

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
COORDENADORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS

**MORFOLOGIA E PROPRIEDADES TÉRMICAS DE COMPÓSITOS
DE HDPE/EVA COM POSS**

PATRÍCIA SCAPINI

Caxias do Sul

2008

PATRÍCIA SCAPINI

**MORFOLOGIA E PROPRIEDADES TÉRMICAS DE COMPÓSITOS
DE HDPE/EVA COM POSS**

**Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em
Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à
obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência
dos Materiais.**

Orientadores: Prof^ª. Dr^ª. Janaina da Silva Crespo

Prof. Dr. Ricardo Vinícius Bof de Oliveira

Caxias do Sul

2008

“MORFOLOGIA E PROPRIEDADES TÉRMICAS DE COMPÓSITOS DE HDPE/EVA COM POSS”

Patrícia Scapini

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento e Simulação de Materiais.

Caxias do Sul, 24 de setembro de 2008.

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Janaina da Silva Crespo (Orientadora – UCS)

Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Ricardo Vinícius Bof de Oliveira (Orientador – UFRGS)

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Leonardo Bresciani Canto

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof. Dr^a. Giovanna Machado

Universidade de Caxias do Sul

Prof^a. Dr^a. Janete E. Zorzi

Universidade de Caxias do Sul

TRABALHO APRESENTADO

Trabalho selecionado para apresentação oral - Oliveira, R. V. B., Scapini, P., Mauler, R. S., Canto, L. B. Thermal Properties of HDPE/EVA/POSS nanocomposites in Program and Proceedings of PPS 24 – The Polymer Processing Society 24th Annual Meeting, p. 397, Salerno – Itália, 2008. ISBN 88-7897-025-5

Trabalho aceito - Scapini, P., Figueroa, C. A., Mauler, R. S., Crespo, J. S., Oliveira, R. V. B. Nanocompósitos de Polietileno e Copolímero Etileno Acetato de Vinila com Silsesquioxanos Poliédricos Oligoméricos – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, novembro de 2008.

ARTIGO SUBMETIDO PARA PUBLICAÇÃO

Scapini, P., Figueroa, C. A., Amorim, C. L. G., Mauler, R. S., Crespo, J. S., Oliveira, R. V. B. Thermal and morphological properties of HDPE/EVA composites with POSS nanostructure, Polymer Bulletin, submitted 2008.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Jandir e Clarice, e a minha irmã,
Maria Angélica, por acreditarem em mim.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Ricardo Vinícius Bof de Oliveira, não apenas um orientador, um amigo. Obrigada pela orientação, apoio, amizade e paciência.

À professora Dr^a. Janaina da Silva Crespo pela orientação deste trabalho e pela amizade.

À Coodenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da Bolsa de Mestrado.

Ao professor Dr. Carlos A. Figueroa, pelo auxílio nas microscopias eletrônicas de varredura e a Dr^a Cíntia L. G. de Amorim, pela colaboração nas análises de difração de raios X.

À empresa Dax Resinas e ao professor Dr. Estevão Freire, pela doação do polietileno.

À amiga e colega Nilcéa Mondadori, pela presença constante e amizade que construímos no decorrer deste período.

Aos professores e colegas do Mestrado em Materiais, e todos mais que colaboraram na elaboração deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES	x
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Aspectos gerais	1
1.2 Justificativa	2
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3 MATERIAIS E MÉTODOS	11
3.1 Materiais utilizados	11
3.2 Métodos	13
3.3 Caracterização	16
Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC	16
Análise Termogravimétrica – TGA	17
Difração de raios X – DRX	17
Microscopia Eletrônica de Varredura – SEM	18
Microanálise por Energia Dispersiva – EDS	18
Análise térmica dinâmico-mecânica – DMA	18
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
Processamento dos nanocompósitos	20
Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC	22
Análise Termogravimétrica – TGA	26
Difração de raios X – DRX	28
Microscopia Eletrônica de Varredura – SEM	31
Microanálise por Energia Dispersiva – EDS	32
Análise térmica dinâmico-mecânica – DMA	35
5 CONCLUSÕES	38
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Composição dos sistemas em estudo	15
Tabela 2	Resultados do processamento obtidos na câmara de mistura	21
Tabela 3	Resumo das transições térmicas: temperaturas de fusão (T_m) e de cristalização (T_c) e grau de cristalinidade (X_c)	25

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Principais estruturas dos silsesquioxanos	8
Figura 2	Fórmula estrutural do HDPE	11
Figura 3	Fórmula estrutural do EVA	12
Figura 4	Fórmula estrutural do POSS	12
Figura 5	Câmara de mistura	13
Figura 6	Curvas de DSC do 2º aquecimento: (a) POSS, (b) HDPE100/POSS, (c) HDPE75/EVA25/POSS, (d) HDPE50/EVA50/POSS, (e) HDPE25/EVA75/POSS e (f) EVA100/POSS	24
Figura 7	Curvas de TGA: (a) POSS, (b) HDPE100/POSS, (c) HDPE75/EVA25/POSS, (d) HDPE50/EVA50/POSS, (e) HDPE25/EVA75/POSS e (f) EVA100/POSS	27
Figura 8	Temperaturas de perda de 25% de massa em função da quantidade de POSS para os compósitos em estudo	28
Figura 9	Difratogramas dos sistemas em estudo: (a) POSS, (b) HDPE100/POSS, (c) HDPE75/EVA25/POSS, (d) HDPE50/EVA50/POSS, (e) HDPE25/EVA75/POSS e (f) EVA100/POSS	30
Figura 10	Micrografias das superfícies fraturadas das amostras em estudo: (a) HDPE, (b) HDPE75/EVA25, (c) HDPE50/EVA50 e (d) HDPE25/EVA75	31
Figura 11	Micrografias e EDS-Si das superfícies fraturadas das amostras contendo 1% de POSS	33
Figura 12	Micrografias e EDS-Si das superfícies fraturadas das amostras contendo 5% de POSS	34
Figura 13	Curvas de módulo de armazenamento (E') e tangente de perda ($\tan\delta$) para os sistemas: (a-b) HDPE100/POSS, (c-d) HDPE50/EVA50/POSS e (e-f) EVA100/POSS	37

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

DMA – Análise térmica dinâmico-mecânica

TGA – Análise termogravimétrica

DSC – Calorimetria diferencial de varredura

EVA – Copolímero etileno acetato de vinila

X_c – Grau de cristalinidade

EDS – Microanálise por energia dispersiva

SEM – Microscopia eletrônica de varredura

MMT – Montmorilonita

CNT – Nanotubo de carbono

PVAc – Poli(acetato de vinila)

PMMA – Poli(metacrilato de metila)

PC – Policarbonato

PS – Poliestireno

PE – Polietileno

HDPE – Polietileno de alta densidade

LDPE – Polietileno de baixa densidade

PP – Polipropileno

i-PP – Polipropileno isotático

PU – Poliuretano

POSS – Silsesquioxano poliédrico oligomérico

T_c – Temperatura de cristalização

T_m – Temperatura de fusão

T_g – Temperatura de transição vítrea

RESUMO

Neste trabalho foram estudados compósitos que apresentam como matriz polimérica uma blenda composta por polietileno de alta densidade (HDPE) e copolímero etileno acetato de vinila (EVA) e como nanocarga, silsesquioxano poliédrico oligomérico (POSS). Os compósitos foram processados em câmara de mistura fechada e caracterizados quanto às propriedades térmicas e morfológicas. Para a preparação dos compósitos foram variadas as concentrações dos componentes da blenda (0, 25, 50, 75 e 100%) e da nanocarga (0, 0,5, 1, 1,5, 2, 5 e 10%). Os resultados de processamento mostraram que o aumento da concentração de POSS na matriz polimérica provocou a agregação do mesmo na matriz polimérica. As análises de calorimetria diferencial de varredura e termogravimetria indicaram que o POSS não afetou as temperaturas de fusão, cristalização e degradação da matriz polimérica. Os resultados de raios X indicaram que a presença do EVA no compósito promoveu o aparecimento de domínios cristalinos em concentrações menores de POSS. A microscopia eletrônica de varredura indicou que as amostras com 1% de POSS apresentam distribuição homogênea na matriz polimérica. Por outro lado, ocorreu a formação de agregados nas amostras com 5% de POSS. Os valores de T_g obtidos por análise térmica dinâmico-mecânica indicaram que o POSS causou um efeito plastificante na fase HDPE e uma redução da mobilidade na fase EVA. Ocorreu um aumento nos valores de módulo de armazenamento com a incorporação de POSS na matriz polimérica.

Palavras-chaves: HDPE, EVA, POSS.

ABSTRACT

In this study composites with a polymeric matrix comprising a blend of high density polyethylene (HDPE) and the copolymer ethylene vinyl acetate (EVA), and with polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) as the nanoclay, were processed and characterized. The composites were processed in a closed mixing chamber and characterized in terms of their thermal and morphological properties. For the preparation of the composites the concentrations of the blend components (0, 25, 50, 75 and 100%) and of the nanoclay (0, 0.5, 1, 1.5, 2, 5 and 10%) were varied. The results of the processing showed that an increase in the POSS concentration in the polymeric matrix caused the aggregation of the system. The differential scanning calorimetry and thermogravimetry analyses indicated that the POSS did not affect the melt, crystallization and degradation temperatures of the polymeric matrix. The X-ray results indicated that the presence of EVA in the composite led to the appearance of crystalline domains at lower POSS concentrations. Scanning electron microscopy indicated that the samples with 1% of POSS have a homogeneous distribution in the polymeric matrix. However, the formation of aggregates occurred in samples with 5% of POSS. The T_g values obtained from the thermo dynamic mechanical analysis indicated that the POSS had a plasticizing effect on the HDPE phase and caused a reduction in the mobility of the EVA phase. There was an increase in the storage modulus values with the incorporation of POSS into the polymeric matrix.

Key-words: HDPE, EVA, POSS.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Aspectos Gerais

Devido à grande necessidade de materiais de engenharia e ao fato dos polímeros puros não apresentarem as propriedades necessárias para determinadas funções, novos materiais devem ser estudados. Recentemente, muita atenção vem sendo dada aos nanocompósitos poliméricos, que compreendem uma classe de materiais formados por substâncias inorgânicas com dimensões nanométricas, tais como argilas e silsesquioxanos, que são dispersos dentro de uma matriz polimérica [1].

O aumento quase exponencial das pesquisas sobre o silsesquioxano poliédrico oligomérico (POSS), bem como a sua versatilidade, sendo compatível com mais de 100 sistemas poliméricos e suas inúmeras aplicações, tornaram-no um dos principais materiais no campo da nanotecnologia [2].

O presente trabalho visa à preparação de compósitos com silsesquioxanos poliédricos oligoméricos (POSS), utilizando a blenda formada por polietileno de alta densidade (HDPE) e copolímero etileno acetato de vinila (EVA) como matriz polimérica. São analisadas as propriedades térmicas, termomecânicas e morfológicas dos compósitos desenvolvidos.

1.2 Justificativa

Existe uma crescente demanda por materiais nanocompósitos poliméricos que possuam boas propriedades mecânicas e estabilidade térmica. Na área biomédica, aeroespacial e outras áreas afins, as aplicações dos nanodispositivos, nanosensores e nanomateriais são fundamentais para o desenvolvimento de tecnologias que utilizam nanopartículas dispersas em matrizes [3]. A incorporação de nanocargas, como argilas, nanotubos de carbono (CNT), silsesquioxanos poliédricos oligoméricos (POSS), em diferentes tamanhos e proporções, em matrizes poliméricas mostram aumento significativo das propriedades mecânicas, térmicas e físico-químicas. Quando incorporado em uma matriz polimérica, o POSS apresenta funcionalidade reativa; esta é uma vantagem que o POSS possui, quando comparado a outras nanocargas. A presença de POSS aumenta as temperaturas de transição vítrea e de decomposição [4].

Assim, o estudo das propriedades térmicas, termomecânicas e morfológicas de compósitos poliméricos à base de POSS é de grande importância científica e tecnológica, visando o desenvolvimento de novos materiais que possam ser utilizados em aplicações especiais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os polímeros são amplamente utilizados em diversas aplicações, devido às suas vantagens: facilidade de produção, baixa massa específica e são dúcteis por natureza [5]. As poliolefinas, em particular o polietileno de alta densidade (HDPE), correspondem a uma fração considerável (17,5% [6]) dos polímeros comercializados atualmente. O baixo grau de ramificação do HDPE permite um melhor empacotamento das moléculas e, como consequência, alto grau de cristalinidade e maior densidade que o polietileno de baixa densidade (LDPE) [7]. Na mesma direção de crescimento comercial encontra-se o copolímero etileno acetato de vinila (EVA), que possui uma vasta gama de aplicações como filmes, adesivos, calçados, entre outros [8]. O EVA possui propriedades intermediárias entre seus dois homopolímeros constituintes, polietileno e poli(acetato de vinila) (PVAc), que são consequência de sua complexa morfologia, composta por uma fase cristalina (unidades etilênicas), uma região interfacial e uma fase amorfa (unidades de acetato de vinila não cristalizadas) [9].

Desde a sua descoberta, os polímeros têm desempenhado um papel cada vez mais importante para a sociedade. No entanto, juntamente com o aumento de aplicações, vieram requisitos mais exigentes, como maior temperatura de uso, maior resistência, etc. A indústria de polímeros tenta suprir essa demanda, através do uso de aditivos, cargas e blendas poliméricas [10]. Estas últimas são importantes materiais que se destacam pela ampla faixa de

razão custo/benefício e pelas propriedades físicas e químicas que podem ser alteradas para uma vasta gama de aplicações, proporcionando desempenho desejável para o produto final [11].

O EVA é comumente utilizado em mistura com outras poliolefinas. As misturas com polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno de alta densidade (HDPE), polipropileno isotático (*i*-PP) e borrachas insaturadas têm sido investigadas. Em geral, o EVA é utilizado com o objetivo de melhorar a resistência mecânica, a processabilidade, a resistência ao impacto e as propriedades de isolamento. Além disso, os grupos ésteres presentes na estrutura do EVA, quando introduzidos na mistura, proporcionam uma melhor miscibilidade com cargas inorgânicas [12].

No final da década de 80 foi desenvolvida uma nova classe de materiais, os materiais híbridos orgânico-inorgânicos, que possuem propriedades intermediárias entre os sistemas orgânicos tradicionais (polímeros) e os sistemas inorgânicos tradicionais (cerâmicas), onde os polímeros apresentam propriedades como baixo custo, dureza e processabilidade, e as cerâmicas, estabilidade oxidativa e térmica. Muitos estudos vêm sendo desenvolvidos com polímeros híbridos, como sistemas reticulados a partir de técnicas de sol-gel, polímeros pré-cerâmicos, polímeros orgânico-inorgânicos, nanocompósitos poliméricos à base de argila e nanocompósitos poliméricos à base de silsesquioxanos poliédricos oligoméricos (POSS) [13].

A incorporação de cargas em diferentes tamanhos e proporções mostram aumento significativo nas propriedades dos polímeros. Recentemente foram desenvolvidas técnicas de processo que permitem que as cargas tenham tamanho nanométrico. Estas cargas são definidas como aquelas que possuem pelo menos uma dimensão no intervalo 1 – 100 nm [5,14]. As mesmas têm mostrado capacidade de reforçar matrizes poliméricas, dependendo da interação interfacial existente entre o polímero e a nanocarga [15].

O termo nanocompósito foi introduzido por Roy e colaboradores [16], entre 1982-1983, para designar materiais compósitos contendo mais de uma fase sólida, nos quais a fase dispersa apresenta, pelo menos, uma das suas dimensões em escala nanométrica, tratando-se de um tipo particular de compósito. O nanocompósito pode ser orgânico-orgânico, inorgânico-inorgânico ou orgânico-inorgânico; porém, o último é o mais conveniente, pois apresenta um melhor desempenho, devido à combinação de duas partes não híbridas. Dentre as opções sintéticas para a obtenção de nanocompósitos, o uso de nanocargas ou grupos inorgânicos com estruturas bem definidas está se tornando uma importante estratégia no desenvolvimento de novos materiais [14].

Os nanocompósitos de argila são exemplos típicos de nanotecnologia, onde geralmente a montmorilonita (MMT) é utilizada como nanocarga, para aumentar as propriedades dos polímeros. As argilas apresentam estrutura de silicato em forma de camada com 1 nm de espessura, aproximadamente. Uma vez que as camadas são esfoliadas na matriz polimérica, elas são interconectadas pelo polímero, a fim de que as propriedades das camadas individuais possam ser utilizadas no nanocompósito. É comum utilizar nanocarga de argila suficiente para aumentar o módulo e reduzir a deformação e dureza dos polímeros [17].

Os CNT também são de grande interesse no que diz respeito ao reforço de polímeros, devido à sua elevada resistência mecânica e pelo tamanho em nanoescala. Estão sendo desenvolvidos estudos com o objetivo de minimizar a tendência de agregação desta nanocarga e maximizar a miscibilidade com polímeros [18,19].

Mais recentemente foi desenvolvida a tecnologia de nanocompósitos poliméricos à base de POSS, que dispõe da possibilidade de preparar materiais poliméricos que contém reforços em nanoescala ligados diretamente na cadeia do polímero. Os materiais com essa tecnologia têm a vantagem de poderem ser usados como monômeros orgânicos ou na forma de blendas poliméricas [10]. Uma revisão escrita por Philips e colaboradores [2], cita o

trabalho de Pittman e colaboradores, de 2001, que envolveu a maioria das publicações técnicas referentes ao POSS. Antes da década de 40 havia artigos sobre síntese, estrutura e propriedade dos POSS, mas somente em 1946 é que foram publicados os dois artigos que marcaram a definição do POSS: a publicação de Scott, sobre POSS em forma de gaiolas completamente fechadas, e a de Scott, Brown e Vogt, sobre POSS ‘triol’ em forma de gaiola parcialmente aberta. Outro marco ainda mais importante foi estabelecido por Feher e colaboradores, no final da década de 80, ao consolidar a base para aplicação do POSS em misturas com polímeros.

Pesquisadores têm experimentado uma variedade de técnicas de processo para fabricar nanocompósitos poliméricos. Criar uma técnica universal é uma dificuldade devido às diferenças físicas e químicas entre os polímeros. Cada polímero tem um conjunto de condições de processo particulares, baseado na eficiência do mesmo e nas propriedades desejadas. Acredita-se que a principal dificuldade na preparação de nanocompósitos seja a boa dispersão das nanopartículas na matriz polimérica.

O POSS pode ser incorporado em polímeros via copolimerização, grafitização ou mistura física, visando à obtenção de materiais poliméricos nanoestruturados, cujas propriedades encontram-se numa categoria entre os polímeros orgânicos e as cerâmicas [19]. A copolimerização tem grande abordagem devido à formação de ligações químicas entre o POSS e a matriz polimérica. Existem poucos dados na literatura sobre a mistura física devido à desfavorável miscibilidade do POSS com o polímero [21]. As nanopartículas podem ser dispersas por todo material, como nanopartículas isoladas ou como unidades agregadas [22]. Deste modo, a estrutura de nanocompósitos de POSS pode ser controlada, garantindo o desempenho e propriedade dos materiais. Acredita-se que o aumento nas propriedades dos materiais seja devido à capacidade das nanopartículas de POSS comportarem-se como “blocos de montar” dentro da matriz polimérica [10,23]. Assim, a falta de mobilidade das

nanopartículas é a principal causa do aumento das propriedades mecânicas, térmicas e físico-químicas [24].

O siloxano é uma estrutura na qual um silício apresenta-se ligado a um ou mais substituintes orgânicos e a um oxigênio. Entre os siloxanos, existe ainda uma subclasse, a dos silsesquioxanos, onde um átomo de silício encontra-se ligado a um hidrogênio (ou um grupo orgânico) e a três oxigênios [15].

O termo silsesquioxano se refere a todas as estruturas com fórmula empírica $RSiO_{1,5}$, que é intermediária entre a sílica (SiO_2) e o silicone (R_2SiO), onde R é hidrogênio ou algum alquil, alquilenos, aril, arileno ou um derivado organofuncional dos grupos alquil, alquilenos, aril ou arileno [23]. Pode formar estrutura aleatória, em forma de escada e gaiola poliédrica fechada ou parcialmente aberta, conforme mostra a Figura 1 [13,23].

Os silsesquioxanos em forma de escada têm excelente estabilidade térmica e exibem resistência à oxidação, mesmo em temperaturas superiores a 500°C . Possuem boas propriedades isolantes e permeabilidade a gás. No entanto, há uma maior atenção para o silsesquioxano com estrutura em gaiola, o POSS. A química nanoestruturada do POSS, com tamanho de 1 a 3 nm de diâmetro, pode ser vista como a menor partícula possível da sílica, podendo ser chamada de sílica molecular [23,25].

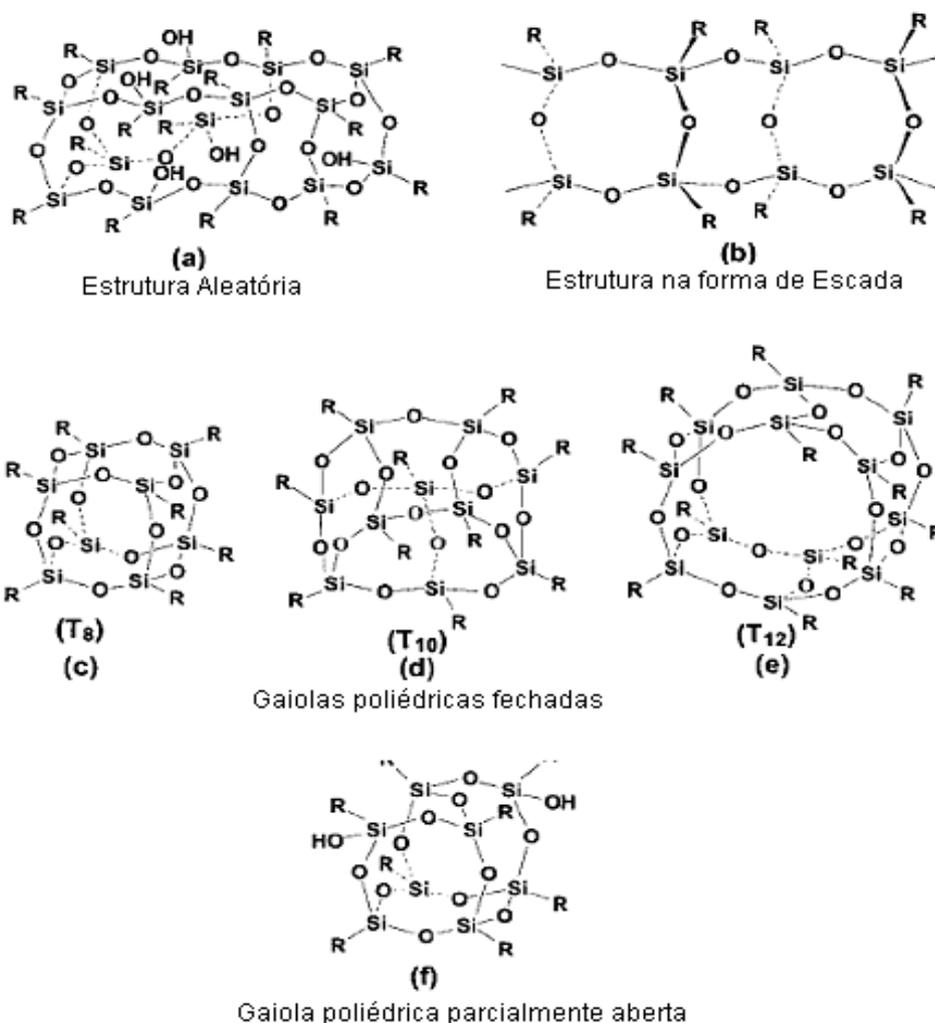


Figura 1: Principais estruturas dos silsesquioxanos [23]

Uma nanopartícula típica de POSS contém um esqueleto inorgânico nanoestruturado de Si_8O_{12} , rodeado nos cantos por 8 grupos orgânicos R (isobutila, ciclopentila ou cicloexila), que promovem solubilidade em solventes e a compatibilidade com matrizes poliméricas [15,18,21]. Em geral, sete cantos são ocupados por grupos idênticos (R), que controlam o grau de compatibilidade do POSS com o polímero, enquanto a outra posição é ocupada por um grupo reativo (X), que dá lugar para a incorporação dentro do polímero [22]. As nanopartículas onde nenhum dos grupos é reativo funcionalmente podem ser simplesmente misturadas com o polímero. As nanopartículas que contém um grupo funcional reativo podem

ser ligadas a um polímero como cadeias laterais, com dois grupos reativos, podem ser incorporadas em polímeros por copolimerização, e com mais de dois podem ser usadas para formar ligações cruzadas [26].

O POSS é usualmente produzido por condensação hidrolítica do monômero trifuncional $RSiX_3$, onde X é um substituinte altamente reativo, como cloro. Apesar de a primeira síntese ter sido realizada em 1950, só nos últimos dez anos o POSS tem atraído grande interesse, principalmente como precursor de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos [27].

O POSS apresenta uma química muito versátil devido aos diferentes tipos de grupos orgânicos funcionais e não-funcionais. A incorporação de gaiolas de POSS em materiais poliméricos resulta em um aumento significativo das seguintes propriedades: temperatura de uso, resistência à oxidação e dureza superficial; além de resultar em uma melhor estabilidade térmica, aumento de tenacidade, redução da inflamabilidade e viscosidade durante o processo [28,29,30,31]. Na literatura encontram-se alguns nanocompósitos de POSS com termoplásticos, como: poliestireno (PS), polietileno (PE), polipropileno (PP) e poli(metacrilato de metila) (PMMA) [4]; e com termofixos, como: poliuretano (PU), resina epóxi e norboneno [29]. Foram observadas modificações no comportamento viscoelástico e aumento do tempo de relaxação. Estes efeitos podem ser atribuídos aos movimentos dos grupos de POSS [4].

Kopesky e colaboradores [32] investigaram a dureza do poli(metacrilato de metila) (PMMA) com três diferentes tipos de POSS: cicloexila-POSS, metacril-POSS e trisilanol-fenil-POSS, em concentrações entre 0 e 15%. Os três tipos aumentaram a dureza do PMMA, na concentração de 5%. Porém, o metacril-POSS e o trisilanol-fenil-POSS também aumentaram a tenacidade e a resistência ao impacto.

As propriedades térmicas e morfológicas de nanocompósitos de polipropileno isotático (*i*-PP) com baixas concentrações de octametil-POSS foram estudadas por Chen e Chiou [20]. As análises térmicas mostraram que a temperatura de fusão diminuiu ligeiramente com a adição de POSS e a cristalização do *i*-PP aumentou com o aumento da concentração do POSS. As análises termomecânicas mostraram que o módulo de armazenamento e a estabilidade térmica diminuíram, enquanto a T_g aumentou com o aumento da concentração de POSS. Os resultados das análises de difração de raios X mostraram que as partículas de POSS formaram agregados, mesmo em baixas concentrações; concluindo assim que, as partículas de POSS formaram nanocristais agregados, agindo como agente de nucleação, e influenciando as propriedades térmicas, devido ao menor comprimento de cadeia do substituinte funcionalizado (metil) do POSS.

Zhao e Schiraldi [22] produziram nanocompósitos de policarbonato (PC) com fenil, trisilanol e trisilanol-fenil-POSS. Foram observadas diferenças significativas na compatibilidade dependendo da escala nanométrica da partícula: o trisilanol-POSS apresentou uma melhor compatibilidade com o policarbonato do que o fenil-POSS. O trisilanol-fenil-POSS mostrou melhor desempenho entre os POSS testados. A alta compatibilidade entre o trisilanol-fenil-POSS e o policarbonato resultou em amostras transparentes, com até 5% de concentração de POSS. Observou-se um pequeno aumento nas propriedades mecânicas (tração) e no módulo de armazenamento, com o aumento de concentração de trisilanol-fenil-POSS. É importante salientar que ocorreu cristalização de POSS dentro da matriz polimérica.

A utilização do POSS não requer mudanças significativas no processo uma vez que o monômero de POSS é solúvel. Não ocorre separação de fase, embora algumas unidades do POSS possam formar ligações com o polímero; outra vantagem quando comparado às outras cargas [26].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais Utilizados

As seguintes matérias-primas foram utilizadas neste trabalho:

Polietileno de alta densidade (HDPE) (Figura 2): HDPE HA 7260 da Ipiranga Petroquímica. Possui ponto de fusão de 129°C a 132°C e índice de fluidez (190°C/2,16kg) de 20 g/10min [33]. O HDPE encontra-se sob a forma de grânulos.



Figura 2: Fórmula estrutural do HDPE [34]

Copolímero etileno acetato de vinila (EVA) (Figura 3): EVA UE 1220/31 da Polietilenos União. Possui 12% de teor de acetato de vinila (Figura 3 – mero y). Apresenta temperatura de fusão de 94°C e índice de fluidez (190°C/2,16kg) de 2,0 g/10min. Apresenta excelente compatibilidade com outros termoplásticos e elevada resiliência quando submetido a baixas temperaturas [35]. O EVA encontra-se sob a forma de grânulos.

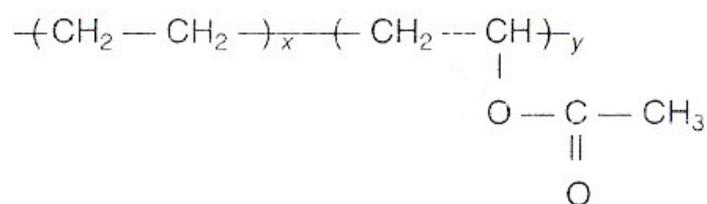


Figura 3: Fórmula estrutural do EVA [34]

Silsesquioxano oligomérico poliédrico (POSS): octaisobutil-POSS da Hybrid Plastics Inc. Possui uma estrutura do tipo gaiola fechada (T_8), constituído por átomos de silício e oxigênio, tendo oito grupos isobutila não-reativos ligados aos átomos de silício da parte inorgânica, constituindo dessa forma a parte orgânica da estrutura (Figura 4). Os radicais presentes na sua estrutura são os responsáveis pelas interações com a matriz polimérica [36]. O POSS encontra-se sob a forma de pó.

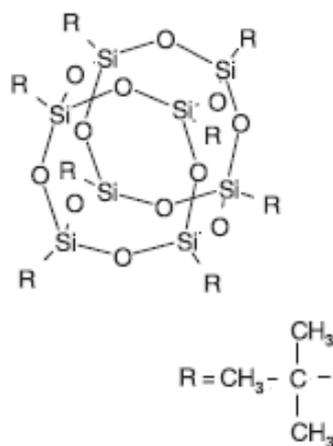


Figura 4: Fórmula estrutural do POSS [27]

3.2 Métodos

Os compósitos foram processados em uma câmara de mistura fechada (Figura 5) nas seguintes condições: temperatura de 180°C, velocidade dos rotores de 90 rpm, tempo de processamento de 10 minutos e precisão na medida de torque de $\pm 1\text{N}$.

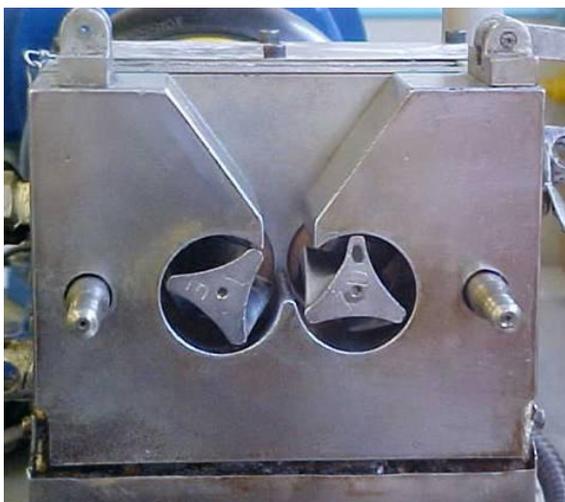


Figura 5: Câmara de mistura - LPol

O equipamento fornece um gráfico de torque *versus* tempo, a partir do qual se pode calcular a energia mecânica gasta em cada mistura, bem como, a energia específica de mistura e o torque estabilizado, que é um indicativo da viscosidade da mistura. Com base na energia mecânica, a energia específica é obtida dividindo-se a energia mecânica pela massa de amostra (60 g) na câmara de mistura.

A energia mecânica da mistura (E_M) é obtida a partir da Equação 1:

$$E_M = 2\pi N \int M dT \quad (\text{Equação 1})$$

onde

N é a velocidade de rotação, em rotações por minuto;

M é o torque;

T é a temperatura.

A integral $\int M dT$ corresponde ao torque totalizado (TTQ) que é a área da curva torque *versus* tempo [37].

As proporções utilizadas para a preparação dos nanocompósitos foram divididas em cinco sistemas, variando-se o percentual dos componentes da blenda (HDPE e EVA) e da nanocarga (POSS), conforme Tabela 1.

Tabela 1: Composição dos sistemas em estudo

Sistema	Amostra	HDPE (%)	EVA (%)	POSS (%)
HDPE100/POSS	1.0	100	-	0
	1.0,5	99,5	-	0,5
	1.1	99	-	1
	1.1,5	98,5	-	1,5
	1.2	98	-	2
	1.5	95	-	5
	1.10	90	-	10
HDPE75/EVA25/POSS	2.0	75	25	0
	2.1	74,5	24,5	1
	2.2	74	24	2
	2.5	72,5	22	5
	2.10	70	20	10
HDPE50/EVA50/POSS	3.0	50	50	0
	3.0,5	49,75	49,75	0,5
	3.1	49,5	49,5	1
	3.1,5	49,25	49,25	1,5
	3.2	49	49	2
	3.5	47,5	47,5	5
	3.10	45	45	10
HDPE25/EVA75/POSS	4.0	25	75	0
	4.1	24,5	74,5	1
	4.2	24	74	2
	4.5	22	72,5	5
	4.10	20	70	10
EVA100/POSS	5.0	-	100	0
	5.1	-	99	1
	5.2	-	98	2
	5.5	-	95	5
	5.10	-	90	10

3.3. Caracterização

As amostras foram prensadas à temperatura de 190°C por 10 minutos, e o filme obtido, de aproximadamente 1 mm de espessura, foi cortado em corpos de prova que foram utilizados para a caracterização das amostras.

✓ Calorimetria diferencial de varredura – DSC

Quando uma substância sofre uma mudança física ou química, observa-se uma variação correspondente na entalpia. Se o processo for promovido por uma variação controlada de temperatura, isto constitui a base da técnica conhecida como DSC, onde é medida a variação de entalpia entre o material em estudo sendo usada uma amostra inerte como referência ou padrão. As análises térmicas fornecem a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de fusão (T_m), a entalpia de fusão (ΔH), além da temperatura de cristalização (T_c) e o grau de cristalinidade (X_c) para polímeros que possuam essas transições, apresentadas durante o ciclo de realização da análise [38]. O grau de cristalinidade do HDPE foi determinado a partir da seguinte relação:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0 \cdot \phi_m} \cdot 100 \quad (\text{Equação 2})$$

onde

X_c é o grau de cristalinidade (%);

ΔH_f é a entalpia de fusão da amostra (J/g);

ΔH_f^0 é a entalpia de fusão do HDPE hipoteticamente 100% cristalino (293 J/g [38]);

ϕ_m é a fração mássica de HDPE.

O equipamento utilizado para as análises de DSC foi o modelo DSC-50, da marca Shimadzu. Para a normalização da história térmica foi feito um aquecimento, seguido de um

resfriamento e um segundo aquecimento, da temperatura ambiente até 200°C, sob atmosfera de nitrogênio (50 mL/min) e taxa de aquecimento de 10°C/min. A massa das amostras foi de aproximadamente 10 mg.

✓ Análise termogravimétrica – TGA

É uma técnica de análise térmica na qual a variação da massa da amostra é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, estimando-se desta forma as reações de decomposição/degradação nos diferentes tipos de materiais utilizados [38].

O equipamento utilizado para as análises de TGA foi o modelo TA-50, da marca Shimadzu. As amostras foram submetidas à taxa de aquecimento de 10°C/min, da temperatura ambiente até 900°C, sob atmosfera de nitrogênio (50 mL/min). A massa das amostras foi de aproximadamente 10 mg.

✓ Difração de raios X – DRX

Essa técnica utiliza o espalhamento coerente dos raios X, por estruturas organizadas (cristais), permitindo realizar estudos morfológicos em materiais, determinando sua estrutura cristalina e sua fração (percentual) cristalina [38]. As amostras foram analisadas em um difratômetro Shimadzu XRD 6000. As medidas de raios X utilizam radiação de CuK_α com filtro de comprimento de onda de $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$. Os dados foram adquiridos no modo passo a passo com amplitude de passo em 2θ igual a $0,05^\circ$ e com tempo de contagem por passo igual a 2,4 s.

✓ Microscopia Eletrônica de Varredura – SEM

É utilizada para observar a morfologia das amostras, tornando possível a identificação dos domínios e possíveis aglomerados de POSS.

As amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido e as superfícies de fratura foram recobertas por uma fina camada de ouro, em um metalizador, para torná-las condutoras. O equipamento utilizado para as análises foi o microscópio eletrônico de varredura modelo SS-550, da marca Shimadzu, com tensão de aceleração de 15kV e detector de elétrons secundários.

✓ Microanálise por energia dispersiva – EDS

A microanálise é um dos mais importantes instrumentos para a análise química de materiais orgânicos e inorgânicos. Através da identificação dos raios X emitidos pela amostra, é possível determinar a composição de regiões com até 1 μm de diâmetro. A detecção dos raios X pode ser realizada tanto pela medida de sua energia (EDS), como do seu comprimento de onda (WDS). Os detectores baseados na medida de energia são os mais usados, cuja grande vantagem é a rapidez na avaliação dos elementos. Apesar da menor resolução da espectroscopia por energia dispersiva, esta técnica permite obter resultados quantitativos bastante precisos. Outra característica importante da microanálise é a possibilidade de se obter o mapa composicional da região em observação [39]. O equipamento utilizado para as análises foi o microscópio eletrônico de varredura modelo SS-550, da marca Shimadzu, equipado com um detector de energia dispersiva de raios X.

✓ Análise térmica dinâmico-mecânica – DMA

A técnica de análise de DMA fornece informações a respeito do módulo elástico (E'), do módulo de dissipação (E'') e do amortecimento mecânico ou atrito interno ($\tan\delta = E''/E'$)

de um material, quando sujeito a uma sollicitação dinâmica. A partir dessas variáveis, pode-se correlacionar propriedades como tenacidade, resistência ao impacto, envelhecimento, tempo de vida sob fadiga, resistência à propagação de trincas, rigidez, módulo e amortecimento; obter dados acerca do grau de vulcanização (cura) e do efeito de modificadores, tenacificadores, cargas e outros aditivos; avaliar a miscibilidade de blendas poliméricas, concentração de componentes, bem como avaliar o grau de tensões internas congeladas em peças poliméricas moldadas. Uma das utilizações mais comuns é também na determinação da temperatura de transição vítrea (T_g), que apresenta a grande vantagem de ser um método direto de medição, permitindo ainda determinar transições secundárias que estão relacionadas à relaxação de grupos ou parte de grupos laterais da cadeia polimérica e, também, a temperatura de fusão cristalina (T_m) de polímeros semicristalinos. Essas temperaturas de transição podem ser definidas através de máximos nas curvas do amortecimento mecânico ($\tan\delta$) como uma função da temperatura [38].

As amostras foram analisadas em um equipamento DMA TA instruments modelo T800, com as temperaturas de -140 a 80°C e taxa de aquecimento de 3°C/min, com frequência de 1 Hz e amplitude de deformação 0,1%.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

✓ Processamento dos compósitos

Na Tabela 2 estão listados os dados obtidos a partir dos resultados de processamento. O torque estabilizado pode ser relacionado à viscosidade da amostra, o torque totalizado (TTQ) ao trabalho necessário para misturar os componentes, a energia mecânica à energia necessária para realizar a mistura e à energia específica, que é a razão entre a energia mecânica e a massa da amostra.

As amostras com baixas concentrações de POSS (até 2%) possuem valores ligeiramente maiores de torque estabilizado (TTQ) e de energias mecânica e específica. Este resultado sugere que a viscosidade destas amostras deve ser maior, provavelmente devido ao aumento do volume livre, causado pela incorporação de POSS na matriz polimérica [36]. Observou-se também que, a concentrações maiores de POSS (5 e 10%), os valores de TTQ e de energias mecânica e específica voltam a diminuir. Este fato sugere que, em altas concentrações, ocorre agregação do POSS e/ou formação de cristais maiores que não incorporam no polímero, implicando na diminuição da viscosidade.

Tabela 2: Resultados do processamento obtidos na câmara de mistura

Sistema	Amostra	Torque estabilizado (Nm)	TTQ (Nm min)	Energia mecânica (kJ)	Energia específica (J/g)
HDPE100/POSS	1.0	5,1 ± 1,0	57,5 ± 10,0	38,2 ± 5,7	636,6 ± 95,1
	1.0,5	3,7 ± 1,0	55,6 ± 10,0	37,1 ± 5,6	618,3 ± 93,8
	1.1	5,7 ± 1,0	77,6 ± 10,0	49,5 ± 5,6	825,0 ± 93,7
	1.1,5	3,0 ± 1,0	47,3 ± 10,0	32,4 ± 5,6	540,0 ± 94,0
	1.2	5,5 ± 1,0	60,0 ± 10,0	39,6 ± 6,4	660,0 ± 94,7
	1.5	4,6 ± 1,0	55,7 ± 10,0	37,1 ± 5,6	618,3 ± 93,1
	1.10	4,8 ± 1,0	55,7 ± 10,0	37,1 ± 5,6	618,3 ± 93,5
HDPE75/EVA25/ POSS	2.0	4,7 ± 1,0	52,0 ± 10,0	35,1 ± 5,7	585,0 ± 95,0
	2.1	5,2 ± 1,0	59,9 ± 10,0	39,5 ± 5,6	658,3 ± 93,5
	2.2	5,1 ± 1,0	59,3 ± 9,1	38,7 ± 5,7	645,0 ± 95,2
	2.5	4,9 ± 1,0	53,8 ± 10,0	36,1 ± 5,7	601,7 ± 94,7
	2.10	4,6 ± 1,0	50,4 ± 10,0	34,1 ± 5,6	568,3 ± 93,3
HDPE50/EVA50/POSS	3.0	4,7 ± 1,0	49,8 ± 10,0	33,8 ± 5,6	563,3 ± 93,6
	3.0,5	5,5 ± 1,0	68,0 ± 10,0	44,1 ± 5,7	735,0 ± 94,3
	3.1	4,8 ± 1,0	55,5 ± 10,0	37,0 ± 5,6	616,7 ± 93,4
	3.1,5	5,6 ± 1,0	31,7 ± 10,7	44,9 ± 5,6	748,3 ± 93,8
	3.2	5,3 ± 1,0	64,9 ± 10,0	42,3 ± 5,6	705,0 ± 93,3
	3.5	4,6 ± 1,0	50,5 ± 10,0	34,2 ± 5,7	570,0 ± 94,3
	3.10	5,3 ± 1,0	51,5 ± 10,0	34,8 ± 5,7	580,0 ± 94,7
HDPE25/EVA75/ POSS	4.0	7,7 ± 1,0	68,5 ± 10,0	44,4 ± 5,7	740,0 ± 94,3
	4.1	8,5 ± 1,0	68,1 ± 10,0	44,2 ± 5,7	736,7 ± 94,9
	4.2	7,5 ± 1,0	66,5 ± 10,0	43,3 ± 5,7	721,7 ± 95,0
	4.5	6,4 ± 1,0	59,2 ± 10,0	39,1 ± 5,6	651,7 ± 93,7
	4.10	6,4 ± 1,0	61,7 ± 10,0	40,5 ± 5,6	675,0 ± 93,3
EVA100/POSS	5.0	7,0 ± 1,0	69,7 ± 10,0	45,1 ± 5,7	751,7 ± 94,9
	5.1	11,4 ± 1,0	91,7 ± 10,0	57,5 ± 5,7	958,3 ± 94,1
	5.2	19,5 ± 1,0	144,9 ± 10,0	87,6 ± 5,7	1460,0 ± 94,2
	5.5	16,1 ± 1,0	124,0 ± 10,0	75,8 ± 5,7	1263,3 ± 95,0
	5.10	14,7 ± 1,0	117,1 ± 10,0	71,9 ± 5,7	1198,3 ± 95,0

Outro resultado interessante é que as amostras com maior concentração de EVA (sistemas HDPE25/EVA75/POSS e EVA100/POSS) apresentam valores maiores de TTQ, e de energias mecânica e específica, quando comparadas às demais amostras. Este fato é devido, provavelmente, aos valores de índice de fluidez dos polímeros. Visto que o EVA é mais viscoso, um aumento da proporção dele na blenda implicou em maiores valores para estas propriedades.

✓ Calorimetria diferencial de varredura – DSC

As curvas de DSC do segundo aquecimento para o POSS puro e para os sistemas desenvolvidos estão apresentadas na Figura 6. O POSS puro (Figura 6a), o HDPE puro (Figura 6b) e o EVA puro (Figura 6f) apresentam T_m em 56, 128 e 84°C, respectivamente.

Pode-se observar que todas as amostras, independente do teor de POSS, exibem T_m em torno de 84 e 128°C, que é característico do HDPE e do EVA, respectivamente, sugerindo que os polímeros apresentam certa imiscibilidade. Esta imiscibilidade também foi observada por Moly e colaboradores em blendas de LLDPE/EVA [40]. As amostras com 5 e 10% de POSS apresentaram ainda um terceiro pico de fusão, em aproximadamente 56°C, que é característico do POSS [23].

Na Tabela 3 é apresentado um resumo das transições térmicas, como as temperaturas de fusão (T_m) e cristalização (T_c) das amostras, o grau de cristalinidade (X_c), bem como as entalpias (ΔH) envolvidas nessas transições. É observado que estas temperaturas não sofreram variações significativas quando comparadas aos polímeros puros. Em menores concentrações (1 e 2%), provavelmente, o POSS ficou homogeneamente disperso na matriz polimérica, melhorando a eficiência da mistura e minimizando o tamanho dos domínios nas amostras. Porém, a maiores concentrações (5 e 10%), ocorre agregação do POSS e a formação de cristais maiores, que são caracterizados pelo pico de fusão visível do POSS. Estes resultados

corroboram a diminuição de viscosidade devido à agregação do POSS, observada durante o processamento dos compósitos.

Observou-se também que o grau de cristalinidade (X_c) do HDPE diminui com a adição de EVA. O EVA, sendo mais amorfo que o HDPE, causa a migração da fase amorfa do HDPE para a interface e para a fase cristalina do HDPE, o que dificulta o arranjo mais ordenado da estrutura e, conseqüentemente, reduz sua cristalinidade [40]. As entalpias (ΔH) envolvidas na fusão do EVA mostraram uma diminuição com o aumento do teor de POSS no compósito, uma vez que o teor de EVA também diminui.

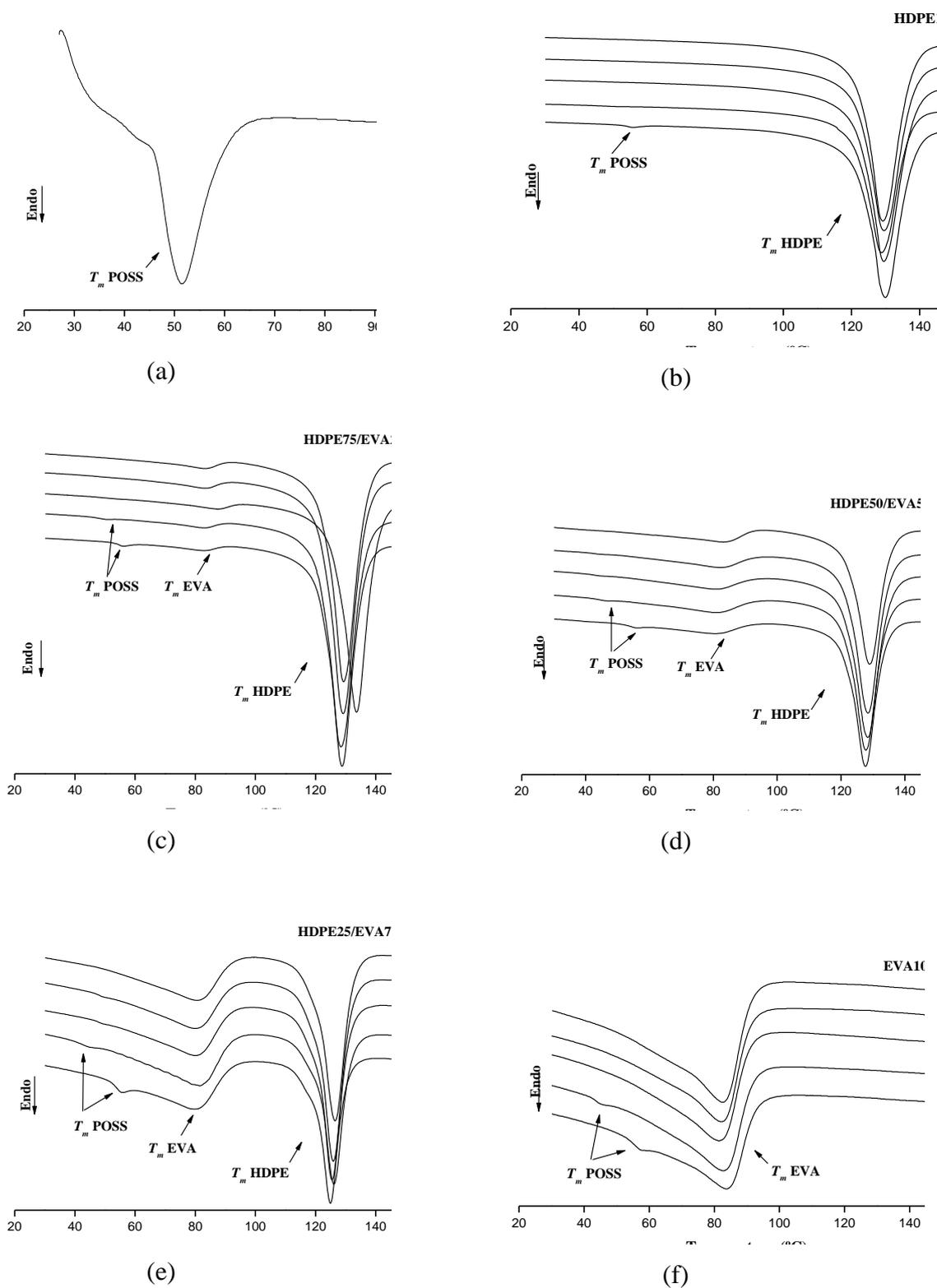


Figura 6: Curvas de DSC do 2º aquecimento: (a) POSS, (b) HDPE100/POSS, (c) HDPE75/EVA25/POSS, (d) HDPE50/EVA50/POSS, (e) HDPE25/EVA75/POSS e (f) EVA100/POSS

Tabela 3 – Resumo das transições térmicas: temperaturas de fusão (T_m) e de cristalização (T_c) e grau de cristalinidade (X_c) das amostras

Amostra	HDPE						POSS						EVA					
	1ª T_m		T_c		2ª T_m		1ª T_m		T_c		2ª T_m		1ª T_m		T_c		2ª T_m	
	T (°C)	X_c (%)	T (°C)	X_c (%)	T (°C)	X_c (%)	T (°C)	ΔH (J/g)										
1.0	130,8	71	112,8	70	129,2	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1.1	129,9	69	112,7	71	129,5	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1.2	130,1	75	112,5	78	129,5	76	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1.5	129,8	63	111,8	67	128,8	66	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1.10	131,0	74	112,4	76	129,9	76	57,6	10,0	45,7	11,0	55,8	12,0	-	-	-	-	-	-
2.0	129,7	63	112,6	67	129,3	66	-	-	-	-	-	-	83,2	24,8	65,4	24,8	83,3	26,4
2.1	129,9	65	112,8	69	129,1	65	-	-	-	-	-	-	83,2	22,9	65,2	25,7	83,5	24,1
2.2	131,0	60	114,3	66	130,9	62	-	-	-	-	-	-	86,3	18,7	68,7	17,9	86,2	19,6
2.5	129,2	66	112,4	71	128,4	68	49,9	4,0	38,4	12,0	45,0	6,0	83,0	24,5	65,2	20,9	83,1	15,9
2.10	129,0	64	112,7	69	128,8	65	57,9	7,0	46,4	7,0	56,1	8,0	83,0	16,0	65,1	20,5	83,0	16,0
3.0	129,5	56	111,9	62	129,0	56	-	-	-	-	-	-	83,9	33,0	65,9	29,2	83,0	30,2
3.1	128,8	61	112,0	66	128,4	61	-	-	-	-	-	-	83,3	30,1	66,2	29,1	82,2	29,3
3.2	128,4	63	111,4	68	128,4	64	-	-	-	-	-	-	81,3	36,1	66,8	34,3	80,7	30,0
3.5	127,9	59	111,1	66	127,8	59	34,9	14,0	38,9	18,0	39,9	8,0	82,1	34,5	66,3	33,3	80,8	25,7
3.10	128,0	60	111,5	64	127,7	60	57,3	3,0	46,9	5,0	44,9	7,0	81,3	18,2	66,5	27,8	80,7	12,7
4.0	126,8	59	104,4	63	126,4	58	-	-	-	-	-	-	81,5	33,7	65,2	34,3	80,4	40,1
4.1	126,8	62	104,5	65	125,9	62	-	-	-	-	-	-	81,5	39,3	65,2	36,9	80,0	42,4
4.2	126,4	56	104,5	59	125,4	57	-	-	-	-	-	-	81,4	39,9	65,5	36,6	80,1	38,0
4.5	126,3	50	102,6	50	126,1	50	42,4	20,0	36,4	10,0	35,0	4,0	81,5	34,3	64,8	34,6	81,5	37,9
4.10	125,4	52	103,0	56	125,0	51	42,3	11,0	46,5	7,0	55,9	10,0	80,9	19,7	65,2	24,7	79,7	18,3
5.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	82,5	38,4	64,0	37,8	82,6	37,8
5.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	82,4	37,9	63,4	36,3	82,2	37,0
5.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	81,2	35,6	63,1	35,8	81,4	36,8
5.5	-	-	-	-	-	-	48,8	4,0	33,5	4,0	39,9	6,0	82,9	36,5	62,8	39,5	82,7	36,7
5.10	-	-	-	-	-	-	36,7	9,0	46,1	3,0	44,9	3,0	82,7	22,4	62,2	21,4	83,7	23,6

✓ Análise termogravimétrica – TGA

As curvas de TGA dos sistemas estão apresentadas na Figura 7. O POSS puro (Figura 7a) apresentou duas perdas de massa: uma em 285°C (65%) e outra em 360°C (28%). Na Figura 7b, observou-se que as amostras apresentaram apenas um estágio de perda de massa, na faixa de temperatura de 488 a 497°C, correspondente à degradação térmica do HDPE. Para os demais sistemas (Figuras 7c, 7d, 7e e 7f) observou-se uma primeira perda de massa, na faixa de temperatura de 356 a 375°C, que está relacionada à eliminação do ácido acético do EVA e à degradação do POSS. Esta ocorreu em uma faixa de temperatura maior quando comparado ao POSS puro, provavelmente devido ao aprisionamento do POSS na matriz polimérica [27]. A temperaturas superiores, 488 - 498°C, ocorre a degradação térmica do HDPE, bem como a formação de ligações cruzadas no EVA [17]. Aparentemente, a presença do POSS não afetou o mecanismo de degradação do HDPE. Comportamento similar foi observado por Fina e colaboradores em nanocompósitos de PP/POSS [27].

Na Figura 8 são apresentadas as curvas da temperatura em 25% de perda de massa em função da quantidade de POSS. Segundo Zanetti e colaboradores [41], o desenvolvimento de maiores domínios de POSS possivelmente incrementam a estabilidade térmica de todo material. Porém, pode-se observar que o aumento da concentração de POSS não causou mudanças significativas na estabilidade térmica dos sistemas HDPE100/POSS, HDPE75/EVA25/POSS e HDPE50/EVA50/POSS. Para os sistemas com altas concentrações de EVA, HDPE25/EVA75/POSS e EVA100/POSS, observou-se que a estabilidade térmica das amostras diminuiu com o aumento do teor de POSS, o que sugere que altas concentrações de EVA desestabilizam o compósito.

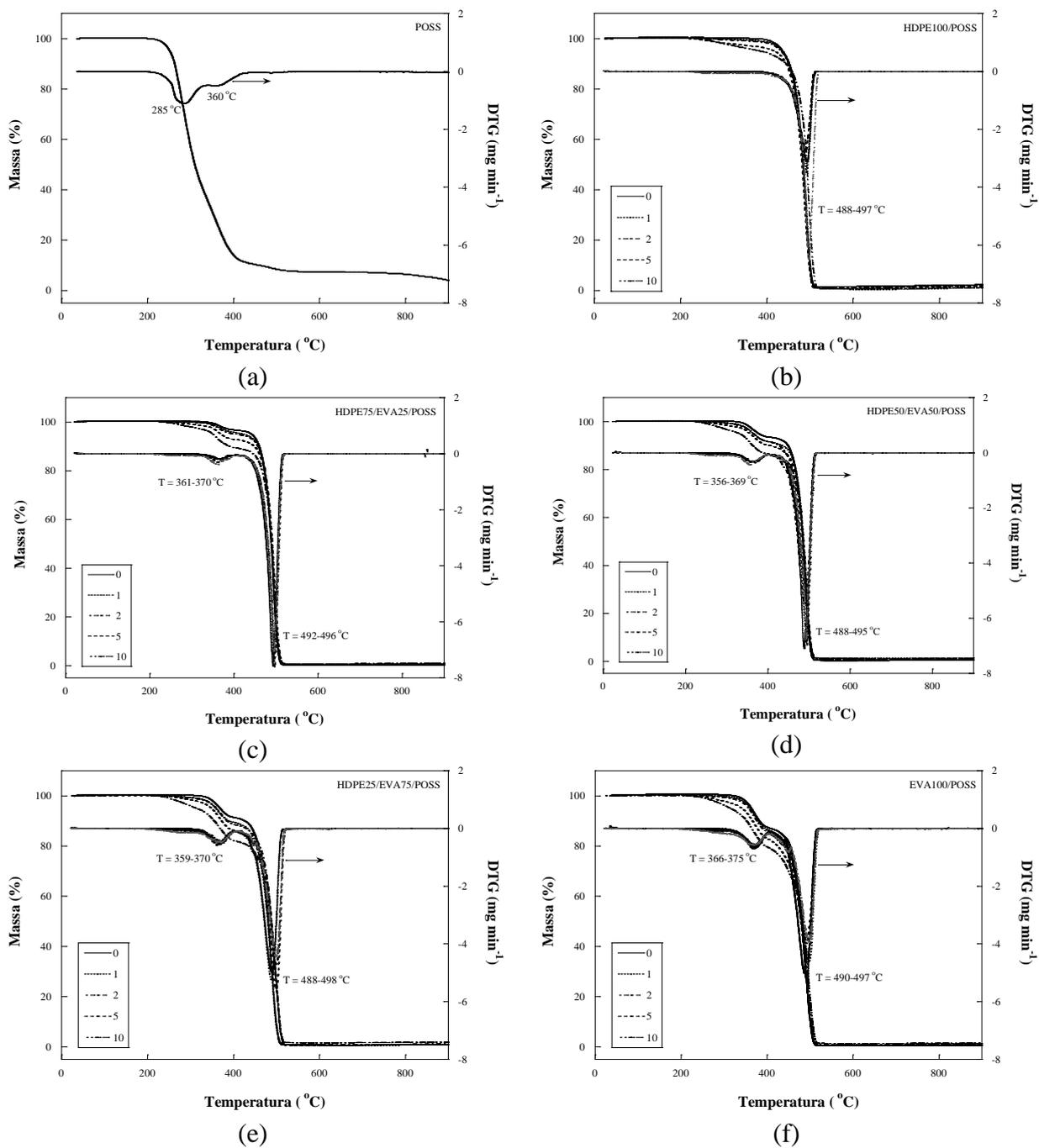


Figura 7: Curvas de TGA: (a) POSS, (b) HDPE100/POSS, (c) HDPE75/EVA25/POSS, (d) HDPE50/EVA50/POSS, (e) HDPE25/EVA75/POSS e (f) EVA100/POSS

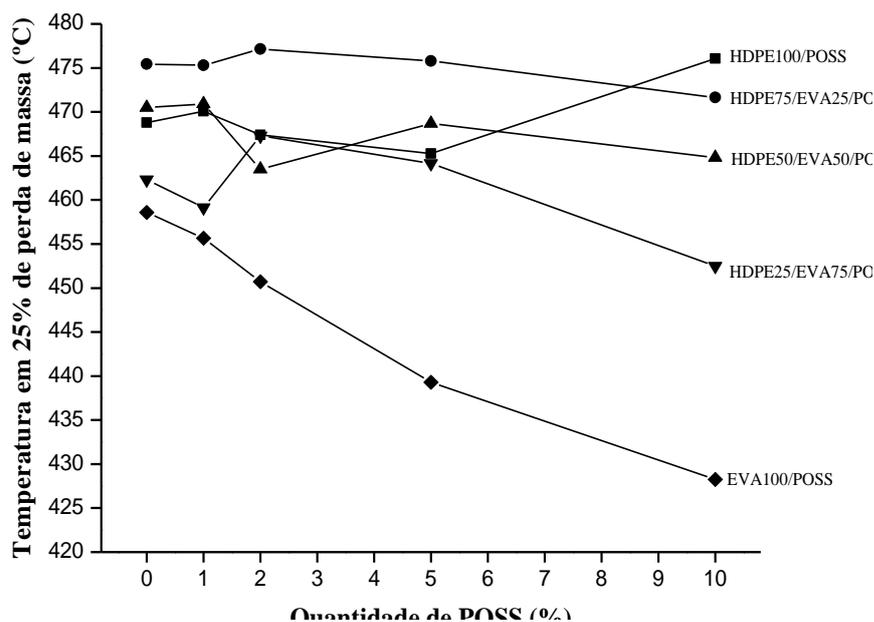


Figura 8: Temperaturas de perda de 25% de massa em função da quantidade de POSS para os compósitos em estudo

✓ Difração de raios X – DRX

Análises de difração de raios X foram realizadas a fim de verificar a estrutura cristalina do POSS e da matriz polimérica. Na Figura 9 estão apresentados os difratogramas dos sistemas em estudo.

O POSS puro (Figura 9a) exibe picos em $2\theta = 8^\circ, 8,8^\circ, 10,9^\circ, 11,7^\circ, 18,3^\circ$ e $19,7^\circ$, que são característicos da estrutura cristalina do POSS [27]. As amostras contendo HDPE (Figuras 9b, 9c, 9d e 9e) apresentam picos em $2\theta = 21,6^\circ, 24,1^\circ$ e $36,5^\circ$, que equivalem ao espaçamento interplanar de 0,411 nm, 0,37 nm e 0,25 nm, que correspondem às reflexões 110, 200 e 020 da estrutura cristalina do PE, respectivamente [21]. Para o sistema HDPE 100/POSS (Figura 9b) observou-se que os picos característicos da estrutura cristalina do POSS em $2\theta = 8^\circ, 10,9^\circ$ e $19,7^\circ$ são aparentes nos compósitos com teores de POSS a partir de 1,5, 5 e 10%, respectivamente. Para os demais sistemas estudados, estes picos são aparentes em

concentrações de POSS a partir de 1, 2, e 5%, indicando que a presença do EVA no compósito promoveu o aparecimento de domínios cristalinos em concentrações menores de POSS, devido ao aumento de polaridade da matriz polimérica. A fusão desses domínios cristalinos, para teores de POSS de 5 e 10%, foi observada anteriormente, nas análises de DSC.

Estes resultados indicam que uma melhor dispersão do POSS na matriz polimérica foi obtida para o sistema HDPE100/POSS com teores de POSS de até 1%.

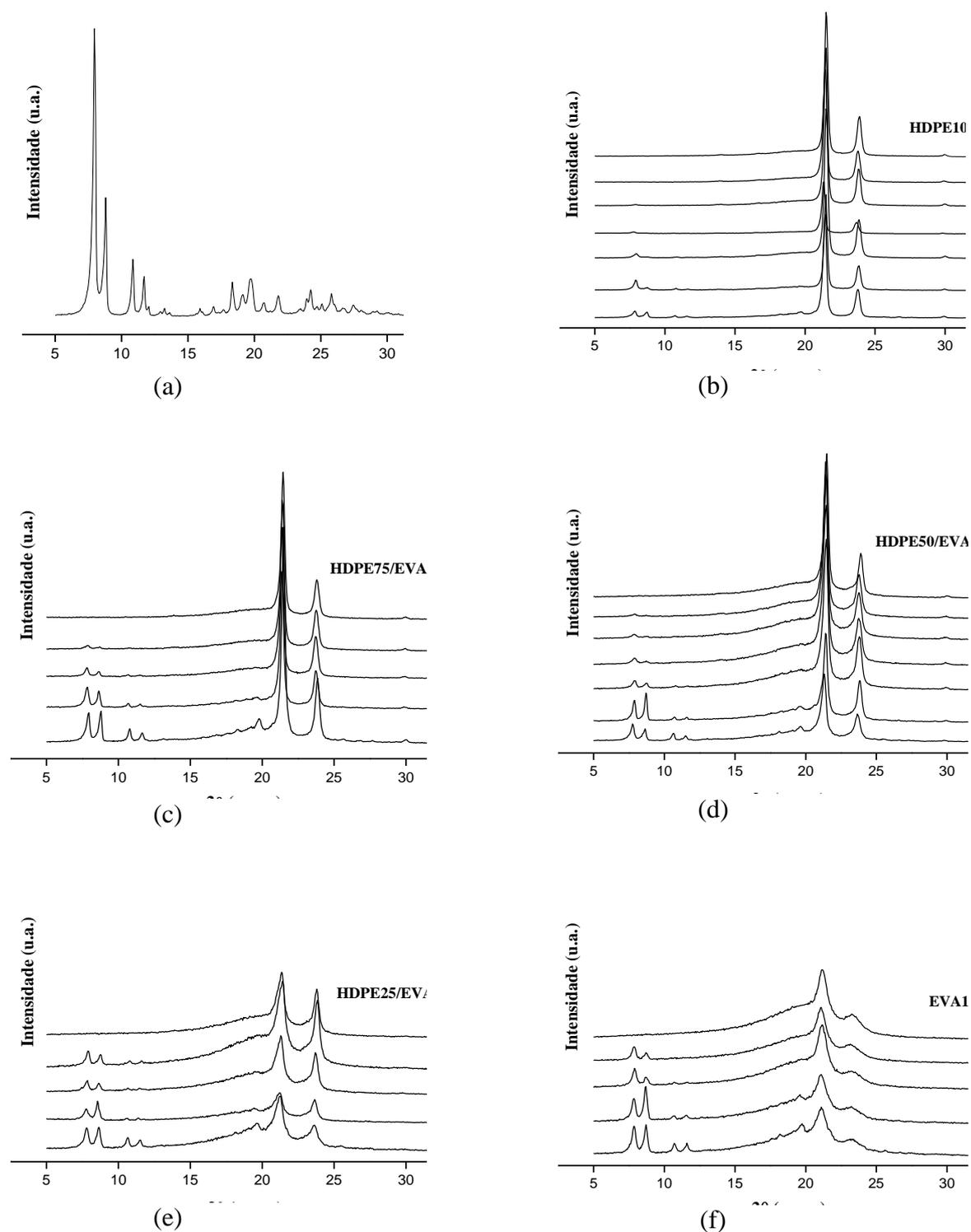


Figura 9: Difratoigramas dos sistemas em estudo: (a) POSS, (b) HDPE100/POSS, (c) HDPE75/EVA25/POSS, (d) HDPE50/EVA50/POSS, (e) HDPE25/EVA75 e (f) EVA100/POSS

✓ Microscopia Eletrônica de Varredura – SEM

Na Figura 10 são apresentadas as micrografias das superfícies fraturadas das amostras em estudo, sem adição de POSS.

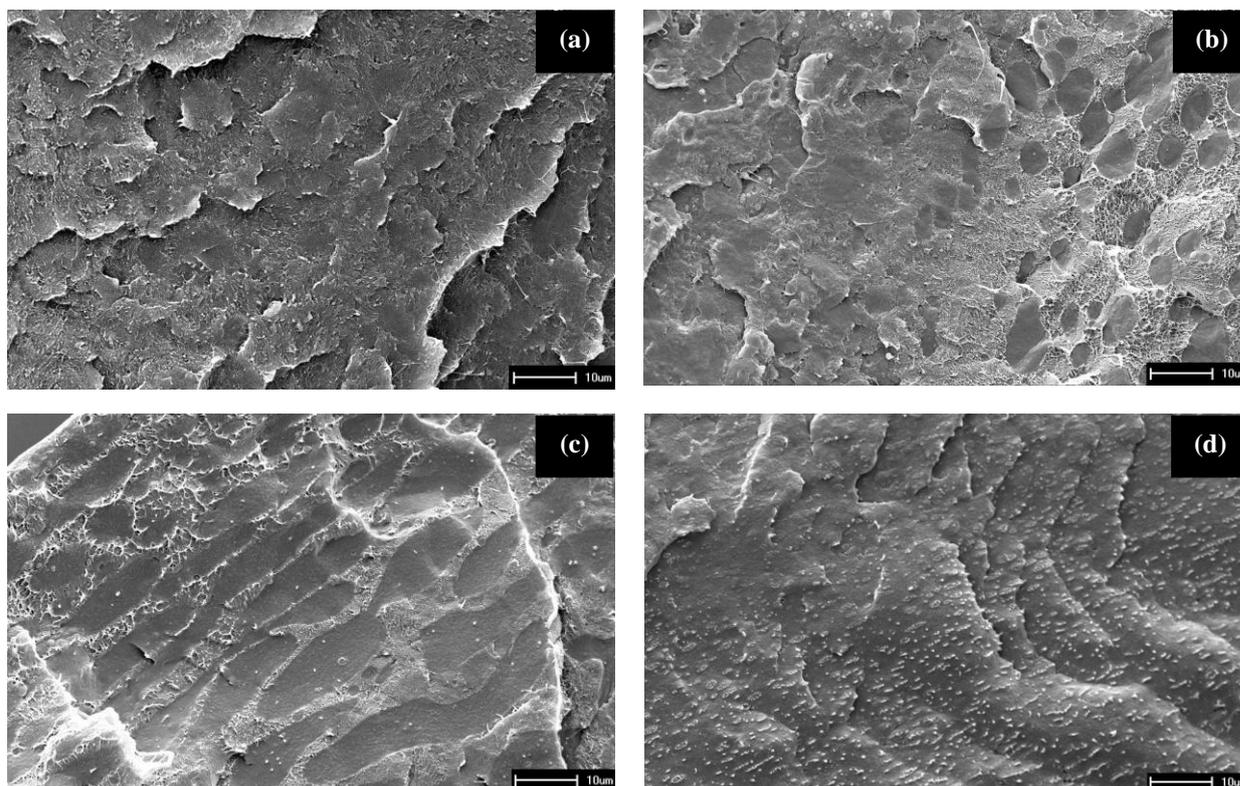


Figura 10: Micrografias das superfícies fraturadas das amostras em estudo: (a) HDPE, (b) HDPE75/EVA25, (c) HDPE50/EVA50 e (d) HDPE25/EVA75

Na Figura 10b é observado que a adição de EVA (fase escura) produz um sistema bifásico, ou seja, uma matriz de HDPE e uma fase dispersa de EVA. Com o aumento da concentração de EVA, na Figura 10c, observou-se o aparecimento de uma morfologia co-contínua, ou seja, não se pode distinguir qual polímero é matriz e qual é a fase dispersa. Na micrografia da Figura 10d, a concentrações ainda maiores de EVA, ocorreu uma inversão de fase; o EVA passa a ser matriz e o HDPE, fase dispersa.

A morfologia obtida para as blendas confirmou a imiscibilidade dos polímeros, constatada anteriormente pela presença de picos de fusão do HDPE e do EVA nas análises de DSC.

✓ Microanálise por energia dispersiva – EDS

As Figuras 11 e 12 apresentam as imagens do mapeamento de silício das amostras contendo 1 e 5% de POSS, respectivamente. De maneira geral, observou-se que a adição de POSS influencia a morfologia das blendas.

Na Figura 11, observou-se uma uniformidade dos pontos de silício, indicando que o POSS está disperso na matriz polimérica de maneira homogênea e em escala micrométrica. Rehab e colaboradores obtiveram resultado similar em nanocompósitos de PU/MMT [42]. Provavelmente, nestes sistemas que contém até 1% de POSS este esteja distribuído na matriz polimérica em domínios nanométricos. Este resultado está de acordo com os dados obtidos por difração de raios X, que mostraram ausência de picos característicos do POSS para o sistema HDPE100/POSS e presença destes picos pouco intensos nas demais amostras.

Para a concentração de 5% de POSS (Figura 12) observou-se agregados de POSS distribuídos de maneira heterogênea na matriz polimérica. Esse resultado corrobora as análises de processamento, DSC e raios X, que indicaram que, em concentrações maiores de POSS ocorreu a agregação do mesmo na matriz polimérica. Estes resultados indicam que a partir de 5% de POSS somente a obtenção de microcompósitos foi possível.

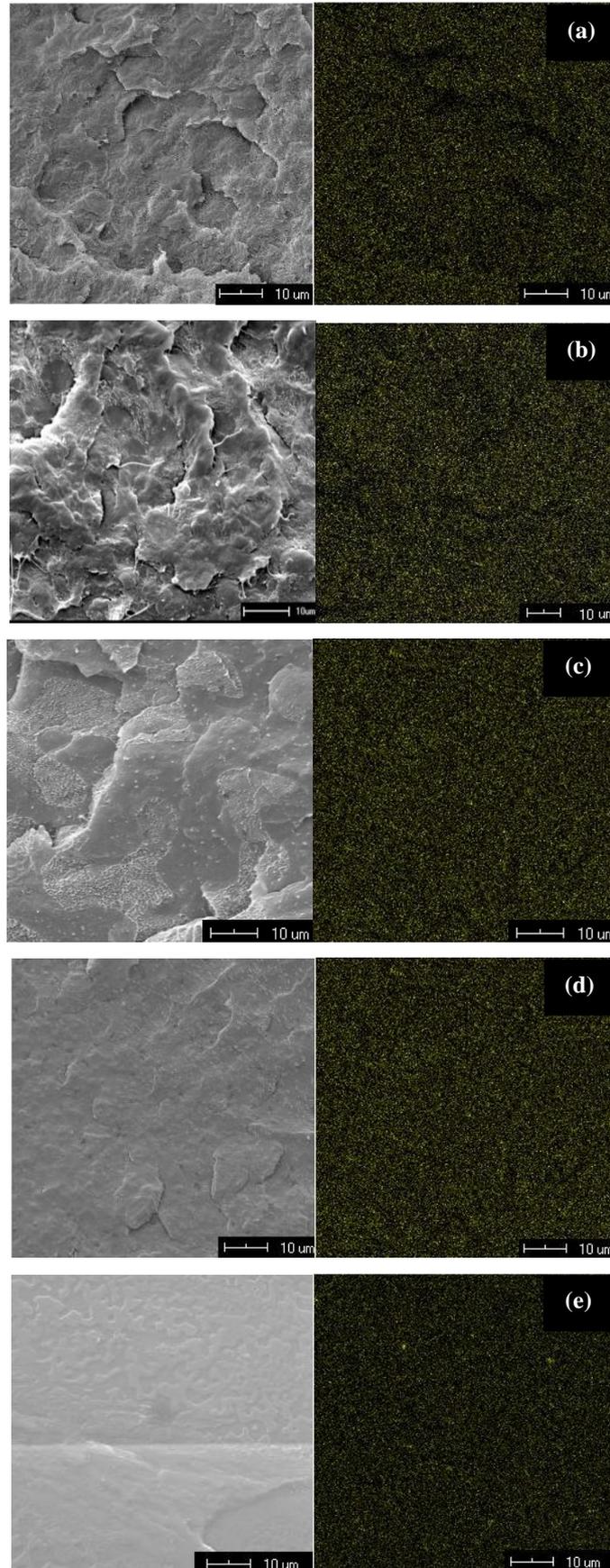


Figura 11: Micrografias e EDS-Si das superfícies fraturadas das amostras contendo 1% de POSS: (a) HDPE, (b) HDPE75/EVA25, (c) HDPE50/EVA50, (d) HDPE25/EVA75 e (e) EVA

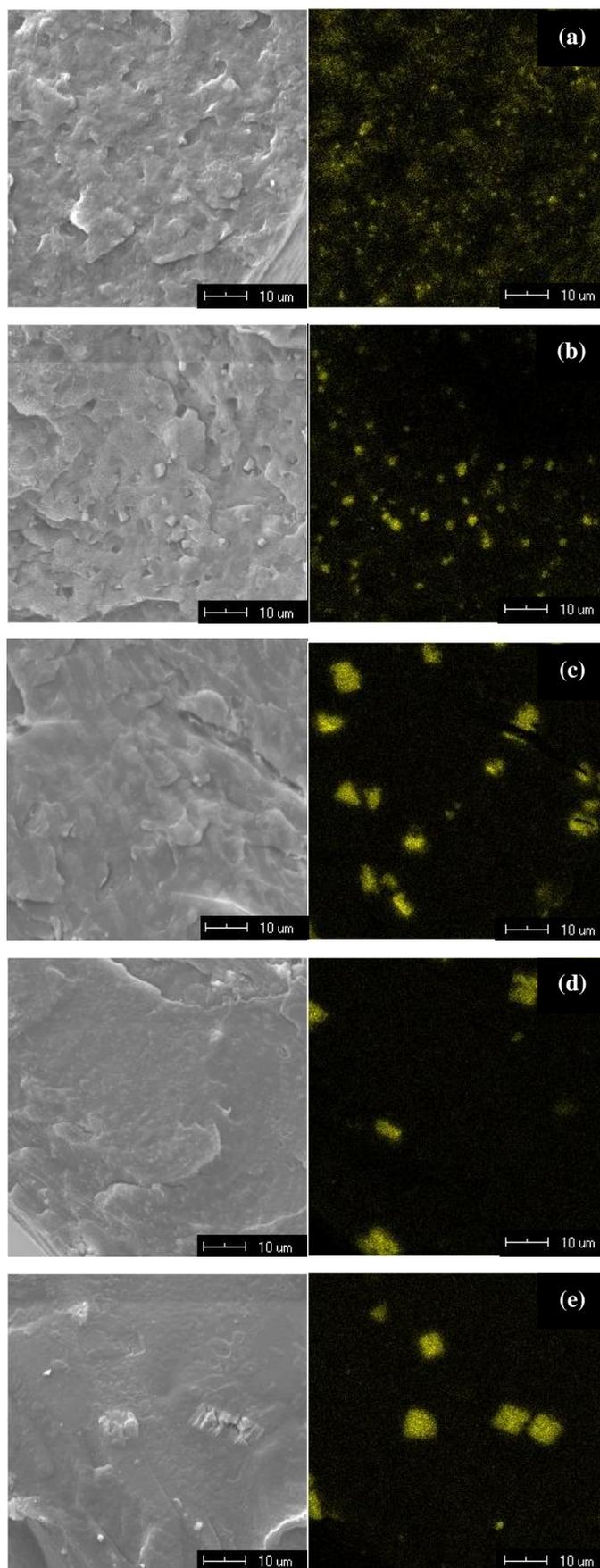


Figura 12: Micrografias e EDS-Si das superfícies fraturadas das amostras contendo 5% de POSS: (a) HDPE, (b) HDPE75/EVA25, (c) HDPE50/EVA50, (d) HDPE25/EVA75 e (e) EVA

✓ Análise térmica dinâmico-mecânica – DMA

As curvas do módulo de armazenamento (E') e tangente de perda ($\tan\delta$) em função da temperatura para os sistemas HDPE100/POSS, HDPE50/EVA50/POSS e EVA100/POSS são apresentadas na Figura 13.

No sistema HDPE100/POSS (Figura 13a) observou-se que a amostra contendo 1% de POSS apresentou um aumento no valor do módulo de armazenamento, quando comparada ao HDPE puro. As demais amostras mostraram uma redução no módulo de armazenamento, independente do teor de POSS, devido provavelmente a um efeito plastificante que o POSS pode ter causado ao HDPE, o qual será discutido mais adiante. Esse efeito plastificante foi observado em trabalhos anteriores [15, 22].

No sistema EVA100/POSS (Figura 13e), a amostra que contém 1% de POSS mostrou um módulo de armazenamento similar ao EVA puro. Entretanto, a amostra com 2% de POSS mostrou um aumento significativo no módulo de armazenamento, principalmente a valores de temperaturas mais baixos ($<0^{\circ}\text{C}$).

No sistema HDPE50/EVA50/POSS (Figura 13c) o módulo de armazenamento mostrou-se diretamente dependente do teor de POSS. Este comportamento é de certa maneira similar ao observado para o sistema EVA100/POSS, ou seja, são necessários teores maiores de POSS para promover um aumento da componente elástica da matriz polimérica, quando comparado ao sistema HDPE100/POSS.

Em sistemas híbridos, o aumento do módulo de armazenamento pode ser atribuído ao efeito de nanoreforço, provocado pelas gaiolas de POSS dispersas na matriz polimérica de maneira homogênea e em escala nanométrica [43]. Provavelmente, este seja o caso das amostras HDPE100/POSS com 1%, HDPE50/EVA50/POSS com 1 e 2% e EVA100/POSS com 2%.

Nas curvas de $\tan\delta$ para o sistema HDPE100/POSS (Figura 13b) observou-se uma transição α bem definida, devido ao movimento de relaxação das unidades etilênicas, que é frequentemente relacionado à T_g da matriz de HDPE. Com o aumento da concentração de POSS nestes compósitos, observou-se uma diminuição da T_g de -108°C (HDPE puro) para -113°C (10% POSS). Neste caso, a diminuição da temperatura no pico máximo da curva de $\tan\delta$ ocorreu pela facilitação da movimentação molecular que está relacionada a uma redução do patamar energético para a vibração dos segmentos etilênicos, devido ao aumento do volume livre causado pelas gaiolas de POSS [36]. Este resultado corrobora o efeito plastificante observado no módulo de armazenamento.

No sistema EVA100/POSS (Figura 13f) observou-se uma transição α em aproximadamente -9°C , relacionada à T_g dos segmentos acetato de vinila (VAc) e uma transição β , com máximo abaixo de -140°C , relativa aos segmentos etilênicos, ambas da matriz de EVA. Diferentemente do sistema anterior, não foram observadas mudanças nos valores de T_g com a incorporação de POSS, provavelmente devido à menor afinidade química entre EVA e POSS, quando comparado ao sistema HDPE100/POSS.

No sistema HDPE50/EVA50/POSS (Figura 13d) foram observadas a transição α , que pode ser atribuída aos segmentos etilênicos tanto do HDPE quanto do EVA, e a transição α , relativa aos segmentos acetato de vinila do EVA. Similar ao sistema HDPE100/POSS, a incorporação de POSS implicou em menores valores de T_g da fase HDPE (HDPE50/EVA50 puro -113°C ; 2% POSS -121°C), confirmando o efeito plastificante do POSS na fase PE. Entretanto, para a transição α , a incorporação de POSS implicou em maiores valores de T_g da fase VAc (HDPE50/EVA50 puro -19°C ; 2% POSS -14°C). Provavelmente, na mistura HDPE/EVA o POSS da fase EVA migra para a interface, reduzindo a mobilidade e implicando em um aumento da T_g desta fase, conforme pôde ser observado na mudança da morfologia desta blenda com a presença de POSS (Figuras 10c, 11c e 12c).

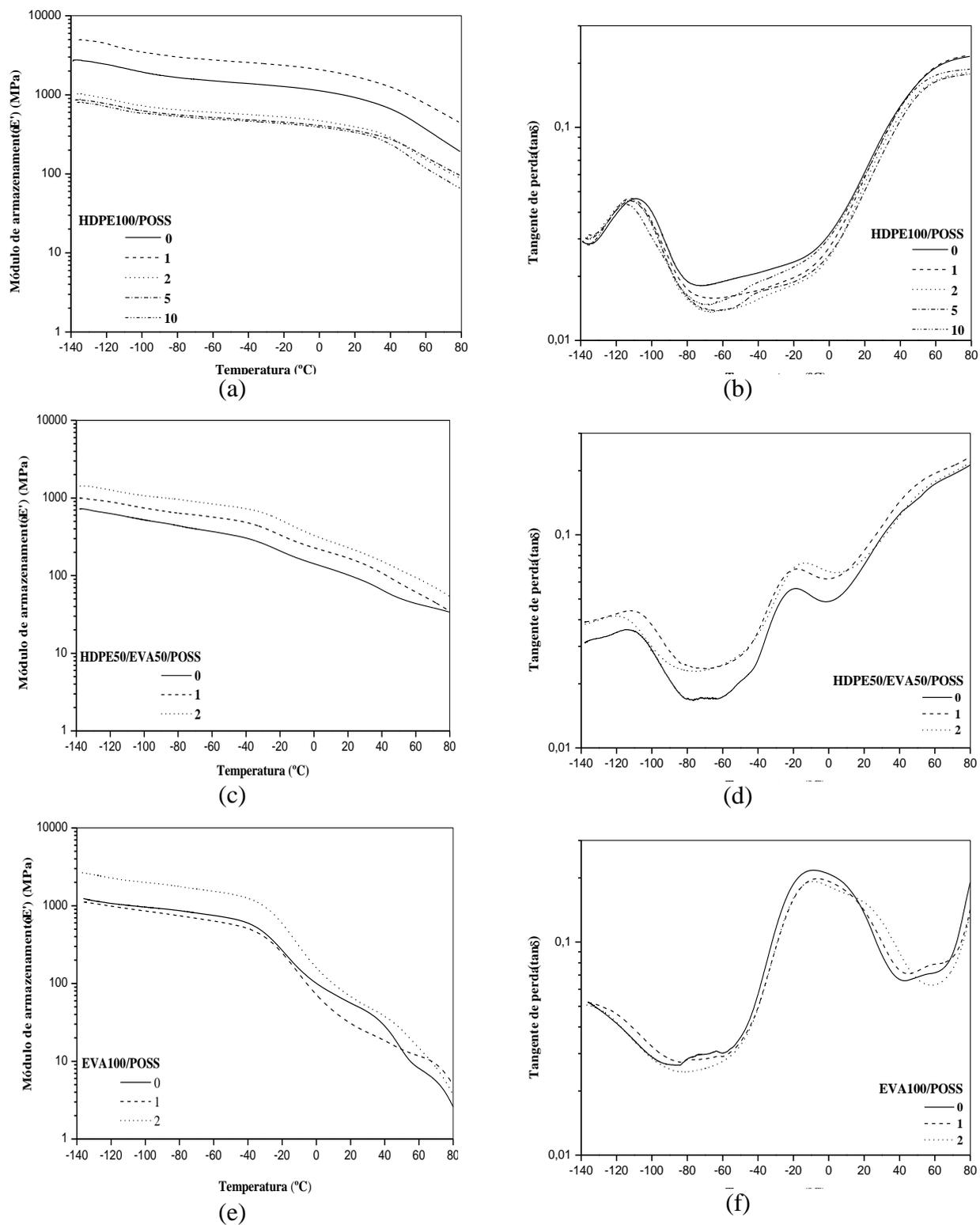


Figura 13: Curvas de módulo de armazenamento (E') e tangente de perda ($\tan\delta$) para os sistemas: (a-b) HDPE100/POSS; (c-d) HDPE50/EVA50/POSS e (e-f) EVA100/POSS

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, a morfologia e as propriedades térmicas de compósitos de HDPE e EVA com nanoestruturas de POSS foram analisadas e comparadas com os polímeros puros.

O processamento dos compósitos mostrou que o POSS sofreu agregação em altas concentrações (5 e 10%), ocorrendo uma baixa incorporação na matriz polimérica, o que resultou em uma diminuição na viscosidade dos sistemas.

As análises de DSC revelaram que o HDPE e o EVA apresentam certa imiscibilidade e que, a concentrações de 5 e 10% de POSS, ocorreu a agregação do mesmo, caracterizada pela presença de um pico de fusão a 56°C.

As análises de TGA indicaram que a presença do POSS não afetou o mecanismo de degradação do HDPE; porém, nos sistemas com altas concentrações de EVA, a estabilidade térmica das amostras diminuiu, o que sugere que o EVA desestabiliza termicamente o compósito.

Os resultados de difração de raios X mostraram que uma melhor dispersão do POSS na matriz polimérica foi obtida para o sistema HDPE100/POSS com teores de POSS de até 1%. A presença do EVA no compósito promoveu o aparecimento de domínios cristalinos em concentrações menores de POSS devido ao aumento de polaridade da matriz polimérica.

As imagens obtidas por SEM indicaram a presença da fase HDPE e da fase EVA, confirmando a imiscibilidade dos polímeros, observada por DSC. Observou-se também que a adição de POSS influencia a morfologia das blendas.

As imagens do mapeamento de silício, obtidas por EDS, das amostras contendo 1% de POSS indicaram que o mesmo está disperso na matriz polimérica de maneira homogênea e em escala micrométrica. Para a concentração de 5% de POSS foram observados agregados distribuídos de maneira heterogênea na matriz polimérica.

Os valores de T_g obtidos por DMA indicaram que o POSS causou um efeito plastificante na fase HDPE e uma redução da mobilidade na fase EVA. Ocorreu um aumento nos valores de módulo de armazenamento com a incorporação de POSS na matriz polimérica.

O conjunto de resultados indicam, provavelmente, que o POSS deva estar disperso como nanoestrutura nas amostras HDPE100/POSS com 1%, HDPE75/EVA25/POSS com 1%, HDPE50/EVA50/POSS com 1 e 2%, HDPE25/EVA75/POSS com 1% e EVA100/POSS com 1% e 2%. Esta conclusão deve ser confirmada por análises de microscopia eletrônica de transmissão e ensaios reológicos mais aprofundados.

Portanto, neste trabalho verificou-se que o conhecimento da morfologia e das propriedades térmicas de matrizes poliméricas contendo nanoestruturas é de grande importância científica e tecnológica para o desenvolvimento de novos materiais que possam ser utilizados em aplicações especiais.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Barbosa, R., Araújo, E. M., Melo, T. J. A., *Efeito de sais quaternários de amônio e de argila organofílica na estabilidade térmica e na inflamabilidade de nanocompósitos de polietileno de alta densidade*, Revista eletrônica de materiais e processos, v. 1, p. 50-57, **2006**.
2. Philips, S. H., Haddad, T. S., Tomezak, S. J., *Developments in nanoscience: polyhedral oligomeric silsesquioxano (POSS)-polymers*, Current Opinion in Solid State and Materials Science, v. 8, p. 21-29, **2004**.
3. Chen, K. Chang, Y. P., Yang, S. H., Hsu, C. S., *Novel dendritic light-emitting materials containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes core*, Thin Solid Films, v. 514, p. 103-104, **2006**.
4. Baldi, F., Bignotti, F., Monticelli, O., Ricco, T., *Mechanical and Structural Characterization of POSS-Modified Polyamide 6*, Journal of Applied Polymer Science, v. 100, p. 3409-3414, **2006**.
5. Jordan, J., Jacob, K. I., Tannenbaum, R., Sharaf, M. A., Jasiuk, I., *Experimental trends in polymer nanocomposites – a review*, Materials Science and Engineering, v. 393, p. 1-11, **2005**.

6. Associação Brasileira da Indústria do Plástico, *Publicações*, disponível em: <http://www.abiplast.org.br>, acessado em 07/10/2003.
7. Coutinho, F. M. B., Mello, I. L., Santa Maria, L. C., *Polietileno: Principais tipos, propriedades e aplicações*, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 13, n. 1, p. 1-13, **2003**.
8. Allen, N. S., Edge, M., Rodriguez, M., Liauw, C. M., Fontan, E., *Aspects of the thermal oxidation of ethylene vinyl acetate copolymer*, *Polymer Degradation and Stability*, v. 68, p. 363-371, **2000**.
9. Yamaki, S. B., Prado, E. A., Atvars, T. D. Z., *Phase transitions and relaxation processes in ethylene-vinyl acetate copolymers probed by fluorescence spectroscopy*, *European Polymer Journal*, v. 38, p. 1811-1826, **2002**.
10. Schwab, J. J., Lichtenhan, J. D., *Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)-Based Polymers*, *Applied Organometallic Chemistry*, v. 12, p. 707-713, **1998**.
11. Ito, E. N., Pessan, L. A., Covas, J. A., Hage Jr., E., *Análise do desenvolvimento morfológico da blenda polimérica PBT/ABS durante as etapas de mistura por extrusão e moldagem por injeção*. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 14, n. 2, p. 83-92, **2004**.
12. Chaoxu, L., Kong, Q., Zhao, J., Zhao, D., Fan, Q., Xia, Y., *Crystallization of partially miscible linear low-density polyethylene/poly(ethylene-co-vinylacetate) blends*, *Materials Letters*, v. 58, p. 3613-3617, **2004**.

13. Hillson, D. S., Smith, E., Zeldin, M., Parish, C. A., *Cages, Baskets, Ladders, and Tubes: Conformational Studies of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes*, Journal Physics Chemistry, v. 109, p. 8371-8378, **2005**.
14. Zheng, L., Kasi M. R., Coughlin E. B., *Synthesis and thermal properties of hybrid copolymers of syndiotactic polystyrene and polyhedral oligomeric silsesquioxane*, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, v. 40, p. 885-891, **2002**.
15. Kopesky, E. T., Timothy, S. H., Gareth, H. M., Robert, E. C, *Miscibility and viscoelastic properties of acrylic polyhedral oligomeric silsesquioxane-poly(methyl methacrylate) blends*, Polymer, v. 46, p. 4743-4752, **2005**.
16. José, N. M., Prado, L. A. S., *Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações*, Química Nova, v. 28, n. 2, p. 281-288, **2005**.
17. Pandey, J. K., Reddy, K. R., Kumar, A. P., Singh, R. P., *An overview on the degradability of polymer nanocomposites*, Polymer Degradation and Stability, v. 88, p. 234-250, **2005**.
18. Cho, J. W., Paul, D. R., *Nylon 6 nanocomposites by melt compounding*, Polymer, v. 42, p. 1083-1094, **2001**.
19. Guang-Xin, C., Shimizu, H., *Multiwalled carbon nanotubes grafted with polyhedral oligomeric silsesquioxane and its dispersion in poly(L-lactide) matrix*, Polymer, v. 49, p. 943-951, **2008**.

20. Chen, J., Di Chiou, Y., *Crystallization Behavior and Morphological Development of Isotactic Polypropylene Blended with Nanostructured Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Molecules*, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, v. 44, p. 2122-2134, **2006**.
21. Waddon, A. J., Zheng, L., Farris, R. J., Coughlin, E. B., *Nanostructured Polyethylene-POSS Copolymers: Control of Crystallization and Aggregation*, Nano Letters, v. 2, n. 10, p. 1149-1155, **2002**.
22. Zhao, Y., Schiraldi, D. A., *Thermal and mechanical properties of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)/polycarbonate composites*, Polymer, v. 46, p. 11640-11647, **2005**.
23. Guizhi, L., Wang, L., Hanli, N., Pittman Jr, C. U., *Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polymers and Copolymers: a Review*, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers, v. 11, n. 3, p. 123-153, **2001**.
24. Zheng, L., Waddon, A. J., Farris, R. J., Coughlin, E. B., *X-ray Characterizations of Polyethylene Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Copolymers*, Macromolecules, v. 35, p. 2375-2379, **2002**.
25. Sheen, Y., Chu-Hua, L., Chih-Feng, H., Shiao-Wei, K., Feng-Chih, C., *Synthesis and characterization of amorphous octakis-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxanos for polymer nanocomposites*, Polymer, v. 49, p. 4017-4024, **2008**.
26. Mark, J. E., *Some interesting things about polysiloxanes*, Accounts of Chemical Research, v. 37, n. 12, p. 946-953, **2004**.

27. Fina, A., Tabuani, D., Frache, A., Camini, G., *Polypropylene-polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites*, *Polymer*, v. 46, p. 7855-7866, **2005**.
28. Joshi, M., Butola, B. S., *Studies on nonisothermal crystallization of HDPE/POSS nanocomposites*, *Polymer*, v. 45, p. 4953-4968, **2004**.
29. Pielichowski, K., Njugua, J., Janowski, B., Pielichowski, J., *Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS)-Containing Nanohybrid Polymers*, *Advances in Polymer Science*, v. 201, p. 225-296, **2006**.
30. Capaldi, F. M., Rutledge, G. C., Boyce, M. C., *Structure and Dynamics of Blends of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes and Polyethylene by Atomistic Simulation*, *Macromolecules*, v. 38, p. 6700-6709, **2005**.
31. Zhao, C., Yang, X., Wu, X., Liu, X., Wang, X., Lu, L., *Preparation and characterization of poly(methylmethacrylate) nanocomposites containing octavinyl polyhedral oligomeric silsesquioxane*, *Polymer Bulletin*, v. 60, p. 495-505, **2008**.
32. Kopesky, E. T., McKingley, G. H., Cohen, R. E., *Toughened poly(methyl methacrylate) nanocomposites by incorporating polyhedral oligomeric silsesquioxanes*, *Polymer*, v. 47, p. 299-309, **2006**.

33. Ficha técnica do HDPE HA-7260, disponível em:

<http://www.ipq.com.br/index.php?secao=catalogo&resina=pead&processo=6&produto=25>,
acessado em 02/04/2007.

34. Mano, E. B., Mendes, L. C., *Introdução a Polímeros*, IMA-UFRJ, 2ª edição, **1999**.

35. Ficha técnica do EVA UE-1220/31, disponível em:

<http://www.polietilenos.com.br/versao/pt/produtos/listaGeral.asp>, acessado em 05/03/2007.

36. Soong, S.Y., Mulliken, A. D., Cohen, R. E., Boyce, M. C., *Rate Dependent Deformation Behavior of POSS-Filled and Plasticized PVC*, *Macromolecules*, v. 39, p. 2900-2908, **2006**.

37. Weber, T., Oliveira, M. G., Zeni, M., Crespo, J. S., Nunes, R. C. R., *Processability of revulcanizable SBR compositions*, *Polymer Bulletin*, v. 61, p. 217-224, **2008**.

38. Canevarolo, S. V., *Técnicas de caracterização de polímeros*, 1º edição, São Paulo, **2004**.

39. Maliska, A. M., *Microscopia Eletrônica de Varredura*, UFSC, Santa Catarina, **2000**.

40. Moly, K. A., Radusch, H. J., Androsh, R., Bhagawan, S. S., Thomas, S., *Nonisothermal crystallization, melting behavior and wide angle X-ray scattering investigations on linear low density polyethylene (LLDPE)/ethylene vinyl acetate (EVA) blends: effects of compatibilisation and dynamic crosslinking*, *European Polymer Journal*, v. 41, p. 1410-1419, **2005**.

41. Zanetti, M., Bracco, P., Costa, L., *Thermal degradation behaviour of PE/clay nanocomposites*, Polymer Degradation and Stability, v. 85, p. 657-665, **2004**.

42. Rehab, A. Slahuddin, N., *Nanocomposite materials based on polyurethane intercalated into montmorillonite clay*, Materials Science and Engineering, v. 399, p. 368-376, **2005**.

43. Liu, Y, Zheng, S., Nie, K., *Epoxy nanocomposites with octa(propylglycidyl ether) polyhedral oligomeric silsesquioxane*, Polymer, v. 46, p. 12016-12025, **2005**.