

MISTURAS DE PVC/XNBR: AVALIAÇÃO DA VULCANIZAÇÃO ESTÁTICA E DINÂMICA

Beatriz Vieira de Lima

Dissertação 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 Mestre em Ciência e Tecnologia de Polímeros, sob a orientação da professora Bluma Guenther Soares.

Rio de Janeiro

2010

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Dissertação de Mestrado:

Misturas de PVC/XNBR: Avaliação da vulcanização estática e dinâmica

Autor: Beatriz Vieira de Lima

Orientador: Bluma Guenther Soares

Co-orientador: Alex da Silva Sirqueira

Data da defesa: 12 de fevereiro de 2010

Aprovada por:

Professora Bluma Guenther Soares, D.Sc.
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - UFRJ/IMA
Orientador/ Presidente da Banca Examinadora

Professor Alex da Silva Sirqueira, D.Sc.
Centro Universitário Estadual da Zona Oeste-UEZO
Co-Orientador

Professora Leila Lea Yuan Visconte, D.Sc.
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - UFRJ/IMA

Soraia Zaioncz, D.Sc.
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - UFRJ/IMA

Lys Sirelli, D.Sc.
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - UFRJ/IMA

FICHA CATALOGRÁFICA

Lima, Beatriz Vieira.

Misturas de PVC/XNBR: Avaliação da vulcanização estática e dinâmica / Beatriz Vieira de Lima. – Rio de Janeiro, 2010.
xii, 112 f.:il

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, 2010.

Orientadores: Bluma Guenther Soares e Alex da Silva Sirqueira

1. Poli(cloreto de Vinila) – PVC. 2. Borracha nitrílica carboxilada – XNBR. 3. Sistema de vulcanização. 4. Vulcanização estática. 5. Vulcanização dinâmica. 6. Termoplásticos elastoméricos I. Soares, Bluma Guenther. (Orient.). II. Sirqueira, Alex da Silva. (Co-orient.). III. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano. IV. Título.

Esta Dissertação de Mestrado foi desenvolvida nos Laboratórios do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, com apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa de Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

AGRADECIMENTOS

A Deus por me amparar nos momentos difíceis, me dar força interior para superar as dificuldades, mostrar o caminho nas horas incertas e me suprir em todas as minhas necessidades.

Minha família, a minha mãe Romana Pinha, ao meu pai Genival Vieira e meus irmãos Mariel, Amanda e Alexandre, obrigada por vocês existirem. Obrigada por depositarem em mim a confiança para todas as horas. Sei que vocês se orgulham por eu ter atingido uma etapa que nenhum outro de nós tinha atingido antes. Mas este orgulho que sentem por mim, converto numa obrigação de a cada dia ser mais digno de os representar.

Aos meus padrinhos que me apoiaram sempre em todos os momentos mais importantes da minha vida. Obrigada é pouco.

Ao Sid, por sempre estar ao meu lado, por todo carinho, amor, me incentivando, e o melhor de tudo, me apoiando para que eu continuasse e concluísse mais esta etapa de nossas vidas que vamos construindo juntos.

À Professora e Orientadora Bluma Guenther Soares, pela orientação e por ter me dado o privilegio de fazer parte da equipe do laboratório J-112. O meu muito obrigada!

Ao meu co-orientador Alex da Silva Sirqueira, pela amizade, estímulo e atenção.

Ao meu primo-irmão Valdir Oliveira que faz toda a diferença em minha vida.

Às minhas amigas, Priscila Giglio, Janis Schutte, Vanessa Mendes, Karen Cristina e Angelica Pina que são imprescindíveis na minha vida. Obrigada pelo companheirismo, apoio, carinho e preocupação.

A todos do laboratório J-112 que colaboraram direta ou indiretamente para a realização do meu trabalho, com sugestões, idéias, críticas e opiniões. Outros contribuíram com amizade, carinho e afeto, provavelmente o que me deu forças para seguir em frente. Obrigada, Adriana, Ana Catarina, Anderson, Bruno, Cida, Dalva, Diego, Luciana, Paulo Picciani e Soraia Zaioncz, em especial a Marlucy, Micheli, Matheus, Paulo Roberto e Verônica.

A todos os professores, funcionários e alunos do IMA (Lilian, Marcus Novello, Sibebe, Flávio, Priscila, Luís, Michelle, Isabel, Fernanda e tantos outros, pelos momentos de descontração ao longo do mestrado).

À Nitriflex Indústria e Comércio S.A por ter fornecido todo o material necessário para a realização deste trabalho.

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

Resumo da Dissertação 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 Mestre em Ciência (MSc), em Ciências e Tecnologia de Polímeros.

MISTURAS DE PVC/XNBR: AVALIAÇÃO DA VULCANIZAÇÃO ESTÁTICA E DINÂMICA

Beatriz Vieira de Lima

Orientadores: Bluma Guenther Soares

Alex da Silva Sirqueira

A mistura do policloreto de vinila (PVC) com a borracha nitrílica carboxilada (XNBR), foi estudada, com o intuito de revelar as diferenças obtidas nas propriedades físico-mecânicas e dinâmico-mecânicas, conferidas pelos processos de vulcanização estática e dinâmica. A partir dos resultados de propriedades mecânicas, obtidos pelo estudo da processabilidade em misturador interno foi possível escolher a melhor temperatura e rotação para a realização das misturas. Foi avaliado também o efeito da composição, o teor de plastificante e a utilização de diferentes sistemas de cura. A partir dos resultados obtidos de propriedades físico-mecânicas, dinâmico-mecânicas e térmicas, foi possível concluir que as misturas vulcanizadas dinamicamente apresentaram melhor desempenho quando comparadas com as misturas vulcanizadas estaticamente. O óxido de zinco como sistema de cura foi considerado mais eficiente, apresentando melhores resultados.

Rio de Janeiro

2010

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

BLENDS OF PVC/XNBR: EVALUATION OF STATIC AND DYNAMIC VULCANIZATION

Beatriz Vieira de Lima

Advisor: Bluma Guenther Soares

Co-Advisor: Alex da Silva Sirqueira

The poly(vinyl chloride) (PVC) blends with a carboxylated nitrile rubber (XNBR) was studied in order to reveal the differences obtained in the physical-mechanical and dynamic mechanical properties conferred by the static and dynamic vulcanization processes. Through the results of mechanical properties, obtained by processability study in an internal mixer, it was possible to choose the best temperature and rotation to prepare the mixtures. It was also evaluated the effect of composition, plasticizer content and different cure systems. From the results of physical-mechanical, dynamic mechanical and thermal properties, it was possible to conclude that the dynamically vulcanized blends showed better performance when compared with the statically vulcanized blends. Zinc oxide as a cure system was considered more efficient, with the best results.

Rio de Janeiro

2010

FOLHA DE DIVULGAÇÃO CIENTÍFICA

Parte desta Dissertação de Mestrado foi apresentada nos seguintes congressos:

CBECIMat 2008, 18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais.
Título do trabalho: Avaliação do processamento da mistura PVC/XNBR – 24 a 28 de novembro de 2008.

CBPOL 2009, 10º Congresso Brasileiro de Polímeros. Título do trabalho: Efeito das condições de processamento nas propriedades físico-mecânicas das misturas PVC/XNBR – 13 a 17 de outubro.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO.....	1
2 – OBJETIVOS.....	2
3 – REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	3
3.1- POLI (CLORETO DE VINILA) – PVC.....	3
3.1.1 – Aspectos morfológicos relacionados ao processo de polimerização do PVC.....	4
3.1.2 – Degradação térmica do PVC.....	6
3.1.3 – Estabilização térmica do PVC.....	7
3.2 – BORRACHA NITRÍLICA – NBR.....	7
3.2.1 – Borracha nitrílica carboxilada – XNBR.....	11
3.2.1.1 – Processo de polimerização em emulsão da XNBR.....	13
3.2.1.2 – Vantagens do uso da XNBR quando comparada com a NBR convencional.....	14
3.3 – ELASTÔMERO TERMOPLÁSTICO (TPE).....	15
3.3.1 – Morfologia de elastômero termoplástico.....	16
3.3.2 – Compatibilidade.....	20
3.4 – MISTURA DE PVC/NBR.....	21
3.4.1 – Compatibilidade em mistura PVC/NBR.....	22
3.4.2 – Processo de produção das misturas PVC/NBR.....	23
3.4.3 – Características das misturas PVC/NBR.....	24
3.4.3.1 – Efeito do peso molecular da NBR na mistura.....	25
3.4.3.2 – Efeito do teor de acrilonitrila da NBR na mistura.....	25
3.4.3.3 – Efeito do massa molar do PVC na mistura.....	26
3.4.3.4 – Efeito da quantidade de PVC na mistura.....	27
3.2.1.5 – Efeito da temperatura na mistura.....	28
3.5 – VULCANIZAÇÃO.....	28
3.5.1 – Elastômero termoplástico vulcanizado (TPV).....	29
3.5.2 – Vulcanização estática.....	30
3.5.3 – Vulcanização dinâmica.....	30
3.5.4 – Sistema de vulcanização.....	31
3.5.4.1 – Vulcanização por enxofre.....	31
3.5.4.2 – Vulcanização por peróxido.....	33

3.5.4.3 – Vulcanização por óxidos metálicos.....	35
4 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
4.1 – PRODUTOS QUÍMICOS.....	37
4.2 – EQUIPAMENTOS UTILIZADOS.....	38
4.3 – MÉTODOS.....	39
4.3.1 – Preparo do composto de PVC estabilizado.....	39
4.3.2. – Preparo das misturas PVC/XNBR.....	40
4.3.2.1- Em misturador aberto de cilindros.....	40
4.3.2.2- Em misturador interno Brabender.....	40
4.3.3 – Caracterização das misturas.....	41
4.3.3.1 – Propriedades reométricas.....	41
4.3.3.2 – Preparo dos corpos de prova.....	42
4.3.3.2.1 - Vulcanização estática.....	42
4.3.3.2.2 - Vulcanização dinâmica.....	42
4.3.3.3 – Resistência à tração e deformação na ruptura.....	42
4.3.3.4 – Determinação da densidade de ligações cruzadas.....	43
4.3.3.5 – Densidade.....	43
4.3.3.6 – Análise de dureza Shore A.....	44
4.3.3.7 – Deformação permanente à compressão.....	44
4.3.2.8 – Envelhecimento acelerado.....	45
4.3.2.9 – Envelhecimento em óleo ASTM # 3.....	45
4.3.2.10 – Relaxamento de <i>tension set</i>	46
4.3.2.11 – Ensaio de fluência e recuperação (<i>Creep</i>).....	46
4.3.3.12 – Análise termogravimétrica (TGA).....	46
4.3.3.13 – Análise termo-dinâmico-mecânica (DMTA).....	46
5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	48
5.1 - EFEITO DOS PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS MISTURAS PVC/XNBR.....	48
5.1.1 - Reometria de torque.....	48
5.1.2 - Processabilidade das misturas PVC/NBR na composição (50:50).....	49
5.1.2.1 – Propriedades mecânicas.....	53
5.1.3 - Processabilidade das misturas PVC/NBR na composição (70:30).....	56

5.1.3.1 - Propriedades mecânicas.....	62
5.2 - EFEITO DA AÇÃO DO PLASTIFICANTE E DA TEMPERATURA NAS MISTURAS PVC/XNBR OBTIDAS POR VULCANIZAÇÃO ESTÁTICA E DINÂMICA.....	65
5.1.2 - Propriedades mecânicas.....	66
5.1.3 - Ensaio de fluência e recuperação (<i>Creep</i>).....	70
5.1.4 - Análises termogravimétricas (TGA).....	71
5.1.5. Propriedades dinâmico-mecânicas (DMTA).....	74
5.3 - INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE VULCANIZAÇÃO, SOB CONDIÇÕES ESTÁTICA E DINÂMICA, NAS PROPRIEDADES DAS MISTURAS PVC/XNBR.....	75
5.3.1 – Estudo do efeito da vulcanização.....	75
5.3.2 – Influência do teor de óxido de zinco nas propriedades mecânicas vulcanizadas estaticamente.....	78
5.3.3 – Influência do processo de vulcanização nas propriedades mecânicas.....	80
5.3.4 – Envelhecimento acelerado em ar e óleo ASTM # 3.....	85
5.3.5 – Relaxamento de tensão e <i>Tension Set</i>	89
5.3.6 – Ensaio de Fluência e Recuperação (<i>Creep</i>).....	91
5.3.7 – Propriedades dinâmico-mecânicas (DTMA).....	93
5.3.8 – Análises termogravimétricas (TGA).....	96
6 – CONCLUSÕES.....	100
7 – SUGESTÕES.....	101
8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	102

1- INTRODUÇÃO

A busca por novos produtos poliméricos com propriedades diferenciadas torna as misturas poliméricas um grande objetivo de pesquisas para o futuro, principalmente pela facilidade de obtenção de melhores desempenhos, com a simples combinação entre dois ou mais polímeros, desde que os materiais envolvidos possuam as propriedades finais desejadas e o sinergismo destas propriedades seja evidenciado na mistura. Nesse contexto, observa-se um aumento crescente nas pesquisas envolvendo diversos pares poliméricos. Dentre essas misturas, aquelas que têm recebido atenção especial são constituídas de borracha e termoplásticos [SIRQUEIRA, A. S., 2005].

O surgimento de elastômeros termoplásticos (TPE) proporcionou um novo horizonte no campo da tecnologia de polímeros. Seu desenvolvimento e crescimento atingiram um alto nível de importância comercial formando-se um segmento destacado da ciência e tecnologia de polímeros nas últimas quatro décadas [CORAN,A.Y.,1998; DUTTA, N.K., 1997.]. Estes materiais exibem, de maneira geral, facilidade de processamento e alta elasticidade.

Uma nova classe de elastômeros termoplásticos foi desenvolvida através da vulcanização da fase elastomérica pela adição de agentes de reticulação. Coran e Patel patentaram o processo de obtenção de elastômeros termoplásticos vulcanizados (TPVs) através de vulcanização dinâmica. De uma maneira geral, a vulcanização dinâmica é um processo de reticulação de um elastômero durante a sua mistura com um termoplástico no estado fundido [PASSADOR F. R., 2008]. Os TPVs apresentam as propriedades da borracha vulcanizada, entretanto podem ser re-processados como um termoplástico convencional [CORAN,A.,1998; Walker B. M., 1988].

O desenvolvimento de TPV tem despertado grande interesse de pesquisadores e de indústrias, que buscam novos métodos de obtenção de misturas com propriedades específicas a cada aplicação [PASSADOR F. R.,2007].

O processamento de termoplásticos é bem mais atrativo economicamente do que o processamento de elastômeros tradicionais. Devido às boas propriedades mecânicas, os TPVs têm substituído inúmeros elastômeros em aplicações comerciais. Esses matérias podem ser utilizados em produtos elétricos e eletrônicos,

isolamento de fios e cabos, artefatos para a indústria automobilística, artigos mecânicos em geral, solados de calçados, mangueiras industriais, materiais para aplicações médicas, adesivos etc. [CORAN, A.Y., 2007; CAI, F.,1994].

Uma das mais importantes misturas poliméricas miscível comercial é a mistura PVC/NBR [George, K. E.,1986], desenvolvida em 1942, sendo a primeira mistura termoplástica comercial, onde a borracha nitrílica era tida como plastificante polimérico permanente do PVC [Utracki, L.A.,1989]. As borrachas nitrílicas são os principais modificadores poliméricos em compostos de PVC, na forma de misturas poliméricas, e podem ser considerados plastificantes poliméricos de alta massa molecular, alta permanência, porém com baixa eficiência de plastificação [Rodolfo Jr.,A.,2006]. A borracha NBR promove melhoria na resistência ao ozônio, envelhecimento e resistência química do PVC, enquanto que o PVC melhora as propriedades de abrasão, rasgamento e tração e as propriedades do extrudado da mistura de NBR [George, K. E.,1986].

Os termoplásticos vulcanizados (TPVs) são interessantes, tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental, uma vez que esses materiais mantêm suas propriedades praticamente inalteradas com a reciclagem direta. Desta forma os elastômeros termoplásticos surgem como uma interessante alternativa aos polímeros termorrígidos, pois apresentam a interessante propriedade de reprocessamento e reciclagem [KUMAR, C.R.,2002].

2- OBJETIVO

O objetivo principal deste trabalho consiste na obtenção de um TPV, através da formação de misturas poliméricas do PVC com borracha nitrílica carboxilada (XNBR), através da vulcanização estática e dinâmica. Com intuito de obter misturas com propriedades diferenciadas.

Avaliar o efeito das condições de processamento das misturas PVC/XNBR nas propriedades físicos-mecânicas.

Avaliar diferentes teores de plastificante e do sistema de vulcanização adotado nas propriedades físico-mecânicas e térmicas das misturas realizadas.

3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 – POLI (CLORETO DE VINILA) - PVC

As primeiras referências bibliográficas relatando a produção de PVC datam de 1913, sendo que a primeira produção industrial ocorreu nos Estados Unidos nos anos 20. Os alemães conseguiram produzi-lo nos anos 30, enquanto a produção britânica teve início nos anos 40. No Brasil, a produção comercial teve início em 1945, em uma planta construída mediante a associação da B. F. Goodrich (EUA) e das indústrias Químicas Matarazzo, utilizando alta tecnologia.

O poli (cloreto de vinila), PVC, é o segundo termoplástico mais consumido em todo o mundo, com uma demanda mundial de resina superior a 33 milhões de toneladas no ano 2006, sendo a capacidade mundial de produção de resinas de PVC estimada em cerca de 36 milhões t/ano [Perottoni Jr., A.,2007]. Desta demanda total, 22% foram consumidos nos Estados Unidos, 22% nos países da Europa Ocidental e 7% no Japão. O Brasil foi responsável pelo consumo de cerca de 700 mil toneladas, ou seja 2,1% da demanda mundial de resinas de PVC. Estes dados mostram o potencial de crescimento da demanda de resinas de PVC no Brasil, uma vez que o consumo per capita, na faixa de 4,5 kg/hab/ano, ainda é baixo comparado com outros países [Rodolfo Jr., A. 2007].

O sucesso deste produto está relacionado à sua versatilidade e baixo custo em relação a outros termoplásticos. A presença do átomo de cloro na estrutura química do PVC o torna naturalmente resistente à propagação de chamas. Além disso, o grande teor de cloro presente na estrutura molecular do PVC torna sua molécula polar, o que aumenta sua afinidade e permite sua mistura com uma gama de aditivos muito maior do que a de qualquer outro termoplástico, possibilitando a preparação de formulações com propriedades e características adequadas a cada aplicação [RABELLO, M. S.,2000]. O PVC pode ter suas características alteradas dentro de um amplo espectro de propriedades em função da aplicação final, variando desde rígido ao extremamente flexível. A grande versatilidade do PVC deve-se em parte também à sua adequação aos mais variados processos de moldagem, podendo o mesmo ser injetado, extrudado, calandrado, espalmado, somente para citar algumas das alternativas de transformação.

A Figura 1 ilustra as principais aplicações do PVC no Brasil [NUNES, L. R., 2006].

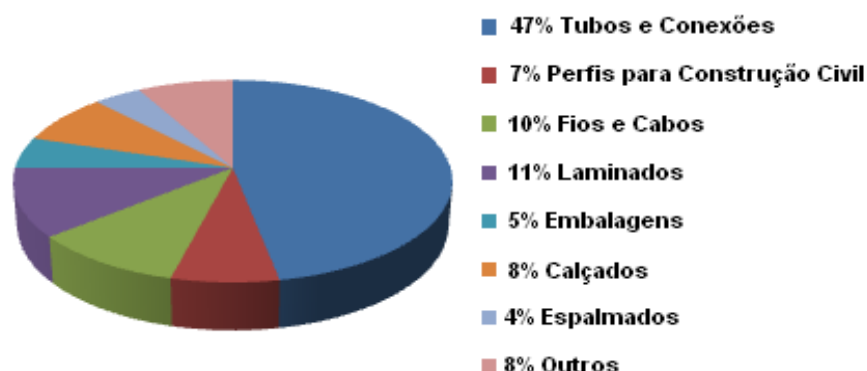


Figura 1 – Principais aplicações do PVC no Brasil [NUNES, L. R., 2006]

Cerca de 10 a 15% do PVC consumido mundialmente é produzido pelas técnicas de polimerização em emulsão e micro-suspensão. A polimerização em massa e polimerização em solução são outras técnicas também empregadas na obtenção do PVC, mas que possuem pouca representatividade na produção total dessa resina, e aproximadamente 80% do PVC consumido são produzidos por meio da polimerização do monômero cloreto de vinila, em suspensão. A Figura 2 mostra esquematicamente a polimerização do cloreto de vinila.

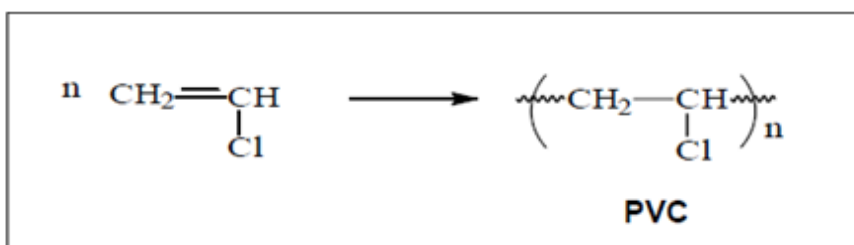


Figura 2 – Representação esquemática da formação do poli (cloreto de vinila)

3.1.1- Aspectos morfológicos relacionados aos processos de polimerização do PVC

O termo morfologia refere-se ao modo como todas as partículas de uma resina de PVC encontram-se organizadas. Essa morfologia de partícula, definida durante a polimerização, influencia fortemente a processabilidade e as propriedades físicas do produto final.

As resinas de PVC obtidas pelos processos de polimerização em suspensão e em massa consistem de partículas com diâmetro normalmente na faixa de 50 a

200 μm , essas partículas possuem estrutura interna bastante complexa. Se essa partícula é cortada de modo a revelar sua estrutura interna, tal como apresentada na micrografia da Figura 3, observa-se que seu interior é formado de aglomerados de pequenas partículas com diâmetro na faixa de 1 μm , chamadas de partículas primárias. Pode-se observar que o volume entre essas partículas primárias é o responsável pela porosidade da resina, característica essa que torna possível o processo de incorporação de aditivos ao PVC, por meio da ocupação desse volume livre [NUNES, L. R., 2006; NASS, L. I.,1976].

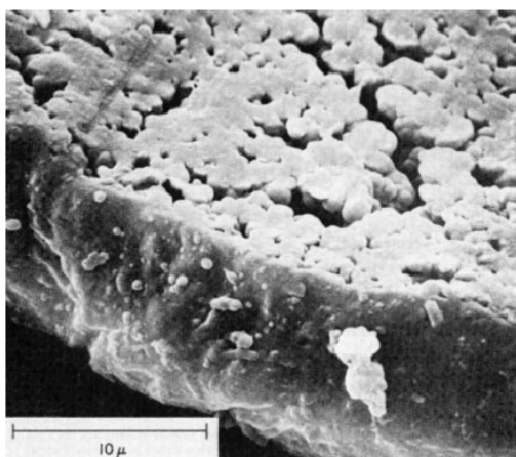


Figura 3 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de uma amostra de PVC polimerizado por suspensão [NASS, L. I.,1976]

O PVC é considerado um polímero amorfo ou de baixa cristalinidade, devido à disposição espacial randômica dos átomos de cloro na cadeia polimérica, sendo que essa propriedade varia conforme as condições de polimerização. PVC comerciais possuem cristalinidade da ordem de 8 a 10%, mas, em condições especiais, é possível aumentar significativamente esse valor. PVC obtidos a 5 $^{\circ}\text{C}$ apresentam cristalinidade da ordem de 15%, ao passo que, se a polimerização for realizada a -75 $^{\circ}\text{C}$ a cristalinidade é de cerca de 30%. Os cristalitos do PVC são pequenos, em média com 0,7 nm (3 unidades repetitivas) na direção da cadeia, e são empacotados lateralmente em dimensões relativamente maiores, da ordem de 4,1 nm [NUNES, L. R., 2006].

3.1.2 - Degradação térmica do PVC

A exposição do PVC ao calor, radiação ultravioleta ou, ainda, à radiação gama, sem a adição de estabilizantes pode, dependendo da intensidade e tempo de exposição, causar a liberação de ácido clorídrico (HCl), acompanhado da formação de seqüências poliênicas e ligações cruzadas na cadeia, resultando em um rápido processo de degradação, revelado normalmente pela mudança de coloração para amarelo, até o marrom escuro. Esse processo é conhecido como desidrocloração. A Figura 4 apresenta esse processo de forma simplificada [Jennings, T. C., 2005].

É amplamente aceito que a desidrocloração envolve uma reação progressiva entre átomos de cloro e hidrogênio vizinhos ao longo da cadeia polimérica. Este processo promove a formação de uma dupla ligação entre os átomos de carbono nas posições em que os dois átomos estavam originalmente ligados. Assim, é formada uma estrutura contendo um cloro alílico com o próximo átomo de cloro da cadeia polimérica, átomo de cloro altamente ativado, que dá prosseguimento ao processo de degradação [Braun, D., 1986].

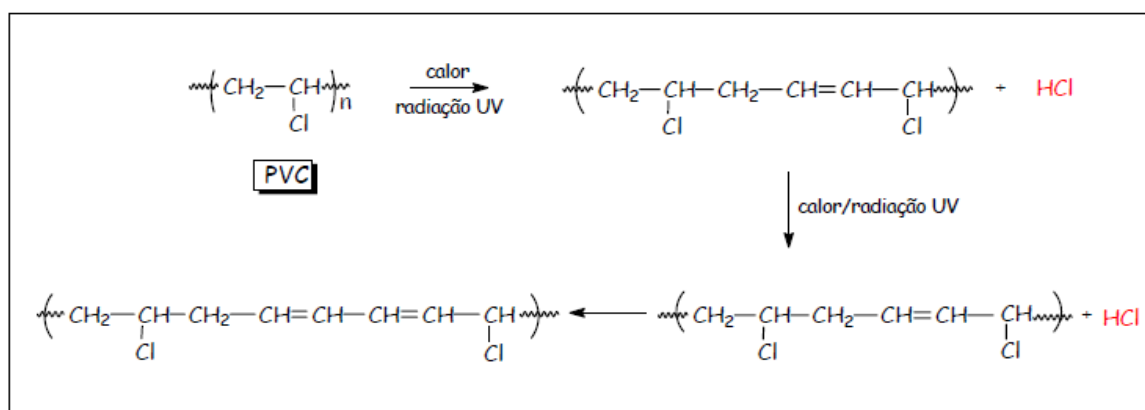


Figura 4 - Mecanismo de desidrocloração do PVC [Jennings, T. C., 2005]

A chave do processo de estabilização do PVC é a prevenção da desidrocloração térmica e a destruição das seqüências poliênicas formadas neste processo. O uso dos estabilizantes térmicos atua no composto de PVC capturando e estabilizando os íons cloreto formados, impedindo a propagação da reação e a consequente autocatálise do processo de degradação. Desse modo, o estabilizante térmico não atua no sentido de impedir a degradação do PVC, mas sim no controle

da formação do HCl, evitando que o processo de degradação atinja um estágio que comprometa o desempenho do produto final [Jennings, T. C., 2005].

A susceptibilidade à degradação térmica do PVC também varia com o tipo de processo de polimerização, polímeros obtidos pelo processo de polimerização em massa apresentam maior estabilidade térmica que polímeros obtidos pelo processo de polimerização em suspensão, que por sua vez apresentam maior estabilidade térmica que polímeros de emulsão. Isso é normalmente atribuído à quantidade de impurezas presentes no polímero final, particularmente no caso dos polímeros obtidos pelo processo de polimerização em emulsão, que possuem traços de agentes emulsificantes [Titow, W. V., 1984].

3.1.3 - Estabilização térmica do PVC

Os requisitos básicos para que uma substância química possua propriedades de estabilização térmica do PVC são: rápida e total dispersão no composto de PVC, total compatibilidade com os demais constituintes da formulação (tanto durante seu processamento, quanto no decorrer da vida útil do componente), capacidade de captura rápida e coordenação dos radicais cloreto instáveis estabilizando-os por meio de ligantes de difícil cisão por calor e cisalhamento, alta mobilidade em meio à massa polimérica, ter efeito igualmente eficiente independentemente do tipo e origem da resina de PVC, e apresentam custo, odor e toxicidade compatíveis com as aplicações a que se destina.

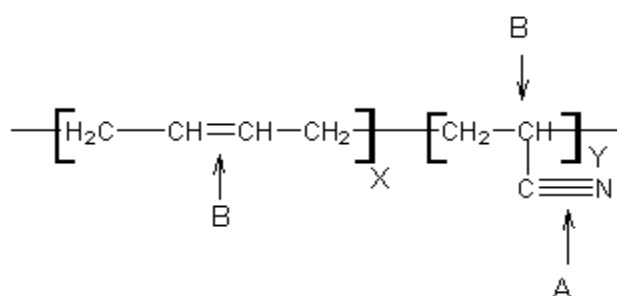
Não existe atualmente, um estabilizante térmico perfeito. O processo de seleção se dá no sentido de se adquirir propriedades consideradas essenciais com o sacrifício de propriedades menos importantes, sempre em uma base que varia de para cada tipo de aplicação [Jennings, T. C., 1988].

3.2. BORRACHA NITRÍLICA- NBR

Foi no ano de 1931 que pela primeira vez apareceu uma referência à borracha nitrilica em um documento relativo a uma patente francesa abrangendo a polimerização de butadieno e acrilonitrila [MORTON, M., 1989]. A produção de NBR em escala industrial começou em 1934 na cidade alemã de Leverkusen [HOFMANN

W., 1989]. A primeira NBR comercial surgiu no mercado sob o nome de BUNA N e, mais tarde, como PERBUNAN N.

A borracha nitrílica é um elastômero sintético e, de uma maneira geral, pode ser definida como um copolímero formado por um dieno e uma nitrila insaturada [Passador, F.R., 2006]. Esses elastômeros são obtidos através de copolimerização em emulsão dos monômeros 1,3 butadieno e acrilonitrila, formando copolímeros elastoméricos estatísticos. O polímero é produzido na forma de látex, coagulado através da utilização de certos aditivos, tais como o cloreto de cálcio ou sulfato de alumínio, para que ocorra a formação de grânulos de borracha, que após a secagem são prensados para formar os fardos. A polimerização ocorre via radicais livres e pode ser realizada a quente ou a frio [OLIVEIRA, P.J., 2001]. A Figura 5 apresenta a estrutura básica deste copolímero.



- A- Confere resistência a óleos e solventes; aumenta a compatibilidade com materiais polares.
 B- Confere flexibilidade a baixas temperaturas e resiliência; sítios de reação para ligações cruzadas.

Figura 5- Estrutura básica do copolímero de butadieno e acrilonitrila e sua relação nas propriedades (OLIVEIRA,P.J.,2001)

As borrachas nitrílicas obtidas por polimerização em emulsão podem ser produzidas tanto a quente como a frio. No processo em emulsão a quente a faixa de temperatura utilizada situa-se entre 30 e 40°C. Esse processo produz polímeros altamente ramificados, que apresentam melhores propriedades de adesão, flexibilidade e deformação permanente por compressão. No processo a frio, a temperatura de polimerização varia entre 5 e 15°C e são produzidos polímeros mais lineares em relação ao processo a quente. [Morrill, J. P, 1981; Rocha, T. C. J., 2007].

Apesar da excelente propriedade que a NBR possui quanto à resistência química a óleos e solventes, a presença de insaturações na cadeia principal, torna a NBR susceptível à oxidação e lhe confere baixa resistência ao ozônio. Por outro

lado, as insaturações possibilitam a formação de ligações cruzadas, quando o enxofre é usado como agente de cura [HOFFMAN, W. 1988].

A borracha nitrílica (NBR) é extremamente polar, devido ao radical nitrila presente em sua estrutura molecular. De maneira geral, quanto maior o teor de acrilonitrila, maior a resistência mecânica e a resistência a óleos e solventes. Existem diversos graus de resistência a óleos e solventes, dependendo do teor de acrilonitrila presente no copolímero, porém o alto teor de acrilonitrila no copolímero diminui a permeabilidade a gases e aumenta a compatibilidade com materiais polares, reduzindo a flexibilidade à baixa temperatura e a resiliência.

A razão quantitativa butadieno/acrilonitrila, presente na NBR, é a principal responsável pelas propriedades finais desse copolímero. Contudo, outros fatores também são responsáveis pelos diferentes tipos de borracha encontrados no mercado, tais como, a incorporação de estabilizantes, a distribuição de massa molecular, a massa molar média e presença de ramificações [BHOWMICK, A. K. 1978].

Existem diversos *grades* de borracha nitrílica de acordo com o teor de acrilonitrila, que variam de 17% (menor teor) a 51% (maior teor). Os *grades* de teores intermediários correspondem a 28, 33, 39 e 45%, sendo este último o grau máximo que justifica economicamente a comercialização de NBR. As borrachas nitrílicas, com teores acima de 45% são utilizadas na confecção de artefatos, os quais trabalham sob condições extremas de resistência a óleos e a temperatura. O *grade* correspondente a 33% de acrilonitrila combinada é o mais comercializado.

A viscosidade Mooney é o outro critério muito utilizado pelas indústrias. O ensaio de Viscosidade Mooney é uma medida padrão para polímeros, fornecendo dados sob condições estreitamente definidas de temperatura e tempo, sob uma taxa de cisalhamento fixa. Através da viscosidade Mooney é possível relacionar os diferentes tipos de NBR com as formas de processamento adequadas. Materiais de baixa Viscosidade Mooney (30 a 50) são aplicados em processos de moldagem por injeção, enquanto produtos de Viscosidade Mooney mais altas (60 a 80) podem ser usados em extrusão e moldagem por compressão [IISRP, 2009]. A viscosidade Mooney da borracha, além de influenciar o processamento, tem efeito também sobre a quantidade de incorporação de carga [BRYANT, C.L. 1982].

A Tabela 1 ilustra a relação entre as diversas propriedades da borracha nitrílica e suas aplicações, de acordo com teor de acrilonitrila presente no copolímero [NITRIFLEX, 2002].

Tabela 1 - Aplicações da NBR de acordo com o teor de acrilonitrila no copolímero [NITRIFLEX, 2002]

Teor de Acrilonitrila (%)	Viscosidade Money ML (1+4) a 100°C	Principais Aplicações
22	45	Melhor combinação das propriedades a baixas temperaturas com resistência a óleos e solventes. Recomendado para anéis, mangueira, gaxeta
27	60	Ideal para materiais com bom desempenho a baixas temperaturas e média resistência a óleos
33	27	Ótimo para artigos produzidos por transferência e injeção com boa resistência a óleo. Fácil mistura e dispersão com boas propriedades de fluxo no molde
33	48	Artefatos técnicos com alta resistência a óleos e graxas com boa processabilidade.
33	53	Artigo de ótima propriedade mecânica. Ideal para anéis e vedações
33	80	Artigo com ótima propriedade mecânica associada a boa resistência a óleo e ótima performance de extrusão
33	94	Ótima resistência a altas temperaturas. Polímero para aplicações que exigem alta viscosidade
39	56	Indicado para aplicações que requeiram alta resistência a óleos e combustíveis associadas excelentes propriedades mecânicas.
39	86	Alta resistência à abrasão. Especial para adesivos.

No campo industrial a NBR é utilizada em coberturas de rolos, mangueiras hidráulicas, correias transportadoras, rolos de impressão, empacotadores de campo de óleo, e em elementos de vedação como O-rings, gaxetas e juntas. A NBR também é utilizada em misturas com outros elastômeros e termoplásticos, para

aumentar a resistência a óleos dos compostos [ALMEIDA, 2003, p.3]. A Figura 6 ilustra a distribuição da utilização da borracha nitrílica pelo segmento industrial.

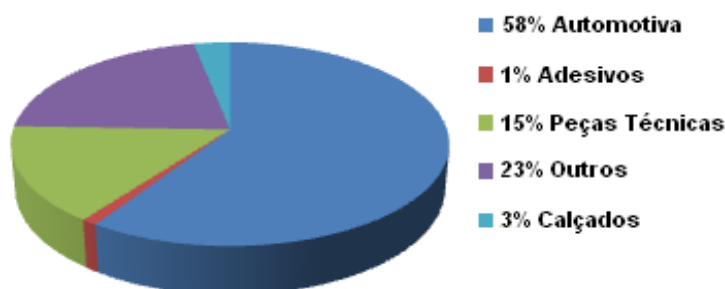


Figura 6 - Utilização da Borracha Nitrílica por Segmento [I. B. AUTOPEÇAS *apud* SOUSA, A. M. F., 2008]

Os maiores produtores mundiais de NBR são a Bayer (Canadá e França), Girsal (México), Hyundai (Coreia do Sul), JSR Corporation (Japão), Kumho (Coreia do Sul), Nantex (Taiwan), Nitriflex (Brasil), PetroChina (China), Polimeri Europa (Itália) e Zeon (USA, Inglaterra e Japão) [www.iispr.com].

3.2.1 - Borracha Nitrílica Carboxilada - XNBR

A borracha nitrílica carboxilada é uma variação da borracha nitrílica, já apresentam grupos carboxílicos em sua estrutura, o que permite um aumento na resistência química a óleos e solventes.

A primeira patente referente à borracha nitrílica carboxilada foi publicada em 1933 por I.G. Farbenindustrie. Outras patentes foram depositadas descrevendo métodos de inserção de grupamentos carboxílicos através da polimerização em emulsão, incluindo aquela descrita por Semon da B.F. Goodrich Co, em 1946, relativa à obtenção do copolímero e terpolímero. A obtenção do terpolímero foi possível através da introdução de um terceiro monômero (divinilbenzeno ou ácido metacrílico) à estrutura da NBR, que permitiu a melhora de certas propriedades físicas. Dunn e Brown relataram em 1957 que a borracha nitrílica carboxilada era mais resistente a solvente do que a borracha nitrílica não carboxilada [DUNN, J.R., 2001].

O primeiro produto comercial carboxilado foi um butadieno-estireno-ácido acrílico na forma de látex, obtido em 1949 por B.F. Goodrich, com o nome comercial

HYCAR 1571 [DUNN, J.R., 2001]. Apenas em 1957, Brown e Duke, tornaram dois látices carboxilados comercialmente viáveis. Eles notaram que a alta resistência poderia ser obtida através da vulcanização da goma ou dos filmes dos látices.

As borrachas nitrílicas carboxiladas (XNBR) são usadas em aplicações como rolos, correias transportadoras, coberturas de mangueiras, solados para sapatos de segurança, cilindros de alta velocidade, etc, onde é necessária uma alta resistência a abrasão [Nitriflex, 2009].

A Tabela 2 apresenta os principais produtores de elastômeros nitrílicos carboxilados, variando o teor de carboxilação.

Tabela 2 – Empresa produtoras de elastômeros XNBR

Empresa	País	Nome comercial	Teor de carboxilação, %
Nitriflex	Brasil	Nitriclean 3350X	7
		Nitriclean 3450X	1
Zeon	USA	Nipol N34J	7
		Nipol DN631	1
Lanxnes	França/ Brasil	Krynac X146	1
		Krynac X160	1
		Krynac X750	7

A borracha nitrílica carboxilada possui dois sítios ativos para reticulação, conforme ilustrado na Figura 7.

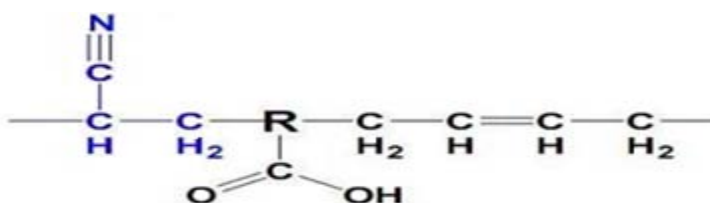


Figura 7- Estrutura básica da borracha nitrílica carboxilada com dois sítios ativos

3.2.1.1 – Processo de polimerização em emulsão para obtenção da XNBR

Os elastômeros carboxilados são produzidos por polimerização em emulsão, de 8 a 12 horas de reação, com temperatura de 10 a 50°C e conversão de 75 a 90%. Vários tipos de emulsificantes foram testados e adequados, mas o uso do sistema ácido necessita de um cuidado especial, a coagulação deve ser controlada através do uso de reagentes que protejam o grupo carboxílico de forma a mantê-lo acidificado, ácido ou em forma de sal ácido, de maneira a atuar de forma satisfatória. A temperatura de reação é fundamental para a definição da processabilidade do polímero e propriedades. O teor de carboxilação e distribuição no polímero dependem do tipo de ácido carboxílico, da razão de monômeros carregada, se a reação é semi-contínua ou não e do grau de conversão. A eficiência da incorporação do ácido depende da solubilidade das fases aquosas e hidrocarbônicas. Os ácidos acrílicos são mais solúveis na fase aquosa, e somente a metade é polimerizada. Entretanto os ácidos metacrílicos apresentam solubilidade cerca de cinco vezes maior na fase orgânica do que na fase aquosa, conseqüentemente é melhor incorporado ao polímero [DUNN, J.R.,2001].

A adição de grupamentos de ácidos carboxílicos à cadeia do elastômero acrilonitrila-butadieno (NBR) altera significativamente o processamento e propriedades de cura do elastômero. A carboxilação na NBR favorece a tensão de ruptura, módulo e dureza, aumenta a resistência a óleo, a solvente, ao rasgamento e à abrasão [DUNN, J.R.,2001].

Devido à presença da carboxila, a XNBR é também muito utilizada em misturas poliméricas, devido à possibilidade de compatibilização reativa, através do grupo carboxila, o que permite obter os mais variados compostos [SOARES, B. G., 2006].

3.2.1.2 - Vantagens do uso da XNBR quando comparada com a NBR convencional

Estudos mostraram que as diferenças mais significativas entre as borrachas nitrílicas convencional e carboxilada é alta resistência a tração obtida com a incorporação de grupamentos carboxílicos em formulações de gomas puras. Outras

propriedades como dureza, resistência a rasgo e aumento na resistência química a óleos e solventes, também são melhoradas [BHOWMICK, A. K., 2000]. Outros estudos revelam que a XNBR com baixo teor de acrilonitrila apresenta valores de resistência a solvente similar a uma NBR com médio-alto teor de acrilonitrila [BRYANT,C.L.,1970].

Embora a XNBR apresente baixa histerese e reduzida flexibilidade em baixas temperaturas, sua resistência à abrasão e química são consideravelmente superiores à borracha nitrilica comum [PAL, K., 2008].

A Figura 8 apresenta um gráfico comparativo entre as propriedades físicas da NBR e XNBR, em formato de carta de Smith.

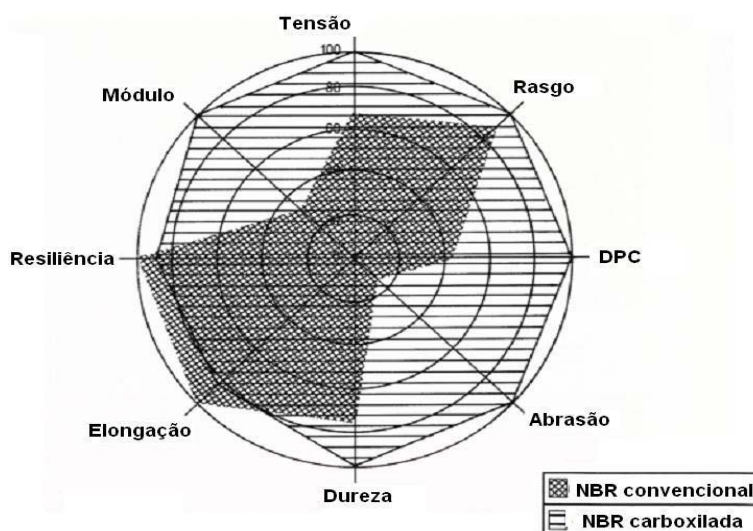


Figura 8 - Propriedades físicas da NBR e XNBR [Zeon, 2009]

A XNBR apresenta uma maior temperatura de trabalho contínuo e manutenção das propriedades de resistência à tensão e rasgo em altas temperaturas. Outras vantagens apresentadas pela borracha nitrilica carboxilada quando comparada à NBR são baixos valores de viscosidade, conferindo melhor processabilidade, e altos valores de dureza com a utilização de pouca carga de reforço.

A presença de grupos carboxílicos na borracha nitrilica carboxilada permite a reação com outras moléculas ou superfícies funcionalizadas, sendo também um ponto adicional para a formação de ligações cruzadas. Além da reação com compostos multifuncionais para a cura da cadeia polimérica, ligações cruzadas iônicas ocorrem através dos grupos carboxílicos na presença de óxidos metálicos. Assim,

altos valores de resistência a tração podem ser atingidos usando o óxido de zinco como o único agente de reticulação [BHOWMICK, A. K., 2000].

A XNBR tem sido reconhecida por seu desempenho superior em várias aplicações como: calçados industriais e militares, cobertura de rolos de impressão, descascadores de arroz, cobertura de poços de petróleo, adesivos, correias de transmissão e anéis de vedação.

De acordo com a aplicação desejada, é necessário selecionar as propriedades da XNBR que irão satisfazer as necessidades do mercado. Essas propriedades são determinadas pela quantidade e características das cargas presentes nas formulações dos compostos. O sistema de vulcanização utilizado é outro fator determinante nas propriedades finais dos artefatos de borracha.

3.3 - ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS (TPE)

No final dos anos 50 os elastômeros termoplásticos apareceram no mercado como produtos comerciais do poliuretano termoplástico (*TPU*, B. F. Goodrich Co.). Em 1960 pesquisas levaram a um novo TPE, do tipo copolímero em bloco, e uma variedade de misturas de poliolefinas com elastômeros (TPO). Em 1965, a Companhia Shell começou a produzir um copolímero em bloco de estireno-dieno (*Kraton*). Já nos anos 70 surgiram as misturas de PP e EPDM da Uniroyal e os copoliésteres *Hytrel* da Du Pont. Durante esse período, percebeu-se que os TPE teriam um futuro promissor nas indústrias de plásticos e borrachas. Como consequência tem sido realizadas varias pesquisas no desenvolvimento dos TPE e na comercialização de seus produtos. O interesse nesta área pode ser entendido ao se comparar o TPE às borrachas termorrígidas [LE, H.H.,2003; SPONTAK, R.J.,2000].

As borrachas levam muito tempo para serem transformadas no artefato final, necessitando de equipamentos especiais para a vulcanização, a composição envolve numerosos aditivos e suas sobras não podem ser remoldadas, gerando uma alta percentagem de perda. Já a fabricação de artefatos de elastômeros termoplásticos (TPE) é da ordem de segundos, são usados os equipamentos convencionais para o processamento, possibilitando uma linha de produção

multipropósito, onde são utilizados poucos aditivos. As perdas geradas são pequenas, uma vez que as sobras e peças defeituosas podem ser reprocessadas.

Os elastômeros termoplásticos em geral são materiais bifásicos que possuem as propriedades combinadas de um termoplástico vítreo ou semicristalino e um elastômero macio [KATBAB, A.A.,2000].

3.3.1 - Morfologia de elastômeros termoplásticos

Grande parte dos elastômeros termoplásticos são formados por um plástico e uma borracha, em um sistema imiscível, obtendo-se morfologias heterogêneas [GUPTA, N.K., 2000; MATHEW, I., 1994]. Como na maioria das misturas poliméricas, as propriedades mecânicas são muito afetadas pelo tipo e pelo tamanho das partículas da fase dispersa . O tipo de morfologia é governado por vários fatores, tais como: condições de processamento, natureza dos polímeros, fração volumétrica de cada polímero e presença de agentes interfaciais [SOARES, B.G., 2003].

A morfologia pode adquirir uma estrutura tal que qualquer uma, ou ambas as fases são contínuas. Quando a quantidade 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 quantidade, 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 [GUPTA, N.K., 2000; MATHEW, I., 1994].

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 mais viscosa ser a fase dispersa, minimizando assim a energia necessária para a mistura [ALMEIDA, M. S., 2006].

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 no 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 [ALMEIDA, M. S., 2006].

Kwak e Nakajima (1996) estudaram a incorporação da borracha na matriz de PVC e monitoraram o processo de mistura e homogeneização, em reômetro de torque, de NBR em uma mistura NBR/PVC, utilizando-se de microscopia eletrônica de varredura (MEV), para determinados tempos de mistura. Um esquema do misturador é apresentado na Figura 9. Há duas características geométricas no interior do misturador: (1) a zona de mistura entre as lâminas do rotor e as paredes da câmara e (2) a distância entre os dois rotores.

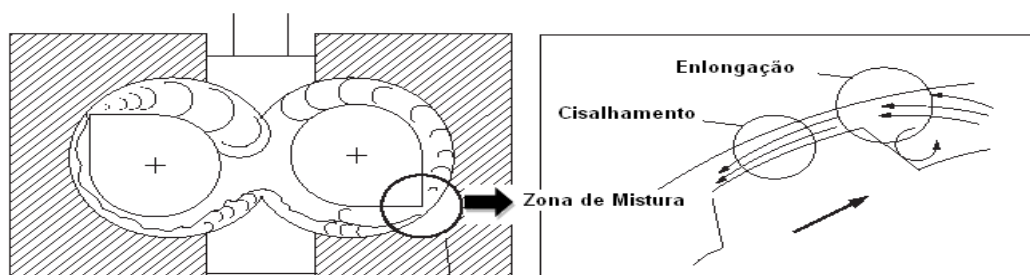


Figura 9 - Esquema da deformação e do comportamento do material no interior do misturador

Na zona 1 (ou zona de mistura) o material se movimenta nas direções axial e lateral, resultando numa quebra longitudinal e sobreposição lateral. Uma mistura efetiva ocorre na zona de moagem, onde a tensão deformacional é grande. Nesta zona o material é deformado em pequena e grande escala (deformação alongacional). Quando partes de NBR passam através da zona de moagem, estas sofrem grande deformação por cisalhamento, com elevada tensão, atuando como transferidor de tensão dos rotores para as partículas de PVC. Este processo quebra as partículas de PVC que serão incorporadas na borracha. A partir do monitoramento por microscopia eletrônica de varredura da mistura NBR/PVC, Kwak e Nakajima elaboraram um modelo para descrever o mecanismo de homogeneização dessas misturas apresentado na Figura 10.

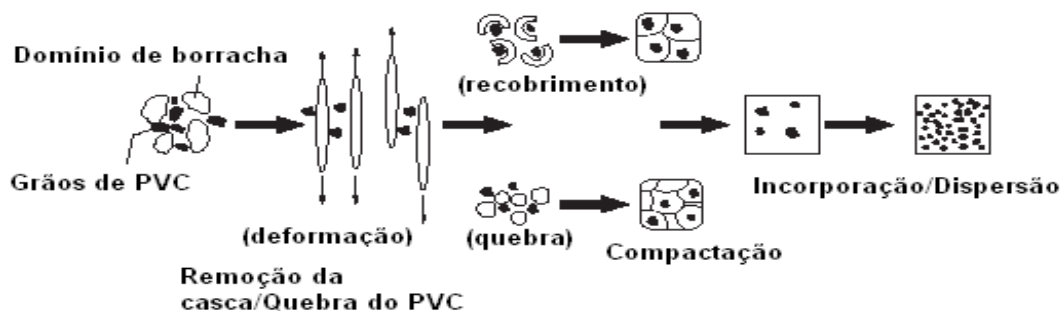


Figura 10 - Modelo proposto por Kwak e Nakajima para o mecanismo de homogeneização, envolvendo remoção de cascas e quebra do PVC [Kwak, S. Y.,1996].

Liu e colaboradores [Liu, Z. H.,1997; Liu, Z. H.,1998a; Liu, Z. H.,1997b; Liu, Z. H.,1997c] publicaram uma série de artigos que correlacionam os parâmetros morfológicos de misturas poliméricas binárias, principalmente do sistema PVC/NBR. Segundo Liu (1997), misturas PVC/NBR, devem apresentar, no mínimo, duas fases distintas: a fase matriz e a fase dispersa. Geralmente, as partículas da fase dispersa estão distribuídas de forma randômica ou ao acaso na matriz. Para a maioria dos sistemas binários observam-se três morfologias de dispersão de fase borrachosa, esquematizadas na Figura 11. Na morfologia de fases bem dispersas, as partículas de borracha estão aleatoriamente dispersas na matriz termoplástica. A morfologia “*pseudo-network*” é composta por partículas de borracha dispersas na matriz termoplástica, formando uma pseudo-rede e a morfologia de partículas aglomeradas é formada por aglomerados de borracha espalhados na matriz termoplástica [Liu, Z. H.,1997].

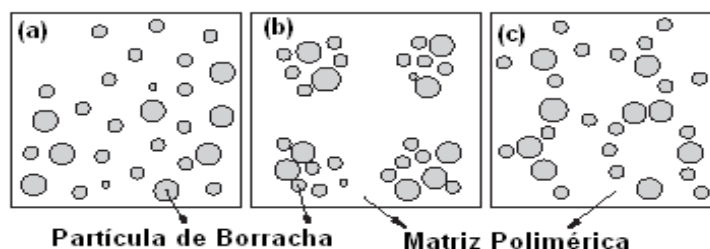


Figura 11 - Esquema da distribuição espacial das partículas de borracha: (a) bem dispersa; (b) aglomerada; (c) “*pseudo-network*”

A morfologia “*pseudo-network*” é caracterizada por partículas de borracha aleatoriamente dispersas entre as partículas primárias de PVC. Na morfologia

“network” há duas fases contínuas e as partículas primárias de PVC estão principalmente na forma de estrutura particulada. Essa morfologia é típica de sistemas PVC/NBR. Uma morfologia com partículas bem dispersas é a mais desejada em misturas poliméricas uma vez que proporcionam aumento efetivo de Algumas propriedades, tais como resistência à tração e tenacidade sob impacto [Liu, Z. H.,1998a].

De acordo com Liu (1998c) a morfologia “pseudo-network” apresentada na Figura 12 é composta por duas fases: (1) bandas “pseudo-network”, que contém partículas de borracha uniformemente dispersas na banda e PVC fundido, e (2) centro “pseudo-network” que consiste de partículas primárias de PVC.

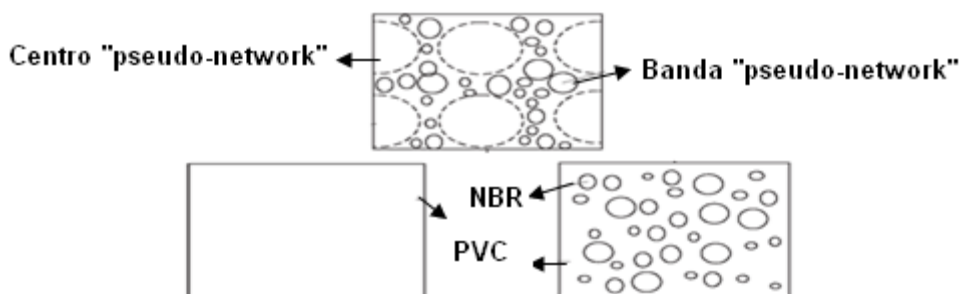


Figura 12 - Esquema da morfologia “pseudo-network”

Em morfologia com partículas bem dispersas o aumento da fração volumétrica da borracha gera aumento no tamanho médio das partículas de borracha. Tal fator é crítico uma vez que as propriedades das misturas poliméricas são amplamente afetadas pelo tamanho e distribuição de tamanho das partículas da fase dispersa [Liu, Z. H.,1998a].

As propriedades físicas, mecânicas e reológicas das misturas poliméricas dependem não somente dos polímeros que as constituem, mas também das morfologias adquiridas de acordo com o processamento empregado. Dentre os métodos de processamento mais utilizados, destacam-se o misturador de rolos e a extrusora. O misturador de rolos tem como vantagem ser um equipamento de fácil manipulação, permite a realização de misturas com vários tipos de cargas, tais como: peletizadas, não peletizadas, óleos e cargas em pó. Porém, não apresenta um elevado cisalhamento, quando comparado com a extrusora, sendo necessário um tempo maior de mistura para se adquirir uma morfologia homogênea [CORAN,A.Y., 1996].

A extrusora, por sua vez, possui uma interação/dispersão melhores, em função do cisalhamento promovido durante o processo de mistura, permitindo misturas com resultados mais homogêneos, se comparado com as misturas realizadas no misturador de rolos. Entretanto, uma das desvantagens do processo de extrusão, é que muitas vezes não é possível adaptar o tempo de processamento das misturas dentro do equipamento, ao tempo de segurança obtido para mistura, de modo a evitar as reações de pré-cura (CORAN,1996)

3.3.2 – Compatibilidade

O desenvolvimento de novos materiais a partir de misturas envolvendo dois ou mais polímeros, sem dúvida, constitui uma das mais importantes estratégias capazes de reunir, em um único material, propriedades específicas de cada um dos componentes, a custo reduzido [SOARES, B. G.,2003].

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 [CORAN, A.Y.,1992; KATBAB, A.A.,2000]. Entretanto, poucas misturas são de relevância tecnológica, pois a maioria dos polímeros são incompatíveis termodinamicamente. Apenas a mistura entre dois polímeros não garante a formação de uma mistura com propriedades desejadas.

Uma das características importantes a ser considerada em uma mistura polimérica é a miscibilidade ou grau de interação entre seus componentes, que corresponde ao nível de mistura molecular entre os polímeros ou fases constituintes do sistema [HAGE,E.,2000; PASSADOR F. R.,2006]. A miscibilidade ou o grau de interação entre as possíveis fases presentes no sistema determinam direta ou indiretamente o comportamento do novo material desenvolvido.

As misturas são miscíveis quando os segmentos moleculares dos componentes poliméricos se misturam intimamente sem que haja qualquer segregação entre as moléculas, ou seja, são homogêneas em escala molecular. No caso de misturas imiscíveis há a formação de mais de uma fase, onde nenhuma molécula de uma fase se encontra intimamente ligada à fase vizinha [HAGE,E.,2001, PASSADOR F. R.,2006].

Termodinamicamente, o comportamento de equilíbrio de fases em misturas é controlado pela variação da energia livre de mistura, através da equação de energia livre de Gibbs:

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

Equação 1

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

Analisando a equação de energia livre de mistura, é possível obter três possíveis situações para sistemas poliméricos: se $\Delta G_m > 0$, o sistema será imiscível, havendo duas ou mais fases presentes; se $\Delta G_m = 0$, o sistema estará em equilíbrio dinâmico; se $\Delta G_m < 0$, o sistema será miscível, constituído por uma única fase.

Misturas imiscíveis caracterizam-se por apresentarem separação grosseira de fase e exibirem as transições de cada polímero constituinte da mistura. Elas são denominadas incompatíveis termodinamicamente e têm propriedades físicas inferiores às dos polímeros puros, na maioria dos casos [LUI, N. C., 1992]. A imiscibilidade entre os pares poliméricos da mistura nem sempre constitui um prejuízo. Uma mistura não precisa ser necessariamente miscível, para apresentar aplicação tecnológica, uma vez que a micro heterogeneidade no sistema preserva as propriedades individuais de cada componente atingindo certo sinergismo de propriedades [HALE, W., 1999].

3.4 - MISTURAS DE PVC/NBR

O PVC e a NBR são polímeros polares e podem ser miscíveis. Verifica-se que o grau de miscibilidade aumenta com o teor de acrilonitrila na NBR, como consequência da polaridade, até um teor ótimo a partir da qual se observa o comprometimento das propriedades mecânicas.

As misturas de PVC/NBR podem ser realizadas em todas as proporções, para que possa atender diferentes segmentos do mercado: misturas com teores de PVC acima de 50% destinam-se ao segmento de termoplásticos e as misturas com o mesmo teor de NBR destinam-se ao segmento de elastômeros.

As borrachas nitrílicas são os principais modificadores poliméricos em compostos de PVC, na forma de misturas poliméricas apresenta uma ação plastificante sobre este termoplástico rígido. Sua ação plastificante é de longa duração, ocasionando também uma maior permanência dos plastificantes líquidos convencionais. Reduz a perda com relação à migração e volatilização durante o uso. A borracha NBR promove melhoria na resistência ao ozônio, envelhecimento e resistência química do PVC, enquanto que o PVC melhora as propriedades de abrasão, rasgamento e tração e as propriedades do extrudado da NBR [George, K. E.,1986].

3.4.1 – Compatibilidade em misturas PVC/NBR

Vários estudos foram realizados abordando a compatibilidade em misturas PVC/NBR, visto que este fator está relacionado com as propriedades do sistema. O fator determinante do número de fases presentes nesta mistura é o teor de acrilonitrila da borracha nitrílica [Manual for Industry, 1999; SETUA,D.K. 1999].

Reznikova e colaboradores estudaram o efeito do teor de acrilonitrila da NBR nas misturas de PVC/NBR. As misturas foram realizadas em misturador aberto, utilizando a NBR com teores de 12-50% de acrilonitrila e variando o teor de PVC de 0-100%. Os autores observaram que misturas com a NBR com teor de 28% de acrilonitrila ou menores, resultaram em misturas pouco compatíveis, apresentando aspecto opaco, fraco e com pouca elasticidade [REZNIKOVA, R.A.,1954].

Takayanagi e colaboradores prepararam misturas de PVC/NBR em solução por evaporação de solvente, para medir o comportamento viscoelástico. Eles concluíram que apesar dos dois polímeros se misturarem em nível molecular, havia alguma evidência de micro-heterogeneidades possivelmente relacionadas às diferenças nos segmentos das cadeias moleculares [TAKAYANAGI, M.,1995] .

Matsuo e colaboradores realizaram misturas em misturador aberto com NBR's com teores de acrilonitrila variando de 8-40%. Os resultados obtidos através de medidas de viscosidade dinâmica indicaram que elastômeros com 40% de acrilonitrila conduzem a misturas praticamente homogêneas. A interpretação de imagens de microscopia eletrônica indicou que mesmo em misturas com 40% de acrilonitrila existem micro-heterogeneidades [MATSUO, M., 1969].

Usando análise térmica diferencial, Organesov e colaboradores investigaram a homogeneidade de misturas preparadas em moinho aberto a partir de NBR com 40% de acrilonitrila, concluindo que tais misturas podiam apresentar uma única fase ou duas dependendo da relação de polímeros misturadas [ORGANESOV, Y.O.,1969].

Wang e Coop mostraram em seus estudos que a NBR com 31% de acrilonitrila é compatível com PVC, com algumas indicações de heterogeneidade na forma de microdomínios que eram ricos em PVC ou NBR, enquanto o copolímero contendo 44% é incompatível [WANG, C.B., 1983].

Pode-se observar do acima exposto, que o comportamento morfológico de misturas PVC/NBR é bastante complexo. Parece haver uma faixa de compatibilidade relacionada ao teor de acrilonitrila, que não está claramente definida. O centro dessa faixa parece situar-se entre 30-40% de acrilonitrila na NBR, onde as misturas apresentariam maior compatibilidade, e, portanto, melhores propriedades mecânicas [JORGENSEN, A.H. 1973; ZAKRZEWSKI, G.A.,1973].

3.4.2 – Processo de produção das misturas PVC/NBR

No mercado encontram-se disponíveis as misturas de PVC/NBR que são produzidas por mistura física ou a partir de látices [PATEL,M.M,2001; SABLONSKI,C.,1996].

As propriedades ótimas de uma mistura de PVC/NBR são atingidas quando ocorre a formação de uma fase uniforme. Para isso é necessário a fusão do PVC para garantir a obtenção de uma mistura homogênea dos componentes no estado fundido. Acima de 70°C o PVC amolece e sua temperatura de transição vítrea varia de 80 a 105°C, dependendo do tipo comercial envolvido, sendo sua temperatura de fusão da ordem de 150°C [Manual for Rubber Industry, 1999].

Admite-se que a mistura deve atingir uma temperatura entre 150-180°C para que ocorra esta mistura no estado fundido, chamado de fluxo de mistura [Manual for Rubber Industry, 1999].

As misturas físicas secas são realizadas em misturadores de cilindro ou Banbury, onde são misturadas mecanicamente a NBR, obtida por polimerização em emulsão na forma de fardo ou pó, e o PVC, obtido por polimerização em suspensão

e na forma de pó. O sistema de estabilização do PVC pode ser adicionado ao Banbury, havendo indicações de que o uso de PVC previamente estabilizado conduz a misturas com maior estabilidade térmica, resultando em melhor estabilidade de coloração, isso possibilita um maior tempo de processamento e reduz perdas por degradação. Na Figura 13 é apresentado um esquema simplificado da estabilização do PVC.

Para que a mistura possa atingir melhores propriedades físicas do produto final, é necessária a formação de uma mistura uniforme, na qual os polímeros se difundam entre si no estado fundido. Este processo é conhecido como “fluxing” e ocorre a temperaturas altas, aproximadamente 150°C por um determinado tempo, e sob cisalhamento que é controlado pela rotação dos misturadores, seja no Banbury ou misturador de rolos (HARDIMAN, C.J., 2000; PATEL, M.M., 2001).

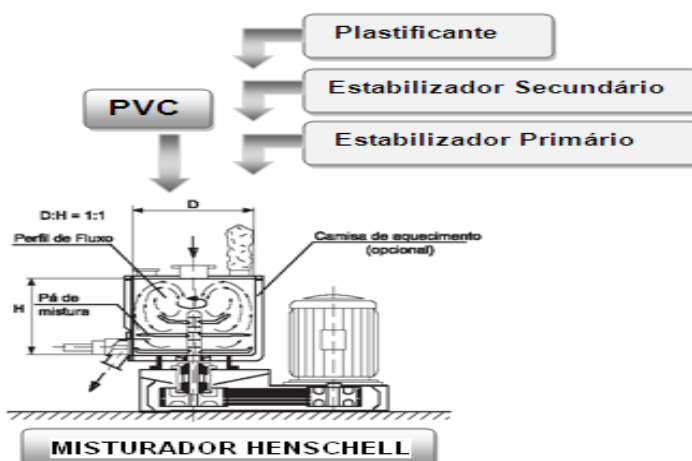


Figura 13 - Esquema da estabilização do PVC em um Misturador HENSHELL

3.4.3 – Características das misturas PVC/NBR

Encontram-se disponíveis no mercado vários “grades” de borracha nitrílica e PVC, que podem ser misturados em diferentes teores. As propriedades de uma mistura polimérica são, entretanto, sensíveis a variações dos polímeros individuais. No caso das misturas de PVC/NBR, alguns fatores já foram estudados, como:

3.4.3.1 – Efeito da massa molar da NBR na mistura

A escolha da viscosidade da borracha a ser utilizada pode ser crítica para o sucesso do processamento da mistura em uma determinada formulação, pois a NBR reduz a viscosidade do PVC [GEORGE, K.E., 1986].

A viscosidade do polímero modifica o comportamento do fundido nas diversas etapas de fabricação de artigos manufaturados. Geralmente NBR's de alta viscosidade são utilizadas em compostos extrusados, que necessitam de maior estabilidade dimensional após a passagem do material pela matriz da extrusora. Já NBR's de baixa viscosidade são recomendadas para compostos a serem injetados em moldes de pequena, complexa ou múltiplas cavidades ou usados em injetoras de baixa pressão, como as normalmente utilizadas para solados.

Considerando a proporcionalidade entre a massa molar e os valores de viscosidade Mooney, Jorgensen observou que NBR's com viscosidade Mooney mais elevadas resultam em melhores propriedades mecânicas e maior resistência a abrasão, apresentando, entretanto, uma baixa taxa de extrusão quando comparada com as misturas com NBR's de baixa viscosidade Mooney [JORGENSE, A.H., 1968].

3.4.3.2 – Efeito do teor de acrilonitrila da NBR na mistura

O teor de acrilonitrila (ACN) na NBR tem diversos efeitos no desempenho das misturas de PVC/NBR.

A compatibilidade da NBR com o PVC requer um teor mínimo de acrilonitrila, que está diretamente ligado com a polaridade da borracha utilizada. Existem certas controvérsias na literatura quanto a este teor mínimo.

O aumento do teor de acrilonitrila na mistura aumenta a resistência a hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, sendo que a permeabilidade a combustíveis oxigenados é maior do que permeabilidade a combustíveis aromáticos [Europrene® NOZO, catálogo da Enichem, 1988]. Também pode ser observado que o aumento da temperatura de transição vítrea (T_g) e a termoplaticidade da mistura melhora com o aumento do teor de acrilonitrila na NBR [Manual for Rubber Industry, 1999].

Há indicações de que com o aumento do teor de acrilonitrila ocorre um aumento de tensão na ruptura, resistência ao rasgamento, módulo e alongamento

da mistura, possivelmente devido a melhor compatibilidade dos polímeros e conseqüente formação de misturas mais homogêneas. E que o alongamento diminui com o aumento do teor de acrilonitrila para teores de até 40% de NBR em PVC.

Liu e colaboradores estudaram a influência da adesão interfacial na tenacidade sob impacto de blendas PVC/NBR (50/50). Observaram que aumentando o teor de acrilonitrila na NBR de 18 para 26 % (em massa), a adesão interfacial entre PVC e NBR aumentou e o tamanho de partículas de borracha na matriz diminuiu. Esses estudos mostraram que a interação molecular entre PVC e NBR aumenta com o aumento do teor de acrilonitrila do NBR, melhorando, conseqüentemente, a adesão interfacial e por conseqüência obtiveram um aumento significativo na tenacidade [LIU, Z.H.,2001] .

Wang e colaboradores por sua vez, estudaram a utilização de pós-ultrafinos de borracha vulcanizada para desenvolver composto de PVC rígido com elevada tenacidade e resistência ao calor. O teor de NBR utilizado foi de 7% (em massa). Os estudos mostraram que PVC e NBR são compatíveis e a compatibilidade aumenta com o teor de acrilonitrila da NBR, sendo que os resultados foram otimizados para um teor de 33% de acrilonitrila. Com esse teor, observa-se o aumento do grau de miscibilidade da blenda PVC/NBR, o que influencia nas propriedades de resistência à tração e ao impacto, notadamente pelo aumento da adesão interfacial entre as fases [WANG,Q., 2005].

Outro fator observado é a diminuição da taxa de extrusão com a redução do teor de acrilonitrila e conseqüentemente a redução da plasticidade da mistura. A tendência a aderir nos rolos do misturador diminui com o aumento do teor de acrilonitrila, dificultando o processamento no preparo das misturas [JORGENSEN, A.H., 1986].

3.4.3.3 – Efeito do massa molar do PVC na mistura

O peso molecular das resinas de PVC é normalmente caracterizado por parâmetros de medidas relacionados à viscosidade do polímero em solução diluída. São comuns as especificações de resinas de PVC por meio de sua viscosidade inerente e valor “K”.

A viscosidade inerente é a especificação mais comumente utilizada nos Estados Unidos. Sua determinação é feita pela determinação dos tempos de eluição da ciclohexanona pura e de uma solução de 0,2 g de resina em 100 mL nesse solvente, segundo a ASTM D-1243. Na figura 14 podemos observar a relação entre o valor K e o peso molecular do PVC.

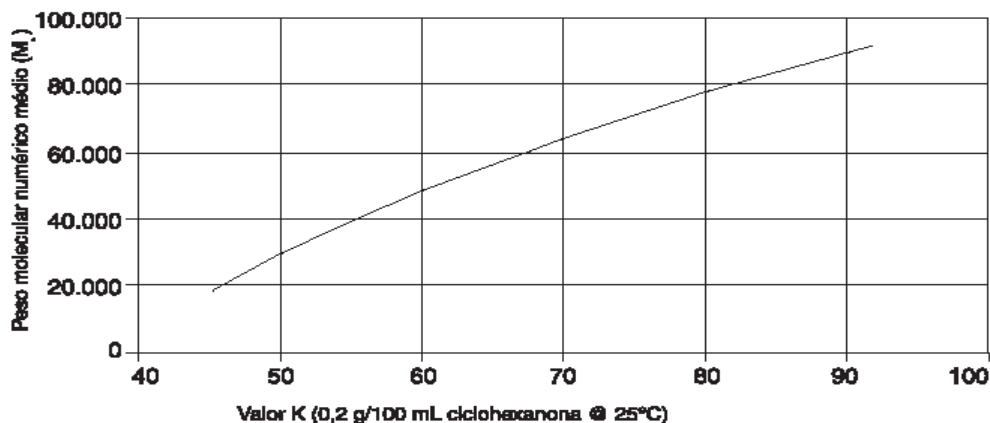


Figura 14 - Relação entre o valor de K e o peso molecular numérico médio de resinas de PVC

Jorgensen e colaboradores não encontraram efeito significativo do peso molecular do PVC nas propriedades finais de misturas PVC/NBR. Já Horvant e colaboradores verificaram que o aumento da viscosidade inerente do PVC provoca aumento da viscosidade Mooney das misturas PVC/NBR [JORGENSEN, A.H., 1973; HORVANT, W., 1968].

Encontra-se em informativo técnico da Bayer gráficos indicando o aumento da viscosidade Mooney, módulo 300%, dureza e decréscimo do alongamento indicando efeito do aumento do valor de K [Manual for Rubber Industry, 1999].

3.4.3.4 – Efeito da quantidade de PVC na mistura

O aumento da quantidade de PVC na mistura gera um aumento no reforço do material, que pode ser evidenciado pela melhora das propriedades mecânicas, como o aumento do módulo, da tensão de ruptura. Verifica-se a mesma tendência com relação à resistência à abrasão e a dureza. Já a deformação permanente aumenta, sendo prejudicada com o aumento da quantidade de PVC na mistura [SCHWARZ, H.F., 1983].

O informativo técnico da Bayer também apresenta os efeitos do aumento do teor de PVC na mistura, onde podemos verificar o aumento do módulo, o aumento da dureza, a redução da elasticidade e a redução do inchamento em óleo [Manual for Rubber Industry, 1999].

3.4.3.5 – Efeito da temperatura na mistura

J. Horvath e colaboradores verificaram que a tensão, a resistência à abrasão e a resistência a ozônio melhoram e atingem níveis mais elevados à medida que a temperatura da mistura aumenta até valores da ordem de 200°C. Os valores das propriedades físicas podem ser observados na Tabela 3.

Tabela 3 – Efeito da temperatura de mistura nas propriedades físicas [HORVATH, J.W., 1968]

Mistura NBR/PVC 70/30 com 33% de ACN e VM=50	Temperatura, °C					
	138	149	157	166	177	193
Tensão na Ruptura,psi	1660	1900	2100	2460	2830	2840
Módulo a 300%, psi	-	1350	1180	1075	1140	1130
Alongamento, %	290	375	420	465	475	490

Outra observação feita por este grupo foi de que a viscosidade Mooney da mistura tende a aumentar com o aumento da temperatura de mistura, até temperaturas da ordem de 188 °C.

3.5 – VULCANIZAÇÃO

A vulcanização é a conversão da borracha através de um processo químico de formação de ligações cruzadas, ou seja, um processo onde as cadeias moleculares, até então independentes, são unidas através de ligações químicas primárias formando reticulados, que levam a formação de uma rede tridimensional no material. Essa organização estrutural permite manter ou incrementar as

propriedades elásticas e reduzir o comportamento plástico do material. O elastômero se torna insolúvel e mais resistente fisicamente num intervalo de temperatura maior que o da borracha não vulcanizada e adquire resistência mecânica através do aumento do módulo de elasticidade, dureza, resistência à fadiga e abrasão [Coran, A. Y.,1988; Akiba, M.,1997].

O termo vulcanização surgiu com o objetivo de designar somente as reticulações formadas pelo enxofre, porém, com o desenvolvimento da tecnologia de elastômeros e o surgimento de novos agentes de reticulação este termo se tornou mais genérico, sendo aplicado a todos os fenômenos de cura em elastômeros.

Em um sistema de cura convencional utiliza-se uma combinação de aceleradores, ativadores e agente de cura. Os agentes de vulcanização são produtos químicos incorporados que provovem a formação de ligações cruzadas entre as cadeias reagindo com o hidrogênio alílico do dieno, quando o composto é aquecido a uma temperatura apropriada. A combinação de agentes de vulcanização (aceleradores e ativadores) aumenta a taxa de vulcanização do sistema.

O processo de vulcanização é largamente aplicado na indústria para obtenção de artefatos com qualidade satisfatória, para que possa atender às necessidades do mercado. Assim, o controle da vulcanização é muito importante para a obtenção de propriedades otimizadas.

As propriedades do vulcanizado são diretamente dependentes da natureza e distribuição das ligações cruzadas formadas durante o processo de vulcanização.

3.5.1 - Elastômeros termoplásticos vulcanizados (TPV)

As misturas elastoméricas termoplásticas (TPE) são muito susceptíveis ao envelhecimento e possuem baixa resistência mecânica e a solventes, o que limita o seu emprego. Ao vulcanizar a fase elastomérica desses materiais, se produz os elastômeros termoplásticos vulcanizados (TPV) [OKAMOTO, M., 1994; KULEZNEV, V.N., 1995], os quais apresentam as propriedades da borracha vulcanizada, porém podem ser processados e reprocessados como um termoplástico convencional [Coran, A. Y.,1988; Akiba, M.,1997]. Um grande número de elastômeros e termoplásticos são combinados para produzir tais termoplásticos por vulcanização dinâmica, incluindo as misturas NBR/Nylon, PP/EPDM e PVC/NBR [Walker B.M.,

1988, Akiba, M.,1997]. Esse processo tem sido muito utilizado principalmente na indústria automobilística [George. J., 2006].

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.

3.5.2 – Vulcanização estática

O processo de vulcanização estática, utilizada comercialmente desde a época de Charles Goodyear, requer a adição de calor e de agente de cura em determinadas temperaturas (130 a 180 °C) por um tempo específico para formar as ligações cruzadas entre as macromoléculas dos elastômeros durante o processo de transformação, em um molde sob pressão [Walker B.M., 1988].

3.5.3 – Vulcanização dinâmica

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 [ZHANG, X.,2000; CORAN, A.Y., 1992].

A vulcanização dinâmica é um processo de vulcanização de um elastômero durante a mistura no estado fundido com um termoplástico.

Devido à grande deformação em um campo cisalhante no processo de mistura, no estado fundido, 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 a coalescência, proporcionando uma morfologia estável, mesmo em posteriores processamentos no estado fundido [JHA, A.1998; CORAN, A.Y.,1995;

PAN, J.,2001]. A figura 15 ilustra a mistura de PP/EPDM onde a primeira etapa ocorre no estado fundido, seguida pela vulcanização.

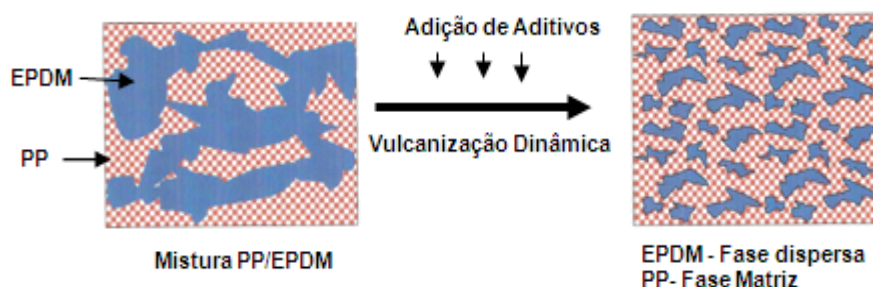


Figura 15 – Ilustração da vulcanização dinâmica da mistura Polipropileno/EPDM

3.5.4 – Sistema de vulcanização

A escolha dos sistemas de vulcanização, muitas vezes depende do tipo de elastômero utilizado. Os sistemas a base de enxofre e peróxidos são os mais empregados na indústria de borracha.

3.5.4.1 - Vulcanização por enxofre

O enxofre é o agente de cura mais utilizado industrialmente para vulcanização de elastômeros diênicos devido ao baixo custo, melhores propriedades mecânicas e maior flexibilidade na composição. De modo geral, a presença de dupla ligação na unidade butadiênica da borracha nitrílica facilita a vulcanização com enxofre, mas também a torna susceptível à oxidação e ataque por ozônio [AKIBA, M.,1997].

Os sistemas de vulcanização por enxofre são constituídos por diversos compostos com diferentes funções classificados em: agentes de vulcanização, aceleradores, ativadores, retardantes e inibidores da pré-vulcanização.

Considera-se que os ativadores adicionados no sistema acelerado de vulcanização reagem formando complexos intermediários com os aceleradores. Os complexos formados ativam o enxofre presente no composto, aumentando a velocidade de cura, e com isso atingindo seu potencial máximo. O ativador mais comum é o par óxido de zinco e ácido esteárico [AKIBA,M., 1997].

Para reduzir a tendência de um composto elastomérico vulcanizar prematuramente, isto é, promover um aumento do tempo de pré-cura, são utilizados os retardadores, que fornecem um efeito de redução na taxa de vulcanização [CORAN, A. Y., 1995].

Os inibidores de pré-vulcanização atuam da mesma forma que os retardadores, mas diferentes destes, não interferem nas taxas de vulcanização do sistema. Um inibidor normalmente utilizado é o n-ciclohexil tioftalamida (CTP).

Os aceleradores são compostos orgânicos usados normalmente para controlar a ação do enxofre, não só aumentando a velocidade de cura, mas também aumentando o tempo de processamento (retardamento do início da vulcanização) e dando à borracha propriedades físicas superiores. Os aceleradores podem ser classificados em primários e secundários, sendo os últimos responsáveis pela melhoria das propriedades. Os aceleradores primários têm por objetivo ativar o acelerador secundário e melhorar as propriedades do vulcanizado. Essa combinação de aceleradores produz efeitos sinérgicos, levando à obtenção de melhores propriedades [BARLOW, F.W., 1988]. A Tabela 4 apresenta algumas classes de aceleradores e seus diferentes desempenhos no processo de vulcanização.

Tabela 4 – Algumas classes de aceleradores e velocidades relativas de cura

Classe	Exemplos	Velocidade relativa de cura
Sulfenamidas	CBS, MBS	Alta
Thiazóis	MBT, MBTS, ZMBT	Moderada
Guanidinas	DPG, TPG, DOTG	Baixa
Ditiocarbamatos	ZDMC, ZDBC, ADADC, ZDADC	Muito alta
Tiurans	TMTD, TMTM, DPTTS	Muito alta
Tiuréias	ETU	Alta
Tiofosfatos	DIPDIS	Semi-alta
Morfolina	DTDM	Alta

O agente de vulcanização pode ser o enxofre elementar ou compostos doadores de enxofre, usados para substituir parcial ou totalmente o uso do enxofre

elementar na formulação. Um dos doadores de enxofre mais utilizados é o TMTD (dissulfeto de tetrametiltiuram), que também age como acelerador da vulcanização. O TMTD aumenta a resistência ao envelhecimento oxidativo e térmico. O uso de doadores de enxofre reduz a possibilidade de migração do enxofre para a superfície, além de aumentar os níveis de ligações mono e dissulfídicas, resistentes à reversão e mais estáveis à degradação oxidativa.

As misturas utilizadas para vulcanização com enxofre são usualmente classificadas em três sistemas chamados convencional, semi-eficiente e eficiente.

A diferença entre as três classificações é baseada na razão acelerador/enxofre [QUIRK RP, 1988], sendo: sistema convencional (maior quantidade de enxofre em relação ao acelerador, $[S] > [\text{acelerador}]$), sistema semi-eficiente ou baixo enxofre ($[S] = [\text{acelerador}]$) e sistema eficiente ou doador de enxofre ($[S] < [\text{acelerador}]$). As propriedades do vulcanizado variam segundo o método utilizado, como apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 - Métodos de vulcanização e suas propriedades

Sistema de Vulcanização	Tipos de ligações	Propriedades
Convencional	Polissulfídicas (-C-S _x -C-) (três ou mais átomos de enxofre)	Maior resiliência; baixa resistência térmica; baixa resistência à reversão;
Semi-eficiente	Polissulfídicas (-C-S _x -C-) e Dissulfídicas (C-S ₂ -C-)	Alta densidade de ligações cruzadas;
Eficiente	Monossulfídicas(C-S-C-) e Dissulfídicas(C-S ₂ -C-)	Maior resistência à oxidação e temperatura; alta resistência à reversão;

Embora muitos estudos tenham sido desenvolvidos, o mecanismo de vulcanização ainda não é totalmente compreendido.

3.5.4.2 - Vulcanização por peróxido

O uso do peróxido na vulcanização de elastômeros é bem recente na indústria de borracha quando comparada com a vulcanização a base de enxofre. Existem algumas similaridades assim como algumas diferenças nas duas

tecnologias de vulcanização. Vários elastômeros que podem ser curados com enxofre, também podem ser curados com peróxido. Entretanto, uma mudança significativa ocorre nas propriedades físicas. Borracha natural, poliisopreno, polibutadieno e o copolímero de estireno-butadieno são elastômeros que possuem uma grande concentração de insaturação na cadeia. Esses elastômeros necessitam, portanto de uma pequena quantidade de peróxido. Já a NBR, EPDM, poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA), HNBR e certas misturas desse elastômeros são freqüentemente curados com peróxido [EASTERBROOK, E. K. 1987].

O uso dos coagentes em formulações que utilizam peróxido aumentou a escala de aplicações para este sistema de vulcanização. Essa nova técnica pode realçar propriedades do elastômero que não tinham sido realçadas no passado. Algumas dessas propriedades são: resistência a altas temperaturas para aplicação automobilística, remoção de precursores da nitrosoamina em compostos da borracha, redução de materiais tóxicos e temporários, resistência ao envelhecimento, entre outros que ocorrem devido a ligação C-C. [SAMUELS, M. E. 1978].

Os coagentes devem ser considerados como aditivos necessários, porque seu uso fornece a flexibilidade das formulações, aumentando a eficiência das reticulações, permitindo assim a redução na quantidade de peróxido utilizada, que é mais caro que os coagentes.

Uma observação importante é que diversos coagentes podem ser utilizados na mesma fórmula e podem ter efeitos sinérgicos. Algumas propriedades também podem ser modificadas pelo uso dos coagentes, como: a taxa de cura, deformação permanente por compressão, dureza, módulo, tensão, deformação, resistência ao calor, inchamento ao óleo e água e várias respostas dinâmicas [HENNING, S. K., 2005].

Todos os coagentes são similares na atuação. Todos contêm di ou poli insaturações e têm um hidrogênio prontamente extraível na posição alfa. Esses hidrogênios reagem com o radical livre do peróxido para dar origem a radicais livres na molécula do coagente. Esta formação de radicais livres ocorre mais prontamente com o coagente do que com o polímero [HENNING, S. K., 2005].

3.5.4.3 - Vulcanização por óxidos metálicos

Os óxidos metálicos são largamente utilizados em processos de vulcanização de elastômeros não olefínicos, como no caso das borrachas de policloropreno e polietileno clorossulfonados [BLOW, 1971].

Estudos foram desenvolvidos por Brown em 1963, discutindo a reticulação de elastômeros carboxilados com íons de metais polivalentes derivados de óxidos, hidróxidos, sais de ácidos mais fracos que o ácido acético e sais eliminados das reticulações. Entre os íons empregados nas reticulações estão o zinco, chumbo, cálcio, magnésio, bário, cádmio e alumínio. Os maiores valores de resistência à tração e alongamento foram registrados para as reticulações por óxidos de zinco e chumbo.

Quando um óxido de metal bivalente é usado como agente de cura, ligações cruzadas de natureza iônica podem ser obtidas nas borrachas nitrílicas carboxiladas, como mostra a Figura 16.

O processo de vulcanização da XNBR por óxidos ocorre de maneira rápida interferindo nas propriedades do vulcanizado. Uma das limitações do processo é a obtenção de vulcanizados com altos valores de deformação permanente à compressão, tornando-os inapropriados para algumas aplicações e a redução do tempo de segurança ("scorch time"). Porém, obtêm-se excelentes propriedades mecânicas e altos valores de resistência à abrasão [IBARRA, 2008; IBARRA, 2002].

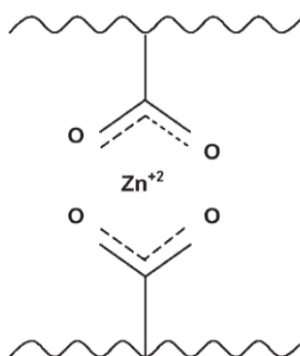


Figura 16 - Interação do Zn^{2+} com os grupamentos carboxílicos da XNBR [SAHOO, 2006, p. 3081]

Os elastômeros iônicos ou ionômeros são elastômeros produzidos através da reação de grupamentos carboxílicos com óxidos metálicos, originando sais dos

correspondentes óxidos. O Esquema 1 mostra que a formação de ligações iônicas a partir do óxido de zinco necessitaria de um íon de zinco para unir dois grupos ácidos.



Esquema 1 – Reação de formação das ligações iônicas em elastômeros carboxilados

O conceito da formação de agregados na reticulação por óxidos metálicos foi introduzido por Tobolsky et al., em 1968 e revisado por Jenkins e Duck em 1975. Segundo Tobolsky, a incorporação de grupos iônicos causa mudanças profundas nas propriedades dos elastômeros, uma vez que as ligações iônicas tendem a se associar formando uma micro-fase independente e imersa na matriz elastomérica. A maioria dos ionômeros apresenta dois tipos diferentes de agregados como mostra a Figura 18. Os primeiros são menores, conhecidos como multicamadas, contêm um pequeno número de pares iônicos e atuam como reticulações físicas. Os segundos são maiores e, além de funcionar como reticulações físicas, comportam-se como reforçantes, contribuindo com as respostas mecânicas dos vulcanizados. Entretanto, devido à baixa energia das ligações iônicas, os ionômeros apresentam instabilidade térmica e baixas propriedades em altas temperaturas [BHOWMICK,A.K., 2000].

Em 1983, Sato examinou a vulcanização por óxido de zinco em compostos de SBR carboxilados e sugeriu a contribuição do sal de caráter básico $R.COOZnOH$ na formação das reticulações [BHOWMICK,A.K., 2000].

Estudos relacionados a elastômeros iônicos baseados na XNBR vulcanizada com diferentes proporções de óxidos metálicos mostram seu potencial de reciclabilidade, que pode ser realizada mais de três vezes mantendo as propriedades originais [IBARRA, 2009, p.219].

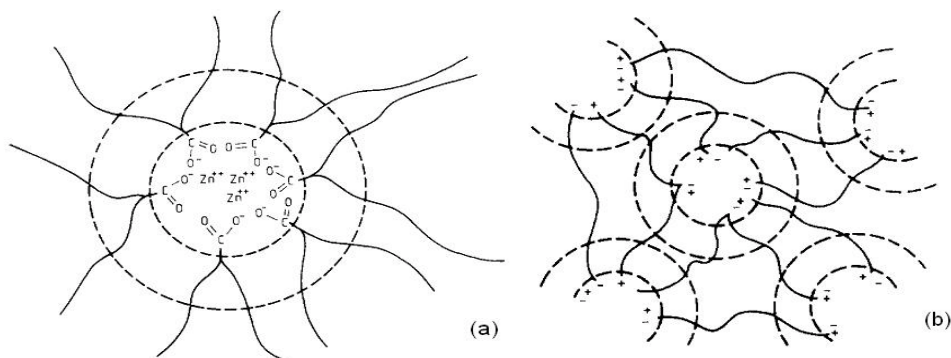


Figura 18 - Estruturas presentes em elastômeros iônicos (a) região de cadeia de mobilidade restrita que cerca uma multicamada e (b) aglomerado maior

[MANDAL,1996, p. 3440

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. PRODUTOS QUÍMICOS

Os principais materiais empregados na elaboração deste trabalho foram:

- Copolímero de butadieno-acrilonitrila modificado com ácido acrílico (XNBR) em pó, com 27 % p/p de acrilonitrila, 6% p/p de grupos carboxila, com 48 de viscosidade Mooney, 12 % de agente de partição, 95 % de partículas menores que 1mm, talco e sílica como agente de partição; cedido pela NITRIFLEX Indústria e Comércio S.A. usado como recebido;
- Poli(cloreto de vinila) em pó, obtido pelo processo de polimerização em suspensão com valor de $K = 57 \pm 1,5$; densidade aparente $0,56 - 0,62 \text{ g/cm}^3$; fornecido pela Solvay ; usado como recebido;
- Ácido Esteárico, VETEC Química Fina LTDA, Rio de Janeiro, RJ; grau de pureza P.A.; usado como recebido;
- N,N'-m-fenileno-bismaleimida - HVA-2 (BMI); (agente de cura) procedência: VANDERBIT DuPont Dow; grau de pureza comercial; usado como recebido;

- Enxofre; procedência: VETEC Química Fina LTDA, Rio de Janeiro, RJ; grau de pureza P.A.; usado como recebido;
- Óxido de Zinco; procedência: VETEC Química Fina LTDA, Rio de Janeiro, RJ; grau de pureza P.A.; usado como recebido;
- Peróxido de Dicumila-DCP; (agente de cura), procedência: BDH Chemical LTDA.; Inglaterra; grau de pureza P.A.; usado como recebido;
- MBTS (Dissulfeto de 2,2' – dibenzotiazol); procedência Flexsys Indústria e comércio LTDA; usado como recebido
- Dioctil ftalato (DOP) plastificante, fornecido pela Scandiflex;
- Clorofórmio; procedência Vetec Química Fina Ltda, grau de pureza P.A (Brasil);
- Drapex 6.8 (óleo de soja epoxidado); procedência Inbra Indústria e Comércio LTDA; usado como recebido;
- Markstab 500 (estabilizante líquido); procedência Inbra Indústria e Comércio LTDA; usado como recebido;
- Óleo ASTM # 3 ; fornecido pela Petroflex.

4.2. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Além dos tradicionais aparelhos utilizados em laboratório de pesquisa, foram também usados neste trabalho os seguintes equipamentos:

- Máquina universal de ensaios INSTRON, modelo 5569, com célula de carga de 1KN – IMA UFRJ;
- Misturador de cilindros Berstorff com aquecimento por circulação de óleo – IMA/UFRJ;

- Estufa com circulação forçada de ar, MMM Group, Alemanha, modelo Venticell – IMA/UFRJ;
- Reômetro de disco oscilatório Tecnologia Industrial, modelo TI 100
- Durômetro Shore A, modelo A2
- Prensa hidráulica Marconi, com aquecimento elétrico, com resfriamento e sem resfriamento automático
- Misturador interno Brabender modelo HT50
- Analisador dinâmico-mecânico (DMA), Q800, TA Instrumentos – IMA/UFRJ;
- Prensa hidráulica para corte “Balancin”

4.3 - MÉTODOS

4.3.1 - Preparo do composto de PVC estabilizado

Conforme discutido anteriormente, o PVC quando puro sofre degradação quando exposto a luz solar ou mesmo a temperaturas mais elevadas, eliminando o cloreto de hidrogênio. Para utilizar a resina de PVC é necessária a inserção de aditivos. A mistura da resina de PVC com aditivos é normalmente realizada em misturadores intensivos do tipo batadeira, também denominadas turbo misturadores ou misturadores de alta velocidade, ilustrado na Figura 9, dessa dissertação.

Como não possuíamos esse tipo de misturador, adaptamos o procedimento para o misturador interno Brabender, utilizando rotores do tipo Banbury. As composições foram realizadas a 100 °C. Nessa faixa de temperatura a resina tem sua porosidade completamente aberta, ficando receptiva à incorporação dos aditivos líquidos e plastificante. A velocidade dos rotores utilizada foi de 70 rpm, com tempo total de mistura de 5 min.

Para a realização dos testes foram preparados dois tipos de composição de PVC estabilizado, uma com menor quantidade de plastificante (30 phr DOP) e outra com maior quantidade (60 phr de DOP), conforme Tabela 6.

O PVC foi adicionado no misturador interno e processado por um minuto, e em seguida foi acionado lentamente o DOP e processado por mais 1 min, os demais componentes foram adicionados a cada 1 min de mistura até totalizar 5 min.

Tabela 6 – Formulação para preparo do PVC estabilizado

Componentes	Quantidade em phr	
	Composto 1	Composto 2
Resina de PVC	100	100
DOP (plastificante)	30	60
Markstab 500 (estabilizante líquido)	3	3
Drapex 6.8 (óleo de soja epoxidado)	1	1

4.3.2. Preparo das misturas PVC/XNBR

4.3.2.1- Em misturador aberto de cilindros

As misturas PVC/XNBR foram preparadas em misturador aberto de cilindros Berstoff, utilizando a temperatura aproximada de 50°C. As velocidades de processamento foram de 24/30rpm, com uma razão de fricção 1:1,25. O tempo total de mistura foi de aproximadamente 6 minutos.

As formulações das misturas estão descritas na Tabela 7. As misturas foram realizadas nas seguintes etapas: a primeira consistiu na mastigação da XNBR durante 1 minuto, na segunda etapa foi adicionado o composto de PVC estabilizado misturando por 1 minuto, na terceira etapa o plastificante (DOP) por 1 minuto, na quarta etapa foram adicionados os agentes de cura e em seguida (quando necessários) os aceleradores em um tempo de 2 minutos, deixando a mistura homogeneizar por 1 minuto, totalizando 6 minutos de processamento.

4.3.2.2 - Em misturador interno Brabender

As misturas PVC/XNBR foram preparadas em misturador interno Brabender utilizando o rotor tipo “Banbury”, seguindo as formulações da Tabela 7.

O fator de enchimento utilizado foi de aproximadamente 85%, com rotação de 50, 60 e 70 rpm, nas temperaturas de 150, 160 e 170°C e tempo total de 5 min de mistura. Inicialmente foi adicionada a XNBR e ao final de 1 min o DOP misturando por 30 s. Em seguida foi adicionado o PVC estabilizado até 3 min de mistura, para só então adicionar o sistema de cura.

Para melhor compreensão do método de preparo das misturas, estas foram divididas em três categorias: (I) vulcanização com BMI/DCP, (II) vulcanização com enxofre/MBTS/óxido de zinco, (III) vulcanização com óxido de zinco.

Tabela 7- Formulações em phr para as misturas XNBR/PVC

PVC/XNBR/DOP/ Sistema de cura	Composto de PVC	XNBR	DOP	BMI	DCP	S	MBTS	Ac. Estéarico	ZnO
70/30/30/DCP	91	30	9	0,6	0,15	-	-	-	-
70/30/30/S	91	30	9	-	-	0,09	0,45	0,15	0,75
70/30/30/ZnO	91	30	9	-	-	-	-	-	1,0
70/30/30/ZnO	91	30	9	-	-	-	-	-	3,0
70/30/30/ZnO	91	30	9	-	-	-	-	-	5,0
50/50/30/DCP	65	50	15	1,0	0,25	-	-	-	-
50/50/30/S	65	50	15	-	-	0,15	0,75	0,25	1,25
50/50/30/ZnO	65	50	15	-	-	-	-	-	1,0
50/50/30/ZnO	65	50	15	-	-	-	-	-	3,0
50/50/30/ZnO	65	50	15	-	-	-	-	-	5,0
30/70/30/DCP	39	70	21	1,4	0,35	-	-	-	-
30/70/30/S	39	70	21	-	-	0,21	1,05	0,35	1,75
30/70/30/ZnO	39	70	21	-	-	-	-	-	5,0
70/30/60/DCP	115	30	18	0,6	0,15	-	-	-	-
70/30/60/S	115	30	18	-	-	0,09	0,45	0,15	0,75
50/50/60/DCP	80	50	30	1,0	0,25	-	-	-	-
50/50/60/S	80	50	30	-	-	0,15	0,75	0,25	1,25

4.3.3 - Caracterização das misturas PVC/XNBR

4.3.3.1 - Propriedades reométricas

A determinação dos parâmetros reométricos foi feita em reômetro de cavidade oscilante (MDR) de acordo com a norma ASTM D-2084-01(2001), com arco 1º e tempo de 24 minutos. Os parâmetros de vulcanização avaliados foram o torque mínimo (M_L), torque máximo (M_H), tempo de pré-vulcanização (t_{s1}), variação do torque pelo aumento da densidade de ligações cruzadas $\Delta M (=M_H - M_L)$, tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) e índice de velocidade de cura (CRI) que é calculado através da equação 2.

O M_L , M_H e o t_{s1} são obtidos diretamente da curva do reômetro, t_{s1} é o tempo para 1 dN.m de aumento do torque mínimo.

O t_{90} é calculado a partir do torque a 90% de vulcanização (M_{90}) e retirado do gráfico através da Equação 3, quando se projeta este ponto da curva na abscissa, que indica o tempo de vulcanização:

$$CRI = 100 / (t_{90} - t_{s1}) \quad \text{Equação 2}$$

$$M_{90} = (MH - ML) \times 0,9 + ML \quad \text{Equação 3}$$

4.3.3.2 - Preparo dos corpos de prova

4.3.3.2.1 - Vulcanização estática

Os corpos de prova foram vulcanizados por moldagem a compressão em uma prensa aquecida a 170 e 190°C, utilizando uma pressão de 7,5 Ton./F.

Os tempos de moldagem utilizados foram os tempos ótimos de cura fornecidos pelo reômetro, ou seja, onde o torque alcança 90% do seu valor máximo.

4.3.3.2.2 - Vulcanização dinâmica

Os corpos de prova foram moldados por compressão em uma prensa aquecida a 170 e 190°C, utilizando uma pressão de 7,5 Ton./F no tempo de 6 min para todas as amostras.

Para os dois tipos de vulcanização os corpos de prova foram cortados conforme o método específico de cada ensaio segundo a norma ASTM D 3182-85.

4.3.3.3 - Resistência à tração e deformação na ruptura

Os ensaios de resistência à tração e deformação na ruptura seguiram a norma DIN 53504, e foram realizados em máquina universal de ensaios Instron modelo 5569 com célula de carga de 1KN sem a utilização do extensômetro. Os corpos de prova foram medidos com o auxílio de paquímetro Mitutoyo.

4.3.3.4 - Determinação da densidade de ligações cruzadas

A estimativa da densidade de ligações cruzadas das amostras vulcanizadas foi realizada através do inchamento em solventes orgânicos. O volume de borracha presente na rede inchada foi relacionado com quantidade de ligações cruzadas. Os corpos de prova de dimensões aproximadas 20 x 10 x 2 mm foram previamente pesados e imersos em clorofórmio até atingir peso constante (equilíbrio). Ao término do ensaio, os corpos de prova foram pesados e depois secos a vácuo e novamente pesados. Os resultados obtidos foram média aritmética de três determinações.

O volume de borracha presente na rede inchada (V_r) foi calculado através da Equação 4.

$$V_r = \frac{M_f \times \rho_r^{-1}}{M_f \times \rho_r^{-1} + (M_i - M_f) \times \rho_s^{-1}} \quad \text{Equação 4}$$

Onde: M_f é a massa seca após o inchamento, ρ_r é a densidade da mistura, M_i é a massa inchada e ρ_s é a densidade do solvente.

A perda de massa no ensaio de inchamento também foi avaliada e forneceu informações, ainda que qualitativas, a respeito do grau de distribuição de ligações cruzadas entre as fases.

$$\% \text{ de absorção} = \left(\frac{M_f - M_0}{M_0} \right) \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

onde M_0 é a massa da amostra seca antes do inchamento.

4.3.3.5 - Densidade

A densidade das misturas vulcanizadas foi determinada segundo o método ASTM D297-93. Este método consiste em determinar o peso da amostra no ar e no álcool etílico. O valor da densidade é obtido aplicando-se os dados na Equação 6.

$$\rho = \frac{\left(m_a - m_{\text{fio}} \right)_{\text{ar}}}{\left(m_a - m_{\text{fio}} \right)_{\text{ar}} - \left(m_a - m_{\text{fio}} \right)_{\text{álcool}}} \times \rho_{\text{álcool}} \quad \text{Equação 6}$$

Onde: ρ é a densidade da amostra, m_a é a massa da amostra, m_{fio} é a massa do fio de cobre e $\rho_{\text{álcool}}$ é a densidade do álcool etílico absoluto na temperatura do ensaio.

As medidas de densidade foram realizadas antes dos ensaios de inchamento utilizando os mesmos corpos de prova, para evitar erros decorrentes da perda de massa durante o inchamento.

4.3.3.6 - Análise de dureza Shore A

A dureza das formulações estudadas foi determinada segundo norma ASTM D2240 (2001), utilizando um Durômetro Shore, modelo A, com escala de sensibilidade até 90° Shore. Para medida da dureza, três corpos de prova de tração foram sobrepostos para atingir a espessura determinada pela norma. Foram feitas, então, cinco leituras em pontos diferentes do corpo de prova, sendo o resultado a média dos valores obtidos (valor inteiro, sem casas decimais).

4.3.3.7 - Deformação permanente à compressão (DPC)

O método utilizado para determinação da resistência à compressão seguiu a norma ASTM 395 (2001). As amostras foram colocadas em estufa de circulação forçada de ar, à temperatura de 100 °C, por um período de 70 horas sob compressão de 25% do tamanho inicial. Os cálculos foram realizados seguindo a Equação 7.

$$\text{DPC} = \left[\frac{E_0 - E_f}{E_0 - E_b} \right] \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

Onde: E_0 = Espessura original da amostra em mm.

E_f = Espessura final da amostra após 30 minutos em mm.

E_b = Espessura do espaçador (4,5 mm)

4.3.3.8 - Envelhecimento acelerado

Os ensaios de resistência ao envelhecimento foram realizados segundo o descrito na norma ASTM D-573. Todas as formulações foram submetidas ao envelhecimento acelerado em estufa de circulação forçada de ar a 100 °C por 72 horas. Os corpos de prova foram preparados conforme a norma DIN 53504. Após 3 horas do término do envelhecimento, os corpos de prova foram ensaiados, conforme descrito no item 4.4.3.3. Os valores de tensão e deformação na ruptura obtidos para o material envelhecido foram comparados com os valores destas propriedades determinadas antes do envelhecimento. Os resultados foram calculados seguindo a equação 8.

$$\% \text{ de retenção} = \left(\frac{P_f - P_0}{P_0} \right) \times 100 \quad \text{Equação 8}$$

Onde P_f é o valor da propriedade após o envelhecimento e P_0 é o valor da propriedade antes do envelhecimento.

4.3.3.9 - Envelhecimento em óleo ASTM # 3

Os testes de envelhecimento foram realizados segundo o método descrito na norma ASTM D-741. Todas as formulações foram submetidas ao envelhecimento em óleo ASTM 3 em estufa com circulação de ar, a 100°C, por 72 horas. As amostras envelhecidas foram então avaliadas quanto à resistência à tração, módulo a 100% e alongamento na ruptura. Os resultados foram calculados seguindo a equação 9.

$$\% \text{ de retenção} = \left(\frac{P_f - P_0}{P_0} \right) \times 100 \quad \text{Equação 9}$$

Onde P_f é o valor da propriedade após o envelhecimento e P_0 é o valor da propriedade antes do envelhecimento.

4.3.3.10 - Relaxamento de *tension set*

Os testes de tension set foram realizados segundo o método descrito na norma ASTM D 638-5, em máquina universal de ensaio Instron modelo 5569 com célula de carga de 1KN. Foi escolhida como referência a área da seção reta dos corpos de prova de tração para determinar o tension set. Os corpos de prova foram deformados até 200% com velocidade de separação das garras de 100 mm /min à 23°C e estes ficaram submetidos à tensão durante 10 min. Ao final do teste e após um intervalo de 10 min mediu-se a percentagem da mudança na área da seção reta da amostra.

4.3.3.11 - Ensaio de fluência e recuperação (*Creep*)

As amostras foram prensadas em filmes de aproximadamente 0,5 mm de espessura, em prensa hidráulica Carver, a 170°C, por 5 minutos, com 7,5 t de pressão. Os corpos de prova de fluência foram cortados dos filmes obtidos, em forma de retângulo com 6 mm × 30 mm. Os ensaios foram realizados no equipamento DMA Q800, em garra de tração em filme.

A fluência e recuperação de deformação foram determinados em função do tempo (tempo de fluência = 10 min e tempo de recuperação = 30 min), com tensão aplicada de 0,1 MPa e temperatura constante de 25°C.

4.3.3.12 – Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) teve por objetivo examinar o efeito da estabilidade térmica dos elastômeros segundo os diferentes sistemas de vulcanização. As condições de análise utilizadas foram: taxa de aquecimento de 20°C por minuto, massa das amostras entre 10 e 13 mg e faixa de temperatura de 30 a 600°C.

4.3.3.13 – Análise Térmica-Dinâmico-Mecânica (DMTA)

As análises dinâmico-mecânicas das composições vulcanizadas foram realizadas em um analisador DMTA da TA Instruments, modelo DMA Q 800,

conforme a norma ASTM D 4065-95. As condições utilizadas foram: Single Cantilever Bending (flexão em um ponto), frequência de 1 Hz, taxa de aquecimento: 3 °C/min e faixa de temperatura: - 60 a 150°C.

5- RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1- EFEITO DOS PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS MISTURAS PVC/XNBR

Visando avaliar o efeito das variáveis de processamento, temperatura e velocidade, nas propriedades físico-mecânica das misturas PVC/XNBR, variou-se a temperatura de 150 a 170°C e a velocidade de 50 a 70 rpm. As formas e tempos de adição utilizados estão listados na Tabela 8.

As misturas envolvendo PVC/XNBR 50:50 e 70:30 (PCR) foram preparadas em misturador interno marca Brabender com rotor do tipo “Banbury” por 5 min.

Tabela 8 - Ordem de adição dos componentes nas misturas PVC/XNBR (50:50 e 70:30)

Tempo (min)	Ordem de Adição
0	Composto de PVC
1	DOP
1:30	XNBR
4	ZnO
5	-

5.1.1- Reometria de torque

O torque medido em um misturador de câmara interna durante o processamento de um determinado polímero no estado fundido, é linearmente proporcional à viscosidade desse mesmo polímero nas condições de temperatura e de cisalhamento a que é submetido [STEWART, M.E.,1993 ; BRETAS, R.E.S., 2000].

Dessa forma, o monitoramento do torque durante o processamento pode fornecer informações interessantes a respeito do material, sendo 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, a reticulação [STEWART, M.E.,1993 ; BRETAS, R.E.S., 2000].

O misturador interno Brabender tem se mostrado um reômetro de torque ideal para estudar a composição de misturas, especialmente pela facilidade de processamento e de avaliação do comportamento reológico de diferentes misturas poliméricas. Os resultados de estudos feitos neste tipo de misturador podem ser utilizados para uma previsão de processabilidade em equipamentos maiores, tais como extrusora e injetoras [RAVINDRANATHA, A.R.,1999].

Para cada mistura preparada no reômetro Brabender obteve-se um registro com valores de torque, temperatura e consumo de energia durante o processo.

O consumo da energia de ativação para o cisalhamento das misturas nas rotações de 50 a 70 rpm e faixa de temperatura de 150°C a 170° C foram calculados usando a equação de Arrhenius.

$$\eta_a = A_e^{(E_a/RT)} \quad \text{Equação 10}$$

onde, η_a é a viscosidade aparente a uma taxa de cisalhamento constante, A é uma constante, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura na escala absoluta.

5.1.2- Processabilidade das misturas PVC/XNBR na composição 50:50

A Figura 19 ilustra a variação de torque em função da velocidade de processamento para misturas PVC/XNBR a 150°C. Observa-se que ao adicionar o PVC não ocorre variação no torque de mistura. Entretanto, ao adicionar a XNBR ocorre uma mudança abrupta na inclinação da curva. Porém verificou-se em seguida uma queda no torque devido à incorporação do PVC nas cadeias da XNBR.

Ao comparar diferentes velocidades de processamento observa-se uma elevação gradual do torque com o aumento da velocidade de mistura. Esse comportamento pode ser explicado pelo retardo da incorporação do PVC nas cadeias da XNBR a esta temperatura.

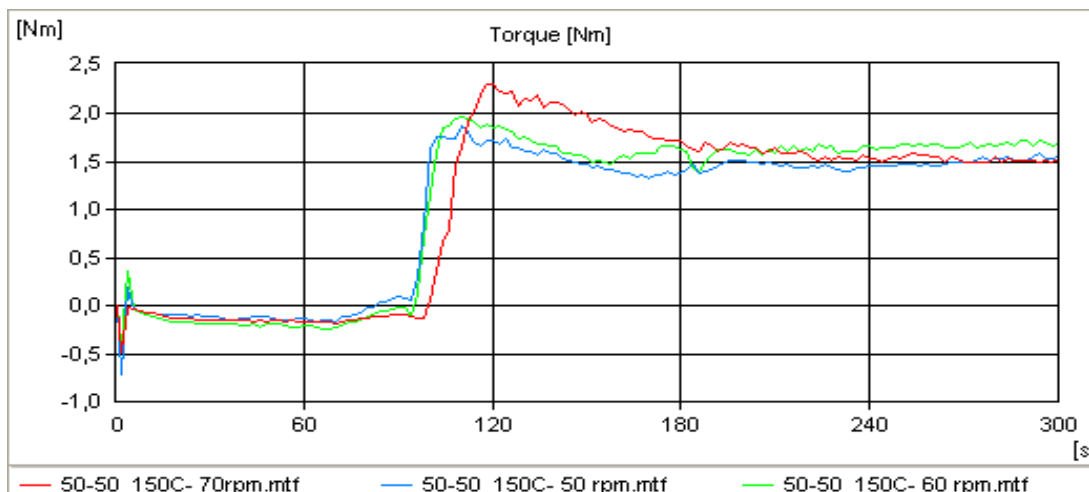


Figura 19 - Curvas de registro de torque realizadas no misturador interno Brabender das misturas PVC/XNBR (50:50) a 150°C em diferentes rotações (50,60 e 70 rpm)

Na Figura 20 pode-se observar com 1 min e 30 seg o efeito da adição do plastificante durante o processamento da mistura, nota-se uma queda na temperatura, devido a troca térmica entre o plastificante líquido com o composto de PVC. Ao adicionar a XNBR observa-se o aumento progressivo da temperatura, com valores aproximados no final do processamento da mistura de 155,5°C para rotação de 50 rpm e 158°C para as rotações de 60 e 70 rpm.

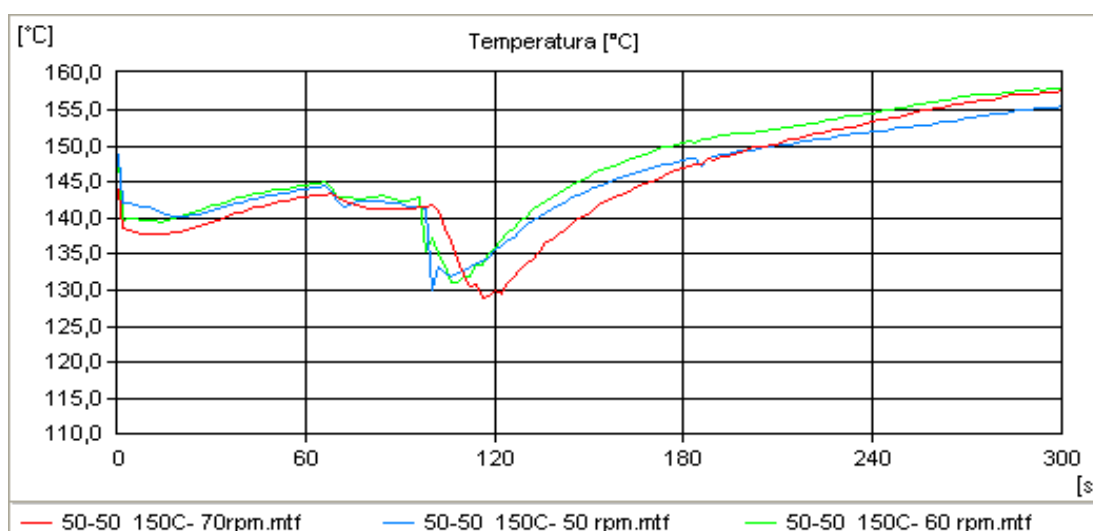


Figura 20 - Curvas de registro de temperatura realizadas no misturador interno Brabender das misturas PVC/XNBR (50:50) a 150°C em diferentes rotações (50 a 70rpm)

A Figura 21 ilustra a variação de energia consumida durante o processamento da mistura PVC/XNBR (50:50) em função do tempo. Nota-se um aumento abrupto com a adição da XNBR, e também uma maior inclinação com o aumento da velocidade de mistura.

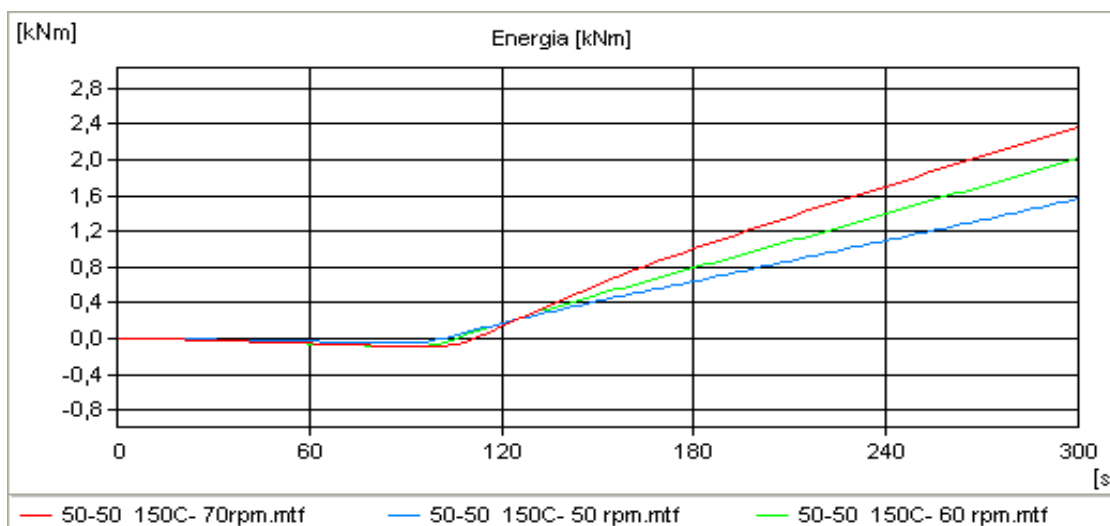


Figura 21 - Curvas de registro de energia consumida no misturador interno Brabender das misturas PVC/XNBR (50:50) a 150°C em diferentes rotações (50 a 70rpm)

As misturas realizadas a 160 e 170°C apresentaram comportamento semelhante ao observado na temperatura de 150°C. Analisando a temperatura e energia nota-se que ambos aumentaram com o aumento da rotação.

A Tabela 9 mostra os parâmetros de processamento dos elastômeros termoplásticos estudados. É importante ressaltar que todos esses parâmetros estão em função do tempo da adição de cada componente de mistura. A tabela foi dividida em três partes torque, temperatura e energia para as diferentes temperaturas.

Tabela 9 - Dados de energia, torque e temperatura das misturas PVC/XNBR (50:50) em diferentes temperaturas de mistura

Temperatura 150°C									
Tempo (seg)	TORQUE (N.m)			TEMPERATURA (°C)			ENERGIA (KNm)		
	50 rpm	60 rpm	70 rpm	50 rpm	60 rpm	70 rpm	50 rpm	60 rpm	70 rpm
0	0	0	0	148,8	148,6	144,1	0	0	0
60	0,013	0,020	0,097	144,1	144,6	142,9	0,031	0,055	0,053
90	0,095	0,028	0,085	142,0	142,5	141,3	0,04	0,081	0,083
120	1,72	1,845	2,3	135,8	136,0	130,0	0,174	0,178	0,141
300	1,555	1,68	1,54	155,5	158,1	157,6	1,568	2,024	2,376
Temperatura 160°C									
Tempo (seg)	TORQUE (N.m)			TEMPERATURA (°C)			ENERGIA (KNm)		
	50 rpm	60 rpm	70 rpm	50 rpm	60 rpm	70 rpm	50 rpm	60 rpm	70 rpm
0	0	0	0	158,3	159,0	158,7	0	0	0
60	0,025	0,020	0,09	153,6	153,9	154,7	0,005	0,011	-0,025
90	0,13	0,245	0,14	152,2	151,2	151,4	0,01	0,001	-0,032
120	1,705	1,825	1,775	144	145,4	144,8	0,218	0,284	0,266
300	1,36	1,395	1,325	163,7	166,0	167,7	1,541	1,813	2,049
Temperatura 170°C									
Tempo (seg)	TORQUE (N.m)			TEMPERATURA (°C)			ENERGIA (KNm)		
	50 rpm	60 rpm	70 rpm	50 rpm	60 rpm	70 rpm	50 rpm	60 rpm	70 rpm
0	0	0	0	168,0	155,8	168,0	0	0	0
60	0,025	0	0,01	163,4	158,9	163,6	0,006	0,003	0,007
90	0,165	0,035	0,11	159,0	157,1	160,9	0,017	0,004	0,015
120	1,5	1,87	1,52	147,9	142,1	148,9	0,177	0,161	0,276
300	1,25	1,32	1,115	171,0	171,3	173,0	1,384	1,783	1,836

As misturas realizadas a 150°C apresentaram o maior consumo de energia no processamento em todas as rotações estudadas, esse maior consumo pode estar relacionado com a adição da XNBR que possui maior viscosidade do que o composto de PVC, necessitando de maior energia para o amolecimento e conseqüentemente para o processamento.

Para todas as misturas realizadas na rotação de 70 rpm em diferentes temperaturas de processamento, o torque final de mistura foi menor do que a das demais rotações testadas. Podemos atribuir esse comportamento ao efeito da fusão do PVC, pois à medida que aumenta a velocidade, ocorre à troca de calor entre os polímeros dentro da câmara de mistura, sendo mais evidenciado na temperatura de 170°C.

5.1.2.1 - Propriedades mecânicas

Analisando a Tabela 10 com relação à influência da rotação nas propriedades mecânicas das misturas, podemos observar que na composição PVC/XNBR (50:50) os valores de tensão na ruptura, alongamento e módulo elástico aumentam pouco de 50 para 60 rpm e depois permanecem relativamente constante de 60 para 70 rpm. O fato dos valores encontrados para tensão na ruptura a 50 rpm serem um pouco inferiores as demais rotações, pode estar relacionado a uma menor homogeneização da mistura e conseqüentemente uma menor compatibilização nesta condição, ocasionando uma menor adesão entre as fases e assim a ruptura do material em valores mais baixos. Já os valores de alongamento, modulo elástico, densidade e dureza não apresentaram diferenças significativas, exceto para a mistura realizada a 150°C com velocidade de 50 rpm que apresentou um módulo mais baixo que as demais misturas.

Com relação ao efeito da temperatura podemos observar que os valores de tensão, para cada rotação são mais baixos na temperatura de 150 °C. Valores mais altos de tensão na ruptura foram obtidos na temperatura de 170°C.

Tabela 10- Efeito da taxa de cisalhamento e temperatura nas propriedades mecânicas das misturas PVC/XNBR (50:50)

Temperatura (°C)	Rotação (rpm)	Tensão na Ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Módulo Elástico (MPa)	Densidade (g/cm ³)	Dureza Shore "A"
150	50	8,88 ± 0,2	1152,1 ± 54	3,5 ± 0,1	1,1428	72
	60	9,86 ± 0,4	1345,5 ± 96	4,2 ± 0,1	1,1426	72
	70	10,92 ± 0,7	1134,6 ± 122	4,0 ± 0,1	1,1427	72
160	50	10,69 ± 0,2	1164,2 ± 52	4,2 ± 0,1	1,1428	73
	60	11,40 ± 0,3	1290,0 ± 51	4,2 ± 0,3	1,1426	73
	70	12,16 ± 0,5	1386,8 ± 61	4,1 ± 0,1	1,1427	73
170	50	10,53 ± 0,9	1304,7 ± 128	4,5 ± 0,1	1,1492	73
	60	11,19 ± 1,1	1223,4 ± 104	4,1 ± 0,1	1,1474	73
	70	11,94 ± 0,8	1342,3 ± 94	4,0 ± 0,2	1,1470	73

Os gráficos de resistência à tração, alongamento na ruptura, módulo elástico, e dureza estão ilustrados nas Figuras 22 , 23, 24 e 25 respectivamente.

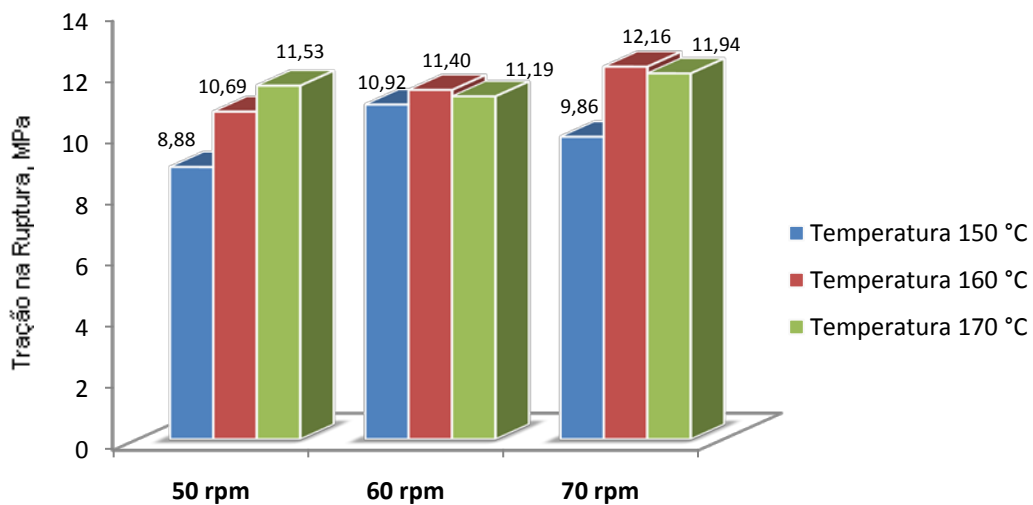


Figura 22 – Efeito da temperatura e rotação de processamento sobre as propriedades de tração na ruptura da mistura PVC/XNBR (50:50)

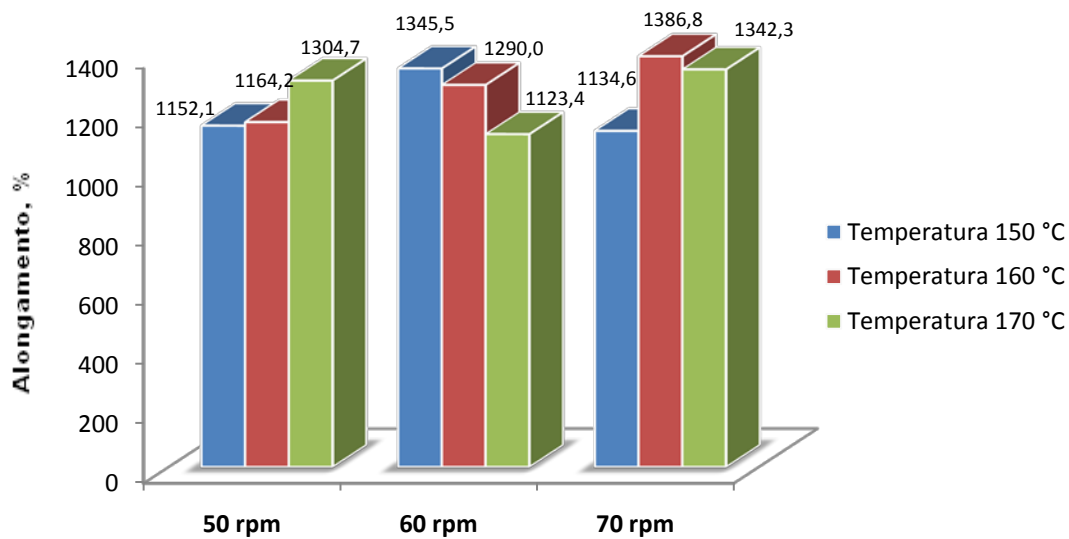


Figura 23– Efeito da temperatura e rotação de processamento sobre as propriedades de alongamento PVC/XNBR (50:50)

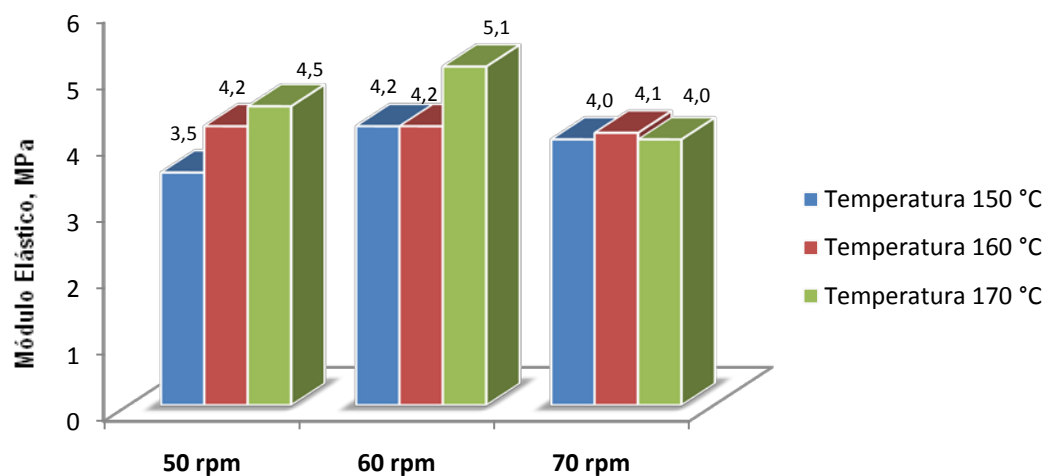


Figura 24 – Efeito da temperatura e rotação de processamento sobre as propriedades de módulo elástico da mistura PVC/XNBR (50:50)

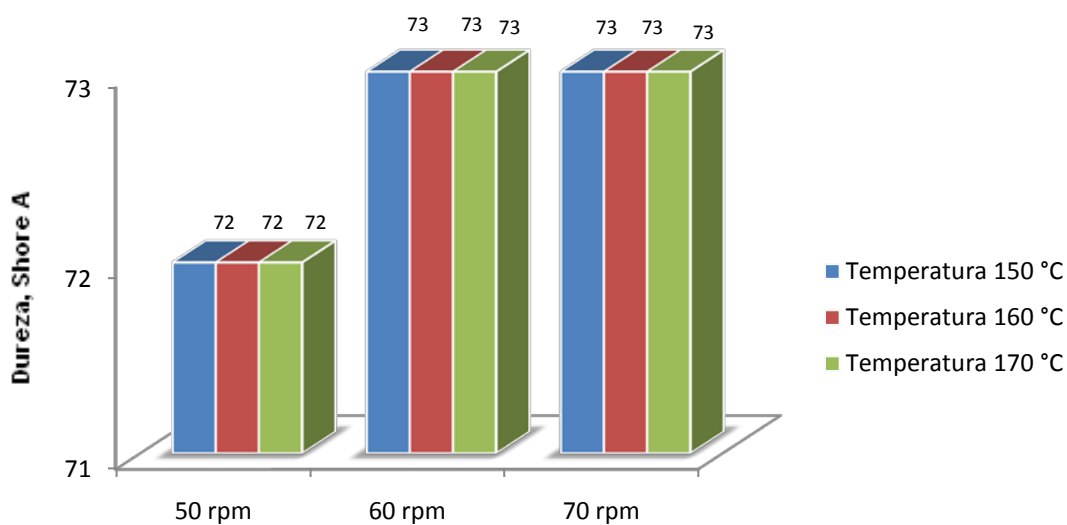


Figura 25 – Efeito da temperatura e rotação de processamento sobre as propriedades de dureza da mistura PVC/XNBR (50:50)

5.1.3 - Processabilidade das misturas PVC/XNBR na composição 70:30

As Figuras 26, 27 e 28 apresentam os registros de torque, temperatura e energia consecutivamente, obtidos para as misturas PVC/XNBR (70:30) preparados a 150 °C com rotações de 50 a 70 rpm.

Analisando os torques das misturas PVC/XNBR na Figura 26 observa-se que ao adicionar a XNBR ocorrem comportamentos diferenciados para cada rotação. Na rotação de 50 rpm a incorporação do PVC na XNBR foi mais rápida, pois nesta rotação a troca de calor dentro da câmara do misturador se torna mais eficiente. Para todas as misturas o aumento do torque final aumentou com a velocidade.

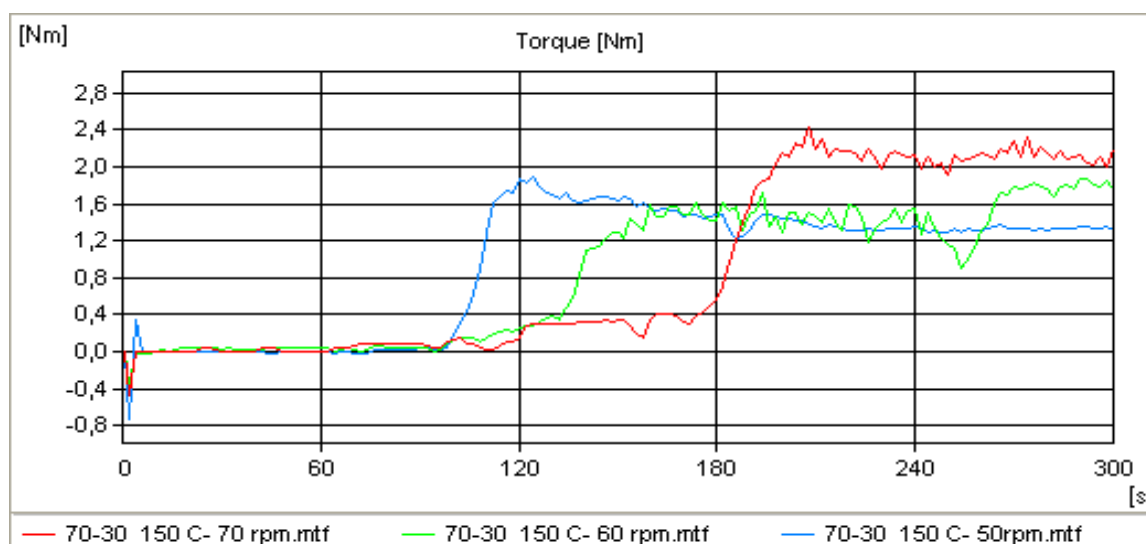


Figura 26 - Curvas de registro de torque realizadas no misturador interno Brabender das misturas PVC/XNBR (70:30) a 150°C em diferentes rotações (50,60 e 70rpm)

Na Figura 27 podemos observar um deslocamento na temperatura de incorporação do PVC na XNBR com o aumento da velocidade de processamento.

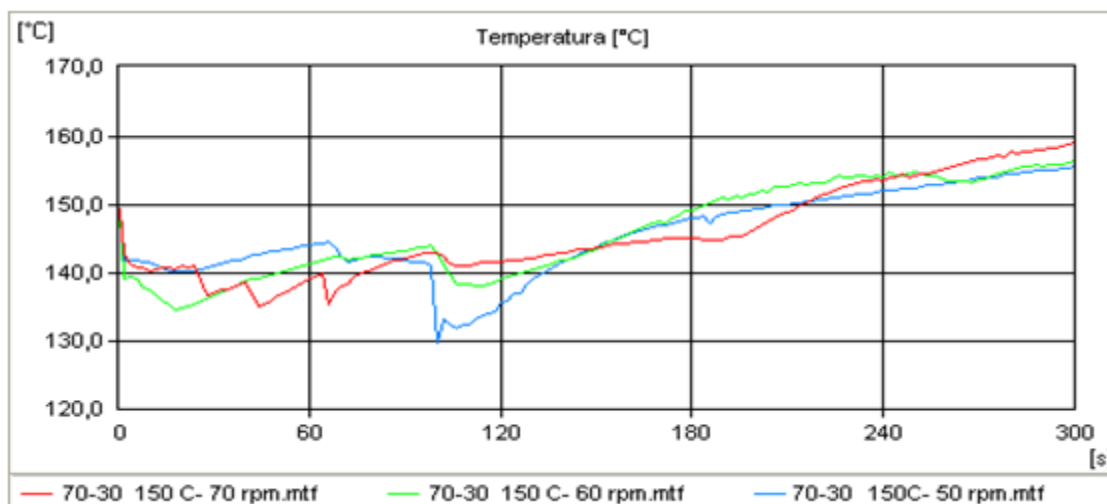


Figura 27 - Curvas de registro de temperatura realizadas no misturador interno Brabender das misturas PVC/XNBR (70:30) a 150°C em diferentes rotações (50,60 e 70 rpm).

A Figura 28 ilustra as curvas de energia consumida para o processamento das misturas, podemos observar a maior inclinação com o aumento da velocidade.

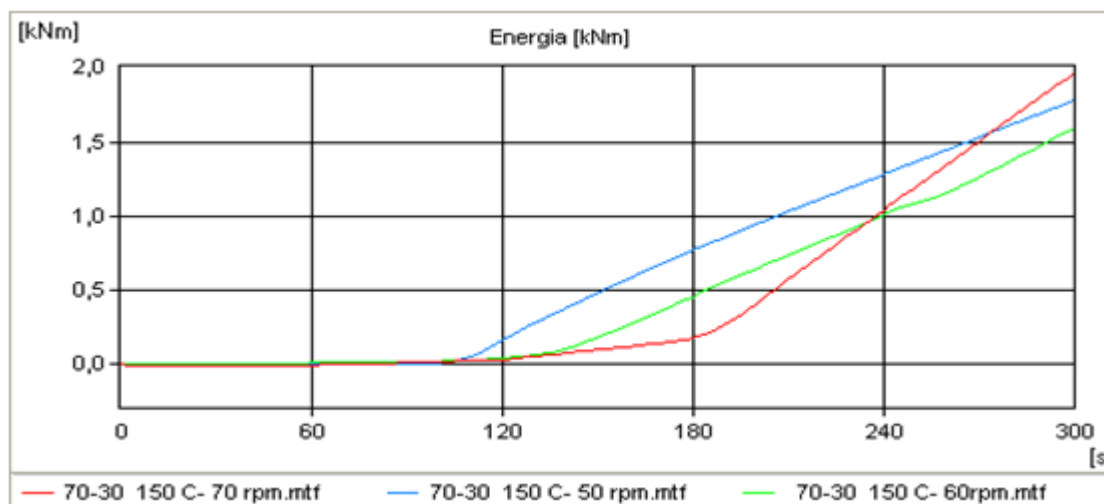


Figura 28- Curvas de registro de energia consumida no misturador interno Brabender das misturas PVC/XNBR (70:30) a 150°C em diferentes rotações (50 a 70 rpm).

A Figura 29 ilustra a variação de torque em função da velocidade de processamento para misturas PVC/XNBR a 160°C com rotações de 50 a 70 rpm. Observa-se que o torque final de mistura foi maior para a rotação de 60 rpm, este comportamento pode resultar em uma melhor incorporação do PVC na XNBR o que

facilitaria a difusão do agente de cura (ZnO) na XNBR promovendo o aumento na densidade de ligações cruzadas.

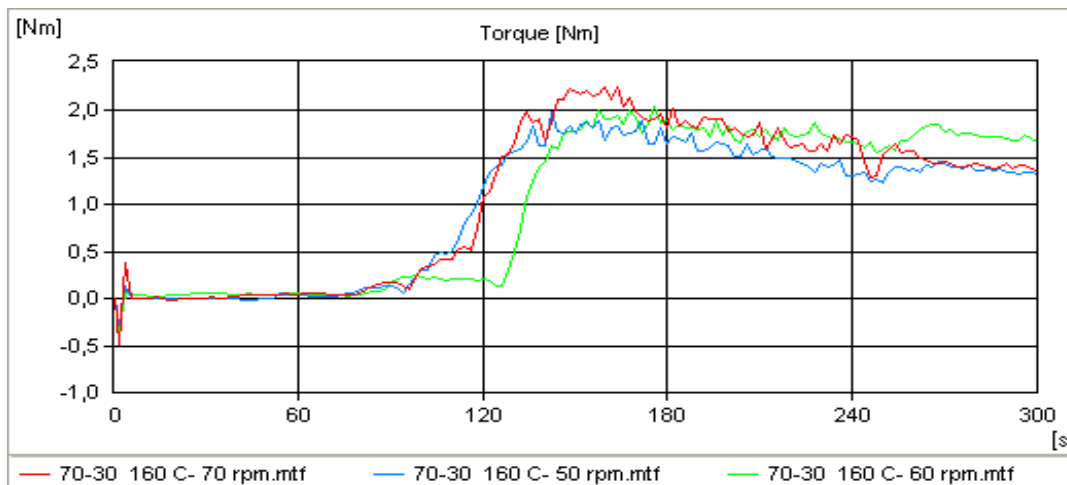


Figura 29 - Curvas de registro de torque realizadas no misturador interno Brabender das misturas PVC/XNBR (70:30) a 160°C em diferentes rotações (50 a 70rpm)

Na Figura 30 observamos que o processamento em menores rotações resulta em temperaturas mais baixas da mistura.

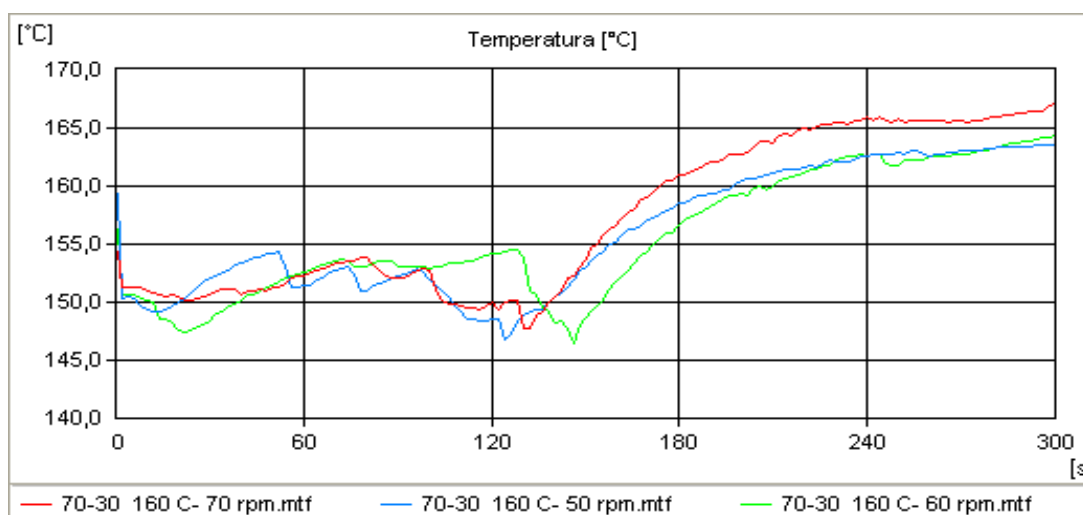


Figura 30 - Curvas de registro de temperatura realizadas no misturador interno Brabender das misturas PVC/XNBR (70:30) a 160°C em diferentes rotações (50,60 e 70rpm)

Como mencionado anteriormente, pode-se observar o aumento na energia de processamento com a velocidade como ilustra a Figura 31.

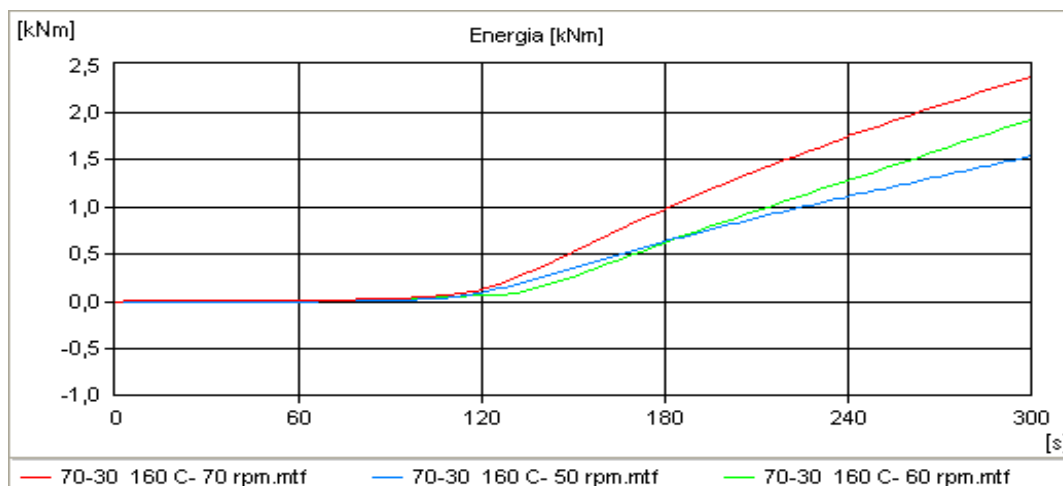


Figura 31 - Curvas de registro de energia consumida no misturador interno Brabender das misturas PVC/XNBR (70:30) a 160°C em diferentes rotações (50 a 70rpm)

A Figura 32 ilustra a variação de torque em função da velocidade de processamento para misturas PVC/XNBR a 170°C com rotações de 50 a 70 rpm.

O torque da mistura realizada com a velocidade de 70 rpm matem-se estável até o final da mistura, nota-se para as misturas processadas a 50 e 60 rpm uma queda no torque com aproximadamente 4 min e 30 seg de mistura, que pode ser atribuída a melhor distribuição de calor, reduzindo a viscosidade de mistura.

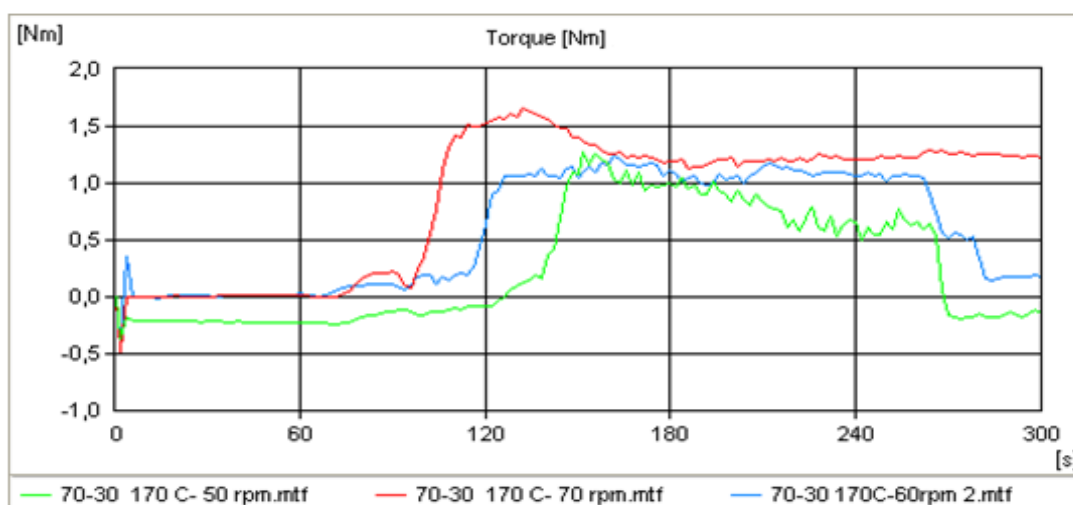


Figura 32 - Curvas de registro de torque realizadas no misturador interno Brabender das misturas PVC/XNBR (70:30) a 170°C em diferentes rotações (50 a 70rpm)

Como nas demais misturas podemos observar nas Figuras 33 e 34, o aumento da temperatura e da energia consecutivamente com o aumento da velocidade de mistura.

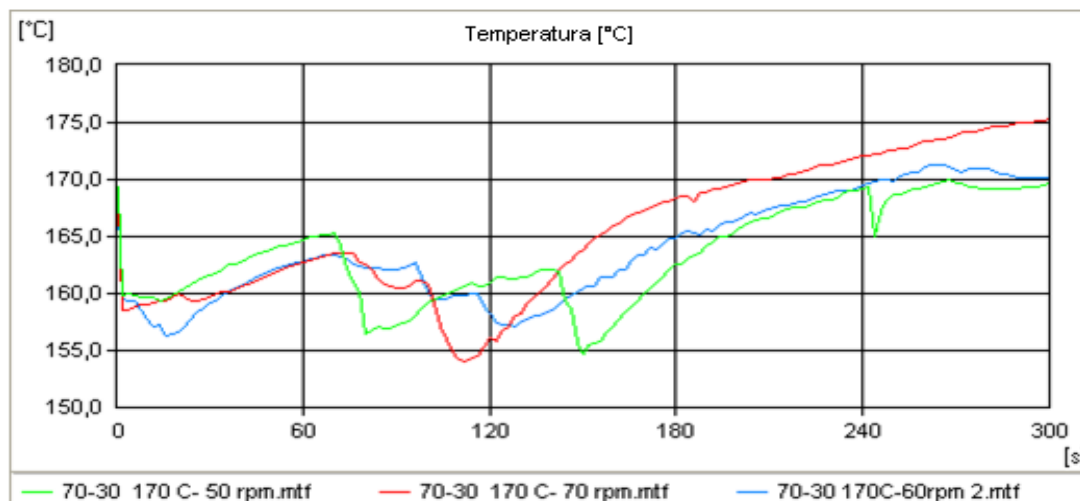


Figura 33 - Curvas de registro de temperatura realizadas no misturador interno Brabender das misturas PVC/XNBR (70:30) a 170°C em diferentes rotações (50,60 e 70rpm)

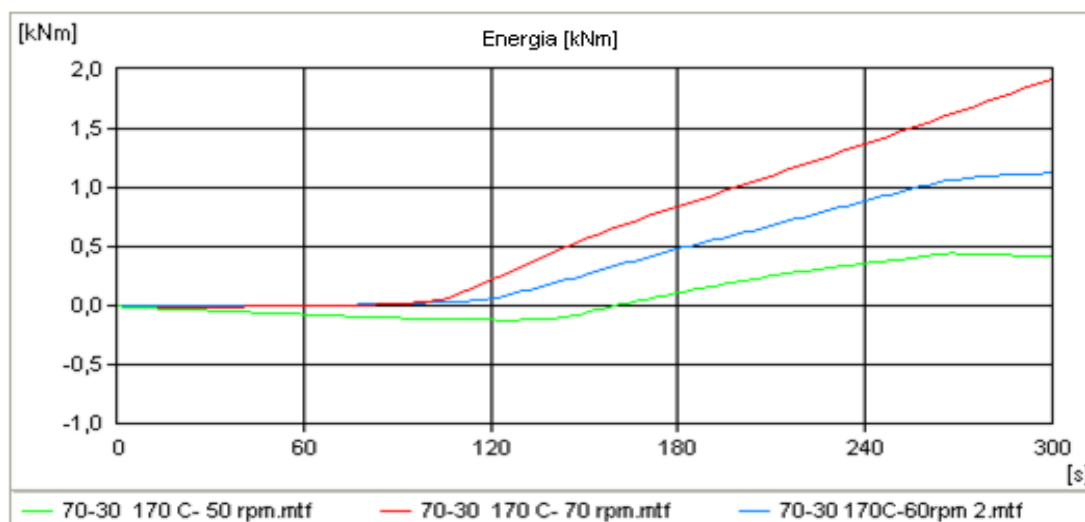


Figura 34 - Curvas de registro de energia consumida no misturador interno Brabender das misturas PVC/XNBR (70:30) a 170°C em diferentes rotações (50 a 70rpm)

A Tabela 11 apresenta os valores de torque, temperatura e energia de processamento das misturas PVC/XNBR realizadas em diferentes temperaturas de mistura. Podemos observar através das misturas realizadas em misturador interno

Brabender que a fase de mastigação é sempre bastante instável, sendo significativo o efeito da taxa de cisalhamento sobre o valor do torque. Isto pode ser explicado pelo maior desenvolvimento de calor em função do atrito com o aumento da rotação, que resulta em elevação da temperatura da massa e redução da viscosidade. Existem outras oscilações de processo, como o tempo de alimentação dos aditivos com a abertura e fechamento do pistão na zona de alimentação do misturador, que podem gerar incertezas nestas medidas.

Tabela 11 - Dados de energia, torque e temperatura das misturas PVC/XNBR (70:30) em diferentes temperaturas de mistura

Temperatura 150°C									
Tempo (seg)	TORQUE (N.m)			TEMPERATURA (°C)			ENERGIA (KNm)		
	50 rpm	60 rpm	70 rpm	50 rpm	60 rpm	70 rpm	50 rpm	60 rpm	70 rpm
0	0	0	0	148,8	149,1	149,4	0	0	0
60	0	0,045	0	144,1	141,4	139,1	0,003	0,011	0,002
90	0,035	0,04	0,085	143,0	143,3	142,2	0,010	0,018	0,013
120	1,87	0,265	0,16	137,8	139,2	141,7	0,061	0,045	0,031
300	1,32	1,76	2,19	155,5	156,3	159,0	1,683	1,599	1,969
Temperatura 160°C									
Tempo (seg)	TORQUE (N.m)			TEMPERATURA (°C)			ENERGIA (KNm)		
	50 rpm	60 rpm	70 rpm	50 rpm	60 rpm	70 rpm	50 rpm	60 rpm	70 rpm
0	0	0	0	159,4	156,4	154,5	0	0	0
60	0,045	0,055	0,05	151,6	152,7	152,4	0,002	0,013	0,015
90	0,135	0,18	0,185	152,3	153,1	152,1	0,013	0,024	0,033
120	1,19	0,22	1,07	148,7	154,2	150	0,093	0,066	0,126
300	1,32	1,66	1,37	163,7	164,5	167,1	1,537	1,926	2,383
Temperatura 170°C									
Tempo (seg)	TORQUE (N.m)			TEMPERATURA (°C)			ENERGIA (KNm)		
	50 rpm	60 rpm	70 rpm	50 rpm	60 rpm	70 rpm	50 rpm	60 rpm	70 rpm
0	0	0	0	166,8	167,6	168,4	0	0	0
60	0,035	0,035	0,02	163,5	162,9	162,8	0,008	0,011	0,004
90	0,05	0,12	0,235	160,5	162,2	160,5	0,007	0,026	0,026
120	0,96	0,65	1,545	153,7	158,3	156,2	0,04	0,067	0,228
300	0,325	0,185	1,24	168,6	170,2	175,4	0,935	1,133	1,930

Valores mais elevados de torque durante a etapa de algumas misturas são encontrados para rotação de 70 rpm, o que pode demonstrar uma efetiva compatibilização da mistura, com maior adesão entre as fases, levando a valores de torque mais altos e constantes.

Podemos observar em todas as misturas que a energia de processamento é inversamente proporcional à temperatura utilizada.

As misturas realizadas a 170°C e com rotação de 70 rpm atingiram torque final menor do que a mesma rotação nas demais temperaturas testadas. Esta temperatura e rotação favorecem a fusão mais rápida do composto de PVC.

5.1.3.1 - Propriedades mecânicas

Para verificar o efeito da variação da rotação e temperatura nas propriedades mecânicas das misturas PVC/XNBR (70:30) obtidas, são apresentados os resultados na Tabela 12.

Tabela 12 - Efeito da taxa de cisalhamento e temperatura nas propriedades mecânicas das misturas PVC/XNBR (70:30)

Temperatura (°C)	Rotação (rpm)	Tração na Ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Módulo Elástico (MPa)	Densidade (g/cm ³)	Dureza Shore A
150	50	11,03 ± 0,2	818,5 ± 47	10,0 ± 0,3	1,1865	85
	60	12,58 ± 0,3	807,3 ± 81	12,2 ± 0,5	1,1870	85
	70	12,02 ± 0,5	805,5 ± 56	10,5 ± 0,1	1,1835	85
160	50	14,07 ± 0,6	830,7 ± 29	10,2 ± 0,4	1,1837	87
	60	15,65 ± 0,9	873,4 ± 76	12,3 ± 1,1	1,1831	87
	70	15,29 ± 1,4	851,7 ± 153	11,3 ± 1,0	1,1877	87
170	50	14,82 ± 0,6	971,7 ± 61	11,4 ± 0,5	1,1862	87
	60	15,15 ± 0,4	852,8 ± 33	12,8 ± 1,3	1,1820	87
	70	15,33 ± 1,6	851,7 ± 153	11,4 ± 0,7	1,1820	87

Analisando a Tabela 12 com relação à influência da rotação e temperatura nas propriedades mecânicas das misturas PVC/XNBR, observamos que os valores de tensão na ruptura, alongamento, módulo elástico e densidade não apresentaram diferenças significativas. Sendo os valores de dureza a 150°C discretamente mais baixos que nas demais temperaturas.

Os gráficos de resistência à tração, alongamento na ruptura, módulo elástico, e dureza estão ilustrados nas Figuras 34, 35, 36 e 37 respectivamente.

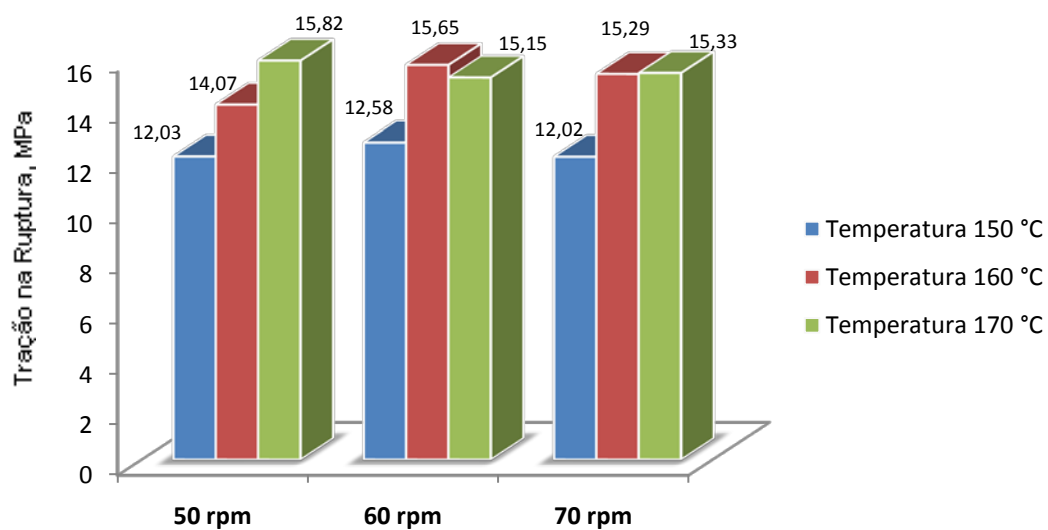


Figura 34 – Efeito da temperatura e rotação de processamento sobre as propriedades de tração na ruptura da mistura PVC/XNBR (70:30)

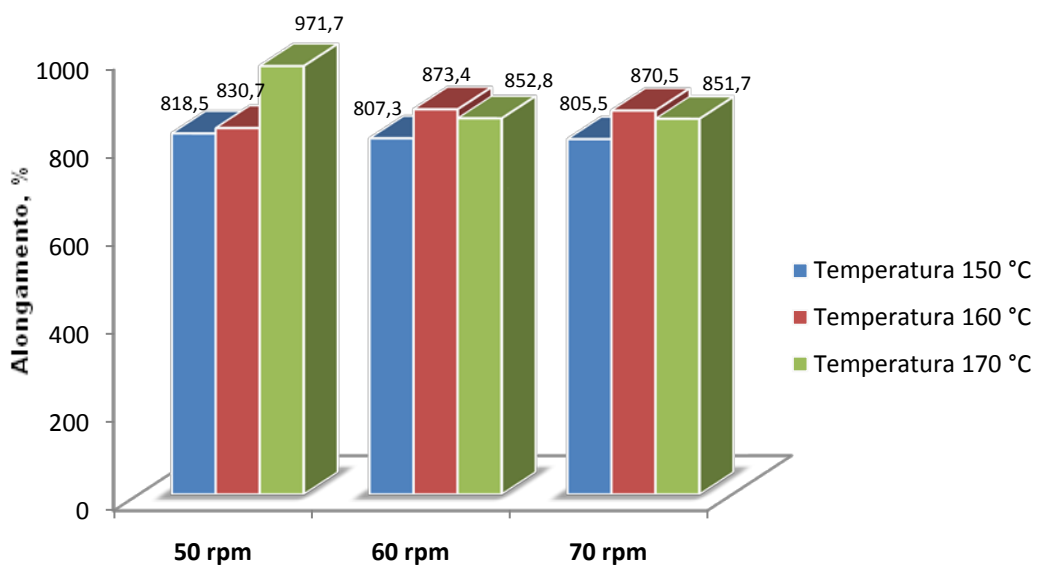


Figura 35 – Efeito da temperatura e rotação de processamento sobre as propriedades de alongamento da mistura PVC/XNBR (70:30)

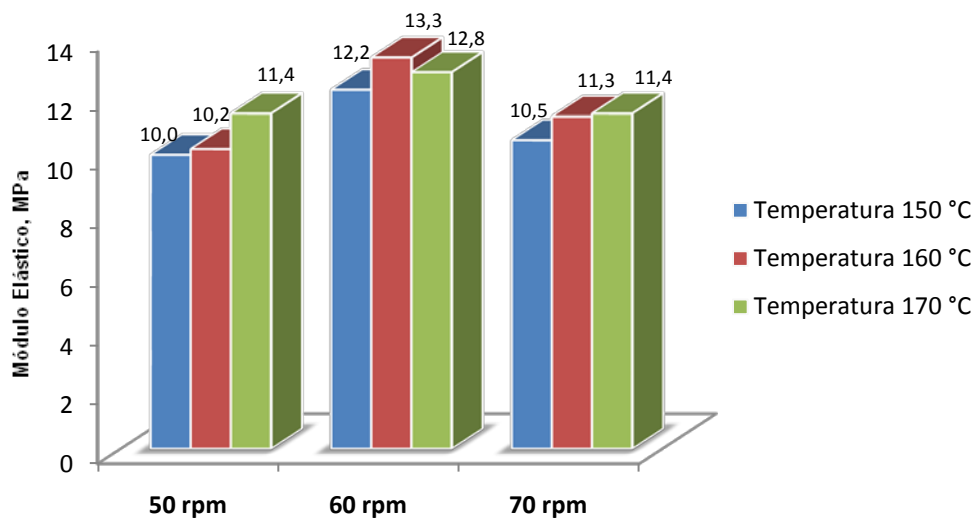


Figura 36– Efeito da temperatura e rotação de processamento sobre as propriedades de módulo elástico da mistura PVC/XNBR (70:30)

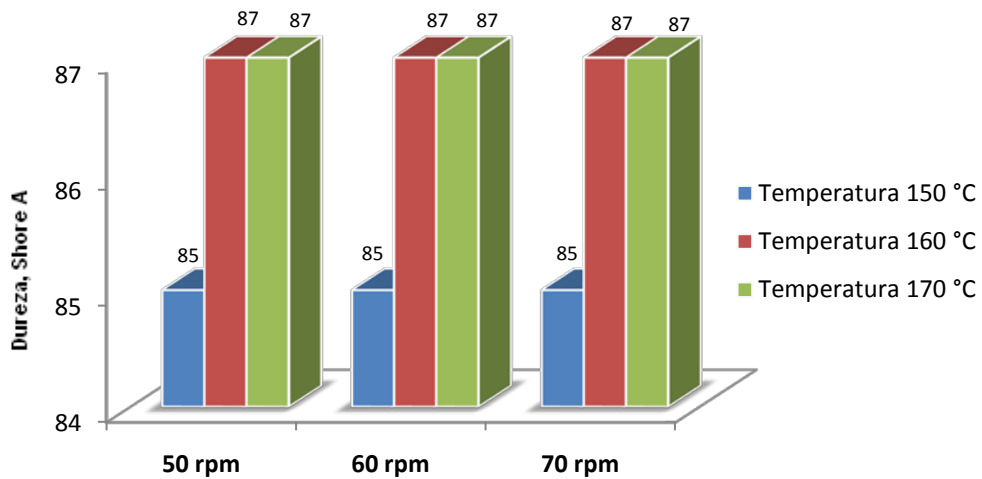


Figura 37– Efeito da temperatura e rotação de processamento sobre as propriedades de dureza da mistura PVC/XNBR (70:30)

5.2 - EFEITO DA AÇÃO DO PLASTIFICANTE E DA TEMPERATURA NAS MISTURAS PVC/XNBR OBTIDAS POR VULCANIZAÇÃO ESTÁTICA E DINÂMICA

O plastificante quando adicionado ao polímero atua promovendo a separação entre as macromoléculas, tornando assim o polímero mais flexível. De modo geral, plastificante é uma substância que, adicionada a um material polimérico, modifica importantes propriedades, tais como: processabilidade, flexibilidade, módulo de elasticidade, dureza, viscosidade e temperatura de transição vítrea (Tg). O efeito final é a diminuição da energia necessária para os movimentos moleculares, caracterizado pela flexibilidade [LAKSHMI, S.; JAYAKRISHNAN, A, 1998].

Neste estudo foi utilizado um plastificante da classe dos ftalatos, que são os plastificantes mais importantes e mais utilizados na indústria do PVC, o dioctil ftalato (DOP) é o plastificante mais consumido pela indústria de transformação do PVC. A plastificação está relacionada com a solubilidade, portanto a seleção de um plastificante eficiente e compatível depende de sua ação como diluente. A eficiência do plastificante altera as propriedades finais dos compostos de acordo com proporção correta em que o aditivo é adicionado à resina de PVC [PITA, V.J.R., 1996].

Nesta etapa do trabalho foi avaliada a influência do teor de plastificante em diferentes temperaturas no desempenho final das misturas, a partir de dados de propriedades reológicas e físico-mecânicas. As misturas PVC/XNBR nas composições (70:30 e 50:50) foram preparadas seguindo a metodologia abordada no Capítulo 4, item 4.3.2. desta dissertação, e de acordo com as formulações apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13 – Formulações em phr das nas misturas PVC/XNBR com diferentes teores de plastificante

PVC/XNBR/DOP/ Sistema de cura (phr)	Composto de PVC	XNBR	DOP	BMI	DCP	S	MBTS	Ac. Esteárico	ZnO
50/50/30	65	50	15	-	-	-	-	-	-
50/50/60	80	50	30	-	-	-	-	-	-
50/50/30/DCP	65	50	15	1	0,25	-	-	-	-
50/50/30/S	65	50	15	-	-	0,15	0,75	0,25	1,25
50/50/60/DCP	80	50	30	1	0,25	-	-	-	-
50/50/60/S	80	50	30	-	-	0,15	0,75	0,25	1,25

A Tabela 14 apresenta os resultados dos parâmetros de cura obtidos através de reômetro de disco oscilatório (curômetro TI-100) a 170 e 190°C com arco de oscilação de 1° para as misturas processadas em misturador de rolo.

Os parâmetros reológicos variaram de acordo com os sistemas de vulcanização e a quantidade de plastificante utilizada.

Ao comparar os resultados de torque máximo, nota-se que as misturas plastificadas com 60 partes de DOP apresentaram valores menores, indicando um retardamento no efeito de cura.

Tabela 14- Parâmetros de cura das misturas PVC/NBR curadas em diferentes sistemas

Temperatura (°C)	PVC/XNBR/DOP/ Sistema de cura (phr)	M _L ^a (lb.in)	M _H ^b (lb.in)	M _H -M _L (lb.in)	t _{s1} ^c (min)	t ₉₀ ^d (min)	CR I ^e (min) ⁻¹
170	50/50/30/DCP	3,3	8,2	4,9	2,47	21,18	5,34
	50/50/60/DCP	2,7	3,9	1,2	22,54	22,55	-
	50/50/30/S	5,4	7,0	1,6	12,02	20,60	11,66
	50/50/60/S	0,7	1,9	1,2	21,04	21,04	-
190	50/50/30/DCP	3,6	8,3	4,7	1,60	20,27	5,36
	50/50/60/DCP	1,4	4,2	2,8	20,62	20,60	-
	50/50/30/S	1,8	4,0	2,2	4,94	17,52	7,94
	50/50/60/S	0,4	1,4	1,0	22,37	22,36	-

^a Torque mínimo ^b Torque Máximo ^c Tempo de pré-cura ^d Tempo ótimo de cura ^e Taxa de cura

5.1.2 - Propriedades mecânicas

A propriedade elástica é uma característica importante da resistência dos materiais. A Tabela 15 reúne os resultados obtidos a partir do ensaio de tração e dureza das misturas PVC/XNBR em diferentes composições e teores de plastificante, obtidas por vulcanização estática e dinâmica a 170 e 190°C.

Tabela 15 - Tração na ruptura, alongamento na ruptura, módulo elástico e dureza das misturas PVC/XNBR em diferentes composições obtidas por vulcanização estática e dinâmica a 170 e 190°C

Temperatura (°C)	PVC/XNBR/DOP/Sistema de cura (phr)	Tração na Ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Módulo Elástico (MPa)	Dureza Shore A
170	50/50/30/- ^(MA)	1,98 ± 0,07	386,1 ± 35	2,2 ± 0,09	60
	50/50/30/- ^(MF)	2,21 ± 0,21	402,3 ± 27	2,3 ± 0,40	61
	50/50/60/- ^(MA)	1,41 ± 0,46	553,3 ± 38	1,0 ± 0,22	47
	50/50/60/- ^(MF)	1,15 ± 0,16	638,0 ± 14	1,1 ± 0,31	47
	50/50/30/DCP ^(VE)	7,98 ± 0,30	674,7 ± 19	3,6 ± 0,22	71
	50/50/30/DCP ^(VD)	9,17 ± 0,11	707,9 ± 16	3,7 ± 0,18	72
	50/50/60/DCP ^(VE)	3,11 ± 0,66	1371,5 ± 10	1,1 ± 0,16	53
	50/50/60/DCP ^(VD)	4,43 ± 0,76	1046,5 ± 21	1,0 ± 0,31	54
	50/50/30/S ^(VE)	9,9 ± 0,32	1081,8 ± 11	3,0 ± 0,39	71
	50/50/30/S ^(VD)	13,10 ± 115,30	1229,5 ± 115	3,8 ± 0,24	72
	50/50/60/S ^(VE)	5,77 ± 0,44	1644,3 ± 44	0,9 ± 0,13	55
	50/50/60/S ^(VD)	6,21 ± 0,14	1710,0 ± 51	1,3 ± 0,33	57
190	50/50/30/- ^(MA)	1,4 ± 4,44	381,0 ± 97	1,9 ± 5,8	62
	50/50/60/- ^(MF)	1,8 ± 0,98	324,7 ± 79	0,9 ± 0,13	49
	50/50/30/DCP ^(VE)	4,9 ± 0,69	692,2 ± 44	1,0 ± 0,26	73
	50/50/60/DCP ^(VE)	2,5 ± 0,78	1045,5 ± 117	0,9 ± 0,13	52
	50/50/30/S ^(VE)	7,1 ± 0,23	1045,8 ± 16	2,7 ± 0,21	74
	50/50/60/S ^(VE)	4,9 ± 0,71	1291,0 ± 147	0,7 ± 0,25	58

VE- Vulcanização Estática / VD- Vulcanização Dinâmica /MA- Misturador Aberto /MF- Misturador Fechado

Analisando os resultados na temperatura 170°C observou-se que a mistura PVC/XNBR não vulcanizada possui baixa tensão na ruptura enquanto que o processo de vulcanização promove aumento no valor de tração na ruptura e conseqüentemente na resistência mecânica do composto, como esperado. Todas as misturas vulcanizadas apresentaram valores superiores de tensão na ruptura comparados à mistura PVC/XNBR não vulcanizada.

Pode-se observar ainda, que os valores da tração na ruptura, módulo elástico e dureza diminuíram à medida que aumentou o teor de plastificante. Esses resultados mostraram um comportamento que normalmente é típico, ou seja, quando se aumenta o teor de plastificantes, normalmente existe uma tendência à queda dos valores de resistência à tração na ruptura.

As misturas obtidas por vulcanização dinâmica apresentaram valores superiores de tensão na ruptura e módulo elástico para todas as composições estudadas em comparação com as misturas obtidas por vulcanização estática como podemos observar nas Figuras 38 e 39 consecutivamente.

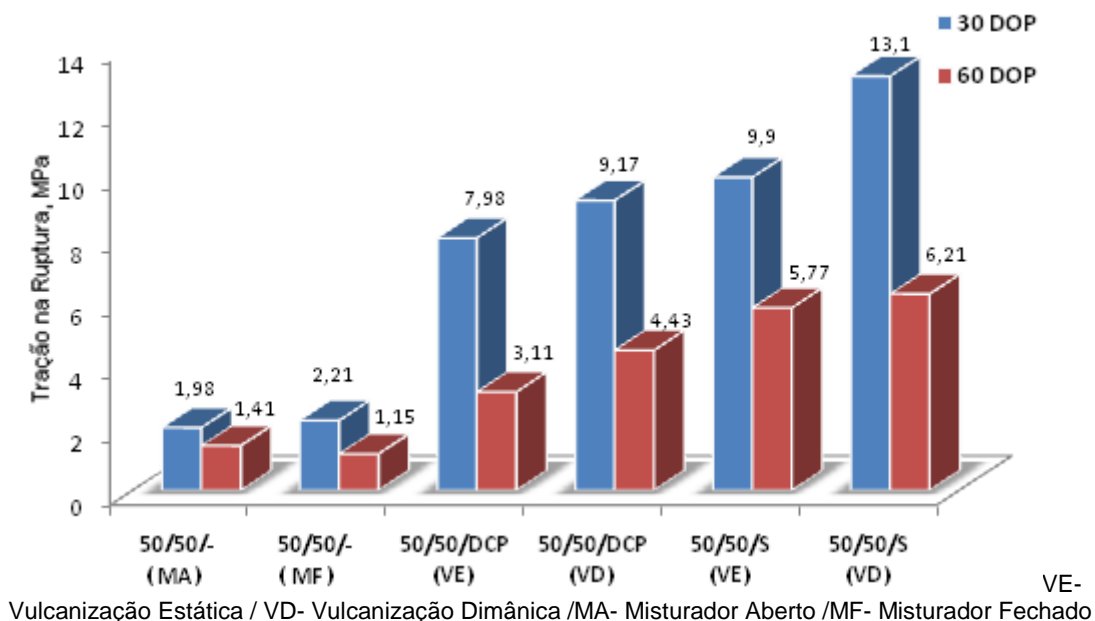
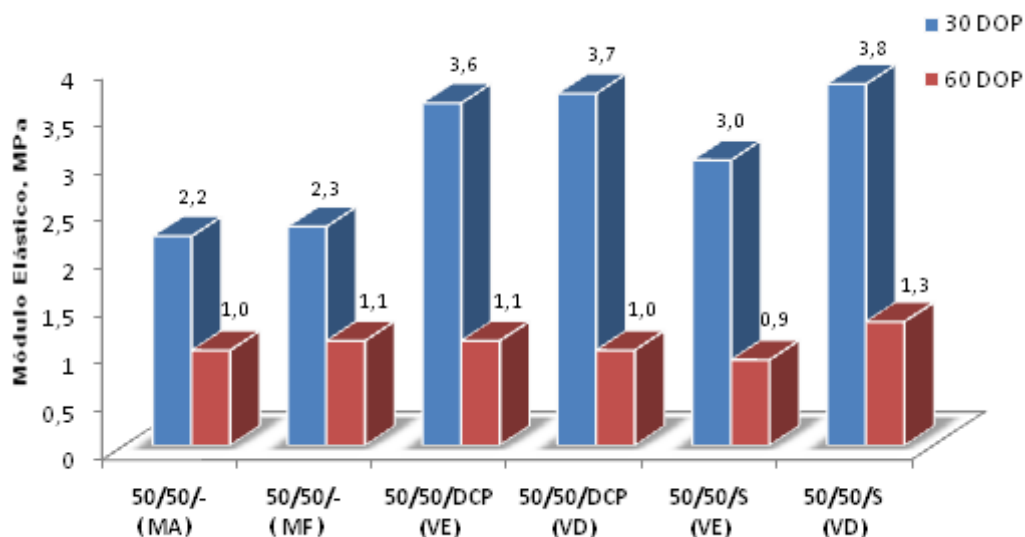


Figura 38 – Propriedades de tração na ruptura das misturas PVC/XNBR (50:50) com diferentes teores de plastificante, obtidas por vulcanização estática e dinâmica a 170°C



VE- Vulcanização Estática / VD- Vulcanização Dinâmica /MA- Misturador Aberto /MF- Misturador Fechado

Figura 39 – Módulo elástico das misturas PVC/XNBR (50:50) com diferentes teores de plastificante, obtidas por vulcanização estática e dinâmica a 170 °C

Na Figura 40 podemos observar-se que os valores de alongamento na ruptura aumentam à medida que aumenta a teor de plastificante na mistura, devido à maior flexibilidade e deslizamento das cadeias.

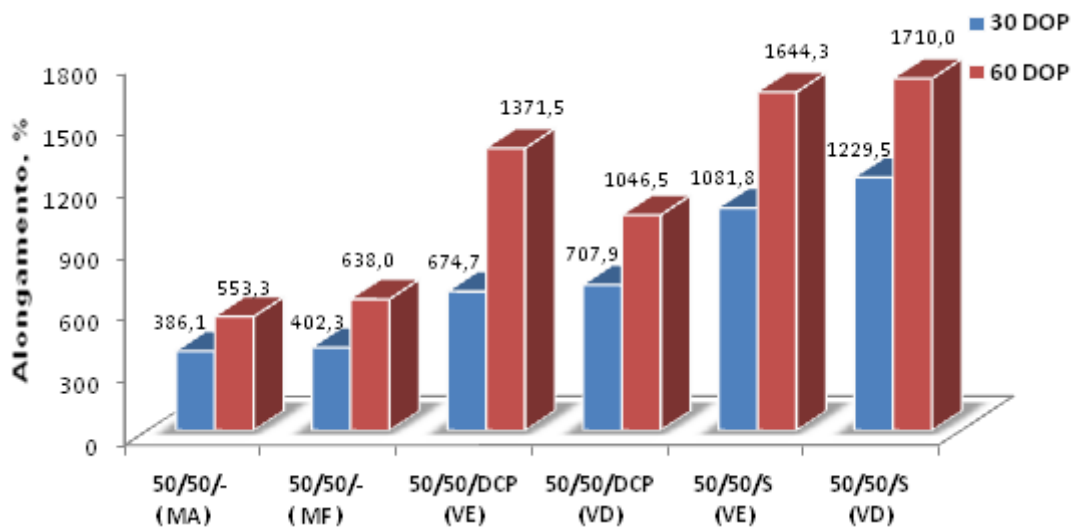
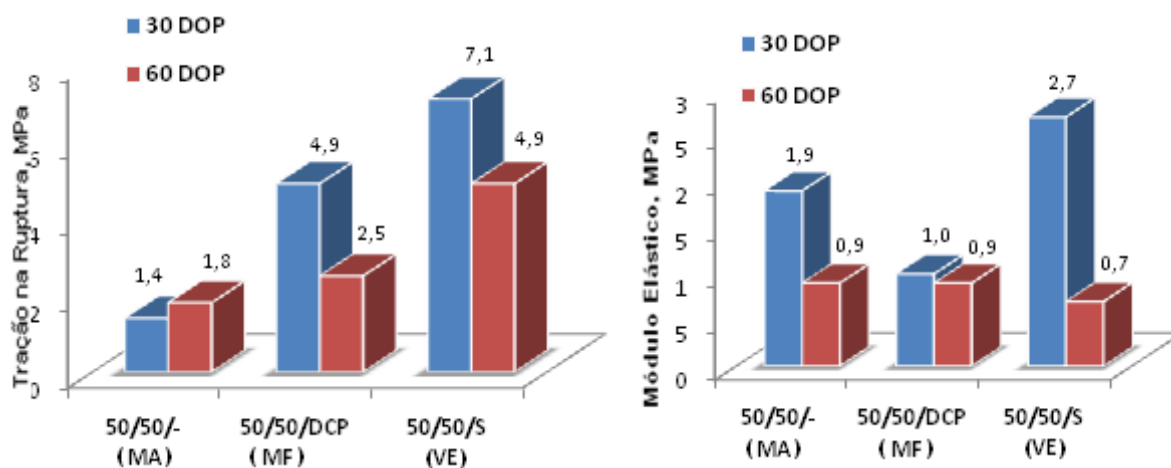


Figura 40 – Alongamento na ruptura das misturas PVC/XNBR (50:50) com diferentes teores de plastificante, obtidas por vulcanização estática e dinâmica a 170 °C

No caso das misturas vulcanizadas a 190°C observou-se uma grande diminuição nos valores de tração na ruptura e módulo elástico quando comparado com as misturas vulcanizadas a 170°C como ilustra a Figura 41.



VE- Vulcanização Estática / MA- Misturador Aberto / MF- Misturador Fechado

Figura 41 – Propriedades de tração na ruptura e módulo elástico das misturas PVC/XNBR (50:50) com diferentes teores de plastificante, obtidas por vulcanização estática a 190°C

As misturas apresentaram na temperatura de 190°C uma mudança de cor, do castanho para o marrom escuro (Figura 42). A mudança na coloração das amostras e a diminuição dos valores de tração na ruptura e módulo elástico foram atribuídas a degradação térmica do PVC, suscetível a esta temperatura, liberando o cloreto de hidrogênio (HCl), responsável pelo processo de degradação. Esse efeito foi mais pronunciado com o sistema de cura a base de peróxido de dicumila (DCP) que induziu mais a degradação do PVC, apresentando uma mistura de coloração marrom escuro.

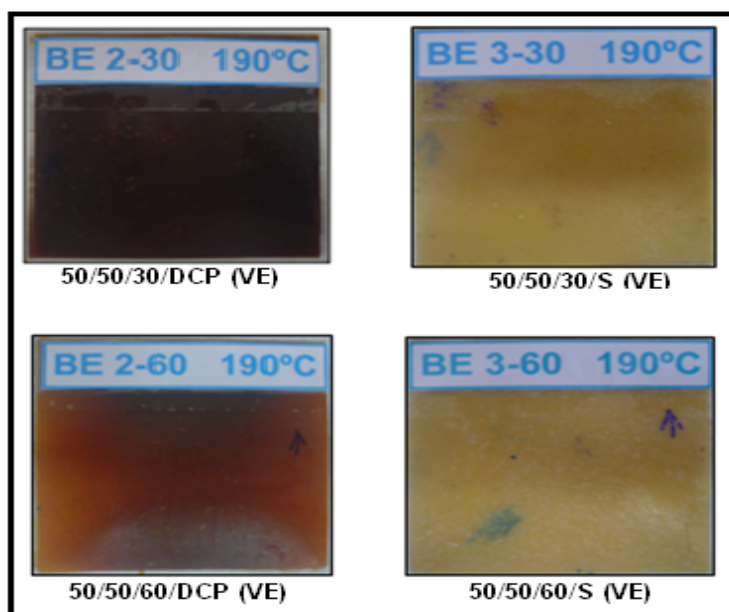


Figura 42 – Efeito da degradação térmica do PVC nas misturas PVC/XNBR (50:50) obtidas por vulcanização estática a 190°C

5.1.3 - Ensaio de Fluência e Recuperação (*Creep*)

O teste de fluência consiste em duas etapas. Na primeira, uma tensão pré-determinada é aplicada à amostra, e a deformação resultante é registrada em função do tempo. Na segunda etapa, a tensão é retirada, e mede-se a deformação recuperável, ou seja, o retorno da deformação resultante da resposta elástica do material. A Figura 43 ilustra o comportamento de fluência e recuperação das misturas PVC/XNBR vulcanizadas dinamicamente a 170°C, variando a quantidade de teor de plastificante e agente de vulcanização. Observamos que as misturas com menor teor de plastificante foram as que apresentaram menores valores de fluência

(deformação), deformando menos, do que as misturas com maior quantidade. As misturas vulcanizadas com peróxido de dicumila apresentaram uma maior deformação, quando comparamos com as misturas vulcanizadas com enxofre. A mistura contendo menor teor de plastificante e o enxofre com agente de cura foi a que apresentou melhor resposta em termos de fluência e recuperação.

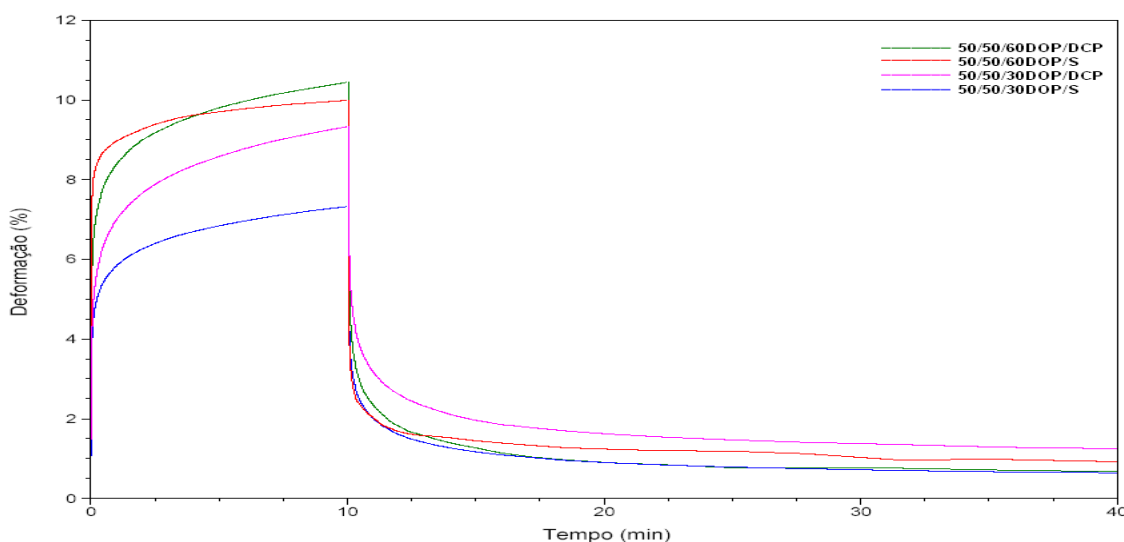


Figura 43 - Comportamento de fluência e recuperação das misturas PVC/XNBR (50/50) com diferentes teores de plastificante

5.1.4 - Análises termogravimétricas (TGA)

A análise termogravimétrica é um processo contínuo que determina a variação de massa de uma amostra em função da temperatura, ou do tempo a uma temperatura constante. Através do TGA obtemos importantes informações sobre o composto polimérico, como a temperatura de degradação e a ocorrência de diferentes estágios de degradação.

A variação de massa foi determinada através de varredura de temperatura e a faixa estudada foi de 20 a 600°C. A Tabela 15 apresenta os resultados da temperatura inicial (T_i), final (T_f), máxima (T_{pico}) e a quantidade de resíduo gerado na decomposição térmica das misturas PVC/XNBR (50:50) com diferentes teores de plastificante e vulcanizadas com sistema a base de enxofre.

Tabela 15 – Perda de massa das misturas PVC/XNBR (50:50) com diferentes teores de plastificante

Sistema	Ti (°C)	Tf (°C)	Tpico (°C)	Resíduo (%)
Composto de PVC 30DOP	164	504	473	9
Composto de PVC 60DOP	185	505	472	8
XNBR/S	260	506	468	21
50/50/30DOP/S	192	497	468	24
50/50/60DOP/S	197	501	460	21

A Figura 44 ilustra as curvas de decomposição térmica (TGA). É possível observar que todas as misturas apresentaram temperatura de decomposição próxima e em torno de 500°C, não sendo influenciada pela quantidade de plastificante.

A quantidade de resíduo para as misturas PVC/XNBR/S com diferentes teores de plastificante e XNBR/S são maiores que para os compostos de PVC, que apresentaram os menores valores de resíduo, podendo ser associados à baixa estabilidade térmica.

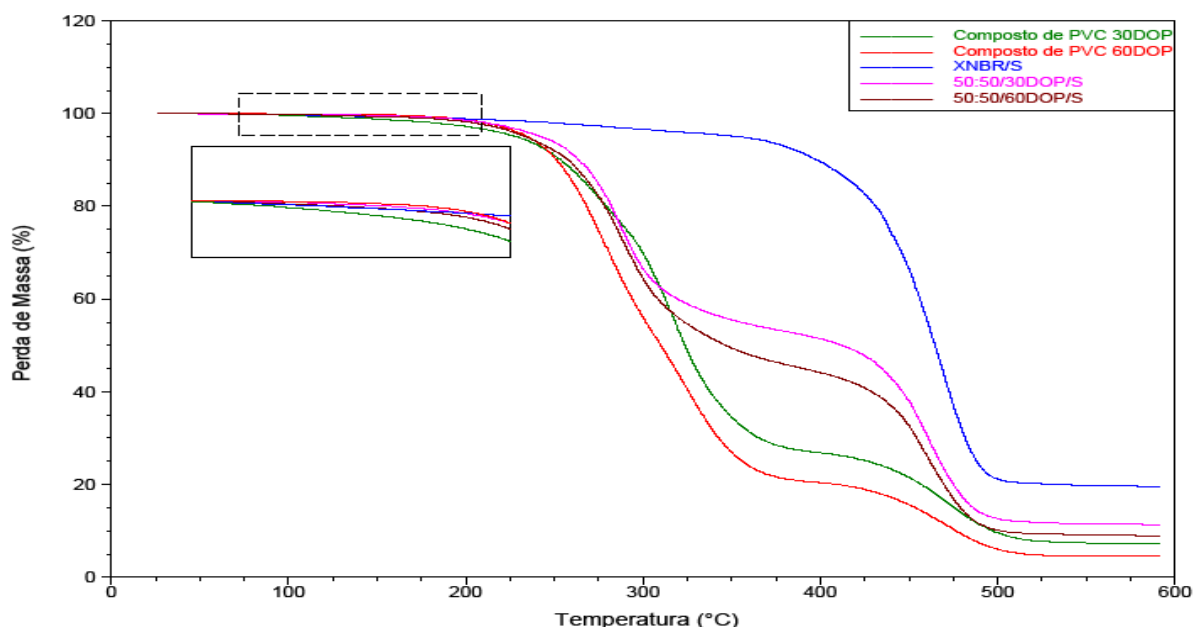


Figura 44 – Curva de decomposição térmica (TGA) das misturas PVC/XNBR (50:50) com diferentes teores de plastificante

A Figura 45 apresenta as curvas da derivada de degradação térmica das misturas PVC/XNBR (50:50) com diferentes teores de plastificante e vulcanizadas com sistema a base de enxofre.

Nos compostos de PVC com 30 e 60 partes de plastificante foi observada a ocorrência de três picos de degradação, sendo o primeiro pico nas temperaturas 279°C e 281°C, o segundo 317°C e 322°C e o terceiro 471 e 473°C, respectivamente, indicando um processo de degradação em etapas.

O processo de degradação em etapas também é evidenciado nas misturas 50/50/30DOP/S e 50/50/60DOP/S, onde são apresentados nitidamente dois picos de degradação distintos, sendo o primeiro pico nas temperaturas de 287 °C e 289 °C e 448 e 451 °C respectivamente.

A degradação em etapas indica a presença de estruturas com temperaturas de degradação distintas, referente à fase do PVC e da XNBR.

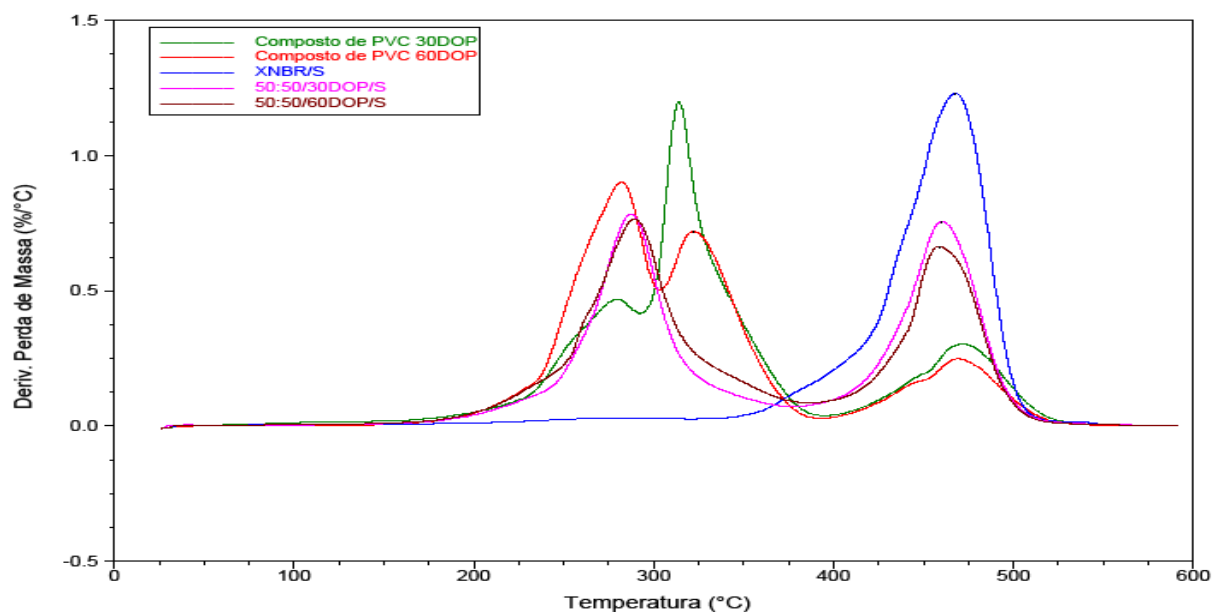


Figura 45 – Curva da derivada de degradação térmica das misturas PVC/XNBR (50:50) com diferentes teores de plastificante

5.1.5. Propriedades dinâmico-mecânicas (DMTA)

A Figura 46 ilustra a dependência do fator de amortecimento ($\tan \delta$) com a temperatura para as misturas PVC/XNBR (50:50) com diferentes teores de plastificante e vulcanizadas com sistema a base de enxofre. As temperaturas de transição vítrea (T_g) referentes a cada uma das fases foram medidas nos pontos máximos das curvas do fator de amortecimento em função da temperatura.

As misturas apresentaram duas transições vítreas correspondentes às fases XNBR e PVC. Como mostra a Tabela 16, ocorre um deslocamento na T_g para valores menores na fase XNBR, que fica mais evidente para a mistura com maior quantidade de plastificante.

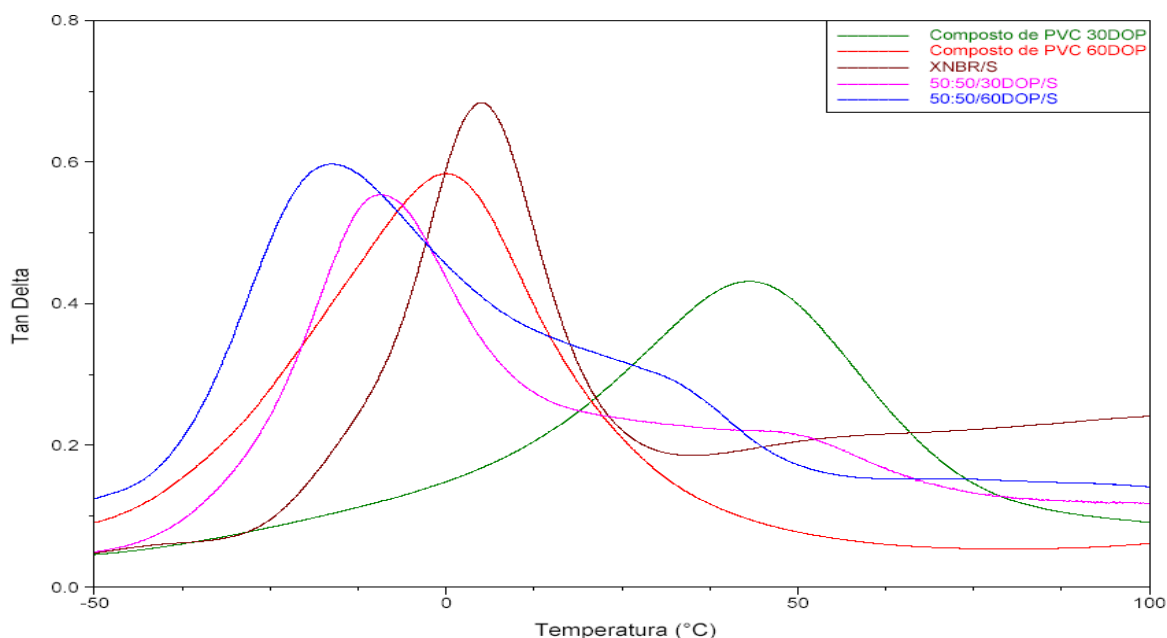


Figura 46 - Curva do fator de amortecimento ($\tan \delta$) contra a temperatura para as misturas PVC/XNBR (50/50) com 30 e 60 partes de plastificante

A incorporação do plastificante influencia no comportamento térmico do composto de PVC. O plastificante penetra através dos poros existentes nas partículas da resina de PVC diminuindo a atração intermolecular das cadeias poliméricas e aumentando a mobilidade destas. Como consequência ocorre uma diminuição da rigidez do composto e na temperatura de transição vítrea.

Quanto menor o teor de plastificante na mistura, mais próximos são os valores de T_g , ou seja, diminuindo a quantidade de plastificante na composição aumentou o grau de interação da mistura.

Tabela 16 - Propriedades dinâmico-mecânicas das misturas PVC/XNBR (50/50) com 30 e 60 (PHR) de plastificante

Amostra	Plastificante DOP (PHR)	Fase XNBR		Fase PVC	
		Tg, °C	Tan δ	Tg, °C	Tan δ
XNBR/S	-	4,24	0,72	-	-
Composto de PVC	30	-	-	43,60	0,43
	60	-	-	1,15	0,60
50/50/S	30	-8,45	0,53	42,25	0,21
	60	-16,32	0,60	32,92	0,29

5.3 - INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE VULCANIZAÇÃO, SOB CONDIÇÕES ESTÁTICA E DINÂMICA, NAS PROPRIEDADES DAS MISTURAS PVC/XNBR

No presente estudo foi avaliada como condição de vulcanização estática a mistura processada em misturador de rolo, vulcanizada em uma prensa hidráulica a 170°C no tempo ótimo de cura (t_{90}) fornecido pelo reomêtro de disco oscilatório. A condição de vulcanização dinâmica se refere à vulcanização da mistura no misturador interno Brabender nas condições de 170°C, velocidade 60 rpm e tempo total de processamento de 5 min.

CORAN e PATEL (1996) estudaram várias misturas envolvendo termoplásticos elastoméricos de EPDM/PP nos processos de vulcanização estática e dinâmica, os quais revelaram que a vulcanização dinâmica produz ótimos resultados de propriedades mecânicas, decorrentes do tipo do grau de vulcanização, além de fornecer uma morfologia mais homogênea, possibilitando uma melhor dispersão das cargas e dos agentes de vulcanização.

5.3.1 – Estudo do efeito da vulcanização

A borracha nitrílica carboxilada possui dois sítios susceptíveis à vulcanização, a parte da carboxila reage com óxidos metálicos, sendo o mais utilizado óxido de

zinco, formando ligações iônicas e as ligações duplas da cadeia carbônica reagem com enxofre, formando ligações do tipo sulfídicas.

Neste trabalho são analisados os sistemas de reticulação a base de enxofre e o sistema de reticulação iônica somente utilizando o óxido de zinco.

Os parâmetros reológicos variaram de acordo com os sistemas de vulcanização e a natureza das reticulações formadas: iônica e covalentes (Figura 47).

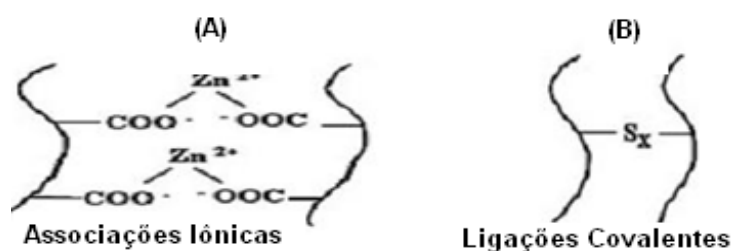


Figura 47 – Reticulações da XNBR em função dos agentes de cura: (A) óxido de zinco e (B) enxofre [IBARRA, 2007, p. 2198]

Para avaliar os efeitos da composição, bem como o sistema de vulcanização sob condição estática e dinâmica, foram preparadas misturas de PVC/XNBR com razões variadas, mantendo-se as mesmas condições de processamento. As formulações e os sistemas de cura utilizados são mostrados na Tabela 17.

Tabela 17 - Sistemas de vulcanização em phr para as misturas PVC/XNBR

PVC/XNBR/DOP/ Sistema de cura	Composto de PVC	XNBR	DOP	S	MBTS	Ac. Esteárico	ZnO
70/30/30/S	91	30	9	0,09	0,45	0,15	0,75
70/30/30/ZnO (1)	91	30	9	-	-	-	1,0
70/30/30/ZnO (2)	91	30	9	-	-	-	3,0
70/30/30/ZnO (3)	91	30	9	-	-	-	5,0
50/50/30/S	65	50	15	0,15	0,75	0,25	1,25
50/50/30/ZnO (1)	65	50	15	-	-	-	1,0
50/50/30/ZnO (2)	65	50	15	-	-	-	3,0
50/50/30/ZnO (3)	65	50	15	-	-	-	5,0
30/70/30/S	39	70	21	0,21	1,05	0,35	1,75
30/70/30/ZnO	39	70	21	-	-	-	5,0

A Tabela 18 apresenta os resultados dos parâmetros de cura das misturas PVC/XNBR obtidos através do reômetro de disco oscilatório a 170°C com arco de

oscilação de 1°. Os valores de torque mínimo (ML) podem ser relacionados com a viscosidade do elastômero ou da mistura. A partir dos resultados da tabela 18, nota-se que não houve variação significativa de torque mínimo (ML) entre as misturas na composição 70:30 e 50:50, exceto para as misturas vulcanizadas com 5 phr de óxido de zinco que apresentou o maior valor de ML indicando o aumento da viscosidade de mistura motivado pela dispersão da carga metálica na matriz elastomérica. Para composição 30:70 não houve variação significativa.

O valor de torque máximo (MH) está relacionado com a densidade de ligação cruzada de uma amostra vulcanizada. Os resultados mais elevados foram obtidos para os compostos vulcanizados com óxido de zinco (5 phr) para todas as composições, partindo desse resultado, seria correto atribuir que o aumento do teor de zinco ocasiona o aumento da quantidade de ligações cruzadas, ligações do tipo iônica .

O tempo de pré-cura (t_{s1}), também conhecido como tempo de segurança, indica o início do processo de cura. Todas as formulações estudadas mostram que apesar da reação ocorrer, o início é lento, sendo os valores de t_{s1} muito alto para ambos os sistemas de cura.

O tempo ótimo de cura (t_{90}) fornecido pelo reômetro define o tempo necessário para reticular um elastômero em uma temperatura definida. Nota-se que todas as misturas apresentaram alto valor de t_{90} .

Tabela 18 - Parâmetros de vulcanização das misturas PVC/XNBR obtidos pelo reômetro de disco oscilatório a temperatura de 170°C e arco de 1°

PVC/XNBR/DOP/ Sistema de cura (phr)	M _L ^a (lb.in)	M _H ^b (lb.in)	M _H -M _L (lb.in)	t _{s1} ^c (min)	t ₉₀ ^d (min)	CR I ^e (min) ⁻¹
70/30/30/S	1,8	3,8	2,0	13,53	22,11	11,65
70/30/30/ZnO(1)	2,3	4,2	1,9	14,02	21,71	13,00
70/30/30/ZnO(2)	2,7	4,3	1,6	14,86	21,70	14,70
70/30/30/ZnO(3)	3,7	5,2	1,5	17,41	22,64	19,12
50/50/30/S	2,4	5,6	3,2	12,02	21,50	10,54
50/50/30/ZnO(1)	1,9	4,3	2,4	6,81	20,39	7,36
50/50/30/ZnO(2)	2,5	5,5	3,0	6,67	18,48	8,46
50/50/30/ZnO(3)	5,4	7,0	1,6	12,74	21,84	10,98
30/70/30/S	1,3	5,5	4,2	6,8	18,24	8,74
30/70/30/ZnO	1,7	6,0	4,3	7,0	17,87	9,19

^a Torque mínimo ^b Torque Máximo ^c Tempo de pré-cura ^d Tempo ótimo de cura ^e Taxa de cura

O CRI (índice ou taxa de cura) indica a velocidade de cura durante o processo reticulação em elastômeros. A Figura 48 apresenta os índices de cura referente às misturas XNBR/PVC em diferentes composições, obtidas por vulcanização estática. O aumento do teor de óxido de zinco de exibiu acréscimo nas taxas de cura da XNBR. Valores mais altos de CRI foram encontrados para as misturas com teores decrescentes de XNBR e vulcanizadas com 5 phr de óxido de zinco.

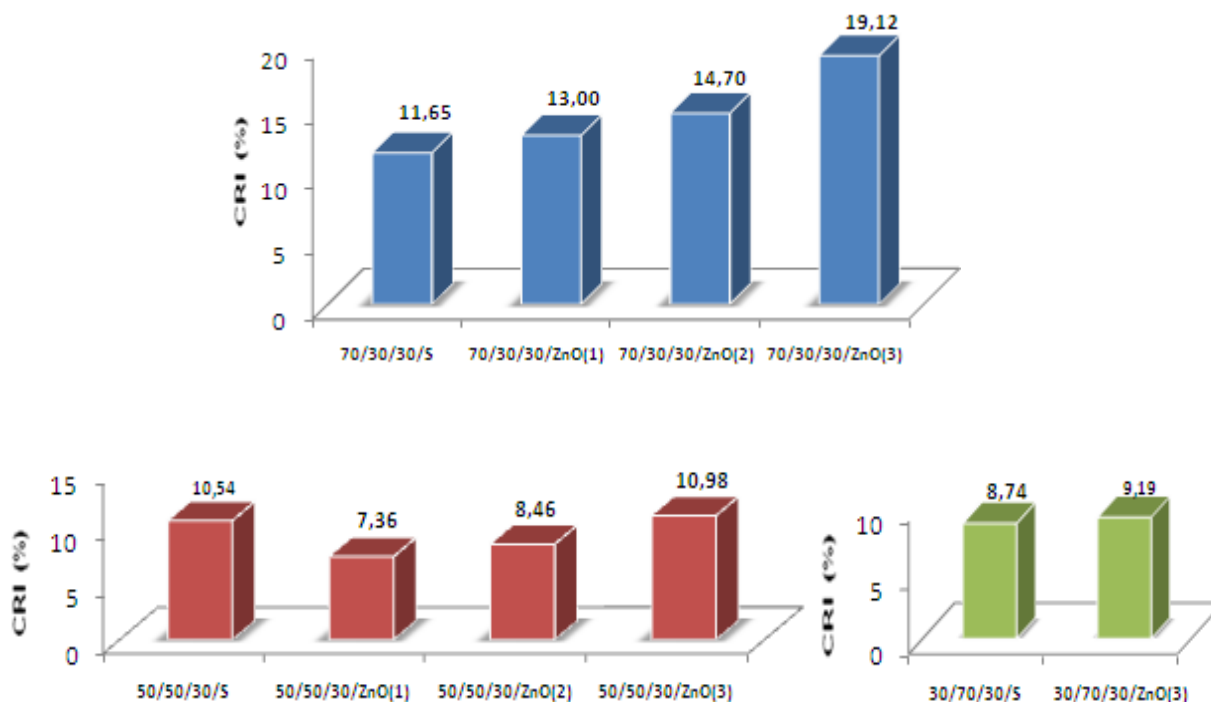


Figura 48 - Efeito do sistema de cura na taxa de cura em diferentes composições das misturas PVC/XNBR

5.3.2 - Influência do teor de óxido de zinco nas propriedades mecânicas das misturas vulcanizadas estaticamente

As propriedades mecânicas das misturas com diferentes teores de óxido de zinco foram investigadas com o intuito de avaliar qual a composição apresentaria o melhor conjunto de propriedades.

Na Tabela 19, encontram-se os resultados das propriedades de resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo elástico obtidos com razões variadas de teor de óxido de zinco nas composições (70:30 e 50:50) da mistura PVC/XNBR, sob condição de vulcanização estática de vulcanização.

Tabela 19 - Tração na ruptura, alongamento na ruptura, módulo elástico das misturas PVC/XNBR em diferentes composições e teores de óxido de zinco

Amostra (PVC/XNBR)	Tração na Ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Módulo Elástico (MPa)
(70:30; DOP-30 ; ZnO-1,0)	$9,96 \pm 0,53$	$679,3 \pm 39,19$	$7,0 \pm 0,42$
(70:30; DOP-30 ; ZnO-3,0)	$10,40 \pm 0,58$	$652,3 \pm 59,25$	$8,4 \pm 0,84$
(70:30; DOP-30 ; ZnO-5,0)	$14,80 \pm 0,40$	$752,8 \pm 33,00$	$10,0 \pm 0,64$
(50:50; DOP-30 ; ZnO-1,0)	$7,35 \pm 0,58$	$946,8 \pm 65,22$	$3,5 \pm 0,33$
(50:50; DOP-30 ; ZnO-3,0)	$7,14 \pm 0,57$	$822,0 \pm 41,16$	$4,1 \pm 0,53$
(50:50; DOP-30 ; ZnO-5,0)	$10,19 \pm 1,12$	$723,4 \pm 30,19$	$5,1 \pm 0,06$

Podemos observar que tanto na composição (70:30 e 50:50) das misturas PVC/XNBR não houve variação significativa nos valores de resistência à tração com a variação de óxido de zinco de 1 para 3 phr; com o aumento para 5 phr os valores da resistência à tração foram mais altos, fato que pode ser explicado pelo aumento das ligações iônicas no sistema. Este resultado está de acordo com o comportamento observado nas curvas reométricas nos valores de torque máximo (M_H).

Ocorre uma redução nos valores de alongamento quando aumenta a quantidade de óxido de zinco nas misturas. Os valores de módulo elástico, ao contrário do alongamento na ruptura, aumentam para quantidades crescentes de óxido de zinco, em decorrência da formação do ionômero.

Isso ocorre devido à facilidade de deslizamento da cadeia. Segundo Chakraborty (1981), acredita-se que a energia necessária para a mudança sob tensão é menor que a necessária para completa separação entre os pares iônicos como ilustra a Figura 49.

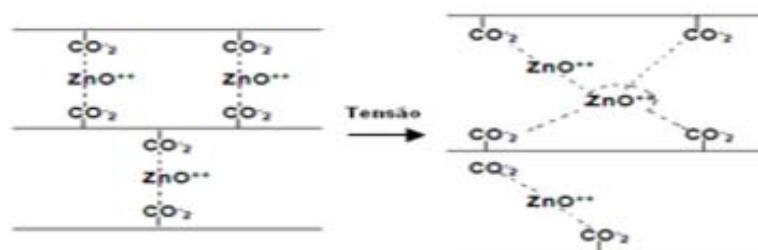


Figura 49- Deslizamento das cadeias submetidas à tensão

Observamos através destes resultados que a concentração com 5 phr de óxido de zinco na mistura PVC/XNBR foi a que apresentou os melhores resultados de propriedades mecânicas.

5.3.3 – Influência do processo de vulcanização nas propriedades mecânicas

Os resultados de resistência à tração, alongamento na ruptura, densidade e dureza referentes às misturas PVC/XNBR em diferentes composições obtidas por vulcanização estática e dinâmica são apresentados na Tabela 20.

A densidade é um parâmetro importante na aplicação das misturas, pois determina a densidade do produto final. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 20, observou-se que o aumento do teor de XNBR reduz progressivamente a densidade das misturas, tal como esperado quando se incorpora uma fase de menor densidade ($0,98 \text{ g/cm}^3$ - XNBR) que a matriz ($1,24 \text{ g/cm}^3$ - composto de PVC). Em todos os casos, entretanto, verifica-se que a incorporação de teores crescentes de elastômeros não altera de forma significativa a densidade das misturas tanto estaticamente quanto dinamicamente vulcanizadas, ou seja, a vulcanização dinâmica não influenciou neste parâmetro.

Analisando os resultados de tensão na ruptura observou-se que todas as misturas vulcanizadas apresentaram valores superiores à XNBR pura, sendo mais evidenciado nas misturas obtidas por vulcanização dinâmica. Teores crescentes de XNBR na mistura promovem uma diminuição nos valores de tensão na ruptura.

Quando vulcanizamos uma mistura ocorre à diminuição do alongamento na ruptura, uma vez que ocorre a formação de ligações cruzadas, diminuindo a elasticidade do elastômero, tornando-o mais rígido. Em todas as misturas estudadas observou-se que as obtidas por vulcanização dinâmica apresentaram menores valores de alongamento na ruptura, devido à formação de reticulado nas cadeias do elastômero.

O módulo de elasticidade é medido pela razão entre a tensão e a deformação, dentro do limite elástico, em que a deformação é totalmente reversível e proporcional à tensão, estando relacionado com a rigidez do material [RODOLFO, A. Jr, 2006]. Os elastômeros possuem módulo de elasticidade relativamente baixo, e o processo de vulcanização aumenta a rigidez das cadeias elastoméricas devido a formação de

ligações cruzadas contribuindo para o aumento do módulo elástico [PASSADOR, F. R.,2008].

Analisando os resultados da Tabela 20 verifica-se a diminuição do módulo elástico com o aumento do teor de XNBR na composição da mistura. Observou-se que a vulcanização dinâmica em todas as misturas promoveu um aumento no módulo elástico, em comparação com os valores obtidos por vulcanização estática, que está relacionado com o aumento do grau de reticulação, conseqüentemente o material se torna mais rígido.

Tabela 20- Tração na ruptura, alongamento na ruptura, módulo elástico, densidade e dureza das misturas PVC/XNBR em diferentes composições obtidas por vulcanização estática e dinâmica a 170 °C

Amostra (PVC/XNBR/DOP/ ag. de cura)	Vul.	Tensão na Ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Módulo Elástico (MPa)	Densidade (g/cm ³)	Dureza Shore A
Comp. de PVC	-	15,19 ± 0,80	268,5 ± 30	29,0 ± 1,05	1,2440	94
XNBR	-	1,32 ± 0,06	3202,2 ± 42	1,6 ± 0,17	0,9882	48
70/30/30/S	VE	13,81 ± 0,13	804,8 ± 79	9,2 ± 0,65	1,1867	84
	VD	15,13 ± 0,13	997,9 ± 64	10,1 ± 1,11	1,1870	84
70/30/30/ZnO	VE	14,80 ± 0,40	752,8 ± 33	10,0 ± 0,64	1,1891	86
	VD	16,33 ± 1,60	651,7 ± 53	11,4 ± 0,70	1,1835	87
50/50/30/S	VE	9,9 ± 0,32	1081,8 ± 11	3,0 ± 0,39	1,1404	71
	VD	13,10 ± 0,65	1229,5 ± 115	3,8 ± 0,24	1,1408	72
50/50/30/ZnO	VE	10,19 ± 1,12	723,4 ± 30,19	5,1 ± 0,06	1,1435	73
	VD	11,94 ± 0,8	751,0 ± 13	5,0 ± 0,20	1,1489	73
30/70/30/S	VE	7,06 ± 0,53	1114,0 ± 41	2,3 ± 0,30	1,0636	56
	VD	9,497 ± 1,67	1072,5 ± 47	2,3 ± 0,27	1,0690	56
30/70/30/ZnO	VE	7,63 ± 0,69	1860,2 ± 72	2,0 ± 0,15	1,0848	58
	VD	8,22 ± 0,18	1281,0 ± 28	2,9 ± 0,08	1,0899	58

VE- Vulcanização Estática / VD- Vulcanização Dinâmica

A Figura 49 ilustra o gráfico de dureza Shore A, e podemos observar que o aumento da XNBR na composição das misturas diminui a dureza dos compostos, e que o processo de vulcanização e o sistema de cura influenciaram pouco neste parâmetro, apresentando valores próximos de dureza para as misturas estaticamente e dinamicamente vulcanizadas.

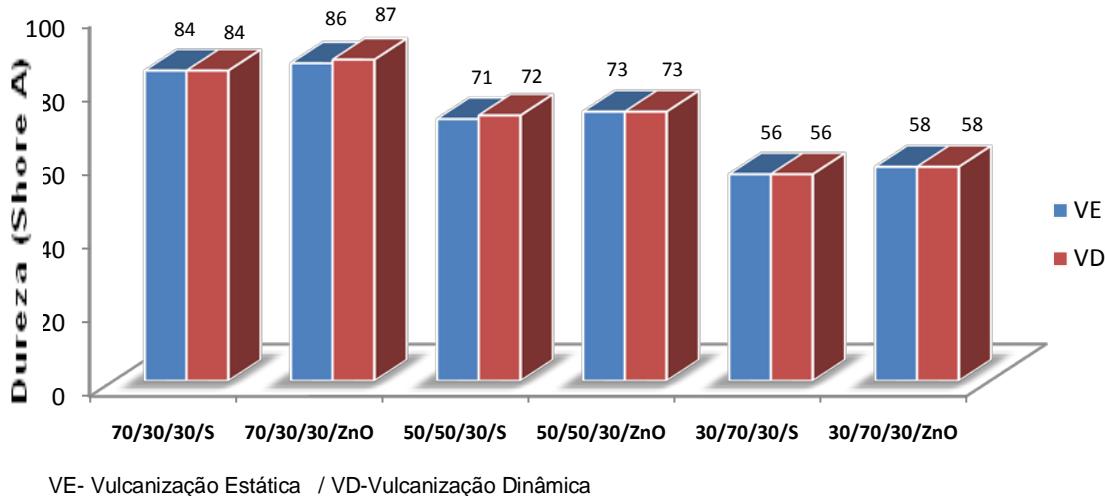


Figura 49 – Dureza Shore A das misturas PVC/XNBR com diferentes composições obtidas por vulcanização estática e dinâmica a 170°C

Os valores de densidade de ligação cruzada, deformação permanente por compressão (DPC) e inchamento em clorofórmio podem ser vistos na Tabela 21.

Para a análise de inchamento foi utilizado o clorofórmio, devido a boa afinidade com a XNBR, de acordo com referência encontrada na literatura [IBARRA, L.,2002b]. As amostras permaneceram no solvente até atingirem o equilíbrio.

A densidade de ligações cruzadas pode ser estimada a partir dos ensaios de inchamento em solvente, medindo-se a fração em volume de borracha presente na rede inchada (V_r), calculada pela Equação 4.

Quanto maior for a densidade de ligações cruzadas, menor será o inchamento gerado pelo solvente, ou seja, a fração em volume de borracha inchada (V_r) será maior.

Tabela 21 – Efeito do sistema de cura e processo de vulcanização nos valores de densidade de ligações cruzadas, inchamento e DPC nas misturas PVC/XNBR

Amostra (PVC/XNBR/DOP/ ag. de cura)	Vul.	DPC ^a (%)	Vr (%)	Inchamento em ^b Clorofórmio (%)
70/30/30/S	VE	93,30 ± 5,10	0,12 ± 0,19	848 ± 14,21
	VD	95,83 ± 2,36	0,13 ± 0,15	822 ± 18,59
70/30/30/ZnO	VE	98,66 ± 1,56	0,13 ± 0,13	779 ± 7,67
	VD	98,86 ± 6,18	0,16 ± 0,08	653 ± 5,18
50/50/30/S	VE	89,60 ± 5,14	0,12 ± 0,12	926 ± 5,38
	VD	89,15 ± 3,84	0,13 ± 0,12	861 ± 12,25
50/50/30/ZnO	VE	91,67 ± 0,80	0,14 ± 0,13	866 ± 2,10
	VD	94,15 ± 1,12	0,15 ± 0,11	784 ± 8,16
30/70/30/S	VE	84,46 ± 2,40	0,12 ± 0,14	887 ± 22,43
	VD	87,63 ± 7,21	0,14 ± 0,15	765 ± 28,46
30/70/30/ZnO	VE	88,87 ± 1,16	0,14 ± 0,12	1352 ± 11,24
	VD	89,95 ± 3,38	0,15 ± 0,11	982 ± 24,43

^a período de 22h/100°C ; ^b inchamento em clorofórmio à temperatura ambiente/72h
VE- Vulcanização Estática / VD- Vulcanização Dinâmica

Dentre os sistema de vulcanização adotados neste estudo, o mais resistente ao inchamento foi o que utilizou o óxido de zinco como agente de vulcanização, o que pode ser explicado pelo tipo de ligação formada, confirmada através dos valores de borracha na rede inchada obtidos nos ensaios. A Figura 50 ilustra o gráfico de densidade de ligações cruzadas Vr para as misturas PVC/XNBR em diferentes composições, estaticamente e dinamicamente vulcanizadas.

As misturas obtidas por vulcanização dinâmica apresentaram em todas as composições valores de Vr superiores ao do processo por vulcanização estática.

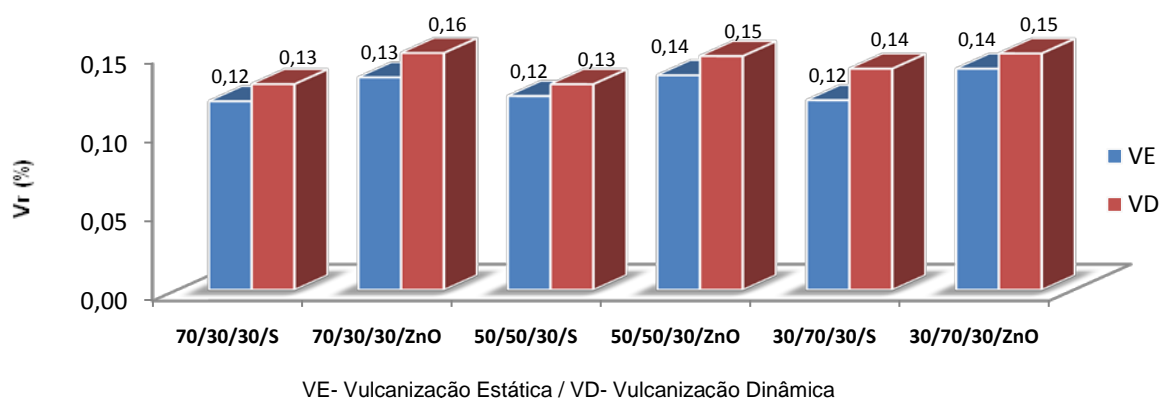


Figura 50 - Densidade de ligações cruzadas estimada dos processo de vulcanização estática e dinâmica das misturas PVC/XNBR

Os valores de inchamento foram inversamente proporcionais aos valores de V_r , as formulações vulcanizadas com sistema a base de óxido de zinco apresentaram maiores valores de V_r , logo, menores valores de inchamento.

A Figura 51 ilustra a curva de inchamento com o tempo para as misturas em diferentes composições.

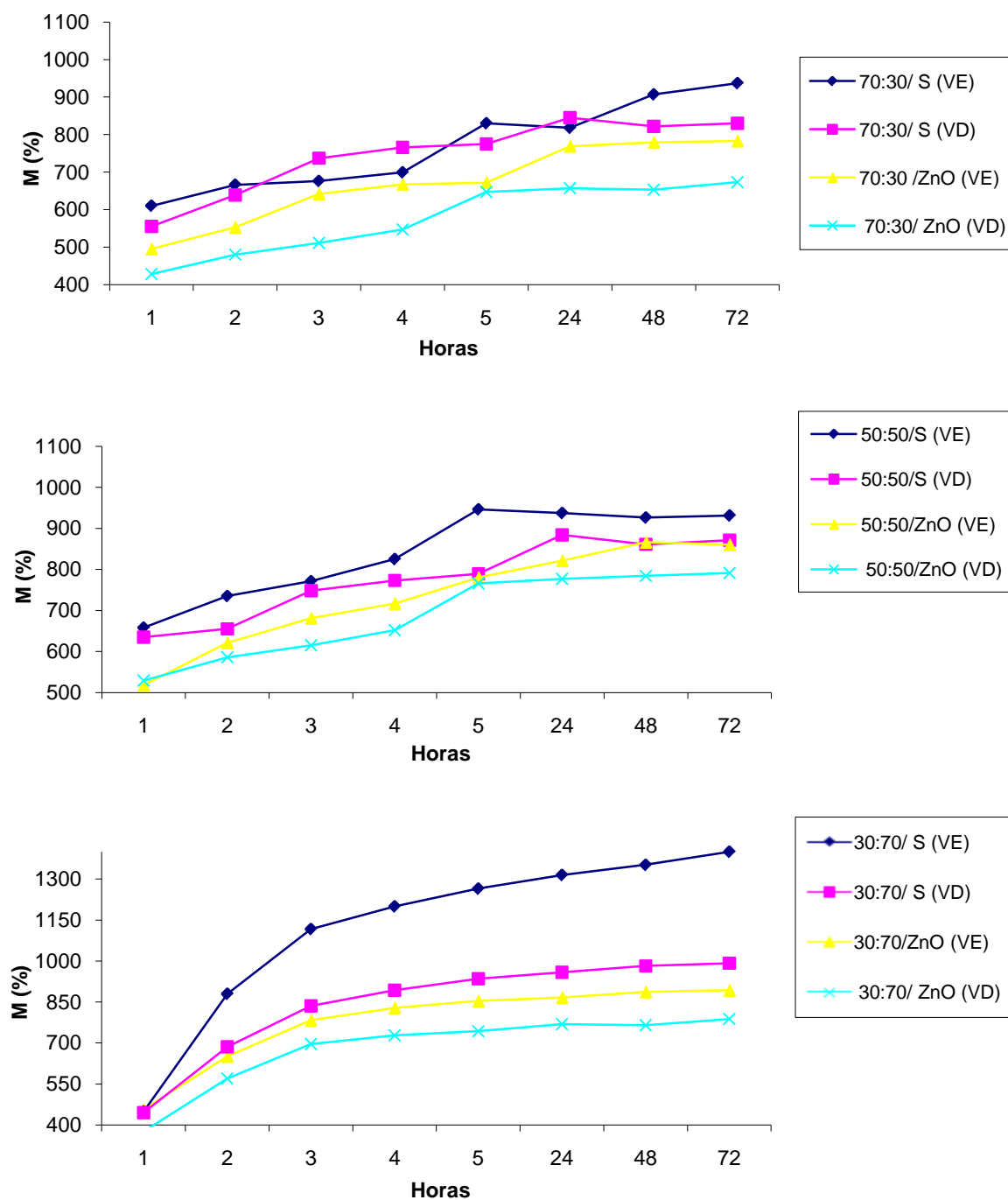


Figura 51– Curva de inchamento das misturas PVC/XNBR em diferentes composições, obtidas por vulcanização estática (VE) e dinâmica (VD)

Os resultados de deformação permanente por compressão refletem um balanço entre o número de reticulações originalmente presentes que sobrevivem ao teste e o número de reticulações formadas durante o teste [RAMESAN, M. T., 2004]. Portanto, a estabilidade das ligações de reticulação e estabilidade da cadeia polimérica são de fundamental importância para o valor da deformação permanente.

A maior resistência a compressão está expressa em termos de menor deformação. Como pode ser visto na Tabela 21 todas as formulações, tanto para o sistema vulcanizado com enxofre, quanto com óxido de zinco apresentaram altos valores de DPC.

Para as formulações vulcanizadas com sistema a base de enxofre pode ter ocorrido ligações polissulfídicas, que sob ação do calor, se convertem em ligações monossulfídicas e dissulfídicas que são mais estáveis. Como as ligações monossulfídicas e dissulfídicas são formadas no corpo de prova deformado, o valor de deformação permanente tende a ser mais alto. Já os compostos vulcanizados com o sistema a base de óxido de zinco mostram que as reticulações iônicas não são resistentes à deformação por compressão, esta tendência aponta que resistência a compressão não é apenas função da densidade de ligações cruzadas, mas também da estrutura dessas ligações.

5.3.4 - Envelhecimento acelerado em ar e óleo ASTM # 3

As amostras foram submetidas ao envelhecimento acelerado em ar e óleo ASTM # 3 em estufa com circulação forçada de ar durante 70 horas a 100°C para simular o envelhecimento sob a influência da temperatura.

As amostras foram avaliadas quanto à tensão na ruptura, alongamento na ruptura e módulo elástico. Todos os resultados foram comparados com os resultados das amostras não envelhecidas.

São apresentados nas Tabelas 22 e 23 consecutivamente os valores das propriedades mecânicas após envelhecimento em ar e óleo ASTM # 3 para diferentes composições vulcanizadas estaticamente e dinamicamente.

Pode-se observar que tanto as amostras expostas ao ar, quanto às amostras imersas em óleo apresentaram um grande aumento nas propriedades mecânicas, indicando uma boa resistência ao envelhecimento para os dois sistemas. A boa

correlação entre os dois testes mostra que as amostras quando submetidas à temperatura de 100°C por 72 horas, resultaram na formação de mais rede de ligações cruzadas, que eventualmente leva a uma maior resistência à tração. O grande aumento na resistência à tração pode ser atribuído ao efeito de pós cura.

Tabela 22 – Propriedades mecânicas após envelhecimento em ar para as misturas PVC/XNBR em diferentes composições obtidas por vulcanização estática e dinâmica

Amostra (PVC/XNBR/DOP/ ag. de cura)	Form.	σ_r (MPa)	ε_r (%)	E (MPa)	$\Delta\sigma$ (%)	$\Delta\varepsilon$ (%)	E (%)
70/30/30/S	VE	11,73 ± 1,39	484,8 ± 62	15,1 ± 4,27	-15,06	-39,76	64,13
	VD	17,04 ± 0,60	852,3 ± 16	13,5 ± 1,22	12,62	-14,59	33,66
70/30/30/ZnO	VE	17,47 ± 1,74	654,6 ± 71	19,5 ± 3,21	18,12	-13,04	95,00
	VD	17,01 ± 0,70	810,3 ± 122	18,0 ± 4,8	4,16	-4,86	57,89
50/50/30/S	VE	8,99 ± 2,85	1025,2 ± 193	3,2 ± 0,67	-9,19	-5,16	6,67
	VD	14,95 ± 0,93	1235,4 ± 118	4,0 ± 0,33	14,10	-1,96	5,26
50/50/30/ZnO	VE	11,02 ± 1,15	738,0 ± 73	6,0 ± 0,52	8,15	-28,59	93,55
	VD	14,53 ± 2,18	791,1 ± 103	8,0 ± 1,77	21,69	-41,06	99,00
30/70/30/S	VE	9,497 ± 1,67	1072,5 ± 47	2,7 ± 0,31	34,52	-3,73	17,39
	VD	11,70 ± 0,71	1048,3 ± 154	2,9 ± 0,33	23,20	-2,26	26,09
30/70/30/ZnO	VE	8,13 ± 0,06	981,4 ± 31	3,0 ± 0,05	6,55	-47,24	50,00
	VD	11,73 ± 0,92	1109,0 ± 75	3,8 ± 0,07	42,70	-5,16	31,03

Tensão na ruptura (σ_r), alongamento na ruptura (ε_r), módulo elástico (E), variação da tensão na ruptura após o envelhecimento ($\Delta\sigma$), variação do alongamento após envelhecimento ($\Delta\varepsilon$), vulcanização estática (VE) e vulcanização dinâmica (VD)

Tabela 23 – Propriedades mecânicas após envelhecimento em óleo ASTM# 3 para as misturas PVC/XNBR em diferentes composições obtidas por vulcanização estática e dinâmica

Amostra (PVC/XNBR/DOP/ ag. de cura)	Vulc.	σ_r (MPa)	ε_r (%)	E (MPa)	$\Delta\sigma$ (%)	$\Delta\varepsilon$ (%)	E (%)
70/30/30/S	VE	12,92 ± 1,04	401,1 ± 46	35,7 ± 10,3	-6,42	-50,16	288,04
	VD	22,59 ± 2,5	554,4 ± 135	34,0 ± 3,45	49,31	-44,44	236,63
70/30/30/ZnO	VE	17,87 ± 1,66	534,6 ± 67	38,7 ± 7,2	20,76	-28,99	287,00
	VD	20,20 ± 2,5	414,0 ± 165	39,4 ± 6,62	23,70	-51,39	245,61
50/50/30/S	VE	16,31 ± 2,34	1003,1 ± 44	18,2 ± 3,45	64,79	-7,21	506,67
	VD	22,55 ± 0,52	1167,7 ± 117	21,1 ± 0,62	72,11	-5,03	455,26
50/50/30/ZnO	VE	17,70 ± 1,81	620,3 ± 21	23,2 ± 2,18	73,68	-39,97	648,39
	VD	23,15 ± 1,91	609,3 ± 162	24,8 ± 3,15	93,89	-54,60	520,00
30/70/30/S	VE	11,89 ± 0,60	997,6 ± 51	4,8 ± 0,48	68,41	-10,45	108,70
	VD	18,22 ± 1,04	1071,3 ± 39	4,0 ± 0,31	91,85	-0,11	73,91
30/70/30/ZnO	VE	11,05 ± 0,88	704,8 ± 98	6,6 ± 0,95	44,82	-62,11	230,00
	VD	20,09 ± 1,94	1056,1 ± 38	5,8 ± 0,31	144,40	-17,56	100,00

Tensão na ruptura (σ_r), alongamento na ruptura (ε_r), módulo elástico (E), variação da tensão na ruptura após o envelhecimento ($\Delta\sigma$), variação do alongamento após envelhecimento ($\Delta\varepsilon$), vulcanização estática (VE) e vulcanização dinâmica (VD).

As Figuras 52, 53 e 54 respectivamente ilustram a comparação de tensão na ruptura, alongamento e módulo elástico antes e após o envelhecimento.

As amostras expostas em óleo ASTM # 3 apresentam valores maiores de tração e módulo elástico, quando comparadas com as amostras expostas em ar, para o mesmo tempo de análise, fornecendo uma indicação clara sobre a boa resistência das misturas PVC/XNBR ao envelhecimento acelerado em óleo, essa indicação fica mais evidente nas amostras vulcanizadas dinamicamente com o óxido de zinco como agente de vulcanização.

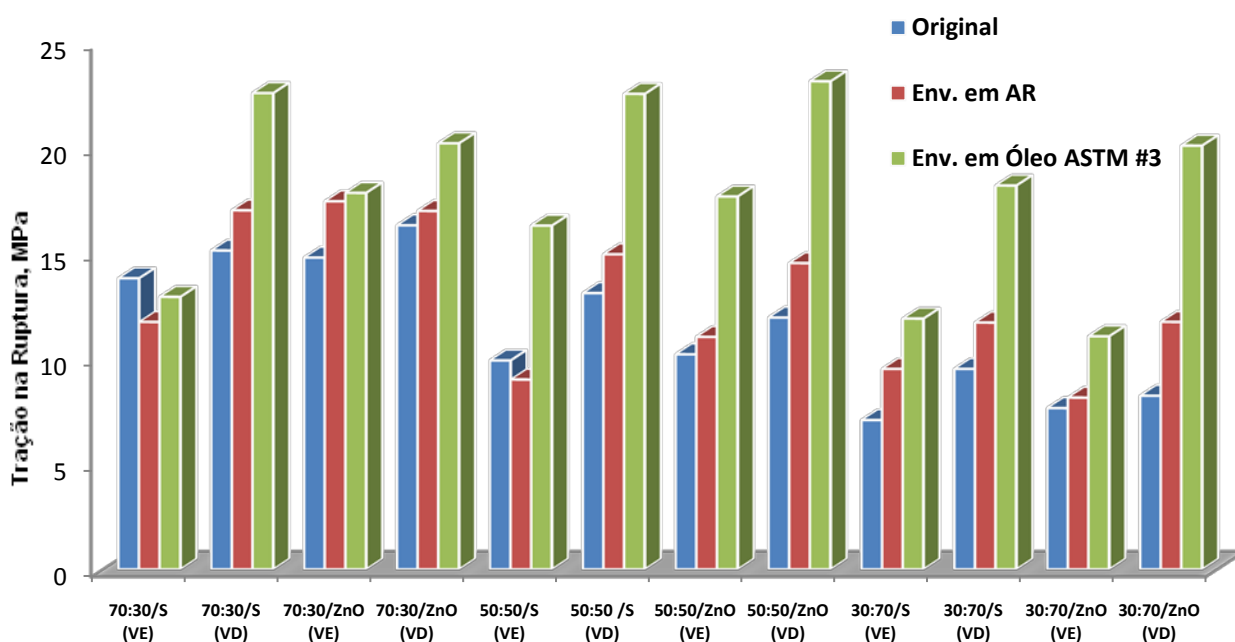


Figura 52 - Resistência à tração na ruptura das misturas PVC/XNBR em diferentes composições obtidas por vulcanização estática e dinâmica antes e após o envelhecimento em ar e óleo ASTM # 3

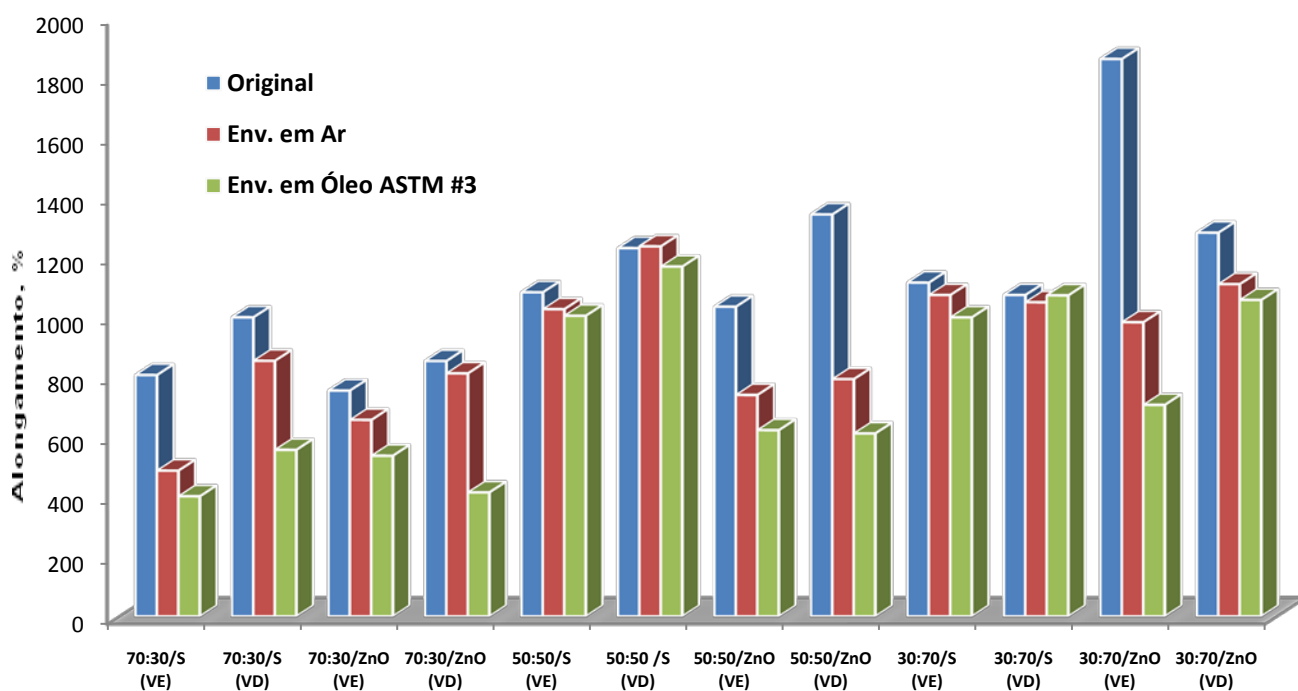


Figura 53 - Resistência ao alongamento na ruptura das misturas PVC/XNBR em diferentes composições obtidas por vulcanização estática e dinâmica antes e após envelhecimento em ar e óleo ASTM # 3

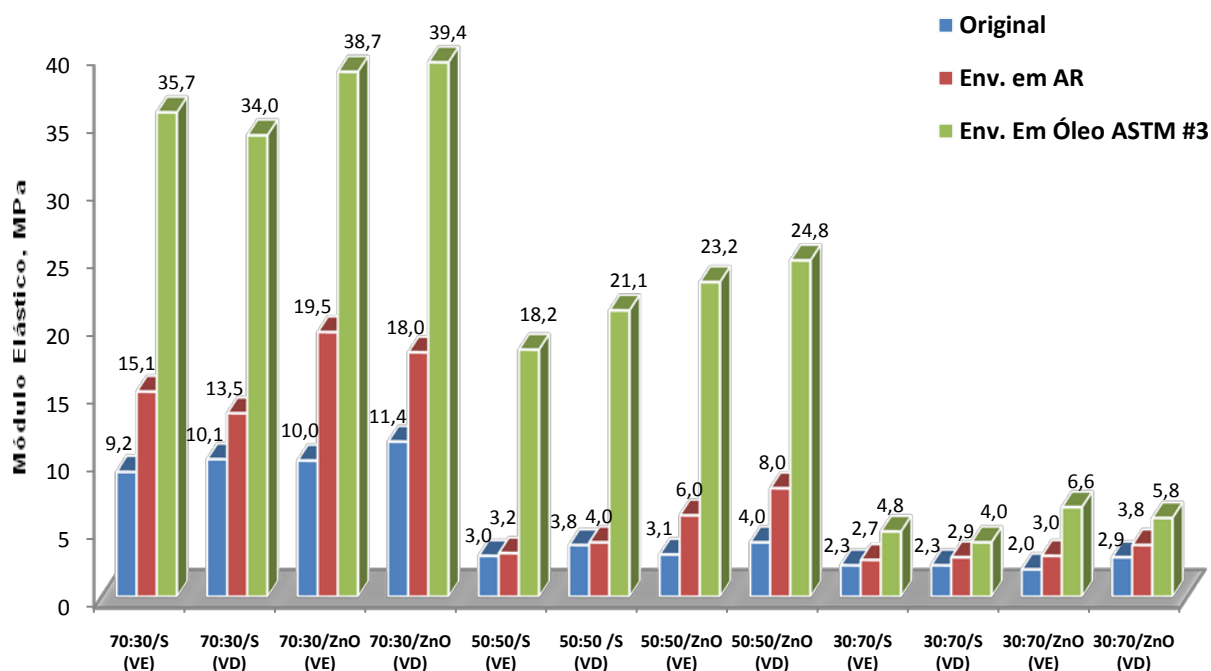


Figura 53 – Módulo elástico das misturas PVC/XNBR em diferentes composições obtidas por vulcanização estática e dinâmica antes e após envelhecimento em ar e óleo ASTM # 3

5.3.5 – Relaxamento de tensão e *Tension Set*

A melhoria das propriedades das misturas PVC/XNBR vulcanizadas dinamicamente também foi observada através da análise de relaxamento de tensão realizada a 25°C. A Figura 55 ilustra o (σ_t / σ_0) versus tempo em 200% de tensão para misturas vulcanizadas estaticamente e dinamicamente, onde σ_t é a relaxação no momento t e σ_0 é a tensão em $t=0$. Em todas as misturas, os pontos experimentais caíram em uma única linha reta, indicando que o processo de relaxamento envolve um único mecanismo [ASALETHA R., 2008]. Analisando os valores de (σ_t / σ_0) para o mesmo tempo, observamos que as misturas vulcanizadas dinamicamente foram as que apresentaram melhor resposta elástica, com valores maiores que as misturas vulcanizadas estaticamente, indicando um aumento da propriedades elásticas. O sistema de vulcanização a base de óxido de zinco foi mais eficiente, constatando mais uma vez o que já foi observado em análises anteriores, sendo o sistema que promove maior quantidade de ligações cruzadas.

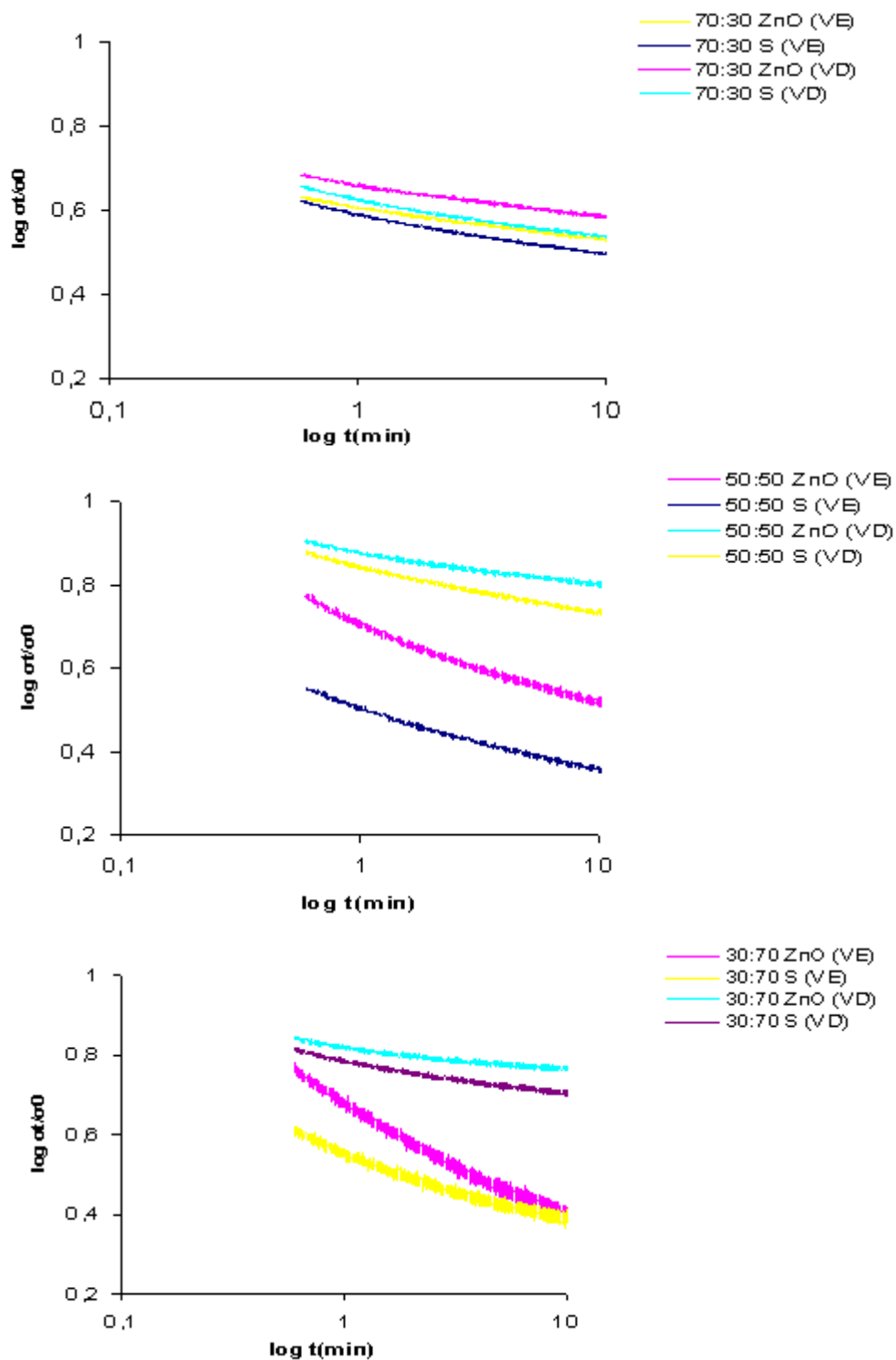


Figura 55 – Relaxamento de tensão das misturas PVC/XNBR em diferentes composições obtidas por vulcanização estática (VE) e dinâmica (VD)

A análise de *tension set* mede a percentagem de mudança do material na área da seção reta, ao final do teste e após um determinado intervalo de tempo. Como podemos observar na Tabela 24, todas as misturas apresentaram um bom retorno elástico após 10 min, não havendo diferença significativa entre o processo de vulcanização e agente de cura.

Tabela 24 - *Tension set* das misturas PVC/XNBR estudadas

Amostra	Vulc.	Tension set (%) 10 min
70/30/30/S	VE	3,04
	VD	2,72
70/30/30/ZnO	VE	3,56
	VD	2,20
50/50/30/S	VE	2,62
	VD	1,36
50/50/30/Zn	VE	1,78
	VD	1,04
30/70/30/S	VE	1,88
	VD	1,57
30/70/30/ZnO	VE	2,01
	VD	1,99

VE- Vulcanização Estática / VD- Vulcanização Dinâmica

5.3.6- Ensaio de Fluência e Recuperação (*Creep*)

A Figura 56 ilustra o comportamento de fluência e recuperação das misturas PVC/XNBR, em diferentes composições obtidas por vulcanização estática e dinâmica. Observamos que as misturas vulcanizadas dinamicamente, tanto no sistema a base de enxofre, quanto no sistema à base de óxido de zinco, apresentaram menores valores de fluência (deformação), ou seja, as misturas vulcanizadas dinamicamente deformaram menos que as vulcanizadas estaticamente.

As misturas vulcanizadas com o óxido de zinco apresentaram uma menor deformação, quando comparadas às misturas vulcanizadas com enxofre. As misturas com teores decrescentes de elastômeros responderam melhor em termos de fluência e recuperação.

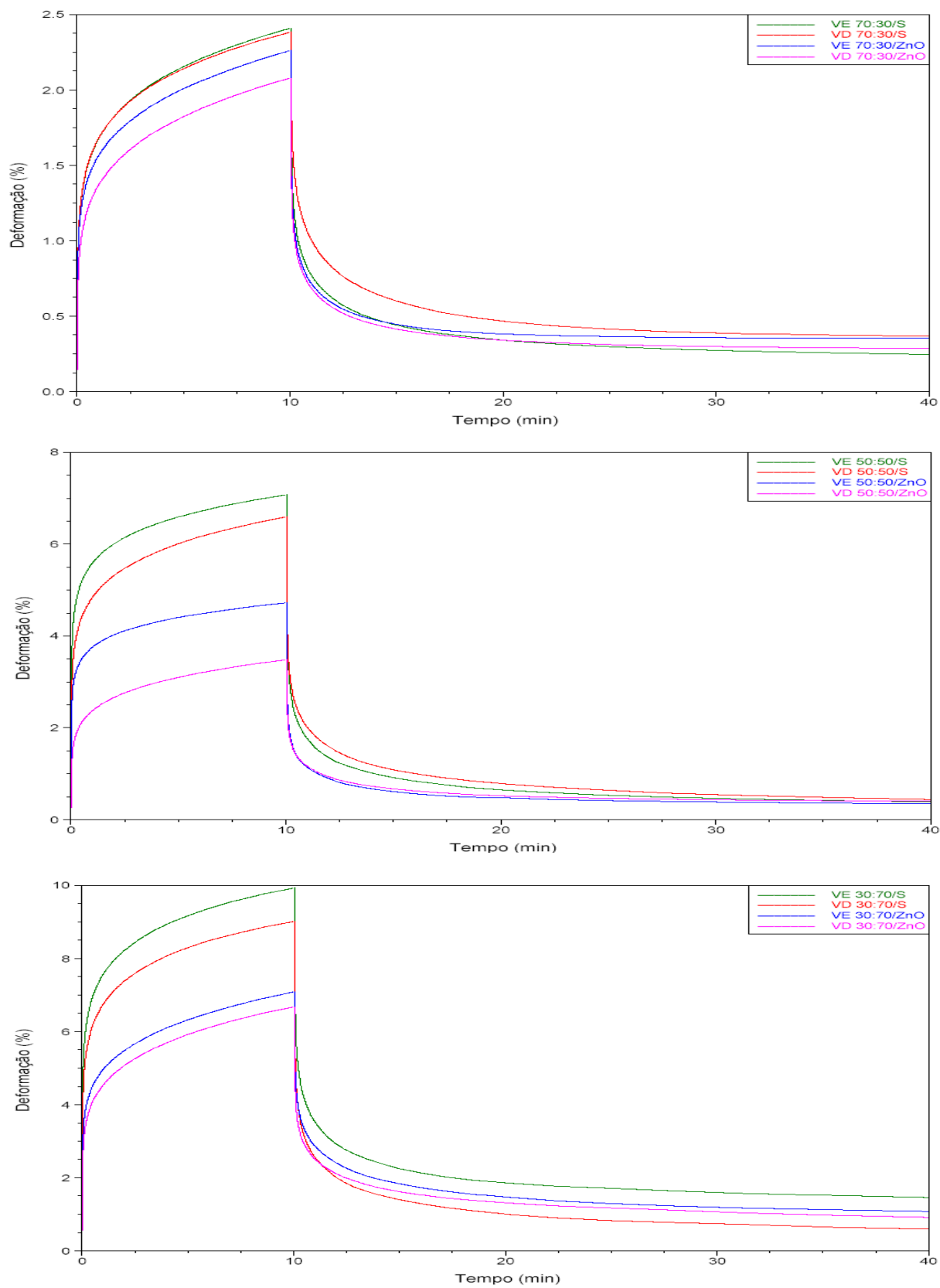


Figura 56 - Comportamento de fluência e recuperação das misturas PVC/XNBR em diferentes composições obtidas por vulcanização estática (VE) e dinâmica (VD)

5.3.7 - Propriedades dinâmico-mecânicas (DMTA)

A análise termo-dinâmico-mecânica pode ser uma ferramenta útil para avaliar o grau de vulcanização de elastômeros, por meio da análise da curva do fator de amortecimento (tan delta). Os resultados obtidos pela análise de DMTA encontram-se na Tabela 25. Em relação à variação dos teores de XNBR incorporados no composto de PVC, pode-se observar através da análise térmica que todos os sistemas são imiscíveis, ou seja, houve a formação de mais de uma fase na mistura, sendo evidenciada pelo surgimento de dois valores de temperatura de transição vítrea correspondente à fase XNBR e à fase PVC. Observou-se também que houve deslocamentos nos valores da T_g , tanto da fase XNBR quanto da PVC.

Tabela 25 - Propriedades dinâmico-mecânicas das misturas PVC/XNBR em diferentes composições obtidas por vulcanização estática e dinâmica

Amostra (PVC/XNBR/DOP/ ag. de cura)	Vulc.	Fase XNBR		Fase PVC	
		Tg, °C	Tan δ	Tg, °C	Tan δ
Composto de PVC	-	-	-	43,25	0,4
XNBR/S	-	4,24	0,7	-	-
XNBR/ZnO	-	2,47	0,6	-	-
70/30/30/S	VE	-6,56	0,4	33,13	0,4
	VD	-1,83	0,4	26,53	0,4
70/30/30/ZnO	VE	-6,61	0,3	42,35	0,4
	VD	-6,31	0,3	32,20	0,3
50/50/30/S	VE	-9,59	0,5	115,27	0,2
	VD	-8,45	0,5	42,25	0,2
50/50/30/ZnO	VE	-9,96	0,5	40,73	0,2
	VD	-9,16	0,5	17,42	0,4
30/70/30/S	VE	-9,89	0,8	101,5	0,4
	VD	-8,51	0,6	44,73	0,2
30/70/30/ZnO	VE	-12,28	0,7	42,29	0,3
	VD	-9,23	0,6	25,47	0,2

VE- Vulcanização Estática / VD- Vulcanização Dinâmica

A Figura 57 ilustra o comportamento da curva de fator de amortecimento da mistura PVC/XNBR estaticamente e dinamicamente vulcanizadas com enxofre como agente de vulcanização em diferentes composições.

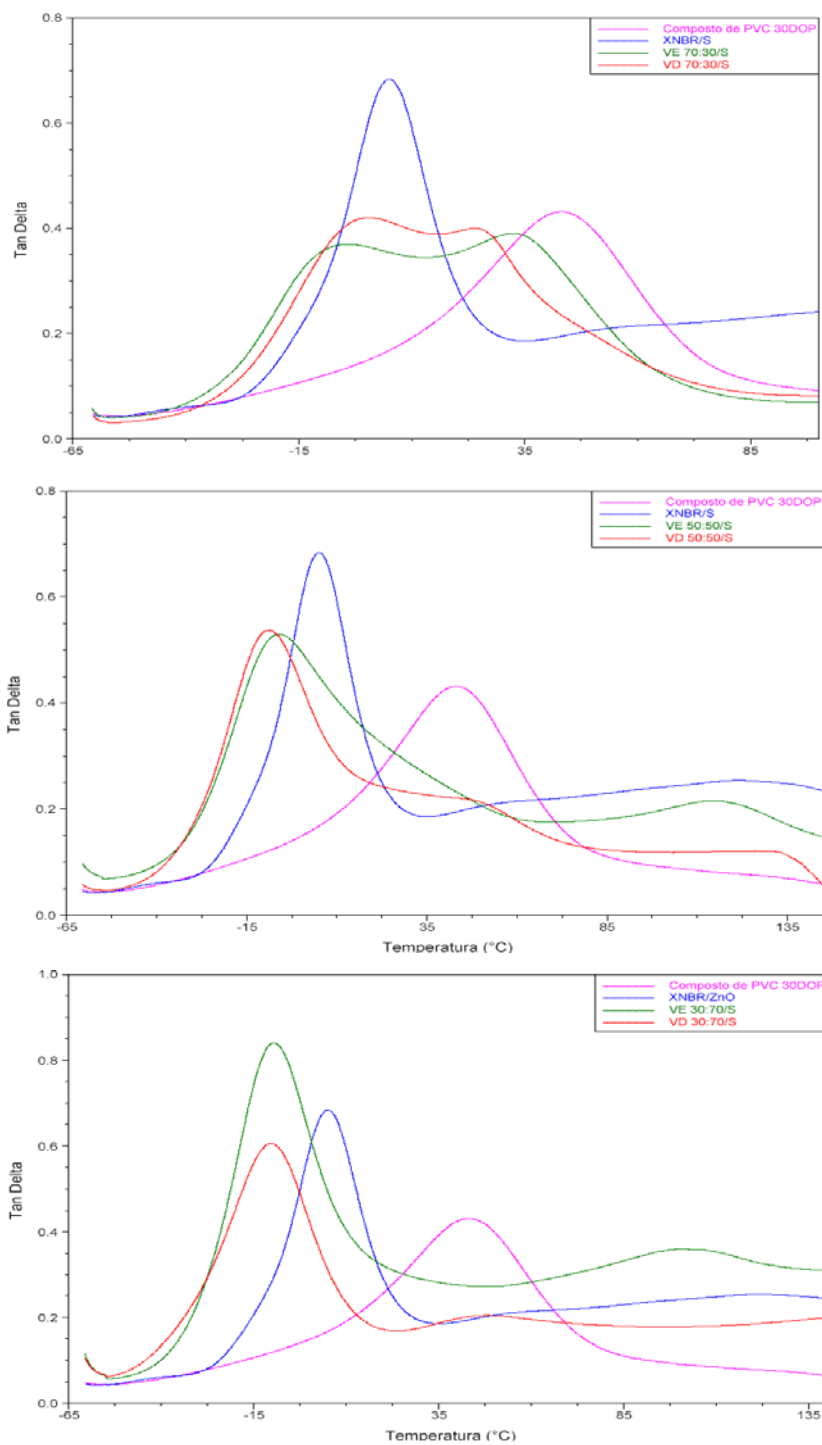
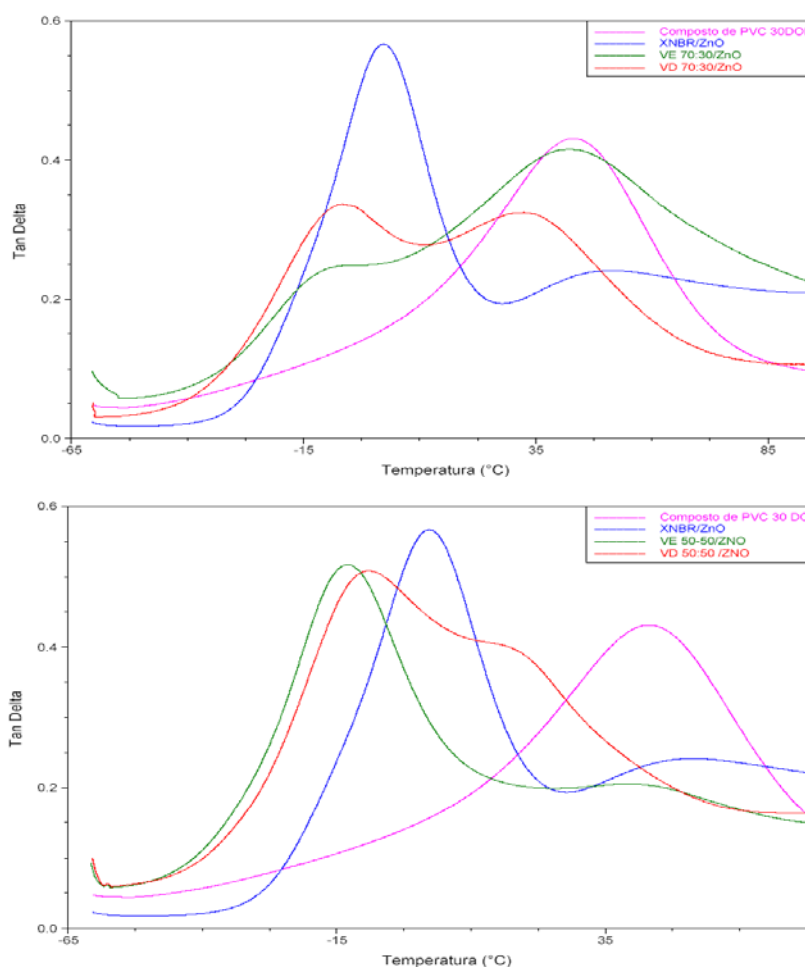


Figura 57 - Curva do fator de amortecimento ($\tan \delta$) contra a temperatura das misturas PVC/XNBR/S em diferentes composições obtidas por vulcanização estática e dinâmica

A Figura 58 ilustra o comportamento da curva de fator de amortecimento das misturas PVC/XNBR estaticamente e dinamicamente vulcanizadas com óxido de zinco como agente de vulcanização em diferentes composições. É possível notar que a mistura XNBR/ZnO apresenta duas relaxações, a primeira em torno de 3°C , que pode ser atribuída à fase XNBR, enquanto que a segunda ocorre em temperaturas mais altas em torno de 50°C , que pode ser atribuída a formação de uma estrutura bifásica oriunda da formação do ionômero que restringe a mobilidade das cadeias na vizinhança dos agregados iônicos. Segundo Mondal e colaboradores, os dois picos indicam que a vulcanização da XNBR com óxido de zinco ocorre em duas fases, consistindo em uma fase rica em íon, microfase separada por domínios ou aglomerados, sem a predominância da matriz hidrocarbônica e a outra fase relativa a cadeia carbônica. Esses aglomerados atuam como ligações multifuncionais e dá origem a terceira transição a alta temperatura [MONDAL, 1993].



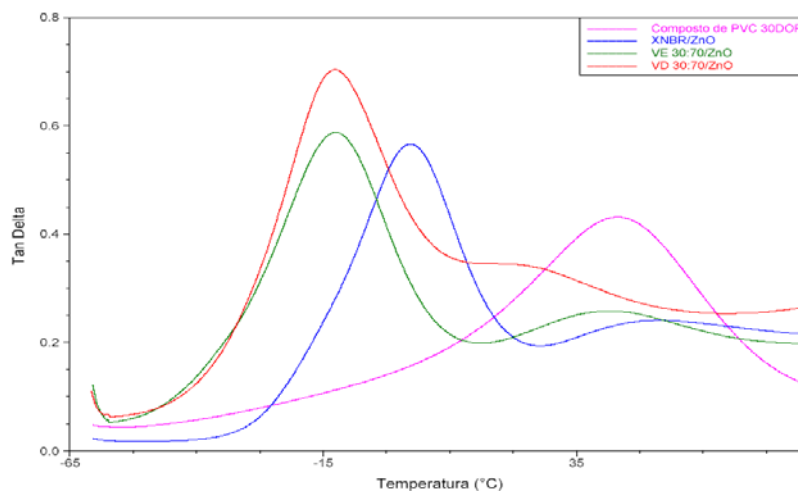


Figura 58 - Curva do fator de amortecimento ($\tan \delta$) contra a temperatura das misturas PVC/XNBR/ZnO em diferentes composições obtidas por vulcanização estática e dinâmica

De maneira geral, em todos os sistemas estudados observou-se que as misturas vulcanizadas dinamicamente apresentaram menor distância entre os valores de T_g , sendo um indicativo de que a formação de ligações cruzadas nestes sistemas auxilia na obtenção de misturas com maior grau de interação em comparação as misturas vulcanizadas estaticamente.

5.3.8 - Análises termogravimétricas (TGA)

A variação de massa foi determinada através de varredura de temperatura e a faixa estudada foi de 20° a 600° C. A Tabela 26 reúne a temperatura inicial (T_i), final (T_f), de pico (T_{pico}) e a quantidade de resíduo gerado na decomposição térmica para cada mistura analisada. As curvas de decomposição térmica (TGA) são mostra na Figura 59.

Tabela 26 - Perda de massa das misturas PVC/XNBR em diferentes composições obtidas por vulcanização estática e dinâmica

Amostra (PVC/XNBR/DOP/ ag. de cura)	Vul.	Ti (°C)	Tf (°C)	Tpico (°C)	Resíduo (%)
Composto de PVC 30DOP	-	164	504	473	9
XNBR/S	-	260	506	468	21
XNBR/ZnO	-	279	508	470	31
70/30/30/S	VE	181	484	451	22
	VD	184	485	455	23
70/30/30/ZnO	VE	185	486	452	30
	VD	187	488	454	33
50/50/30/S	VE	181	485	456	22
	VD	189	497	468	24
50/50/30/ZnO	VE	188	499	459	31
	VD	190	506	465	35
30/70/30/S	VE	191	494	453	24
	VD	194	502	460	27
30/70/30/ZnO	VE	192	497	458	34
	VD	203	503	461	36

VE- Vulcanização Estática / VD- Vulcanização Dinâmica

Fica evidenciado nos resultados apresentados na Tabela 26 que a adição do composto de PVC à XNBR interfere na estabilidade térmica da mistura, podemos observar o decaimento da temperatura das misturas, indicando a perda de massa em temperaturas bem inferiores a da XNBR/S e XNBR/ZnO.

A quantidade de resíduo é maior para as misturas vulcanizadas com óxido de zinco em todas as composições, isto ocorre provavelmente devido ao aumento da estabilidade térmica do sistema motivada pelas ligações de caráter iônico.

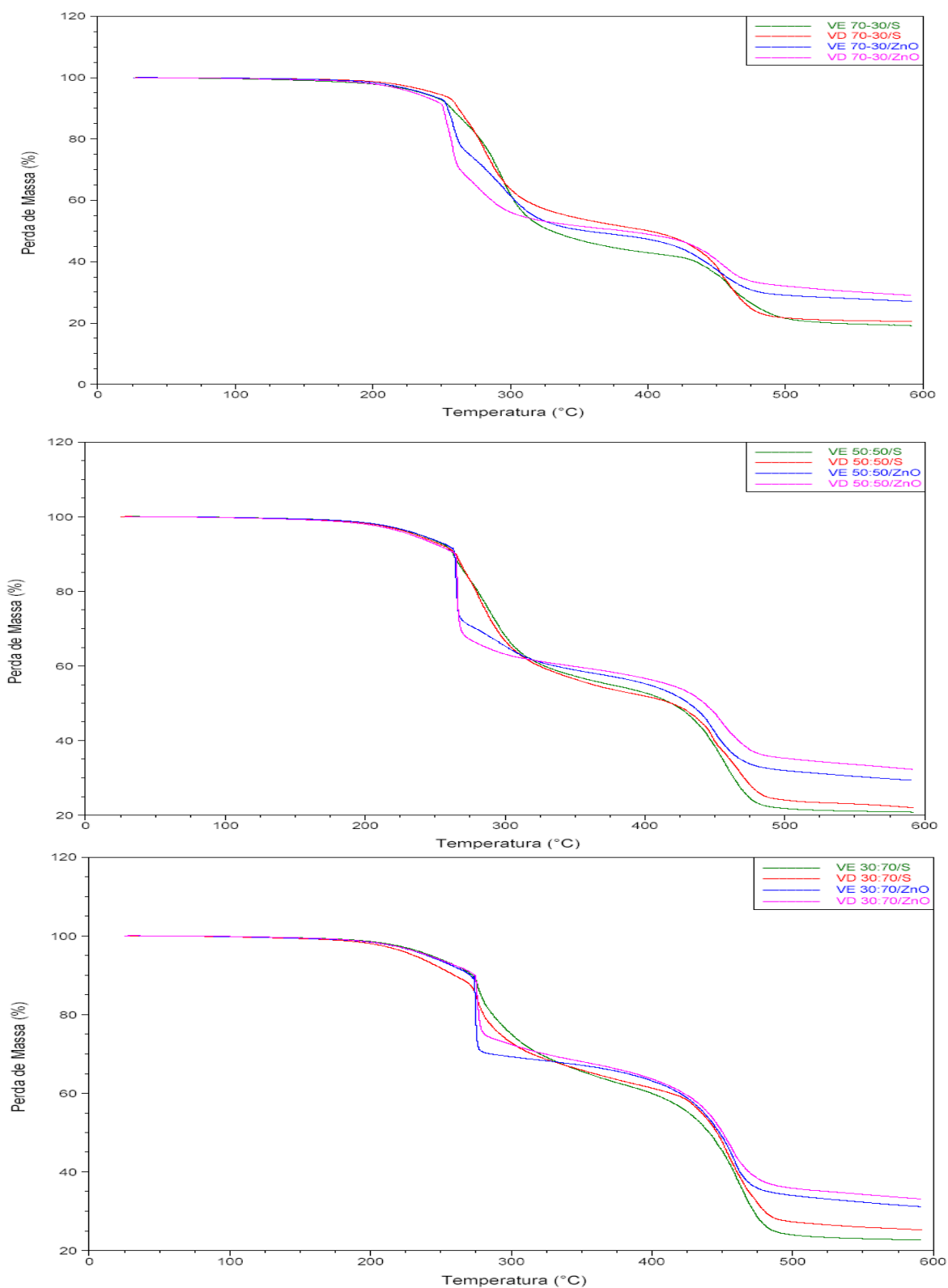


Figura 59 - Curva de decomposição térmica (TGA) das misturas PVC/XNBR em diferentes composições obtidas por vulcanização estática e dinâmica

Todas as misturas apresentam temperatura final e de pico próximas. O processo de degradação em etapas fica evidenciado para todas as composições e vulcanização estudada, indicando a presença de estruturas com temperaturas de degradação distintas. Na Figura 60 podemos observar a ocorrência de mais de dois picos de degradação distintos em todos os casos.

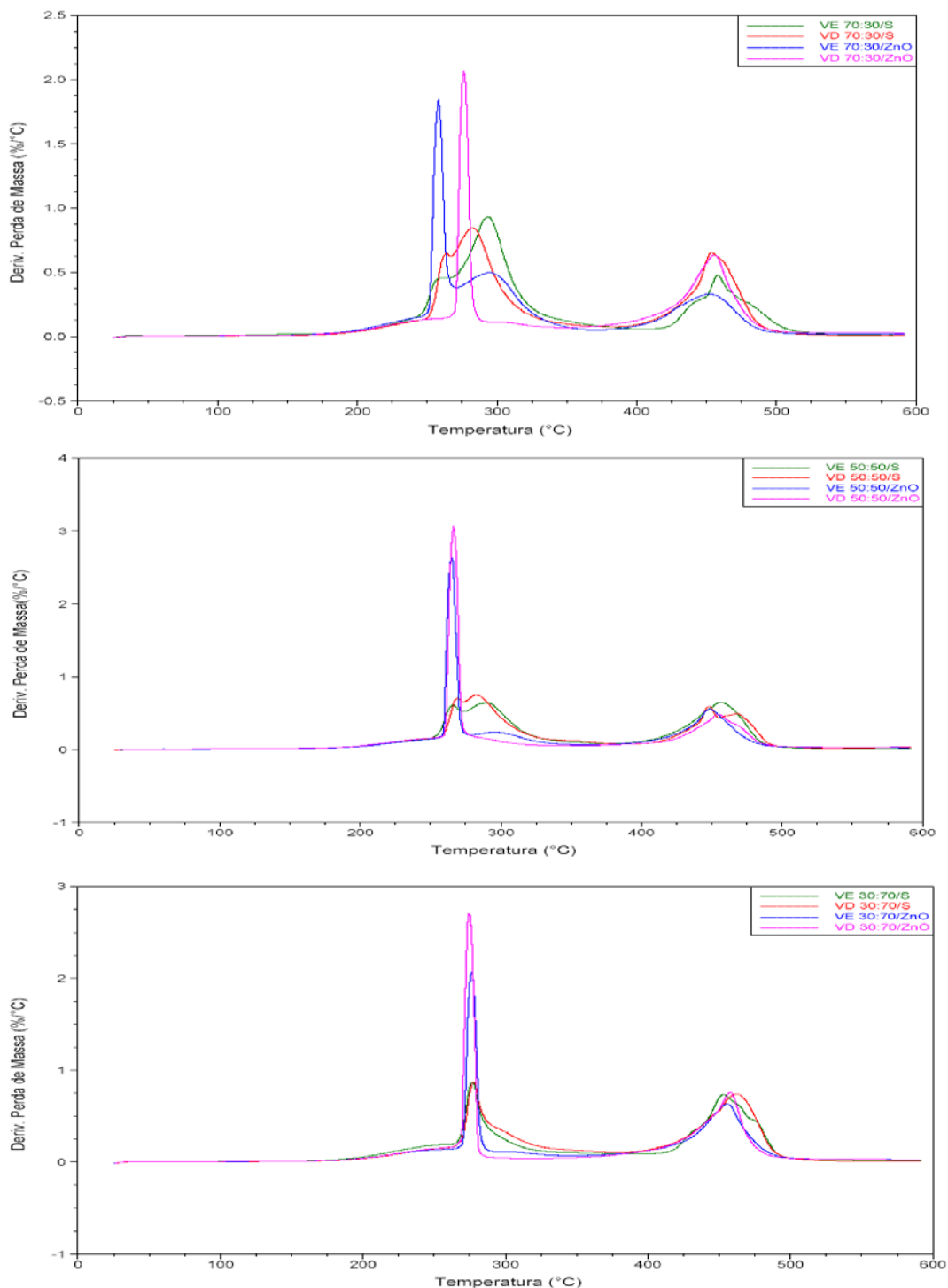


Figura 60 - Curva da derivada de degradação térmica das misturas PVC/XNBR em diferentes composições obtidas por vulcanização estática e dinâmica

6- CONCLUSÕES

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

- No que diz respeito ao processamento das misturas PVC/XNBR, foi possível concluir que as variações, tanto de taxa de cisalhamento, quanto de temperatura, foram fatores determinantes para obtenção de boas propriedades mecânicas.
- O aumento da temperatura de 170 para 190°C promoveu o processo de degradação, afetando a coloração e as propriedades físico-mecânicas das misturas PVC/XNBR.
- O aumento do teor de plastificante na mistura PVC/XNBR exerceu influência significativa sobre as propriedades mecânicas.
- O aumento no teor de óxido de zinco promoveu melhoras nas propriedades físico-mecânicas das misturas PVC/XNBR.
- A análise térmica das misturas PVC/XNBR revelou a presença de duas temperaturas de transição vítreas, sendo um indicativo da imiscibilidade das mesmas. A vulcanização dinâmica promove uma aproximação dos valores de T_g , o que indica um aumento no grau de interação entre as fases, sendo esta aproximação mais acentuada para as misturas vulcanizadas com o óxido de zinco.
- No desenvolvimento deste trabalho foi possível comprovar que a vulcanização dinâmica melhorou o desempenho mecânico das misturas PVC/XNBR em relação à vulcanização estática.

7- SUGESTÕES

- Estudar misturas de PVC/XNBR com a adição da NBR com diferentes teores de acrilonitrila, para avaliar a influência sobre o comportamento físico-mecânico das misturas.
- Realizar análise de extração de plastificante.
- Substituir o plastificante (DOP) por plastificantes alternativos e economicamente viáveis que não apresentem restrições quando presentes em produtos alimentícios, já que o DOP apresenta rejeição no emprego de alguns materiais.
- Estudar as condições de processamento dos TPVs PVC/XNBR em extrusora e avaliar suas propriedades.
- Avaliar a reciclabilidade das misturas PVC/XNBR.
- Realizar o estudo morfológico das misturas XNBR/PVC utilizando a microscopia eletrônica de varredura (SEM), para obter maiores informações sobre a compatibilidade das mesmas.
- Estudar o efeito do recozimento e pós-cura sobre as propriedades das misturas PVC/XNBR
- O desenvolvimento deste trabalho abre caminho para a realização de outros estudos baseados na mistura PVC/XNBR, uma vez que só há relatos na literatura da mistura PVC com a borracha nitrílica convencional.

8- REFERÊNCIAS

AKIBA, M, HASHIM, A. S. Vulcanization and Crosslinking in Elastomers. **Progress in Polymer Science**, v. 22, p.475-521, 1997.

ALMEIDA, M. S., **Efeito da compatibilização reativa e vulcanização dinâmica em misturas de PP/NBR**. 2006. Dissertação (Doutorado em Ciências e Tecnologia de Polímeros) - Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006. Orientador: Bluma Guenther Soares.

ASALETHA R., BINDU P., ARAVIND I., MEERA A. P., VALSARAJ S. V., YANG W., THOMAS S. Stress-relaxation behavior of natural rubber/polystyrene and natural rubber/polystyrene/natural rubber-graft-polystyrene blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v.108, p. 904–913, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS: **Norma D 2084-01**. Rubber Property – Vulcanization Using Oscillating Disk Cure Meter¹, section 9, v. 9.01, Philadelphia, 2001.

_____ **Norma D 2240-00** - Rubber Property – Durometer Hardness, section 9, v. 9.01, Philadelphia, 2001.

_____ **Norma D 297- 93** - Standard Methods for Rubber Products – Density, section 9, v. 9.01, Philadelphia, 2001.

_____ **Norma D 3182-89** – Standard Practice for Rubber – Materials, equipment, and Procedures for Mixing Standard Compounds and Preparing Standard Vulcanized Sheets, section 9, v. 9.01, Philadelphia, 2001.

_____ **Norma D 395-98** – Rubber Property – Compression Set¹, section 9, v. 9.01, Philadelphia, 2001.

_____ **Norma D 412-92** – Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers – Tension, section 9, v. 9.01, Philadelphia, 2001.

_____ **Norma D 471-98^{et}** – Rubber Property – Effect of Liquids¹, section 9, v. 9.01, Philadelphia, 2001.

_____ **Norma D 573-99** – Rubber – Deterioration in an Air Oven¹, section 9, v. 9.01, Philadelphia, 2001.

_____ **Norma D 638** – Plastics, section 8, v. 8.01, Philadelphia, 2004.

BARLOW, F.W., **Rubber Compounding**: principles, material and techniques, New York: Marcel Dekker, 1988. 116- 121 p.

BHOWMICK, A. K.; STEPHEN, L. H. **Handbook of elastomers**. Plastics Engineering, Ohio, USA: CRC Press. 2000. 944p.

BHOWMICK, A. K.; STEPHEN, L. H. **Handbook of elastomers**: Plastics Engineering. USA: CRC Press, 2000. 565-566 p.

BRAUN, D.; BEZDADEA, E. Theory of degradation and stabilization mechanisms. **Encyclopedia of PVC**: Theory of degradation and stabilization mechanisms. V.1, Resin manufacture and properties, New York: Marcel Dekker, 1986.

BRETAS, R.E.S.; D'AVILA, M.A. **Reologia de Polímeros Fundidos**. São Paulo: Editora da UFSCar, 2000. 196 p.

BRYANT, C.L. **Carboxylated Nitrile Rubbers**. IRI/PI Meeting at Southampton. 1970. 202-206 p

BRYANT, C.L.; BLOW, C.M.; HEPBURN, C. **Rubber Technology and Manufacture**, London : Pub. by Butterworth Scientific. 1982. Chapter 4. 213-227 p

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.

CORAN, A. Y.; PATEL, R. P. Thermoplastic elastomers based on dynamically vulcanized elastomer-thermoplastic blends. **Thermoplastic Elastomer**, G. Holden; N.R. Lege; R. Quirk and H.E. Shroeder Eds, New York: Hanser Publishers, cap. 7, 153-185, 1996

CORAN, A. Y.; STEPHENS H. L., **Handbook of elastomers:** new developments and technology. New York : Dekker Inc, 1988.

CORAN, A.Y. Thermoplastic rubber-plastic blends. In: Bhowmick, A.K; CHOUDHURY, N.R. **Handbook of elastomers** .New York: Marcel Dekker,1988. cap. 8. p. 249-312

CORAN, A.Y. Thermoplastic rubber-plastic blends. In: Bhowmick, A.K; CHOUDHURY, N.R. **Handbook of elastomers** .New York: Marcel Dekker,1988. cap. 8. p. 249-312

CORAN, A.Y. Vulcanization: conventional and dynamic. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 68, p. 351-375, 1995.

CORAN, A.Y., LEE, S. New elastomers by reactive processing. Part II. Dynamic vulcanization of blends by transesterification. **Rubber Chemistry and Technology**. v. 65, p. 231-244,1992.

DUNN, J.R.; BHOWMICK, A.K.; STEPHENS, H.L. **Handbook of elastomers:** Carboxylated Rubber. New York: Marcel Dekker, 2001. 561-590 p,

DUTTA, N.K. Thermoplastic elastomers. In: Bhowmick, A.K., A.K.; Choudhury, N.R.; **Handbook of thermoplastics**. New York : Marcel Dekker, 1997. cap. 15, p. 349-379

EASTERBROOK, E. K.; ALLEN,R. D.; MORTON M. **Ethylene-propylene rubber.** **Rubber Technology**. New York: Ed. Van Nostrand Reinhold, Ed. 3.1987. 262-271 p.

EUROPRENE® NOZO High technology NBR/PVC blends - Catálogo da Enichem

FALK, J.C., KLIEVER, L.B., U.S. **Grafted nitrile rubber--plasticized PVC blends as thermoplastic elastomers.** US Patent 4,764552, August 16, 1988.

GEORGE, K.E., JOSEPH, R., FRANCIS, D. J. Studies on NBR/PVC blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v.32, p.2867-2873, 1986.

GEORGE. J., NEELAKANTAN N. R., VARUGHESE K. T., Thomas S. Failure properties of thermoplastic elastomers from polyethylene/nitrile rubber blends: Effect of blend ratio, dynamic vulcanization, and filler incorporation. **Journal of Applied Polymer Science**, 2912, v.100, n. 4, p. 2912- 2929, 2006

GUPTA, N.K., JAIN, A.K., SINGHAL, R., NAGPAL. A.K. "Effect of dynamic crosslinking on tensile yield behavior of polypropylene/ethylene-propylene-diene rubber blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 78, p.2104-2121, 2000.

HALE, W.; LEE, J. H.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R. Effects of PBT melt viscosity on the morphology and mechanical properties of compatibilized and incompatibilized blends with ABS. **Polymer**, v. 40, p.3621-3629, 1999.

HARDIMAN, C.J., U.S. **Nitrile rubber/polyvinyl chloride blends.** US Patent 6,043,318, March 28, 2000.

HENNING, S. K.; COSTIN, R. **Fundamentals of curing elastomers with peroxides and coagents.** Pennsylvania: Sartomer Company, 2005. 16-18 p.

HOFMANN, W. Properties and applications of selected types of elastomers. **Kunstst. Ger. Plast.**, v. 78, n. 2, p. 132-141, Feb.1998.

IBARRA, L, ALZORRIZ, M. Ionic elastomers based on carboxylated nitrile rubber (XNBR) and zinc peroxide: influence of carboxylic group content on properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 84, n.3, p 605-615, 2002.

IBARRA, L., RODRÍGUEZ, A., MORA-BARRANTES, I. Crosslinking of Ufilled Carboxylated Nitrile Rubber with Different Systems: Influence on Properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 108, p. 2197-2205, 2008.

IBARRA, L.; RODRÍGUEZ, A.; MORA-BARRANTES, I. Crosslinking of carboxylated nitrile rubber (XNBR) induced by coordination with anhydrous copper sulfate. **Polymer**, Int. n.58, p. 218–226, 2009.

INTERNATIONAL INSTITUTE OF SYNTHETIC RUBBER PRODUCERS. **Acrylonitrile-butadiene Rubber (NBR)**. Disponível em: <<http://www.iisrp.com>> . Acesso em: 15. out . 2009.

JENNINGS, T. C. *et al.* **Encyclopedia of PVC: Actions and characteristics of stabilizers. Compound design and additives**, 2nd ed. L. I., Nova York: Marcel Dekker, 1988. v. 2.

JHA, A.; BHOWMICK, A.K. 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**, v. 69, p.2331-2340, 1998.

JORGENSEN, A.H., CHANDLER, L.A, COLLINS, E.A. Multiple Glass Transition in Butadiene – Acrylonitrile Copolymers. Formation of Incompatibles Phases during Copolymerization. **Rubber Chemistry and Technology**, v.46, n.4, p.1087-1102, 1973.

JORGENSEN, A.H., FREZER, D. C. Effects of variations in the individual polymers used in NBR/PVC blends. **Applied Polymer Symposia**, n.7, p. 83-94, 1968.

KATBAB, A.A., NAZOCKDAST, H., BAZGIR, S. Carbon black reinforced dynamically cured EPDM/PP thermoplastic elastomers. I. Morphology, rheology, and dynamic mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 75, p.1127-1137, 2000.

KULEZNEV, V.N. Polymer blends. **International Polymer Science and Technology**, v. 22, p. 36-37, 1995.

KUMAR, C.R.; FUHRMANN, I.; KOCSIS, J.K. LDPE-based thermoplastic elastomers containing ground tire rubber with and without dynamic curing. **Polymer Degradation and Stability**, v. 76, p.137-144, 2002.

KWAK, S. Y.; NAKAJIMA, N. Monitoring of Homogenization and Analysis of Nanoscale Structure in a Butadiene-Acrylonitrile Copolymer/Poly(vinyl chloride) Blend. **Macromolecules**, v. 29, n.16, p. 5446-5452, 1996.

LE, H.H., LÜPKE, T., PHAM, T., RADUSCH, H.J. Time dependent deformation behavior of thermoplastic elastomers. **Polymer**, v. 44, p. 4589-4597, 2003.

LIU, N. C.; BAKER, W. E. Reactive polymer for blend compatibilization. **Advances in Polymer Technology**, v. 11, n. 4, 249-262, 1992.

LIU, Z. H., ZHU, X., WU, L., LI, Y., QI, Z.; CHOY, C., WANG, F. Effects of interfacial adhesion on the rubber toughening of poly(vinyl chloride) Part 2. Low-speed tensile tests . **Polymer**, v. 42, n. 4, p. 1737-1724, 2001

LIU, Z. H.; ZHANG, X. D.; ZHU, X. Z.; LI, R. K. Y.; QI, Z.N.; WANG, F. S.; CHOY, C. L. Effect of morphology on the brittle ductile transition of polymer blends: 1. A new equation for correlating morphological parameters. **Polymer**, v.38, n. 21, p. 5267-5273, 1997.

LIU, Z. H.; Zhang, X. D.; Zhu, X. Z.; Li, R. K. Y.; Qi, Z.N.; Wang, F. S.; Choy, C. L. Effect of morphology on the brittle ductile transition of polymer blends: 2. Analysis on poly(vinyl chloride)/nitrile rubber blends. **Polymer**, v. 39, n. 21, p. 5019-5025, 1998.

LIU, Z. H.; ZHANG, X. D.; ZHU, X. Z.; QI, Z. N.; WANG, F.S.; LI, R. K. Y.; CHOY, C. L. Effect of morphology on the brittle ductile transition of polymer blends: 3. The influence of rubber particle spatial distribution on the fracture behaviour of poly(vinyl chloride)/nitrile rubber blends. **Polymer**, v. 39, n. 21, p. 5027-5033, 1998.

LIU, Z. H.; ZHU, X. Z.; LI, R. K. Y.; QI, Z. N.; WANG, F. S. Effect of morphology on the brittle ductile transition of polymer blends: 4. Influence of the rubber particle spatial distribution in poly(vinyl chloride)/nitrile rubber blends. **Polymer**, v.39, n. 21 p. 5035-5045, 1998.

MANDAL, U. K.; TRIPATHY, D. K. e De S.K. Dynamic mechanical spectroscopic studies on plasticization of an ionic elastomer based on carboxylated nitrile rubber. **Polymer**, v.37, n.15, p.3437-3440, 1996.

MANUAL FOR THE RUBBER INDUSTRY: Based on internet Technology Detailed and update Information. Bayer (Rubber Business Group). CD- Room 3.1 ed.11.1999

MATHEW, I.; GEORGE, K.E.; FRANCIS, D.J. **Modification of thermoplastic elastomers derived from NBR/PVC blends**: Advances in elastomers – advances in the chemistry and processing of various elastomers. Technomic Publishing Co. Pennsylvania: Technomic Publishing Co, 1994. 1-15 p.

MILNER, P.W; A.Whelan, A.; K. S. Lee, K. S. Advances in nitrile rubber (NBR). **Developments in Rubber Technology**: Advances in nitrile rubber (NBR). New York: Elsevier Applied Science. 1987 cap. 4. 57-85 p.

MORTON, M. **Rubber Technology**. 2nd ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1989.

NASS, L. I, HEIBERGER, C. A. **Encyclopedia of PVC**. New York: Marcel Dekker, 1986. v. 1, p. 271.

NASS, L. I.; HEIBERGER, C. A. **Encyclopedia of PVC**. New York: Marcel Dekker, 1976. v.1. 263-275 p.

NITRIFLEX S.A. Industria e Comércio – Borracha Nitrílica carboxilada XNBR – Usos e Aplicações. Disponível em: <<http://www.nitriflex.com.br>>. Acesso em: 15 out. de 2009.

NITRIFLEX S.A. Industria e Comércio - NITRIFLEX GUIA DE PRODUTOS:, abril, 2002.

OKAMOTO, M., SHIOMI, K., INOUE, T. Structure and mechanical properties of poly(butylenes terephthalate)/rubber blends prepared by dynamic vulcanization. **Polymer**, v. 35, p.,4618-4622, 1994.

OLIVEIRA, P.J. **Utilização de EVA modificado com grupos mercaptan na compatibilização de misturas de NBR/EVA**. 2001. Tese (Doutorado em Ciências e Tecnologia de Polímeros) - Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001. Orientador: Bluma Guenther Soares.

PAL, K., DAS, T., PAL, S. K., DAS, C. K. Use of Carboxylated Nitrile Rubber and Natural Rubber Blends as Retreading Compound for OTR Tires. **Polymer Engineering and Science**, v. 48, p 2410-2417, 2008.

PAN, J., HU, H., HUANG, Z., DUAN, Y. The influence of compatibilizers on nitrile-butadiene rubber and polypropylene (NBR/PP) blends. **Polymer - Plastics Technology and Engineering**, v. 40, n. 5, p. 493-604, 2001.

PASSADOR F. R, PESSAN, L. A, RODOLFO, Jr. A. Blendas PVC/NBR por processamento reativo I: desenvolvimento do processo de vulcanização dinâmica in situ. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 2, p.80-84, 2007.

PASSADOR F. R, PESSAN, L. A, RODOLFO, Jr. A. Estado de mistura e dispersão da fase borrachosa em blendas PVC/NBR. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.16, n. 3, p.174-181, 2006.

PASSADOR, F. R, PESSAN, L. A, RODOLFO, Jr. A. Blendas PVC/NBR por processamento reativo II: caracterização físico-mecânica e morfológica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.18, n. 2, p.87-91, abr./jun. 2008.

PATEL, M.M.; PRABHU, M.A. Blends of nitrile Rubber. In: **ACS RUBBER DIVISION MEETING**, Cleveland, 2001.

PITA, V.J.R., MONTEIRO E.C. Estudos Térmicos de Misturas PVC/Plastificantes: Caracterização por DSC e TG. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Jan/Mar, 1996

RABELLO, M. S. **Aditivação de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2000.

RAMESAN, M.T. The effects of filler content on cure and mechanical properties of dichlorocabene modified styrene butadiene rubber/carbon black composites. **Journal of Polymer Research**, 11, 333-340, 2004.

RAVINDRANATHA, A.R. Council of Scientific and Industrial Research, Regional Research Laboratory (CSIR). **Iranian Polymer Journal**, v. 8, n. 3, p.1026-1265,1999.

RAVINDRANATHA, A.R. Melt Rheology of Ethylene Propylene Diene Rubber Modified with Phosphorylated Cashew Nut Shell Liquid Prepolymer. **Iranian Polymer Journal**, v. 12 , n.4, p. 305-313, 2003.

REZNIKOVA, R.A., VOYUTSKY, S.S., ZAIONCHOVSKY, A.D. **Colloid J. USSR**, v. 16, p. 111, 1954

ROCHA, T. C. J.; SOARES, B. G.; COUTINHO F.M.B.- **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 17, n.4, p. 299-307, 2007

RODOLFO JR., A., MEI, L. H. I. Mecanismo de Degradação e Estabilização Térmica do PVC. **Polímeros: Ciências e Tecnologia**, v.17, n. 3, p. 263-275, 2007

RODOLFO, A. Jr.; NUNES, L. R.; ORMANJI, W. **Tecnologia do PVC**. São Paulo: Proeditores/Braskem, 2002.

SABLOWSKI, C., MIES, D., MAGG, H. New NBR/PVC latex blends with improved ozone resistance. In: **INTERNATIONAL RUBBER CONFERENCE-IRC 96**, Manchest, 1996

SABLOWSKI, C.; MIES, D.; MAGG, H. **New NBR/PVC latex blends with improved ozone resistance**. In: INTERNATIONAL RUBBER CONFERENCE-IRC 96, Manchester, 1996

SAHOO, S, BHOWMICK, A. K. Influence of ZnO Nanoparticles on the Cure Characteristics and Mechanical Properties of Carboxylated Nitrile Rubber. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 106, p.3077-3083, 2007.

SAMUELS, M. E.; BABBIT, R.O. **Rubber Handbook**: Ethylene propylene rubbers, Vanderbilt Company, Inc. Norwalk, 1978.

SETUA, D.K. et al. Characterization of elastomer blend and compatibility. **Journal of Applied Polymer Science**, V.74, n. 3, p. 480-489, 1999.

SIRQUEIRA, A. S. **Estudo de propriedades mecânicas e reológicas de misturas de borracha natural e EPDM: Efeito da compatibilização**. 2005. Tese (Doutorado em Ciências e Tecnologia de Polímeros) - Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005. Orientador: Bluma Guenther Soares.

SOARES, B.G., OLIVEIRA, P.J. Efeito da compatibilização da mistura NBR/EVA sobre sua morfologia de fase co-contínua. **Polímeros**, v.13, n.1, p. 28-35, jan./mar., 2003.

SPONTAK, R.J.; PATEL, N.P. Thermoplastic elastomers: fundamentals and applications. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 5, p. 334-341, 2000.

STEWART, M.E.; GEORGE, S.E.; MILLER, R.L.; PAUL, D.R. (1993); "Effect of catalyst on the reactive processing of polyesters with epoxyfunctional polymers"; **Polymer Engineering and Science**, v.33, 675-685.

TAKAYANAGI, M., MANABE, S. **Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn.** n. 8, p. 285, 1965.
Technology. v.68, p. 351, 1995.

TITOW, W. V. **PVC technology** : stabilizers general aspects, 4. ed, W. V. Titow (ed.), Londres: Elsevier Applied Science Publisher, 1984.

UTRACKI, L. A. **Polymer alloys and blends**: thermodynamics and rheology. New York: Hanser Publishers ,1989.

WALKER B. M.; RADER C. P. **Handbook of thermoplastic elastomers**. New York: Second Edition , 1988. 85-88 p.

WANG, C.B., COOPER, S.L. Morphology and properties of poly(vinyl chloride)-poly(butadiene-co-acrylonitrile) blends. **Jornal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, v. 21, p.11-27, 1983.

WANG, Q., ZHANG. X.,LIU, S., GUI, H., LAI, J., LIU, Y., GAO, J., HUANG, F., SONG, Z., TAN, B. H., QIAO, J. Ultrafine full-vulcanized powdered rubbers/PVC compounds with higher toughness and higher heat resistance .**Polymer**, v.46, n. 24, p. 10614-10617 , nov.2005.

ZAKRZEWSKI, G.A. Investgation of the compatibility of butadiene-acrilonitrile copolymers with poly(vinyl chloride). **Polymer**, v.14, n.8, p.347-350, 1973

Zeon - NX775 - **Schort-resistente carboxylated nitrile rubber**. Disponível em: <[http:// www.zeon.com](http://www.zeon.com)>. Acesso em: 17 out. 2009.

ZHANG, X., ZHANG, Y., PENG, Z. Dynamically vulcanized nitrile rubber/polyoxymethylene thermoplastic elastomers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 75, p. 2641-2645, 2000.

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](#)