

EFEITO DA COMPATIBILIZAÇÃO REATIVA E VULCANIZAÇÃO DINÂMICA EM MISTURAS DE PP/NBR

Mauricio da Silva Martins Almeida

Tese em Ciência e Tecnologia de Polímeros, submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros, sob orientação do Professor Bluma Guenther Soares e Pedro Ivo Canesso Guimarães.

Rio de Janeiro

2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Tese de Doutorado: Efeito da Compatibilização Reativa e Vulcanização
Dinâmica em Misturas de PP/NBR

Autor: Mauricio da Silva Martins Almeida

Orientadores: Bluma Guenter Soares
Pedro Ivo Canesso Guimarães

Data da defesa: 28 de março de 2006

Aprovada por:

Bluma Guenther Soares, D.Sc. - Orientador
UFRJ / IMA

Pedro Ivo Canesso Guimarães, D.Sc. - Orientador
UERJ / IQ

Fernanda Margarida Barbosa Coutinho, D.Sc.
UERJ / IQ

Luiz Antonio Pessan, Ph.D.
UFSCAR / DEMa

Luis Claudio Mendes, D.Sc.
UFRJ / IMA

Marcia Gomes de Oliveira, D.Sc.
INT / DPCM / MCT

Rio de Janeiro
2006

Almeida, Mauricio da Silva Martins.

Efeito da Compatibilização Reativa e Vulcanização Dinâmica em Misturas PP/NBR / Mauricio da Silva Martins Almeida. – Rio de Janeiro, 2006.

xi, 182 f.: il.

Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, 2006.

Orientador: Bluma Guenther Soares.

Pedro Ivo Canisso Guimarães

1. Polipropileno. 2. NBR. 3. Vulcanização Dinâmica. 4. Compatibilização Reativa. 5. Polímeros -Teses. I. Soares, Bluma Guenther; Guimarães, Pedro Ivo C. (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano. III. Título.

Esta Tese de Doutorado foi desenvolvida nos Laboratórios do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio Janeiro, com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Dedico este trabalho à minha família, especialmente aos meus pais Raul Antonio Martins Almeida e Denair da Silva Martins Almeida, e ao meu irmão.

Agradecimentos

Acima de tudo a Deus por nos mostrar o caminho.

Aos meus pais que sempre me apoiaram incondicionalmente e são os principais responsáveis por eu ter chegado até aqui.

Ao meu irmão, Marcelino, pelo companheirismo, pelas infindáveis consultorias em informática e inúmeros favores, e por usar o *headphone* (Não é fone de ouvido! É *headphone!!!*).

À minha família pelo interesse e torcida para que tudo saísse bem.

Aos meus orientadores Bluma e Pedro Ivo pela paciência, atenção, exemplo de profissionalismo e sobretudo pela amizade.

Agradeço à minha excelente namorada, Ana Catarina, pela compreensão, carinho, incentivo, paciência, interesse e ajuda na configuração final deste trabalho, e necessariamente por me aturar todos estes anos (olha que é difícil, heim!).

Aos bons amigos Glauber, Simone, Marcia, Viviane Teixeira, Emir, Fernando e Geiza agradeço pela amizade, na alegria e nos perrengues, pelas risadas e pelo auxílio mútuo. Agradeço certamente pela excelente companhia nas viagens.

Ronald, em especial, que além de amigo, foi também o meu quebra-galho, me auxiliando como Engenheiro de Projeto, Desenhista, Engenheiro de Manutenção, Consultor para assuntos aleatórios e pelo grande interesse no meu trabalho.

À Talita pela torcida e interesse e, é claro, pelos bolos, tortas e dezenas de outras especialidades gastronômicas.

Aos cunhados e concunhadas, Andre, Andrea, Chico e Cristiane (não dava pra incluir nos primeiros ítems, afinal cunhado não é parente, que dirá concunhada), obrigado pela força, pela diversão, pelas cervejas, churrascos e festas em geral, mas especialmente pela alegria que sempre marcou nossos encontros.

Aos grandes amigos do GEAS, pelo convívio, pelas lições e fraternidade.

À professora Elisabeth Monteiro pela amizade, diálogos e idéias.

Ao Doutor Gonçalo Rodrigues dos Santos pela didática, paciência e cortesia ao prestar esclarecimentos sobre a espectrometria de tempo de vida de aniquilação de pósitrons.

Ao Nucleo de Catálise (NUCAT/Coppe) por todas as análises de raios-X.

Ao professor Siddaramaiah pelas oportunidades de trabalho, pelas cervejas e por todo o bate-papo.

Aos professores M. V. Deepa e C. Ranganathaiah pelas análises de espectrometria de tempo de vida de aniquilação de pósitrons.

À Rita Maria P. de Sá, pelas análises de FTIR.

Ao Laboratório de Polímeros do Instituto Nacional de Tecnologia, na figura da D.Sc. Marcia Oliveira, por todas as análises, especialmente de RPA.

Ao professor Luis Carlos Pereira pelas aulas de mecânica de fratura, pelo entusiasmo e paixão pela pesquisa.

Ao amigo Laércio Rosignoli Guzela, do TerMic/Coppe, agradeço profundamente, não só pela ajuda na usinagem de moldes e corpos de prova, mas pelo exemplo de profissionalismo, dedicação e boa vontade, qualidades difíceis de se encontrar, ainda mais reunidas.

À doutoranda Andréa Barreira Motta pela simpatia, solidariedade e ajuda espontânea que sempre procurou prestar.

Aos funcionários Roberto Medeiros da Silva e João Carlos Veiga da Silva da oficina mecânica do PEMM/Coppe pela ajuda na confecção e usinagens de peças e corpos de prova.

Ao professor Ricardo Cunha Michel, pelas aulas, orientação em Basic, pelos vários dedos de prosa, pelo exemplo profissional e pessoal e pela oportunidade de realizar trabalhos em conjunto.

À Dalva pelas inúmeras análises e dedicação ao trabalho.

Ao Valdecir pela boa vontade, competência e presteza ao resolver os problemas.

Ao Jorge Ignácio, pelo bom humor e auxílio prestados nestes seis anos.

Aos companheiros do laboratório pela companhia agradável, ajuda e aprendizados mútuos e pela alegria constante.

Aos inesquecíveis amigos Érika, Anacleto, Guilherme, Rodrigo, Flávia Pimenta, Flávia Neves, Edson, Leandro, Letícia, Hamilton, Fábio, Raquel, Paulo e muitos outros, mesmo estando um pouco distanciados, estaremos unidos em pensamento.

Aos velhos amigos Marcelo, Valéria, Giovani, Fábio e Renato pelos longos anos de convívio e diversão, especialmente ao Marcelo, um verdadeiro Mestre.

À doutoranda Lys que me ajudou com a interpretação dos resultados de WAXS.

À Nadir pelo cuidado com o preparo das amostras para microscopia.

A todos os amigos do IMA, e a todos aqueles que de alguma forma ajudaram na realização deste trabalho.

À Petroflex S.A. pela doação de borracha nitrílica.

À Braskem pela doação de PP H503.

À UFRGS pela doação dos polímeros modificados.

Agradeço à CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro para a realização da pesquisa.

***“Não vos ensoberbais do que sabeis, porquanto
esse saber tem limites muito estreitos
no mundo em que habitais.”***

Ferdinando, Bordéus, 1862

O Evangelho Segundo o Espiritismo

cap. VII, item 13

Resumo da Tese apresentada no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (DSc), em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

EFEITO DA COMPATIBILIZAÇÃO REATIVA E VULCANIZAÇÃO DINÂMICA EM MISTURAS PP/NBR

Mauricio da Silva Martins Almeida

Orientadores: Bluma Guenther Soares

Pedro Ivo Canisso Guimarães

Nesta Tese, foram utilizados alguns polímeros funcionalizados na compatibilização das misturas PP/NBR. Os polímeros modificados foram: o polipropileno modificado com anidrido maleico (PPMA), polipropileno modificado com metacrilato de glicidila (PPGMA), NBR carboxilada (NBRc) e NBR modificada com grupos 2-oxazolina (NBROX). Após a seleção de um sistema compatibilizante, avaliou-se a influência da ordem de adição dos componentes das misturas sobre suas propriedades mecânicas e morfológicas. Em seguida, estudou-se o efeito do teor de compatibilizante e do agente de cura em TPVs PP/NBR (50/50) sobre algumas propriedades como: resistência à tração, a óleo, densidade, inchamento, morfologia, reologia e volume livre. Foi avaliado também o efeito da composição nos TPEs e TPVs sobre suas propriedades. Verificou-se que, todos os compatibilizantes testados resultaram em melhoria de alguma propriedade, porém os que mais se destacaram foram o PPMA e o PPGMA empregados isoladamente, ou combinados como em PPGMA/NBROX e PPMA/trietilenotetramina/NBRc. No entanto, a vulcanização dinâmica nem sempre gerou bons resultados.

Rio de Janeiro

2006

Abstract of Thesis presented to Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano of Universidade Federal do Rio de Janeiro, as partial fulfillment of the requirement for the degree of Doctor in Science (DSc), Science and Technology for Polymers.

EFFECT OF REACTIVE COMPATIBILIZATION AND DYNAMIC VULCANIZATION ON PP/NBR BLENDS

Mauricio da Silva Martins Almeida

Thesis Supervisors: Bluma Guenther Soares

Pedro Ivo Canisso Guimarães

In this Thesis, some functionalized polymers were used in the compatibilization of PP/NBR blends. The modified polymers were: maleic anhydride modified polypropylene (PPMA), glycidyl methacrylate modified polypropylene (PPGMA), carboxylated NBR (NBRc) and 2-oxazoline-modified NBR (NBROX). After the compatibilizing system selection, it was studied the components addition sequence influence on their mechanical and morphological properties. Afterwards, it was evaluated the effect of compatibilizer and curing agent concentration on PP/NBR TPVs properties like: tensile and oil resistance, density, swelling, morphology, rheology and free volume. The influence of TPVs and TPEs compositions on their properties was also verified. All compatibilizers presented some improvement on at least one property, but best results come from PPMA and PPGMA employed alone or combined as PPGMA/NBROX and PPMA/triethyltetramine/NBRc. However, in some cases the dynamic vulcanization did not bring good results.

Rio de Janeiro

2006

PUBLICAÇÕES:**Congressos Internacionais**

X International Macromolecular Colloquium 2005 – Gramado.

ALMEIDA, M. S. M.; LEYVA, M. E.; SIRQUEIRA, A. S. & SOARES, B. G.

“Thermoplastic-Elastomer Blends: The Effect of Reactive Compatibilization and Dynamic Vulcanization on Physical, Mechanical and Morphological Properties”

10th International Seminar on Elastomers 2005 – Rio de Janeiro.

ALMEIDA, M. S. M.; LEYVA, M. E.; SIRQUEIRA, A. S. & SOARES, B. G.

“The Reactive Compatibilization of Thermoplastic Elastomer Blends”

1º FRENCH BRAZILIAN MEETING ON POLYMERS 2005 – Florianópolis.

ALMEIDA, M. S. M.; SOUZA JR., F. G.; SOARES, B. G.

“Conducting thermoplastic elastomer vulcanizates”

XXVI Congresso Latinoamericano de Química / 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química 2004 – Salvador.

ALMEIDA, M. S. M.; PIZZOLOTTO, A. V.; LEYVA, M. E.; OLIVEIRA, M. G.; GUIMARÃES, P. I. C. & SOARES, B. G.

“Compatibilização Reativa de Misturas Envolvendo Polipropileno e Borracha Nitrílica”

Congressos Nacionais

7º Congresso Brasileiro de Polímeros 2003 –Belo Horizonte.

ALMEIDA, M. S. M.; GUIMARÃES, P. I. C. & SOARES, B. G.

“Compatibilização de Misturas PP/NBR 50/50% Vulcanizadas Dinamicamente”

Periódicos Internacionais

ALMEIDA, M. S. M.; SIDDARAMAIAH; DEEPA URS, M.V.; KUMARASWAMY, G.N.; RANGANATHAIAH, C. ; MAULER, R. & SOARES, B. G.; “Influence of Curing agent and Compatibilizer on the Physico-Mechanical Properties of Polypropylene / Nitrile Butadiene Rubber Blends investigated by Positron Annihilation Lifetime Technique”; **Journal of Applied Polymer Science**, em impressão.

ALMEIDA M. S. M.; SIRQUEIRA, A. S.; LEYVA, M. E.; SOARES B. G. “Mechanical and morphological properties of polypropylene/nitrile butadiene rubber compatibilized vulcanizates”. **Kautschuk Gummi Kunststoffe**, 59, 110-114.

Periódicos Nacionais

ALMEIDA M. S. M.; GUIMARÃES, P. I. C.; SOARES B. G. “Elastômeros termoplásticos vulcanizados: uma classe especial de materiais”. **Química Nova**, submetido à publicação.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Quebra das partículas dispersas sob um campo de fluxo cisalhante [88]	13
Figura 2.2 - Coalescência das partículas dispersas: R, raio da partícula; R _c , raio de contato; d _c , espessura do filme da matriz [88].....	14
Figura 2.3 - Efeito da densidade de ligações cruzadas sobre a tensão na ruptura e alongamento permanente à tração [1,58,74]	17
Figura 2.4 - Relação de tensão vs. alongamento para o TPV PP/EPDM com diferentes tamanhos de partículas de borracha; ■ indica o ponto de falha [1,29,58]	18
Figura 2.5 - Efeito do tamanho das partículas de borracha sobre a tensão na ruptura [74].....	18
Figura 2.6 - Propriedades mecânicas em função do número de ciclos de processamento do TPV de PP/NBR [17]	20
Figura 2.7 - Propriedades mecânicas em função do número de ciclos de processamento do TPV de PVC/SBR [53].....	22
Figura 2.8 - Micrografias eletrônicas de varredura do TPV PA/EPDM: (a) não compatibilizado e (b) compatibilizado [18]	23
Figura 3.1 – Corpo de prova utilizado nos ensaios de tenacidade à fratura com deformação no plano	31
Figura 4.1 - Curvas de tensão vs. alongamento das misturas PP/NBR 50/50 em função dos agentes compatibilizantes	35
Figura 4.2 - Comportamento das propriedades na ruptura das misturas PP/NBR 50/50 em função dos agentes compatibilizantes	36
Figura 4.3 - Comportamento da tensão de escoamento e módulo de Young das misturas PP/NBR 50/50 em função dos agentes compatibilizantes	37
Figura 4.4 - Energia necessária à ruptura das misturas PP/NBR 50/50 em função dos agentes compatibilizantes	39
Figura 4.5 - Curvas de reometria de torque dos TPEs PP/NBR (50/50) não compatibilizados preparados por diferentes métodos.....	41
Figura 4.6 - Curvas de reometria de torque dos TPEs S2 e S6	42

Figura 4.7 - Curvas de reometria de torque dos TPEs S5 e S8	44
Figura 4.8 - Curvas de reometria de torque dos TPEs S3 e S7	45
Figura 4.9 - Influência da seqüência de adição dos componentes sobre o torque estabilizado dos TPEs PP/NBR (50/50)	46
Figura 4.10 - Efeito da seqüência de adição dos componentes da mistura PP/PPMA/TETA/NBRc/NBR não vulcanizada sobre as curvas de tensão vs. alongamento	49
Figura 4.11 - Efeito da seqüência de adição dos componentes da mistura PP/PPMA/TETA/NBRc/NBR não vulcanizada sobre as propriedades de ruptura	50
Figura 4.12 - Esquema de reação entre o PPMA, o TETA e a NBRc	51
Figura 4.13 - Efeito da seqüência de adição dos componentes da mistura PP/PPMA/TETA/NBRc/NBR não vulcanizada sobre as propriedades de escoamento	51
Figura 4.14 - Efeito da seqüência de adição dos componentes da mistura PP/PPMA/TETA/NBRc/NBR não vulcanizada sobre o módulo de Young	52
Figura 4.15 - Efeito da seqüência de adição dos componentes da mistura PP/PPMA/TETA/NBRc/NBR não vulcanizada sobre a energia necessária à ruptura.....	53
Figura 4.16 - Efeito da seqüência de adição dos componentes na mistura PP/PPMA/TETA/NBRc/NBR não vulcanizada sobre a morfologia	55
Figura 4.17 - Efeito da seqüência de adição dos componentes da mistura PP/PPMA/TETA/NBRc/NBR não vulcanizada sobre tamanho de partícula médio	56
Figura 4.18 - Distribuição de tamanhos de partícula da fase dispersa para a mistura S1	57
Figura 4.19 - Distribuição de tamanhos de partícula da fase dispersa para a mistura S2.....	57
Figura 4.20 - Distribuição de tamanhos de partícula da fase dispersa para a mistura S3.....	58
Figura 4.21 - Distribuição de tamanhos de partícula da fase dispersa para a mistura S4.....	59

Figura 4.22 - Distribuição de tamanhos de partícula da fase dispersa para a mistura S5.....	59
Figura 4.23 - Distribuição de tamanhos de partícula da fase dispersa para a mistura S6.....	60
Figura 4.24 - Distribuição de tamanhos de partícula da fase dispersa para a mistura S7.....	60
Figura 4.25 - Distribuição de tamanhos de partícula da fase dispersa para a mistura S8.....	61
Figura 4.26 - Curvas de reometria de torque dos TPVs PP/NBR (50/50) vulcanizados com diferentes teores de agente de cura.....	64
Figura 4.27 - Influência dos teores de agente de cura sobre o torque estabilizado dos TPEs PP/NBR (50/50).....	65
Figura 4.28 - Parâmetro de processamento dos TPVs PP/NBR (50/50) vulcanizados com diferentes teores de agente de cura.....	66
Figura 4.29 - Curvas de reometria de torque dos TPVs PP/NBR (50/50) com diferentes teores de agente de compatibilização.....	67
Figura 4.30 - Influência dos teores de agente de compatibilização sobre o torque estabilizado dos TPEs PP/NBR (50/50).....	68
Figura 4.31 - Parâmetro de processamento dos TPVs PP/NBR (50/50) com diferentes teores de agente de compatibilização.....	69
Figura 4.32 - Curvas de reometria de torque dos TPEs PP/NBR com diferentes composições.....	70
Figura 4.33 - Influência da composição sobre o torque estabilizado dos TPEs PP/NBR.....	71
Figura 4.34 - Parâmetro de processamento dos TPEs PP/NBR com diferentes composições.....	71
Figura 4.35 - Curvas de reometria de torque dos TPVs PP/NBR com diferentes composições.....	72
Figura 4.36 - Influência da composição sobre o torque estabilizado dos TPVs PP/NBR.....	73
Figura 4.37 - Esquema de reação entre o PP, a resina fenólica e a NBR [35,36,51,118,120,125].....	74

Figura 4.38 - Parâmetro de processamento dos TPVs PP/NBR com diferentes composições	75
Figura 4.39 - Efeito do teor de agente de cura sobre as curvas de tensão vs. alongamento dos TPVs PP/NBR (50/50)	77
Figura 4.40 - Efeito da variação do teor de agente de cura sobre as propriedades de ruptura dos TPVs PP/NBR (50/50)	77
Figura 4.41 - Efeito da variação do teor de agente de cura sobre as propriedades de escoamento dos TPVs PP/NBR (50/50)	78
Figura 4.42 - Efeito da variação do teor de agente de cura sobre o módulo de Young dos TPVs PP/NBR (50/50)	79
Figura 4.43 - Efeito da variação do teor de agente de cura sobre a energia necessária à ruptura dos TPVs PP/NBR (50/50)	79
Figura 4.44 - Efeito do teor de agente de compatibilização sobre as curvas de tensão vs. alongamento dos TPVs PP/NBR (50/50)	81
Figura 4.45 - Efeito da variação do teor de agente de compatibilização sobre as propriedades de ruptura dos TPVs PP/NBR (50/50)	82
Figura 4.46 - Efeito da variação do teor de agente de compatibilização sobre as propriedades de escoamento dos TPVs PP/NBR (50/50)	83
Figura 4.47 - Efeito da variação do teor de agente de compatibilização sobre o módulo de Young dos TPVs PP/NBR (50/50)	83
Figura 4.48 - Efeito da variação do teor de agente de compatibilização sobre a energia necessária à ruptura dos TPVs PP/NBR (50/50)	84
Figura 4.49 - Efeito da composição sobre as curvas de tensão vs. alongamento dos TPEs PP/NBR	86
Figura 4.50 - Efeito da variação da composição sobre as propriedades de ruptura dos TPEs PP/NBR	87
Figura 4.51 - Efeito da variação da composição sobre as propriedades de escoamento dos TPEs PP/NBR	88
Figura 4.52 - Efeito da variação da composição sobre o módulo de Young dos TPEs PP/NBR	89
Figura 4.53 - Efeito da variação da composição sobre a energia necessária à ruptura dos TPEs PP/NBR	89

Figura 4.54 - Efeito da composição sobre as curvas de tensão vs. alongamento dos TPVs PP/NBR.....	92
Figura 4.55 - Efeito da variação da composição sobre as propriedades de ruptura dos TPVs PP/NBR	93
Figura 4.56 - Efeito da variação da composição sobre as propriedades de escoamento dos TPVs PP/NBR.....	93
Figura 4.57 - Efeito da variação da composição sobre o módulo de Young dos TPVs PP/NBR.....	94
Figura 4.58 - Efeito da variação da composição sobre a energia necessária à ruptura dos TPVs PP/NBR.....	94
Figura 4.59 - Efeito da variação do teor do agente de cura sobre as propriedades de ruptura dos TPVs PP/NBR (50/50), após a imersão em óleo	95
Figura 4.60 - Efeito da variação do teor do agente de cura sobre a tensão de escoamento dos TPVs PP/NBR (50/50), após a imersão em óleo	96
Figura 4.61 - Efeito da variação do teor do agente de compatibilização sobre as propriedades de ruptura dos TPVs PP/NBR (50/50), após a imersão em óleo.....	97
Figura 4.62 - Efeito da variação do teor do agente de compatibilização sobre a tensão de escoamento dos TPVs PP/NBR (50/50), após a imersão em óleo	98
Figura 4.63 - Curva carga vs. deslocamento para o polipropileno puro	101
Figura 4.64 - Efeito da variação da composição sobre a curva carga vs. deslocamento do ensaio de tenacidade dos TPEs PP/NBR.....	103
Figura 4.65 - Efeito da variação da composição sobre a tenacidade dos TPEs PP/NBR.....	103
Figura 4.66 - Efeito da variação da composição sobre a curva carga vs. deslocamento do ensaio de tenacidade dos TPVs PP/NBR.....	104
Figura 4.67 - Efeito da variação da composição sobre a tenacidade dos TPVs PP/NBR.....	105
Figura 4.68 - Efeito da variação do teor de agente de cura sobre a curva carga vs. deslocamento do ensaio de tenacidade dos TPVs PP/NBR (50/50)	106
Figura 4.69 - Efeito da variação do teor de agente de cura sobre a tenacidade dos TPVs PP/NBR (50/50).....	106

Figura 4.70 - Efeito da variação do teor de agente de compatibilização sobre a curva carga vs. deslocamento do ensaio de tenacidade dos TPVs PP/NBR (50/50).....	107
Figura 4.71 - Efeito da variação do teor de agente de compatibilização sobre a tenacidade dos TPVs PP/NBR (50/50)	107
Figura 4.72 - Efeito da variação do teor do agente de cura sobre o grau de cristalinidade relativo dos TPVs PP/NBR (50/50)	108
Figura 4.73 - Efeito da variação do teor do agente de compatibilização sobre o grau de cristalinidade relativo dos TPVs PP/NBR (50/50)	109
Figura 4.74 - Efeito da variação da composição sobre o grau de cristalinidade relativo dos TPEs PP/NBR.....	110
Figura 4.75 - Efeito da variação da composição sobre o grau de cristalinidade relativo dos TPVs PP/NBR.....	110
Figura 4.76 - Fotomicrografias dos TPVs PP/NBR (50/50) (a) não compatibilizado, (b) com 2,5% de agente de compatibilização, (c) com 5% de agente de compatibilização e (d) ampliação da área destacada em (c)	112
Figura 4.77 - Efeito da variação do teor de agente de compatibilização sobre o diâmetro médio das partículas da fase dispersa nos TPVs PP/NBR (50/50)	113
Figura 4.78 - Distribuição de tamanhos de partícula da fase dispersa para o TPV PP/NBR (50/50) não compatibilizado.....	114
Figura 4.79 - Distribuição de tamanhos de partícula da fase dispersa para o TPV PP/NBR (50/50) compatibilizado com 2,5% de PPMA.....	114
Figura 4.80 - Distribuição de tamanhos de partícula da fase dispersa para o TPV PP/NBR (50/50) compatibilizado com 5% de PPMA.....	115
Figura 4.81 Fotomicrografias dos TPEs PP/NBR com teor de borracha igual a (a) 10%, (b) 30%, (c) 50%, (d) 70%, e dos TPVs com teor de borracha igual a (e) 10%, (f) 30%, (g) 50% e (h) 70%.	116
Figura 4.82 - Efeito da variação da composição sobre o diâmetro médio das partículas da fase dispersa nos TPEs PP/NBR	117
Figura 4.83 - Distribuição de tamanhos de partícula da fase dispersa para o TPE PP/NBR (90/10)	118

Figura 4.84 - Distribuição de tamanhos de partícula da fase dispersa para o TPE PP/NBR (70/30)	118
Figura 4.85 - Distribuição de tamanhos de partícula da fase dispersa para o TPE PP/NBR (50/50)	119
Figura 4.86 - Distribuição de tamanhos de partícula da fase dispersa para o TPE PP/NBR (30/70)	120
Figura 4.87 - Efeito da variação da composição sobre o diâmetro médio das partículas da fase dispersa nos TPVs PP/NBR	120
Figura 4.88 - Distribuição de tamanhos de partícula da fase dispersa para o TPV PP/NBR (90/10)	121
Figura 4.89 - Distribuição de tamanhos de partícula da fase dispersa para o TPV PP/NBR (70/30)	122
Figura 4.90 - Distribuição de tamanhos de partícula da fase dispersa para o TPV PP/NBR (30/70)	122
Figura 4.91 - Curvas de viscosidade complexa vs. taxa de cisalhamento para os TPVs PP/NBR (50/50) com diferentes teores de agente de cura	123
Figura 4.92 - Curvas de módulo elástico vs. deformação para os TPVs PP/NBR (50/50) com diferentes teores de agente de cura	124
Figura 4.93 - Curvas de módulo viscoso vs. deformação para os TPVs PP/NBR (50/50) com diferentes teores de agente de cura	125
Figura 4.94 - Curvas de viscosidade complexa vs. taxa de cisalhamento para os TPVs PP/NBR (50/50) com diferentes teores de agente de compatibilização	126
Figura 4.95 - Curvas de módulo elástico vs. deformação para os TPVs PP/NBR (50/50) com diferentes teores de agente compatibilizante.....	126
Figura 4.96 - Curvas de módulo viscoso vs. deformação para os TPVs PP/NBR (50/50) com diferentes teores de agente compatibilizante.....	127
Figura 4.97 - Espectros de tempo de vida de aniquilação de pósitrons para o polipropileno e para o TPV PP/NBR (30/70)	129
Figura 4.98 - Variação do tempo de vida de o-Positrônio e tamanho de cavidade de volume livre em função do teor de agente de cura para os TPVs PP/NBR (50/50).....	131

Figura 4.99 - Variação da intensidade de o-Positrônio em função do teor de agente de cura para os TPVs PP/NBR (50/50).....	132
Figura 4.100 - Variação da fração relativa de volume livre de o-Positrônio em função do teor de agente de cura para os TPVs PP/NBR (50/50).....	132
Figura 4.101 - Variação do tempo de vida de o-Positrônio e tamanho de cavidade de volume livre em função do teor de compatibilizante para os TPVs PP/NBR (50/50).....	133
Figura 4.102 - Variação da intensidade de o-Positrônio em função do teor de compatibilizante para os TPVs PP/NBR (50/50).....	134
Figura 4.103 - Variação da fração relativa de volume livre de o-Positrônio em função do teor de compatibilizante para os TPVs PP/NBR (50/50).....	134
Figura 4.104 - Variação do tempo de vida de o-Positrônio e tamanho de cavidade de volume livre em função do teor de NBR para os TPEs PP/NBR	135
Figura 4.105 - Variação da intensidade de o-Positrônio em função do teor de NBR para os TPEs PP/NBR.....	136
Figura 4.106 - Variação da fração relativa de volume livre de o-Positrônio em função do teor de NBR para os TPEs PP/NBR	137
Figura 4.107 - Variação do tempo de vida de o-Positrônio e tamanho de cavidade de volume livre em função do teor de NBR para os TPVs PP/NBR	137
Figura 4.108 - Variação da intensidade de o-Positrônio em função do teor de NBR para os TPVs PP/NBR.....	138
Figura 4.109 - Variação da fração relativa de volume livre de o-Positrônio em função do teor de NBR para os TPVs PP/NBR	139

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Propriedades de um “grade” de Geolast.....	2
Tabela 2.1 - Comercialização dos TPEs [12].....	4
Tabela 2.2 - Propriedades mecânicas de misturas PP/EPDM em função da técnica de vulcanização utilizada [1,77]	16
Tabela 2.3 - Efeito da vulcanização dinâmica em misturas de PP/NBR não compatibilizadas [17].....	19
Tabela 2.4 - Propriedades de TPVs a base de polipropileno [1]	20
Tabela 2.5 - Efeito do sistema de cura e da compatibilização nas mecânicas do TPV PVC/SBR [53]	21
Tabela 2.6 - Efeito da vulcanização dinâmica em misturas de Nylon/EPDM não compatibilizadas [16].....	22
Tabela 2.7 - Efeito da vulcanização dinâmica em misturas de Nylon-6/ACM não compatibilizadas [68].....	24
Tabela 3.1 - Formulação das misturas PP/NBR (50/50) vulcanizadas dinamicamente	28
Tabela 4.1 - Formulações utilizadas na avaliação da natureza dos compatibilizantes em TPVs PP/NBR (50/50).....	34
Tabela 4.2 - Ordem de adição dos componentes dos TPEs PP/NBR (50/50).....	40
Tabela 4.3 - Influência da ordem de adição dos componentes sobre os parâmetros de processamento dos TPEs PP/NBR (50/50)	46
Tabela 4.4 - Formulações empregadas na avaliação do efeito do teor de agente de cura para as misturas PP/NBR (50/50).....	62
Tabela 4.5 - Formulações empregadas na avaliação do efeito do teor de agente compatibilizante nas misturas PP/NBR (50/50)	62
Tabela 4.6 - Formulações empregadas na varredura de composição de TPEs PP/NBR.....	63
Tabela 4.7 - Formulações empregadas na varredura de composição de TPVs PP/NBR.....	63
Tabela 4.8 - Propriedades físicas dos TPVs PP/NBR (50/50) com diferentes teores de agente de cura	75

Tabela 4.9 - Propriedades físicas dos TPVs PP/NBR (50/50) com diferentes teores de agente de compatibilização.....	80
Tabela 4.10 - Propriedades físicas dos TPEs PP/NBR com diferentes composições	84
Tabela 4.11 - Propriedades físicas dos TPVs PP/NBR com diferentes composições	90
Tabela 4.12 - Resultados dos ensaios de tenacidade à fratura e testes de validação para o polipropileno e TPVs PP/NBR com diferentes composições	100

SUMÁRIO

FICHA CATALOGRÁFICA	iii
DEDICATÓRIA.....	v
RESUMO.....	x
ABSTRACT	xi
PUBLICAÇÕES:.....	xii
LISTA DE FIGURAS	xiv
LISTA DE TABELAS	xxii
SUMÁRIO.....	xxiv
1 - INTRODUÇÃO	1
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 - TIPOS DE TPEs.....	6
2.1.1 - Copolímeros em Bloco.....	6
2.1.2 - Misturas Poliméricas.....	6
2.1.3 - Ligas Elastoméricas.....	7
2.2 - VULCANIZAÇÃO.....	8
2.2.1 - Vulcanização Convencional.....	8
2.2.2 - Vulcanização Dinâmica.....	10
2.3 - ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS VULCANIZADOS	10
2.3.1 - TPVs Preparados por Vulcanização Estática	10
2.3.2 - TPVs Preparados por Vulcanização Dinâmica	10
2.3.3 - Morfologia de Elastômeros Termoplásticos Vulcanizados.....	11
2.3.4. Propriedades de TPVs	14
3. MATERIAIS E MÉTODOS	25

3.1. PRODUTOS QUÍMICOS	25
3.2. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	27
3.3. MÉTODOS.....	28
3.3.1. Preparação das misturas	28
3.3.2. Preparo dos corpos de prova.....	28
3.3.3. Resistência à tração.....	29
3.3.4. Ensaio de energia para a ruptura.....	29
3.3.5. Dureza.....	29
3.3.6. Densidade	29
3.3.7. Ensaio de resistência a óleo	29
3.3.8. Ensaio de inchamento.....	30
3.3.9. Análise de processamento de borracha (RPA)	30
3.3.10. Tenacidade à fratura com deformação no plano e taxa de liberação de energia crítica de deformação.....	30
3.3.11. Espectrometria de tempo de vida de aniquilação de pósitrons (PALS).....	31
3.3.12. Difração de raios-X (WAXS)	32
3.3.13. Determinação das intensidades e dos ângulos de difração.....	32
3.3.14. Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	32
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1. EFEITO DA NATUREZA DO COMPATIBILIZANTE SOBRE AS PROPRIEDADES MECÂNICAS	34
4.2. EFEITO DA ORDEM DE ADIÇÃO DOS COMPONENTES DA MISTURA NÃO VULCANIZADA SOBRE OS PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO E AS PROPRIEDADES MECÂNICAS	39
4.2.1 Reometria de torque	40

4.2.2 Propriedades mecânicas.....	48
4.2.3 Análise morfológica.....	53
4.3. EFEITO DO TEOR DE AGENTE DE CURA, DO AGENTE COMPATIBILIZANTE, DA COMPOSIÇÃO E DA VULCANIZAÇÃO DINÂMICA SOBRE AS PROPRIEDADES DAS MISTURAS	62
4.3.1 Reometria de torque	64
4.3.2 Propriedades físico-mecânicas	75
4.3.3 Resistência a óleo.....	95
4.3.4 Tenacidade à fratura no estado de deformação plana e taxa de liberação de energia crítica de deformação.....	99
4.3.5 Difração de raios-X (WAXS)	108
4.3.6 Análise Morfológica.....	111
4.3.7 RPA.....	123
4.3.8 Espectrometria de Tempo de Vida de Aniquilação de Póstrons (PALS)	128
5. CONCLUSÕES	140
6. SUGESTÕES	142
7. BIBLIOGRAFIA	143

1 - INTRODUÇÃO

A vulcanização dinâmica é um processo de reticulação de um elastômero durante a sua mistura com um termoplástico no estado fundido, do qual resulta uma nova classe de elastômeros termoplásticos (TPEs): os termoplásticos vulcanizados (TPVs) [1-11]. Gessler foi o primeiro a descrevê-la em 1962, mas coube a Fisher e Coran seu estudo e desenvolvimento inicial [1,12-20]. Esta tecnologia gera materiais com comportamento de borrachas a temperatura ambiente, mas processados como plásticos a altas temperaturas, principalmente por extrusão e injeção [21].

O processamento dos termoplásticos é bem mais atrativo do que o dos elastômeros tradicionais, que é realizado em várias etapas [22]. No caso de borrachas vulcanizadas convencionais, a formulação normalmente é constituída pelo elastômero, cargas, óleos extensores ou plastificantes, agentes de cura, antioxidantes e outros aditivos, que devem ser misturados e dispersados uniformemente. Após a composição, o material pode ser processado por extrusão, calandragem, etc., e só então vulcanizado em um molde com a forma final do artefato, sob pressão e a altas temperaturas, o que geralmente leva muito tempo. Além disso, as sobras provenientes do molde e os artefatos defeituosos não podem ser reprocessados, a não ser após a desvulcanização, que é um método de custo elevado [1,23].

Desse modo, os termoplásticos vulcanizados são interessantes, tanto do ponto de vista econômico quanto do ponto de vista ambiental, uma vez que esses materiais mantêm suas propriedades praticamente inalteradas com a reciclagem direta, ou seja, sem a necessidade de quaisquer tratamentos [3-5,13,15,24-28].

Esses motivos levaram ao desenvolvimento de vários desses materiais, principalmente nas últimas duas décadas. Entretanto, em muitos casos, a dificuldade em se obter TPVs com propriedades verdadeiramente elastoméricas impõe restrições a sua aceitação. Por outro lado, composições comerciais de polipropileno (PP) e terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM) completamente vulcanizado possuem muitas das propriedades de TPEs do tipo poliuretanos ou copoliésteres, além de melhor resistência à fadiga e deformação permanente [29].

Outro produto comercial importante é o Geolast, um TPV baseado em PP e borracha nitrílica (NBR) produzido apenas pela empresa Advanced Elastomers Systems. O Geolast possui várias propriedades interessantes, como por exemplo, boa resistência ao calor, resistência à fadiga por flexão, alta velocidade de moldagem (aproximadamente 10 vezes mais rápido do que borrachas vulcanizadas tradicionais), baixa densidade, boa processabilidade e baixo custo (cerca de 30% abaixo da NBR curada convencionalmente) [30]. A Tabela 1.1 apresenta algumas propriedades de um dos “grades” de Geolast comercializado.

Tabela 1.1 – Propriedades de um “grade” de Geolast

Propriedades	701-70
Resistência à Tensão, MPa	7,0
Alongamento na ruptura, %	58
Resistência a óleo, 100°C por 70 h	
Varição na Tensão na ruptura, %	+10
Varição no Alongamento na ruptura, %	-14

Devido a essas características, os TPVs apresentam diversas aplicações, tais como: no isolamento de fios e cabos, na fabricação de materiais elétricos, eletrônicos e de peças mecânicas, na indústria automobilística, em aplicações médicas e na obtenção de solados de calçados, mangueiras industriais, adesivos, selantes, etc [1,12,29-32].

Muito já foi estudado sobre vulcanização dinâmica e sua aplicação em misturas envolvendo plásticos e borrachas e é evidente o potencial desses materiais; porém ainda há muito o que investigar sobre a atuação desses compósitos.

A pesquisa nesta área é fundamental para o desenvolvimento de tecnologias que somem esforços na obtenção de materiais com propriedades que possam gerar novas aplicações, e que sejam mais econômicos, de melhor qualidade e menos agressivos ao meio ambiente.

A resistência a óleo é uma característica muito visada pela indústria de borracha. Essas características já são obtidas pela mistura envolvendo NBR/PVC. Entretanto, o PVC possui fortes restrições do ponto de vista ambiental devido às dificuldades de reciclagem e à liberação de gases tóxicos durante sua queima.

Portanto, é importante o desenvolvimento de materiais ecologicamente mais indicados, capazes de substituir a mistura NBR/PVC em várias aplicações.

Pretende-se neste trabalho estudar o sistema polimérico imiscível constituído por polipropileno (PP) e poli(acrilonitrila-co-butadieno) (NBR), empregando como técnica de compatibilização a adição de polímeros modificados quimicamente para a formação de copolímeros *in situ*. Uma patente de 1982 depositada por Coran e Patel descreve um certo número de possibilidades de compatibilização de misturas PP/NBR, usando copolímeros preparados *in situ* durante a mistura [33]. Alguns deles incluem: a pré-funcionalização do PP com derivados fenólicos e posterior mistura com (a) NBR ou (b) NBR carboxilada; e a pré-funcionalização do PP com anidrido maleico (PPMA) e posterior mistura com (c) NBR contendo grupos amina. O efeito desses compatibilizantes sobre os TPVs PP/NBR foi estudado mais tarde por Coran e colaboradores [34] e George e colaboradores [35,36]. Zhang e colaboradores também publicaram um outro método de compatibilização, baseado na combinação de PP graftizado com metacrilato de glicidila (PPGMA) e compostos de baixo peso molecular [11].

O interesse nesta pesquisa surgiu por meio de um projeto solicitado por uma indústria privada do estado do Rio de Janeiro para a substituição da mistura NBR/PVC por um material menos prejudicial ao meio ambiente. Este estudo serve como uma tentativa para incentivar a nacionalização desses tipos de materiais.

Neste trabalho pretende-se:

Avaliar a ação compatibilizante de polímeros funcionalizados, em misturas vulcanizadas e não vulcanizadas.

Determinar qual a melhor forma de adição dos componentes da mistura.

Avaliar a resistência a óleos das misturas compatibilizadas, vulcanizadas dinamicamente.

Avaliar o efeito da compatibilização e da vulcanização dinâmica sobre o grau de cristalinidade do polipropileno.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O surgimento dos elastômeros termoplásticos proporcionou um novo horizonte na química e tecnologia de polímeros. Nos últimos 40 anos, alcançaram destaque tornando-se um material de grande importância comercial [1,12]. Esse fenômeno pode ser entendido ao se estabelecer uma breve comparação entre os TPEs e as borrachas termorrígidas. Enquanto as borrachas levam muito tempo para serem transformadas no artefato final (vários minutos), o ciclo de fabricação de artefatos de TPE é da ordem de segundos. Em indústrias transformadoras de borrachas, existe a necessidade de equipamentos especiais para a vulcanização. A composição envolve numerosos aditivos e seus refugos são responsáveis pela alta percentagem de perda, pois a remoldagem das peças é impossível. Já os transformadores de elastômeros termoplásticos podem usar equipamentos convencionais para o processamento de termoplásticos, possibilitando uma linha de produção multipropósito, utilizam poucos aditivos e sofrem poucas perdas, uma vez que sobras e peças defeituosas podem ser reprocessadas [12].

Os elastômeros termoplásticos apareceram no mercado como produtos comerciais no final dos anos 50, com o poliuretano termoplástico (*TPU*, B. F. Goodrich Co.). Durante a década de 1960, pesquisas na área levaram a um novo TPE, do tipo copolímero em bloco, e uma variedade de misturas de poliolefinas com elastômeros (TPO). Em 1965, a Shell começou a produzir um copolímero em bloco de estireno-dieno (*Kraton*). Já o copoliéster *Hytrel* da Du Pont e as misturas de PP e EPDM da Uniroyal despontaram nos anos 70. Durante esse período, percebeu-se que os TPEs teriam um futuro promissor nas indústrias de plásticos e borrachas. Como conseqüência, têm sido realizados intensivos esforços para o desenvolvimento dos TPEs e na comercialização de seus produtos, como mostra a Tabela 2.1 [18,28,37-40].

Tabela 2.1 - Comercialização dos TPEs [12]

<i>Pioneirismo no estudo dos TPEs</i>	
1933	Semon: PVC flexível, patente da Goodrich
1940	Henderson: misturas PVC/NBR, patente da Goodrich
1947	Misturas PVC/NBR comerciais, Goodrich
1952	Snyder: fio elástico de copoliéster linear, patente da Du Pont
1954	Fibra PU Spandex, patente da Du Pont

1955-57	Schollenberger: TPE tipo poliuretano, artigo e patente da Goodrich
1957	Bateman, Merrett: NR-g-PMMA, BRPRA
1ª Década de desenvolvimento dos TPEs	
1958-59	Sugestão de Tobolsky de copolímeros de poliolefinas amorfas e cristalinas
1959	Fibra elástica de poliuretano comercial, Du Pont
1960	TPE tipo poliuretano comercial
1961	TPE tipo ionômero, Du Pont (Surlyn)
1962	Kontos: pesquisa de TPEs de α -olefinas, Uniroyal
1962	Gessler: patente sobre mistura PP/CIIR vulcanizadas dinamicamente
1965	TPEs tipo tribloco comerciais, Shell (Kraton)
1967	Simpósio sobre a teoria de TPEs, California Institute of Technology e ACS
1967	Pesquisas acadêmicas
2ª Década de desenvolvimento dos TPEs	
1968	Copolímeros em blocos estirênicos radiais, Phillips (Solprene)
1972	Misturas de poliolefinas, Uniroyal (TPOs)
1972	TPE tipo copoliéster, Du Pont (Hytrel)
1972	TPEs tipo copolímeros S-EB-S, Shell (Kraton G)
1968-77	Pesquisas acadêmicas
3ª Década de desenvolvimento dos TPEs	
1978	Pesquisa de A. Y. Coran em vulcanização dinâmica de misturas de elastômeros e termoplásticos
1981	Misturas PP/EPDM dinamicamente vulcanizadas comerciais, Monsanto (Santoprene)
1982	TPE tipo poliamida, Atochem (Pebax)
1985	Misturas NBR/PP vulcanizadas dinamicamente comerciais, Monsanto (Geolast)
1988	TPEs estirênicos hidrogenados funcionalizados, Shell (Kraton FG)
1978-87	Difusão das pesquisas acadêmicas pelo mundo
4ª Década de desenvolvimento dos TPEs	
1988-95	Misturas de TPEs com polímeros existentes para melhoramento de propriedades Pesquisas acadêmicas de TPEs em várias áreas

2.1 - TIPOS DE TPEs

Em geral, os elastômeros termoplásticos são materiais bifásicos que possuem propriedades combinadas de um termoplástico vítreo ou semicristalino e um elastômero macio [41]. Os TPEs podem ser classificados de acordo com sua estrutura química e morfologia [12].

2.1.1 - Copolímeros em Bloco

Nesses copolímeros os segmentos termoplásticos, capazes de formar domínios rígidos ou canais nanométricos, estão ligados covalentemente a segmentos elastoméricos, que proporcionam uma matriz macia na qual esses domínios residem. Devido às ligações covalentes entre os segmentos quimicamente dissimilares, isto é, com pouca ou nenhuma afinidade mútua, os domínios rígidos podem formar uma rede tridimensional com regiões de ligações cruzadas, puramente físicas, como observado nos copolímeros estirênicos em bloco (S-B-S, S-I-S, S-EB-S), copolímeros segmentados poliéster-poliéter (COPE), poliuretanos (TPU) e poliamidas (TPA) derivadas de poliésteres ou poliéteres [41,42].

2.1.2 - Misturas Poliméricas

TPEs também podem ser obtidas pela mistura de termoplásticos rígidos e elastômeros amorfos. Pelo menos em princípio, um grande número de misturas são possíveis devido à variedade de plásticos e borrachas comercialmente disponíveis, que podem ser misturados em uma ampla faixa de composições [1,12]. Entretanto, poucas misturas são de relevância tecnológica, pois a maioria dos polímeros é imiscível. Se os polímeros de uma mistura forem miscíveis, então o material é monofásico, apresentando homogeneidade em escala molecular, sendo suas propriedades, normalmente, a média das propriedades das duas fases puras [1,43-

45]. Por outro lado, se existe imiscibilidade entre o plástico e a borracha, a mistura é bifásica, e freqüentemente, apresenta grandes partículas de um dos polímeros apenas fracamente ligado à outra fase (matriz), o que gera pontos de propagação de fraturas [28,46-48].

Na maioria dos casos, o elastômero termoplástico ideal deve apresentar partículas dispersas de borracha finamente divididas em uma pequena quantidade de termoplástico [49-51]. Um método para se obter esse tipo de morfologia é através da compatibilização. A adição de um agente compatibilizante, localizado preferencialmente na interface, reduz a tensão superficial, aumenta a adesão interfacial e melhora as propriedades mecânicas [52-57].

2.1.3 - Ligas Elastoméricas

Esta é uma classe especial de TPEs resultante da interação sinérgica de dois ou mais polímeros, produzindo materiais com propriedades melhores do que as simples misturas poliméricas. Essa sinergia pode ser obtida em sistemas elastoméricos termoplásticos pela reticulação do elastômero (TPVs), gerando uma fina dispersão de partículas de borracha vulcanizada em uma matriz contínua de plástico. A fratura e as propriedades de impacto são melhoradas pela vulcanização do elastômero sob cisalhamento dinâmico durante a mistura (vulcanização dinâmica). A mistura no estado fundido dos polímeros é a primeira etapa, seguida pela vulcanização da fase elastomérica [2,24,58-66]. Como no caso das misturas termoplástica elastoméricas, é possível melhorar as propriedades das ligas elastoméricas ao se adicionar agentes compatibilizantes [41,52,53,67,68]. Os sistemas comumente usados para a vulcanização de borrachas convencionais (enxofre/acelerador, peróxido, resinas) normalmente são empregados na vulcanização dinâmica [40,61,64].

2.2 - VULCANIZAÇÃO

Produtos de borracha, como pneus automobilísticos, não podem ser fabricados sem a vulcanização. O primeiro método de vulcanização surgiu a mais de 150 anos, e consistia em aquecer uma mistura de borracha com enxofre. Hoje em dia, o enxofre ainda predomina sobre outros agentes de vulcanização (peróxidos orgânicos, agentes de acoplamento polifuncionais, etc.), pois, produz as melhores propriedades no vulcanizado pelo menor custo e com o maior grau de controle. O enxofre é um agente de reticulação que pode, combinado com aceleradores de ação retardada, produzir um período de indução para o processamento e moldagem do artefato antes da formação da rede totalmente vulcanizada. A chave para o sucesso da tecnologia de borracha é o controle do período de indução após o qual, a composição elastomérica começa a formar ligações cruzadas [29].

A vulcanização aumenta as forças atrativas entre as cadeias do elastômero e reduz a proporção de deformação permanente residual, ou seja, aumenta a elasticidade ao passo que reduz a plasticidade [29]. Em nível molecular, uma borracha compreende uma rede de cadeias poliméricas lineares unidas por ligações cruzadas. A força para resistir à deformação é proporcional ao número dessas ligações por unidade de volume da borracha. Quando o enxofre é o agente de cura, a ligação cruzada pode consistir de um ou mais átomos de enxofre.

2.2.1 - Vulcanização Convencional

A história da vulcanização com enxofre é interessante pois está relacionada a vários eventos tecnológicos. Pode-se analisar a tendência histórica em termos de vulcanização como uma função dos produtos químicos que surgiram para resolver problemas tecnológicos relacionados a esse processo [29].

A vulcanização da borracha natural, descoberta em 1839 por Charles Goodyear, utilizava o enxofre como agente de vulcanização, sendo considerado um sistema não acelerado. Em 1844, após 5 anos de aperfeiçoamento, o governo americano concedeu a Goodyear a patente nº 3.633 (*"US Patent"*) que descreve

esse processo de vulcanização. O uso de óxidos metálicos, como o óxido de zinco, melhorou o processo devido à redução do tempo de vulcanização (para 3 h a 140°C). Os aceleradores orgânicos não foram utilizados até 1906, quando o efeito da anilina sobre a vulcanização por enxofre foi descoberto por Oenslager, o que em parte, foi um dos responsáveis pelo desenvolvimento dos pneus e dos automóveis perto da virada do século XIX. O primeiro sistema de vulcanização de ação retardada surgiu em 1925 com o uso de 2-mercapto-benzotiazol (MBT) e 2,2-ditio-bis-benzotiazol (MBTS). Sistemas de vulcanização ainda mais rápidos e com maiores períodos de indução somente apareceram em 1937, quando pela primeira vez usou-se um acelerador comercial a base de sulfenamidas. A partir de então, a composição das borrachas ficou limitada, pois não se poderia obter uma velocidade de cura mais rápida com a mesma segurança no processamento. O emprego de substâncias ácidas como, ácido acetil-salicílico, anidrido ftálico e ácido benzóico, retardaram o início da reticulação, mas também reduziram a velocidade de cura. O ganho no controle do processamento e flexibilidade na estocagem foi limitado pelo maior tempo de vulcanização. Além dos aceleradores ácidos, também foi testada a N-nitroso-difenil-amina, mas seu efeito foi secundário [29].

Nenhuma grande inovação na química da vulcanização ocorreu até 1968, quando se utilizou a N-(ciclo-hexil-tio)-ftalimida (CTP), comercializada como *Santogard PVI*, que pela primeira vez, permitiu o controle do tempo de indução praticamente independente da velocidade de cura, eliminando o problema da pré-cura. A adição de 0,05 a 1 phr de CTP em composições de borracha natural aumentou o período de indução de 10 a 300%. Resultados similares também foram obtidos com composições de borracha sintética. Desde o uso do CTP, outros agentes foram propostos, mas nenhum se mostrou comercialmente importante [29].

2.2.2 - Vulcanização Dinâmica

A história da vulcanização dinâmica é bem mais recente. Em 1962, Gessler publicou o primeiro trabalho sobre vulcanização dinâmica, uma patente sobre a mistura de polipropileno com o copolímero de poli(1,4-*cis*-isopreno-*co*-isobutileno). Durante 11 anos essa nova tecnologia foi deixada de lado, só então Fisher deu continuidade à pesquisa, com a publicação de outras quatro patentes entre 1973 e 1975. A partir de então, esse assunto despertou o interesse de vários pesquisadores do meio acadêmico e da indústria [1,13-18,69-73].

2.3 - ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS VULCANIZADOS

As misturas elastoméricas termoplásticas são muito susceptíveis ao envelhecimento e possuem baixa resistência mecânica e a solventes que limitam seu emprego. Ao se vulcanizar a fase elastomérica desses materiais, se produz os elastômeros termoplásticos vulcanizados, que têm várias aplicações [1,74-77].

2.3.1 - TPVs Preparados por Vulcanização Estática

Nessa técnica a fase elastomérica é ligeiramente vulcanizada antes de ser misturada ao termoplástico. Assim, observam-se melhorias no desempenho físico-mecânico, porém, há a formação de pontos de tensão no material, devido à existência de domínios alongados (fibras, folhas, discos, etc.), associados ao processamento convencional. Portanto, a vulcanização estática não é o melhor método para o preparo de TPVs [1,2,74-77].

2.3.2 - TPVs Preparados por Vulcanização Dinâmica

A vulcanização dinâmica é uma rota para a produção de novos elastômeros termoplásticos (TPVs), que possuem propriedades tão boas ou até mesmo, em alguns casos, melhores do que os TPEs tipo copolímeros em bloco. A vulcanização ocorre durante a mistura, em presença de termoplástico suficiente para evitar a formação de um pó de borracha vulcanizada [1-5,12,24,29,58,59]. Os termoplásticos vulcanizados, contendo partículas de elastômero reticulado em tamanho micrométrico (0,1 a 2 μm), uniformemente dispersas em uma matriz termoplástica, podem exibir propriedades de borrachas vulcanizadas convencionais, mas serem processadas como termoplásticos. Devido à grande deformação em um campo cisalhante no processo de mistura, no estado fundido, e a vulcanização simultânea do elastômero (vulcanização dinâmica), verifica-se que ocorre quebra adicional das partículas da fase elastomérica. Além disso, como resultado da reticulação, as partículas adquirem resistência à coalescência, produzindo uma morfologia estável, mesmo em processamentos posteriores no estado fundido. É evidente que os elastômeros termoplásticos vulcanizados dinamicamente apresentam propriedades mecânicas melhores do que os não vulcanizados ou vulcanizados estaticamente. Dentre as melhorias obtidas pode-se citar: a redução da deformação permanente; maiores tensões e alongamentos na ruptura; maior recuperação elástica; maiores resistências à fadiga, a ataques por fluidos, à radiação ultravioleta e ao ozônio; maior temperatura de trabalho; maior tensão do fundido; e maior confiabilidade na fabricação de artefatos [28,29,39,48,50,51,53].

2.3.3 - Morfologia de Elastômeros Termoplásticos Vulcanizados

Grande parte dos TPEs, formados por um plástico e uma borracha, são imiscíveis, produzindo morfologias heterogêneas [1,43-45,61,78-82]. Como na maioria das misturas poliméricas, as propriedades mecânicas são muito afetadas pelo tipo e pelo tamanho das partículas da fase dispersa [28,46-48,83-86].

A morfologia pode adquirir uma estrutura tal que qualquer uma, ou ambas as fases são contínuas. Quando a proporção de plástico é pequena, durante a mistura este existe como gotas dispersas na matriz elastomérica. Da mesma forma, quando

a borracha se encontra em menor proporção, ela forma a fase dispersa. Em concentrações intermediárias, a borracha pode ser dispersa no plástico, o plástico na borracha ou as duas fases podem ser co-contínuas [1,87].

O tipo de morfologia também pode ser determinado pela razão de viscosidades dos polímeros. A mudança na morfologia é atribuída à variação na diferença entre suas viscosidades, que são funções da temperatura de mistura. Existe uma tendência da fase menos viscosa ou mais fluida, na temperatura de mistura, formar a matriz, e a fase mais viscosa ser a dispersa, minimizando assim a energia necessária para a mistura [1,83-85].

Outra característica da morfologia é a forma e o tamanho das partículas da fase dispersa. O torque de mistura e a diferença entre os torques de cada componente são fatores determinantes do tamanho das partículas da fase dispersa. Quando a diferença de torques (medidos nas mesmas condições de mistura) é pequena, e quanto mais altos eles forem, menores são os tamanhos das partículas. A igualdade de viscosidades de ambas as fases, durante a mistura, maximiza a transferência da tensão de mistura entre elas, enquanto que altas viscosidades proporcionam maiores tensões, intensificando o fenômeno de quebra das gotas da fase dispersa [1].

Quando se aplica um campo de fluxo cisalhante/elongacional em misturas no estado fundido de polímeros imiscíveis, as gotas da fase dispersa deformam-se gradualmente até se quebrarem em partículas menores (Figura 2.1). Essa quebra continuará enquanto o *número de Taylor* ou *número capilar* (Ca) for maior que um valor crítico, que depende da razão de viscosidades dos componentes da mistura [88-90]. O *número capilar* é definido como:

$$Ca = \frac{\eta_m \dot{\gamma} R}{\sigma} \quad (1)$$

onde η_m é a viscosidade da matriz, $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento, R é o raio da gota e σ a tensão interfacial.

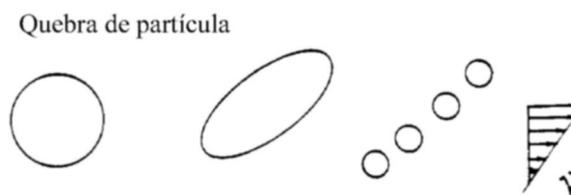


Figura 2.1 - Quebra das partículas dispersas sob um campo de fluxo cisalhante [88]

Analisando-se a equação (1) nota-se que quanto maior é a tensão interfacial em relação à viscosidade e menor o diâmetro da gota, menos esta se deformará. Por outro lado, para altos valores de número capilar, a quebra das gotas é um fenômeno dominante.

Durante a mistura, a fase dispersa se quebra progressivamente, até atingir um diâmetro de partícula mínimo. Com a redução do diâmetro, a deformação das partículas fica cada vez mais difícil. Para sistemas newtonianos o tamanho das partículas pode ser previsto pela teoria de Taylor. Entretanto, para sistemas poliméricos, muitos estudos experimentais [88-91] demonstraram que, em geral, o tamanho de partícula final é maior do que o calculado. Além disso, o desvio aumenta com a concentração da fase dispersa. Existem relatos na literatura em que o tamanho das partículas aumenta drasticamente com a concentração dessa fase.

Em adição à quebra de partículas, outro fator importante na determinação do tamanho das gotas da fase dispersa é o fenômeno da coalescência (Figura 2.2). A coalescência ocorre quando duas gotas, movendo-se em um campo de fluxo aplicado externamente, colidem, e a duração da colisão é suficiente para permitir que o processo de coalescência se complete [88-90]. Logo, o tamanho final das partículas da fase dispersa é o resultado do balanço entre a quebra e a coalescência no campo de fluxo aplicado.

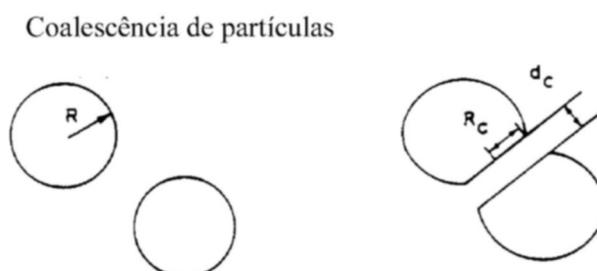


Figura 2.2 - Coalescência das partículas dispersas: R, raio da partícula; R_c , raio de contato; d_c , espessura do filme da matriz [88]

A extensão com que a coalescência ocorrerá depende do tempo de contato necessário para as duas gotas colidentes realmente coalescerem. A etapa determinante no processo de coalescência é normalmente a drenagem do filme de matriz que separa as duas gotas. O tempo de coalescência diminui com o encurtamento do raio de contato devido a menor distância da qual a matriz terá de ser drenada. O raio de contato diminuirá em tamanho com a redução do tamanho da partícula e da taxa de cisalhamento, e aumento da tensão interfacial. Como resultado, o regime onde a coalescência domina é caracterizado por pequenos valores de número capilar [88-91].

O tempo de coalescência também é determinado pela mobilidade da interface e pela espessura de ruptura do filme de matriz que separa as partículas [88-91].

Contudo, a coalescência também pode ocorrer em condições quiescentes, onde esta é causada pelo movimento browniano e pela dinâmica da flutuação de concentração, podendo a morfologia sofrer algumas alterações com o tempo, durante a estocagem do material [91].

A vulcanização dinâmica oferece uma rota de controle do tamanho de partícula, melhorando bastante a qualidade da morfologia [1,12,28,29,38,51,65,87,92]. Além das partículas de borracha vulcanizada resistirem bem à coalescência, o processo de vulcanização eleva a viscosidade da fase elastomérica, aumentando a tensão de mistura, o que favorece a quebra das partículas [40,92]. A vulcanização dinâmica também força a fase termoplástica não reticulada a ser contínua.

Como as propriedades de tensão do termoplástico são geralmente maiores do que a da borracha, a vulcanização dinâmica melhora bastante as propriedades na ruptura, uma vez que estas dependem muito das propriedades da fase contínua.

2.3.4. Propriedades de TPVs

Composições de elastômeros termoplásticos têm sido preparadas a partir de diversos plásticos e borrachas. Entretanto, somente um número limitado de combinações se mostrou útil tecnologicamente, mesmo após a vulcanização dinâmica. O estudo dessa grande quantidade de TPVs mostrou que as melhores combinações foram aquelas em que as tensões superficiais dos componentes são próximas, o comprimento da cadeia elastomérica para o entrelaçamento molecular é baixo e quando o componente plástico é cerca de 15 a 30% cristalino [1,38,51,93].

Os TPVs podem ser classificados em quatro grupos, de acordo com a polaridade de seus componentes: matrizes e elastômeros apolares; matrizes apolares com elastômeros polares; matrizes polares com elastômeros apolares; matrizes e elastômeros polares.

2.3.4.1 - Matrizes e elastômeros apolares

Como as poliolefinas normalmente apresentam boa cristalinidade são bastante utilizadas como matrizes em TPVs.

O TPV de polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) e EPDM vulcanizado dinamicamente com peróxido de dicumila (DCP) apresentam boas propriedades mecânicas, frente à mistura não vulcanizada, com aumento de cerca de 50% na resistência à tensão e módulo. A temperatura de fusão cristalina da fase de polietileno sofre redução com o aumento da quantidade de EPDM nos dois tipos de TPEs. Contudo, a fração cristalina permanece praticamente inalterada. A inclusão de EPDM causa no LLDPE menores domínios cristalinos, sobretudo no material vulcanizado, devido à restrição da mobilidade das cadeias poliméricas. De acordo com determinações por difração de Raios-X, a vulcanização dinâmica não altera significativamente a estrutura do cristal de LLDPE. Segundo análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), os domínios da fase dispersa, como era de se esperar, sofrem redução de tamanho com a vulcanização [24].

Outro elastômero termoplástico vulcanizado muito estudado e um dos primeiros a ser comercializado é o de polipropileno (PP) e EPDM [6-8,10,13,20,26,29,32,58,62,79,94-97]. Coran e colaboradores estudaram a vulcanização dinâmica dessas misturas, bem como a relação dessa técnica com as

propriedades finais dos materiais obtidos [13,26,29,58,62,79,94]. Algumas dessas misturas são apresentadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Propriedades mecânicas de misturas PP/EPDM em função da técnica de vulcanização utilizada [1,77]

Composição	PP/EPDM					
Densidade de reticulação ^a	16,4	16,4	16,4	16,4	16,4 ^b	0 ^c
Diâmetro das partículas / μm	72	39	17	5,4	1 a 2	—
Dureza /shore D	43	41	41	42	42	29
Módulo /MPa	97	102	105	103	58	13
Tensão na ruptura (MPa)	8,6	9,8	13,9	19,1	24,3	12,8
Alongamento na ruptura /%	165	215	380	480	530	490
Deformação permanente à tração /%	—	22	22	20	16	7

^a $(v/2) \times 10^5$ mol/mL ^b Vulcanizado dinamicamente ^c Não vulcanizado

A influência do tamanho das partículas de borracha vulcanizada dispersas no termoplástico sobre as propriedades mecânicas da mistura foi avaliada, preparando-se composições com diferentes granulometrias da fase elastomérica, conforme mostram as análises de microscopia ótica (MO) e MEV.

As ligas elastoméricas obtidas por vulcanização dinâmica apresentaram a fase elastomérica mais finamente dividida, quando comparada às obtidas por cura estática, e o desempenho mecânico do material obtido foi muito influenciado pelo tamanho das partículas do elastômero.

O método de preparação das ligas não teve influencia sobre a densidade de ligações cruzadas, pois a mesma quantidade de agente de vulcanização foi utilizado.

A Figura 2.3 apresenta a variação das propriedades mecânicas da mistura com o grau de reticulação da fase elastomérica. É obtida uma diminuição considerável da deformação permanente à tração com apenas um pequeno grau de reticulação. À medida que a reticulação aumenta, a tensão na ruptura também aumenta sem, porém, alterar a processabilidade do material [1,29].

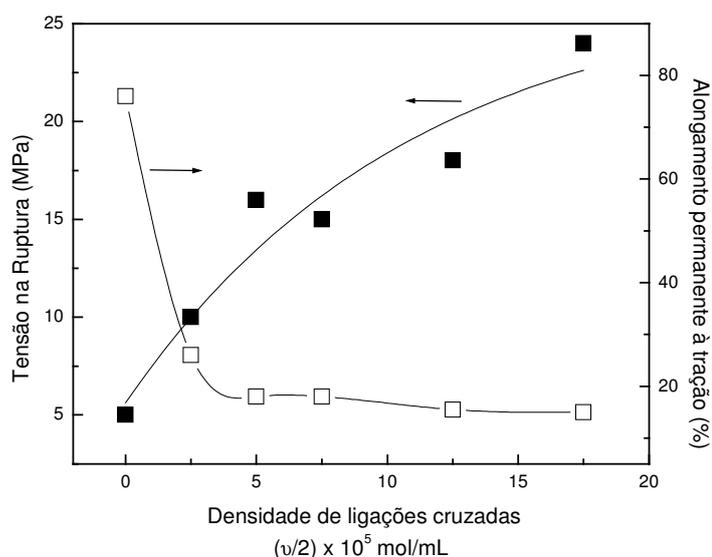


Figura 2.3 - Efeito da densidade de ligações cruzadas sobre a tensão na ruptura e alongamento permanente à tração [1,58,74]

A energia necessária para a quebra do material é inversamente proporcional ao diâmetro das partículas, como demonstrado na Figura 2.4. A tensão na ruptura do material apresenta comportamento semelhante (Figura 2.5).

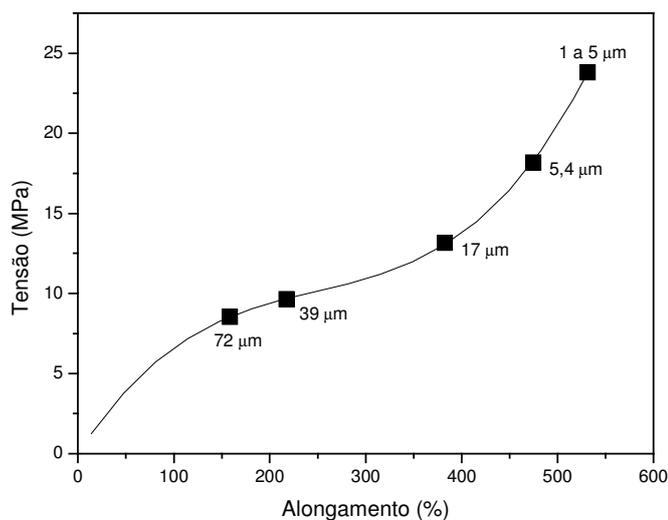


Figura 2.4 - Relação de tensão vs. alongamento para o TPV PP/EPDM com diferentes tamanhos de partículas de borracha; ■ indica o ponto de falha [1,29,58]

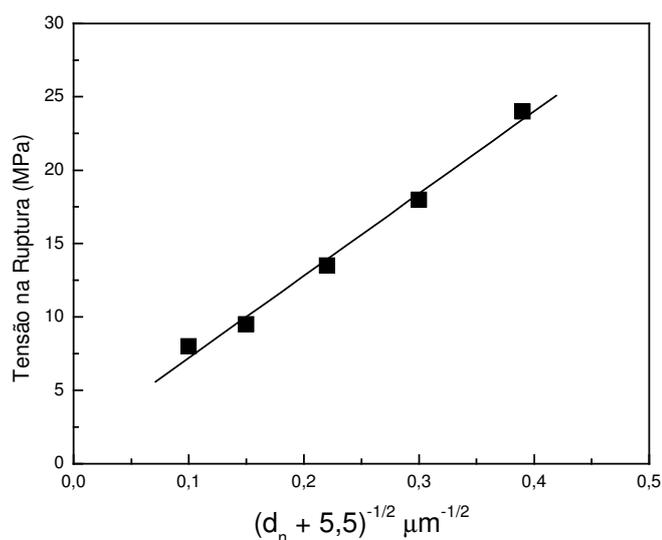


Figura 2.5 - Efeito do tamanho das partículas de borracha sobre a tensão na ruptura [74]

2.3.4.2 - Matrizes apolares com elastômeros polares

A combinação da borracha nitrílica (NBR) com poliolefinas pode gerar uma importante classe de materiais com excelentes propriedades mecânicas e resistência a óleos, promovidas pela NBR, além das propriedades de isolamento elétrico e resistência ao envelhecimento, proporcionados pelo PP [17,38,55,98].

Como essa combinação de polímeros apresenta imiscibilidade, devido à grande tensão interfacial, é interessante a utilização de agentes compatibilizantes antes da vulcanização dinâmica como forma de intensificar as melhorias obtidas nas propriedades mecânicas [1,21].

Contudo, o emprego da vulcanização dinâmica isoladamente já confere grande aumento de desempenho mecânico dos materiais, como pode ser notado pela análise dos dados da Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Efeito da vulcanização dinâmica em misturas de PP/NBR não compatibilizadas [17]

<i>Propriedade</i>	<i>PP/NBR</i>	
	Não vulcanizado	Vulcanizado dinamicamente
Tensão na ruptura /MPa	10	20
Alongamento na ruptura /%	80	450

A resistência a óleo e a temperatura de transição dúctil/frágil para o TPV de PP/NBR são mostrados na Tabela 2.4. Apesar da resistência a óleo ser excelente, o material torna-se quebradiço a temperaturas relativamente altas.

Uma forma de se melhorar essa transição dúctil/frágil, com uma perda pequena na resistência a óleo, é a sua mistura com o TPV de PP/EPDM. Os dois TPVs são compatíveis, uma vez que ambos têm uma matriz de PP [1]. Os resultados apresentados na Tabela 2.4 mostram que essa mistura exhibe propriedades mecânicas intermediárias, porém resistência a óleo surpreendentemente melhor do que a média, indicando o vasto potencial desses materiais.

Os TPVs apresentaram ampla capacidade de reciclagem por equipamentos usuais para processamento de plásticos sem perdas significativas de propriedades mecânicas. As propriedades de tensão e deformação de TPVs baseado em PP/NBR, apresentadas na Figura 2.6, confirmam essa característica. O TPV de PP/NBR foi reprocessado cinco vezes, sendo o produto moído após cada ciclo. Tanto a tensão quanto o alongamento na ruptura praticamente não sofreram alterações em seus valores.

Tabela 2.4 - Propriedades de TPVs a base de polipropileno [1]

<i>Propriedade</i>	<i>(PP/NBR)/(PP/EPDM) /%</i>		
	100/0	50/50	0/100
Tensão a 100% de deformação /MPa	11,2	7,9	4,4
Tensão na ruptura /MPa	22,6	15,9	8,6
Alongamento na ruptura /%	585	510	415
Dureza /shore A	93	87	68
Deformação permanente à tração /%	48	23	10
Inchamento em óleo, ASTM n° 3 /% ^a	22	32,5	62,5
Transição dúctil/frágil /°C	- 24	- 47	- 60

^a inchamento em óleo a 100°C por 70 h

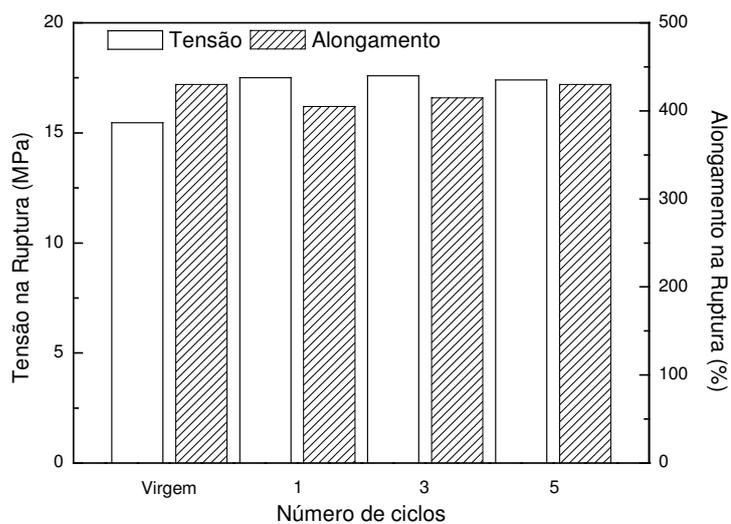


Figura 2.6 - Propriedades mecânicas em função do número de ciclos de processamento do TPV de PP/NBR [17]

2.3.4.3 - Matrizes polares com elastômeros apolares

Como os materiais anteriores, os TPVs baseados em matrizes polares com elastômeros apolares apresentam o problema da incompatibilidade, necessitando, muitas vezes, de compatibilizantes para a obtenção de composições com propriedades tecnologicamente úteis.

É o caso do TPV de poli(cloreto de vinila) (PVC) e SBR. A adição de apenas 10 phr de NBR, como agente compatibilizante, aumentou a tensão na ruptura em cerca de três vezes e duplicou o alongamento, para os materiais vulcanizados com enxofre, como mostrado na Tabela 2.5. Para os TPVs curados com DCP, os efeitos da adição de compatibilizante foram ainda mais acentuados.

As propriedades mecânicas foram utilizadas para a avaliação da reprocessabilidade dessas ligas. A Figura 2.7 mostra o resultado dessas medidas após cada um dos cinco ciclos de moagem, prensagem e processamento em misturador de rolos. Essa liga elastomérica apresentou ótima retenção de propriedades para ambos os sistemas de vulcanização, com enxofre ou com DCP.

Tabela 2.5 - Efeito do sistema de cura e da compatibilização nas mecânicas do TPV PVC/SBR [53]

<i>Propriedade</i>	<i>Sistema de cura</i>			
	Enxofre		DCP	
Compatibilizante, NBR /phr	0	10	0	10
Dureza /shore A	60	66	50	66
Alongamento na ruptura /%	100	200	100	230
Tensão na ruptura /MPa	1,7	6,0	1,0	6,7
Tensão a 100% de deformação /MPa	—	3,7	—	3,1

A poliamida possui cristalinidade relativamente alta devido à sua grande polaridade, produzindo excelentes propriedades mecânicas. Essas características fazem do nylon um polímero adequado para composições de elastômeros termoplásticos vulcanizados. A Tabela 2.6 mostra que a vulcanização dinâmica aumenta em mais de duas vezes as propriedades da liga elastomérica de nylon com

EPDM em relação à mistura polimérica, mesmo quando um compatibilizante não é empregado.

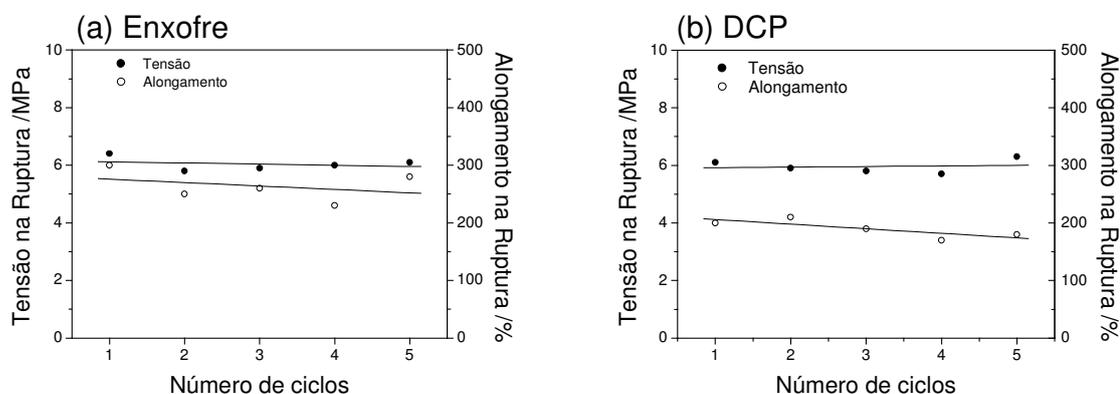


Figura 2.7 - Propriedades mecânicas em função do número de ciclos de processamento do TPV de PVC/SBR [53]

Tabela 2.6 - Efeito da vulcanização dinâmica em misturas de Nylon/EPDM não compatibilizadas [16]

<i>Propriedade</i>	<i>Nylon/EPDM</i>	
	Não vulcanizado	Vulcanizado dinamicamente
Tensão na ruptura /MPa	4	11
Alongamento na ruptura /%	100	250

O efeito mais proeminente do agente interfacial é a redução do tamanho das partículas da fase dispersa pela diminuição da tensão interfacial. Como pode ser notado na Figura 2.8, a adição de apenas 6% (massa) de polietileno clorado não só reduziu o tamanho das partículas de EPDM de 10 para 2 μm , mas também favoreceu uma maior uniformidade na distribuição dessas partículas na matriz de poliamida.

Da mesma forma que outras ligas elastoméricas, o TPV de Nylon/EPDM manteve suas propriedades físico-mecânicas, mesmo após ter sido processado cinco vezes [16,18].

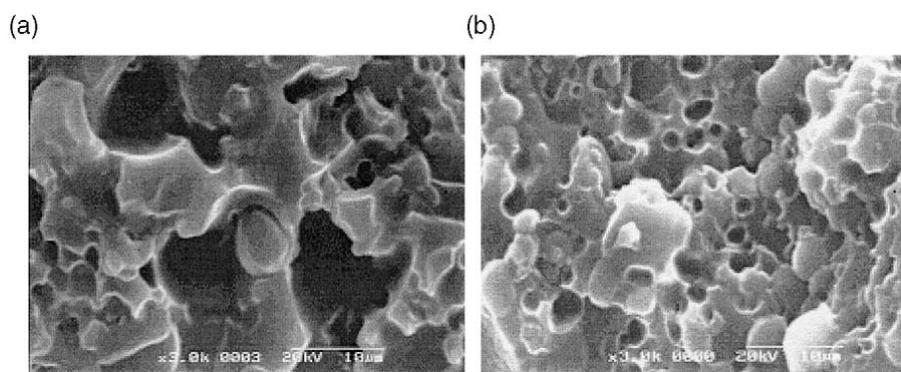


Figura 2.8 - Micrografias eletrônicas de varredura do TPV PA/EPDM: (a) não compatibilizado e (b) compatibilizado [18]

2.3.4.4. Matrizes e elastômeros polares

A borracha acrílica (ACM) é um material interessante para a produção de elastômero termoplástico vulcanizado, por apresentar em sua estrutura grupos epóxi, capazes de reagir com os grupos amina ou carboxila, disponíveis em alguns polímeros comerciais, tais como a poliamida. A mistura no estado fundido desses polímeros provoca a reação de seus grupos terminais, formando copolímeros *in situ*, dispensando a utilização de compatibilizantes [49,50,68].

Jha e Bhowmick obtiveram um TPV de nylon-6 e ACM com uma boa distribuição da fase dispersa, com tamanho de partículas na faixa de 0,5 a 1 μm , conforme determinado por MEV. As propriedades desse material sofreram, em relação a outros elastômeros termoplásticos vulcanizados, pequenas variações com a vulcanização dinâmica (Tabela 2.7). Essa baixa influência da vulcanização dinâmica se deve principalmente à grande melhoria ocasionada pela reação entre os grupos funcionais presentes na estrutura de ambos os polímeros, já na mistura não vulcanizada.

Tabela 2.7 - Efeito da vulcanização dinâmica em misturas de Nylon-6/ACM não compatibilizadas [68]

<i>Propriedade</i>	<i>Nylon-6/ACM</i>	
	Não vulcanizado	Vulcanizado dinamicamente
Tensão na ruptura /MPa	17	20
Alongamento na ruptura /%	100	150

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. PRODUTOS QUÍMICOS

Os produtos químicos utilizados nessa Tese encontram-se relacionados a seguir:

- Copolímero de butadieno-acrilonitrila (NBR) em pó NP3351C, cedido gentilmente pela PETROFLEX S.A.; teor de acrilonitrila combinado: 33%; viscosidade Mooney 50; teor de agente de partição (CaCO_3): 10 % (m/m), usado como recebido.
- Copolímero de butadieno-acrilonitrila carboxilado (NBRc) NX43G, cedido gentilmente pela PETROFLEX S.A., usado como recebido.
- Polipropileno (PP) H503, gentilmente cedido pela Braskem S.A; MFI (230°C /2,16 Kg): 3,5 g/10 min; densidade: $0,905 \text{ g/cm}^3$.
- Polipropileno modificado com anidrido maleico (PPMA) fornecido pela UFRGS, MFI (230°C /2,16 Kg): 51,9 g/10 min; teor de anidrido maleico: $2,5 \times 10^{-1} \text{ mmol/g}$ de polímero, usado como recebido.
- Polipropileno modificado com metacrilato de glicidila (PPGMA) fornecido pela UFRGS, MFI (230°C /2,16 Kg): 32,3 g/10 min; teor de anidrido maleico: $1,9 \times 10^{-1} \text{ mmol/g}$ de polímero, usado como recebido.
- Copolímero de butadieno-acrilonitrila modificado com grupos 2-oxazolina (NBROX), teor de grupos 2-oxazolina: $1,2 \times 10^{-1} \text{ mmol/g}$ de polímero [99,100].
- Trietilenotetramina (TETA) endurecedor 24, P.E. 253°C , densidade: $0,975 - 0,980 \text{ g/cm}^3$, Epoxitec, Rio de Janeiro/RJ, grau de pureza comercial, usado como recebido.
- Resina Fenólica SP-1045, Schenectady do Brasil Ltda, Rio Claro/SP, grau de pureza comercial, usado como recebido.

- Cloreto estano di-hidratado, Vetec Química Fina Ltda, reagente P.A., usado como recebido.
- Irganox 1010, Ciba Speciality Chemicals, grau de pureza commercial, usado como recebido.
- Tolueno, COMPANHIA SIDERÚRGICA NACIONAL S.A.; grau de pureza comercial, destilado a 110 °C.
- Álcool etílico, VETEC QUÍMICA FINA LTDA, Rio de Janeiro/RJ, grau de pureza P.A, usado como recebido.

3.2. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Além das vidrarias e aparelhos usuais de um laboratório de pesquisa, também foram utilizados nesta Tese os seguintes equipamentos:

- Balança Mettler AE 50, com sensibilidade 0,0001g.
- Balança Kern 444-45, com sensibilidade 0,1g.
- Reômetro de Torque Haake, Rheomix 600.
- Injetora de bancada Ray-Ran Test Equipment LTD, modelo RR 3400.
- Estufa Venticell com circulação forçada de ar, modelo 219.
- Paquímetro digital Mitutoyo Digimatic Calipers, sensibilidade de 0,05 mm.
- Micrômetro Peacock, sensibilidade de 0,01 mm.
- Durômetro Shore, modelo A2.
- Máquina universal de ensaios Instron, Modelo 5569, com célula de 1KN.
- Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier¹ (FTIR), Perkin-Elmer, Modelo Spectrum One.
- Espectrômetro de tempo de vida de aniquilação de pósitrons².
- Microscópio Eletrônico de Varredura (SEM) Jeol, Modelo JSM-5610 JLV.
- Metalizador Dentun Vacuum, modelo Desk II.
- Difratoômetro de raios-X³ Rigaku, modelo Miniflex.
- RPA⁴ Alpha Technologies, modelo RPA 2000.

¹ Instituto de Química / UERJ.

² Mysore University, Índia (“home-made”).

³ Núcleo de Catálise / COPPE / UFRJ.

⁴ Laboratório de Tecnologia de Materiais Poliméricos / INT.

3.3. MÉTODOS

A seguir, serão descritos os métodos utilizados para a preparação das misturas, ensaios físico-mecânicos, análise morfológica e demais caracterizações.

3.3.1. Preparação das misturas

As misturas foram preparadas a 185°C no misturador de câmara interna do reômetro de torque Haake com rotores do tipo “Cam” a 80 rpm por 5 min. A resina fenólica foi usada como agente de cura para todas os TPVs. As quantidades dos constituintes das misturas empregadas são mostradas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Formulação das misturas PP/NBR (50/50) vulcanizadas dinamicamente

Ingredientes	PP	NBR	Resina Fenólica ¹	SnCl ₂ ¹	Irganox 1010 ¹
quantidades	50	50	10	0,5	1

¹ % (m/m)

3.3.2. Preparo dos corpos de prova

Para a obtenção dos corpos de prova específicos para os ensaios realizados, as amostras foram preparadas por moldagem por injeção nas seguintes condições:

- Temperatura do barril: 240 °C;
- Temperatura do molde: 40 °C;
- Tempo de aquecimento: 5 min;
- Pressão de injeção: 140 psi;
- Tempo de recalque: 5 s.

3.3.3. Resistência à tração

Os valores de resistência à tração e alongamento na ruptura, foram determinados seguindo a norma DIN 53504, em máquina universal de ensaios Instron, modelo 5569, equipada com garras pneumáticas, com célula de carga de 1 KN e com velocidade de separação entre as garras de 200 mm/min.

3.3.4. Ensaio de energia para a ruptura

Os valores de energia necessária para a ruptura foram obtidos da integral sob a curva carga vs. deslocamento do ensaio de tração e normalizados pela área da seção transversal, seguindo-se a norma ASTM D2289-84.

3.3.5. Dureza

A dureza das formulações estudadas foi determinada segundo norma ASTM D2240-86, utilizando um Durômetro Shore, modelo A2, com escala de sensibilidade até 90° Shore.

3.3.6. Densidade

A densidade das amostras foram obtidas segundo a norma ASTM D1817-81. Os corpos de prova utilizados apresentavam dimensões de 15 x 15 x 2 mm³ aproximadamente.

3.3.7. Ensaio de resistência a óleo

Esse ensaio foi realizado segundo a norma ASTM D471-79. Os corpos de prova de tração foram submersos em óleo ASTM nº3 a 100°C por 72h e ensaiados em máquina universal de ensaios Instron 5569.

3.3.8. Ensaio de inchamento

O grau de inchamento foi obtido pelo aumento de massa das amostras após 168 h imersas em tolueno, em frascos fechados ao abrigo da luz, à temperatura ambiente. Os corpos de prova utilizados apresentavam dimensões de 15 x 15 x 2 mm³ aproximadamente.

3.3.9. Análise de processamento de borracha (RPA)

Os corpos de prova para análise de RPA foram injetados no formato de disco com diâmetro de 38 mm por 6 mm de espessura. As análises foram realizadas a 180°C com tempo de pré-aquecimento de 2 minutos. As amostras foram submetidas às seguintes condições:

3.3.9.1. Varredura de frequência

Deformação: 13,95%;

Faixa de frequência: 0,99 –200,00 rad/s;

3.3.9.2. Varredura de deformação

Frequência: 1,25 rad/s;

Deformação: 0,98 – 1199,98 %;

3.3.10. Tenacidade à fratura com deformação no plano e taxa de liberação de energia crítica de deformação

Para determinar a tenacidade, os corpos de prova, tipo “compact tension” em formato de discos de 38 mm de diâmetro por 6 mm de espessura, foram moldados por injeção e entalhados com uma lâmina de aço afiada (Figura 3.1). Os corpos de prova foram confeccionados de maneira que a largura da amostra, W , fosse 4 vezes a sua espessura, B , e que a relação entre o comprimento do entalhe, a , e a largura da amostra caísse dentro do intervalo $0,45 < a / W < 0,55$. O ensaio de fratura foi

realizado segundo a norma ASTM D5045-93 com velocidade de afastamento de garras de 200 mm/min. O K_{IC} foi calculado pela equação:

$$K_{IC} = \frac{P_Q}{BW^{1/2}} \times f(x) \quad (2)$$

$$f(x) = \frac{2+x}{(1-x)^{3/2}} \times (0,76 + 4,8x - 11,58x^2 + 11,43x^3 - 4,08x^4) \quad (3)$$

onde:

P_Q = carga (KN),

B = espessura do corpo de prova,

W = largura do corpo de prova,

a = comprimento da trinca,

$x = a / W$

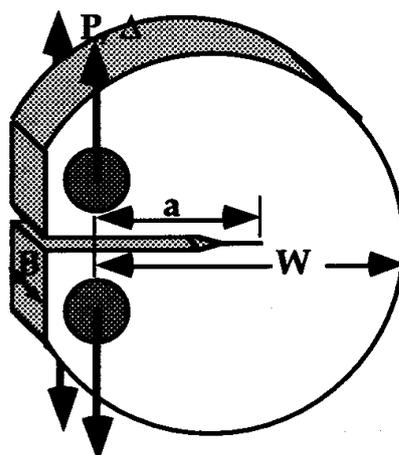


Figura 3.1 – Corpo de prova utilizado nos ensaios de tenacidade à fratura com deformação no plano

3.3.11. Espectrometria de tempo de vida de aniquilação de pósitrons (PALS)

O espectrômetro de tempo de vida de aniquilação de pósitrons consiste de um sistema de coincidência rápido com cintiladores de BaF_2 acoplados a células fotomultiplicadoras tipo XP2020/Q com detectores providos com janelas de quartzo. Os cintiladores de BaF_2 têm forma cônica para obter melhor resolução de tempo. Duas amostras do mesmo material foram colocadas de cada lado de uma fonte de

pósitron de ^{22}Na de 17 μCi , depositada sobre uma filme de Kapton de 0,0127 mm de espessura. O conjunto amostra-fonte foi posicionada entre dois detectores para a aquisição do espectro de tempo de vida. A função de resolução, obtida através do espectro do ^{60}Co , foi determinada em 180 ps. Todas as medidas foram adquiridas à temperatura ambiente e em triplicata, com mais de um milhão de contagens cada uma, por cerca de 2 h. Os espectros foram analisados com a ajuda do programa PATFIT-88 com correções apropriadas para a linha base e a fonte, obtendo-se três componentes. As correções para a fonte foram estimadas do tempo de vida de amostras padrão de alumínio bem recozidas usando o programa RESOLUTION [101].

3.3.12. Difração de raios-X (WAXS)

As curvas de WAXS foram obtidas em difratômetro de raios-X Rigaku, modelo Miniflex com tubo de cobre e monocromador de grafite, no feixe secundário, no modo reflexão, com uma tensão e corrente no tubo de 40 Kv e 40 mA, respectivamente. 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 1 s, no intervalo entre 12° e 35° .

3.3.13. Determinação das intensidades e dos ângulos de difração

As intensidades e os ângulos 2θ dos planos cristalinos e dos halos amorfos foram calculados através do programa Winplotr [Janeiro de 2005].

3.3.14. Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras para microscopia foram fraturadas em nitrogênio líquido, tingidas com OsO_4 e recobertas com carbono. As análises morfológicas foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM-5610 JLV. As imagens foram processadas pelo software IMAGE PRO PLUS 4.0 no Laboratório de Processamento Termomecânico e Engenharia Microestrutural

(TerMic/Coppe/UFRJ). Os tamanhos dos domínios da fase dispersa foram determinados pela média de pelo menos 500 partículas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. EFEITO DA NATUREZA DO COMPATIBILIZANTE SOBRE AS PROPRIEDADES MECÂNICAS

As formulações utilizadas na compatibilização dos elastômeros termoplásticos vulcanizados PP/NBR (50/50) são mostradas na Tabela 4.1. Em todas as misturas o PP foi processado por 1 min, sendo então a NBR adicionada e os polímeros misturados por mais 1 min. Foram acrescentados à esta mistura resina fenólica e cloreto estanoso e o material foi vulcanizado dinamicamente por mais 3 min, totalizando 5 min de mistura. O antioxidante foi adicionado no último minuto do processamento. Nas misturas compatibilizadas, os polipropilenos e as borrachas funcionalizados foram adicionados nas fases termoplásticas e elastoméricas, respectivamente. O TETA foi adicionado junto com a borracha.

Tabela 4.1 - Formulações utilizadas na avaliação da natureza dos compatibilizantes em TPVs PP/NBR (50/50)

Amostra	PPMA	PPGMA	TETA	NBRc	NBROX
	% (m/m)				
PP/NBR	-	-	-	-	-
PP/PPMA/NBR	5,0	-	-	-	-
PP/PPGMA/NBR	-	5,0	-	-	-
PP/PPGMA/NBRc/NBR	-	2,5	-	2,5	-
PP/PPGMA/NBROX/NBR	-	2,5	-	-	2,5
PP/PPMA/NBROX/NBR	2,5	-	-	-	2,5
PP/PPMA/TETA/NBRc/NBR	2,5	-	0,2	0,5	-

O efeito dos diferentes agentes compatibilizantes sobre o comportamento mecânico das misturas é apresentado nas curvas de tensão vs. alongamento (Figura 4.1). Já as propriedades de ruptura, escoamento, módulo e tenacidade desses materiais podem ser observadas nas Figuras 4.2 a 4.4.

A mistura PP/NBR possui baixa tensão máxima assim como tensão e alongamento na ruptura. Esse comportamento é explicado pela alta tensão

interfacial entre o polipropileno e a borracha nitrílica, levando a uma morfologia grosseira, com grandes partículas de borracha dispersas no PP, acentuado pela alta concentração da NBR. A diferença de polaridade entre os polímeros gera uma fraca adesão interfacial, o que causa uma baixa transferência de tensão entre as fases, aumentando o efeito de concentração de tensão. Essa baixa adesão pode, sob a aplicação de carga, dar origem a vazios que atuam como concentradores de tensões e podem proporcionar a ruptura prematura do material [47,79,102].

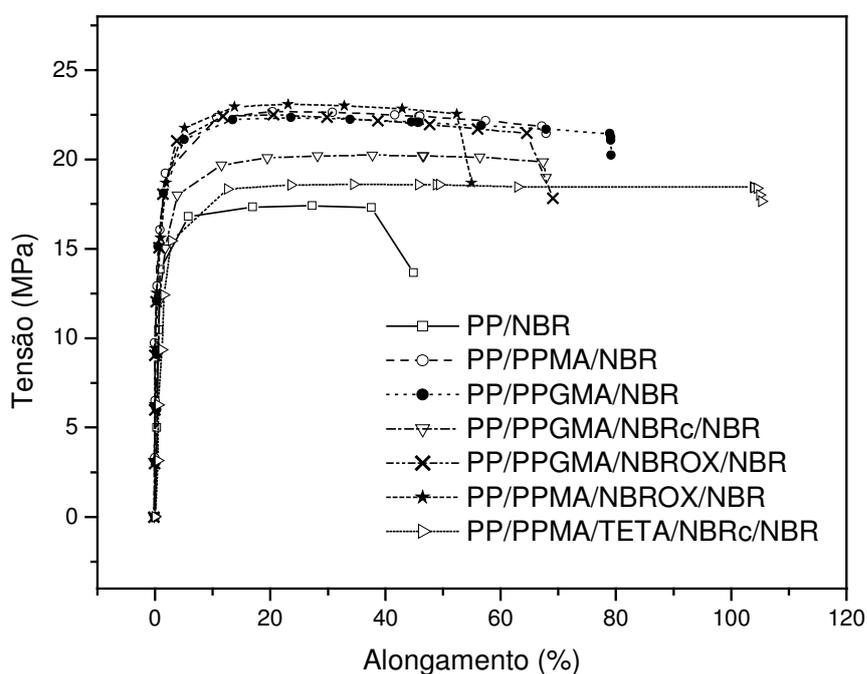


Figura 4.1 - Curvas de tensão vs. alongamento das misturas PP/NBR 50/50 em função dos agentes compatibilizantes

Todos os TPVs compatibilizados apresentaram tensões e módulo maiores do que o não compatibilizado, mas sobretudo alongamentos muito superiores, caracterizando uma natureza elastomérica bem mais acentuada (Figura 4.2) [79,82]. As tensões no escoamento foram um pouco maiores quando se utilizou o PPMA e o PPGMA isoladamente, e nos pares reativos PPMA/NBROX e PPGMA/NBROX (Figura 4.3). As curvas de tensão vs. alongamento para estes TPVs estão muito próximas, e apresentaram comportamento muito similar para alongamentos inferiores a 55%, quando a mistura PP/PPMA/NBROX/NBR rompeu. As misturas

compatibilizadas com PPMA e PPGMA/NBROX resistiram até 70%, mantendo os mesmos níveis de tensão. O PPGMA apresentou alongamento adicional e rompeu somente em 80%.

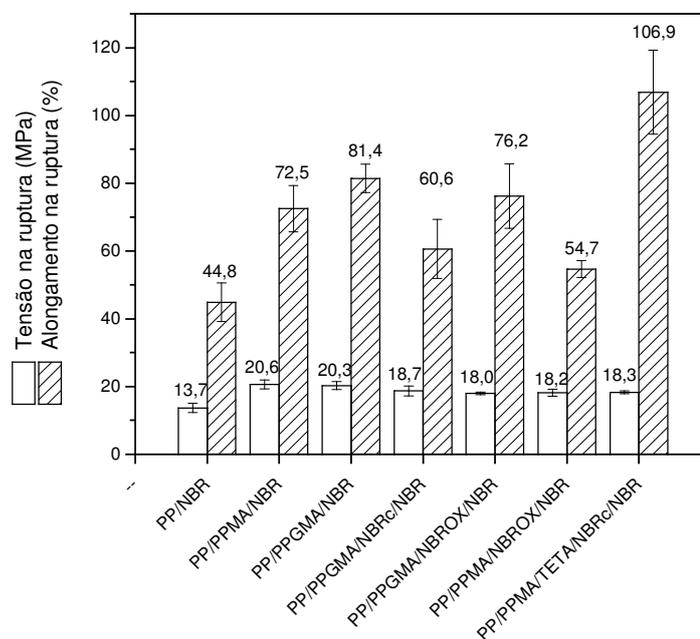


Figura 4.2 - Comportamento das propriedades na ruptura das misturas PP/NBR 50/50 em função dos agentes compatibilizantes

O par reativo PPGMA/NBRc, comparado com os demais, apresentou níveis intermediários de tensão e alongamento na ruptura. A mistura contendo PPMA/TETA/NBRc, dentre as compatibilizadas, foi a que apresentou o maior alongamento na ruptura, aproximando-se mais de um comportamento elastomérico.

Em todos os casos de compatibilização a forma da curva de tensão vs. alongamento manteve-se a mesma, indicando que a compatibilização não alterou significativamente os mecanismos de deformação das misturas mas, provavelmente, reduziu o tamanho da fase dispersa e aumentou a adesão interfacial. O aumento na adesão, originado pelo aumento do número de interações entre as fases, possibilita às partículas de borracha se deformarem e suportarem parte da tensão aplicada, aumentando os valores de tensão. Isso juntamente com o menor tamanho de fase dispersa proporcionaria maiores alongamentos na ruptura.

A Figura 4.3 mostra que a tensão no escoamento e o módulo aumentaram em todas as misturas compatibilizadas, indicando possíveis mudanças na microestrutura.

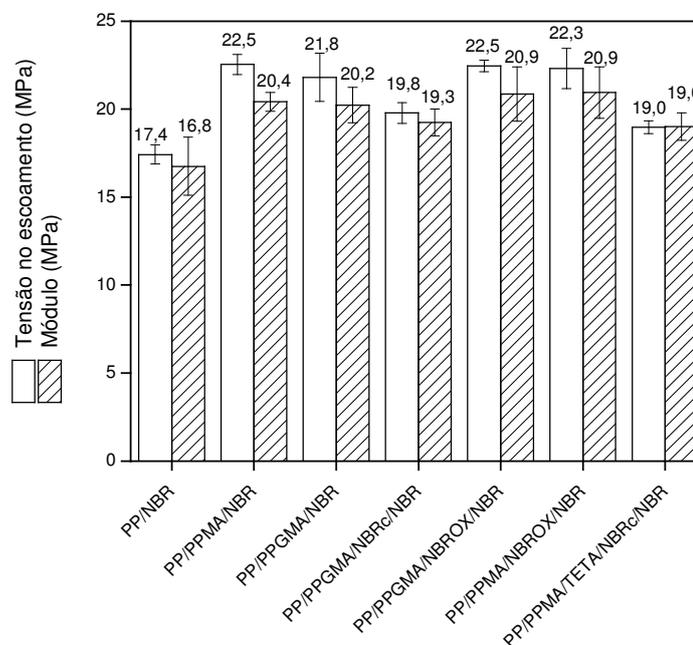


Figura 4.3 - Comportamento da tensão de escoamento e módulo de Young das misturas PP/NBR 50/50 em função dos agentes compatibilizantes

No caso dos materiais compatibilizados com PPMA ou PPGMA, isoladamente, o aumento do desempenho se deve, provavelmente, a interações físico-químicas do tipo dipolo-dipolo ou ligação de hidrogênio, e ao efeito de redução de viscosidade durante o processamento (como será visto adiante, o PPMA aumenta o grau de cristalinidade da matriz). A redução de viscosidade no estado fundido (tratados a partir de agora como efeito de plastificação para simplificação) é atribuída ao seu menor peso molecular, uma vez que esses compatibilizantes possuem MFI bem superior ao da matriz. A introdução dos grupamentos derivados do anidrido maleico ou do metacrilato de glicidila na molécula de polipropileno aumentou sua polaridade, modificando o tipo e o teor de ligações intermoleculares com a fase de borracha nitrílica, que também é polar. Ambos podem, também por meio de seus grupos anidrido ou epóxi, ter reagido com hidroxilas presentes na resina fenólica. Assim podem participar do processo de vulcanização do elastômero,

formando copolímeros *in situ*. O anidrido maleico, por ser muito reativo pode reagir com a umidade, reduzindo sua capacidade de reagir com a resina fenólica, o que explicaria o alongamento um pouco maior quando se utiliza o PPGMA.

Os pares reativos PPGMA/NBROX, PPMA/NBROX e PPGMA/NBRc foram os menos eficientes, pois apresentaram propriedades iguais ou ligeiramente inferiores aos materiais compatibilizados com PPMA e PPGMA isoladamente.

A mistura PP/PPMA/TETA/NBRc/NBR apresentou tensão inferior às outras misturas compatibilizadas, em contrapartida teve o maior alongamento na ruptura. Esse comportamento pode ser atribuído ao efeito compatibilizante, e também ao efeito plastificante que eventuais moléculas de TETA (composto de baixo peso molecular) possam exercer na interface.

Não foram observadas diferenças significativas entre os alongamentos no escoamento dos materiais analisados.

A energia necessária à ruptura ou tenacidade é definida como a capacidade do material absorver a energia aplicada até a fratura. A tenacidade é dada pela área sob a curva de carga (N) vs. deslocamento (mm) de um ensaio de tração, mostrada na Figura 4.4. Este método serve de indicativo para a resistência ao impacto de materiais quando não se dispõe de quantidade suficiente para confecção de corpos de prova para o ensaio de impacto [82].

A mistura dos plásticos com borrachas é amplamente utilizada para aumentar a tenacidade [82,103-106], porém muitas vezes é necessário o uso de agentes compatibilizantes para se atingir resultados satisfatórios [107].

Houve aumento de tenacidade em todas as misturas compatibilizadas, mas se destacaram as misturas PP/PPMA/NBR; PP/PPGMA/NBR; PP/PPGMA/NBROX/NBR e PP/PPMA/TETA/NBRc/NBR, devido principalmente ao acentuado aumento no alongamento na ruptura.

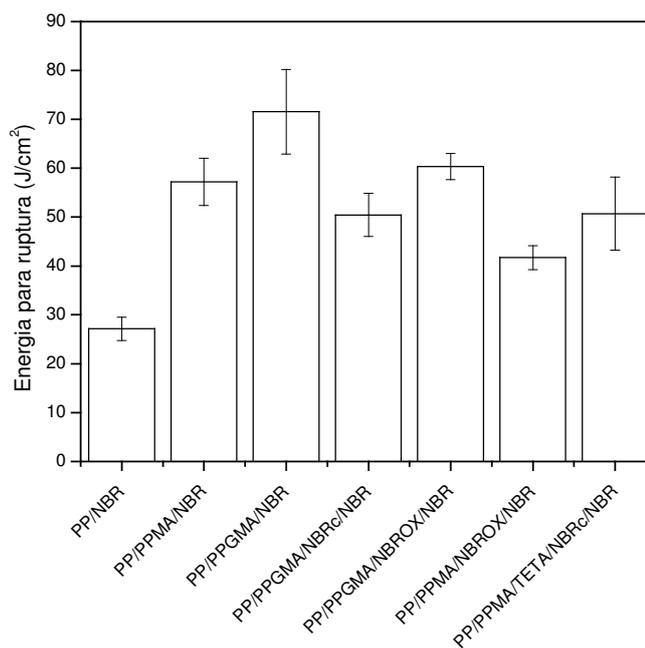


Figura 4.4 - Energia necessária à ruptura das misturas PP/NBR 50/50 em função dos agentes compatibilizantes

4.2. EFEITO DA ORDEM DE ADIÇÃO DOS COMPONENTES DA MISTURA NÃO VULCANIZADA SOBRE OS PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO E AS PROPRIEDADES MECÂNICAS

Foram preparadas misturas de PP/NBR (50/50) não vulcanizadas com 2,5, 0,2 e 0,5 % (m/m) de PPMA, TETA, NBRc, respectivamente, para se avaliar o efeito da seqüência de adição dos componentes sobre suas propriedades. As formas e tempos de adição utilizados estão listados na Tabela 4.2. O antioxidante foi adicionado no último minuto de mistura.

Tabela 4.2 - Ordem de adição dos componentes dos TPEs PP/NBR (50/50)

Tempo ¹ (min)	0	1	3	4	5	7
S1	PP	NBR	-	-		
S2	PP/PPMA	NBR/NBRc/ TETA	-	-		
S3	PP/PPMA	TETA	NBR/ NBRc	-	-	
S4	PP/NBR	-	-			
S5	PP/PPMA/NBR/ TETA/NBRc	-	-			
S6	NBR/TETA/NBRc	PP/PPMA	-	-		
S7	NBR/NBRc	TETA	PP/ PPMA	-	-	
S8 ²	PP/NBRc/TETA +NBR/PPMA	-	-			

¹ O tempo total de processamento para cada mistura é indicado pela área em cinza.

² Preparado a partir dos *masterbatches* PP/NBRc/TETA e NBR/PPMA, ambos misturados por 3 min. nas mesmas condições da mistura.

4.2.1 Reometria de torque

Em um misturador de câmara interna, o torque medido no processamento de um determinado polímero no estado fundido é proporcional à viscosidade desse mesmo polímero nas condições de temperatura e de cisalhamento a que está sendo submetido. [108-110]. Dessa forma, o monitoramento do torque durante o processamento pode fornecer informações interessantes a respeito do material. É possível observar reduções dos níveis de torque quando ocorre, em extensão suficiente, a quebra de cadeias do polímero, assim como aumento desses valores podem indicar a ocorrência de reações, como por exemplo, reticulação ou mesmo compatibilização de misturas [108,109,111,112,113].

As Figuras 4.5 a 4.8 mostram a evolução do torque dos elastômeros termoplásticos durante o processamento.

A mistura S1 foi preparada pela adição seqüencial dos componentes, de modo que inicialmente a câmara está preenchida apenas com cerca de 35% de sua

capacidade, e os grãos de PP não exercem ação sobre os rotores (Figura 4.5). À medida que o PP vai aquecendo, seus grãos vão amolecendo e coalescem, passam a aderir às paredes do misturador e aos rotores e é possível verificar o aumento gradual do torque. Após 1 min, ocorre uma mudança abrupta na inclinação da curva, devido à adição de NBR, o torque atinge um máximo e cai rapidamente ao passo que a borracha vai se aquecendo e se dispersando na matriz até atingir um patamar estável.

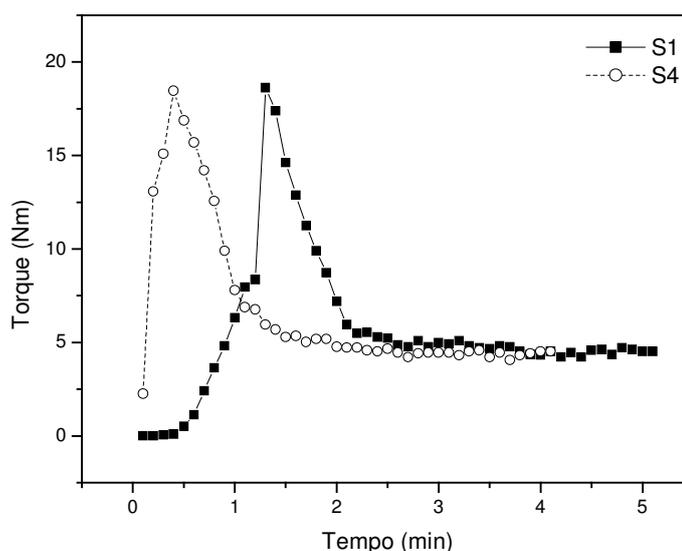


Figura 4.5 - Curvas de reometria de torque dos TPEs PP/NBR (50/50) não compatibilizados preparados por diferentes métodos

A mistura S4 foi preparada com a adição dos polímeros em uma única etapa (Figura 4.5). Observa-se o aumento rápido do torque nos primeiros segundos de processamento em função da compactação e compressão do material. Com o amolecimento dos polímeros e dispersão da fase dispersa na matriz, o torque cai e se estabiliza, mais rapidamente do que na mistura anterior. Ao final da mistura esses dois materiais atingem os mesmos valores de torque, conforme mostrado na Figura 4.9, indicando que, provavelmente, não ocorreram mudanças expressivas na morfologia do TPE. Teoricamente, esse patamar seria a resistência ao fluxo de trabalho do material, ou seja, o ponto no qual ele deveria ser extrusado ou injetado. O tempo necessário para atingir essa estabilização é, portanto, importante, pois

quanto maior esse tempo maior terá que ser o tempo de residência do polímero dentro da extrusora ou injetora [111].

Na mistura S2, o PP e o PPMA foram processados por 1 min, em seguida a NBR, a NBRc e o TETA foram adicionados. Foi possível perceber que o torque inicial aumentou de maneira mais rápida, devido à presença do PPMA, uma vez que os grupos anidrido maleico têm grande afinidade pelo metal. Quando se adicionou os demais componentes, notou-se uma pequena queda dos valores de torque pela lubrificação que o TETA exerceu por ser uma substância de baixa massa molar e líquido à temperatura ambiente. Quando o TETA começou a ser incorporado aos polímeros, o torque voltou a subir. O torque máximo foi inferior ao da mistura não compatibilizada, em função do efeito lubrificante que o TETA exerceu. O torque caiu e se estabilizou, porém levou mais tempo do que a mistura não compatibilizada, pois com a ação lubrificante do TETA, a eficiência do misturador foi reduzida. Observou-se que o torque final não mudou em relação às misturas já discutidas.

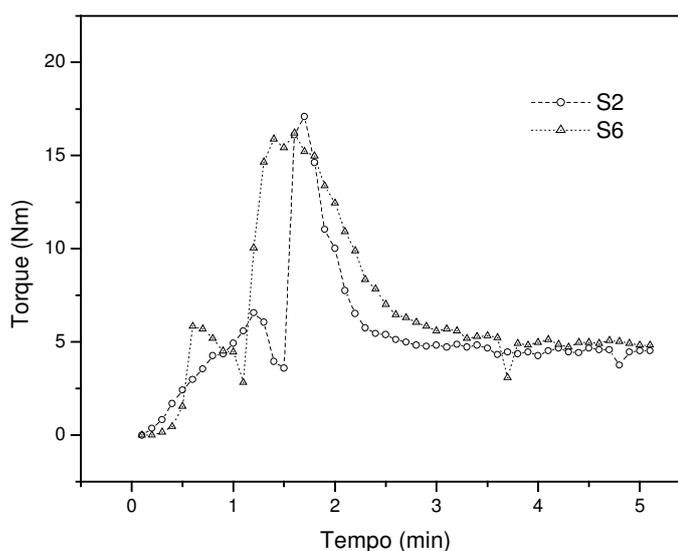


Figura 4.6 - Curvas de reometria de torque dos TPEs S2 e S6

O torque inicial da mistura S6 foi nulo pois a câmara estava parcialmente preenchida, contudo a presença do TETA não retardou muito o aumento de torque, pois foi incorporado facilmente pela borracha em pó. Após cerca de 30 s o torque diminuiu, pois com o aumento da temperatura, a viscosidade da NBR sofreu uma redução. Observou-se, então, o pico de carregamento do PP, seguido de um

segundo pico, gerado pela inversão de fases. Inicialmente o PP estava na forma de grãos rígidos que ao entrarem na câmara de mistura foram imediatamente envolvidos pela borracha que os isolou uns dos outros e das paredes da câmara. A medida que o PP foi se aquecendo, ele amoleceu e se deformou em fitas, esta deformação é responsável pelo aumento de torque. Essas fitas se quebraram em partículas irregulares de diferentes tamanhos. O torque continuou a crescer até que as partículas alcançaram o empacotamento máximo e coalesceram, envolvendo a fase elastomérica [83].

A compatibilização reativa foi a responsável pelo longo tempo necessário para se alcançar o equilíbrio. A função dos compatibilizantes é reduzir a tensão interfacial e estabilizar estericamente os domínios da fase dispersa. Já foi demonstrado, na literatura [83,114-116], que o maior efeito da compatibilização reativa é a supressão do fenômeno de coalescência. Ironicamente, a estabilização que melhora a morfologia final da mistura, gera problemas durante processamento (Tabela 4.3), caso ocorra a inversão de fase. Quando os domínios da fase dispersa atingem uma concentração crítica e tentam coalescer, os compatibilizantes os impedem e retardam a inversão de fases até que mais energia seja empregada no sistema [83].

Analisando-se a Figura 4.9, dentre todas as misturas, o torque final dessa foi o maior, indicando aumento de viscosidade em função da compatibilização, uma vez que os agentes compatibilizantes atuam na interface, aumentando a interação entre as fases [112,117].

A mistura S5 foi feita da mesma forma que a S4, mas com a adição de compatibilizantes (Figura 4.7). Notou-se, além do maior torque (Figura 4.9), a presença de um ombro no pico de torque, atribuído ao processo de inversão de fases, conforme já discutido anteriormente. Entretanto, com pouco mais de 1 min de mistura o equilíbrio já havia sido atingido. Esse material é bastante interessante, pois seu preparo em uma única etapa facilita a sua adaptação para os meios de produção industriais, normalmente a extrusão. A grande maioria das extrusoras possuem apenas um alimentador e o seus tempos de residência são apropriados para reproduzir as condições obtidas neste trabalho. O torque estabilizado foi superior ao da mistura não compatibilizada correspondente, isso foi atribuído à compatibilização reativa.

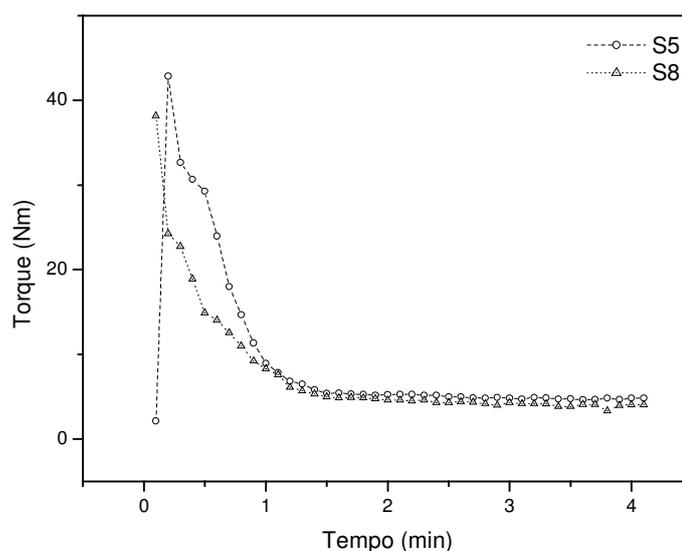


Figura 4.7 - Curvas de reometria de torque dos TPEs S5 e S8

O TPE S8 foi obtido a partir da mistura de dois *masterbatches*, onde a borracha carboxilada e o TETA foram dispersos na fase termoplástica e o polipropileno modificado com anidrido maleico foi disperso no elastômero. Esses *masterbatches* foram cortados em pedaços relativamente grandes, em relação aos grãos de PP, e então misturados. Como essa mistura foi preparada a partir dos materiais em pedaços, dificultando o carregamento da câmara, o torque passou a ser registrado somente após o seu carregamento. Em função disso, a curva apresenta altos torques já nos primeiros momentos do processamento, mas foi possível verificar, ainda que com alguma dificuldade, a presença de um ombro, provavelmente devido à inversão de fases (Figura 4.7). Contudo, o torque final foi inferior ao das misturas não compatibilizadas (Figura 4.9). Esse comportamento pode ser atribuído à lubrificação que o TETA exerce. Tendo sido disperso no PP, o TETA não reagido com a NBRc, exudou, o que é corroborado pela sensação escorregadia e oleosa ao tato. Esse TETA exudado pode ter aderido às paredes da câmara, reduzindo o atrito com a massa polimérica, todavia o torque atingiu o equilíbrio em um tempo relativamente curto.

O primeiro pico de torque da mistura S3 é referente ao PP e ao PPMA, da mesma forma que ocorreu na mistura S2 (Figura 4.8). O torque caiu a zero ao se adicionar o TETA, como este e a matriz não têm afinidade o TETA aderiu às paredes

da câmara de mistura agindo como um lubrificante. Apesar da reação entre a amina e o anidrido maleico ser rápida, o PPMA já se encontrava disperso na matriz, o que pode ter limitado a reação entre o TETA e o PPMA. O torque só voltou a crescer com a adição da borracha, que ajudou a preencher a câmara e conseguiu incorporar parte do TETA. Entretanto, o pico de torque não alcançou os mesmos níveis de intensidade das outras misturas. O torque estabilizou, porém em níveis bem abaixo dos demais TPEs. As paredes da câmara encontravam-se recobertas por uma delgada película oleosa, provavelmente, de TETA.

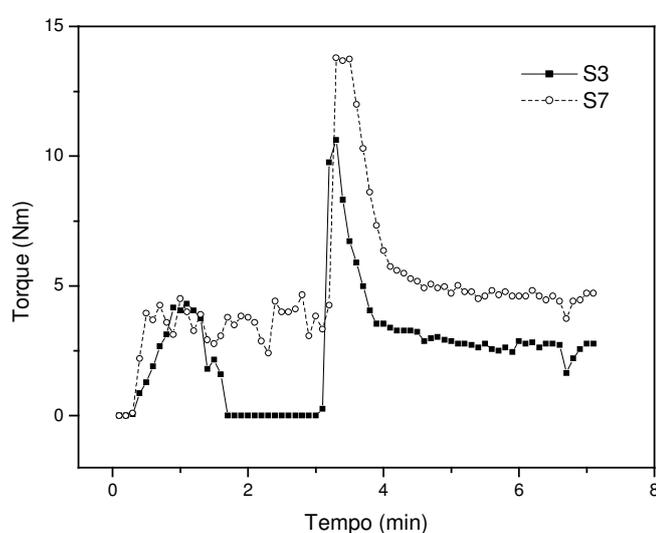


Figura 4.8 - Curvas de reometria de torque dos TPEs S3 e S7

Na mistura S7, o torque da borracha não sofreu grande influência da adição de TETA, devido à boa afinidade e à possibilidade de formação de ligações de hidrogênio entre os grupamentos amina e nitrila. Adição de PP e de PPMA fez o torque subir, produzindo um pico alargado. Esse alargamento foi atribuído à inversão de fases. Após a inversão, o torque estabilizou em valores superiores ao das misturas não compatibilizadas, sugerindo a ocorrência de reação.

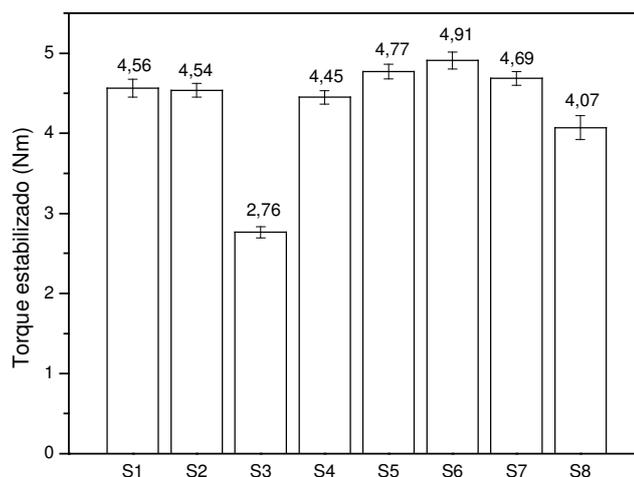


Figura 4.9 - Influência da seqüência de adição dos componentes sobre o torque estabilizado dos TPEs PP/NBR (50/50)

A Tabela 4.3 mostra alguns parâmetros de processamento dos elastômeros termoplásticos estudados. É importante ressaltar que todos esses parâmetros são função do tempo de mistura, por isso a tabela foi dividida em três partes em função dos tempos gastos no preparo de cada material.

Tabela 4.3 - Influência da ordem de adição dos componentes sobre os parâmetros de processamento dos TPEs PP/NBR (50/50)

	TTQ (MnM) ¹	E (J) ²	W _u (J/g) ³	Pp (J/g) ⁴
S1	28,19	14161,15	280,42	115,10
S2	26,78	13456,28	252,23	103,53
S6	33,51	16833,92	315,54	129,51
S4	27,22	13674,83	270,79	111,15
S5	37,25	18715,91	350,81	143,99
S8	29,42	14777,84	292,63	120,11
S3	17,83	8957,54	167,90	68,92
S7	33,69	16923,34	317,21	130,20

¹ Torque totalizado ² Energia total de mistura ³ energia específica de mistura ⁴ parâmetro de processamento

As misturas não compatibilizadas, S1 e S4, apesar de terem sido preparadas em 5 e 4 min, respectivamente, apresentaram diferenças bem pequenas nos

parâmetro de processamento. A mistura S1 aos 3 min já apresentava baixos valores de torque, chegando ao equilíbrio somente a partir de 4 min.

O processamento do TPE S2 foi facilitado, ao contrário do que era esperado de um material compatibilizado. Porém está de acordo com as observações anteriores, confirmando o efeito lubrificante do TETA. Esse TPE apresentou torque estabilizado praticamente igual ao do TPE S1.

Foi necessário mais energia para o processamento da mistura S6 devido à inversão de fases, associada ao efeito compatibilizante, que retarda essa inversão. A compatibilização atuou também no aumento da viscosidade da massa fundida, sugerido pelo aumento de torque final, contribuindo também para o aumento da energia necessária.

A mistura S5 apresentou o maior consumo de energia em seu processamento, não obstante ter sido preparada em apenas 4 min. Esse maior consumo está relacionado com a compatibilização e a inversão de fases, mesmo todos os componentes tendo sido adicionados ao mesmo tempo. A borracha fria possui menor viscosidade do que o PP. Assim, nos primeiros instantes ela forma a matriz. Essa relação de viscosidades sofre uma inversão com o aumento da temperatura e o polipropileno tende a se tornar a matriz. A reação entre os compatibilizantes ocorre simultaneamente à inversão de fases e é responsável pelo maior torque final.

A energia específica, bem como o parâmetro de processamento da mistura S8 foram maiores do que das misturas não compatibilizadas, porém menor do que a S5. É importante lembrar que essa mistura foi preparada por meio de *masterbatches*, ou seja, já foi empregada energia em seu preparo, além de apenas se ter iniciado o registro do torque após ter sido finalizado todo o carregamento da câmara, por motivos já citados. A inversão de fases e a compatibilização reativa se encarregaram de aumentar a demanda energética, em oposição ao efeito lubrificante do TETA que levou a mais baixo torque estabilizado.

Se por um lado o material S3 apresentou uma processabilidade bem maior do que os demais, a despeito de seu maior tempo de processamento, o efeito lubrificante do TETA reduziu a eficiência do cisalhamento na dispersão das partículas de borracha. Durante cerca de 1,5 min o torque foi nulo e voltou a subir

somente após a adição da borracha, mesmo assim o torque máximo obtido foi bem inferior ao das demais misturas. Provavelmente boa parte do TETA não foi incorporada à massa polimérica, reduzindo a extensão da compatibilização reativa, e resultando em baixos valores de torque estabilizado.

A mistura S7 consumiu bastante energia, diferentemente da S3, pois como o TETA foi disperso na borracha, o torque não caiu tanto. Ocorreu também a inversão de fases e aumento de viscosidade, sugeridos pela curva torque vs. tempo e pelo alto torque final, respectivamente.

4.2.2 Propriedades mecânicas

As curvas de tensão vs. alongamento para os TPEs de PP/NBR (50/50) com diferentes preparações são mostradas na Figura 4.10. As curvas são muito similares umas das outras e apresentam ponto de escoamento bem definido, diferentemente das misturas vulcanizadas. Nestas últimas, provavelmente, houve mudança na coesão intermolecular da matriz, pela reação da resina fenólica com o polipropileno [35,118-120], reduzindo a tensão no escoamento, ou seja, a vulcanização dinâmica com a resina fenólica interfere na cristalinidade do PP, visto que as misturas não vulcanizadas apresentaram módulo maior do que as vulcanizadas.

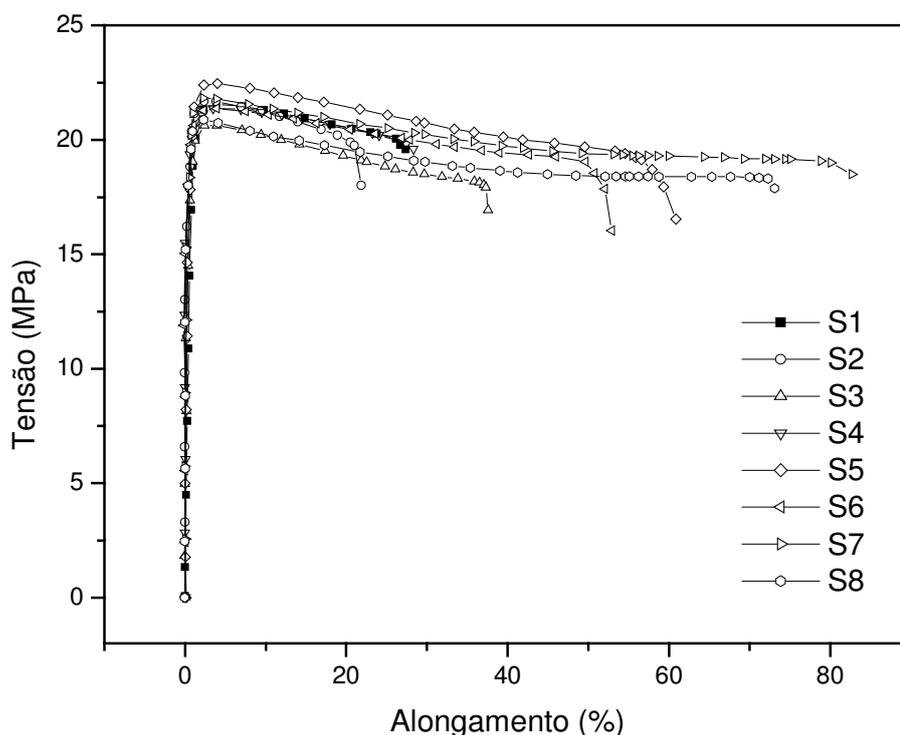


Figura 4.10 - Efeito da seqüência de adição dos componentes da mistura PP/PPMA/TETA/NBRc/NBR não vulcanizada sobre as curvas de tensão vs. alongamento

Os sistemas S1 e S4, por se tratarem de misturas não compatibilizadas, apresentaram as mesmas propriedades. As curvas de tensão vs. alongamento estão praticamente sobrepostas. As propriedades mecânicas, neste caso, não foram afetadas pela seqüência de adição dos componentes.

O TPE S2 apresentou alto módulo, porém baixas propriedades de ruptura (Figura 4.11). Levando-se em consideração seus baixos parâmetros de processamento (Tabela 4.3), acredita-se que a mistura não foi muito eficiente. Contudo, como não foram observadas diferenças significativas na energia necessária à ruptura entre esta e a S1 (Figura 4.15), presume-se que o alongamento se deu como um todo e não apenas na área útil do corpo de prova. Comportamento semelhante já foi relatado anteriormente, por Larocca, para misturas de poli(tereftalato de butileno) (PBT) com o copolímero de estireno-EPDM-acrilonitrila (AES) compatibilizadas sob taxas de deformação próximas a utilizada nesse trabalho

e por Bucknall e colaboradores para misturas de poliamida 6,6 (PA6,6) e borracha de etileno-propileno (EPR) [108,121].

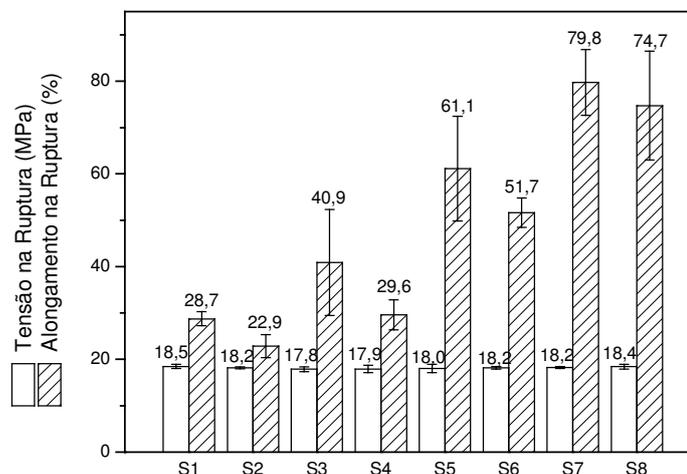


Figura 4.11 - Efeito da seqüência de adição dos componentes da mistura PP/PPMA/TETA/NBRc/NBR não vulcanizada sobre as propriedades de ruptura

A pequena melhora no alongamento na ruptura pode ser proveniente do efeito plastificante de eventuais moléculas de TETA que tenham reagido com o PPMA, como mostra a Figura 4.12. A mistura S3 apresentou a menor tensão no escoamento (Figura 4.13). Este comportamento pode ser atribuído ao maior tempo que o PP ficou submetido ao processamento, o que provocou degradação do material.

Os TPEs S5 a S8, após o escoamento, sofreram pequena redução da tensão e atingiram um pequeno patamar antes da ruptura.

A mistura S5 apresentou a maior tensão no escoamento, além de alto alongamento na ruptura e alta energia para ruptura. O escoamento é um processo de deformação permanente, gerado pelo deslizamento de umas cadeias sobre as outras [79]. Esse aumento de tensão ocorreu, provavelmente devido a maior cristalinidade do polipropileno, uma vez que os cristalitos representam uma barreira à movimentação segmental cooperativa da fase amorfa [108,122], que é ratificado pelo maior módulo dentre todas as misturas (Figura 4.14). Essa mistura consumiu

muita energia em seu processamento, o que provavelmente melhorou a dispersão das partículas de borracha na matriz com a ajuda da compatibilização reativa.

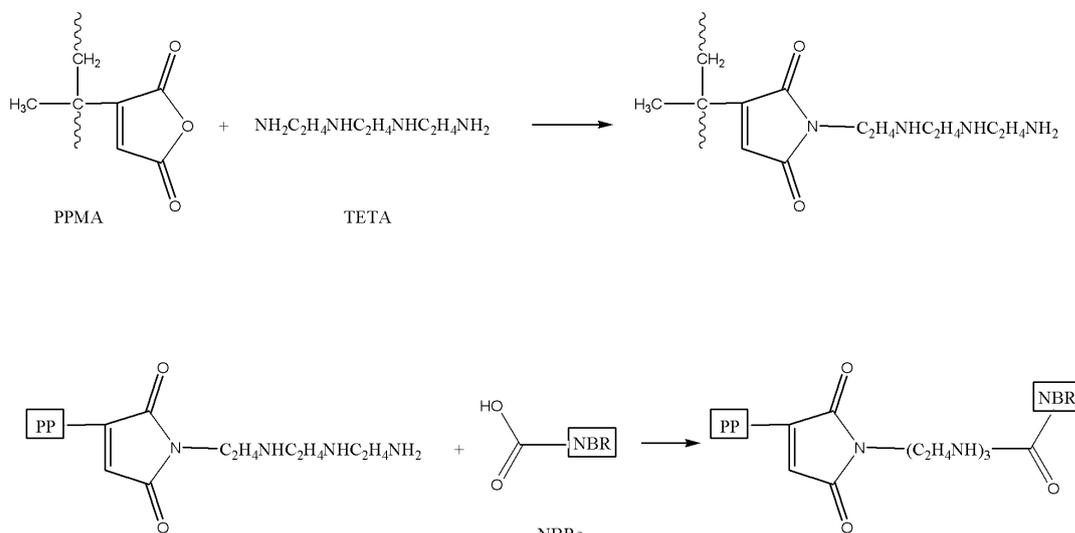


Figura 4.12 - Esquema de reação entre o PPMA, o TETA e a NBRc

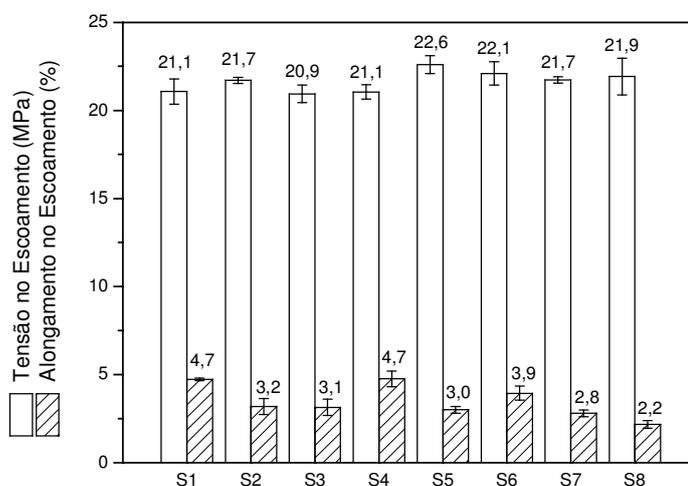


Figura 4.13 - Efeito da seqüência de adição dos componentes da mistura PP/PPMA/TETA/NBRc/NBR não vulcanizada sobre as propriedades de escoamento

Na mistura S6, a mastigação da borracha por um período de tempo maior promove quebra de cadeias. Esse recurso é uma prática usual e melhora a incorporação de aditivos. Conseqüentemente, ocorre a redução de viscosidade,

melhorando a mistura entre PP e NBR. A dispersão da fase descontínua na matriz termoplástica é tanto melhor quanto mais próxima da unidade é a razão entre viscosidades [107,123,124]. Adicionalmente, nessa mistura, foi proporcionado um maior tempo de reação entre o TETA e a NBRc com altos valores de energia específica necessária ao processamento. Isso trouxe vantagens, pois aumentou a extensão da reação, uma vez que a reação de amina com carboxila é mais lenta do que com anidrido.

No TPE S7 a borracha é mais cisalhada, a NBRc é melhor dispersa na fase elastomérica e reagiu com o TETA por um maior tempo. A mistura foi eficiente de acordo com os dados da reometria de torque e com as propriedades mecânicas.

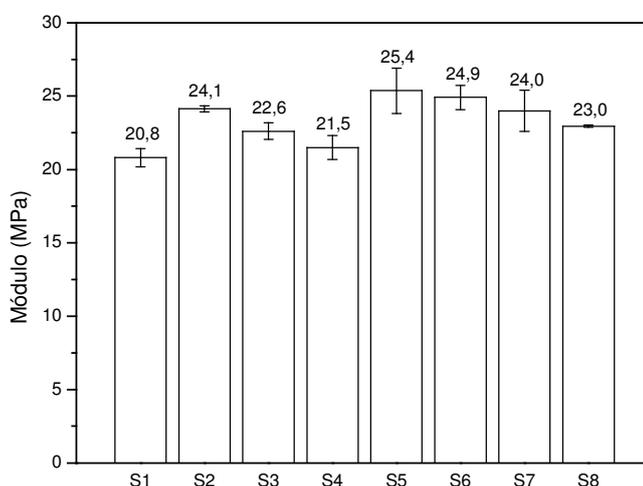


Figura 4.14 - Efeito da seqüência de adição dos componentes da mistura PP/PPMA/TETA/NBRc/NBR não vulcanizada sobre o módulo de Young

A mistura S8 foi preparada pela técnica de *masterbatch*. Nessa técnica os compatibilizantes são previamente dispersos em diferentes fases, e só então, os polímeros são misturados. Como os polímeros acabam sendo processados por mais tempo, ocorre maior quebra de cadeias. A presença de cadeias de polipropileno de menor peso propiciam o aumento da cristalinidade, pois plastificam a matriz e facilitam o crescimento dos cristalitos. O alto módulo (Figura 4.14), provavelmente, se deve a este aumento de cristalinidade do PP. O bom desempenho desse material pode ser explicado também pela dispersão não usual dos compatibilizantes, que

ocorreu em fases dissimilares. Estes tendem a migrar para a outra fase, aumentando a probabilidade de reação na interface e evitando o encapsulamento dos compatibilizantes. Além do maior tempo de reação entre o TETA e a NBRc e as boas condições de processamento.

É possível verificar que a seqüência de adição dos componentes das misturas não vulcanizadas e compatibilizadas produziu grandes diferenças no alongamento na ruptura, e coseqüentemente na energia necessária para a ruptura (Figura 4.15).

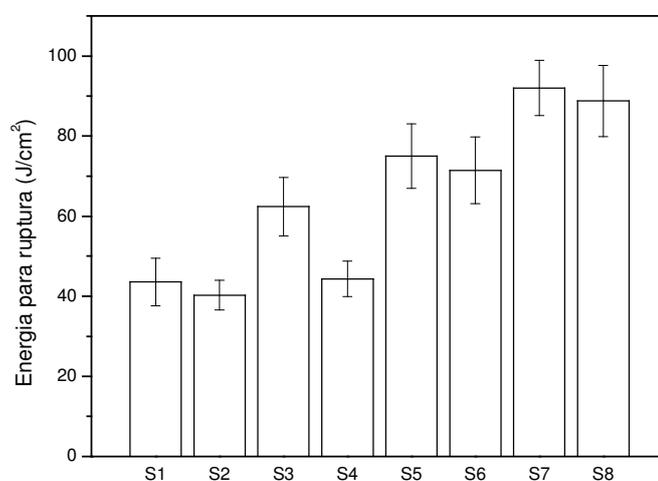


Figura 4.15 - Efeito da seqüência de adição dos componentes da mistura PP/PPMA/TETA/NBRc/NBR não vulcanizada sobre a energia necessária à ruptura

4.2.3 Análise morfológica

O estudo da morfologia das misturas PP/NBR utilizou a microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados. Nesta técnica empregou-se o contraste por tingimento, pela reação entre o OsO_4 e a NBR, tornando a fase contendo esse polímero a mais clara, enquanto que a com PP, apresentou-se mais escura. As amostras foram coletadas ao final da mistura e deixadas resfriar naturalmente até a temperatura ambiente.

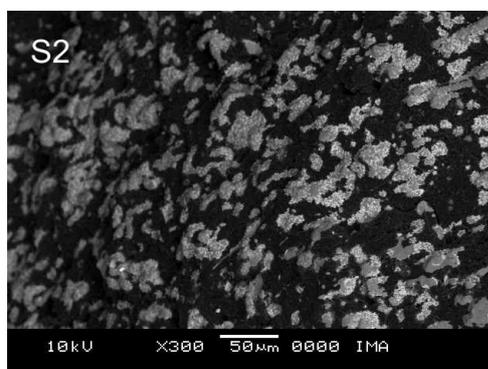
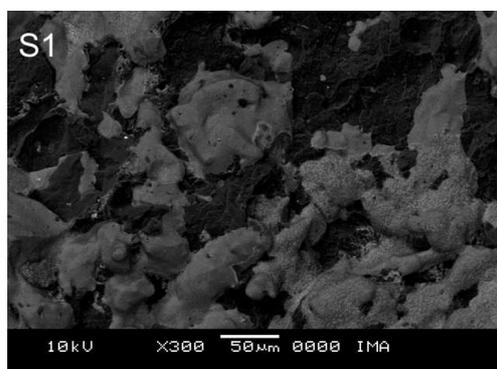
Na Figura 4.16 observa-se como a seqüência de adição dos componentes nas misturas PP/NBR altera a morfologia da fase dispersa.

As misturas S1 e S4, não compatibilizadas, apresentaram a mesma morfologia, com grandes tamanhos de domínio elastomérico parecendo agregados de borracha, evidenciando o fenômeno de coalescência e explicando o menor desempenho mecânico.

Os TPEs S5 a S8 desenvolveram uma morfologia constituída de domínios menores, devido à compatibilização reativa e ao procedimento de mistura, conforme demonstrado pelos parâmetros de processamento, não não possível verificar visualmente diferenças nos tamanhos de partícula de NBR. Os domínios de borracha nas amostras S5, S7 e S8 apresentaram uma forma mais arredondada, enquanto que no caso da S6 a forma da fase dispersa é mais irregular.

As misturas S2 e S3 atingiram diâmetros de fase dispersa intermediários. Apesar de seus parâmetros de processamento terem sido os mais baixos, pode-se notar algum efeito compatibilizante pela redução do tamanho das partículas dispersas, ainda que isso não tenha levado a uma melhora nas propriedades mecânicas.

A Figura 4.17 mostra a influência da seqüência de adição dos componentes da mistura no diâmetro numérico médio da fase elastomérica nessas misturas, D_n . As barras de erro são referentes ao desvio padrão de D_n e indicam o grau de distribuição dos tamanhos das partículas.



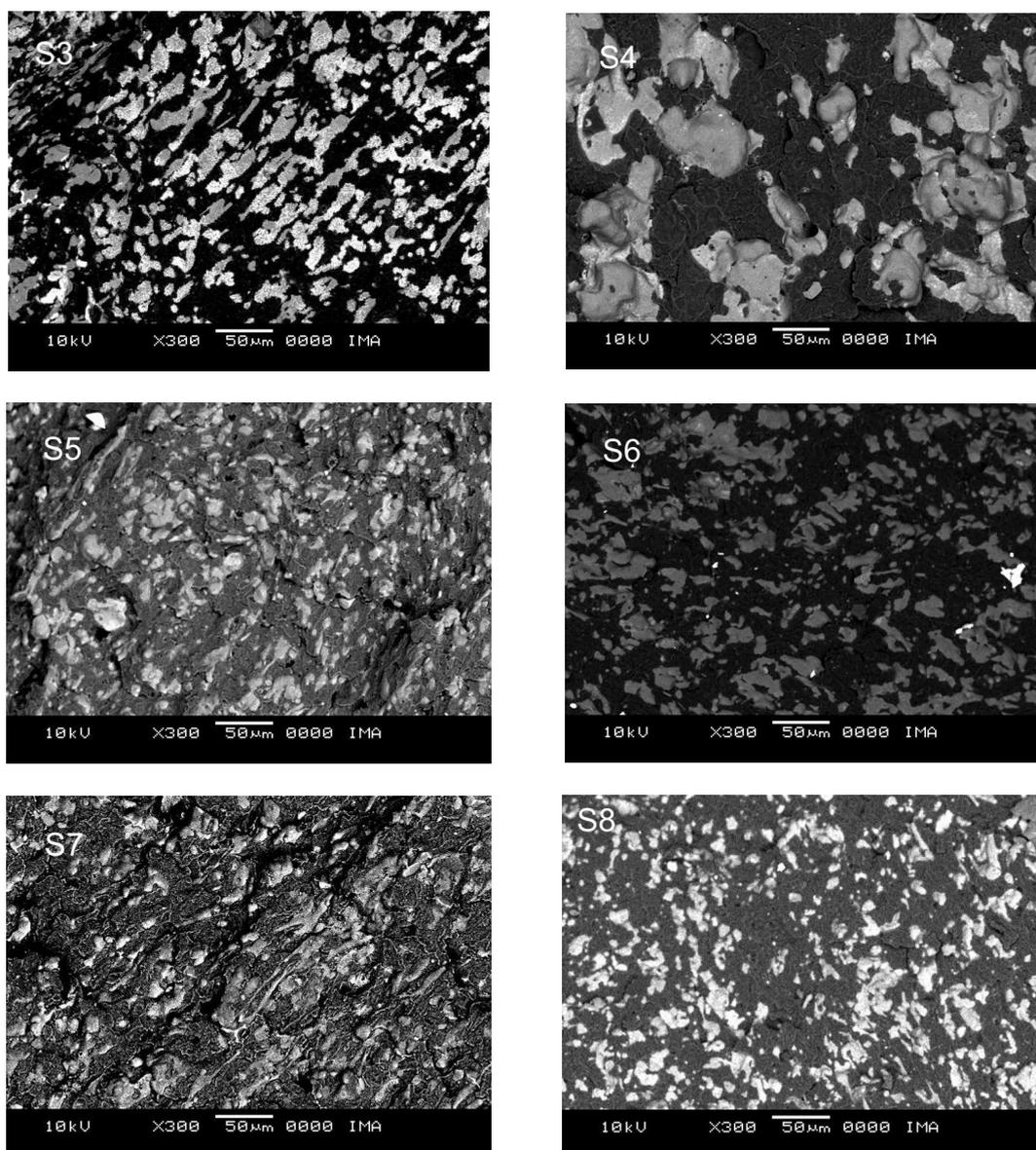


Figura 4.16 - Efeito da seqüência de adição dos componentes na mistura PP/PPMA/TETA/NBRc/NBR não vulcanizada sobre a morfologia

As misturas não compatibilizadas não apresentaram diferenças significativas no D_n . O grau de dispersão do tamanho da fase dispersa foi bem menor para as misturas S5 a S8, devido ao efeito compatibilizante. Os menores tamanhos de domínio foram obtidos nas misturas S5 e S7. Essas misturas também apresentaram os maiores valores de parâmetro de processamento, mostrando que a reometria de torque pode servir de indicativo para uma estimativa sobre a morfologia. Lui e Baker também descreveram esta relação no estudo de TPEs de PP/NBR 80/20 [123].

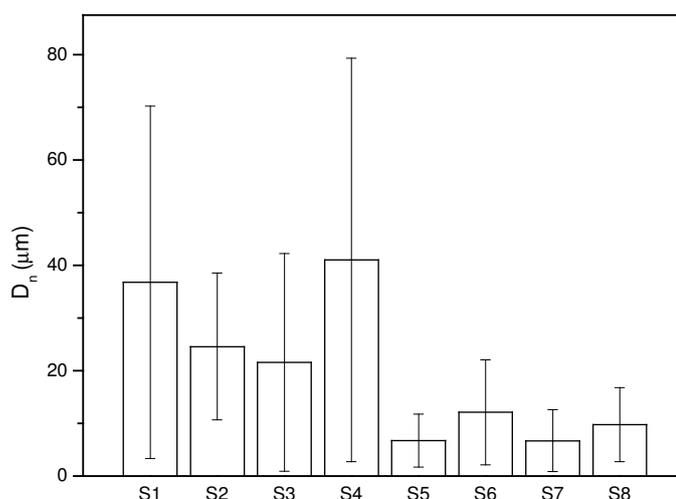


Figura 4.17 - Efeito da seqüência de adição dos componentes da mistura PP/PPMA/TETA/NBRc/NBR não vulcanizada sobre tamanho de partícula médio

Os histogramas de distribuição de tamanho de partícula para essas misturas são mostrados nas Figuras 4.18 a 4.25.

Apesar de não haver diferenças substanciais de D_n entre as misturas S1 e S4, os histogramas mostram que a maior freqüência de partículas para a primeira mistura está entre 15 e 40 μm , enquanto que para a segunda mistura a maior parte das partículas está entre 10 e 30 μm . Contudo essa diferença não foi suficiente para produzir alterações nas propriedades mecânicas desses materiais.

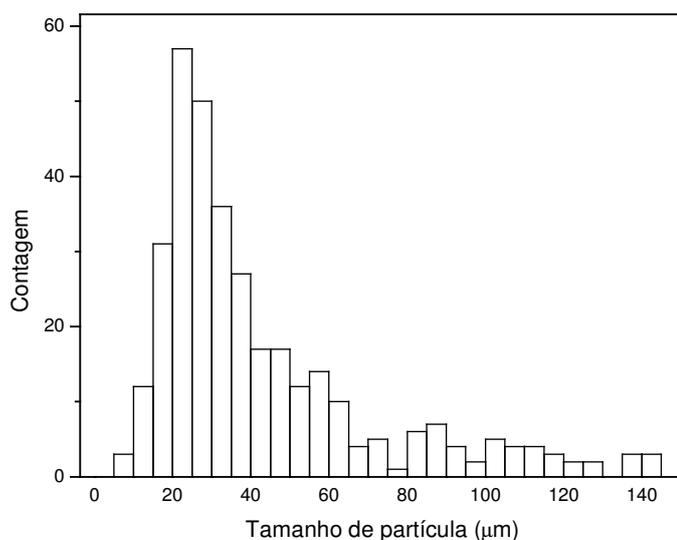


Figura 4.18 - Distribuição de tamanhos de partícula da fase dispersa para a mistura S1

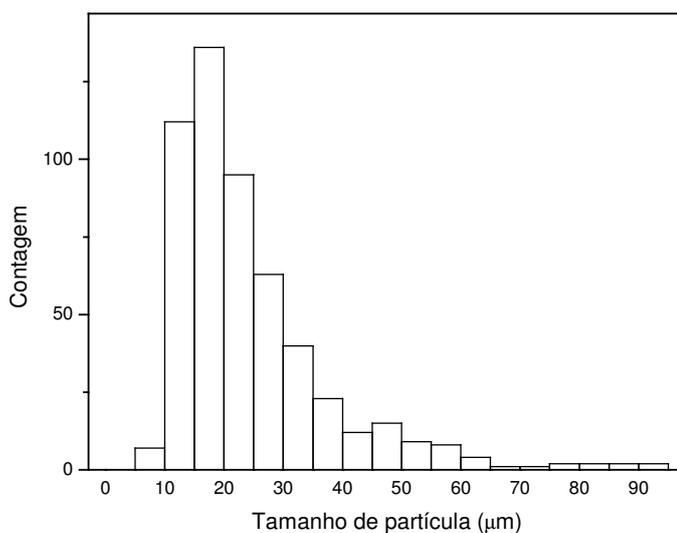


Figura 4.19 - Distribuição de tamanhos de partícula da fase dispersa para a mistura S2

O diâmetro numérico médio da fase dispersa para a amostra S2 (Figura 4.19) mostrou uma pequena redução em relação às misturas não compatibilizadas. Analisando-se os histogramas de distribuição de tamanhos, verifica-se a ausência de partículas maiores de 100 μm , razão pela qual o D_n caiu, entretanto, a maior

parte das partículas se concentra nos tamanhos entre 10 e 30 μm , aproximadamente na mesma faixa encontrada para as amostras não compatibilizadas.

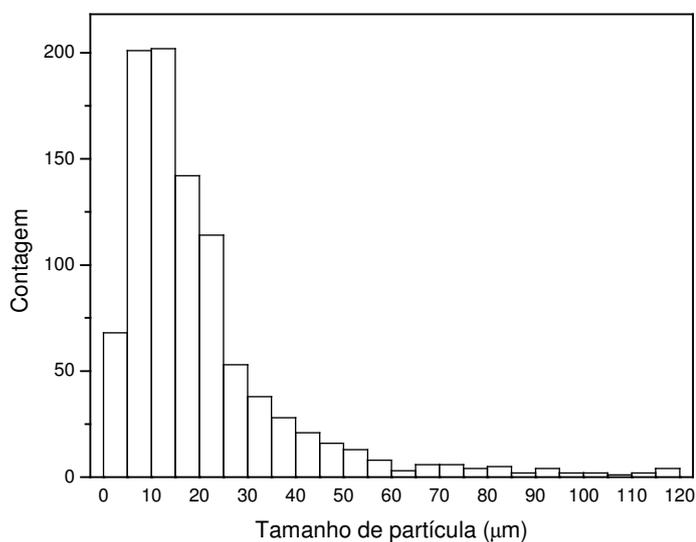


Figura 4.20 - Distribuição de tamanhos de partícula da fase dispersa para a mistura S3

Para a mistura S3 foi observado praticamente o mesmo comportamento. Porém, para esse material é possível verificar uma faixa de tamanhos de partículas um pouco maior do que no caso anterior, isto é, partículas com tamanhos maiores de 90 μm e partículas menores do que as encontradas na amostra S2. A maioria das partículas foram classificadas entre 5 e 25 μm , sendo importante ressaltar a grande quantidade de partículas presentes no intervalo de 5 a 10 μm , diferentemente da anterior. Possivelmente, isso foi o motivo que levou a esse material a apresentar um desempenho mecânico um pouco superior em relação a S2.

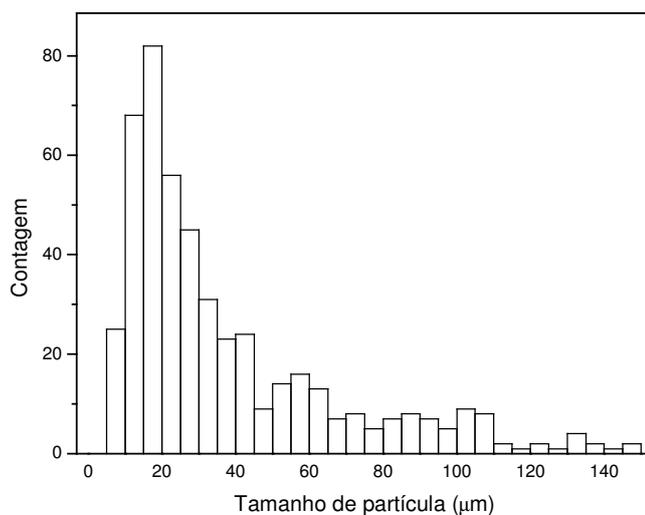


Figura 4.21 - Distribuição de tamanhos de partícula da fase dispersa para a mistura S4

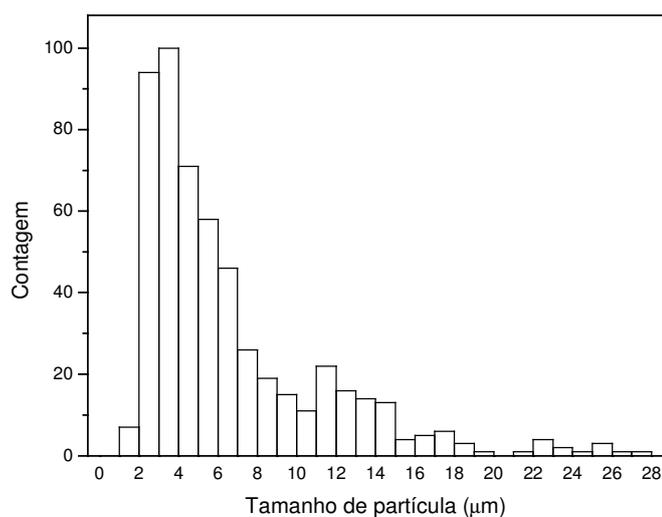


Figura 4.22 - Distribuição de tamanhos de partícula da fase dispersa para a mistura S5

Na mistura S5, além de uma faixa de distribuição bem menor, pode-se notar que grande parte dos domínios elastoméricos recaíram entre 2 e 7 μm . Neste caso, o D_n sofreu redução de 41,1 μm (mistura S4) para 6,8 μm , que corresponde a uma redução de cerca de seis vezes no tamanho da fase dispersa, com a compatibilização nessa técnica de mistura.

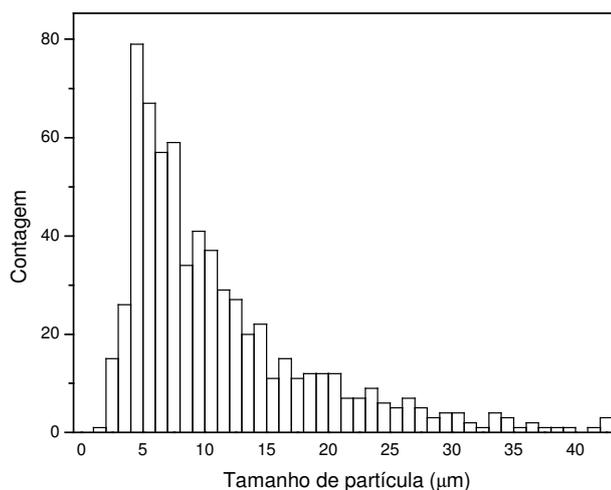


Figura 4.23 - Distribuição de tamanhos de partícula da fase dispersa para a mistura S6

Conforme já discutido anteriormente, a mistura S6, por ter sido preparada de forma inversa à S2, apresentou melhorias em suas propriedades. O D_n da mistura S2 passou de 36,8 μm (mistura S1) para 24,6 μm , enquanto que a mistura S6 resultou em D_n de 12,1 μm , isto é, redução do tamanho de domínio da NBR de aproximadamente três vezes. Como se não bastasse, o intervalo com a maior ocorrência de partículas para a mistura S2 caiu apenas ligeiramente, ao passo que para a mistura S6 ficou entre 4 e 11 μm .

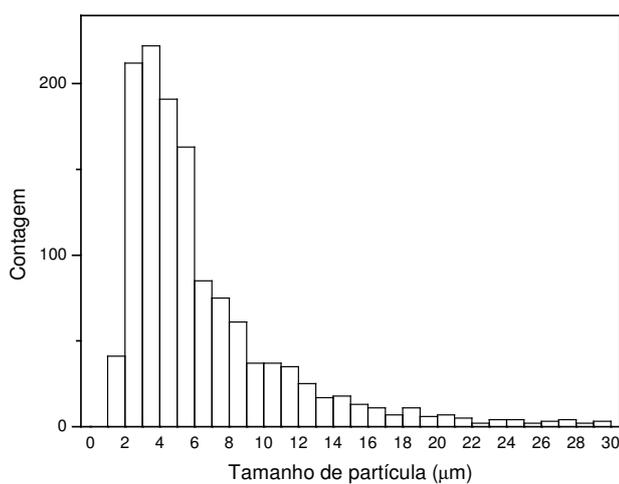


Figura 4.24 - Distribuição de tamanhos de partícula da fase dispersa para a mistura S7

O excelente desempenho do TPE S7 é reflexo da compatibilização e do procedimento de mistura, e conseqüentemente de sua morfologia. O diâmetro médio desse material foi igual a 6,7 μm e o intervalo mais expressivo de tamanhos de partícula vai de 2 a 6 μm , o menor de todos os TPEs.

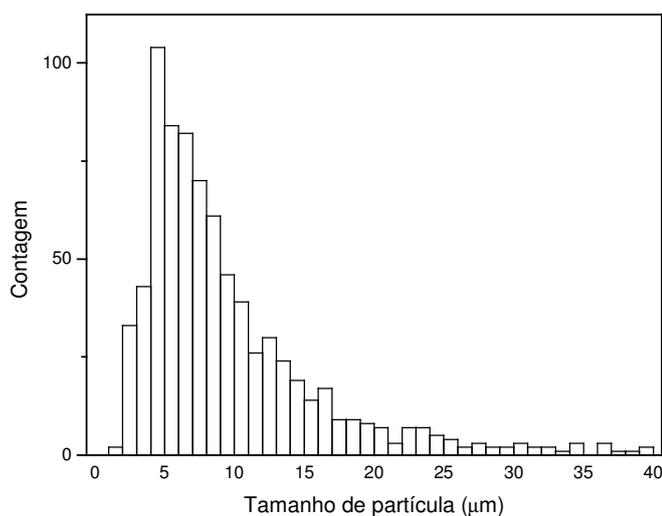


Figura 4.25 - Distribuição de tamanhos de partícula da fase dispersa para a mistura S8

O TPE S8 também apresentou boas propriedades e dispersão da fase elastomérica, com D_n igual a 9,8 μm e intervalo de tamanhos de partícula mais populoso entre 3 e 11 μm . Contudo, o procedimento de mistura envolveu o preparo de dois *masterbatches* e posterior mistura, consumindo muito mais energia e tempo, não justificando o método de preparo.

4.3. EFEITO DO TEOR DE AGENTE DE CURA, DO AGENTE COMPATIBILIZANTE, DA COMPOSIÇÃO E DA VULCANIZAÇÃO DINÂMICA SOBRE AS PROPRIEDADES DAS MISTURAS

Foram misturados polipropileno e borracha nitrílica na razão 1:1, à temperatura de 185°C e a 80 rpm na câmara de um reômetro de torque, a fim de se avaliar o efeito do teor de agente de cura. Nos experimentos realizados para verificar o efeito do teor de agente compatibilizante foram utilizados 10% de resina fenólica e 0,5% de SnCl₂ e 1% de antioxidante. As formulações utilizadas nestas séries de elastômeros termoplásticos vulcanizados são mostradas nas Tabelas 4.4 e 4.5.

Tabela 4.4 - Formulações empregadas na avaliação do efeito do teor de agente de cura para as misturas PP/NBR (50/50)

Resina Fenólica (% m/m)	SnCl ₂ (% m/m)	Irganox 1010 (% m/m)
0,5	0,02	1,0
1,0	0,05	1,0
2,0	0,10	1,0
5,0	0,25	1,0
10,0	0,50	1,0

Tabela 4.5 - Formulações empregadas na avaliação do efeito do teor de agente compatibilizante nas misturas PP/NBR (50/50)

PPMA		NBRc (% m/m)	TETA	
(% m/m)	mmo MA		(% m/m)	mmo NH ₂
0,5	0,12	0,5	0,2	2,6
1,0	0,25	0,5	0,2	2,6
2,5	0,62	0,5	0,2	2,6
5,0	1,25	0,5	0,2	2,6

Para avaliar os efeitos da composição, bem como da vulcanização dinâmica, foram preparadas misturas de PP/NBR com razões variadas, mantendo-se as mesmas condições de processamento. O teor de agente de cura foi mantido constante em relação à quantidade de borracha. As formulações empregadas nestes materiais são mostradas nas Tabelas 4.6 e 4.7.

Tabela 4.6 - Formulações empregadas na varredura de composição de TPEs

PP/NBR		
PP	NBR	Irganox 1010 (% m/m)
100	0	1,0
90	10	1,0
70	30	1,0
50	50	1,0
30	70	1,0
10	90	1,0
0	100	1,0

Tabela 4.7 - Formulações empregadas na varredura de composição de TPVs

PP/NBR				
PP	NBR	Resina Fenólica (% m/m)	SnCl ₂ (% m/m)	Irganox 1010 (% m/m)
100	0	-	-	1,0
90	10	2,0	0,1	1,0
70	30	6,0	0,3	1,0
50	50	10,0	0,5	1,0
30	70	14,0	0,7	1,0
10	90	18,0	0,9	1,0
0	100	20,0	1,0	1,0

Em todas as misturas, os polímeros, e quando foi o caso, os compatibilizantes, foram adicionados simultaneamente no início do processo, sendo então misturados por 4 min. Nas misturas vulcanizadas, a resina fenólica e o cloreto estanofo foram acrescentados e o material foi vulcanizado dinamicamente por mais

4 min. O processamento de todos os materiais durou 8 min. O antioxidante foi adicionado no último minuto de processamento.

4.3.1 Reometria de torque

A Figura 4.26 mostra a evolução do torque para as misturas vulcanizadas com diferentes concentrações de agente de cura durante os seus processamentos.

Inicialmente, observou-se o aumento do torque em função da compactação e compressão do material. Este pico no torque é tanto maior quanto menor o teor de agente de cura utilizado, pois para manter a câmara de mistura sempre com o mesmo volume preenchido, é necessário reduzir as quantidades de material para maiores concentrações de resina fenólica.

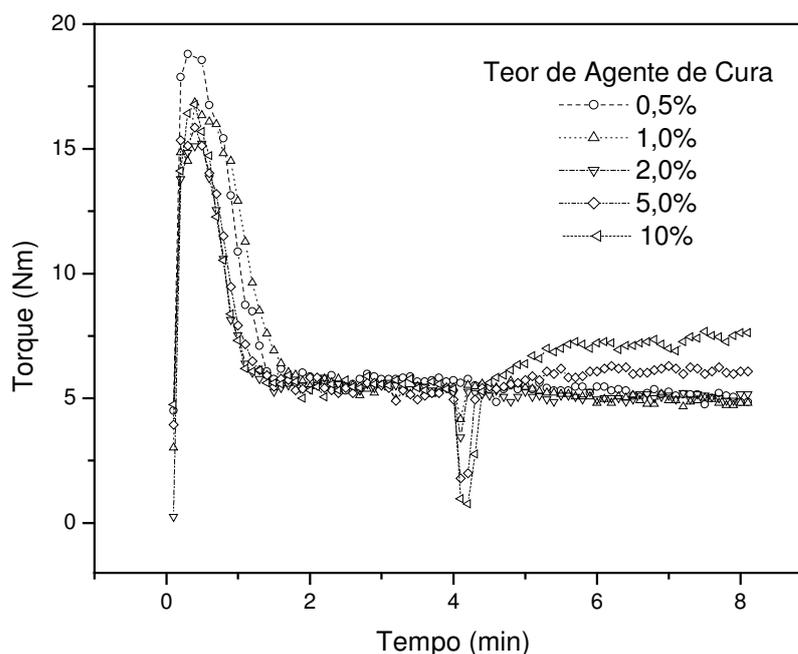


Figura 4.26 - Curvas de reometria de torque dos TPVs PP/NBR (50/50) vulcanizados com diferentes teores de agente de cura

É possível notar que, após o pico de carregamento e a fusão dos polímeros, o torque se estabiliza nos mesmos níveis para todos os materiais. A adição da resina

fenólica e do SnCl_2 , aos 4 min, provocou uma queda no torque, proporcional à quantidade adicionada, devido à fusão da resina fenólica, que atua como um lubrificante. Porém, o torque voltou a subir rapidamente, pois a resina fenólica possui excelente afinidade pela borracha e pelo polipropileno [35,36,51,118,120,125].

Após a incorporação da resina fenólica, notou-se a mudança no comportamento dos materiais. O TPV curado com 10% de resina apresentou um aumento substancial de torque demonstrando a ocorrência da vulcanização dinâmica. O TPV curado com 5% de resina também sofreu aumento de torque, e o incremento de torque foi aproximadamente a metade do observado no caso anterior. Teores menores de agente de cura não provocaram mudanças suficientes para que fossem percebidas pelo reômetro de torque, conforme observado na Figura 4.27.

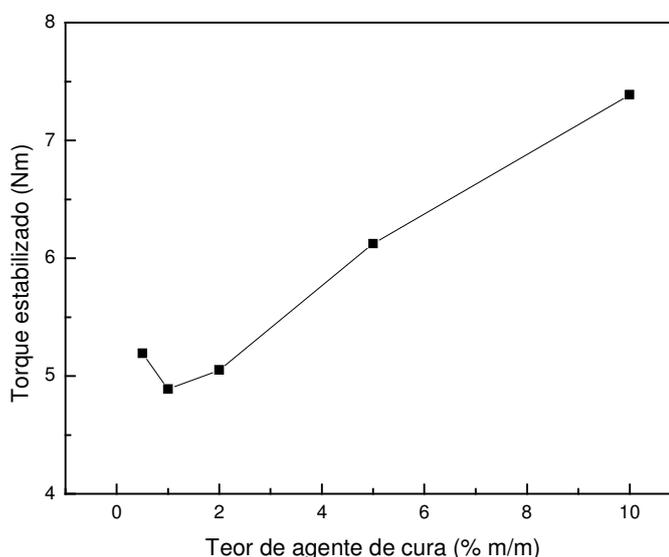


Figura 4.27 - Influência dos teores de agente de cura sobre o torque estabilizado dos TPEs PP/NBR (50/50)

Na Figura 4.28, verifica-se que o parâmetro de processamento diminuiu até a concentração de 2%, e em seguida começou a crescer. Os valores elevados para baixas concentrações de agente de cura são oriundos de duas causas principais:

- (I) Essas misturas, como explicado anteriormente, foram preparadas com maior quantidade de polímeros. Isso provocou aumento de intensidade e

alargamento do pico de carregamento, ou seja, demandou mais energia para a compressão e fusão desse material (Figura 4.26);

- (II) À medida que a concentração da resina fenólica cresce, aumenta também o efeito lubrificante existente entre sua fusão e incorporação na massa fundida. Como as misturas vulcanizadas com até 2% de agente de cura não demonstraram elevação nos níveis de torque, a resina, com concentrações cada vez maiores, atua como auxiliar de processamento, requerendo assim menos energia na faixa de concentração utilizada.

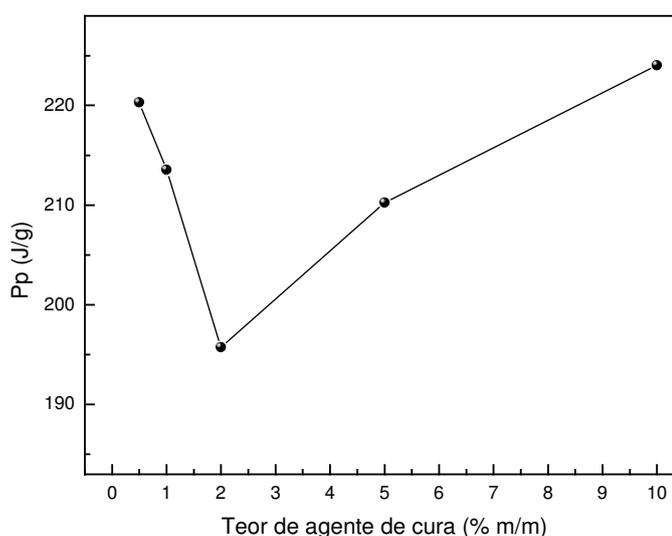


Figura 4.28 - Parâmetro de processamento dos TPVs PP/NBR (50/50) vulcanizados com diferentes teores de agente de cura

Os TPVs curados com 5 e 10% de resina, apesar de apresentarem picos de carregamento menores e mais estreitos, e sofrerem mais o seu efeito plastificante, consumiram mais energia para o seu processamento. Esse maior consumo se deve apenas ao maior torque atingido, em decorrência de taxas de reticulação crescentes.

Esses resultados estão de acordo com os relatados por Chaves e colaboradores em misturas de PP/EPDM/NBR [126].

O comportamento do torque das misturas PP/NBR com diferentes teores de agente compatibilizante é mostrado na Figura 4.29.

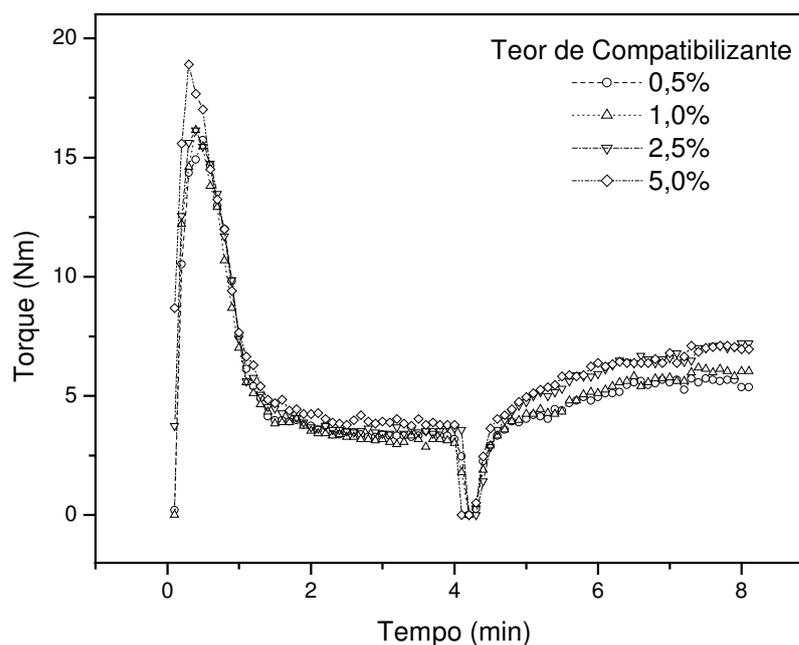


Figura 4.29 - Curvas de reometria de torque dos TPVs PP/NBR (50/50) com diferentes teores de agente de compatibilização

A reometria de torque aplicada em misturas de polímeros pode ser uma ferramenta muito útil para a investigação de reações químicas entre as fases [112,127-130]. Durante o processamento em um misturador interno, algumas reações levam ao aumento de peso molecular e conseqüentemente de viscosidade. O torque de mistura é portanto uma medida indireta do progresso da reação.

O TPV com 5% de PPMA atingiu o mais alto torque máximo, enquanto que o material com 0,5% apresentou o menor valor. Essa diferença de torque é atribuída à compatibilização reativa, uma vez que o torque, após o processo de fusão e dispersão da fase elastomérica da mistura com mais compatibilizante estabilizou em valores acima das demais. Scott e Macosko observaram comportamento semelhante para misturas de poliestireno/borracha de etileno-propileno compatibilizadas com PS funcionalizado com grupos 2-oxazolina e EPR funcionalizado com anidrido maleico [111]. Sundararaj e Macosko também relataram comportamento similar em misturas de PS/EPR, PA6,6/PS e um poliariolato/copolímero de metacrilato de glicidila-etileno-acrilato de etila [83].

Após a incorporação da resina fenólica, o torque sobe, conforme discutido anteriormente. Porém, as misturas com 5 e 2,5% de PPMA apresentaram torques superiores, conforme mostrado na Figura 4.30. Como todas as misturas foram preparadas com a mesma quantidade de agente de cura, a diferença entre os torques só pode ser explicada através da compatibilização reativa. Provavelmente, com a reticulação da borracha, ocorreu aumento de temperatura, aliado ao acréscimo de viscosidade, o que é natural ao processo de vulcanização, elevando a tensão de mistura e favorecendo uma maior extensão de reação. É interessante notar que a mistura com 1% de compatibilizante, até os 7 min de processamento, apresentou um comportamento idêntico ao da mistura com menos PPMA, e a partir de então, sofreu uma pequena elevação de torque.

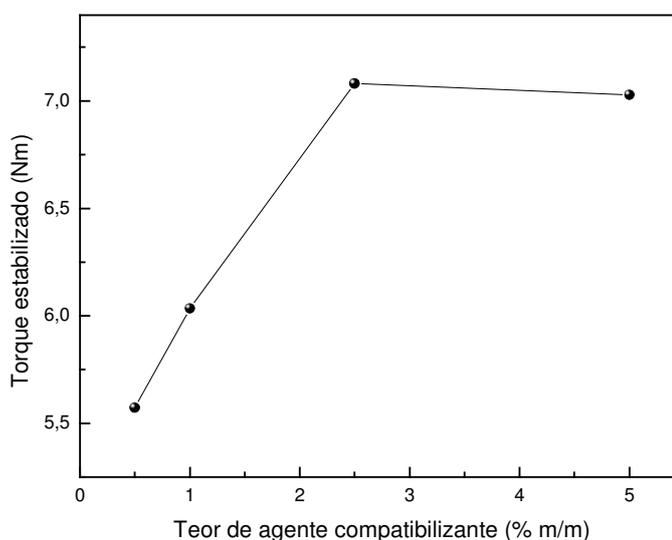


Figura 4.30 - Influência dos teores de agente de compatibilização sobre o torque estabilizado dos TPEs PP/NBR (50/50)

Na Figura 4.31, se verifica a influência do teor de PPMA sobre os parâmetros de processamento dos TPVs. Como as curvas de torque vs. tempo para os dois TPVs com menores concentrações de compatibilizantes são praticamente iguais, não se observou diferenças significativas em suas processabilidades. Em contrapartida, para os outros TPVs o consumo de energia, como era de se esperar,

aumentou com a concentração de PPMA, indicando uma dispersão mais eficiente e um menor tamanho de partícula da fase dispersa [123].

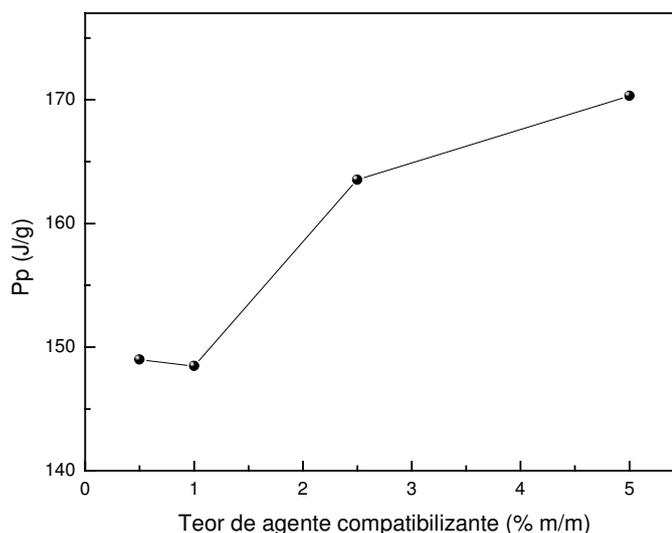


Figura 4.31 - Parâmetro de processamento dos TPVs PP/NBR (50/50) com diferentes teores de agente de compatibilização

A Figura 4.32 mostra as curvas de torque vs. tempo para as diversas composições dos elastômeros termoplásticos PP/NBR estudadas.

De acordo com o observado na Figura 4.32, o pico de torque é tanto maior quanto maior a quantidade de PP. Isto se deve ao fato deste polímero ter sido empregado na forma de grãos, rígidos a baixas temperaturas, exigindo maior trabalho para sua compactação, enquanto que a borracha é um material macio e fácil de ser comprimido. Por outro lado, o torque estabilizado se comportou de maneira oposta, pois com o aumento da temperatura, a viscosidade da borracha caiu pouco e acima da T_m do PP, sua viscosidade diminuiu drasticamente.

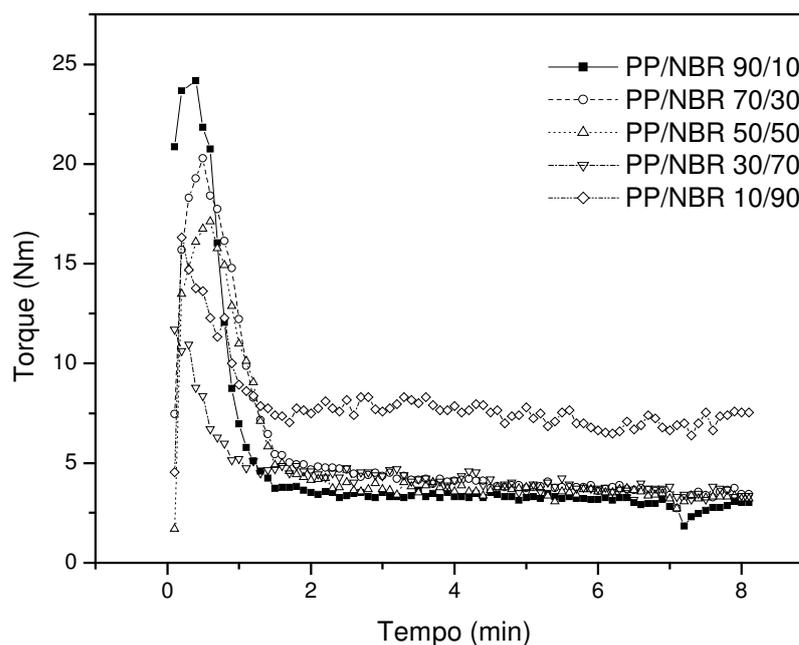


Figura 4.32 - Curvas de reometria de torque dos TPEs PP/NBR com diferentes composições

A influência do teor de NBR sobre o torque de mistura dos TPEs é mostrada na Figura 4.33. O torque cai com a adição de 10% de borracha e se mantém constante até 70%, quando sobe drasticamente. Este desvio da linearidade da propriedade esperada é função da baixa afinidade entre as fases, devido às suas diferentes polaridades. A queda de torque experimentada por grande parte dos TPEs estudados é atribuída à redução do número de interações entre as moléculas de PP pela inserção de partículas de elastômero, que por sua vez, no equilíbrio, não interagem entre si e nem com a matriz de maneira significativa. A mudança no comportamento do torque ao se passar de 70 para 90% de NBR ocorre, provavelmente, devido à inversão de fases, passando a borracha compor a matriz e dispersando o termoplástico.

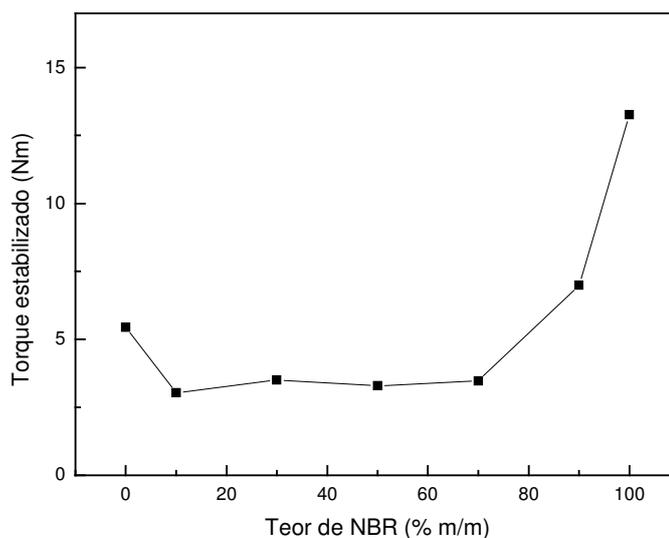


Figura 4.33 - Influência da composição sobre o torque estabilizado dos TPEs PP/NBR

Este efeito de inversão de fases também é observado pelos parâmetros de processamento dos TPEs, como pode ser observado na Figura 4.34. As diferenças entre o PP e as misturas são ainda mais pronunciadas devido à substancial contribuição do pico de torque do polipropileno.

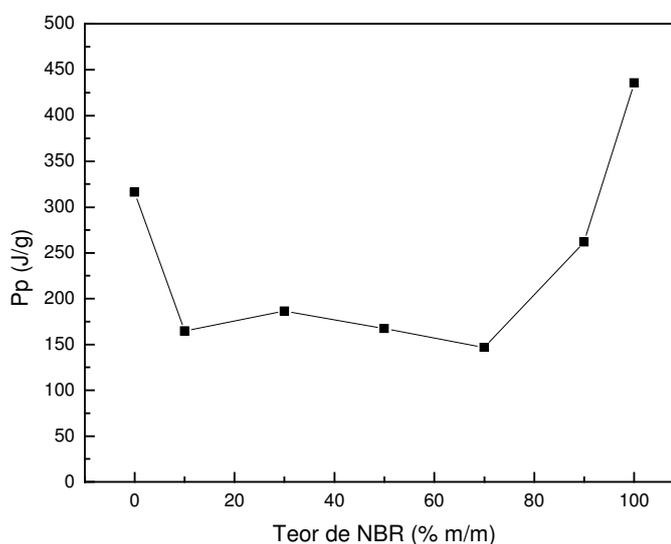


Figura 4.34 - Parâmetro de processamento dos TPEs PP/NBR com diferentes composições

Os TPVs (Figura 4.35) se comportam de maneira análoga aos TPEs (Figura 4.32) até a adição de agente de cura.

Considerando-se que em todos os TPVs se obteve os mesmos graus de reticulação da fase elastomérica, uma vez que a relação borracha/agente de cura foi mantida constante, era de se esperar que a viscosidade da NBR seria a mesma. Contudo, de acordo com a teoria de Taylor, as composições com maiores teores de elastômero devem apresentar um maior número de partículas por unidade de volume do material. Sabe-se, no entanto, que para misturas poliméricas, esta teoria sofre um desvio, que tende a crescer com o aumento da concentração da fase dispersa [88-91]. De qualquer forma, um número maior de partículas ou partículas com maiores dimensões imprimem maior resistência ao fluxo, elevando a viscosidade da mistura como um todo.

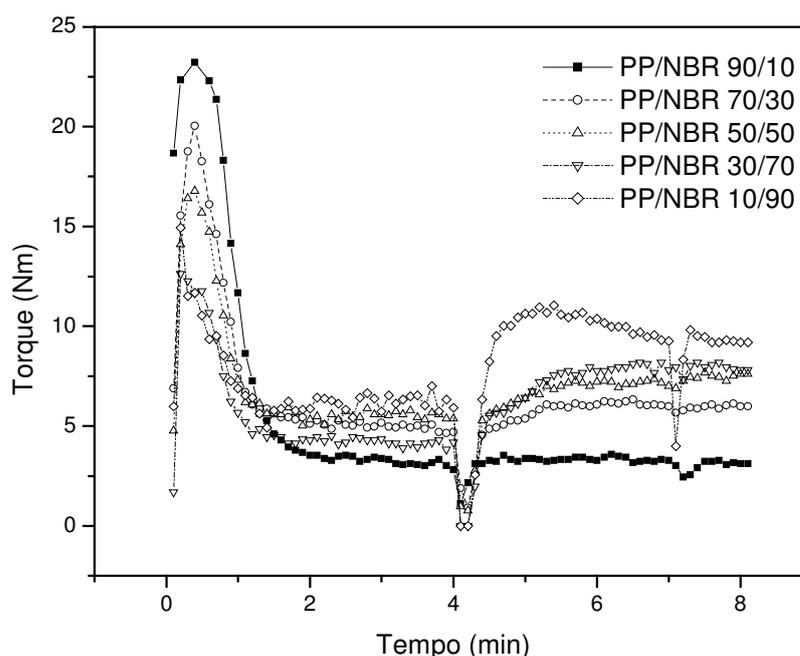


Figura 4.35 - Curvas de reometria de torque dos TPVs PP/NBR com diferentes composições

Analisando-se a Figura 4.36, se nota que o desvio da linearidade do torque para os TPVs é bem mais suave do que no caso dos TPEs, apresentando aumento

gradual com a concentração do elastômero. O desvio negativo desta propriedade tem as mesmas causas já discutidas, porém em menor grau. Além do maior número de partículas com viscosidade superior a das encontradas nos TPEs, a melhoria da afinidade entre as fases pode ter origem na reação possível entre a resina fenólica e o PP, formando um copolímero em bloco, que por sua vez pode reagir com a borracha, melhorando a interação entre as fases, conforme mostrado na Figura 4.37.

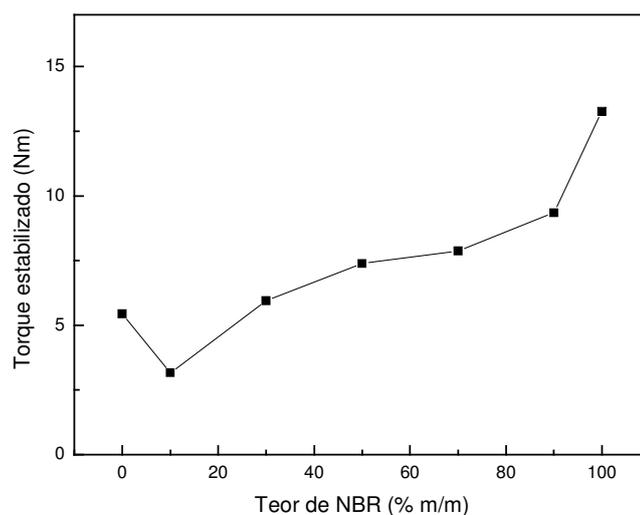


Figura 4.36 - Influência da composição sobre o torque estabilizado dos TPVs PP/NBR

A Figura 4.38 mostra a variação do parâmetro de processamento em função da concentração de borracha nitrílica para os TPVs PP/NBR.

O perfil do gráfico é praticamente o mesmo que para os TPEs, entretanto o valor de Pp para a mistura com 90% de NBR foi bem menor, não apresentando diferenças em relação aos outros elastômeros termoplásticos vulcanizados.

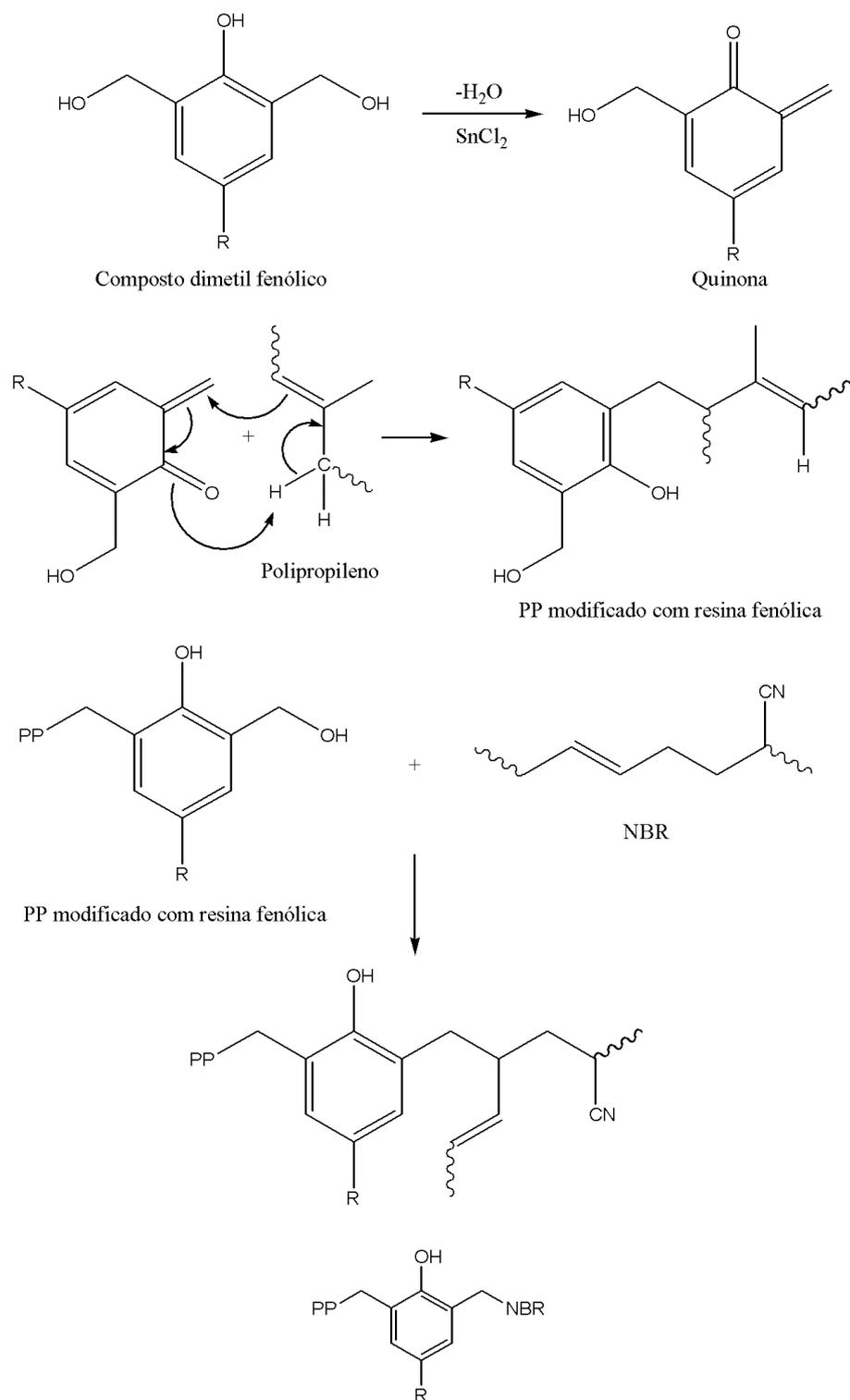


Figura 4.37 - Esquema de reação entre o PP, a resina fenólica e a NBR
 [35,36,51,118,120,125]

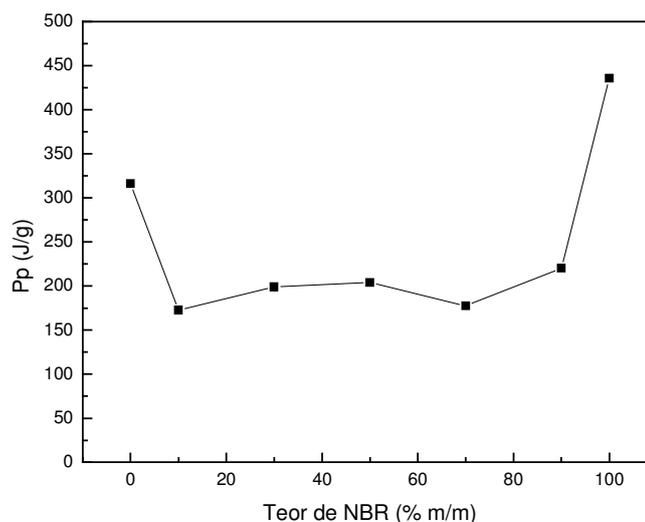


Figura 4.38 - Parâmetro de processamento dos TPVs PP/NBR com diferentes composições

4.3.2 Propriedades físico-mecânicas

Os elastômeros termoplásticos vulcanizados de PP/NBR (50/50) preparados com diferentes teores de agente de cura também foram caracterizados por suas propriedades físico-químicas, tais como densidade, dureza, ganho de massa em tolueno, sendo os resultados obtidos apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 - Propriedades físicas dos TPVs PP/NBR (50/50) com diferentes teores de agente de cura

Teor de agente de cura (% m/m)	Densidade (g/cm ³)	Dureza (Shore A)	Ganho de massa em tolueno (% m/m)
0,5	0,9767	94	66,1
1,0	0,9763	94	67,7
2,0	0,9768	94	67,0
5,0	0,9824	95	63,5
10,0	0,9844	95	60,0

De maneira geral, as propriedades não sofreram variações para as três menores concentrações de resina fenólica, o que está de pleno acordo com os resultados obtidos pela reometria de torque.

A medida que se aumenta a concentração de agente de cura, espera-se que também aumente o grau de reticulação da fase elastomérica, isso encurta a distância entre as moléculas. Realmente, observou-se um aumento na densidade dos TPVs para as maiores concentrações de resina.

A vulcanização também dificultou a difusão de solventes pela redução de volume livre e explicou porque o ganho de massa em tolueno, tratado aqui por inchamento para simplificação, dos TPVs é menor para a mistura com 10% de resina fenólica, seguida da mistura com 5%.

A dureza sofreu apenas um aumento marginal, não sendo sensível à variação do teor de agente de cura.

A Figura 4.39 mostra as curvas de tensão vs. alongamento para os elatômeros termoplásticos vulcanizados com diferentes concentrações de resina fenólica. É importante lembrar que estas são curvas medianas e podem não representar corretamente o comportamento médio dos materiais, portanto, é essencial a análise das propriedades de ruptura, no escoamento, módulo e o trabalho necessário para a ruptura mostradas nas Figuras 4.40 a 4.43.

Nenhuma das curvas de tensão vs. alongamento apresentou um ponto de escoamento bem definido, por motivos já discutidos. À medida que se aumenta o teor de agente de cura, como era de se esperar, nota-se pequenas reduções de tensão e alongamento máximos.

Verificando-se as propriedades de ruptura (Figura 4.40) e no ponto de escoamento (Figura 4.41), percebe-se que estas praticamente não variaram com o aumento da concentração até 2%, corroborando os resultados já apresentados. O alongamento na ruptura, entretanto, sofreu redução, na concentração de resina de 5%, e estabilizou a partir desse ponto. O aumento de reticulação da fase elastomérica limita o escoamento das cadeias de borracha umas sobre as outras, explicando a queda no alongamento. O aumento do agente de cura não provocou mudanças acentuadas nas propriedades.

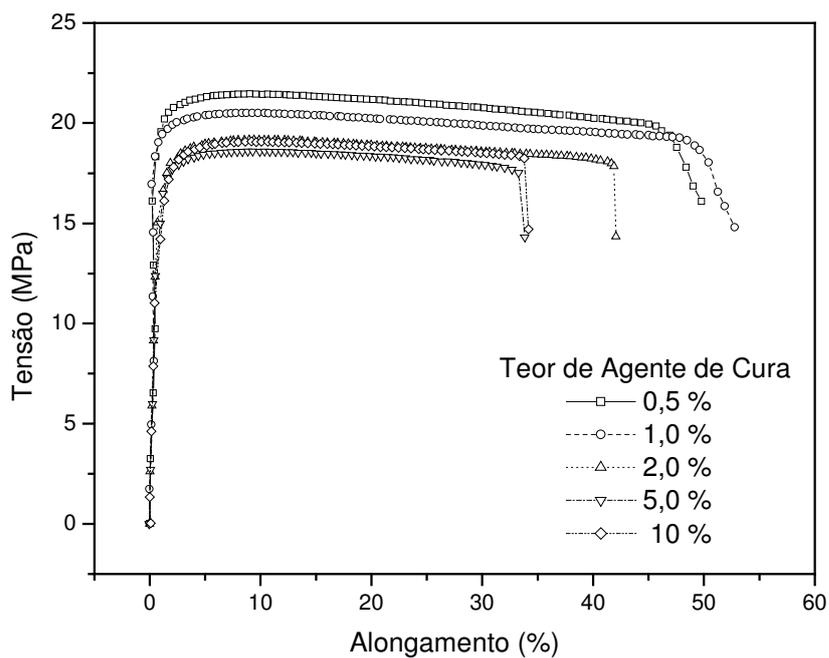


Figura 4.39 - Efeito do teor de agente de cura sobre as curvas de tensão vs. alongamento dos TPVs PP/NBR (50/50)

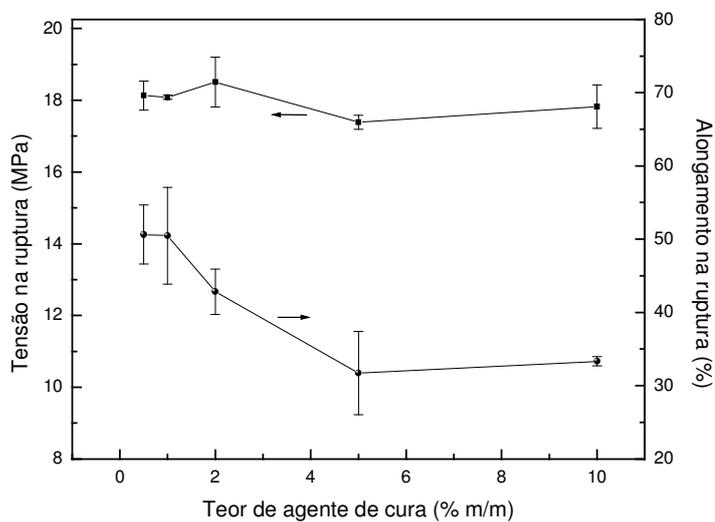


Figura 4.40 - Efeito da variação do teor de agente de cura sobre as propriedades de ruptura dos TPVs PP/NBR (50/50)

O mesmo efeito foi observado para a tensão no escoamento (Figura 4.41). Sabe-se que as propriedades no ponto de escoamento, assim como o módulo, estão intimamente associadas à fase cristalina da matriz [131,132]. Portanto, provavelmente, parte da resina empregada na cura da NBR se dispersou na matriz, podendo ter causado mudanças na fase cristalina do polipropileno. Novamente, esse efeito foi pronunciado para 5% de resina, mas não interferiu em maior extensão quando a concentração subiu para 10%.

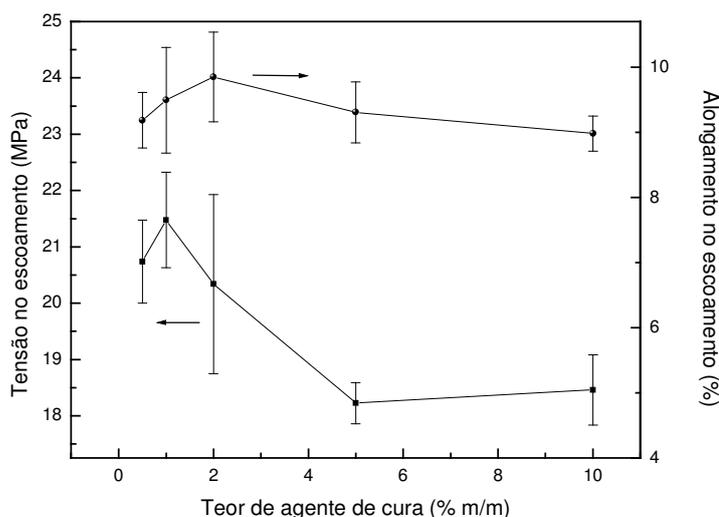


Figura 4.41 - Efeito da variação do teor de agente de cura sobre as propriedades de escoamento dos TPVs PP/NBR (50/50)

O módulo de elasticidade sofreu uma redução acentuada a partir de 2% de agente de cura (Figura 4.42). Observou-se que acima dessa concentração não ocorreram grandes variações nos valores obtidos.

A Figura 4.43 mostra o efeito da variação do teor de agente de cura sobre a energia para a ruptura dos TPVs PP/NBR (50/50). Observou que o trabalho realizado para a ruptura dos corpos de tração decresceu gradualmente, devido à redução do alongamento na ruptura e da tensão no ponto de escoamento com a vulcanização.

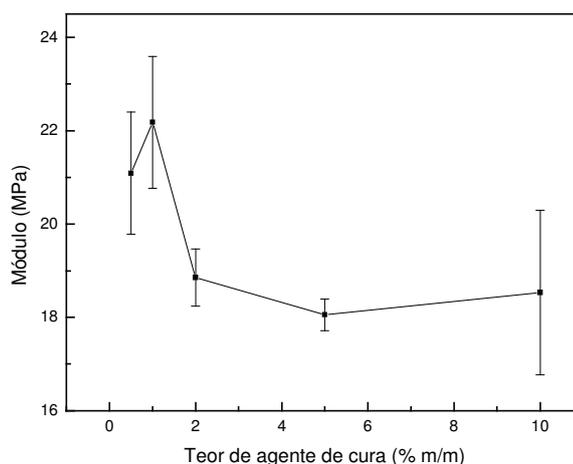


Figura 4.42 - Efeito da variação do teor de agente de cura sobre o módulo de Young dos TPVs PP/NBR (50/50)

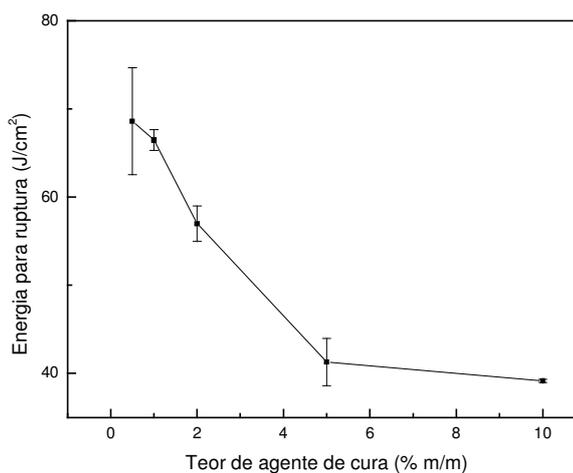


Figura 4.43 - Efeito da variação do teor de agente de cura sobre a energia necessária à ruptura dos TPVs PP/NBR (50/50)

O efeito da variação do teor de agente compatibilizante sobre algumas propriedades físicas é mostrado na Tabela 4.9.

A densidade e o inchamento em tolueno se comportam de modo inverso com o aumento do teor de compatibilizante. A princípio não é possível compreender a variação dessas propriedades, sem mais informações sobre os materiais. Porém, supõe-se que esteja em jogo um balanço de forças contrárias. À medida que se

introduz mais compatibilizante no sistema, reduz-se a tensão interfacial, aumentando-se as interações entre as fases e diminuindo o volume livre, o que explica o aumento de densidade e a redução do nível de inchamento. Por outro lado, como o PPMA possui um índice de fluidez bem mais elevado do que a matriz, ou seja, apresenta um peso molecular inferior ao da matriz, este pode estar atuando como agente plastificante, aumentando o volume livre e agindo de maneira oposta ao discutido anteriormente.

Tabela 4.9 - Propriedades físicas dos TPVs PP/NBR (50/50) com diferentes teores de agente de compatibilização

Teor de PPMA (% m/m)	Densidade (g/cm ³)	Dureza (Shore A)	Ganho de massa em tolueno (% m/m)
5,0	0,9883	94	59,1
2,5	0,9978	94	55,9
1,0	0,9921	95	61,6
0,5	0,9979	95	59,7

Verifica-se também que a dureza, novamente, sofreu apenas uma ligeira variação, não sendo apropriado para esta caracterização.

Na Figura 4.44 observa-se uma mudança de microestrutura através da forma das curvas de tensão vs. alongamento para os TPVs compatibilizados.

O ponto de escoamento, que para as misturas com baixo teor de compatibilizante se apresenta alargado, passou a ser mais estreito e bem mais definido para maiores concentrações de compatibilizante. Como o PPMA atua como plastificante, durante o processamento dos TPVs compatibilizados, a redução de viscosidade do polipropileno pode ter favorecido o aumento de cristalinidade (como será discutido posteriormente), pela maior mobilidade das cadeias, da mesma maneira que a cinética de cristalização é influenciada pela polidispersão [133].

Nas misturas com maiores teores de PPMA, inicialmente a curva é aproximadamente linear. Em pequenos alongamentos os esferulitos se deformam reversivelmente. À medida que a tensão aumenta ocorre pequena deformação cristalina irreversível, e o deslizamento de parte das lamelas em fibrilas orientadas a certos ângulos em relação à direção da sollicitação mecânica. Seguindo o

escoamento, a tensão diminuiu com o alongamento e em seguida permaneceu constante. Estruturalmente, o ponto de escoamento representa o ponto em que as forças de cisalhamento predominam dentro dos esferulitos, resultando em deslizamento lamelar. Progressivamente, ocorre a destruição dos esferulitos através dos deslizamentos lamelares com a reorganização das lamelas paralelamente à direção do alongamento. Quando a transição entre os esferulitos deformados e as estruturas fibrilares é completa, a orientação cristalina se torna extremamente difícil, ocorrendo a partir deste ponto apenas a ruptura cristalina. Uma vez que os esferulitos se transformaram em microfibrilas, ocorre aumento da tensão com o alongamento até a fratura [134].

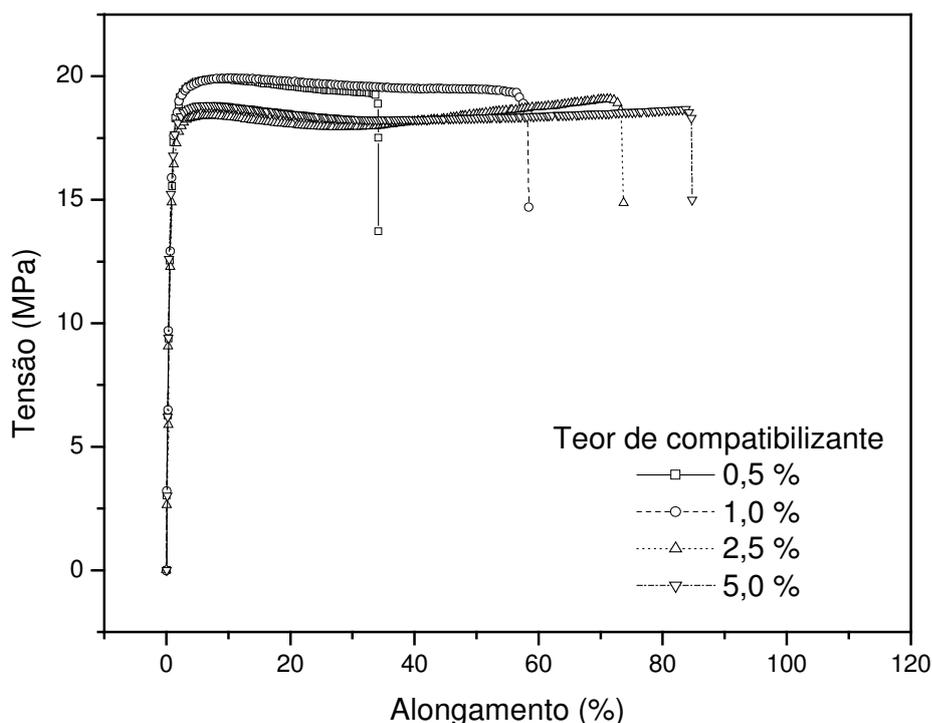


Figura 4.44 - Efeito do teor de agente de compatibilização sobre as curvas de tensão vs. alongamento dos TPVs PP/NBR (50/50)

As propriedades na ruptura aumentaram gradualmente com a adição de mais PPMA, mostrando a eficiência da compatibilização reativa (Figura 4.45). Esta pode atuar de duas formas:

- (I) melhorando as interações entre as fases, pela formação de copolímeros *in situ* ou pelo aumento de interações físico-químicas do tipo ligação de hidrogênio e dipolo-dipolo, ocorre aumento da adesão interfacial. A adesão torna mais eficaz a transferência de tensões entre o polipropileno e a borracha, a qual, por sua natureza, é capaz de sofrer elevadas deformações antes de fraturar, reduzindo assim a concentração de tensões ao redor dos domínios elastoméricos. A melhor adesão ainda inibe o crescimento e coalescência de microvazios que podem surgir na interface;
- (II) reduzindo a tensão interfacial, o compatibilizante melhora a dispersão dos domínios de borracha (segundo a teoria de Taylor) e inibi a sua coalescência durante o processo de mistura e posteriores processamentos. Esses efeitos contribuem para a obtenção de uma morfologia mais estável e uniforme, com menor diâmetro de partículas elastoméricas.

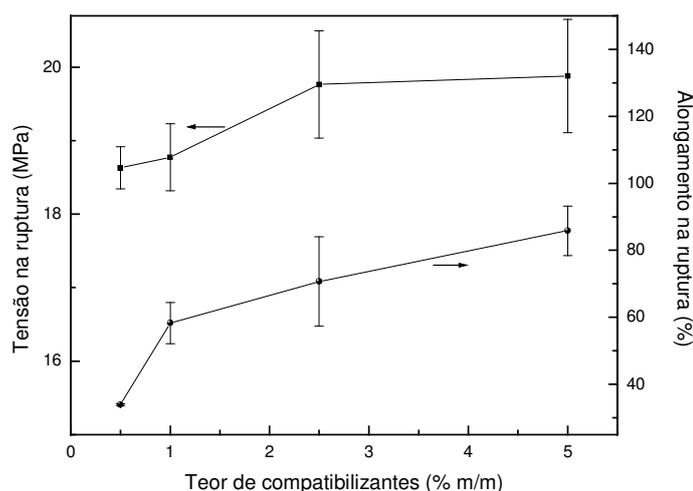


Figura 4.45 - Efeito da variação do teor de agente de compatibilização sobre as propriedades de ruptura dos TPVs PP/NBR (50/50)

A tensão no escoamento sofreu um ligeiro aumento, enquanto que o alongamento diminuiu, para misturas com os maiores teores de compatibilizantes, devido aos efeitos que o PPMA exerce sobre a o grau de cristalinidade da matriz, discutidos no caso anterior.

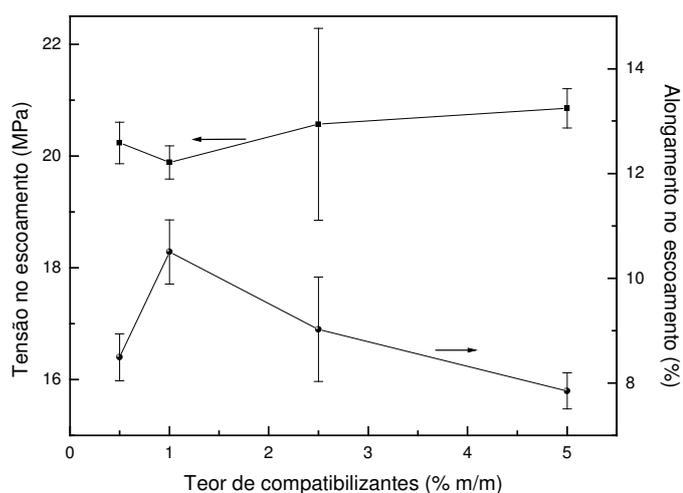


Figura 4.46 - Efeito da variação do teor de agente de compatibilização sobre as propriedades de escoamento dos TPVs PP/NBR (50/50)

O módulo de Young apresentou uma tendência de crescimento com a concentração de PPMA (Figura 4.47), corroborando a suposição de aumento de cristalinidade, uma vez que é diretamente relacionado com o grau de cristalinidade.

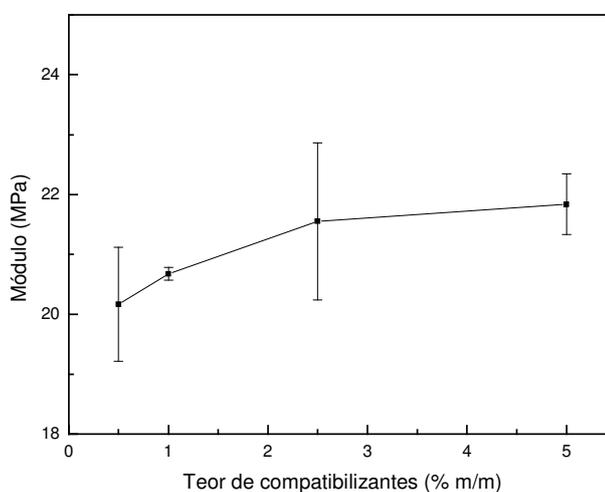


Figura 4.47 - Efeito da variação do teor de agente de compatibilização sobre o módulo de Young dos TPVs PP/NBR (50/50)

O efeito da compatibilização fica ainda mais evidente ao se analisar a variação do trabalho exercido para a ruptura dos corpos de prova (Figura 4.48).

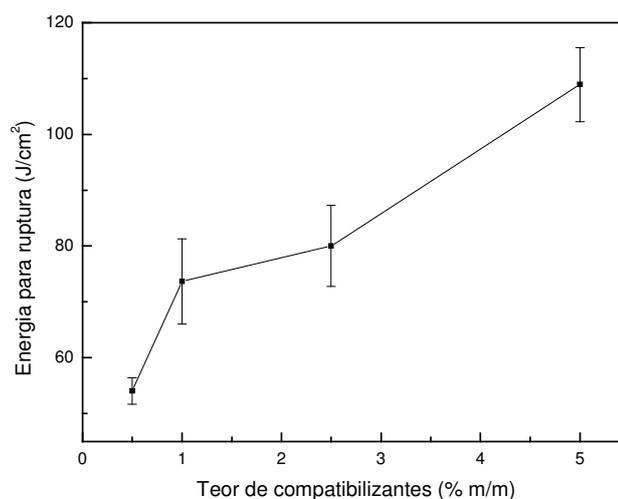


Figura 4.48 - Efeito da variação do teor de agente de compatibilização sobre a energia necessária à ruptura dos TPVs PP/NBR (50/50)

A energia para a ruptura, praticamente, duplicou quando o teor de compatibilizante passou de 0,5% para 5%, indicando a alta ductilidade deste material. O principal responsável por esse aumento de ductilidade é o grande aumento de alongamento na ruptura que quase chega a triplicar.

A Tabela 4.10 mostra a influência da composição dos elastômeros termoplásticos sobre algumas propriedades físicas.

A densidade das misturas aumentou com a concentração de borracha. Uma vez que se trata de uma simples mistura sem adição de outros componentes, a não ser o antioxidante, não são esperadas mudanças nas interações intra ou interfaciais.

A dureza não apresentou mudanças para baixos teores de NBR, sendo necessário adicionar 50% de borracha para se verificar um ligeiro decréscimo em seu valor. Como a dureza, por ser uma propriedade superficial, é função da matriz para misturas poliméricas, observou-se que houve pouca influência da concentração do elastômero até a incorporação de 70% de NBR. Para teores superiores de borracha, a queda expressiva da dureza pode ser atribuída à inversão de fases, onde na verdade se determina a dureza do elastômero carregado com partículas de alta rigidez, que são os domínios de polipropileno.

Tabela 4.10 - Propriedades físicas dos TPEs PP/NBR com diferentes composições

Composição (PP/NBR)	Densidade (g/cm ³)	Dureza (Shore A)	Ganho de massa em tolueno (% m/m)
100/0	0,9018	96	12,0
90/10	0,9080	97	14,3
70/30	0,9394	96	40,0
50/50	0,9772	94	65,4
30/70	1,0053	93	105,2
10/90	1,0402	62	167,4
0/100	1,0508	25	-

O inchamento praticamente não mudou ao se adicionar ao PP até 10% de borracha, pois para este teor é esperado uma morfologia na qual a fase dispersa é a borracha finamente dividida envolta pela matriz termoplástica, que serve de barreira. Logo, para o solvente inchar esta borracha dispersa, é necessário primeiro que ele se difunda pelo polipropileno. À medida que o teor da NBR aumenta, espera-se que os domínios elastoméricos tendam a crescer em tamanho e número, reduzindo, portanto, a distância entre partículas, ou seja, reduz-se a espessura da barreira contra a difusão de solvente. Além disso, é claro, que quanto maior for a fração de borracha maior será a contribuição relativa para o inchamento.

Nestas amostras também se pôde perceber mudanças de propriedades pela observação das curvas de tensão vs. alongamento (Figura 4.49). O polipropileno puro apresenta um ponto de escoamento estreito e bem definido, com altas tensões e baixos alongamentos, caracterizando-se como um material relativamente frágil. Após o escoamento, o PP ainda consegue se alongar um pouco, mas logo sofre rompimento, pois como foi ensaiado a uma velocidade bastante alta para um termoplástico, não houve tempo suficiente para a reorganização e orientação das lamelas cristalinas paralelamente ao sentido da sollicitação mecânica, não se observando o aumento característico da tensão.

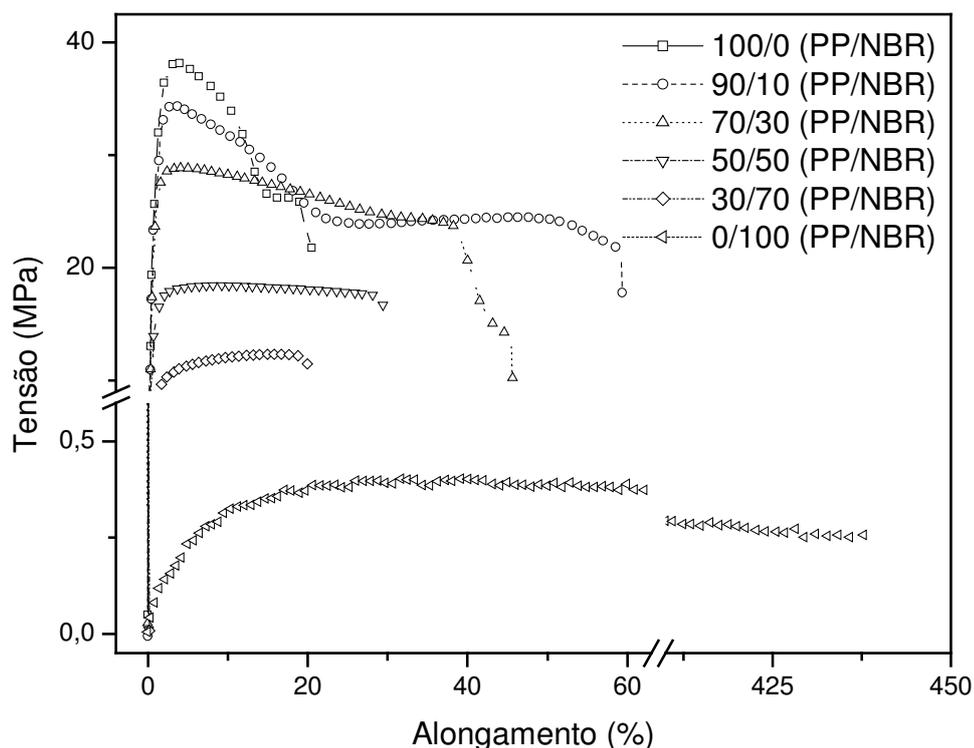


Figura 4.49 - Efeito da composição sobre as curvas de tensão vs. alongamento dos TPEs PP/NBR

O TPE com 10% de elastômero mostrou um comportamento bem mais dúctil, sem perda substancial de tensão, mantendo o mesmo perfil de curva do PP, porém com alongamento bem superior. A inserção de domínios elastoméricos reduz o número de interações entre as moléculas do polipropileno e como este não tem afinidade pela borracha, observa-se pequena queda de tensão.

Frações maiores de borracha provocam reduções nas tensões, principalmente no ponto de escoamento, o que leva a crer que inclusões de partículas de NBR afetam a cristalinidade do termoplástico, retardando o crescimento cristalino ou proporcionando a formação de cristais imperfeitos. Contudo, o acréscimo de elastômero reduz a queda de tensão após o ponto de escoamento [135].

Martuscelli e colaboradores estudaram o efeito da fase elastomérica sobre o comportamento de cristalinização de alguns elastômeros termoplásticos e relataram a presença de partículas de borracha em regiões intraesferulíticas [135].

Observações semelhantes foram realizadas por George e colaboradores em misturas de PP/NBR [118].

A queda no alongamento na ruptura, que também pode ser visto na Figura 4.50, é atribuída ao aumento do diâmetro médio das partículas de borracha com o aumento de sua concentração.

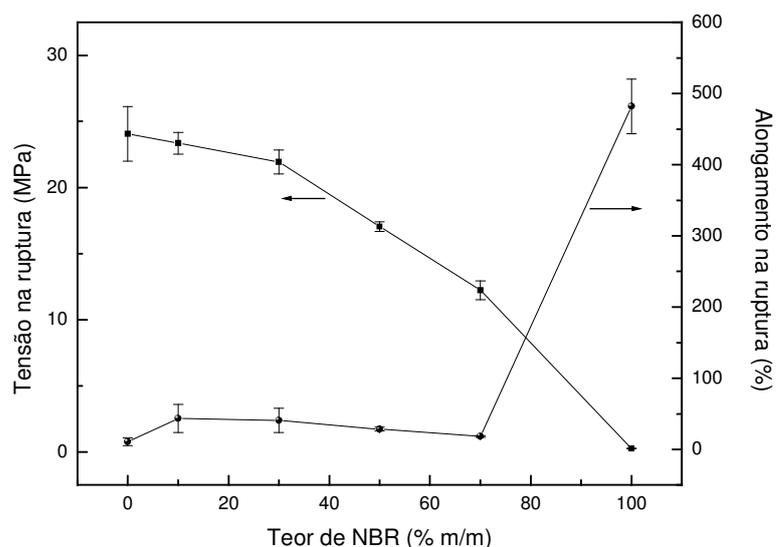


Figura 4.50 - Efeito da variação da composição sobre as propriedades de ruptura dos TPEs PP/NBR

A queda de tensão na ruptura com a concentração de NBR pode ser explicada por dois meios:

- (I) devido à baixa afinidade existente entre as fases, a tensão aplicada na matriz não é eficientemente transferida para a borracha nitrílica. Então, a maior parte da tensão recai sobre o polipropileno, que faz a tensão efetiva na matriz ser maior do que a tensão macroscópica da mistura polimérica. Esse efeito é tanto mais pronunciado quanto maior for a fração de NBR, ou seja, quanto menor a fração do PP;
- (II) o aumento da fração de elastômero provoca elevação do número e do tamanho das partículas, e como a adesão entre a matriz e a fase dispersa não é muito boa, com a aplicação de tensão, a probabilidade de formação de vazios na interface aumenta muito. Estes vazios coalescem e provocam a fratura prematura do material.

O alongamento no ponto de escoamento apresentou um comportamento quase simétrico ao da tensão, refletindo o aumento da natureza elastomérica dos TPEs (Figura 4.51). A tensão caiu em função das razões já mencionadas, enquanto que o alongamento permaneceu inalterado para os três primeiros pontos do gráfico, indicando que talvez a interferência da borracha nitrílica na estrutura cristalina do PP não tenha sido tão pronunciada para teores de até 30%.

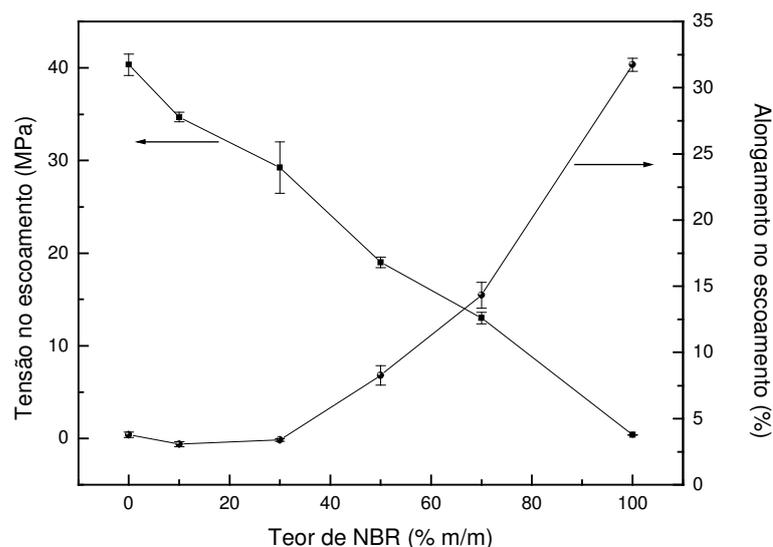


Figura 4.51 - Efeito da variação da composição sobre as propriedades de escoamento dos TPEs PP/NBR

Os valores de módulo (Figura 4.52) ratificam a idéia de uma menor variação na cristalinidade dos TPEs com baixos teores de borracha.

A adição de apenas 10% de borracha nitrílica gerou um aumento de trabalho necessário para a ruptura de aproximadamente 2,5 vezes, como se pode notar na Figura 4.53. O maior alongamento, com mais ou menos os mesmos níveis de tensão, foi a principal razão para esse excelente ganho de tenacidade. Ao passo que ao se adicionar mais borracha, a energia necessária para a fratura caiu em função da redução do alongamento na ruptura dos espécimes.

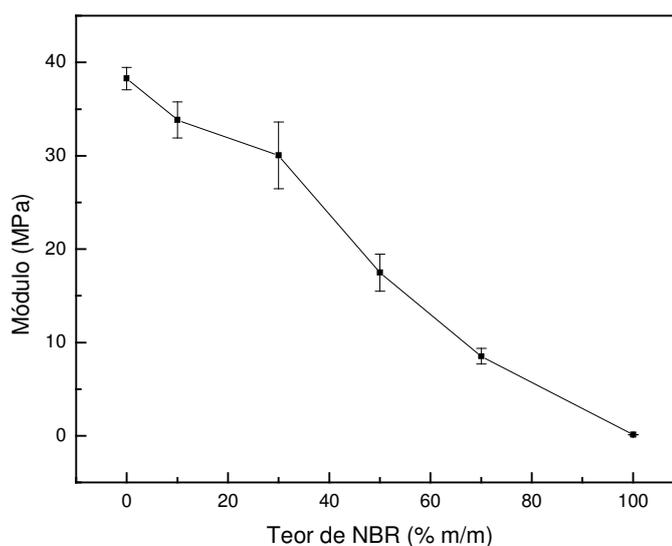


Figura 4.52 - Efeito da variação da composição sobre o módulo de Young dos TPEs PP/NBR

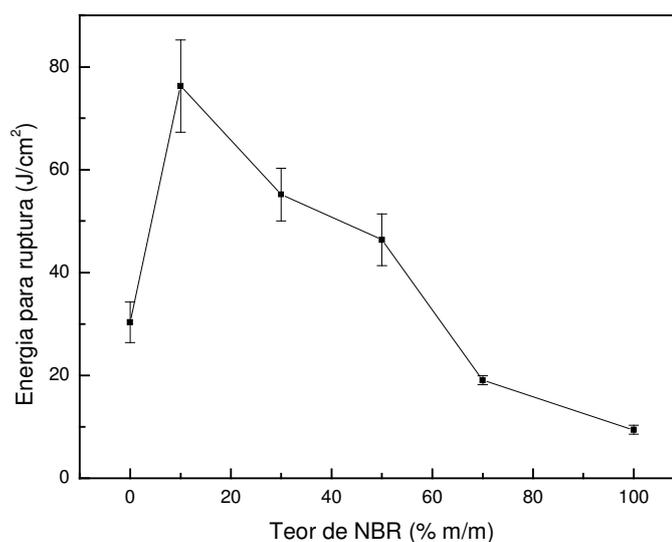


Figura 4.53 - Efeito da variação da composição sobre a energia necessária à ruptura dos TPEs PP/NBR

A borracha nitrílica pura, apesar de não ser um material frágil apresentou baixos valores de energia, pois mesmo sendo capaz de se alongar cerca de 500%, não resiste a décima parte da tensão suportada pelo PP, justificando o seu desempenho.

A Tabela 4.11 apresenta a influência da composição dos TPVs PP/NBR sobre algumas propriedades físicas.

É possível notar que a densidade aumentou quase linearmente com a concentração de borracha nitrílica, de forma bastante semelhante aos TPEs (Tabela 4.10), porém os valores medidos para os TPVs são superiores devido à vulcanização.

Tabela 4.11 - Propriedades físicas dos TPVs PP/NBR com diferentes composições

Composição (PP/NBR)	Densidade (g/cm ³)	Dureza (Shore A)	Ganho de massa em tolueno (% m/m)
100/0	0,9018	96	12,0
90/10	0,9235	95	25,1
70/30	0,9540	95	35,3
50/50	0,9844	95	60,0
30/70	1,0174	93	84,0
10/90	1,0546	86	112,3
0/100	1,0744	47	184,7

A dureza foi ainda menos sensível ao teor de borracha para os elastômeros termoplásticos vulcanizados do que para os TPEs, pois a vulcanização dinâmica aumentou a dureza da fase elastomérica, além de impedir a inversão de fases. Como a fração de polipropileno no TPV PP/NBR (10/90) é muito pequena, as partículas de borracha estão envolvidas por um filme delgado de PP. Como se sabe, ao se diminuir muito a espessura de um material, mesmo que muito rígido, este passa a demonstrar flexibilidade. Isso explica a queda de 7 unidades, em relação ao TPV PP/NBR (30/70), contudo, valor bem superior ao medido para o TPE PP/NBR (10/90).

A vulcanização dinâmica também influenciou positivamente o inchamento em tolueno. A maioria dos materiais ganhou menos massa do que seu análogo não vulcanizado, mas, curiosamente, o TPV de menor fração de borracha inchou quase o dobro em relação ao TPE correspondente, exatamente o comportamento oposto ao esperado.

Quando a resina fenólica foi adicionada à mistura, a borracha já se encontrava bem dispersa no polipropileno, de modo que, possivelmente, somente parte da resina fenólica tenha migrado para a fase da NBR, permanecendo boa parte na matriz, mesmo porque esta constituía 90% da massa fundida. Como já foi discutido, a resina fenólica pode reagir com o PP. Então a possível explicação para o fato deste TPV ter inchado muito, se deve ou à mudanças na fase cristalina do termoplástico ou ao aumento de polaridade deste, proporcionando maior afinidade pelo tolueno, o que aumentaria um pouco a sua contribuição para o ganho de massa e facilitaria a difusão do solvente até as partículas de borracha. Além disso, como a fase elastomérica deve ter recebido menos agente de cura, o grau de reticulação pode ter sido comprometido, permitindo maior inchamento do que o esperado.

Para misturas com teores maiores de borracha, a quantidade relativa de agente de cura disperso no PP é cada vez menor, tornando esse efeito menos importante frente ao aumento no grau de reticulação.

As curvas de tensão vs. alongamento para os TPVs (Figura 4.54) com diferentes composições apresentaram o mesmo padrão observado para os TPEs (Figura 4.49). Todavia, os alongamentos na ruptura foram menores, especialmente para a borracha vulcanizada pura. Outra diferença importante é o aumento de tensão que esta passou a suportar. O processo de vulcanização por ligar cadeias vizinhas ou segmentos da mesma cadeia aumenta as forças coesivas, ou seja, onde havia apenas interações físico-químicas são inseridas ligações químicas. Essa reticulação é a responsável pelo aumento da resistência à tensão da borracha em cerca de 6 vezes em relação a goma pura, e pela redução do alongamento experimentado por todas as misturas.

Pode-se observar que a vulcanização dinâmica aumentou um pouco a tensão na ruptura para os TPVs (Figura 4.55) em relação aos TPEs (Figura 4.50). Além disso, nota-se que a tensão na ruptura para os materiais com 10 e 30% de NBR não sofreram diminuição de seus valores como ocorreu para seus correspondentes não vulcanizados, possivelmente devido a maior resistência da borracha vulcanizada ou à compatibilização, ainda que pouco eficiente, promovida pela resina fenólica. Nos demais aspectos, é possível assumir as mesmas justificativas que para a série de TPEs.

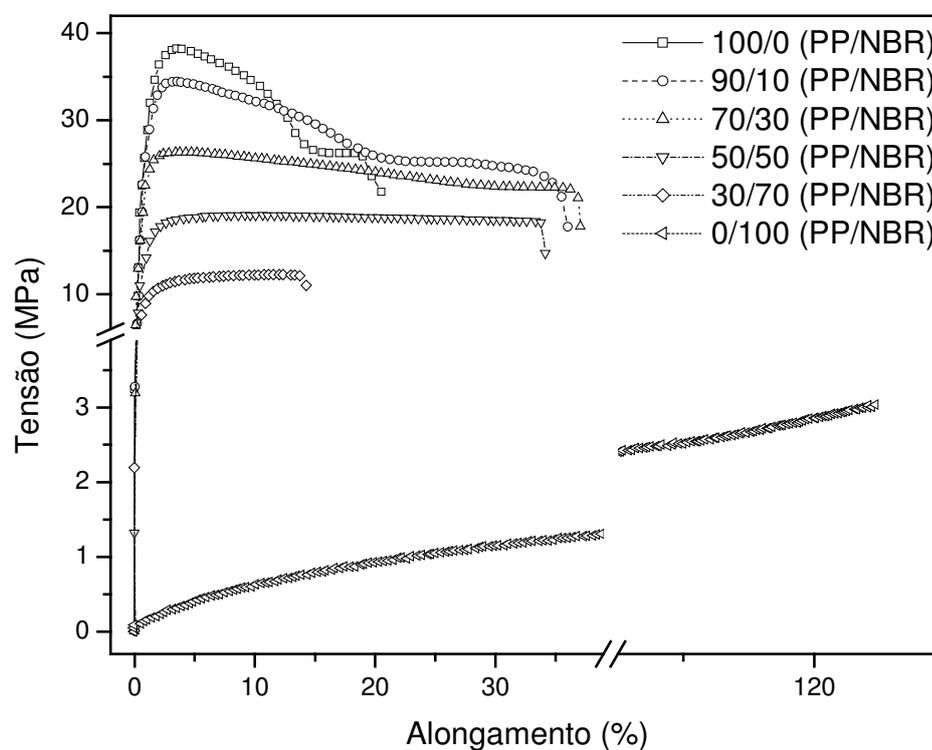


Figura 4.54 - Efeito da composição sobre as curvas de tensão vs. alongamento dos TPVs PP/NBR

As propriedades no ponto de escoamento, mostradas na Figura 4.56, apresentam o mesmo comportamento dos elastômeros não vulcanizados, devido às mesmas razões, mas com algumas pequenas diferenças. As tensões no escoamento apresentaram reduções modestas, enquanto que os alongamentos aumentaram ligeiramente. Isto corrobora os resultados obtidos para as amostras em que se variou o teor de agente de cura (Figuras 4.49-4.52).

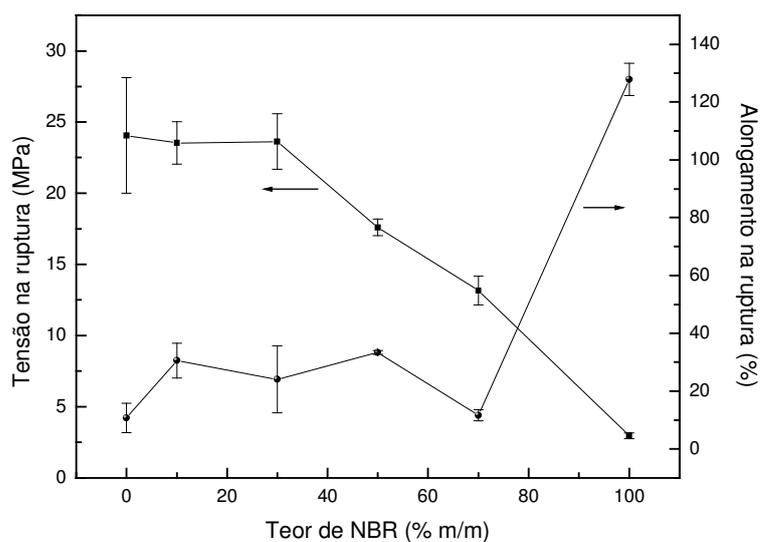


Figura 4.55 - Efeito da variação da composição sobre as propriedades de ruptura dos TPVs PP/NBR

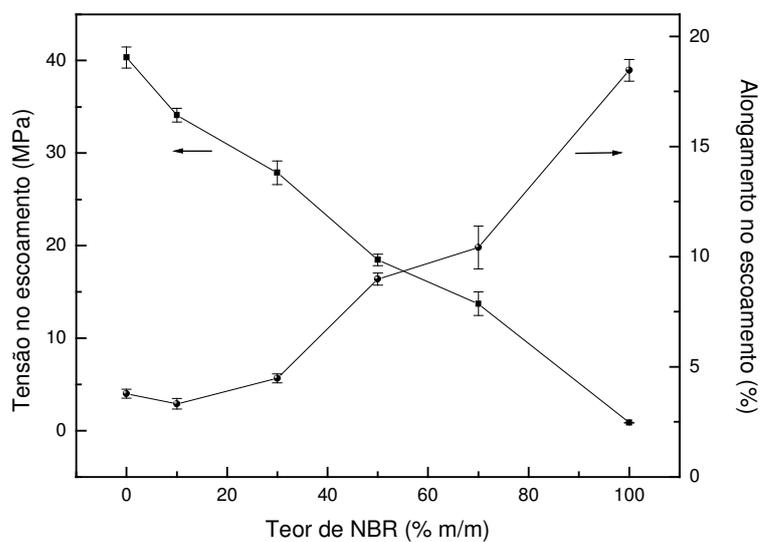


Figura 4.56 - Efeito da variação da composição sobre as propriedades de escoamento dos TPVs PP/NBR

O módulo de elasticidade (Figura 4.57) caiu com a concentração de borracha de maneira semelhante ao da série não curada (Figura 4.52).

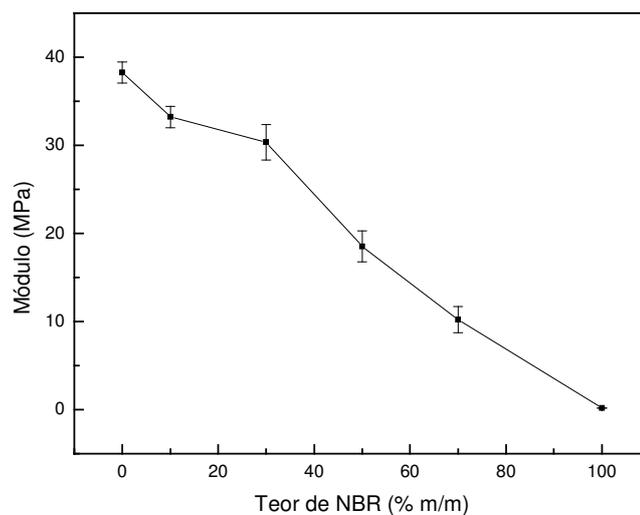


Figura 4.57 - Efeito da variação da composição sobre o módulo de Young dos TPVs PP/NBR

A Figura 4.58 mostra a influência da composição sobre a energia para a ruptura dos elastômeros termoplásticos vulcanizados.

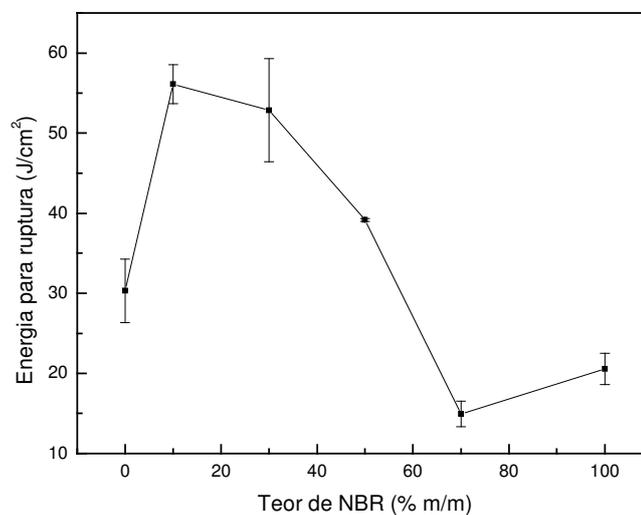


Figura 4.58 - Efeito da variação da composição sobre a energia necessária à ruptura dos TPVs PP/NBR

Verifica-se que houve uma considerável redução na energia com a vulcanização dinâmica. A queda de alongamento na ruptura causada pela cura da borracha é o principal fator de perda de ductilidade.

A quantidade ideal de borracha para a tenacificação do PP, de acordo com as Figuras 4.53 e 4.58, é 10%, tanto para os TPVs como para os TPEs. Porém, talvez o perfil de energia mude com a compatibilização, já que o trabalho necessário ao rompimento dos corpos de prova de tração para o TPV PP/NBR 50/50 com 5% de PPMA foi de 110 J/cm², cerca de três vezes o valor para o mesmo material não compatibilizado e bem maior do que o atingido pelo TPE PP/NBR (50/50).

4.3.3 Resistência a óleo

Para avaliar a influência da vulcanização dinâmica e da compatibilização reativa sobre a resistência ao óleo dos TPVs PP/NBR (50/50) foram realizadas medidas de propriedades mecânicas, após a imersão dos corpos de prova em óleo ASTM nº3 a 100°C por 70 h. Os resultados são mostrados nas Figuras 4.59 a 4.62.

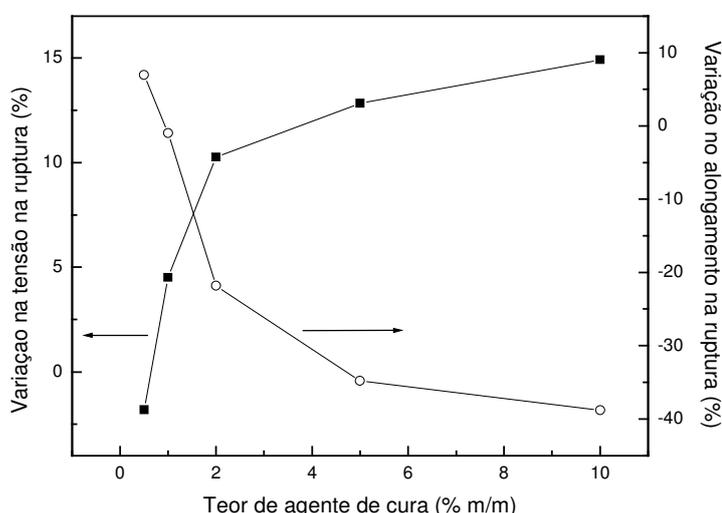


Figura 4.59 - Efeito da variação do teor do agente de cura sobre as propriedades de ruptura dos TPVs PP/NBR (50/50), após a imersão em óleo

Analisando a Figura 4.59, percebe-se uma elevada simetria entre as curvas de variação na tensão e no alongamento na ruptura após a imersão em óleo. A tensão cresceu com a concentração de agente de cura, enquanto que o alongamento diminuiu. Isso sugere a ocorrência de pós-cura da borracha nas condições de ensaio. Resultado bem semelhante foi relatado por Mousa e colaboradores para elastômeros termoplásticos vulcanizados de PVC/NBR curados com sistema a base de enxofre [136]. Todavia, os TPVs PVC/NBR apresentaram decaimento exponencial para o alongamento e um crescimento de tensão exponencial, ao passo que os TPVs PP/NBR estudados neste trabalho exibiram um aumento quadrático. Contudo, ao se comparar estes resultados com os obtidos nos ensaios de tração (Figura 4.40), verificou-se que a tensão na ruptura dos TPVs PP/NBR, ao contrário, sofreu uma ligeira redução com o aumento da vulcanização, indicando que as grandes variações da tensão na ruptura devem ter outra origem.

Curiosamente, as mudanças na tensão no ponto de escoamento seguem de perto as alterações na ruptura, da mesma forma, contrariando as propriedades mostradas na Figura 4.41. Estes resultados sugerem a ocorrência de reorganização cristalina no polipropileno. Provavelmente, nas condições de ensaio empregadas, não foi possível observar os efeitos deletérios do envelhecimento dos espécimes imersos em óleo, mas o efeito do recozimento sobre a estrutura cristalina do PP.

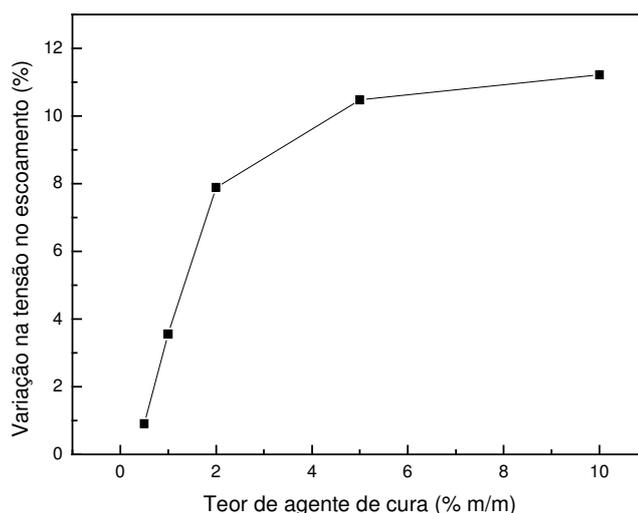


Figura 4.60 - Efeito da variação do teor do agente de cura sobre a tensão de escoamento dos TPVs PP/NBR (50/50), após a imersão em óleo

Vleeshouwers estudou as formas cristalográficas α e β do polipropileno isotático e afirmou que ocorre uma transição da forma β para a forma α durante o aquecimento a temperaturas em torno de 100°C [132].

O'Kane e colaboradores verificaram que o aquecimento de polipropileno, após ter sofrido o tratamento de têmpera, passa por uma reestruturação cristalina, onde a fase paracristalina se converte na forma α a partir de 60°C [137]. Outros pesquisadores também relataram o mesmo fenômeno para temperaturas em torno de 70 a 80°C [138].

Como a forma α tem melhores propriedades em ensaios de tração do que a β [132,139,140], e como pode haver aumento de cristalinidade na temperatura utilizada para os ensaios de resistência a óleo, os resultados obtidos são coerentes.

Diferente do observado anteriormente, as tensões na ruptura, assim como no ponto de escoamento, não apresentaram alterações significativas para a série compatibilizada, dada a baixa amplitude de variação dos resultados medidos. Em contrapartida, o alongamento, após a imersão, aumentou sensivelmente para todos os teores de PPMA.

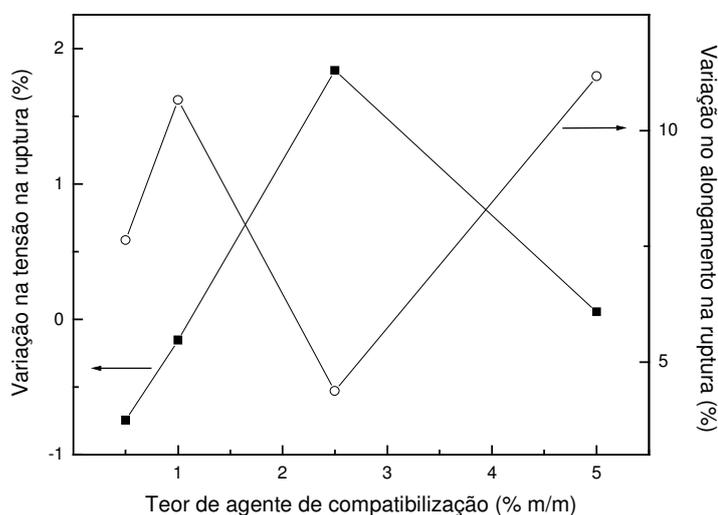


Figura 4.61 - Efeito da variação do teor do agente de compatibilização sobre as propriedades de ruptura dos TPVs PP/NBR (50/50), após a imersão em óleo

Segundo a reometria de torque (Figura 4.29), as misturas compatibilizadas produziram, após a adição de agente de cura, um aumento de torque com o tempo e, como já foi sugerido, de temperatura. Essas maiores temperaturas e tensões de mistura podem também ter gerado elevação no grau de reticulação, tornando, portanto, o posterior aquecimento, durante o ensaio de resistência a óleo, inócuo em relação a efeitos de pós-cura. Não obstante, isso não explica satisfatoriamente o comportamento observado. Ao se comparar com os resultados de inchamento (Tabela 4.9), percebe-se que tanto o alongamento quanto o inchamento seguem o mesmo padrão, logo devem ter origem nas mesmas causas.

Os resultados de tensão na ruptura e no escoamento após a imersão em óleo ficaram inalterados, provavelmente, porque como devem ter maior grau de cristalinidade do que os TPVs não compatibilizados não se beneficiaram do recozimento. Isso confirma que as maiores tensões de escoamento e módulo obtidos nos ensaios normais de tração (Figuras 4.46 e 4.47) têm origem no efeito que a introdução de cadeias de polímero com menor peso molecular provoca sobre a cristalinidade.

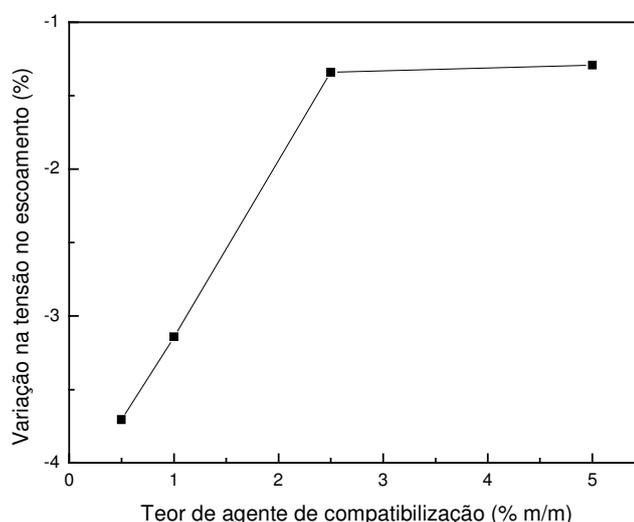


Figura 4.62 - Efeito da variação do teor do agente de compatibilização sobre a tensão de escoamento dos TPVs PP/NBR (50/50), após a imersão em óleo

Os resultados obtidos foram superiores aos descritos na literatura para TPVs PP/NBR compatibilizados com polietileno clorado e altamente clorado, polipropileno

graftizado com anidrido maleico e polipropileno clorado em concentrações de 2 a 18% m/m [30] e para os TPVs PVC/NBR, sendo estes últimos considerados especialidades elastoméricas de médio desempenho [136].

4.3.4 Tenacidade à fratura no estado de deformação plana e taxa de liberação de energia crítica de deformação

Os ensaio de fratura para as amostras estudadas revelaram que apenas o polipropileno puro apresentou uma falha súbita (frágil), todas as demais amostras fraturaram de maneira menos abrupta (com algum grau de ductilidade).

Inicialmente, foram adotadas duas abordagens da mecânica de fratura linear elástica (MFLE) para a análise de fratura dos materiais ensaiados: o fator de intensidade de tensão (K) e o critério de energia (G). Ambos relacionam as tensões aplicadas na condição crítica (fratura) à resistência do material e a um tamanho de falha.

Na extremidade de uma falha, todas os componentes de tensão são proporcionais a uma constante, K . Se essa constante é conhecida, toda a distribuição de tensões na extremidade de uma trinca podem ser calculadas. Essa constante, conhecida como fator de intensidade de tensão, caracteriza as condições da ponta de uma trinca de materiais sob condição elástica linear do sólido. Se é assumido que o material falha para uma combinação crítica de tensão e deformação local, então a fratura deve ocorrer em uma intensidade de tensão crítica, K_{IC} . Por isso K_{IC} é uma medida da tenacidade à fratura, onde o índice I corresponde ao modo de carregamento específico [141].

A abordagem pelo critério de energia estabelece que a fratura ocorre quando a energia aplicada ao crescimento da trinca é suficiente para superar a resistência do material. A resistência do material à fratura pode ser avaliada a partir da taxa de liberação de energia, G . Esse parâmetro pode incluir a energia de superfície, trabalho de deformação plástica, ou outro tipo de energia de dissipação associado com a propagação da trinca. A taxa de liberação de energia, G_I , é definida como a variação na energia potencial com a área da trinca para materiais com

comportamento linear elástico. No momento da fratura, G é igual a G_{IC} , taxa de liberação de energia crítica, a qual é uma medida da tenacidade (o índice I é associado ao modo de carregamento correspondente) [141].

O fator de intensidade de tensão crítica, K_{IC} , e a taxa de liberação de energia crítica de deformação, G_{IC} , das amostras foram calculadas e são mostradas na Tabela 4.12, assim como os resultados de alguns testes de validação.

Verifica-se, pelos dados da Tabela 4.12, que foi possível calcular o K_{IC} e o G_{IC} somente para o polipropileno.

Apesar de K_{IC} e G_{IC} serem propriedades independentes das dimensões dos corpos de prova ou de sua geometria, variam com o peso molecular, microestrutura, velocidade e temperatura de ensaio. Isto torna difícil fazer a comparação com os resultados encontrados na literatura, porém os valores calculados no presente trabalho são da mesma ordem de grandeza daqueles citados por Gensler, Zebarjad e Aurrekoetxea [142-144].

O ensaio de tenacidade à fratura no estado de deformação plana foi realizado em um corpo de prova, no qual se introduziu intencionalmente um defeito para garantir que a zona de processamento se localizasse na extremidade da trinca, de modo a tornar as imperfeições internas negligenciáveis. Uma vez que se controla a influência da geometria e das dimensões do corpo de prova, é possível avaliar a resistência dos materiais sem outras interferências externas, estando a tenacidade subordinada apenas a características intrínsecas ao material [141].

A Figura 4.63 mostra um gráfico de carga vs. deslocamento para o polipropileno. Pode-se notar que o PP se comporta como um sólido elástico linear nas condições de análise, conforme demonstra o teste de validação de $P_{m\acute{a}x}/P_q$ na Tabela 4.12. A tensão cresce quase linearmente até a carga máxima e o corpo de prova se rompe de maneira frágil. A superfície de fratura das amostras de PP não apresentaram rugosidade. Mesmo assim o polipropileno foi capaz de resistir a cargas relativamente altas, sem evidências claras da presença de zona de deformação plástica.

Tabela 4.12 - Resultados dos ensaios de tenacidade à fratura e testes de validação para o polipropileno e TPVs PP/NBR com diferentes composições

Polipropileno puro					
	P_q (KN) ^a	P_{max}/P_q ^b	K_{IC} (MPa.m ^{1/2})	$2,5(K_q/\sigma_y)^2$ ^b	G_{IC} (KJ/m ²)
cp1 ^c	0,255	1,00	6,75	0,0694	615,77
cp2 ^c	0,246	1,00	6,54	0,0653	559,91
cp3 ^c	0,271	1,02	6,98	0,0743	678,95
Média			6,76		618,21
Desvio			0,22		59,55

TPV PP/NBR (90/10)		
	P_q (KN)	P_{max}/P_q
cp1 ^c	0,201	1,36
cp2 ^c	0,180	1,57
cp3 ^c	0,173	1,63

TPV PP/NBR (70/30)		
	P_q (KN)	P_{max}/P_q
cp1 ^c	0,0878	2,06
cp2 ^c	0,0898	2,03
cp3 ^c	0,0912	2,05

^a carga utilizada no cálculo de K_q ^b testes de validação ^c corpo de prova

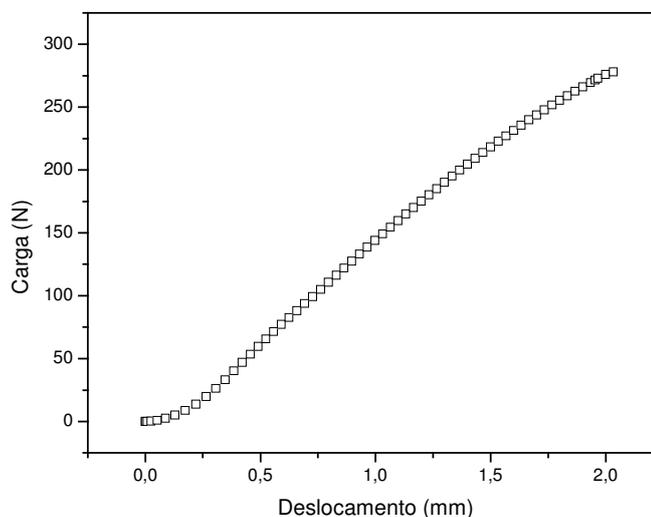


Figura 4.63 - Curva carga vs. deslocamento para o polipropileno puro

A mecânica de fratura elástica linear só é válida para materiais com propriedades não lineares se a deformação plástica estiver confinada à uma pequena região ao redor da ponta da trinca. Em muitos materiais, é virtualmente

impossível caracterizar o comportamento de fratura com a MFLE, e um modelo de mecânica de fratura alternativo é necessário [141].

A mecânica da fratura elasto-plástica (MFEP) se aplica a materiais que exibem um comportamento não linear com deformação plástica relativamente alta. Para muitos polímeros, a abordagem mais apropriada para a caracterização da fratura é a integral J. A integral J é um parâmetro que descreve as condições da ponta da trinca em materiais elasto-plásticos [141].

Todas as misturas (TPVs e TPEs) examinadas não seguiram um comportamento linear elástico e não podem ser analisados pela teoria da mecânica de fratura linear elástica. Portanto, para avaliar a tenacidade dos elastômeros termoplásticos e do polipropileno, utilizou-se um critério de energia, que é proporcional a integral J, e consiste na comparação da área sob a curva carga vs. deslocamento até a carga máxima normalizada pela área de ligação, de modo que é possível analisar a variação de tenacidade dentro do universo dos materiais pesquisados.

As curvas carga vs. deslocamento para os TPEs com diferentes composições são mostradas na Figura 4.64.

Pode-se notar que a adição de apenas 10% de borracha já é suficiente para causar mudanças no comportamento do PP. A fratura passou a ocorrer somente após declive gradual da carga. A inclinação da curva reflete a redução no módulo já observado (Figura 4.52), enquanto que a carga máxima na região elástica sofre uma pequena queda. A partir desse ponto, inicia-se a deformação plástica. O aumento de tenacidade (Figura 4.65) para este material se deve à mudança no mecanismo de deformação. A incorporação de elastômero a polímeros frágeis, em estados de tensão de alta triaxialidade, é um meio muito eficiente de se aumentar a tenacidade.

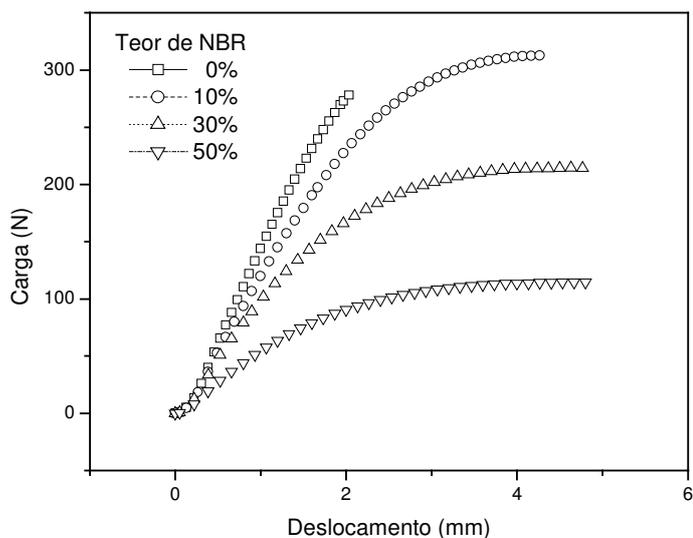


Figura 4.64 - Efeito da variação da composição sobre a curva carga vs. deslocamento do ensaio de tenacidade dos TPEs PP/NBR

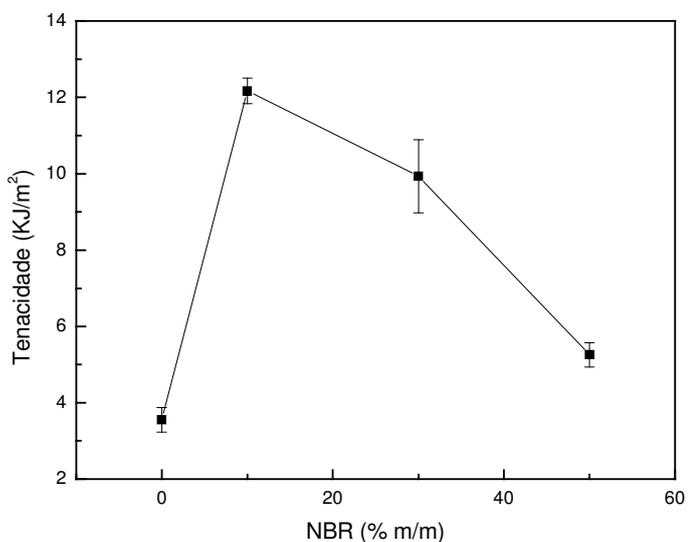


Figura 4.65 - Efeito da variação da composição sobre a tenacidade dos TPEs PP/NBR

A tenacificação de polímeros por partículas elastoméricas já foi bastante estudado. Verificou-se que essas partículas promovem o escoamento por cisalhamento na matriz e um esbranquiçamento das superfícies de fratura, gerado por alta concentração de microvazios. Esses vazios são formados pela cavitação das

partículas de borracha, essencial na tenacificação das misturas, que aliviam a concentração de tensões ao seu redor [145-152].

À medida que se aumenta a fração de borracha, ocorre redução gradual da região elástica com aumento considerável da zona plástica, porém o material passa a resistir a cargas cada vez menores, perdendo assim resistência. Provavelmente, essa queda está associada a mudanças na morfologia, uma vez que o tamanho dos domínios elastoméricos deve aumentar com a concentração de NBR.

O comportamento das curvas carga vs. deslocamento dos TPVs, apresentados na Figura 4.66, com diferentes composições parecem acompanhar a mesma tendência que para a série dos TPEs. Entretanto, os níveis de carga suportados, tanto na região elástica como a carga máxima, sofreram uma pequena diminuição. Outro aspecto importante é o declínio do deslocamento necessário para se atingir a carga máxima, ou seja, as amostra vulcanizadas dinamicamente sofreram menor deformação plástica. A reticulação da fase elastomérica provoca perda de mobilidade com a ligação química entre cadeias diferentes. Essa perda de mobilidade dificulta o escoamento das moléculas, reduzindo a capacidade de se alongarem e de cavitarem [147,149,153-155].

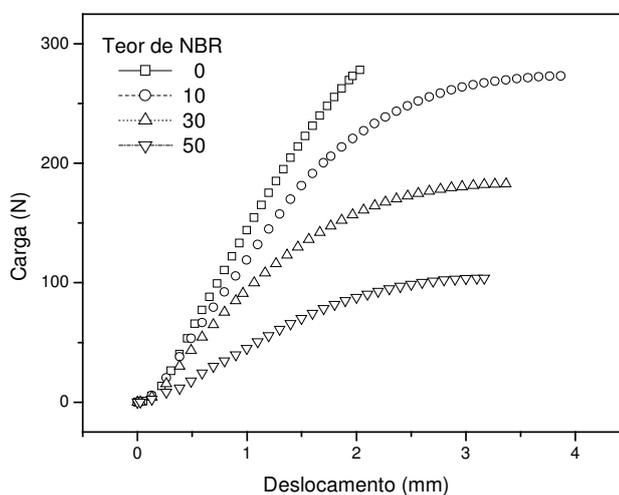


Figura 4.66 - Efeito da variação da composição sobre a curva carga vs. deslocamento do ensaio de tenacidade dos TPVs PP/NBR

O resultado das modificações introduzidas pela vulcanização da NBR são evidenciadas na Figura 4.67, na qual se nota que o TPV com teor de NBR de 50% apresentou menor tenacidade do que o polipropileno puro.

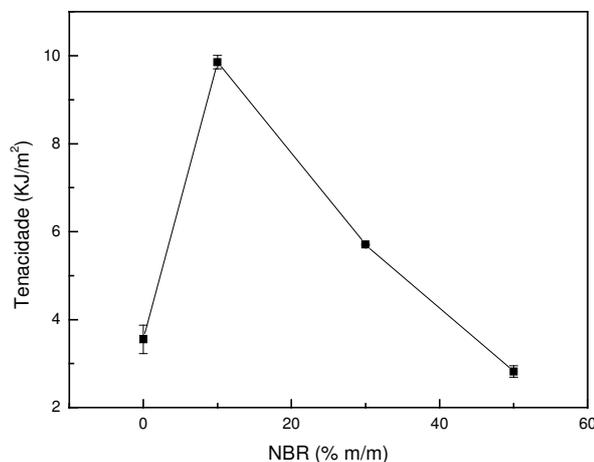


Figura 4.67 - Efeito da variação da composição sobre a tenacidade dos TPVs PP/NBR

Examinando a Figura 4.68, nota-se que o teor de agente de cura exerce influência limitada sobre a tenacidade das misturas. O fator preponderante na tenacificação dos elastômeros termoplásticos é a composição. As curvas são bem próximas umas das outras, mas pode-se notar a tendência de diminuição do deslocamento com o teor de agente de cura, como era de se esperar. Contudo, o TPV com 2% de resina fenólica apresentou cargas e deslocamentos altos, melhorando a sua tenacidade, como pode ser verificado na Figura 4.69.

Para tentar explicar esse resultado inesperado deve-se recorrer a outras caracterizações. Segundo a Figura 4.42, o módulo sofre uma queda expressiva com a adição de 2% de resina fenólica, indicando a redução de cristalinidade. Todavia, isso não justifica o comportamento anômalo, uma vez que maiores teores de agente de cura também reduzem o módulo. Examinando a variação do parâmetro de processamento (Figura 4.28), nota-se que o mínimo da curva é exatamente em 2% de resina, mostrando que até esse valor a resina fenólica exerce uma ação plastificante, sem aumento substancial do grau de reticulação. Esses fatores aumentam o alongamento na ruptura, levando a uma área sob a curva maior, melhorando a ductilidade. Essa melhora, além do efeito compatibilizante que o

agente de cura pode estar proporcionando, pode ser a causa do aumento na tenacidade deste TPV.

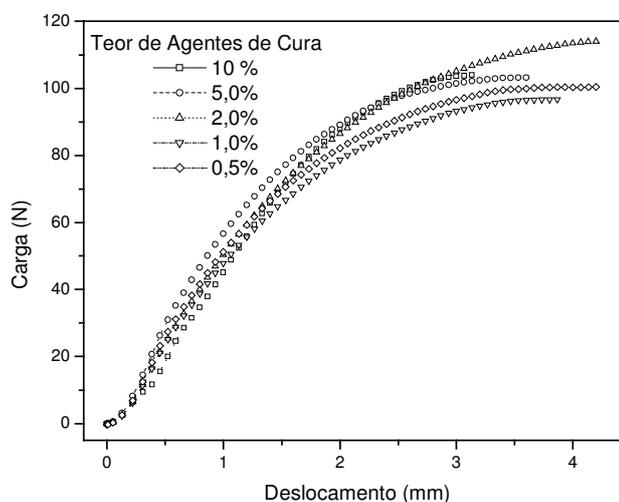


Figura 4.68 - Efeito da variação do teor de agente de cura sobre a curva carga vs. deslocamento do ensaio de tenacidade dos TPVs PP/NBR (50/50)

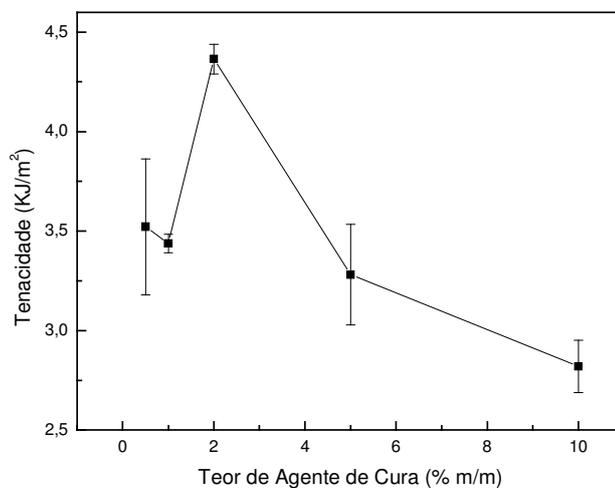


Figura 4.69 - Efeito da variação do teor de agente de cura sobre a tenacidade dos TPVs PP/NBR (50/50)

A série compatibilizada apresenta desempenho conforme o esperado (Figuras 4.70 e 4.71), pois como a compatibilização pode aumentar a adesão entre as fases, ou seja aumentam as forças coesivas do material, é necessário cada vez mais energia para propagar a trinca, pela criação de novas superfícies de fratura. Não se

pode deixar de associar também o efeito compatibilizante à variação do tamanho das partículas dispersas, as quais devem se tornar cada vez menores com o aumento do teor de compatibilizante, pelo menos até um limite crítico.

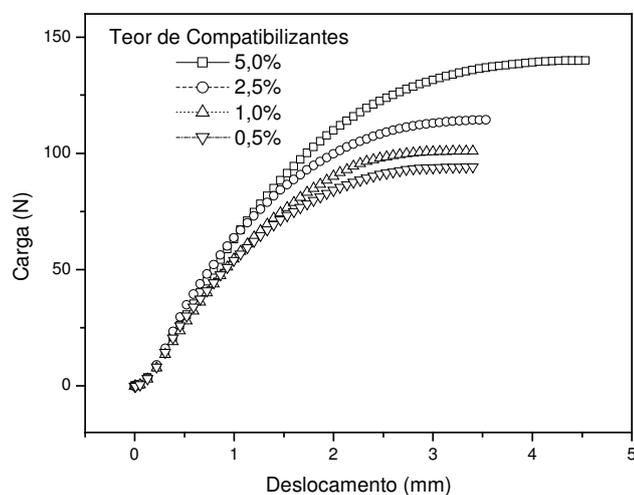


Figura 4.70 - Efeito da variação do teor de agente de compatibilização sobre a curva carga vs. deslocamento do ensaio de tenacidade dos TPVs PP/NBR (50/50)

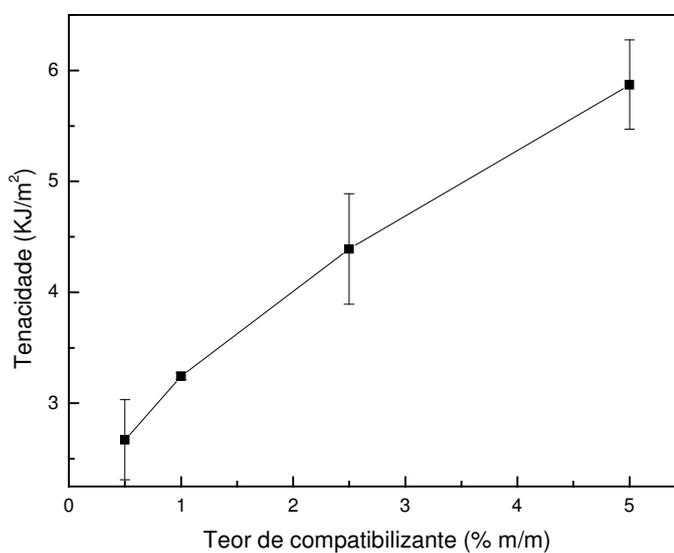


Figura 4.71 - Efeito da variação do teor de agente de compatibilização sobre a tenacidade dos TPVs PP/NBR (50/50)

4.3.5 Difração de raios-X (WAXS)

Os difratogramas para as amostras de PP e suas misturas apresentaram quatro picos intensos característicos em valores de 2θ em torno de $13,9^\circ$, $16,7^\circ$, $18,4^\circ$ e $21,0^\circ$, correspondendo às difrações dos planos [110], [040], [130] e [111].

Os graus de cristalinidade relativos foram calculados baseado nos percentuais das áreas sob esses picos em relação às áreas totais, os quais são apresentados nas Figuras 4.72 a 4.75.

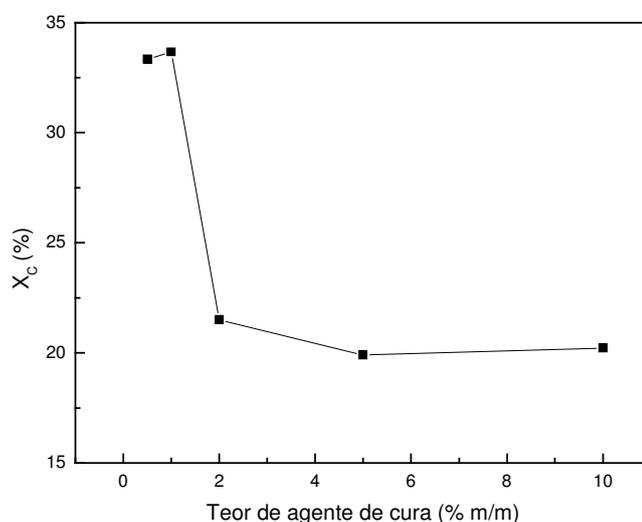


Figura 4.72 - Efeito da variação do teor do agente de cura sobre o grau de cristalinidade relativo dos TPVs PP/NBR (50/50)

Pode-se notar que as amostras com 0,5 e 1% de agente de cura possuem o mesmo grau de cristalinidade. Ao serem aumentados os teores de resina fenólica, os graus de cristalinidade caem consideravelmente e permanecem aproximadamente constantes.

Os resultados de cristalinidade apresentam boa correlação com as observações realizadas para as propriedades mecânicas, especialmente ao se compararem esses dados aos das Figuras 4.42 e 4.60.

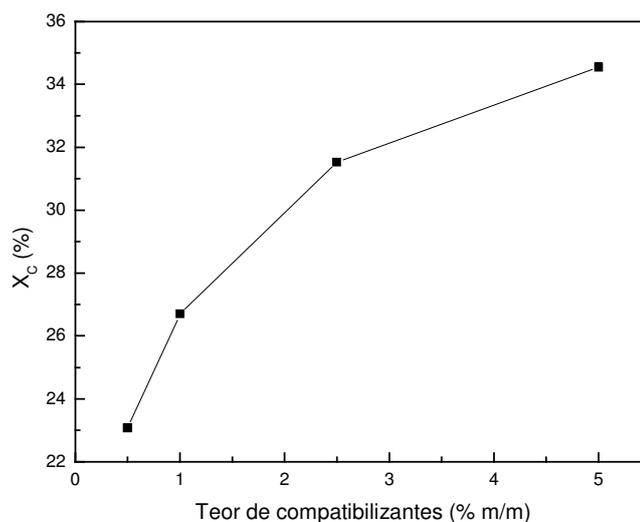


Figura 4.73 - Efeito da variação do teor do agente de compatibilização sobre o grau de cristalinidade relativo dos TPVs PP/NBR (50/50)

O PPMA promoveu um aumento progressivo no grau de cristalinidade com o aumento de sua concentração, conforme esperado. O PPMA, por possuir um peso molecular inferior ao da matriz, provocou aumento na mobilidade das cadeias, provocando a aceleração da cinética de cristalinização. Esse aumento de cristalinidade explica alguns aspectos das propriedades mecânicas antes e após a imersão em óleo (Figuras 4.46, 4.47 e 4.62).

Observa-se que a adição de apenas 10% de borracha é capaz de reduzir apreciavelmente a cristalinidade do polipropileno (Figura 4.74). Aumentos subsequentes da fração de NBR proporcionam diminuições pouco intensas até 70%, onde se nota uma queda mais acentuada. É bem possível que esse fenômeno tenha relação com a morfologia.

Para a série de TPVs, na qual se varia a composição, o comportamento do grau de cristalinidade reproduz o mesmo padrão da série de TPEs, embora para teores de borracha acima de 30% a cristalinidade seja um pouco menor do que nos materiais não vulcanizados.

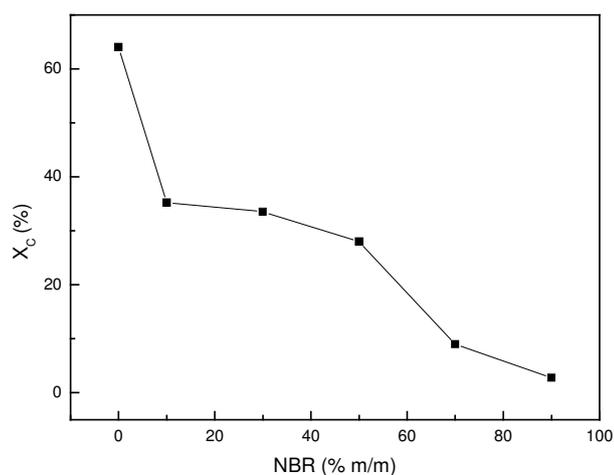


Figura 4.74 - Efeito da variação da composição sobre o grau de cristalinidade relativo dos TPEs PP/NBR

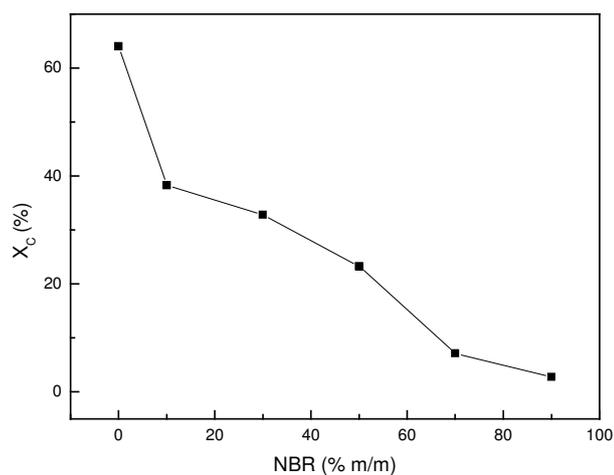


Figura 4.75 - Efeito da variação da composição sobre o grau de cristalinidade relativo dos TPVs PP/NBR

A relação entre as quantidades de resina fenólica e de borracha foi mantida constante, isto é, a massa de agente de cura cresceu a medida que o teor de NBR subiu. Assim, a influência da resina é mais acentuada para as maiores frações de borracha nitrílica.

4.3.6 Análise Morfológica

Neste estudo, as fotomicrografias também foram realizadas utilizando a microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados, empregando a técnica de contraste por tingimento com OsO₄. As amostras foram coletadas ao final do processamento da mistura e deixadas resfriar até a temperatura ambiente naturalmente.

Na Figura 4.76 pode-se observar como os compatibilizantes alteram a morfologia nas misturas PP/NBR (50/50).

O TPV não compatibilizado apresentou uma morfologia irregular com tamanhos de partículas relativamente grandes. É possível verificar a existência de alguns agregados de borracha.

A diferença entre a primeira amostra e as compatibilizadas com 2,5% e 5% é notável. Percebeu-se claramente a acentuada redução de tamanho de partícula com a compatibilização.

A diferença de diâmetro dos domínios elastoméricos entre as duas amostras compatibilizadas é difícil de avaliar, devido às formas distintas das partículas. O TPV menos concentrado desenvolveu uma morfologia mais arredondada, enquanto que o outro exibiu aspecto alongado. Como se sabe a esfera é a forma geométrica com menor relação superfície/volume, conseqüentemente, é geralmente a forma mais comumente observada para a fase dispersa em misturas polimérica imiscíveis. Nessas misturas, as cadeias dos polímeros dos componentes não possuem afinidade pela outra fase (alta tensão interfacial), e continuam interagindo entre si, minimizando o contato com as moléculas diferentes. A variação na razão de aspecto para o TPV com 5% de PPMA sugere que houve uma redução na tensão interfacial em relação ao material menos concentrado. Isso, em um campo de fluxo cisalhante, permitiu uma deformação adicional e os copolímeros formados *in situ* pela compatibilização reativa estabilizaram essa morfologia.

Esta sugestão está de acordo com o mecanismo proposto para o desenvolvimento de morfologia de misturas poliméricas imiscíveis, observadas em misturadores de câmara interna, extrusoras e misturador estático para misturas reativas e não reativas. Esse mecanismo prevê a deformação de partículas em

fibras, as quais, após a aplicação de energia suficiente, se quebram em partículas menores com o diâmetro aproximadamente igual à dimensão lateral da fibra original [90,156-158].

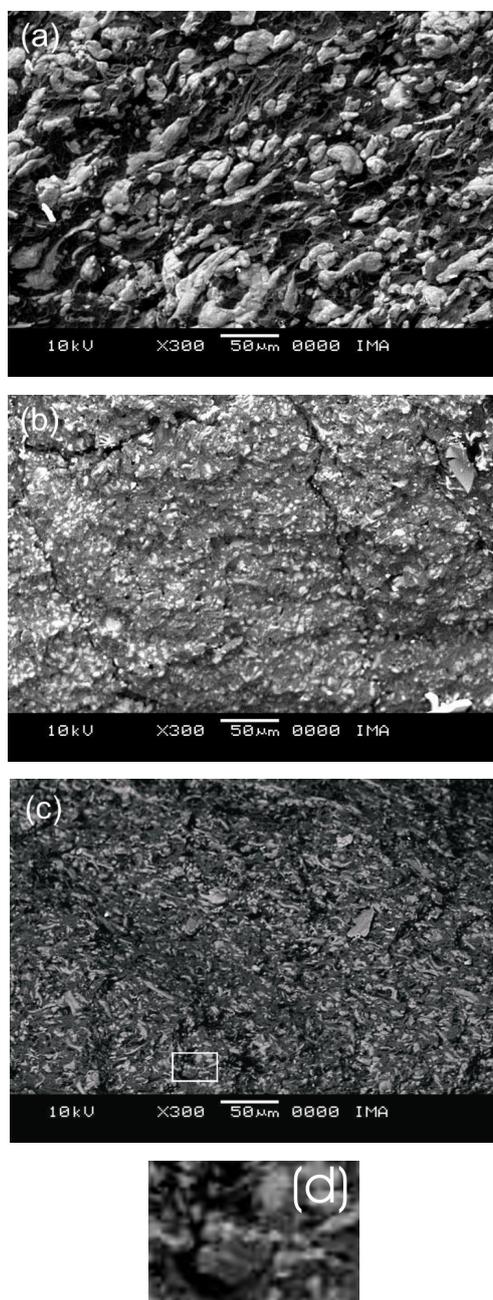


Figura 4.76 - Fotomicrografias dos TPVs PP/NBR (50/50) (a) não compatibilizado, (b) com 2,5% de agente de compatibilização, (c) com 5% de agente de compatibilização e (d) ampliação da área destacada em (c)

A Figura 4.76d mostra a ampliação da área em destaque na Figura 4.76c, onde cerca de cinco partículas aproximadamente esféricas e de mesmo tamanho, muito próximas umas das outras, e alinhadas, corroboram a suposição levantada.

A influência da compatibilização sobre o diâmetro médio dos domínios de borracha nitrílica pode ser verificada na Figura 4.77.

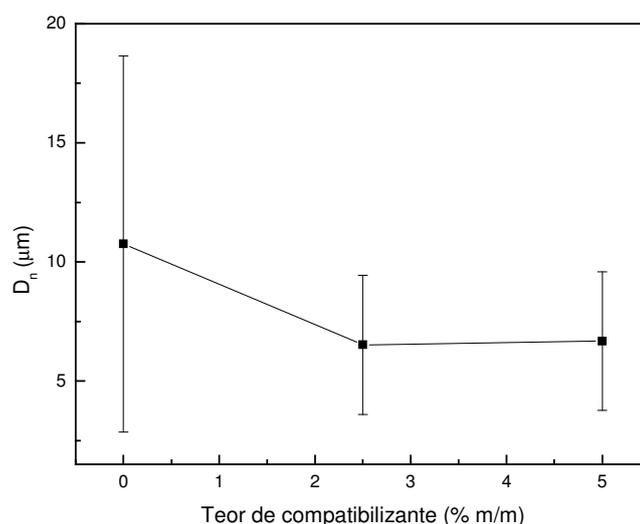


Figura 4.77 - Efeito da variação do teor de agente de compatibilização sobre o diâmetro médio das partículas da fase dispersa nos TPVs PP/NBR (50/50)

Fica claro, não só a redução do tamanho médio de partículas como também a expressiva queda em seu grau de dispersão com a presença dos compatibilizantes. Não houve distinção entre o tamanho da fase dispersa ou em seu grau de dispersão para as amostras compatibilizadas. Isso condiz com os torques estabilizados (Figura 4.40) e os valores de densidade e inchamento (Tabela 4.9) bem próximos obtidos para esses materiais.

Pode-se notar, no histograma de distribuição de tamanho de partícula (Figura 4.78) que a maior parte dos domínios de borracha medidos se encontram no intervalo de 3 a 12 μm , porém existem muitas partículas com diâmetros bem maiores, provavelmente referente aos agregados observados na fotomicrografia da Figura 4.76a.

Os histogramas dos TPVs compatibilizados com 2,5 (Figura 4.79) e 5% de PPMA (Figura 4.80) revelam, apesar de apresentarem o mesmo D_n , uma maior

assimetria para o material compatibilizado com 2,5% de PPMA, exibindo partículas com tamanhos maiores. Isto vem ratificar os indícios observados na Figura 4.76c e explica algumas diferenças em propriedades já discutidas nesta Tese (Figuras 4.31, 4.45, 4.48 e 4.66).

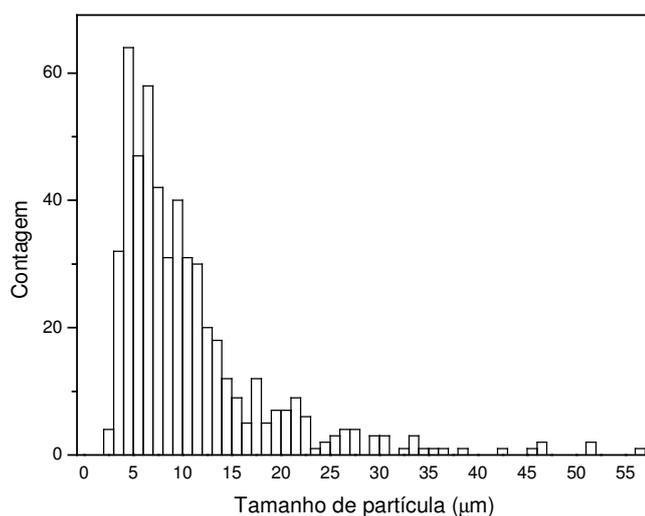


Figura 4.78 - Distribuição de tamanhos de partícula da fase dispersa para o TPV PP/NBR (50/50) não compatibilizado

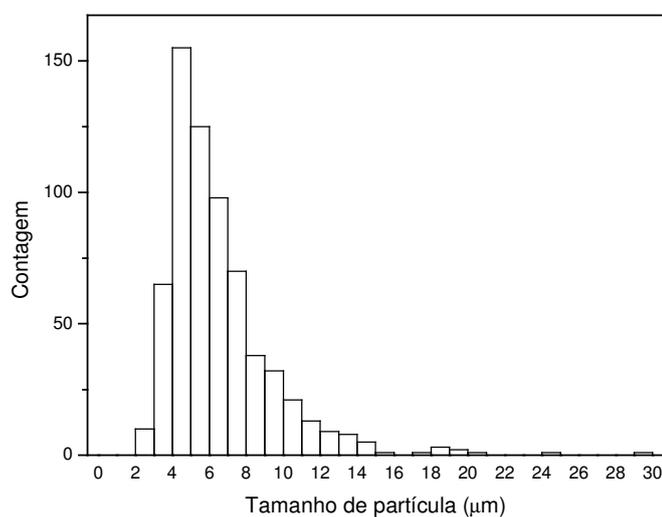


Figura 4.79 - Distribuição de tamanhos de partícula da fase dispersa para o TPV PP/NBR (50/50) compatibilizado com 2,5% de PPMA

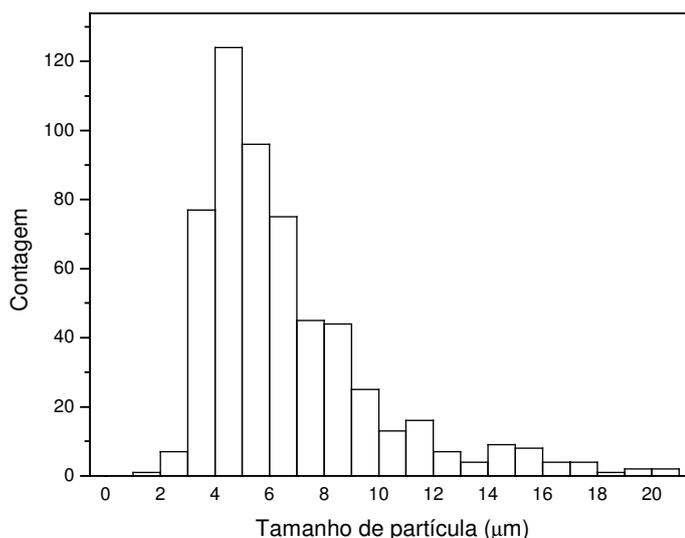


Figura 4.80 - Distribuição de tamanhos de partícula da fase dispersa para o TPV PP/NBR (50/50) compatibilizado com 5% de PPMA

A Figura 4.81 mostra o efeito da variação da composição sobre a morfologia dos TPEs e dos TPVs PP/NBR.

As misturas com baixas frações de borracha mostraram uma morfologia com partículas pequenas e razoavelmente uniformes. Não foi possível avaliar, visualmente, diferenças no diâmetro das partículas, pois em baixas concentrações o fenômeno de coalescência é pouco importante.

Quando a fração de NBR subiu para 50%, percebeu-se, facilmente, um aumento no tamanho da fase dispersa. Nessa concentração, a coalescência passou a concorrer com a quebra, na determinação do tamanho final da fase dispersa.

Essas variações são ainda mais acentuadas para a concentração de 70% de elastômero, sobretudo para o TPE (Figura 4.81d) que já mostra algum grau de cocontinuidade.

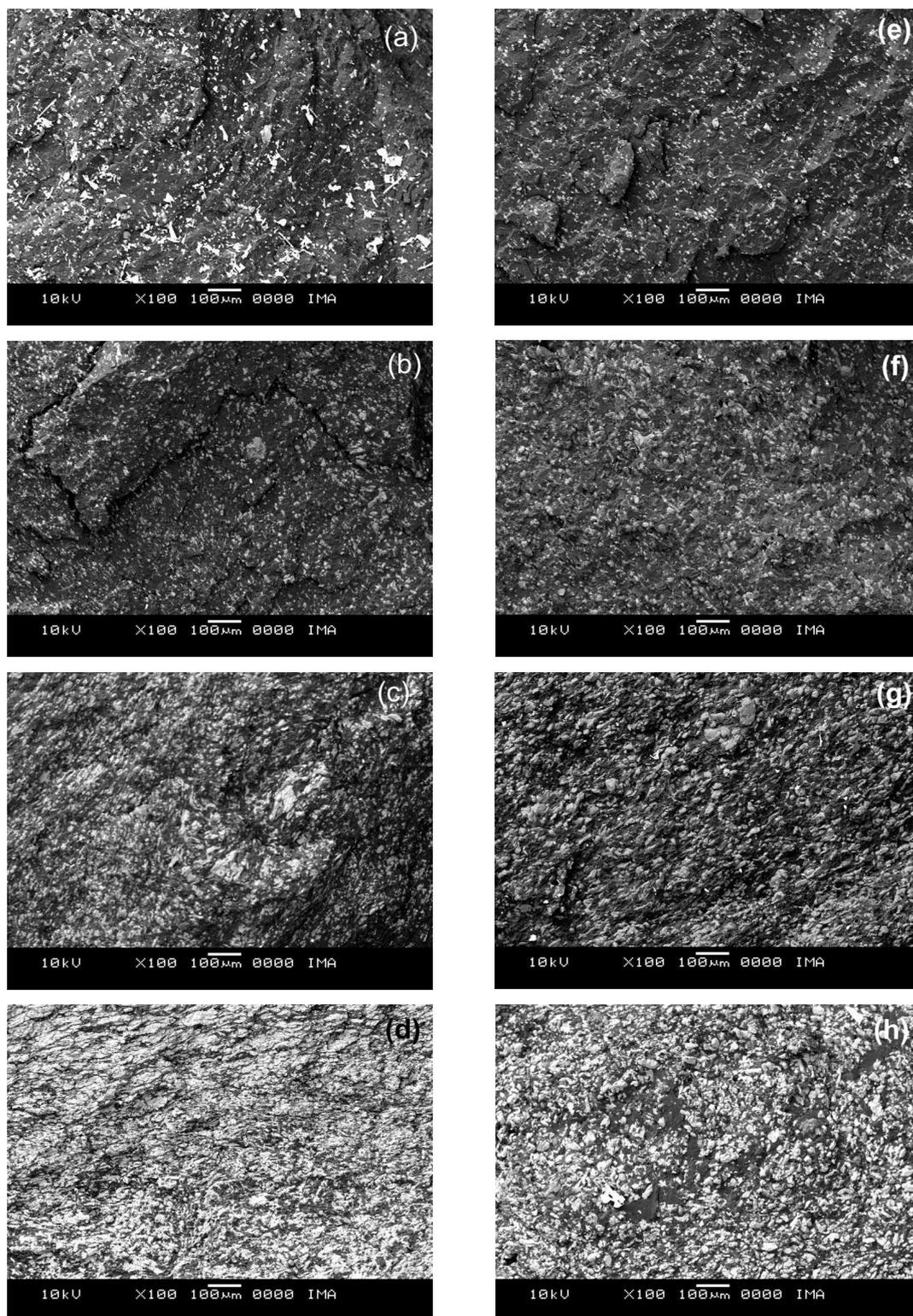


Figura 4.81 Fotomicrografias dos TPEs PP/NBR com teor de borracha igual a (a) 10%, (b) 30%, (c) 50%, (d) 70%, e dos TPVs com teor de borracha igual a (e) 10%, (f) 30%, (g) 50% e (h) 70%.

Examinando as fotomicrografias fica fácil notar a atuação da vulcanização dinâmica ao evitar a coalescência, diminuindo, conseqüentemente, o tamanho da fase dispersa, principalmente para altas concentrações de NBR.

Na Figura 4.82 é bem mais nítido o efeito da fração do elastômero sobre o tamanho médio das partículas. De maneira geral, o diâmetro se eleva com a concentração de borracha, e esse comportamento se acentua para os teores mais altos. O grau de dispersão também segue o mesmo padrão.

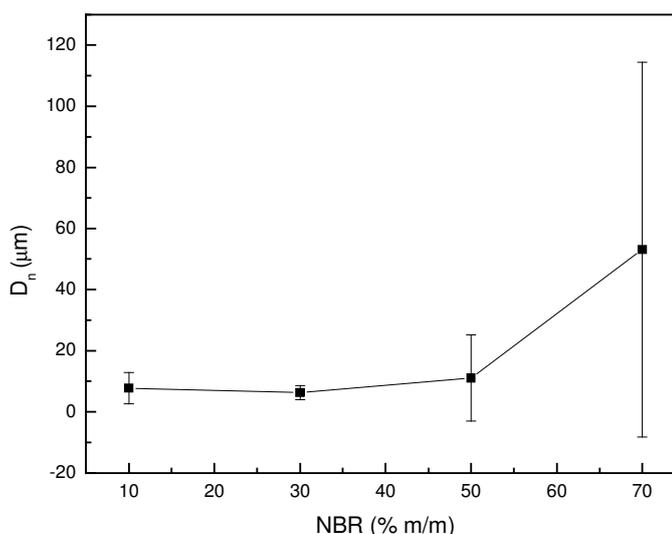


Figura 4.82 - Efeito da variação da composição sobre o diâmetro médio das partículas da fase dispersa nos TPEs PP/NBR

Estes resultados estão de acordo com os valores de dureza e inchamento obtidos (Tabela 4.10), assim como a variação do grau de cristalinidade (Figura 4.74).

Pode-se observar que a distribuição de tamanhos de partículas para o TPE PP/NBR (90/10) (Figura 4.83) é razoavelmente estreita. Boa parte dos domínios apresenta tamanhos entre 3 e 7 μm , justificando o baixo grau de dispersão mostrado na Figura 4.82 e de acordo com o valor de D_n . Porém, existem alguns elementos isolados de tamanhos na faixa de 30 a 40 μm , que talvez sejam fruto de contaminação da superfície da amostra analisada.

A Figura 4.84 corresponde ao histograma de distribuição de tamanho de domínio do TPE PP/NBR (70/30). Este histograma possui praticamente as mesmas características do anterior, à exceção de uma faixa ligeiramente menor e a

ausência de elementos isolados de tamanho maior, isso se reflete no menor grau de dispersão. Ainda sim, o D_n desse material não difere significativamente do TPE com apenas 10% de borracha.

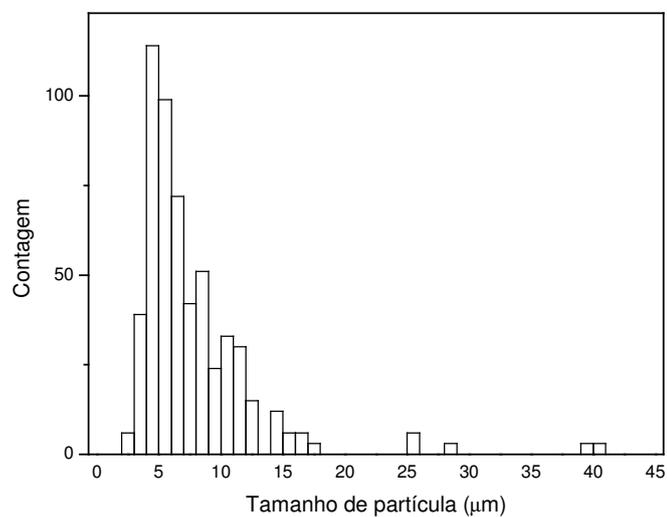


Figura 4.83 - Distribuição de tamanhos de partícula da fase dispersa para o TPE PP/NBR (90/10)

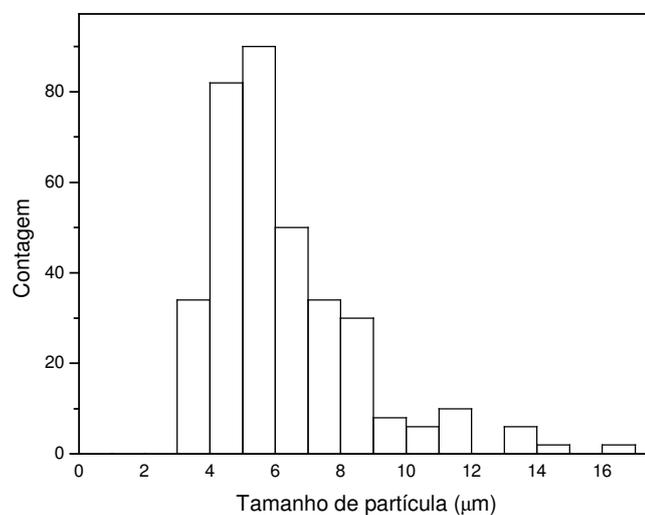


Figura 4.84 - Distribuição de tamanhos de partícula da fase dispersa para o TPE PP/NBR (70/30)

Para o TPE PP/NBR (50/50), nota-se que a maior freqüência de partículas recai entre 6 e 8 μm , mas a amplitude do intervalo é substancialmente mais larga, retratando a consistente contribuição que a coalescência produz.

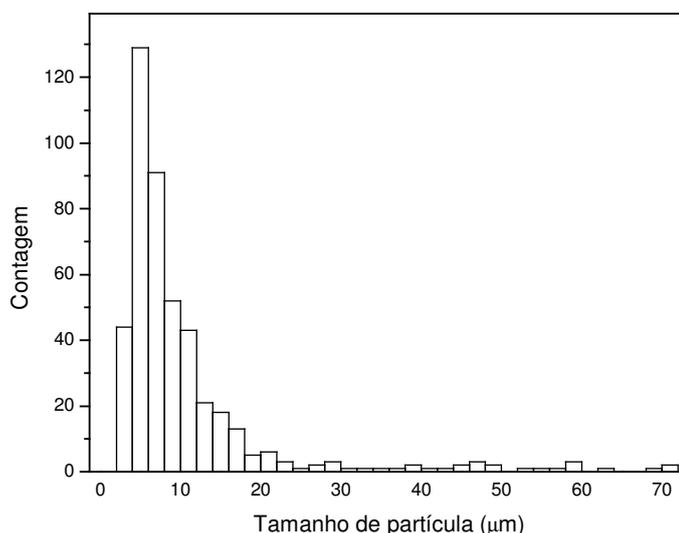


Figura 4.85 - Distribuição de tamanhos de partícula da fase dispersa para o TPE PP/NBR (50/50)

O grande aumento do tamanho dos domínios elastoméricos para o TPE com 70% de NBR, evidenciado pela fotomicrografia e pelo valor de D_n (Figuras 4.81d e 4.82), também fica evidente na Figura 4.86. As partículas de tamanho de diâmetro grande indicam a ocorrência de co-continuidade. Contudo, a elevada heterogeneidade e a presença de domínios pequenos sugerem que o PP e a NBR ainda não atingiram completamente a co-continuidade. Um fator que poderia atuar de modo a inibir a co-continuidade seria uma pequena degradação da borracha durante o processamento, gerando um grau de reticulação baixo o suficiente para não ser detectado na reometria de torque (Figura 4.32).

O diâmetro médio das partículas da fase dispersa dos TPVs (Figura 4.87) seguem o mesmo comportamento que os TPEs. Todavia, o crescimento dos domínios de NBR é bem menos acentuado. O grau de dispersão acompanha a mesma tendência.

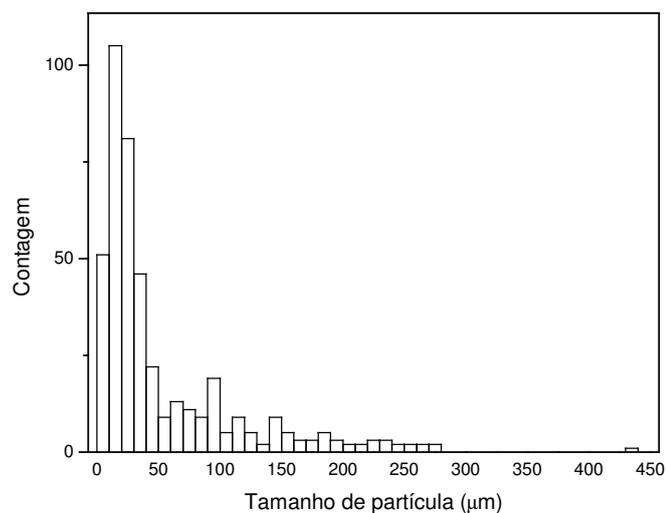


Figura 4.86 - Distribuição de tamanhos de partícula da fase dispersa para o TPE PP/NBR (30/70)

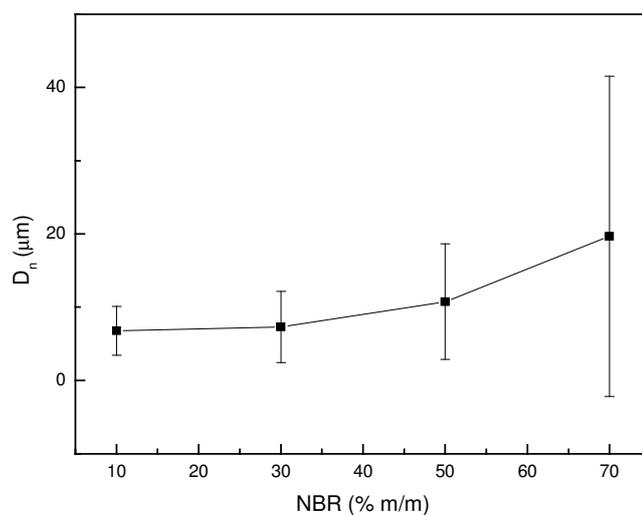


Figura 4.87 - Efeito da variação da composição sobre o diâmetro médio das partículas da fase dispersa nos TPVs PP/NBR

É interessante lembrar que os valores para D_n reforçam o que foi comentado sobre as variações do grau de cristalinidade dos TPVs expressas na Figura 4.75.

A distribuição de tamanho de partícula para o TPV PP/NBR (90/10), mostrada na Figura 4.88, não apresentou variações significativas em comparação com o TPE

correspondente, excetuando-se os elementos com tamanhos acima de 25 μm . Os resultados dessa análise estão em concordância com as justificativas relativas às propriedades listadas na Tabela 4.11.

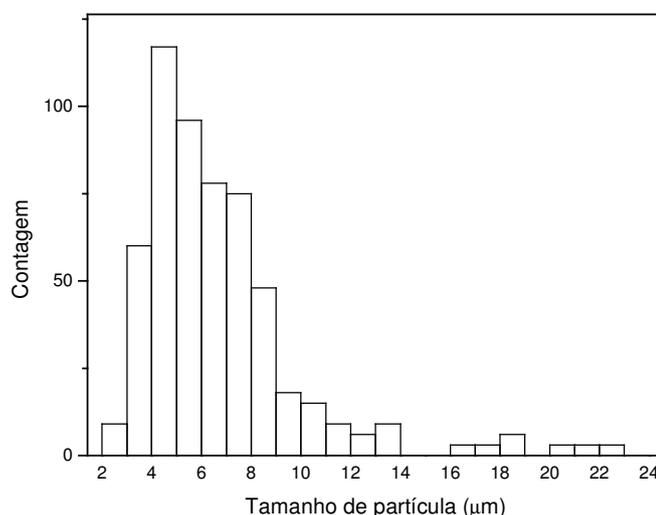


Figura 4.88 - Distribuição de tamanhos de partícula da fase dispersa para o TPV PP/NBR (90/10)

Basicamente, o TPV PP/NBR com 30% de NBR apresentou a mesma distribuição de tamanhos de partícula (Figura 4.89) que para 10% de borracha nitrílica. Isso está de acordo com o observado nas Figuras 4.81e e 4.81f. Entretanto, a contribuição relativa às partículas com diâmetros acima de 5 μm se tornou mais acentuada.

Quando a fração de borracha subiu para 50% (Figura 4.78) a distribuição de tamanhos de partícula sofreu um alargamento na dispersão considerável. Apareceram partículas com diâmetros superiores a 40 μm . Comparando-se com a mesma mistura não vulcanizada (Figura 4.85), nota-se os benefícios da vulcanização dinâmica sobre a morfologia.

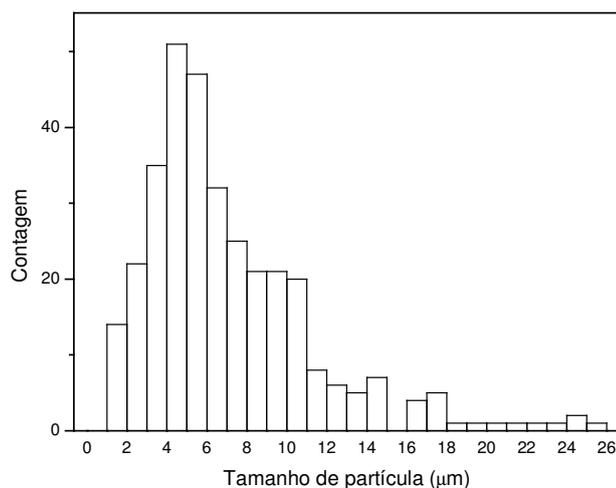


Figura 4.89 - Distribuição de tamanhos de partícula da fase dispersa para o TPV PP/NBR (70/30)

Na Figura 4.90 é possível observar que os tamanhos das partículas foram deslocados para uma faixa bem maior, e que apesar de o valor de D_n ser igual a 19,7 µm, existem partículas com diâmetros próximos de 100 µm. Estes tamanhos elevados explicam o baixo desempenho mecânico demonstrado na Figura 4.55. Entretanto, é notável a redução do tamanho dos domínios ao se confrontar esses dados com os medidos para o TPE equivalente (Figura 4.86).

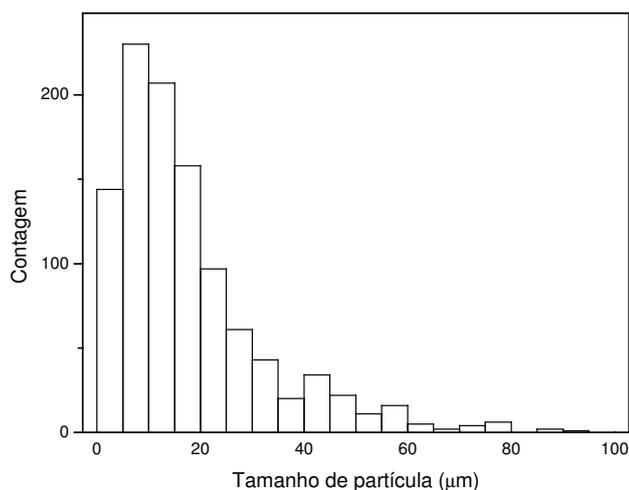


Figura 4.90 - Distribuição de tamanhos de partícula da fase dispersa para o TPV PP/NBR (30/70)

4.3.7 RPA

O efeito da taxa de cisalhamento sobre a viscosidade, obtido de ensaios de varredura de freqüência, para os elastômeros termoplásticos vulcanizados com diferentes teores de agente de cura é mostrado na Figura 4.91.

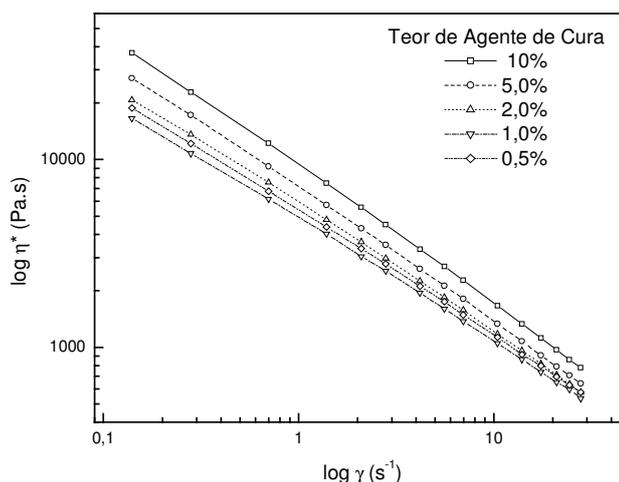


Figura 4.91 - Curvas de viscosidade complexa vs. taxa de cisalhamento para os TPVs PP/NBR (50/50) com diferentes teores de agente de cura

Examinando os resultados obtidos percebe-se que as viscosidades são muito próximas para os TPVs com até 2% de resina fenólica. Maiores concentrações promovem um aumento progressivo. Todas as misturas apresentam redução de viscosidade com a taxa de cisalhamento, demonstrando a natureza pseudoplástica dos materiais.

A vulcanização aumenta a resistência à deformação das partículas de borracha e portanto aumenta a resistência ao fluxo. Entretanto, esse aumento é mais pronunciado para mais baixos cisalhamentos do que nas regiões de alto cisalhamento, demonstrado pelo comportamento convergente das curvas de viscosidade. Isso indica que os TPVs são adequados ao processamento por extrusão e injeção, uma vez que nessas técnicas, como são empregadas altas taxas de cisalhamento, pode-se trabalhar sob pressões mais baixas e ciclos de injeção mais curtos.

A Figura 4.92 apresenta o módulo elástico e a Figura 4.93 o módulo viscoso em função da amplitude de deformação, a uma frequência constante, para os TPVs com concentrações distintas de resina fenólica.

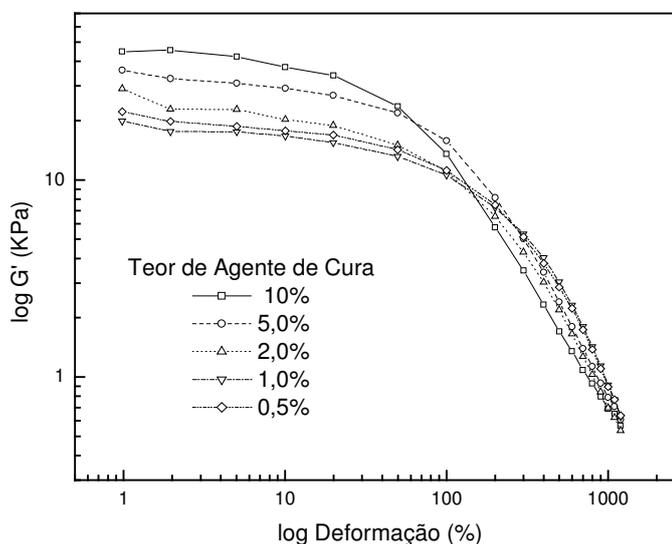


Figura 4.92 - Curvas de módulo elástico vs. deformação para os TPVs PP/NBR (50/50) com diferentes teores de agente de cura

Para a região de baixo cisalhamento, o módulo elástico se comporta da mesma forma que a viscosidade, porém as diferenças entre as misturas ficam um pouco mais definidas. A resina fenólica até 1% parece plastificar a mistura, a partir dessa concentração, o aumento da resistência da fase elastomérica começa a sobressair e o G' aumenta gradualmente.

Na região de alto cisalhamento ocorre uma queda brusca no módulo elástico. Esse decaimento está normalmente associado à quebra de estruturas secundárias de cargas inorgânicas, tais como negro de fumo ou sílica, em composições de elastômeros [62,159]. Esse fenômeno já foi observado na literatura para TPEs e TPVs de polipropileno e EPDM. Marinovic e colaboradores atribuíram essa queda à desorganização de estruturas formadas por moléculas de PP ancoradas em partículas de EPDM [62].

No caso dos TPVs PP/NBR, esse declínio pode estar relacionado com o desemaranhamento de cadeias, desaglomeração de partículas de borracha (Figura

4.81) ou ainda quebra de cadeias ou partículas elastoméricas, o que deve ser mais provável, uma vez que os TPVs mais reticulados são mais sensíveis a esse efeito.

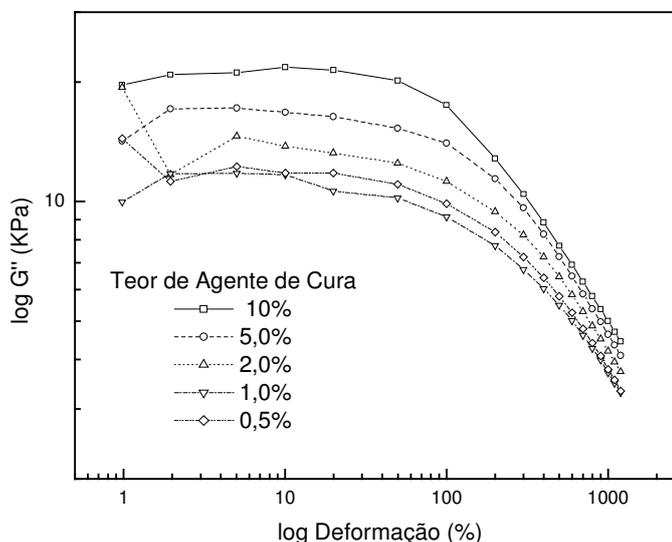


Figura 4.93 - Curvas de módulo viscoso vs. deformação para os TPVs PP/NBR (50/50) com diferentes teores de agente de cura

Ao mesmo tempo em que o aumento do teor de agente de cura melhora a elasticidade da NBR, parte da resina que se aloja na fase termoplástica, parece atuar como plastificante, conforme já observado anteriormente (Figuras 4.28, 4.68 e 4.69). Essa hipótese é corroborada pela resposta de módulo viscoso, pois a contribuição viscosa é maior para os maiores teores de agente de cura. Essa contribuição fica cada vez menos acentuada com a redução da quantidade de resina, de modo que os teores de 0,5 e 1% praticamente não apresentam diferenças.

A variação da viscosidade complexa com a taxa de cisalhamento das amostras compatibilizadas é mostrada na Figura 4.94.

Devido às diferenças mínimas encontradas entre os TPVs compatibilizados, não foi possível estabelecer relações com segurança.

O módulo elástico, apresentado na Figura 4.95, varia de forma inusitada. Novamente, efeitos antagônicos devem ser responsáveis por essa variação. Pode-se notar que até 1% o PPMA plastifica a mistura, quando então a tendência do módulo muda. O TPV com 2,5% não sofre tanto a ação plastificante, permanecendo com o

módulo praticamente igual ao anterior, em virtude do aumento do número de interações físico-químicas ou ligações, conforme demonstrado pela reometria de torque (Figura 4.29). O teor de 5% já provoca a inversão do comportamento com aumento de módulo elástico.

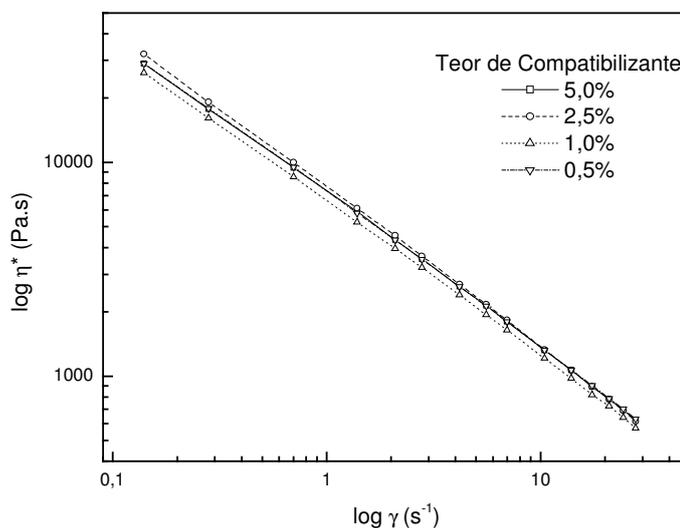


Figura 4.94 - Curvas de viscosidade complexa vs. taxa de cisalhamento para os TPVs PP/NBR (50/50) com diferentes teores de agente de compatibilização

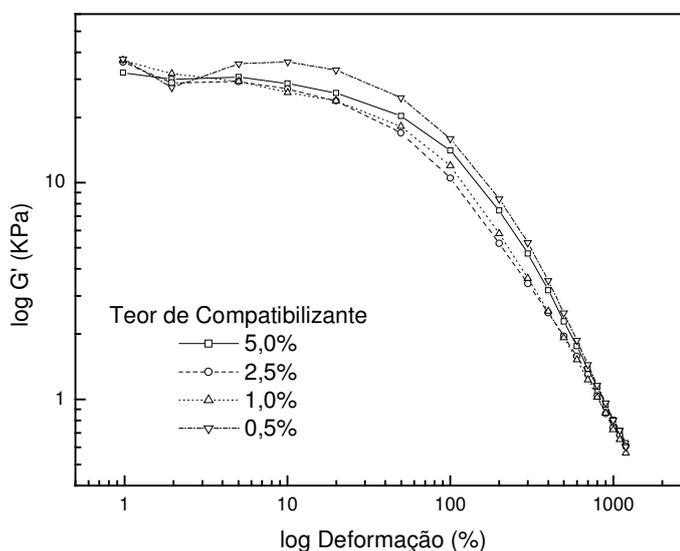


Figura 4.95 - Curvas de módulo elástico vs. deformação para os TPVs PP/NBR (50/50) com diferentes teores de agente compatibilizante

Observa-se que para altos cisalhamentos ocorre a queda do módulo, porém essa redução parece afetar todas as misturas da mesma forma. Isso indica que os efeitos experimentados pelos TPVs com diferentes níveis de agente de cura realmente tem relação com o grau de reticulação, visto que a série compatibilizada foi preparada com a mesma quantidade de resina fenólica.

Analisando a Figura 4.96, percebe-se que os TPVs com 0,5 e com 1% de PPMA possuem os mesmos valores de módulo viscoso para toda a faixa de amplitude de deformação, indicando que o efeito compatibilizante nestas concentrações é mínimo. No platô Newtoniano, a contribuição viscosa do TPV com 2,5% de PPMA é mais destacada, afinal o material mais compatibilizado mostra uma contribuição elástica maior. A partir de 60% de deformação, as misturas com 2,5 e 5% de PPMA não apresentam diferenças significativas até cerca de 700%, quando ocorre um aumento no G'' para o TPV com 2,5% de PPMA, associada à variação da pseudoplasticidade com a deformação.

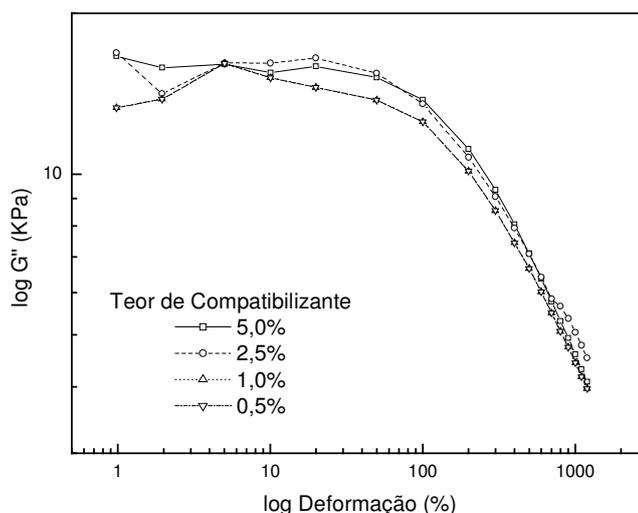


Figura 4.96 - Curvas de módulo viscoso vs. deformação para os TPVs PP/NBR (50/50) com diferentes teores de agente compatibilizante

Esta variação de pseudoplasticidade pode estar relacionada a três fatores:

- (I) como a análise é realizada a 180 °C por 15 min, e a mudança ocorre em altas taxas de cisalhamento, existe a possibilidade de aumento da extensão de reação, tornando essa mistura mais viscosa;

- (II) como o TETA tem maior afinidade pela fase elastomérica, boa parte deve estar encapsulada dentro das partículas de borracha vulcanizada, portanto um aumento adicional da quantidade de PPMA pode não favorecer, em maior extensão, a reação, pois o TETA passou a ser o reagente limitante. Em contrapartida, o PPMA excedente pode atuar como plastificante;
- (III) além desses fatores, é importante levar em consideração a morfologia dos materiais. O TPV com 5% de PPMA apresentou domínios elastoméricos alongados (Figura 4.77c), enquanto que para o outro as partículas foram aproximadamente esféricas (Figura 4.77b). Entretanto, em ambos os casos, o tamanho médio e a distribuição de tamanhos foram parecidos. Partículas alongadas podem se orientar sob altas taxas de cisalhamento, sendo, portanto, menos sensíveis à variação da amplitude de deformação.

Possivelmente por esses motivos não foram observadas variações para o TPV com 5% de PPMA, na região de alta deformação.

4.3.8 Espectrometria de Tempo de Vida de Aniquilação de Póstrons (PALS)

Para explicar melhor algumas propriedades foram realizadas análises de espectrometria de tempo de vida de aniquilação de póstrons, que fornecem informações a respeito do volume livre.

Os espectros de tempo de vida foram resolvidos em três componentes de tempo de vida, τ_1 , τ_2 e τ_3 , com intensidades I_1 , I_2 e I_3 , respectivamente, como mostra a Figura 4.97.

Todos os espectros foram resolvidos em três componentes já que este procedimento forneceu os melhores valores de χ^2 e desvios padrão. A atribuição para esses componentes foi feita da seguinte maneira [160]: a componente de tempo de vida mais curto, τ_1 , é atribuído à aniquilação do para-Positrônio (p-Ps) e póstrons livres; o τ_2 é usualmente relacionado à aniquilação de póstrons aprisionados no interior de defeitos nas regiões cristalinas ou interface das regiões amorfo-cristalinas; e o τ_3 é devida à aniquilação “pick off” do orto-Positrônio (o-Ps) nos volumes livres presentes na região amorfa [161]. Como, neste trabalho, se quer

esclarecer o comportamento de algumas propriedades em relação ao volume livre da fase amorfa, só será tratado os dados referentes à componente de tempo de vida mais longo, τ_3 . O tempo de vida do o-Ps, τ_3 , foi identificado com o tamanho de poro do volume livre por uma simples relação estabelecida por Nakanishi e colaboradores [162], desenvolvida sobre as bases dos modelos teóricos originalmente propostos por Tao [163] para líquidos moleculares e mais tarde por Eldrup e colaboradores [164]. Nesse modelo, assume-se que o Positrônio se localiza em um campo potencial esférico com barreira de potencial infinita de raio R_0 com uma camada de elétron na região $R < r < R_0$. A relação entre τ_3 e o raio R da cavidade de volume livre é dado por:

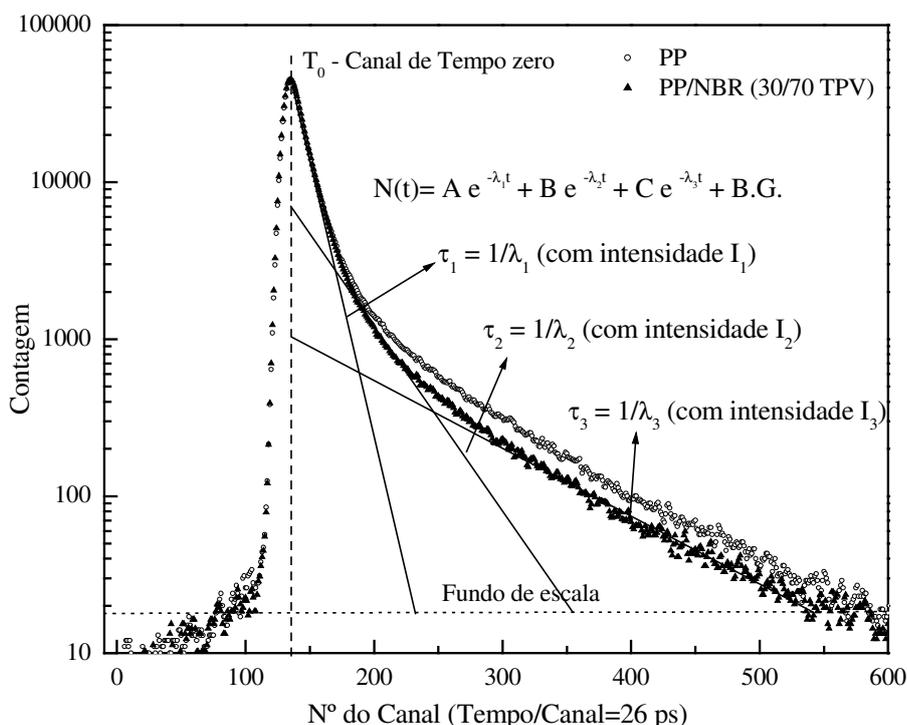


Figura 4.97 - Espectros de tempo de vida de aniquilação de pósitrons para o polipropileno e para o TPV PP/NBR (30/70)

$$(\tau_3)^{-1} = 2 \left[1 - \frac{R}{R_0} + \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi R}{R_0} \right) \right] ns^{-1} \quad (4.1)$$

onde $R_0 = R + \delta R$ e δR é um parâmetro ajustável. Em experimentos com amostras de tamanhos de poros conhecidos, como por exemplo zeólitas, mediu-se os valores de τ_3 e obteve-se um valor de δR igual a 0,1657 nm pela equação de ajuste (4.1). Com o valor de δR , o raio médio do volume livre R foi calculado pela equação (4.1) e o volume livre foi encontrado pela equação:

$$V_f = (4/3)\pi R^3 \quad (4.2).$$

A fração relativa de volume livre ou o conteúdo de volume livre (F_{VR}), pode ser estimado como:

$$F_{VR} = C V_f I_3 \quad (4.3)$$

onde C é uma constante estrutural, estimado por um outro experimento. Neste estudo foi arbitrado o valor unitário para a constante C , devido à impossibilidade de se determinar o valor experimentalmente. Como o que se quer é entender as variações na fração relativa de volume livre, o valor exato não é importante.

Como o átomo de Ps sonda o ambiente molecular local e o volume livre é resultado disso, os dados de PALS são mais apropriados para se compreender as interações em nível molecular, particularmente com o uso do tempo de vida do o-Ps e sua intensidade [165].

As Figuras 4.98 a 4.100 mostram os comportamentos dos parâmetros obtidos pela PALS, tais como τ_3 , V_f , I_3 e F_{VR} com a variação da concentração de agente de cura.

O volume livre varia com a concentração de resina fenólica de uma forma irregular. Este fenômeno pode estar associado a duas causas: a redução do volume livre na fase elastomérica, ocasionado pela cura da borracha nitrílica e o aumento do volume livre do polipropileno, pela plastificação gerada por moléculas de resina. Para baixos teores de agente de cura o efeito predominante foi a plastificação da matriz,

enquanto que quando o teor de resina aumentou para 5% o efeito que passou a dominar foi a da vulcanização. Quantidades adicionais de resina não contribuíram para a redução de volume livre, porém parecem continuar plastificando a fase termoplástica. Contudo, as propriedades físicas (Tabela 4.8), em princípio, contrariam o que foi dito.

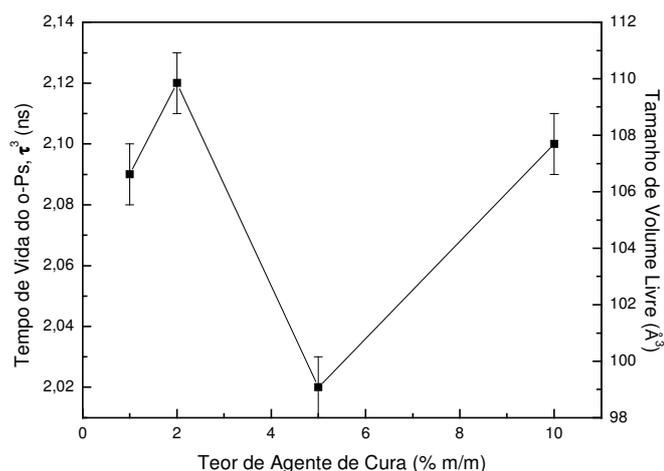


Figura 4.98 - Variação do tempo de vida de o-Positrônio e tamanho de cavidade de volume livre em função do teor de agente de cura para os TPVs PP/NBR (50/50)

Contudo, não se pode avaliar o comportamento das misturas somente em função do volume livre médio. A intensidade do o-Ps pode ser relacionada ao número de cavidades correspondentes ao volume livre. Na Figura 4.99, percebe-se que o aumento da concentração de resina fenólica provocou uma redução contínua do número de cavidades de volume livre, o que justifica o aumento da densidade e queda do inchamento.

O efeito do tamanho médio de volume livre e da variação do número de cavidades pode ser melhor visualizado pela fração relativa de volume livre, na Figura 4.100, que resume as influências desses dois parâmetros. Examinando o comportamento da F_{VR} , verificou-se que até 2% de resina, ocorre uma ligeira diminuição desse parâmetro. Quando o teor de agente de cura aumentou para 5%, a queda da F_{VR} foi drástica e quantidades adicionais de resina provocaram apenas pequena redução. Ao se aumentar a concentração de resina de 1 para 2%, os

valores de densidade (Tabela 4.8) apresentaram um crescimento muito pequeno. Quando se empregou 5% de agente de cura ocorreu um aumento substancial de densidade. A maior quantidade de resina, que gerou um pequeno aumento de densidade. Esses resultados comprovam a influência da resina sobre o volume livre e conseqüentemente sobre a densidade. A comparação entre os resultados de F_{VR} e de inchamento mostrou o mesmo comportamento.

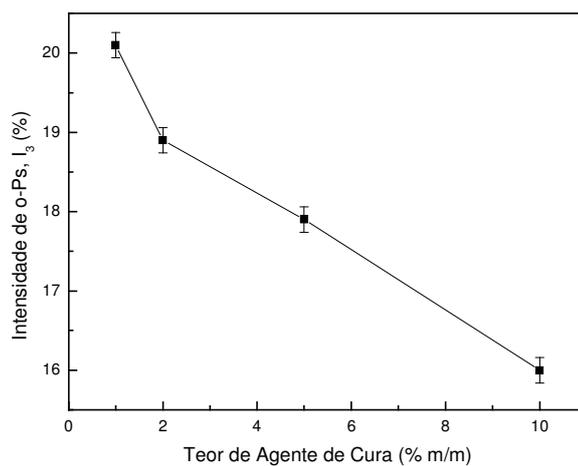


Figura 4.99 - Variação da intensidade de o-Positrônio em função do teor de agente de cura para os TPVs PP/NBR (50/50)

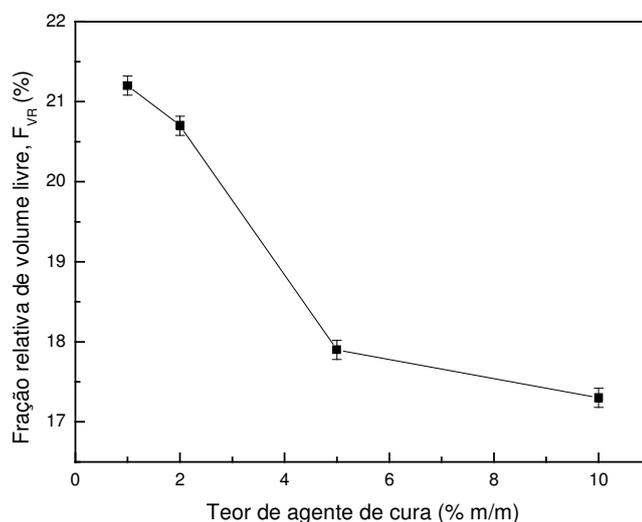


Figura 4.100 - Variação da fração relativa de volume livre de o-Positrônio em função do teor de agente de cura para os TPVs PP/NBR (50/50)

A influência que o teor de PPMA exerceu sobre o tamanho de cavidade de volume livre é mostrada na Figura 4.101.

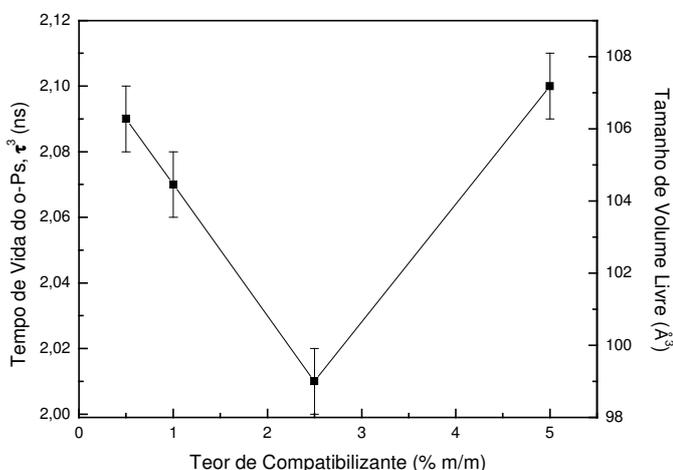


Figura 4.101 - Variação do tempo de vida de o-Positrônio e tamanho de cavidade de volume livre em função do teor de compatibilizante para os TPVs PP/NBR (50/50)

Considerando que toda a série compatibilizada foi vulcanizada com 10% de agente de cura, a adição de 0,5% de compatibilizante provocou uma pequena redução no volume livre. Todas as misturas apresentaram valores de volume livre menores do que o TPVs não compatibilizados, vulcanizados com 10% de resina fenólica.

O PPMA até o teor de 2,5% reduziu o volume livre e quantidades superiores parecem exercer efeito inverso. A queda no volume livre é atribuída à preponderância da compatibilização, que atua na interface, melhorando as interações. Enquanto que o aumento de volume livre se deve ao efeito plastificante que as cadeias menores de PPMA exercem. Como o volume livre é altamente influenciado por terminais de cadeia, quanto menor o peso molecular de um polímero maior será o número de terminais por unidade de massa e portanto o volume livre. Essa relação pode ser visualizada com clareza na Figura 4.102. Apesar de inicialmente o PPMA reduzir o volume livre, pode-se notar que a adição de PPMA causa aumento no número de cavidades.

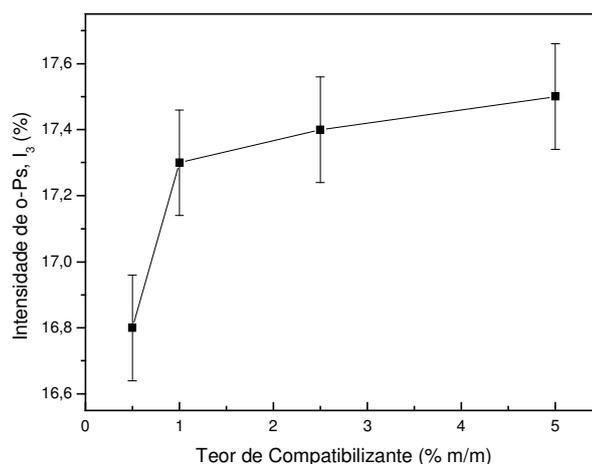


Figura 4.102 - Variação da intensidade de o-Positrônio em função do teor de compatibilizante para os TPVs PP/NBR (50/50)

Desse modo fica mais fácil analisar o efeito final do teor de compatibilizante sobre a fração relativa de volume livre, mostrado na Figura 4.103. Ao se aumentar a concentração de PPMA de 0,5 para 1%, a F_{VR} sofreu um ligeiro aumento. De 1 até 2,5% ocorre uma brusca diminuição, seguida de um acréscimo acentuado em 5%.

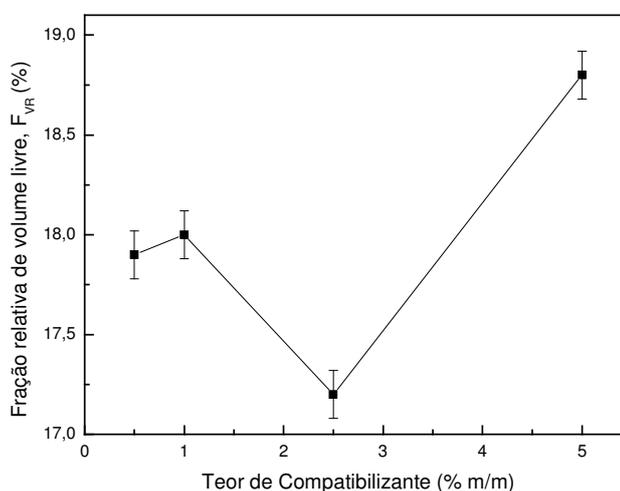


Figura 4.103 - Variação da fração relativa de volume livre de o-Positrônio em função do teor de compatibilizante para os TPVs PP/NBR (50/50)

Examinando a Tabela 4.9, também pode-se encontrar correlações entre a F_{VR} e a densidade ou o inchamento. Assim como para as variações nos valores de

alongamento na ruptura após a imersão em óleo apresentados na Figura 4.61. À medida que a F_{VR} aumenta, o alongamento na ruptura também aumenta, pois a difusão do óleo pela amostra é facilitada, e este atua como um plastificante. Quando a F_{VR} diminui, a penetração do óleo e seu efeito sobre o alongamento na ruptura são reduzidos.

A influência da composição sobre o volume livre, τ_3 , I_3 e F_{VR} para os TPEs PP/NBR é mostrada nas Figuras 4.104 a 4.106.

Os tamanhos de cavidade de volume livre praticamente não variam com o teor de NBR até 50%. São comparáveis ao das misturas já apresentadas (Figura 4.104). A adição de maior quantidade de borracha gerou um aumento expressivo no volume livre. Este aumento deve estar associado com a mudança na morfologia. As maiores concentrações de elastômero provocaram inversão de fase e as misturas com 70 e 90% de NBR apresentaram algum grau de co-continuidade. A mudança no tipo de morfologia resultou em aumento da área interfacial e conseqüentemente na sua contribuição para o tamanho médio de volume livre. Considerando que são misturas imiscíveis e não compatibilizadas, os vazios existentes na interface devem ser maiores do que os existentes no seio de cada polímero. A estrutura co-contínua permite uma maior probabilidade de ocorrência de coalescência dos vazios, justificando o aumento de volume livre.

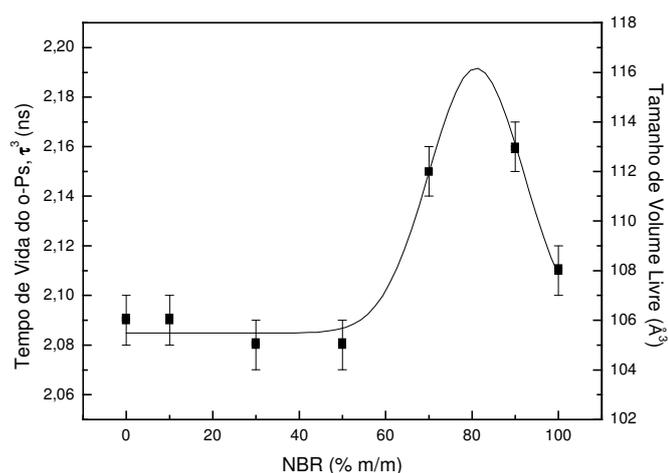


Figura 4.104 - Variação do tempo de vida de o-Positrônio e tamanho de cavidade de volume livre em função do teor de NBR para os TPEs PP/NBR

O número de cavidades aumentou ligeiramente para 10 e 30% de borracha nitrílica devido à contribuição de vazios existentes na interface, porém cai com quantidades adicionais de elastômero (Figura 4.105). O número de cavidades na NBR foi muito inferior ao do PP (possivelmente devido à presença de grupos metila em todos os meros do PP). Quando se substitui polipropileno por borracha, está se diminuindo a quantidade de vazios. Quando se observa a Figura 4.105 e se imagina uma linha reta unindo o valor de I_3 do PP e da NBR, percebe-se que para altos teores de borracha os dados experimentais se aproximaram bastante da média ponderada, corroborando a suposição proposta.

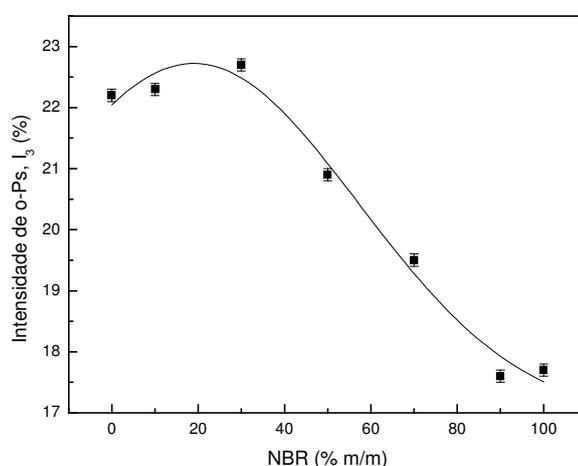


Figura 4.105 - Variação da intensidade de o-Positrônio em função do teor de NBR para os TPEs PP/NBR

Ao se examinar a variação de F_{VR} com a concentração de borracha (Figura 4.106), notou-se claramente o desvio positivo da linha aditiva, devido à baixa afinidade entre as fases elastomérica e termoplástica, e a existência de dois ápices relativos em seu comportamento. Abaixo de 50% ocorre um aumento de na F_{VR} devido à contribuição da interface e acima de 50% o aumento é proveniente do elevado tamanho das cavidades.

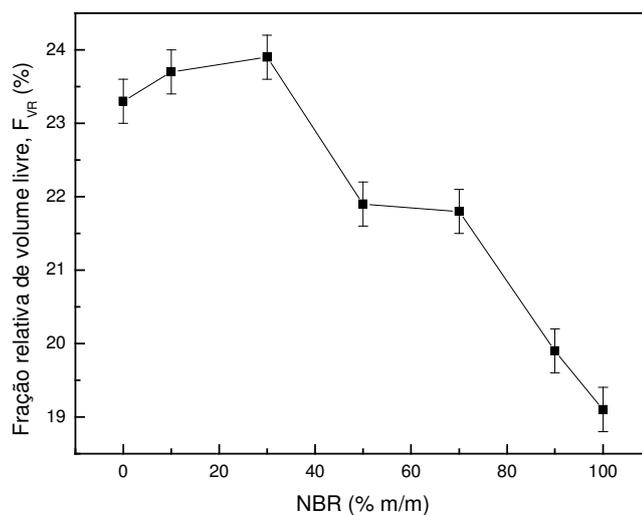


Figura 4.106 - Variação da fração relativa de volume livre de o-Positrônio em função do teor de NBR para os TPEs PP/NBR

A Figura 4.107 mostra a variação de τ_3 e tamanho de volume livre com a concentração de NBR para os TPVs PP/NBR.

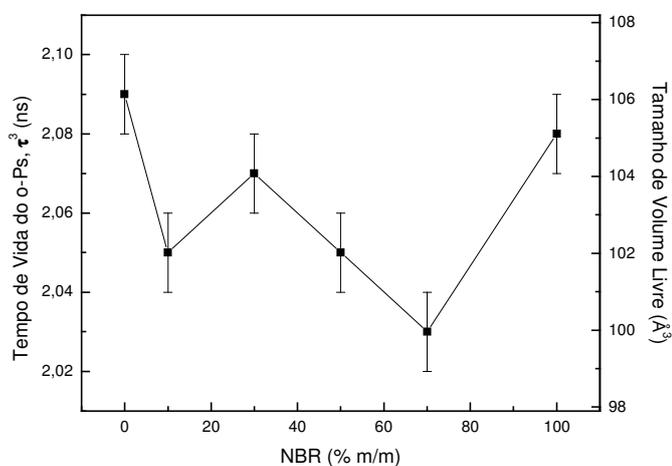


Figura 4.107 - Variação do tempo de vida de o-Positrônio e tamanho de cavidade de volume livre em função do teor de NBR para os TPVs PP/NBR

Foram observadas apenas pequenas diferenças de tamanho de volume livre com aumento do teor de NBR. Em geral, o tamanho de volume livre caiu para os TPVs com a adição de borracha. Considerando-se que nos TPVs, assim como

ocorreu para os TPEs, o comportamento do tamanho de volume livre seja governado basicamente pela contribuição da interface, sugere-se que a redução do volume livre se deve ao efeito compatibilizante exercido pela resina fenólica. Todavia, à medida que a fração de borracha cresceu, também aumentou a quantidade de resina fenólica. Sendo assim, para altas frações de NBR, a contribuição para o tamanho de volume livre proveniente da resina fenólica, torna-se cada vez mais importante. Em vista disso, seria necessário realizar análises de tempo de vida de aniquilação de pósitrons para a resina pura, para melhor compreender o seu papel nesses materiais.

O número de cavidades também diminuiu para os TPVs com o aumento da concentração de borracha, como pode ser visto na Figura 4.108. Contudo, o perfil dessa curva é um pouco diferente para os TPEs. Para os TPVs nota-se um desvio negativo dos valores de I_3 , que pode ser relacionado com a cura da borracha, reduzindo o número de vazios no interior da NBR, aliado ao efeito compatibilizante, que atua na interface.

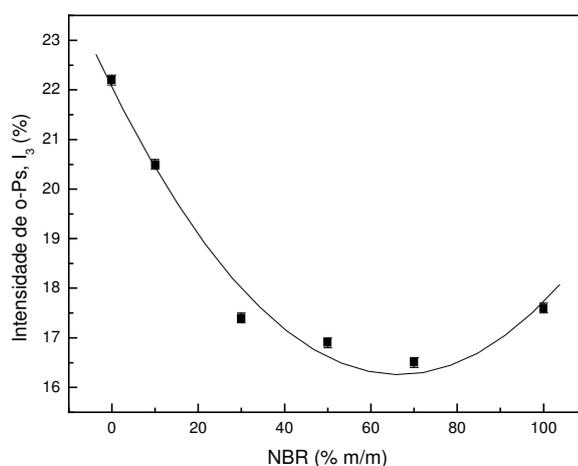


Figura 4.108 - Variação da intensidade de o-Positrônio em função do teor de NBR para os TPVs PP/NBR

Neste caso, o número de cavidades é dominante sobre a F_{VR} , pois a variação de tamanho de volume livre é pequena. Isto é bem evidente ao se comparar os valores de I_3 com os de F_{VR} apresentados na Figura 4.109.

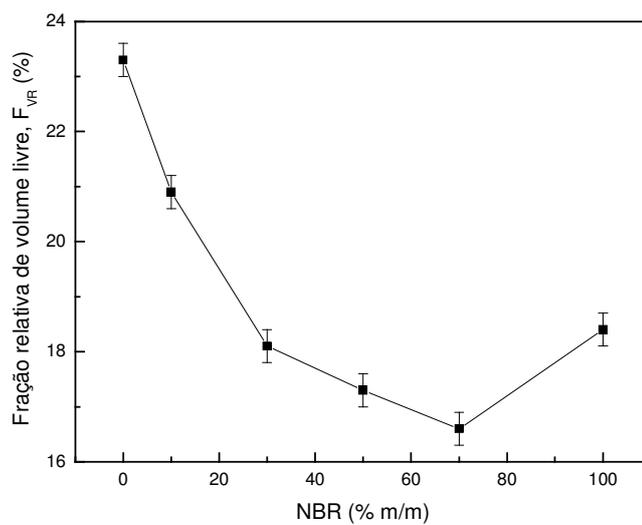


Figura 4.109 - Variação da fração relativa de volume livre de o-Positrônio em função do teor de NBR para os TPVs PP/NBR

Estas observações estão de acordo com os resultados observados para as propriedades de ruptura encontrados para os TPVs (Figura 4.55).

5. CONCLUSÕES

Dos resultados experimentais obtidos nesta Tese, pode-se chegar às seguintes conclusões:

1. Dentre os sistemas compatibilizantes testados neste trabalho, todos resultaram em melhoria de alguma propriedade mecânica, porém os que mais se destacaram foram o PPMA e o PPGMA empregados isoladamente, ou combinados como em PPGMA/NBROX e PPMA/TETA/NBRc.
2. A ordem de adição dos componentes da mistura PP/PPMA/TETA/NBRc/NBR exerceu significativa influência no processamento, e conseqüentemente, nas propriedades desta mistura.
3. No presente estudo, verificou-se que o preparo da mistura PP/PPMA/TETA/NBRc/NBR gerou melhores resultados de tração quando se adicionou ao misturador primeiro NBR/NBRc/TETA, e posteriormente PP/PPMA. Na literatura não se encontraram, ao menos para a mistura PP/NBR, comentários sobre a influência da seqüência de adição dos componentes nas suas propriedades. Os procedimentos comumente utilizados são a fusão do termoplástico seguida da adição de borracha ou a adição de todos os polímeros juntos.
4. As seqüências de preparo que proporcionaram melhores respostas foram as utilizadas nas misturas S8, S7 e S5.
5. Na mistura PP/NBR, a resina fenólica atuou tanto como agente de cura como plastificante, dependendo da proporção de PP/NBR e da quantidade de resina usada.
6. A vulcanização dinâmica com a resina fenólica e a adição de NBR ao polipropileno reduziu o seu grau de cristalinidade. Por outro lado, o PPMA, cujo peso molecular é bem inferior ao da matriz, aumentou de modo significativo o grau de cristalinidade do PP.
7. A vulcanização dinâmica com resina fenólica, de um modo geral, reduziu o inchamento das misturas em tolueno e aumentou a viscosidade, o módulo elástico e o módulo viscoso para as misturas PP/NBR. Entretanto, praticamente

não exerceu influência na morfologia das misturas PP/NBR com baixas proporções de borracha, que dependendo das propriedades finais desejadas, deve até ser evitada.

8. As condições do ensaio de resistência a óleo empregadas neste estudo, apesar de serem bastante agressivas para elastômeros convencionais e até mesmo para TPVs, não foram suficientes para se diferenciar os vários materiais estudados. Em comparação com resultados descritos na literatura, os TPVs PP/NBR, compatibilizados ou não, apresentaram boa resistência a óleo.
9. O teor de NBR ideal para a tenacificação do polipropileno, considerando como temperatura de trabalho a ambiente, encontra-se próximo a 10% de borracha.
10. O sistema compatibilizante PPMA/TETA/NBRc, além de promover melhorias em várias propriedades, reduziu a viscosidade das misturas PP/NBR, proporcionando vantagens para o processamento desses materiais.
11. O teor de resina fenólica, de PPMA e de NBR alteraram significativamente as propriedades das misturas, de forma que para cada aplicação é possível ter uma diferente combinação das proporções desses constituintes.
12. Em geral, foram obtidos materiais com propriedades mecânicas e resistência a óleo melhores do que da mistura comercial, quando se usou como aditivo apenas um antioxidante. Isso possibilita uma maior liberdade para o planejamento de formulações de modo a otimizar o desempenho do material de acordo com a aplicação específica.

6. SUGESTÕES

1. Avaliar a influência da vulcanização dinâmica, compatibilização, composição e seqüência de adição de componentes sobre a resistência ao envelhecimento acelerado dos TPEs e TPVs PP/NBR.
2. Realizar ensaios de resistência a óleo para os TPVs PP/NBR em condições mais agressivas.
3. Verificar o efeito da variação do tempo de mistura, antes e depois da adição de agente de cura, sobre a morfologia do TPV PP/NBR compatibilizado com 5% de PPMA.
4. Verificar a influência do teor de acrilonitrila da borracha nitrílica sobre as propriedades dos TPEs e TPVs PP/NBR.
5. Avaliar a influência do peso molecular do PPMA sobre as propriedades dos TPEs e TPVs PP/NBR compatibilizados.
6. Estudar as condições de processamento dos TPEs e TPVs PP/NBR em extrusora e avaliar suas propriedades.
7. Avaliar a influência da compatibilização reativa sobre as propriedades para outras composições dos TPEs e TPVs PP/NBR.
8. Determinar a temperatura de transição dúctil-frágil, bem com a influência exercida pela vulcanização dinâmica e compatibilização.
9. Estudar o efeito do recozimento e pós-cura sobre as propriedades dos TPVs PP/NBR.

7. BIBLIOGRAFIA

1. CORAN, A.Y.; "THERMOPLASTIC RUBBER-PLASTIC BLENDS". IN: "HANDBOOK OF ELASTOMERS – NEW DEVELOPMENTS AND TECHNOLOGY", BHOWMICK, A.K.; STEPHENS, H.L. (ED.); MARCEL DEKKER INC., NEW YORK, 1988, CAP. 8, P. 249-312.
2. CORAN, A.Y.; LEE, S. (1992); "New elastomers by reactive processing. Part II. Dynamic vulcanization of blends by transesterification"; **Rubber Chemistry and Technology** **65**, 231-244.
3. MOUSA, A.; ISHIAKU, U.S.; ISHAK, Z.A.M. (2000); "Rheological properties of dynamically vulcanized poly(vinyl chloride)/epoxidized natural rubber thermoplastic elastomers: effect of processing variables"; **Polymer Testing** **19**, 193-204.
4. KUMAR, C.R.; FUHRMANN, I.; KOCSIS, J.K. (2002); "LDPE-based thermoplastic elastomers containing ground tire rubber with and without dynamic curing"; **Polymer Degradation and Stability** **76**, 137-144.
5. SEREDA, L.; NUNES, R.C.R.; TAVARES, M.I.B.; VISCONTE, L.L.Y. (2002); "The use of high resolution ^{13}C CP/MAS solid-state NMR spectroscopy in the investigation of chain mobility in PP-NBR blends"; **Polymer Testing** **21**, 171-175.
6. ELLUL, M.D.; TSOU, A.H.; HU, W. (2004); "Crosslink densities and phase morphologies in the thermoplastic vulcanizates"; **Polymer** **45**, 3351-3358.
7. NASKAR, K.; KOKOT, D.; NOORDERMEER, J.W.M. (2004); "Influence of various stabilizers on ageing of dicumyl peroxide-cured polypropylene/ethylene-propylene-diene thermoplastic vulcanizates"; **Polymer Degradation and Stability** **85**, 831-839.
8. FENG, W.; ISAYEV, A.I. (2004); "*In-situ* ultrasonic compatibilization of unvulcanized and dynamically vulcanized PP/EPDM blends"; **Polymer Engineering and Science** **44**, 2019-2028.
9. HUANG, S.J.; LEE, J.K.; HA, C.S. (2004); "Polymeric positive-temperature-coefficient materials: dynamic curing effect"; **Colloid Polymer Science** **282**, 575-582.
10. LEE, K.Y.; GOETTLER, L.A. (2004); "Structure-property relationships in polymer blend nanocomposites"; **Polymer Engineering and Science** **44**, 1103-1111.
11. JIANG, X.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y. (2004); "Study of dynamically cured PP/MAH-g-EPDM/epoxy blends"; **Polymer Testing** **23**, 259-266.
12. DUTTA, N.K.; BHOWMICK, A.K.; CHOUDHURY, N.R.; "Thermoplastic elastomers". In: "Handbook of thermoplastics"; Olabisi, O. (ed.); Marcel Dekker Inc., New York, 1997, cap. 15, p. 349-379.
13. KATBAB, A.A.; NAZOCKDAST, H.; BAZGIR, S. (2000); "Carbon black-reinforced dynamically cured EPDM/PP thermoplastic

- elastomers. I. Morphology, rheology, and dynamic mechanical properties”; **Journal of Applied Polymer Science** **75**, 1127-1137.
14. ZHANG, X.; ZHANG, Y.; PENG, Z.; SHANG, X.; ZHANG, Y. (2000); “Dynamically vulcanized nitrile rubber/polyoxymethylene thermoplastic elastomers”; **Journal of Applied Polymer Science** **75**, 2641-2645.
 15. ISMAIL, H.; NASIR, S.M. (2001); “Dynamic vulcanization of rubberwood-filled polypropylene/natural rubber blends”; **Polymer Testing** **20**, 819-823.
 16. HUANG, H.; YANG, J.; LIU, X.; ZHANG, Y. (2002); “Dynamically vulcanized ethylene propylene diene terpolymer/nylon thermoplastic elastomers”; **European Polymer Journal** **38**, 857-861.
 17. ZHANG, X.; HUANG, H.; ZHANG, Y. (2002); “Dynamically vulcanized nitrile rubber/polypropylene thermoplastic elastomers”; **Journal of Applied Polymer Science** **85**, 2862-2866.
 18. LIU, X.; HUANG, H.; XIE, Z.Y.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y.X.; SUN, K.; MIN, L.N. (2003); “Material properties EPDM/polyamide TPV compatibilized by chlorinated polyethylene”; **Polymer Testing** **22**, 9-16.
 19. LE, H.H.; LÜPKE, T.; PHAM, T.; RADUSCH, H.J. (2003); “Time dependent deformation behavior of thermoplastic elastomers” **Polymer** **44**, 4589-4597.
 20. GOHARPEY, F.; NAZOCKDAST, H.; KATBAB, A.A. (2005); “Relationship between the rheology and morphology of dynamically vulcanized thermoplastic elastomers based on EPDM/PP”; **Polymer Engineering and Science** **45**, 84-94.
 21. HERNÁNDEZ, M.; GONZÁLEZ, J.; ALBANO, C.; ICHAZO, M.; LOVERA, D. (2003); “Effects of composition and dynamic vulcanization on the rheological properties of PP/NBR blends”; **Polymer Bulletin** **50**, 205-212.
 22. ICHAZO, M.; HERNÁNDEZ, M.; GONZÁLEZ, J.; ALBANO, C.; DOMÍNGUEZ, N. (2004); “Comparison of rheological and mechanical behaviour of dynamically and statically vulcanized PP/SBS blends”; **Polymer Bulletin** **51**, 419-427.
 23. YOUSSEF, M.H.; MANSOUR, S.H.; TAWFIK, S.Y. (2000); “Effect of unsaturated polyester resin on the mechanical and ultrasonic properties of SBR and NBR”; **Polymer** **41**, 7815-7826.
 24. KIM, K.H.; CHO, W.J.; HA, C.S. (1996); “Properties of Dynamically vulcanized EPDM and LLDPE blends”; **Journal of Applied Polymer Science** **59**, 407-414.
 25. AOYAMA, T.; CARLOS, A.J.; SAITO, H.; INOUE, T.; NIITSU, Y. (1999); “Strain recovery mechanism of PBT/rubber thermoplastic elastomers”; **Polymer** **40**, 3657-3663.
 26. HA, C.S.; CHO, Y.W.; GO, J.H.; CHO, W.J. (2000); “Dynamic mechanical properties of polypropylene-g-maleic anhydride and ethylene-propylene-diene terpolymer blends: effect of blend preparation methods”; **Journal of Applied Polymer Science** **77**,

- 2777-2784.
27. BOYCE, M.C.; KEAR, K.; SOCRATE, S.; SHAW, K. (2001); "Deformation of thermoplastic vulcanizates"; **Journal of the Mechanics and Physics of Solids** **49**, 1073-1098.
 28. JOSEPH, S.; OOMMEN, Z.; THOMAS, S. (2002); "Melt elasticity and extrudate characteristics of polystyrene/polybutadiene blends"; **Materials Letters** **53**, 268-276.
 29. CORAN, A.Y. (1995); "Vulcanization: conventional and dynamic"; **Rubber Chemistry and Technology** **68**, 351-375.
 30. PAN, J., HU, H., HUANG, Z. & DUAN, Y. (2001); "The influence of compatibilizers on nitrile-butadiene rubber and polypropylene (NBR/PP) blends"; **Polym. – Plast. Technol. Eng.** **40**, 493-604.
 31. CAI, F.; ISAYEV, A.I.; "Dynamic vulcanization thermoplastic copolyester elastomers/nitrile rubber alloys: II. Rheology, morphology and properties". In "Advances in elastomers – advances in the chemistry and processing of various elastomers"; Kohudic, M.A. (ed.); Technomic Publishing Co. Inc., Pennsylvania, 1994, cap. 3, p. 37-53.
 32. MISHRA, J.K.; RYOU, J.H.; KIM, G.H.; HWANG, K.J.; KIM, I.; HA, C.S. (2004); "Preparation and properties of a new thermoplastic vulcanizate (TPV/organoclay nanocomposite using maleic anhydride functionalized polypropylene as a compatibilizer"; **Materials Letters** **58**, 3481-3485.
 33. CORAN A.Y.; PATEL R. **Compatibilized polymer blends**. US Pat: 4,355,139, 19 de outubro de 1982.
 34. CORAN A.Y., PATEL R. (1983); "Rubber-thermoplastic compositions. part viii. nitrile rubber polyolefin blends with technological compatibilization"; **Rubber Chem Technol.** **56**, 1045-1060.
 35. GEORGE, S.; RAMAMURTHY, K.; ANAND, J.S.; GROENINCKX, G.; VARUGHESE, K.T.; THOMAS, S. (1999); "Rheological behavior of thermoplastic elastomers from polypropylene/acrylonitrile-butadiene rubber blends: effect of blend ratio, reactive compatibilization and dynamic vulcanization"; **Polymer** **40**, 4325-4344.
 36. GEORGE, S.; NEELAKANTAN, N.R.; VARUGHESE, K.T.; THOMAS, S. (1997); "Dynamic mechanical properties of isotactic polypropylene/nitrile rubber blends: effect of blend ratio, reactive compatibilization, and dynamic vulcanization"; **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics** **35**, 2309-2307.
 37. CAI, F.; ISAYEV, A.I.; "Dynamic vulcanization thermoplastic copolyester elastomers/nitrile rubber alloys: I. Various Mixing Methods" In: "Advances in elastomers – advances in the chemistry and processing of various elastomers"; Kohudic, M.A. ed.; Technomic Publishing Co. Inc., Pennsylvania, 1994, cap. 10,

- p.153-168.
38. SETUA, D.K.; SOMAN, C.; BHOWMICK, A.K.; MANTHUR, G.N. (2002); "Oil resistant thermoplastic elastomers of nitrile rubber and high density polyethylene blends"; **Polymer Engineering and Science** **42**, 10-18.
 39. WANG, Z.; ZHANG, X.; ZHANG, Y. (2002); "Impact properties of dynamically vulcanized nylon/styrene-acrylonitrile copolymer/nitrile rubber blends"; **Polymer Testing** **21**, 577-582.
 40. WEN, G.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y.; SUN, K.; FAN, Y. (2002); "Improved properties of SBS-modified asphalt with dynamic vulcanization"; **Polymer Engineering and Science** **42**, 1070-1081.
 41. SPONTAK, R.J.; PATEL, N.P. (2000); "Thermoplastic elastomers: fundamentals and applications"; **Current Opinion in Colloid & Interface Science** **5**, 334-341.
 42. KUMAR, C.R.; KOCSIS, J.K. (2002); "Curing and mechanical behavior of carboxylated NBR containing hygrothermally decomposed polyurethane"; **European Polymer Journal** **38**, 2231-2237.
 43. VARUGHESE, K.T.; DE, P.P.; SANYAL, S.K. (1990); "Dynamic vulcanization of PVC-epoxidized natural rubber miscible blend: the effect of dimaleimide crosslinking"; **Die Angewandte Makromolekulare Chemie** **182**, 73-83.
 44. MATHEW, I.; GEORGE, K.E.; FRANCIS, D.J.; "Modification of thermoplastic elastomers derived from NBR/PVC blends". In "Advances in elastomers – advances in the chemistry and processing of various elastomers"; Kohudic, M.A. (ed.); Technomic Publishing Co. Inc., Pennsylvania, 1994, cap. 1, p. 1-15.
 45. MOUSA, A.; ISHIAKU, U.S.; ISHAK, Z.A.M. (1998); "Oil-resistance studies of dynamically vulcanized poly(vinyl chloride)/epoxidized natural rubber thermoplastic elastomers"; **Journal of Applied Polymer Science** **69**, 1357-1366.
 46. CHEN, L.F.; WONG, B.; BAKER, W.E. (1996); "Melt grafting of glycidyl methacrylate onto polypropylene and reactive compatibilization of rubber toughened polypropylene"; **Polymer Engineering and Science** **36**, 1594-1607.
 47. GEORGE, S.; VARUGHESE, K.T.; THOMAS, S. (2000); "Molecular transport of aromatic solvents in isotactic polypropylene/acrylonitrile-co-butadiene rubber blends"; **Polymer** **41**, 579-594.
 48. PAPKE, N.; KOCSIS, J.K. (2001); "Thermoplastic elastomers based on compatibilized poly(ethylene terephthalate) blends: effect of rubber type and dynamic curing"; **Polymer** **42**, 1109-1120.
 49. JHA, A.; BHOWMICK, A.K. (1998); "Thermal degradation and ageing behavior of novel thermoplastic elastomeric nylon-6/acrylate rubber reactive blends"; **Polymer Degradation and**

- Stability 62**, 575-586.
50. JHA, A.; BHOWMICK, A.K. (1998); "Influence of dynamic vulcanization and phase interaction on the swelling behavior of the thermoplastic elastomeric blends of nylon-6 and acrylate rubber in various solvents and oil"; **Journal of Applied Polymer Science 69**, 2331-2340.
 51. GEORGE, S.; VARUGHESE, K.T.; THOMAS, S. (2000); "Dynamic vulcanized thermoplastic elastomer blends of polyethylene and nitrile rubber"; **Polymer 41**, 1507-1517.
 52. MOFFETT, A.J.; DEKKERS, M.E.J. (1992); "Compatibilized and dynamically vulcanized thermoplastic elastomer blends of poly(butylene terephthalate) and ethylene propylene diene rubber"; **Polymer Engineering and Science 32**, 1-5.
 53. ZHU, S.H.; CHAN, C.M.; ZHANG, Y.X. (1995); "Poly(vinyl chloride)/styrene-butadiene rubber blends prepared by dynamic vulcanization with nitrile rubber as the compatibilizer"; **Journal of Applied Polymer Science 58**, 621-631.
 54. SOARES, B.G.; SIRQUEIRA, A.S.; OLIVEIRA, M.G.; ALMEIDA, M.S.M. (2002); "The reactive compatibilization of EPDM-based elastomers blends"; **Kautschuk Gummi Kunststoffe 55**, 454-459.
 55. ALMEIDA, M.S.M.; GUIMARÃES, P.I.C.; SOARES, B.G. (2003); "Utilização de NBR modificada com grupos 2-oxazolina em misturas de NBR/EVA"; **Polímeros: Ciência e Tecnologia 13**, 119-124.
 56. KUMAR, C.R.; NAIR, S.V.; GEORGE, K.E.; OOMMEN, Z.; THOMAS, S. (2003); "Blends of nylon/acrylonitrile butadiene rubber: effects of blend ratio, dynamic vulcanization and reactive compatibilization on rheology and extrudate morphology"; **Polymer Engineering and Science 43**, 1555-1565.
 57. MARTIN, P.; MAQUET, C.; LEGRAS, R.; BAILLY, C.; LEEMANS, L.; GURP, M.; DUIN, M. (2004); "Conjugated effects of the compatibilization and the dynamic vulcanization on the phase inversion behavior in poly(butylene terephthalate)/epoxide-containing rubber reactive polymer blends"; **Polymer 45**, 5111-5125.
 58. KRESGE, E.N. (1991); "Polyolefin thermoplastic elastomer blends"; **Rubber Chemistry and Technology 64**, 469-479.

 59. BHOWMICK, A.K.; INOUE, T. (1993); "Structure development during dynamic vulcanization of hydrogenated nitrile rubber/nylon blends"; **Journal of Applied Polymer Science 49**, 1893-1900.
 60. SEREDA, L.; NUNES, R.C.R.; VISCONTE, L.L.Y. (1997); "Effect of phenolic resin on processing and mechanical properties of PP-NBR blends"; **Polymer Bulletin 39**, 647-651.
 61. OOMMEN, Z.; THOMAS, S.; PREMALATHA, C.K.; KURIAKOSE, B. (1997); "Melt Rheological behavior of natural rubber/poly(methyl

- methacrylate)/natural rubber-g-poly(methyl methacrylate) blends”; **Polymer 38**, 5611-5621.
62. MARINOVIC, T.; SUSTERIC, Z.; DIMITRIEVSKI, I.; VEKSLI, Z. (1998); “Dynamic vulcanization of PP/EPDM blends”; **Kautschuk Gummi Kunststoffe 51**, 189-193.
63. CORAN, A.Y.; CHUNG, O.; LAOKIJCHAROEN, P. (1998); “The phase morphology of rubber/plastic blends”; **Kautschuk Gummi Kunststoffe 51**, 342-347.
64. ASALETHA, R.; KUMARAN, M.G.; THOMAS, S. (1999); “Thermoplastic elastomers from blends of polystyrene and natural rubber: morphology and mechanical properties”; **European Polymer Journal 35**, 253-271.
65. WINTERS, R.; LUGTENBURG, J.; LITVINOV, V.M.; DUIN, M.; GROOT, H.J.M. (2001); “Solid state ¹³C NMR spectroscopy on EPDM/PP/oil based thermoplastic vulcanizates in the melt”; **Polymer 42**, 9745-9752.
66. JIN, H.; GAO, G.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y.; SUN, K.; FAN, Y. (2002); “Improved properties of polystyrene-modified asphalt through dynamic vulcanization”; **Polymer Testing 21**, 633-640.
67. KUMAR, G., NEELAKATAN, N.R.; SUBRAMANIAN, N. (1994); “On the compatibilization and dynamic vulcanization of polyacetal/ethylene polypropylene diene terpolymer blends”; **Journal of Applied Polymer Science 52**, 483-490.
68. JHA, A.; BHOWMICK, A.K. (1997); “thermoplastic elastomeric blends of nylon-6/acrylate rubber: influence of interaction on mechanical and dynamic mechanical thermal properties”; **Rubber Chemistry and Technology 70**, 798-814.
69. GESSLER, A. M. **Process for preparing a vulcanized blend of crystalline polypropylene and chlorinated butyl rubber**. U.S. Patent 3037954, 5 de junho de 1962.
70. FISCHER, W. K. **Thermoplastic blend of partially cured monoolefin copolymer rubber and polyolefin plastic**. U.S. Patent 3758643, 11 de setembro de 1973.
71. FISCHER, W. K. **Dynamically partially cured thermoplastic blend of monoolefin copolymer rubber and polyolefin plastic**. U.S. Patent 3806558, 23 de abril de 1974.
72. FISCHER, W. K. **Thermoplastic blend of copolymer rubber and polyolefin plastic**. U.S. Patent 3835201, 10 de setembro de 1974.
73. FISCHER, W. K. **Thermoplastic blend of partially cured monoolefin copolymer rubber and polyolefin plastic**. U.S. Patent 3862106, 21 de Janeiro de 1975.
74. CORAN, A.Y.; PATEL, R.P. (1980); “Rubber thermoplastic compositions. Part I. EPDM-propylene thermoplastic vulcanizates”; **Rubber Chemistry and Technology 53**, 141-150.
75. KULEZNEV, V.N. (1995); “Polymer blends”; **International**

- Polymer Science and Technology 22**, 36-37.
76. SHERSHNEV, V.A. (1995); "Stabilization of phase structure of elastomer blends"; **International Polymer Science and Technology 22**, 143-147.
 77. SEREDA, L.; "Efeito de resina fenólica derivada do líquido da casca da castanha de cajú (LCC) em misturas PP/NBR", Tese de Mestrado, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 1997.
 78. OKAMOTO, M.; SHIOMI, K.; INOUE, T. (1994); "Structure and mechanical properties of poly(butylenes terephthalate)/rubber blends prepared by dynamic vulcanization"; **Polymer 35**, 4618-4622.
 79. GUPTA, N.K.; JAIN, A.K.; SINGHAL, R.; NAGPAL, A.K. (2000); "Effect of dynamic crosslinking on tensile yield behavior of polypropylene/ethylene-propylene-diene rubber blends"; **Journal of Applied Polymer Science 78**, 2104-2121.
 80. RAMANUJAM, A.; KIM, K.J.; KYU, T. (2000); "Phase diagram, morphology development and vulcanization induced phase separation in blends of syndiotactic polypropylene and ethylene-propylene diene terpolymer"; **Polymer 41**, 5375-5383.
 81. MA, J.; FENG, Y.X.; XU, J.; XIONG, M.L.; ZHU, Y.J.; ZHANG, L.Q. (2002); "Effects of compatibilizing agent and in situ fibril on the morphology, interface and mechanical properties of EPDM/nylon copolymer blends"; **Polymer 43**, 937-945.
 82. SIRIWARDENA, S.; ISMAIL, H.; ISHIAKU, U.S.; PERERA, M.C.S. (2002); "Mechanical and morphological properties of white rice husk ash filled polypropylene/ethylene-propylene-diene terpolymer thermoplastic elastomer composites"; **Journal of Applied Polymer Science 85**, 438-453.
 83. SUNDARARAJ, U.; MACOSKO, C.W.; SHIH, C.K. (1996); "Evidence for inversion of phase continuity during morphology development in polymer blending"; **Polymer Engineering and Science 36**, 1769-1781.

 84. LEE, J.K.; HAN, C.D. (1999); "Evolution of polymer blend morphology during compounding in an internal mixer"; **Polymer 40**, 6277-6296.
 85. LEE, J.K.; HAN, C.D. (1999); "Evolution of a dispersed morphology from a co-continuous morphology in immiscible polymer blends"; **Polymer 40**, 2521-2536.
 86. XIE, Z.; ZHANG, D.; SHENG, J.; SONG, K. (2002); "Effect of mixer resident time on the overall moduli of polymer blends"; **Journal of Applied Polymer Science 85**, 307-314.
 87. MEKHILEF, N.; FAVIS, B.D.; CARREAU, P.J. (1997); "Morphological stability, interfacial tension, and dual-phase continuity in polystyrene-polyethylene blends"; **Journal of**

- Polymer Science: Part B: Polymer Physics 35**, 293-308.
88. SCHOOLENBERG, G.E.; DURING, F. (1998); "Coalescence and interfacial tension measurements for polymer melts: a technique using the spinning drop apparatus"; **Polymer 39**, 757-763.
 89. SCHOOLENBERG, G.E.; DURING, F.; INGENBLEEK, G. (1998); "Coalescence and interfacial tension measurements for polymer melts: experiments on a PS-PE model system"; **Polymer 39**, 765-772.
 90. WILLEMSE, R.C.; RAMAKER, E.J.J.; DAM, J.; BOER, A.P. (1999); "Morphology development in immiscible polymer blends: initial blend morphology and phase dimensions"; **Polymer 40**, 6651-6659.
 91. UTRACKI, L.A.; SHI, Z.H. (1992); "Development of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder. Part I: droplet dispersion and coalescence – a review"; **Polymer Engineering and Science 32**, 1824-1833.
 92. LESUEUR, D.; GÉRARD, J.F.; CLAUDY, P.; LÉTOFFÉ, J.M.; MARTIN, D.; PLANCHE, J.P. (1998); "Polymer modified asphalts as viscoelastic emulsions"; **Journal of Rheology 42**, 1059-1074.
 93. ODERKERK, J.; GROENINCKX, G.; SOLIMAN, M. (2002); "Investigation of deformation and recovery behavior of nylon-6/rubber thermoplastic vulcanizates on the molecular level by infrared-strain recovery measurements"; **Macromolecules 35**, 3946-3954.
 94. YANG, Y.; CHIBA, T.; SAITO, H.; INOUE, T. (1998); "Physical characterization of a polyolefinic thermoplastic elastomer"; **Polymer 39**, 3365-3372.
 95. WRIGHT, K.J.; INDUKURI, K.; LESSER, A.J. (2003); "Microcellular model evaluation for the deformation of dynamically vulcanized EPDM/iPP blends"; **Polymer Engineering and Science 43**, 531-542.

 96. DAI, Y.Q.; WANG, B.; WANG, S.J.; JIANG, T.; CHENG, S.Y. (2003); "Study on the microstructure and miscibility of dynamically vulcanized EPDM/PP blend by positron annihilation"; **Radiation Physics and Chemistry 68**, 493-496.
 97. SENGUPTA, P.; NOODERMEER, J.W.M. (2004); "Effects of composition and processing conditions on morphology and properties of thermoplastic elastomer blends of SEBS-PP-Oil"; **Journal of Elastomers and Plastics 36**, 307-331.
 98. SOARES, B.G.; JANSEN, P. (2000); "Mercapto-modified copolymers in polymer blends. II The compatibilization of NBR/EVA blends"; **Journal of Applied Polymer Science 79**, 193-202.
 99. SOARES, B.G.; ALMEIDA, M.S.M.; GUIMARÃES, P.I.C. (2004); "The reactive compatibilization of NBR/EVA blends with oxazoline-

- modified nitrile rubber”; **European Polymer Journal** **40**, 2185-2194.
100. ALMEIDA, M.S.M.; “Funcionalização de NBR com grupos 2-oxazolina e sua utilização na compatibilização de misturas NBR/EVA”, Tese de Mestrado, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2002.
101. KIRKEGAARD, P.; PEDERSEN, N.J.; ELDRUP, M. (1989); “PATFIT-88: A data-processing system for positron annihilation spectra on mainframe and personal computers”; **Riso M- 2740**, Riso Nat. Lab. Reports, DK-4000 Roskilde, Denmark.
102. Li, Y.; Zhang, Y.; Zhang, Y. X. (2003); “Structure and mechanical properties of SRP/HDPE/POE (EPR or EPDM) composites”; **Polymer Testing** **22**, 859-865.
103. WILLETT, J. L. (1994); “Mechanical properties of LDPE/granular starch composites”; **Journal of Applied Polymer Science** **54**, 1685-1695.
104. ISHAK, Z.A.M.; BAKAR, A.A. (1995); “An investigation on the potential of rice husk ash as filler for epoxidized natural rubber (ENR)”; **European Polymer Journal** **31**, 259-269.
105. ISMAIL, H.; NASARUDDIN, M.N.; ROZMAN, H.D. (1999); “The effect of multifunctional additive in white rice husk ash filled natural rubber compounds”; **European Polymer Journal** **31**, 259-269.
106. ISHIKAWA, M.; SUGIMOTO, M.; INOUE, T. (1996); “Mechanism of toughening for polypropylene blended with ethylene-propylene-diene rubber following selective crosslinking”; **Journal of Applied Polymer Science** **62**, 1495-1502.
107. KONING, C.; DUIN, M. V.; PAGNOULLE, C.; JEROME, R. (1998); “Strategies for compatibilization of polymer blends”; **Prog. Polym. Sci.** **23**, 707-757.
108. LAROCCA, N.M.; “Tenacificação do poli(tereftalato de butileno) (PBT) através da incorporação de acrilonitrila-EPDM-estireno (AES) e de compatibilizantes reativos”; Tese de Doutorado, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia; Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, Brasil, 2004.
109. STEWART, M.E.; GEORGE, S.E.; MILLER, R.L.; PAUL, D.R. (1993); “Effect of catalyst on the reactive processing of polyesters with epoxy-functional polymers”; **Polymer Engineering and Science** **33**, 675-685.
110. MEKHILEF, N.; VERHOOGTT, H. (1996); “Phase inversion and dual-phase continuity in polymer blends: theoretical predictions and experimental results”; **Polymer** **37**, 4069-4077.
111. BRETAS, R.E.S.; D’AVILA, M.A. **Reologia de Polímeros Fundidos**. São Paulo: Editora da UFSCar, 2000. 196 p.
112. SCOTT, C.E.; MACOSKO, C.W. (1995); “Processing and morphology of polystyrene/ethylene-propylene rubber reactive and

- non-reactive blends”; **Polymer Engineering and Science** **35**, 1938-1948.
113. XANTHOS, M.; YOUNG, M.-W.; KARAYANNIDIS, G.P.; BIKIARIS, D.N. (2001); “Reactive modification of polyethylene terephthalat with polyepoxides”; **Polymer Engineering and Science** **41**, 643-655.
114. SUNDARARAJ, U.; MACOSKO, C.W. (1995); “Drop breakup and coalescence in polymer blends: the effects of concentration and compatibilization”; **Macromolecules** **28**, 2647-2657.
115. DATTA, S.; LOHSE, D.J. (1993); “Graft copolymer compatibilizers for blends of isotactic polypropylene and ethene-propene copolymers. 2. Functional polymers approach”; **Macromolecules** **26**, 2064-2076.
116. GONZALEZ-NUNEZ, R.; FAVIS, B.D.; CARREAU, P.J. (1993); “Factors influencing the formation of elongated morphologies in immiscible polymer blends during melt processing”, **Polymer Engineering and Science** **33**, 851-859.
117. SCOTT, C.E.; MACOSKO, C.W. (1994); “Morphology development during reactive and non-reactive blending of an ethylene-propylene rubber with two thermoplastic matrices”; **Polymer** **35**, 5422-5433.
118. GEORGE, S.; VARUGHESE, K.T.; THOMAS, S. (2000); “Thermal and crystallisation behaviour of isotactic polypropylene/nitrile rubber blends”; **Polymer** **41**, 5485–5503.
119. BURLETT, D.J.; LINDT, J.T. (1993); “Reactive processing of rubbers”, **Rub. Chem. and Techn.** **66**, 411-434.
120. GEORGE, S.; PRASANNAKUMARI, L.; KOSHY, P.; VARUGHESE, K.T.; THOMAS, S. (1996); “Tearing behavior of blends of isotactic polypropylene and nitrile rubber: influence of blend ratio, morphology and compatibilizer loading”; **Materials Letters** **26**, 51-58.
121. BUCKNALL, C.B.; LAZZERI, A. (2000); “Rubber toughening of plastics, part XIII – dilatational yielding in PA6,6/EPR blends”; **Journal of Materials Science** **35**, 427-435.
122. CHEN, L.P.; YEE, A.F.; MOSKALA, E.J. (1999); “The molecular basis for the relationship between the secondary relaxation and mechanical properties of a series of polyester copolymer glasses”; **Macromolecules** **32**, 5944-5955.
123. LIU, N.C.; BAKER, W.E. (1994); “Basic functionalization of polypropylene and the role of interfacial chemical bonding in its toughening”; **Polymer** **35**, 988-994.
124. BARANOV, A. O.; MEDINTSEVA, T. I.; ZHORINA, L. A.; ZELENETSKII, A. N.; PRUT, E. V. (1999); “Dispersion of rubbers in thermoplastic polymers”; **Journal of Applied Polymer Science**

- 73, 1563-1567.
125. GEORGE, S.; REETHAMMA, J.; THOMAS, S.; VARUGHESE, K.T. (1995); "Blends of isotactic polypropylene and nitrile rubber: morphology, mechanical properties and compatibilization"; **Polymer** **36**, 4405-4416.
 126. CHAVES, E.G.; OLIVEIRA, C.A.; NUNES, R.C.R.; VISCONTE, L L.Y. (1998); "PP-EPDM-NBR blends - the influence of added phenolic resin on processing and mechanical properties"; **Polym. Bulletin** **40**, 89-93.
 127. BAKER, W.E.; SALEEM, M. (1987); "Coupling of reactive polystyrene and polyethylene in melts"; **Polymer** **28**, 2057-2062.
 128. OSHINSKI, A.J.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. (1992); "Rubber toughening of polyamides with functionalized block copolymers: 1. nylon-6"; **Polymer** **33**, 268-283.
 129. STEWART, M.E.; GEORGE, S.E.; MILLER, R.L.; PAUL; D.R. (1993); "Effect of catalyst on the reactive processing of polyesters with epoxy-functional polymers"; **Polymer Engineering and Science** **33**, 675-685.
 130. KESKKULA, H.; LU, M.; PAUL, D.R. (1994); "Acrylic acid containing copolymers as reactive compatibilizers for toughening nylon 6"; **Polymer Engineering and Science** **34**, 33-41.
 131. Wilhelm, H.; PARIS, A.; SCHAFER, E.; BERNSTORFF, S.; BONARSKI, J.; UNGAR, T.; ZEHETBAUER, M.J. (2004); "Evidence of dislocations in melt-crystallised and plastically deformed polypropylene"; **Materials Science and Engineering A387-389**, 1018-1022.

 132. VLEESHOUWERS, S. (1997); "Simultaneous *in-situ* WAXS/SAXS and d.s.c. study of the recrystallization and melting behaviour of the α and β form of iPP"; **Polymer** **38**, 3213-3221.
 133. MOITZI, J.; SKALICKY, P. (1993); "Shear-induced crystallization of isotactic polypropylene melts: isothermal WAXS experiments with synchrotron radiation"; **Polym.** **34**, 3168-3173.
 134. SAUER, J.A.; PAE, K.D.; "Mechanical Properties". In: "Encyclopedia of polymer science and engineering"; Jacqueline I. Kroschwitz (ed.); John Wiley & Sons Publishers, New York, 1987. Vol 19, pag 379-466.
 135. MARTUSCELLI, E.; SILVLESTRE, C.; ABATE, G. (1982); "Morphology, crystallization and melting behaviour of films of isotactic polypropylene blended with ethylene-propylene copolymers and polyisobutylene"; **Polym.** **23**, 229-237.
 136. MOUSA, A.; ISHIAKU, U.S.; MOHD ISHAK. Z.A. (2005); "Oil Resistance of Dynamically Vulcanized Poly(Vinyl Chloride)/Nitrile Butadiene Rubber Thermoplastic Elastomers"; **Polymer Bulletin** **53**, 203-212.
 137. O'KANE, W.J.; YOUNG, R.J.; RYAN, A.J.; BRAS, W.; DERBYSHIRE, G.E.; MANT, G.R. (1994); "Simultaneous

- SAXS/WAXS and d.s.c. analysis of the melting and recrystallization behaviour of quenched polypropylene”; **Polymer 35**, 1352-1358.
138. GLOTIN, M.; RAHALKAR, R.R.; HENDRA, P.J. (1981); “Some crystallization kinetics of isotactic polypropylene”; **Polymer 22**, 731-735.
139. TJONG, S.C.; SHEN, J.S.; LI, R.K.Y. (1996); “Morphological behaviour and instrumented dart impact properties of β -crystalline-phase polypropylene”; **Polymer 37**, 2309-2316.
140. ZHANG, Q.-X.; SONG, J.-B.; WANG, S.-Y.; MO, Z.-S. (2005); “Effects of polyoxylthylene nonylphenol on dynamic mechanical properties and crystallization of polypropylene”; **Polymer 46**, 11820-11828.
141. ADERSON, T. L. **Fracture Mechanics – Fundamentals and Applications**. Texas: CRC Press, 1995. 688 p.
142. GENSLER, R., PLUMMER, C.J.G., GREIN, C.; KAUSCH, H.H. (2000); “Influence of the loading rate on the fracture resistance of isotactic polypropylene and impact modified isotactic polypropylene”; **Polymer 41**, 3809-3819.
143. ZEBARJAD, S.M.; BAGHERI, R.; LAZZERI, A.; SERAJZADEH, S. (2003); “Fracture behaviour of isotactic polypropylene under static loading condition”; **Materials and Design 24**, 105-109.
144. AURREKOETXEA, J.; SARRIONANDIA, M.A.; URRUTIBEASCOA, I.; MASPOCH, M.L. (2003); “Effects of injection moulding induced morphology on the fracture behaviour of virgin and recycled polypropylene”; **Polymer 44**, 6959-6964.
145. PARKER, D.S.; SUE, H.-J.; HUANG, J.; YEE, A.F. (1990); “Toughening mechanisms in core-shell rubber modified polycarbonate”; **Polymer 31**, 2267-2277.
146. BUBECK, R.A.; BUCKLEY, D.J.; KRAMER, E.J.; BROWN, H.R. (1991); “Modes of deformation on rubber-modified thermoplastics during tensile impact”; **Journal of Materials Science 26**, 6249-6259.
147. LAZZERI, A.; BUCKNALL, C.B. (1993); “Dilatational bands in rubber-toughened polymers”; **Journal of Materials Science 28**, 6799-6808.
148. CHENG, C.; HILTNER, A.; BAER, E.; SOSKEY, P.R.; MYLONAKIS, S.G. (1995); “Cooperative cavitation in rubber-toughened polycarbonate”; **Journal of Materials Science 30**, 587-595.
149. LAZZERI, A.; BUCKNALL, C.B. (1995); “Applications of dilatational yielding model to rubber-toughened polymers”; **Polymer 36**, 2895-2902.
150. CHENG, X.-H.; MAI, Y.-W. (1998); “Micromechanics of rubber-toughened polymers”; **Journal of Materials Science 33**, 3529-3539.
151. STEENBRINK, A.C.; VAN DER GIESSEN, E. (1999); “On

- cavitation, post-cavitation and yield in amorphous polymer-rubber blends”; **Journal of the Mechanics and Physics of Solids** **47**, 843-876.
152. JANSEN, B.P.J.; RASTOGI, S.; MEIJER, H.E.H.; LEMSTRA, P.J. (1999); “Rubber-modified glassy amorphous polymers prepared via chemically induced phase separation. 3. Influence of the strain rate on the microscopic deformation mechanism”; **Macromolecules** **32**, 6283-6289.
153. BUCKNALL, C.B.; KARPODINIS, A.; ZHANG, X.C. (1994); “A model for particle cavitation in rubber-toughened plastics”; **Journal of Materials Science** **29**, 3377-3383.
154. DOMPAS, D.; GROENINCKX, G. (1994); “Toughening behaviour of rubber-modified thermoplastic polymers involving very small rubber particles: 1. A criterion for internal rubber cavitation”; **Polymer** **35**, 4743-4749.
155. FOND, C.; LOBBRECHT, A.; SCIRRER, R. (1996); “polymers toughened with rubber microspheres: an analytical solutions form stresses and strains in the rubber particles at equilibrium and rupture”; **International Journal of Fracture** **77**, 141-159.
156. SCOTT, C.E.; MACOSKO, C.W. (1995); “Morphology development during the initial stages of polymer-polymer blending”; **Polymer** **36**, 461-470.
157. YANG, L.Y.; SMITH, T.G.; BIGIO, D. (1995); “Melt blending of linear low-density polyethylene and polystyrene in a Haake internal mixer. 1. Compatibilization and morphology development”; **Journal of Applied Polymer Science** **58**, 117-127.
158. TAKEDA, Y.; PAUL, D.R. (1992); “Morphology of nylon-6 blends with styrenic polymers”; **Journal of Polymer Science: Part B: Polym. Physics** **30**, 1273-1284.
159. HAN, P.K.; WHITE, J.L. (1995); “Rheological studies of dynamically vulcanized and mechanical blends of polypropylene and ethylene-propylene rubber”; **Rubber Chemistry and Technology** **68**, 728-738.
160. JEAN, Y.C. (1990); “Positron annihilation spectroscopy for chemical analysis: a novel probe for microstructural analysis of polymers”; **Microchemical Journal** **42**, 72.
161. NAKANISHI, H.; JEAN, Y.C.; SMITH, E.G.; SANDRECZKI, T. (1989); “Ps formation at free-volume sites in the amorphous regions of semicrystalline PEEK”; **Journal of Polymer Science: Part B: Polym. Physics** **27**, 1419-1424.
162. NAKANISHI, H.; JEAN, Y.C.; “Studies in physical and theoretical chemistry”. In: “Positron and Positronium Chemistry”, Schrader, D.M.; Jean, Y.C. (ed.); Elsevier Sci. Publ., Amsterdam, 1988, cap. 57, p. 159.
163. TAO, S.J. (1972); “Positronium annihilation in molecular

- substances”; **The Journal of Chemical Physics** **56**, 5499-5510.
164. ELDRUP, M.; LIGHTBODY, D.; SHERWOOD, J.N. (1981); “The temperature dependence of positron lifetimes in solid pivalic acid”, **Chemical Physics** **63**, 51-58.
165. LIU, J.; JEAN, Y.C.; YANG, H. (1995); “Free-Volume Hole Properties of Polymer Blends Probed by Positron Annihilation Spectroscopy: Miscibility”; **Macromolecules** **28**, 5774-5779.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)