CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI
LUIZ ROBERTO TONINI FILHO

ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE NANOSÍLICA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DA BLENDA PP/SEBS EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES

São Bernardo do Campo
2020

LUIZ ROBERTO TONINI FILHO

ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE NANOSÍLICA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DA BLENDA PP/SEBS EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro Universitário FEI, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais. Orientado pela professora Patrícia Schmid Calvão.

São Bernardo do Campo

2020

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais por todo o incentivo antes e durante o trajeto acadêmico.

Aos meus amigos Mariana Tortella Fiorante e Felipe Cássio, que me acompanharam na maior parte desta jornada, pelas histórias, ajudas e parceria.

A professora Patrícia Schmid Calvão pela confiança e por todos os ensinamentos durante a graduação e nos projetos extracurriculares.

Ao professor Katsujiro Suzaki pelos ensinamentos, apoio e confiança que me trouxeram onde estou hoje.

RESUMO

O presente estudo trata-se da análise da influência da concentração e do tamanho da nanosílica (NS) adicionada a uma blenda PP/SEBS de diferentes composições, além de uma análise comparativa com outras blendas. Para isto, foram utilizadas nanosílicas de 2 tamanhos de diâmetro médio de partícula: 7 e 12 nm. Neste trabalho optou-se pela análise das seguintes composições da blenda PP/SEBS, respectivamente: 80/20, 70/30 e 60/40 e concentrações de sílica de 0,5% e 1%. O processamento dos compostos foi realizado em um trabalho anterior por meio da prévia mistura do PP com a nanosílica utilizando um misturador interno (mixer), formando um masterbatch. O masterbatch foi posteriormente extrudado junto aos demais componentes da blenda e injetado em corpos de prova de tração e impacto para caracterização mecânica. Os resultados dos ensaios mecânicos mostraram a efetividade do efeito tenacificante do SEBS no polipropileno. A adição de nanosílica aumentou a tenacidade à tração da blenda, independentemente do tamanho e/ou concentração. Ao observar os resultados dos ensaios de impacto foi possível observar melhores resultados com a nanosílica de 7 nm, que aumentou a resistência ao impacto nas concentrações 80/20 e 70/30. Destes resultados vem a hipótese de a NS estar atuando como um agente compatibilizante nas blendas PP/SEBS, e que quanto maior for a quantidade da fase dispersa, maior deve ser a quantidade de NS para que haja compatibilização. No geral, a presença de nanosílica não alterou a temperatura de deflexão térmica das blendas em mais do que 8%.

Em termos de custo e propriedades mecânicas, a blenda PP/SEBS/NS se mostrou compatível a substituir outras blendas poliméricas comerciais em aplicações automotivas, elétricas e médicas.

Palavras-chave: PP, SEBS, nanosílica, blendas compósito

ABSTRACT

In the present study, the influence of nanosilica (NS) and its size (7 or 12 nm) added to a PP/SEBS blend in different compositions is investigated. A comparison analysis with other polymer blends is also investigated. In this work, it was opted for the analysis of the following compositions of the PP/SEBS blend, respectively: 80/20, 70/30 and 60/40, varying NS from 0,5 % to 1%. The materials processing was carried out in a previous work through a previous mixing of PP with nanosilica, through a mixer, to get a masterbatch. The masterbatch was later extruded along with the other components of the blend and injected into tensile and impact specimens for mechanical characterization. The results of the mechanical tests proved the effectiveness of the SEBS toughening effect on polypropylene. The addition of nanosilica increased the tensile strength of the blend, regardless of size and/or concentration. Through the impact tests it was possible to observe better results with the 7 nm nanosilica, which increased the impact resistance in the compositions 80/20 and 70/30. From these results comes the hypothesis that NS is acting as a compatibilizing agent in the PP / SEBS blends, and that the greater the quantity of the dispersed phase, the greater the quantity of NS must be for compatibility.

The presence of nanosilica didn't change the heat deflection temperature in more than 8%.

In terms of price and mechanical properties, the PP/SEBS/NS blend is a good option to replace other commercial polymer blends in automotive, electrical and medical applications.

Key words: PP, SEBS, nanosilica, nanocomposite blends

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Exemplo da estrutura morfológica de dispersão de gotas.....12
Figura 2 - Exemplo da estrutura morfológica co-contínua.....13
Figura 3 – Formação de microfissuras após o ensaio de tração, sendo as fibrilas representadas pelos riscos mais claros (seta vermelha) e os vazios nas regiões mais escuras (seta amarela).....14
Figura 4 – Bandas de cisalhamento formadas à 45º da direção da tensão aplicada, representada pelos riscos brancos, indicados pelas setas vermelhas.....15
Figura 5 – Mecanismo de absorção do impacto através do microfissuramento no poliestireno de alto impacto.....16
Figura 6 - Fórmula estrutural do polipropileno.....17
Figura 7 - Estrutura molecular do SEBS 19
Figura 8 – Diferentes posicionamentos possíveis para a nanosílica na blenda PP/EPDM/NS de composição 80/20/3: (a1) nanosílica na fase matriz; (b1) nanosílica migrando da fase dispersa para a matriz; (b3): nanosílica na interface entre a fase dispersa e a fase matriz 22
Figura 9 – Variação das propriedades mecânicas da blenda PP/PS com a variação da carga 24
Figura 10 – Variação da resistência ao impacto em relação a quantidade de nanocarga presente na blenda PP/PS 25
Figura 11 – Efeito da nanosílica em camas (LSP) e esférica (SSP) no módulo de elasticidade do PP com e sem compatibilizante. As linhas sólida e pontilhada representam modelos teóricos para cargas em camada e esférica, respectivamente, estimados pelo modelo de Halphin-Tsai 26
Figura 12 – Curvas tensão-deformação para o PP puro e suas diferentes misturas com NS e SEBS.....29
Figura 13 – Resistência ao impacto em função do diâmetro da fase dispersa 31
Figura 14 - Misturador Haake Polylab OS (ThermoScientific).....33
Figura 15 - Extrusora Polylab OS PTW6 (ThermoScientific).....34
Figura 16 - Regiões das roscas presentes na extrusora 34
Figura 17 - Picotador.....35
Figura 18 - Injetora HM 60/50 (Battenfeld) 36

Figura 19 - Regiões de aquecimento da rosca da injetora 36
Figura 20 - Máquina universal de ensaios Instron.....38
Figura 21 - Dimensões do corpo de prova Izod para ensaios de impacto.....39
Figura 22 - Equipamento para ensaios de impacto CEAST 950 (Instron).....39
Figura 23 – Equipamento utilizado para o ensaio HDT 41
Figura 24 - Resistência à tração da blenda PP/SEBS em diferentes composições, pura e com diferentes tamanhos e concentração de nanosílica.....44
Figura 25 - Módulo de elasticidade da blenda PP/SEBS em diferentes composições, pura e com diferentes tamanhos e concentração de nanosílica 44
Figura 26 - Tenacidade à tração da blenda PP/SEBS em diferentes composições, pura e com diferentes tamanhos e concentração de nanosílica.....45
Figura 27 – Energia absorvida da blenda PP/SEBS em diferentes composições, pura e com diferentes tamanhos e concentração de nanosílica 45
Figura 28 – Temperatura de deflexão térmica (HDT) tração da blenda PP/SEBS em diferentes composições, pura e com diferentes tipos de nanosílica.....46
Figura 29 – Superfície de fratura da blenda PP/SEBS de composição 80/20.....47
Figura 30 – Estimativa do preço da blenda PP/SEBS/NS em diferentes composições 51
Figura 31 – Relação entre preço e resistência à tração de blendas poliméricas semelhantes à PP/SEBS, além do PP e SEBS puros. As linhas coloridas representam as composições da blenda identificadas na legenda 52
Figura 32 – Relação entre módulo de elasticidade e tenacidade ao impacto de blendas poliméricas semelhantes à PP/SEBS, além do PP e SEBS puros. As linhas coloridas representam as composições da blenda identificadas na legenda 53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades mecânicas e preço do polipropileno.....18
Tabela 2 – Propriedades mecânicas e preço do SEBS.....19
Tabela 3 - Estudos envolvendo PP, nanocargas com a adição ou não de mais compostos.....23
Tabela 4 – Artigos onde a blenda PP/SEBS foi estudada na presença de uma nanocarga 28
Tabela 5 – Resultados do ensaio de impacto no PP e suas blendas.....30
Tabela 6 - Composições das blendas compósito 33
Tabela 7 - Parâmetros de injeção 37
Tabela 8 – Aplicações de algumas blendas selecionadas pelo software GRANTA EduPack.....54

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 10
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 11
2.1 BLENDAS POLIMÉRICAS 11
2.2 TENACIFICAÇÃO EM POLÍMEROS 13
2.3 POLIPROPILENO (PP) 17
2.4 ELASTÔMERO TERMOPLÁSTICO 18
2.4 CARGAS DE REFORÇO EM POLÍMEROS 19
2.5 NANOPARTÍCULAS E BLENDAS IMISCÍVEIS 20
2.5.1 Estudos sobre blendas de PP com nanocargas 23
2.5.2 Estudos envolvendo a blenda PP/SEBS e nanocargas 27
3 MATERIAIS E MÉTODOS 32
3.1 MATERIAIS 32
3.2 MÉTODOS 32
3.2.1 Obtenção dos corpos de prova 32
3.2.2 Caracterização do material 37
3.2.3 Análise de variância ANOVA 41
3.2.4 Seleção de materiais através do software GRANTA EduPack 42
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 43
4.1 RESULTADOS 43
4.2.1 Efeito da concentração de SEBS 47
4.2.2 Efeito da concentração de nanosílica 48
4.2.3 Efeito do tamanho da nanosílica 49
4.4 ANÁLISE COMPARATIVA DA BLENDA PP/SEBS E OUTRAS BLENDAS COMERCIAIS 50
5 CONCLUSÃO 55
REFERÊNCIAS 57
APÊNDICES 63

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros são materiais que vêm sendo cada vez mais utilizados no mundo, fato este que se deve à sua baixa densidade, diversidade de propriedades e baixo custo. Porém, uma característica observada em alguns polímeros é a sua baixa resistência ao impacto, que restringe diversas aplicações destes materiais. Para aumentar esta propriedade é possível realizar um procedimento de tenacificação no polímero, adicionando um elastômero à matriz termoplástica através de uma mistura mecânica, formando uma blenda (BUCKNALL, 1977). Contudo, a adição de elastômeros reduz a rigidez e a resistência mecânica da blenda, fazendo com que seja interessante a adição de cargas rígidas à esta, para que se tenha um produto tenaz e resistente. Existem na literatura diversos estudos sobre a influência da adição de cargas na morfologia e propriedades mecânicas de blendas poliméricas. Foi visto em alguns destes trabalhos que a incorporação de uma pequena porcentagem de nanocargas durante o processamento no estado fundido, resulta em uma diminuição no tamanho da fase dispersa das blendas e uma estabilização da morfologia. Em diversos casos, foi visto um aumento na tenacidade e resistência da matriz, além de aumentar sua resistência ao impacto (ELIAS et al., 2008; PAINATESCU et al., 2012; SANGRONIZ et al., 2016).

Este trabalho apresenta uma análise comparativa teórica de dois projetos desenvolvidos anteriormente no Centro Universitário FEI, sendo um deles desenvolvido pelo autor desse trabalho (TONINI, 2017) e outro pelo mesmo grupo de pesquisa (MARTOS, 2017). Nesses projetos, uma blenda de polipropileno (PP) e elastômero termoplástico (SEBS) foi obtida com e sem a adição de uma carga cerâmica nanométrica a base de sílica (nanosílica (NS)) nas composições PP/SEBS de 60/40, 70/30 e 80/20, respectivamente. Em cada um dos trabalhos desenvolvidos anteriormente foi estudada a nanosílica com dimensões e concentrações diferentes. O intuito deste trabalho é analisar a influência da nanosílica nas propriedades mecânicas e térmicas da blenda PP/SEBS/NS obtida em diferentes concentrações e com diferentes dimensões da nanocarga, assim como realizar uma análise de custo, comparando-a com outras blendas poliméricas disponíveis no mercado.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nos tópicos a seguir serão apresentados resumidamente alguns conceitos teóricos pertinentes à melhor compreensão dos objetivos do trabalho, dos materiais utilizados e dos ensaios realizados nesse projeto.

2.1 BLENDAS POLIMÉRICAS

Uma blenda polimérica é caracterizada pela mistura física de dois ou mais polímeros, com intuito de obter um material final com características específicas de cada um destes (UTRACKI, 1998).

Estas misturas podem ser utilizadas para diferentes fins, como: melhorar a processabilidade, diluir um polímero de alto custo (provocando redução no custo final), reciclar materiais descartáveis e, principalmente, melhorar uma ou mais propriedades do produto final (SPERLING, 1997). Quando a blenda é feita pela adição de um material não polimérico, esta pode ser chamada de blenda-compósito.

Porém, para atingir as propriedades desejadas, a blenda deve ter morfologia adequada e uma certa compatibilidade entre os componentes da mesma. Os componentes desta mistura podem ser miscíveis, resultando em uma única fase, ou imiscíveis, resultando em duas ou mais fases. Nesta segunda hipótese, haverá uma fase matriz, que geralmente será do polímero em maior quantidade, e uma fase dispersa, rica no polímero em menor quantidade.

A miscibilidade ou não dos materiais está diretamente ligada aos parâmetros termodinâmicos destes. O parâmetro termodinâmico que relaciona a miscibilidade dos polímeros é a energia livre de mistura, que pode ser observada na Equação 1.

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \qquad (1)$$

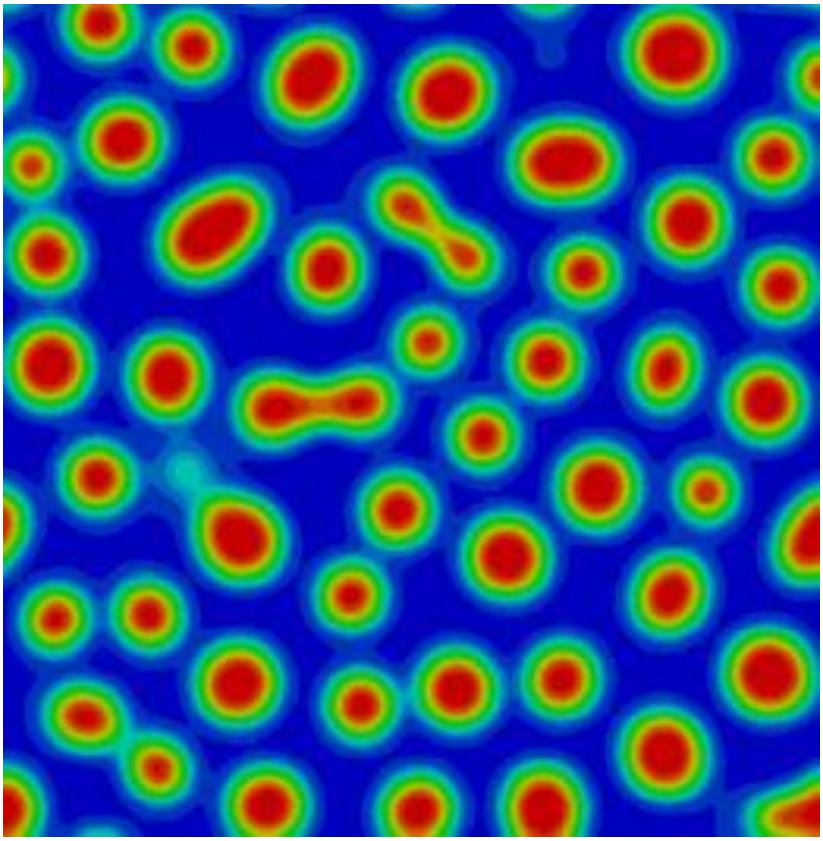
Onde ΔH_M é a entalpia de mistura, ΔS_M a entropia de mistura e T é a temperatura (K). Se a energia livre de mistura for positiva não haverá miscibilidade entre os componentes da blenda, resultando na separação de fases. Nestas misturas, a propriedade do produto final dependerá diretamente da morfologia apresentada pela

fase dispersa (LEE et al., 1999): Algumas das morfologias mais comuns em blendas poliméricas são:

-Morfologia de dispersão de gotas: ocorre quando há grande diferença de composição entre os componentes da blenda. A fase em menor quantidade fica dispersa na matriz em forma de gotas. Se a morfologia adquirir caráter alongado, a mesma se tornar fibrilar. Tal morfologia pode ser observada na Figura 1, que é o resultado de uma simulação numérica realizada por Carolan et al. (2015).

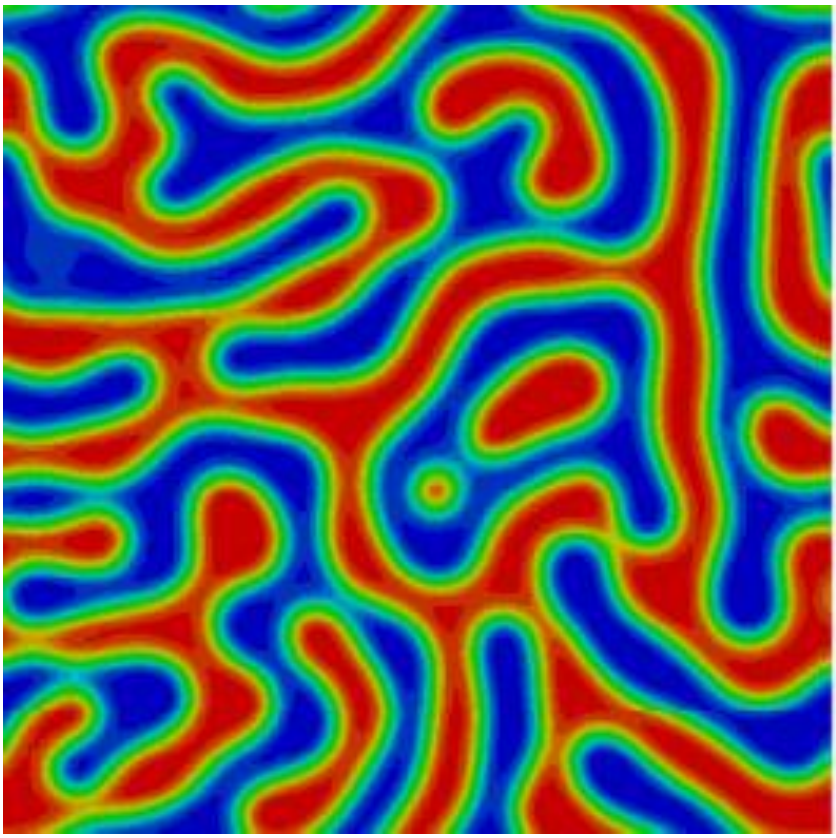
-Morfologia co-contínua: é geralmente encontrada em blendas nais quais os constituintes apresentam composições semelhantes. É necessário ressaltar que a morfologia co-contínua não é estável, uma vez que com o aumento do tempo ou velocidade de processamento esta pode se transformar em uma morfologia de dispersão de gotas, na qual a fase mais viscosa passa a ser a fase dispersa (LEE et al, 1999). Um exemplo da morfologia co-contínua é demonstrado na Figura 2, também derivado de uma simulação numérica

Figura 1 – Exemplo da estrutura morfológica de dispersão de gotas



Fonte: Carolan et al., 2015

Figura 2 - Exemplo da estrutura morfológica co-contínua



Fonte: Carolan et al., 2015

Comercialmente diversas blendas poliméricas são utilizadas a fim de obter propriedades específicas e/ou reduzir o custo do produto final. Blendas como PP/EPDM, ABS/PBT e PC/PET são típicas blendas utilizadas na indústria automotiva, sendo utilizadas na confecção de painéis, partes externas e internas de automóveis, além de outras aplicações, como em componentes elétricos e aplicações industriais (EDUPACK, 2020).

2.2 TENACIFICAÇÃO EM POLÍMEROS

A tenacificação de um polímero é realizada, principalmente, para aumentar a tenacidade na tração e a resistência ao impacto de materiais poliméricos, ou seja, aumentar a resistência a esforços de natureza dinâmica. Existem diversos métodos utilizados para tenacificação de polímeros, e dentre eles, um dos mais utilizados é a adição de uma fase dispersa borrachosa, formando uma blenda polimérica (BUCKNALL, 1977). Neste caso, a matriz mantém a rigidez e a resistência a mecânica elevadas, enquanto a segunda fase garante o aumento da tenacidade e da ductilidade

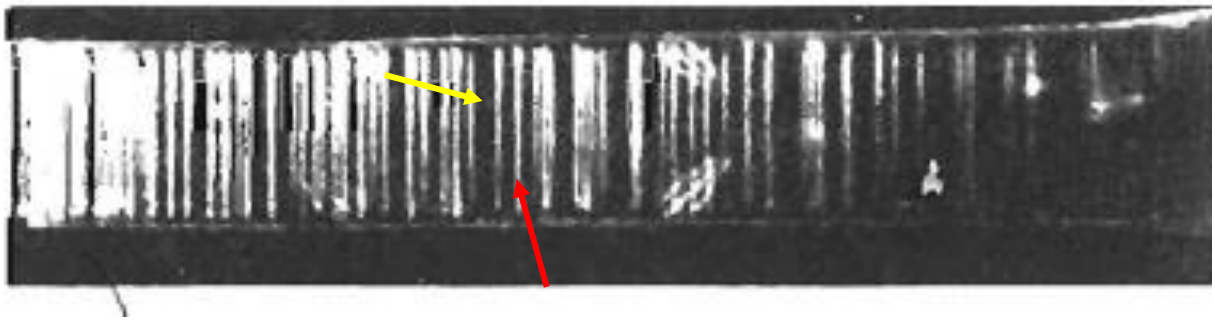
da blenda. No caso de baixa compatibilidade entre os componentes da blenda, é possível adicionar agentes compatibilizantes que interagem com um grande grau de afinidade com ambos componentes da blenda (RABELLO, 2013).

Nesse caso, é importante que não haja miscibilidade completa do elastômero na matriz, uma vez que este componente deve estar disperso na matriz, viabilizando os mecanismos de tenacificação provenientes deste tipo de morfologia (RABELLO, 2013).

São dois os principais mecanismos de tenacificação em polímeros: escoamento por cisalhamento (“shear yielding”) e por microfibrilamento (“crazing”). A ocorrência de um ou outro destes mecanismos é determinada pelo tipo de fratura da matriz polimérica (frágil ou dúctil). Polímeros com comportamento de fratura frágil necessitam de uma boa adesão da fase borrachosa à matriz e o mecanismo preferencial observado é o microfibrilamento. Já em polímeros de fratura dúctil o escoamento por cisalhamento é o qual ocorre de maneira preferencial (OLIVEIRA, 2009).

O microfibrilamento é o mecanismo de tenacificação no qual, ao deformar o polímero, surgem microfissuras compostas aproximadamente de 50 % de vazios e 50 % de polímero altamente orientado (fibrilas). Os vazios presentes nesta região difratam a luz, fazendo com que o material se torne opaco e esbranquiçado. Tais microfissuras têm a forma de riscos finos e se propagam perpendicularmente a tensão aplicada, como é possível observar na Figura 3.

Figura 3 – Formação de microfissuras após o ensaio de tração, sendo as fibrilas representadas pelos riscos mais claros (seta vermelha) e os vazios nas regiões mais escuras (seta amarela)

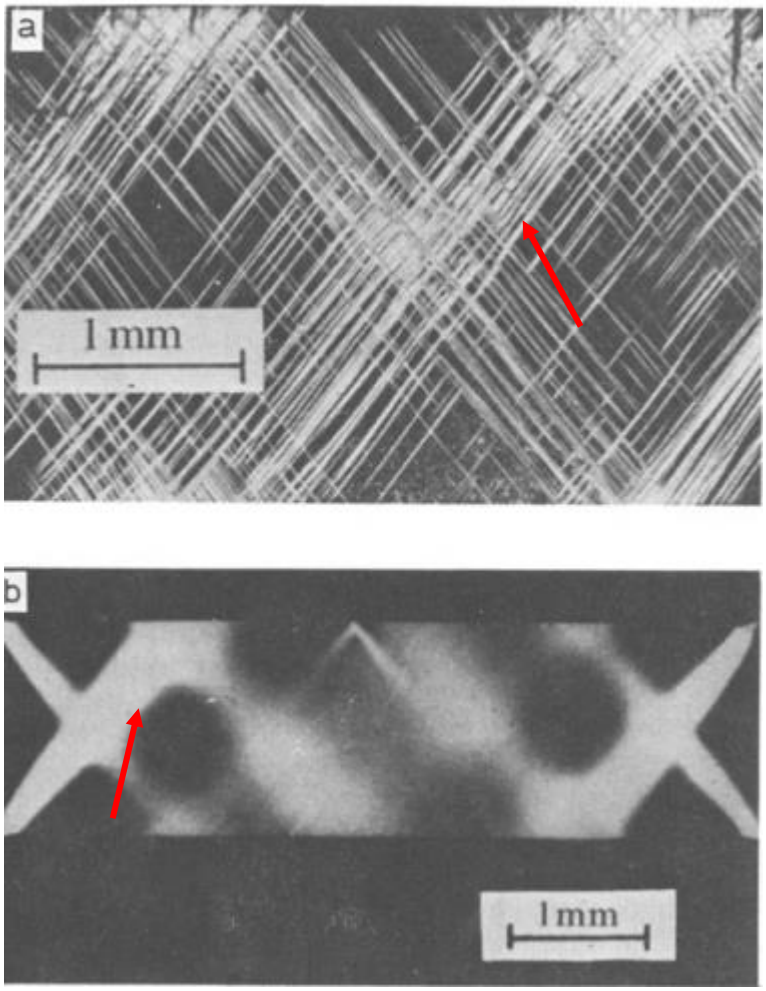


Fonte: Autor, adaptado de Ward et al., 1993

Em polímeros que possuem transições vítreas secundárias, como o PVC e as poliamidas, o microfibrilamento não é o mecanismo dominante de deformação. Nestes

polímeros, alguns grupos de átomos podem se movimentar mesmo abaixo da temperatura vítrea, deformando-se através da formação de bandas de cisalhamento à 45º da direção da tensão aplicada, como observado na Figura 4 (RABELLO, 2013).

Figura 4 – Bandas de cisalhamento formadas à 45º da direção da tensão aplicada, representada pelos riscos brancos, indicados pelas setas vermelhas



Fonte: Autor, adaptado de Kinloch et al., 1995

Com a adição da segunda fase elastomérica é possível induzir o material ao microfibrilamento. Neste caso, a segunda fase permite que haja uma distribuição de tensões na matriz, dissipando a energia recebida. É muito importante controlar o tamanho da segunda fase, uma vez que partículas menores possibilitam uma maior distribuição de tensões (RABELLO, 2013). Como é possível observar na Figura 5, as partículas de segunda fase elastomérica atuam como iniciadoras ou nucleadoras de microfissuras, além de também agirem como terminadoras de microfissuras, evitando a transformação destas em fratura.

Figura 5 – Mecanismo de absorção do impacto através do microfissuramento no poliestireno de alto impacto

Fonte: Grassi et al., 2001

A tenacificação através da adição de uma fase borrachosa depende de alguns fatores para ser considerada eficiente (WALKER, 1994; WU, 1990; PERKINS, 1999):

- a partícula de elastômero deve estar uniformemente distribuída na matriz;
- o módulo elástico da fase borrachosa deve ser muito menor que o da matriz;
- a temperatura de transição vítrea do elastômero deve ser consideravelmente baixa;
- a matriz e a segunda fase devem apresentar uma boa adesão interfacial, além de morfologia adequada (dispersão de gotas).

O trabalho de Wu (1990) relacionou duas destas variáveis, o tamanho de partícula e a concentração da fase borrachosa, transformando-as em um único parâmetro: a distância interpartícula ou espessura de ligamento interpartícula (τ), sendo este considerado o principal parâmetro para a eficácia da tenacificação. A determinação deste parâmetro pode ser observada na Equação 2.

$$\tau = d_n \left[\left(\frac{\pi}{6\phi} \right)^{1/3} - 1 \right] \qquad (2)$$

Onde d_n é o diâmetro numérico médio, e ϕ é a fração volumétrica da fase borrachosa

A blenda é considerada tenacificada se a distância interpartícula for menor que um valor crítico (τ_c). Porém, τ_c depende das propriedades dos materiais da blenda, da temperatura teste e da velocidade de deformação, o que faz com que cada sistema tenha sua distância interpartículas crítica única, não permitindo generalização (JIANG, 2000).

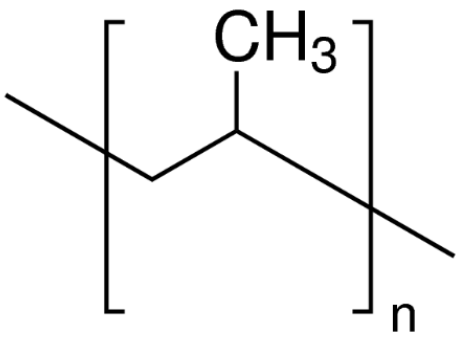
Em estudos recentes foi observado que nanocargas adicionadas a blendas podem diminuir o tamanho de sua fase dispersa, consequentemente diminuindo sua distância interpartículas e resultando em uma tenacificação mais eficiente (ELIAS et al., 2007) (SANGRONIZ et al., 2016).

No presente trabalho foi estudada a blenda PP/SEBS em diferentes composições com a adição de nanopartículas de sílica. Algumas das principais propriedades e características desses materiais estão revistas nos tópicos a seguir.

2.3 POLIPROPILENO (PP)

O polipropileno é um polímero termoplástico derivado do monômero propeno. É um material polimérico com alta resistência mecânica (dentro dos *commodities)*, química e baixo custo. Estas propriedades fazem com que este polímero seja utilizado em uma gama enorme de aplicações, tais como: sacolas, copos, brinquedos, autopeças entre outros (JIANG, 2000). Sua forma molecular é $(C_3H_6)_n$ e pode ser visto na Figura 6.

Figura 6 - Fórmula estrutural do polipropileno



Fonte: Callister, 2007

O presente trabalho optou por utilizar o polipropileno por ser um polímero *commodity*, de baixo custo e alto consumo. Em 2018, 16,4 milhões de toneladas de PP foram processados na forma de filmes e sacolas, enquanto 15,5 milhões de toneladas foram utilizados na produção de embalagens rígidas. Desses produtos, entre outros, 23,6 milhões de toneladas de polipropileno foram processados via injeção (CERESANA, 2020).

As principais propriedades do PP e seu preço podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades mecânicas e preço do polipropileno

Módulo de Elasticidade (GPa)	1,34 - 1,59
Resistência a tração (MPa)	33 - 42,9
Limite de escoamento (MPa)	32,9 - 36,4
Alongamento na ruptura (%)	168 - 598
Resistência ao impacto (kJ/m²)	2,91 - 3,53
Preço (R$/kg)	5,03 - 6,01

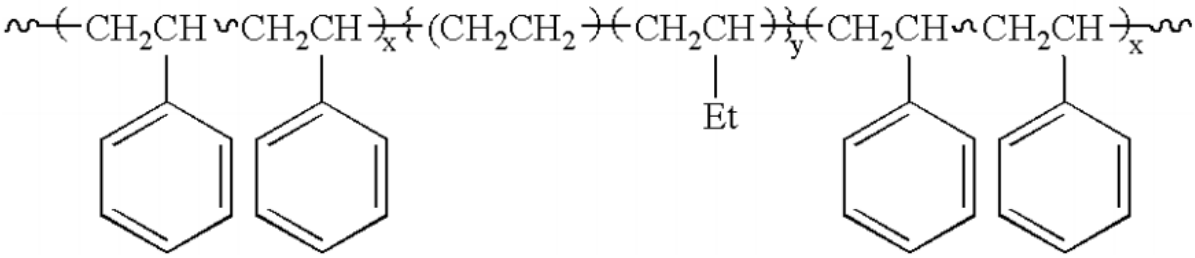
Fonte: Autor, adaptado de EduPack, 2020

2.4 ELASTÔMERO TERMOPLÁSTICO

Elastômero termoplástico é um grupo de polímeros que possuem propriedades mecânicas semelhantes à borracha vulcanizada, mas que possuem a facilidade de processamento de um termoplástico (podem ser conformados a quente e, portanto, reciclados). Este tipo de polímero é formado geralmente por copolímeros em bloco, alternando blocos de polímero rígido com blocos de polímero flexível. Neste sistema os blocos rígidos atuam como as ligações cruzadas nas borrachas vulcanizadas, algumas vezes formando domínios cristalinos com baixa mobilidade (CALLISTER, 2007).

O SEBS (estireno-etileno-butileno-estireno) é um elastômero termoplástico derivado da hidrogenação do SBS (estireno-butadieno-estireno) e sua estrutura pode ser vista na Figura 7.

Figura 7 - Estrutura molecular do SEBS



Fonte: Vachon, 2003

O SEBS possui grande resistência térmica e estabilidade de processamento. É utilizado em aplicações de alta aderência, como em solas de sapato, guidões de bicicleta, entre outros. Também é encontrado como componentes elásticos em fraldas e na área de engenharia é encontrado como modificador de impacto para termoplásticos (KRATON, 2016).

A Tabela 2 apresenta as principais propriedades mecânicas e preço do SEBS.

Tabela 2 – Propriedades mecânicas e preço do SEBS

Módulo de Elasticidade (GPa)	0,00117 - 0,00183
Resistência a tração (MPa)	4,62 - 5,71
Limite de escoamento (MPa)	4,62 - 5,71
Alongamento na ruptura (%)	511 - 653
Resistência ao impacto (kJ/m²)	6,32 - 12,7
Preço (R$/kg)	9,92 - 11,9

Fonte: Autor, adaptado de EduPack, 2020

2.4 CARGAS EM POLÍMEROS

Cargas são substâncias inorgânicas com alta rigidez que podem ser incorporadas a uma matriz polimérica (ROTHON, 1995). O uso destas cargas se deve a diversos fatores, como: redução de custo, retardamento de chama, melhorar o processamento e, principalmente, aumentar propriedades mecânicas, como dureza e resistência à tração e ao rasgo (CIMINELLI, 1988). Além das cargas convencionais, atualmente as nanocargas (partículas de ordem de 10 a 100 nm) vêm sendo estudadas para a aplicação em produtos comerciais (RABELLO, 2013).

As fibras de vidro, carbono e aramida são exemplos típicos de cargas que são geralmente utilizadas para aumentar a resistência mecânica no sentido da tensão aplicada (de maneira anisotrópica). Os carbonatos são partículas finas muito utilizadas em polímeros para aumentar a resistência mecânica, devido ao seu baixo custo, não abrasividade, não toxicidade e por ser uma carga clara, facilitando a pigmentação. Talcos e argilas também são utilizados em alguns casos, para aumentar a resistência mecânica e aumentar o módulo de elasticidade (RABELLO, 2013).

Os principais parâmetros de controle da carga em um polímero, que influem no desempenho do produto final são: dimensão média da carga, teor da carga, superfície da carga, utilização ou não de agente de acoplagem, além do equipamento e das condições de mistura (RABELLO, 2013).

A sílica (SiO_2) é um dos óxidos mais abundantes na crosta terrestre e pode ser encontrada em diversas formas diferentes, como: areia, quartzo, topázio, entre outros. A sílica possui diversas aplicações: é uma das matérias-primas básicas para a fabricação de vidros, é utilizada como agregado na construção civil na forma de areia e devido a piezoeletricidade do quartzo está inserida em diversos aparelhos eletrônicos. Como carga para polímeros, a sílica de tamanho micrométrico é geralmente utilizada para aumentar seu módulo de elasticidade, assim como sua resistência mecânica (RABELLO, 2013).

2.5 NANOPARTÍCULAS E BLENDAS IMISCÍVEIS

Nanomateriais podem ser definidos como materiais que possuem pelo menos uma de suas dimensões na faixa de 1-100 nm. Tais materiais têm diversas aplicações, como por exemplo na indústria de materiais cosméticos, onde o óxido de titânio nanométrico vem sendo utilizado como alternativa aos filtros solares convencionais, promovendo uma maior proteção aos raios UV, enquanto evita o esbranquiçamento na pele em sua aplicação. Dióxido de titânio nanométrico é utilizado em recobrimentos, gerando superfícies “auto-limpantes”. Nanotubos de carbono são um outro exemplo de nanomaterial que vem sendo aplicado em diversos esportes a fim de diminuir a massa de equipamentos dos atletas, mantendo a resistência mecânica (EUROPA, 2020).

Estudos recentes mostram a possibilidade de compatibilizar blendas poliméricas através da adição de nanocargas orgânicas ou inorgânicas à sua

composição. Utracki (2002) definiu que a compatibilização através de nanopartículas ocorre quando estas garantem uma forte adesão superficial entre dois polímeros incompatíveis.

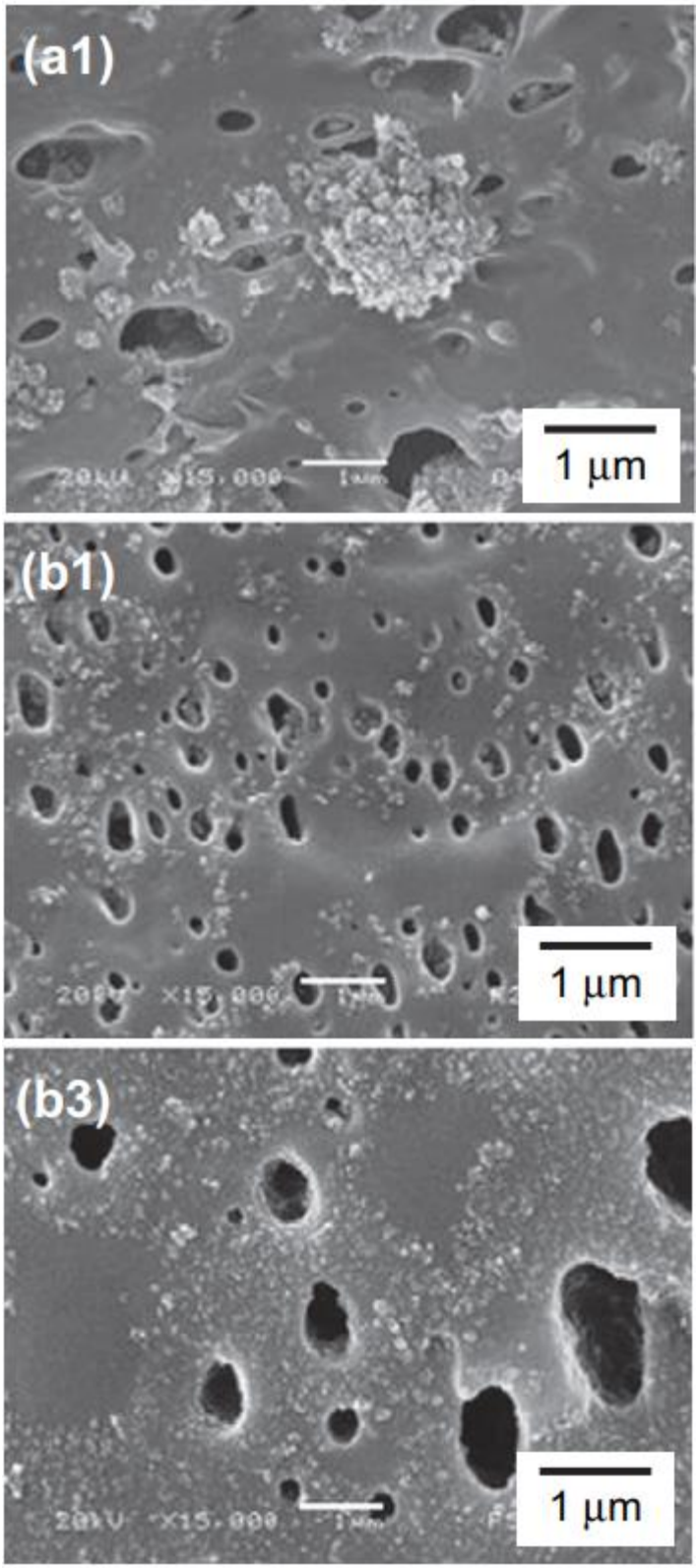
A adição destas da maneira correta, pode alterar a morfologia de uma blenda polimérica e, consequentemente, modificar propriedades mecânicas, elétricas e térmicas do material. Contudo, essa mudança na morfologia depende crucialmente do tipo, do nível de dispersão e da localização das nanocargas na blenda polimérica (SANGRONIZ et al., 2016).

Nanocargas se mostram promissoras como agentes de compatibilização quando comparadas a copolímeros. Isto se deve ao fato de que é necessário um tipo específico de copolímero para cada blenda polimérica, enquanto nanocargas têm uma aplicação mais ampla (DE LUNA et al., 2016; LAOUTID et al., 2013).

As nanopartículas podem se alocar dentro de algumas fases específicas, na interface entre a matriz e a fase dispersa ou até mesmo em ambos. A situação ideal é de que tais partículas se situem na interface entre as fases, onde atuam como uma barreira física que dificulta o coalescimento da fase dispersa, diminuindo o tamanho da mesma. Além disso, as nanocargas podem melhorar a adesão na interface, dependendo da sua afinidade com a fase polimérica (TAGUET et al., 2014; SCAFFARO, 2014).

O estudo de Yang et al. (2007) mostra as diferentes possibilidades de alocação da nanocarga em uma blenda polimérica. Em seu trabalho é analisada a posição em que a nanosílica se aloca em uma blenda PP/EPDM de acordo com diferentes processos de mistura. Na Figura 8 (a1) é possível observar a nanosílica dispersa em agregados na matriz PP. A Figura 8 (a2) representa as nanopartículas de sílica (região mais clara) migrando da fase dispersa (região mais escura) para a fase matriz e na Figura 8 (b3) a nanosílica se encontra na interface entre as fases PP e EPDM.

Figura 8 – Diferentes posicionamentos possíveis para a nanosílica na blenda PP/EPDM/NS de composição 80/20/3: (a1) nanosílica na fase matriz; (b1) nanosílica migrando da fase dispersa para a matriz; (b3): nanosílica na interface entre a fase dispersa e a fase matriz



Fonte: Autor, 2020 adaptado de Yang et al., 2007

2.5.1 Estudos sobre blendas de PP com nanocargas

A Tabela 3 apresenta um compilado de alguns trabalhos na literatura nos quais nanopartículas foram adicionadas ao polipropileno ou uma blenda polimérica contendo PP.

Tabela 3 - Estudos envolvendo PP, nanocargas com a adição ou não de mais compostos

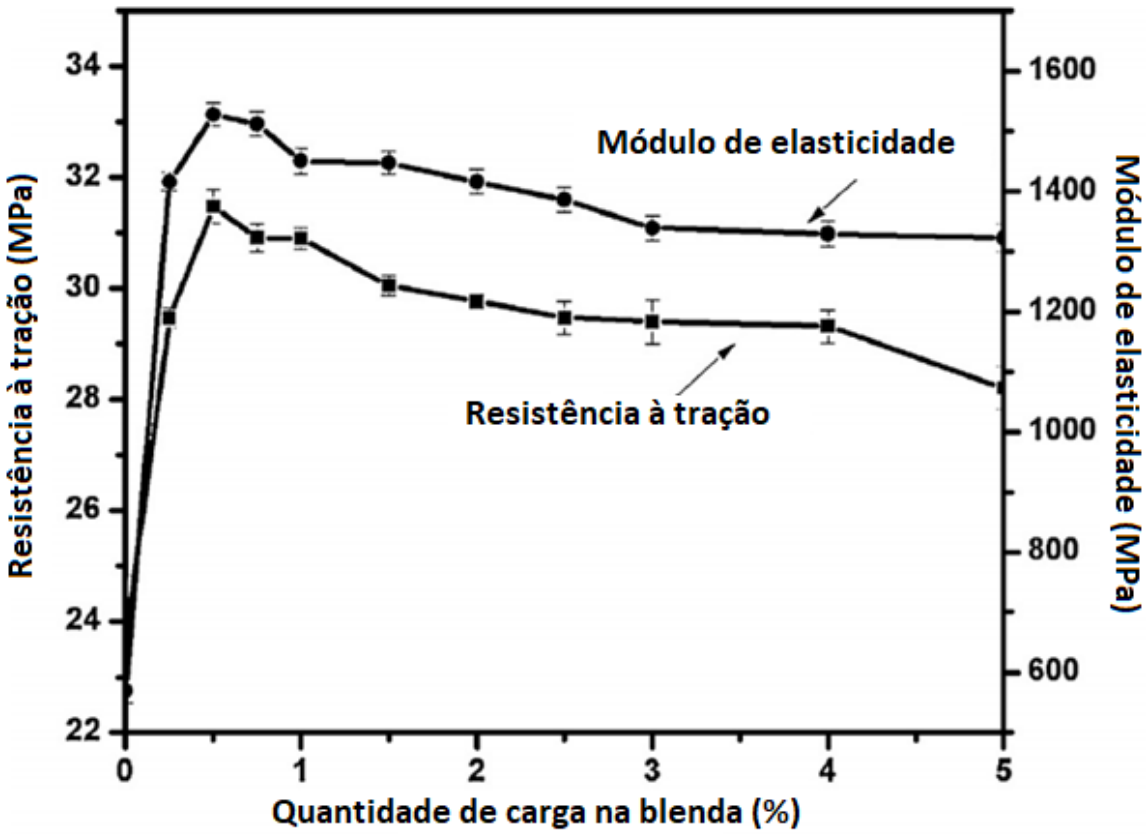
Bendjaouahdou et al., 2013	PP/borracha natural + argila montmorilonita (MMT)	Elaboração de master batches, extrusão	Ensaios mecânicos E reológicos, MEV, TGA, DSC	Foi observado que a adição de 3% argila montmorilonita na blenda PP/NR aumentou sua resistência a tração e impacto, rigidez e dureza na composição 90/10.
Krishnan et al., 2015	PP/PS + nanofibras de celulose	Elaboração de master batches, extrusão	Ensaios mecânicos, MET, MEV, DSC	A adição de 0,5% de nanofibras de celulose na blenda PP/PS de composição 80/20 aumentou: a resistência a tração em 32%, o módulo de elasticidade em 168% e sua resistência ao impacto mais de 100%.
Palza et al., 2011	PP/NS esférica, PP/NS em camadas	Injeção	Ensaios mecânicos, TGA, MET	Notou-se que a adição de nanosílica esférica ao PP é mais vantajosa para o aumento de seu módulo de elasticidade. Também foi observado que com a adição de compatibilizante, maiores módulos podem ser obtidos com o aumento da concentração de NS.
Sangroniz et al., 2016	PP/PA-6/PP graftizado com anidrido maleico (PPgMA) + NS hidrofílica e hidrofóbica	Extrusão	MEV e ensaios reológicos	O PPgMA foi eficiente atuando como um agente compatibilizante para a blenda PP/PA6. A NS hidrofóbica atuou reduzindo ainda mais o tamanho de partículas entre as fases da blenda, melhorando a interação entre os componentes da blenda. A adição de NS hidrofílica não afetou a compatibilidade mistura polimérica
Elias et al., 2008	PP/EVA + NS (hidrofílica e hidrofóbica)	Elaboração de master batches, extrusão	MEV, ensaios reológicos	Ambos os tipos de NS diminuiram o tamanho das gotículas da segunda fase (EVA) da blenda compósito. A NS hidrofóbica se alocou na interface PP/EVA, enquanto a NS hidrofílica ficou confinada na segunda fase
Elias et al., 2007	PP/PS/NS	Elaboração de master batches, extrusão	Ensaios mecânicos e reológicos, MEV, DSC	A adição de nanosílica apresentou uma maior compatibilidade entre a blenda PP/PS, o que resultou em um maior módulo e aumento na resistência à flexão
Martins et al., 2009	PP/EVA + MMT (argila montmorilonita)	Elaboração de master batches, extrusão	MEV, ensaios térmicos e mecânicos	Quando misturada ao EVA antes da extrusão, a MMT resultou em um aumento na resistência ao impacto da blenda. Quando a blenda compósito teve seus 3 componentes misturados diretamente na extrusão, a adição de MMT reduziu a resistência ao impacto em comparação a blenda pura
Hajibabazadeh et al., 2019	PP/EPDM/NS	Elaboração de master batches de EPDM/NS, moldagem a compressão	MEV e ensaios mecânicos	Em todas as composições estudadas no trabalho, a nanosílica aumentou o módulo de elasticidade e a resistência ao impacto da blenda PP/EPDM a custo de uma diminuição do alongamento total.

Fonte: Autor, 2020

Bendjaouahdou et al. (2013) observaram que o acréscimo de 10% de borracha natural (NR) ao PP reduziu sua resistência à tração e dureza, no entanto, houve um aumento na tenacidade à tração e ao impacto. Com a adição de 3% de argila montmorilonita a blenda PP/NR, notou-se uma menor queda na resistência à tração quando comparado a blenda sem a carga. Além disso, as tenacidades à tração e ao impacto e a dureza foram maiores tanto no PP puro, quanto na blenda pura. Ou seja, a adição de argila montmorilonita aumentou tanto a resistência à tração quanto a ductilidade na blenda PP/NR.

No trabalho de Krishnan et al. (2015), a uma blenda PP/PS de composição 80/20 foi adicionada nanofibras de celulose em diferentes concentrações.

Figura 9 – Variação das propriedades mecânicas da blenda PP/PS com a variação da carga

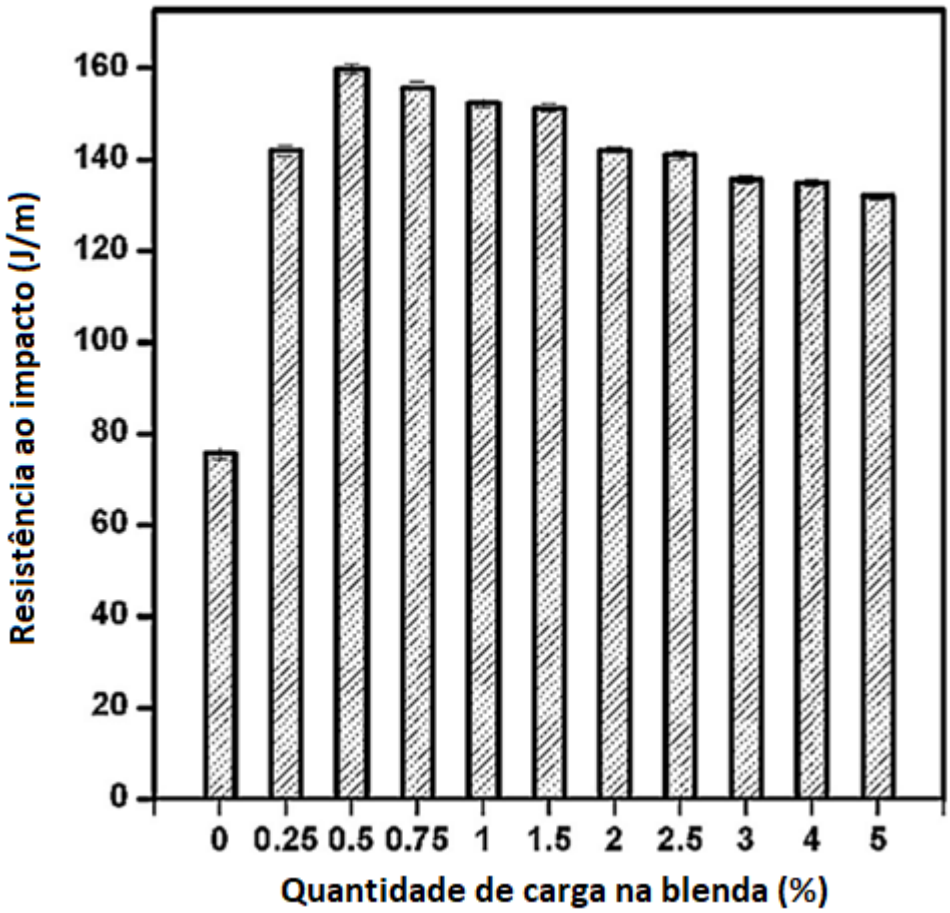


Fonte: Autor, adaptado de Krishnan et al., 2015

Através do gráfico da Figura 9, é possível observar a variação da resistência a tração e do módulo de elasticidade com a quantidade de nanocarga adicionada a blenda PP/PS. Como é possível observar no gráfico, com a adição de 0,5% de

nanofibras de celulose obteve-se o melhor resultado nas propriedades mecânicas analisadas. Nesta concentração, foi possível aumentar a resistência a tração em 32% e o módulo de elasticidade em 168%. Além disso, a resistência ao impacto da blenda também foi otimizada nesta concentração, como pode ser observado na Figura 10, na qual se observa uma absorção de duas vezes mais energia comparado com a blenda pura.

Figura 10 – Variação da resistência ao impacto em relação a quantidade de nanocarga presente na blenda PP/PS

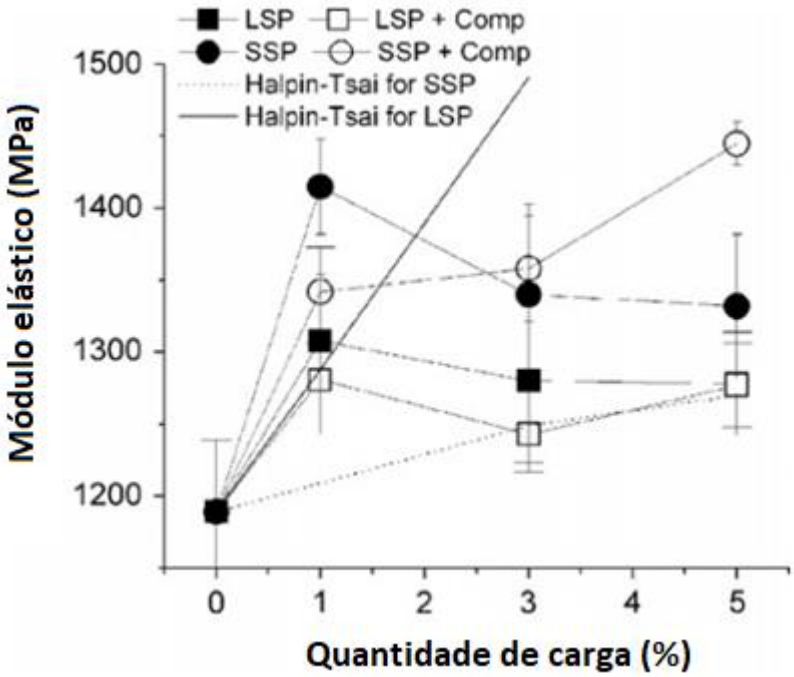


Fonte: Autor, adaptado de Krishnan et al., 2015

Palza et al. (2011) estudou o efeito da adição de nanosílica em camadas (LSP) e esférica (SSP) no PP com e sem compatibilizante. Nota-se na Figura 11 que com a adição de 1% de nanosílica esféricas houve um aumento de aproximadamente 20% no módulo de elasticidade do PP sem compatibilizante. Os autores explicam que conforme aumenta-se a concentração de nanosílica no PP, maior é a probabilidade desta carga se aglomerar. Desta forma, com a melhora na dispersão pelo

compatibilizante, justifica-se o maior aumento no módulo de elasticidade do PP ter se dado na adição de 5% de nanosílica esférica na presença de compatibilizante.

Figura 11 – Efeito da nanosílica lamela (LSP) e esférica (SSP) no módulo de elasticidade do PP com e sem compatibilizante. As linhas sólida e pontilhada representam modelos teóricos para cargas lamelar e esférica, respectivamente, estimados pelo modelo de Halphin-Tsai



Fonte: Autor, adaptado de Palza et al., 2011

No estudo realizado por Sangroniz et al. (2016) PP/PA na concentração 80/20, respectivamente, a adição de nanosílica hidrofóbica reduziu o tamanho de partículas do PA, uma vez que a nanocarga se alocou preferencialmente na interface, prevenindo a coalescência de modo a criar uma barreira física entre as fases. Neste mesmo estudo foi testado a adição de nanosílica hidrofílica, porém neste caso a nanocargas se alocou dentro das gotículas de PA, não ocasionando tal redução de partículas. Tal fato é explicado pela afinidade das partículas de nanosílica hidrofílica com a alta polaridade do PA.

Já no trabalho de Elias et al. (2007), onde a blenda PP/PS foi estudada na composição 70/30, respectivamente, tanto a adição de nanosílica hidrofílica quanto hidrofóbica resultaram na diminuição das gotículas de PS na matriz PP. Porém, neste estudo a nanosílica hidrofílica também se alocou dentro das gotículas de PS, enquanto a hidrofóbica também se alocou na interface entre as fases.

Dentre os estudos que analisaram a adição de argila montmorilonita às blendas tenacificada de PP, todos chegaram à conclusão de que a adição de MMT pode melhorar algumas propriedades mecânicas na blenda. Segundo Martins et al. (2009) a MMT é efetiva no aumento da resistência ao impacto quando misturada previamente com o EVA, formando um masterbatch para ser extrudado com PP. Porém, este mesmo autor relatou que na extrusão direta dos 3 componentes ocorre redução da energia absorvida no ensaio de impacto. O autor ainda correlaciona estes comportamentos com a morfologia das estruturas advindas destes 2 tipos de processamentos. Quando a MMT ficou dispersa na fase EVA, esta segunda apresentou formato lamelar, enquanto no segundo processamento as plaquetas de MMT não ficaram dispersas o suficiente. Bendjaouahdou et al. (2013) também obteve resultados positivos com a adição de MMT na blenda PP-borracha natural, uma vez que a carga se alocou na interface dos componentes da blenda, atuando como uma barreira física e consequentemente reduzindo o tamanho da fase dispersa.

Resultados obtidos para a blenda PP/PS com adição de nanofibras de celulose são semelhantes aos da adição de MMT, uma vez que esta carga também aumentou propriedades mecânicas da blenda como se alocou na interface dos componentes desta (KRISHNAN et al., 2015).

2.5.2 Estudos envolvendo a blenda PP/SEBS e nanocargas

Nesse tópico, procurou-se focar nos trabalhos na literatura relacionados à blenda estudada no presente trabalho. A Tabela 4 apresenta estudos onde a blenda PP/SEBS foi analisada na presença de nanocargas.

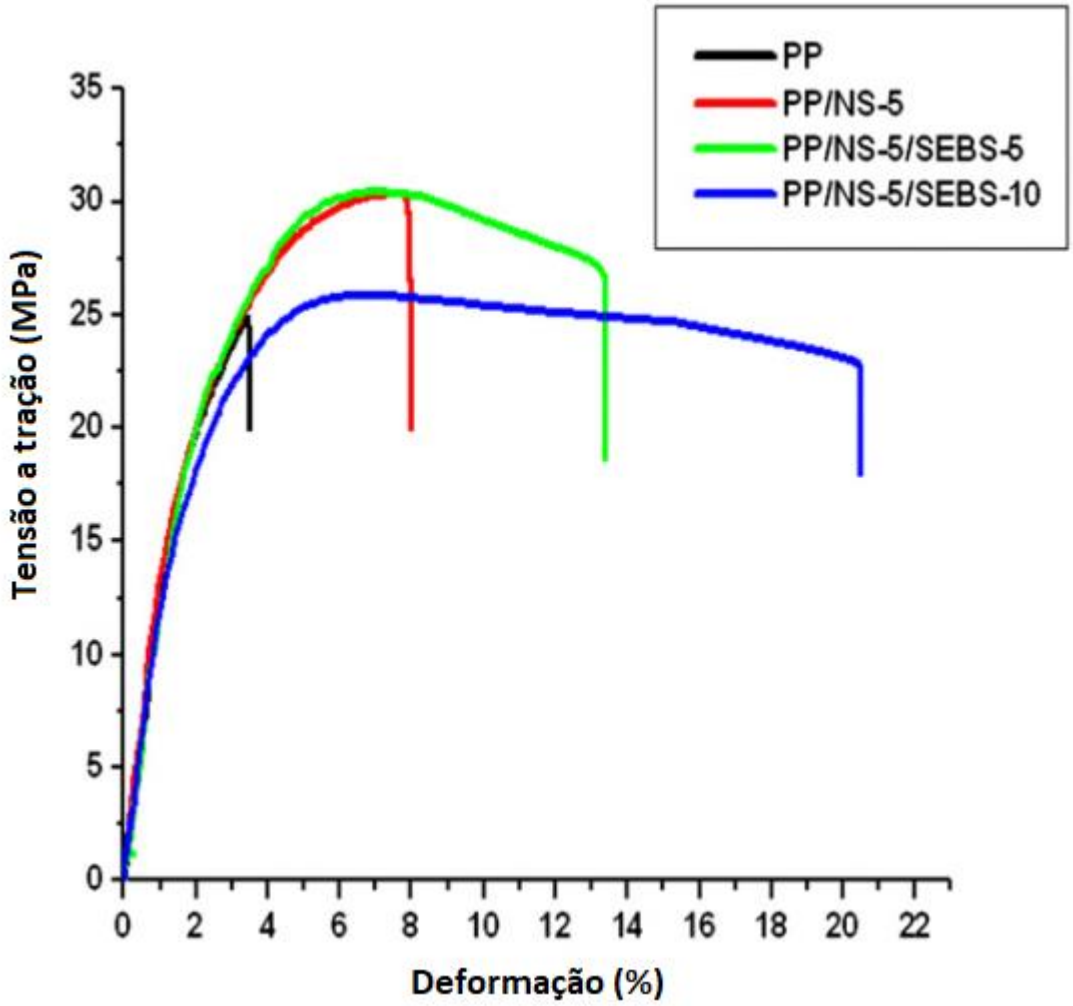
Tabela 4 – Artigos tratando da blenda PP/SEBS foi estudada na presença de uma nanocarga

Dados artigo	Material	Processamento	Caracterização	Principais resultados
Panaitescu et al., 2012	PP/NS, PP/NS/SEBS	Elaboração de master batches, prensagem a quente	Ensaios mecânicos, morfológicos e térmicos	A adição de SEBS aumentou a temperatura de cristalização, assim como a cristalinidade da blenda-compósito. Além disso, houve um aumento na ductilidade e uma consequente redução da resistência mecânica e módulo com a adição deste componente
Torrecilas et al., 2018	PP/SEBS/MMT, PP/SEBS/PPgMA/ MMT	Extrusão e injeção	Ensaios mecânicos, morfológicos e térmicos	A presença de MMT resultou na diminuição da fase dispersa de SEBS e a presença de PPgMa otimizou tal comportamento. A presença de MMT e PPgMa, assim como as condições de mistura, afetaram o comportamento mecânico da blenda.
Panaitescu et al., 2020	PP/PPgMa/SEBS/ Fibra de canhâmo em diferentes tamanhos	Elaboração de master batches, extrusão e injeção	Ensaios mecânicos, morfológicos e térmicos	Independente do tamanho da fibra de canhâmo utilizada na blenda, houve grande aumento na resistência máxima à tração e no módulo, porém, quanto maior o tamanho da fibra, maior foi o aumento destas propriedades.
Ribeiro et al., 2017	PP/SEBS/Nanopartículas de cobre	Elaboração de master batches, extrusão e injeção	Ensaios mecânicos, morfológicos e térmicos	As nanopartículas de cobre foram adicionadas a blenda SEBS/PP a fim de se obter um produto anti-viral e anti-bacteriano. Foi observado que a adição da nanocarga metálica não alterou as propriedades físicas, térmicas e mecânicas da blenda significantivamente.

Fonte: Autor, 2020

O trabalho de Panaitescu et al. (2012) estudou a influência da nanosílica e do SEBS nas propriedades mecânicas do PP. Para este fim, foram realizados ensaios de tração e impacto para diferentes concentrações da blenda compósito. A Figura 12 apresenta um gráfico de tensão-deformação para o PP puro e suas misturas com NS e SEBS.

Figura 12 – Curvas tensão-deformação para o PP puro e suas diferentes misturas com NS e SEBS



Fonte: Autor, adaptado de Panaitescu et al., 2012

Como é possível observar no gráfico da Figura 12, a adição de 5% de nanosílica ao PP induz ao aumento da tensão máxima, do módulo de elasticidade e do alongamento obtido. A condição ótima foi obtida com a adição de 5% de SEBS ao PP com NS, onde houve um grande aumento no alongamento total, mantendo o aumento das outras propriedades pelo efeito da nanosílica. Além disso, é possível observar através da Tabela 5, que quanto maior a quantidade de SEBS na blenda, maior foi sua resistência ao impacto.

Tabela 5 – Resultados do ensaio de impacto no PP e suas blendas

Compósitos	Resistência ao impacto [KJ/m^2]
PP	2.9 ± 0.1
PP/NS-5	2.9 ± 0.3
PP/NS-5/SEBS-5	3.8 ± 0.2
PP/NS-5/SEBS-10	5.5 ± 0.4

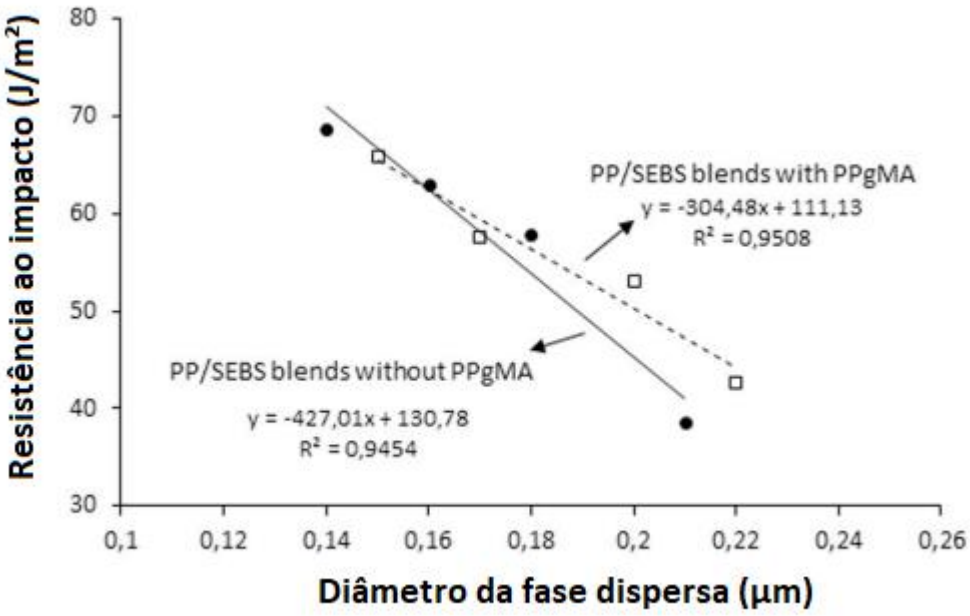
Fonte: Autor, adaptado de Panaitescu et al., 2012

Já no trabalho de Torrecilas et al. (2018), foi analisado a influência da argila montmorilonita na blenda PP/SEBS, com e sem a presença de PPgMA. Um dos escopos do trabalho era analisar se as condições de mistura durante o processamento influenciariam as propriedades mecânicas, porém através da análise de variância ANOVA foi observado que os diferentes métodos para mistura não alteraram significativamente a resistência a tração e flexão.

Neste trabalho foi observado que a adição de MMT não alterou significativamente a resistência à tração e flexão, aumentou tanto o módulo de elasticidade quanto o de flexão e diminuiu o alongamento total da blenda PP/SEBS. Estes efeitos foram mais evidenciados na presença do PPgMA, e a hipótese é que este material atraiu a argila montmorilonita em direção a matriz (PP).

Ainda no trabalho de Torrecilas et al. (2018), as blendas contendo MMT também apresentaram um aumento de 45 a 62% na resistência ao impacto, dependendo das condições de mistura realizadas. Os autores conseguiram comparar a resistência ao impacto com o diâmetro da fase dispersa das diversas blendas estudadas, como pode ser observado na Figura 13. Na mesma figura, nota-se graus de correlação de 95% e 94% para blendas com e sem PPgMA, respectivamente, obtidos através da regressão linear. Isto leva a hipótese de que quanto menor o diâmetro da fase dispersa, maior a resistência ao impacto da blenda, e que a presença de MMT induz a redução do diâmetro desta fase na blenda.

Figura 13 – Resistência ao impacto em função do diâmetro da fase dispersa



Fonte: Autor, adaptado de Torrecilas et al., 2018

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta etapa será detalhada a metodologia utilizada para o desenvolvimento de ambos trabalhos de Tonini (2017) e Martos (2017), tais como os materiais, equipamentos e parâmetros utilizados.

3.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados neste trabalho foram o polipropileno (PP H503) (Braskem®), o elastômero termoplástico SEBS (estireno-etileno-butileno-estireno) (Kraton® G1657) e nanosílica (NS) (SiO_2) (Aldrich Chemistry®) com tamanho médio de partícula de 7 nm, informado pelo fabricante.

3.2 MÉTODOS

A seguir serão apresentados os métodos utilizados para a obtenção dos corpos de prova

3.2.1 Obtenção dos corpos de prova

Os corpos de prova foram previamente obtidos em um trabalho anterior de iniciação científica do Centro Universitário FEI e os métodos utilizados serão citados a seguir (TONINI, 2017).

Devido à baixa densidade relativa da nanosílica, a mistura desta com os outros componentes da blenda compósito não pôde ser realizada diretamente na extrusora. Para tanto, um masterbatch de composição 90 % PP e 10 % nanosílica foi feito através de um misturador Haake Polylab OS, da marca ThermoScientific (Figura 14). A mistura foi realizada por 10 minutos, em uma temperatura de 200 °C, com velocidade de rotação da rosca de 200 rpm.

O produto deste processo foi cominuído em um moinho, atingindo um tamanho equivalente ao de pellets. O masterbatch foi misturado aos outros componentes da blenda-compósito de forma a atingir as composições apresentadas na Tabela 6.

Figura 14 - Misturador Haake Polylab OS (ThermoScientific)

Fonte: Tonini, 2017

Tabela 6 - Composições das blendas compósito

Composições	PP (%)	SEBS (%)	NS (%)
80/20/1	79,2	19,8	1
70/30/1	69,3	29,7	1
60/40/1	59,4	39,6	1

Fonte: Tonini, 2017

Para facilitar a leitura as composições da blenda PP/SEBS/NS serão representadas por 80/20/1, 70/30/1 e 60/40/1.

Foram também processadas as blendas sem nanosílica com as mesmas proporções das composições da Tabela 6, uma vez que este trabalho visa estudar o efeito individual da nanosílica nas propriedades da blenda.

Depois de misturados, os pellets dos componentes da blenda foram extrudados no

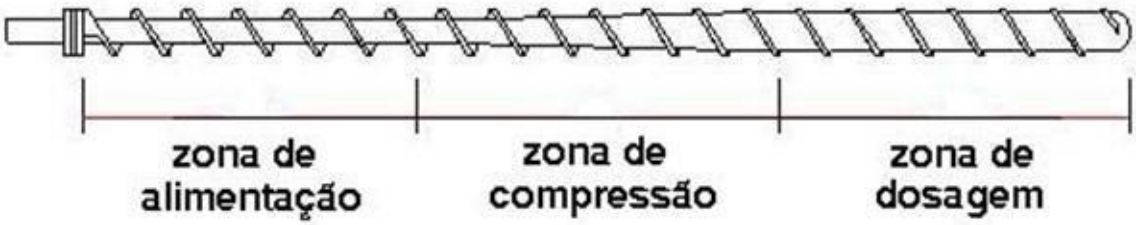
equipamento Polylab OS PTW6 da marca ThermoScientific (Figura 15). Neste projeto foi utilizada uma dupla rosca corrotacional na extrusora.

Figura 15 - Extrusora Polylab OS PTW6 (ThermoScientific)

Fonte: Tonini, 2017

Existem 3 regiões importantes nas roscas da extrusora: a zona de alimentação, onde o material é amolecido, mas não sofre fusão completa, a zona de compressão, onde ocorre a fusão total do material e a zona de dosagem, onde ocorre a homogeneização do polímero. Estas regiões podem ser observadas na Figura 16 (imagem ilustrativa, esta não foi a rosca utilizada no trabalho).

Figura 16 - Regiões das roscas presentes na extrusora



Fonte: Roda, 2011

Neste trabalho, a temperatura da zona de alimentação e de da zona de compressão foram mantidas em 200 °C, enquanto a temperatura na zona de dosagem foi fixada em 195 °C. A velocidade de rotação da rosca foi de 200 rpm e a alimentação desta foi de 6,4%.

Logo após a extrusão o material foi resfriado por meio de convecção forçada com o ar, através de ventiladores. Em seguida o material foi picotado no tamanho de pellets com auxílio do picotador mostrado na Figura 17.

Figura 17 - Picotador

Fonte: Tonini, 2017

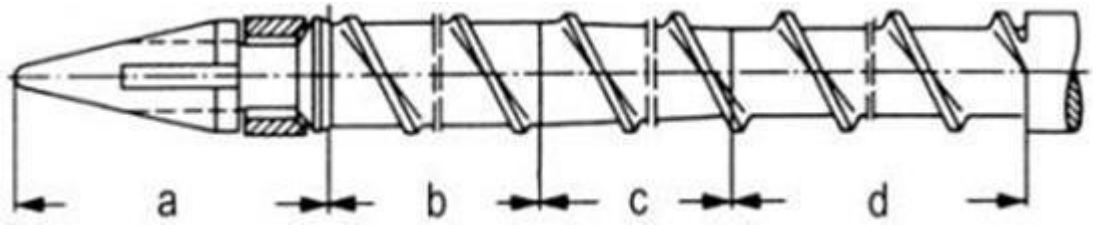
A última etapa para a produção dos corpos de prova foi a injeção do material extrudado e picotado. Este processo foi realizado na injetora HM 60/50 da marca Battenfeld (Figura 18).

Figura 18 - Injetora HM 60/50 (Battenfeld)

Fonte: Tonini, 2017

A rosca da injetora é dividida em 4 regiões de aquecimento, onde a temperatura pode ser configurada individualmente para cada uma delas. Estas regiões podem ser observadas na Figura 19.

Figura 19 - Regiões de aquecimento da rosca da injetora



Fonte: Vilar, 2014

Os parâmetros de injeção utilizados blenda compósito em todas as composições podem ser observados na Tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros de injeção

Pressão de injeção (bar)	700
Pressão de recalque (bar)	560
Velocidade de injeção (mm/s)	150
Tempo de resfriamento (s)	20
Tempo de injeção (s)	12
Temperatura do molde (ºC)	50
Temperatura da região a (ºC)	215
Temperatura da região b (ºC)	210
Temperatura da região c (ºC)	205
Temperatura da região d (ºC)	195

Fonte: Tonini, 2017

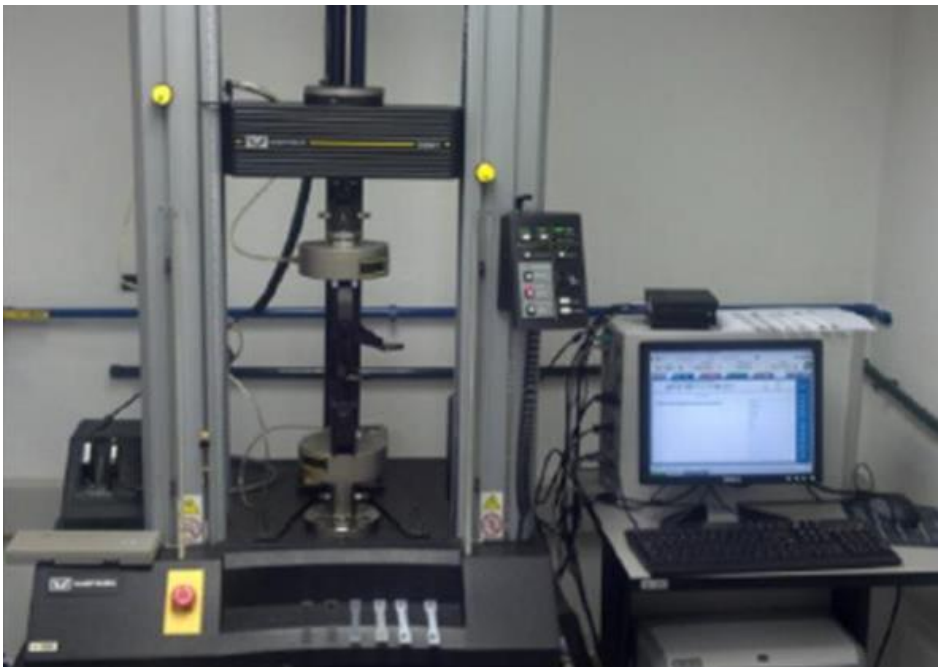
3.2.2 Caracterização do material

A blenda compósito foi caracterizada através de ensaios mecânicos de tração e impacto, além do ensaio térmico de temperatura de deflexão térmica (HDT). Todos os resultados foram analisados através da análise de variância ANOVA.

3.2.2.1 Ensaio de tração

Este ensaio consiste na aplicação de carga de tração uniaxial e crescente em um corpo de prova. O término do ensaio se dá na ocorrência da ruptura ou do alongamento estipulado do material. O equipamento utilizado para este ensaio foi a Máquina Universal de Ensaios Instron (Figura 20).

Figura 20 - Máquina universal de ensaios Instron



Fonte: Tonini, 2017

Quando um corpo de prova é submetido ao ensaio de tração, pode-se plotar um gráfico da tensão aplicada em função da deformação e, a partir dele, obter dados sobre o modulo de elasticidade, a resistência à tração, o limite de escoamento, a redução de área e a ductilidade do material.

A norma utilizada para a realização dos ensaios foi a ASTM D638. Os corpos de prova também foram processados nas dimensões da norma. Para o ensaio foi utilizado um extensômetro de 50 mm.

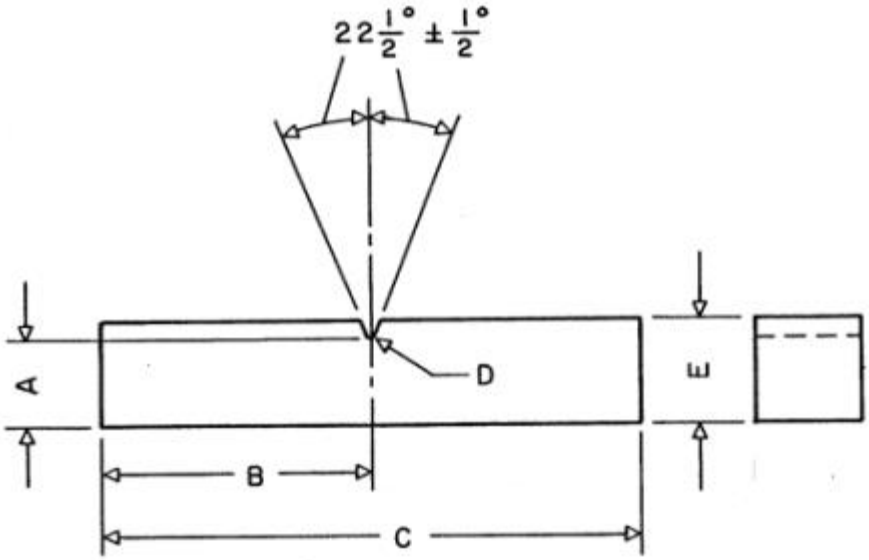
Os primeiros ensaios de tração foram realizados seguindo a norma, com velocidade de 50 mm/min, porém, nesta velocidade alguns corpos de prova não romperam. Para efeito comparativo foram realizados ensaios com velocidade de 80 mm/min, uma vez que todos os corpos de prova romperam nesta condição.

Foram ensaiados ao menos 4 corpos de prova para cada composição e foi calculada a média das propriedades destes, assim como o desvio padrão das medidas.

3.2.2.2 Ensaio de impacto

O ensaio de impacto consiste na aplicação de carga de natureza dinâmica em um corpo de prova. Neste trabalho foi utilizada a norma ASTM D256 para ensaios de impacto em corpos de prova Izod com entalhe (Figura 21).

Figura 21 - Dimensões do corpo de prova Izod para ensaios de impacto



A	10.16 ± 0.05	0.400 ± 0.002
B	31.8 ± 1.0	1.25 ± 0.04
C	63.5 ± 2.0	2.50 ± 0.08
D	0.25R ± 0.05	0.010R ± 0.002
E	12.70 ± 0.20	0.500 ± 0.008

Fonte: ASTM D256, 2002

A máquina utilizada neste ensaio foi a CEAST 950 da marca Instron (Figura 22).

Figura 22 - Equipamento para ensaios de impacto CEAST 950 (Instron)

Fonte: Tonini, 2017

Todos os ensaios foram realizados na temperatura ambiente e com um martelo de carga de 5,5 J. Foram ensaiados 5 corpos de prova para cada composição e foram tiradas as médias e desvio padrão dos valores de energia absorvida em cada corpo de prova.

As blendas PP/SEBS/NS em suas diferentes composições foram ensaiadas pelo método Charpy e Izod na temperatura ambiente. Porém, os corpos de prova da composição 60/40 não romperam, o que levou a realização de um ensaio Izod em uma temperatura de -70 °C. No entanto, as amostras apresentaram uma baixa resistência ao impacto nesta condição, onde não foi possível obter uma medida mensurável de energia absorvida pelo ensaio. Por fim, foi decidido utilizar os resultados do ensaio Izod na temperatura ambiente para fins comparativos, mesmo com o não rompimento de algumas amostras.

3.2.2.3 Determinação de temperatura de deflexão térmica (HDT)

A determinação da temperatura de deflexão térmica (HDT) consiste na aplicação de uma carga perpendicular a um corpo de prova apoiado em suas extremidades. Além disso, o corpo de prova fica imerso em um banho de silicone que é aquecido de forma controlada. A temperatura em que o polímero atingir uma certa deflexão estipulada pela norma é definida temperatura de deflexão térmica (ASTM D648, 2018).

Neste ensaio foi utilizada uma carga de 1,82 MPa com taxa de variação de temperatura de 2 ± 0,2 ºC/min. O final do ensaio ocorreu quando a deflexão no centro do corpo de prova foi de 0,25 mm, sendo a temperatura neste momento a HDT do polímero em análise.

Na Figura 23 é possível observar o aparelho HDT·VICAT utilizado para a realização destes ensaios.

Figura 23 – Equipamento utilizado para o ensaio HDT

Fonte: Tonini, 2017

3.2.2.4 Análise morfológica no microscópio eletrônico de varredura (MEV)

O MEV é um microscópio de alta magnificação, comumente utilizado para investigar morfologias de metais, cerâmicas e polímeros.

O princípio de funcionamento do MEV é baseado na aceleração de elétrons que então são emitidos na amostra na forma de feixe. No caminho, o feixe é alinhado e focalizado por lentes condensadoras. Os elétrons então interagem com a superfície da amostra, onde perdem energia por dispersão e absorção. O resultado desta interação é a geração de elétrons secundários, retroespalhados, Auger e raios-x característicos, que são captados por sensores acoplados ao equipamento.

Para a análise do tamanho da fase dispersa das bendas no MEV foi realizada uma fratura criogênica. As amostras de impacto entalhadas ficaram por 1 hora no nitrogênio líquido e em seguida foram fraturadas. A fase dispersa de SEBS foi dissolvida em ciclohexano na temperatura ambiente por 1 hora.

3.2.3 Análise de variância ANOVA

A análise de variância estatística ANOVA é utilizada quando é preciso avaliar se duas médias de duas ou mais populações podem ser consideradas iguais.

Para tal análise, é definido o valor-p como a probabilidade de que a média de todas as populações são iguais (hipótese nula) e caso esse valor seja menor que 0,05, é considerado que ao menos uma das populações avaliadas seja divergente (hipótese alternativa).

Além disso, ao utilizar o software Excel para realizar tal análise, deve-se também analisar o valor F, que representa a razão entre duas variâncias estudadas. Tal F deve ser menor que um F-crítico, que surge da tabela de distribuição dos valores atribuídos a F.

3.2.4 Seleção de materiais através do software GRANTA EduPack

O *GRANTA EduPack* é um *software* para seleção de materiais e processos muito utilizado na engenharia de materiais.

Através deste, foram selecionadas blendas poliméricas com propriedades mecânicas semelhantes às da PP/SEBS/NS, para que uma comparação entre suas propriedades e custos pudesse ser feita. Após essa seleção, foram traçados gráficos no *software* de resistência à tração por preço e de tenacidade ao impacto por módulo, e uma análise comparativa foi realizada.

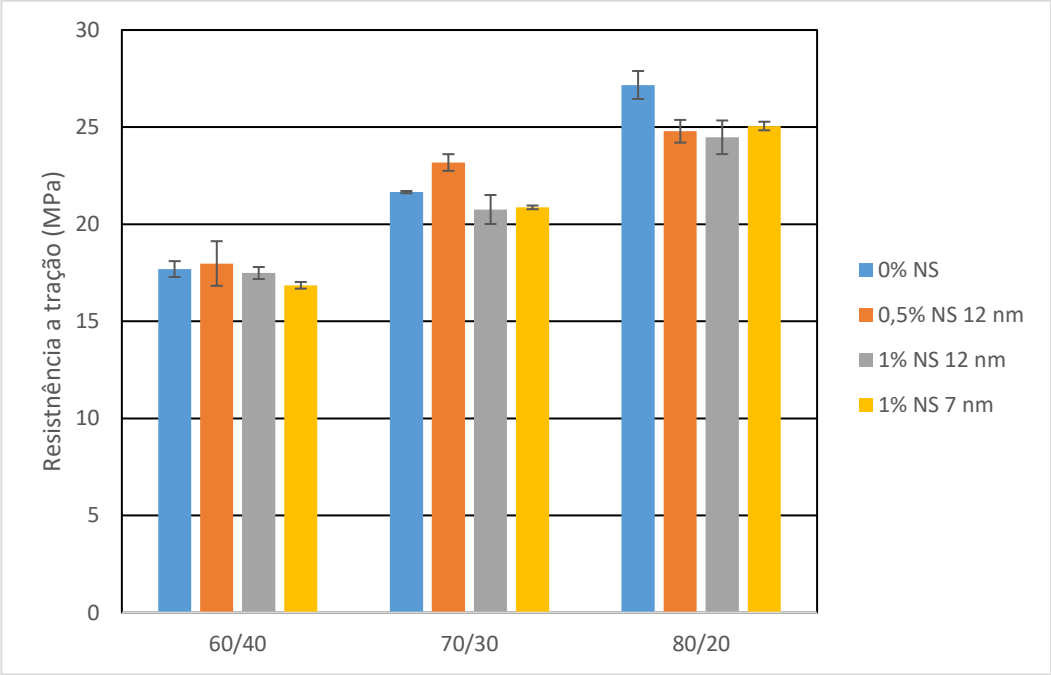
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão analisadas propriedades mecânicas e térmicas da blenda PP/SEBS/NS em diferentes composições e com diferentes tamanhos de nanosílica. O primeiro tópico (4.1) apresentará os resultados obtidos a partir da caracterização dos materiais. Esses resultados serão discutidos nos tópicos seguintes, avaliando separadamente o efeito da composição da blenda e da concentração e tamanho da nanosílica. Por fim, será apresentada uma análise comparativa entre a blenda compósito PP/SEBS e outras blendas semelhantes através do *software GRANTA EduPack.*

4.1 RESULTADOS

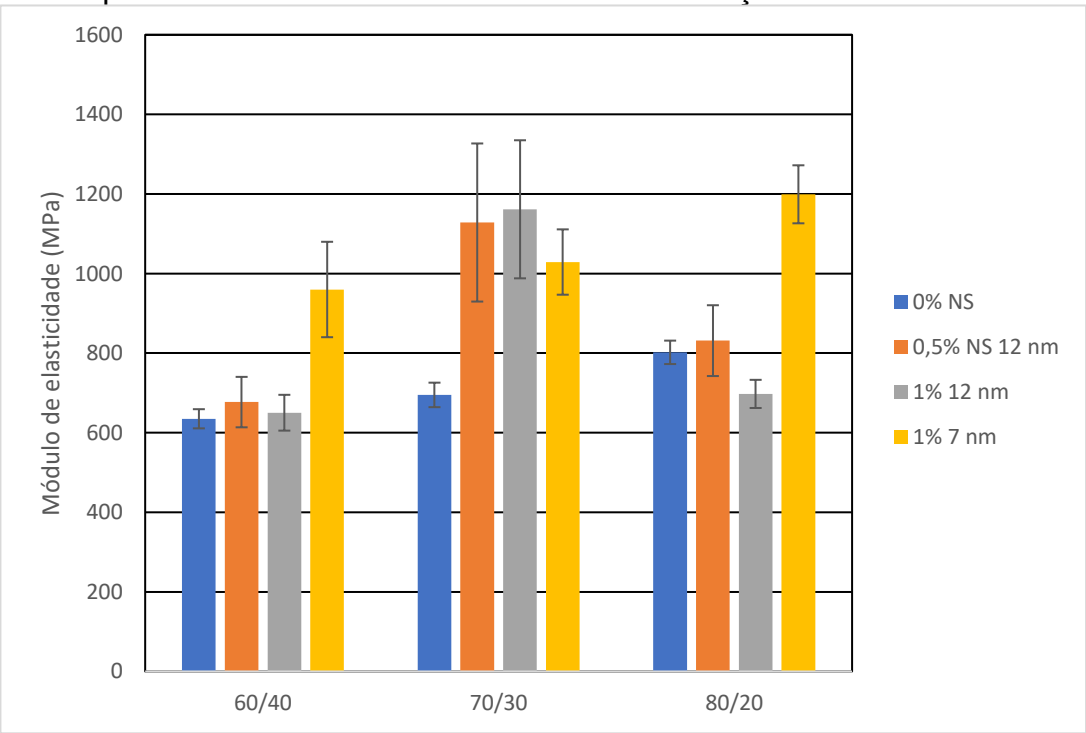
O estudo de Martos (2017) realizado no Centro Universitário FEI também estudou a blenda PP/SEBS nas composições 60/40, 70/30 e 80/20 com adição de nanosílica (0,5 e 1%). Porém a nanosílica utilizada em seu trabalho foi de 12 nm, o que permitiu a comparação com este estudo que utiliza a NS de 7 nm. As propriedades comparadas foram a resistência à tração, as tenacidades à tração e ao impacto, o módulo de elasticidade e a temperatura de deflexão térmica (Figuras 24, 25, 26, 27 e 28).

Figura 24 - Resistência à tração da blenda PP/SEBS em diferentes composições, pura e com diferentes tamanhos e concentração de nanosílica



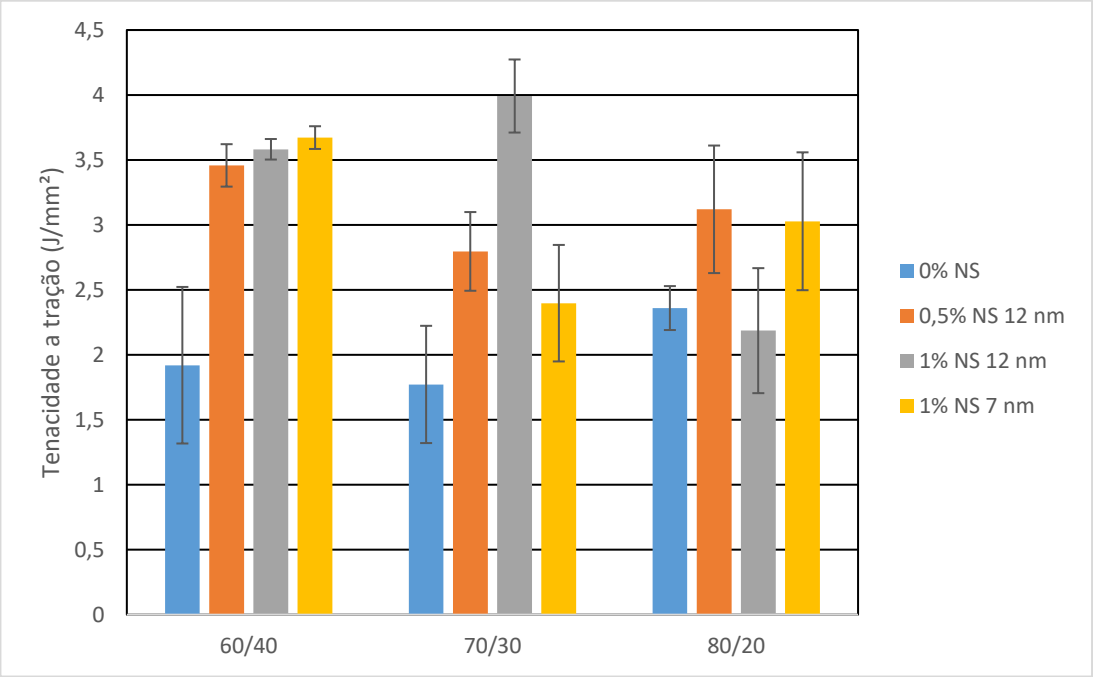
Fonte: Autor, 2020

Figura 25 - Módulo de elasticidade da blenda PP/SEBS em diferentes composições, pura e com diferentes tamanhos e concentração de nanosílica



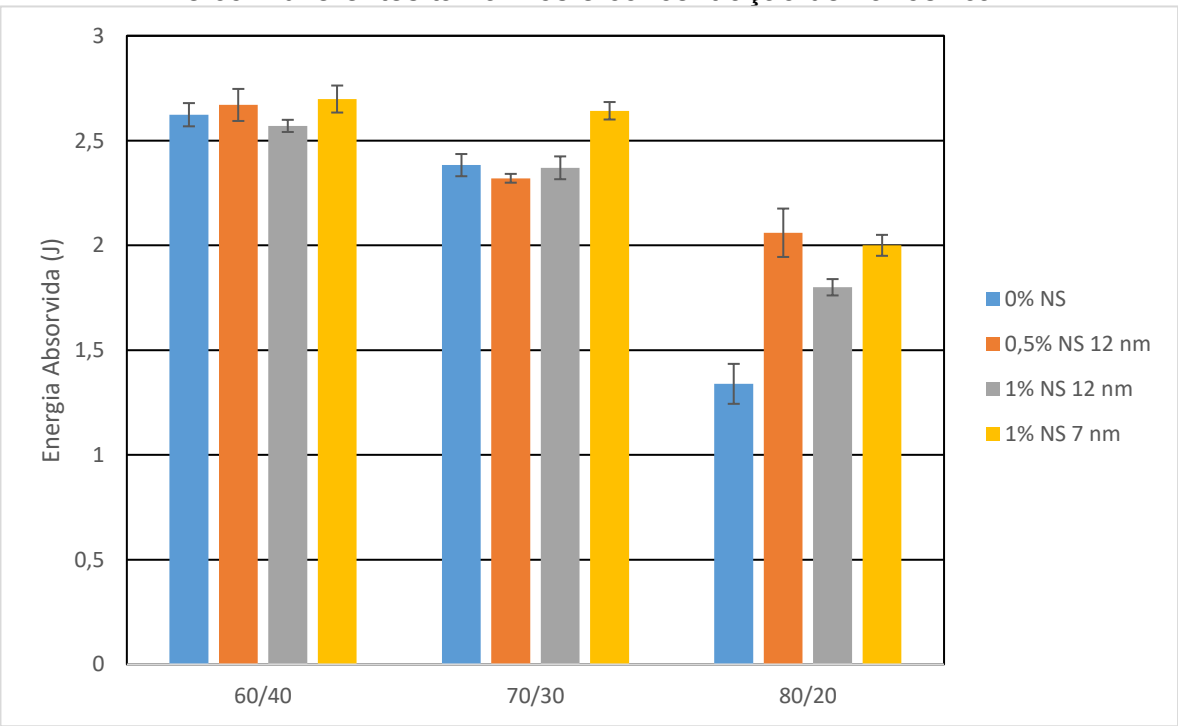
Fonte: Autor, 2020

Figura 26 - Tenacidade à tração da blenda PP/SEBS em diferentes composições, pura e com diferentes tamanhos e concentração de nanosílica



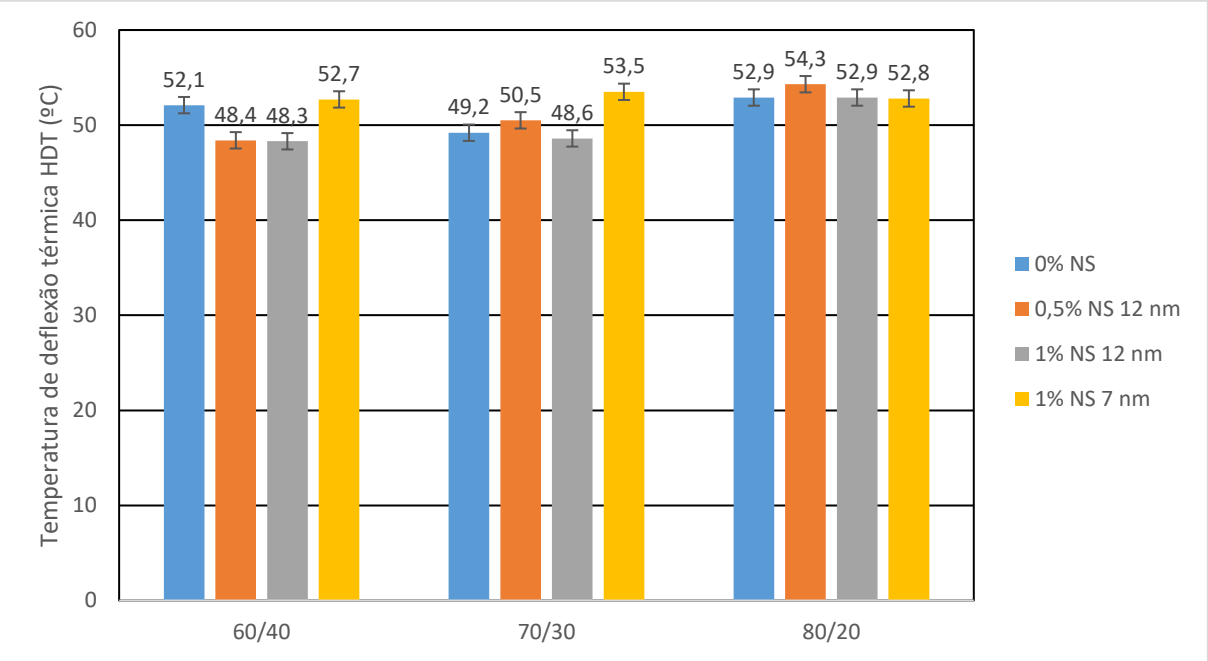
Fonte: Autor, 2020

Figura 27 – Energia absorvida da blenda PP/SEBS em diferentes composições, pura e com diferentes tamanhos e concentração de nanosílica



Fonte: 2020, Tonini

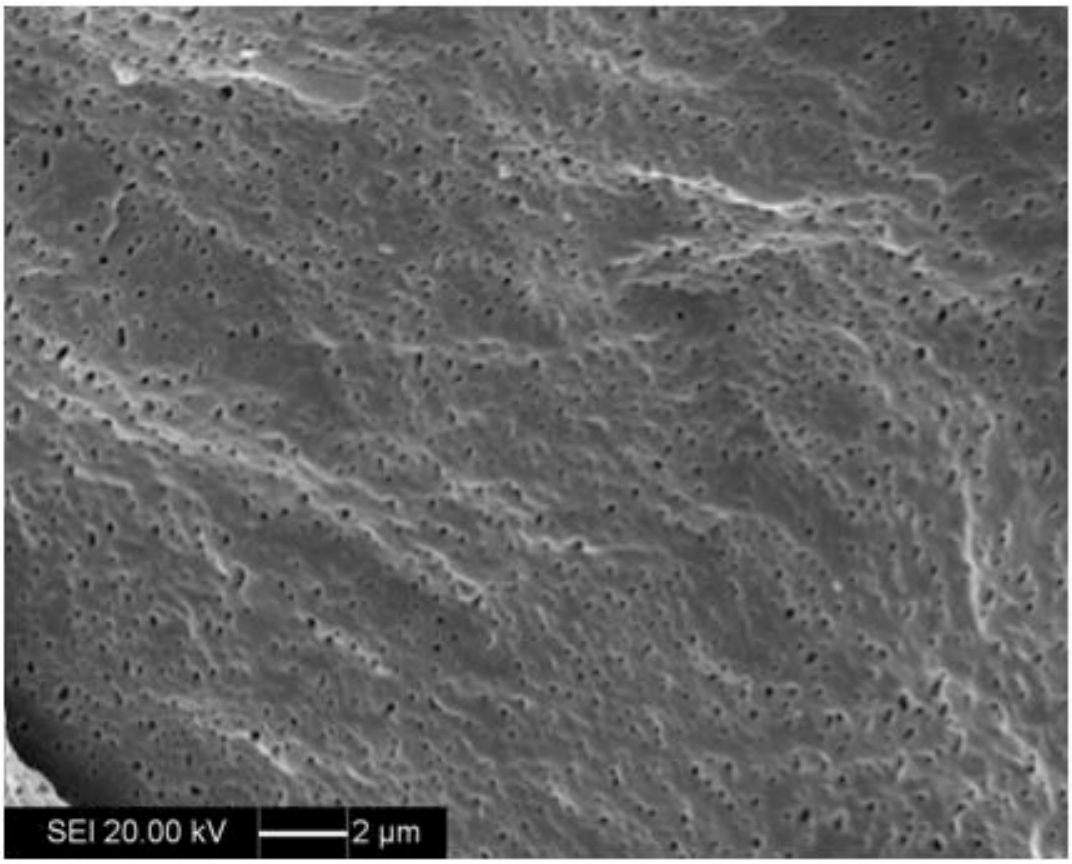
Figura 28 – Temperatura de deflexão térmica (HDT) tração da blenda PP/SEBS em diferentes composições, pura e com diferentes tipos de nanosílica



Fonte: Autor, 2020

A Figura 29 apresenta uma imagem da superfície de fratura criogênica da composição 80/20 após ataque em ciclohexano para dissolução do SEBS. Pode ser observado que o tamanho da fase dispersa dessa blenda é bastante reduzido, com diâmetro médio menor que 0,5 μm. Além disso, o SEBS, ao sofrer uma fratura em temperatura ambiente, fica encoberto pela matriz de PP, dificultando a sua visualização. Também a análise da superfície após fratura criogênica da blenda não foi conclusiva, pois em apenas algumas regiões foi possível observar a fase dispersa. Em função de diversos problemas encontrados para a realização das análises de MEV, não foi possível explorar cuidadosamente a morfologia das blendas obtidas nesse trabalho.

Figura 29 – Superfície de fratura da blenda PP/SEBS de composição 80/20



Fonte: Tonini, 2017

4.2 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Nesta seção serão discutidos os resultados apresentados previamente em 3 tópicos, visando analisar os efeitos da concentração de SEBS, da concentração de nanosílica e do tamanho da nanosílica.

4.2.1 Efeito da concentração de SEBS

Analisando as Figuras 24 e 25, é possível observar que o aumento de SEBS, independente da presença ou não de nanosílica, diminui a resistência à tração e o módulo de elasticidade na blenda. Esse comportamento é esperado, pois é característico do processo de tenacificação por adição de fase borrachosa. Tal resultado coincide com o encontrado nos trabalhos de Martos (2017) e Panaitescu et al. (2012). Da Figura 26, aparentemente houve um aumento na tenacidade à tração da composição 80/20 em relação a 60/40 e 70/30, o que é atípico para o procedimento de tenacificação. Porém, através da análise ANOVA, verificou-se que as diferenças

observadas não são estatisticamente significantes, como pode ser observado em todos os valores de $p > 0,05$ no Apêndice 1.

Além dos resultados do ensaio de tração, nota-se, através da Figura 27 que o SEBS também teve o efeito esperado pela tenacificação, pois quanto maior sua concentração no PP, maior foi a energia absorvida ao impacto. Também é observado o mesmo comportamento nos trabalhos de Martos (2017) e Panaitescu et al. (2012).
A temperatura de deflexão térmica foi reduzida em 3,7 ºC com o aumento de 20 para 30% de SEBS na blenda como mostra a Figura 26. No entanto, com 40% de SEBS a blenda apresentou uma temperatura maior que na composição 70/30. Como algumas composições foram ensaiadas apenas uma vez, a faixa de erro dos resultados que foram ensaiados mais vezes foi utilizada para todos, assumindo que o erro da técnica é o mesmo.

4.2.2 Efeito da concentração de nanosílica

Com a análise de variância ANOVA, foi constatado que apenas as composições 70/30 e 80/20 sofreram uma redução significante na resistência a traçãp ($p > 0,05$), enquanto a composição 60/40 teve um valor $p < 0,05$ (Apêndice 2).
Tomando como base a nanosílica de 7 nm para comparação, nota-se que sua adição aumentou de maneira eficaz o módulo de elasticidade da blenda PP/SEBS (Figura 25).

Na Figura 26, observa-se um alto desvio padrão na análise da tenacidade à tração. Tal fato provavelmente está relacionado com a alta velocidade de ensaio (80 mm/min), uma vez que qualquer defeito ou imperfeição nos corpos de prova pode ter resultado em uma fratura antecipada, devido a maior velocidade do ensaio. Contudo, ainda é possível notar que no geral as amostras contendo nanosílica desempenharam melhor na tenacidade à tração.

A tenacidade ao impacto da blenda 60/40 não foi afetada pela nanosílica de 7 nm ($p > 0,05$), porém as de composição 70/30 e 80/20 tiveram um aumento significativo com a presença de nanosílica com valor $p < 0,05$ (Apêndice 4). Neste caso, é possível que a nanosílica esteja atuando como um agente compatibilizante, reduzindo o tamanho das partículas da fase dispersa nestas composições, como foi observado com outras nanocargas de forma semelhante pelos autores Elias et al. (2008), Sangroniz et al. (2016), Zhang et al. (2004) e Yang et al. (2007). Uma hipótese

para a nanosílica não afetar a composição 60/40 é de que a quantidade (1%) de NS é pouca para compatibilizar toda a área superficial entre a matriz e fase dispersa, que pela maior quantidade de SEBS, é maior nesta composição. Outra hipótese é a de que a morfologia da composição 60/40 seja predominantemente co-contínua, e portanto apresenta piores propriedades mecânicas .

Comparando a blenda sem nanosílica com a que contém NS de 7 nm, observa-se que na composição 80/20 a temperatura de deflexão térmica praticamente não foi afetada pela presença da nanocarga. Porém, para as composições 70/30 e 60/40 aumentaram em 8,13% e 1,15%, respectivamente (Figura 28).

4.2.3 Efeito do tamanho da nanosílica

Da Figura 24, observa-se que a adição de nanosílica aumenta a resistência a tração da blenda 70/30 com 0,5% de NS de 12 nm e tal fato foi comprovado pela análise ANOVA com valor $p < 0,05$ (Apêndice 5). As demais adições de nanosílica para as diferentes composições não trouxeram uma diferença significativa na alteração da resistência mecânica da blenda PP/SEBS.

A nanosílica de 12 nm, em qualquer concentração, somente aumentou o módulo de elasticidade na blenda 70/30, porém reduziu seu valor na blenda 80/20 com 1% de NS, com um valor de $p < 0,05$ (Apêndice 6) (Figura 25). Nas demais concentrações não apresentou mudança estatisticamente significativa. Para esta propriedade a nanosílica de 7 nm foi mais eficaz, aumentando o módulo em todas as 3 composições da blenda PP/SEBS.

É notável através da Figura 26 que a adição de qualquer nanosílica, em qualquer concentração, aumenta a tenacidade a tração da blenda PP/SEBS. É importante ressaltar que na composição 60/40 este aumento foi significativamente maior. Nesta composição 1% de nanosílica apresentou os melhores resultados, independentemente de seu tamanho ($p > 0,05$) como observa-se no Apêndice 7.

A partir da Figura 27, nota-se que para a composição 80/20, qualquer adição das nanosílicas utilizadas garante uma melhora significativa na energia absorvida ao impacto. Na composição 70/30, apenas a adição de 1% NS 7 nm resultou na melhora desta propriedade. Por outro lado, no caso da adição da NS de 12 nm não foi observada alteração nessa propriedade para nenhuma composição (0,5 ou 1 %), do valor de $p > 0,05$ observado no Apêndice 8. O desvio da blenda 60/40 com 0% NS se

intercepta com o de todas composições e tamanhos de nanosílica. A análise ANOVA (Apêndice 9) comprovou que nenhuma concentração, de qualquer tamanho de NS, modificou significantemente esta composição, todos tendo $p > 0,05$. Mais uma vez, a hipótese é de que a blenda 60/40 necessita de uma concentração maior de nanosílica para atuar nas interfaces entre matriz e fase dispersa. Levando em conta esta hipótese, pode-se explicar o fato da melhora (quando houve) na resistência ao impacto da blenda 70/30 relacionada a adição de nanosílica ter sido menor que na composição 80/20. Outra hipótese, mais uma vez, é a de que a composição 60/40 é composta predominantemente pela morfologia co-contínua, cujo as propriedades mecânicas são inferiores à morfologia de dispersão de gotas.

Na composição 60/40, a nanosílica de 12 nm reduziu a temperatura de deflexão térmica em 7,1% e 7,3% para a adição de 0,5 e 1%, respectivamente. Nas blendas 70/30 e 80/20, esta diferença não foi maior que 1,5 ºC para a mesma nanosílica. Já a NS de 7 nm aumentou significativamente a HDT da blenda 70/30, enquanto praticamente não alterou a HDT das demais composições (Figura 28).

4.4 ANÁLISE COMPARATIVA DA BLENDA PP/SEBS E OUTRAS BLENDAS COMERCIAIS

Utilizando o *software GRANTA EduPack*, com a base de dados *Level 3 Polymer*, foram selecionadas algumas blendas poliméricas semelhantes à PP/SEBS (levando em conta propriedades mecânicas), a fim de avaliar a viabilidade e pertinência do uso comercial. Para isto, foi considerada a similaridade das resistência à tração e ao impacto, assim como os usos típicos destes materiais. Como critério de seleção, foi utilizada a função *Find Similar* no *EduPack* para localizar materiais equivalentes.

Foi possível encontrar o PP e SEBS equivalentes aos utilizados neste trabalho no *EduPack*, porém nem a blenda, nem a nanosílica destá disponível em sua base dados. Portanto, para estimar o preço da blenda compósito nas diferentes composições estudadas neste trabalho, foram utilizados os preços do PP (R$ 5,50/kg) e SEBS(R$ 10,90/kg) separadamente, e o preço da nanosílica foi obtido de um fornecedor da internet (ALIBABA, 2020), sendo este R$ 64,80/kg. Assim, o preço de cada uma das composições pode ser observado na Figura 30.

Figura 30 – Estimativa do preço por kg da blenda PP/SEBS/NS em diferentes composições

Fonte: Autor, 2020

Foram então plotados no *GRANTA EduPack,* relacionando as propriedades mecânicas de resistência à tração, módulo de elasticidade e resistência ao impacto com o preço de blendas poliméricas semelhantes encontradas no software, como é observado nas Figuras 31 e 32, respectivamente.

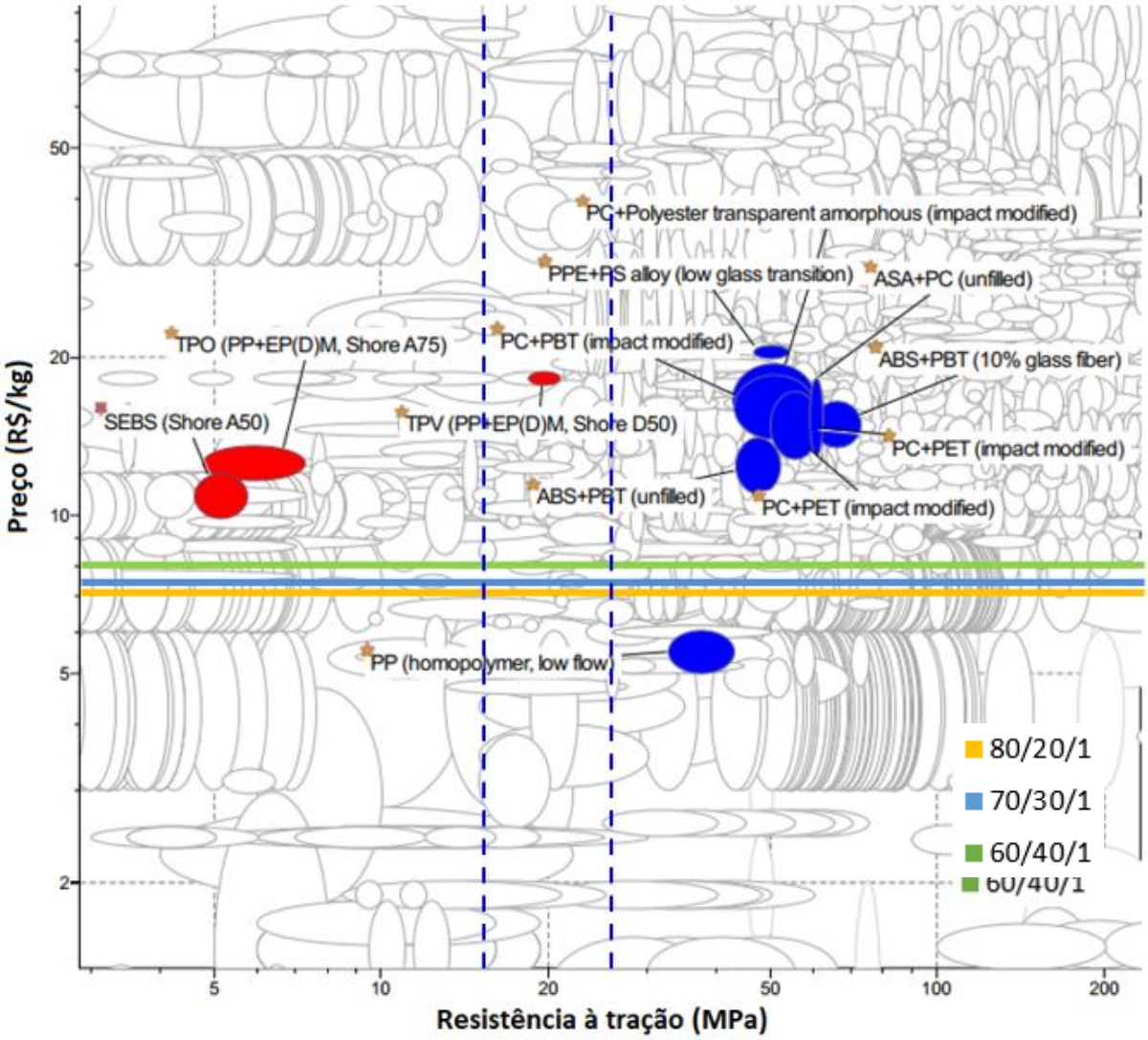
Percebe-se na Figura 31 que o preço estimado de qualquer composição da blenda PP/SEBS/NS ainda é significativamente menor que o de qualquer uma das blendas analisadas. Nota-se ainda que a maior parte das blendas encontradas pelo software ainda teria uma resistência à tração maior, porém quando se compara com blendas PP + EPDM (Shore A75 e Shore D50), qualquer uma das composições da blenda PP/SEBS/NS serão ainda mais resistentes à tração, se comparados com os resultados da Figura 31.

A partir da análise da Figura 32, considerando que os resultados da tenacidade ao impacto da blenda PP/SEBS/NS possuem valores entre os resultados do PP e SEBS separadamente (uma vez que o EduPack não apresenta a opção de energia absorvida), e os valores de módulo de elasticidade dados pelas retas no gráfico, nota-se que a blenda ainda teria resultados próximos que o das blendas encontradas pelo *EduPack*.

Na Tabela 8 é possível observar algumas aplicações dos principais polímeros selecionados no *software*. Considerando o valor significativamente menor e as

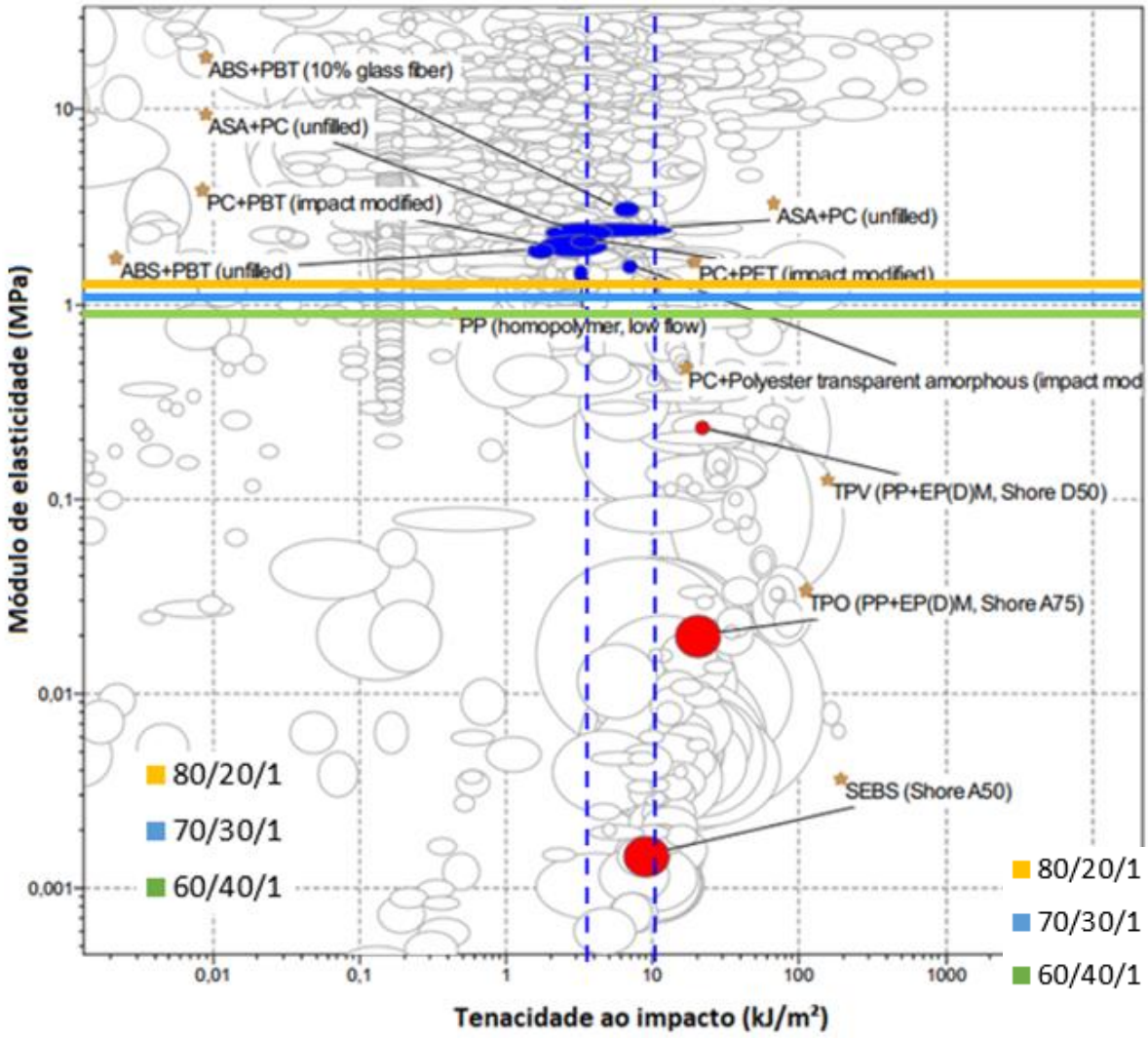
propriedades bastante compatíveis, a blenda PP/SEBS/NS pode ser utilizada para substituir aplicações onde outras blendas são utilizadas, tais como: aplicações automotivas (partes externas e painéis internos), juntas, aplicações elétricas (revestimento de cabos) e aplicações médicas, ainda que caiba uma análise cuidadosa de outras propriedades para estas duas últimas aplicações. (EDUPACK, 2020).

Figura 31 – Relação entre preço e resistência à tração de blendas poliméricas semelhantes à PP/SEBS, além do PP e SEBS puros. As linhas coloridas representam as composições da blenda identificadas na legenda. As linhas pontilhadas representam a faixa de resistência à tração, dependendo da concentração da blenda PP/SEBS/NS



Fonte: Autor, 2020

Figura 32 – Relação entre módulo de elasticidade e tenacidade ao impacto de blendas poliméricas semelhantes à PP/SEBS, além do PP e SEBS puros. As linhas coloridas representam as composições da blenda identificadas na legenda. As linhas pontilhadas representam a faixa de resistência ao impacto, dependendo da concentração da blenda PP/SEBS/NS.



Fonte: Autor, 2020

Tabela 8 – Aplicações de algumas blendas selecionadas pelo *software GRANTA EduPack*

Blenda	Aplicações
TPO (PP+EP(D)M, Shore A75)	Indústria automobilística, aplicações eletrônicas, lacres e selos.
TPV (PP +EP(D)M, Shore D50)	Indústria automotiva e de alimentos, conectores, painéis e aplicações médicas
ABS + PBT	Indústria automobilística, aplicações eletrônicas, impressoras.
PPE + PS	Componentes elétricos, displays, indústria automobilística
PC + PET	Aplicações automotivas, produtos eletrônicos, indústria de alimentos

Fonte: Autor, 2020

5 CONCLUSÃO

O estudo da influência da adição de nanosílica nas propriedades mecânicas e térmicas da blenda PP/SEBS em diferentes concentrações mostrou que com o aumento de SEBS na blenda, houve um aumento na resistência ao impacto e uma redução do módulo de elasticidade e da resistência à tração da blenda PP/SEBS.

que a tenacificação (no que se refere a resistência ao impacto) aumenta com o teor de SEBS na blenda, ao mesmo tempo que reduz seu módulo de elasticidade e a resistência à tração, o que é esperado em um processo de tenacificação. Os menores valores de tenacidade à tração das blendas 60/40 e 70/30, comparados a 80/20 indica que nestas composições a formação da morfologia co-contínua seja favorecida, uma vez que estas possuem maior quantidade de SEBS.

A adição de 1% de nanosílica de 7 nm levou a uma redução moderada na resistência à tração das blendas 70/30 e 80/20. Porém, todas as composições com NS tiveram um aumento no módulo e na tenacidade à tração (com exceção a 80/20 que não sofreu alteração). A NS aumentou significativamente a resistência ao impacto das blendas 70/30 e 80/20, porém não alterou a 60/40. Uma hipótese levantada é a que a morfologia co-contínua é favorecida nesta composição, por estar mais próxima da equivalência (50/50). Outro fato é o de que, mesmo que a nanosílica esteja atuando como um agente compatibilizante, a adição de apenas 1% não deve ser suficiente para a blenda 60/40, que possui muito mais interfaces entre matriz e fase dispersa que as outras.

A nanosílica de 12 nm, em qualquer concentração, modificou significativamente o módulo de elasticidade da blenda PP/SEBS, enquanto a de 7 nm melhorou esta propriedade em todas as composições. No entanto, a adição de qualquer NS levou ao aumento da tenacidade à tração nas blendas, sendo este efeito mais notável na composição 60/40. A NS de 7 nm foi mais efetiva que a de 12 nm na tenacificação, uma vez que a primeira aumentou os valores das blendas 70/30 e 80/20, enquanto que a segunda apenas a tenacidade da composição 80/20. Mais uma vez, hipótese é a de que quanto maior for a quantidade de SEBS na blenda, maior deve ser a quantidade de NS para atuar como compatibilizante, uma vez que a melhora na resistência ao impacto da blenda 80/20 foi maior do que na 70/30, para qualquer tamanho de nanosílica.

Análises de MEV das blendas foram dificultadas em função da excelente compatibilidade entre as fases, além de alguns problemas que o equipamento apresentou durante a realização desse trabalho. Foi visto que a nanosílica de 7 nm tendeu a não alterar a temperatura de deflexão térmica da blenda PP/SEBS (com exceção para a composição 70/30), enquanto a de 12 nm a reduziu apenas na composição 60/40, sendo praticamente constante nas demais.

Ainda uma análise comparativa entre a blenda PP/SEBS/NS demonstrou que, considerando apenas propriedades mecânicas, esta blenda pode ser utilizada para substituir aplicações onde outras blendas são empregadas, tais como na indústria automotivas (partes externas e painéis internos), juntas, aplicações elétricas (revestimento de cabos) e aplicações médicas. Vale ressaltar que foram analisadas propriedades mecânicas para esta comparação. São recomendadas outras análises para determinadas aplicações como a médica.

REFERÊNCIAS

ASTM D648-18. **Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018.

ALIBABA. **Silica Fumed Price / SiO2 Hydrophobic Nano Silica Powder / Silica SiO2 99%,** 2020. Disponível em: https://portuguese.alibaba.com/product-detail/silica-fumed-price-sio2-hydrophobic-nano-silica-powder-silica-sio2-99-price62259247726.html?spm=a2700.8699010.normalList.17.ca3e78b3Od8Nse. Acesso em: 21/10/2020.

BENDJAOUAHDOU, C.; BENSAAD, S. **The effects of organoclay on the morphology and balance properties of an immiscible Polypropylene/Natural Rubber blend.** Energy Procedia v. 36, p. 574-590, 2013.

BUCKNALL, C.B. **Toughened Plastics. Applied Science**. London. p. 137-177, 286-289; 1977.

CALLISTER, W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Sétima Edição. LTC, 2007.

CAROLAN, D. et al. **Co-continuous polymer systems: A numerical investigation**. Computational Materials Science, v. 98, 2015.

CERESANA. **Polypropylene Market Report**, 2020. Disponível em: https://www.ceresana.com/en/market-studies/plastics/polypropylene/. Acesso em: 24 de novembro de 2020.

CIMINELLI, R.R. **Critério para a formulação de cargas e reforços minerais em termoplásticos** em: CONGRESSO BRASILEIRO DO PLÁSTICO REFORÇADO, 5., 1988, São Paulo. Anais. São Paulo:Associação Brasileira de Plástico Reforçado, 1988.

DE LUNA, M. S.; FILIPPONE, G. **Effects of nanoparticles on the morphology of immiscible polymer blends-Challenges and opportunities**, Eur. Polym. J. v. 79, 198–218, 2016.

DOUGNAC, V.N.; ALAMILLO, R.; PEOPLES, B.C.; QUIJADA, R. **Effect of particle diameter on the permeability of polypropylene/SiO2 nanocomposites.** Polymer v. 51, p. 2918-2926, 2010.

EDUPACK. **GRANTA EduPack 2020**. Versão 20.1.0. Granta Design Limited, 2020.

ELIAS, L.; FENOUILLOT, F.; MAJESTE, J.C.; CASSAGNAU, P. **Morphology and rheology of immiscible polymer blends filled with silica nanoparticles.** Polymer v. 48, p. 6029-6040, 2007.

ELIAS, L.; FENOUILLOT, F.; MAJESTE, J.C.; CASSAGNAU, P.; ALCOUFFE, P. **Immiscible polymer blends stabilized with nano-silica particles: Rheology and effective interfacial tension**. Polymer v. 49, p. 4378–4385, 2008.

EUROPA. **Nanomaterials.** Disponível em: https://ec.europa.eu/health/scientific_committees/opinions_layman/nanomaterials/en/index.htm. Acesso em 10 de novembro de 2020.

JIANG, W.; TJONG, S.C.; LI, R.K.Y. **Brittle-tough transition in PP/EPDM blends: effects of interparticle distance and tensile deformation speed**. Polymer, v. 41, p. 3479-3482, 2000.

KINLOCH, A.J.; YOUNG, R.J. **Fracture Behaviour of Polymers**, Springer Science+Business Media Dordrecht, 1995.

KRATON - **PRODUCT FAMILIES KRATON® G SEBS/SEPS**. Disponível em http://www.kraton.com/products/kraton_g_sebs_seps.php. Acesso em 02 de abril de 2020.

KRISHNAN, A.K.; JOSE, C.; ROHITH, K.R.; GEORGE, K.E. Sisal nanofibril reinforced polypropylene/polystyrene blends: **Morphology, mechanical, dynamic mechanical and water transmission studies.** Industrial Crops and Products, v. 71, p. 173-184, 2015.

LAOUTID, F.; ESTRADA E.; MICHELL, R. B.; BONNAUD, A. L.; MÜLLER, A. J.; DUBOIS, P. **The influence of nanosilica on the nucleation, crystallization and tensile properties of PP-PC and PP-PA blends**, Polymer 54, 3982–3993, 2013.

LEE, J.K. et al. **Evolution of a dispersed morphology from a co-continous morphology in immiscible polymer blends**. Polymer, v. 40, p. 2521, 1999.

MARTINS, C.G.; LAROCCA, N.M.; PAUL D.R.; PESSAN L.A. **Nanocomposites formed from polypropylene/EVA blends.** Polymer v. 50, p. 1743-1754, 2009.

MARTOS, R.L.S. **Efeito da adição de nanosílica na blenda PP/SEBS em diferentes concentrações.** Iniciação Científica PBIC FEI, 2017.

OLIVEIRA, A.D**. Dispersão seletiva de argila montmorilonita em blendas poliméricas de PA6/ABS**. 103f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar), São Carlos, 2009.

PAINATESCU, D.M.; VULUGA, Z.; RADOVICI, C.; NICOLAE C. **Morphological investigation of PP/nanosilica composites containing SEBS.** Polymer Testing, V. 31, p. 355-365, 2012.

PANAITESCU, D.; FIERASCU, R.D.; GABOR; A.R.; NICOLAE, C.A.; **Effect of hemp fiber length on the mechanical and thermal properties of polypropylene/SEBS/hemp fiber composites.** Journal of Materials Research and Technology, v.9(5), p. 10768-10781, 2020.

PALZA, H.; VERGARA, R.; ZAPATA, P. **Composites of polypropylene melt blended with synthesized silica nanoparticles.** Composites Science and Technology v. 71, p. 535-540, 2011.

PERKINS, W.G. **Polymer Toughness and impact resistance.** Polymer Engineering and Science. Vol 39, nº 12, Pag. 2445-2460, 1999.

RABELLO, M.; DE PAOLI, M.A. **Aditivação de Termoplásticos**. 1a Ed., São Paulo: Artliber Editora, 2013.

RIBEIRO, V.F. et al. **Effect of copper nanoparticles on the properties of SEBS/PP compounds.** Polymer Testing, v. 63, p. 204-209, 2017

RODA, D.T. **Roscas para Extrusora**. Disponível em: <http://www.tudosobreplasticos.com/perifericos/roscas.asp>. Acesso em 18 de junho de 2020.

ROTHON, R. **Particulate Filled Polymer Composites**. Londres. Longman Scientific and Technical, 1995.

SANGRONIZ, L. et al. **Linear and non-linear rheological behavior of polypropylene/polyamide blends modified with a compatibilizer agent and nanosílica and its relationship with the morphology**. European Polymer Journal, v. 83, p. 10-21, 2016.

SCAFFARO, R.; BOTTA, L. em THOMAS, S.; SHANKS, S. **Chandrasekharakurup (Eds.), Nanostructured Polymer Blends**, Elsevier, United Kingdom, pp. 133–160, 2014

SPERLING, L.H. **Polymeric Multicomponent Materials: An Introduction**. John Wiley & Sons: New York, 1997.

TAGUET, A.; CASSAGNAU, P.; LOPEZ-CUESTA, J. M. **Structuration, selective dispersion and compatibilizing effect of (nano)fillers in polymer blends**, Prog. Polym. Sci. 39 1526–1563, 2014.

TONINI, L.R. **Efeito da adição de nanosílica nas propriedades mecânicas da blenda PP/SEBS obtida em diferentes concentrações.** Iniciação Científica PBIC FEI, 2017.

TORRECILAS, H.V.; COSTA, L.C.; SOUZA, A.M.C. **Influence of mixing protocol on the morphology and mechanical properties of PP/SEBS/MMT and PP/SEBS/PPgMA/MMT blends.** Polymer Testing, v. 72, p. 322-329, 2018.

UTRACKI, L.A. **Commercial Polymer Blends**. 1a. Ed., London, Weinhein, New York, Tokyo, Melbourne, Madras: Chapman e Hall, 1998.

UTRACKI, L.A. **Compatibilization of polymer blends.** Can J Chem Eng, vol. 80, 1008–1016, 2002.

VACHON, D.J. **Continuous phase silicone blends**, 2003. Disponível em: https://www.google.com/patents/US20030166777. Acesso em 02 de abril de 2020.

VILAR, Walter. **Fabricação dos TPU's**. Disponível em: <http://www.poliuretanos.com.br/Cap6/633Fabricacao.htm>. Acesso em 18 de junho de 2020.

WARD, I. M.; HADLEY, D.W. **An introduction to the mechanical properties of solid polymers**, Chichester: Wiley, 1993.

WU, S. **Chain structure, phase morphology and toughness relationships in polymers and blends**. Polymer Engineering and Science. Vol 30, nº 13, Pag. 753-761, 1990.

WALKER, I.; COLLYER, A. A. **Rubber toughening mechanisms in polymeric materials**. em: Rubber toughened Engineering Plastics (Editado por: A.A. Collyer), London Chapman & Hall, 1994.

YANG, H.; XIAOQING, Z.; QU, C.; LI, B.; ZHANG, L.; ZHANG, Q.; FU, Q. **Largely improved toughness of PP/EPDM blends by adding nano-SiO2 particles.** Polymer v. 48, p. 860-869, 2007.

APÊNDICES

Apêndice 1 – Análise de variância ANOVA para a tenacidade à tração da blenda PP/SEBS entre amostras de diferentes concentrações

60/40 vs 80/20

ANOVA

Fonte da variação	*SQ*	*gl*	*MQ*	*F*	*valor-P*	*F crítico*
Entre grupos	0,484	1	0,484	0,618017	0,454438	5,317655
Dentro dos grupos	6,2652	8	0,78315			
Total	6,7492	9				

70/30 vs 80/20

ANOVA

Fonte da variação	*SQ*	*gl*	*MQ*	*F*	*valor-P*	*F crítico*
Entre grupos	0,86436	1	0,86436	1,8613	0,209615	5,317655
Dentro dos grupos	3,71508	8	0,464385			
Total	4,57944	9				

60/40 vs 70/30

ANOVA

Fonte da variação	*SQ*	*gl*	*MQ*	*F*	*valor-P*	*F crítico*
Entre grupos	0,05476	1	0,05476	0,048326	0,831508	5,317655
Dentro dos grupos	9,06508	8	1,133135			
Total	9,11984	9				

Apêndice 2 – Análise de variância ANOVA para a tensão máxima da blenda PP/SEBS entre as amostras com NS de 7 nm e sem NS, em diferentes concentrações

Concentração PP/SEBS: 60/40

Fonte da variação	*SQ*	*gl*	*MQ*	*F*	*valor-P*	*F crítico*
Entre grupos	1,74724	1	1,74724	4,451	0,067901	5,317655
Dentro dos grupos	3,1404	8	0,39255			
Total	4,88764	9				

Concentração PP/SEBS: 70/30

Fonte da variação	*SQ*	*gl*	*MQ*	*F*	*valor-P*	*F crítico*
Entre grupos	1,54449	1	1,54449	61,47224	5,05E-05	5,317655
Dentro dos grupos	0,201	8	0,025125			
Total	1,74549	9				

Concentração PP/SEBS: 80/20

Fonte da variação	*SQ*	*gl*	*MQ*	*F*	*valor-P*	*F crítico*
Entre grupos	11,15136	1	11,15136	9,839421	0,013872	5,317655
Dentro dos grupos	9,06668	8	1,133335			
Total	20,21804	9				

Apêndice 3 – Análise de variância ANOVA para à tenacidade da blenda PP/SEBS de composição 80/20 pura e com nanosílica de 12 nm

80/20 VS 80/20/1 (NS 12 nm)

ANOVA

Fonte da variação	*SQ*	*gl*	*MQ*	*F*	*valor-P*	*F crítico*
Entre grupos	0,07569	1	0,07569	0,145526	0,712781	5,317655
Dentro dos grupos	4,16092	8	0,520115			
Total	4,23661	9				

Apêndice 4 – Análise de variância ANOVA para a resistência ao impacto da blenda PP/SEBS entre as amostras com e sem nanosílica de 7 nm, em diferentes concentrações

Concentração PP/SEBS: 60/40

Fonte da variação	*SQ*	*gl*	*MQ*	*F*	*valor-P*	*F crítico*
Entre grupos	0,013988	1	0,013988	0,96909	0,353739	5,317655
Dentro dos grupos	0,11547	8	0,014434			
Total	0,129458	9				

Concentração PP/SEBS: 70/30

Fonte da variação	*SQ*	*gl*	*MQ*	*F*	*valor-P*	*F crítico*
Entre grupos	0,168221	1	0,168221	18,49659	0,002613	5,317655
Dentro dos grupos	0,072758	8	0,009095			
Total	0,240979	9				

Concentração PP/SEBS: 80/20

Fonte da variação	*SQ*	*gl*	*MQ*	*F*	*valor-P*	*F crítico*
Entre grupos	0,907817	1	0,907817	30,02546	0,000588	5,317655
Dentro dos grupos	0,241879	8	0,030235			
Total	1,149696	9				

Apêndice 5 – Análise de variância ANOVA para a resistência à tração da blenda PP/SEBS entre as amostras com e sem nanosílica de 7 nm, em diferentes concentrações

0% NS vs 0,5% NS 12 nm

ANOVA

Fonte da variação	*SQ*	*gl*	*MQ*	*F*	*valor-P*	*F crítico*
Entre grupos	5,80644	1	5,80644	15,47662	0,004332	5,317655
Dentro dos grupos	3,0014	8	0,375175			
Total	8,80784	9				

Apêndice 6 – Análise de variância ANOVA para o módulo de elasticidade da blenda PP/SEBS 80/20, entre as amostras com e sem nanosílica de 12 nm.

0% NS vs 0,5% NS 12 nm

ANOVA

Fonte da variação	*SQ*	*gl*	*MQ*	*F*	*valor-P*	*F crítico*
Entre grupos	2157,373	1	2157,373	0,122807	0,735058	5,317655072
Dentro dos grupos	140537,4	8	17567,18			
Total	142694,8	9				

0% NS vs 1% NS 12 nm

ANOVA

Fonte da variação	*SQ*	*gl*	*MQ*	*F*	*valor-P*	*F crítico*
Entre grupos	27307,94	1	27307,94	6,442231	0,034811	5,317655
Dentro dos grupos	33911,16	8	4238,895			
Total	61219,1	9				

Apêndice 7 – Análise de variância ANOVA para a tenacidade à tração da blenda PP/SEBS de composição 60/40 entre nanosílicas de diferentes tamanhos e em diferentes concentrações

0,5% 12 nm vs 1% 12 nm

ANOVA

Fonte da variação	*SQ*	*gl*	*MQ*	*F*	*valor-P*	*F crítico*
Entre grupos	14,641	1	14,641	9,875752	0,013752	5,317655
Dentro dos grupos	11,86016	8	1,48252			
Total	26,50116	9				

1% 12 nm vs 1% 7 nm

ANOVA

Fonte da variação	*SQ*	*gl*	*MQ*	*F*	*valor-P*	*F crítico*
Entre grupos	0,03025	1	0,03025	0,026712	0,874228	5,317655
Dentro dos grupos	9,05976	8	1,13247			
Total	9,09001	9				

0,5% 12 nm vs 1% 7 nm

ANOVA

Fonte da variação	*SQ*	*gl*	*MQ*	*F*	*valor-P*	*F crítico*
Entre grupos	13,34025	1	13,34025	34,48251	0,000373	5,317655
Dentro dos grupos	3,09496	8	0,38687			
Total	16,43521	9				

Apêndice 8 – Análise de variância ANOVA para a resistência ao impacto da blenda PP/SEBS de composição 70/30 entre nanosílicas de diferentes tamanhos e em diferentes concentrações

0% NS vs 0,5% NS 12 nm

ANOVA

Fonte da variação	*SQ*	*gl*	*MQ*	*F*	*valor-P*	*F crítico*
Entre grupos	0,00808	1	0,00808	1,12686	0,323692	5,591448
Dentro dos grupos	0,050194	7	0,007171			
Total	0,058274	8				

0% NS vs 1% NS 12 nm

ANOVA

Fonte da variação	*SQ*	*gl*	*MQ*	*F*	*valor-P*	*F crítico*
Entre grupos	0,000704	1	0,000704	0,061287	0,811578	5,591448
Dentro dos grupos	0,080419	7	0,011488			
Total	0,081123	8				

Apêndice 9 – Análise de variância ANOVA para a resistência ao impacto da blenda PP/SEBS de composição 60/40 entre nanosílicas de diferentes tamanhos em diferentes concetrações

0% NS vs 0,5% NS 12 nm

ANOVA

Fonte da variação	*SQ*	*gl*	*MQ*	*F*	*valor-P*	*F crítico*
Entre grupos	0,00351	1	0,003510008	0,219972	0,655619	5,987378
Dentro dos grupos	0,09574	6	0,015956644			
Total	0,09925	7				

0% NS vs 1% NS 12 nm

ANOVA

Fonte da variação	*SQ*	*gl*	*MQ*	*F*	*valor-P*	*F crítico*
Entre grupos	0,006035	1	0,006035008	0,649626	0,451001	5,987378
Dentro dos grupos	0,05574	6	0,009289978			
Total	0,061775	7				

0% NS vs 1% NS 7 nm

ANOVA

Fonte da variação	*SQ*	*gl*	*MQ*	*F*	*valor-P*	*F crítico*
Entre grupos	0,013988	1	0,0139876	0,96909	0,353739	5,317655
Dentro dos grupos	0,11547	8	0,01443375			
Total	0,129458	9				