

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**



**ELASTÔMERO TERMOPLÁSTICO VULCANIZADO A BASE  
DE PA/NBR**

**Enio César Machado Fagundes**

**Tese de Doutorado**

Porto Alegre, setembro de 2011

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**ELASTÔMERO TERMOPLÁSTICO VULCANIZADO A BASE  
DE PA/NBR**

**Enio César Machado Fagundes**

Tese realizada sob a orientação da Prof<sup>ª</sup>.Dr<sup>ª</sup>. Marly Maldaner Jacobi, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, setembro de 2011

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**ELASTÔMERO TERMOPLÁSTICO VULCANIZADO A BASE  
DE PA/NBR**

**Enio César Machado Fagundes**

Tese apresentada ao Curso de Pós-graduação em Ciência dos Materiais (PGCIMAT) da UFRGS, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Banca Examinadora:

Dra. Tatiana Louise Ávila de Campos Rocha

Dra. Liane Lucy de Lucca Freitas

Dra. Naira Maria Balzaretto

Dr. Ricardo Vinícius Bof de Oliveira

Porto Alegre, setembro de 2011

O presente trabalho foi realizado entre Março de 2007 e setembro de 2011, pelo PGCIMAT e realizado no Instituto de Química da UFRGS, sob orientação da Profa. Dra. Marly Maldaner Jacobi.

***Aos meus pais, esposa e filho***

***MUITO OBRIGADO PELA COMPREENSÃO***

## AGRADECIMENTOS

- À professora Dra Marly Jacobi pela orientação, pelos ensinamentos, desafios propostos, oportunidade de aprendizado, crescimento profissional e pessoal.
- Ao IFSUL pelo incentivo permitindo minha dedicação integral na realização deste trabalho.
- Ao PGCIMAT e Instituto de Química da UFRGS que possibilitaram a execução deste trabalho.
- A minha esposa Carmen e meu filho Felipe, pelo apoio, companheirismo, compreensão e paciência, que tiveram durante a execução deste trabalho.
- Aos colegas e amigos do laboratório K-206, pelo carinho e apoio nessa jornada, em especial a Dra Cristiane Krause Santin, que me auxiliou em diversos momentos.
- À empresa Nitriflex pela doação do elastômero NBR em pó.
- Ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS que possibilitou a preparação de amostras e a realização das análises de MEV.
- Ao Dr. Júlio Vaghetti pela execução dos ensaios de análise térmica e pelo excelente atendimento.
- A todos, mesmo não mencionados, mas que de alguma forma colaboraram para a execução deste trabalho.

## **PRODUÇÃO CIENTÍFICA**

Partes deste trabalho foram publicadas (ou encaminhadas para publicação) em periódicos internacionais e/ou apresentadas em congressos.

### **TRABALHOS APROVADOS/PUBLICADOS**

1. Fagundes, E. C. M., Jacobi, M. A. M. “Influence of a Crosslinked System on the Morphology and Properties of TPVs based on PA/NBR”. Aceite da revista “Journal of Applied Polymer Science” em 13 de maio de 2011. DOI: 10.1002/app.34885 (com publicação online).
2. Fagundes, E. C. M., Jacobi, M. A. M. “TPVs PA/NBR: Sistema de Reticulação e Propriedades”. Aceite da revista “Polímeros: Ciência e Tecnologia” em 07 de agosto de 2011. Previsão de publicação para 2012.

### **TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS**

1. Fagundes, Enio C. M., Jacobi, M. A. M. “High-Performance TPVs based on PA6/NBR”, International Rubber Conference - IRC, 2009, Nuremberg, Alemanha.
2. Fagundes, Enio C. M., Jacobi, M. A. M. “Influência do Sistema de Reticulação Sobre as Propriedades de TPVs a Base de PA-6/NBR”, 10º Congresso Brasileiro de polímeros - 10º CBPol, 2009, Foz do Iguaçu, Brasil.
3. Fagundes, Enio C. M., Jacobi, M. A. M. “Dicumyl Peroxide and co-agents as Crosslinkers on the Manufacturing of TPVs Based on PA/NBR”, XII International Macromolecular Colloquium, 7th International Symposium on Natural Polymers and Composites – 2010, Gramado, Brasil.
4. Fagundes, Enio C. M., Jacobi, M. A. M. “TPVs de PA/NBR Reticulado com Peróxido de Dicumila e Coagentes”, International Rubber Conference - IRC, 2011, São Paulo, Brasil.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	xiv
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	xv
RESUMO.....	xviii
ABSTRACT.....	xix
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	1
1.2 OBJETIVO.....	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 POLÍMEROS.....	4
2.1.1 Borracha Nitrílica – NBR.....	4
2.1.2 Poliamida – PA.....	5
2.2. TERMODINÂMICA DE BLENDA POLIMÉRICAS.....	7
2.3 ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS (TPEs).....	8
2.4 ELASTÔMERO TERMOPLÁSTICO VULCANIZADO (TPV).....	9
2.5 SISTEMAS DE RETICULAÇÃO.....	10
2.5.1 Peróxidos.....	11
2.6 MORFOLOGIA DE TPVS.....	16
2.6.1 Viscosidade do Fundido.....	18
2.7 TENSÃO INTERFACIAL.....	19
2.7.1 Tensão Superficial Crítica para Molhamento.....	20
2.8 CARGAS.....	22
2.9 CRISTALINIDADE DE POLÍMEROS.....	23
3. EXPERIMENTAL.....	26

<b>3.1 MATERIAIS.....</b>	<b>26</b>
<b>3.2 ESTUDO 1 – INVESTIGAÇÃO DOS SISTEMAS DE RETICULAÇÃO.....</b>	<b>26</b>
<b>3.3 ESTUDO 2 – VARIAÇÕES DO SISTEMA DE RETICULAÇÃO DCP/BMI-ENXOFRE.....</b>	<b>29</b>
<b>3.4 ESTUDO 3 – INFLUÊNCIA DE CARGAS NAS PROPRIEDADES DO TPV.....</b>	<b>30</b>
<b>3.5 PREPARAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA.....</b>	<b>32</b>
<b>3.6 RESISTÊNCIA A TRAÇÃO.....</b>	<b>33</b>
<b>3.7 DUREZA.....</b>	<b>33</b>
<b>3.8 INCHAMENTO E RESISTÊNCIA A SOLVENTES.....</b>	<b>33</b>
<b>3.9 COMPORTAMENTO DE DEFORMAÇÃO PERMANENTE A COMPRESSÃO SOB DEFORMAÇÃO CONSTANTE – DPC.....</b>	<b>34</b>
<b>3.10 MORFOLOGIA – MEV.....</b>	<b>34</b>
<b>3.11 RAZÃO ENTRE TORQUES E RAZÃO VOLUMÉTRICA.....</b>	<b>35</b>
<b>3.12 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL – DSC.....</b>	<b>35</b>
<b>3.13 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA – TGA.....</b>	<b>36</b>
<b>3.14 AVALIAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO – ATR-FTIR.....</b>	<b>36</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>37</b>
<b>4.1 ESTUDO 1 – INVESTIGAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO SISTEMA DE RETICULAÇÃO SOBRE AS PROPRIEDADES E MORFOLOGIA.....</b>	<b>37</b>
<b>4.1.1 Comportamento do Torque e Temperatura Durante o Processamento em Câmara de Mistura.....</b>	<b>37</b>
<b>4.1.2 Resistência a Tração.....</b>	<b>38</b>
<b>4.1.3 Morfologia – MEV.....</b>	<b>43</b>

<b>4.1.4 Determinação da Dureza.....</b>	<b>46</b>
<b>4.1.5 Testes de Inchamento e Resistência a Solventes.....</b>	<b>47</b>
<b>4.1.5.1 Densidade de Reticulação Através de Medidas de Inchamento.....</b>	<b>47</b>
<b>4.1.5.2 Inchamento do Composto de NBR Comparado ao TPV.....</b>	<b>50</b>
<b>4.1.5.3 Resistência a Solventes.....</b>	<b>51</b>
<b>4.1.6 Comportamento de Deformação Permanente a Compressão sob Deformação Constante – DPC.....</b>	<b>54</b>
<b>4.1.7 Avaliação da Razão entre Torques e Fração Volumétrica dos Polímeros que Compõem as Misturas.....</b>	<b>56</b>
<b>4.1.8 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC.....</b>	<b>57</b>
<b>4.1.9 Análise Termogravimétrica – TGA.....</b>	<b>60</b>
<b>4.1.10 Investigação Sobre a Influência do DCP na Copoliamida.....</b>	<b>62</b>
<b>4.2 ESTUDO 2 – VARIAÇÕES DO SISTEMA DE RETICULAÇÃO DCP/BMI-ENXOFRE.....</b>	<b>65</b>
<b>4.2.1 Ensaio de Tração.....</b>	<b>65</b>
<b>4.2.2 Morfologia – MEV.....</b>	<b>68</b>
<b>4.2.3 Determinação da Dureza.....</b>	<b>71</b>
<b>4.2.4 Testes de Inchamento e Resistência a Solventes.....</b>	<b>72</b>
<b>4.2.4.1 Inchamento do Composto de NBR Comparado ao TPV.....</b>	<b>72</b>
<b>4.2.4.2 Resistência a Solventes.....</b>	<b>73</b>
<b>4.2.5 Comportamento de Deformação Permanente a Compressão sob Deformação Constante – DPC.....</b>	<b>75</b>
<b>4.2.6 Calorimetria Exploratória Diferencial– DSC.....</b>	<b>77</b>
<b>4.2.7 Análise Termogravimétrica – TGA.....</b>	<b>79</b>

<b>4.3 ESTUDO 3 – INFLUÊNCIA DE CARGAS NAS PROPRIEDADES DO TPV.....</b>	<b>82</b>
<b>4.3.1 Preparação das misturas.....</b>	<b>83</b>
<b>4.3.2 Resistência a Tração.....</b>	<b>83</b>
<b>4.3.3 Morfologia – MEV.....</b>	<b>88</b>
<b>4.3.4 Inchamento e Resistência a Solventes.....</b>	<b>89</b>
<b>4.3.5 Comportamento de Deformação Permanente a Compressão sob Deformação Constante – DPC.....</b>	<b>90</b>
<b>4.3.6 Calorimetria Exploratória Diferencial– DSC.....</b>	<b>91</b>
<b>4.3.7 Análise Termogravimétrica – TGA.....</b>	<b>93</b>
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>95</b>
<b>6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>97</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>98</b>
<b>Apêndice I.....</b>	<b>110</b>
<b>Apêndice II.....</b>	<b>111</b>
<b>Apêndice III.....</b>	<b>112</b>
<b>Apêndice IV.....</b>	<b>113</b>
<b>Apêndice V.....</b>	<b>115</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura das unidades de butadieno e acrilonitrila: a) BR trans, b) BR cis, c) BR vinil 1,2, d) acrilonitrila.....	4
Figura 2 – Representação esquemática da estrutura de uma NBR.....	5
Figura 3 – Representação esquemática da estrutura da poliamida 6.....	5
Figura 4 – Representação esquemática da estrutura da poliamida 66.....	6
Figura 5 – Representação esquemática da estrutura da poliamida 6/66.....	7
Figura 6 – Reação radicalar do peróxido: a) decomposição térmica do peróxido, b) abstração do H do polímero, c) formação da reticulação.....	12
Figura 7 – Reações laterais do peróxido, a) cisão da cadeia, b) transferência de radical, c) dehidrohalogenação, d) oxigenação.....	13
Figura 8 – Desenvolvimento da morfologia de um TPV de cocontínuo para fase dispersa.....	17
Figura 9 – Esquema da transformação morfológica durante a vulcanização dinâmica de blendas poliméricas.....	18
Figura 10 – Formato do corpo-de-prova tipo C segundo ASTM D 412.....	33
Figura 11 – Torque e temperatura em função do tempo de mistura para a composição DBS 2.4.....	37
Figura 12 - Curvas tensão versus deformação das composições do estudo 1: a) sem a PA, b) incluindo a PA.....	39
Figura 13 – Micrografias (MEV), amostras cortadas com bisturi e extraídas em ácido acético glacial por 2h/100°C. a) blenda; b) B1.0; c) B2.0; d) D1.0; e) D2.4; f) SA; g) SP4.0; h) DBS1.4; i) DBS2.4.....	44
Figura 14 – Distribuição dos diâmetros dos domínios da fase elastomérica dispersos em uma matriz de PA-6 para a composição DBS 2.4.....	45
Figura 15 – Comportamento de dureza dos TPVs medida em Shore D.....	47
Figura 16 – Grau de inchamento da NBR reticulada em função do sistema de reticulação a) em etanol e b) em THF.....	49
Figura 17 – Resultado comparativo do inchamento em THF das composições DBS 24, NDBS 24 e PA 6/66.....	50
Figura 18 – Comportamento dos TPVs frente aos solventes apolares.....	52
Figura 19 – Comportamento dos TPVs frente ao solvente polar.....	52
Figura 20 – Resultado do ensaio de DPC dos TPVs (70h/70°C).....	54

Figura 21 – Torque de mistura para os polímeros individuais (PA e NBR) e para a blenda (PA/NBR 38/62% em fração volumétrica) em função da fração volumétrica de NBR.....	57
Figura 22 – Curvas de DSC das composições do estudo 1.....	58
Figura 23 – Curvas comparativas entre os TPVs de $X_c$ versus tempo.....	60
Figura 24 – Curvas de TGA das composições.....	61
Figura 25 – Espectroscopia do infravermelho FTIR-ATR das composições co-PA e co-PA DCP.....	62
Figura 26 – Torque versus tempo da copoliamida sem DCP até 2 minutos e com DCP a partir de 2 minutos.....	63
Figura 27 - Curvas tensão versus deformação representativas das composições do estudo 2 no ensaio de tração.....	66
Figura 28 - Micrografias (MEV), amostras cortadas com bisturi e extraídas em ácido acético glacial por 2h/100°C. a) DBSpo 2.4, b) DBS 1.4, c) DBS 2.4, d) DBS 2.6, e) DBS 2.8, f) DB 2.4_0.4, g) DB 2.4_0.8, h) DB 3.4_0.6, i) DB 3.4_1.1.....	69
Figura 29 – Micrografia da composição DBSpo 2.4 ampliada em 3000 vezes, com cristais de CaCO <sub>3</sub> sobre os domínios elastoméricos.....	70
Figura 30 - Distribuição dos diâmetros médios dos domínios elastoméricos nas amostras DBS 2.4 e DBSpo 24.....	70
Figura 31 - Comportamento de dureza dos TPVs medidas em Shore D.....	71
Figura 32 – Resultado comparativo do inchamento em THF das composições DBSpo 24, NDBSpo 24 e PA 6/66.....	72
Figura 33 - Comportamento dos TPVs frente ao solvente apolares.....	74
Figura 34 - Comportamento dos TPVs frente ao solvente polar.....	75
Figura 35 - Resultado do ensaio de DPC.....	76
Figura 36 – Curvas de DSC das composições do estudo 2.....	77
Figura 37 - Curvas do grau de cristalinidade relativa ( $X_c$ ) em função do tempo para um processo não isotérmico das composições do estudo 2.....	78
Figura 38 – Termograma comparativo para as composições DBSpo 2.4, DBS 24, Blenda, PA(6/66) e NBR reticulada.....	80
Figura 39 - Curvas tensão versus deformação (método 3) para as composições com 3, 5 e 10 php de negro de fumo e de montmorilonita 30B.....	84
Figura 40 - Curvas tensão versus deformação (método 4) para as composições com 3, 5 e 10 php de negro de fumo e de montmorilonita 30B.....	85

Figura 41 - Curvas tensão versus deformação (método 3 na camara e método 7 na extrusora) para as composições com 3 php de montmorilonita 30B e sódica.....	86
Figura 42 – Resultado de ensaios mecânicos comparativos entre os processos de preparação das composições do tipo DBSpo sem carga e as composições com argila. Em (a) valores de tensão máxima e em (b) valores de alongamento. As legendas indicam: sem carga, DBSpo 2.4 uma etapa (método 2), 3_30B_1etcam (DBSpo 2.4_3_30B método 3, 65 rpm), 3_30B_2etcam (DBSpo 2.4_3_30B método 4), 3_30B_ext (DBSpo 2.4_3_30B método 7), 3_30B_cam_200 (DBSpo 2.4_3_30B método 3, 200 rpm), 3_Na_cam_200 (DBSpo 2.4_3Na método 3, 200rpm).....	87
Figura 43 - Micrografias (MEV), amostras cortadas com bisturi e extraídas em ácido acético glacial por 2h/100°C. a) DBSpo 2.4_3_30B, b) DBSpo 2.4_3Na, c) DBSpo 2.4, d) DBS 2.4.....	89
Figura 44 - Resultado comparativo do inchamento em THF das composições DBSpo 24_3_30B, DBSpo24_3Na, NDBSpo 24 e PA (6/66).....	90
Figura 45 – Curvas de DSC das composições.....	91
Figura 46 – Curvas do grau de cristalinidade relativa ( $X_c$ ) em função do tempo para um processo não isotérmico das composições do estudo 3.....	92
Figura 47 – Termograma comparativo para as composições DBSpo 2.4, DBS 24, em relação as composições DBSpo 2.4_3_30B e DBSpo 2.4_3Na.....	93

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composições elaboradas no estudo 1.....	27
Tabela 2 – Composições de NBR com os diferentes agentes e aditivos.....	28
Tabela 3 – Composições baseadas no sistema DCP/BMI-enxofre.....	29
Tabela 4 – Composições do sistema DCP/BMI-enxofre utilizando argila.....	30
Tabela 5 – Composições do sistema DCP/BMI-enxofre utilizando o negro de fumo..	31
Tabela 6 – Propriedades mecânicas obtidas no ensaio de tração com os respectivos desvios-padrão.....	40
Tabela 7 – Resultados de propriedades mecânicas obtidas por outros autores.....	42
Tabela 8 – Valores medianos das durezas obtidas para as composições do estudo 1...46	
Tabela 9 – Valores de inchamento das composições de NBR em etanol e THF.....	48
Tabela 10 – Resistência a solventes apolar e polar para as composições do estudo 1..	51
Tabela 11 – Deformação permanente sob compressão das composições do estudo 1..	54
Tabela 12 – Dados de DPC de TPVs comerciais.....	55
Tabela 13 - Valores da transições $T_g$ e $T_m$ , $x$ e $t_{1/2}$ das composições.....	58
Tabela 14- Valores de $T_{onset}$ obtidos da análise com TGA.....	61
Tabela 15 – Propriedades mecânicas obtidas no ensaio de tração com os respectivos desvios-padrão.....	66
Tabela 16 – Valores medianos das durezas obtidas para as composições do estudo 2...71	
Tabela 17 – Resistência a solventes apolar e polar para as composições do estudo 1..	73
Tabela 19 – Deformação permanente a compressão das composições do estudo 2.....	76
Tabela 20 - Valores de $T_g$ , $T_m$ , $T_c$ , $x$ e $t_{1/2}$ das composições.....	78
Tabela 21 - Valores de $T_{onset}$ obtidos da análise com TGA.....	81
Tabela 22 – Propriedades mecânicas obtidas no ensaio de tração para negro de fumo e nontmorilonita 30B em uma etapa (método 3) com os respectivos desvios-padrão.....	83
Tabela 23 – Propriedades mecânicas obtidas no ensaio de tração para negro de fumo e montmorilonita 30B em duas etapas (método 4) com os respectivos desvios-padrão..	84
Tabela 24 – Propriedades mecânicas obtidas no ensaio de tração para montmorilonita 30B e NA em extrusão (método 7) e câmara de mistura (método 3) com os respectivos desvios-padrão.....	86
Tabela 25 - Valores da transições $T_g$ , $T_m$ e $T_c$ , $x$ e $t_{1/2}$ das composições.....	91
Tabela 26 - Valores de $T_{onset}$ obtidos da análise com TGA.....	94

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$\rho$  - densidade

$\gamma$ - tensão superficial

$\eta$ - viscosidade

$\phi$ -fração volumétrica

$\Delta G_m$  – energia livre de Gibbs para a mistura

$\Delta H_f$  – calor de fusão medido para uma amostra

$\Delta H_{fo}$  – calor de fusão do polímero considerado teoricamente 100% cristalino

$\Delta H_m$  – variação da entalpia de mistura

$\Delta S_m$  – variação da entropia de mistura

$\tau$ -torque

ABS – copolímero de (acrilonitrila-butadieno-estireno)

ACM – borracha acrílica

B- utilizado como abreviatura do BMI

BMI- bismaleimida

CBS – N-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida

CM- polietileno clorado

CR – elastômero de policloropreno

D – utilizado como abreviatura de DCP

DB - utilizado como abreviatura do sistema DCP/BMI

DBS - utilizado como abreviatura do sistema DCP/BMI/Enxofre

DCP- peróxido de dicumila

DPC – deformação permanente a compressão

DSC – calorimetria exploratória diferencial

EPDM – copolímero de (etileno-propileno-dieno)

EPM – copolímero de (etileno-propileno)

EVA – copolímero de (etileno-acetato de vinila)

IIR –copolímero de (isobutileno-isopreno) ou borracha butílica

m - massa

MBT- 2-mercapto benzotiazol

NBR- copolímero de (butadieno-acrilonitrila) ou borracha nitrílica

NR –cis-poliisopreno ou borracha natural

PA 6 – poliamida 6

PA 6/66 – copoliamida 6/66

PA 66 – poliamida 66

PBT – poli(terftalato de butila)

PC – policarbonato

PE- polietileno

PEAD – polietileno de alta densidade

PET – poli(teftalato de etileno)

PMMA – poli(metacrilato de metila)

PP – polipropileno

PPO – poli(óxido de fenileno)

PS – poliestireno

SA – utilizado como abreviatura de enxofre/acelerador

SAN – copolímero de (estireno-acrilonitrila)

SBR – copolímero aleatório de (butadieno-estireno) ou borracha de butadieno-estireno

SBS – copolímero em bloco de (estireno-butadieno-estireno)

SEBS – copolímero de (estireno-b-etileno-co-butileno-b-estireno)

SEPS – copolímero de (estireno-b-etileno-co-propileno-b-estireno)

SIS – copolímero em bloco de (estireno-isopreno-estireno)

SP - utilizado como abreviatura da resina SP 1045

SP 1045 – tipo comercial de resina fenólica

T – temperatura

$t_{1/2}$  – tempo necessário para que o sistema alcance 50% de cristalinidade relativa

$T_c$  – temperatura de cristalização

$T_g$  – temperatura de transição vítrea

TGA – análise termogravimétrica

THF – tetrahidrofurano

$T_m$  – temperatura de fusão cristalina

$T_{onset}$  – temperatura que inicia um processo de mudança

TPE – elastômero termoplástico

TPO – elastômero termoplástico olefínico

TPV - elastômero termoplástico vulcanizado

x – cristalinidade

$X_c$  - grau de cristalinidade relativa

## RESUMO

As propriedades mecânicas dos elastômeros termoplásticos vulcanizados, TPVs, dependem fortemente de sua morfologia, que por sua vez dependem dos polímeros primários, da composição, do sistema e processo de reticulação utilizados. A morfologia é definida durante a vulcanização dinâmica. Este trabalho estuda a influência do sistema de reticulação sobre as propriedades de TPVs a base de PA(6/66)/NBR (co-poliâmida PA6/66 e borracha nitrílica) em diferentes composições (40/60, 35/65, 30/70 em massa). Peróxido de dicumila, bismaleimida, resina fenólica, um sistema acelerador/enxofre e peróxido de dicumila com dois coagentes (bismaleimida e enxofre) foram utilizados como agentes reticulantes. Os TPVs foram caracterizados quanto a sua resistência mecânica, resistência a solvente, deformação permanente à compressão, morfologia e propriedades térmicas. Todos os TPVs apresentaram propriedades superiores à blenda PA(6/66)/NBR correspondente.

O sistema de cura constituído de peróxido de dicumila e bismaleimida/enxofre (DCP/BMI/enxofre) como coagentes resultou na morfologia melhor definida, e consequentemente, o TPV destacou-se por apresentar as melhores propriedades. A utilização de cargas inorgânicas, negro de fumo, N 330, ou argilas tipo montmorilonita, não trouxe benefícios aos TPVs baseados no sistema DCP/BMI/enxofre. Estes TPVs apresentaram, para as propriedades mecânicas, valores inferiores aos dos TPVs sem carga. A deformação permanente a compressão se manteve e a morfologia se apresentou cocontínua.

## ABSTRACT

The mechanical properties of thermoplastic vulcanizates, TPVs, depend strongly on their morphologies, which themselves depend on the properties of the primary polymers, the composition of the TPV and the crosslink system and crosslink process. The morphology is defined during the dynamic vulcanization. This work deals with the study of the influence of crosslink systems on TPVs based on PA(6/66)/NBR (copolyamide PA6/66 and nitrile rubber) in different compositions (40/60, 35/65, 30/70 in mass). Dicumyl peroxide, bismaleimide, phenolic resin, a sulfur-accelerated system and dicumyl peroxide with two co-agents were used as crosslinkers. TPVs were characterized by taking into account their mechanical strength, solvent resistance, compression set, morphology and thermal properties. All the TPVs exhibit better properties than the blend.

The curing system constituted by dicumyl peroxide and bismaleimide/sulfur (DCP/BMI/sulfur) as co-agents resulted in a more defined morphology, and therefore the TPV exhibited the best properties. The addition of inorganic fillers as carbon black, N 330, or clay (montmorillonite), has not brought benefits to the system based on TPVs DCP/ BMI/ sulfur. The TPVs with fillers showed lower mechanical properties than the TPVs without fillers. The compression set was also the same, while a co-continuous morphology could be observed in MEV analyses.

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Elastômeros termoplásticos (TPEs) reúnem as propriedades elásticas das borrachas em temperaturas usuais de aplicação com a facilidade de processamento dos polímeros termoplásticos em temperaturas elevadas<sup>[1-4]</sup>. Estas características são consequência da morfologia bifásica decorrente da natureza química diferenciada dos constituintes e do seu processo de obtenção. No caso dos copolímeros constituídos de blocos rígidos e flexíveis e dos termoplásticos olefínicos (TPOs) esta morfologia é definida durante a rota de síntese<sup>[5]</sup>. No caso de elastômeros termoplásticos vulcanizados (TPVs), a morfologia é definida durante o seu processo de obtenção. Dependendo, essencialmente, da natureza química, da viscosidade, da proporção dos constituintes (termoplástico/borracha), dos agentes de reticulação, da presença ou não de agentes compatibilizantes e do processo de vulcanização dinâmica propriamente dita<sup>[5-7]</sup>. Os agentes de reticulação devem, preferencialmente, atuar sobre a fase elastomérica, provocando uma rápida reticulação, *in situ*. O aumento da viscosidade da fase elastomérica, como consequência da reticulação, sob altas taxas de cisalhamento, leva a mesma a se fragmentar, gerando domínios dispersos na fase termoplástica contínua, mesmo esta estando presente em menor proporção em massa. A reticulação aumenta a resistência mecânica e química, assim como diminui, significativamente, a deformação permanente sob compressão destes materiais se comparados às blendas correspondentes, que são misturas físicas<sup>[8-11]</sup>. Dadas às características impostas pela matriz termoplástica, os TPVs apresentam as vantagens da processabilidade e da reciclabilidade dos termoplásticos sobre as borrachas termofixas convencionais. Estes são fatores responsáveis pela alta taxa de crescimento anual, entre 6 e 7%, alcançada pelos TPVs na última década, substituindo a borracha termofixa convencional em muitas aplicações, onde perfis complexos são exigidos, como exemplo: vedações de vidros para automóveis, recobrimentos de cabos, mangueiras, entre outros<sup>[12,13]</sup>.

Tendo em vista que as propriedades dos TPVs dependem de uma série de fatores que iniciam na escolha da combinação termoplástico/borracha até a otimização das condições de processamento para aquele par, muitos sistemas têm sido explorados desde a sua descoberta por Gessler<sup>[14]</sup>.

Coran e Patel<sup>[14]</sup> realizaram inúmeros estudos no intuito de obter TPVs com propriedades diferenciadas visando aplicações específicas<sup>[1,8,15]</sup>. Da diversidade de sistemas investigados apenas alguns se tornaram comercializáveis, destacando-se os TPVs a base de borrachas de copolímero de etileno e propileno (EPDM e EPM) e o termoplástico polipropileno (PP).

Impulsionado pelo mercado automobilístico, materiais com características específicas, de baixo custo de produção, baixa densidade, resistentes a óleos e temperaturas elevadas estão sendo exigidos. Neste particular, poliamidas/ borrachas nitrílicas merecem destaque. Dentro desta classe, Coran et al<sup>[14,16]</sup>, desenvolveram em câmara de mistura, TPVs a base de poliamidas, como PA 6, PA 66, PA 69, PA 10 e borracha nitrílica, NBR, com 33 e 39 % em acrilonitrila, composição 35/65, (em massa). Diferentes agentes reticulantes com destaque ao enxofre, a bismaleimida, os peróxidos e a resina fenólica (SP1045) foram aplicados<sup>[14]</sup>. Estes autores observaram que, quando temperaturas de processamento superiores a 200°C foram utilizadas para a fusão da poliamida um mecanismo de autorreticulação da NBR pode ocorrer, efeito que contribuiu positivamente para as propriedades finais do TPV. A partir de 2000 destacam-se: Mehrabzadeh e Delfan<sup>[17]</sup> apresentando TPVs PA 6/NBR (40/60) utilizando reticulantes como: o enxofre, o peróxido de dicumila e a resina fenólica, obtendo melhor desempenho em termos de inchamento em óleo e propriedades mecânicas para o sistema baseado em resina fenólica. Kumar et al<sup>[18]</sup> estudaram o comportamento de fluxo de TPVs a base de PA (6/66) e NBR para diferentes proporções de PA/NBR (70/30, 50/50, 30/70) reticulados com peróxido de dicumila com e sem o uso de polietileno clorado, como agente compatibilizante, obtendo TPVs com domínios elastoméricos muito uniformes. Chowdhury et al<sup>[19,20]</sup>, descreveram TPVs de PA/NBR a partir de um terpolímero de PA 6, PA 66, PA 610 e uma NBR carboxilada reticulada com enxofre e aceleradores, obtendo um material com boa resistência em óleo e morfologia com aspecto homogêneo, principalmente para a composição 40/60 de PA/NBR. Gomes et al<sup>[21]</sup> estudaram o comportamento sob fluência de TPVs a base de PA 6/NBR (28% acrilonitrila), composição 50/50, com diferentes aditivos, constatando que estes tem grande efeito sobre a fluência destes materiais.

Em um dos estudos realizados por Jacobi et al<sup>[6]</sup>, mostrou-se que é possível obter, também, TPVs com boa resistência a solventes apolares, a partir de PP cristalino

e SBR epoxidada. O inchamento em solventes apolares ficou reduzido em 80% quando SBR epoxidada em 70% substitui a SBR convencional, comprovando desta forma que é a fase elastomérica a maior responsável pelo inchamento em solventes, na temperatura ambiente.

Coran et al<sup>[14,16,22]</sup> afirmam que a resistência à tração e o alongamento alcançados por TPVs estão relacionados com a sua morfologia. Valores de tensão e alongamento da ordem de 20 MPa e 500%, respectivamente, podem ser alcançados com domínios elastoméricos em torno de 5 µm. A morfologia é definida durante a vulcanização dinâmica e depende, entre outros fatores, do sistema de cura que, além do agente principal, pode envolver coagentes<sup>[1,23,24]</sup>.

Grimma et al<sup>[25]</sup> ao reticular borracha EPDM da forma convencional, com peróxido de dicumila (DCP) combinado com enxofre ou agentes doadores de enxofre, como o 2-mercapto benzotiazol (MBT), obtiveram uma borracha termofixa com alto módulo e alta resistência à ruptura. Observaram, no entanto, que um dos inconvenientes para este sistema, é uma redução na resistência ao envelhecimento da borracha em temperaturas elevadas<sup>[26]</sup>, atribuída as pontes sulfídicas. No entanto, ao introduzirem a bismaleimida (BMI) como terceiro componente, um material com maior resistência à temperatura, sem perda das demais propriedades mecânicas foi obtido<sup>[27]</sup>.

## 1.2 OBJETIVO

O propósito deste trabalho foi o desenvolvimento de TPVs que apresentassem as seguintes características: boas propriedades mecânicas, elevada tensão máxima e alongamento, a fim de garantir a integridade dos artigos produzidos com este material. Resistência a solventes apolares, para uma possível aplicação em ambientes com estes solventes. Boa estabilidade térmica e dimensional, para aplicações que exijam resistência e integridade do produto em temperaturas superiores a TPEs convencionais. Utilização de matéria-prima e tecnologia nacionais para a obtenção dos TPVs.

Para atingir este objetivo TPVs a base de PA (6/66)/NBR foram obtidos utilizando-se diversos agentes de reticulação. A PA 6/66 foi escolhida pela sua resistência a temperatura e a NBR pela sua reconhecida resistência a solventes apolares enquanto as demais propriedades como resistência a tração, alongamento, e deformação permanente por compressão, devem ser alcançadas pelo sistema de reticulação utilizado.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 POLÍMEROS

#### 2.1.1 Borracha Nitrílica – NBR

A borracha nitrílica (copolímero de butadieno-acrilonitrila) é um copolímero de butadieno (BR) e acrilonitrila (ACN) produzido por polimerização em emulsão, com especificações definidas pelo nível de acrilonitrila e pela viscosidade Mooney do polímero resultante.

O monômero de butadieno copolimeriza em três estruturas distintas: trans, cis e vinil 1,2. A configuração trans está em maior porcentagem em uma borracha nitrílica típica (cerca de 78%). A configuração cis (cerca de 12%) ocorre de modo estatístico e serve para evitar a cristalização do polímero devido a configuração trans. A configuração vinil 1,2 (cerca de 10%) apresenta grupos vinílicos livres que permitem ramificação e frequentemente são responsáveis pela formação de gel (formação de polímero insolúvel). Os grupos acrilonitrila são inseridos de modo estatístico tipo: cabeça-cauda, cabeça-cabeça e cauda-cauda<sup>[28]</sup>. A Figura 1 apresenta a estrutura dos grupos butadieno e acrilonitrila.

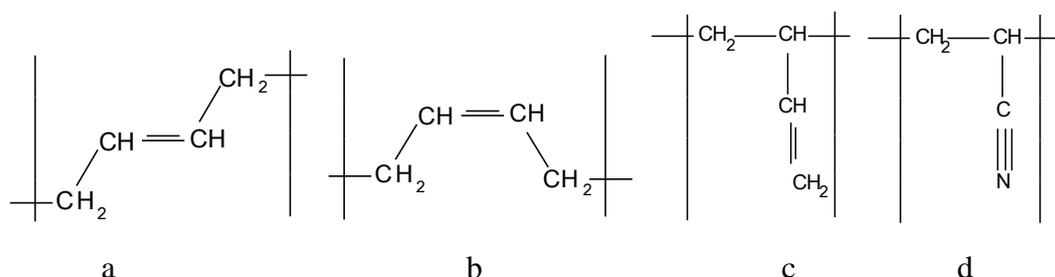


Figura 1 - Estrutura das unidades de butadieno e acrilonitrila: a) BR trans, b) BR cis, c) BR vinil 1,2, d) acrilonitrila.

A estrutura da NBR é apresentada na Figura 2. A presença do grupamento acrilonitrila confere algumas propriedades em função de sua polaridade como: resistência a óleos e solventes apolares. A polaridade e conseqüentemente, a resistência química aumenta com o teor de acrilonitrila. Outras propriedades deste elastômero são, a resistência ao calor, à abrasão, a água, baixa permeabilidade a gases e propriedades antiestáticas. As aplicações típicas deste elastômero são selos de válvulas, diafragmas,

vedantes, produtos resistentes a combustíveis apolares e a água, tais como: mangueiras para combustível, revestimentos de rolos, luvas industriais, solados especiais<sup>[29]</sup>.

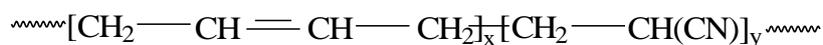


Figura 2 – Representação esquemática da estrutura de uma NBR

### 2.1.2 Poliamida – PA

As poliamidas foram os primeiros plásticos de engenharia utilizados e compreendem uma gama de materiais poliméricos que depende dos monômeros empregados na sua produção. A poliamida 6 (PA 6) e a poliamida 66 (PA 66) continuam sendo as poliamidas mais utilizadas. A combinação de propriedades mecânicas e térmicas justifica sua utilização em várias áreas da engenharia tais como o setor automotivo e eletrônico<sup>[30]</sup>.

As poliamidas termoplásticas são produzidas industrialmente por reações de condensação de compostos bifuncionais. Em geral a partir de compostos que contenham o grupo amida e o grupo carboxila<sup>[31]</sup>.

A poliamida PA 6 ( $\epsilon$ -policaprolactama), um homopolímero, é formada a partir de um aminoácido chamado  $\epsilon$ -caprolactama.

A síntese da PA 6 ocorre através da abertura do anel do monômero  $\epsilon$ -caprolactama, o que provoca a formação de uma bifuncionalidade que, ao reagir com seus outros monômeros, formará uma cadeia polimérica<sup>[32]</sup>. A estrutura da poliamida PA 6 é representada na Figura 3.



Figura 3 – Representação esquemática da estrutura da poliamida 6.

As características das poliamidas são determinadas principalmente pelo grupo amida (-CO-NH-). As ligações de outros componentes são feitas no início e no final do grupamento amida. As propriedades das poliamidas dependem de sua estrutura. A separação dos grupos -NH- e -CO- afeta a força intermolecular presente na cadeia. A força coesiva de uma poliamida diminui com o aumento de unidades -CH<sub>2</sub>-. A temperatura de fusão e a capacidade de absorção de água, por exemplo é maior para a

PA 6 que para a PA 11, devido a sua maior polaridade e a formação de ligações de hidrogênio presente entre os grupos amida.

A cristalinidade das poliamidas pode variar bastante sendo dependente da velocidade de resfriamento, no caso de seu processamento, e quanto mais alta a velocidade, menor a cristalinidade.

Independente de sua estrutura as poliamidas são caracterizadas pelas seguintes propriedades: alta resistência mecânica, rigidez e dureza, alta temperatura de distorção ao calor, alta resistência ao desgaste, boas propriedades de deslizamento, boa capacidade de amortecimento, boa resistência a solventes, combustíveis e lubrificantes, boa processabilidade. As poliamidas são atóxicas e o teor de umidade modifica as suas propriedades mecânicas.

No caso da PA 6 suas principais características são: muito dura e tenaz, apta para formar filmes<sup>[31]</sup>.

A PA 66 (polihexametileno-adipamida), um copolímero, resultante da condensação de um diácido com uma diamina, com a eliminação de moléculas de baixa massa molecular, como água e amônia. A polimerização industrial da PA 66 inicia-se com a formação do hexametileno-adipamida através da reação do ácido adípico com a hexametileno-diamina. Este produto, denominado sal de náilon, permite a equimolaridade e, conseqüentemente, evita a heterogeneidade no tamanho das cadeias do polímero. A seguir, o sal de náilon, insolúvel em meio aquoso, é removido da solução, é seco e levado ao reator de polimerização para a formação da PA 66, que irá ocorrer em altas temperaturas. Tanto na formação do sal de náilon como na polimerização ocorre a formação e liberação de uma molécula de água, que deverá ser continuamente removida durante a polimerização para que ocorra um deslocamento no equilíbrio no sentido da formação do polímero, ou seja, ocorra um elevado índice de conversão<sup>[33-35]</sup>. A estrutura da poliamida PA 66, é representada na Figura 4.

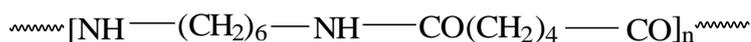


Figura 4 – Representação esquemática da estrutura da poliamida 66.

No caso da PA 66 suas principais características são: tenacidade, boa rigidez, permite a produção de fibras, chapas, tarugos, tubos, revestimentos, peças moldadas.

A copoliâmida PA 6/66 também possui características mecânicas e térmicas interessantes, além disso, funde em temperatura bem menor que as poliamidas PA 6 e PA 66. A temperatura de fusão da PA 6/66 é de 195°C<sup>[36]</sup>, a fusão da PA 6 está entre 250 e 290°C, enquanto a PA-66 fica entre 290 - 300°C<sup>[30]</sup>. Neste trabalho optou-se por utilizar esta poliamida, devido principalmente a esta característica, pois facilita o processamento no estado fundido, sem prejudicar os demais componentes da composição (aceleradores, reticulantes, borracha). A PA 6/66 é obtida através da polimerização da caprolactama e hexametileno-diamina com ácido adípico<sup>[36]</sup>. A estrutura da PA 6/66 está representada na Figura 5.

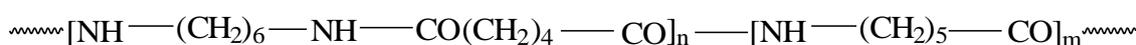


Figura 5 – Representação esquemática da estrutura da poliamida 6/66.

## 2.2. TERMODINÂMICA DE BLENDA POLIMÉRICAS

Misturas de espécies diferentes de polímeros resultam usualmente em duas fases imiscíveis, devido a razões termodinâmicas<sup>[37]</sup>. O comportamento de fase das misturas de polímeros é determinado, geralmente, pelo parâmetro termodinâmico  $\Delta G_m$ , variação da energia livre de Gibbs para a mistura, que é dada pela equação:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (2.1)$$

onde,  $\Delta H_m$  = variação da entalpia de mistura,  $\Delta S_m$  = variação da entropia de mistura, T = temperatura absoluta.

O valor da variação de entropia de mistura,  $\Delta S_m$ , geralmente é muito pequeno em blendas poliméricas devido a alta massa molecular dos polímeros. Este fato combinado com a variação de entalpia de mistura,  $\Delta H_m$ , que em geral é positiva para a maioria dos polímeros apolares, dificulta a obtenção de um  $\Delta G_m$  negativo ( $\Delta G_m < 0$ ), que é um requisito termodinâmico para a mistura homogênea ocorrer de forma espontânea. Devido a este aspecto termodinâmico, o número de blendas miscíveis é muito limitado.

A miscibilidade em uma escala molecular pode ser melhorada, quando certas interações específicas estão envolvidas, resultando em um  $\Delta H_m$  negativo. Consequentemente  $\Delta G_m$  pode ser negativo, tendo em vista que o valor de  $\Delta S_m$  é muito pequeno. Estas interações podem variar de acordo com as forças envolvidas, ligações de hidrogênio, íon-dipolo, dipolo-dipolo, interações doador-aceptor.

As relações termodinâmicas envolvidas na mistura de polímeros (moléculas de alta massa molecular) e solventes orgânicos (moléculas de baixa massa molecular), tem tido sucesso para prever a miscibilidade<sup>[38]</sup>. Porém a previsão de miscibilidade de pares de polímeros é consideravelmente complicada porque as moléculas geralmente possuem alta massa molecular, e seus segmentos ficam contidos pelos segmentos das moléculas vizinhas. Como resultado eles não podem se mover de forma independente, dificultando a previsão da miscibilidade de misturas poliméricas. Há diversos fatores termodinâmicos ou não que podem influenciar a miscibilidade tais como: o baixo valor de  $\Delta S_m$ , a mudança de volume na mistura, a polidispersão de massas moleculares, a heterogeneidade da composição molecular, a morfologia complexa pelos polímeros e suas misturas, a baixa relaxação de tensão e deformação e a influência das condições de processamento.

Do ponto de vista tecnológico<sup>[5]</sup> as blendas usuais são aquelas denominadas compatíveis. Compatibilização tecnológica, portanto é um processo que melhora as propriedades de uma blenda para torná-la usual. Estas técnicas de compatibilização podem ser mecânicas ou químicas. Tais técnicas, entretanto, não tornam os polímeros miscíveis apenas melhoram suas propriedades para uso prático.

### **2.3 ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS (TPEs)**

Um Elastômero Termoplástico (TPE) é um material elastomérico com propriedades e performance funcional similar aqueles de uma borracha reticulada convencional, entretanto pode ser processado no estado fundido como um polímero termoplástico<sup>[39,40]</sup>. O campo dos TPEs tem crescido rapidamente na indústria do plástico e da borracha<sup>[41]</sup>, principalmente aqueles baseados em composições de poliolefinas e elastômeros. Estes TPEs são comumente designados como TEOs (elastômeros termoplásticos olefínicos) e consistem de simples blendas poliméricas<sup>[39]</sup> formados normalmente por termoplásticos olefínicos como PP, PE e elastômero tipo EPDM. Há várias aplicações para estes materiais tais como: perfis, mangueiras, revestimentos para conferir maciez, entre outros. Os TPEs de PP/EPDM, também têm sido utilizados como modificadores de impacto (tenacificadores), ou como agentes compatibilizantes em blendas com polipropileno<sup>[40]</sup>.

Outro tipo de TPEs são aqueles baseados em blocos estirênicos. Estes foram um dos primeiros TPEs a serem investigados e atualmente são muito utilizados. Sua estrutura molecular muito simples, uniforme e reprodutível tem levado os copolímeros

estirênicos em bloco a serem utilizados como modelos para o desenvolvimento de novos tipos de TPEs. Muitos dos TPEs estirênicos tem a estrutura poli(estireno-b-butadieno-b-estireno) chamado SBS ou poli(estireno-b-isopreno-b-estireno) chamado SIS. A estrutura de fase dos SBS, SIS e outros polímeros similares seguem a chamada teoria dos domínios. Esta teoria postula que os segmentos de poliestireno existem como regiões esféricas isoladas, ou domínios, dentro da fase elastomérica. A presença de insaturação nos blocos de polibutadieno e poliisopreno no SBS e SIS, respectivamente, limita sua utilização, pois reduz a resistência à oxidação e ao ozônio prejudicando as propriedades mecânicas destes TPEs. Entretanto os copolímeros estirênicos em bloco podem ser modificados quimicamente para melhorar propriedades. A modificação mais efetiva é a hidrogenação dos blocos de butadieno e isopreno, formando etileno-butileno ou etileno-propileno respectivamente. Isto produz copolímeros em blocos denominados SEBS (estireno-b-etileno-co-butileno-b-estireno) ou SEPS (estireno-b-etileno-propileno-b-estireno) com blocos intermediários completamente saturados e com melhor resistência a degradação<sup>[42]</sup>.

#### **2.4 ELASTÔMERO TERMOPLÁSTICO VULCANIZADO (TPV)**

Os TPVs são outra classe de TPEs<sup>[27]</sup>, onde a fase elastomérica é vulcanizada dinamicamente. A vulcanização dinâmica é um processo de vulcanização de um elastômero, durante a mistura com um termoplástico no estado fundido, que resulta em uma nova classe de materiais denominada elastômero termoplástico vulcanizado (TPV). Morfologicamente os TPVs são caracterizados pela presença de partículas de elastômero reticulado finamente dispersas e distribuídas homoganeamente numa matriz termoplástica contínua. Partículas pequenas e mais reticuladas fornecem melhores propriedades físicas e químicas<sup>[27,43]</sup>. Muitos tipos de TPEs macios foram desenvolvidos<sup>[44]</sup>. Entretanto a demanda de alguns setores, como o automotivo, exigiram propriedades diferenciadas tais como: resistência a UV, resistência a temperaturas (no mínimo 80°C), aos combustíveis e óleos, sem perda estrutural ou diminuição do tempo de vida útil da peça. A forma de atingir estas e outras propriedades com os TPEs foi pela reticulação da fase elastomérica, produzindo os TPVs.

O processo de vulcanização dinâmica foi atribuído primeiramente a Gessler em 1962. O primeiro TPV comercial surgiu em 1972. Ele foi produzido por W.K.Fisher e era constituído de PP/EPDM, com a fase de EPDM parcialmente reticulada com peróxido. Em 1978 foram realizadas melhorias significativas por Coran e Patel<sup>[27]</sup>,

obtendo-se melhores propriedades destas composições. Composições PP/EPDM foram também estudadas por Sabet Abdou-Sabet e Fath em 1982, que usou reticulantes que melhoraram ainda mais as propriedades de fluxo destes compostos.

Muitas composições contendo diferentes combinações de tipos de borrachas e termoplásticos foram desenvolvidas em 1980 por Coran e Patel<sup>[14,45,46]</sup>. Dentre os polímeros estudados tem-se: borracha butílica (IIR), borracha de etileno propileno dieno (EPDM), borracha natural (NR), borracha de butadieno (BR) borracha de estireno butadieno (SBR), etileno acetato de vinila (EVA), borracha acrílica (ACM), polietileno clorado (CM), policloropreno (CR), borracha nitrílica (NBR), polipropileno (PP), polietileno (PE), poliestireno (PS), acrilonitrila butadieno estireno (ABS), estireno acrilonitrila (SAN), polimetilmetacrilato (PMMA), poli tereftalato de butileno (PBT), poliamida (PA), policarbonato (PC). Poucos destes compostos se tornaram comerciais, pois a maiorias destas composições não eram tecnologicamente compatíveis e necessitavam etapas adicionais para compatibilização. Os TPVs comerciais mais comuns baseiam-se em composições de EPDM e PP e em uma menor extensão borracha butílica, natural ou borracha nitrílica com PP. Dentre os principais produtores comerciais de TPVs a base de PP/EPDM tem-se: Advanced Elastomer Systems (AES): Santoprene®; DSM Thermoplastic Elastomers: Sarlink®; Softer SpA: Forprene®; Himont: Dutralene®; and Mitsui: Milastomer® entre outros.

Misturas poliméricas são preparadas, geralmente no estado fundido, em solução ou na forma de látex. A técnica mais utilizada para sua produção é no estado fundido. Estas técnicas podem ser contínuas como a extrusão, obtidas geralmente em extrusoras de rosca dupla ou em misturadores internos para processos descontínuos (batelada).

Há diversas aplicações para os TPVs, em variados setores tais como: mecânica (selos), automotiva (mangueiras), industrial (tubos), elétrica (revestimento de cabos)<sup>[43]</sup>. Estes setores tentam substituir a borracha termofixa e inclusive o termoplástico por TPVs, em muitas aplicações.

## **2.5 SISTEMAS DE RETICULAÇÃO**

Vários agentes de reticulação têm sido utilizados para reticulação de PP/EPDM<sup>[39,47]</sup>, destacando-se os peróxidos, as resinas fenólicas, as bismaleimidas, silanos. Os peróxidos são grandemente utilizados na produção de TPVs, principalmente com o auxílio de coagentes. Os coagentes podem minimizar efeitos indesejados provocados por reações competitivas que podem ocorrer com alguns polímeros<sup>[39,48]</sup>.

Sistemas baseados em enxofre e aceleradores também são utilizados, mas às vezes, podem trazer prejuízo a propriedade de resistência a temperatura elevada, assim como o enxofre pode sofrer degradação parcial devido as elevadas temperaturas de fusão dos termoplásticos durante o processamento<sup>[47]</sup>.

As resinas fenólicas são produtos da policondensação de fenóis e aldeídos, podendo ser classificadas geralmente em duas classes principais: resóis e novolacas. Estas duas classes possuem diferenças estruturais e na reatividade, que ocorrem devido a variações na razão molar no fenol e aldeído e ao pH utilizado na sua preparação. Os resóis são caracterizados geralmente pela presença de grupos metilol reativos e unidades dimetiléter, enquanto as novolacas não possuem grupos metilol reativos e, portanto, não podem atuar como agentes de reticulação<sup>[47]</sup>.

Os resóis apresentam boas propriedades a altas temperaturas e tem sido utilizados extensivamente na produção de TPVs a base de EPDM, utilizando resinas alquifenólicas, como a resina comercial SP 1045, e compostos contendo halogênio, como  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ , que funcionam como catalisador da reação de reticulação. Durante a reticulação pontes de éter são rompidas inicialmente, produzindo unidades mono fenólicas tendo cátions benzílicos. Estes cátions benzílicos reagem com a insaturação do EPDM para realizar a reticulação.

Misturas de PP/EPDM podem ser reticuladas por enxertia com silanos, na presença de pequenas quantidades de peróxido<sup>[45]</sup>. A enxertia, a hidrólise e a condensação devem ocorrer em uma única etapa para promover a reticulação.

### **2.5.1 Peróxidos**

Uma atenção especial será dada a reticulação de polímeros com peróxidos, pois este foi o sistema mais estudado neste trabalho. Neste tipo de reticulação há vários mecanismos competindo entre si. A predominância de um sobre os demais dependerá do tipo de polímero, do tipo de peróxido, da concentração do peróxido e da presença de outras espécies reativas, como coagentes. Os peróxidos<sup>[47]</sup> são bastante conhecidos e utilizados desde 1915 na reticulação de borracha natural. Após a obtenção de excelentes resultados na reticulação de NR com peróxido de dicumila, DCP, vários outros peróxidos foram desenvolvidos. O mecanismo de reticulação de polímeros com peróxidos se divide em três etapas sucessivas, conforme apresentado na Figura 6.

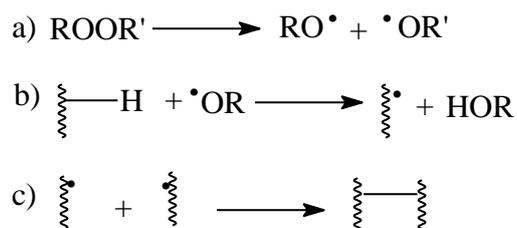


Figura 6 – Reação radicalar do peróxido: a) decomposição térmica do peróxido, b) abstração do H do polímero, c) formação da reticulação.

A primeira etapa é a decomposição homolítica do peróxido e a geração de radicais livres, sendo esta, a etapa determinante da velocidade da reação (Figura 6 a). A segunda etapa é a abstração de átomos de hidrogênio da cadeia polimérica, resultando na decomposição do peróxido em produtos secundários e radicais poliméricos (Figura 6b). A etapa final consiste na combinação de dois radicais poliméricos para formar a reticulação entre carbonos (ligações C-C) (Figura 6c)<sup>[47]</sup>.

Entretanto há reações concorrentes, que competem pelos radicais formados. Algumas destas reações prejudicam a reticulação promovendo quebras nas ligações dos polímeros ou simplesmente consomem o peróxido de forma não produtiva, tais como, a desproporcionação ou cisão  $\beta$  da cadeia ocorrem durante o processo de reticulação (Figura 7).

As reações concorrentes são:

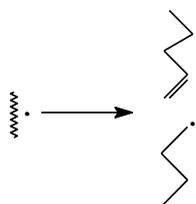
a) cisão da cadeia principal do polímero - ocorre devido a um rearranjo eletrônico, onde a cadeia do polímero é quebrada formando uma estrutura com ligação dupla e um radical (Figura 7a). Neste caso a estrutura do polímero utilizado é o principal fator determinante da cisão, quando se utiliza coagentes estes minimizam a reação de cisão reagindo e estabilizando os radicais formados.

b) transferência de radical - estas reações ocorrem removendo hidrogênio de um componente presente, como um antioxidante, antiozonante, por exemplo, formando um radical mais estável e reduzindo a reticulação (Figura 7b).

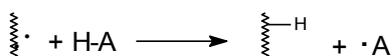
c) dehidrohalogenação - processo pelo qual polímeros halogenados perdem o halogênio da cadeia principal gerando cadeias com várias ligações insaturadas. Esta reação promove a descoloração e degradação de polímeros halogenados (Figura 7c).

d) oxigenação - o oxigênio pode reagir com o radical polimérico antes do mesmo acoplar e formar a reticulação, formando um hidroperóxido, que pode ser decomposto

posteriormente por aquecimento e quebrar a cadeia principal do polímero. Esta reação geralmente acontece na superfície devido à baixa solubilidade do oxigênio nos elastômeros. A ausência de oxigênio no processo reduz esta reação (Figura 7d).



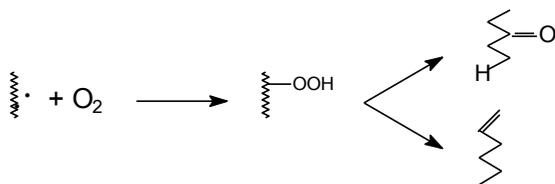
a) cisão da cadeia



b) transferência de radical



c) dehidrohalogenação



d) oxigenação

Figura 7 – Reações laterais do peróxido, a) cisão da cadeia, b) transferência de radical, c) dehidrohalogenação, d) oxigenação.

As composições de borracha incluem uma série de ingredientes tais como óleos, cargas, agentes de cura, antioxidantes, entre outros. Estes componentes auxiliam na redução de custo ou melhoram a performance do produto final, mas também podem contribuir para reações laterais indesejáveis<sup>[49]</sup>. Os radicais formados pelos peróxidos são muito reativos e qualquer dos componentes presentes, assim como o tipo de polímero utilizado, pode exercer um efeito pronunciado na reticulação.

Os coagentes são utilizados para minimizar reações de cisão, pois eles estabilizam os radicais poliméricos, assim como melhoram as propriedades físicas e a processabilidade de elastômeros reticulados com peróxidos. Estes radicais estabilizados também participam da reticulação. Como a maioria dos coagentes possui insaturação

terminal, pode-se esperar que o principal mecanismo de reticulação com a borracha seja a adição/polimerização. Este mecanismo tem sido confirmado pela perda da insaturação do coagente durante a reticulação.

Para alguns sistemas poliméricos os coagentes são um componente necessário para a reticulação<sup>[47]</sup>. Alguns benefícios proporcionados pelos coagentes são: melhorar a resistência ao envelhecimento, proporcionar alto módulo, resistência à tensão, resistência ao rasgo, dureza elevada, melhor deformação permanente a compressão (DPC), diminuição da viscosidade Mooney, melhorar a adesão borracha/metal<sup>[47,50,51]</sup>.

Os coagentes são agrupados em duas categorias, baseado no efeito da taxa de cura. O primeiro tipo inclui os acrilatos, metacrilatos e maleimidias que tendem a aumentar a reticulação e provocam a diminuição do tempo de segurança do processo (scorch). A maioria destes coagentes contém insaturações facilmente acessíveis, sem hidrogênios alílicos, de modo a reagir inteiramente via adição e não por abstração de hidrogênio. A segunda classe de coagentes inclui homo e copolímeros diênicos, espécies alílicas, como trialil cianurato, trialil isocianurato e dialil ftalato<sup>[47,50]</sup>. Estes aumentam efetivamente a eficiência da reticulação, sem aumentar a taxa de cura ou afetar o tempo de scorch. Este grupo apresenta insaturação vinílica facilmente acessível para adição de radical e um número abundante de hidrogênios alílicos facilmente abstraíveis. A adição é o mecanismo predominante e mais comum, mas a abstração também pode ocorrer.

O mecanismo pelo qual o coagente aumenta a reticulação tem sido muito discutido<sup>[47]</sup>. Uma das teorias diz que o coagente reage diretamente com o radical polimérico antes de ocorrer reações concorrentes. Deste modo o coagente é enxertado no polímero formando um radical polimérico mais estável com uma maior probabilidade de formar uma reticulação com outro radical polimérico. O coagente torna-se parte do mecanismo de reticulação. Outra teoria diz que radicais primários produzidos pelo peróxido simplesmente homopolimeriza as moléculas coagentes promovendo a formação de um reforço ocasionado por interpenetração durante a vulcanização.

O estado atual da ligação química do coagente na reticulação da borracha é uma combinação destes dois cenários. A maioria dos coagentes são materiais relativamente polares e não são facilmente miscíveis com borrachas apolares. Uma mistura adequada pode promover reações de homopolimerização do coagente podendo ligar-se covalentemente a matriz de borracha.

Comparando-se a reticulação de borrachas com enxofre e com peróxidos, a ligação carbono-carbono obtida pela reticulação com peróxido é mais forte e semelhante às ligações já existentes ao longo da cadeia polimérica. Os produtos de decomposição dos peróxidos não são incorporados no retículo do polímero. Na reticulação com enxofre as ligações polisulfídicas são mais flexíveis, mas não tão resistentes quanto às ligações carbono-carbono do peróxido, sendo que estas diferenças promovem propriedades físicas distintas. Em um ponto de reticulação à medida que o número de átomos de enxofre aumenta, diminui a energia de dissociação, podendo ocorrer quebra de ligações polisulfídicas ocasionadas por energia mecânica ou térmica, pois são ligações mais fracas, se comparadas às ligações carbono-carbono formada por peróxidos. Isto implica em diferenças nas propriedades finais, possibilitando as ligações carbono-carbono, provenientes da reticulação com peróxido um melhor comportamento para a deformação permanente a compressão (DPC), resistência ao envelhecimento, resistência a óleos e resistência a produtos químicos, além de melhores propriedades elétricas se comparadas aos reticulados com enxofre. Na reticulação com peróxido não há o risco de reversão, como ocorre na reticulação com enxofre, além de permitir a cura em temperaturas elevadas. O peróxido também possibilita a reticulação de polímeros saturados e insaturados, ao contrário do enxofre que reticula apenas polímeros com ligações insaturadas. A reticulação com peróxidos, entretanto, é difícil de controlar e produz reticulados mais heterogêneos que a reticulação com enxofre<sup>[26,52]</sup>. As ligações polisulfídicas, por sua vez, apresentam melhor resistência a abrasão e ao rasgo a quente, também permitem larga extensão em óleo dos compostos, não são prejudicadas pela presença de oxigênio no ambiente da reticulação e, dependendo do tipo de acelerador utilizado, pode-se controlar os tempos de *scorch*, ou seja o tempo necessário para evitar a ocorrência de reticulação prematura, agregando segurança na reticulação e no processamento.

A NBR, elastômero utilizado neste trabalho, pode ser reticulada com enxofre ou com peróxidos. O mecanismo de reticulação da NBR com peróxido ocorre principalmente pela abstração de hidrogênio nas unidades de butadieno. O aumento da concentração de peróxido na formulação pode produzir menor alongamento, alto módulo, menor deformação permanente a compressão (DPC), menor inchamento em óleo e melhor resistência ao envelhecimento<sup>[47]</sup>.

## 2.6 MORFOLOGIA DE TPVS

A morfologia de um material é definida pela organização a nível microscópico envolvendo, forma, tamanho, orientação, domínios, a estrutura de grupos de moléculas e seus contornos. A morfologia de blendas é uma descrição qualitativa do arranjo espacial dos componentes de fase das blendas.

Vários estudos foram realizados sobre a morfologia de blendas poliméricas e concluíram que a mesma é dependente dos seguintes parâmetros <sup>[45]</sup>:

- a) da viscosidade dos componentes individuais;
- b) da razão dos componentes;
- c) da tensão interfacial entre dois componentes poliméricos;
- d) de outros ingredientes (extensores, estabilizantes, lubrificantes, etc.);
- e) das condições de processamento (como taxa de cisalhamento, temperatura, tipo de fluxo durante o processo, etc.)

A morfologia de uma blenda polimérica imiscível pode ser imaginada como uma emulsão em que um líquido é disperso em outro. Quando a fração da fase dispersa excede um valor crítico, uma região de composição pode existir onde a blenda exibe uma fase cocontínua. Esta morfologia cocontínua pode ser considerada como a estrutura intermediária em que a inversão de fase ocorre e a fase dispersa torna-se a fase matriz e vice-versa. O ponto médio da região de inversão de fase é expresso, geralmente, por<sup>[45]</sup>:

$$\frac{\eta_1 \cdot \phi_2}{\eta_2 \cdot \phi_1} = 1 \quad (2.2)$$

em que  $\eta_1$  e  $\eta_2$  representam a viscosidade do fundido dos componentes puros, enquanto  $\phi_1$  e  $\phi_2$  são as frações em volume dos componentes na inversão de fase.

As propriedades mecânicas das blendas dependem não somente do tipo e do conteúdo dos componentes, mas também das morfologias de fase e das interações entre as fases. A definição da morfologia, a compatibilidade termodinâmica e as interações entre os componentes poliméricos e os parâmetros de reticulação da fase borracha dispersa determinam as propriedades finais dos TPVs<sup>[9]</sup>. De acordo com Radusch et al<sup>[53,54]</sup>, a morfologia obtida pela vulcanização dinâmica deve ser constituída por uma dispersão fina de muitas partículas de borracha envolvidas pela matriz termoplástica. Partículas entre 0,5 e 2,0  $\mu\text{m}$  garantem propriedades mecânicas de alto nível. O problema de obter tal morfologia está relacionado a dificuldade de dispersar o elastômero no termoplástico<sup>[53]</sup>, que deverá formar a matriz no final do processo. Normalmente, somente gotas de baixa viscosidade, em uma matriz de alta viscosidade,

são hábeis para se dispersar de forma efetiva. Em campos de fluxo cisalhante é impossível destruir efetivamente uma gota se a razão de viscosidade da fase dispersa para a fase matriz for maior que 1. Entretanto, no caso da vulcanização dinâmica, é necessário realizar uma inversão na morfologia de fase caracterizada pela fase matriz representando aquela de menor conteúdo. Portanto, não é a deformação por cisalhamento que deve ser o mecanismo principal de mistura, mas, principalmente, a deformação elongacional que é requerida como uma pré-condição para um processo de dispersão efetivo. Uma morfologia de fase cocontínua no início do processo de mistura é um pré-requisito para gerar ao final a morfologia de fase dispersa<sup>[45,55]</sup>. No caso dos TPVs, o processo de reticulação faz aumentar muito a viscosidade da borracha<sup>[53,56]</sup>, aumentando a tensão na fase elastomérica, até um nível crítico, que resulta na ruptura das estruturas cocontínuas em pequenas partículas. O período de transformação da fase cocontínua em ilhas de borracha em uma matriz termoplástica é muito curto. A reticulação das moléculas de borracha aumenta a viscosidade das partículas de borracha e previne a coalescência das mesmas. O desenvolvimento da morfologia de fase cocontínua para morfologia de fase dispersa é representada na Figura 8.

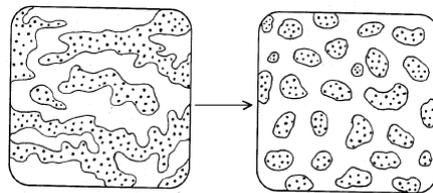


Figura 8 – Desenvolvimento da morfologia de um TPV de cocontínuo para fase dispersa [45].

A razão de viscosidade entre a fase elastomérica e a termoplástica aumenta durante a reticulação. Neste momento começa a ocorrer um mecanismo de dispersão do componente borracha altamente viscoso na matriz termoplástica de baixa viscosidade.

A razão em volume  $\phi_{\text{borracha}} > \phi_{\text{termoplástico}}$  e  $\eta_{\text{borracha}} > \eta_{\text{termoplástico}}$ , tem um papel importante na formação da morfologia típica dos TPVs. Entretanto deve haver a formação de uma estrutura cocontínua da blenda ocorrer antes da reticulação da fase borracha para que ocorra a inversão de fase.

Para produzir as deformações necessárias na fase borracha, altamente viscosa e cocontínua, tensões elongacionais sob fluxo elongacional devem atuar sobre esta fase. Estas deformações são essenciais para o estiramento dos domínios cocontínuos, que se apresentam no formato de tiras, para iniciar a quebra destas tiras em partículas dispersas

durante o processo de vulcanização dinâmica, conforme exibido esquematicamente na Figura 9.

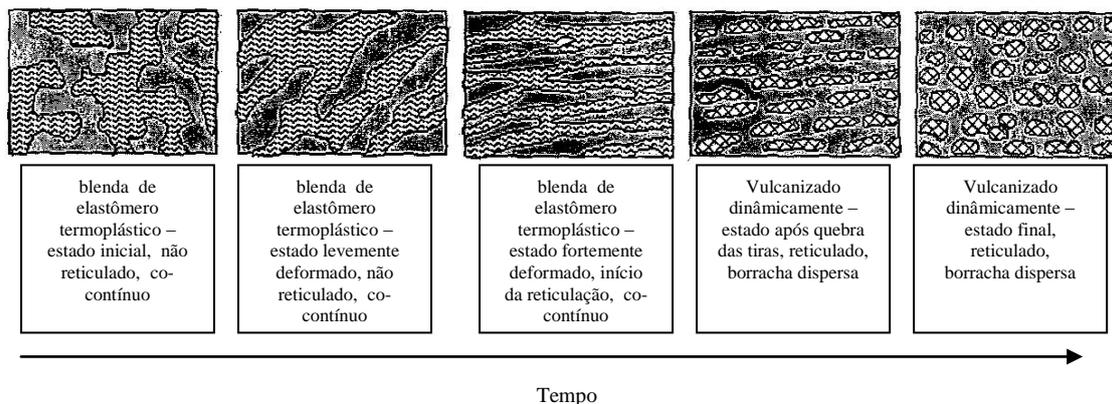


Figura 9 – Esquema da transformação morfológica durante a vulcanização dinâmica de blendas poliméricas<sup>[53]</sup>.

O rasgamento destas tiras cocontínuas de borracha altamente deformadas ocorre após a mistura exceder uma tensão crítica, que é alcançada após um rápido aumento da viscosidade iniciado pela ação do agente de reticulação.

O rápido aumento da reticulação da borracha pode levar também a uma maior tensão superficial da fase borracha. Ambas, a reticulação e o aumento da tensão superficial tendem a diminuir a força diretora para coalescência.

Uma das maiores vantagens dos TPVs em relação aos TPEs é que a morfologia de fase dos sistemas reticulados é fixa, não sendo alterada por processamento subsequente. A morfologia de fase dispersa pode ser detectada através de microscopia eletrônica.

### 2.6.1 Viscosidade do Fundido

Blendas obtidas por fusão são mais eficientes quando as viscosidades das fases são semelhantes<sup>[5]</sup>. As viscosidades dos polímeros, entretanto, devem ser medidas nas mesmas condições de produção da mistura (temperatura, rotação). Tais medidas são difíceis de serem feitas. Porém uma solução aproximada para este problema consistiu na medida dos valores de torque de mistura para a borracha e o termoplástico que compõem a mistura em misturadores de laboratório<sup>[5]</sup>. Deve-se ter o cuidado de realizar esta medida com o mesmo volume para ambos os componentes e na temperatura de fusão utilizado no processamento dos componentes poliméricos. A relação entre os torques obtidos para a borracha e o termoplástico ( $\tau_1/\tau_2$ ) pode ser usada como a razão

das viscosidades ( $\eta_1/\eta_2$ ). Chung e Coran<sup>[57]</sup> fizeram algumas medidas desta forma para diversos pares de polímeros (borracha e termoplástico) utilizando polímeros polares e apolares nas suas medidas.

Paul e Barlow (1980) e Jordhamo e al (1986) propuseram uma expressão relacionando a continuidade de fase com a razão entre as viscosidades e as frações volumétricas dos polímeros componentes, conforme mencionada na equação 2.2, apenas transformando a igualdade em uma desigualdade:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} \cdot \frac{\phi_2}{\phi_1} \geq 1 \quad (2.3)$$

ou seja, se a razão é maior que a unidade, a fase 2 é contínua.

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} \cdot \frac{\phi_2}{\phi_1} \leq 1 \quad (2.4)$$

ou seja, se a razão é menor que a unidade, a fase 1 é contínua.

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} \cdot \frac{\phi_2}{\phi_1} \approx 1 \quad (2.2 \text{ ou } 2.5)$$

ou seja, se a razão é próxima da unidade, continuidade de ambas as fases (cocontinuidade).

## 2.7 TENSÃO INTERFACIAL

Em 1987, Wu<sup>[5]</sup> estudou os efeitos da tensão interfacial sobre as dimensões de partículas de borracha dispersas em polímeros polares como nylon e poliéster. Wu concluiu que o tamanho destas partículas era diretamente proporcional à tensão interfacial. Chen e White, em 1993<sup>[5]</sup>, determinaram a tensão interfacial de uma série de blendas de PEAD com PS, PA 6, PET e PPO. Chen e White concluíram que as dimensões da fase dispersa aumentavam com a tensão interfacial, da mesma forma proposta por Wu em 1987. A redução da tensão interfacial promove uma diminuição no tamanho dos domínios da fase dispersa, melhorando assim as propriedades mecânicas. Para reduzir a tensão interfacial, diversas alternativas foram utilizadas destacando-se: o uso de polímeros em blocos, a produção de enxertia para produzir blendas com dispersão mais fina, entre outras.

### 2.7.1 Tensão Superficial Crítica para Molhamento

O valor da tensão superficial crítica para molhamento,  $\gamma_c$ , tem sido usada como uma estimativa da energia de superfície do polímero<sup>[5]</sup>. Este conceito foi introduzido por Zisman, em 1964, e sua estimativa foi realizada pela determinação dos ângulos de contato de vários líquidos contra a superfície do polímero. Os ângulos de contato são relacionados graficamente como função da tensão superficial dos líquidos testados. A tensão superficial correspondente a um ângulo de contato extrapolado a zero é assumido como a tensão superficial crítica para molhamento. Desta forma, foi assumido que  $\gamma_c$  era a tensão superficial,  $\gamma$ , do polímero sólido.

As tensões interfaciais determinam parcialmente o tamanho da gota de um líquido disperso em outro. Uma tensão superficial mais baixa forma gotas menores e forma partículas menores de um polímero disperso em outro, após a sua mistura e resfriamento.

A tensão interfacial de dois líquidos monoméricos imiscíveis pode ser medida, aproximadamente, pela diferença entre as duas tensões superficiais. Existe uma tensão superficial hipotética,  $\gamma_x$ , que é característica de cada polímero, que pode ser utilizada como aproximação. Esta relação apresenta tensões interfaciais de polímeros no estado fundido. Se o valor de  $\gamma_x$  de um polímero é subtraído de outro, a tensão interfacial pode ser estimada com bastante segurança. O valor hipotético  $\gamma_x$  apresenta uma boa correlação com  $\gamma_c$ . A tensão superficial crítica para molhamento,  $\gamma_c$ , também se correlaciona com os parâmetros de solubilidade e diferenças entre parâmetros de solubilidade ( $\sigma_1 - \sigma_2$ ) dos polímeros de um sistema de duas fases. A diferença entre a tensão superficial crítica para molhamento entre dois polímeros,  $\Delta\gamma_c$ , pode ser pelo menos uma estimativa da tensão interfacial  $\gamma_{1,2}$ . Quanto menor a diferença  $\Delta\gamma_c$ , (às vezes chamada de energia de superfície combinada) menores serão as partículas do polímero fundido disperso em outro. Portanto uma menor energia de superfície combinada deve promover melhor molhamento, melhor adesão interfacial e aumentar a difusão dos polímeros na interface.

Os valores de tensão interfacial dos polímeros componentes dos TPVs a base de PA/NBR deste trabalho foram avaliados. Os valores tabelados de tensão superficial crítica para molhamento,  $\gamma_c$ , para polímeros são difíceis de obter e uma grande parte das medidas ainda são aquelas que foram feitas em 1969 por Crocker, ou em 1987 por Wu, conforme mencionado na bibliografia<sup>[5]</sup>. Devido a esta dificuldade, recorreu-se a valores referidos em artigos ou boletins técnicos que utilizaram estas medidas. Dentre as

referências investigadas foram escolhidas aquelas que apresentavam os polímeros utilizados nesse trabalho a NBR e as poliamidas PA 6, PA 66, uma vez que não foram encontradas medidas para a copoliamida PA 6/66.

A avaliação das tensões interfaciais utilizando valores tabelados de tensão superficial crítica para molhamento,  $\gamma_c$ , fornece os seguintes valores:

$$\gamma_{c\text{ PA6}} = 40 \text{ mN/m}^{[58]}, \gamma_{c\text{ PA6-6}} = 41 \text{ mN/m}^{[58]}, \gamma_{c\text{ NBR}} = 39 \text{ mN/m}^{[5]}$$

Observa-se que os valores de  $\gamma_c$ , para a PA 6 e PA 66 são praticamente os mesmos. Neste trabalho foi utilizada uma copoliamida PA 6/66, entretanto não foram encontrados dados de medida para este polímero. Como os valores das duas poliamidas são muito próximos e há similaridade química entre elas e a copoliamida, optou-se por utilizar o valor encontrado para as poliamidas PA 6 e PA 66. Fazendo a diferença entre os valores tabelados tem-se:

$$\Delta\gamma_{c\text{ PA6-NBR}} = 40 - 39 = 1 \text{ mN/m} \text{ e } \Delta\gamma_{c\text{ PA66-NBR}} = 41 - 39 = 2 \text{ mN/m}$$

Os valores de tensão superficial crítica,  $\gamma_c$ , são muito próximos, sendo a diferença  $\Delta\gamma_c$  valores muito pequenos, isto indica que a tensão interfacial é muito baixa, portanto o tamanho das partículas dispersas pode ser pequeno. Nas micrografias por MEV foram determinados diâmetros médios da fase elastomérica. Para a composição DBS 2.4, por exemplo, os diâmetros desta fase ficaram em torno de  $5\mu\text{m}$ . O valor calculado de  $\Delta\gamma_c$ , por ser muito baixo, é um indicativo de que há um bom molhamento das superfícies dos polímeros, o que melhora a adesão entre os mesmos, bem como a difusão dos polímeros na interface<sup>[5]</sup>.

Quando a viscosidade (torques) da borracha e do termoplástico apresentam valores semelhantes e a tensão interfacial entre eles é muito baixa uma textura mais fina pode se formar mais rapidamente<sup>[57]</sup>. Estes efeitos foram observados para a copoliamida e a NBR ( $\tau_{\text{NBR}}/\tau_{\text{copoliamida}} = 1,10$  e  $\Delta\gamma_c$  entre 1 e 2 mN/m). Da mesma forma, quanto mais próxima são as polaridades dos componentes, mais fina se apresentará a textura da morfologia de fase. O tamanho das partículas depende mais fortemente da tensão interfacial (ou das polaridades aproximadas) que da relação de viscosidade (razão dos torques).

A concentração dos componentes também tem grande importância, quando um dos componentes se apresenta em maior quantidade, a tendência é que este seja a

matriz. Para composições de aproximadamente 40/60 termoplástico/borracha, há uma tendência para a formação de blendas cocontínuas<sup>[57]</sup>.

A tensão interfacial entre os polímeros colabora para a formação da morfologia, sendo que uma compatibilização de fases pode modificar drasticamente a morfologia e melhorar as propriedades finais das blendas<sup>[9]</sup>.

## 2.8 CARGAS

As cargas são substâncias sólidas adicionadas em grande quantidade, com a finalidade de: ajuste de volume, densidade, custo, cor, comportamento reológico, encolhimento, coeficiente de expansão, condutividade, permeabilidade e propriedades mecânicas. As cargas podem ser divididas em cargas inativas (enchimento) ou cargas ativas (reforçantes). As cargas inativas são utilizadas principalmente para reduzir custo, enquanto as cargas ativas modificam propriedades, de modo que o composto alcance requerimentos necessários para sua aplicação<sup>[59-61]</sup>.

As cargas reforçantes interagem fortemente com a matriz polimérica, podendo promover a diminuição da mobilidade das cadeias, fenômeno que resulta em um aumento da Tg. Podem provocar aumento de orientação, da rigidez e da resistência do material bem como a diminuição da deformação<sup>[59]</sup>.

As cargas também podem ter efeitos sobre a cristalinidade por promover nucleação<sup>[59]</sup>. O tamanho das partículas e a forma das cargas são responsáveis por propriedades tais como: área superficial específica e empacotamento, fatores que afetam as características mecânicas de um composto. Outras características das cargas como porosidade e tendência a aglomeração podem exercer efeitos no processamento e nas propriedades mecânicas<sup>[59]</sup>.

A densidade de uma carga depende de sua composição química e morfologia. A maioria das cargas utilizadas possui densidade entre 1,5 e 4,5 g/cm<sup>3</sup>, cargas muito finas, na forma de pó, entretanto podem ter densidades muito baixas (abaixo de 0,2 g/cm<sup>3</sup>), que dificultam bastante o processamento dos polímeros, devido a oclusão de ar<sup>[59]</sup>.

Outras propriedades que podem ser afetadas pelas cargas são: propriedades ópticas, dureza, abrasividade, propriedades elétricas e magnéticas, solubilidade, autoextinção a chama, pH e conteúdo de umidade. A capacidade de acoplamento de algumas cargas podem ser melhoradas com agentes de acoplamento, como os silanos e compostos a base de titânio melhoram a adesão interfacial entre a carga e o polímero<sup>[61]</sup>. Os agentes de acoplamento são moléculas bifuncionais onde uma de suas

extremidades reage com compostos polares ou materiais inorgânicos e a outra reage com compostos orgânicos ou substratos apolares. Estes componentes funcionam como pontes entre a carga e o polímero. Há diversos agentes de acoplamento comerciais, específicos para o tipo de polímero e carga utilizada, capazes de promover melhor adesão entre carga e polímero melhorando assim as propriedades mecânicas, tais como resistência a tensão, módulo, resistência ao impacto, resistência a temperatura.

Diversos tipos de cargas podem ser utilizados em polímeros. Os elastômeros podem utilizar cargas de enchimento tais como: carbonato de cálcio, caolin. Cargas reforçantes como negro de fumo, sílica. Os termoplásticos também utilizam cargas nas suas composições, tais como fibra de vidro, óxidos de magnésio, hidróxido de alumínio, carbonato de cálcio, sulfato de bário, talco, mica caolin, negro de fumo, celulose<sup>[60,61]</sup>.

Atualmente a aplicação de nanocargas tem sido bastante utilizada, tanto em elastômeros como em termoplásticos. Nanocargas são cargas com tamanho de partícula entre 1 e 100 nm<sup>[61- 62]</sup>. Cargas como negro de fumo e sílicas, muito utilizadas como cargas de reforço em borrachas, a depender, do método de obtenção e grau de dispersão na matriz podem apresentar-se em dimensões nano e micro, No entanto, normalmente, apresentam na forma de aglomerados de partículas primárias de grande tamanho não sendo classificadas como nanocargas.

Recentemente nanocargas como nanoargilas (montmorilonita, esmectita) e nanowhiskers, têm sido disponibilizadas e utilizadas comercialmente<sup>[59,62]</sup>. As nanoargilas quando exfoliadas, separadas em camadas individuais, possuem ação reforçante com alta razão de aspecto (maior que 200)<sup>[59,62]</sup>. A exfoliação pode ser melhorada pelo tratamento superficial da argila, chamado intercalação, por compostos contendo grupos de amônio e fósforo. Estes compostos convertem a superfície de hidrofílica para organofílica<sup>[59,62]</sup>. Estas cargas apresentam a vantagem de apresentar propriedades mecânicas muito boas com pequenas quantidades, além de conferir propriedades de barreira, resistência ao fogo e temperatura quando comparadas aos polímeros puros.

## **2.9 CRISTALINIDADE DE POLÍMEROS**

A estrutura cristalina de polímeros no estado sólido depende do modo como às cadeias moleculares estão empacotadas, podendo estar desorganizadas, formando uma fase amorfa, ou organizadas, formando uma fase cristalina. A cristalinidade em polímeros consiste no alinhamento dos segmentos de cadeias em um arranjo tridimensional. Os polímeros que possuem suficiente regularidade estrutural podem

cristalizar em um intervalo entre a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , e a temperatura de fusão cristalina,  $T_m$ <sup>[32,64]</sup>. Para que ocorra a cristalização em um polímero, deve haver tempo suficiente para que as moléculas se organizem e formem o cristal.

A cristalização depende da estrutura química, da presença de uma segunda fase, como agentes nucleantes, por exemplo, das condições de cristalização do polímero. Quando há a presença de grupos que promovam ligações intermoleculares fortes, como grupos polares a cristalização pode ser favorecida<sup>[32]</sup>.

O processo de cristalização em polímeros é diferente daquele observado nos sólidos convencionais, devido à presença de cadeias moleculares longas. Os domínios cristalinos são menores que os sólidos convencionais e apresentam imperfeições, além de estarem conectados a frações amorfas<sup>[32]</sup>. A principal forma morfológica dos polímeros cristalizarem é a esferulítica, sendo que os esferulitos são formados por cristalitos que crescem radialmente a partir de um núcleo comum e são unidos por moléculas que participam de mais de um cristalito ao mesmo tempo<sup>[65,66]</sup>. Quando o polímero é resfriado abaixo da  $T_m$ , a partir do estado fundido, a cristalização é iniciada por núcleos em diferentes pontos, chamada etapa de nucleação, seguida pelo crescimento dos cristais, chamada de cristalização primária, e finalizada quando os esferulitos preenchem completamente o espaço<sup>[32,63,66]</sup>.

A velocidade de cristalização no resfriamento, a partir do fundido, depende basicamente de dois fatores: a velocidade de nucleação e a velocidade de crescimento dos cristais<sup>[66]</sup>. O processo de nucleação pode ser espontâneo ou induzido por orientação, onde ocorre a agregação e orientação das moléculas na fase fundida, e por consequência, uma cristalização espontânea. A energia necessária para nucleação neste caso é fornecida pelo super-resfriamento, dado pela diferença entre as temperaturas de fusão e cristalização. A nucleação pode ser do tipo heterogênea, na qual uma segunda fase, como uma impureza, por exemplo, atua como núcleo de cristalização, reduzindo a energia livre crítica para a consolidação do núcleo e acelerando o processo de cristalização<sup>[32,65,66]</sup>. Neste tipo de cristalização o super-resfriamento necessário é menor, resultando num aumento da temperatura de cristalização,  $T_c$ <sup>[32,66]</sup>.

Muitas propriedades físicas dos polímeros semicristalinos dependem do grau de cristalinidade e da morfologia das regiões cristalinas. De forma geral uma maior cristalinidade resulta em maior estabilidade dimensional e maior resistência química, em contrapartida reduz a resistência ao impacto, o alongamento na ruptura e a claridade óptica<sup>[32]</sup>.

O percentual de cristalinidade é determinado pela comparação entre a medida do pico endotérmico (fusão) e o calor de fusão do polímero 100% cristalino, conforme a relação:

$$x = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{fo}} \cdot 100 \quad (2.6)$$

onde  $\Delta H_f$  é o calor de fusão medido na amostra e  $\Delta H_{fo}$  é o calor de fusão do polímero 100% cristalino. Neste trabalho os cálculos do percentual de cristalinidade foi subtraída a massa referente ao elastômero, cargas e reticulantes utilizados na composição, ou seja, foi considerada apenas a massa do polímero semicristalino, no caso a copoliamida (PA 6/66) [67,68]. No caso da copoliamida (PA 6/66) um valor médio entre o  $\Delta H_{fo}$  da PA 6 e  $\Delta H_{fo}$  da PA 66 foi considerado para os cálculos mencionados, uma vez que não foram encontrados dados tabelados desta copoliamida. Em função da proximidade dos valores pareceu coerente fazer esta relação. Assume-se aqui que o erro de medida é pequeno e da mesma ordem de grandeza para todas as composições.

Exemplificando para este estudo tem-se os seguintes dados<sup>[67-70]</sup>:

$\Delta H_{foPA6} = 204,8 \text{ J/g}$  ;  $\Delta H_{foPA66} = 196 \text{ J/g}$  ; valor médio utilizado,  $\Delta H_{fo \text{ médio}} = 200,4 \text{ J/g}$ .

Considerando o comportamento de cristalização de forma não isotérmica, os dados de cristalização obtidos pelas análises de DSC foram tratados baseados em modelos teóricos da cinética conhecidos<sup>[71,72]</sup>. O grau de cristalinidade relativa,  $X_c$ , como função da temperatura foi obtido utilizando-se a expressão:

$$X_c = \frac{\int_{T_o}^T (dH_c / dT) dT}{\int_{T_o}^{T_\infty} (dH / dT) dT} \quad (2.7)$$

onde  $T_o$  e  $T_\infty$  são as temperaturas de cristalização “onset” e “endset”, respectivamente e  $dH/dT$  é o fluxo de calor . Na cristalização não isotérmica o tempo está relacionado com a temperatura pela seguinte equação:

$$t = \frac{T_o - T}{\phi} \quad (2.8)$$

onde  $T$  é a temperatura no tempo  $t$ ,  $T_o$  é a temperatura na qual a cristalização inicia ( $t=0$ ) e  $\phi$  é a taxa de resfriamento.

Com esta relação foi possível obter os gráficos de  $X_c$  x  $t$  e avaliar quais composições iniciam primeiro o processo de cristalização<sup>[73]</sup>, conforme será apresentado no capítulo Resultados e Discussões.

### **3. EXPERIMENTAL**

O termoplástico PA e o elastômero NBR foram escolhidos para a obtenção de TPVs neste trabalho. Três estudos diferentes foram realizados. O primeiro estudo consistiu na investigação de alguns tipos de sistemas de reticulação que melhor se adequasse para a reticulação da blenda PA/NBR. Na sequência foram realizadas modificações no sistema de reticulação que propiciou as melhores propriedades físico-mecânicas de interesse, variando a proporção dos reticulantes e dos polímeros. O terceiro estudo avaliou a influência do uso de cargas no TPV.

#### **3.1 MATERIAIS**

Materiais utilizados: Copoliamida PA6/66 tipo Radilon CS LX 02066/C NAT (produzida por Radici Group, Brasil) designada por PA; copolímero de acrilonitrila-butadieno com teor de 45% de acrilonitrila, tipo Thoran 4560 (produzida por Petroflex atualmente Lanxess, Brasil); copolímero de acrilonitrila-butadieno com teor de 39% de acrilonitrila, tipo NP 2130 (produzida por Nitriflex, Brasil); peróxido de dicumila, tipo DCP 40 (produzida por Retilox, Brasil); antioxidante, tipo Ionol CP (produzida por Degussa, agora Evonik); enxofre ventilado (produzido por Flexsys, Brasil); bismaleimida (BMI) do tipo comercial Chemac HVA-2 (produzida por Chemicon, Brasil); acelerador, N-Ciclohexil-2 benzotiazol-sulfenamida, tipo Banac CBS (produzido por Bann, Brasil); resina fenólica, tipo SP 1045 (produzido por Schenectady, Brasil); argilas tipo montmorilonita (produzidas por Southern Clay Products, EUA); negro de fumo, tipo N330 (produzida por Columbian, Brasil). Nos apêndices I, II e III são apresentadas as especificações técnicas da copoliamida, NBR thoran 4560 e NBR NP2130.

#### **3.2 ESTUDO 1 – INVESTIGAÇÃO DOS SISTEMAS DE RETICULAÇÃO**

Neste estudo foram preparadas várias composições utilizando diferentes sistemas de reticulação, com a finalidade de avaliar algumas propriedades e definir qual sistema seria o mais adequado para a reticulação da blenda PA/NBR. As composições mantiveram uma relação PA/NBR de 40/60 em massa respectivamente. Todas as quantidades são expressas em partes por cem de polímero (php - weight parts per 100 parts of polymer). A Tabela 1 exhibe as composições elaboradas neste estudo.

Tabela 1 – Composições elaboradas no estudo 1.

componentes	blenda	NBR2.4ret	D 1.0	D 2.4	SA	B 1.0	B 2.0	SP 4.0	DBS1.4	DBS2.4
NBR 4560	60,0	100,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0
PA 6/66	40,0		40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
Ionol CP (antioxidante)			1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
DCP 40 <sup>1</sup>		2,4	1,0	2,4		0,1	0,2		1,4	2,4
Enxofre		0,7	0,3	0,3	1,5				0,4	0,7
CBS					1,0					
Óxido de Zn					3,0					
Ácido esteárico					1,0					
BMI		0,4				1,0	2,0		0,2	0,4
SP1045								4,0		
SnCl <sub>2</sub>								0,5		

1 - DCP 40 possui 40% de DCP ativo

As composições deste estudo estão denominadas abaixo e descritas como:

- Blenda - mistura física da borracha (NBR) e do termoplástico (PA 6,66) sem reticulantes.
- NBR 2.4ret – apenas a borracha (NBR) reticulada com 2,4 php de peróxido de dicumila, utilizando como coagentes 0,7php de enxofre e 0,4 php de BMI.

Nas misturas que resultaram em TPVs na relação de 40 php de PA 6/66 e 60 php de NBR (40/60) variaram-se os sistemas de reticulação, sendo identificadas da seguinte forma:

- D – utilizando peróxido de dicumila (DCP) como reticulante e enxofre como coagente. Duas misturas designadas como D 1.0 (1,0 php de DCP), D 2.4 (2,4 php de DCP).
- SA - utilizando como sistema de reticulação 1,5 php de enxofre e 1,0 php de CBS (N-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida) como acelerador.
- B - Duas misturas utilizando bismaleimida (BMI) como reticulante, chamadas B 1.0 (1,0 php de BMI), B 2.0 (2,0 php de BMI).
- SP - Uma mistura utilizando resina fenólica, SP 1045, chamada SP 4.0 (4,0 php de resina fenólica SP1045 e 0,5php de SnCl<sub>2</sub>).
- DBS - Duas misturas: DBS 1.4, com 1,4 php de peróxido de dicumila como reticulante e como coagentes 0,2 php de BMI e 0,4 php de enxofre. DBS 2.4

com 2,4 php de peróxido como reticulante e como coagentes 0,4 php de BMI e 0,7 php de enxofre.

As misturas deste estudo foram realizadas conforme o método 1, descrito abaixo.

MÉTODO 1 - Misturas contendo NBR em fardo foram realizadas em câmara de mistura (Haake Rheocord, rotor tipo roller). Primeiramente, a NBR foi colocada na câmara de mistura e “mastigada” por 2 minutos a 70°C e 65 rpm. A seguir foram acrescentados os aditivos previstos na formulação, exceto o agente reticulante principal e o termoplástico, por mais 2 minutos. Esta pré-mistura (masterbatch) foi retirada da câmara e reservada. A PA foi introduzida na câmara de mistura e submetida a uma velocidade de rotação de 65rpm, na temperatura de 195°C, por 2 minutos até sua completa fusão. Após esse tempo, a pré-mistura de NBR preparada anteriormente foi adicionada, sendo submetida nas mesmas condições de temperatura e velocidade de rotação por 4 min. O reticulante foi incorporado à mistura, mantendo-se a temperatura e rotação por mais 2 minutos.

Composições utilizando-se apenas a NBR foram preparadas com os mesmos reticulantes citados na Tabela 1, com a finalidade de avaliar o comportamento de reticulação da fase elastomérica (Tabela 2).

Tabela 2 – Composições de NBR com os diferentes agentes e aditivos

componentes	ND1.0	ND2.4	NSA	NB1.0	NB2.0	NSP4.0	NDBS1.4	NDBS2.4
NBR 4560	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Ionol CP	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
DCP 40	1,7	4,0		0,2	0,3		2,4	4,0
Enxofre	0,5	0,5	2,5				0,7	1,2
CBS			1,7					
ZnO			5,0					
Ác.esteárico			1,7					
BMI				1,7	3,3		0,4	0,7
SP 1045						6,7		
SnCl <sub>2</sub>						0,8		

Para efeito de comparação foi mantida a mesma denominação dos respectivos TPVs, colocando-se a letra N na frente do nome para indicar que se trata de uma composição com NBR apenas. Apesar de alterar a proporção dos reticulantes, devido à proporção de NBR ser de 100% e não de 60% (referente à quantidade de polímero), manteve-se a mesma denominação para facilitar a comparação entre a composição com NBR e a composição dos TPVs (PA/NBR) correspondentes.

As composições com NBR foram preparadas de forma semelhante à pré-mistura (masterbatch). A NBR foi adicionada na câmara de mistura e “mastigada” por 2 minutos, a 70°C e 65rpm. A seguir foram adicionados os aditivos, incluindo o reticulante, por mais 2 minutos. A composição foi retirada da câmara para posterior vulcanização por compressão (vulcanização estática apresentada no item 3.5).

### 3.3 ESTUDO 2 – VARIACÕES DO SISTEMA DE RETICULAÇÃO DCP/BMI-ENXOFRE

Baseado nos resultados de propriedades avaliadas, conforme será apresentado no item referente a resultados e discussão, optou-se pelo sistema de reticulação com reticulante DCP e coagentes (BMI/enxofre conjuntamente) DBS 2.4, estudando variações no mesmo. As composições deste estudo são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Composições baseadas no sistema DCP/BMI-enxofre

componentes	DBS <sub>po</sub> 2.4	DBS2.6 (35/65)	DBS2.8 (30/70)	DB 2.4_0.4	DB 2.4_0.8	DB 3.4_0.6	DB 3.4_1.1	NBR ret4.0
NBR em pó	66,0							
NBR		65,0	70,0	60,00	60,0	60,0	60,0	100,0
PA	40,0	35,0	30,0	40,00	40,0	40,0	40,0	
Ionol CP (antioxidante)	1,0	1,0	1,0	1,00	1,0	1,0	1,0	1,0
DCP 40	2,4	2,6	2,8	2,40	2,4	3,4	3,4	4,0
Enxofre	0,7	0,8	0,8	-	-	-	-	0,7
BMI	0,4	0,4	0,5	0,40	0,8	0,6	1,1	0,4

NBR em pó – NBR comercial produzida pela Nitriflex tipo NP2130 com 39% de acrilonitrila e com 10% de CaCO<sub>3</sub> utilizado para evitar a aglomeração da borracha.

Neste estudo foram testados TPVs obtidos com diferentes proporções de NBR e diferentes proporções dos agentes de reticulação.

Nas composições DBSpo 2.4, 35/65 e 30/70 foi mantida a proporção do sistema de reticulação do TPV DBS 2.4. A composição NBR ret 4.0 foi utilizada para avaliar o sistema DBS na NBR pura.

Na composição DB 2.4\_0.4 o enxofre não foi utilizado como coagente.

Nas composições DB 2.4\_0.8, DB 3.4\_0.6 e DB 3.4\_1.1, sem enxofre, foram modificados os teores de peróxido e/ou BMI.

Os TPVs foram preparados conforme o método 1 (item 3.2), exceto aquele que contém a NBR em pó, que foi preparado conforme o método 2, descrito abaixo.

**MÉTODO 2** – A mistura contendo NBR em pó (DBSpo 2.4) foi realizada em câmara de mistura (Haake Rheocord rotor tipo roller). A PA foi submetida a uma velocidade de rotação de 65 rpm, em câmara de mistura à 195°C, por 2 min até sua completa fusão. Após esse tempo, a NBR em pó e os aditivos, exceto o agente reticulante principal, foram adicionados, sendo submetida nas mesmas condições de temperatura e velocidade de rotação por 4 min. O reticulante foi incorporado à mistura, mantendo-se a temperatura e rotação por mais 2 minutos.

### 3.4 ESTUDO 3 – INFLUÊNCIA DE CARGAS NAS PROPRIEDADES DO TPV

Baseado nos resultados obtidos no estudo 2, utilizou-se a composição DBSpo 2.4 como base, para avaliar os efeitos da incorporação de argila do tipo montmorilonita sobre as propriedades do TPV. As argilas utilizadas foram a cloisite® 30B (MMT 30B) e a cloisite® Na<sup>+</sup> (argila sódica). A argila tipo 30B é uma montmorilonita modificada com sal de amônio ternário e a argila sódica é a montmorilonita natural (ver apêndice IV e V). As composições com argila são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Composições do sistema DCP/BMI-enxofre utilizando argila.

componentes	DBSpo2.4_3M	DBSpo2.4_5M	DBSpo2.4_10M
NBR em pó	66,0	66,0	66,0
PA 6/66	40,0	40,0	40,0
Argila (30B)	3,0	5,0	10,0
Argila sódica (Na)	3,0	-	-
Ionol CP (antioxidante)	1,0	1,0	1,0
DCP 40	2,4	2,4	2,4
Enxofre	0,7	0,7	0,7
BMI	0,4	0,4	0,4

Também foi analisada a influência de negro de fumo do tipo N330 na composição. As composições com negro de fumo são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Composições do sistema DCP/BMI-enxofre utilizando o negro de fumo.

componentes	DBSpo2.4_3NF	DBSpo2.4_5NF	DBSpo2.4_10NF
NBR em pó	66,0	66,0	66,0
PA 6/66	40,0	40,0	40,0
N330	3,0	5,0	10,0
Ionol CP (antioxidante)	1,0	1,0	1,0
DCP 40	2,4	2,4	2,4
Enxofre	0,7	0,7	0,7
BMI	0,4	0,4	0,4

Para a preparação destas misturas foram testados diferentes métodos conforme descrito abaixo.

MÉTODO 3 - Este método é semelhante ao método 2. A diferença consiste na adição da carga, que no presente método, foi incorporada à mistura com os demais aditivos. Além disso, as velocidades de rotação de 65 rpm, 100 rpm ou 200 rpm foram utilizadas.

MÉTODO 4 – Uma pré-mistura da NBR em pó, a carga e os demais aditivos, exceto o DCP e a PA, foi preparada na temperatura de 70°C e 65 rpm. A NBR foi adicionada por 1 minuto e, após esse tempo, os demais componentes (carga e aditivos) foram adicionados, sendo mantidos por mais 4 minutos sob as mesmas condições. Esta pré-mistura (masterbatch) foi retirada da câmara e reservada. A PA foi introduzida na câmara de mistura e submetida a uma velocidade de rotação de 65rpm, na temperatura de 195°C, por 2 minutos até sua completa fusão. Após esse tempo, a pré-mistura de NBR foi adicionada, sendo submetida nas mesmas condições de temperatura e velocidade de rotação por 4 min. O reticulante foi incorporado à mistura, mantendo-se a temperatura e rotação por mais 2 minutos.

MÉTODO 5 – A PA foi submetida a uma velocidade de rotação de 65 rpm, em câmara de mistura à 195°C, por 2 min até sua completa fusão. Após esse tempo, a carga foi adicionada, sendo submetida nas mesmas condições de temperatura e velocidade de rotação por 2 min. Após, a NBR em pó e os aditivos, exceto o agente reticulante principal, foram adicionados, sendo submetida nas mesmas condições de temperatura e velocidade de rotação por 4 min. Então, o reticulante foi incorporado à mistura, mantendo-se a temperatura e rotação por mais 2 minutos.

**MÉTODO 6** – Todos os ingredientes da composição foram pré-misturados manualmente e alimentados, com auxílio de dosador (28 rpm), em uma extrusora de rosca dupla corrotacional (modelo Rheomex PTW 16/25,  $D = 16\text{mm}$ ,  $L/D = 25$ , passo constante  $\cong 0,5D$ , espessura dos blocos de amassamento  $\cong 0,3 D$ ). Na preparação por extrusão foi utilizado o seguinte perfil de temperatura: zona 1- 180 °C, zona 2- 185 °C, zona 3- 190 °C, zona 4- 195 °C, zona 5- 200 °C, zona 6- 205 °C. A velocidade das roscas foi 75 rpm. A configuração das roscas extrusoras utilizadas estavam com um perfil de montagem da seguinte forma: iniciando da alimentação em direção a matriz 6,6D de filetes de transporte; 3,5D com blocos de amassamento (5 blocos em 30°/ 3 blocos em 60°/ 4 blocos em 90°); 3,5 D de filetes de transporte; 1,3D de blocos de amassamento (3 blocos em 30°/ 1bloco em 60°); 3,1D de filetes de transporte; 3,5D de blocos de amassamento (3 blocos em 30°/ 3 blocos em 60°/ 6 blocos em 90°); 3,5D de filetes de transporte.

**MÉTODO 7** – Este método é semelhante ao método 6. A diferença consiste na preparação de uma pré-mistura de todos os ingredientes na extrusora, exceto DCP, BMI e enxofre. A vulcanização dinâmica foi realizada em câmara de mistura, da seguinte forma: a pré-mistura foi submetida a uma velocidade de rotação de 200 rpm por 2 min. Após esse tempo, o enxofre e o BMI foram adicionados, sendo submetidos nas mesmas condições de temperatura e velocidade de rotação por 1 min. Então, o DCP foi incorporado à mistura, mantendo-se a temperatura e rotação por mais 2 minutos.

### **3.5 PREPARAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA**

Os corpos-de-prova (cdp) foram obtidos por compressão. A moldagem das placas foi realizada em uma prensa mecânica (Carver) com aquecimento controlado e resfriamento rápido. As amostras foram prensadas na temperatura de 195°C na forma de placas quadradas 100 x 100 x 2 mm. Inicialmente, as amostras foram aquecidas a 195 °C por 5 minutos sem pressão e mais 5 minutos sob pressão de aproximadamente 0,3 MPa. Logo a seguir o resfriamento foi acionado numa taxa em torno de 20 °C/min e mantido o resfriamento até que a temperatura atingisse valor inferior a 100°C. Finalmente as placas foram retiradas do molde e foram cortadas em um cortador pneumático (CEAST).

As composições foram avaliadas quanto às suas resistências à tração, à deformação permanente por compressão, e a solventes. Além disso, a morfologia (MEV) e as propriedades térmicas (DSC e TGA) foram investigadas.

### **3.6 RESISTÊNCIA A TRAÇÃO**

Os corpos-de-prova foram preparados com base na ASTM D 412<sup>[74]</sup> formato tipo C. A velocidade do ensaio foi de 500 mm/min. A Figura 10 exemplifica o formato de corpos-de-prova utilizados no ensaio.



Figura 10 – Formato do corpo-de-prova tipo C segundo ASTM D 412.

O ensaio de tração foi realizado no equipamento EMIC DL 5000/10000 No mínimo 5 corpos-de-prova foram ensaiados para o cálculo dos valores médios, de módulo a 100 e 200% de alongamento e a tensão máxima e alongamento na ruptura.

### **3.7 DUREZA**

A dureza Shore D (Sh D) foi determinada com base na norma ASTM D 2240<sup>[75]</sup> utilizando um durômetro Bareiss. Foram retiradas amostras de cada TPV e cinco medidas foram feitas para cada amostra. A dureza foi definida pelo valor mediano.

### **3.8 INCHAMENTO E RESISTÊNCIA A SOLVENTES**

As composições elaboradas com NBR no primeiro estudo foram submetidas a testes de inchamento, sendo imersas em um solvente termodinamicamente bom, desta forma as amostras absorvem o solvente, aumentando seu volume, este inchamento prossegue até atingir um estado de equilíbrio, onde não varia mais com o tempo, em uma determinada temperatura<sup>[76-78]</sup>. Este bom solvente, ou seja, um solvente capaz de penetrar nas composições provocando inchamento das mesmas permitiu avaliar o grau de reticulação destas composições. As amostras com maior grau de reticulação sofrem

um inchamento menor, pois a densidade de reticulação é inversamente proporcional ao inchamento no solvente. A avaliação do grau de inchamento<sup>[79]</sup> permite classificá-las em ordem de grau de reticulação.

$$\% \text{ inchamento} = \frac{\text{massa inicial da amostra}}{\text{massa da amostra inchada}} \times 100 \quad (3.1)$$

Estas composições foram colocadas em etanol e em THF por 72 horas na temperatura de 30°C, obtendo-se o inchamento pela comparação entre a massa inicial e a final após o inchamento. O mesmo procedimento foi realizado para os principais TPVs obtidos nos estudos 1, 2 e 3 em THF.

A resistência a solventes também foi avaliada para algumas composições de TPVs, a fim de avaliar sua resistência a um ambiente com este solvente. As amostras foram imersas por 72 horas na temperatura de 70°C, baseado na norma ASTM D 471<sup>[80]</sup>. A imersão foi feita em solventes apolares (iso-octano e óleo de motor para automóvel 20W50) e em solvente polar (gasolina brasileira, com 25% de etanol). Considera-se aqui a gasolina brasileira como um solvente polar devido à determinação legal de adicionar 25% de álcool etílico anidro a mesma<sup>[81]</sup>.

### **3.9 COMPORTAMENTO DE DEFORMAÇÃO PERMANENTE A COMPRESSÃO SOB DEFORMAÇÃO CONSTANTE – DPC**

Algumas amostras foram submetidas à deformação (DPC), baseado na norma ASTM D 395<sup>[82]</sup>, por um período de 70 horas a 70°C. Neste ensaio corpos-de-prova das composições são posicionados entre duas placas metálicas e as mesmas são mantidas espaçadas, com o auxílio de espaçadores, que mantém uma deformação constante de 25% ao longo do período de tempo do ensaio.

### **3.10 MORFOLOGIA – MEV**

As amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Utilizou-se para tal um microscópio Jeol JSM 6060. O método de preparação da amostra utilizado foi por corte com bisturi e extração em ácido acético a 100°C por 2 horas, com a finalidade de extrair a camada superficial de parte da PA. As amostras foram secas em temperatura ambiente por cerca de 3 dias e recobertas com ouro (metalização). Foram avaliados os tamanhos de domínios de algumas micrografias utilizando o software livre Image J versão 4.41 (Wayne Rasband – National Institute of

Health – USA). Onde três micrografias de magnitude 1000 vezes da mesma amostra foram utilizadas para se obter o valor médio dos diâmetros dos domínios.

### 3.11 RAZÃO ENTRE TORQUES E RAZÃO VOLUMÉTRICA

Medidas dos torques dos polímeros puros NBR (thoran 4560) e copoliamida, bem como da blenda foram feitas em câmara de mistura. Todos os dados foram obtidos na mesma condição de temperatura (195°C, temperatura de fusão da copoliamida) e mesmo volume na câmara de mistura 36,3 cm<sup>3</sup>. As frações volumétricas da composição em massa foram determinadas, utilizando a massa e as densidades correspondentes a cada polímero.

$$m_{PA} = 40 \text{ g}; m_{NBR} = 60 \text{ g}, \rho_{PA} = 1,13; \rho_{NBR} = 1,02.$$

Onde m= massa, e  $\rho$ = densidade. As frações volumétricas,  $\phi$ , foram calculadas da seguinte forma:

$$\phi_{PA} = [m_{PA}/\rho_{PA}] / [(m_{PA}/\rho_{PA}) + (m_{NBR}/\rho_{NBR})] \quad (3.2)$$

$$\phi_{NBR} = [m_{NBR}/\rho_{NBR}] / [(m_{PA}/\rho_{PA}) + (m_{NBR}/\rho_{NBR})] \quad (3.3)$$

Substituindo pelos valores obteve-se:

$$\phi_{PA} = [40/1,13] / [(40/1,13) + (60/1,02)] = 0,38$$

$$\phi_{NBR} = [60/1,02] / [(40/1,13) + (60/1,02)] = 0,62$$

Os valores de torque,  $\tau$ , obtidos para os polímeros e a blenda foram:

$$\tau_{PA} = 11,3 \text{ Nm}$$

$$\tau_{NBR} = 12,4 \text{ Nm}$$

$$\tau_{blenda} = 13,9 \text{ Nm}$$

### 3.12 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL – DSC

Foram realizados ensaios de DSC nas composições com a finalidade de avaliar as temperaturas de transição vítrea,  $T_g$ , temperatura de fusão,  $T_m$ , temperatura de cristalização,  $T_c$  e o comportamento de cristalização das composições. Os ensaios foram baseado na norma ASTM D 3418<sup>[83]</sup> utilizando aproximadamente 10 mg de amostra,

aquecimento de 20°C/min, com corridas entre -50 e 240°C. O equipamento utilizado foi o DSC Q20 da TA Instruments.

Para a determinação das temperaturas de transição,  $T_g$ ,  $T_m$ ,  $T_c$  e do grau de cristalinidade as amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente até 240°C em seguida foram resfriadas até -50°C e novamente aquecidas até a temperatura de 240°C sempre numa taxa de 20°C/min. A  $T_g$  e a  $T_m$  foram obtidas no segundo aquecimento enquanto a  $T_c$  foi obtida no primeiro resfriamento. Todas as determinações de temperaturas de transição foram feitas através do software TA Instruments Universal Analysis 2000, pois o software permite ampliar as regiões e visualizar de forma clara as transições.

### **3.13 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA – TGA**

Foram realizados ensaios de TGA nas composições com a finalidade de avaliar a estabilidade térmica dos polímeros que integram as composições. Os ensaios foram feitos em atmosfera de ar, utilizando aproximadamente 10 mg de amostra, aquecimento de 10°C/min, com corridas entre 40 e 1000°C. O equipamento utilizado foi SDT Q600 da TA Instruments. Foram determinadas as temperaturas ( $T_{onset}$ ) de cada etapa de perda de massa das composições, o que permitiu avaliar se havia diferença entre as amostras quanto a sua estabilidade térmica<sup>[84]</sup>. Os valores de  $T_{onset}$  das amostras foram determinados com o uso do software TA Instruments Universal Analysis 2000, que utiliza para sua determinação o método das tangentes.

### **3.14 AVALIAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO – ATR-FTIR**

As análises de ATR - FTIR foram conduzidas com o espectrômetro Bruker Alpha (resolução 4 cm<sup>-1</sup>; ganho 1; 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> e 64 varreduras). Foi utilizado 2,4 php de DCP em 100 php de polímero e a composição foi preparada em câmara de mistura na temperatura de fusão da copoliâmida (195°C) numa velocidade de rotação de 65 rpm, por 3 minutos. As amostras foram preparadas na forma de filme para se executar as análises. Esta técnica foi utilizada apenas para verificar a possibilidade de ocorrência de reticulação da poliamida com DCP.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos serão apresentados para cada um dos estudos desenvolvidos no trabalho, de modo a facilitar o encadeamento dos experimentos.

### 4.1 ESTUDO 1 – INVESTIGAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO SISTEMA DE RETICULAÇÃO SOBRE AS PROPRIEDADES E MORFOLOGIA

Neste estudo foram preparadas composições utilizando diferentes sistemas de reticulação com a finalidade de avaliar algumas propriedades e definir qual o sistema mais adequado para a reticulação da blenda PA /NBR (Tabela 1).

No estudo da influência do sistema de reticulação, além da morfologia, as seguintes propriedades foram avaliadas: resistência à tração, deformação permanente sob compressão, resistência a solventes (apolar e polar), comportamento térmico via calorimetria exploratória diferencial ( $T_g$  e  $T_m$ ) e análise termogravimétrica (estabilidade térmica).

#### 4.1.1 Comportamento do Torque e Temperatura Durante o Processamento em Câmara de Mistura

A Figura 11 apresenta a evolução do torque e da temperatura em função do tempo, para uma composição típica deste estudo.

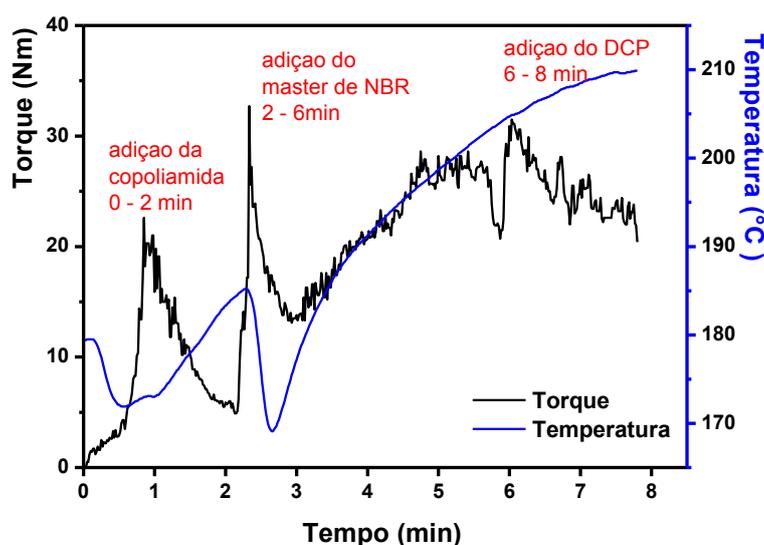


Figura 11 – Torque e temperatura em função do tempo de mistura para a composição DBS 2.4.

O torque é uma medida da energia necessária para o material processar, sendo função da viscosidade do material. O perfil do torque durante uma mistura indica diferentes fenômenos que ocorrem com a mesma, como a sua fusão, o grau de dificuldade do processamento assim como indica possíveis aumento ou diminuição da viscosidade.

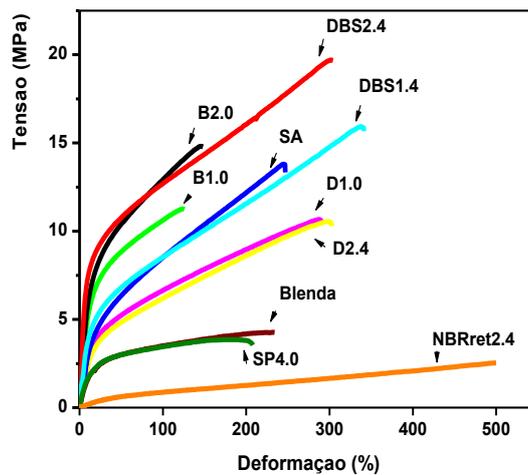
No início entre 0 e 2 minutos há uma elevação do torque, provocada pelo trabalho mecânico necessário para a fusão da poliamida, onde se alcança um valor máximo de torque de 22,4 Nm no tempo de 0,8 minutos. Neste mesmo intervalo de tempo a temperatura da massa cai levemente a 170°C em 0,6 minutos e volta a subir alcançando 185°C aos 2 minutos. Ao final de 2 minutos a câmara é aberta para a adição do masterbatch de NBR, o torque sobe abruptamente até 32,4 Nm no tempo 2,3 minutos e a temperatura da massa cai devido à adição de grande quantidade de massa fria no interior da câmara, atingindo 170 °C no tempo de 2,7 minutos. O torque começa a cair até aproximadamente 13,6 Nm no tempo de 3 minutos. Observa-se que à medida que a massa de material vai sendo misturada o torque volta a subir alcançando um máximo de 27,2 Nm no tempo de 5,6 minutos, enquanto a temperatura sobe até os 200° C. No tempo 6 minutos a câmara é aberta novamente para a adição do reticulante principal, por isto se observa uma queda momentânea do torque até o valor de 21,0 Nm. Assim que a câmara é fechada ocorre um aumento súbito do torque até 31,4 Nm, bem como a elevação da temperatura que atinge 205°C. A medida que ocorre a mistura dos componentes e a vulcanização dinâmica se processa, provocada pela presença do reticulante, há uma tendência a estabilização do torque no valor aproximado de 23,7 Nm e uma elevação da temperatura da massa para 210°C, que ocorre devido ao intenso cisalhamento do material. Ao final dos 8 minutos a mistura é interrompida e a câmara é aberta para retirada da composição finalizada.

O perfil de torque e temperatura das demais composições são muito semelhantes, na etapa de adição do reticulante foram observadas variações muito pequenas de acordo com o tipo de reticulante utilizado.

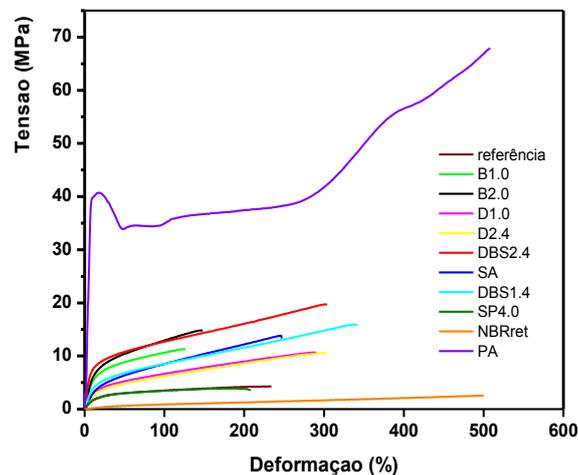
#### **4.1.2 Resistência a Tração**

Placas e corpos de prova foram preparados com os TPVs produzidos. A partir de uma análise qualitativa das placas observa-se que todas as composições apresentaram boa flexibilidade e as amostras contendo enxofre apresentam coloração castanha clara. Essa coloração foi atribuída à presença do enxofre, que pode ter degradado parcialmente

na temperatura de processamento aplicada (195°C) uma vez que o mesmo sofre oxidação em temperaturas elevadas. A Figura 12a apresenta as curvas medianas de tensão-deformação dos TPVs desse estudo enquanto na Figura 12b, em escala diferenciada de tensão, inclui-se a Poliamida 6/66 pura, para efeitos de comparação. O corpo de prova da poliamida foi obtido por compressão, técnica que resultou em corpos de prova com algumas imperfeições (bolhas). Mesmo assim, observa-se um comportamento típico de termoplástico, com módulo elástico alto, deformação elástica baixa e escoamento antes da ruptura.



(a)



(b)

Figura 12 - Curvas tensão versus deformação das composições do estudo 1: a) sem a PA, b) incluindo a PA.

A Tabela 6 mostra os valores médios obtidos para as propriedades mecânicas com seus respectivos desvios-padrão. Avaliou-se a tensão máxima, o módulo a 100% e 200%, assim como, o alongamento na ruptura.

Tabela 6 – Propriedades mecânicas obtidas no ensaio de tração com os respectivos desvios-padrão.

<b>composições</b>	<b>tensão máxima(MPa)</b>	<b>módulo 100%</b>	<b>módulo 200%</b>	<b>alongamento (%)</b>
blenda	4,8 ± 1,2	4,1 ± 1,0	4,9 ± 1,2	238 ± 40
NBR2.4ret	2,5 ± 0,4	0,9 ± 0,0	1,2 ± 0,0	558 ± 104
D 1.0	10,0 ± 1,4	6,6 ± 0,9	8,6 ± 0,6	271 ± 76
D 2.4	10,9 ± 0,8	6,7 ± 0,5	9,3 ± 0,6	287 ± 25
B 1.0	10,9 ± 2,0	10,4 ± 0,3	-	131 ± 51
B 2.0	15,1 ± 1,3	13,8 ± 1,1	-	135 ± 24
SA	14,2 ± 2,7	8,9 ± 0,6	12,8 ± 1,0	243 ± 63
SP40	4,0 ± 0,3	3,5 ± 0,4	3,8 ± 0,3	254 ± 68
DBS 1.4	16,2 ± 1,3	9,2 ± 0,5	12,2 ± 0,5	341 ± 27
DBS 2.4	19,6 ± 1,3	13,0 ± 0,6	16,5 ± 0,9	285 ± 56

Observa-se que a mistura física PA/NBR (blenda) apresenta propriedades mecânicas muito pobres se comparada aos TPVs. A reticulação resulta no aumento da resistência mecânica dos TPVs em comparação com a blenda. Esse comportamento também foi constatado em outros trabalhos<sup>[8-10,85]</sup>.

As composições D 1.0 e D 2.4, reticuladas apenas com peróxido de dicumila (1.0 php e 2.4 php de DCP, respectivamente) apresentaram performance semelhante entre si, com valor de tensão máxima média próximo a 10 MPa e muito bom alongamento na ruptura, cerca de 300%. Conclui-se que, com 1.0 php de DCP já se atinge uma densidade de reticulação satisfatória para atingir boas propriedades mecânicas, sendo que o uso de maior quantidade desse agente de reticulação nesse sistema não resultou melhorias.

As composições B 1.0 e B 2.0 (reticuladas com 1.0 php e 2.0 php de BMI, respectivamente) apresentaram melhor performance que o sistema D em termos de tensão máxima, cerca de 15 MPa para a amostra B2.0. No entanto, esse sistema resultou o menor valor do alongamento na ruptura, atingindo apenas 150%. Ao contrário do observado para o sistema D, o aumento da quantidade de BMI resultou aumento significativo na tensão máxima. No entanto, não houve mudança significativa para o alongamento na ruptura.

O sistema SA, que utiliza o enxofre como reticulante e um acelerador tipo sulfenamida (sistema bastante utilizado na vulcanização de borrachas convencionais)

apresentou tensão máxima superior ao sistema D e inferior ao sistema B, enquanto o alongamento ficou em torno de 250% um pouco inferior ao D, porém bem superior ao sistema B.

O sistema DBS, que utiliza o DCP como reticulante e o BMI e o enxofre como coagentes de reticulação, apresentou tensão máxima e alongamento muito elevadas (acima de 16 MPa e próximo a 300%). As curvas de tensão deformação do sistema DBS com 1,4 php e 2,4 php de DCP apresentam comportamento muito semelhante, diferindo apenas no valor de tensão máxima que atingiu 16,2 MPa para o sistema DBS 1.4 e 19,6 MPa para o sistema DBS 2.4. O alongamento em ambos TPVs ficou próximo dos 300%. A tensão máxima elevada, obtida pelo sistema DBS 2.4, é atribuída à contribuição da PA e a morfologia alcançada neste sistema (item 4.1.3).

Com o objetivo de verificar a influência do sistema de reticulação sobre as propriedades da borracha, preparou-se o composto NBR 2.4 reticulado, baseado no sistema DBS que mostrou melhor desempenho (DBS 2.4). A NBR 2.4 reticulada apresentou um valor de tensão máxima baixo (2,5MPa), que é associado a baixa resistência mecânica da borracha. No entanto, o alongamento atingiu valores altos, superiores a 500%, o que mostra uma influência deste sistema de reticulação nesta propriedade.

Os valores de tensão a 100% e 200% de deformação (chamados de módulo a 100% e módulo a 200%) para as composições também foram avaliados. No caso do módulo a 100% destacam-se as amostras B 2.0 e DBS 2.4, com cerca de 13 MPa. Para o módulo a 200%, a amostra DBS 2.4 apresentou módulo de 16,5 MPa seguida das amostras DBS 1.4 e SA com cerca de 12 MPa. Observa-se, nitidamente, que estas propriedades dependem fortemente do sistema de cura aplicado, conforme também observado por outros autores<sup>[11,13,86]</sup>. Os resultados mostram que o sistema DBS 2.4 destacou-se apresentando altos valores de tensão, sem prejuízo no alongamento. Acredita-se que se atingiu conjunto muito bom de propriedades com este sistema e com estas proporções. Em testes adicionais, teores maior de reticulante foram testados para este sistema (até 3php de DCP), mas uma melhoria da performance não foi observada.

Na literatura é possível encontrar alguns resultados de propriedades mecânicas obtidos para TPVs a base de PA/NBR. Abaixo, na Tabela 7, são apresentados para efeito de comparação, alguns resultados das propriedades mecânicas citadas na literatura. Os itens A, B, C, D e E na Tabela 7 referem-se aos resultados apresentados

por Coran e Patel<sup>[14]</sup> que testam a produção de TPVs variando o tipo de poliamida, o tipo de NBR, o sistema de reticulação, bem como, as proporções na formulação.

Avaliando as Tabelas 6 e 7, pode-se afirmar que os resultados obtidos nesse trabalho foram excelentes se comparados aos resultados da literatura.

Tabela 7 – Resultados de propriedades mecânicas obtidas por outros autores.

Composições aproximadas		tensão máxima (MPa)	módulo 100%	alongamento (%)	Dureza (Sh D)
<b>A)<sup>a</sup></b>	PA-6,9/ NBR(33% ACN) Proporção aproximada (34/66) <sup>b</sup> Reticulante BMI	17,3	16,0	110	-
<b>B)<sup>a</sup></b>	PA-6/ NBR(33% ACN) Proporção aproximada (35/65) Reticulante SP 1045	16,9	13,4	163	37
<b>C)<sup>a</sup></b>	PA-6-6,6-10(mistura)/ NBR(33% ACN) Proporção aproximada (40/60) Reticulante enxofre	8,3	7,4	160	35
<b>D)<sup>a</sup></b>	PA-6-6,6-10(mistura)/ NBR(33% ACN) Proporção aproximada (40/60) Reticulante BMI	8,5	3,7	310	28
<b>E)<sup>a</sup></b>	PA-6-6,6-10(mistura)/ NBR(33% ACN) Proporção aproximada (40/60) Reticulante peróxido	7,9	6,1	220	32
<b>F)<sup>b</sup></b>	PA-6/ NBR Proporção aproximada (40/60) Reticulante DCP	5,0	-	56	-
<b>G)<sup>b</sup></b>	PA-6/ NBR Proporção aproximada (40/60) Reticulante enxofre	5,9	-	80	-
<b>H)<sup>b</sup></b>	PA-6/ NBR Proporção aproximada (40/60) Reticulante resina fenólica	12,7	-	222	-
<b>I)<sup>c</sup></b>	PA-6/ NBR Proporção aproximada (50/50) Reticulante resina fenólica com compatibilizante	13,6	-	201	-

a- referência [14] ; b- referência [17] ; c- referência [21].

O sistema DBS apresenta tensão máxima (tensão máxima entre 16,2 a 19,6 MPa) semelhante aqueles dos itens A e B da Tabela 7. No entanto, os valores de alongamento do sistema DBS (alongamento entre 285 e 341%) são superiores.

Os itens C, D e E da Tabela 7 podem ser comparados às composições SA (enxofre/acelerador), D (DCP) e B (BMI). Os valores de tensão máxima e alongamento dos sistemas SA, D e B foram 14,2 MPa e 243%; 10,0 MPa e 280%; 15,1 MPa e 135%,

respectivamente. Os valores de tensão máxima dos TPVs deste estudo ficaram maiores que os citados da Tabela 7, enquanto os alongamento estão um pouco mais baixos.

Os itens F e G da Tabela 7 apresentam resultados muito baixos, tanto para a tensão máxima, quanto para o alongamento. A tensão máxima foi semelhante aquelas encontradas para a blenda (4,8 MPa) e a composição SP 4.0 (4,0 MPa). No entanto, o alongamento tanto da blenda quanto SP4.0 apresentaram valores bem mais elevados, 238 e 254%, respectivamente.

Os itens H e I da Tabela 7 apresentaram valores de tensão máxima superiores aos TPVs D1.0 (10,0 MPa), D2.4 (10,9 MPa), SP4.0 (4,0 MPa), mas menor alongamento que estes, 271, 287 e 254%, respectivamente. Os demais TPVs deste estudo apresentaram resultados superiores.

#### **4.1.3 Morfologia – MEV**

A avaliação morfológica realizada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) ajuda a compreender e relacionar a microestrutura com as propriedades macroscópicas do material. Diversos autores<sup>[16,22,46]</sup> afirmam em seus trabalhos que, quanto menores forem os domínios da fase elastomérica distribuídos na matriz termoplástica, melhores serão as propriedades mecânicas.

A morfologia é definida durante o processo de mistura e depende da compatibilidade dos componentes da mistura, do processo de mistura em si, da natureza química e da eficiência do sistema de reticulação. Para sistemas que utilizam peróxidos a morfologia também é associada a presença de coagentes no sistema de reticulação<sup>[23,24]</sup>. Mesmo a borracha sendo a fração mássica maior, é pela reticulação que a mesma se torna a fase dispersa<sup>[45,53,87,88]</sup>.

Micrografias das diferentes composições foram obtidas, sendo que algumas delas permitem melhor visualização das fases que outras.

A Figura 13 apresenta as microscopias das composições Blenda, B 1.0, B 2.0, D 1.0, D 2.4, SA, SP 4.0, DBS 1.4 e DBS 2.4, respectivamente.

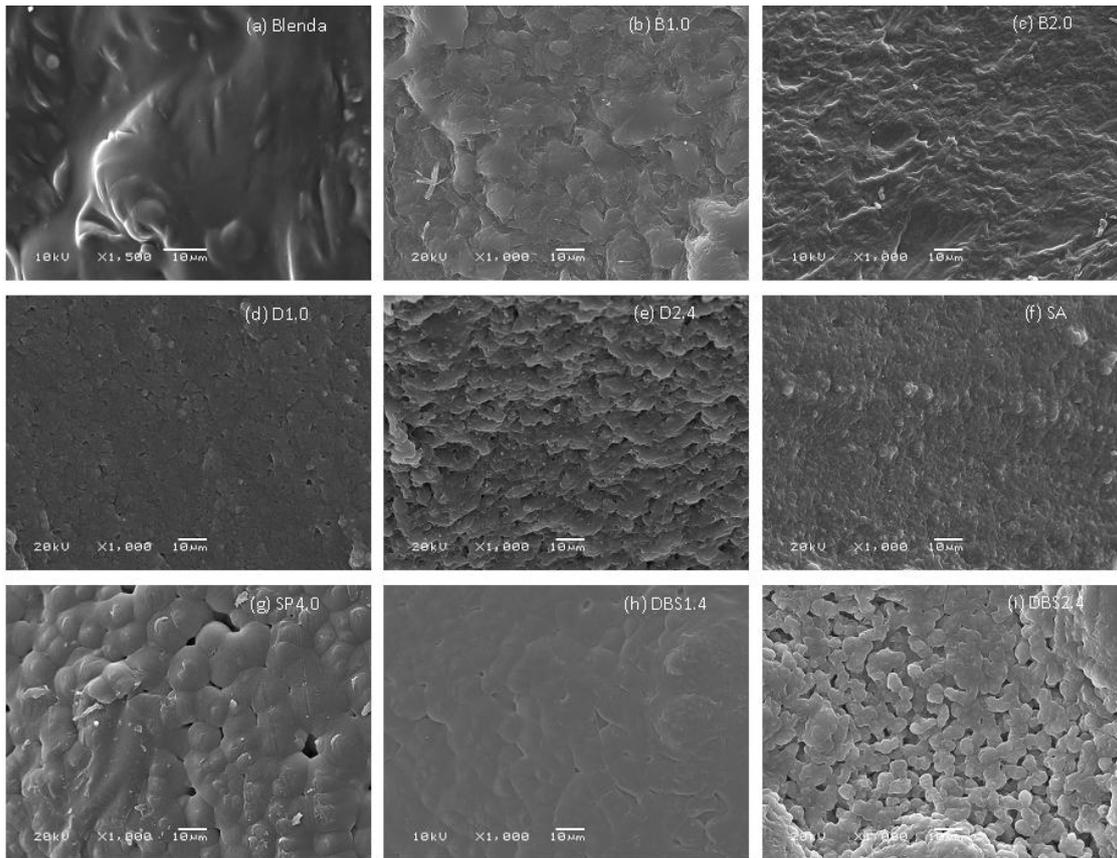


Figura 13 – Micrografias (MEV), amostras cortadas com bisturi e extraídas em ácido acético glacial por 2h/100°C. a) blenda; b) B1.0; c) B2.0; d) D1.0; e) D2.4; f) SA; g) SP4.0; h) DBS1.4; i) DBS2.4.

Qualitativamente, observa-se uma grande diferença entre morfologias das composições, da mesma forma que, quantitativamente, observou-se uma grande diferença nas respectivas propriedades mecânicas.

A maioria das amostras, tais como, B 1.0, B 2.0, D 1.0, D 2.4, SA apresentam fases cocontínuas e/ou grandes domínios elastoméricos. Estas fases cocontínuas também foram observadas por outros autores em seus trabalhos com TPVs<sup>[17,19]</sup>.

A presença de alguns vazios nas composições SP 4.0, D 1.0 e D 2.4 são originados da extração com ácido acético que provavelmente foi mais profunda nestas amostras, retirando maior quantidade de termoplástico. Observa-se que as composições SP 4.0, DBS 1.4 e DBS 2.4 diferem um pouco das demais, em termos de morfologia.

A composição SP 4.0 apresenta domínios elastoméricos bem definidos e aproximadamente esféricos, sendo mais visíveis, provavelmente, devido à melhor

extração da copoliâmida pelo ácido acético. Os domínios observados nessa composição são grandes, com tamanho de  $10\mu\text{m}$ , aproximadamente,

A composição DBS 1.4, da mesma forma, apresenta domínios esféricos, porém não muito bem definidos, com diâmetros também próximos de  $10\mu\text{m}$ .

A composição DBS 2.4 apresenta domínios esféricos bem definidos, com alguma tendência a coalescência. Para a composição DBS 2.4, provavelmente, atingiu-se o estágio onde ocorreu a formação de tiras cocontínuas, com a formação dos domínios elastoméricos mais visíveis.

A micrografia da composição DBS 2.4, foi avaliada com relação ao tamanho médio dos domínios. O resultado desta avaliação é apresentado na Figura 14.

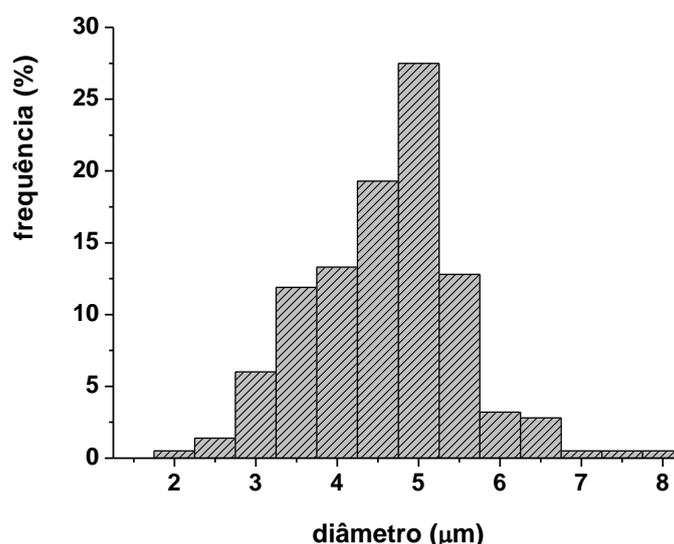


Figura 14 – Distribuição dos diâmetros dos domínios da fase elastomérica dispersos em uma matriz de PA-6 para a composição DBS 2.4.

A imagem apresenta uma distribuição aproximadamente normal, com um tamanho médio de  $4,3 \pm 0,9 \mu\text{m}$  para os domínios de NBR dispersos na matriz de PA.

Esta morfologia, explica as excelentes propriedades mecânicas exibidas por esta composição<sup>[89,90]</sup>. Estudos demonstram que a tensão-deformação proveniente à vulcanização dinâmica em TPVs é uma função direta do tamanho da partícula de borracha<sup>[91-95]</sup>. Partículas de tamanho grande resultam em baixas tensão e deformação na ruptura, enquanto partículas de tamanho pequeno resultam em um aumento substancial nestas propriedades. A composição DBS 2.4 atingiu uma tensão máxima de 20 MPa e

deformação de 300%. Este resultado está de acordo com estudos apresentados na literatura<sup>[46]</sup>, onde foram avaliados TPVs de PP/EPDM, que mostram uma relação do tamanho das partículas e a resistência à tensão dos mesmos. Amostras com esta ordem de grandeza atingiram 20 MPa de tensão e cerca de 500% de deformação<sup>[91,92]</sup>. Nos demais TPVs preparados neste estudo não foi alcançada uma morfologia semelhante, conforme ilustra a Figura 13. O fato do TPV DBS 2.4 apresentar esta morfologia pode estar relacionado ao seu elevado grau de reticulação, baseado nos resultados de inchamento em THF (item 4.1.5.1), e justifica os resultados de tração (item 4.1.2), obtidos para este sistema. Infelizmente outras composições com grau de reticulação também elevado não alcançaram a mesma morfologia, que se refletiu em propriedades mecânicas inferiores, ou seja, a inversão de fase não ocorreu ou não ocorreu de forma completa. Estes resultados mostram que a morfologia contribui fortemente para as propriedades mecânicas para a formação de um bom TPV.

#### 4.1.4 Determinação da Dureza

A dureza de TPVs é determinada principalmente pela fase termoplástica e pela densidade de reticulação alcançada. Geralmente a dureza aumenta com o grau de reticulação<sup>[96]</sup>. Os valores medianos das durezas das composições são apresentadas na Tabela 8 e na Figura 15 de forma gráfica.

Tabela 8 – Valores medianos das durezas obtidas para as composições do estudo 1.

Composições	Dureza Shore D
Blenda	28
B 1.0	46
B 2.0	50
D 1.0	38
D 2.4	43
SA	42
DBS 1.4	38
DBS 2.4	50

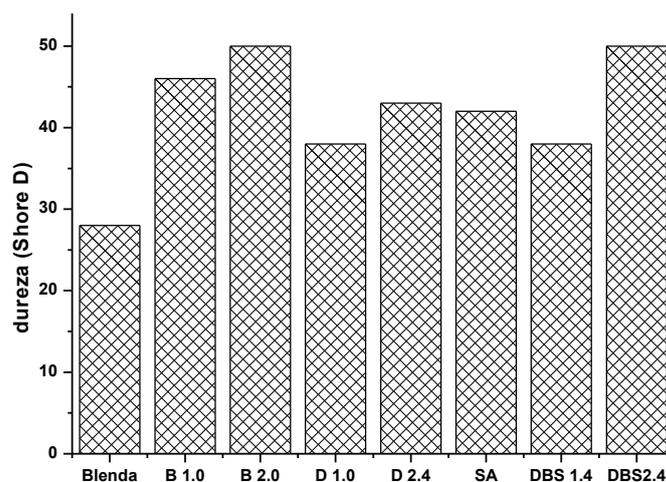


Figura 15 – Comportamento de dureza dos TPVs medida em Shore D.

A dureza dos TPVs são maiores que a blenda, provavelmente devido à influência da reticulação e tamanho dos domínios elastoméricos (ver morfologia). A composição DBS 2.4, seguida da composição B 2.0 apresentam os maiores valores de dureza, sendo um indicativo de um grau de reticulação alto. Os valores de dureza são semelhantes aos encontrados por Coran e seus colaboradores para TPVs de PA6/NBR<sup>[14]</sup>.

#### 4.1.5 Testes de Inchamento e Resistência a Solventes

##### 4.1.5.1 Densidade de Reticulação Através de Medidas de Inchamento

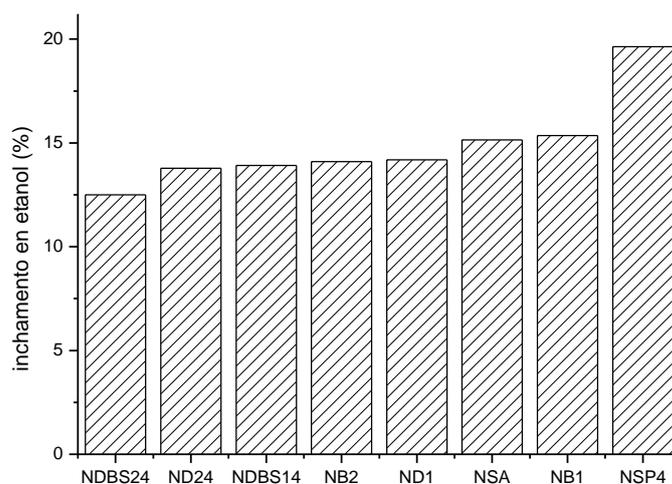
A densidade de reticulação pode ser avaliada através de um teste de inchamento em um solvente que possua afinidade química com a borracha, ou seja, um solvente capaz de promover o inchamento destas composições, de modo a permitir a avaliação do grau de inchamento das mesmas, que de forma indireta, indicam a densidade de reticulação. Sabe-se que quanto maior a densidade de reticulação menor será o inchamento da composição<sup>[97-99]</sup>. Composições de NBR pura foram preparadas utilizando os mesmos sistemas de reticulação testados na produção dos TPVs, com a finalidade de avaliar a densidade de reticulação destes reticulantes. O sistema de reticulação de cada composição foi corrigido em função da quantidade de borracha, ou seja, no caso do TPV o percentual de borracha foi de 60% em relação à quantidade total

de polímero nas composições. Logo, para as composições de NBR pura, fez-se a correção da quantidade de reticulante para 100% de NBR. Para facilitar a comparação, manteve-se a mesma simbologia dos TPVs incluindo-se apenas um N no início da denominação para indicar que se trata de NBR apenas. O etanol e o THF, por serem solventes polares, são considerados solventes adequados para a NBR, que também é polar, e foram utilizados para avaliar a densidade de reticulação devido a esta característica. A Tabela 9 apresenta os valores de inchamento em etanol e THF para as composições de NBR.

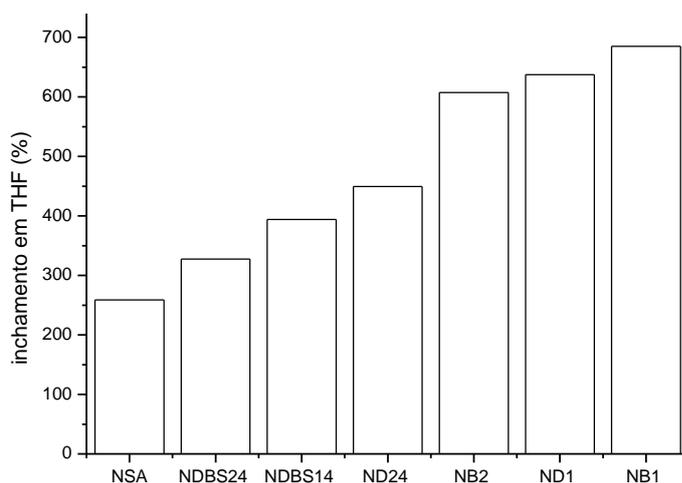
Tabela 9 – Valores de inchamento das composições de NBR em etanol e THF.

<i>composição</i>	<i>% inchamento em etanol</i>	<i>% inchamento em THF</i>
N.SA	15,1 ± 0,1	258,7 ± 7
NDBS24	12,5 ± 0,2	327,4 ± 8
NDBS14	13,9 ± 0,1	394,3 ± 17
ND24	13,8 ± 0,1	449,6 ± 16
NB2	14,1 ± 0,1	607,5 ± 2
ND1	14,2 ± 0,1	637,4 ± 28
NB1	15,4 ± 0,2	685,3 ± 49
NSP4	19,6 ± 0,6	solubilizou parcialmente

O THF promoveu um inchamento maior das amostras e possibilitou evidenciar as diferenças na densidade de reticulação. A ordem de grandeza do inchamento nos dois solventes foi muito diferente, provavelmente a interação polímero/solvente é maior para NBR/THF que NBR/etanol. As Figuras 16a e 16b apresentam, em ordem crescente, os valores de inchamento em etanol e THF, respectivamente, obtidos para as composições de NBR.



(a)



(b)

Figura 16 – Grau de inchamento da NBR reticulada em função do sistema de reticulação a) em etanol e b) em THF.

O valor do inchamento em etanol assemelha-se aos valores do desvio-padrão encontrados em THF. Além disso, para o etanol, os valores de inchamento são valores muito próximos e variam entre 12,5% a 19,6%. Já o inchamento em THF abrange um intervalo mais amplo, variando entre 258% e 685%, sendo melhor avaliar as densidades de reticulação utilizando como solvente o THF.

Pelos resultados de inchamento em THF, as composições NSA e NDBS 2.4 são aquelas que apresentam menor inchamento (258% e 327%, respectivamente), o que

deve estar associada a uma maior densidade de reticulação. Por outro lado, as composições NB2, ND1, e NB1 sofreram maior inchamento em THF (607%, 637% e 685%, respectivamente), o que deve estar associada a uma menor densidade de reticulação. A composição NSP4, por sua vez, sofreu solubilização parcial dos corpos-de-prova ensaiados e, provavelmente, apresenta uma densidade de reticulação muito baixa. Conclusões semelhantes podem ser obtidas com base nos dados de inchamento em etanol.

#### 4.1.5.2 Inchamento do Composto de NBR Comparado ao TPV

O inchamento do TPV DBS 2.4 foi realizado em THF e comparado à composição feita exclusivamente com NBR e reticulada com este mesmo sistema. O teste de inchamento da copoliâmida foi realizado com o objetivo de avaliar se a presença desse polímero poderia influenciar no comportamento de inchamento do TPV. A Figura 17 apresenta os resultados deste comparativo.

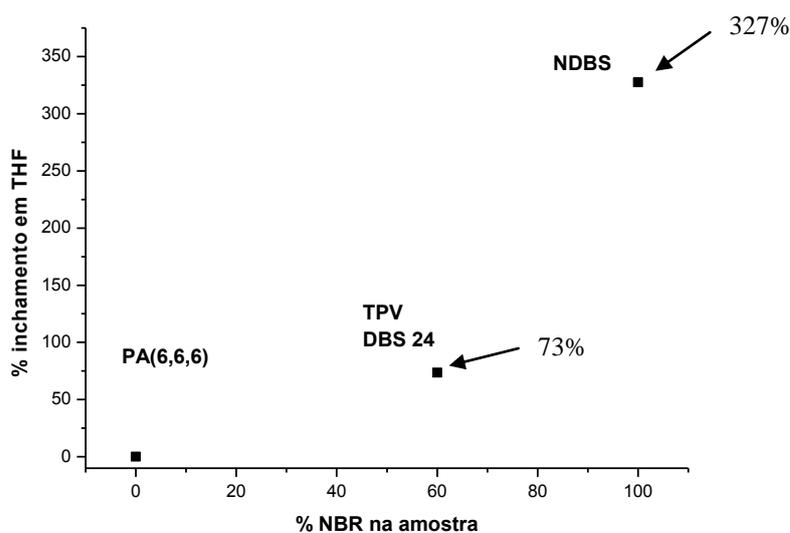


Figura 17 – Resultado comparativo do inchamento em THF das composições DBS 24, NDBS 24 e PA 6/66.

A copoliâmida pura não apresentou inchamento significativo em THF, sendo que se pode concluir que o resultado de inchamento deve estar associado, exclusivamente, a fase elastomérica.

A composição NDBS 2.4 apresentou inchamento em THF de 327%. Tendo em vista que o inchamento se deve apenas a fase elastomérica, o valor teórico esperado para

essa propriedade em um TPV com 60% de NBR seria 196%. No entanto, o resultado observado para o TPV foi de apenas 73%, o que demonstra a grande resistência conferida não só pela vulcanização dinâmica, mas pela escolha da poliamida que contribuiu positivamente para esta propriedade, uma vez que poderia ocorrer maior inchamento com outro termoplástico. A morfologia do TPV com a presença de domínios elastoméricos de tamanho pequeno também pode ter efeito sobre a resistência do material a entrada de solvente. Este é um excelente resultado, pois confere resistência para este material na presença deste solvente. Pode-se também concluir que esta propriedade além de depender da densidade de reticulação dependerá do tipo de polímero termoplástico utilizado na composição do TPV, neste caso a copoliamida.

#### 4.1.5.3 Resistência a Solventes

Um dos objetivos deste trabalho foi obter TPVs resistentes ao óleo e a solventes apolares. Para avaliar essa propriedade, amostras foram imersas por 72h na temperatura de 70°C em iso-octano e óleo de motor para automóvel 20W50. Além desses solventes, os testes foram realizados utilizando-se gasolina nacional, que possui 25% de etanol conferindo-lhe característica polar. Os resultados de resistência a solventes estão expressos na Tabela 10 e de forma gráfica nas Figuras 18 e 19, respectivamente.

Tabela 10 – Resistência a solventes apolar e polar para as composições do estudo 1.

composição	iso-octano (%)	óleo 20W50 (%)	gasolina nacional (%)
Blenda	-1,4 ± 0,2	1,1 ± 0,3	49,5 ± 1,2
B 1.0	-1,4 ± 0,3	0,1 ± 0,0	33,9 ± 0,4
B 2.0	-1,6 ± 0,2	-0,1 ± 0,0	34,4 ± 0,6
D 1.0	-1,3 ± 0,1	-1,1 ± 0,3	37,7 ± 1,7
D 2.4	-1,3 ± 0,2	0,3 ± 0,0	36,2 ± 0,7
SA	-1,4 ± 0,1	-0,3 ± 0,0	19,3 ± 0,2
DBS 1.4	-1,4 ± 0,1	0,0 ± 0,0	32,1 ± 0,1
DBS 2.4	-1,5 ± 0,1	-0,2 ± 0,0	33,8 ± 1,7
NBR ret 2.4	1,4 ± 0,3	0,2 ± 0,0	38,2 ± 0,2

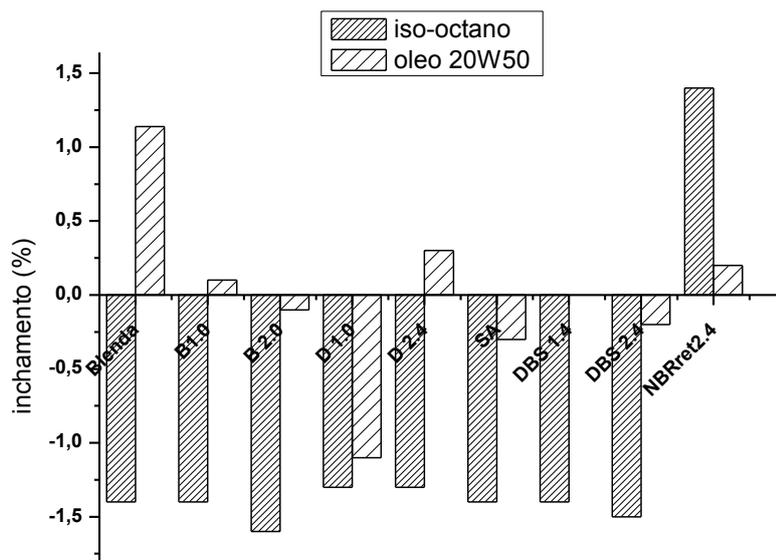


Figura 18 – Comportamento dos TPVs frente aos solventes apolares.

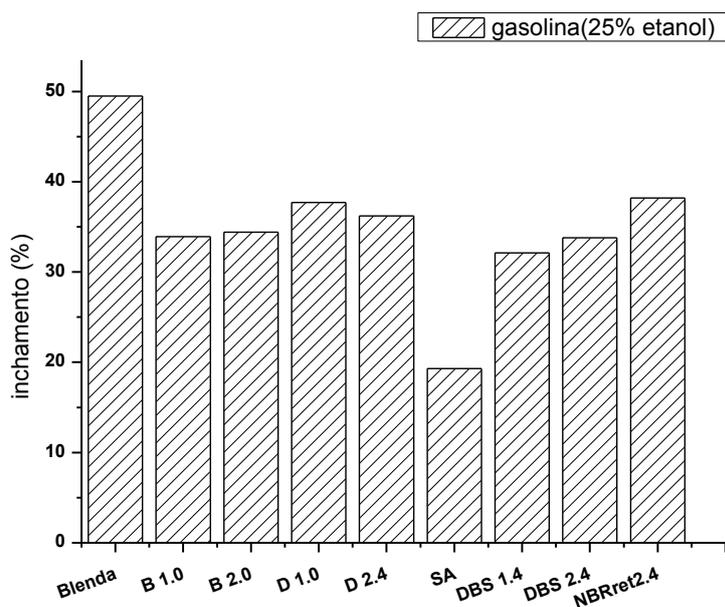


Figura 19 – Comportamento dos TPVs frente ao solvente polar.

O ensaio de imersão apresentou excelentes resultados no uso de solventes apolares (Figura 18), que pode ser atribuído à natureza química dos polímeros e consequentemente, sua alta polaridade além da reticulação da fase borracha. Para o iso-octano observou-se um valor próximo a -1,6%. O valor negativo indica que houve uma

pequena extração de componentes solúveis presentes na borracha ou nas composições, resultando massa menor após a imersão no iso-octano. Os valores em óleo foram ainda menores. Esse ensaio apresenta desafios, pois é difícil remover o óleo da superfície da amostra, devido à viscosidade alta do mesmo. Além disso, não é recomendado exercer pressão sobre a amostra, uma vez que essa ação poderia retirar o óleo absorvido, resultando valores errados da propriedade.

Para o solvente polar, gasolina nacional (Figura 19), observa-se que as composições incharam muito. Conforme conhecido e, portanto esperado, a borracha NBR não apresenta boa resistência a solventes polares, o que foi confirmado neste experimento. A composição denominada NBR2.4ret apresentou grau de inchamento de 38%. A copoliamida pura, por sua vez, apresentou excelente resistência a gasolina brasileira, com apenas 2% de inchamento, não apresentada no gráfico por um problema de escala (valor muito baixo comparado aos demais). A composição SA, que foi reticulada com o sistema enxofre/CBS, obteve a melhor performance, com apenas 20% de inchamento, seguida das composições DBS 2.4 , B1.0 e B2.0 que apresentaram um grau de inchamento de cerca de 33%. Comprova-se também neste ensaio que a reticulação da blenda melhora sua resistência em solvente polar, pois a blenda PA/NBR teve um grau de inchamento de 50%.

Há dificuldade em encontrar dados na literatura que apresentem resistência a solventes iguais aos que foram avaliados, mas é possível fazer uma comparação qualitativa com solventes similares, por exemplo, hidrocarbonetos e óleos. Alguns dados gerais apresentados para o TPE Arnitel® (DSM), considerado um TPV de alta performance, mostram que seu inchamento em hidrocarbonetos e óleos (medidos a 70°C) é de aproximadamente 8% para o tipo P (elastômeros de poliéster-éster), 6% para o tipo E (PA11/12) e 3% para o tipo U (TPU éter), não há menção do tempo de avaliação<sup>[100]</sup>. Há menção de fabricantes sobre a resistência a óleos de TPVs da ZEON tipo zeotherm® TPV (PA/ACM), Elastamax™ HTE (PVC/NBR) e Versollan™ (TPU Elastomer alloy) entretanto não são apresentados os resultados dos ensaios em suas folhas de dados<sup>[101-103]</sup>. Soares et al obtiveram, como melhor resultado 9,5% de inchamento em óleo para TPV de PP/NBR sem o uso de compatibilizante<sup>[104]</sup>. Baseado nos resultados da literatura, os valores obtidos para as composições de TPV aqui avaliadas mostram performance excelente para resistência ao inchamento em solventes apolares do tipo hidrocarboneto.

#### 4.1.6 Comportamento de Deformação Permanente a Compressão sob Deformação Constante – DPC

Amostras dos TPVs foram avaliadas quanto à deformação permanente à compressão sob deformação constante de 25% (DPC) na condição de 70 horas a 70°C. Os resultados do ensaio são apresentados na Tabela 11 e na Figura 20, respectivamente.

Tabela 11 – Deformação permanente sob compressão das composições do estudo 1.

composição	DPC (%)
Blenda	100 ± 1
B 1.0	73 ± 1
B 2.0	60 ± 1
D 1.0	73 ± 1
D 2.4	73 ± 1
SA	60 ± 1
DBS 1.4	67 ± 1
DBS 2.4	67 ± 1
NBR ret 2.4	33 ± 1

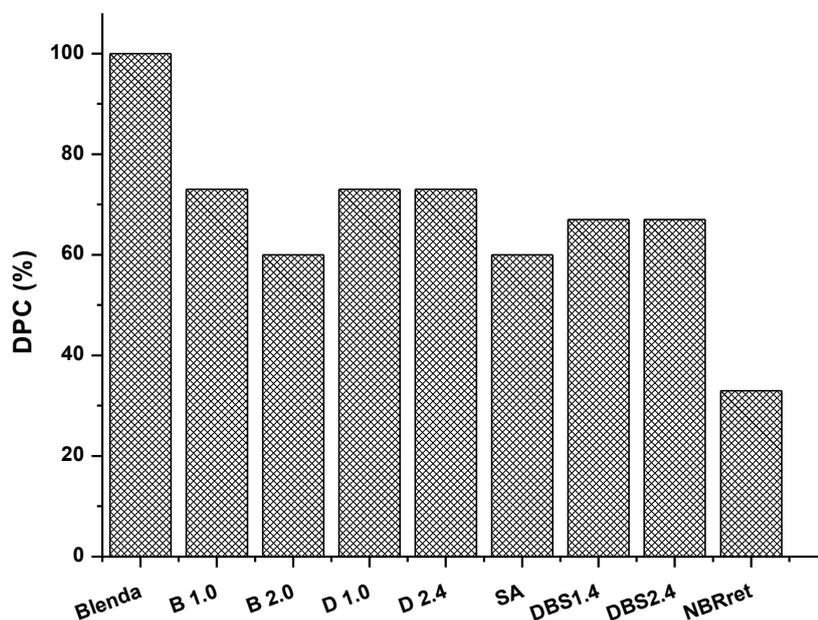


Figura 20 – Resultado do ensaio de DPC dos TPVs (70h/70°C).

No ensaio de DPC, a amostra de referência (blenda PA/NBR) apresentou comportamento plástico, deformando-se completamente, sem nenhuma recuperação elástica. Para as amostras reticuladas houve recuperação elástica parcial decorrente da reticulação da fração elastomérica.

Avaliando se os resultados obtidos pelos diferentes sistemas de reticulação utilizados, nas amostras da série B observou-se que com maior quantidade de reticulante a DPC diminuiu. Na série D as amostras apresentaram mesmo valor para DPC, porém com maior deformação que a série B. A amostra SA, reticulada com enxofre apresentou DPC semelhante ao da B 2.0, sendo estes os melhores resultados alcançados neste estudo.

A amostra DBS 2.4 apresentou uma deformação de 66%, sendo um desempenho menor que os TPVs citados anteriormente. Observa-se neste ensaio que o comportamento plástico do TPV é mais pronunciado que o elástico, sendo que a reticulação foi fundamental para melhorar esta propriedade.

De modo geral os dados da literatura mostram que os elastômeros termoplásticos apresentam valores de DPC elevados, principalmente aqueles de dureza mais alta. Para efeito de comparação tomou-se alguns TPVs comerciais (Tabela 12), nem todos na mesma condição de ensaio realizada neste trabalho, como comparação dos TPVs deste estudo.

Tabela 12 – Dados de DPC de TPVs comerciais.

nome comercial do TPV	DPC/condição	Dureza (Shore D)
Fortiprene®	66% (22h/100°C)	40
Fortiprene®	71% (22h/100°C)	45
Fortiprene®	75% (22h/100°C)	50
Arnitel®	18 a 30% (23°C, não informa o tempo)	-
Arnitel®	45 a 70% (23°C, não informa o tempo)	-
TPSiV™	14% (22h/23°C)	-
TPSiV™	49% (22h/70°C)	-
TPSiV™	74% (22h/120°C)	-
Santoprene™	54% (22h/70°C)	40
Santoprene™	59% (22h/70°C)	50

Fortiprene® 6005 – empresa FCC, TPV de PP/EPDM [105]. Arnitel® - empresa DSM [106].

TPSiV™ - empresa Dow, TPV de alta performance [107]. Santoprene™ - empresa Exxon [108].

Se comparados às condições avaliadas neste trabalho 70h/70°C, os resultados obtidos são semelhantes aos disponibilizados pela literatura. Cabe salientar que em

alguns casos às condições dos testes são menos severas que aquela avaliada neste trabalho.

#### 4.1.7 Avaliação da Razão entre Torques e Fração Volumétrica dos Polímeros que Compõem as Misturas

Os torques da NBR pura, da PA pura e da blenda PA/NBR (40/60 em massa) foram obtidos na câmara de mistura e as frações volumétricas de cada polímero calculadas (item 3.11). Efetuando-se a razão entre os torques dos polímeros constituintes puros e as respectivas frações volumétricas tem-se uma estimativa da morfologia da blenda:

$$\frac{\tau_1 \cdot \phi_2}{\tau_2 \cdot \phi_1} \leq 1 \quad (4.1)$$

Onde a viscosidade da NBR,  $\eta_1$ , é substituída pelo torque da NBR,  $\tau_1$ , e a viscosidade da copoliámidas,  $\eta_2$ , é substituída pelo torque da copoliámidas,  $\tau_2$ . Equivale. Da mesma forma  $\phi_1$  equivale à fração volumétrica da NBR e  $\phi_2$  equivale à fração volumétrica da PA.

$$\frac{12,4}{11,3} \cdot \frac{0,38}{0,62} = 0,7$$

, ou seja, a razão é menor que a unidade.

Pelo resultado da equação era esperado que a NBR (fase 1) seria a matriz e seria uma fase contínua<sup>[5]</sup>. Pelas imagens obtidas por MEV no caso da composição DBS 2.4 pode-se observar que a fase elastomérica não é contínua e está dispersa com domínios esféricos bem definidos dentro da matriz termoplástica. No caso das composições DBS 1.4 e SP 4.0 também aparecem domínios da fase elastomérica dispersos na fase termoplástica. As demais composições parecem ser cocontínuas.

Avaliando a Figura 21, que mostra os dados de torque dos polímeros individuais e sua blenda em função da fração volumétrica de NBR, percebe-se que os valores de torque apresentam um desvio positivo do torque (não linear). Em outras palavras, o valor de torque alcançado pela blenda excede o torque dos componentes poliméricos individuais. Como já observado em outros trabalhos<sup>[57,109]</sup>, este comportamento se deve

a um efeito sinérgico e o desvio positivo pode ser um indicativo de que há interações entre os polímeros da blenda<sup>[57,110]</sup>.

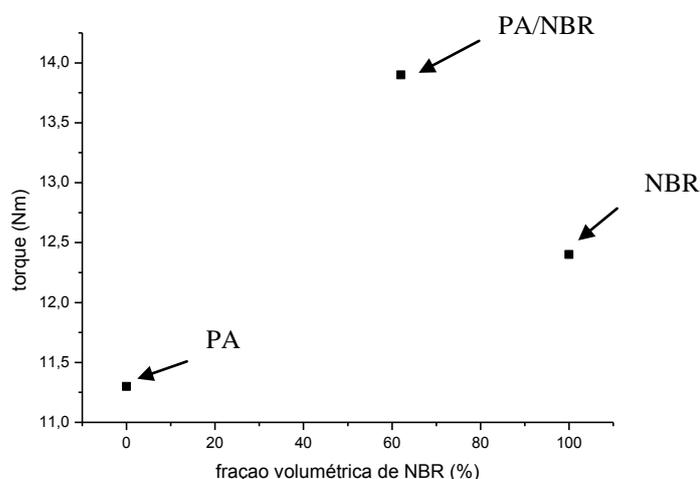


Figura 21 – Torque de mistura para os polímeros individuais (PA e NBR) e para a blenda (PA/NBR 38/62% em fração volumétrica) em função da fração volumétrica de NBR.

Algumas contradições entre o que era esperado pela equação 4.1, que estabelece a relação de torques e fração volumétrica, e o que foi observado nas imagens de microscopia podem ocorrer<sup>[109]</sup>, pois esta é uma equação empírica. Outros autores também observaram falha da equação 4.1 para prever a morfologia de fases<sup>[111]</sup>. Isto sugere que outros parâmetros experimentais além da viscosidade do fundido (estimada aqui em função do torque) tem um efeito decisivo na morfologia de fase. Os autores destes trabalhos, no entanto, não discutem a influência da vulcanização dinâmica na morfologia, pois pode ocorrer o processo de inversão de fase, que, neste caso, explica uma morfologia semelhante a do TPV DBS 2.4, que apresenta domínios da fase elastomérica de pequeno tamanho e homogeneamente distribuídos na matriz termoplástica.

#### 4.1.8 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

O comportamento térmico da poliamida assim como dos TPVs foi investigado através de medidas no DSC. A Figura 22 apresenta as curvas de DSC (ver anexoVI, região da  $T_{g2}$  ampliada) e a Tabela 13 apresenta as transições observadas. As transições avaliadas foram a  $T_g$ , temperatura de transição vítrea; a  $T_m$ , temperatura de fusão

cristalina da poliamida; e a  $T_c$ , temperatura de cristalização da fase cristalina da poliamida.

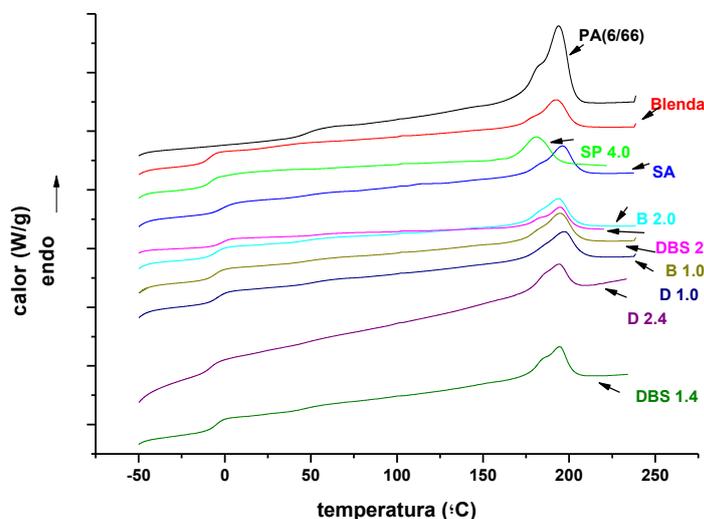


Figura 22 – Curvas de DSC das composições do estudo 1.

Tabela 13 - Valores da transições  $T_g$  e  $T_m$ ,  $x$  e  $t_{1/2}$  das composições.

<i>amostra</i>	$T_{gNBR}$ (°C)	$T_{g1PA}$ (°C)	$T_{g2PA}$ (°C)	$T_{m1PA}$ (°C)	$T_{m2PA}$ (°C)	$T_{cPA}$ (°C)	$x$ (%)	$t_{1/2}$ (min)
PA (6/66)	-	48	103	184	194	151	16,5	0,76
Blenda	-9	43	102	178	194	150	14,8	0,50
B1.0	-6	48	102	183	195	147	17,2	0,51
B2.0	-5	48	101	183	194	147	17,5	0,51
D1.0	-4	51	101	185	197	147	14,9	0,57
D2.4	-8	48	100	179	192	143	12,0	0,40
S.A	-2	47	110	186	196	147	14,4	0,59
SP4.0	-8	49	102	160	181	136	15,4	0,49
DBS 1.4	-5	44	100	185	195	139	15,2	0,37
DBS 2.4	-2	52	102	185	195	146	12,6	0,45

Para a poliamida pura duas  $T_g$ 's foram identificadas, uma a 48° C e outra a 139° C. Também se pode visualizar a presença de duas  $T_m$ 's, uma a 188° C e outra a 194° C. A presença de duas transições é devido à poliamida tratar-se de um copolímero de PA 6/66, segundo dados do produtor do polímero, trata-se de um copolímero obtido pela polimerização da caprolactama e hexametileno-diamina com ácido adípico.

Para a blenda e os TPVs, a  $T_g$  da NBR é de aproximadamente  $-9^\circ\text{C}$ . Valores de  $T_g$  maiores indicam que houve perda de flexibilidade da cadeia elastomérica, devido ao aumento da densidade de reticulação. Os maiores valores foram determinados para a amostra SA e DBS 2.4, que pode ser comprovado pela medida de densidade de reticulação por inchamento. Na blenda, assim como nos TPVs, a  $T_{g1}$ ,  $T_{g2}$ ,  $T_{m1}$  e  $T_{m2}$  não sofreram alteração significativa.

A partir dos valores de  $\Delta H_f$ , determinado pela área do pico endotérmico (pico de fusão) e um valor de referência  $\Delta H_{fo}$ , que considera uma amostra teórica de poliamida com 100% de cristalinidade, é possível calcular o grau de cristalinidade  $x$ , da fase poliamida na composição. Para tal aplica-se a seguinte relação:

$$x = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{fo}} \cdot 100 \quad (2.6)$$

Os graus de cristalinidade,  $x$ , calculados são muito similares entre si, indicando que a presença da fase elastomérica reticulada não afetou significativamente a cristalização da poliamida. Estes valores estão também apresentados na Tabela 13.

A partir das curvas de DSC que apresentam a cristalização da fração PA é possível obter curvas do grau de cristalinidade relativa ( $X_c$ ) em função do tempo para um processo não isotérmico, aplicando-se as equações (2.7) e (2.8), conforme modelos cinéticos já estabelecidos<sup>[74,112]</sup>.

$$X_c = \frac{\int_{T_o}^T (dH_c / dT) dT}{\int_{T_o}^{T_\infty} (dH / dT) dT} \quad (2.7)$$

$$t = \frac{T_o - T}{\phi} \quad (2.8)$$

Desta forma é possível avaliar se a vulcanização dinâmica da fase elastomérica influencia a velocidade de cristalização da fase poliamida. A Figura 23 apresenta estas curvas comparativas.

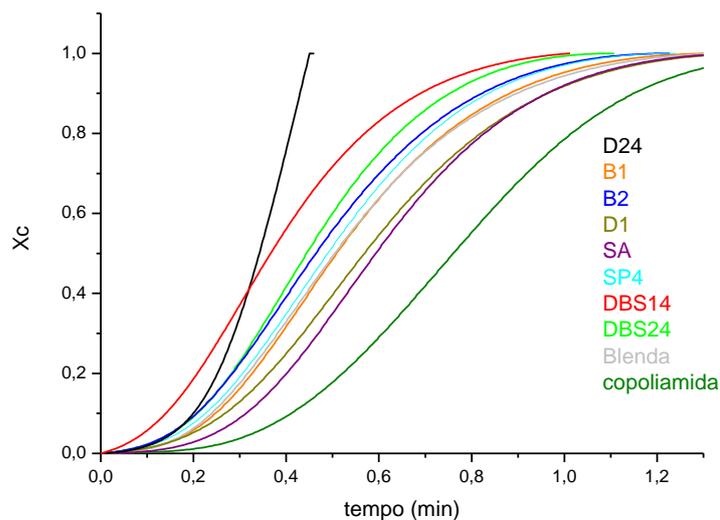


Figura 23 – Curvas comparativas entre os TPVs de  $X_c$  versus tempo.

Pode-se observar na Figura 23, há um aumento na taxa de cristalização da copoliâmida para todos os TPVs. Isto é melhor visualizado pela avaliação do tempo necessário para que o sistema alcance 50% de cristalinidade relativa,  $t_{1/2}^{[113]}$ , conforme apresentado na Tabela 13. Observa-se que todos os valores de  $t_{1/2}$  avaliados para os TPVs e a blenda foram menores que a copoliâmida. Este efeito pode ser atribuído à nucleação heterogênea, devido à presença de pequenos domínios elastoméricos reticulados, que foram originadas na vulcanização dinâmica. Estas partículas, presentes na matriz de PA ocasionam o aumento na taxa de nucleação<sup>[114]</sup>. Os TPVs D2.4 e DBS2.4 apresentaram maior velocidade de cristalização, provavelmente devido a influência dos subprodutos originados do DCP, que atuam também como agentes nucleantes. A fase elastomérica na blenda, apesar de não ser vulcanizada, também provocou um aumento na taxa de cristalização da PA. Este efeito deve ocorrer, provavelmente, devido à boa compatibilidade da NBR com a copoliâmida facilitando assim o processo de cristalização.

#### 4.1.9 Análise Termogravimétrica – TGA

Através da análise com TGA pode-se observar as variações de massa em função da temperatura, que são correspondentes à decomposição de diferentes materiais da blenda polimérica ou TPVs. Existe ainda a possibilidade da existência de resíduos decorrentes da decomposição das composições, devido à presença de carga inorgânica, que não se decompõem termicamente. As curvas de TGA estão exibidas na Figura 24.

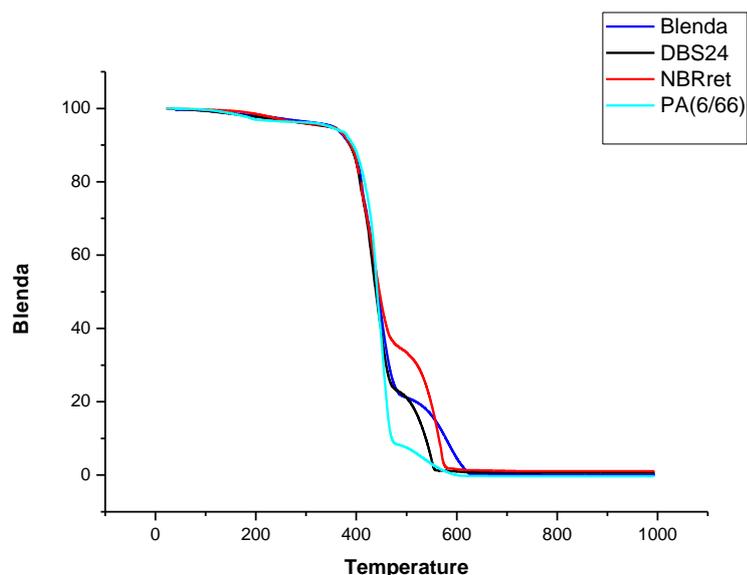


Figura 24 – Curvas de TGA das composições

Os valores de temperatura de início de decomposição ( $T_{\text{onset}}$ ) obtidos das curvas de TGA estão apresentados na Tabela 14. Para determinar os valores de  $T_{\text{onset}}$  foi utilizado o software TA Instruments Universal Analysis 2000, que aplica o método das tangentes. Comparando as  $T_{\text{onset}}$  PA pura e NBR pura com a blenda e os TPVs, observa-se que não houve variação significativa do  $T_{\text{onset}}$  nas diferentes etapas de decomposição.

Tabela 14- Valores de  $T_{\text{onset}}$  obtidos da análise com TGA

amostra	$T_{\text{onset1}}$	$T_{\text{onset2}}$	$T_{\text{onset3}}$
PA(6/6,6)	389	469	601
NBR ret	386	467	575
Blenda	381	477	-
DBS 2.4	383	467	555

A composição DBS 2.4 apresenta no  $T_{\text{onset1}}$  um valor de 383°C, a PA de 389°C e a NBR de 386 que são valores muito próximos. Comparado à blenda a composição DBS 2.4 apresenta praticamente o mesmo valor. As demais temperaturas de degradação também são muito semelhantes entre si. Com base nos dados de TGA pode-se concluir que a formação do TPV não trouxe modificação significativa para a temperatura de degradação dos polímeros, não afetando a estabilidade térmica dos mesmos, conforme observado também por outros autores<sup>[115,116]</sup>.

#### 4.1.10 Investigação Sobre a Influência do DCP na Copoliamida

Com a finalidade de verificar a capacidade do DCP reticular a poliamida durante a etapa de processamento fez-se uma comparação por FTIR de duas amostras. A primeira contendo apenas a copoliamida pura (co-PA), preparada na forma de um filme fino e a outra amostra contendo uma mistura de copoliamida e DCP (co-PA DCP). A primeira evidencia de que não ocorreu reticulação se deve a facilidade na fusão do material com DCP para fazer o filme. A aparência dos filmes sem DCP e com DCP também é a mesma. A Figura 25 apresenta o FTIR das duas amostras.

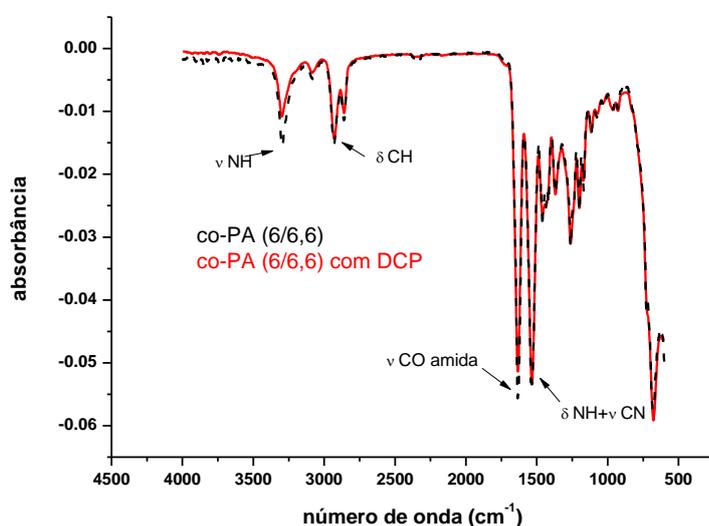


Figura 25 – Espectroscopia do infravermelho FTIR-ATR das composições co-PA e co-PA DCP.

Baseado apenas no FTIR fica difícil concluir, pois os espectros são praticamente idênticos. Um estudo feito por Coltelli et al<sup>[117]</sup> avaliou a quantidade de grupos –NH e –COOH através de ensaios de titulação baseados na técnica desenvolvida por Allen<sup>[118]</sup>. Nesta avaliação demonstraram que tanto a PA 6 pura, quanto a PA 6 com DCP apresentam redução dos grupos –NH<sub>2</sub> e –COOH, indicando a ocorrência de reações de condensação e aumento de massa molecular. No FTIR pode-se perceber na região entre 3250 e 3500, onde são encontradas bandas características do grupo –NH, uma banda com intensidade um pouco menor que a apresentada no espectro da co-PA pura. Esta pode ser uma evidência de maior reatividade da co-PA na presença do DCP, o que

poderia estar promovendo uma reação de condensação, atingindo assim maior massa molecular.

Coltelli et al avaliaram a curva de torque obtida na preparação da composição PA 6 e PA 6 com DCP e observaram um torque maior para a composição com DCP. A Figura 26 apresenta o gráfico de torque em função do tempo e possibilita a comparação entre o torque alcançado ao final da fusão da copoliâmida pura (2 minutos) e o torque alcançado após a adição de DCP na copoliâmida (adicionado a partir de 2 minutos). Ao final de 2 minutos o torque alcançado foi de 11 Nm. A partir deste momento foi acrescentado o DCP e o torque aumentou até um valor máximo de 18 Nm. Isto ocorre provavelmente devido ao aumento da massa molecular promovido por reações de condensação entre os grupos terminais  $-NH_2$  e  $-COOH$ .

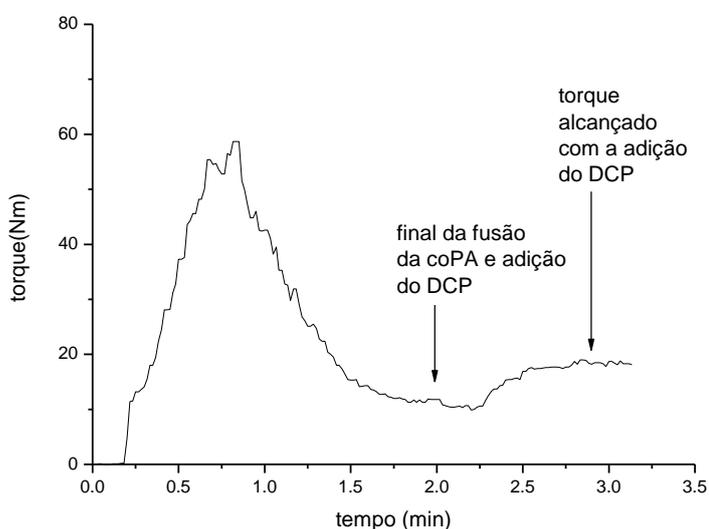


Figura 26 – Torque versus tempo da copoliâmida sem DCP até 2 minutos e com DCP a partir de 2 minutos.

Coltelli et al mostraram também o aumento da viscosidade intrínseca média após o processamento para ambas as composições PA-6 e PA-6 com DCP, utilizando o método de Huggins e Kraemer<sup>[119]</sup>. Os resultados também indicaram uma viscosidade intrínseca maior para a composição com DCP. Desta forma, baseado nestes resultados de literatura pode-se dizer que é possível que tenha ocorrido reações de condensação, com ou sem a presença de DCP, durante o processamento. No entanto, não foi encontrada na literatura a possibilidade de ocorrência de reticulação devido à presença do DCP. O que a literatura apresenta é a utilização do DCP em conjunto com maleimida

para promover a funcionalização de poliamidas, sendo este o tema dos autores citados acima.

## **4.2 ESTUDO 2 – VARIAÇÕES DO SISTEMA DE RETICULAÇÃO DCP/BMI-ENXOFRE**

A partir dos resultados obtidos com a composição DBS 2.4 (apresentado no item 4.1) foram testadas novas composições. Partiu-se da composição DBS 2.4 e se avaliou novas composições com variações neste sistema de reticulação.

Com esse estudo pretendeu-se avaliar se a variação da proporção dos reticulantes promove resultados tão bons quanto os obtidos com a composição DBS 2.4. As misturas preparadas possibilitaram a avaliação do comportamento utilizando-se uma NBR diferente, bem como o comportamento do sistema de reticulação utilizando-se teores diferentes de borracha.

As propriedades avaliadas foram as mesmas do estudo 1, sendo apresentados a seguir os resultados obtidos. A avaliação da preparação em câmara de mistura não será apresentada, pois é muito semelhante à discutida no estudo 1 e pouco agregaria a discussão.

### **4.2.1 Ensaio de Tração**

Os gráficos de tensão deformação dos TPVs do estudo 2 são apresentados na Figura 27. Os valores obtidos no ensaio de tração estão apresentados na Tabela 12 com seus respectivos desvios-padrão. Na Tabela 15 também estão incluídas algumas composições obtidas no estudo 1, DBS 1.4 e NBRret 2.4 para facilitar a comparação.

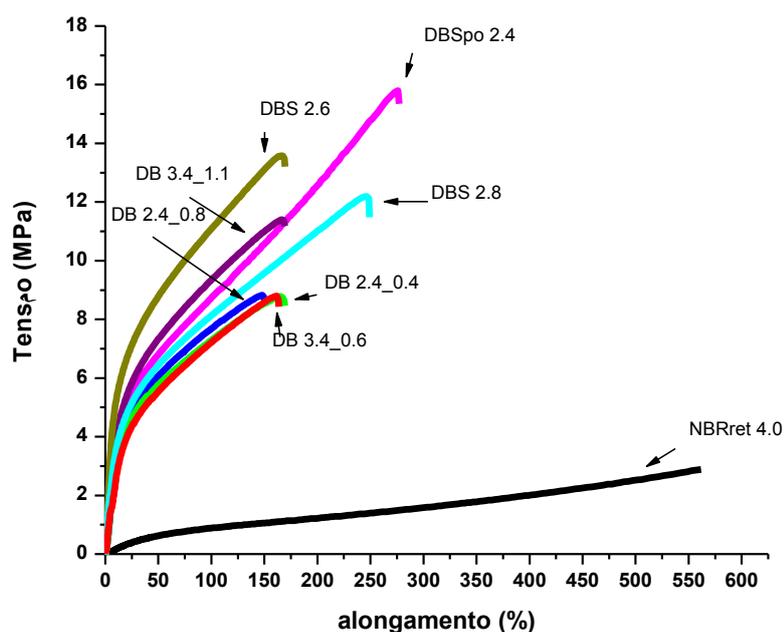


Figura 27 - Curvas tensão versus deformação representativas das composições do estudo 2 no ensaio de tração.

Tabela 15 – Propriedades mecânicas obtidas no ensaio de tração com os respectivos desvios-padrão.

composição	Tensão Max (MPa)	Modulo 100 % (MPa)	Modulo 200% (MPa)	Alongamento (%)
DBSpo 2.4	15,8 ± 1,8	9,7 ± 0,6	14,1 ± 1,1	246 ± 40
DBS 1.4	16,2 ± 1,3	9,2 ± 0,5	12,2 ± 0,5	341 ± 27
DBS 2.4	19,6 ± 1,3	13,0 ± 0,6	16,5 ± 0,9	285 ± 56
DBS 2.6	13,6 ± 0,9	11,1 ± 0,2	-	174 ± 16
DBS 2.8	12,2 ± 0,6	8,1 ± 0,5	11,0 ± 0,6	255 ± 23
DB 2.4_0.4	8,8 ± 0,6	7,3 ± 0,4	-	174 ± 12
DB 2.4_0.8	8,8 ± 1,7	7,9 ± 0,8	-	157 ± 38
DB 3.4_0.6	8,8 ± 0,7	8,1 ± 0,4	-	168 ± 30
DB 3.4_1.1	11,4 ± 3,2	9,5 ± 1,9	-	174 ± 50
NBR ret2.4	2,5 ± 0,4	0,9 ± 0,0	1,2 ± 0,0	558 ± 104
NBR ret4.0	2,9 ± 0,7	0,9 ± 0,0	1,2 ± 1,0	565 ± 100

As composições DBS 2.4 e DBSpo 2.4 foram preparadas para avaliar a influência da substituição da NBR em fardo pela NBR na forma de pó nas propriedades mecânicas. A NBR em fardo possui 45% de teor de acrilonitrila e a NBR em pó possui teor de acrilonitrila de 39%. Além desta diferença esta borracha apresenta cerca de 10% em peso de CaCO<sub>3</sub>, utilizada com a finalidade de evitar uma reaglomeração das

partículas de borracha. Os resultados do ensaio de tração mostram que o valor de tensão máxima e do alongamento na ruptura da DBS 2.4 é maior que a DBSpo 2.4. Apesar das duas misturas utilizarem a mesma quantidade de reticulantes é possível que o TPV preparado com a NBR em pó apresente menor reticulação. Maior teor de acrilonitrila promove maior resistência à tração, representada aqui pela tensão máxima, podendo também influenciar no tamanho dos domínios, que diminui com o aumento do teor de acrilonitrila. Tamanhos de domínio menores tendem a suportar melhor as cargas aplicadas <sup>[120-122]</sup>. A DBS 1.4, preparada no estudo anterior, utilizou menor quantidade de reticulantes e resultou em tensões máximas semelhantes à DBSpo 2.4. A presença de carga inorgânica na DBSpo 2.4 pode ter consumido parte do peróxido<sup>[47]</sup> utilizado no sistema de reticulação, o que poderia justificar seu menor desempenho em relação a DBS 2.4. A vantagem da DBSpo 2.4 reside na facilidade de processamento em câmara de mistura. A composição com a borracha em pó pode ser preparada em uma etapa, não adere ao metal facilitando sua retirada da câmara e dos rotores, permitindo uma limpeza mais fácil e rápida, se comparada a DBS 2.4 e DBS 1.4. Outra vantagem da NBR em pó é a possibilidade de ser processada por extrusão junto com o termoplástico, pois não aglomera e possui boa fluidez na alimentação da extrusora.

A influência da proporção dos polímeros nas propriedades mecânicas foi avaliada comparando as composições DBS 2.4 (proporção 40/60 PA/NBR) com as composições DBS 2.6 (proporção 35/65 PA/NBR) e DBS 2.8 (proporção 30/70 PA/NBR). Os resultados do ensaio de tração mostram que o valor de tensão máxima e do alongamento na ruptura da DBS 2.4 é maior que as outras duas composições. Como a quantidade de reticulantes em relação à quantidade de borracha é igual em todas as composições, conclui-se que com o aumento da proporção de borracha o material apresenta menor resistência mecânica, uma vez que o termoplástico contribui muito para esta propriedade.

A utilização do enxofre em temperaturas elevadas (195°C, fusão da copoliâmida) está sujeita a degradação parcial do mesmo o que provoca manchas no material. Estudou-se a influência da retirada deste coagente do sistema de reticulação nas propriedades mecânicas comparando a composição DBS 2.4 com a DB 2.4\_0.4. Os resultados mostraram um grande prejuízo de propriedades para a composição sem enxofre. Este resultado mostra a importância do enxofre como coagente do DCP. A influência do enxofre na reticulação com peróxido foi estudado por Grimma, Data e Noordermeer<sup>[25,123]</sup>, onde a combinação de bismaleimida e enxofre ou compostos que

contenham doadores de enxofre, quando utilizados como coagentes na reticulação com peróxido para a borracha de EPDM promoveram melhoria nas propriedades mecânicas. A presença de enxofre, em pequena quantidade, na reticulação com peróxido, aumenta a resistência à tensão e o módulo, devido ao aumento da densidade de reticulação. Com a combinação de bismaleimida e enxofre, a reticulação com peróxido apresenta resultados ainda melhores. No entanto a proporção de cada componente deve ser avaliada para o tipo de polímero utilizado.

Outra avaliação realizada foi tentar compensar a ausência do enxofre no sistema de reticulação, utilizando maior proporção de DCP e ou BMI. Comparou-se a composição DBS 2.4 com as composições DB 3.4\_0.6 e DB 3.4\_1.1. Os resultados do ensaio de tração mostraram valores muito baixos, indicando que o aumento dos demais reticulantes não consegue compensar a ausência do enxofre para se atingir as mesmas propriedades mecânicas.

A influência da quantidade total do sistema de reticulação nas propriedades foi avaliada em duas composições de NBR pura, reticuladas com o sistema DBS. As composições NBRret 2.4 e NBRret 4.0, seriam equivalentes a fração de borracha utilizadas nas composições DBS 1.4 e DBS 2.4, respectivamente (comparar 60% de borracha no TPV com 100% de borracha na composição de NBR pura). Observa-se pelos resultados que elas apresentam praticamente os mesmos resultados em termos de propriedades mecânicas, indicando o mesmo grau de reticulação, ou que aparentemente a quantidade de peróxido utilizada para a reticulação da borracha atingiu um valor máximo em termos de tensão. Nos TPVs DBS 1.4 e DBS 2.4, esta igualdade de propriedades não se confirma, uma vez que as propriedades do TPV DBS 2.4 são bem superiores. Supõe-se que no TPV DBS 1.4 parte do peróxido possa ter sido consumida de forma não efetiva, diminuindo a densidade de reticulação deste TPV.

Os resultados mostram que tanto o sistema de cura, como as proporções entre os polímeros exercem influência sobre as propriedades mecânicas, conforme percebido também por outros autores<sup>[124]</sup>. Nesse estudo, o melhor sistema foi o TPV DBS 2.4.

#### **4.2.2 Morfologia – MEV**

As micrografias obtidas para as composições do estudo 2 são apresentadas na Figura 28.

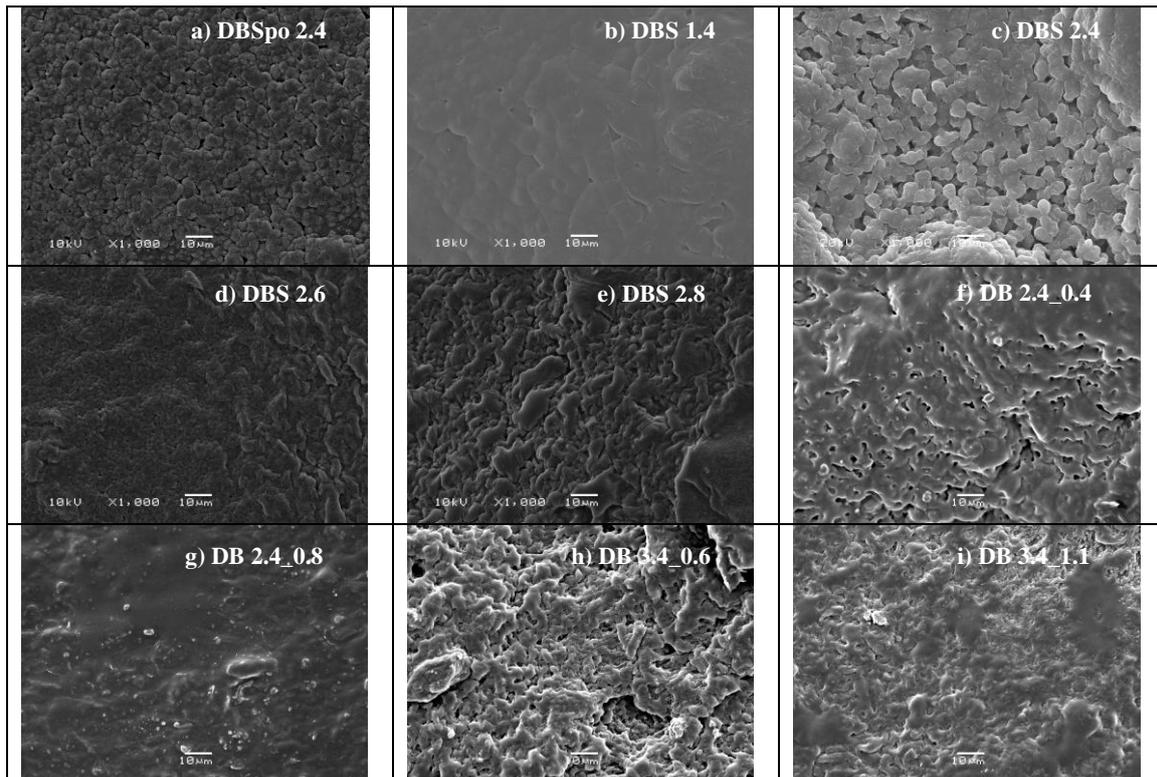


Figura 28 - Micrografias (MEV), amostras cortadas com bisturi e extraídas em ácido acético glacial por 2h/100°C. a) DBSpo 2.4, b) DBS 1.4, c) DBS 2.4, d) DBS 2.6, e) DBS 2.8, f) DB 2.4\_0.4, g) DB 2.4\_0.8, h) DB 3.4\_0.6, i) DB 3.4\_1.1.

A composição DBSpo 2.4 (Figura 28a) apresenta domínios melhor definidos, de tamanho relativamente pequenos, sendo que na ampliação é possível visualizar os cristais de  $\text{CaCO}_3$  sobre os domínios esféricos, conforme ilustra a Figura 29. A uniformidade e o pequeno tamanho dos domínios da fase elastomérica, provavelmente, contribuem para a boa performance mecânica desta composição. Esse resultado é semelhante ao obtido para a composição DBS 2.4 obtida no estudo 1, cuja micrografia está representada na Figura 28c para facilitar a comparação. Da mesma forma, a composição DBS 14 está representada na Figura 28b e apesar de apresentar domínios esféricos para a fração elastomérica, os mesmos são de tamanho grande, 10 $\mu\text{m}$ . A Figura 30 apresenta a distribuição dos tamanhos médios dos diâmetros da fração elastomérica para as composições DBSpo 24 e DBS 24.

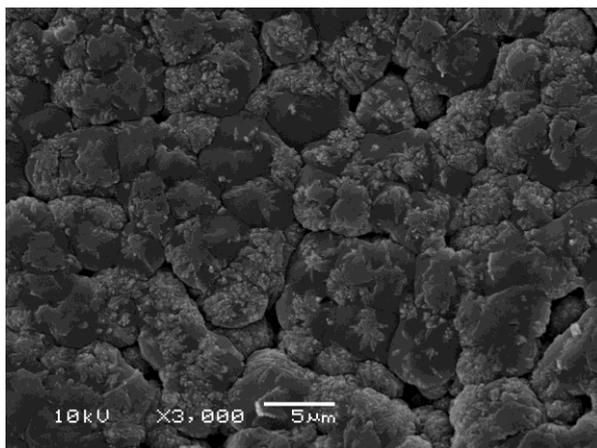


Figura 29 – Micrografia da composição DBSpO 2.4 ampliada em 3000 vezes, com cristais de CaCO<sub>3</sub> sobre os domínios elastoméricos.

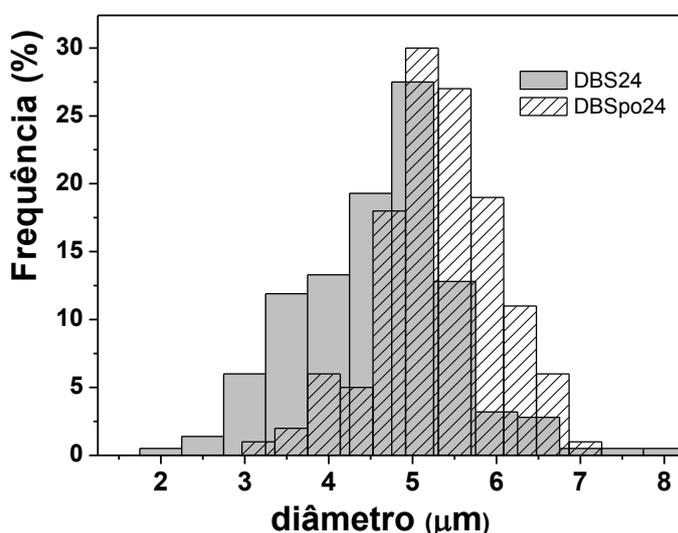


Figura 30 - Distribuição dos diâmetros médios dos domínios elastoméricos nas amostras DBS 2.4 e DBSpO 24.

As dimensões dos domínios elastoméricos destes dois TPVs são muito semelhantes entre si. O diâmetro médio dos domínios nas composições DBS 2.4 e DBSpO 2.4 são  $4,3 \pm 0,9 \mu\text{m}$  e  $5,1 \pm 0,7 \mu\text{m}$ , respectivamente. A distribuição de tamanho de domínios apresenta uma frequência maior de domínios menores para a composição DBS 2.4 que para a composição DBSpO 2.4, esta diferença pode ser devido aos diferentes percentuais de acrilonitrila nas borrachas originais (em fardo e em pó, respectivamente). A NBR em fardo possui 45% de ACN, enquanto a NBR em pó possui 39% de ACN, segundo a bibliografia<sup>[120-122]</sup> teores maiores de ACN podem propiciar tamanhos de domínio menores especialmente na presença de polímeros polares. As

composições DBS 2.6 e DBS 2.8, DB 2.4\_0.4, DB 2.4\_0.8, DB 3.4\_0.6 e DB 3.4\_1.1 (Figuras 28 d, e, f, h, i respectivamente) não apresentam domínios elastoméricos muito bem definidos. Nesses casos, supõe-se que não ocorreu uma completa inversão de fase. Conforme abordado por outros autores<sup>[53,87,88,125]</sup>, sabe-se que a composição tem influência sobre a inversão de fase, portanto, sobre a morfologia. A composição DB 2.4\_0.8 (Figura 28g) não apresenta contraste no MEV mostrando uma superfície completamente escura.

### 4.2.3 Determinação da Dureza

Os valores medianos das durezas das composições da etapa 2 são apresentadas na Tabela 16 e na figura Figura 31 de forma gráfica.

Tabela 16 – Valores medianos das durezas obtidas para as composições do estudo 2.

Composições	Dureza Shore D
DBS 1.4	38
DBS 2.4	50
DB 2.4_0.4	30
DB 2.4_0.8	29
DB 3.4_0.6	31
DB 3.4_1.1	29
DBSpo 2.4	30

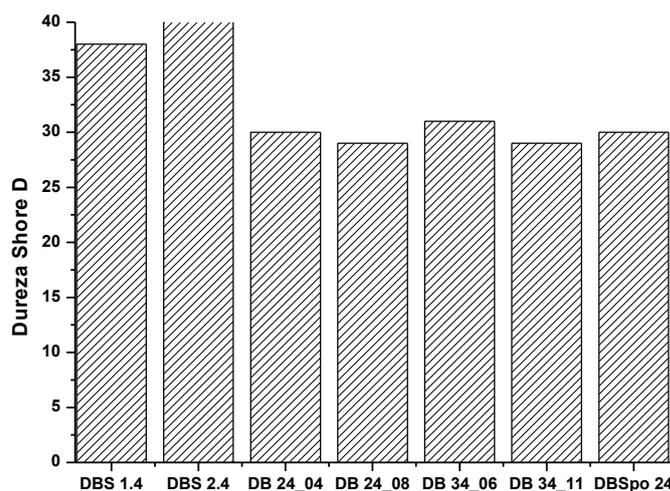


Figura 31 - Comportamento de dureza dos TPVs medidas em Shore D.

As durezas das composições preparadas nesse estudo (Figura 31) são muito semelhantes. No entanto, elas são menores do que as durezas observadas nos TPVs do estudo 1. Este resultado pode ser um indicativo de menor densidade de reticulação dos TPVs preparados no estudo 2.

#### 4.2.4 Testes de Inchamento e Resistência a Solventes

##### 4.2.4.1 Inchamento do Composto de NBR Comparado ao TPV

Os testes de inchamento do TPV DBSpo 24, da NDBSpo 2.4(NBR em pó pura reticulada) e da PA foram realizados em THF. A Figura 32 apresenta os resultados deste comparativo.

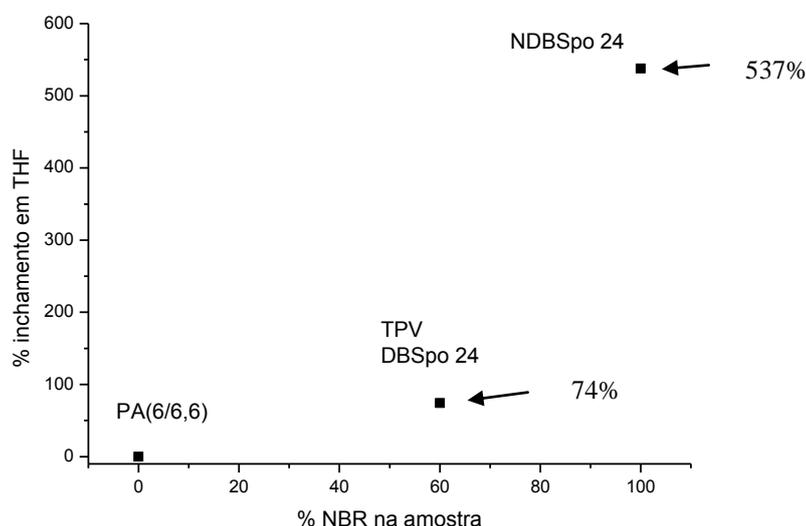


Figura 32 – Resultado comparativo do inchamento em THF das composições DBSpo 24, NDBSpo 24 e PA 6/66.

O inchamento da composição NDBSpo 24 foi de 537%, a copoliâmida pura não apresenta inchamento neste solvente, conforme resultados já discutidos no estudo 1. Tendo em vista que o inchamento se deve apenas a fase elastomérica, o valor teórico esperado para essa propriedade em um TPV com 60% de NBR seria 322%. No entanto, o resultado observado para o TPV foi de apenas 74%, o que demonstra a grande resistência conferida não só pela vulcanização dinâmica, mas a escolha da poliamida que contribuiu positivamente para esta propriedade.

Os TPVs do estudo 1 e 2 apresentaram inchamento praticamente idênticos entre si 73% e 74%, respectivamente. Isto pode ser um indicativo do papel protetor da poliamida minimizando a absorção de THF no TPV.

#### 4.2.4.2 Resistência a Solventes

Os resultados de resistência a solventes apolar e polar estão expressos na Tabela 17

Tabela 17 – Resistência a solventes apolar e polar para as composições do estudo 1.

composição	iso-octano (%)	óleo 20W50 (%)	gasolina nacional (%)
DBS 1.4	-1,4 ± 0,1	0,0 ± 0,0	32,1 ± 0,1
DBS 2.4	-1,5 ± 0,1	-0,2 ± 0,0	33,8 ± 1,7
DBS 2.6	0 ± 0,0	-0,5 ± 0,1	35,8 ± 0,3
DBS 2.8	-0,3 ± 0,1	-0,4 ± 0,1	35,1 ± 0,0
DB 2.4_0.4	-0,4 ± 0,2	0,5 ± 0,0	35,6 ± 1,4
DB 2.4_0.8	-0,9 ± 0,1	0 ± 0,0	31,3 ± 0,4
DB 3.4_0.6	-0,8 ± 0,0	1,2 ± 0,2	37,6 ± 0,5
DB 3.4_1.1	-0,8 ± 0,0	1,3 ± 0,3	34,2 ± 3,0
DBSpo 2.4	1,9 ± 0,1	0 ± 0,0	30,5 ± 0,2
NBR ret 2.4	1,4 ± 0,3	0,2 ± 0,0	38,2 ± 0,2
NBR ret 4.0	0 ± 0,0	-1,6 ± 0,2	39 ± 0,2

A Figura 33 apresenta o resultado do inchamento das composições em solventes apolares (iso-octano e óleo 20W50).

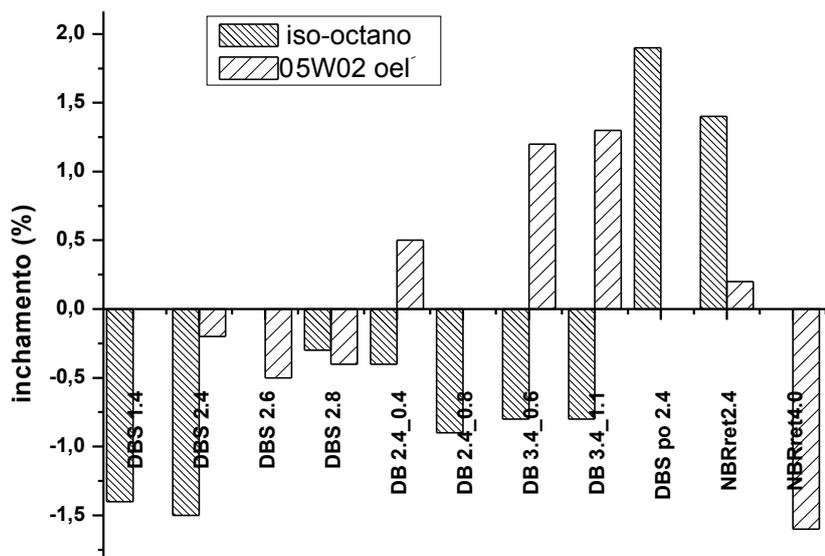


Figura 33 - Comportamento dos TPVs frente ao solvente apolares.

Pode-se perceber que, para todas as composições, os valores de inchamento são baixos para os solventes iso-octano e óleo. Os valores de inchamento em iso-octano variam de -1,5 a 1,9 %, enquanto o inchamento em óleo varia de -1,6 e 1,3%, sendo portanto pouco significativos. Um valor negativo para essa propriedade indica que houve extração de algum componente da composição. Conforme mencionado na literatura<sup>[18]</sup>, comprovou-se que, TPVs obtidos da combinação de poliamidas e NBR combinam a excelente processabilidade da poliamida e a característica de resistência a óleo da NBR. Para esta propriedade os resultados são excelentes, seguindo o mesmo comportamento das composições do estudo 1. Comparado aos dados de elastômeros termoplásticos comerciais (item 4.1.5.3), os resultados de resistência a solventes apolares são excelentes para todas as composições de TPVs analisadas.

A avaliação da resistência a solventes polares foi realizada com gasolina brasileira, que apresenta 25% de etanol adicionado à gasolina, conferindo-lhe alta polaridade. A Tabela 18 exhibe os resultados das medidas de inchamento neste solvente, expressos graficamente na Figura 34.

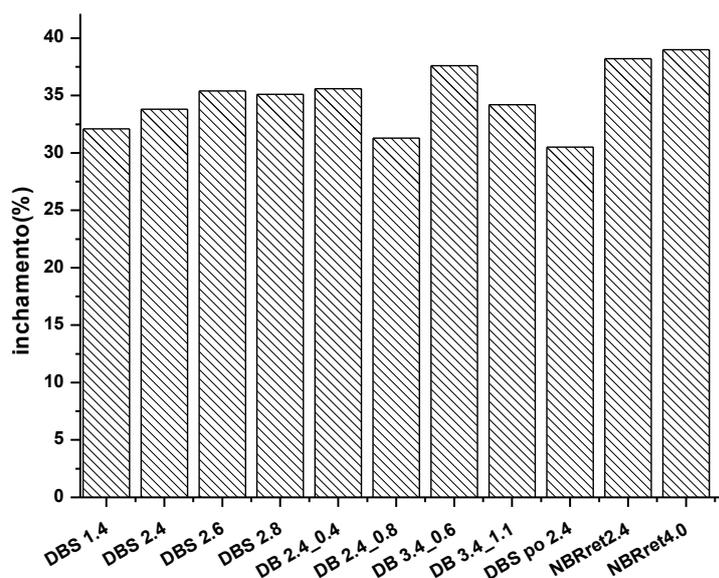


Figura 34 - Comportamento dos TPVs frente ao solvente polar.

No caso de solventes polares os TPVs não apresentaram bons resultados, em função da característica polar dos polímeros que compõem os mesmos. Os valores de inchamento em todas as composições foram superiores a 30%, da mesma forma que as composições do estudo 1.

Observa-se também que a resistência ao solvente polar dos TPVs foi um pouco melhor que das composições de NBR reticulada, em especial a composição DBSpo 24, que apresentou 30,5 % enquanto a NBR reticulada foi de 38,2 %. Isto pode ser um indicativo da influência do termoplástico para a resistência a entrada de solvente no corpo-de-prova.

#### 4.2.5 Comportamento de Deformação Permanente a Compressão sob Deformação Constante – DPC

Para o ensaio de DPC os valores obtidos estão apresentados na Tabela 19 e de forma gráfica na Figura 35.

Tabela 19 – Deformação permanente a compressão das composições do estudo 2.

composição	DPC (%)
DBS 1.4	67 ± 1
DBS 2.4	67 ± 1
DBS 2.6	53 ± 1
DBS 2.8	53 ± 1
DB 2.4_0.4	64 ± 1
DB 2.4_0.8	69 ± 1
DB 3.4_0.6	69 ± 1
DB 3.4_1.1	69 ± 1
DBSpo 2.4	66 ± 1
NBR ret 2.4	33 ± 1
NBR ret 4.0	33 ± 1

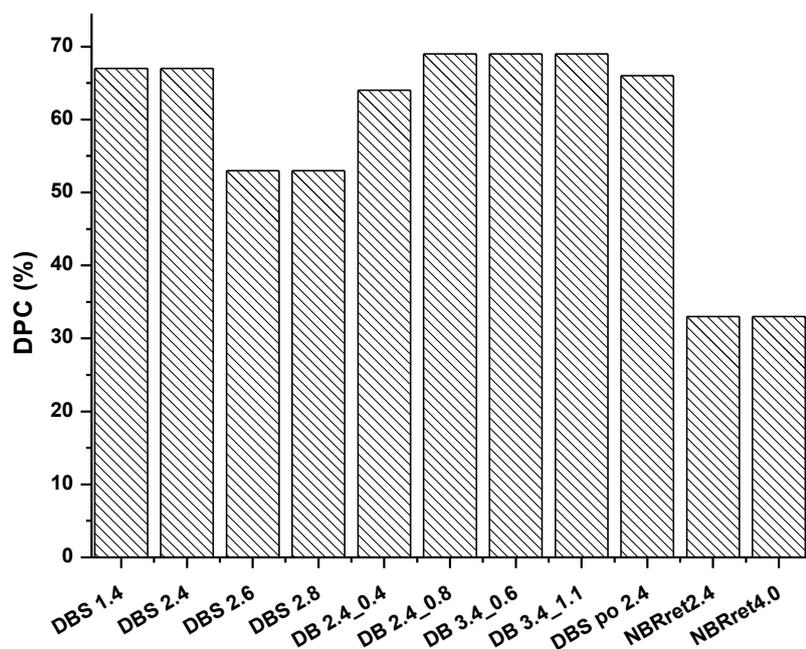


Figura 35 - Resultado do ensaio de DPC

Esta propriedade apresentou valores muito elevados, de modo semelhante ao observado para os TPVs do estudo 1. Observa-se que os compostos de NBR pura (NBRret 2.4 e NBRret 4.0) apresentaram performance muito superior aos TPVs, devido a boa recuperação elástica da borracha reticulada. As composições com maior proporção de borracha (DBS 2.6 e DBS 2.8) também apresentaram resultado melhor que os demais TPVs. Neste caso com maior fração de borracha e maior quantidade de reticulante, a recuperação elástica foi melhor<sup>[126,127]</sup>. Se comparadas as composições do estudo 1 os resultados são semelhantes, exceto para DBS 2.6 e DBS 2.8 que apresentam resultados um pouco melhores.

Comparado aos dados de literatura obtidos de elastômeros termoplásticos comerciais (item 4.1.6), os resultados de DPC para todas as composições de TPVs analisadas são semelhantes aos encontrados em TPVs comerciais.

#### 4.2.6 Calorimetria Exploratória Diferencial– DSC

O comportamento térmico da poliamida e dos TPVs foram investigados através de medidas no DSC. A Figura 36 apresenta as curvas de DSC das composições do estudo 2.

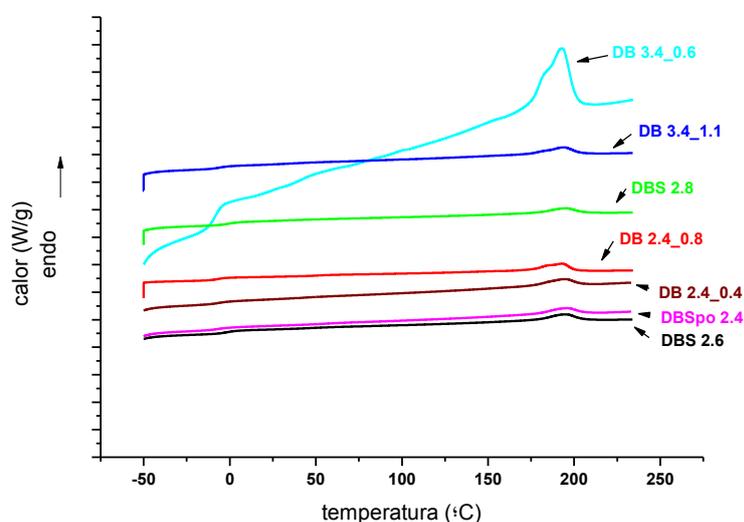


Figura 36 – Curvas de DSC das composições do estudo 2.

A Tabela 20 apresenta os valores das transições correspondentes. Os dados obtidos para a poliamida pura, PA 6/66 para a blenda e o TPV DBS 2.4 são apresentados na Tabela 20 para facilitar a comparação com os TPVs desse estudo.

As composições deste estudo apresentam valores mais baixos para a  $T_g$  da NBR, se comparadas à composição DBS 2.4, isto se deve, provavelmente, ao menor grau de reticulação destas composições. De maneira geral as  $T_g$ 's da fase poliamida não se alteraram muito, quando comparadas aos TPVs. As  $T_m$ 's praticamente também não mudam e a  $T_c$  diminuiu pelo menos 10°C para as composições sem a presença de enxofre.

O percentual de cristalinidade das composições, foram obtidos de modo semelhante ao estudo 1 e estão apresentados na Tabela 20.

Os valores são bastante semelhantes entre si, com exceção das composições DB 2.4\_0.4 e DBSpo 2.4, que apresentaram menor percentual de cristalinidade da fase poliamida (aproximadamente 10%).

Tabela 20 - Valores de  $T_g$ ,  $T_m$ ,  $T_c$ ,  $x$  e  $t_{1/2}$  das composições.

<i>amostra</i>	$T_{g\ NBR}$ (°C)	$T_{g1PA}$ (°C)	$T_{g2PA}$ (°C)	$T_{m1PA}$ (°C)	$T_{m2PA}$ (°C)	$T_{cPA}$ (°C)	$x$ (%)	$t_{1/2}$ (min)
PA (6/6,6)	-	48	103	184	194	151	16,5	0,76
Blenda	-9	43	102	178	194	150	14,8	0,50
DBS 2.4	-2	52	102	185	195	146	12,6	0,45
DBS 2.6	-2	47	109	182	195	143	14,5	0,82
DBS 2.8	-1	53	100	183	195	143	11,8	0,84
DBSpo 24	-7	54	-	-	196	142	10,0	0,77
DB 24_0.4	-7	43	-	-	194	140	8,7	1,01
DB 24_0.8	-7	51	98	185	193	141	13,6	0,30
DB 34_0.6	-11	46	98	186	193	140	13,4	0,37
DB 34_1.1	-6	53	98	185	194	137	12,9	0,49

Assim como no estudo 1 foram construídas curvas do grau de cristalinidade relativa ( $X_c$ ) em função do tempo para um processo não isotérmico das composições do estudo 2<sup>[73,112]</sup>. As curvas são apresentadas na Figura 37.

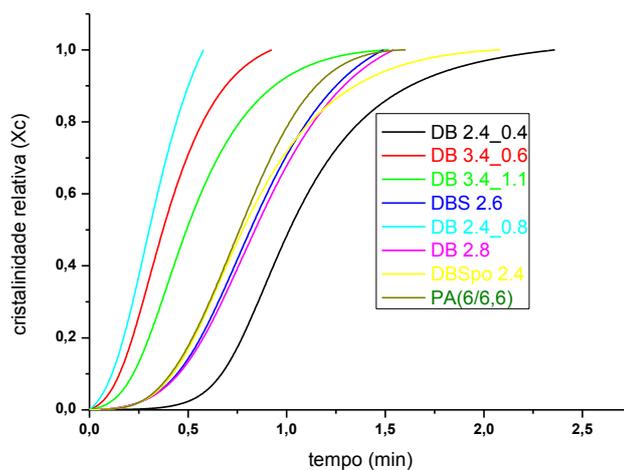


Figura 37 - Curvas do grau de cristalinidade relativa ( $X_c$ ) em função do tempo para um processo não isotérmico das composições do estudo 2.

Através das curvas é possível verificar que as composições DB 2.4\_0.8, DB 3.4\_0.6 e DB 3.4\_1.1 cristalizam mais rapidamente que a poliamida pura. As demais composições apresentam comportamento semelhante à poliamida pura. A composição DB 2.4\_0.4, é a composição com menor velocidade de cristalização. Com o intuito de facilitar esta comparação os valores de  $t_{1/2}$  foram determinados. O tempo necessário para que o sistema alcance 50% de cristalinidade relativa,  $t_{1/2}$ , está apresentado na Tabela 20 [71]. Os dados referentes à poliamida, a blenda e ao TPV DBS 2.4 são repetidos nesta Tabela para facilitar a comparação.

Confirmando os resultados observados na Figura 37, as composições DBS 2.6, DBS 2.8, DB 2.4\_0.4 apresentaram valores de  $t_{1/2}$  maiores que a poliamida pura. A composição DBSpo 2.4 apresenta mesmo valor que a poliamida, enquanto as demais apresentam valores menores. A maior quantidade de NBR nas composições DBS 2.6 e DBS 2.8 aparentemente dificultam a cristalização. Da mesma forma a densidade de reticulação parece influenciar esta propriedade, uma vez que as composições sem enxofre, mas com maior quantidade de DCP e ou BMI apresentaram maior facilidade em cristalizar. A composição DBSpo 2.4 se comparada a DBS 2.4 apresenta tempo maior, talvez em função da menor densidade de reticulação da fase elastomérica.

#### **4.2.7 Análise Termogravimétrica – TGA**

Em virtude dos bons resultados obtidos com a composição DBSpo 2.4, foi realizado ensaio em TGA, com a finalidade de verificar se a estabilidade térmica deste sistema se mantinha, com a substituição da borracha em fardo (utilizado na DBS 2.4) pela borracha em pó da composição (DBSpo 2.4). Conforme ilustra a Figura 38 o termograma apresenta o resultado comparativo das composições DBSpo 2.4, DBS 2.4, NBR reticulada, Blenda e a copoliamida pura. Os valores de temperatura de início de decomposição ( $T_{onset}$ ) obtidos das curvas de TGA estão apresentados na Tabela 21.

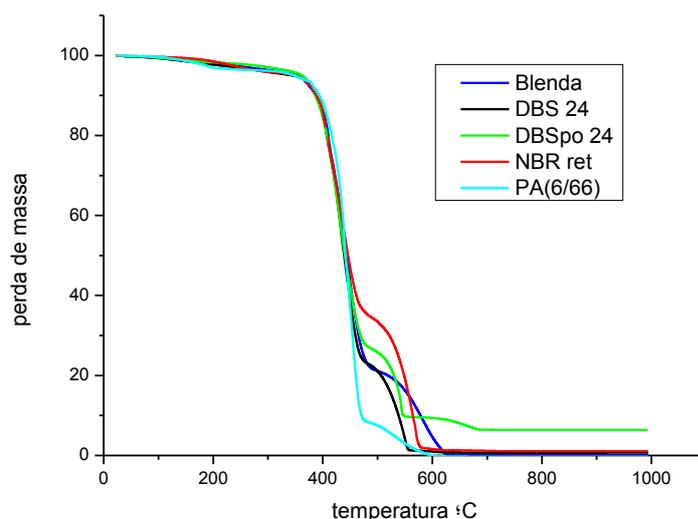


Figura 38 – Termograma comparativo para as composições DBSpo 2.4, DBS 24, Blenda, PA(6/66) e NBR reticulada.

Os resultados quanto à estabilidade térmica são muito semelhantes entre si, para a primeira perda de massa, que fica em torno de 380°C ( $T_{\text{onset1}}$ ). Pequenas diferenças são observadas nas temperaturas mais elevadas, em função das características de cada amostra, a NBR ret, por exemplo, apresenta um ombro que vai de 467 até 575°C, com uma perda de massa maior, cerca de 35%.

Tabela 21 - Valores de  $T_{\text{onset}}$  obtidos da análise com TGA

amostra	$T_{\text{onset1}}$	$T_{\text{onset2}}$	$T_{\text{onset3}}$	$T_{\text{onset4}}$
PA(6/6,6)	389	469	601	-
NBR ret	386	467	575	-
Blenda	381	477	-	-
DBS 2.4	383	467	555	-
DBSpo 2.4	370	471	545	684

A composição DBSpo 24, por possuir carga inorgânica na borracha ( $\text{CaCO}_3$ ), possui uma perda de massa adicional após 545°C ( $T_{\text{onset4}}$ ) referente a perda de  $\text{CO}_2$ . Estas peculiaridades não influenciam a estabilidade da amostra, pois no caso de

aplicação destes materiais, a primeira perda de massa é a mais importante em termos de estabilidade. A obtenção dos TPVs na verdade não influenciaram na estabilidade térmica da blenda, que tem praticamente o mesmo comportamento das demais amostras até a temperatura de aproximadamente 380°C. Da mesma forma a copoliamida pura apresenta o mesmo comportamento.

### 4.3 ESTUDO 3 – INFLUÊNCIA DE CARGAS NAS PROPRIEDADES DO TPV

Tendo como base os resultados obtidos nos estudos 1 e 2, neste estudo manteve-se a formulação com o sistema de reticulação denominado DBS (DCP/BMI/enxofre) utilizando a NBR em pó em conjunto com a copoliâmida (DBSpo 2.4). Levou-se em consideração fatores como, a facilidade de remoção da composição da câmara de mistura, uma menor oxidação das composições, bem como cheiro mais brando das mesmas.

O objetivo desse estudo foi avaliar a influência do uso de montmorilonita (Na e 30B) e negro de fumo (N330) nas propriedades do TPV. A cloisite 30 B é uma argila modificada de característica mais polar, que poderia propiciar uma boa compatibilidade com os polímeros PA 6/66 e a NBR, também polares. Alguns autores têm obtido bons resultados com a argila cloisite 30B para a NBR em misturas realizadas em câmara de mistura<sup>[128]</sup>. Nos seus experimentos eles obtiveram um aumento no módulo, na resistência a ruptura e na resistência ao rasgo. A adição da cloisite 30B na PA 6 também tem tido sucesso, com teores até 5% em peso<sup>[129]</sup>. A montmorilonita sódica é uma argila não modificada e foi testada com a finalidade de compará-la com a cloisite 30 B. Este tipo de argila tem sido utilizado em NBR, na forma de látex, pelo processo de produção dinâmica contínua de elastômero nanoestruturado<sup>[130,131]</sup>. Neste processo a argila solubilizada é incorporada ao látex através de um fluxo elongacional turbulento. Os resultados obtidos por esta técnica foram muito bons. Os autores obtiveram um excelente grau de dispersão da mistura dos componentes, se comparado a sistemas como látex estático ou mistura por fusão. Os resultados exibiram bom desempenho no reforço e na resistência à permeação, mesmo aplicando-se frações volumétricas de carga bem inferiores as tradicionais.

Outra carga avaliada foi o negro de fumo do tipo N330. Este tipo de carga, muito utilizado para reforço em borrachas<sup>[29,86]</sup>, foi utilizada na mesma proporção da argila. Utilizou-se o negro de fumo tipo N330, porque este proporciona um efeito de reforço, em borrachas, sendo de fácil dispersão. Investigou-se se a presença desta carga poderia reforçar a fração elastomérica e conferir esta propriedade ao TPV. As composições com argila e com negro de fumo são apresentadas nas Tabelas 4 e 5 do capítulo 3 que trata da parte Experimental. Os ensaios realizado neste estudo são os mesmos realizados nos estudos 1 e 2.

### 4.3.1 Preparação das misturas

As composições foram preparadas inicialmente em câmara de mistura e após a avaliação dos resultados de tração foi realizada também a preparação de algumas composições em extrusora de rosca dupla corotacional. Desta forma foi possível verificar se o método de preparação influencia na dispersão dos componentes e consequentemente nas propriedades mecânicas.

Na etapa de mistura em câmara utilizou-se inicialmente uma etapa única (método 3). Também foi testado um processo de mistura em duas etapas, utilizando uma pré-mistura da carga na NBR (método 4) e outro utilizando uma pré-mistura da carga na poliamida (método 5). A adição das cargas na NBR em pó (método 5) apresentou melhores resultados em termos de propriedades mecânicas com menor dispersão de valores. Também foi testada a preparação em extrusora de rosca dupla corotacional (método 6 e 7) . Os métodos utilizados estão descritos no capítulo 3 que trata do Experimental.

### 4.3.2 Resistência a Tração

Composições utilizando 3, 5, 10 phr de argila ou de negro de fumo, foram preparadas em câmara de mistura, pelo método 3, e avaliadas pelo ensaio de tração. Os valores obtidos para tensão máxima, módulo a 100% e 200% de alongamento na ruptura, estão apresentados na Tabela 22 com seus respectivos desvios-padrão. Para facilitar à comparação a composição DBSpo 2.4 também se encontra na Tabela 22. O resultado mostrou valores muito baixos para as propriedades mecânicas, se comparados a composição DBSpo 2.4 sem carga. Aparentemente não houve ação de reforço das cargas utilizadas. A Figura 39 representa as curvas de tensão versus deformação das composições.

Tabela 22 – Propriedades mecânicas obtidas no ensaio de tração para negro de fumo e nontmorilonita 30B em uma etapa (método 3) com os respectivos desvios-padrão.

composições	tensão máxima(MPa)	módulo 100%	módulo 200%	alongamento (%)
DBSpo2.4	15,8 ± 1,8	9,7 ± 0,6	14,1 ± 1,1	246 ± 40
DBSpo2.4_3_30B	11,4 ± 1,3	9,0 ± 1,1	-	185 ± 1
DBSpo2.4_5_30B	11,5 ± 1,4	10,5 ± 0,2	-	150 ± 42
DBSpo2.4_10_30B	9,6 ± 1,6		-	18 ± 5
DBSpo2.4_3_N330	12,2 ± 3,1	10,3 ± 1,0	-	162 ± 67
DBSpo2.4_5_N330	-	-	-	-
DBSpo2.4_10_N330	9,3 ± 1,5	10,2 ± 1,5	-	84 ± 35

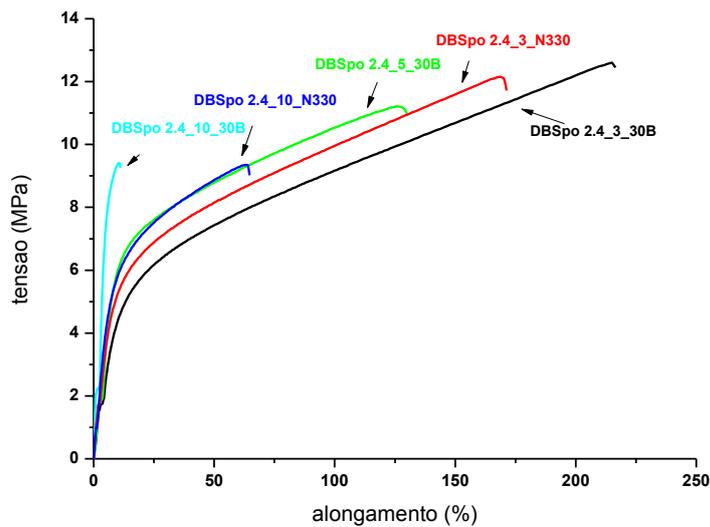


Figura 39 - Curvas tensão versus deformação (método 3) para as composições com 3, 5 e 10 php de negro de fumo e de montmorilonita 30B.

Baseado nestes resultados fez-se a opção de fazer a mistura em duas etapas (método 4). Com este procedimento os valores atingidos aumentaram, mas apresentaram variabilidade elevada, indicando que o processo poderia ser melhorado. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 23, com seus respectivos desvios-padrão, bem como na Figura 40, onde estão representadas graficamente.

Tabela 23 – Propriedades mecânicas obtidas no ensaio de tração para negro de fumo e montmorilonita 30B em duas etapas (método 4) com os respectivos desvios-padrão.

composições	tensão máxima(MPa)	módulo 100%	módulo 200%	alongamento (%)
DBSpO2.4	15,8 ± 1,8	9,7 ± 0,6	14,1 ± 1,1	246 ± 40
DBSpO2.4_3_30B	15,4 ± 5,2	15,3 ± 0,7	-	139 ± 78
DBSpO2.4_5_30B	11,2 ± 1,3	9,5 ± 0,4	-	181 ± 43
DBSpO2.4_10_30B	9,8 ± 1,0	-	-	46 ± 8
DBSpO2.4_3_N330	13,6 ± 2,3	8,4 ± 0,7	12,6 ± 1,0	238 ± 36
DBSpO2.4_5_N330	11,6 ± 2,9	8,8 ± 0,3	-	186 ± 72
DBSpO2.4_10_N330	12,6 ± 1,3	8,1 ± 0,2	11,5 ± 0,3	242 ± 41

Comparando-se os resultados observa-se que com o processo em duas etapas, pelo método 4, obteve-se melhoria nos valores medidos no ensaio de tração, em praticamente todas as composições. O desvio-padrão do processo em duas etapas está

mais elevado, entretanto se compararmos os valores máximos e mínimos atingidos pode ser possível atingir valores maiores com uma melhoria no processo de preparação.

As composições com 3 php de carga tanto de argila, quanto de negro de fumo (DBSpo 2.4\_3\_30B e DBSpo 2.4\_3\_N330) apresentaram melhor resultado para tensão máxima. Acredita-se que apesar do negro de fumo N330 interagir bem com a borracha ele não possui boa interação com a poliamida.

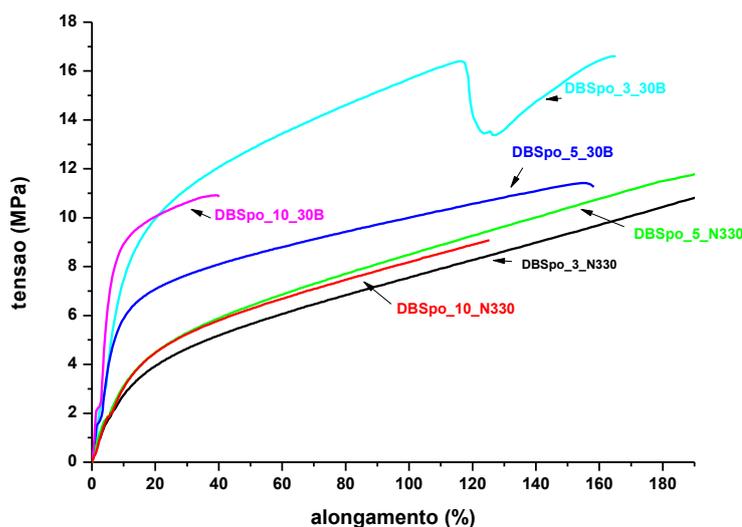


Figura 40 - Curvas tensão versus deformação (método 4) para as composições com 3, 5 e 10 php de negro de fumo e de montmorilonita 30B.

Comparando estas composições com a composição de origem, DBSpo 2.4, a composição DBSpo 2.4\_3\_30B apresentou melhor resultado em termos de propriedades mecânicas. Na tentativa de alcançar uma melhor dispersão de cargas e melhorar as propriedades mecânicas foram preparadas composições em extrusora de rosca dupla corrotacional. Procedeu-se a preparação de duas composições, uma com montmorilonita 30B e outra com montmorilonita sódica (Na). Inicialmente fez-se alguns testes com os polímeros puros (PA 6/66 e NBR em pó), a seguir com os polímeros e as cargas (argila, antioxidante) para verificar uma boa condição de processo. Foram determinadas as seguintes condições de processo: perfil de temperatura, zona 1- 180 °C, zona 2- 185 °C, zona 3- 190 °C, zona 4- 195 °C, zona 5- 200 °C, zona 6- 205 °C. Velocidade do dosador de alimentação, 28 rpm, velocidade das roscas, 75 rpm. A primeira tentativa foi adicionar os reticulantes no dosador misturado aos polímeros (método 6), mas em segundos o equipamento travou e não pode ser reiniciado devido à reticulação do

material. Na segunda tentativa procedeu-se a preparação de um masterbatch na extrusora (método 7), composto dos polímeros, das cargas e do antioxidante, nas condições citadas acima. Posteriormente procedeu-se a vulcanização dinâmica em câmara de mistura. As composições obtidas pelo método 7 foram avaliadas pelo ensaio de tração, cujos resultados estão apresentados na Tabela 24 e na Figura 41. Para efeito de comparação as composições DBSpo 2.4\_3\_30B e DBSpo 2.4\_3\_Na foram também preparadas exclusivamente na câmara de mistura a 195°C e 200 rpm, em uma etapa (método 3), sendo apresentadas também na Tabela 24.

Tabela 24 – Propriedades mecânicas obtidas no ensaio de tração para montmorilonita 30B e NA em extrusão (método 7) e câmara de mistura (método 3) com os respectivos desvios-padrão.

composições	tensão máxima(MPa)	módulo 100%	módulo 200%	alongamento (%)
DBSpo2.4	15,8 ± 1,8	9,7 ± 0,6	14,1 ± 1,1	246 ± 40
DBSpo2.4_3_30B extrusora	13,2 ± 0,8	12,1 ± 0,2	-	140 ± 14
DBSpo2.4_3_30B câmara	10,7 ± 3,1	9,2 ± 2,0	12,3 ± 2,9	164 ± 73
DBSpo2.4_3_Na extrusora	13,6 ± 2,1	12,0 ± 0,3	-	153 ± 45
DBSpo2.4_3_Na câmara	12,7 ± 1,5	8,1 ± 0,3	10,9 ± 0,3	260 ± 41

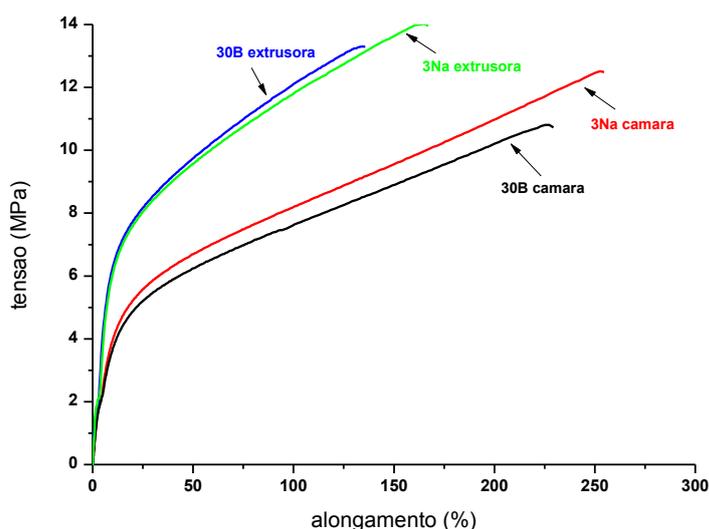
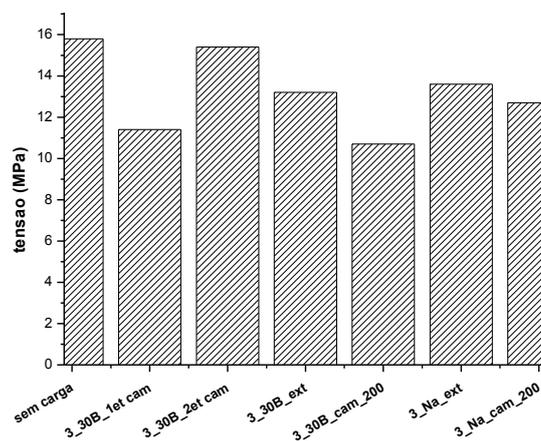
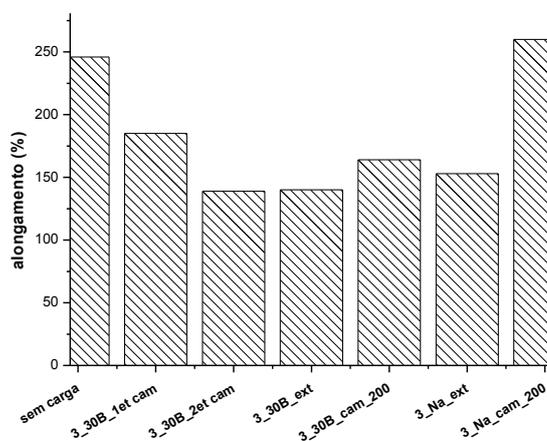


Figura 41 - Curvas tensão versus deformação (método 3 na câmara e método 7 na extrusora) para as composições com 3 php de montmorilonita 30B e sódica.

Para facilitar a comparação dos diferentes processos utilizados para a elaboração das composições, fez-se um gráfico comparativo entre os processos e as composições, exibidos na Figura 42a e 42b. Este gráfico mostra os resultados de tensão máxima e alongamento para os compostos do tipo DBSpo sem carga e as principais composições com argila e seu processamento.



(a)



(b)

Figura 42 – Resultado de ensaios mecânicos comparativos entre os processos de preparação das composições do tipo DBSpo sem carga e as composições com argila. Em (a) valores de tensão máxima e em (b) valores de alongamento. As legendas indicam: sem carga, DBSpo 2.4 uma etapa (método 2), 3\_30B\_1etcam (DBSpo 2.4\_3\_30B método 3, 65 rpm), 3\_30B\_2etcam (DBSpo 2.4\_3\_30B método 4), 3\_30B\_ext (DBSpo 2.4\_3\_30B método 7), 3\_30B\_cam\_200 (DBSpo 2.4\_3\_30B método 3, 200 rpm), 3\_Na\_cam\_200 (DBSpo 2.4\_3Na método 3, 200rpm).

Percebe-se claramente, pela avaliação dos resultados da Tabela 24 e com o auxílio da Figura 42, que o processo de extrusão não trouxe nenhum benefício em termos de propriedades mecânicas nas condições avaliadas. Em função destes resultados não foram feitos mais estudos em extrusora.

As composições preparadas na câmara de mistura apresentaram melhor resultado, em termos de tensão máxima e alongamento que as avaliadas em extrusora, com uma pequena vantagem no uso da argila sódica. De modo geral, não houve melhoria de propriedades com o uso de cargas, negro de fumo ou argila, para as composições baseadas em PA/NBR em pó, acredita-se que houve problemas de dispersão da argila, gerado talvez pelas condições de processamento inadequadas tais como: projeto de rotor ou de rosca, velocidade de alimentação e rotação, adição dos reticulantes ao longo da rosca no caso da extrusora.

#### **4.3.3 Morfologia – MEV**

As micrografias obtidas para as composições DBSpo 2.4\_3\_30B e DBSpo 2.4\_3Na são apresentadas a seguir na Figura 43, para efeito de comparação as micrografias da composições DBSpo 2.4 do estudo 2 e DBS 2.4 do estudo 1 são repetidas.

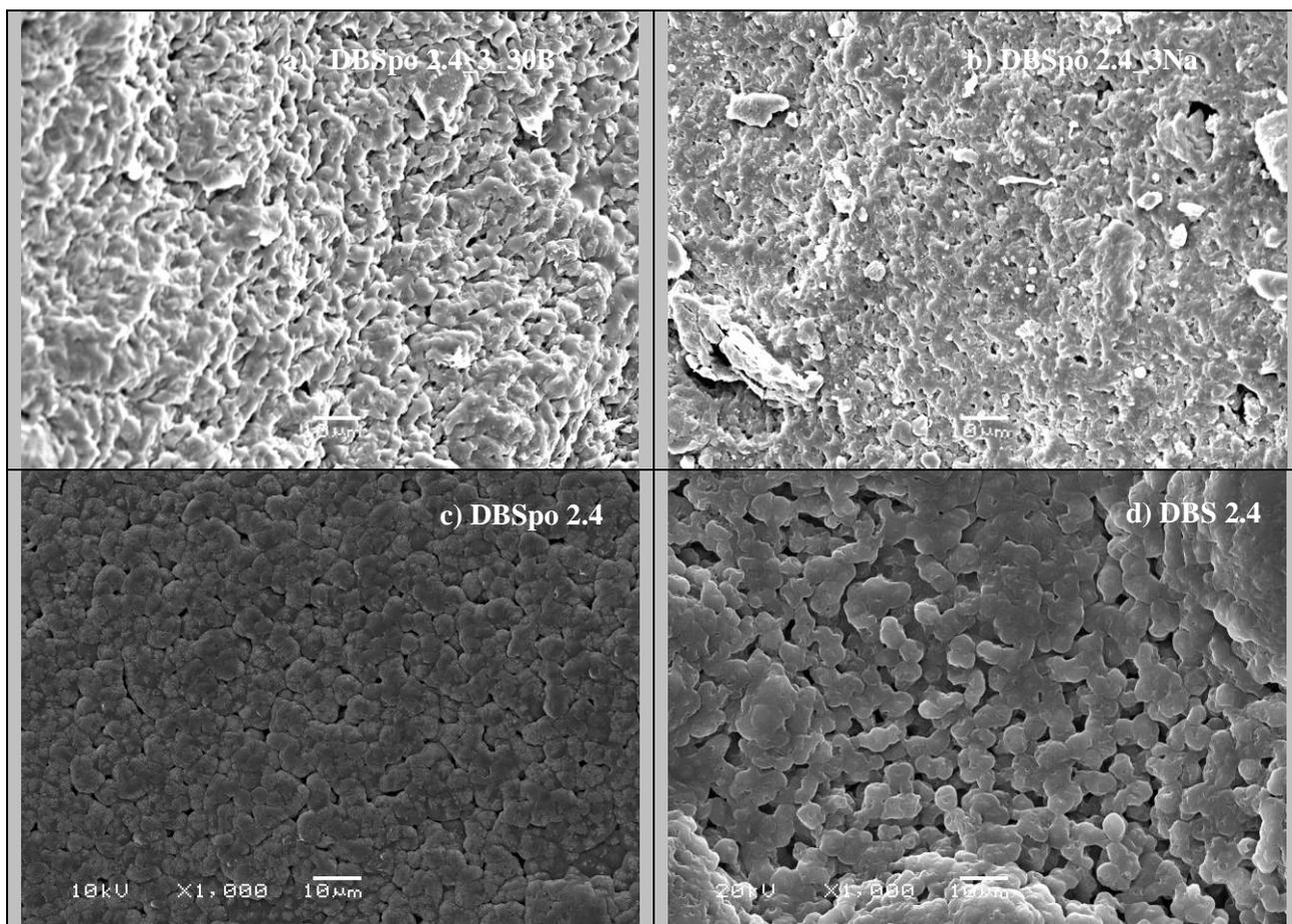


Figura 43 - Micrografias (MEV), amostras cortadas com bisturi e extraídas em ácido acético glacial por 2h/100°C. a) DBS<sub>po</sub> 2.4\_3\_30B, b) DBS<sub>po</sub> 2.4\_3Na, c) DBS<sub>po</sub> 2.4, d) DBS 2.4.

As micrografias das composições DBS<sub>po</sub> 2.4\_3\_30B e DBS<sub>po</sub> 3Na não apresentam os domínios elastoméricos bem definidos, como visualizado nas composições DBS<sub>po</sub> 2.4 e DBS 2.4. A imagem mostra uma estrutura cocontínua para as duas amostras com argila. Acredita-se que não houve a completa inversão de fase para formar domínios da fase elastomérica. Isto pode explicar parte do fraco desempenho das propriedades mecânicas obtidas. Além da dispersão ruim das cargas, que pode ter prejudicado as propriedades mecânicas.

#### 4.3.4 Inchamento e Resistência a Solventes

A Figura 44, apresenta os resultados obtidos nos testes de inchamento em THF para as composições DBS<sub>po</sub> 24\_3\_30B e DBS<sub>po</sub> 24\_3\_Na.

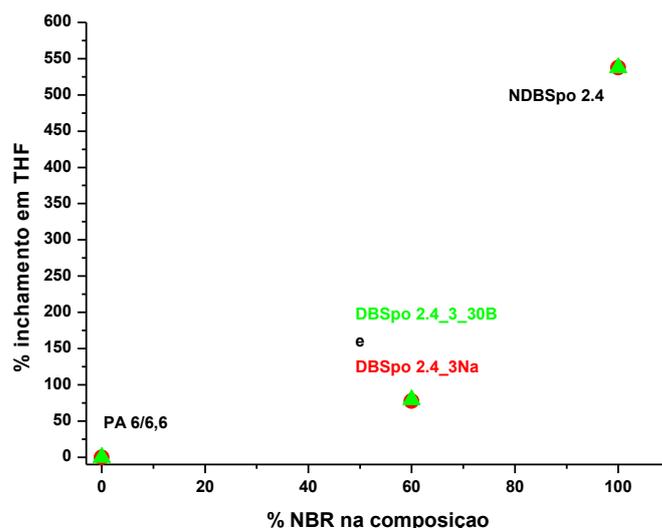


Figura 44 - Resultado comparativo do inchamento em THF das composições DBSpO 24\_3\_30B, DBSpO24\_3Na, NDBSpO 24 e PA (6/66).

Da mesma forma que os TPVs dos estudos 1 e 2, os TPVs do estudo 3 também apresentaram resistência ao inchamento em um solvente afim, que dependeu muito da presença da poliamida, conforme já mencionado nos estudos 1 e 2. A composição DBSpO 24\_3\_30B apresentou 79% de inchamento em THF, enquanto a composição DBSpO 24\_3\_Na apresentou 77% , ou seja, valores muito semelhantes aos apresentados pelas composições DBS 2.4 e DBSpO 2.4 dos estudos anteriores (73 e 74 %, respectivamente).

No ensaio de resistência em solventes, apenas o resultado da composição DBSpO2.4\_3\_30B foi realizado, para a mistura em câmara de mistura em uma etapa. Obteve-se neste ensaio resultados excelentes para os solventes apolares, como os obtidos para os demais TPVs dos estudos 1 e 2. O inchamento em iso-octano foi de 0,2% e o inchamento em óleo 20W50 foi de 0,2%. No ensaio em gasolina nacional (com 25% de etanol) o inchamento foi de 36,6%, semelhante aos valores obtidos para os demais TPVs. A adição da argila, neste caso não proporcionou melhoria em termos de resistência ao inchamento em solventes.

#### 4.3.5 Comportamento de Deformação Permanente a Compressão sob Deformação Constante – DPC

No ensaio de DPC foram avaliadas as composições DBSpO2.4\_3\_30B e DBSpO2.4\_5\_30B realizadas em câmara (método 3). O resultado deste ensaio foi de

68% de deformação permanente para ambas as composições, ou seja, da mesma ordem de grandeza dos TPVs DBS 2.4 e DBSpo 2.4 (estudos 1 e 2). Não houve melhoria desta propriedade pela adição da argila.

#### 4.3.6 Calorimetria Exploratória Diferencial– DSC

A Figura 45 apresenta as curvas de DSC e a Tabela 25 apresenta as transições térmicas,  $T_g$ ,  $T_m$ ,  $T_c$  além dos valores de  $x$  e  $t_{1/2}$ .

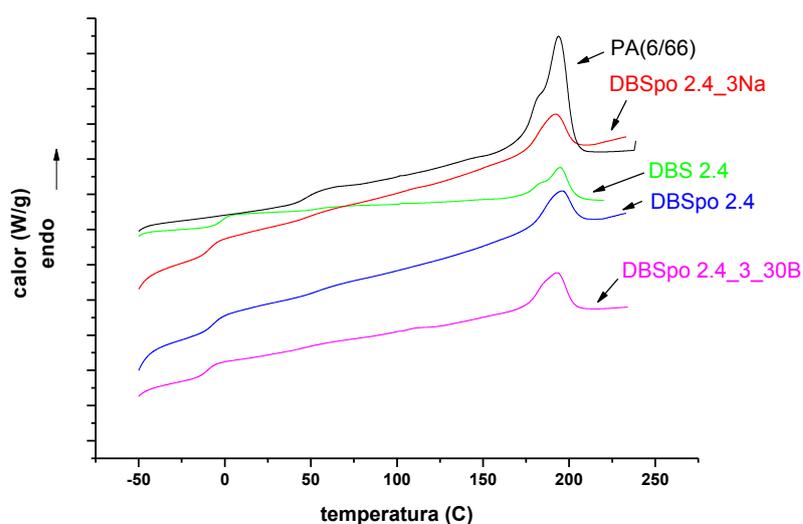


Figura 45 – Curvas de DSC das composições

Os dados obtidos para a poliamida pura, PA 6/66 e os TPVs DBSpo 2.4 e DBS 2.4 são apresentados na Tabela 25 para facilitar a comparação com os TPVs do estudo 3.

Tabela 25 - Valores da transições  $T_g$ ,  $T_m$  e  $T_c$ ,  $x$  e  $t_{1/2}$  das composições.

<i>amostra</i>	$T_{g\ NBR}$ (°C)	$T_{g1PA}$ (°C)	$T_{g2PA}$ (°C)	$T_{m1PA}$ (°C)	$T_{m2PA}$ (°C)	$T_{cPA}$ (°C)	$x$ (%)	$t_{1/2}$ (min)
PA (6/66)	-	48	103	184	194	151	16,5	0,76
DBS 2.4	-2	52	102	185	195	146	12,6	0,45
DBSpo 24	-7	54	-	-	196	142	10,0	0,77
DBSpo 2.4_3_30B	-10	49	107	184	193	144	14,0	0,46
DBSpo2.4_3Na	-9	49	-	-	192	142	11,2	0,76

Pode-se observar que a  $T_g$  da NBR das composições DBSpO 2.4\_3\_30B e DBSpO 2.4\_3Na é inferior as composições da DBS 2.4 e DBSpO 2.4 do estudo 1 e 2, respectivamente, indicando que a densidade de reticulação das composições com argila foi mais baixa, provavelmente devido ao consumo de parte do DCP pela carga. Os demais valores são muito semelhantes entre si. Na composição com argila sódica não foi possível visualizar a  $T_{g2}$  nem a  $T_{m1}$  da fase poliamida. Com relação às informações obtidas por DSC, não houve alteração significativa das composições com a adição das argilas.

Na Tabela 25 são apresentadas as medidas do grau de cristalinidade das composições produzidas no estudo 3. Para efeito de comparação, os dados das composições DBSpO 2.4 e DBS 2.4, bem como da poliamida são rerepresentados na Tabela 25. Não houve mudança significativa com relação ao grau de cristalinidade, se comparado às demais composições.

A Figura 46 apresenta as curvas do grau de cristalinidade relativa ( $X_c$ ) em função do tempo para um processo não isotérmico das composições.

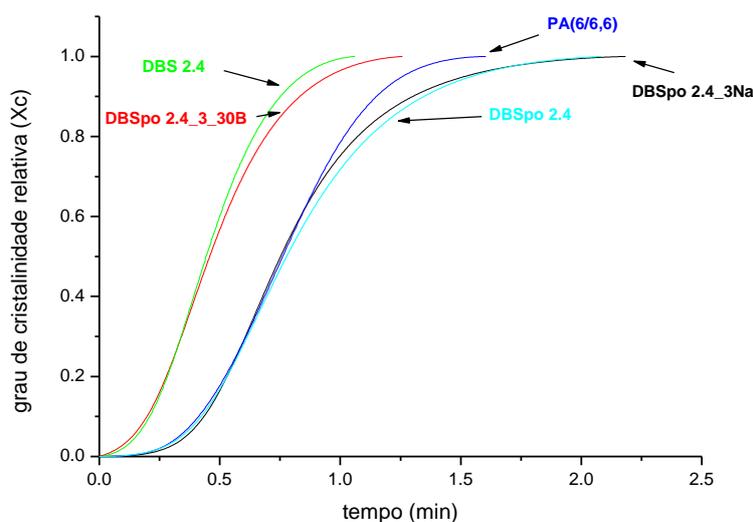


Figura 46 – Curvas do grau de cristalinidade relativa ( $X_c$ ) em função do tempo para um processo não isotérmico das composições do estudo 3.

As curvas mostram que a composição DBSpO 2.4\_3\_30B apresenta cristalização mais rápida que a composição DBSpO 2.4\_3Na. Para facilitar a comparação pode-se avaliar o  $t_{1/2}$  das composições.

A Tabela 25 apresenta os dados de  $t_{1/2}$ , tempo necessário para que o sistema alcance 50% de cristalinidade relativa, sendo esta uma forma de se avaliar o processo de cristalização. As composições DBSpO 2.4 e DBS 2.4, bem como a poliamida são reapresentados na Tabela 25.

Os valores obtidos para as composições com argila mostram que a argila 30B apresenta  $t_{1/2}$  idêntico a composição DBS 2.4, enquanto a argila sódica apresentou  $t_{1/2}$  idêntico a composição DBSpO 2.4 e a própria poliamida pura. Talvez possa ser um indício de que as argilas 30B e sódica tenham interações diferentes com as fases poliméricas. Isto pode indicar que a argila 30B pode ter apresentado uma dispersão maior que a sódica nestas composições, justificando um efeito nucleante maior para a argila 30B. Maior informação a este respeito destas interações deveria ser analisada com o auxílio de outras técnicas e mais experimentos, que não são exploradas neste trabalho.

#### 4.3.7 Análise Termogravimétrica – TGA

O ensaio em TGA foi realizado com a finalidade de avaliar se a estabilidade térmica destas composições apresenta alguma modificação devido à presença das argilas. A Figura 47 apresenta o termograma para as composições com argila e para efeito de comparação repete-se as curvas para PA, DBS 2.4 e DBSpO 2.4.

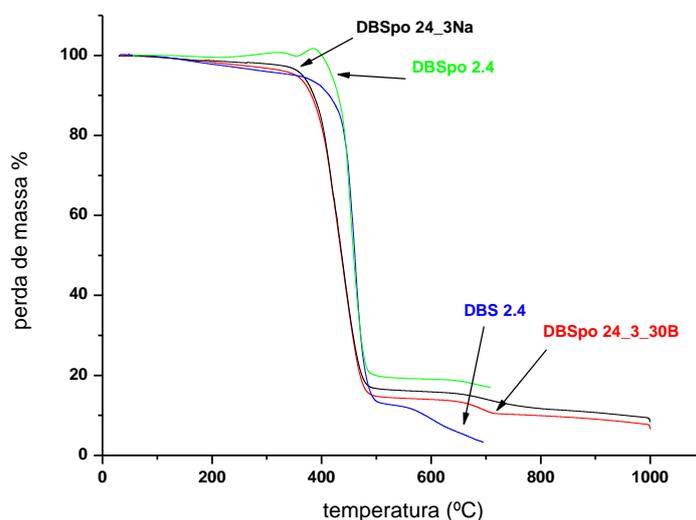


Figura 47 – Termograma comparativo para as composições DBSpO 2.4, DBS 2.4, em relação as composições DBSpO 2.4\_3\_30B e DBSpO 2.4\_3Na.

Os resultados quanto à estabilidade térmica são muito semelhantes entre si. As curvas mostram que para a primeira perda de massa as composições com argila tem

comportamento semelhante às composições DBS 2.4, DBSpo 2.4. Para facilitar a comparação entre as composições as temperaturas  $T_{onset}$  são apresentadas na Tabela 26. Incluiu-se as composições DBS 2.4, DBSpo 2.4, além da PA, Blenda e NBR reticulada na Tabela 26, para efeito de comparação.

Tabela 26 - Valores de  $T_{onset}$  obtidos da análise com TGA

amostra	$T_{onset1}$	$T_{onset2}$	$T_{onset3}$	$T_{onset4}$
PA(6/6,6)	389	469	601	
NBR ret	386	467	575	
Blenda	381	477	-	
DBS 2.4	383	467	555	684
DBSpo 2.4	370	471	545	684
DBSpo 2.4_3_30B	352	487	708	998
DBSpo 3Na	352	485	675	997

A primeira perda de massa das composições com argila ocorre em torno de 350°C ( $T_{onset1}$ ). Comparado às demais composições, que apresentam cerca de 380°C, há uma pequena redução na estabilidade térmica. Para temperaturas mais elevadas pequenas diferenças são observadas, em função das características de cada amostra. A composição DBSpo 2.4, assim como as composições DBSpo 2.4\_3\_30B e DBSpo 2.4\_3Na, por possuírem cargas inorgânicas, apresentam uma perda de massa adicional,  $T_{onset4}$ . A presença desta quantidade de argila nos TPVs não trouxe benefício para a estabilidade térmica deste material. Houve uma redução de aproximadamente 8% para a primeira  $T_{onset}$  com a presença de 3 php de argila na composição.

## 5 – CONCLUSÕES

O estudo mostrou que é possível obter TPVs com ótima resistência a solventes apolares, como óleo e iso-octano a partir da mistura da copoliâmida (PA 6/66) e NBR fardo ou NBR em pó, vulcanizadas dinamicamente numa proporção 40/60, 35/65 e 30/70, em massa. As propriedades mecânicas dependem do sistema de reticulação aplicado e da composição. Dos sistemas de reticulação avaliados destaca-se aquele constituído de DCP com os coagentes bismaleimida e enxofre, na proporção 2,4/0,4/0,7 php, respectivamente. Dos resultados do trabalho, nos diferentes estudos realizados pode-se concluir o seguinte:

- No estudo 1 diversos sistemas de reticulação foram avaliados tais como: bismaleimida, peróxido de dicumila, enxofre/accelerador, resina fenólica, peróxido de dicumila auxiliado por coagentes para a obtenção de TPVs PA(6/66)/NBR na proporção 40/60, em massa. Todos os sistemas avaliados resultaram em TPVs com excelente resistência a solventes apolares. A composição DBS 2.4 (PA/NBR em fardo 40/60 com 2,4/0,4/0,7 php de DCP/BMI/enxofre, respectivamente), formulada com NBR em fardo, destacou-se das demais composições por apresentar excelentes propriedades mecânicas, atingindo uma tensão máxima da ordem de 20 MPa e alongamento na ruptura de aproximadamente 300%. Além desta propriedade, esta composição apresentou excelente resistência a solventes apolares. Sua morfologia foi diferenciada apresentando domínios homogêneos e aproximadamente esféricos da ordem de 5 micrômetros, dispersos na matriz de poliamida. A análise térmica por DSC mostrou que a vulcanização dinâmica praticamente não alterou o grau de cristalinidade da fase poliamida e todos os TPVs deste estudo exibiram cristalização mais rápida que a poliamida pura. A análise térmica em TGA mostra que a vulcanização dinâmica não influenciou a estabilidade térmica destes materiais.

- O estudo 2 envolveu variações na proporção PA/NBR e o tipo da NBR, além de variações nas proporções dos agentes reticulantes, no sistema DCP e no sistema BMI/enxofre. Obteve-se, também, TPVs com excelente resistência a solventes apolares e as composições com maior teor de borracha (65 e 70 php respectivamente) apresentaram uma pequena melhoria nos valores da deformação permanente á compressão, DPC. A composição DBSpo 2.4 (PA/NBR em pó 40/60 com 2,4/0,4/0,7 php de DCP/BMI/enxofre, respectivamente), formulada com NBR em pó foi a

composição que apresentou as melhores propriedades mecânicas. Esta composição também apresentou uma melhor característica de processamento da mistura, permitindo que a mesma fosse realizada em uma única etapa. Além disso, o procedimento de retirada da câmara de mistura ficou mais fácil. Com a presença do  $\text{CaCO}_3$  como carga da borracha, a mistura não aderiu nos rolos e nem na parede da câmara, facilitando em muito o procedimento de limpeza da câmara. A morfologia do TPV DBSpo 2.4 foi semelhante a do TPV DBS 2.4, com domínios esféricos bem definidos e com a mesma ordem de grandeza média, de cerca 5 micrômetros. A análise térmica em DSC mostrou que no TPV DBSpo 2.4 houve um retardo no processo de cristalização da fase poliamida, assim como ocorreu uma redução no grau de cristalinidade, que diminuiu de 16,5 % para a copoliamida pura para 10,0 % no TPV DBSpo 2.4. Da mesma forma que no estudo 1, a análise em TGA mostra que não ocorre mudança na estabilidade térmica do material após a vulcanização dinâmica.

- No estudo 3 foram adicionadas cargas aos TPVs com o objetivo de se alcançarem propriedades mecânicas ainda melhores. A carga negro de fumo, N330, e as argilas (30B e sódica) foram adicionadas na proporção de 3, 5 e 10% em massa de polímero. Observou-se que a composição com 3% de argila apresentou melhores resultados em termos de propriedades mecânicas. As composições com negro de fumo apresentaram propriedades mecânicas muito baixas. Os TPVs com carga apresentaram a mesma performance que os demais em solventes apolares, bem como nos resultados de DPC. Nas micrografias constata-se a presença de fases cocontínuas, ou seja, um indicativo de que não ocorreu uma completa inversão de fase destas composições durante a vulcanização dinâmica. As análises de DSC e TGA também apresentaram resultados semelhantes aos estudos anteriores. A adição de cargas, nas proporções aqui testadas e na metodologia empregada, adição em câmara de mistura e em extrusora de rosca dupla não resultou na melhoria de propriedades finais dos TPVs.

## **6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Os conhecimentos obtidos nesta tese podem ser ampliados através de novas investigações. Dentre elas cita-se:

- Estudar ao comportamento do sistema de reticulação com peróxido e coagentes substituindo o enxofre por compostos doadores de enxofre, bem como avaliar as proporções adequadas para se atingir às propriedades desejadas.
- Estudar novos parâmetros de processamento em extrusora de rosca dupla, com a finalidade de tornar contínuo o processo de obtenção destes TPVs.
- Estudar o comportamento cristalino da fase termoplástica através de análise por raio X.
- Estudar o comportamento das propriedades mecânico dinâmicas dos TPVs através de análise térmica mecânico dinâmica (DMA).
- Estudar propriedades e comportamento dos TPVs utilizando microscopia de força atômica (AFM).
- Estudar novas alternativas de processamento para obtenção de TPVs contendo nanocargas.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- de Risi, F.R.; Noordermeer, J.W.M.; Rubber Chemistry and Technology., Effect of Methacrylate Co-agents on Peroxide Cured PP/EPDM Thermoplastic Vulcanizates, **2007**, *80*, 83.
- 2- George, J.; Varughese, K.T.; Thomas, S.; Polymer., Dynamically Vulcanised Thermoplastic Elastomer Blends of Polyethylene and Nitrile Rubber, **2000**, *41*, 1507.
- 3- Blume, M.; Schuster, R.H., R.; Kautsch. Gummi Kunstst., Ölbeständige thermoplastische Vulkanisate I., **2003**, *56*, 114.
- 4- Machado, A.V.;van Duin, M.; Polymer., Dynamic Vulcanisation of EPDM/PE-Based Thermoplastic Vulcanisates Studied Along the Extruder Axis, **2005**, *46*, 6575.
- 5- Coran, A. Y. In *Thermoplastic Elastomeric Rubber – Plastic Blends*; Bhowmick, A. K.; Stephens, H. L.(Edt.); Handbook of Elastomers, Marcel Dekker Inc. New York, USA, 2001, p. 265 - 320.
- 6- Jacobi, M.M.; Schneider, L.K.; Freitas, L.L.; Schuster, R.; Kautsch. Gummi Kunstst., Properties and Morphology of Thermoplastic Vulcanizates Based on PP/SBR and PP/EpSBR, **2006**, *59*, 49.
- 7- Nicolini, A.; Rocha, T. L, A. C.; Jacobi, M. A. M.; Journal of Elastomer and Plastics., Dynamically Vulcanized PP/EPDM Blends: Effect of Composition and Curing Agents, **2009**, *41*, 433.
- 8- Naskar, K.; Rubber Chemistry and Technology., Thermoplastic Elastomers Based on PP/EPDM Blends by Dynamic Vulcanization, **2007**, *80*, 504.
- 9- Martin, G.; Barres, C.; Sonntag, P. Garois, N.; Cassagnau, P.; European Polymer Journal., Morphology Development in Thermoplastic Vulcanizates (TPV): Dispersion Mechanisms of a Pre-Crosslinked EPDM Phase, **2009**, *45*, 3257.
- 10- Wang, Z.; Cheng, X.; Zhao, J.; Materials Chemistry and Physics., Dynamically Vulcanized Blends of Polyethylene–Octene Elastomer and Ethylene–Propylene–Diene Terpolymer, **2011**, *126*, 272.
- 11- Brostow, W.; Datashvili, T.; Hackenberg, K. P.; Polymer Composites., Effect of Different Types of Peroxides on Properties of Vulcanized EPDM + PP Blends, **2010**, *31*, 1678.

- 12- Ferro, S.; Revista Plástico moderno., Termoplásticas Avançam e Termofixas Estabilizam, **2003**, *343*, 1. Na revista eletrônica: <http://www.plasticomoderno.com.br/reportagem>. Retirado em março 2010.
- 13- Trifkovic, M.; Sheikhzadeh., M.; Choo, K.; Rohani, S.; Journal of Applied Polymer Science., Experimental and Statistical Study of the Effects of Material Properties, Curing Agents, and Process Variables on the Production of Thermoplastic Vulcanizates, **2010**, *118*, 764.
- 14- Coran, A. Y.; Patel, R.; Rubber Chemistry and Technology., Rubber-Thermoplastic Compositions. Part II. NBR-Nylon Thermoplastic Elastomeric Compositions, **1980**, *53*, 781.
- 15- Kresge, E.N.; Rubber Chemistry and Technology., Polyolefin Thermoplastic Elastomer Blends, **1991**, *64*, 469.
- 16- Coran, A. Y.; Patel, R.; Williams-Headd, D.; Rubber Chemistry and Technology., Rubber-Thermoplastic Compositions. Part IX. Blends of Dissimilar Rubbers and Plastics with Technological Compatibilization, **1985**, *58*, 1014.
- 17- Mehrabzadeh, M.; Delfan, N.; Journal of Applied Polymer Science., Thermoplastic Elastomers of Butadiene-Acrylonitrile Copolymer and Polyamide. VI. Dynamic Crosslinking by Different Systems, **2000**, *77*, 2057.
- 18- Kumar, C.R.; Sobha, V.; Nair, K.; George, E.; Oommen, e Thomas. S.; Polymer Engineering and Science., Blends of Nylon/Acrylonitrile Butadiene Rubber: Effects of Blend Ratio, Dynamic Vulcanization and Reactive Compatibilization on Rheology and Extrudate Morphology, 2003, **43**, 1555.
- 19- Chowdhury, R.; Banerji, M.S.; Shivakumar, K. - Journal of Applied Polymer Science., Development of Acrylonitrile-Butadiene (NBR)/Polyamide Thermoplastic Elastomeric Compositions: Effect of Carboxylation in the NBR Phase, **2006**, *100*, 1008.
- 20- Chowdhury, R.; Banerji, M.S.; Shivakumar, K. - Journal of Applied Polymer Science., Polymer Blends of Carboxylated Butadiene-Acrylonitrile Copolymer (Nitrile Rubber) and Polyamide 6 Developed in Twin Screw Extrusion, **2007**, *104*, 372.
- 21- Gomes, A. C. O.; Soares, B. G.; Oliveira, M. G.; Paranhos, C. M.; Polímeros: Ciência e Tecnologia., Comportamento sob Fluência em Elastômeros

- Termoplásticos Vulcanizados Baseados em Poliamida 6 e Borracha Nitrílica, **2009**, *19*, 196.
- 22- l'Abée, R. M. A.; van Duin, M.; Spoelstra, A. B.; Goossens, J. G. P.; *Soft Matter*., The Rubber Particle Size to Control the Properties-Processing Balance of Thermoplastic/Cross-linked Elastomer Blends, **2010**, *6*, 1758.
- 23- Babu, R. R.; Singha, N. K.; Naskar, K.; *J. Polym. Res.*, Effects of Mixing Sequence on Peroxide Cured Polypropylene (PP)/Ethylene Octene Copolymer (EOC) Thermoplastic Vulcanizates (TPVs). Part. I. Morphological, Mechanical, and thermal properties, **2010**, *17*, 657.
- 24- Babu, R. R.; Singha, N. K.; Naskar, K.; *Journal of Applied Polymer Science*., Dynamically Vulcanized Blends of Polypropylene and Ethylene Octene Copolymer: Influence of Various Coagents on Thermal and Rheological Characteristics, **2010**, *117*, 1578.
- 25- Grima, M.M. A.; Talma, A.G.; Datta, R.N.; Noordermeer, J. W. M.; *Rubber Chemistry and Technology*., New Concept of Co-agents for Scorch Delay and Property Improvement in Peroxide Vulcanization. **2006**, *79*, 694.
- 26- Orza, R. A.; Magusin, P. C. M. M.; Litvinov, V. M.; van Duin, M.; Michels, M. A. J.; *Macromolecules*., Mechanism for Peroxide Cross-Linking of EPDM Rubber from MAS<sup>13</sup>C NMR Spectroscopy, **2009**, *42*, 8914.
- 27- Naskar, K.; Noordermeer, J.W.M. - *Rubber Chemistry and Technology*., Dynamically Vulcanized PP/EPDM Blends: Multifunctional Peroxides as Crosslinking Agents – Part I, **2004**, *77*, 955.
- 28- Hertz, D. L.; Bussem H.; *Rubber Chemistry and Technology*., Nitrile Rubber – Past, Present, Future, **1995**, *68*, 540.
- 29- Andrew Ciesielski; *An Introduction to Rubber Technology*; Rapra., United Kingdom, 1999, p 18.
- 30- Mark H. F., Kroschwitz J.I.; *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons Inc., New York, 2004, vol 3 p 618.
- 31- Domininghaus, H.; *Plastics for Engineers Materials, Properties, Applications*; Hanser Publisher: New York: 1993, p 363.
- 32- Canevarolo Jr. , S. V.; *Ciência dos Polímeros*., Artliber, São Paulo , 2002, p. 88 e 126.

- 33- Bittencourt, P. R. S.; Náilon 6 e 6,6 em blendas com lignina Kraft modificada por ácido fórmico : caracterização e efeito de radiação UV; Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2008.
- 34- Marinho, J. R. D.; Macromoléculas e Polímeros, Manole., Barueri, 2005, p 244.
- 35- Allinger, N. L., Cava, M. P., Johng, D.C., Lebel, N. A., Stevens, C. L.; *Química Orgânica*, Guanabara dois., Rio de Janeiro, 1978, p174.
- 36- [www.radicigroup.com](http://www.radicigroup.com). 13/05/2010.
- 37- Ultracki, L.A; *Polymer Alloys and Blends Thermodynamics and Rheology*; Hanser Publishers: New York: 1989, p 1.
- 38- Mangaraj, D.; Rubber Chemistry and Technology., Elastomer Blends, **2002**, 75, 365.
- 39- Naskar, K.; Noordermeer, J. W. M.; Kautschuk Gummi Kunststoffe., Multifunctional Peroxides as a Means to Improve Properties of Dynamically Vulcanized PP/EPDM Blends., **2004**, 57, 235.
- 40- Abreu, F. O. M. S.; Forte, M. M. C.; Lieberman, S. A.; Polímeros Ciência e Tecnologia., Propriedades Mecânicas e Morfologia de Blendas de Polipropileno com TPEs, **2006**, 16, 71.
- 41- Reichmann, T.; Sommer, F.; Kautschuk Gummi Kunststoffe., Atomic Force Microscopy, **2004**, 57, 252.
- 42- Ryan, D.; Farrell, J. B.; Journal of Applied Polymer Science., Enhancement of the Tensile Retraction Properties of a Styrenic Block Copolymer by Melt Blending with PA6, **2010**, 118, 2024.
- 43- Coran, A. Y. In *Thermoplastic Elastomers: A Comprehensive Review*, Legge, N. R.; Holden, G.; Schroeder, H. E (Edt.); Hanser, Munich,., 1988, pg 135.
- 44- Reid, C. G.; Cai, K. G.; Tran, H.; Kautschuk Gummi Kunststoffe., Polyolefin TPV for Automotive Interior Applications, **2004**, 57, 227.
- 45- Naskar, K. - Dynamically Vulcanized PP/EPDM Thermoplastic Elastomers Exploring Novel Routes for Crosslinking with Peroxides, Tese de Doutorado, University of Twente, Enschede, Holanda , 2004.
- 46- Coran, A. Y.; Patel, R.; Rubber Chemistry and Technology, Rubber-thermoplastic Compositions. Part I. EPDM-Polypropylene Thermoplastic Vulcanizates, **1980**, 53, 144.

- 47- Dluzneski, P. R.; Rubber Chemistry and Technology., Peroxide Vulcanization of Elastomers, **2001**, *74*, 451.
- 48- Brostow, W.; Datashvili, T.; Hackenberg, K. P.; Polymer Composites., Effect of Different Types of Peroxides on Properties of Vulcanized EPDM + PP Blends, **2010**, *31*,1678.
- 49- Coran, A. Y. In *Handbook of Plastics Technology.*, Harper, C. (Edt.); Mc Graw-Hill., 2006, p 4.47.
- 50- Henning, S. K.; International Wire & Cable Symposium., The Use of Coagents in the Radical Cure of Elastomers, **2007**, p.587.
- 51- Thitithammawong, A.; Nakason, C.; Sahakaro, K.; Noordermeer, J. W. M. - Journal of Applied Polymer Science., Multifunctional Peroxide as Alternative Crosslink Agents for Dynamically Vulcanized Epoxidized Natural Rubber/Polypropylene Blends, **2009**, *111*, 819.
- 52- Valenti, J. L.; Gonzalez, L.; Posadas, P.; Chass, W.; Fernandez-Torres, A.; Saalwachter, K.; Malmierca, M. A. – Macromolecules., Inhomogeneities and Chain Dynamics in Diene Rubbers Vulcanized with Different Cure Systems, **2010**, *43*, 4210.
- 53- Radusch, H. J. In *Micro-and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems Phase Morphology and Interfaces*; Harrats, C.; Thomas, S.; Groeninckx, G. (Edt.); CRC Press Taylor & Francis: Boca Raton, 2006, p 295.
- 54- Basuli, U.; Chaki, T. K.; Naskar, K.; Express Polymer Letters., Influence of Engage® copolymer type on the properties of Engage®/silicone rubber-based thermoplastic dynamic vulcanizates, **2008**, *2*, 846.
- 55- Abdou-Sabet S, Datta S. In *Polymer Blends.*; Paul, D.R.; Bucknall, C. B.; (Edt.); Wiley Interscience, USA, 2000, Vol 2, p 517.
- 56- Xue-Gang Tang.; Wei Yang.; Gui-Fang Shan.; Bang-Hu Xie.; Ming-Bo Yang.; Meng Hou.; Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics., Double Yielding in PA6/TPV-MAH Blends: Effect of Crosslinking Degree of the Dispersed Phase, **2009**, *47*, 912.
- 57- Chung, O.; Coran, A. Y.; Rubber Chemistry and Technology., The Morphology of Rubber /Plastic Blends, **1997**, *70*, 781.
- 58- <http://wwwspecialchem4adhesives.com> em 30/05/2011.

- 59- Drobny, J. R.; Handbook of Thermoplastic Elastomers., William Andrew Publishing, New York, 2007, p. 20.
- 60- Xanthos, M.; Functional Fillers for Plastics., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, Deutchland, 2010, p.12.
- 61- Fink, J. K.; A Concise Introduction to Additives for Thermoplastic Polymers., Willey, Austria, 2010, p.25.
- 62- Nanocor®, Technical Report, Nanocor Inc, Arlington Heights, IL, [www.nanocor.com/nanocomposites.asp](http://www.nanocor.com/nanocomposites.asp). 20/09/2011.
- 63- Calcagno, C. I. W.; Estudo da Morfologia, do Comportamento de Cristalização e das Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de PET e PP/PET com Montmorilonita, Tese de Doutorado, UFRGS, Brasil, 2007.
- 64- Di Lorenzo, M. L.; Silvestre, C. Prog. Polym. Sci., Non-Isothermal Crystallisation of Polymers, **1999**, *24*, 917.
- 65- Rabello, M.; Aditivação de polímeros, Artliber editor, São Paulo, 2000, p 159.
- 66- Long, Y.; Shanks, R. A.; Stachursili, Z. H.; Prog Polym. Sci., Kinetics of Polymer Crystallisation, **1995**, *20*, 651.
- 67- Bose, S.; Bhattacharyya, A.R.; Kodgire, P.V.; Misra, A.; Polymer., Fractionated crystallization in PA6/ABS blends: Influence of a reactive compatibilizer and multiwall carbon nanotubes, **2007**, *48*, 356.
- 68- Hatakeyama, T.; Quinn, F. X.; *Thermal Analysis Fundamentals and Applications to Polymer Science.*, John Wiley & Sons Ltd, London, 1999, p105.
- 69- Lu, H.; Xu, X.; Li, X.; Zhang, Z.; Bull. Mater. Sci., Morphology, crystallization and dynamic mechanical properties of PA66/nano-SiO<sub>2</sub> composites, **2006**, *29*, 485.
- 70- Brandrup, J. ; Immergut, E. H.; *Polymer Handbook.*, New York, USA. J. Wiley Sons 2nd ed. 1989, p V121.
- 71- Gopakumar, T.G.; Lee, J.A.; Kontopoulou, M.; Parent, J.S., Polymer., Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites, **2002**, *43*, 5483.
- 72- M. Joshi, M.; Butola, B.S.; Polymer., Studies on nonisothermal crystallization of HDPE/POSS nanocomposites, **2004**, *45*, 4953.

- 73- Calcagno, C. I. W.; Mariani, C. M.; Teixeira, S. R.; Mauler, R. S.; Journal of Applied Polymer Science., Morphology and Crystallization Behavior of the PP/PET Nanocomposites, **2009**, *111*, 29.
- 74- ASTM D412 – 2010 - “Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers—Tension,” ASTM International, West Conshohocken, PA, 2001.
- 75- ASTM D2240 – 2010 – “Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness,” ASTM International, West Conshohocken, PA, 2001.
- 76- Flory, P. J.; *The Principles of Polymer Chemistry*, (Ithaca, NY, London) Cornell University, 1953, p. 577.
- 77- Treloar, L. R. G.; *The Physics of Rubber Elasticity*, 3rd Edition, (Oxford) Clarendon Press, 1975, p. 68.
- 78- Fagundes, E. C. M. F.; Estudo do Sistema N-Ciclohexil-2-Benzotiazol-Sulfenamida (CBS)/Enxofre na Vulcanização da Borracha Natural.; Dissertação de Mestrado, UFRGS, Brasil 1999.
- 79- Abdel-Ghani, S.A.; Madkour, T.M.; Osman, H.M.; Mohamed, A.R.; Egypt. J. Sol., Study of the Electrical Properties and Swelling Mechanism in Compressed Butyl Rubber Loaded with Carbon Black, **2000**, *23*, 307.
- 80- ASTM D471 – 2010 - “Standard Test Method for Rubber Property—Effect of Liquids,” ASTM International, West Conshohocken, PA, 2001.
- 81- Portaria 143 de 27 de junho de 2007 - Publicado no Diário Oficial da União de 29/06/2007, Seção 1, Página 9. Ementa: Fixa em vinte e cinco por cento o percentual obrigatório de adição de álcool etílico anidro combustível à gasolina.
- 82- ASTM D395 – 2008 – “Standard Test Methods for Rubber Property—Compression Set,” ASTM International, West Conshohocken, PA, 2001.
- 83- ASTM D3418 - 2010 – “Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry,” ASTM International, West Conshohocken, PA, 2001.
- 84- ASTM D6370 – 2009 – “Standard Test Method for Rubber-Compositional Analysis by Thermogravimetry (TGA),” ASTM International, West Conshohocken, PA, 2001.
- 85- Soni, R. K.; Singh, H.; Dutt, K.; Arora, P.; J. Polym. Res., Effect of Dynamic Cross-linking on Mixing Torque Behavior and Tensile Yield Behavior of

- Isotactic Polypropylene (iPP) / Ethylene-Propylene Diene Rubber (EPDM) /Nitrile Rubber (NBR) Elastomeric Blends, **2010**, *17*, 411.
- 86- Norbert Vennemann, N.; Bokamp, K.; Broker, D.; *Macromol. Symp.*, Crosslink Density of Peroxide Cured TPV, **2006**, *245-246*, 641.
- 87- Koning, C.; van Duin, M.; Pagnouille, C.; Jerome, R.; *Prog. Polym. Sci.*, Strategies for Compatibilization of Polymer Blends, **1998**, *23*, 707.
- 88- Antunes, C. F.; Machado, A. V.; van Duin, M.; *European Polymer Journal*, Morphology Development and Phase Inversion During Dynamic Vulcanisation of EPDM/PP Blends, 2011 DOI:10.1016/j.europolymj.2011.04.005.
- 89- Jacobi, M. A.M.; Schneider, L. K. A.; Rigo, G.; *Anais do 7º Congresso Brasileiro de Polímeros, Elastômeros Termoplásticos a Partir da Mistura Polipropileno (PP) e Borracha Estireno-Butadieno (SBR) Vulcanizada*, 2003, 805.
- 90- Naderi, G.; Lafleur, P. G.; Dubois, C.; *Polymer Engineering and Science*, Microstructure-Properties Correlations in Dynamically Vulcanized Nanocomposite Thermoplastic Elastomers Based on PP/EPDM, **2007**, *47*, 207.
- 91- Cheremisinoff, N. P. ; *Elastomer Technology Handbook*; Sci Tech Technical Services: New Jersey, 1993, p 558.
- 92- Lévy, M., *Kautschuk Gummi-Kunststoffe*, Elastomeric Alloys: A Realistic Solution to Some Typical Problems of the Rubber Industry?, **1990**, *43*, 443.
- 93- Abdou-Sabet, S., Patel, R. P., *Rubber Chemistry and Technology*, Morphology of Elastomeric Alloys, **1991**, *64*, 769.
- 94- Babu, R. R.; Singha, N. K.; Naskar, K.; *J. Polym. Res.*; Effects of Mixing Sequence on Peroxide Cured Polypropylene (PP)/Ethylene Octene Copolymer (EOC) Thermoplastic Vulcanizates (TPVs). Part. II. Viscoelastic Characteristics, **2011**, *18*, 31.
- 95- Chauhan, K. D.; Soni, R. K.; Singh, H.; *Int. J. Plast. Technol.*, Investigation on the Improvement of Physico-Mechanical, Viscoelastic and Morphological Properties of Isotactic Polypropylene (iPP)/Ethylene-Propylene Diene Rubber (EPDM)/ Nitrile Rubber (NBR) Elastomeric Blends, **2010**, *14*, 117.

- 96- Coran, A. Y.; West, J. C.; Cooper, S. L. In *Science and Technology of Rubber*, Eirich, F. R. (Edt.); Academic Press Inc, London, 1978, p292 e 531.
- 97- Bolz , U.; Cai, Q; Fritz, H.G.; *Polymer Engineering and Science*; Innovative TPV two-phase polymers: formulation, morphology formation, property profiles and processing characteristics **1999**, *39*, 1087.
- 98- George, J.; Varughese, K.T.; Thomas, S.; *Polymer*, Dynamically Vulcanised Thermoplastic Elastomer Blends of Polyethylene and Nitrile Rubber, **2000**, *41*, 1507.
- 99- George, J.; Ramamurthy, K.; Varughese, K. T.; Thomas, S.; *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Melt Rheology and Morphology of Thermoplastic Elastomers from Polyethylene/Nitrile-Rubber Blends: The Effect of Blend Ratio, Reactive Compatibilization, and Dynamic Vulcanization, **2000**, *38*, 1104.
- 100- [http://www.dsm.com/en\\_US/html/dep/Arnitel\\_chemres.htm](http://www.dsm.com/en_US/html/dep/Arnitel_chemres.htm) em 02/03/2011.
- 101- <http://www.zeonchemicals.com/zeotherm/> em 03/03/2011.
- 102- <http://www.polyone.com/enus/products/thermoelastic/Pages/ElastamaxHTESeriesThermoplasticElastomers.aspx> em 03/03/2011.
- 103- [http://www.glstpes.com/products\\_versollan.php](http://www.glstpes.com/products_versollan.php) em 03/03/2011.
- 104- Soares, B. G.; Mauler, R. S.; Oliveira, M.; Meireles, D.; Sirqueira, A. S.; *Journal of Applied Polymer Science*, Dynamically Vulcanized Polypropylene/Nitrile Rubber Blends: The Effect of Peroxide/Bis-Maleimide Curing System and Different Compatibilizing Systems, **2008**, *110*, 3566.
- 105- <http://www.sitefcc.com.br/monta.asp?link=produtos&sublink=&lang=pt&MenuPai=171&produto=287> em 3/3/2011.
- 106- [http://www.dsm.com/en\\_US/html/dep/Arnitel\\_creep.htm](http://www.dsm.com/en_US/html/dep/Arnitel_creep.htm) em 03/03/2011.
- 107- <http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?matguid=9085075aeb6e413389d71c0c4a3dae79> em 03/03/2011.

- 108- <http://www.exxonmobilchemical.com/Chem-English/brands/santoprene-thermoplastic-vulcanizate-tpv-grades-and-datasheets.aspx?ln=productservices>  
em 03/03/2011.
- 109- Liu, Z. H.; Maréchal, Ph.; Jérôme, R.; Polymer., Blends of Poly(vinylidene fluoride) with Polyamide 6: Interfacial adhesion, Morphology and Mechanical Properties, **1998**, *39*, 1779.
- 110- Ultracki, L. A.; J. Rheol., On the Viscosity-Concentration Dependence of Immiscible Polymer Blends, **1991**, *35*, 1615.
- 111- Gubbels, F.; Blacher, S.; Vanlathem, E.; Jérôme, R.; Deltour, R.; Brouers, F.; Teysié, Ph.; Macromolecules; Design of Electrical Conductive Composites: Key Role of the Morphology on the Electrical Properties of Carbon Black Filled Polymer Blends, **1995**, *28*, 1559.
- 112- Xu, W. B.; Zhai, H. B.; Guo, H. Y.; Zhou, Z. F.; Whitely, N.; Pan, W. P.; Journal of Thermal Analysis & Calorimetry.; PE/ORG-MMT Nanocomposites Non-isothermal Crystallization Kinetics, **2004**, *78*, 101.
- 113- Joshi, M.; Butola, B. S.; Polymer, Studies on Nonisothermal Crystallization of HDPE/POSS Nanocomposites, **2004**, *45*, 4953.
- 114- Huang, H.; Liu, X.; Ikehara, T.; Nishi, T.; Journal of Applied Polymer Science., Investigation of Crystallization Behavior in Dynamically Vulcanized EPDM–Nylon Copolymer Blends, **2003**, *90*, 824.
- 115- Wu, T. M.; Chu, M. S.; Journal of Applied Polymer Science, Preparation and Characterization of Thermoplastic Vulcanizate/Silica Nanocomposites, **2005**, *98*, 2058.
- 116- George, J.; Varughese, K.T.; Thomas, S.; Polymer, Thermal and Crystallisation Behaviour of Isotactic Polypropylene/Nitrile Rubber Blends, **2000**, *41*, 5485.
- 117- Coltelli, M.; Angiuli, M.; Passaglia, E.; Castelvetro, V.; Ciardelli, F.; Macromoles, Formation of Short and Long Chain Branches during the Free Radical Functionalization of Polyamide 6 in the Melt, **2006**, *39*, 2153.

- 118- Allen, P. W.; *Techniques of Polymer Characterization*; Butterworth Scientific Publications: London, **1959**; p 207.
- 119- Passaglia, E.; Aglietto, M.; Ruggeri, G.; Picchioni, F.; *Polym. Adv. Technol, Formation and Compatibilizing Effect of the Grafted Copolymer in the Reactive Blending of 2-Diethylsuccinate Containing Polyolefins With Poly-ε-caprolactam (Nylon-6)*, **1998**, *9*, 273.
- 120- Leitzke, T. C.; Pezzin, A. P. T.; Pezzin, S. H.; *Revista Matéria., Blendas SAN/NBR: Influência do Teor de Acrilonitrila e da Viscosidade da Borracha Nitrílica nas Propriedades Mecânicas*, **2007**, *12*, 568.
- 121- Ahn, S.J., Kwan, H.L., Byung, K.K., Han, M.J., *Journal of Applied Polymer Science, Morphology and physical properties of SAN/NBR blends: The effect of AN content and melt viscosity of SAN*, 1998, *73*, p. 935.
- 122- Ahn, S.J., Kwan, H.L., Byung, K.K., Han, M.J., *Journal of Applied Polymer Science, Morphology and physical properties of SAN/NBR blends: The effect of AN content in NBR*, 2000, *78*, p. 1961.
- 123- Grimma, M. M. A.; Eriksson, J. G.; *Kautschuk Gummi Kunststoffe, Property Improvement in Peroxide Vulcanization A Synergistic Concept of Co-Agents for Scorch Delay*, **2007**, *5*, 237.
- 124- Saleesung, T.; Saeoui, P.; Sirisinha, C. - *Polymer Testing., Mechanical and Thermal Properties of Thermoplastic Elastomer Based on Low Density Polyethylene and Ultra-Fine Fully-Vulcanized Acrylonitrile Butadiene Rubber Powder (UFNBRP)*, **2010**, *29*, 977.
- 125- Babu, R. R.; Singha, N. K.; Naskar, K.; *Polym. Bull. Phase Morphology and Melt Rheological Behavior of Uncrosslinked and Dynamically Crosslinked Polyolefin Blends: Role of Macromolecular Structure*, **2011**, *66*, 95.
- 126- Tang, X. G.; Yang, W.; Shan, G. F.; Xie, B. H.; Yang, M. B.; Hou, M.; *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Double Yielding in PA6/TPV-MAH Blends: Effect of Crosslinking Degree of the Dispersed Phase*, **2009**, *47*, 912.

- 127- Chapman, A. V.; Tinker, A. J.; *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe*, Vulcanization of Blends –Crosslink Distribution and its Effect on Properties, **2003**, *56*, 533.
- 128- Al-Iamani, F.; Goettler, L. A.; *Rubber Chemistry and Technology*, Nanoscale Rubber Reinforcement: a Route to Enhanced Intercalation in Rubber-silicate Nanocomposites, **2007**, *80*, 100.
- 129- Gonella, L. B.; *Nanocompósitos de Poliamida 6 com Montmorilonitas e Xisto*; Tese de Doutorado, UFRGS, Porto Alegre, 2007.
- 130- Azeredo, L. K.; Schuster, R. H.; Jacobi, M. M.; *Kautschuk Gummi Kunststoffe.*, NBR/Layered Silicate-Nanocomposites Prepared by Continuous Dynamic Latex Compounding, **2010**, *63*, 130.
- 131- Azeredo, L. K.; *Obtenção e propriedades de nanocompósitos borracha/argila a partir de látices de borrachas comerciais e borrachas epoxidadas*, Tese de Doutorado, UFRGS, Brasil, 2009.

# APÊNDICE I

Fonte: Radici Group



## TECHNICAL DATA SHEET

CÓDIGO: 701.920A		RADILON CS LX 02066/C NAT		
PROPRIEDADES FÍSICAS	Unidade	Método	Valores Típicos	PHYSICAL CHARACTERISTICS
Peso específico	Kg/dm <sup>3</sup>	ASTM D 792	1,13	Specific gravity
Temperatura de fusão	°C	DSC	195	Melting point
Contração na Moldagem (mm 12.7× 127×6.4 )	%	ASTM D 955	1,20	Mould shrinkage (mm 12.7× 127× 6.4 )
Absorção de água	%	ASTM D 570	1,30	Water absorption
Viscosidade Relativa		ISO 307	3,50	Relative Viscosity
CARACTERÍSTICAS MECÂNICAS				MECHANICAL CHARACTERISTICS
Resist. Tração no escoamento	N/mm <sup>2</sup>	ISO 527	60	Tensile yield strength
Alongamento à ruptura	%	ISO 527	20	Ultimate elongation
Módulo de elasticidade	N/mm <sup>2</sup>	ISO 527	2300	Tensile modulus
Resistência à flexão	N/mm <sup>2</sup>	ISO 178	85	Flexural strength
Izod com entalhe	KJ/m <sup>2</sup>	ISO 180		Izod impact strength (notched)
Izod sem entalhe	KJ/m <sup>2</sup>	ISO 180		Izod impact strength (unnotched)
Charpy com entalhe	KJ/m <sup>2</sup>	ISO 179	4	Charpy impact strength (notched)
Charpy sem entalhe	KJ/m <sup>2</sup>	ISO 179	-	Charpy impact strength (unnotched)
CARACTERÍSTICAS TÉRMICAS				THERMAL CHARACTERISTICS
Temp. de distorção 1,81	°C	ISO 75	55	Heat distorsion temperature
Temp. di distorção 0,45	°C	ISO 75	150	Heat distorsion temperature
Temp. amol. VICAT A	°C	ASTM D 1525	180	Softening point VICAT A
Temp. de uso contínuo	°C		÷	Continuous service temperature
Temp. limite para breve exposição	°C		÷	Max. service temperature
CARACTERÍSTICAS DIVERSAS				OTHER CHARACTERISTICS
Temp. média de moldagem	°C		215 + 250	Average moulding temperature
Temperatura do molde	°C		+	Suggested mould temperature
Flamabilidade		UL - 94	1.6 mm HB	Flammability
Glow wire test		IEC 695-2-1		Glow wire test
<p>Os dados técnicos mencionadas são apenas indicativos e Não podem ser considerados como especificação do produto. Qualquer modificação / aditivação do material , após o Fornecimento, pode provocar variações dos valores ou das características técnicas. Os valores são obtidos na condição seca, elaborados a partir da moldagem de corpos de provas standard.</p> <p><i>The above-mentioned technical data are simply indicative for users and they are given without any guarantee. They are not to be considered as specifications. Any modification / additivation of the material after the supplying can involve variation of the values or the technical characteristics. The values are calculated on injection moulded samples.</i></p>				
TDS012			DATA: 07/10/2004	REV 0

## APÊNDICE II

Fonte: Petroflex atualmente Lanxess



### THORAN Série 4500

### INFORME TÉCNICO

#### ◆ DESCRIÇÃO DO PRODUTO

Os Elastômeros THORAN Série 4500 são compostos por copolímeros de acrilonitrila-butadieno com altíssimo teor de acrilonitrila combinada (45%), apresentando larga faixa de viscosidade mooney para atender as mais diversas necessidades de processo e propriedades mecânicas relacionadas com a aplicação.

Os Elastômeros THORAN Série 4500 são obtidos por polimerização em emulsão à frio sob temperatura controlada, em processo contínuo, o que assegura maior regularidade na distribuição de peso molecular, na composição monomérica e

maior uniformidade nas condições de processamento.

Os Elastômeros THORAN Série 4500 é indicado para a produção de artefatos resistentes a óleos e solventes, possuindo suficiente teor de antioxidante não manchante, adicionado durante sua produção, para estocagem em condições normais.

Os Elastômeros THORAN Série 4500 são indicados para a fabricação de artefatos técnicos que devem ter excelente resistência a óleos, combustíveis, hidrocarbonetos alifáticos e solventes. Seu altíssimo teor de acrilonitrila confere aos artefatos uma alta dureza e melhor resistência à abrasão.

#### ◆ APLICAÇÕES TÍPICAS

PRODUTO	APLICAÇÃO	PROCESSO
Thoran 4560	Juntas, gavetas, retentores, anéis de vedação, solados, atefatos técnicos e automotivos, mangueiras.	Compressão, injeto-compressão, injeto-transferência, injeção; extrusão, calandragem

#### ◆ LIMITES DE ESPECIFICAÇÃO DO POLÍMERO

PROPRIEDADE	ESPECIFICAÇÃO	LIMITE	MÉTODO
	Thoran 4560		
Viscosidade Mooney, $M_{1+4}^{100} \text{ } ^\circ\text{C}$	50,0	+/-5,0	ASTM D1646
Acrlonitrila Combinada (%)	45,0	+/-1,0	ITL 10.007
Matéria Volátil (%)	0,75 máx	-	ASTM D5668
Cinzas (%)	0,50 máx	-	ASTM D5667
Ác.Orgânicos Residuais (%)	3,0 máx	-	ITL 10.007
Sabão Residual (%)	0,50 máx	-	ITL 10.007
Solubilidade em MEC (%)	95,0 mín.	-	ITL 10.007

#### ◆ PROCESSAMENTO

Os Elastômeros THORAN Série 4500 podem ser preparados e processados nos equipamentos convencionais usados na indústria de borracha (cilindros abertos ou misturadores fechados, Banbury). O processamento dos compostos de Thoran é similar àquels dos compostos de SBR e de borracha natural. Entretanto, algumas diferenças devem ser observadas. Com Thoran a redução de

viscosidade é muito pequena durante o preparo ou o processamento. As características do processo são estabelecidas, fundamentalmente, em função do tipo de Thoran usado no composto, porém, dependem, também, do tipo de cargas, plastificantes e auxiliares de processo escolhidos para trabalho. Os sistemas de vulcanização, também, podem influenciar no comportamento do processo.

#### ◆ EMBALAGEM E ARMAZENAGEM

Os Elastômeros Thoran Série 4500 são disponibilizados em FARDOS, acondicionados em caixas de papelão siliconadas internamente ou caixas de eucatex, contendo, neste caso, um saco de polietileno como proteção interna. Cada caixa contém 36 fardos de 35 kg. A armazenagem deve ser feita em local seco, ao abrigo da luz

solar e à temperatura não superior a 40 °C a fim de manter a qualidade do produto inalterada.

O prazo máximo para estocagem é de 2 (dois) anos, a partir da data de produção, se o produto for mantido em sua embalagem original e nas condições acima recomendadas.

#### ◆ SEGURANÇA E MANUSEIO

Os Elastômeros Thoran Série 4500 não é considerado perigoso quando processado de acordo com as recomendações contidas na FICHA DE SEGURANÇA do produto, entretanto, recomenda-se manuseá-lo em ambientes ventilados, longe de fontes de ignição e seu processamento deve

ocorrer, preferencialmente, em áreas com exaustão. Além disso, o uso de equipamentos de proteção individual (EPIs) é recomendado, além da observação aos procedimentos usuais no manuseio de produtos químicos.

#### NOTA:

As informações contidas neste informe técnico são corretas e confiáveis, porém são originárias de experiências em laboratório. Considerando-se, entretanto, que as condições de uso do produto estão fora do nosso controle, abstermo-nos em garantir sua infalibilidade. Sugere-se que ensaios preliminares sejam realizados objetivando adequar o produto às necessidades de aplicação.

## APÊNDICE III

Fonte: [WWW.nitriflex.com.br/template](http://WWW.nitriflex.com.br/template) em 01/11/2007.

 <span style="float: right;">Início</span>							
<span style="float: left;">A Empresa</span> <span style="float: right;">Produtos</span> <span style="float: right;">Programa de Qualidade Total</span> <span style="float: right;">Nitriflex</span> <span style="float: right;">Localizador de Produtos</span> <span style="float: right;">Fale Conosco</span>							
Elastômeros:							
<b>NBR - Borrachas Nitrílicas</b> NBR - Pó NBR / PVC Nitriflex® Copolímeros de SBR Nitrígum							
<b>NBR - Pó</b> Borrachas Nitrílicas em Pó são copolímeros de acrilonitrila-butadieno, com tamanho de partícula menor que 1mm de diâmetro, recobertas com um agente de partição. São utilizados como agentes modificadores de PVC em compostos termoplásticos, substituindo total ou parcialmente os plastificantes e também em substituição as NBR em fardo visando o aumento de produtividade. NBR-PÓ NITRIFLEX não contém substâncias precursoras de formação de nitrosaminas.							
<b>Aplicações:</b> As NBR em Pó apresentam grande compatibilidade com compostos de PVC flexível, que são utilizados pela indústria calçadista em geral, em mangueiras e perfis, fios e cabos etc.							
Quando utilizados em compostos elastoméricos, as NBR em Pó conferem melhor qualidade de mistura devido a sua forma física, que elimina a etapa de mastigação, tanto em misturadores fechados quanto em misturadores abertos.							
Quando utilizadas em substituição as borrachas nitrílicas, na sua forma tradicional, em fardos, seu uso aumenta a produtividade na ordem de 50% em relação às NBR							
Tipos	Agente de partição	Teor de agente de partição (%)	Partículas menores que 1mm (%)	Teor de umidade Máx. (%)	Teor de acrilonitrila (%)	Viscosidade Mooney do polímero MML1+4@100°C	Características e aplicação
NP-1021	CaCO3	12	99	0,7	30	80	Indicado para calandragem e extrusão com acabamento superficial, baixo encolhimento, b inchamento. Ex.: mangueiras, correias transportadoras, ad perfis. Ideal para artefatos extrudados em geral. Ex.: rolos, rolos de impressão, mangueiras e li para cobertura, perfis, laminados calandrados, revestimentos com tecidos e artefatos moldad Indicado para calandragem e extrusão com b acabamento superficial, baixo encolhimento, b inchamento. Ex.: mangueiras, correias transportadoras, ad perfis.
NP-6021	CaCO3	12	99	0,7	33	80	Ex.: mangueiras, correias transportadoras, ad perfis. Ideal para artefatos extrudados em geral. Ex.: rolos, rolos de impressão, mangueiras e li para cobertura, perfis, laminados calandrados, revestimentos com tecidos e artefatos moldad Indicado para calandragem e extrusão com b acabamento superficial, baixo encolhimento, b inchamento. Ex.: mangueiras, correias transportadoras, ad perfis.
NP-1121	PVC	12	99	0,7	33	80	Ex.: mangueiras, correias transportadoras, ad perfis. Ideal para artefatos extrudados em geral. Ex.: rolos, rolos de impressão, mangueiras e li para cobertura, perfis, laminados calandrados, revestimentos com tecidos e artefatos moldad Indicado para calandragem e extrusão com b acabamento superficial, baixo encolhimento, b inchamento. Ex.: mangueiras, correias transportadoras, ad perfis.
NP-2121	PVC	18	99	0,7	33	48	Ex.: mangueiras, correias transportadoras, ad perfis. Ideal para artefatos extrudados em geral. Ex.: rolos, rolos de impressão, mangueiras e li para cobertura, perfis, laminados calandrados, revestimentos com tecidos e artefatos moldad Indicado para calandragem e extrusão com b acabamento superficial, baixo encolhimento, b inchamento. Ex.: mangueiras, correias transportadoras, ad perfis.
NP-2183	PVC	12	99	0,7	33	38	Ex.: mangueiras, correias transportadoras, ad perfis. Ideal para artefatos extrudados em geral. Ex.: rolos, rolos de impressão, mangueiras e li para cobertura, perfis, laminados calandrados, revestimentos com tecidos e artefatos moldad Indicado para calandragem e extrusão com b acabamento superficial, baixo encolhimento, b inchamento. Ex.: mangueiras, correias transportadoras, ad perfis.
NP-2021	CaCO3	12	99	0,7	33	47	Ex.: mangueiras, correias transportadoras, ad perfis. Ideal para artefatos extrudados em geral. Ex.: rolos, rolos de impressão, mangueiras e li para cobertura, perfis, laminados calandrados, revestimentos com tecidos e artefatos moldad Indicado para calandragem e extrusão com b acabamento superficial, baixo encolhimento, b inchamento. Ex.: mangueiras, correias transportadoras, ad perfis.
NP-2130	CaCO3	12	99	0,7	39	57	Ex.: mangueiras, correias transportadoras, ad perfis. Ideal para artefatos extrudados em geral. Ex.: rolos, rolos de impressão, mangueiras e li para cobertura, perfis, laminados calandrados, revestimentos com tecidos e artefatos moldad Indicado para calandragem e extrusão com b acabamento superficial, baixo encolhimento, b inchamento. Ex.: mangueiras, correias transportadoras, ad perfis.
NP-2150	CaCO3	12	99	0,7	39	88	Ex.: mangueiras, correias transportadoras, ad perfis. Ideal para artefatos extrudados em geral. Ex.: rolos, rolos de impressão, mangueiras e li para cobertura, perfis, laminados calandrados, revestimentos com tecidos e artefatos moldad Indicado para calandragem e extrusão com b acabamento superficial, baixo encolhimento, b inchamento. Ex.: mangueiras, correias transportadoras, ad perfis.
NP-2174	PVC	12	99	0,7	33	68	Ex.: mangueiras, correias transportadoras, ad perfis. Ideal para artefatos extrudados em geral. Ex.: rolos, rolos de impressão, mangueiras e li para cobertura, perfis, laminados calandrados, revestimentos com tecidos e artefatos moldad Indicado para calandragem e extrusão com b acabamento superficial, baixo encolhimento, b inchamento. Ex.: mangueiras, correias transportadoras, ad perfis.
NP-2170	CaCO3	12	99	0,7	28	57	Ex.: mangueiras, correias transportadoras, ad perfis. Ideal para artefatos extrudados em geral. Ex.: rolos, rolos de impressão, mangueiras e li para cobertura, perfis, laminados calandrados, revestimentos com tecidos e artefatos moldad Indicado para calandragem e extrusão com b acabamento superficial, baixo encolhimento, b inchamento. Ex.: mangueiras, correias transportadoras, ad perfis.
NPX-2235	Talco+Silica	12	95	2,0	27	48	Ex.: mangueiras, correias transportadoras, ad perfis. Ideal para artefatos extrudados em geral. Ex.: rolos, rolos de impressão, mangueiras e li para cobertura, perfis, laminados calandrados, revestimentos com tecidos e artefatos moldad Indicado para calandragem e extrusão com b acabamento superficial, baixo encolhimento, b inchamento. Ex.: mangueiras, correias transportadoras, ad perfis.
NP-6000	CaCO3	12	99	0,7	33	115	Ex.: mangueiras, correias transportadoras, ad perfis. Ideal para artefatos extrudados em geral. Ex.: rolos, rolos de impressão, mangueiras e li para cobertura, perfis, laminados calandrados, revestimentos com tecidos e artefatos moldad Indicado para calandragem e extrusão com b acabamento superficial, baixo encolhimento, b inchamento. Ex.: mangueiras, correias transportadoras, ad perfis.
NP-2007	CaCO3	12	99	0,7	30	94	Ex.: mangueiras, correias transportadoras, ad perfis. Ideal para artefatos extrudados em geral. Ex.: rolos, rolos de impressão, mangueiras e li para cobertura, perfis, laminados calandrados, revestimentos com tecidos e artefatos moldad Indicado para calandragem e extrusão com b acabamento superficial, baixo encolhimento, b inchamento. Ex.: mangueiras, correias transportadoras, ad perfis.
NP-3083	CaCO3	12	99	0,7	33	38	Ex.: mangueiras, correias transportadoras, ad perfis. Ideal para artefatos extrudados em geral. Ex.: rolos, rolos de impressão, mangueiras e li para cobertura, perfis, laminados calandrados, revestimentos com tecidos e artefatos moldad Indicado para calandragem e extrusão com b acabamento superficial, baixo encolhimento, b inchamento. Ex.: mangueiras, correias transportadoras, ad perfis.
NP-6121	PVC	12	99	0,7	33	80	Ex.: mangueiras, correias transportadoras, ad perfis. Ideal para artefatos extrudados em geral. Ex.: rolos, rolos de impressão, mangueiras e li para cobertura, perfis, laminados calandrados, revestimentos com tecidos e artefatos moldad Indicado para calandragem e extrusão com b acabamento superficial, baixo encolhimento, b inchamento. Ex.: mangueiras, correias transportadoras, ad perfis.
NP-3183 NV	PVC	12	99	0,7	33	38	Ex.: mangueiras, correias transportadoras, ad perfis. Ideal para artefatos extrudados em geral. Ex.: rolos, rolos de impressão, mangueiras e li para cobertura, perfis, laminados calandrados, revestimentos com tecidos e artefatos moldad Indicado para calandragem e extrusão com b acabamento superficial, baixo encolhimento, b inchamento. Ex.: mangueiras, correias transportadoras, ad perfis.
PDNP-3183	PVC	00	00	00	00	00	Ex.: mangueiras, correias transportadoras, ad perfis. Ideal para artefatos extrudados em geral. Ex.: rolos, rolos de impressão, mangueiras e li para cobertura, perfis, laminados calandrados, revestimentos com tecidos e artefatos moldad Indicado para calandragem e extrusão com b acabamento superficial, baixo encolhimento, b inchamento. Ex.: mangueiras, correias transportadoras, ad perfis.

## APÊNDICE IV

Fonte: WWW.nanoclay.com

SOUTHERN CLAY PRODUCTS / A SUBSIDIARY OF ROCKWOOD SPECIALTIES, INC.

### PRODUCT BULLETIN/Cloisite®



Southern Clay Products, Inc.  
1212 Church Street  
Gonzales, TX 78629  
Phone: 800-324-2891  
Fax: 830-672-1903  
www.scprod.com

## Cloisite® 30B Typical Physical Properties Bulletin

### Description:

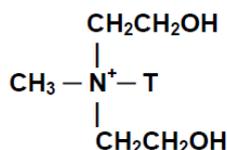
Cloisite® 30B is a natural montmorillonite modified with a ternary ammonium salt.

### Designed Used:

Cloisite® 30B is an additive for plastics and rubbers to improve various physical properties, such as reinforcement, HDT, CLTE, synergistic flame retardant and barrier.

### Typical Properties:

<u>Treatment/Properties:</u>	Organic Modifier (1)	Modifier Concentration	% Moisture	% Weight Loss on Ignition
Cloisite® 30B	MT2EtOH	90 meq/100g clay	< 2%	30%



Where T is Tallow (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)

**Anion: Chloride**

(1) MT2EtOH: methyl, tallow, bis-2-hydroxyethyl, quaternary ammonium

Typical Dry Particle Sizes: (microns, by volume)

10% less than: 2µm	50% less than: 6µm	90% less than: 13µm
-----------------------	-----------------------	------------------------

Color: Off White

Density:

Loose Bulk, lbs/ft <sup>3</sup> 14.25	Packed Bulk, lbs/ft <sup>3</sup> 22.71	Density, g/cc 1.98
--	---	-----------------------

X Ray Results: d<sub>001</sub> = 18.5Å

For additional information or technical assistance contact Southern Clay Products, Inc. toll free at 800-324-2891.

Disclaimer of Warranty: The information presented herein is believed to be accurate but is not to be taken as a warranty, guarantee, or representation for which we assume legal responsibility. This information does not grant permission, license, or any rights or recommendations to practice any form of proprietary intellectual property without obtaining the appropriate license or grant from the property owner. The information is offered solely for your consideration, investigation and verification, but you must determine the suitability of the product for your specific application. The purchaser assumes all risk of use of handling the material, including but not limited to transferring the material within purchaser's facilities, using the material in applications specified by the purchaser and handling any product which includes the material, whether or not in accordance with any statements made herein.

## APÊNDICE V

Fonte: [www.nanoclay.com](http://www.nanoclay.com)

SOUTHERN CLAY PRODUCTS / A SUBSIDIARY OF ROCKWOOD SPECIALTIES, INC.

# PRODUCT BULLETIN/Cloisite®



Southern Clay Products, Inc.  
1212 Church Street  
Gonzales, TX 78629  
Phone: 800-324-2891  
Fax: 830-672-1903  
[www.scprod.com](http://www.scprod.com)

## Cloisite® Na<sup>+</sup>

### Typical Physical Properties Bulletin

#### Description:

Cloisite® Na<sup>+</sup> is a natural montmorillonite.

#### Designed Used:

Cloisite® Na<sup>+</sup> is an additive for plastics to improve various plastic physical properties, such as reinforcement, HDT, CLTE and barrier.

#### Typical Properties:

Treatment/Properties:	Organic Modifier	Modifier Concentration	% Moisture	% Weight Loss on Ignition
Cloisite® Na <sup>+</sup>	None	None	4-9%	7%

#### Typical Dry Particle Sizes: (microns, by volume)

10% less than:	50% less than:	90% less than:
2µm	6µm	13µm

Color: Off White

#### Density:

Loose Bulk, lbs/ft <sup>3</sup>	Packed Bulk, lbs/ft <sup>3</sup>	Density, g/cc
12.45	20.95	2.86

X Ray Results:  $d_{001} = 11.7\text{\AA}$

For additional information or technical assistance contact Southern Clay Products, Inc.  
toll free at 800-324-2891.

Disclaimer of Warranty: The information presented herein is believed to be accurate but is not to be taken as a warranty, guarantee, or representation for which we assume legal responsibility. This information does not grant permission, license, or any rights or recommendations to practice any form of proprietary intellectual property without obtaining the appropriate license or grant from the property owner. The information is offered solely for your consideration, investigation and verification, but you must determine the suitability of the product for your specific application. The purchaser assumes all risk of use of handling the material, including but not limited to transferring the material within purchaser's facilities, using the material in applications specified by the purchaser and handling any product which includes the material, whether or not in accordance with any statements made herein.

## Apêndice VI

### Ampliação DSC TPVs do estudo 1 região 90-120°C

