delta G_m < 0$), a interação entre os polímeros deve ser elevada,

desta forma, a maioria das blendas poliméricas são termodinamicamente imiscíveis.

No caso mais simples onde há mistura polimérica de dois componentes, a equação de energia livre poder descrita como [34]:

$$\Delta G_m = B\phi_A\phi_B + RT \left[\frac{\rho_A\phi_A \ln\phi_A}{M_A} + \frac{\rho_B\phi_B \ln\phi_B}{M_B} \right]$$

Equação 3.4

Onde ρ_A ; ρ_B são as densidades e M_A M_B são as massas molares dos componentes e B é a energia de interação.

Através da terceira derivada da Equação 3.4 em relação a composição, pode-se obter os pontos de inflexão da função ΔG_m . Em uma determinada condição crítica, onde a derivada terceira de $\Delta G_m = 0$, obtém-se a equação que estabelece o valor máximo da energia de interação B para que ocorra a miscibilidade da blenda ($B_{crítico}$).

$$B_{crítico} = \frac{RT}{2} \left(\sqrt{\frac{\rho_A}{(M_w)_A}} + \sqrt{\frac{\rho_B}{(M_w)_B}} \right)^2$$

Equação 3.5

Deste modo, quando B é menor que $B_{crítico}$, a blenda é termodinamicamente miscível. E quando B ultrapassar o valor de $B_{crítico}$, ocorre a separação de fases da blenda polimérica. Contudo, se B for muito superior a $B_{crítico}$, implica em uma diferença química muito grande entre os componentes levando a uma baixa dispersão e adesão entre os componentes e resultando em uma blenda incompatível [35]. A relação entre o parâmetro de interação B com o estado de mistura da blenda polimérica é ilustrado na Figura 3.8.

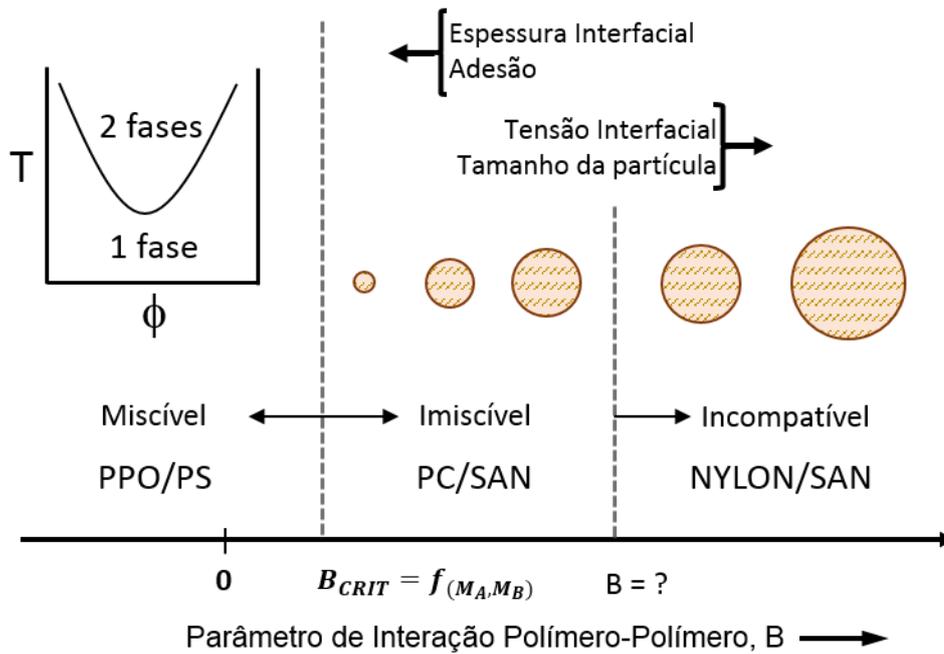


Figura 3.8: Representação ilustrativa entre o parâmetro de interação B e o estado de mistura em blendas poliméricas. Adaptado de [35]

Embora o modelo seja limitado, pode-se observar que as blendas de PC/SAN encontram-se em uma faixa de B_{crit} onde a miscibilidade e compatibilidade dos componentes pode ser definida através dos valores das massas molares dos componentes e do teor de acrilonitrila do SAN [36].

Além disso, o modelo prevê o comportamento de temperatura crítica de solução superior (UCST). Neste comportamento, uma blenda é miscível acima de uma temperatura crítica, porém, quando resfriada abaixo dessa temperatura ocorre a separação de fases. O caso inverso é denominado como LCTS, nesse caso, a blenda é miscível abaixo da temperatura crítica, e quando aquecida, ocorre a separação de fases dos componentes. No entanto, esse comportamento só é previsto por modelos teóricos mais complexos [33]. Os comportamentos de UCST e LCTS são representados na Figura 3.9.

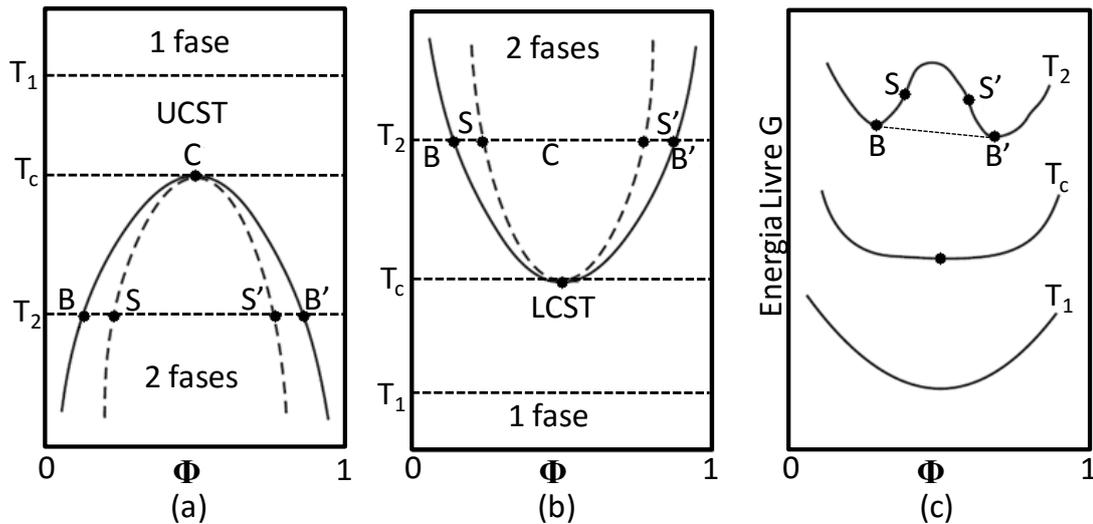


Figura 3.9: Diagrama de equilíbrio de fases: (a) UCST, (b) LCST e (c) dependência da energia livre de mistura de acordo com a composição e temperaturas acima e abaixo do valor crítico. Adaptado de [32, 33].

Para temperatura T_1 , a mistura deve apresentar miscibilidade em todas as composições e apresentar uma única fase.

Por outro lado em T_2 , região entre B e B', a blenda torna-se instável e há separação de fases. T_c é corresponde a uma condição de temperatura crítica que define o limite de estabilidade (ou instabilidade) da blenda a uma dada composição. A região compreendida entre B e B', representa o comportamento de equilíbrio das fases. Já os pontos S e S' em T_2 determinam a curva espinodal, que se relaciona com a cinética de separação das fases no sistema. [33, 33].

Como a maioria dos modelos matemáticos, a termodinâmica de blendas poliméricas encontra-se restrita a condições ideais e não consideram variáveis importantes, como por exemplo a cristalinidade.

No escopo deste trabalho, a ideia é trabalhar com um sistema menos complexo que PC/ABS tendo como principal objetivo estudar o efeito da presença de argilominerais na morfologia e estabilidade térmica da blenda resultante. Contudo, mesmo o sistema PC/SAN/MMT se constitui em uma blenda polimérica complexa pois trata-se da mistura de copolímeros e uma carga

orgânica. Desse modo, o estudo termodinâmico aprofundado do sistema se torna intrincado e não é objetivo deste trabalho.

3.2.3 Compatibilização de Blendas poliméricas.

Blendas poliméricas imiscíveis normalmente apresentam propriedades mecânicas inferiores aos dos seus componentes individuais. Uma das principais causas para esse comportamento é a baixa interação química entre as moléculas poliméricas, o que também é responsável pela imiscibilidade do sistema. Afim de contornar esse efeito, técnicas de compatibilização são utilizadas no intuito de aprimorar as propriedades finais da blenda [37].

Os métodos de compatibilização geralmente envolvem um agente interfacial responsável pela redução da tensão interfacial entre os componentes. Como resultado, há uma redução no tamanho da fase dispersa bem como uma melhor distribuição ao longo de toda a matriz polimérica. A Figura 3.10 apresenta um modelo ilustrativo da ação dos compatibilizantes na morfologia resultante da blenda polimérica.

Algumas das técnicas de compatibilização são: reações de enxerto, incorporação de grupos de interação, redes interpenetrantes com ligações cruzadas, adição de copolímeros em bloco constituídos pelos componentes da mistura e compatibilização reativa [38, 39].

Neste caso, o agente compatibilizante deve apresentar boa interação com as fases e se concentrar preferencialmente na interface/interfase. Dessa maneira, o agente compatibilizante atua como uma espécie de “ponte” para as transferências de tensões entre a matriz e a fase dispersa. Nesta técnica, é comum o agente de compatibilização envolver polímeros aleatórios, copolímeros enxertados ou com certo grau de miscibilidade em relação aos componentes da blenda [40].

No presente trabalho, é proposto que a argila montmorilonita organofílica modificada (OMMT), possa atuar como agente de compatibilização para a blenda PC/SAN. Para isso, as lamelas de argila devem se apresentar

essencialmente na interface dos componentes da blenda. Neste caso, o efeito de compatibilização ocorre impedindo o efeito de coalescência da fase dispersa (SAN) uma vez que as lamelas “blindariam” as partículas de SAN promovendo o efeito ilustrado na Figura 3.10 e não necessariamente reduzindo a tensão interfacial dos componentes uma vez que as interações entre os polímeros e as partículas de argila se dariam por ligações secundárias, mais fracas quando comparadas as tradicionais compatibilizações utilizado copolímeros em bloco por exemplo.

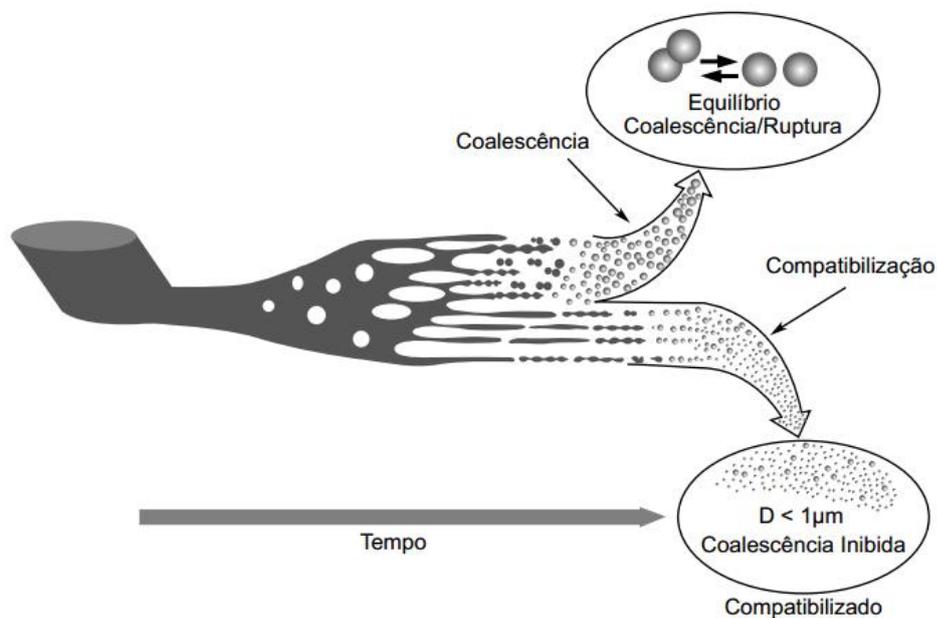


Figura 3.10: Modelo ilustrativo do desenvolvimento de blendas com e sem a ação de compatibilizantes. Adaptado de [37].

A Figura 3.10 ilustra os principais mecanismos que atuam na formação da morfologia em blendas imiscíveis durante a mistura no estado fundido. As dimensões da fase dispersa são um resultado de um equilíbrio dos eventos de cominuição, onde há a quebra das partículas por ação de forças cisalhantes, e, coalescência, onde a energia cinética gerada durante o processamento pode causar a coalisção de duas partículas resultando em partículas com maiores dimensões. Com a presença de agentes de compatibilização que atuam na interfase dos componentes, o balanço entre os eventos de coalescência/cominuição é deslocado a favor da cominuição resultando em uma redução das dimensões da fase dispersa durante a mistura.

3.2.4 Microreologia de mistura em blendas poliméricas

A microreologia visa correlacionar às propriedades reológicas macroscópicas, em especial, a viscosidade e a elasticidade do fundido de um sistema disperso com uma descrição detalhada de mudanças da microestrutura do sistema sendo assim, uma importante ferramenta para o estudo de blendas, correlacionando as características reológicas da mistura, com a morfologia final da blenda. [32, 33].

Einstein foi o primeiro pesquisador a investigar teoricamente a deformação e quebra de gotas em meio líquido. Estendendo suas pesquisas, Taylor investigou tal fato de maneira teórica e empírica. Uma abordagem inicial para compreender o comportamento sob fluxo de uma blenda polimérica é através da dispersão de uma gota de um líquido newtoniano em uma matriz também newtoniana, o que resulta em campos deformacionais bem definidos. A Figura 3.11 ilustra, segundo a teoria de Taylor [41], a deformação de uma gota sob fluxo cisalhante e fluxo hiperbólico, respectivamente.

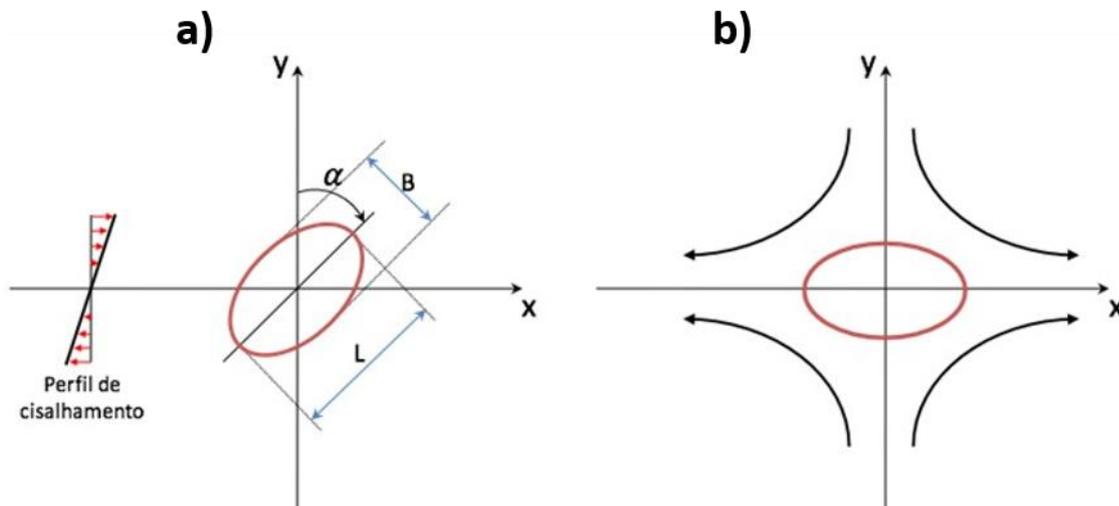


Figura 3.11: Representação da deformação de gotas segundo a teoria de Taylor em fluxo cisalhante(a) e Fluxo hiperbólico(b). Adaptado de [39].

Onde α é o ângulo de orientação, B e L parâmetros geométricos da partícula.

Em seus estudos, Taylor [41], citado por Utracki, observou que para baixas taxas de deformação, em ambos os fluxos, o comportamento é influenciado por dois fatores:

1. Razão de viscosidade (λ) entre a gota dispersa e a matriz que é dada por;

$$\lambda = \frac{\eta_d}{\eta_m}$$
, onde η_d e η_m são as viscosidades da fase dispersa e da matriz respectivamente.
2. Do número de Weber (ou número de capilar) $W_e = \frac{\sigma_{12}d}{\nu}$ onde $\sigma_{12} = \eta_m \dot{\gamma}$ é a tensão cisalhante, $\dot{\gamma}$ é taxa de cisalhamento, d é o diâmetro da gota e ν a tensão interfacial.

Ainda em condições de baixas taxas de cisalhamento, o ângulo de orientação (α) a deformidade (D) podem ser calculados respectivamente pelas equações 3.6 e 3.7.

$$\alpha = \frac{\pi}{4} \quad \text{Equação 3.6}$$

$$D = \frac{L-B}{L+B} \approx E = \frac{\sigma_{12}d (19\lambda+16)}{\nu (16\lambda+16)} \quad \text{Equação 3.7}$$

Onde E é um número adimensional que, para pequenas deformações, estabelece a condição crítica para a quebra da gota $E \geq 1$. Por sua vez, L e B são parâmetros geométricos do esferoide já apresentado na Figura 3.11.

Tomotika citado por Utracki [41] investigou o mecanismo de dispersão de um líquido em outro segundo a teoria de crescimento de instabilidade capilar de Rayleigh em uma fibra newtoniana em um fluido newtoniano. Esta teoria sugere que uma espécie de microfibrila é formada pelo líquido disperso e torna-se instável devido às subseqüentes distorções e a diminuição da coesão das moléculas devido ao comprimento da fibrila. Quando esta coesão não pode ser mais mantida, a fibrila se rompe formando uma linha de pequenas partículas.

Rumscheidt e Mason também citados por Utracki [41] observaram que a quebra das gotas pode ser correlacionada diretamente com a razão de viscosidade onde quatro situações são esperadas. Para $\lambda \leq 0,2$, há a quebra das gotas maiores que originam as pequenas partículas. Para valores de λ $0,2 \leq \lambda \leq 0,7$, a equação da teoria de Taylor é obedecida e para $0,7 \leq \lambda \leq 3,7$ ocorre a

formação das fibrilas, podendo se romper pelo mecanismo de instabilidade capilar. Se $\lambda \geq 3,7$, a gota original não se rompe mesmo a altas taxas de cisalhamento.

Nas etapas iniciais da extrusão ocorre o processo de fusão dos materiais. Nesta etapa, o polímero apresenta uma região de fundido e um leito sólido definido por uma interface sólido/líquido constituindo assim o modelo de fluxo de fundido [41]. As regiões de fundido são submetidas a diversas forças eminentes do processo como as resultantes do fluxo de arraste e contra pressão. Desta forma, as “gotas” da fase dispersa vão sendo quebradas, ou cominuídas, durante a mistura. Entretanto, é intuitivo que quanto menor a gota resultante, mais difícil será a sua quebra, assim o processo de quebra continua até as gotas da mistura atingir um raio mínimo.

Deve-se considerar também o fato que durante a mistura do fundido, partículas da fase dispersa podem se unir devido a colisões na cinética de mistura e originar uma gota de volume maior. Este evento é conhecido como coalescência [39]. Desta forma, a mistura no estado fundido, resulta em um raio médio de partículas, que dependem de equilíbrio dinâmico entre as partículas que são rompidas e das que coalescem.

3.2.5 Coalescência

Além da cominuição, a coalescência é o outro fenômeno fundamental para prever a morfologia final em uma blenda polimérica imiscível. Quando uma mistura polimérica encontra-se em uma condição de fluxo, os domínios da fase a ser dispersa na matriz polimérica são submetidos a diferentes velocidades e tensionadas em diferentes direções. Logo, espera-se que além da quebra dos domínios, também ocorram colisões que possam levar a coalescência dos domínios.

O processo de coalescência em si tem início com a aproximação dos domínios da fase dispersa ao campo de fluxo atuante. À medida que se aproximam, ocorre uma diminuição localizada da fase contínua, ou matriz, que

se afastam até formar um “filme” extremamente fino separando os domínios da fase dispersa. Caso a aproximação prossiga, o filme então é rompido e uma pequena junção dos domínios dispersos ligam-se através de um canal estreito. Se as condições permanecerem favoráveis os domínios então coalescem totalmente originando um domínio ainda maior. Neste sentido, o uso de agentes compatibilizantes, podem diminuir a mobilidade presente na interface, diminuindo assim a probabilidade da coalescência e resultando em uma melhor dispersão [37].

Através da modelagem do estado de mistura, Tokita e Paul [35] obtiveram uma expressão que descreve o diâmetro da fase dispersa. Para isso, os autores consideraram as frações mássicas como variáveis e o sistema em uma condição de equilíbrio dinâmico onde a coalescência e cominuição tem a mesma probabilidade de ocorrer. Derivando-se a expressão de dimensões fase dispersa sob essas condições, os autores obtiveram a seguinte expressão:

$$d_e = \frac{24P_r\Gamma}{\pi\dot{\gamma}_{12}} \left(\phi_d + \frac{4P_r E_{dk}}{\pi\dot{\gamma}_{12}} \phi_d^2 \right)$$

Equação 3.8

Onde d_e é o diâmetro de equilíbrio, P_r é a probabilidade do evento (colisão ou coalescência), E_{dk} é a energia para romper a partícula e Γ é a tensão interfacial.

De maneira analítica, pode-se observar que o diâmetro da fase dispersa em um estado de equilíbrio pode ser diminuído com o aumento da taxa de cisalhamento e fração volumétrica que são variáveis de processo alteráveis experimentalmente. Contudo, pode-se observar que o parâmetro de maior influência é a tensão interfacial. Dessa maneira, o estudo de modificadores de interface, como agentes de compatibilização, ganha maior importância para a redução das dimensões da fase dispersa.

3.3 Nanocompósitos

Embora não seja escopo deste trabalho a obtenção de nanocompósitos necessariamente, é interessante a discussão sobre a teoria desses materiais. Este conteúdo faz-se necessário uma vez que o argilomineral utilizado como compatibilizante, é organizado em estruturas nanométricas que podem ser desaglomeradas e dispersas na matriz, o que caracteriza o sistema em estudo como um nanocompósito.

Nanocompósitos são definidos classicamente como compósitos que apresentam uma matriz polimérica reforçada pela adição de cargas inorgânicas ou orgânicas que devem possuir pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica [42]. Contudo, com o grande avanço nessa área, um conceito mais amplo foi proposto por Ajayan e colaboradores [43] definindo nanocompósitos como um material sólido multifásico em que uma das fases tem ao menos uma de suas dimensões inferiores a 100 nanômetros (nm), ou estruturas que têm distâncias de repetição em nanoescala entre as diferentes fases que constituem o material. Deste modo a definição pode incluir meios porosos, colóides, géis e copolímeros.

No caso de sistemas poliméricos com a adição de nanocargas, normalmente, há uma melhora nas propriedades mecânicas, térmicas e de permeação sem que haja necessariamente uma acentuada perda das propriedades óticas quando comparadas aos polímeros puros [44]. É evidente que para que as propriedades óticas sejam preservadas, as nanocargas devem se apresentar dispersas e com dimensões reduzidas suficientemente para que não haja interação com os comprimentos de onda do espectro visível. Outra vantagem na produção de nanocompósitos é o teor reduzido de carga necessário para uma melhora nas propriedades de interesse quando comparado aos compósitos convencionais. O uso de pequenas quantidades de carga em nanocompósitos está intimamente relacionada a sua razão de aspecto. Quanto maior a razão de aspecto da carga, maior será a possível área superficial de contato com a matriz polimérica. Sendo assim, se as interações entre a carga e a matriz forem atrativas, maior será o reforço proporcionado, uma vez que a

transferência de tensões será mais efetiva. Dessa forma, pode-se concluir que cargas com altíssima razão de aspecto podem proporcionar maior reforço as matrizes poliméricas do que as cargas em compósitos convencionais [45]. Contudo, devido as dimensões reduzidas da carga, para que a transferência de tensão matriz-carga seja satisfatória, é necessária uma dispersão uniforme por toda a matriz polimérica caracterizando um dos grandes desafios quanto ao desenvolvimento de nanocompósitos [46-50].

3.3.1 Estruturas Polímero-Argila

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos de argilas lamelares estão diretamente ligadas a sua microestrutura. Uma vez que as argilas lamelares se organizam em camadas, é necessário que a molécula da matriz polimérica seja capaz de penetrar entre as camadas e separá-las totalmente para que se obtenha uma microestrutura ideal. Tais processos são conhecidos como intercalação e esfoliação da argila. Quando as moléculas da matriz polimérica não forem capazes de se intercalar com as lamelas de argila, obtém-se então um compósito de fases distintas cujas propriedades são semelhantes à de compósitos convencionais (Figura 3.12 a). Contudo, cadeias poliméricas podem se intercalar entre as camadas de argila, neste caso, há um aumento nas distâncias entre as camadas de argila, mas sua organização ainda é mantida (Figura 3.12 b). Um terceiro caso é possível quando as camadas de silicato encontram-se completa e uniformemente dispersa na matriz polimérica (Figura 3.12 c). Neste caso, denomina-se a estrutura como delaminada ou esfoliada [27]

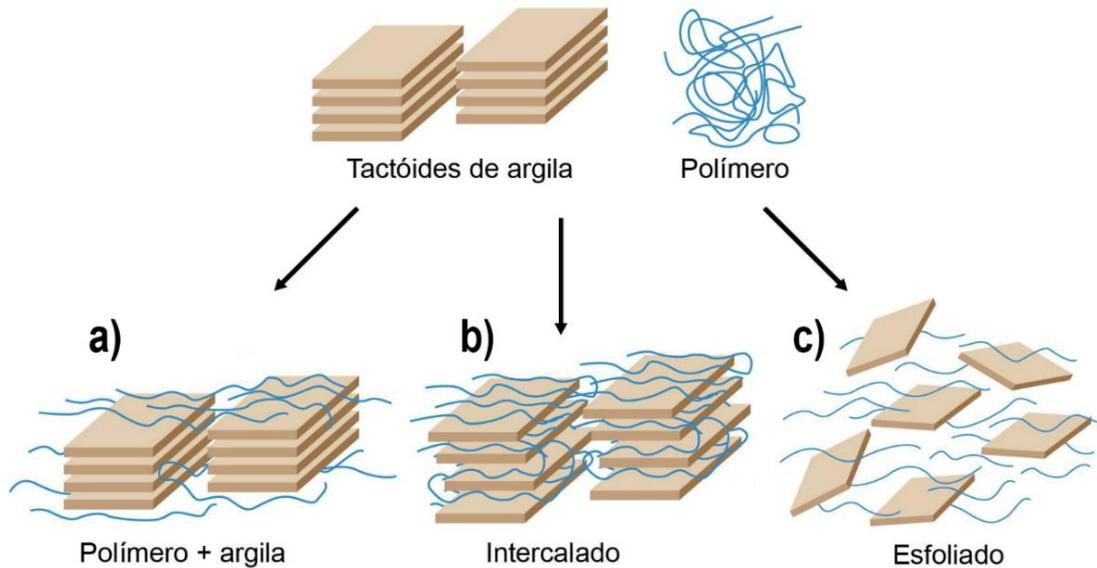


Figura 3.12: Possíveis estruturas polímero-Argila na formação de compósito e nanocompósitos. a) Compósito de fases separadas; b) nanocompósito intercalado c) Nanocompósitos esfoliados. Adaptado de [27].

Outro fator importante para as propriedades finais do nanocompósito é a dispersão na matriz polimérica. No caso dos polímeros apolares, a dispersão é difícil de obter devido, principalmente, pela incompatibilidade química com a matriz polimérica. O tratamento superficial da argila através de surfactantes orgânicos é uma alternativa que modifica o caráter hidrofílico da carga, transformando-o em organofílico, o que facilita a interação com matrizes poliméricas apolares [28].

3.3.2 Métodos de Obtenção de Nanocompósitos Poliméricos

De maneira análoga às blendas poliméricas, os nanocompósitos podem ser classificados de acordo com seu método de preparo. Sendo assim os nanocompósitos podem ser obtidos por solução/suspensão, polimerização in situ e intercalação no estado fundido.

No caso da Intercalação por solução/suspensão, a argila é modificada organicamente e tanto o polímero quanto a argila são dispersos em um solvente orgânico polar comum. O polímero então apresenta interação suficiente para

poder migrar para o interior das camadas do silicato que se encontram expandidas em virtude do solvente. A última etapa é a remoção do solvente por evaporação. De maneira semelhante às blendas por solução, este método não é viável comercialmente devido ao elevado custo dos solventes que muitas vezes também podem ser tóxicos. Contudo, trata-se de um método bastante praticado em escala laboratorial e em casos de baixa disponibilidade de material.

Nanocompósitos obtidos por polimerização *in situ* são obtidos através da inserção do monômero dentro das galerias de argila que encontra-se no estado de “inchamento”, e então dá-se início ao processo de polimerização. O processo de polimerização pode ser iniciado através de condições controladas, como por exemplo, radiação, catalizador orgânico ou calor [31]. Neste caso, espera-se que a formação do polímero ocorra entre as camadas da argila.

Na Intercalação no estado fundido, a argila é diretamente dispersa no polímero fundido. Os altos níveis de cisalhamento que ocorrem durante a mistura, auxiliam na quebra dos tactóides, facilitando a esfoliação. O processo de esfoliação pode ser dividido em três etapas; inicialmente as partículas (aglomerados) de argila são quebradas de forma a separar os tactóides do silicato (Figura 3.13 a). Em uma segunda etapa, sob ação do cisalhamento, os tactóides são dispersos pela matriz e tem e rompidos em tactóides ainda menores(Figura 3.13 b). Na terceira e última etapa a combinação de cisalhamento e difusão das cadeias poliméricas podem promover a separação das lamelas individuais de argila (Figura 3.13 c).

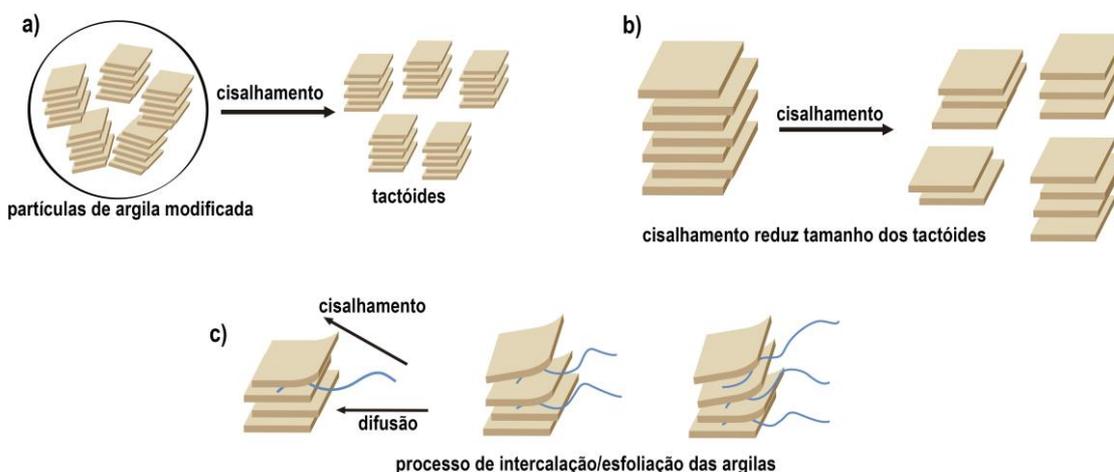


Figura 3.13: Método de intercalação no estado fundido. Adaptado de [51].

A caracterização estrutural dos nanocompósitos é usualmente realizada pela combinação de duas técnicas de caracterização; difração de raios-X de alto ângulo (WAXS) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Com a intercalação/esfoliação das lamelas de argila, há o aumento da distância interplanar causado pela difusão das moléculas poliméricas para o interior das galerias de argila. Esse afastamento pode ser detectado pelo deslocamento do pico característico da argila nas medidas de WAXS. No caso de estrutura intercalada, há um deslocamento do pico característico da argila para ângulos menores e ainda há certa ordenação das lamelas. Já para a estrutura esfoliada, as lamelas se encontram suficientemente afastadas para eliminar a ordenação das galerias de argila, deste modo há uma redução de intensidade e alargamento da banda de difração de raios-x referente ao plano de difração característico da argila. Contudo, a ausência do pico de difração não é prova conclusiva para a esfoliação de argila. A diluição da argila na matriz polimérica e a orientação das lamelas podem causar o alargamento do pico de difração, o que pode levar a interpretações incorretas quanto a organização das partículas de argila [52-53]. Portanto, é necessária a complementação desta técnica de caracterização através da microscopia eletrônica de transmissão, sendo esta técnica uma análise qualitativa da morfologia do sistema.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Blendas PC/ABS

Blendas PC/ABS são um caso de grande sucesso comercial de polímeros multifásicos comercialmente importantes que apresenta grande variabilidade de aplicações. Em geral, blendas PC/ABS produzidas através de processamento convencional por extrusão apresentam boas propriedades mecânicas. Contudo, a aplicação deste material é restrita devido à baixa interação e estabilidade morfológica dos componentes [13, 54, 55]. Por se tratar de um sistema complexo, trabalhos científicos investigativos envolvendo PC/ABS são em sua grande maioria focados em sua composição, condições de processamento e/ou novos métodos de processamento [5] e não nos mecanismos que, de fato, afetam o desenvolvimento da morfologia.

Tan e colaboradores. [56], por exemplo, estudaram a influência do teor de elastômero no ABS na morfologia de blendas PC/ABS preparadas por extrusão. Com relação à morfologia, os autores ressaltaram a complexidade do sistema. O aumento do teor de elastômero resulta em um aumento da viscosidade no ABS. Para teores até 30% de elastômero, foi observado grandes domínios da fase dispersa. Já para teores de 55% de elastômero foi observada a formação de uma estrutura co-contínua. Também é destacado que para o processamento via extrusão para teores superiores a 55% se torna difícil devido à elevada viscosidade do ABS.

Wang e colaboradores [57], estudaram a organização do argilomineral montimorilonita dispersa em blendas nylon 6 (PA6)/ABS e PC/ABS. Através de análises por raio-x de alto ângulo e micrografias obtidas por MET, os autores observaram que há uma boa dispersão da MMT em ambas as matrizes. Contudo, na blenda PA6/ABS, obteve-se compósitos esfoliados onde as lamelas de argila migraram preferencialmente para a matriz polimérica de poliamida6. Já em blendas de PC/ABS, não foi possível obter um compósito esfoliado e observou-se que os tactóides de argila se localizaram preferencialmente no interior da fase do ABS. Embora não seja apresentada nenhuma discussão aprofundada quanto aos resultados obtidos, é interessante observar que a

localização da argila pode ser orientada pela escolha dos componentes da blenda. No caso do nylon, sua alta polaridade e cadeias mais flexíveis que o policarbonato, apresenta maior interação com a argila e favorece a esfoliação do argilomineral. No caso do PC/ABS, outros trabalhos [58-60] também apontam que de fato há maior interação entre a montmorilonita e o SAN presente no ABS o que resulta na migração das lamelas para dentro da fase de SAN.

Triantou e Tarantili. [60] investigaram as propriedades térmicas e características morfológicas de compósitos de PC/ABS/MMT e PC/ABS compatibilizados com ABS funcionalizado com anidrido maleico ABS-g-MAH. As análises de raio-x indicam que a a argila montmorilonita modificada de elevada polaridade, cloisite[®] 30B, encontra-se esfoliada em todas as composições, contudo, o sistema PC/ABS com compatibilizante ABS-g-MAH favoreceu o processo de intercalação. Esse efeito é observado em outros trabalhos [61-62]. A causa, embora ainda em discussão, ocorre provavelmente devido a graftização do MAH nas cadeias de butadieno o qual propicia certa polaridade a fase elastomérica que resulta em melhor afinidade entre o elastômero e a argila. Além disso, ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas presentes nos modificadores orgânicos da argila e grupos carboxilas do anidrido maleico, podem ser um fator auxiliar no processo de intercalação. As análises de DMTA indicam que a adição de compatibilizante nas blendas de ABS/PC não afeta de maneira significativa a miscibilidade do sistema uma vez que não foram detectadas grandes variações nas T_g s tanto do ABS quanto do PC. Por outro lado, a incorporação de cloisite[®] 30B em PC/ABS reduziu significativamente a T_g do SAN presente no ABS e do policarbonato PC indicando uma compatibilização do sistema. O mesmo resultado foi observado com incorporação da cloisite[®] 30B em PC/ABS com o compatibilizante ABS-g-MAH. Embora tenham sido observados indícios de melhor interação entre os componentes da blenda, não foi observada significativa melhora nas propriedades mecânicas do sistema.

Chaudhry e colaboradores. [63] estudaram os efeitos das condições de processamento em blendas PC/ABS com composição 55/45 % em massa. A mistura foi realizada em um reômetro de torque e foi observado que para curtos períodos de processamento, (1-2 min) a fase de ABS encontra-se dispersa de

maneira discreta na matriz de PC. Para períodos superiores a 5 min, foi observado que a fase dispersa tornou-se estreita e alongada resultando em uma morfologia muito próxima a estrutura co-contínua. Deste modo, ficou evidente a forte dependência das condições de processamento na morfologia final nessas blendas. Também foi avaliada a estabilidade da morfologia da mistura. Para isso, foram preparados corpos de prova de tração por prensagem a quente. Esses corpos de prova foram submetidos a um tratamento térmico em estufa à 250°C por intervalos de tempo de 7, 15, 30 e 45 minutos. Os corpos de prova envelhecidos foram criofraturados e a fase elastomérica foi removida em solução de KOH para a observação da morfologia via microscopia eletrônica de transmissão. Deste modo também ficou demonstrado que a fase dispersa, apresenta grande mobilidade e grandes domínios de ABS são formados a medida que o tempo de envelhecimento térmico é prolongado. Também é possível observar que os domínios de ABS encontram-se em geometria circular indicando que o envelhecimento térmico promoveu a coalescência e encolhimento dos domínios dispersos. Estes resultados demonstram, portanto, baixa interação entre PC/ABS e sua instabilidade morfológica.

A possibilidade de obtenção de blendas PC/ABS sem a presença compatibilizantes, é atribuída a boa interação entre PC e o SAN [36, 64] presente no ABS. Dessa forma, estudos que visam a compatibilização de blendas PC/ABS normalmente são realizados em PC/SAN principalmente quando o objetivo é estudar os efeitos que alteram o desenvolvimento morfológico, sobretudo por se tratar de um sistema menos complexo que o ABS.

4.2 Blendas PC/SAN

O teor de acrilonitrila (AN) no SAN é um dos fatores mais críticos para o preparo de blendas PC/SAN ou PC/ABS com boas propriedades e dispersão [6, [64-66].

Hanafy e colaboradores [67] observaram que o par PC/SAN pode ser parcialmente miscível dependendo do teor de AN. A ótima interação entre PC/SAN ocorre em concentrações de 25% de AN.

Outro ponto bastante comum em trabalhos de blendas de PC/SAN é a proporção da mistura PC/SAN 70/30 em massa por ser a concentração mais comum em PC/ABS comerciais.

A compatibilização de PC/SAN tradicionalmente é realizada pela adição de copolímeros em bloco ou graftizados como no trabalho de Kim e colaboradores [68]. Contudo, esse método apresenta-se relativamente caro e é dificilmente aplicado para sistemas que apresentem mais de dois componentes. Em estudos mais recentes, grupos de pesquisa tem relatado a redução de domínios em blendas multifásicas pela ação de argilas lamelares [69-71].

Lin e colaboradores [72] investigaram a morfologia e propriedades mecânicas de blendas processadas por injeção de PC/SAN (SAN 25% AN)/OMMT obtidas com a incorporação direta da argila comercial cloisite® 30B e de um concentrado PC/30B obtido via polimerização in situ com e-caprolactona e dióxido de carbono em estado supercrítico. Esse procedimento é descrito na literatura como um procedimento eficiente para a esfoliação da argila [73-74]. As condições adotadas foram; composição PC/SAN 70/30, temperatura do barril 230 °C e rotação da rosca de 50 rpm. Os autores observaram através de micrografias de TEM que a cloisite® 30B localizou-se, em sua maioria dentro da fase de SAN. Todavia, também foi observada a presença em pequena quantidade de argila na interface das fases de PC/SAN. Já análise de intercalação foi complementada com a análise de difração de raios-x onde foi observado, segundo os autores, esfoliação parcial. Como conclusão, os autores afirmam que não foram observadas mudanças na morfologia em virtude do uso da argila comercial e do concentrado. Quanto às propriedades mecânicas, apenas resistência ao impacto apresenta melhoras, enquanto o módulo elástico e alongação na ruptura permanecem os mesmos das blendas puras.

Ainda que não fosse o escopo do trabalho promover uma discussão mais detalhada quanto a morfologia, é importante notar que mesmo com o uso de uma argila “pré-delaminada” foram observadas alterações na morfologia da blenda PC/SAN. Desse modo, para o controle morfológico mais importante que a delaminação é o posicionamento da argila na interface da blenda. Outro ponto importante a ser destacado, é a localização preferencial da argila 30B no interior

da fase de SAN. No trabalho citado, não há referência quanto a influência que o teor de acrilonitrila pode ter na localização preferencial da argila.

Especialmente para PC/SAN, Si e colaboradores [Erro! Indicador não definido.] estudaram de maneira extensiva a compatibilização de blendas poliméricas através da incorporação de argilas lamelares em três sistemas distintos, entre eles PC/SAN. Blendas de PC/SAN (SAN 24% AN) foram preparadas seguindo a concentração 70/30 em massa mistura no estado fundido a 230°C. Posteriormente a blenda PC/SAN foi misturada a argila a 100 rpm e 230° C em concentrações de 0, 1, 3, 5, 10% de argila. Também foram utilizados dois tipos de argila; cloisite 6A e cloisite 20A. A Figura 4.1 ilustra os resultados obtidos por esses autores para o sistema PC/ABS.

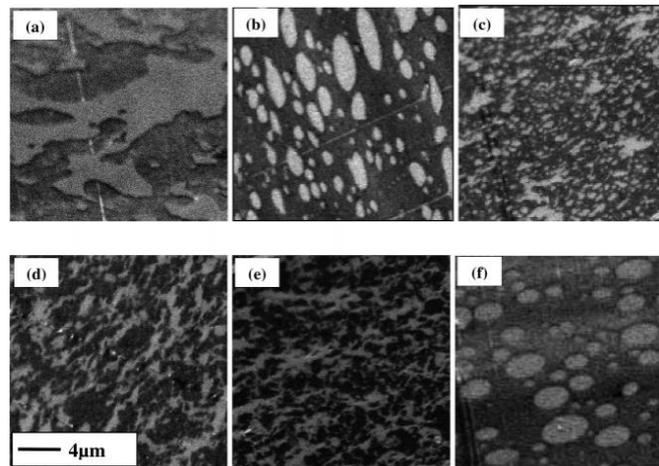


Figura 4.1: Micrografias de MET para PC/SAN (70/30); a) 0% cloisite[®] 20A, b) 1% cloisite[®] 20A, c) 3% cloisite[®] 20A, d) 5% cloisite[®] 20A, e) 10% cloisite[®] 20A, f) 10% cloisite[®] Na⁺ (retirado de [30]).

Pode-se observar uma mudança na morfologia de grandes domínios dispersos para uma dispersão discreta. Segundo os autores, é possível observar as camadas de argilas se acomodando na interface. Ainda segundo o autor, as figuras “d” e “e”, apresentam redução em seus domínios à medida que a concentração aumenta. No caso da figura “f”, a argila sódica não modificada não apresentou boa dispersão/intercalação. Desta maneira os autores concluem que a compatibilidade de blendas poliméricas multifásicas pode ser modificada pela simples adição de argilas modificadas.

Uma vez que vários fatores podem afetar a morfologia final da blenda, ainda mais em sistemas complexos como PC/SAN, essa conclusão deve ser entendida com cautela. O efeito de compatibilização é essencialmente atribuído à ação das camadas de argila como barreiras físicas que, uma vez localizadas na interface, minimizam o efeito de coalescência. Sendo assim, a argila deve cumprir pelo menos duas exigências: 1º) Estar intercalada/esfoliada pelos componentes da blenda, o que já é um desafio; 2º) Se localizar essencialmente na região interfacial da blenda após a esfoliação. A intercalação/esfoliação da argila depende também das condições de processamento e da interação polímero-argila. Sendo assim, o trabalho indica que o uso de argilas lamelares pode ser uma alternativa interessante para a compatibilização do sistema PC/SAN. Mesmo não sendo mencionado no trabalho, a argila sódica, 6A embora não esfoliada também apresentou efeito positivo na morfologia das blends como claramente observado ao comparar as imagens Figura 4.1 a) e f). Reforçando assim a hipótese de que os argilominerais podem atuar como barreira prevenindo a coalescência mesmo que apresentados em pequenos tactóides.

Baseado nos trabalhos encontrados na literatura, é possível prever que:

A esfoliação da argila montmorilonita será um fenômeno mais difícil de ser observado na blenda polimérica entre os componentes PC/SAN uma vez que tanto PC como SAN mostram em estudos na literatura que não são capazes de promover a completa esfoliação tanto para a argila com modificador de baixa polaridade (20A) quanto para a argila como maior polaridade (30B). Devido a maior polaridade da argila 30B, espera-se que ocorra melhor interação com o SAN e melhor esfoliação da argila. Contudo, mesmo no estado de intercalação ou apenas com a redução das dimensões através da quebra dos tactóides deve-se obter o efeito de estabilização/compatibilização desde que as partículas de argila localizem-se na interface. Contudo, devido à baixa polaridade de esfoliação espera-se apenas uma discreta melhora nas propriedades mecânicas. Além disso o estado da arte revela que os argilominerais tem preferência pelo SAN ao PC, localizando-se, em sua maioria, no interior do SAN.

Deste modo, embora seja possível encontrar trabalhos científicos que visam investigar o efeito de compatibilização de argilas em sistemas poliméricos, pouca discussão é encontrada sobre os efeitos que de fato levam a redução da fase dispersa. Além disso, apenas reduzir a dimensão da fase dispersa, não é suficiente para compatibilizar o sistema, deve-se também garantir a manutenção das dimensões fase dispersa através da estabilização da morfologia. Neste caso, ainda menos discussão pode ser encontrada na literatura. Sendo assim, o desenvolvimento da presente tese deve contribuir de forma definitiva não só para melhor entendimento dos mecanismos envolvidos na compatibilização de blendas poliméricas pela adição de argilominerais, mas principalmente pelo estudo sistemático quanto a estabilidade da morfologia que também pode ser alterada pelos argilomineais desde de que as partículas de argila localizem-se preferencialmente na interfase dos sistemas.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Materiais

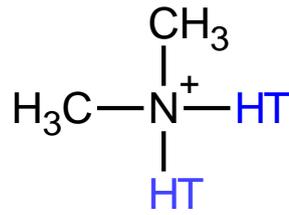
Para o desenvolvimento do presente estudo, foram utilizados os seguintes materiais;

Polycarbonato (PC): Resina com designação Lexan® 101 fornecida pela SABIC foi utilizada como matriz polimérica para blendas PC/SAN compatibilizadas com argilas lamelares. É especialmente designada para processamento por extrusão e injeção. Densidade de 1,19 g/cm³ e índice de fluidez 7g/10 min (300°C/1,2kg) [75]

Copolímero Estireno Acrilonitrila (SAN): As resinas de SAN, designadas Luran 358® N e Luran 388S foram doadas pela BASF. A resina SAN Luran 358 possui uma concentração de 21% de AN e a resina Luran 388S possui 31% de AN. A escolha desses materiais foi realizada, em especial, por apresentarem a menor (21% AN) e maior (31% AN) concentração de AN dentre as resinas comerciais. Esta escolha é justificada uma vez que a influência do teor de AN pode alterar sensivelmente a interação e conseqüentemente a localização das lamelas de argila. Além disso foi possível observar o efeito do aumento da viscosidade da fase dispersa na morfologia das blendas PC/SAN. O Luran® 358 N e Luran® 388S apresentam índice de fluidez de 6,3 g/10min e 2,6g/10min (230°C e 3,8 kg) respectivamente [76].

Argila Organofílica (OMMT): Para investigar a compatibilização das blendas foram utilizados dois tipos de argilo mineral. Ambas são argilas montmorilonita naturais de procedência Southern Clay, contudo são tratadas com diferentes modificadores:

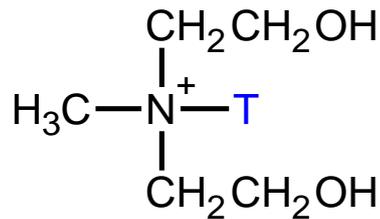
- Cloisite® 20A: A Cloisite 20A apresenta om espaçamento basal de 24,2 Å [77]. A modificação da argila foi realizada com surfactante apolar e possui alto grau de hidrofobicidade, sendo indicada para aplicação em compostos de baixa polaridade. A estrutura química do surfactante usado na modificação é mostrada na Figura 5.1.



onde T (~65% C18; C16; 14)
Anion: cloreto

Figura 5.1 Estrutura química do modificador orgânico da Cloisite® 20A [78].

- Cloisite® 30B: Modificada quimicamente com cloreto de amônio quartenário. A estrutura do surfactante é representada na Figura 5.2. A cloisite® 30B por ser tratada quimicamente com um modificador polar, e é uma das argilas mais indicadas para a aplicação em compostos polares. A densidade deste material é de 1,98 g/cm³, com espaçamento basal de 18,5 Å. [77]



onde T (~65% C18; C16; 14)
Anion: cloreto

Figura 5.2: Estrutura química do modificador orgânico da cloisite® 30B [79].

O uso de dois tipos de argila, uma com modificador polar e outra apolar, torna-se interessante para este trabalho uma vez que as interações entre os modificadores e os componentes da blenda, são fatores decisivos para a localização preferencial das partículas de argila na mistura.

5.2 Métodos

A metodologia foi dividida em três etapas principais: 1) caracterização das matérias primas; 2) Preparação das blendas poliméricas via mistura no estado fundido e 3) Caracterização estrutural e térmica das blendas de PC/SAN/MMT.

5.2.1 Determinação das Massas molares

A massa molar e a distribuição de massa molar dos copolímeros foram caracterizadas através de cromatografia de permeação em gel (GPC).

Foi utilizado um Cromatógrafo Agilent 1100 com detector de índice de refração e colunas PL Gel 500, 103 e 104. Os padrões de poliestireno com as seguintes massas molares foram utilizados; 915000, 483000, 184900, 60450, 19720, 8450, 3370, 1260 e 580 g/mol. A temperatura foi de 35°C; pressão de 65 kgf/cm². O solvente utilizado foi o tetrahidrofurano (THF) sob fluxo de 1,0 ml/min e volume de injeção de 20 µl.

5.2.2 Determinação da composição química do copolímero SAN

Com o objetivo de determinar o teor de acrilonitrila (AN) nos copolímeros de SAN, determinou-se a concentração de nitrogênio nestes materiais através da técnica de análise elementar. Para o cálculo do teor de AN, foi utilizado massa molar do nitrogênio (14g/mol) e do mero acrilonitrila, (53 g/mol) pode-se então estabelecer a Equação 5.1;

$$\%Acrilonitrila = \frac{\%N * 100}{26,42}$$

Equação 5.1

onde a %N é fornecida pela análise elementar.

5.2.3 Preparação das blendas poliméricas por extrusão

As 14 formulações preparadas para este estudo são apresentadas no fluxograma da Figura 5.3. As blendas foram obtidas a partir dos seguintes materiais; PC, Luran®358N, Luran®388S, Cloisite®20A e Cloisite®30B.

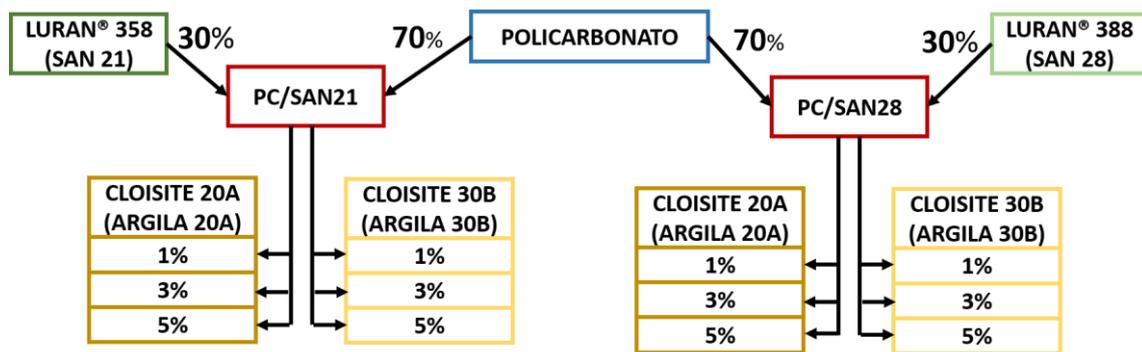


Figura 5.3: Fluxograma ilustrando as formulações das blendas.

As resinas foram previamente moídas em um moinho criogênico. Para remover a água absorvida durante o processo de moagem, foi realizada a secagem dos materiais em estufa a vácuo à 80°C por 12 horas. Os materiais sólidos em pó foram então misturados de acordo com o esquema da Figura 5.3 em um total de 14 composições que foram então processadas via extrusão.

Para o preparo das blendas, foi adotada a composição recorrente na literatura de 70% PC - 30% SAN em massa justificada por ser a composição mais comum de PC/SAN em PC/ABS comerciais. Já o teor de argilomineral foi variado de 1, 3 e 5% em massa. O limite de 5% de argilomineral foi adotado, pois com o acréscimo do teor de argila há a tendência da formação de grandes aglomerados.

Embora seja comum o processamento de blendas PC/SAN a temperaturas superiores a 240°C [5, 7, 63, 72], ficará evidente ao apresentar os resultados em 6.2.2 que, essa temperatura é muito severa para os argilominerais estando próximo aos seus limites de degradação. Deste modo, procurou-se processar as blendas na menor temperatura possível, levando em conta a capacidade do equipamento e o aquecimento viscoso durante o processo. As

misturas foram processadas em uma extrusora de bancada de dupla rosca co-rotacional B&P Process Equipment and Systems mod. MP19, com rosca de 19 mm de diâmetro e razão L/D = 25, com rotação da rosca de 140 rpm e sob o seguinte perfil de temperatura: 185 °C - 195°C -195 °C - 200 °C - 205 °C e perfil de rosca conforme ilustra a Figura 5.4. A extrusão foi seguida da granulação e secagem novamente em estufa a vácuo a 80 °C por 8 horas.

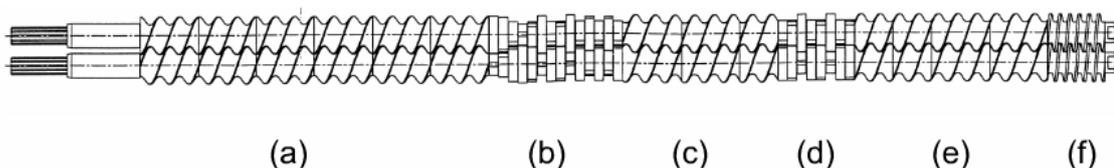


Figura 5.4: Perfil de rosca adotado para o processamento por extrusão das blendas PCS/SAN contendo as seguintes respectivas áreas: a) Transporte/Fusão; b) Malaxagem; c) Transporte; d) Malaxagem; e) Transporte f) Compactação

A moldagem por injeção foi a etapa subsequente utilizando uma injetora Arburg Allrounder 270V, 30 ton. O volume máximo de injeção é de 54 cm³ e diâmetro de 25mm. A temperatura do molde foi de 65°C e o perfil de temperatura adotado para a injeção das blendas foi: 200 °C – 205°C – 205 °C – 210 °C – 220 °C. Os corpos de prova padrão de resistência a tração e impacto izod foram obtidos e utilizados nas demais caracterizações de TGA, DSC, DTMA, raios-x de alto ângulo e MET. Cabe ressaltar que a temperatura foi um fator limitante e o uso de temperaturas não usuais para o processamento de PC e SAN, afim de evitar a degradação das argilas, dificultou ainda mais toda a etapa de processamento devido a obtenção de um fundido com baixa homogeneidade e elevada viscosidade.

5.2.4 Avaliação da estabilidade térmica via análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica das matérias-primas bem como das blendas obtidas foi avaliada através da análise termogravimétrica. Os ensaios foram realizados

em um equipamento TA Instruments, modelo HiRes TGA 2950, em atmosfera de N₂. A taxa de aquecimento foi de 20°C/min, a partir da temperatura ambiente até 900 °C. O equipamento de alta resolução, tem como principal diferença em relação ao TGA convencional fato de apresentar taxa de aquecimento acoplada à perda de massa. Deste modo a temperatura da análise não é alterada até que a perda de massa esteja estável a uma dada temperatura [80].

5.2.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Neste estudo, a técnica de DSC foi utilizada para a obtenção de dados quanto às transições térmicas das blendas poliméricas, em especial, para determinação da temperatura de transição vítrea (T_g). As medidas foram realizadas em um equipamento da marca TA instruments modelo QS100 em atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de arraste de 50ml/min. Porta amostras de alumínio foram usados para suportar as amostras de massa de 9 mg. O procedimento térmico ocorreu em 3 ciclos; (i) aquecimento até 200°C com taxa de 10°C/min; (ii) resfriamento até -50°C; e aquecimento até 200°C com taxa de 10°C/min e (iii) resfriamento até -50°C; e aquecimento até 200°C com taxa de 10°C/min. O procedimento em três ciclos foi utilizado para eliminar os efeitos de história térmica principalmente para as matérias primas. Os termogramas apresentados são referentes ao ciclo n^o ii.

5.2.6 Análise térmica dinâmico mecânica DMTA

Os testes de DMA foram realizados em um equipamento marca TA modelo Q800. Os corpos de prova foram obtidos através dos corpos de prova injetados no padrão de impacto Izod. A solitação dinâmico-mecânica utilizada foi a de flexão em três pontos (dual cantilever). As condições experimentais adotadas foram; taxa de aquecimento de 2°C/min, e frequência de 1 Hz. O intervalo de temperatura da análise foi de -80 – 170°C. A obtenção da T_g dos materiais por essa técnica foi através do valor máximo (pico) observado nas curvas de $\tan \delta$.

5.2.7 Envelhecimento Térmico (aging)

Afim de acelerar os efeitos da instabilidade morfológica nas blendas de PC/SAN/MMT, foi realizado o procedimento de envelhecimento térmico. Inicialmente, a metodologia utilizada foi a mesma encontrada na literatura [14, 63] à temperatura constante de 240°C durante o período de 7 minutos. Contudo, problemas foram encontrados ao adotar esse método como será mostrado na sessão 6.2.2. Sendo assim, a metodologia, de fato aplicada, foi desenvolvida experimentalmente. As blendas PC/SAN/MMT foram levadas a estufa a vácuo inicialmente a temperatura ambiente e realizado o aquecimento ~ 5°C/min até 160° C seguido de uma isoterma por 60 minutos.

5.2.8 Difração de raios-x (WAXD)

As análises de difração de raios-x ocorreram em um difratômetro Rigaku (Multiflex) em modo de reflexão utilizando radiação de cobre com comprimento de onda de 1.542 Å. A taxa de incremento angular foi de 1°/min e o intervalo angular de 2θ foi de 1 até 10°. Para as análises foram utilizados os corpos de prova de impacto de forma que a difração foi referente a camada mais externa do corpo de prova.

5.2.9 Reometria de placas paralelas

As curvas de viscosidade complexa em função da taxa de cisalhamento foram obtidas via reometria de placas paralelas e foi realizada em em um reômetro ARES da Rheometric Scientific. Os testes foram realizados em atmosfera inerte de nitrogênio, sob temperatura de 240 °C em placas com 25 mm de diâmetro e distância entre placas de 1 mm. As curvas de viscosidade a baixas taxas são importantes pois estão relacionadas a interação dos componentes e pode auxiliar no entendimento dos efeitos da presença da argila, principalmente quanto a tensão interfacial da blenda.

5.2.10 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As amostras para a análise por MET foram obtidas a partir de corpos de prova de resistência à tração. Para isso, foi realizada a quebra do corpo de prova de modo a revelar a seção transversal perpendicular ao comprimento da amostra que foi lixada com uma lixa d'água para polimento nº2000. Após o lixamento, foi realizada a redução sequencial da área das amostras em um processo conhecido como trimming conforme ilustra a

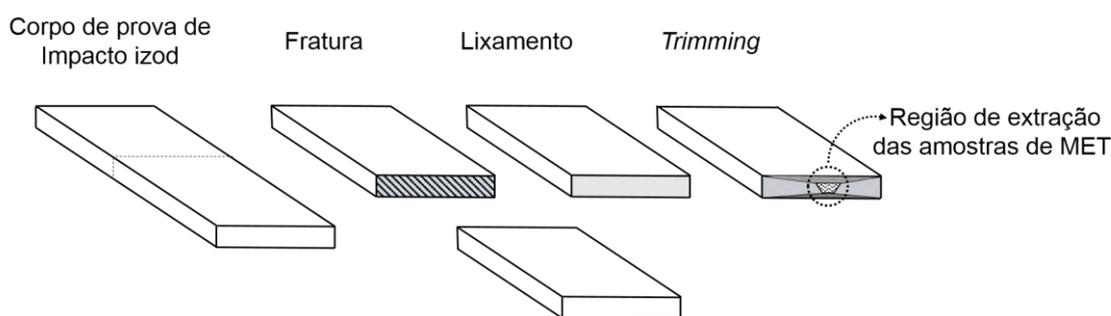


Figura 5.5: Esquema gráfico da obtenção das amostras analisadas na microscopia eletrônica de transmissão

As amostras com seção transversal reduzida foram então cortadas em sessões ultrafinas com 40 nm de espessura com o auxílio de um ultramicrótomo Leica, modelo Reichert Ultracut S equipado com uma faca de diamante da marca DIATOME modelo 45°. A velocidade de corte foi de 0,2mm/s e temperatura de -45 °C e recolhidas em uma grade de cobre grid 400. Por fim, as amostras microtomadas foram tingidas com vapor de tetróxido de rutênio (RuO_4) por 4 horas. O Rutênio que reage preferencialmente com os anéis aromáticos das unidades monoméricas presentes no SAN promove o contraste necessário para a análise.

O equipamento para a análise foi um microscópio FEI Magellan modelo L400 em modo transmissão.

6 RESULTADOS / DISCUSSÃO

6.1 Caracterização das matérias primas

6.1.1 Massas molares / Teor de Acrilonitrila

A Figura 6.1 apresenta as curvas de distribuição das massas molares das resinas de PC, SAN21 e SAN28. Com base nas curvas, a Tabela 6.1 resume os valores de massa molar numérica média (\overline{M}_n), massa molar ponderal média (\overline{M}_w) e os índices de polidispersão (IP) das resinas utilizadas. Também é apresentado o teor de acrilonitrila (AN) em percentual mássico das amostras de SAN.

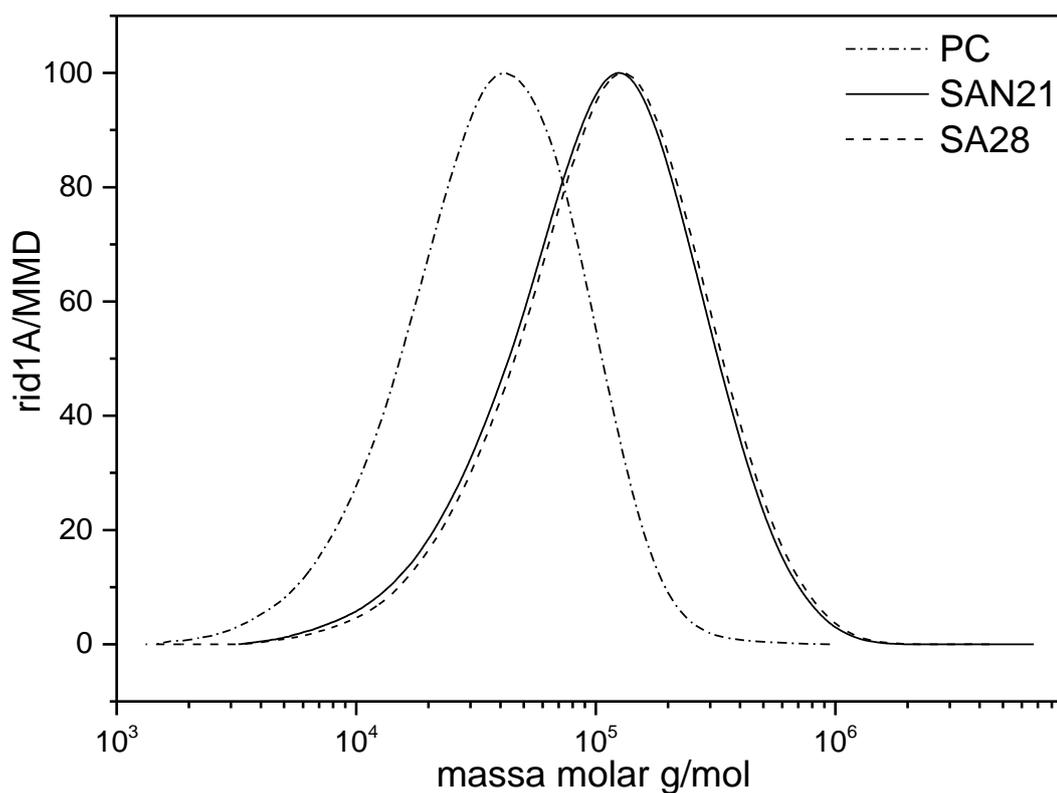


Figura 6.1: Curva de distribuição de massas molares obtida via GPC para as resinas de PC, SAN358 (SAN21) e SAN388S (SAN28)

Tabela 6.1: Características dos materiais utilizados.

	\overline{Mn} (g/mol)	\overline{Mw} (g/mol)	$\overline{Mw}/\overline{Mn}$ (IP)	% AN*
Policarbonato	24.994	50.882	2,03	-
Luran 358N	67.013	157.901	2,36	21
Luran 388S	72.021	166.407	2,31	28

*valores obtidos via análise elementar

A partir deste ponto, as resinas Luran[®] 358N e Luran[®] 388S serão denominadas apenas como SAN21 e SAN28 respectivamente, em referência aos teores de AN de cada material.

De acordo com Hanafy [7] e Callaghan [36], a menor energia interfacial para o sistema PC/SAN é obtido para teores próximos a 25% de AN, o que leva a otimização da dispersão e interação dos componentes. Contudo, neste trabalho foi utilizado SANs com teores de 21 e 28% com o objetivo de avaliar a influência do teor de acrilonitrila na interação SAN-argilominerais, podendo atuar de modo decisivo na localização das argilas.

Em relação as massas molares, os modelos de Flory-Huggins e Sanchez-Lacombe aplicados no sistema PC/SAN por Callaghan [36] preveem a miscibilidade para massas molares menores que 3000 para ambos os componentes. Desse modo, os materiais utilizados nesse trabalho encontram-se fora da janela de miscibilidade do PC/SAN. No entanto, deve-se esperar certo grau de miscibilidade e interação ao considerar a distribuição de massas molares e frações de baixa massa molar, comuns sobretudo, em SANs comerciais [36].

6.1.2 Avaliação da estabilidade térmica via TGA

A decomposição das argilas 20A e 30B podem ser descritas em 4 regiões bem definidas [81]:

- Região 1: Evaporação de água sorvida (até 200°C);
- Região 2: Evaporação de substâncias orgânicas/impurezas (200 à 700°C);
- Região 3: De-hidroxilação do alumino-silicato (500 à 700°C);
- Região 4: Evaporação de produtos associados a resíduos orgânicos (700 à 1000°C).

As curvas de perda de massa e respectivas derivadas (DTG) em função da temperatura das argilas modificadas 20A e 30B são apresentadas nas Figura 6.2 e Figura 6.3.

Todos os materiais foram previamente condicionados em estufa à 90 °C sob ação de vácuo por 8 horas para as análises térmicas.

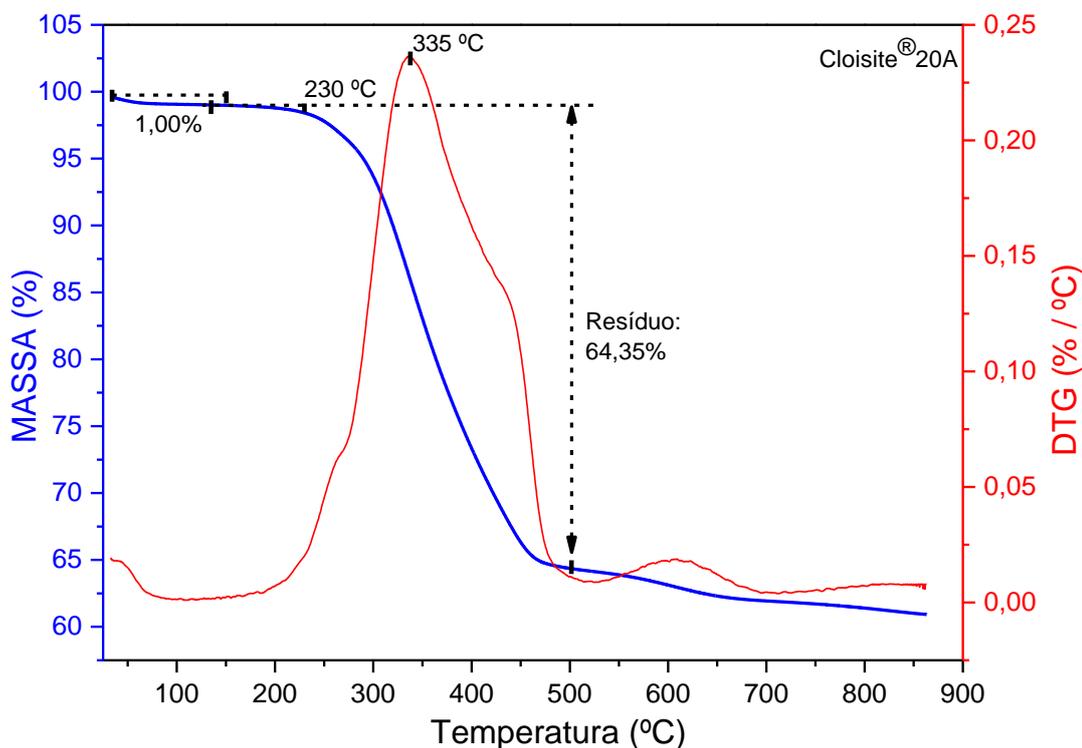


Figura 6.2: Termograma da argila 20A

Pode-se observar pelo termograma da Figura 6.2 a perda de aproximadamente 1% de massa para temperaturas até 150 °C, ocasionada pela volatilização de água sorvida (umidade). A partir de 230°C inicia-se a perda acentuada de massa relacionada a decomposição do surfactante utilizado na modificação da argila e possíveis impurezas. A decomposição dessa fração orgânica ocorre em uma única etapa com taxa máxima em 335 °C extendendo-se até aproximadamente 500 °C. Entre 500 °C e 1000 °C nota-se perdas referentes a de-hidroxilação do alumino-silicato e evaporação dos subprodutos gerados durante a degradação.

Os dados de teor de umidade presente na amostra (~1%) bem como de perda de substâncias orgânicas obtidas pelas análises correspondem ao especificado pelo fabricante [77].

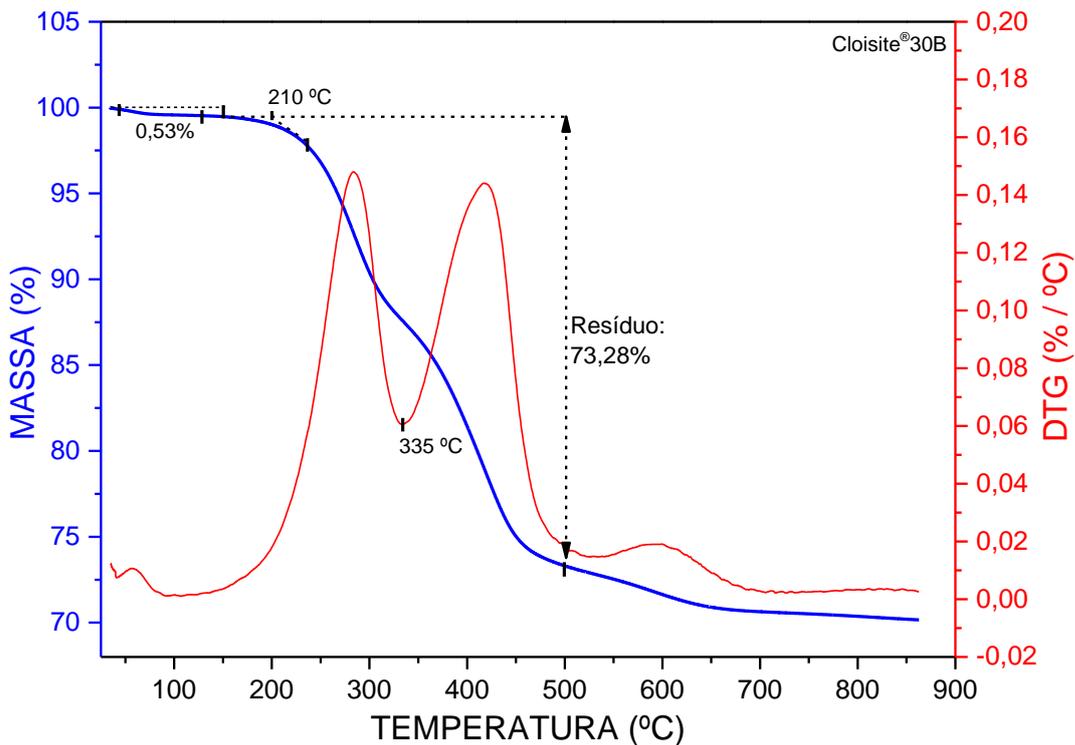


Figura 6.3: Termograma da argila 30B

O termograma da Figura 6.3 revela que a degradação da argila 30B ocorre de maneira semelhante a 20A. Contudo, a decomposição da fase orgânica ocorre em duas etapas. Até a temperatura de 150 °C ocorre a perda pela evaporação principalmente de água sorvida (~ 0,53%). A partir de ~210 °C inicia-se a degradação do surfactante utilizado no tratamento da argila e possíveis impurezas. Entre 205 °C e 330 °C, ocorre a degradação do surfactante excedente, ou não confinados/ligados às galerias de argila. Em uma segunda etapa, entre 330 °C e 500 °C, ocorre a degradação da molécula orgânica propriamente dita. A partir de 500 °C há a formação e evaporação de subprodutos de baixo peso molecular resultantes da degradação [81]. De acordo com a ficha técnica do material a quantidade de matéria orgânica eliminada durante o ensaio de TGA deveria ser 43%, valor 5% superior ao obtido na análise. Já o teor de umidade encontra-se de acordo com o informado pelo fornecedor.

Para determinar a temperatura de degradação de uma argila orgânica, é comum adotar o ponto de inflexão na curva de TGA, ou o ponto máximo na DTG [82]. Contudo, ao adotar esse procedimento, é preciso ser cauteloso pois nesse ponto observa-se que já há perda de massa indicando que o modificador já encontra-se em processo de degradação. Além disso, deve-se mencionar que a impossibilidade de obter dados quanto a composição dos gases gerados durante a análise dificultam ainda mais obter conclusões definitivas quanto a estabilidade térmica desses materiais. Portanto, considerando as limitações da técnica, podemos afirmar que em 230 °C e 205 °C ocorre o início da decomposição (T_d = perda de 1% em massa) das argilas 20A e 30B, respectivamente. Sendo assim, conclui-se que, o modificador orgânico presente na argila 20A apresenta estabilidade térmica superior ao da 30B.

Já a estabilidade térmica das resinas, pode ser observada pelo termograma da Figura 6.4.

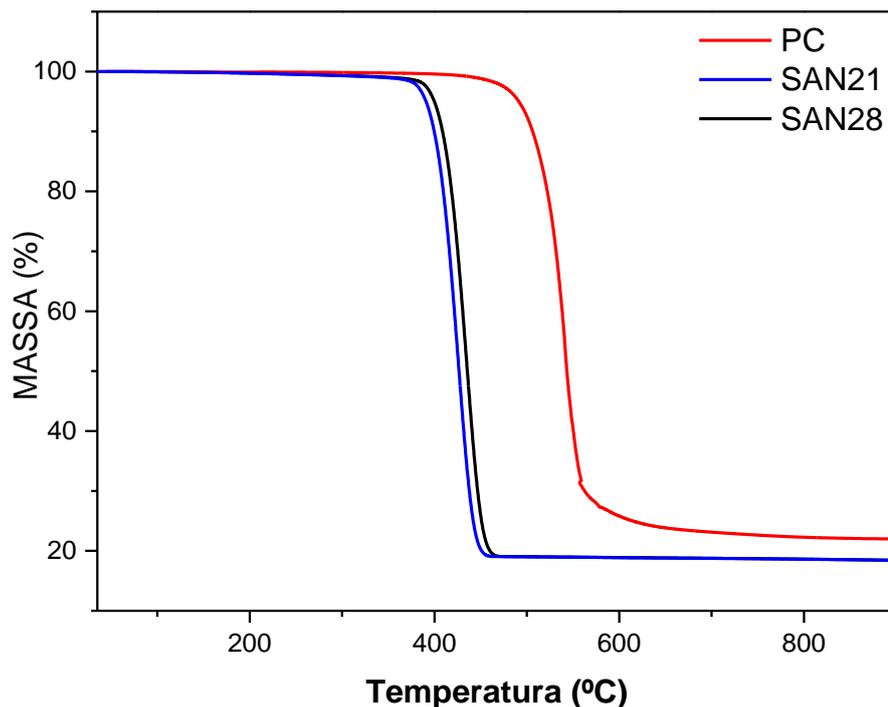


Figura 6.4: Termograma das resinas de PC, SAN21, SAN28

No caso das resinas, pode-se observar que a decomposição térmica ocorre em uma única etapa. Para os SAN21 e SAN28 a temperatura de decomposição irreversível T_d ocorre em 365 °C e 370 °C, respectivamente, e apresentam maior taxa de decomposição á 420 °C e 430 °C. Já para o Policarbonato T_d ocorre à 460 °C com maior taxa de decomposição à 535 °C. Quanto aos resíduos observados há a provavel formação de carbono resistente, ou carbono vítreo.

Blendas de PC/SAN normalmente são processadas a temperaturas superiores a 200 °C[5, 13, 14, 54, 55, 63, 65]. As análises de TGA revelaram que essas temperaturas podem ser muito agressivas para os modificadores orgânicos dos argilominerais. A decomposição desses modificadores leva a formação de subprodutos que podem comprometer a qualidade final da blenda. Desse modo, a utilização da técnica de TGA foi fundamental para determinar condições de processamento adequadas das blendas PC/SAN/MMT.

6.1.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 6.5 apresenta as curvas de DSC do segundo aquecimento para as resinas puras de PC, SAN21 e SAN28. A temperatura máxima do aquecimento foi de 220 °C à taxa de 10 °C/min e resfriamento de 30 °C/min. O procedimento para a determinação da transição vítrea (T_g) utilizado foi o de valores médios ($T_g^{1/2}$). Para isso fez-se uso do software Originlab 2015 e TA Universal Analysis.

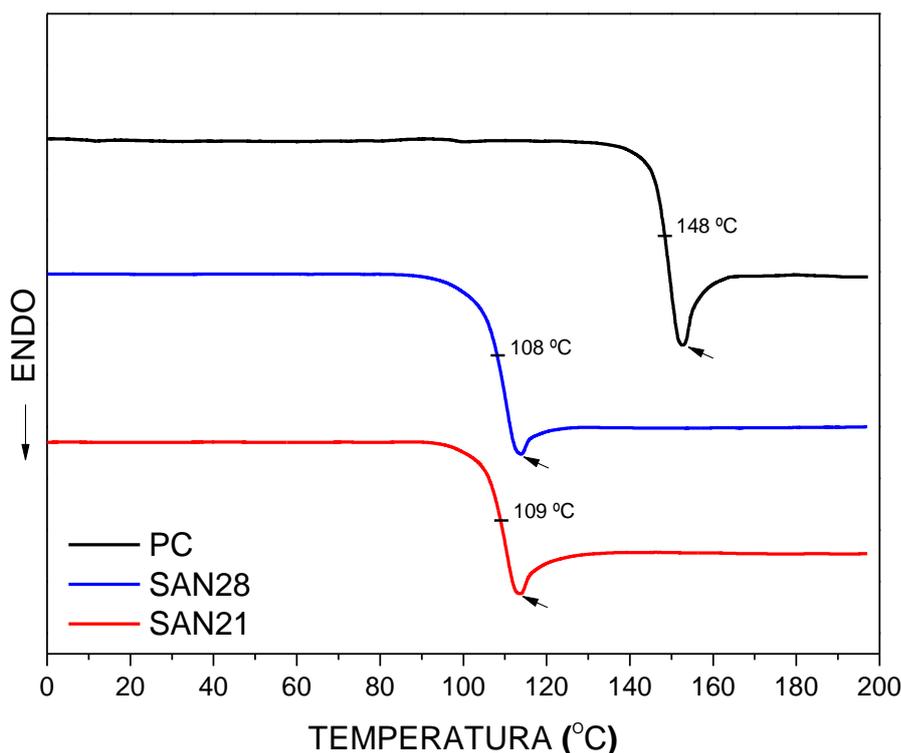


Figura 6.5: Curvas de DSC durante o segundo aquecimento das resinas poliméricas PC, SAN28 e SAN21

Pode-se observar pela Figura 6.5 as transições vítreas muito bem definidas para as três resinas. Os valores médios obtidos para as T_g s estão de acordo com a literatura e foram importantes para estabelecer o procedimento de tratamento térmico descrito em 5.2.7. É interessante observar variações entálpicas ao final das transições vítreas como indicado pelas setas na figura acima. Esse efeito é conhecido e descrito na literatura como relaxação entálpica [83-85]. A relaxação entálpica envolve a reorganização e relaxação das cadeias poliméricas em um processo lento buscando o equilíbrio termodinâmico [85].

Esse efeito pode ser originado através de elevadas taxas de resfriamento de forma que as cadeias poliméricas não teriam tempo suficiente para realizar movimentos de deslizamento e organizacionais e acabam sendo “congeladas” uma vez que a temperatura diminua rapidamente [85]. Pode-se observar que esse efeito é mais pronunciado para o policarbonato. Isso ocorre pelo fato do policarbonato apresentar cadeias mais rígidas que os SANs, o que retarda ainda mais o efeito de relaxamento.

No caso do policarbonato, os relaxamentos das cadeias envolvem vários mecanismos ainda pouco discutidos e sem um modelo definitivo na literatura [86]. Contudo, pode-se dizer de modo simplificado que os efeitos que levam a relaxação entálpica causam um aumento na densidade de "enrosocos" dos grupamentos laterais da cadeia polimérica. Desse modo, maiores energias são necessárias para que ocorram os "desenrosocos" e posterior organização das moléculas do policarbonato.

Sendo assim, é esperado que as blendas injetadas, que sofrem um resfriamento ainda mais severo, também devam apresentar o efeito de relaxação entálpica. Além disso, a baixa temperatura adotada no processamento das blendas, afim de preservar a argila, pode colaborar para a manifestação desse evento. Vale ressaltar que, o congelamento de cadeias poliméricas longe de seu equilíbrio termodinâmico pode levar a mudanças estruturais, o que acarreta em mudanças nas propriedades mecânicas dos materiais [86]. Estas alterações podem ocorrer ao longo do tempo em amostras ou corpos de prova produzidos com materiais que apresentam este fenômeno de forma mais acentuada.

6.1.4 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

As análises de DMTA foram realizadas afim de complementar os resultados obtidos por DSC e observar o efeito das argilas na rigidez das blendas. As curvas de $\tan \delta$ e E' dos corpos de prova injetados obtidos a partir das resinas são apresentados na Figura 6.6:

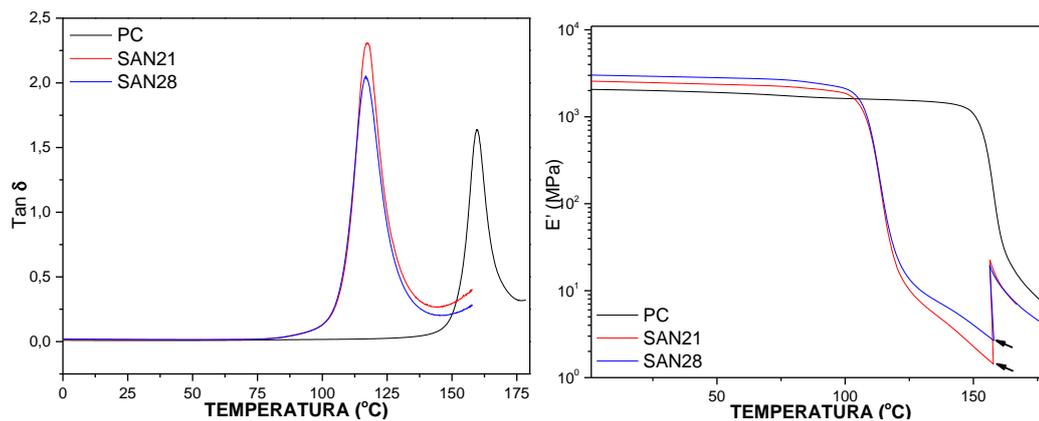


Figura 6.6: Curvas de $\text{Tan } \delta$ e E' em função da temperatura das resinas de PC, SAN21 e SAN28.

As transições térmicas mais importantes obtidas através das análises de DSC, TGA e DMTA para as matérias primas encontram-se resumidas na Tabela 6.2

Tabela 6.2: Principais transições térmicas observadas pelas análises de DSC TGA e DMTA para as resinas puras condicionadas em estufa.

	Umidade (%)	$T_g^{\text{DSC}^*}$	$T_g^{\text{DMTA}^{**}}$	T_d
RESINAS				
PC	~0%	148 °C	160 °C	460 °C
SAN21	~0%	109 °C	117 °C	370 °C
SAN28	~0%	108 °C	117 °C	370 °C
ARGILAS				
cloisite®20A	~ 1%	-	-	230 °C
cloisite®30B	~ 0,5%	-	-	210 °C

*obtido pelo valor médio da transição $t_g^{1/2}$

**obtido pelo pico da curva de $\text{tan } \delta$

6.2 BLENDA DE PC/SAN/MMT

6.2.1 Processamento

As blendas “controle”, PC/SAN sem a presença das argilas, apresentaram um fundido heterogêneo e de baixa estabilidade, tornando a extrusão um processo laborioso. Essa dificuldade é oriunda das atípicas condições de processamento utilizadas para preservar as argilas. Por outro lado, a mistura dos argilominerais facilitaram o processamento resultando em um fundido homogêneo, indicando portanto uma possível melhora na interação PC - SAN. A Figura 6.7 apresenta uma fotografia dos corpos de provas obtidos a partir das resinas puras.



Figura 6.7: Fotografia dos corpos de prova injetados dos materiais puros.

Como pode ser observado na Figura 6.7, o policarbonato, o SAN21 e SAN28 são transparentes a radiação visível, característica dos polímeros amorfos, ilustrando as excelentes características óticas desses materiais. É interessante observar que o SAN 28 apresenta uma coloração amarelada, resultado de elevado teor de acrilonitrila que apresenta índice de refração próximo ao amarelo. [87, 88].

As Figura 6.8 - Figura 6.11 apresentam as fotografias dos corpos de provas obtidos para cada composição dos sistemas PC/SAN/MMT estudados.

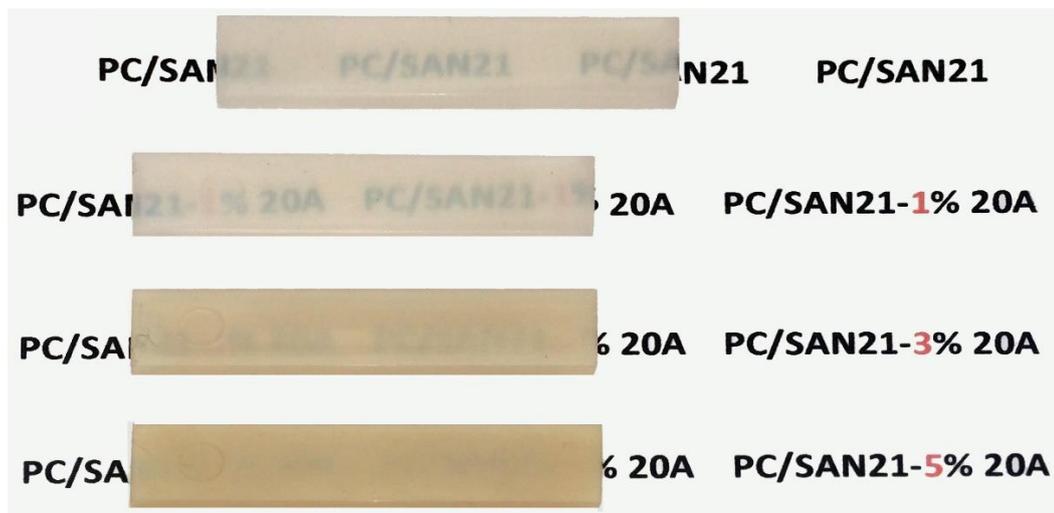


Figura 6.8: Fotografia dos corpos de prova injetados de PC/SAN21 com argila 20A.

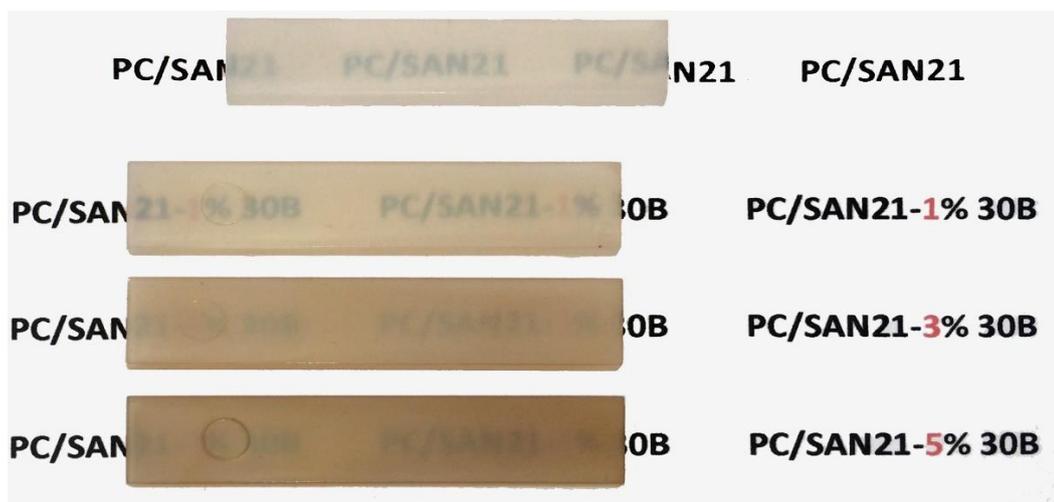


Figura 6.9: Fotografia dos corpos de prova injetados para PC/SAN21 com argila 30B.

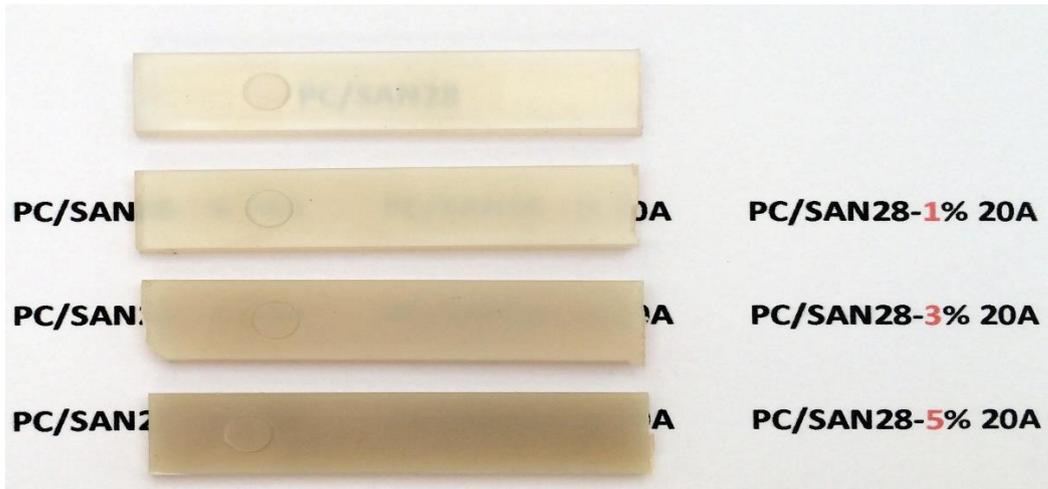


Figura 6.10: Fotografia dos corpos de prova injetados para PC/SAN28 com argila 20A.

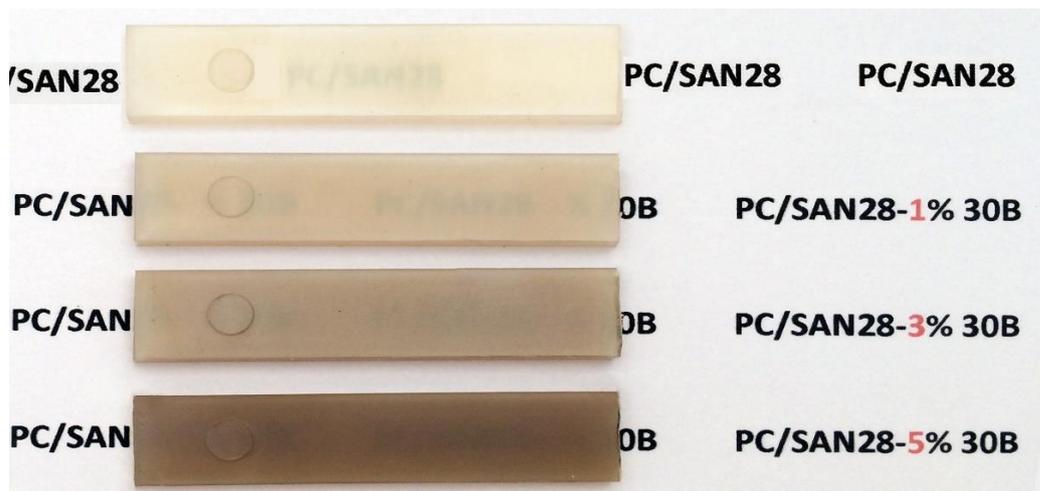


Figura 6.11: Fotografia dos corpos de prova injetados para PC/SAN28 com argila 30B.

Os corpos de provas processados obtidos apresentaram-se homogêneos em todas as composições. Também foi observado maior translucidez nos corpos de provas obtidos a base de SAN21 (menor teor de acrilonitrila). Além de maior transparência do SAN21, esse resultado pode estar relacionado a uma redução das dimensões da fase dispersa e melhor intercalação/esfoliação das partículas de argila. Pelos dados da literatura, é previsto melhor interação entre o SAN21 e o PC, o que poderia estar influenciando também na maior transparência da blenda PC/SAN21 sem argila.

6.2.2 Envelhecimento Térmico

As blendas PC/SAN/MMT foram submetidas ao envelhecimento térmico em estufa à 240°C por 10 minutos seguindo a metodologia descrito por Chaudhry [63]. Contudo, esse procedimento resultou no desenvolvimento de bolhas no interior das amostras como pode ser observado na Figura 6.12.

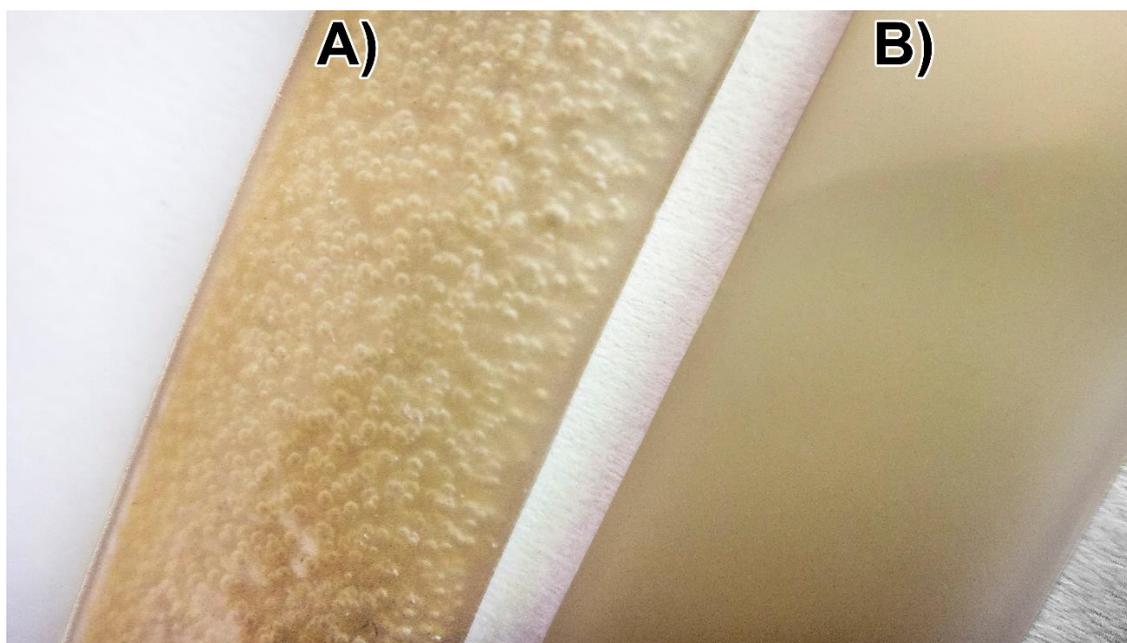


Figura 6.12: Fotografia dos corpos de prova das Blenda PC/SAN21 -1%20A a) após o envelhecimento b) antes do envelhecimento

Esse resultado inesperado gerou a hipótese inicial de que gases oriundos da degradação dos modificadores presentes nas argilas causaram a aparição de bolhas no interior do corpo de prova. No entanto, a proporção e tamanho das bolhas não se alteraram nos corpos de prova com teores de argila mais elevados, apresentando resultados similares aos da Figura 6.12 enfraquecendo, portanto, a hipótese de degradação dos modificadores das argilas.

Afim de compreender o aparecimento das bolhas nas blendas, corpos de prova das resinas dos materiais puros também foram envelhecidos termicamente. Para o policarbonato, não foi observado nenhuma alteração

visível no corpo de prova. Por outro lado, ambos os SANs desenvolveram bolhas de modo muito mais intenso que as amostras da Figura 6.12. Não foi encontrada qualquer menção a esse abrupto efeito na literatura. Além disso, não foi encontrado nenhum indício de transições térmicas via DSC, DMA ou perda de massa significativa que justificasse esse efeito. Outra hipótese levantada foi o desenvolvimento de algum tipo de defeito durante o processamento por extrusão/injeção. Contudo, a aparição de bolhas foi identificada também ao envelhecer termicamente pellets dos SANs comerciais. O termograma do SAN21 realizado dos pellets sem nenhum tipo de condicionamento e sob uma isoterma de 190 °C por 40 minutos é ilustrado na Figura 6.13

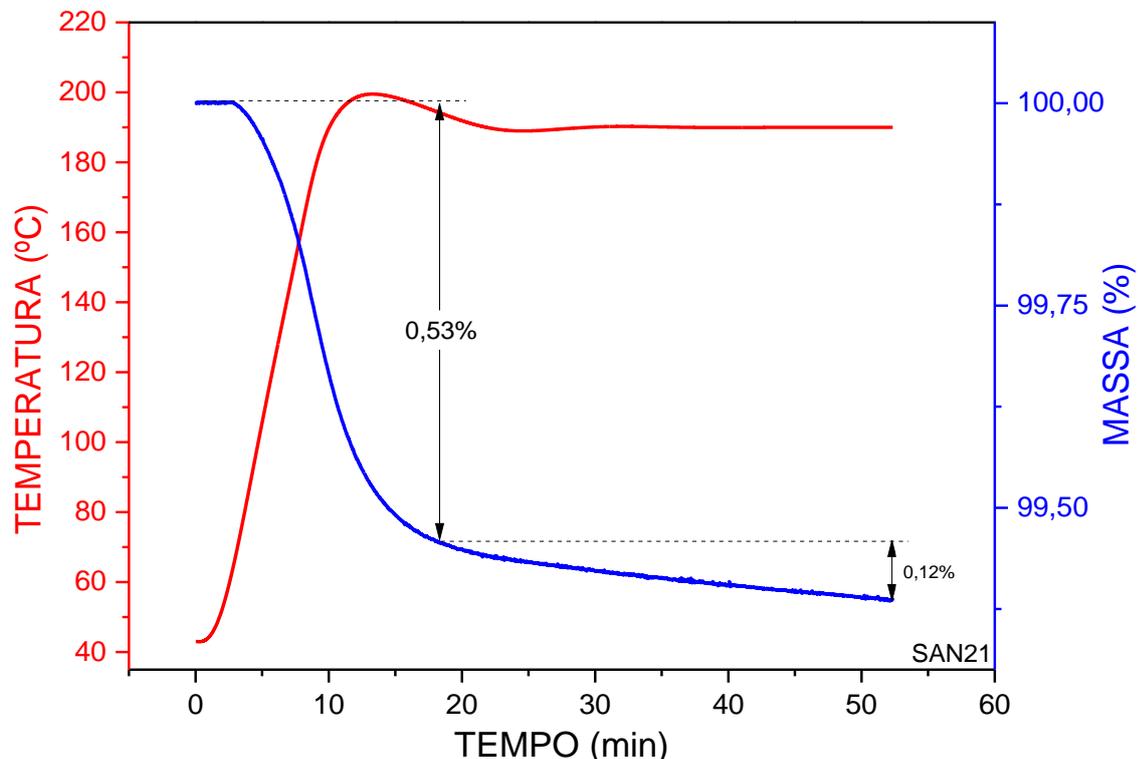


Figura 6.13: Termograma de TGA de perda de massa para SAN21 sob isoterma de 190°C.

O SAN21 apresentou perda de massa de ~ 0,53% durante os 20 minutos iniciais da rampa de aquecimento, sendo essa perda atribuída a perda de umidade presente nos pellets que não foram submetidos a nenhum condicionamento prévio. Esse resultado confirma também que o

condicionamento adotado em 6.1.2 foi satisfatório para a remoção da umidade. Durante toda a isoterma, a perda de massa registrada foi de 0,12% revelando a boa estabilidade térmica do SAN21 à 190 °C, mesmo quando submetido a períodos mais longos.

Desse modo, a identificação da causa da aparição bolhas tornou-se uma investigação muito custosa. Optou-se portanto realizar experimentos afim de contornar esse problema. Assim, novas condições para o envelhecimento térmico foram obtidas.

Inicialmente realizado o envelhecimento térmico nas resinas de SAN21 e SAN28 por um período fixo de 5 minutos. A temperatura de 240 °C foi sendo sequencialmente reduzida em 10 °C cada vez que o experimento revelava a aparição de bolhas. Neste caso, a maior temperatura onde não foi identificada a presença de bolhas foi em 170 °C para o SAN21 e 180 °C para o SAN28. Posteriormente, foi observado o mesmo resultado para as blendas de PC/SANs evidenciando que a presença de PC não influencia na ocorrência das bolhas. A micrografia da amostra PC/SAN21 tratadas a 170°C por 5 min pode ser observada na Figura 6.14.

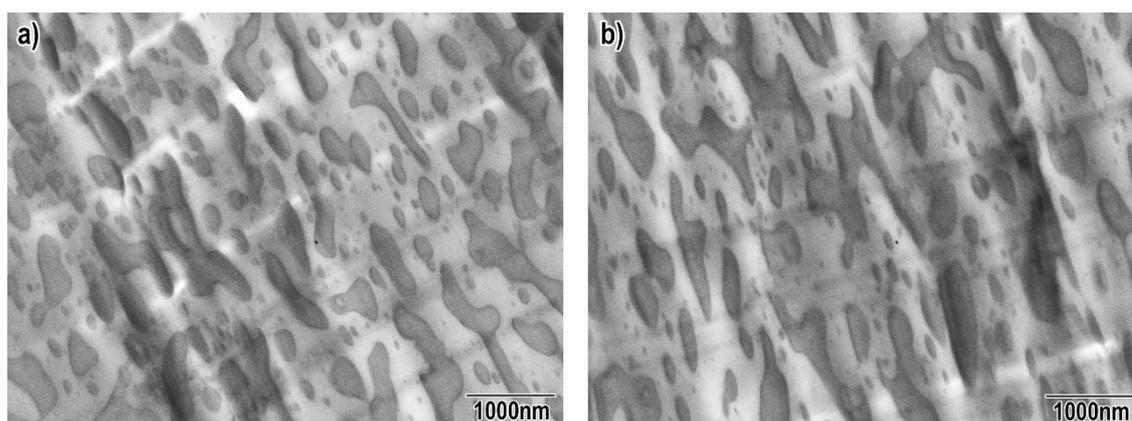


Figura 6.14: Micrografias obtidas por MET das amostras a) PC/SAN21 b) PC/SAN21 tratadas termicamente a 170° C por 5 minutos

Embora não tão evidente, pode-se observar pela Figura 6.14 mudanças morfológicas resultantes do envelhecimento. Em a) têm-se uma distribuição mais

dispersa, com fases menores e relativamente mais alongadas (fluxo na injeção). Já em b) é interessante observar a formação de domínios dispersos maiores como resultado da coalescência promovido pelo envelhecimento térmico de maneira análoga ao observado por Chaudhry e colaboradores [63]. Porém, a temperatura de 170°C se aproxima demasiadamente da T_g do PC. Como consequência, interpretamos que as cadeias poliméricas não apresentaram mobilidade suficiente a essa temperatura/tempo para uma mudança mais drástica na morfologia.

Para maximizar o efeito do envelhecimento, foi investigada a influência do tempo nesse processo. As amostras de PC/SAN foram tratadas à 170 °C em intervalos de 10, 15, 30 e 60 minutos. Para períodos próximos a 60 minutos foi observado o reaparecimento das bolhas. A Figura 6.15 apresenta as micrografias de MET das amostras envelhecidas em diferentes intervalos de tempo.

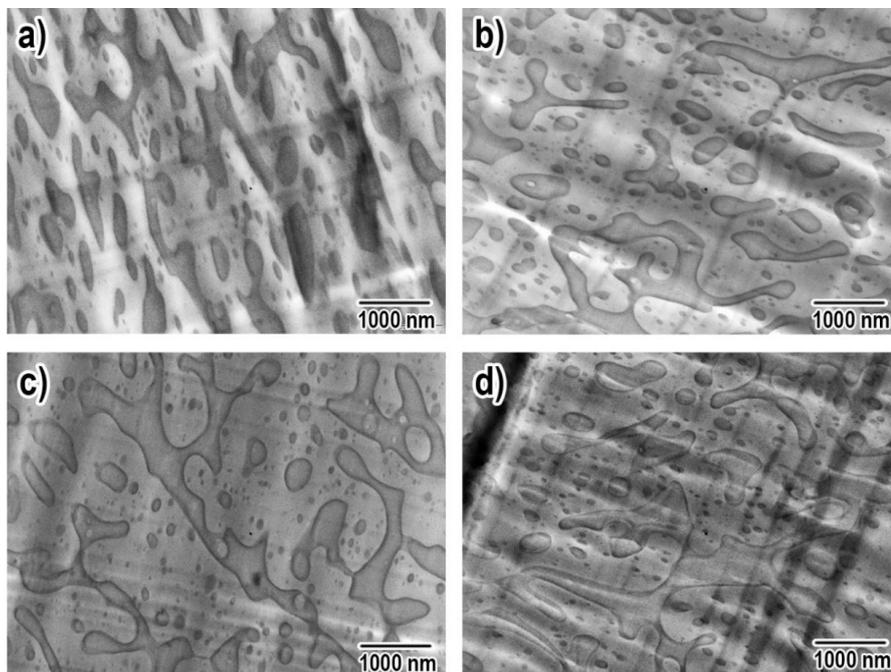


Figura 6.15: Micrografias obtidas por MET das amostras PC/SAN21 envelhecidas à 170 °C por a)10 min; b)15 min; c)30 min e d)60 min

Na Figura 6.15 imagem a) pode-se observar que na ausência de fluxo cisalhante, a fase dispersa de SAN começa a coalescer. A partir de 15 minutos

de tratamento (b), torna-se difícil identificar a direção de orientação por fluxo das fases anteriormente alongadas. Também pode-se observar maior heterogeneidade da morfologia. A medida que o tempo de tratamento avança (c) ocorre forte coalescência do SAN propulsionada, principalmente, pela elevada energia interfacial dos componentes que atua como força motriz evidenciando a baixa interação dos componentes. Em 60 min de envelhecimento (d) grandes domínios de SAN agora podem ser observados. As partículas dispersas com tamanhos bem reduzidos apresentam, em sua maioria, com geometria de esferóide. Contudo, fica evidente que a temperatura de 170 °C não foi suficiente para proporcionar mobilidade para que a fase SAN atingisse o equilíbrio termodinâmico com uma geometria da fase dispersa predominantemente esférica, mesmo em intervalos de tempo elevados.

Evidentemente que a alteração morfológica não ocorre apenas pelo fenômeno da coalescência mas também por outros mecanismos, tais como encolhimento de fases, ruptura por instabilidade capilar e fenômenos viscoelásticos [89]. Este é um dos motivos pelo qual os resultados do envelhecimento térmico deste trabalho não foram tão intensos quanto os obtidos em blendas de PC/ABS [63]. No caso do PC/ABS além da temperatura mais elevada utilizada no tratamento, recuperação elástica do butadieno pode ser um fator adicional para alteração mais acentuada na morfologia durante o envelhecimento térmico.

De modo geral, o processo de envelhecimento térmico além de mostrar o comportamento morfológico entre as fase em decorrência do tratamento, revelou o problema de bolhas causadas pelo componente SAN. Um problema inesperado em uma etapa fundamental do trabalho que requereu bastante tempo e atenção para ser contornada. Além disso, a presença de pequenas bolhas nas blendas tratadas tornou o preparo e análise das amostras de MET um procedimento ainda mais dispendioso. As novas condições estabelecidas (170°C e 60 minutos de residência) foram suficientes para provocar modificações substanciais na morfologia das blendas. Esse resultado mostra que mesmo sob tratamento próximo a T_g da matriz, a blenda apresenta mobilidade suficiente para ocorrência de alterações da morfologia de fase no sistema

6.2.3 Caracterização morfológica dos nanocompósitos obtidos a partir das blendas PC/SAN

A morfologia e o estado de dispersão da argila nas blendas de PC/SAN/MMT foram avaliados através de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Com esse objetivo, foram utilizadas duas ampliações;

O aumento de 10.000x foi escolhido por apresentar o maior campo de visão possível dentro da grade Cu-400. Deste modo temos uma visão geral morfologia da amostra da amostra. Já para a observação da localização das partículas de argila, foi necessário o uso de uma ampliação de 100.000x. Devido a alta rigidez do PC e do SAN, e ao processo de microtomação das amostras, linhas escuras podem ser observadas em algumas micrografias como resultado de marcas de corte e variação da espessura da amostra.

Em todas as figuras de MET, as imagens foram organizadas em ordem crescente de acordo com o teor de argila na composição da blenda. As imagens apresentadas na coluna 1 apresentam as amostras obtidas após o processamento. Já na coluna 2 temos as imagens das amostras submetidas ao envelhecimento térmico.

A Figura 6.16 apresenta as micrografias das blendas obtidas a partir do SAN21 e da argila 20A.

Em a1) pode-se observar que a blenda PC/SAN21 (na ausência de argila) apresenta boa dispersão e orientação bem definida resultante do fluxo cisalhante do processo de injeção. Pode-se observar também que as condições de processamento menos agressivas não foram suficientes para promover a total quebra dos domínios de SAN.

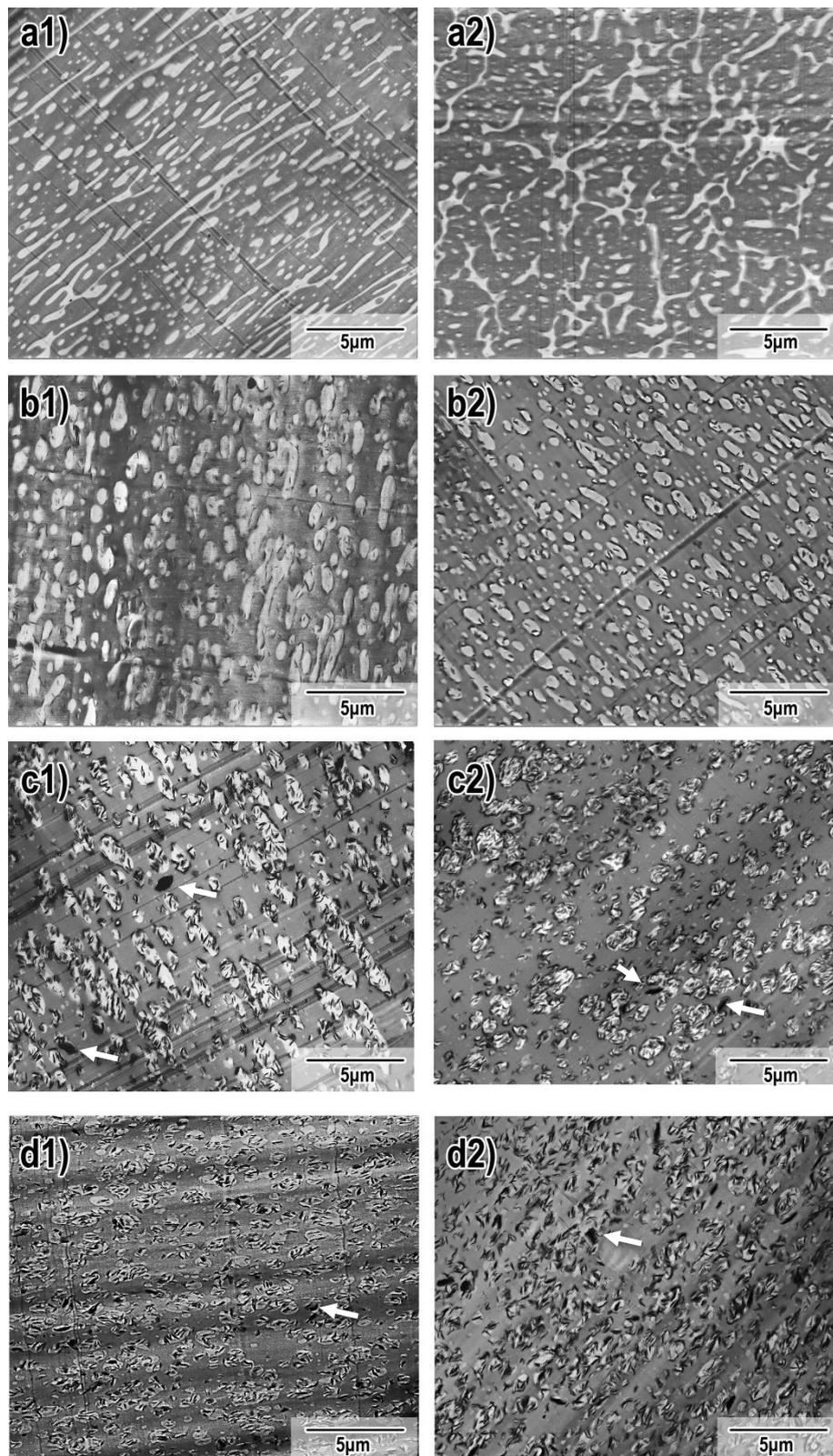


Figura 6.16: Micrografia obtidas por MET das amostras a)PC/SAN21; b)PC/SAN21 1%20A; c)PC/SAN21 3%20A; d)PC/SAN21 5%20A na coluna 1 sem tratamento e coluna 2 com envelhecimento térmico

Submetida ao envelhecimento térmico, a blenda PC/SAN21 (a2) apresentou mudança significativa em sua morfologia. A energia proporcionada durante o envelhecimento foi suficiente para promover mobilidade à fase dispersa e iniciar o processo de coalescência e encolhimento.

A incorporação de 1% de argila 20A (b1) foi suficiente para promover o rompimento da maioria das fibrilas, desse modo têm-se uma morfologia com melhor dispersão e com uma distribuição de partículas mais homogênea. Outra característica notável é a orientação e alongamento menos intensos, porém ainda presentes. Quando submetidas ao envelhecimento térmico (b2) é observada uma redução do tamanho das partículas que encontram-se com uma distribuição e geometria mais homogêneas, efeito contrário ao observado nas blendas PC/SAN sem argila(a1/a2). Esse resultado é muito positivo e indica que a presença de argila impediu a coalescência da fase dispersa de modo significativo e atuou de fato como compatibilizante neste sistema. Também não foi observada a presença de aglomerados para teores de 1% indicando uma boa dispersão.

Para PC/SAN21 com teores de 3% de argila 20A (Figuras c1 e c2), ocorre o mesmo comportamento descrito anteriormente, no entanto partículas dispersas encontram-se com dimensões ainda mais reduzidas principalmente no pós-envelhecimento. Tal efeito deve ocorrer pelo impedimento da coalescência devido a presença de lamelas/pequenos tactóides na interfase da blenda. Detalhes quanto ao posicionamento das lamelas de argila são apresentados na Figura 6.17.

Já para a blenda de 5% de argila (d1) pouca alteração é observada devido ao envelhecimento térmico (d2). Desse modo, o teor de 5% de argila 20A foi suficiente para reduzir a mobilidade das cadeias poliméricas de PC/SAN21 no envelhecimento e/ou prevenir efetivamente a coalescência das partículas dispersas. Também é possível identificar uma melhor distribuição das partículas da fase dispersa para a composição de 5% no pré-envelhecimento em comparação às composições de 1 e 3%. Efeito esse causado pela maior presença de partículas de argila na interface.

Ainda referente a Figura 6.16, aglomerados de argila podem ser observados para os teores de 3% e 5% indicados pelas setas em branco. Esse efeito é esperado uma vez que com o aumento de teor de argila há a tendência de formação de aglomerados. Outro aspecto interessante, que fica bastante evidente para os teores de 3 e 5 % de argila, é a localização exclusiva da argila no interior/interfase do SAN. Para melhor visualização das lamelas de argila, a Figura 6.17 apresenta regiões encontradas nas amostras pós-tratamento térmico (b2, c2 e d2) sob ampliação de 100.000x.

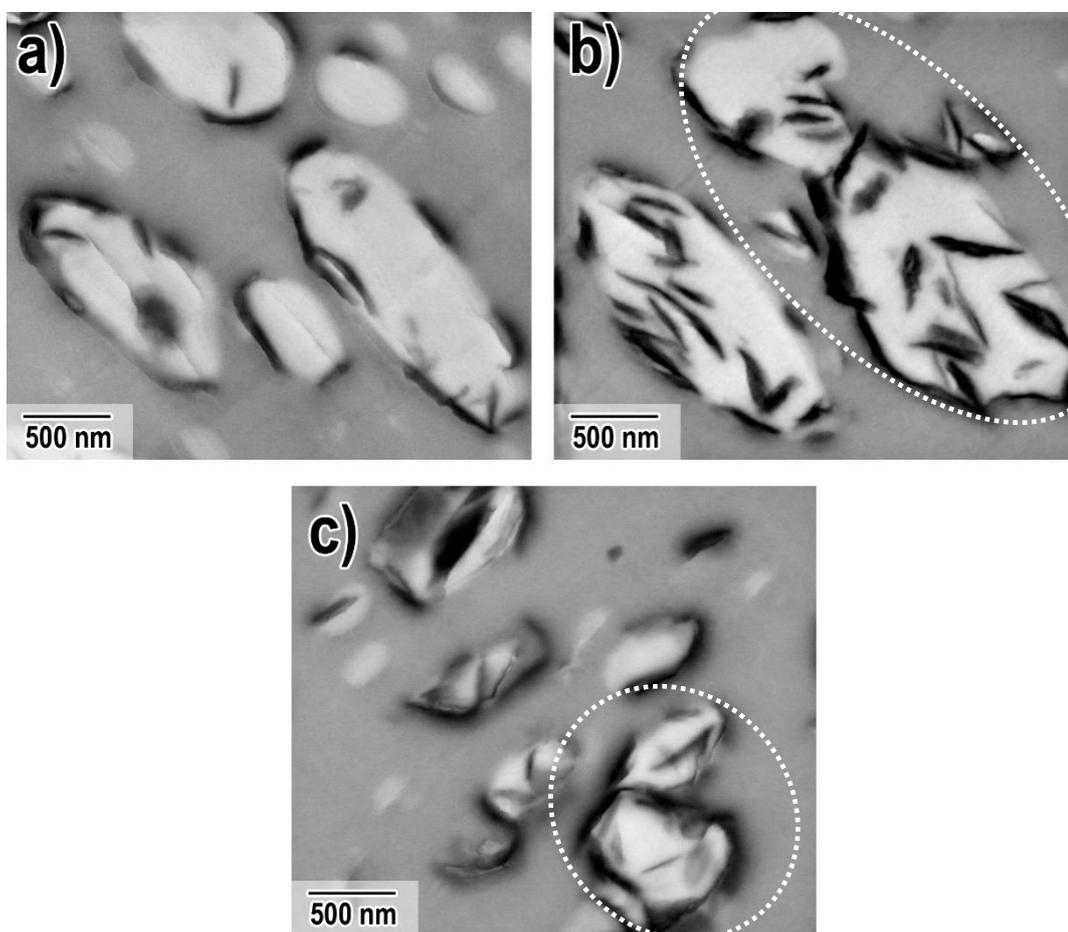


Figura 6.17: Micrografias das amostras a) PC/SAN21 1%20A; b) PC/SAN21 3%20A; c) PC/SAN21 5%20A submetidos ao envelhecimento térmico com ampliação de 100.000x.

Os componentes, PC e SAN21, não foram capazes de promover a total esfoliação das lamelas de argila como indicam as regiões escuras de grande

contraste na Figura 6.17. Este resultado já era esperado considerando a elevada viscosidade e massa molar dos componentes. Para alcançar a delaminação da argila em PC e/ou SAN, é comum o uso de outras técnicas que não a mistura no estado fundido como, por exemplo, a polimerização in situ [90]. No entanto, a força cisalhante do processamento foi suficiente para reduzir o tamanho dos tactóides.

Especialmente na Figura 6.17 a), fica clara a localização preferencial dos tactóides na interfase PC/SAN21. Acredita-se que o equilíbrio de forças de interação do grupo nitrila do SAN e o grupo carbonila do PC pelo modificador apolar da argila 20A cause a acomodação da argila na interfase. Para maiores teores de argila (Figura 6.17 b e Figura 6.17 c) é possível observar a presença de tactóides também no interior do SAN21. Uma possível explicação é que para teores de 1% de argila 20A, os tactóides tendem a se acomodar na interfase PC/SAN21 em uma única camada. Com o aumento do teor de argila, a interface de PC/SAN21 torna-se saturada de tactóides, dessa forma quando novos tactóides buscam se posicionar na interfase, estes acabam “empurrando” tactóides anteriormente na interfase para o interior da fase de SAN.

As imagens b) e c) da Figura 6.17 são particularmente interessantes. Através dessas imagens, é possível observar o efeito de impedimento da coalescência ocorrendo de fato. Os pequenos tactóides de argila interfaciais atuam como uma barreira física que “blindam” o SAN impedindo a coalescência, como fica evidente nas regiões destacadas na Figura 6.17.

Em síntese, pode-se afirmar que para o sistema PC/SAN21 a argila 20A apresentou um efeito de controle morfológico e de compatibilização muito satisfatório, reduzindo as dimensões da fase dispersa antes do envelhecimento e impedindo a coalescência durante o envelhecimento.

A Figura 6.18 apresenta as micrografias para as blendas PC/SAN21 obtidas através da incorporação de argila 30B, tratada com modificador polar.

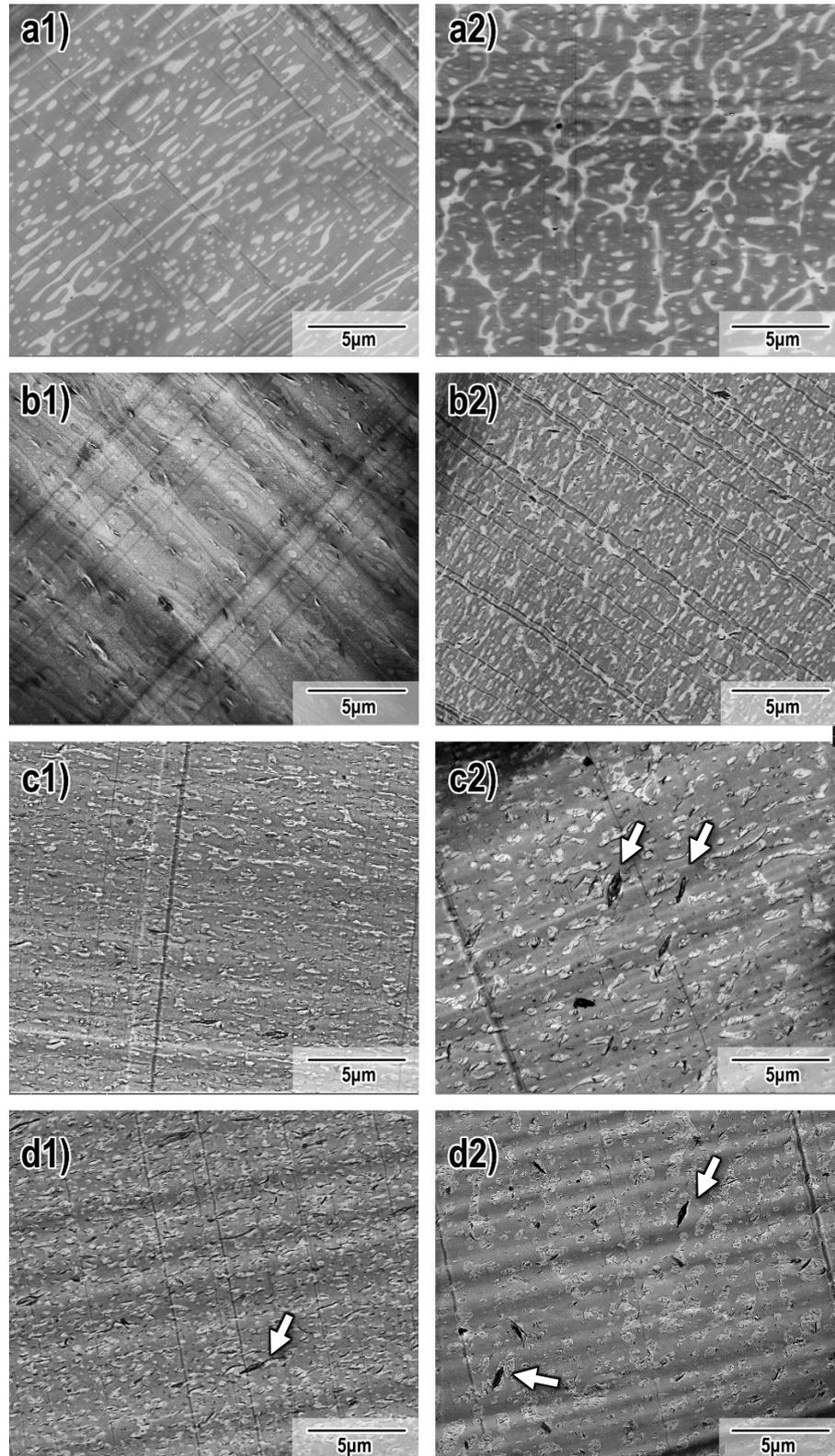


Figura 6.18: Micrografias de MET das amostras a) PC/SAN21; b)PC/SAN21 1%30B; c)PC/SAN21 3%30B; d)PC/SAN21 5%30B na coluna 1 sem tratamento e coluna 2 com envelhecimento térmico

A incorporação de argila 30B promoveu alterações menos significativas na morfologia das blendas PC/SAN21 quando comparada as blendas contendo argila 20A, principalmente para 1% de argila(imagem b1 e b2) embora uma melhor distribuição de partículas seja identificada nas amostras com a presença de argila principalmente no pós envelhecimento (b2). Para os teores de 3 e 5% (c1, d1) pode-se observar que há uma melhora na distribuição das partículas em relação ao teor de 1%. Porém ainda é possível identificar domínios dispersos alongados mesmo após o envelhecimento térmico. (c2, d2) além de apresentar maiores dimensões quando comparadas às amostras obtidas a partir de argila 20A. De fato, as composições de 3 e 5% aparentam apresentar um aumento das dimensões as partículas da fase dispersa quando submetidas ao envelhecimento térmico. Deste modo, fica demonstrando que a argila 30B não foi efetiva em promover estabilidade morfológica quanto a argila 20A. Uma das possíveis causas é a maior frequência de aglomerados de argila nas blendas contendo argila 30B como indicado pelas setas na Figura 6.18 e Figura 6.19 reduzindo a dispersão da argila por toda a mistura.

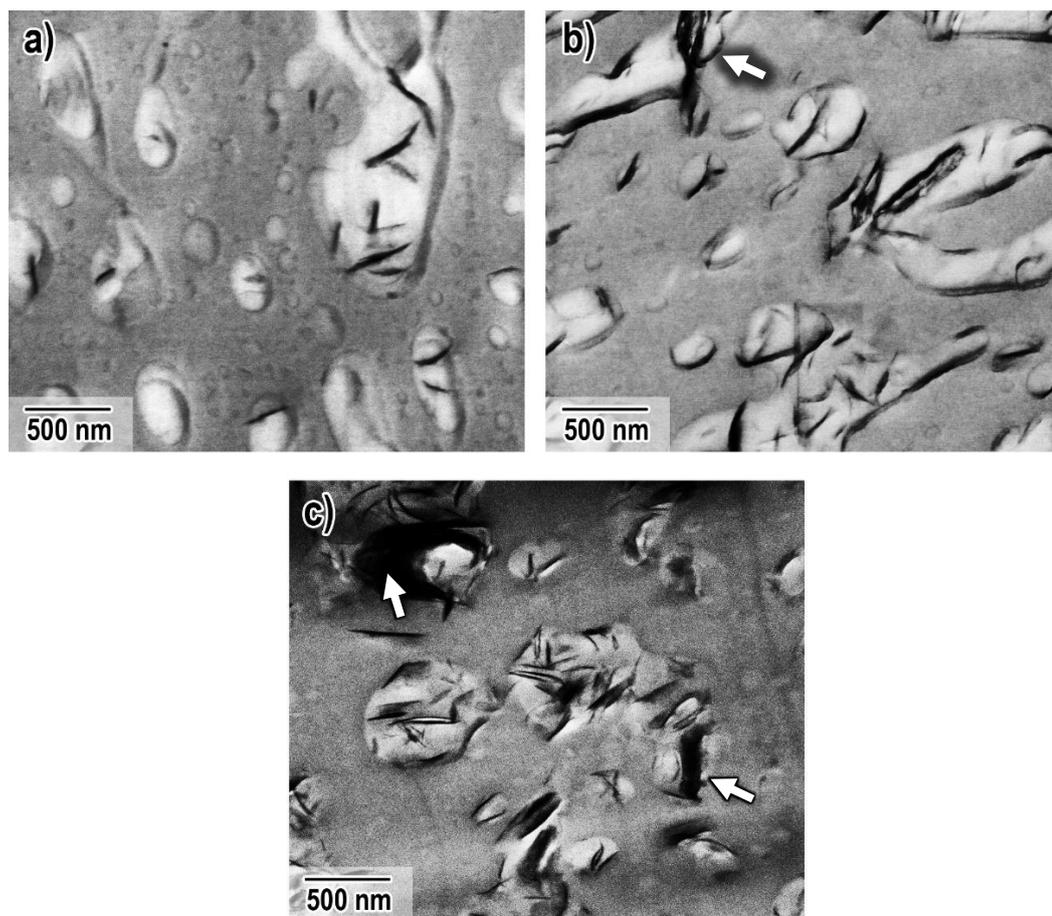


Figura 6.19 Micrografias das amostras amostras a) PC/SAN21 1%30B; b) PC/SAN21 3%30B; c)PC/SAN21 5%30B submetidos ao envelhecimento térmico com ampliação de 100.000x.

Além da maior frequência de aglomerados em relação as blendas obtidas a partir de argila 20A, pode-se observar na Figura 6.19 a presença de tactóides com tamanhos maiores dimensões. Além disso, diferentemente da argila 20A, a argila 30B tende a se localizar no interior da fase dispersa. Esse efeito é associado a maior polaridade conferida a argila 30B pelas hidroxilas do modificador orgânico. Desse modo, há maior interação dos grupos nitrilas da fase SAN com o modificador da argila que tende a migrar para o interior do SAN prejudicando o efeito de blindagem.

A Figura 6.20 apresenta as micrografias de MET para as blendas poliméricas preparadas com o SAN 28, com maior teor de acrilonitrila, e argila 20A.

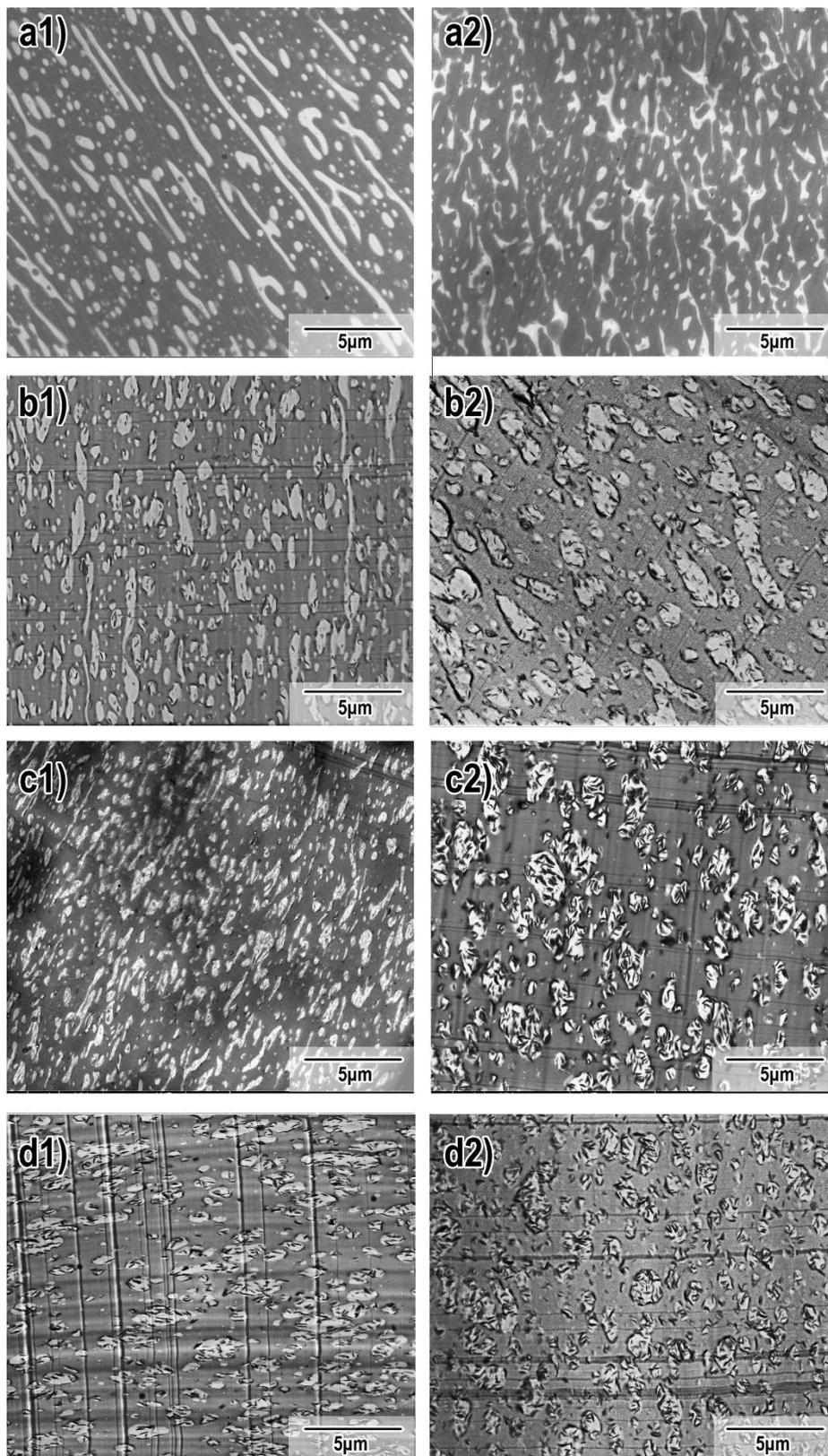


Figura 6.20 Micrografias das amostras a) PC/SAN28; b)PC/SAN28 1%20A; c)PC/SAN28 3%20A; d)PC/SAN28 5%20A na coluna 1 sem tratamento e coluna 2 com envelhecimento térmico

Na Figura 6.20 a1) e a2) é possível observar comportamento análogo as das blendas PC/SAN21/20A apresentadas anteriormente. No entanto, o sistema com maior teor de acrilonitrila apresentou maiores domínios dispersos quando comparadas as blendas PC/SAN21. Esse efeito ocorre pela viscosidade mais elevada do SAN28 devido ao maior teor de acrilonitrila.

Já na imagem b1) pode-se observar que a incorporação de 1% de argila 20A propiciou a obtenção de partículas com menor alongamento e orientação, em relação a blenda PC/SAN28 sem argila, indicando, que a argila 20A pode estar de fato atuando como compatibilizante também neste sistema. Por outro lado, quando submetida ao envelhecimento térmico, a blenda desenvolve uma dispersão mais grosseira revelando que a concentração de 1% de argila 20A em PC/SAN28 não foi suficiente para impedir a coalescência da fase dispersa, ao contrário do observado para as blendas PC/SAN21/20A. O que ocorre nesse caso é que, as lamelas de argila são atraídas, em sua maioria, para o interior da fase de SAN como pode ser observado com mais detalhes na Figura 6.21 devido ao aumento da polaridade do SAN. Com o acréscimo no teor de argila para 3 e 5% (imagens c1 e d1) percebe-se que há uma melhora significativa na quebra das partículas em relação a blenda com 1%. No entanto ainda é possível encontrar partículas alongadas e orientadas. Após envelhecidas (c2 e d2), há o relaxamento da fase dispersa e um discreto incremento nas dimensões dessas partículas.

A alteração morfológica pós-envelhecimento é muito menos evidente nas blendas que apresentam argila na composição. Portanto, podemos afirmar que a argila 20A atua de fato como um controlador da morfologia em ambos os sistemas, PC/SAN21 e PC/SAN28 diminuindo as dimensões da fase dispersa de modo expressivo e prevenindo a coalescência durante o envelhecimento térmico mesmo sem serem esfoliadas. Ademais, o aumento do teor de acrilonitrila de 21% para 28% reduz o efeito de compatibilização uma vez que o aumento no teor de acrilonitrila no SAN desloca as lamelas de argila da interface para o interior do SAN, como pode ser observado na Figura 6.21, prejudicando o impedimento da coalescência.

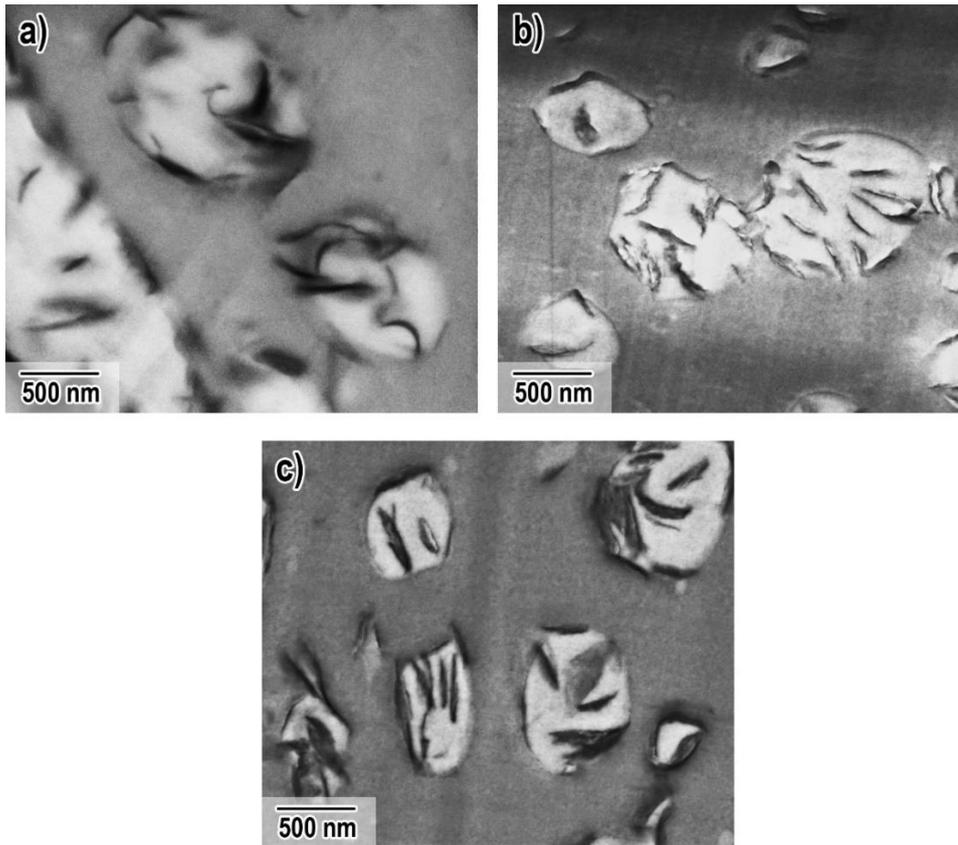


Figura 6.21: Micrografias das amostras a) PC/SAN28 1%20A; b) PC/SAN28 3%20A; c)PC/SAN28 5%20A submetidos ao envelhecimento térmico com ampliação de 100.000x.

A Figura 6.22 a seguir apresenta as micrografias referentes as blendas PC/SAN28 obtidas a partir da incorporação de argila 30B.

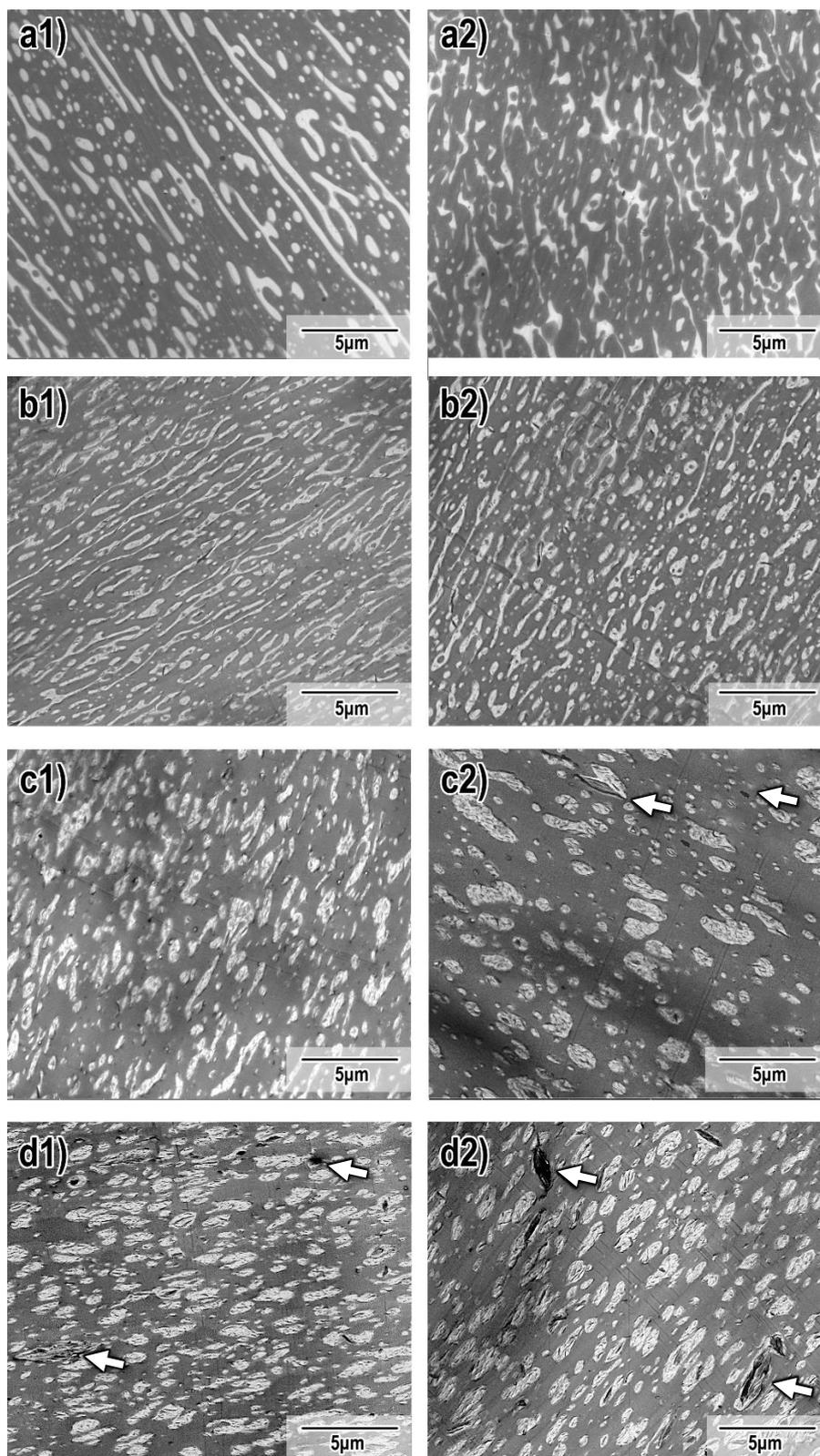


Figura 6.22 Micrografias das amostras a) PC/SAN28; b)PC/SAN28 1%30B; c)PC/SAN28 3%30B; d)PC/SAN28 5%30B na coluna 1 sem tratamento e coluna 2 pós-envelhecimento

Pode-se observar pela Figura 6.22 que o aumento no teor de acrilonitrina resultou em uma diminuição ainda maior do efeito de compatibilização no caso da argila 30B. Neste sistema foram encontrados os maiores domínios dispersos dentre os sistemas estudados além do menor efeito de compatibilização e estabilização térmica. Baseado nos resultados já apresentados, é de se esperar que as fortes interações entre a argila 30B, tratada com modificadores polares, e o SAN28, com maior polaridade deve atrair as lamelas para o interior da fase dispersa de forma mais intensa impedindo a “blindagem” do SAN. O comportamento morfológico pós envelhecimento térmico é muito semelhante ao da blenda PC/SAN21/30B já apresentadas na Figura 6.18. e apresentam baixa estabilidade morfológica.

Para 1% (b1) de argila, pode-se observar a formação de domínios dispersos com menor dimensões, no entanto, a orientação alongamento da fase dispersa ainda são evidentes. No entanto, é observado uma melhora na estabilidade morfológica ao comparar as amostras envelhecidas, imagens (b2) a blenda PC/SAN28 sem argila (a2). A blenda envelhecida com 1% de argila (b2) apresenta uma menor orientação e uma melhor dispersão do SAN. Neste caso, as lamelas de argila que se apresentam na interfase do sistema auxiliam no impedimento da coalescência das partículas resultando em melhor dispersão e quebra dos domínios anteriormente alongados.

Para as composições com 3 e 5% de argila pode-se observar que houve a formação de fases dispersas mais homogêneas e arredondadas. Porém, como as dimensões dessas fases são maiores, acredita-se que o processo predominante durante o processamento foi a coalescência. O envelhecimento térmico revelou um aumento nas dimensões da fase dispersa indicando que a argila 30B não foi efetiva em impedir totalmente a coalescência neste sistema. Além disso, sistema PC/SAN28-30B também apresentou aglomerados de argila com bastante frequência, principalmente para os teores de 3 e 5% como indicados pelas setas na Figura 6.22. Outra possibilidade que explica a formação de grandes domínios de SAN tanto pré quanto no pós envelhecimento é o aumento da viscosidade do SAN uma vez que as partículas de argila tentem a se localizar no interior desse componente. Com o aumento da viscosidade da

fase dispersa há maior dificuldade em se romper os domínios de SAN. Deste modo, a medida que o teor de argila aumenta, há maior dificuldade de se cominuir a fase dispersa.

A Figura 6.23 evidencia a localização das lamelas e pequenos tactóides de argila que, em sua maioria, apresentam-se confinados do interior da fase dispersa.

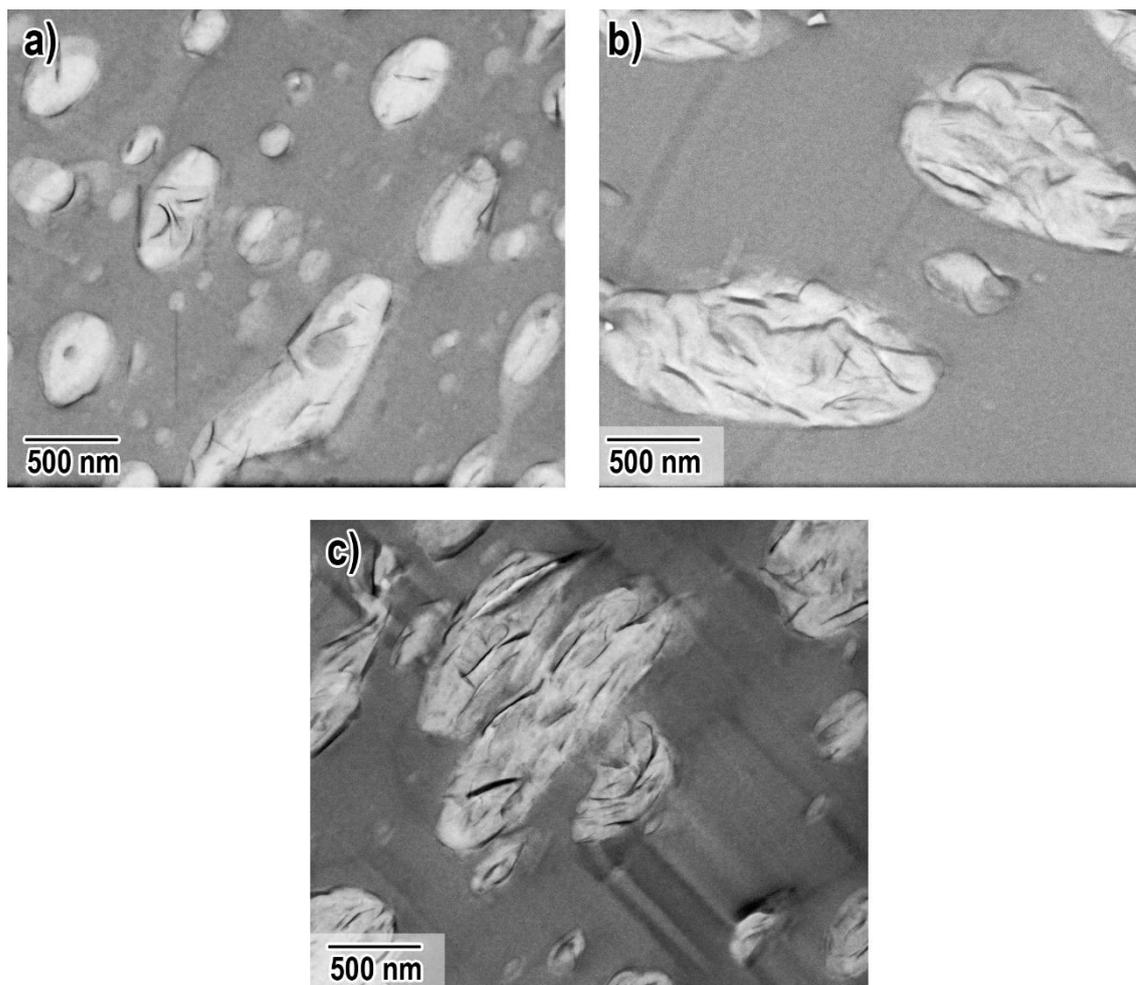


Figura 6.23: Micrografias das amostras a) PC/SAN28 1%30B; b) PC/SAN28 3%30B; c)PC/SAN28 5%30B submetidos ao envelhecimento térmico com ampliação de 100.000x.

Pela Figura 6.23, também é possível observar uma aparente redução dos tactóides em relação ao sistema PC/SAN21/30B e possível na esfoliação das galerias de argila embora grandes tactóides ainda podem ser observados. Esse

efeito deve ocorrer pela forte interação SAN/30B provocada pelo aumento do teor de acrilonitrila .

O uso de dois tipos de argila foi muito importante pois estabeleceu dois casos distintos permitindo-nos uma comparação com a abordagem termodinâmica de Lipatov [91] para a interação de blendas poliméricas em interface com partículas sólidas.

Lipatov propôs que energia livre de mistura em um sistema de blendas binários e uma carga inorgânica deve também incluir os parâmetros de interação entre os polímeros e a superfície de carga inorgânica . Além disso, dependendo da interação dos componentes com as cargas todo o diagrama de fase do sistema deve ser alterada . Desse modo, a equação de Gibbs para a variação de energia livre deve ser reescrita para o sistema com a carga orgânica como:

$$\Delta G_m = \Delta G_{AS} + \Delta G_{BS} - \Delta G_{AB}$$

Equação 6.1

Onde A e B representam os componentes da blenda e S a carga sólida.

Para um sistema termodinamicamente favorável a energia livre de mistura deve ser negativa, o que depende majoritariamente da interação entre os componentes e a carga sólida. Desse modo, Lipatov identificou dois casos de possível compatibilidade;

1. Quando ambos os componentes da blenda são adsorvidos na superfície da carga, ou seja, apresentam interação favorável com a superfície da carga. Neste caso a mistura será termodinamicamente favorecida pois ΔG_m sempre será negativo e a mistura apresentará melhor compatibilidade.
2. Quando pelo menos um dos componentes for favorável à presença da carga. Neste caso, a melhora na compatibilidade é determinada por fatores específicos de cada sistema como por exemplo, alterações na viscosidade pela adição da carga e parâmetros de interação.

Deste modo, no sistema PC/SAN utilizado neste estudo, como parece haver certa “competição” pela argila entre o SAN e o PC, é razoável afirmar que a argila 20A parece ser termodinamicamente favorável a ambos os componentes. Portanto, promove melhor compatibilização dos componentes como pôde ser observado nas micrografias de MET.

Já a argila 30 B parece se enquadrar no segundo caso descrito por Lipatov [91] onde a argila 30B apresenta forte interação com o SAN pelo caráter mais polar dos modificadores da argila 30B.

A Figura 6.24 representa de modo simplificado as principais características observadas via microscopia eletrônica de transmissão em cada um dos grupos de nanocompósitos.

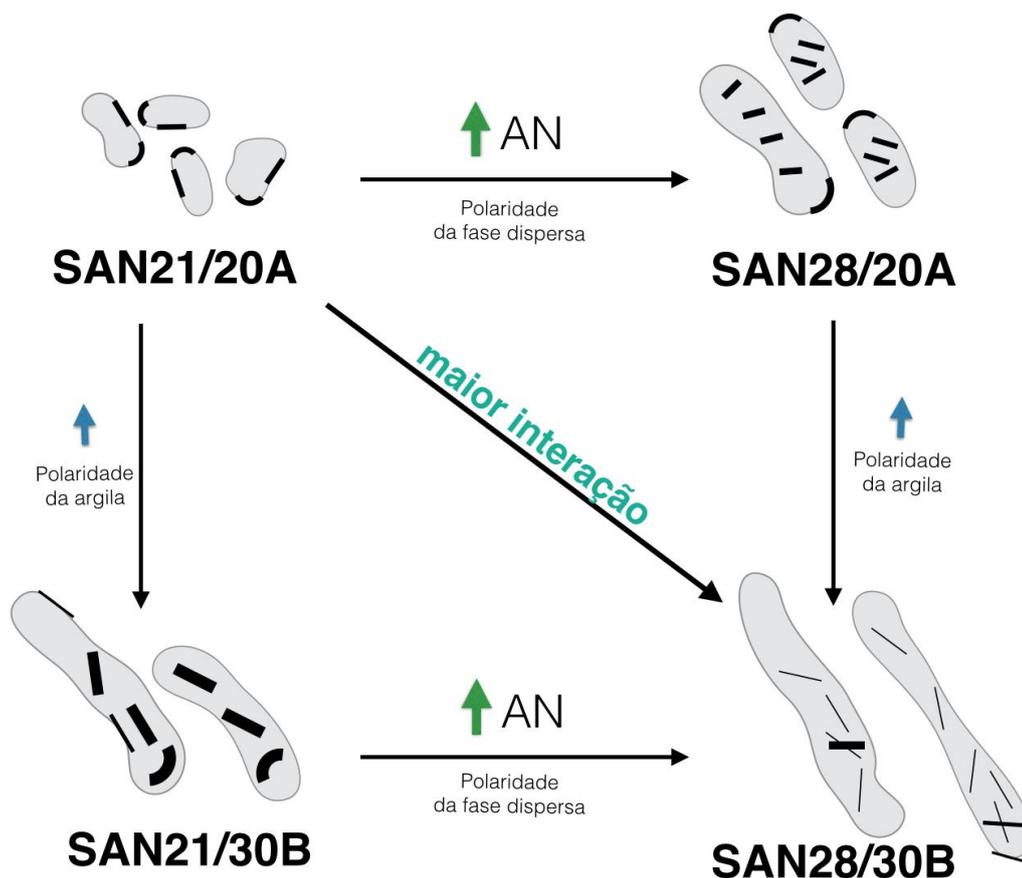


Figura 6.24: Representação esquemática sumarizada dos principais efeitos observados nas micrografias de MET.

Dentro dos materiais estudados, foi possível auterar a interação entre os componentes pela auteração da polaridade da fase dispersa (aumento do teor de AN) e pela maior polaridade da carga dispersa (argila 30B com modificador polar). Para o sistema com baixa polaridade, SAN21/20A observamos que a argila for reduzida à tactodies com tamanhos intermediários que se localizaram preferencialmente na interfase da blenda. A presença dos pequenos tactodies na interface foi suficiente para proporcionar redução das dimensões da fase dispersa de SAN e estabilização da morfologia mesmo para o teor de 1%. Com o aumento da polaridade proporcionado pelo maior teor de acrilonitrila para o sistema PC/SAN28/20A, os tactóides são atraídos devido a maior interação com o SAN e migram para o interior da fase dispersa, dessa forma, embora ocorra, a redução dos domínios dispersos e a redução do efeito de coalescencia ocorre de modo comedido em relação ao PC/SAN21/20A. O efeito de migração para o interior da fase dispersa também foi observado de modo análogo ao se aumentar a polaridade da argila como em PC/SAN21/30B. Dessa forma, além de menor redução da fase dispersa e colalescencia, também foi observada a presença de tactoides com maiores dimensões revelando que a maior polaridade dificultou a delaminação/quebra das partículas de argila. O último sistema, PC/SAN28/30B apresenta a maior interação entre a fase dispersa e argila. Nesse caso, foi observada a coexistencia de tactóides de tamanhos grandes, intermediários e regiões onde as partículas de argila foram completamente delaminadas, como será confirmada na analises de difração de raios-x em 6.2.4. Neste caso, a maior interação entre a fase dispersa e as partículas de argila devem ter favorecido melhor delaminação da argila. Contudo, a argila preencheu o SAN de homogeneamente, dessa forma, embora houvesse uma redução da fase dispersa e certa estabilização da morfologia, acreditamos que este é um efeito predominantemente da elevação da viscosidade, principalmente da fase dispersa.

6.2.4 Análise de Intercalação/Esfoliação das argilas via WAXD

No difratograma de DRX, os índices "00n" referem-se a uma direção de organização das camadas estruturais da argila. Os índices 001 refere-se as difrações de primeira ordem causadas pela organização de empilhamento das lamelas de argila e normalmente apresentam a banda de difração com maior intensidade. Uma vez que as lamelas de argilas são afastadas, ainda pode haver certa organização, o que resulta em novas bandas de difração (002) e (003) geralmente em menor intensidade [92-94].

A Figura 6.25 apresenta os resultados de WAXD para ângulo 2θ entre $1,5^\circ$ e 10° das blendas PC/SAN obtidas a partir de argila 20A.

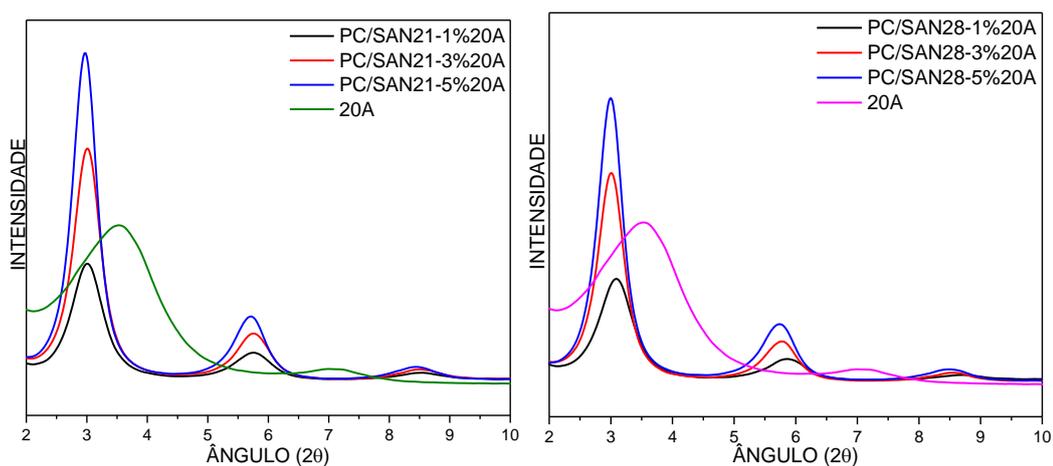


Figura 6.25: Difratogramas de raios-X para as amostras PC/SAN21 e PC/SAN28 obtidas com diferentes teores de cloisite® 20A.

As bandas de difração são observadas em menor intensidade nas argilas puras devido ao tipo das amostras analisadas. As argilas foram analisadas em forma de pó, o que resulta em difrações irregulares e maior perda no feixe incidente. Já no caso das blendas, foi analisada a camada mais externa de corpos de prova injetados. Dessa forma a superfície regular do corpo de prova favorece a difração mais homogênea e detecção do feixe difratado além de apresentar maior orientação[95].

Observa-se na Figura 6.25 que todas as composições obtidas a partir de argila 20A apresentam bandas de difração com intensidades e picos de difração muito próximos. Esse resultado corrobora com as análises de MET que indicam pouca influência do teor de acrilonitrila na intercalação/esfoliação da argila 20A. Por outro lado, é observado o deslocamento do pico característico da distância basal d_{001} na argila 20A ($2\theta=3,6^\circ$) para ângulos mais baixos. O deslocamento dos picos de difração para ângulos menores indica que as forças cisalhantes do processamento e de difusão das cadeias poliméricas foram suficientes para promover a intercalação da argila [92]. Outro indicativo da esfoliação das argilas é a presença de bandas de difração de segunda e terceira ordem (d_{002} , d_{003}) em $2\theta \sim 5,7^\circ$ e $8,6^\circ$ respectivamente.

No caso dos nanocompósitos obtidos a partir de argila 30B, pode-se observar na Figura 6.26 que a banda de difração d_{001} da argila 30B ($2\theta=4,9^\circ$) se desloca para a direita (ângulos menores $2\theta=3$) e torna-se mais largo indicando aumento do espaçamento basal e possível intercalação/esfoliação das galerias da argila, especialmente para o sistema PC/SAN/30B. Por outro lado, pode-se observar o surgimento de uma banda de difração de elevada intensidade em ângulos mais elevados em relação a argila pura. Neste caso, acreditamos que a banda de difração com pico em $2\theta\sim 6,2^\circ$ é uma composição de dois efeitos, a difração do plano d_{002} e do colapso das lamelas de argila. A elevada intensidade é um indicativo de que grande parte do teor de argila deve ter sofrido decomposição devido ao processamento.

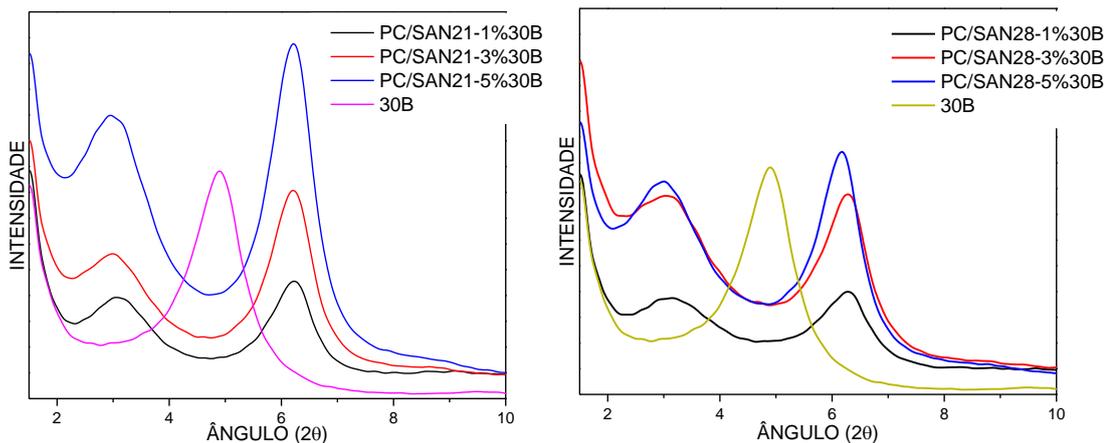


Figura 6.26 Difratogramas de raios-X para as amostras PC/SAN21 e PC/SAN28 obtidas com diferentes teores de cloisite® 30B.

Najafi [96] tem precedente na observação deste efeito em nanocompósitos obtidos de Poli(ácido lático)/cloisite® 30B onde obteve resultados similares. Outros trabalhos, envolvendo matrizes de PP [97] e EVA [98] observam a presença apenas do deslocamento da banda d_{001} para ângulos mais elevados e atribuem este efeito a degradação do surfactante que leva ao colapso das galerias de argila. Essa hipótese é fortalecida pelas observações de Paul [99, 100] mostrando que, modificadores orgânicos com dois grupos alquila, como no caso da argila 20A, apresentam maior estabilidade térmica que modificadores com apenas um grupo alquila, como na argila 30B

Se considerarmos que a banda de difração em $2\theta = 6,2^\circ$ constitui de fato de composição dos efeitos de decomposição e difração de segunda ordem da argila 30B, podemos utilizar a lei de Bragg (Equação 6.2) para especular quanto o espaçamento das galerias de argila colapsadas;

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

Equação 6.2

Sendo assim, a parcela de argila 30B que sofreu decomposição pode ter apresentado uma aproximação média do espaçamento basal das lamelas de argila de 0,39 nm. É claro que este resultado é apenas uma suposição, pois

através das análises realizadas, não é possível afirmar com certeza que a banda em $2\theta = 6,2^\circ$ nos nanocompósitos de argila 30B constitui verdadeiramente da composição dos efeitos de colapso/difração de segunda ordem.

Tabela 6.3 apresenta os valores das distâncias basais, d_{001} , para todas as amostras, calculadas através da lei de Bragg.

Tabela 6.3: Valores dos ângulos de difração e espaçamento basal para todas as composições das blendas

AMOSTRA	$2\theta(^\circ)$	$d_{001}(\text{nm})$
Cloiste[®] 20A	3,54	2,49
PC/SAN21 – 1% 20A	3,00	2,94
PC/SAN21 – 3% 20A	3,00	2,94
PC/SAN21 – 5% 20A	2,96	2,98
PC/SAN28 – 1% 20A	3,08	2,87
PC/SAN28 – 3% 20A	3,00	2,94
PC/SAN28 – 5% 20A	3,00	2,94
Cloiste[®] 30B	4,90	1,80
PC/SAN21 – 1% 30B	3,10	2,85
PC/SAN21 – 3% 30B	3,00	2,95
PC/SAN21 – 5% 30B	2,90	3,05
PC/SAN28 – 1% 30B	3,10	2,85
PC/SAN28 – 3% 30B	2,90	3,05
PC/SAN28 – 5% 30B	3,00	2,95

Tabela 6.3 indica, que o teor de acrilonitrila, dentro do intervalo estudado, não teve influência significativa no aumento do espaçamento basal das argilas. Dessa forma, podemos concluir que as análises de difração de raio-x apresenta boa correlação com os resultados obtidos via MET. Os nanocompósitos obtidos a partir argila 20A apresentaram intercalação em todas as composições. Por outro lado, nos nanocompósitos obtidos a partir de argila 30B, uma fração das galerias de argila deve ter sido intercalada/esfoliada enquanto outra fração sofreu colapso mesmo com o uso de condições de processamento mais anemas aos normalmente utilizados para o blendas PC/SAN. Em especial, o sistema PC/SAN28/30B apresenta uma banda de difração a baixos ângulos um pouco mais largo e menos intenso quando comparada ao sistema PC/SAN21/30B, indicando maior esfoliação/intercalação das galerias de argila.

6.2.5 Reometria de Placas Paralelas

Informações quanto a interação entre os componentes das blendas e a dispersão das argilas nos nanocompósitos podem ser correlacionadas ao seu comportamento reológico. A Figura 6.27 apresenta as curvas de viscosidade complexa η^* em função da taxa de cisalhamento referentes as matérias primas e blendas binárias de PC/SAN21 e PC/SAN28

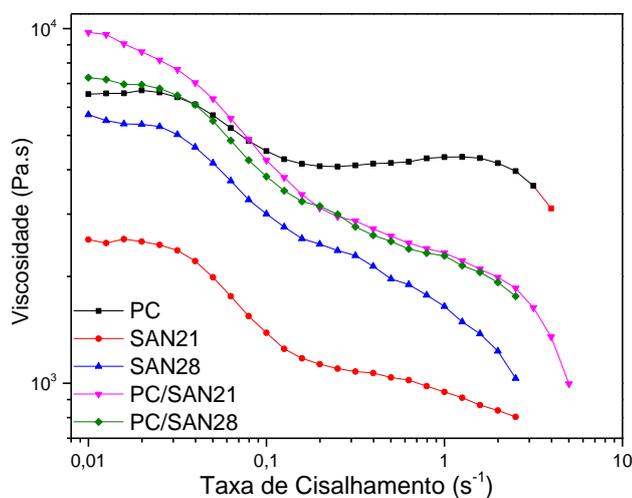


Figura 6.27 Viscosidade complexa em função da taxa de cisalhamento, a 240°C, referente as resinas e blendas binárias PC/SAN21 e PC/SAN28

Pode-se observar que o PC apresenta um comportamento “não usual”, com a presença de 2 platôs newtonianos, quando o normalmente observado é apenas um platô a baixas taxas de cisalhamento e uma redução de viscosidade com o aumento de taxa de cisalhamento. Tal comportamento pode estar relacionado com a baixa temperatura de processamento e sua larga distribuição de massas como indica os resultados de GPC já apresentados em 6.1.1. A medida que a taxa de cisalhamento aumenta, as frações de menor massa molar do PC adquirem mobilidade em decorrência do aquecimento viscoso, aumento na taxa de cisalhamento e orientação pelo fluxo. A partir de $\sim 0,16 \text{ s}^{-1}$, as cadeias curtas de policarbonato encontram-se em fluxo, contudo as frações com maiores massas molares não apresentam mobilidade suficiente para vencer os “enrosco” entre as macromoléculas. Apenas para taxas mais elevadas ($\sim 1,6 \text{ s}^{-1}$), o PC tende ao comportamento pseudoplástico. Também é possível observar a diferença de viscosidade entre as resinas de SAN em virtude do teor de acrilonitrila. No caso da resina com maior polaridade, as interações intermoleculares dos grupos hidroxilas reduzem a mobilidade do sistema, especialmente para baixas taxas elevando, portanto, a viscosidade.

No caso das blendas binárias, pode-se notar que a blenda PC/SAN21, apresenta maior viscosidade que a blenda PC/SAN28 a baixas taxas, indicando, portanto, melhor interação entre a matriz e o SAN com menor polaridade como é, de fato, sugerido na literatura [64-66]. A medida que as taxas aumentam, o comportamento de ambas as blendas se torna similar uma vez que as interações secundárias são vencidas pelas maiores taxas de cisalhamento.

As Figura 6.28 e Figura 6.29 apresentam as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para os nanocompósitos obtidos a partir de PC/SAN21 e PC/SAN28 respectivamente.

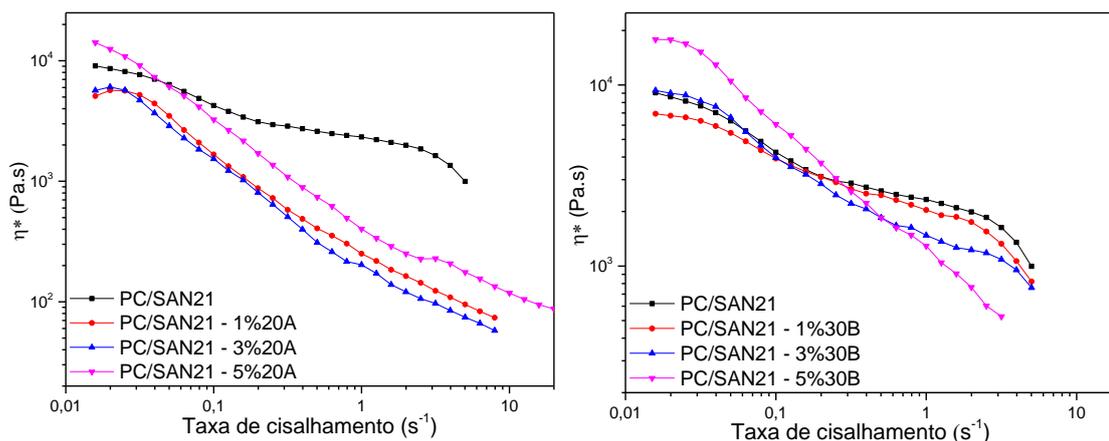


Figura 6.28 Viscosidade complexa em função taxa de cisalhamento, a 240°C, referente aos nanocompósitos obtidos a partir de PC/SAN21

Pode-se observar que, para baixas taxas de cisalhamento, houve uma redução na viscosidade para os teores de 1 e 3% de argila em relação a blenda PC/SAN21. Nossa hipótese é que a argila deve estar atuando como um “lubrificante” entre a fase matriz e a fase dispersa devido à baixa interação dos componentes com as partículas de argila. A interação da argila com ambos os componentes da blenda ocorre por ligações secundárias, mais fracas do que ocorre por exemplo com o uso de agentes compatibilizantes. Para o teor de 5%, o aumento da viscosidade a baixas taxas, em relação as demais curvas, pode ser justificada pelo aumento da viscosidade da fase dispersa pela presença das lamelas/tactóides de argila no interior do SAN. A medida que a taxa de cisalhamento aumenta, as partículas de argila tendem a se orientar na direção do fluxo, facilitando o fluxo das macromoléculas poliméricas e reduzindo, portanto, a viscosidade. Deste modo; quanto maior a interação entre o polímero e a argila, mais acentuado é esse comportamento como pode ser observado para os nanocompósitos obtidos a partir de argila 30B e com o aumento do teor de acrilonitrila apresentado na Figura 6.29.

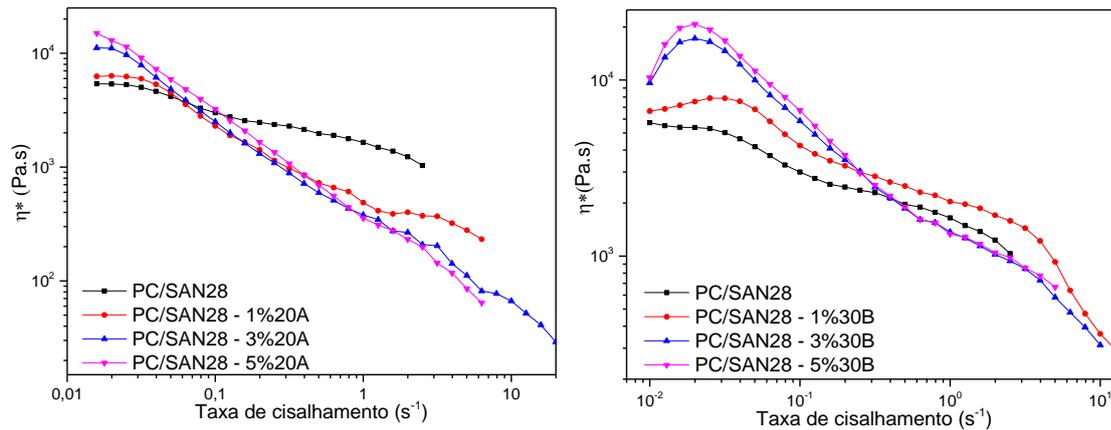


Figura 6.29 Viscosidade complexa em função da taxa de cisalhamento, a 240°C, referente aos nanocompósitos obtidos a partir de PC/SAN21

Pode-se dizer que o sistema PC/SAN28 teve um comportamento análogo ao descrito anteriormente. É possível observar que a diferença da viscosidade das blendas binárias PC/SAN28 em relação aos nanocompositos com 1% de argila não são significativos quando comparadas ao do sistema PC/SAN21 apresentado anteriormente. Isso ocorre pois como as interações SAN28/Argila são mais intensas, as lamelas de argila encontram-se predominantemente no interior da fase dispersa reduzindo o efeito de “lubrificação” e aumentando a viscosidade do SAN. Com o aumento para 3% no teor de argila, mais partículas de argila estão presentes no interior do SAN28 aumentando, portanto, a superfície de interação SAN/argila elevando ainda mais a viscosidade do sistema. O comportamento muito próximo das curvas com 3 e 5 % possivelmente ocorre pela saturação de partículas no interior da fase dispersa de SAN e redução da dispersão das partículas de argila a 5%. Em especial, o sistema PC/SAN28/30B apresentou um elevado ganho na viscosidade a baixas taxas que provavelmente está relacionado a maior intercalação/esfoliação e interação desse sistema corroborando com os resultados de MET.

6.2.6 Caracterização térmica das Blendas PC/SAN/MMT

6.2.6.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 6.30 apresenta as curvas de DSC para as blendas obtidas a partir de cloisite® 20A. A curva apresentada como “Teórica” é a resultante da soma algébrica das curvas de DSC dos materiais puros apresentados em 6.13. Dessa forma, a curva teórica representa um sistema ideal onde PC/SAN seriam totalmente imiscíveis e sem qualquer tipo de interação. Para a obtenção de tal curva, foi utilizado o programa originlab versão 9.1.

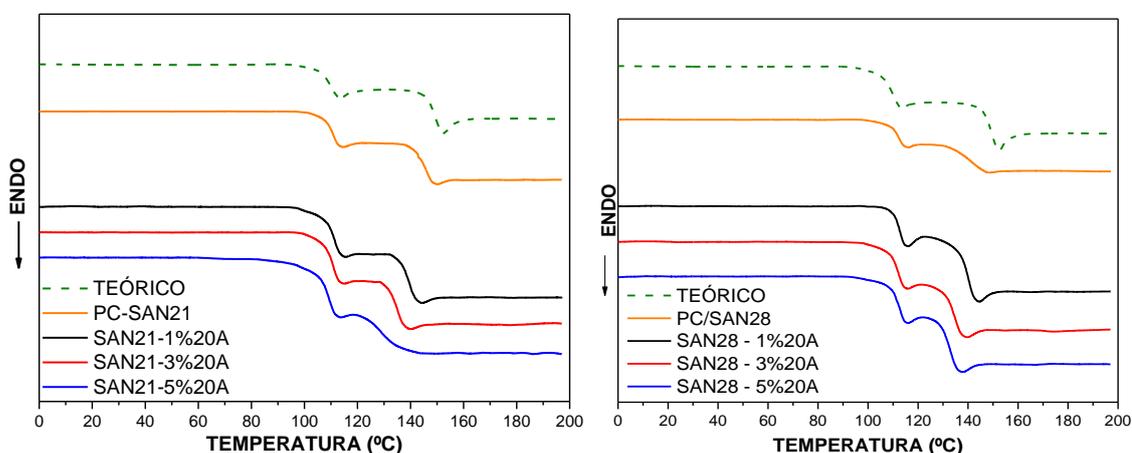


Figura 6.30: Curvas térmicas de DSC referentes às blendas obtidas a partir de cloisite® 20A.

Pode-se observar através da comparação direta entre a curva teórica e a experimental PC/SAN21, que há uma discreta aproximação das T_g s de ambos os componentes. É evidente que as T_g s observadas nas blendas, não correspondem, de fato, as T_g s dos materiais puros, mas sim a processos de relaxação no ambiente da mistura referentes a fases ricas em PC e ricas em SAN. O efeito de aproximação das T_g s é normalmente atribuído a certa miscibilidade e boa interação entre componentes da blenda polimérica. Além disso, para Hanafy e Callaghan [7, 36, 71], este efeito ocorre também pela comum presença de oligômeros de SAN em SANs comerciais que favorecem a interação e miscibilidade com o policarbonato. Para Belloch e colaboradores

[101] a aproximação das T_g s, para o sistema PC/SAN, se deve através da plastificação do PC por esses oligômeros justificando maior deslocamento na T_g da fase rica em PC. Por outro lado, ao ceder frações de baixas massas molares para a fase rica em PC, a fase rica em SAN perde mobilidade e há o acréscimo de sua T_g como observado na Figura 6.30. Os valores das T_g s aferidas via DSC são exibidas na Tabela 6.4.

Tabela 6.4: Valores de T_g das resinas e amostras PC/SAN obtidas a partir da incorporação de cloisite® 20A.

	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)
PC/SAN21 (TEÓRICA)	109	148
PC/SAN21	110	145
PC/SAN21 1%20A	111	139
PC/SAN21 3%20A	111	135
PC/SAN21 5%20A	111	130
PC/SAN28 (TEÓRICA)	108	148
PC/SAN28	110	140
PC/SAN28 1%20A	111	139
PC/SAN28 3%20A	111	133
PC/SAN28 5%20A	111	132

De modo geral, a adição de argila 20A não altera significativamente a T_g da fase SAN. Por outro lado, a T_g do PC é diminuída proporcionalmente ao teor de argila incorporado. Pode-se observar também que, 1% de argila 20A foi suficiente para reduzir a T_g da fase PC em 6°C no sistema PC/SAN21, ao passo que para as blendas de PC/SAN28 com a adição de 1% de argila 20A praticamente não houve alteração nas T_g s observadas. Esse resultado apoia a hipótese de que a argila 20A apresenta melhor efeito de compatibilização no PC/SAN21 exatamente por localizar-se na interfase dos componentes. Além disso, por se localizar na interfase, moléculas de ambos os componentes devem

ser adsorvidas nas camadas de argila atuando de modo análogo a um usual copolímero de compatibilização reduzindo a tensão interfacial.

As análises de DSC das blendas obtidas a partir da argila 30B são apresentados na Figura 6.31

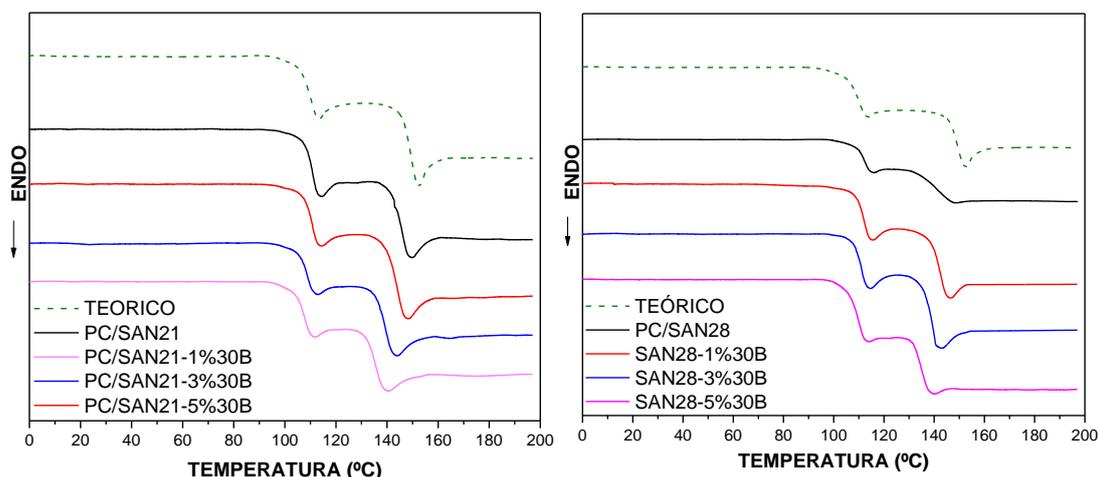


Figura 6.31: Curvas térmicas de DSC referentes as blendas PC/SAN28-30B

Pode-se afirmar que a argila 30B apresentou um efeito análogo ao da 20A quanto ao deslocamento de T_g s dos componentes das blendas PC/SAN, porém de modo mais discreto como ilustra a

Tabela 6.5.

Tabela 6.5: Valores de T_g das resinas e amostras PC/SAN obtidas a partir da incorporação de cloisite® 30B.

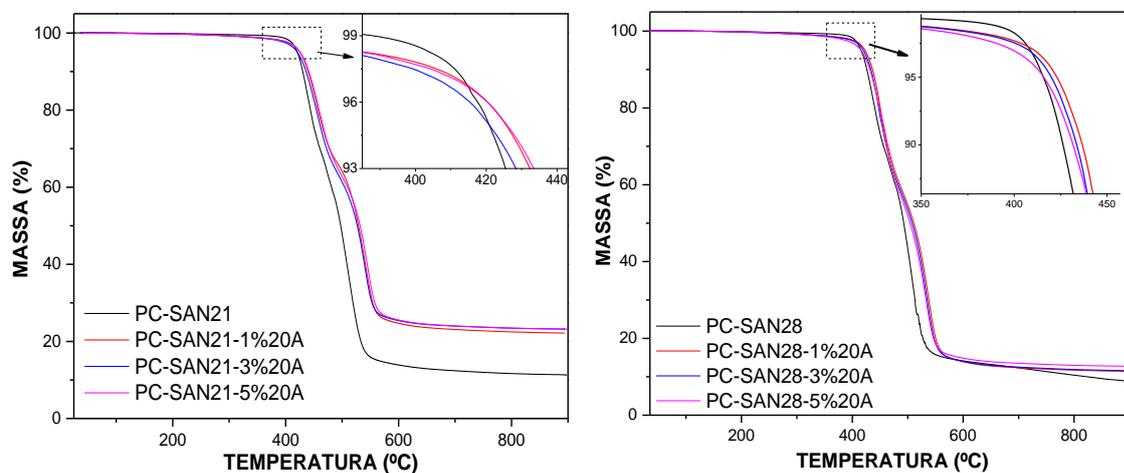
	T_g^{SAN} (°C)	T_g^{PC} (°C)
PC/SAN21 (TEÓRICA)	109	148
PC/SAN21	110	145
PC/SAN21 1%30B	110	142
PC/SAN21 3%30B	109	139
PC/SAN21 5%30B	108	135
PC/SAN28 (TEÓRICA)	108	148
PC/SAN28	110	140
PC/SAN28 1%30B	111	141

PC/SAN28 3%30B	110	140
PC/SAN28 5%30B	109	137

Observa-se que o efeito da argila 30B na T_g da fase PC é menos intenso que o efeito da argila 20A em todas as composições. Além disso, é interessante observar que para observar reduções em T_g do PC equivalentes a 1% de argila 20A, são necessários teores superiores de argila 30B (3 e 5%). Isso porquê acredita-se que maiores teores de argila 30B são necessários para que seja suficiente saturar o interior do SAN para que então as partículas de argila localizem-se na interfase do sistema. Desse modo, fica evidente que a argila 30B teve um comportamento de compatibilização inferior ao da 20A em ambos os sistemas com os diferentes SANs.

6.2.6.2 Avaliação da estabilidade Térmica via TGA

As curvas de TGA das blendas PC/SAN21, PC/SAN28 e respectivos nanocompósitos são apresentados na Figura 6.32.



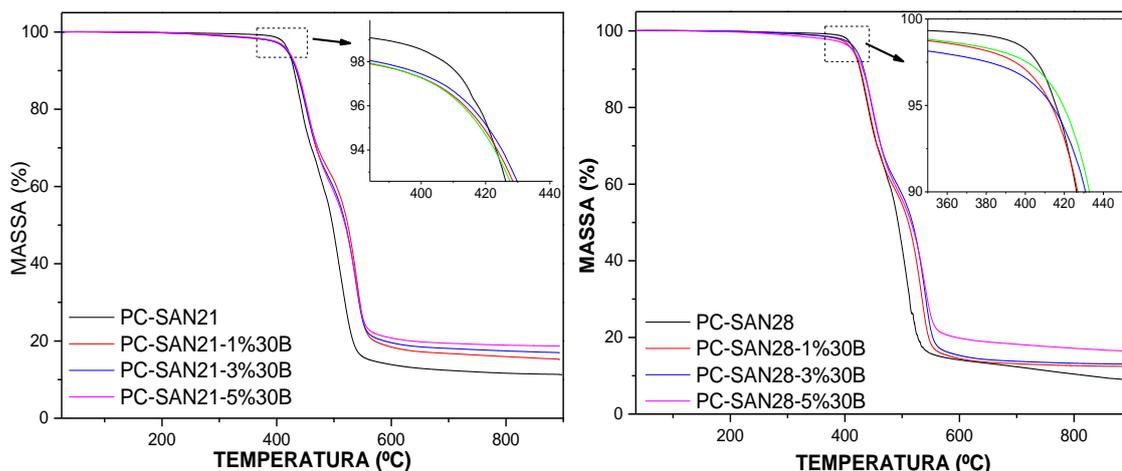
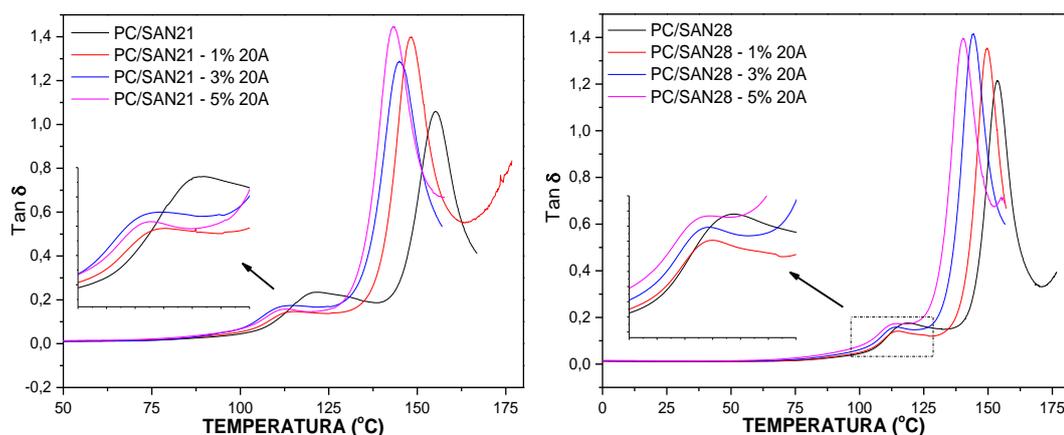


Figura 6.32 Curvas de TGAs para blends PC/SAN21, PC/SAN28 e nanocompósitos.

Pode-se observar que a incorporação dos argilominerais causa uma redução na T_d dos nanocompósitos em todas as composições. Nota-se que nanocompósitos obtidos a partir de argila 30B apresentam menor estabilidade a temperatura e estão de acordo com o descrito na literatura.

6.2.6.3 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

Na Figura 6.33 podem ser observados os gráficos de $\tan \delta$ e E' para das amostras obtidas a partir de da argila 20A.



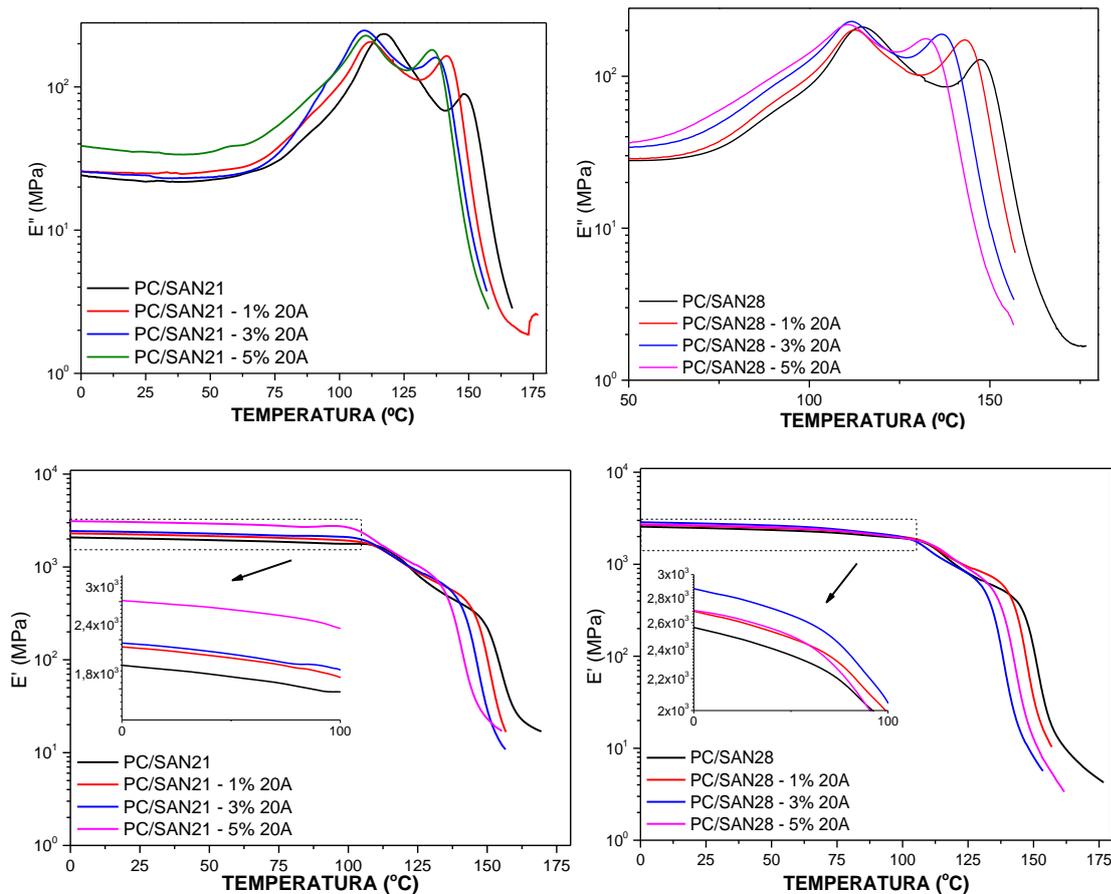


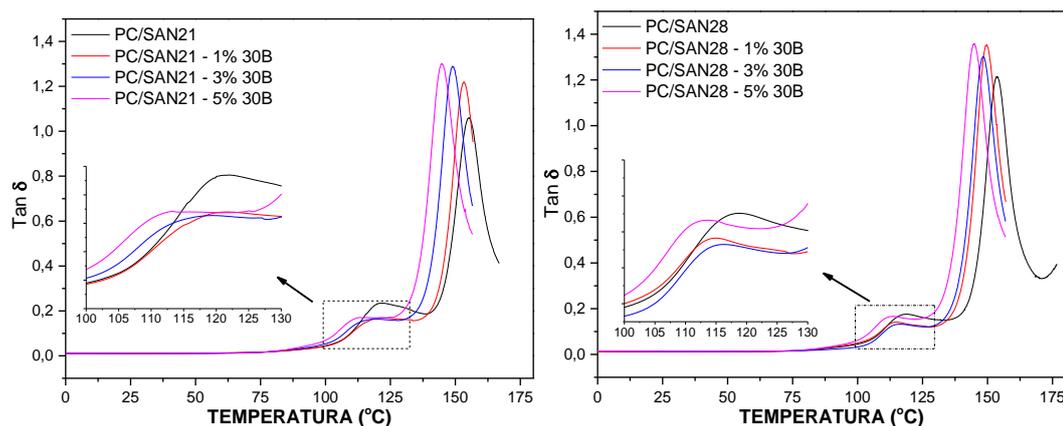
Figura 6.33: Curvas de $\text{Tan } \delta$, E'' e E' em função da temperatura para blendas obtidas a partir de argila 20A

Na ausência de argila, o módulo das blendas é intermediário ao dos componentes puros. A partir da Figura 6.33, observa-se um acréscimo do módulo de armazenamento de 1 e 3% e 5%, sendo que em 5% a rigidez dos compósitos praticamente alcança a rigidez dos SANs individuais. Esse resultado é condizente com as análises de MET que revelaram menores domínios dispersos para ambos os tipos de argila. Desse modo, há um aumento na superfície de contato entre PC/SAN favorecendo a troca de tensões entre a matriz e a fase dispersa. Com o aumento do teor de acrilonitrila no sistema PC/SAN28, observa-se que para teores de 5% de argila 20A, há uma queda no módulo, provavelmente causado pelo confinamento das partículas de argila no interior do SAN e menor dispersão evidenciado pela presença de aglomerados nas análises de MET.

Através das curvas de $\tan \delta$ vemos que, a adição de 1% de argila provoca um módico deslocamento no pico referente a fase rica em PC ($\sim 155^\circ\text{C}$) para valores mais baixos. À medida que a concentração de argila é aumentada para 3% e 5%, a T_g da fase rica em PC continua a ser reduzida sendo observada para o sistema com 5% de argila em 143°C , 17°C inferior ao do componente puro. Por outro lado, vemos apenas um pequeno deslocamento, para temperaturas superiores à T_g da fase rica em SAN ($\sim 120^\circ\text{C}$). Dessa forma, encontramos uma boa correspondência com resultados de DSC anteriormente discutidos, que indicaram um aumento da interação entre os componentes em função do teor de argila 20A nos sistemas estudados com ambos os SANs.

Vemos que no sistema PC/SAN21, o teor de 1% de argila 20A causou deslocamento apenas do pico referente a fase rica em SAN, realçando a forte interação SAN/MMT. Para teores mais elevados de 3 e 5% é observada o deslocamento do pico referente a fase rica em PC para temperaturas mais baixas. Desse modo, acreditamos que a presença da argila está facilitando de alguma forma a migração das frações de baixa massa molar do SAN para a matriz de PC

As curvas de E' e $\tan \delta$ para as blendas de PC/SAN21 e PC/SAN28 obtidas a partir de argila 30B são apresentadas a seguir na Figura 6.34.



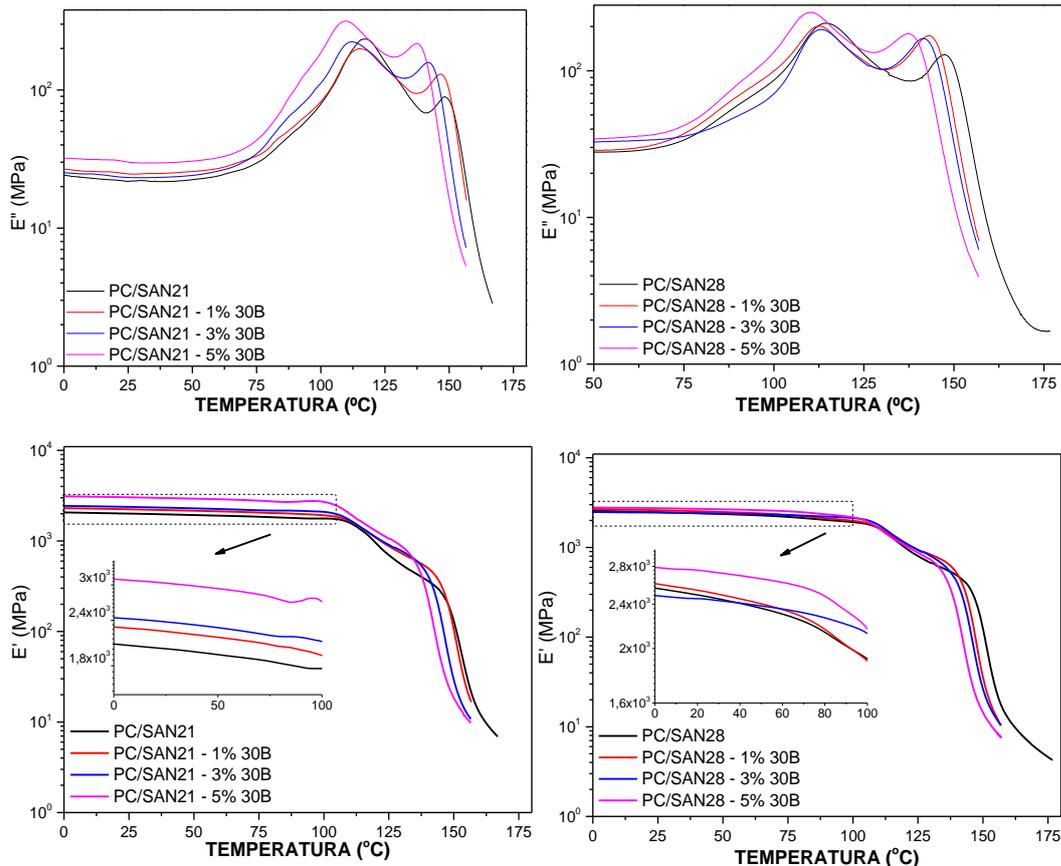


Figura 6.34: Curvas de $\text{Tan } \delta$, E'' e E' em função da temperatura para blendas obtidas a partir da cloisite® 30B

As blendas obtidas pela incorporação de argila 30B tiveram comportamento análogo aos obtidos com a argila 20A apresentados anteriormente. Conforme ilustrado na Figura 6.34, a adição de argila 30B no sistema PC/SAN21 propiciou um pequeno ganho em módulo proporcional ao teor de argila. Esse resultado parece coerente com os resultados de MET onde houve redução da fase dispersa com o aumento do teor de argila. Já no sistema PC/SAN28, a blenda contendo 3% de argila 30B obteve o menor valor de módulo comparando-se com as outras formulações. A provável causa desse efeito é que, mesmo com fortes indícios de que o sistema PC/SAN28/30B apresentar melhor esfoliação/intercalação da argila as lamelas de argila encontram-se confinadas no interior do SAN, devido a maior polaridade do SAN28 e argila 30B, e, são capazes de realizar a troca de tensões entre a matriz e a fase dispersa. Além disso, não são capazes de impedir a coalescência. Nesse caso, apenas com 5%

de teor de argila houve tactoides/lamelas suficientes para preencher parte do interior da fase de SAN que ao se tornar saturada, possibilitou que parte dos tactóides/lamelas pudessem localizar-se nas interfaces melhorando a rigidez do nanocompósito. corroborando com as análises de MET.

A Tabela 6.6 resume as transições térmicas detectadas pelas técnicas de DSC e DMTA em todas as composições. As linhas em verde indicam os melhores resultados quanto estabilidade morfológica pela incorporação dos argilo minerais enquanto as linhas vermelhas indicam os piores resultados.

Tabela 6.6: Principais transições térmicas observadas pelas análises térmicas de DSC DMTA para todas as composições.

	DSC		DMTA	
	T _g ^{SAN} (°C)	T _g ^{PC} (°C)	T _g ^{SAN} (°C)	T _g ^{PC} (°C)
PC	-	148	-	160
SAN21	109		117	
PC/SAN21	110	145	120	155
PC/SAN21 1%20A	111	139	111	149
PC/SAN21 3%20A	111	135	111	145
PC/SAN21 5%20A	111	130	111	143
PC/SAN21 1%30B	110	142	111	149
PC/SAN21 3%30B	109	139	111	145
PC/SAN21 5%30B	108	135	111	143
SAN28	108	-	117	-
PC/SAN28	110	140	119	153
PC/SAN28 1%20A	111	139	112	150
PC/SAN28 3%20A	111	133	112	140
PC/SAN28 5%20A	111	132	113	144
PC/SAN28 1%30B	111	141	115	150
PC/SAN28 3%30B	110	140	113	148
PC/SAN28 5%30B	109	137	114	145

7 CONCLUSÕES

O principal objetivo do trabalho foi estudar e obter a estabilização e compatibilização de blendas PC/SAN pela incorporação de argila foi atingido. A estabilização morfológica das blendas PC/SAN pela incorporação de argila como agente compatibilizante/estabilizante mostrou-se uma possibilidade bastante eficaz.

Com o desenvolvimento deste trabalho, foi possível comprovar que, embora seja possível se obter blendas PC/SAN sem a presença de compatibilizantes, a presença dos argilominerais 20 e 30B pode atuar efetivamente na redução e dispersão do SAN. Além disso, pode atuar de forma decisiva na otimização da estabilidade térmica, uma das principais deficiências deste sistema.

O teor de acrilonitrila não apresentou uma influência muito expressiva na morfologia das blendas de PC/SAN puras dentro das condições adotadas. Contudo teve papel fundamental na localização preferencial das argilas nos nanocompósitos e na morfologia resultante.

A incorporação de argila teve um papel importante na melhoria da processabilidade das blendas PC/SAN em virtude da redução da viscosidade a elevadas taxas de cisalhamento, principalmente pelo uso de condições de processamento mais amenas.

As análises de MET mostraram que tanto a argila 20A quanto a argila 30B atuam em favor da compatibilização e estabilização térmica das blendas PC/SAN. Contudo, argila 20A apresenta melhor desempenho quanto a esses propósitos principalmente por apresentar um balanço de interações com os componentes de forma a localizar-se principalmente na interfase do sistema. Nesse caso, teores de 1% de argila já são suficientes para drástica melhora dispersão e estabilidade nas Blendas PC/SAN. Também fica evidente que o aumento do teor de acrilonitrila influencia negativamente a compatibilização das blendas PC/SAN. A argila 30B tem efeito positivo na dispersão e compatibilização das blendas PC/SAN, porém nesse caso o efeito é menos

significativo que na 20A em virtude de sua maior polaridade. Para que ocorra a estabilização e redução da fase dispersa nesse caso, são necessários maiores teores de argila (3% 5%).

Pôde-se observar que a compatibilização e estabilização morfológica está correlacionada, de fato, a localização da argila na morfologia e não necessariamente a esfoliação dos argilominerais como no caso a argila 30B que apresentou pior desempenho frente a argila 20A mesmo com indícios de menor intercalação/ dispersão das lamelas de argila.

Nanocompósitos obtidos a partir da argila 20A apresentou intercalação em todas as composições Enquanto a argila 30B, especialmente no sistema PC/SAN28 apresentou estruturas intercaladas/esfoliadas devido a maior interação a argila e o SAN28, com maior polaridade. Contudo, também foi identifica a degradação pelo processamento em grande parte do conteúdo de argila 30B. Deste modo, a argila 20A parece mais adequada para resistir as condições de processamento necessárias para a mistura das blendas PC/SAN.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Verificar a viabilidade do método de compatibilização e estabilização morfológica pela incorporação de argila em sistemas poliméricos similares.

Estudar a influência da sequência de mistura na morfologia dos nanocompósitos PC/SAN compatibilizados com MMT.

Avaliar as propriedades mecânicas dos nanocompósitos PC/SAN compatibilizados com MMT correlacionando-as com a morfologia antes e posteriormente ao envelhecimento térmico.

9 REFERÊNCIAS

- [1] FREITAG, D. et al. Polycarbonates. In KHOSCHWITZ, J. I. (Ed.) **Encyclopedia of polymer Science and engineering**. New York: Wiley, 1986. V.11, p. 653-718.
- [2] OZCELIK, B.; OZBAY, A.; DEMIRBAS, E. Influence of injection parameters and mold materials on mechanical properties of ABS in plastic injection molding. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 37, n. 9, p. 1359–1365, 2010.
- [3] GRECO, R.; SORRENTINO, A. Polycarbonate/ABS blends: A literature review. **Advances in Polymer Technology**, v. 13, n. 4, p. 249–258, 1994.
- [4] KHAN, M. M. K. et al. Rheological and mechanical properties of ABS / PC blends. *Korea-Australia Rheology Journal*, v. 17, n. 1, p. 1–7, 2005.
- [5] GUINAULT, A.; SOLLOGOUB, C. Thermomechanical properties of ABS/PA and ABS/PC blends. **International Journal of Material Forming**, v. 2, n. S1, p. 701–704, 2009.
- [6] YAMAKAWA, R. S.; CORREA, C. A; HAGE, E. Influence of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS) Morphology and Poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN) Content on Fracture Behavior of ABS/SAN Blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 92, p. 2606–2611.
- [7] HANAFY, G. M. et al. Effects of AN-contents and shear flow on the miscibility of PC/SAN blends. **Polymer**, v. 45, n. 20, p. 6879–6887, 2004.
- [8] EBELING, T.; HILTNER, A.; BAER, E. Effect of acrylonitrile content on the delamination toughness of PC/SAN microlayers. **Polymer**, v. 40, n. 8, p. 1985–1992, 1999.
- [9] WILDES, G.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Fracture characterization of PC/ABS blends: effect of reactive compatibilization, ABS type and rubber concentration. **Polymer**, v. 40, n. 25, p. 7089–7107, 1999

- [10] LEE, M. P.; HILTNER, A.; BAER, E. Phase morphology of injection-moulded polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends. **Polymer**, v. 33, n. 4, p. 685–697, 1992.
- [11] CHENG, T. W.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Property and morphology relationships for ternary blends of polycarbonate, brittle polymers and an impact modifier **Polymer**, 1992.
- [12] CHENG, T. W.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Thermal aging of impact-modified polycarbonate. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 45, p. 531–551, 1992
- [13] WILDES, G.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Coalescence in PC/SAN blends: Effect of reactive compatibilization and matrix phase viscosity. **Polymer**, v. 40, p. 5609–5621, 1999.
- [13] CHAUDHRY, B., I. Tese de Doutorado: Estudo do comportamento microreológico em blendas poliméricas constituídas de policarbonato e copolímero ABS. **Tese** (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) Universidade federal de São Carlos. São Carlos – SP, 1995
- [15] PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**, v. 49, p. 3187–3204, 2008.
- [16] HONG, J. S. et al. The role of organically modified layered silicate in the breakup and coalescence of droplets in PBT/PE blends. **Polymer**, v. 47, p. 3967–3975.
- [17] ZHANG, W. et al. The use of functionalized nanoparticles as non-specific compatibilizers for polymer blends. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 22, p. 65–71, 2010.
- [18] VO, L. T.; GIANNELIS, E. P. Compatibilizing poly(vinylidene fluoride)/nylon-6 blends with nanoclay. **Macromolecules**, v. 40, p. 8271–8276

[19] LEE, M. H. et al. Effect of clay on the morphology and properties of PMMA/poly(styrene-co-acrylonitrile)/clay nanocomposites prepared by melt mixing. **Polymer**, v. 47, p. 4359–4369.

20 NAZARI, T.; GARMABI, H.; AREFAZAR, A. Effect of clay modification on the morphology and the mechanical/physical properties of ABS/PMMA blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 126, n. February, p. 449–456.

[21] LEGRAND, DONALD G. **Handbook of Polycarbonate Science and Technology Plastics Engineering**. 1^a ed. CRC Press, 2000. p. 107-121.

[22] RIEGER, J. The glass transition temperature of polystyrene. **Journal of Thermal Analysis**, v. 46, p. 965–972, 1996.

[23] JAMES, E. J. Physical Properties of Polymers Handbook. **New York Springer**. 1997. P. 217-232.

[24] LEE, P.-C.; KUO, W.-F.; CHANG, F.-C. In situ compatibilization of PBT/ABS blends through reactive copolymers. **Polymer**, v. 35, n. 26, p. 5641–5650, 1994.

[25] YAMAKAWA, R., S. Estudos de tenacificação de terpolimeros ABS através de misturas com copolímeros SAN. **Tese** (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) Universidade federal de São Carlos. São Carlos – SP, 2000.

[26] MANTOVANI, G. L. Compatibilização por extrusão reativa de blendas polimericas PBT/ABS. **Tese** (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar), São Carlos-SP, 2002

[27] ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, v. 28, n. March, p. 1–63, 2000.

[28] TJONG, S. C. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 53, n. 3-4, p. 73–197, 2006.

- [29] SINHA RAY, S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v. 28, n. 11, p. 1539–1641, 2003.
- [30] ZHU, L.; XANTHOS, M. Effects of process conditions and mixing protocols on structure of extruded polypropylene nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, n. 4, p. 1891–1899, 2004.
- [31] PINNAVAIA, T. J.; BEALL, G. W., Polymer-clay nanocomposites. **Wiley & Sons**: New York, 2000.
- [32] HAGE E.; PESSAN L.A. Aperfeiçoamento em tecnologia de Polímeros, Módulo 7; Blendas poliméricas. São Carlos 2001. Pg 142. **Apostila**. Universidade Federal de São Carlos.
- [33] PAUL, D.R.; NEWMAN, S. **Polymers Blends**. New York: Academic Press Inc, v.1, 1978.
- [34] MERFELD, G.D.; PAUL, D.R Polymer-Polymer Interactions Based on Mean Field Approximations. In: Polymer Blends – Formulation. New York: **John Wiley & Sons**, 2000. v.1, p. 55-92.
- [35] PAUL, D.R.; BUCKNALL, C.B. Introduction. In: Polymer Blends - Formulation. New York: **John Wiley & Sons**, 2000. v.1, p. 1-14.
- [36] CALLAGHAN, T. A. et al. Polycarbonate-SAN copolymer interaction. **Polymer**, v. 34, n. 18, p. 3796–3808, set. 1993.
- [37] MACOSKO, C. W. et al. Compatibilizers for Melt Blending: Premade Block Copolymers. **Macromolecules**, v. 29, p. 5590–5598, 1996.
- [38] UTRACKI, L. A. Compatibilization of Polymer Blends. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 80, p. 1008–1016, 2002.
- [39] ROBESON, L.M. Compatibilization methods. In: Polymer Blends – A Comprehensive Review. New York: **Hanser Publishers**, 2007. p. 65-108.
- [40] KONING; C. Strategies for compatibilization of polymer blends. **Progress in Polymer Science**, v. 23, p. 707–757, 1998.

- [41] UTRACKI, L. A.; SHI, Z. H. Development of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder. Part I: Droplet dispersion and coalescence review. **Polymer Engineering and Science**, v. 32, n. 24, p. 1824–1833, 1992.
- [42] ALEXANDRE, M. ALEXANDRE, M. Polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by the polymerization-filling technique: synthesis and mechanical properties. **Polymer**, v. 43, p. 2123–2132, 2002.
- [43] AJAYAN, P. M., SCHADLER, L. S., BRAUN, P. V. (eds) (2003), Nanocomposite Science and Technology, **Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA**, Weinheim, FRG.
- [44] HUSSAIN, F. Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview. **Journal of Composite Materials**, v. 40, p. 1511–1575, 2006.
- [45] FORNES, T. et al. Erratum to “Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight.” **Polymer**, v. 43, p. 2121–2122, 2002.
- [46] VAIA, R. A.; GIANNELIS, E. P. Lattice Model of Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates. **Macromolecules**, v. 30, p. 7990–7999, 1997.
- [47] THOSTENSON, E. T.; LI, C.; CHOU, T. W. Nanocomposites in context. **Composites Science and Technology**, v. 65, p. 491–516, 2005.
- [48] PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**, v. 49, p. 3187–3204, 2008.
- [49] KRISHNAMOORTI, R.; VAIA, R. A. Polymer nanocomposites. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 45, p. 3252–3256, 2007.
- [50] JORDAN, J. et al. Experimental trends in polymer nanocomposites - A review. **Materials Science and Engineering A**, v. 393, p. 1–11, 2005.
- [51] FORNES, T. D. et al. Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties. **Polymer**, v. 43, p. 5915–5933, 2002.

[52] MORGAN, A. B.; GILMAN, J. W. Characterization of Polymer-Layered Silicate (Clay) Nanocomposites by Transmission Electron Microscopy and X-Ray Diffraction : A Comparative Study. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 87, p. 1329–1338, 2002.

[53] ECKEL, D. F. et al. Assessing organo-clay dispersion in polymer nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, n. 3, p. 1110–1117, 2004.

[54] KIM, J. H.; KIM, C. K. Changes in the Interfacial Properties of PC / SAN Blends with Compatibilizer. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 89, p. 2649–2656, 2002.

[55] GHOSH, A. K. et al. Effects of ABS-g-MAH on mechanical properties and compatibility of ABS/PC alloy. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 81, p. 831–836

[56] TAN, Z. Y. et al. Influence of rubber content in ABS in wide range on the mechanical properties and morphology of PC/ABS blends with different composition. **Polymer Engineering & Science**, v. 46, n. 10, p. 1476–1484, 2006.

[57] WANG, S. et al. Study on the Dynamic Self-Organization of Montmorillonite in Two Phases. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, p. 1457–1462, 2003.

[58] STRETZ, H. A.; PAUL, D. R.; CASSIDY, P. E. Poly(styrene-co-acrylonitrile)/montmorillonite organoclay mixtures: A model system for ABS nanocomposites. **Polymer**, v. 46, p. 3818–3830, 2005.

[59] GALVAN, D. et al. Effect of Organoclay Mixture on the Rheological Properties of ABS-Clay Nanocomposites. **Macromolecular Symposia**, v. 319, n. 1, p. 167–172, 2012.

[60] TRIANTOU, M. I.; TARANTILI, P. A. Studies on morphology and thermomechanical performance of ABS/PC/organoclay hybrids. **Polymer Composites**, v. 35, n. 7, p. 1395–1407, 28, 2014.

- [61] MA, H. et al. Clay network in ABS-graft-MAH nanocomposites: Rheology and flammability. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, p. 1439–1445, 2007.
- [62] TESSIER, R.; LAFRANCHE, E.; KRAWCZAK, P. Development of novel melt-compounded starch-grafted polypropylene/polypropylene-grafted maleic anhydride/organoclay ternary hybrids. **Express Polymer Letters**, v. 6, p. 937–952, 2012.
- [63] CHAUDHRY, B. I.; HAGE, E.; PESSAN, L. A. Effects of Processing Conditions on the Phase Morphology of PC / ABS Polymer Blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 67, n. 9, p. 1605–1613, 1998.
- [64] KIM, C. K.; PAUL, D. R. Interaction parameters for blends containing polycarbonates: 3. Polycarbonate copolymers/styrene-based copolymers. **Polymer**, v. 33, n. 23, p. 4941–4950, 1992.
- [65] QUINTENS, D. et al. Phase morphology characterization and ultimate mechanical properties of 60/40 PC/SAN blend: Influence of the acrylonitrile content of SAN. **Polymer Engineering and Science**, v. 31, n. 16, p. 1215–1221, 1991.
- [66] JANARTHANAN, V.; STEIN, R. S.; GARRETT, P. D. Effect of oligomers and acrylonitrile content on the interfacial adhesion between PC and SAN. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 31, n. 13, p. 1995–2001, 1993.
- [67] HANAFY, G. et al. Effects of AN-contents and shear flow on the miscibility of PC/SAN blends. **Polymer**, v. 45, n. 20, p. 6879-6887, 2004.
- [68] KIM, J.; KIM, C. Changes in the interfacial properties of PC/SAN blends with compatibilizer. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 89, n. 10, p. 2649-2656, 2003.
- [69] RAY, S.; BOUSMINA, M. Compatibilization Efficiency of Organoclay in an Immiscible Polycarbonate/Poly(methyl methacrylate) Blend. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 26, n. 6, p. 450-455, 2005.

- [70] SI, M.; ARAKI, T.; ADE, H.; et al. Compatibilizing Bulk Polymer Blends by Using Organoclays. **Macromolecules**, v. 39, n. 14, p. 4793–4801, 2006.
- [71] FERREIRA, K. R. M. et al. Uso de Argila Organofílica na Compatibilização de. **Polímeros**, v. 21, n. 5, p. 421–428, 2011.
- [72] LIN, D. et al. Morphology and mechanical properties of bisphenol A polycarbonate/poly (styrene-co-acrylonitrile) blends based clay nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 71, n. 16, p. 1893–1897, 2011.
- [73] URBANCZYK, L. et al. Synthesis of polylactide/clay nanocomposites by in situ intercalative polymerization in supercritical carbon dioxide. **European Polymer Journal**, v. 45, n. 3, p. 643–648, 2009.
- [74] URBANCZYK, L. et al. Synthesis of PCL/clay masterbatches in supercritical carbon dioxide. **Polymer**, v. 49, n. 18, p. 3979–3986, 2008.
- [75] **Ficha técnica Lexan®**. Disponível em: <<https://www.sabic-ip.com/gepapp/eng/weather/weatherhtml?sltRegionList=1002002001&sltPrd=1002003051&sltGrd=1002012186&sltUnit=0&sltModule=DATASHEETS&sltVersion=Internet&sltType=Online>>. Consultado em 14/01/2013.
- [76] NETO, A.T. Dissertação de Mestrado: Desenvolvimento de nanoblendas poliméricas PMMA/SAN. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) Universidade federal de São Carlos. São Carlos – SP, 2010.
- [77] www.nanoclay.com consultado em 27/12/2013.
- [78] FERNES, T. D.; HUNTER, D. L.; PAUL, D. R. Nylon-6 Nanocomposites from Alkylammonium-Modified Clay: The Role of Alkyl Tails on Exfoliation. **Macromolecules**, v. 37, n. 5, p. 1793–1798, 2004.
- [79] SCHULZ, Mark J.; KELKAR, Ajit D.; SUNDARESAN, Mannur J. (Ed.). **Nanoengineering of structural, functional and smart materials**. CRC Press, pg 411, 2004.
- [80] U.S. Patent No. 5,165,792

- [81] XIE, W. et al. Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium Montmorillonite. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 9, p. 2979–2990, 2001.
- [82] KARGER-KOCSIS, J. **Handbook of Plastics Testing and Failure Analysis**. 2003. .p.122.
- 83 HUANG, D. et al. Influence of entanglements on the glass transition and structural relaxation behaviors of macromolecules. 1. Polycarbonate. **Macromolecules**, v. 32, p. 6675–6678, 1999.
- 84 HODGE, I. M. Enthalpy relaxation and recovery in amorphous materials. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 169, n. 3, p. 211–266, 1994.
- 85 LAOT, C. M. et al. Effects of Cooling Rate and Physical Aging on the Gas Transport Properties in Polycarbonate. **Macromolecules**, v. 36, n. 23, p. 8673–8684, nov. 2003.
- [86] HO, C. H.; VU-KHANH, T. Physical aging and time-temperature behavior concerning fracture performance of polycarbonate. **Theoretical and Applied Fracture Mechanics**, v. 41, n. 1-3, p. 103–114, 2004.
- [87] Harper, C. A.: *Modern Plastics Handbook*; McGraw-Hill Professional Publishing, 2000.
- [88] ZIEMBA, G.P. Acrylonitrile-Styrene Copolymers. In: *Encyclopedia of Polymer science and Technology*. New York: John Wiley & Sons, 1969. v. 1, p. 425-435.
- [89] QUINTENS, D. et al. Phase morphology coarsening and quantitative morphological characterization of a 60/40 blend of polycarbonate of bisphenol a (pc) and poly(styrene-bco-acrylonitrile) (san). **Polymer Engineering and Science**, v. 30, n. 22, p. 1484–1490, 1990.
- [90] DHIBAR, S.; KAR, P.; KHATUA, B. B. Preparation of highly exfoliated and transparent polycarbonate/clay nanocomposites by melt blending of polycarbonate and poly(methyl methacrylate)/clay nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, n. 1, 2012.

- [91] LIPATOV, Y. S. Polymer blends and interpenetrating polymer networks at the interface with solids. **Progress in Polymer Science**, v. 27, p. 1721–1801, 2002.
- [92] PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C. D. A review on polymer–layered silicate nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, v. 33, n. 12, p. 1119–1198, 2008.
- [93] GALIMBERTI, M. Rubber-Clay Nanocomposites. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2011. p. 95.
- [94] PASSADOR, F.R. Avaliação de sistemas compatibilizantes nas correlações entre processamento e propriedades térmicas, mecânicas e de transporte de nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE e OMMT. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar), São Carlos-SP, 2012.
- [95] VAIA, R. A.; LIU, W. X-ray powder diffraction of polymer/layered silicate nanocomposites: Model and practice. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 40, n. 15, p. 1590–1600, 2002.
- [96] NAJAFI, N.; HEUZEY, M. C.; CARREAU, P. J. Polylactide (PLA)-clay nanocomposites prepared by melt compounding in the presence of a chain extender. **Composites Science and Technology**, v. 72, p. 608–615, 2012.
- [97] LÓPEZ-QUINTANILLA, M. L. et al. Effect of some compatibilizing agents on clay dispersion of polypropylene-clay nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, n. 6, p. 4748–4756, 2006.
- [98] MARTINS, C. G. et al. Nanocomposites formed from polypropylene/EVA blends. **Polymer**, v. 50, n. 7, p. 1743–1754, 2009.
- [99] CUI, L. et al. Effect of organoclay purity and degradation on nanocomposite performance, Part 1: Surfactant degradation. **Polymer**, v. 49, n. 17, p. 3751–3761, 2008.
- [100] SHAH, R. K.; PAUL, D. R. Organoclay degradation in melt processed polyethylene nanocomposites. **Polymer**, v. 47, n. 11, p. 4075–4084, 2006.

[101] BELLOCH, G. P. et al. Conformational motions in immiscible blends of polycarbonate and styrene-acrylonitrile copolymers. **Polymer Engineering & Science**, v. 39, n. 4, p. 688–698, 1999.