

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESTUDO DE ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS VULCANIZADOS (TPVs)
DE BORRACHA NATURAL E POLIPROPILENO**

Galia Johanna Alzate Rojas

São Carlos-SP

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

ESTUDO DE ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS VULCANIZADOS (TPVs)
DE BORRACHA NATURAL E POLIPROPILENO

Galia Johanna Alzate Rojas

Tese apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de DOUTORA EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Coorientador: Dr. José Manoel Marconcini

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos

2015

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha família, especialmente ao meu pai, meu tio Francisco Rojas e minha mãe.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre da Universidade Federal de São Carlos-UFSCar (2010), Engenheiro

Químico da Universidade de América de Colômbia (2004)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata Galia Johanna Alzate Rojas, realizada em 21/12/2015:

Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso
EMBRAPA

Profa. Dra. Alessandra de Almeida Lucas
UFSCar

Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli
UFSCar

Prof. Dr. Juliano Elvis de Oliveira
UFLA

Prof. Dr. Luiz Francisco Malmonge
UNESP

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso pela orientação, apoio, confiança e auxílio em todos os momentos no decorrer deste trabalho.

Ao Prof. Dr. José Manoel Marconcini pela coorientação, apoio, confiança, amizade e permanente interesse nas atividades desenvolvidas.

Aos professores: Dr. José Augusto Marcondes Agnelli, Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Júnior, Dr. Reginaldo Filho, Dr. Leandro Innocentini Lopes de Faria e Dr. José Alexandrino de Sousa pela contribuição em minha formação como pesquisadora.

À Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), especialmente ao PPG-CEM, pela possibilidade de realização deste trabalho.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo financiamento deste trabalho.

A EMBRAPA-Instrumentação e a todos os membros pela oportuna colaboração e ajuda na realização dos testes, em especial a: Alice Raabe, Adriana Thomazi, Milene Mitsuyuki Foschini, Dr. Francys Moreira, Dr. Alfredo Sena, Dra. Maria Alice Martins e Dr. Rubens Bernardes Filho.

A Braskem pela doação do polipropileno.

A Fazenda Santa Augusta, São Paulo, Brasil e em especial ao senhor Luciano Costa Della Nina, pelo oportuno e desinteressado apoio na realização deste trabalho e a doação de borracha natural

A SKD borrachas, especialmente aos senhores Marcio Falcão, Ivan e o moinheiro, pelo apoio e oportuna ajuda e colaboração na preparação dos compostos de borracha.

A SI Group Inc Brasil pela doação da resina fenólica (SP-1045).

A todos os colegas da pós-graduação do DEMa, pela amizade, ajuda e troca de experiências em vários momentos, em especial Dr. Nelson Larocca, Dr. César Beatrice, Dr. Pablo Muñoz, Dra. Ana Catarina Gomes de Oliveira, Dra. Marcia Ferrarezi e Dr. Fabio Roberto Passador.

Aos técnicos Lourival Varanda, Fernando Passareli e Osvaldo José Correa pela ajuda e colaboração na realização de testes de laboratório.

Ao secretário do PPGCEM, senhor Geraldo BIASON Gomes e ao seu grupo de trabalho pelas oportunas orientações e apoio durante minha permanência no PPGCEM.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

A borracha natural (NR) é usada para a elaboração de diversos artefatos nos setores doméstico, industrial e automotivo no mundo todo. No entanto para que a NR possa ser utilizada nestas aplicações ela precisa ser vulcanizada o que dificulta a sua reciclabilidade, pois o material não pode ser mais reprocessado pelos métodos convencionais de processamento. Neste contexto, o desenvolvimento de elastômeros termoplásticos (TPE), utilizando a NR, que possam ser transformados em produto por meio de equipamentos e processos convencionais para materiais termoplásticos, garantindo a reciclagem além de também agregar valor ao material base. Os objetivos propostos deste trabalho foram: Estudar formulações de elastômeros termoplásticos vulcanizados de NR e polipropileno (TPV-(NR+PP)), com diferentes sistemas de agentes de reforço (sílica, nanosílica e negro de fumo), vulcanização (enxofre, resina fenólica e peróxido de dicumila) e antioxidantes amina aromática + quinolina (6PPD+TMQ), avaliando suas propriedades reológicas, térmicas, mecânicas, morfológicas e estruturais, e, avaliar a reciclabilidade dos TPVs. Inicialmente no estudo da influência das matérias primas dos TPVs encontrou-se que os valores mais altos de propriedades mecânicas foram atingidos com PP com índice de fluidez de 11g/10min, valor adequado ao processo de injeção e NR-TSR-5. Foi estabelecido que os valores mais altos de propriedades mecânicas foram atingidos com a mistura dos ingredientes em duas etapas. Os melhores valores nas propriedades mecânicas foram obtidos com TPVs (NR+PP) com resina fenólica, negro de fumo e antioxidantes (TMQ+6PPD). Além disso, as propriedades são melhoradas com a reciclagem dos TPVs por reações químicas da resina fenólica com o polipropileno, melhorando a compatibilidade nos TPVs. O sistema antioxidante (6PPD + TMQ) melhora consideravelmente o comportamento dos TPVs tanto na reciclabilidade, quanto nas propriedades mecânicas; este comportamento está relacionado com a melhoria da compatibilidade da borracha e do polipropileno pela presença das aminas no sistema antioxidante, as quais reagem com a NR.

Palavras-chave: Elastômeros termoplásticos; Borracha natural; Polipropileno.

ABSTRACT

ESTUDY OF THERMOPLASTIC ELASTOMERS VULCANIZATES (TPVs) OF NATURAL RUBBER AND POLYPROPYLENE

Natural rubber (NR) is used for the preparation of several articles in domestic, industrial and automotive worldwide. However, for the NR can be used in these applications it must be vulcanized hindering their recyclability, since the material cannot be reprocessed by conventional processing methods. In this context, the development of thermoplastic elastomer (TPE) using NR, which can be processed into products using conventional equipment and processes for thermoplastic materials, ensuring recycling while also adding value to the base material. The proposed objectives were: To study formulations of TPV- (NR + PP) with different reinforcing agents systems (silica, nanosílica and carbon black), vulcanization (sulfur, phenolic resin and dicumyl peroxide) and antioxidant (6PPD + TMQ), evaluating their rheological, thermal, mechanical, morphological and structural properties, and evaluate the recyclability of TPVs. Initially the influence study of materials of TPVs materials was found that the highest values mechanical properties were achieved with PP with melt flow index 11g/10min and NR-TSR-5. It was established that higher values of mechanical properties have been achieved by mixing the ingredients in two steps. The best mechanical properties values were obtained with TPVs (NR + PP) phenolic resin, carbon black and antioxidant (TMQ + 6PPD). Furthermore, the properties are improved by TPVs recycling due to chemical reactions of the phenolic resin with the PP, improving the compatibility in TPVs. The antioxidant system (6PPD + TMQ) considerably improves the behavior of TPVs both recyclability, as the mechanical properties; this behavior is related to the improvement of the compatibility of the NR and PP amines in the presence of the antioxidant system which react with NR.

Keywords: Thermoplastic vulcanizate; Natural rubber (NR); Polypropylene (PP).

PUBLICAÇÕES

Congressos:

- ROJAS, G.; MARCONCINI; MATTOSO. Avaliação da processabilidade de elastômeros termoplásticos de NR/PP vulcanizados in situ. In: 11° Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol), Campos do Jordão, Brasil, 2011.
- ROJAS, G.; MARCONCINI; MATTOSO. Desenvolvimento de elastômeros termoplásticos por vulcanização dinâmica. In: 20° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Joinville, Brasil, 2012.
- ROJAS, G.; MARCONCINI; MATTOSO. Influência do índice de fluidez nas propriedades de elastômeros termoplásticos (TPV) de borracha natural (NR e PP, Florianópolis, 2013.

Revistas:

1. ROJAS, G.; LYNMAÏ, A.; MARCONCINI, J. M.; RIBEIRO, C.; MATTOSO, L.H. Influence of incorporation of Nanosílica in thermoplastic vulcanizates. Material Research. (submetido)
2. ROJAS, G.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L.H. Dynamic vulcanization of thermoplastic rubber vulcanizates of natural rubber and polypropylene [TPV-(NR+PP)]: effect of different crosslinking systems on thermal and mechanical properties. Material Research. (submetido)

ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xix
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xxv
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Considerações gerais.....	1
1.2 Objetivos.....	5
1.3 Contribuição do presente trabalho na área dos elastômeros termoplásticos.....	5
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA.....	7
2.1 Blendas Poliméricas.....	7
2.2 Vulcanização.....	11
2.2.1 Processos de Vulcanização.....	11
2.2.2 Vulcanização dinâmica.....	12
2.3 Elastômeros termoplásticos.....	12
2.4 Sistemas nas formulações de TPV.....	13
2.4.1 Sistemas de polímeros.....	13
2.4.1.1 Polipropileno.....	14
2.4.1.2 Borracha natural.....	15
2.4.2 Sistemas de vulcanização e de aceleração.....	16
2.4.3 Sistemas de reforço e de plastificante.....	17
2.4.4 Sistema de antioxidante.....	21
2.5 Análise bibliométrica de patentes em TPE.....	21
2.5.1 Procedimento para pesquisa em patentes em TPE.....	21
2.5.2 Patentes em TPE.....	22

2.6	Análise bibliométrica de artigos em TPV (NR+PP)	23
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
3.1	Materiais	25
3.1.1	Borracha natural	25
3.1.2	Polipropileno	25
3.1.3	Aditivos	25
3.1.3.1	Ativadores de vulcanização	25
3.1.3.2	Aceleradores de vulcanização	26
3.1.3.3	Agente de vulcanização	27
3.1.3.4	Reforços e carga.....	28
3.1.3.5	Antioxidantes	29
3.2	Métodos	29
3.2.1	Preparação dos elastômeros termoplásticos	32
3.2.2	Reometria de disco oscilatório	33
3.2.3	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	33
3.2.4	Análise térmica dinâmico-mecânica (DMA)	34
3.2.5	Ensaio de dureza	34
3.2.6	Ensaio de tração	34
3.2.7	Deformação permanente à compressão	34
3.2.8	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	35
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
4.1	Estudo da influência das matérias-primas nas blendas NR+PP e do número de etapas de mistura (com a presença ou ausência de sílica) para obtenção de elastômeros termoplásticos vulcanizados (TPVs)	37
4.1.1	Avaliação do tipo de polipropileno	37
4.1.1.1	Medida dos índices de fluidez dos polipropilenos	38
4.1.1.2	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	39
4.1.1.3	Análise térmica dinâmico-mecânica (DMA)	40
4.1.1.4	Ensaio de tração	42
4.1.2	Avaliação do tipo de borracha natural.....	45

4.1.2.1	Análise de curva reométrica dos compostos com diferentes tipos de borracha natural	46
4.1.2.2	DSC.....	48
4.1.2.3	DMA	49
4.1.2.4	Propriedades mecânicas	52
4.1.3	Avaliação do método de mistura e da presença (ou ausência) de sílica	53
4.1.3.1	Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC)	56
4.1.3.2	Análise Térmico dinâmico-mecânica (DMA).....	58
4.1.3.3	Ensaio de tração	62
4.1.3.4	Ensaio de dureza.....	63
4.2	Estudo de sistemas de vulcanização, reforços mecânicos e antioxidantes nas blendas NR-PP para obtenção de TPVs.....	64
4.2.1	Estudo do sistema de vulcanização	64
4.2.1.1	Análise de curva reométrica dos compostos com diferentes sistemas de vulcanização	65
4.2.1.2	Análise de DSC	67
4.2.1.3	Análise de DMA.....	70
4.2.1.4	Ensaio de tração	73
4.2.1.5	Deformação permanente à compressão	75
4.2.2	Estudo sistema de reforço mecânico.....	76
4.2.2.1	Análise de DSC	78
4.2.2.2	Análise de DMA.....	79
4.2.2.3	Análise de tração.....	82
4.2.2.4	Análise morfológica	84
4.2.2.5	Análise de Variância (ANOVA).....	88
4.2.2.5.1	Análise de Variância (ANOVA) da resistência à tração nos TPVs estudados com diferentes cargas.....	89
4.2.2.5.2	Análise de Variância (ANOVA) da deformação na ruptura (ϵ_r) nos TPVs estudados com diferentes cargas.....	91
4.2.3	Estudo de aditivos antioxidantes	93
4.2.3.1	Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC)	95
4.2.3.2	Análise Térmico dinâmico-mecânica (DMA).....	96

4.2.3.3	Análise de tração	98
4.2.3.4	Análise morfológica.....	101
4.3	Estudo de reciclabilidade de TPVs (NR+PP) 70/30	103
4.3.1	Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	104
4.3.2	Análise de DMA	106
4.3.3	Análise de tração	108
5	CONCLUSÕES	115
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	117
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119
	APÊNDICE A.....	127
	APÊNDICE B.....	131

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1 – Formulação do composto de borracha natural.....	38
Tabela 4.2 – Índices de fluidez.....	38
Tabela 4.3 – Propriedades dos TPVs-(NR+PP) 30/70 com diferentes tipos de polipropileno.....	39
Tabela 4.4 – Tensão e deformação na ruptura de polipropilenos e TPVs-(NR+PP) 30/70.....	43
Tabela 4.5 – Especificações para borrachas naturais grau técnico [41].	45
Tabela 4.6 – Formulações do composto de borracha natural em phr.	45
Tabela 4.7 – Parâmetros reométricos dos compostos com diferentes tipos de borracha natural.....	47
Tabela 4.8 – Valores de T_c , T_m e ΔH_m do polipropileno H 501C e dos TPVs (NR+PP) 60/40 com TSR-5 e TSR-20 obtidos das curvas de DSC e os valores calculados de X_c , $T_m - T_c$ e T_g1/T_m	48
Tabela 4.9 – Valores de E' , E'' , $\tan \delta$, T_g1 e T_g2 dos TPVs (NR+PP) 60/40, PP H 501 HC.	51
Tabela 4.10 – Formulações do composto de borracha natural (NR) em phr. ..	53
Tabela 4.11 – Valores de T_c , T_m , ΔH_m , obtidos das curvas de DSC e os valores calculados de grau de cristalinidade (X_c) do PP nas blendas, $T_m - T_c$, T_g1/T_m , dos TPVs (NR+PP) 70/30 com sílica e sem sílica em uma e duas etapas.	56
Tabela 4.12 – Valores de E' , E'' , $\tan \delta$, T_g1 , T_g2 dos TPVs-(NR+PP) 70/30, sem sílica e com sílica em etapa única e duas etapas, PP-H201 e NR-TSR5. 61	61
Tabela 4.13 – Valores de dureza Shore D dos TPVs (NR+PP) 70/30 com sílica e sem sílica, em uma e duas etapas.....	63
Tabela 4.14 – Formulações compostos de borracha natural com diferentes sistemas de vulcanização (enxofre, peróxido e resina fenólica) em phr.	65
Tabela 4.15 – Parâmetros reométricos dos compostos com diferentes sistemas de vulcanização.	66

Tabela 4.16 – Valores de T_c , T_m e X_c dos TPVs-(NR+PP) 60/40 com diferentes sistemas de vulcanização (enxofre, peróxido, resina fenólica).	68
Tabela 4.17 – Valores de módulo de armazenamento, módulo de perda, $\tan \delta$ e os valores de T_{g1} e T_{g2} dos TPVs-(NR+PP) 60/40	71
Tabela 4.18 – Resultados de Deformação permanente à compressão de compostos de borracha natural e TPVs-(NR+PP) para duas condições de testes.....	76
Tabela 4.19 – Formulações dos compostos de borracha natural com diferentes sistemas de vulcanização (enxofre e resina fenólica) e diferentes reforços (negro de fumo, sílica e nanosílica) em phr.....	76
Tabela 4.20 – Valores de T_c , T_m , ΔH_m , obtidos das curvas de DSC e os valores calculados de X_c dos TPVs (NR+PP) 70/30 com diferentes sistemas de reforço (sílica e nanosílica) e com diferentes sistemas de vulcanização (enxofre e resina fenólica) e PP-HP500N.....	79
Tabela 4.21 – Valores de Módulo de armazenamento, módulo de perda, $\tan \delta$, T_{g1} e $T_g 2$ dos TPVs (NR+PP) 70/30 com diferentes sistemas de reforço (negro de fumo, sílica e nanosílica) e com diferentes sistemas de vulcanização (enxofre e resina fenólica) e PP-HP 500N.....	80
Tabela 4.22 – Resistência à tração (σ_T) e deformação na ruptura (ϵ_R) dos TPVs-(NR+PP) 70/30 com diferentes tipos de reforços mecânicos e vulcanização com resina fenólica ou enxofre.	83
Tabela 4.23 – Resultados dos diâmetros dos domínios de NR nos TPVs de acordo a diferentes tipos de tratamentos.	89
Tabela 4.24 – Valores da resistência à tração (σ_T) e seu desvio padrão dos TPVs com seus respectivos tipos de carga.....	90
Tabela 4.25 – Valores da deformação na ruptura (ϵ_r) e seu desvio padrão dos TPVs com seus respectivos tipos de carga.....	91
Tabela 4.26 – Formulações dos compostos de borracha natural com diferentes sistemas de vulcanização (enxofre e resina fenólica) e diferentes reforços (negro de fumo e nanosílica) com o sistema antioxidante (TMQ + 6PPD).	93

Tabela 4.27 – Valores de T_c , T_m , ΔH_m , obtidos das curvas de DSC e os valores calculados de grau de cristalinidade (X_c) dos TPVs (NR+PP) 70/30 e do PP.	96
Tabela 4.28 – Valores de E' , E'' , $\tan \delta$, T_{g1} e T_{g2} dos TPVs (NR+PP) 70/30 com 2 phr 6 PPD 1 phr TMQ.....	96
Tabela 4.29 – Formulações dos compostos de borracha natural para avaliação da reciclabilidade dos TPVs.....	104
Tabela 4.30 – Valores de T_c , T_m , ΔH_m , obtidos das curvas de DSC e os valores calculados de grau de cristalinidade (X_c) dos TPVs (NR+PP) 70/30 primeiro processamento, segundo processamento e terceiro processamento e do PP.	105
Tabela 4.31 – Valores de E' E'' , $\tan \delta$, T_{g1} e T_{g2} dos TPVs (NR+PP) 70/30 com 1, 2 e 3 ciclos de processamento com sistema de vulcanização enxofre e resina fenólica.	108
Tabela 4.32 Resumo dos melhores valores de tensão e deformação na ruptura nos TPVs.....	113

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Produção mundial de plásticos de 1950-2008 [1,2].	2
Figura 1.2 – Demanda mundial de elastômeros termoplásticos por região para os anos de 2012-2014 e projeções para 2018 [2].	3
Figura 1.3 - Demanda de TPE por área de aplicação [3].	4
Figura 2.1 – Diagrama de fases para misturas: (a) UCST, (b) LCST e (c) dependência da energia livre de mistura com a composição para as temperaturas acima e abaixo do valor crítico.	8
Figura 2.2 – Esquema da deformação de gotas (a) em fluxo cisalhante uniforme e (b) em campos de fluxo hiperbólicos planos.	9
Figura 2.3 – Instabilidade senoidal da fibrila [13].	10
Figura 2.4 – Deformação da gota [13].	10
Figura 2.5 – Esquema de ligações entre moléculas de borracha. [Elaborada pelo autor baseada na literatura técnica]	12
Figura 2.6 – Estrutura simplificada da cadeia de polipropileno.	14
Figura 2.7 – Efeito de agentes de entrecruzamentos nas propriedades de TPV-(EPDM+PP) Fonte: Adaptado pelo autor de Paul & Bucknall, 2000.	17
Figura 2.8 – Efeito de óleo e negro de fumo em blendas de TPV-(EPDM+PP) [26]. Composição do TPV, phr: EPDM, 100; PP, 122; Enxofre 2,0; Óleo 80. Adaptado pelo autor de Paul & Bucknall, 2000.	19
Figura 2.9 – Efeito de óleo e negro de fumo em blendas de TPV-(EPDM+PP) [26]. Composição do TPV, phr: EPDM, 100; PP, 122; Enxofre, 2,0; Negro de fumo, 80. Fonte: Adaptado pelo autor de Paul & Bucknall, 2000.	19
Figura 2.10 – Efeito do tamanho das partículas da borracha vulcanizada na tensão de ruptura [26].	20
Figura 2.11 – Evolução das patentes em TPE.	22
Figura 3.1 – Fórmula química do óxido de zinco.	25
Figura 3.2 – Estrutura química do ácido esteárico.	26
Figura 3.3 – Estrutura química do TBBS.	26
Figura 3.4 – Estrutura química do MBTS.	26

Figura 3.5 – Estrutura química do TMTD.....	26
Figura 3.6 – Estrutura química do enxofre.....	27
Figura 3.7 – Estrutura química do peróxido de dicumila.....	27
Figura 3.8 – Estrutura química de SP-1045.....	27
Figura 3.9 – Estrutura química do N660 [36]......	28
Figura 3.10 – Estrutura química da sílica precipitada.....	28
Figura 3.11 – Estrutura química da nanosílica Tixosil 333.	28
Figura 3.12 – Estrutura química de 6PPD.	29
Figura 3.13 – Estrutura química de TMQ.	29
Figura 3.14 – Etapas deste trabalho.....	30
Figura 3.15 – Tipos de ensaios do trabalho.....	30
Figura 4.1 – Curvas do Módulo de Armazenamento obtidas no DMTA. TPV-(NR+PP)30/70.	41
Figura 4.2 – Módulo de perda no DMTA. TPV-(NR+PP)30/70.	41
Figura 4.3 – Tan δ obtidas no DMTA. TPV-(NR+PP)30/70.	42
Figura 4.4 – Relação entre o Modulo de armazenamento e a cristalinidade. TPV-(NR+PP)30/70.	44
Figura 4.5 – Comportamento reológico dos compostos com diferentes tipos de borracha natural (TSR-5 e TSR-20).	46
Figura 4.6 – Curvas torque – tempo dos TPVs-(NR+PP)60/40 com composto de NR -TSR-5 e TSR-20; PP-H501 HC.	48
Figura 4.7 – Tangente delta dos TPVs (NR+PP) 60/40 com diferente tipo de borracha natural (TSR-5 e TSR-20) e PP-H501HC.	49
Figura 4.8 – Módulo de armazenamento dos TPVs (NR+PP) 60/40 com diferente tipo de borracha natural (TSR-5 e TSR-20) e PP-H501HC.	50
Figura 4.9 – Módulo de perda dos TPVs (NR+PP) 60/40 com diferente tipo de borracha natural (TSR-5 e TSR-20) e PP-H501HC.	50
Figura 4.10 – Comportamento na tensão e deformação dos TPVs (NR+PP) 60/40 com diferentes tipos de borracha natural (TSR-5 e TSR-20); PP-H501 HC.	52
Figura 4.11 – Variação de torque dos elastômeros termoplásticos com composto de borracha natural sem sílica. TPV-(NR+PP)70/30. PP-H201.	54

Figura 4.12 – Variação de torque dos elastômeros termoplásticos com composto de borracha natural com sílica. TPV-(NR+PP)70/30. PP-H201.....	55
Figura 4.13 – Curvas DSC do resfriamento e do segundo aquecimento dos TPVs-(NR+PP) 70/30 sem sílica em uma (linha contínua) e duas etapas de mistura (linha pontilhada) e PP-H201.	57
Figura 4.14 – Curvas de DSC do resfriamento e do segundo aquecimento dos TPVs-(NR+PP) 70/30 com sílica em uma e duas etapas e PP-H201.	57
Figura 4.15 – Curvas de Módulo de Armazenamento de TPVs-(NR+PP) 70/30 sem sílica duas etapas e etapa única e PP-H201.....	58
Figura 4.16 – Curvas de Módulo de Perda de TPVs-(NR+PP) 70/30 sem sílica duas etapas e etapa única e PP-H201.....	59
Figura 4.17 – Curvas de Tan δ de TPVs-(NR+PP) 70/30 sem sílica duas etapas e etapa única e PP-H201.	59
Figura 4.18 – Curvas de Módulo de Armazenamento de TPVs-(NR+PP) 70/30 com sílica duas etapas e etapa única e PP-H201.....	60
Figura 4.19 – Curvas de Módulo de Perda de TPVs-(NR+PP) 70/30 com sílica duas etapas e etapa única e PP-H201.....	60
Figura 4.20 – Curvas de Tan δ dos TPVs-(NR+PP) 70/30 com sílica duas etapas e etapa única e PP-H201.	61
Figura 4.21 – Comportamento na tensão e deformação dos TPVs (NR+PP) 70/30 sem sílica, com diferentes métodos de mistura: Uma etapa e duas etapas e PP-H201.....	62
Figura 4.22 – Comportamento na tensão e deformação dos TPVs (NR+PP) 70/30 com sílica, com diferentes métodos de mistura: Uma etapa e duas etapas e PP-H201.....	63
Figura 4.23 – Reograma de compostos de borracha natural com diferentes sistemas de vulcanização: Enxofre, peróxido e resina fenólica (SP 1045)	66
Figura 4.24 – Variação de torque dos TPVs-(NR+PP) 60/40 e PP-H201.	67
Figura 4.25 – Curvas de resfriamento dos Curva de DSC do TPV-(NR+PP) 60/40 para diferentes sistemas de vulcanização e PP-H201.	69
Figura 4.26 – Curvas de segundo aquecimento de DSC do TPV-(NR+PP) 60/40 para diferentes sistemas de vulcanização e PP-H201.....	70

Figura 4.27 – Tan δ dos TPVs-(NR+PP) 60/40 com diferentes sistemas de vulcanização (enxofre, peróxido e resina fenólica) e PP-H201.	71
Figura 4.28 – Comportamento de módulo de armazenamento do TPVs-(NR+PP) 60/40 com diferentes sistemas de vulcanização (enxofre, peróxido e resina fenólica) e PP-H201.....	72
Figura 4.29 – Comportamento de módulo de perda do TPVs-(NR+PP) 60/40 com diferentes sistemas de vulcanização (enxofre, peróxido e resina fenólica) e PP-H201.....	72
Figura 4.30 – Comportamento de tensão deformação na ruptura para TPVs-(NR+PP) 60/40 diferentes sistemas de vulcanização: resina fenólica e enxofre e PP-H201.....	74
Figura 4.31 – Representação esquemática da reação entre resina fenólica (resina fenólica) e borracha natural. [69].....	75
Figura 4.32 – Torque vs tempo de mistura dos TPVs-(NR+PP)-70/30. Vulcanização com enxofre. Negro de fumo, sílica e nanosílica e PP-HP500N.....	77
Figura 4.33 – Torque vs tempo de mistura dos TPVs-(NR+PP)-70/30. Vulcanização com resina fenólica. Negro de fumo, sílica e nanosílica, PP-HP500N.....	78
Figura 4.34 – Tan δ para os TPVs-(NR+PP) 70/30 com diferentes sistemas de reforço (negro de fumo, sílica e nanosílica) e sistema de vulcanização enxofre e PP-HP500N.....	81
Figura 4.35 – Tan δ dos TPVs-(NR+PP) 70/30 com diferentes sistemas de reforço (negro de fumo, sílica e nanosílica) e sistema de vulcanização resina fenólica e PP-HP500N.....	81
Figura 4.36 – Efeitos do tipo de reforço mecânico (negro de fumo, sílica e nanosílica) na tensão e deformação na ruptura dos TPVs (NR+PP) 70/30 e vulcanização com enxofre e PP-HP500N.....	82
Figura 4.37 – Efeitos do tipo de reforço mecânico (negro de fumo, sílica e nanosílica) na tensão-deformação dos TPVs-(NR+PP) 70/30 e vulcanização com resina fenólica e PP-HP500N.	83
Figura 4.38 – Funções químicas na superfície do negro fumo [36]......	84

Figura 4.39 – MEV dos TPVs (NR+PP) 70/30 com sistema de vulcanização enxofre e diferentes cargas (negro de fumo, sílica e nanosílica). PP-HP500N.	86
Figura 4.40 – MEV dos TPVs (NR+PP)70/30 com sistema de vulcanização resina fenólica e diferentes cargas (negro de fumo, sílica e nanosílica) e PP-HP500N	87
Figura 4.41 – Comportamento dos diâmetros dos domínios de NR nos TPVs dos diferentes reforços.....	88
Figura 4.42 – Resistência à Tração das diferentes composições com negro de fumo, sílica e nanosílica, vulcanizadas com enxofre ou resina fenólica.....	90
Figura 4.43 – Deformação na ruptura das diferentes composições com negro de fumo, sílica e nanosílica, vulcanizadas com enxofre ou resina fenólica.....	92
Figura 4.44 – Torque vs tempo de mistura de TPV-(NR+PP)-70/30. Vulcanização com enxofre. Negro de fumo e sistema antioxidante (TMQ+6PPD). PP-H301.....	94
Figura 4.45 – Torque vs tempo de mistura dos TPV-(NR+PP)-70/30. Vulcanização com resina fenólica. Nanosílica com e sem sistema antioxidante (TMQ+6PPD). PP-H301.....	95
Figura 4.46 – Variação da Tan δ em função da temperatura dos TPVs-(NR+PP) 70/30, com enxofre Negro de fumo, sem e com antioxidantes. PP-H301.....	97
Figura 4.47 – Variação da Tan δ em função da temperatura dos TPVs-(NR+PP) 70/30, com resina fenólica, Negro de fumo com e sem antioxidantes. PP-H301.	97
Figura 4.48 – Ensaio de tração dos TPVs-(NR+PP) 70/30 e vulcanização com enxofre, com cargas negro de fumo ou nanosílica com os antioxidantes 6PPD e TMQ. PP-H301.....	99
Figura 4.49 – Ensaio de tração dos TPVs-(NR+PP) 70/30 e vulcanização com resina fenólica, com cargas negro de fumo ou nanosílica com os antioxidantes 6PPD e TMQ. PP-H301.	99
Figura 4.50 – Comportamento da resistência à tração dos TPVs (NR+PP) 70/30 com e sem antioxidantes (6PPD e TMQ). S-NF: Enxofre + Negro de Fumo; S-NS: Enxofre + Nanosílica; F-NF: Resina fenólica + Negro de Fumo; F-NS: Resina fenólica + Nanosílica. PP-H301.	100

Figura 4.51 – Comportamento das elongações na ruptura dos TPVs (NR+PP) 70/30 com e sem antioxidantes (6PPD e TMQ). S-NF: Enxofre + Negro de Fumo; S-NS: Enxofre + Nanosílica; F-NF: Resina fenólica + Negro de Fumo; F-NS: Resina fenólica + Nanosílica. PP-H301.....	101
Figura 4.52 – Micrografias de MEV dos TPVs-(NR+PP) 70/30, com sistema de vulcanização enxofre, nanosílica e negro de fumo e antioxidantes (6PPD+TMQ). PP-H301.....	102
Figura 4.53 – Micrografias de MEV dos TPVs-(NR+PP) 70/30, com sistema de vulcanização resina fenólica, nanosílica e negro de fumo e antioxidantes (6PPD+TMQ) e PP-H301.	103
Figura 4.54 – Variação da $\tan \delta$ em função da temperatura dos TPVs com 1, 2 e 3 ciclos de processamento com enxofre e PP-H301.	106
Figura 4.55 – Variação da $\tan \delta$ em função da temperatura dos TPVs com 1, 2 e 3 ciclos de processamento com resina fenólica e PP-H301.....	107
Figura 4.56 – Efeitos do reprocesso na tensão e deformação dos TPVs-(NR+PP) 70/30 e vulcanização com enxofre e PP-H301.	109
Figura 4.57 – Efeitos do reprocesso na tensão e deformação na ruptura dos TPVs-(NR+PP) 70/30 e vulcanização com resina fenólica e PP-H301.	110
Figura 4.58 – Comportamento dos TPVs (NR+PP) 70/30 com enxofre, em tensão em todos os processamentos e PP-H301.....	110
Figura 4.59 – Comportamento dos TPVs (NR+PP) 70/30 com resina fenólica, resistência a tração em todos os processamentos e PP-H301.	111
Figura 4.60 – Comportamento dos TPVs (NR+PP) 70/30 com enxofre, em deformação na ruptura em todos os processamentos e PP-H301.	111
Figura 4.61 – Comportamento dos TPVs (NR+PP) 70/30 com resina fenólica em deformação na ruptura em todos os processamentos e PP-H301.	112

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

TPVs: Elastômeros termoplásticos vulcanizados (da sigla em inglês os Thermoplastic Elastomer Vulcanizate)

NR: Borracha natural

TPE: Elastômero termoplástico (da sigla em inglês Thermoplastic Elastomer)

SBCs: Copolímeros em bloco de estireno em general

TPOs: Elastômeros termoplásticos poliolefínicos não vulcanizado

TPUs: Copolímeros em bloco de poliuretano

COPEs: Copolímero em bloco de copoliéster-éster

PP: Polipropileno

ASTM: American Society for Testing and Materials

TMTD: Dissulfeto de tetrametiltiuram

MNR: Borracha natural maleatada

HDPE: Polietileno de alta densidade

TEM: Microscopia eletrônica de transmissão

EPDM: Elastômero de etileno – propileno – monômero dieno

BHT: 2,6-di-t-butil-4-metilfenol

6PPD: N-(1,3-dimetilbutil) N-fenil-P-fenilenodiamina

TMQ: 1,2-dihidro-2,2,4-trimetil quinolina

TSR 20: Borracha natural grau técnico 20 (da sigla em inglês technical standard rubber grade 20)

TSR 5: Borracha natural grau técnico 5 (da sigla em inglês technical standard rubber grade 5)

TBBS: N – tert butil 2 benzotiazol sulfenamida

MBTS: Mercapto Benzo Tiazol

SP-1045: Resina fenólica produzida pela SI Group do Brasil

TMQ: 1,2-dihidro-2,2,4-trimetil quinolina

DCP: Peróxido de dicumila ou Dicumil peróxido

Ton: Tonelada

DSC: Calorimetria exploratória diferencial

Xc: Grau de cristalinidade

ΔH_m : Entalpia de fusão da amostra obtido por DSC

ΔH_m° : Entalpia de fusão de equilíbrio para o PP 100% cristalino. Neste caso: 209 J/g para o polipropileno.

$\emptyset PP$: Porcentagem de polipropileno nos TPVs

DMA: Análise térmica dinâmico-mecânica

Tan δ : Tangente delta ($\tan \delta = E''/E'$)

E' : Módulo de armazenamento

E'' : Módulo de perda

Hz: Hertz

$^\circ C$: Graus Celsius

min: Minuto

mm: Milímetro

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

Phr: Partes por cada 100 partes de borracha (da sigla em inglês Parts per Hundred Rubber)

Nm: Newtons x metro

T_c : Temperatura de cristalização

T_m : Temperatura de fusão

ΔH_m : Entalpia de fusão

T_{g1} : Temperatura de transição vítrea da borracha natural ($^\circ C$)

T_{g2} : Temperatura de transição vítrea do polipropileno ($^\circ C$)

T_{α^*} : Temperatura de transição alfa do PP ($^\circ C$)

MPa: Megapascal

ABTN: Associação Brasileira de Normas Técnicas

ISO: International Organization for Standardization

PR1: Índice de retenção de plasticidade

max: Máximo

M_H : Torque máximo (Lb-in)

Lb: Libra

In: Polegada

M_L : Torque mínimo

ΔM : Diferença entre os torques ($M_H - M_L$)

T_{s_2} : Tempo de segurança de processo

T_{90} : Tempo ótimo de vulcanização

MFI: Índice de fluidez

n: Densidade de entrecruzamento

R: Constante universal dos gases ($8,31 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}\cdot\text{K}$)

T: Temperatura ($^{\circ}\text{K}$)

S-NF: Enxofre-Negro de fumo

S-SiO₂: Enxofre - Sílica

S-nSiO₂: Enxofre - nanosílica

RF-NF: Resina fenólica – negro de fumo

RF-SiO₂: Resina fenólica - Sílica

RF-nSiO₂: Resina fenólica - nanosílica

vs: Versus

Comp.: Composto

σ_T : Tensão na ruptura (MPa)

ϵ_R : Deformação na ruptura (%)

1. INTRODUÇÃO

Inicialmente será apresentada, em considerações gerais, uma análise do mercado dos polímeros e dos elastômeros termoplásticos vulcanizados (Thermoplastic Elastomer Vulcanizate, TPV), incluindo suas principais aplicações, posteriormente os objetivos do presente trabalho e finalmente a contribuição do presente trabalho na área dos elastômeros termoplásticos.

1.1 Considerações gerais

A borracha natural (NR) é usada para a elaboração de diversos artefatos para aplicação nos setores doméstico, industrial e automotivo: luvas, mangueiras, anéis de vedação, suportes, amortecedores e principalmente pneus. Os artefatos que são produzidos com a borracha natural só podem ser obtidos por meio da vulcanização da borracha, contudo apresentam a impossibilidade de reciclagem tanto dos produtos defeituosos como dos descartados pós-uso.

De acordo com a literatura [1,2], existe a possibilidade de produzir artefatos de borracha natural termoplástica, conhecidos como elastômeros termoplásticos (TPE), o que permite a utilização dos equipamentos comumente utilizados para os termoplásticos, além de melhorar a competitividade e garantir a reciclagem dos produtos obtidos a partir de borracha.

O incremento anual médio na produção e consumo de polímeros é de 9%, desde 1950. De 1,5 milhões de toneladas em 1950 passou a 230 milhões de toneladas em 2009, como se apresenta na Figura 1.1.

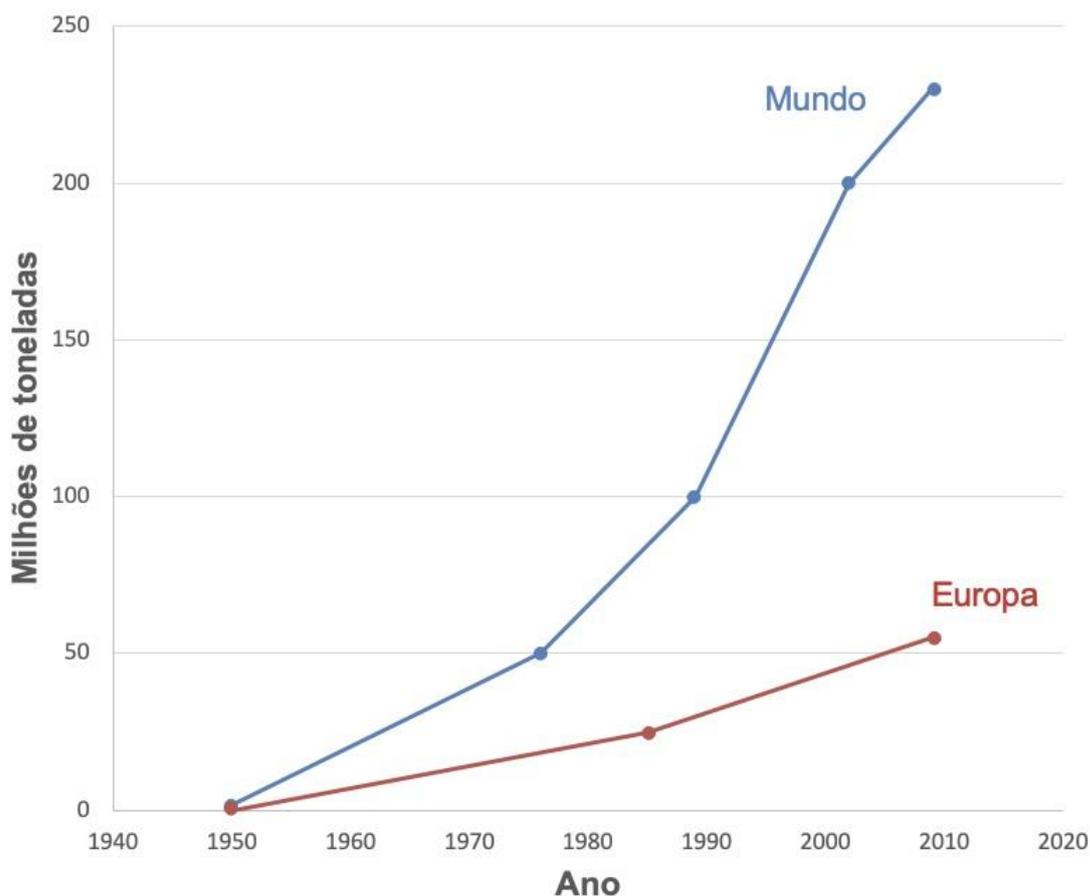


Figura 1.1 – Produção mundial de plásticos de 1950-2008 [1,2].

Os principais países produtores de polímeros em 2007 eram a China (15%), resto da Ásia (16,5%), NAFTA (Tratado Norte-Americano de Livre Comércio entre Canadá, Estados Unidos e México) (23%), Alemanha (7,5%) e o Japão (5,5%) [1].

A demanda mundial para elastômeros termoplásticos (TPE) tem crescido a uma taxa média de 6% por ano, e em 2013 chegou a 4,2 milhões de toneladas. Em 2008, a China contabilizou 32% da demanda mundial de TPE [2]. Há estimativas de que a China contribuirá com 42% da demanda de TPE em 2013.

O comportamento da demanda mundial dos elastômeros termoplásticos mostrou-se crescente no período de 2012 e 2014, sendo projetado para o ano de 2018 um aumento para diferentes regiões como é apresentado na Figura 1.2, onde a China é o país que apresenta maior crescimento.

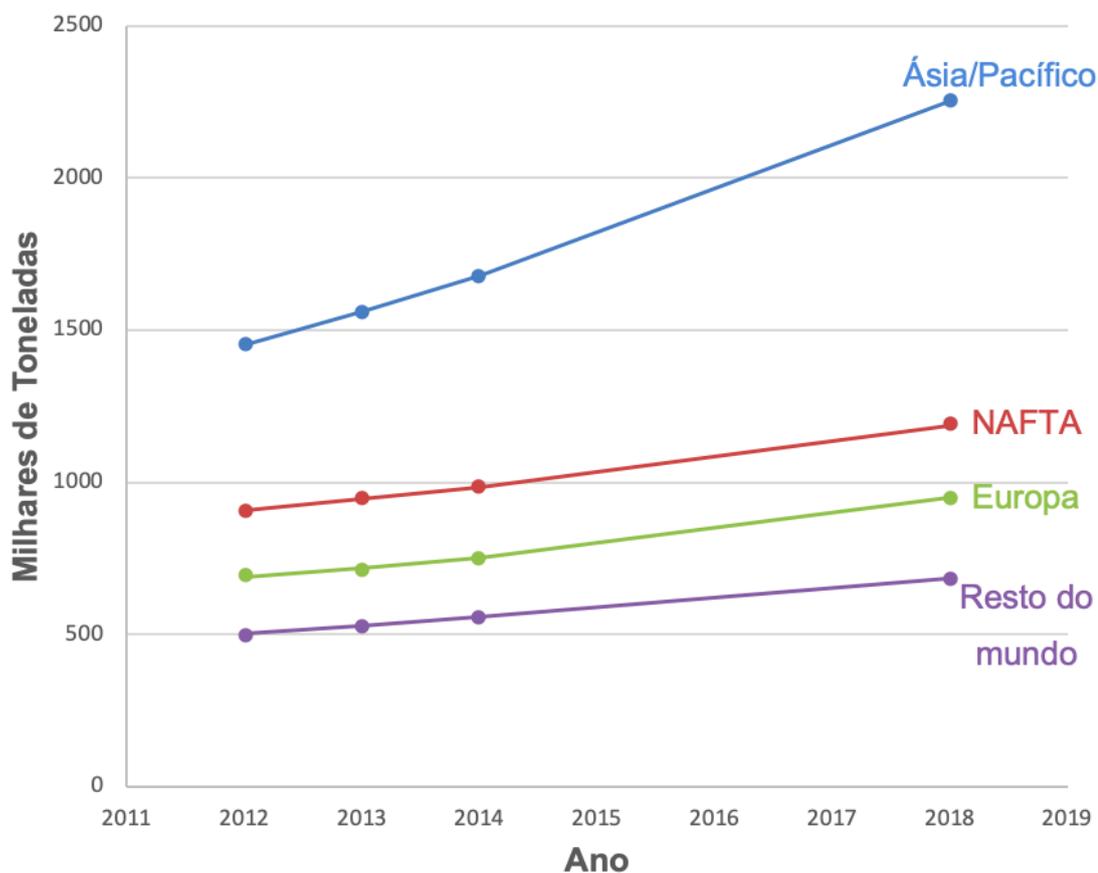


Figura 1.2 – Demanda mundial de elastômeros termoplásticos por região para os anos de 2012-2014 e projeções para 2018 [2].

As principais áreas que demandam o uso do TPE são a automotiva, a construção civil, a médica e a de ferramentas, de acordo com um estudo realizado por Robert Eller no ano de 2009 [3], onde se destaca a linha automotiva com 40% da demanda de TPE, como pode ser observado na Figura 1.3.

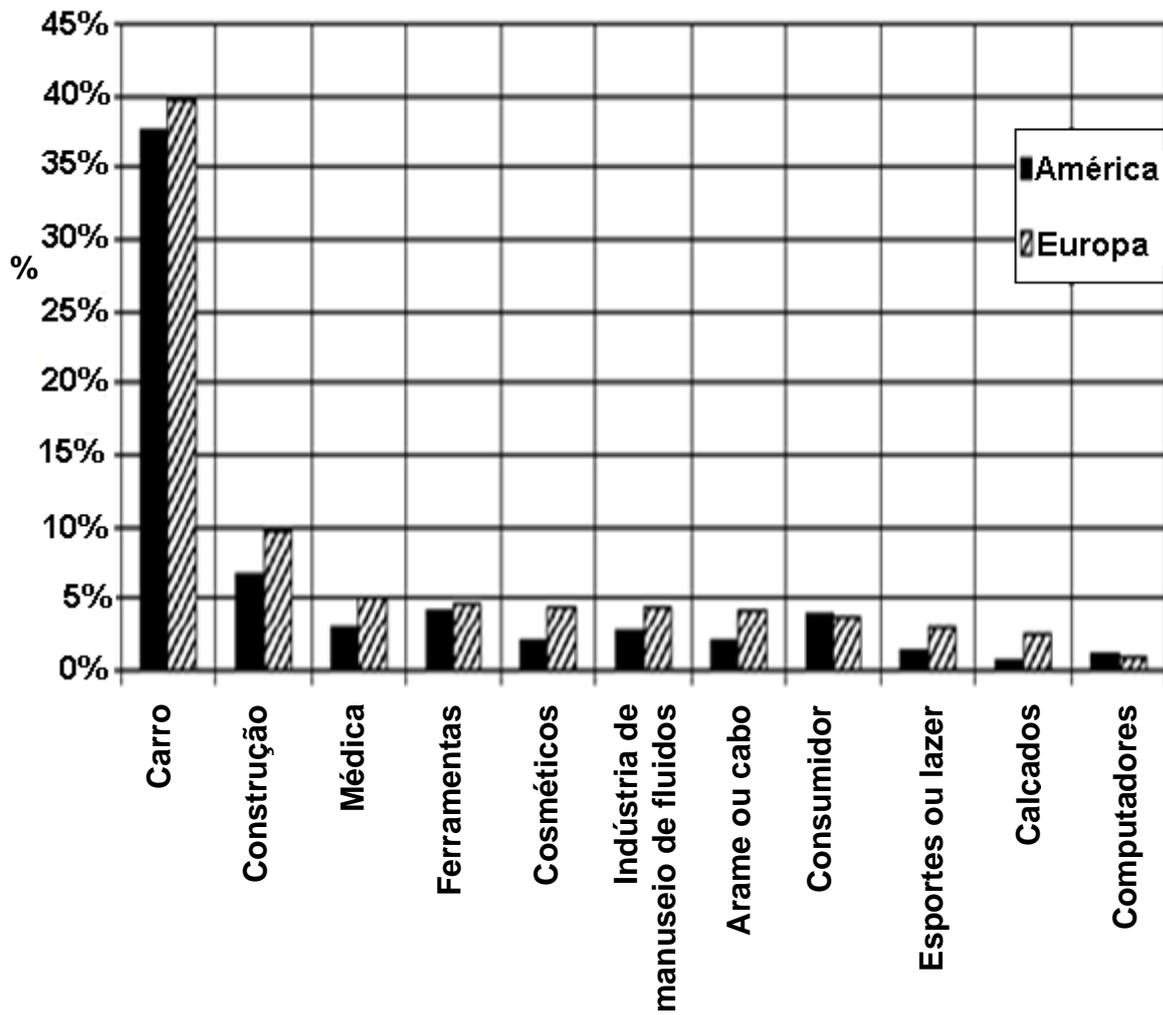


Figura 1.3 - Demanda de TPE por área de aplicação [3].

1.2 Objetivos

Os objetivos deste trabalho foram:

1. Estudar formulações de elastômeros termoplásticos vulcanizados de borracha natural e polipropileno, com diferentes sistemas de agentes de reforço, vulcanização e antioxidante, avaliando suas propriedades reológicas, térmicas, mecânicas, morfológicas e estruturais.
2. Avaliar a reciclabilidade dos elastômeros termoplásticos estudados.

1.3 Contribuição do presente trabalho na área dos elastômeros termoplásticos

As principais contribuições do presente trabalho na área dos elastômeros termoplásticos e que não haviam sido estudadas ou apresentadas na literatura técnica são:

1. Mostrou-se que a mistura dos TPVs em duas etapas melhora as propriedades mecânicas e térmicas dos TPVs.
2. O uso de borracha natural TSR-5 apresenta melhores valores de propriedades frente à borracha natural TSR-20 devido ao menor conteúdo de impurezas.
3. Avaliou-se os sistemas de vulcanização (enxofre, peróxido e resina fenólica), sistema de reforço (sílica, nanosílica e negro de fumo) e sistema antioxidante (6PPD+TMQ), em TPVs (NR+PP).
4. Avaliou-se a reciclabilidade dos TPVs.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Blendas Poliméricas

De acordo com Datta [4], blendas de polímeros são de importância tecnológica e comercial pois permitem ao usuário usufruir de propriedades que não são acessíveis aos seus componentes separados. Estas propriedades podem incluir características químicas, físicas e de processamento. Os componentes de uma blenda devem ter uma concentração acima de 2% para que o novo material seja considerado uma blenda. O novo material combina propriedades desejadas dos componentes da blenda.

Um aspecto importante a ser considerado em blendas é a miscibilidade. Miscibilidade é o grau de interação entre os componentes da blenda. Isto corresponde ao nível de mistura molecular entre os componentes.

De acordo com Robeson [5], a miscibilidade é considerada em um nível (escala) de mistura de constituintes poliméricos, obtendo-se uma mistura de um material que apresenta as propriedades esperadas de um material de fase única. Uma blenda é considerada imiscível quando ela apresenta fases separadas de cada um dos constituintes individuais. Esta separação de fase é também estabelecida pelo estado termodinâmico.

Podemos saber se a blenda é miscível ou imiscível estudando o comportamento de equilíbrio de fases de 2 componentes desiguais 1 e 2 e calculando a energia livre de mistura obtida da equação de energia livre de Gibbs (2.1). Se $\Delta G_m \leq 0$ a blenda é miscível, caso contrário a blenda é imiscível.

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

Onde:

ΔG_m é energia livre de Gibbs.

ΔH_m é a entalpia da mistura (calor da mistura).

ΔS_m é a entropia da mistura.

A energia livre de mistura é dependente da temperatura e da composição. A Figura 2.1 mostra esta dependência em três temperaturas.

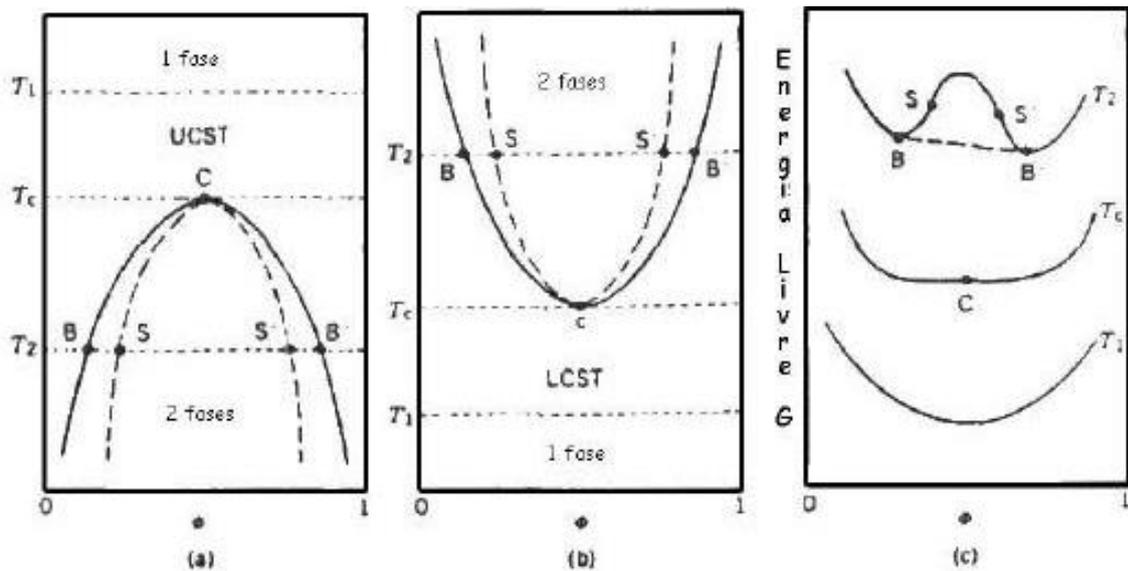


Figura 2.1 – Diagrama de fases para misturas: (a) UCST, (b) LCST e (c) dependência da energia livre de mistura com a composição para as temperaturas acima e abaixo do valor crítico.

Em T_1 , as condições para miscibilidade de blends poliméricos são satisfeitas, ocorrendo misturas miscíveis e monofásicas para todas as composições.

Em T_2 , a segunda condição não é satisfeita para todas as composições, e misturas entre B e B' separam-se em duas fases, uma vez que a energia livre total é mais baixa que a da fase homogênea. T_c é uma temperatura intermediária, correspondente ao ponto crítico C . Na Figura 2.1(a), $T_1 > T_2$, e T_c é a temperatura crítica máxima de solução (UCST); na Figura 2.1(b), $T_2 > T_1$ e T_c é uma temperatura crítica mínima de solução (LCST). O intervalo de todos os pontos entre B e B' é uma curva binodal. Os pontos de inflexão S e S' na curva de energia livre para T_2 definem uma curva espinodal. A curva binodal define o comportamento de equilíbrio de fases, enquanto que a curva espinodal está relacionada com mecanismo e cinética de processos de separação de fases.

A compatibilidade é um termo geral usado para indicar propriedades úteis de uma mistura de polímeros. Geralmente, as propriedades mecânicas são empregadas como uma referência do grau de compatibilidade.

A morfologia da blenda é afetada entre outros fatores, pelo tamanho, forma e teor da fase dispersa e pelas condições de processamento. Para

compreender a morfologia da blenda estuda-se a correlação da blenda com seu comportamento reológico.

Dentro da reologia existe a área microrreologia que permite correlacionar as propriedades reológicas macroscópicas dos componentes individuais de um sistema disperso, como a viscosidade e a elasticidade, com as mudanças em elementos de volume durante o fluxo e assim, correlacionar as características reológicas da mistura com a morfologia final da blenda.

Quando uma gota esférica é suspensa em outro líquido, por exemplo gotas de óleo em água, ela é submetida a cisalhamento e tensão extensional (Figura 2.2).

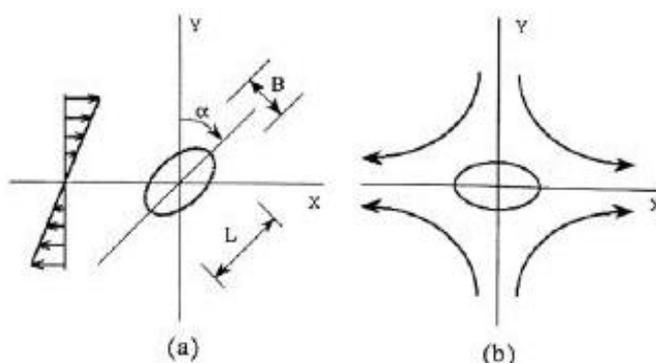


Figura 2.2 – Esquema da deformação de gotas (a) em fluxo cisalhante uniforme e (b) em campos de fluxo hiperbólicos planos.

O fluxo de emulsões fornece o melhor modelo para blendas poliméricas onde a viscosidade de ambos os polímeros é comparável. A microrreologia de emulsões prove o melhor modelo preditivo para mudanças na morfologia que ocorrem durante o fluxo de blendas poliméricas [6]. A microrreologia pode ser usada para expressar a dependência do tempo do diâmetro da gota, em estado estacionário, sem coalescência.

A orientação das partículas no fluxo é de particular interesse na microrreologia. Para prever as propriedades reológicas macroscópicas de um sistema multifásico é necessária a descrição detalhada do comportamento de cada fase. A instabilidade senoidal da fibrila é mostrada na Figura 2.3 onde são definidos o raio inicial (R_0), o raio médio da fibrila (\bar{R}), a amplitude de distorção (A) e o comprimento de onda da instabilidade senoidal (Λ).

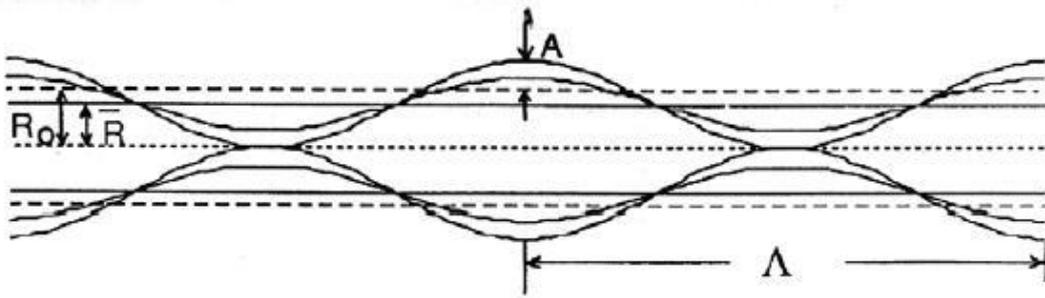


Figura 2.3 – Instabilidade senoidal da fibrila [13].

Durante a mistura as camadas do fundido são submetidas às deformações geradas pelo fluxo de arraste, fluxo de contrapressão e de atrito entre as partículas. O efeito da coalescência gerado pela colisão das gotas da fase dispersa durante a mistura no estado fundido faz com que a fase dispersa sofra um processo chamado cominuição, onde apresenta-se uma quebra progressiva das gotas até atingir um diâmetro mínimo. Com a diminuição do diâmetro, a quebra torna-se cada vez mais difícil como pode ser visto na Figura 2.4.

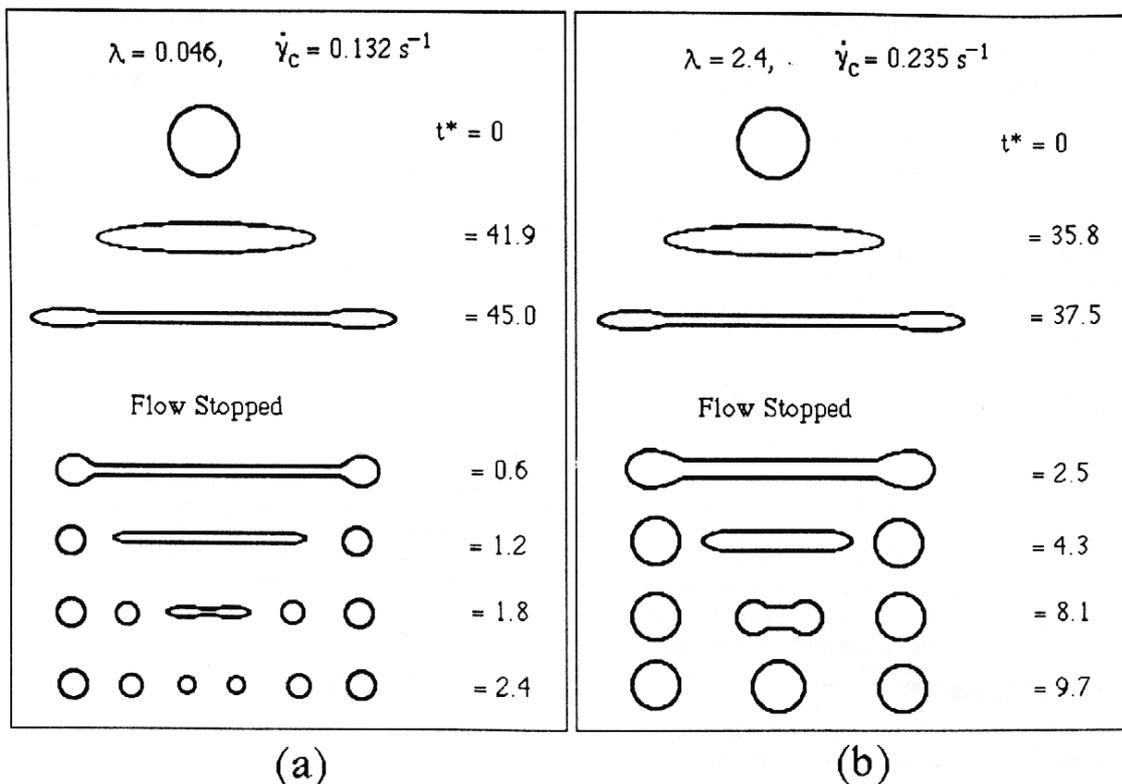


Figura 2.4 – Deformação da gota [13].

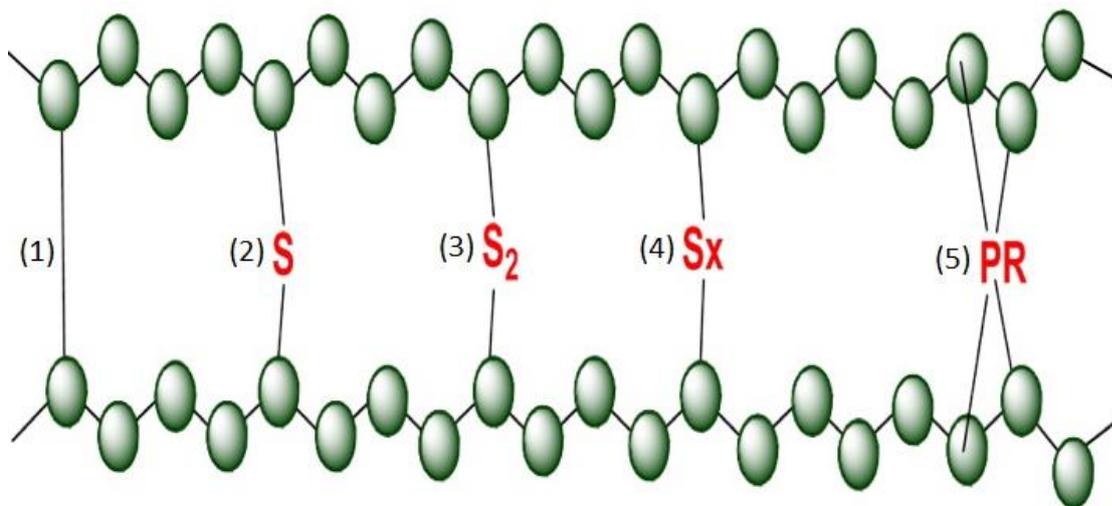
2.2 Vulcanização

De acordo com a norma ISO1382 [7], vulcanização é o processo em que a borracha, através da formação de ligações cruzadas (entrecruzamento), é convertida a uma condição em que as propriedades elásticas são conferidas ou reestabelecidas ou melhoradas ou estendidas sobre uma grande faixa de temperaturas.

2.2.1 Processos de Vulcanização

Historicamente a vulcanização térmica por condução de calor pode ser chamada tecnologia de primeira geração. A vulcanização por feixes de elétrons (“electron beams”), radiação UV, raios gama, ondas ultra-sônicas são tecnologias de segunda geração e os métodos ultra-sônicos de vulcanização são de terceira geração [8]. Este trabalho está focado na vulcanização de primeira geração.

A Figura 2.5 mostra uma representação das ligações entre moléculas de borracha. Os diferentes tipos de ligação são obtidos de acordo com o tipo de sistema de vulcanização. Embora, para um sistema convencional, a proporção de ligações de poli e dissulfídico é 95 % e as propriedades do produto final obtido são caracterizadas por: alta resistência a fadiga, alta temperatura de ebulição, alta resistência a rasgo e alta deformação permanente à compressão. Por outro lado, quando um sistema com proporção de ligação de poli e dissulfídico é de 20 %, as propriedades do produto final obtido são caracterizadas por um comportamento oposto. As propriedades do produto obtido por ligação de resina fenólica são caracterizadas por boas propriedades mecânicas e resistência adquiridas por processo de mistura e calor [9].



- (1) Carbono-carbono, (2) Monosulfeto, (3) Disulfeto, (4) Polissulfeto e
(5) Resina fenólica

Figura 2.5 – Esquema de ligações entre moléculas de borracha. [Elaborada pelo autor baseada na literatura técnica]

2.2.2 Vulcanização dinâmica

De acordo com Coran [10], vulcanização dinâmica é a vulcanização ou entrecruzamento de um polímero durante sua mistura em um estado fundido com um ou mais polímeros termoplásticos. O processo produz uma dispersão do polímero entrecruzado em uma matriz ou uma fase contínua de termoplástico. Quando comparada com blendas que não são dinamicamente vulcanizadas, a vulcanização dinâmica promove as seguintes melhorias: aumento nas propriedades mecânicas, resistência a fadiga, resistência por ataque por óleo quente e estabilidade morfológica da fase no estado fundido [10].

2.3 Elastômeros termoplásticos

De acordo com a norma ISO 18064 - Elastômeros termoplásticos nomenclatura e termos [11], - os elastômeros termoplásticos (TPE) consistem de um ou mais polímeros que tem propriedades a temperatura de serviço similares a borrachas vulcanizadas, mas que podem ser processados a temperaturas elevadas como os termoplásticos. O elastômero termoplástico

vulcanizado (TPV) é uma blenda de um material termoplástico e uma borracha convencional, onde a borracha tem ligações cruzadas por processo de vulcanização dinâmica, durante o processo de produção da blenda ou da etapa de mistura. O grupo de TPVs varia dependendo da natureza do material termoplástico e do tipo de borracha; assim TPV-(NR+PP) é a combinação de borracha natural (NR) e polipropileno (PP), onde a fase NR tem ligações cruzadas finamente dispersas na fase contínua de polipropileno.

A evolução das blendas poliméricas começou com GESSLER e HASLETT em 1962, quando eles criaram um processo para preparar uma blenda de polipropileno cristalino e borracha clorada butílica. Depois, em 1973 FISHER criou a blenda termoplástica do copolímero de borracha com plástico poliolefínico. Em 1975, HARTMAN criou blocos de copolímeros graftizados (enxertados) de borracha sintética e poliolefínica.

CORAN e PATEL fizeram várias pesquisas em blendas de borracha natural e polipropileno: criaram as composições termoplásticas de alta insaturação de borracha diene e resina poliolefínica (1978). Em 1978, criaram a vulcanização termoplástica de borracha olefínica e resina poliolefínica. Em 1981, criaram as blendas poliméricas compatibilizadas. Em 1982, criaram blendas poliméricas compatibilizadas. Em 1983, CORAN e PATEL criaram blendas de borracha termoplástica com poliolefina cristalina, borracha monoolefínica vulcanizada e borracha nitrílica vulcanizada.

2.4 Sistemas nas formulações de TPV

Nas formulações de TPV (NR+PP) normalmente são considerados vários sistemas, que contribuem para o comportamento no processamento, propriedades físico-químicas e custo. Os principais sistemas são polímeros, agentes de vulcanização e de aceleração, reforço, plastificante e antioxidante. A seguir serão apresentados estes sistemas.

2.4.1 Sistemas de polímeros

O tipo de borracha natural, o tipo de polipropileno e a proporção de borracha natural e polipropileno que são empregados nas blendas de TPV (NR+PP) influenciam nas propriedades físico-químicas, processabilidade e custo das blendas. Normalmente, as pesquisas são feitas com o uso de apenas um tipo de borracha natural e um tipo de polipropileno.

2.4.1.1 Polipropileno

O polipropileno é um polímero termoplástico o qual é obtido a partir do propileno polimerizado com cadeias longas. Os catalisadores do tipo Ziegler-Natta são utilizados em reações para obter-se o polipropileno isotático comercial, e dessa reação, resulta um material de elevada massa molar nos reatores, além de uma distribuição de massa molar larga. Quando ocorrem modificações nos catalisadores do tipo Ziegler-Natta, há conseqüentemente uma alteração nas configurações moleculares e essas mudanças são responsáveis pela obtenção de vários tipos de polipropileno.

Segundo Brydson [12], a estrutura do polipropileno difere da estrutura do polietileno pela presença de grupos metila em carbonos alternados (Figura 2.6), e os grupos metila possuem grande importância para as propriedades finais do polipropileno.

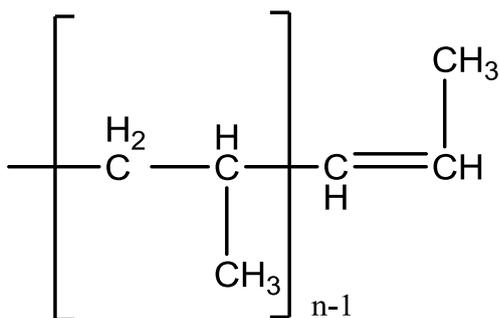


Figura 2.6 – Estrutura simplificada da cadeia de polipropileno.

A presença do grupo metila pode alterar a reatividade química, pois gera um carbono terciário o qual é mais suscetível à oxidação, pode também auxiliar em cisões da cadeia e desfavorece reações de reticulação, além de alterar a taticidade da cadeia.

A presença do grupo metila no polipropileno pode alterar a taticidade das cadeias, o que afeta diretamente na capacidade de empacotamento dos cristais do polímero e conseqüentemente, afeta as propriedades físico-químicas finais do material.

Segundo Odian [13], a taticidade surge em polímeros que apresentam centros quirais ou estero-centros. Centros quirais são oriundos da polimerização de alcenos mono-substituídos e carbonos quirais podem ser definidos como um carbono ligado a quatro grupos distintos.

A blenda de borracha natural e polipropileno é o sistema mais amplamente estudado [14, 18-25, 31, 46, 48, 50, 59, 63]. Suas propriedades físicas dependem da composição das blendas, das condições de processamento e do agente de vulcanização adicionado.

2.4.1.2 Borracha natural

Vários estudos [15-18] sobre o efeito das proporções de elastômeros e termoplásticos nas blendas mostram a influência sobre as propriedades mecânicas (tensão, alongamento na ruptura e dureza). Em geral, os valores de tensão e dureza diminuem com o incremento da proporção do elastômero.

No presente trabalho será estudado o efeito de três parâmetros em blendas de borracha natural e polipropileno:

1) O efeito nas propriedades mecânicas e térmicas de polipropilenos com diferentes índices de fluidez: HP 500N (11 g/10 min), H 501 HC (3,5 g/10 min), copolímero EP200K (3,5 g/10 min), H301 (10 g/10 min), H201 (20 g/10 min) e H103 (40 g/10 min).

2) O efeito nas propriedades mecânicas e térmicas de dois tipos de borracha natural com diferentes porcentagens de impurezas: TSR-5 e TSR-20.

3) Avaliação do método de mistura.

2.4.2 Sistemas de vulcanização e de aceleração

Nos sistemas de vulcanização e de aceleração é preciso ter em conta parâmetros como: o tipo de agente de vulcanização, a relação entre agente de vulcanização e aceleradores e, finalmente, o grau de entrecruzamento.

Normalmente, os agentes de vulcanização mais utilizados em borracha são enxofre, peróxidos e resina fenólica. A maioria das pesquisas em TPV - (NR+PP) utilizam principalmente enxofre como agente de vulcanização. Neste trabalho, além do enxofre, estudar-se-á o comportamento de outros dois agentes de vulcanização.

O efeito dos sistemas de vulcanização sobre as propriedades dos elastômeros termoplásticos com borracha natural e polipropileno foram estudadas por Nakason e outros pesquisadores [19], com variação dos sistemas enxofre, peróxido e mistura de enxofre mais peróxido, onde os melhores resultados em tensão e deformação na ruptura, foram obtidos na mistura de enxofre e peróxido e em outro estudo de TPVs com NR+HDPE [20], com variação dos mesmos sistemas de vulcanização apresentando resultados muito similares.

A seleção dos tipos de peróxido e a concentração foram estudadas por Thitithammawong e seus colaboradores [21], onde os melhores valores de propriedades mecânicas (tensão e deformação na ruptura e deformação na compressão) foram obtidos com peróxido de dicumila. O efeito do sistema de vulcanização (enxofre, peróxido, mistura de peróxido e enxofre e resina fenólica) sobre as propriedades de reciclabilidade de TPV - (NR+PP) é apresentado em um estudo de Nakason e seus colaboradores [22], onde os melhores resultados de reprocessamento e propriedades físicas foram obtidos com o uso de resina fenólica. A influência de resina fenólica sobre a densidade de entrecruzamento nas blendas de TPV - (NR+HDPE) é apresentada em um trabalho de Pechurai e colaboradores [23], onde a densidade de entrecruzamento das blendas é incrementada com o aumento da concentração de resina fenólica, mas o grau de inchamento diminuiu. Nas patentes US4271049 [24] e US104210 [25] são apresentados os resultados das propriedades mecânicas (tensão e deformação na ruptura) do TPV - (NR+PP)

com o uso de enxofre, aceleradores e resina fenólica como agentes de vulcanização, no qual os melhores resultados foram obtidos com resina fenólica.

Várias pesquisas foram realizadas para observar o comportamento das blendas, efetuando variação no sistema de vulcanização [26-28] e, em geral, os comportamentos das propriedades físicas das blendas de TPV são similares aos compostos das respectivas borrachas. Na Figura 2.7 é apresentado o comportamento de várias propriedades físicas dos TPVs, com diferentes sistemas de vulcanização, destacando-se o efeito da resina fenólica, principalmente, referente à deformação permanente por compressão e resistência ao inchamento.

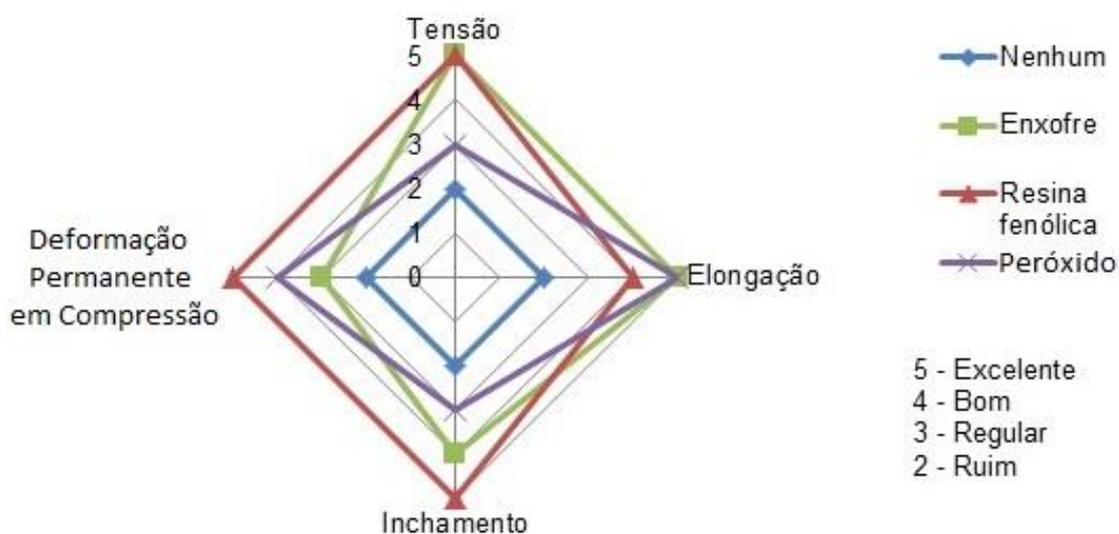


Figura 2.7 – Efeito de agentes de entrecruzamentos nas propriedades de TPV- (EPDM+PP) Fonte: Adaptado pelo autor de Paul & Bucknall, 2000.

2.4.3 Sistemas de reforço e de plastificante

No sistema de reforço em TPV são utilizadas cargas reforçantes (negros de fumos, sílica e argilas) com tamanho de partícula nanométrica. Normalmente, o incremento de cargas reforçantes, aumentam os valores de

tensão-deformação e dureza, enquanto que o incremento de plastificante diminui os valores de tensão-deformação e dureza.

Nas pesquisas desenvolvidas por Le et al. [29] mostra-se o efeito do óleo sobre as propriedades mecânicas de blendas, relacionado com as mudanças na cristalinidade da fase PP, do grau de ligações cruzadas e da massa molar média entre duas ligações da fase de NBR.

Na Figura 2.8 apresenta-se o efeito de negro de fumo e na Figura 2.9 apresenta-se o efeito de óleo sobre as propriedades de blendas de TPV-(EPDM+PP). Com a adição de óleo é obtido uma diminuição nos valores das propriedades da dureza, resistência à tração, deformação na ruptura e módulo de Young. Com a adição de negro de fumo é obtido um incremento no valor de dureza e da tração.

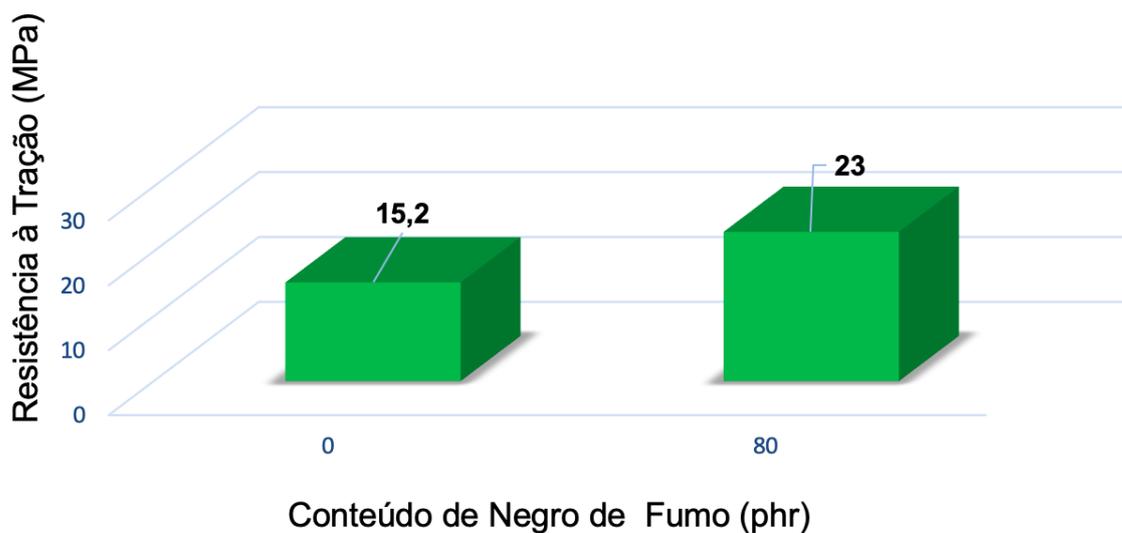


Figura 2.8 – Efeito de óleo e negro de fumo em blendas de TPV-(EPDM+PP) [26]. Composição do TPV, phr: EPDM, 100; PP, 122; Enxofre 2,0; Óleo 80. Adaptado pelo autor de Paul & Bucknall, 2000.

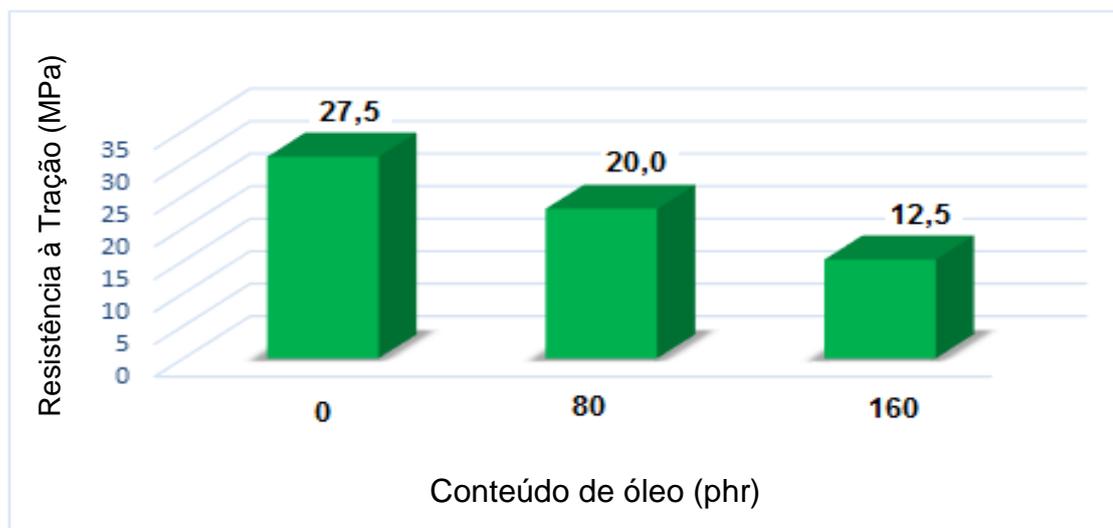


Figura 2.9 – Efeito de óleo e negro de fumo em blendas de TPV-(EPDM+PP) [26]. Composição do TPV, phr: EPDM, 100; PP, 122; Enxofre, 2,0; Negro de fumo, 80. Fonte: Adaptado pelo autor de Paul & Bucknall, 2000.

Conforme trabalhos realizados por Coran e Patel [26] para blendas de TPV - (EPDM+PP), mostra-se o efeito do tamanho das partículas do elastômero sobre as propriedades mecânicas, onde os maiores valores de

resistência à tração são obtidos para tamanhos de partículas de 1 a 5 μm . Na Figura 2.10 é apresentado o efeito do tamanho da partícula da borracha vulcanizada sobre as propriedades mecânicas.

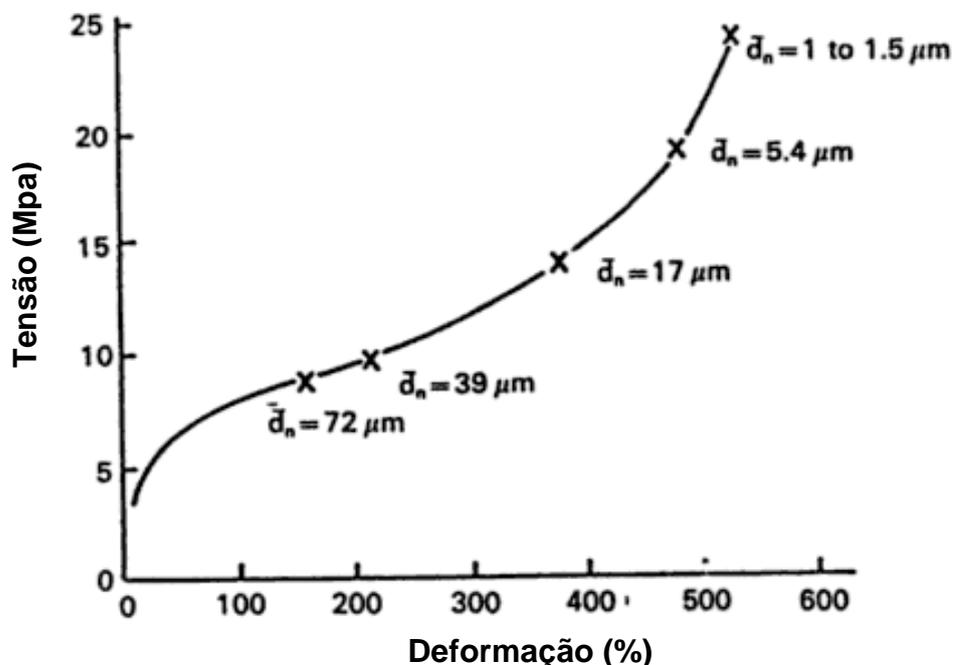


Figura 2.10 – Efeito do tamanho das partículas da borracha vulcanizada na tensão de ruptura [26].

Em um estudo sobre a adição de negro de fumo em TPV-(NR+HDPE) utilizando técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) e espalhamento de nêutrons a baixo ângulo (SANS), foi observado que o negro de fumo foi incorporado principalmente nos domínios de borracha natural [30]. Existem vários estudos sobre a evolução da morfologia de blendas poliméricas imiscíveis investigando-se o efeito do uso de nanopartículas nas propriedades mecânicas, elétricas, ópticas e magnéticas [31-34] das blendas. Na revisão bibliográfica foram observados poucos estudos sobre o efeito de negro de fumo e sílica nas propriedades físico-químicas, processabilidade e custo dos TPV - (NR+PP). No presente trabalho será estudado o efeito do uso de negro de fumo (N-330) e sílica precipitada em várias proporções e do conteúdo de borracha natural na blenda TPV - (NR+PP).

2.4.4 Sistema de antioxidante

A importância do uso de antioxidantes em blendas de TPV-(NR+PP) está relacionada com o comportamento dos artefatos em serviço, principalmente, o relacionado com a resistência ao oxigênio, ozônio, calor, trabalho dinâmico e luz solar. [35]. Os principais antioxidantes usados são compostos fenólicos (BHT: 2,6-di-t-butil-4-metilfenol), aminas aromáticas (6PPD: N-(1,3-dimetilbutil) N-fenil-P-fenilenediamina) e quinolinas (TMQ: 1,2-dihidro-2,2,4-trimetil quinolina). Em borracha a utilização de mais de um agente antioxidante é usual para se obter um efeito sinérgico, como por exemplo o emprego de TMQ + 6PPD para a obtenção de produtos que exigem alta solitação em serviço (altos valores de tensão à ruptura, boa resistência à abrasão e boa resistência ao calor). Na literatura poucas pesquisas estão relacionadas com o efeito do uso de antioxidantes fenólicos nas blendas de TPV-(NR+PP). No presente trabalho serão estudados os efeitos dos antioxidantes TMQ, 6PPD e TMQ + 6PPD.

2.5 Análise bibliométrica de patentes em TPE

Com o objetivo de conhecer o estado da arte em patentes relacionados ao TPE, foi estabelecido um procedimento para pesquisa e análise de patentes, o qual será ilustrado inicialmente, em seguida, será apresentada a análise de patentes em TPE.

2.5.1 Procedimento para pesquisa em patentes em TPE

Para efetuar uma análise do desempenho dos TPE foi feita uma pesquisa baseada em patentes, utilizando a base de dados Derwent Innovations Index (disponível no Portal de Periódicos da Capes), em maio de 2012, onde foram recuperadas um total de 17.818 pedidos de patentes em TPE. Estes dados foram tratados com o software Vantage Point e a representação gráfica feita no Excel. Figura 2.11.

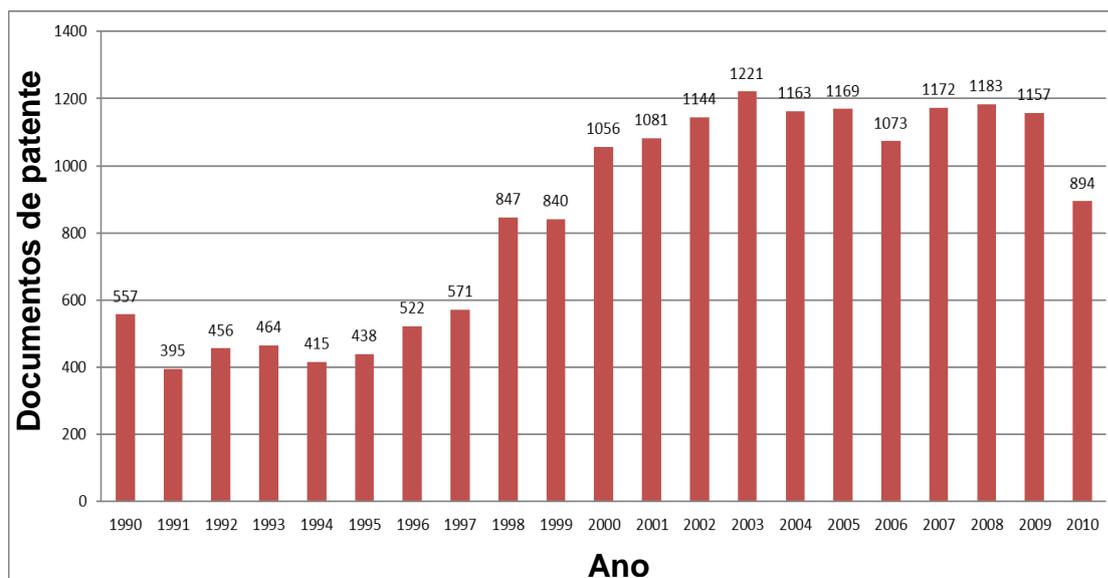


Figura 2.11 – Evolução das patentes em TPE.

2.5.2 Patentes em TPE

A evolução das patentes por ano evidencia uma tendência de aumento no número de patentes por ano, passando de 557 patentes em 1990 para 1157 patentes em 2009.

Os principais países que trabalham com patentes em TPE são Japão (9896), Estados Unidos (4848) e Alemanha (1860), que representaram 93,2% do total de patente. Destaca-se a participação do Japão com 55,5% do total de patentes em TPE para o período de 1990 a 2010.

Os inventores que se destacam são Sullivan (37), Rajagopalan (52), Kanae (51), porém tendo-se vários outros inventores com um número de patentes superior a 30.

Os principais subdomínios tecnológicos em TPE são Química Macromolecular (28,5%), Trabalho com Materiais (19,9%) e Tratamento de Superfície (10,7%), que representam 59,1% do total de patentes. As principais empresas que registraram patentes em TPE são Asahi Chem Ind Co Ltd (400), Bridgestone Corp (365), Du Pont De Nemours (337), Yokohama Rubber Co Ltd (327) e Sumitomo Chem Co Ltd (315).

2.6 Análise bibliométrica de artigos em TPV (NR+PP)

Na análise dos artigos em TPV (NR+PP) foi estudada a produção científica, os periódicos da publicação, os países de origem, as instituições e os autores no período de 1990 a 2012.

A produção científica anual apresentou um aumento no período analisado, passando de 26 artigos, em 1990, a 132 artigos em 2010 e, sendo que nos últimos 10 anos, a produção científica ficou superior a 120 artigos por ano.

Os artigos em TPV (NR+PP) são apresentados em vários periódicos, destacando-se três: J. Appl. Polym. Sci (296), Macromolecules (199) e Polymer (177). Os países que apresentam maior produção de artigos em TPV (NR+PP) são Estados Unidos (479), Alemanha (297), Índia (240) e China (201). Observou-se que existem poucos artigos de Brasil.

Da análise das instituições com produção de artigos científicos em TPV (NR+PP), destacou-se: Indian Institute of Technology (151), University of Akron (59) e University of Massachusetts (55). Na produção científica de artigos em TPV (NR+PP) por autores, destacou-se: Bhowmick, AK (79) e De SK (65).

Com base na análise de patentes e artigos destaca-se a importância de fazer pesquisa em formulações de elastômeros termoplásticos vulcanizados de borracha natural e polipropileno, com diferentes sistemas de agentes de reforço, vulcanização e antioxidante, avaliando suas propriedades reológicas, térmicas, mecânicas, morfológicas e estruturais, devido à não existência de artigos ou patentes nestes temas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Borracha natural

As borrachas naturais (NR) tipo TSR (“Technical Standard Rubber”), foram gentilmente doadas pela Fazenda Santa Augusta, Tabatinga-SP, Brasil.

NR-TSR-5: Borracha natural tecnicamente especificada com 0,05% de impurezas (sílica e folhas secas).

NR-TSR-20: Borracha natural tecnicamente especificada com 0,20% de impurezas (sílica e folhas secas).

Foram feitos testes com estes dois tipos de borrachas para observar a influência das impurezas nos TPVs.

3.1.2 Polipropileno

Os polipropilenos (PP) (Braskem) utilizados, com seus índices de fluidez (MFI) a_{2,16}kg; 230°C, foram os seguintes: copolímero EP200K (3,5 g/10 min) e homopolímeros H501 HC (3,5 g/10 min), H301 (10 g/10 min), HP 500N (11 g/10min), H201 (20 g/10 min) e H103 (40 g/10 min), para determinar o PP com melhor comportamento nas propriedades e no processamento dos TPVs.

3.1.3 Aditivos

Lista-se a seguir os aditivos utilizados neste trabalho. Todos os aditivos são de grau comercial e foram utilizados como recebidos:

3.1.3.1 Ativadores de vulcanização

- Óxido de zinco. A fórmula química pode ser vista na Figura 3.1.



Figura 3.1 – Fórmula química do óxido de zinco.

- Ácido esteárico. A estrutura química pode ser vista na Figura 3.2.



Figura 3.2 – Estrutura química do ácido esteárico.

3.1.3.2 Aceleradores de vulcanização

- N – terc butil 2 benzotiazol sulfenamida (TBBS). A estrutura química pode ser vista na Figura 3.3.

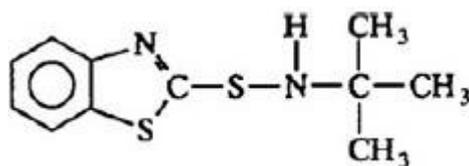


Figura 3.3 – Estrutura química do TBBS.

- Mercapto Benzotiazol (MBTS). A estrutura química pode ser vista na Figura 3.4.

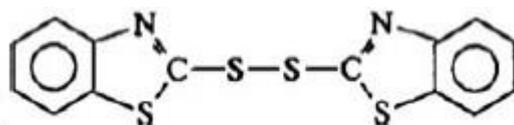


Figura 3.4 – Estrutura química do MBTS.

- Dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD). A estrutura química pode ser vista na Figura 3.5.

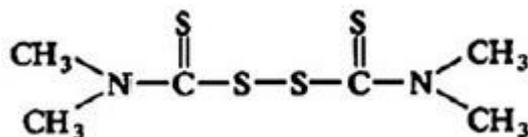


Figura 3.5 – Estrutura química do TMTD.

3.1.3.3 Agente de vulcanização

- Enxofre. A estrutura química pode ser vista na Figura 3.6.

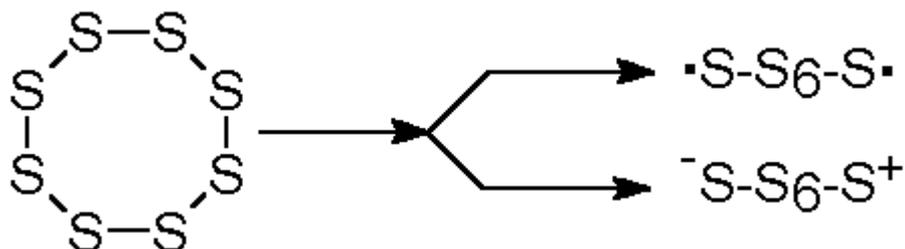


Figura 3.6 – Estrutura química do enxofre.

- Peróxido de dicumila. A estrutura química pode ser vista na Figura 3.7.

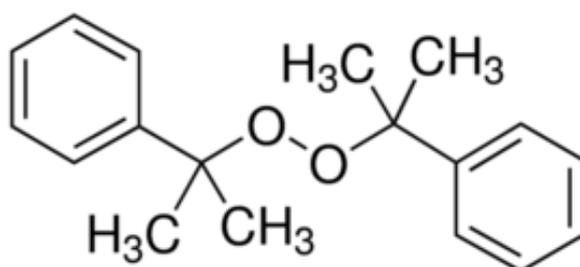


Figura 3.7 – Estrutura química do peróxido de dicumila.

- Resina fenólica (SP-1045), fornecida pela SI Group do Brasil. A estrutura química pode ser vista na Figura 3.8.

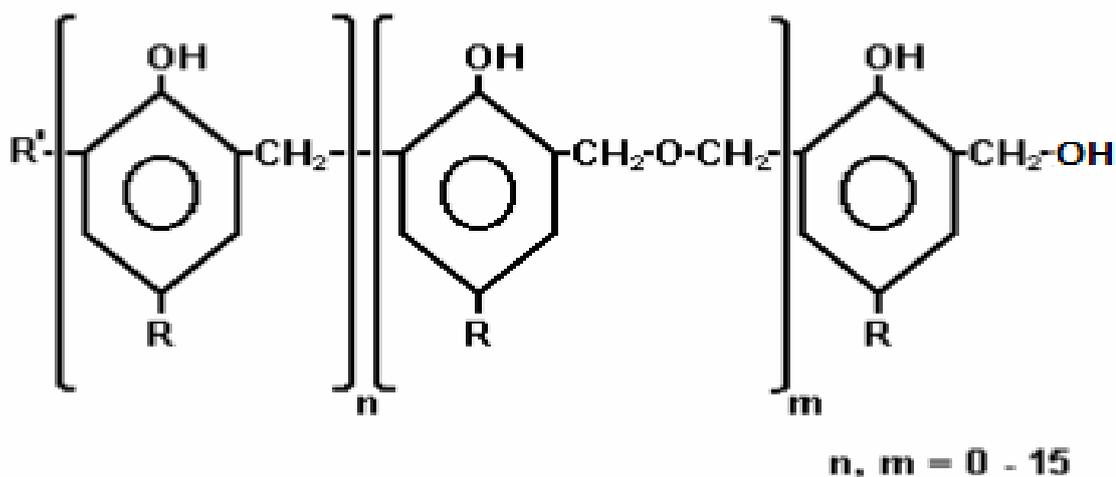


Figura 3.8 – Estrutura química de SP-1045.

3.1.3.4 Reforços e carga

- Negro de fumo (N660). Estrutura química pode ser vista na Figura 3.9.

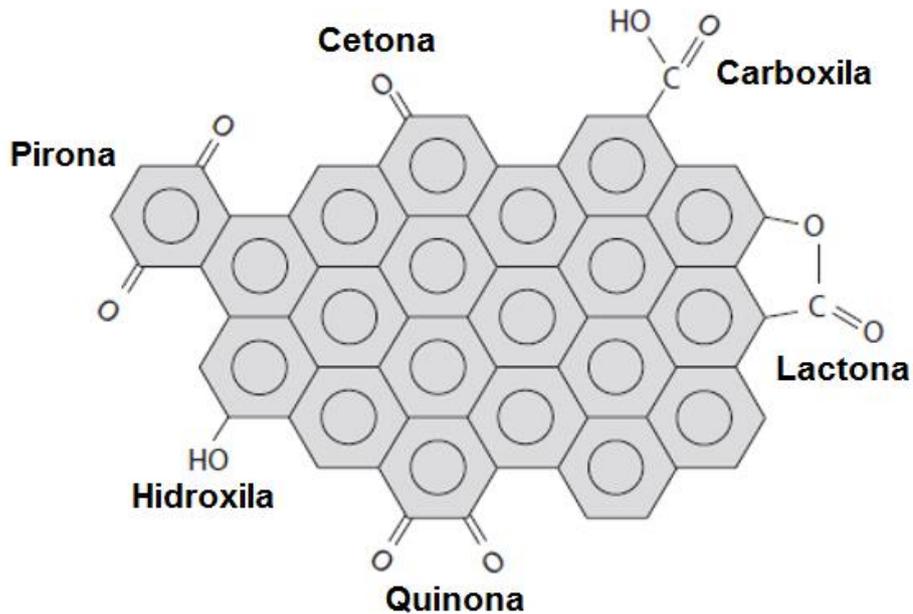


Figura 3.9 – Estrutura química do N660 [36].

- Sílica precipitada. A estrutura química pode ser vista na Figura 3.10.

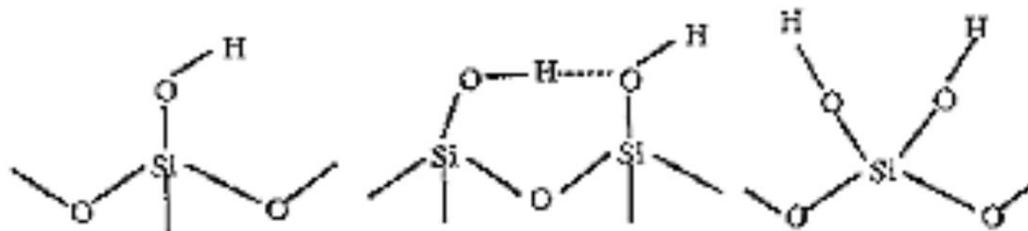


Figura 3.10 – Estrutura química da sílica precipitada.

- Nanosílica (Tixosil 333 - Rhodia). A estrutura química pode ser vista na Figura 3.11.

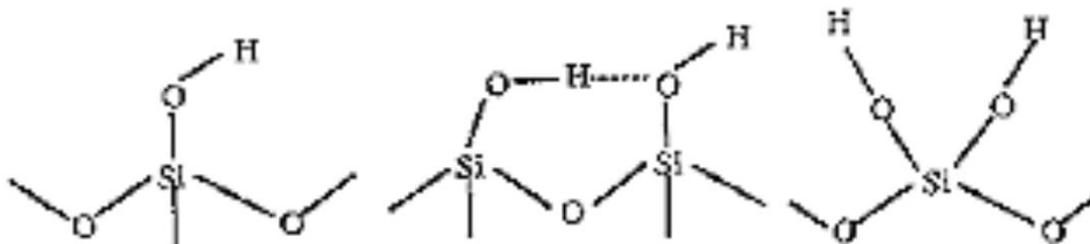


Figura 3.11 – Estrutura química da nanosílica Tixosil 333.

3.1.3.5 Antioxidantes

- 6PPD (N-(1,3-dimetilbutil) N-fenil-P-fenilenodiamina) com ponto de fusão de 45°C, fornecido pela Dusantox. A estrutura química pode ser vista na Figura 3.12.

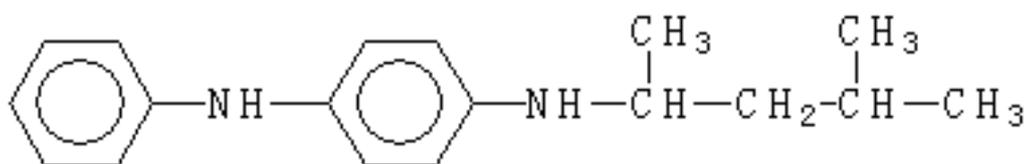


Figura 3.12 – Estrutura química de 6PPD.

- TMQ (1,2-dihidro-2,2,4-trimetil quinolina) com ponto de amolecimento = 90,0 °C+ 5,0. A estrutura química pode ser vista na Figura 3.13.

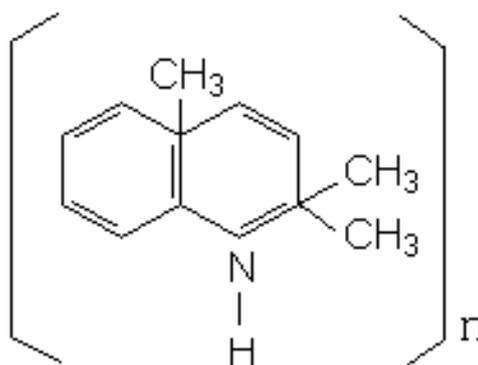


Figura 3.13 – Estrutura química de TMQ.

3.2 Métodos

Esta tese foi dividida em três etapas de estudos (Figura 3.14), avaliadas com base nos ensaios esquematizados na Figura 3.15. Na primeira etapa foi feita uma avaliação das matérias primas (NR e PP) utilizadas nos TPVs e avaliação do número de etapas adequadas para obter TPVs com boas propriedades. Na segunda etapa foram avaliados os sistemas de vulcanização, cargas e antioxidantes. E na terceira etapa foram feitos testes para avaliar a processabilidade dos TPVs.

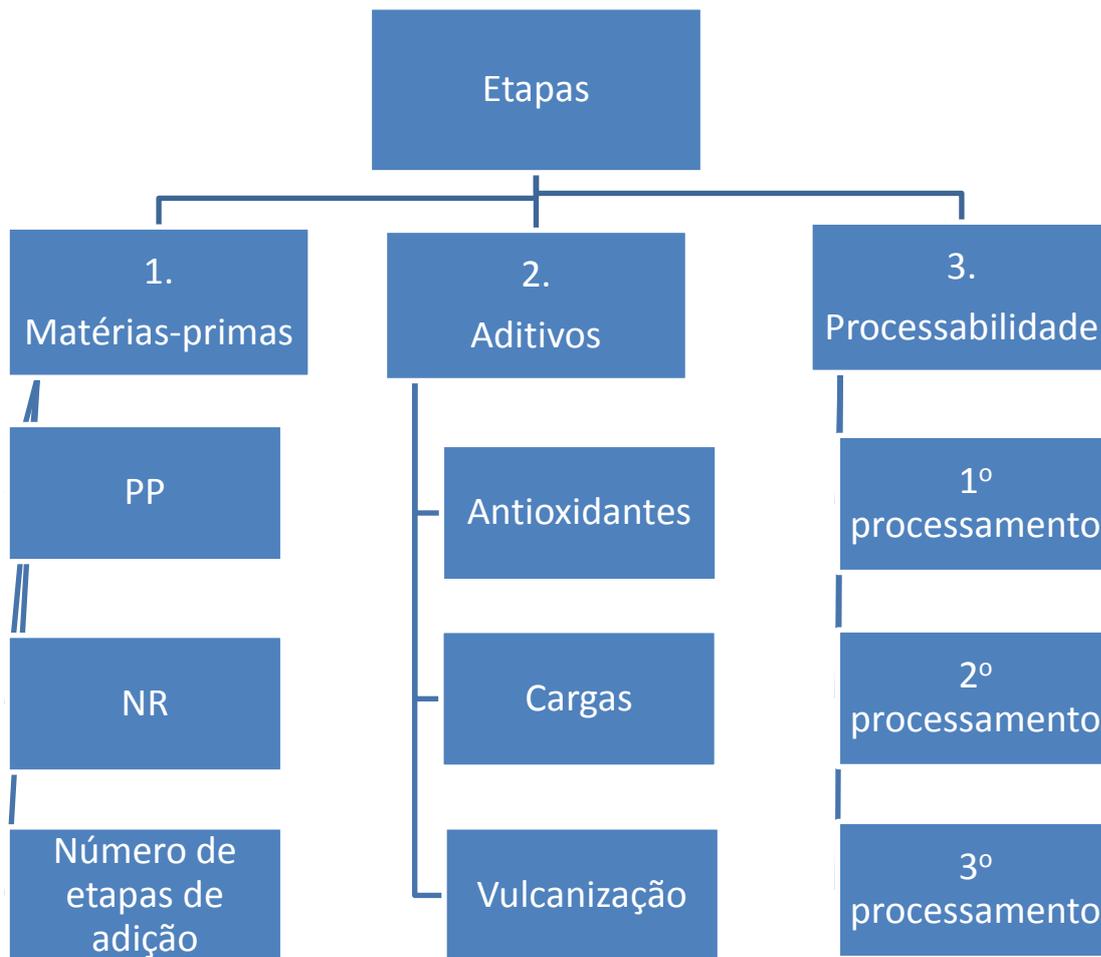


Figura 3.14 – Etapas deste trabalho.

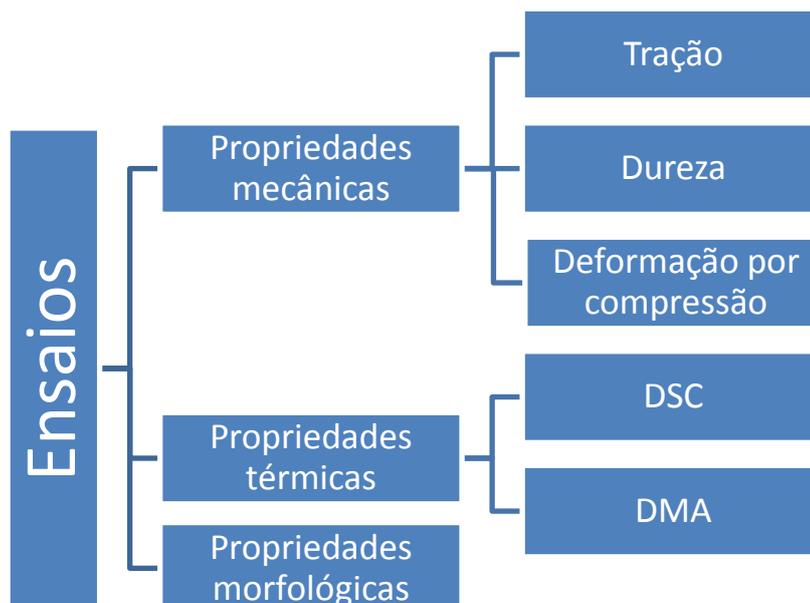


Figura 3.15 – Tipos de ensaios do trabalho.

- 1) Primeira etapa: Estudo da influência das matérias-primas nas blendas NR+PP e do número de etapas de mistura (com a presença ou ausência de sílica) para obtenção de elastômeros termoplásticos vulcanizados (TPVs)

Inicialmente, avaliou-se as matérias-primas: Tipo de polipropileno (EP-200 K, H-301.H-201 e H-103) e tipo de borracha natural (TSR-5 e TSR-20) para preparação das blendas. Procurou-se selecionar a blenda com propriedades mecânicas à tração mais elevadas, porque na tecnologia da borracha a resistência à tração, alongamento e módulo de elasticidade ou rigidez são critérios de qualidade comumente usados. Por exemplo, composto de rodagem de serviço pesado (“heavy duty tread”): 4700 psi de resistência à tração e composto para pneu de bicicleta: 1980 psi de resistência à tração. [68]. A borracha natural TSR-5 e o polipropileno H-301 foram os escolhidos

Compararam-se os métodos de preparação dos TPVs: Duas etapas ou etapa única de mistura, tendo-se como referência as propriedades mecânicas dos TPVs. Com base nos desempenhos mecânicos obtidos selecionou-se as condições para a continuidade dos experimentos.

- 2) Segunda etapa: Estudo de sistemas de vulcanização, de aditivos de reforços mecânicos e de antioxidantes nas blendas NR-PP para obtenção de TPVs.

Avaliaram-se sistemas de vulcanização à base de enxofre, resina fenólica e peróxido de dicumila; os aditivos de reforços mecânicos à base de negro de fumo, sílica e nanosílica; e antioxidantes 6PPD e TMQ, caracterizando-se as propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas dos materiais.

- 3) Terceira etapa: Estudo de reciclabilidade de TPVs (NR+PP) 70/30.

Estudou-se três ciclos de reciclabilidade para a blenda de (NR+PP) 70/30, com sistema de cura de enxofre e resina fenólica, caracterizando-se as propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas dos materiais.

3.2.1 Preparação dos elastômeros termoplásticos

Na preparação dos elastômeros termoplásticos foram seguidos em geral duas etapas: Preparação de composto de borracha natural e depois mistura no reômetro de torque Haake (modelo Rheomix 600, rotores tipo “cam”, rotação 80 rpm e 180°C), do composto de borracha e polipropileno para obter os TPVs.

O procedimento de mistura em moinho de rolos a temperatura ambiente foi:

1. Adicionou-se borracha natural no moinho de rolos.
2. Aos 5 minutos adicionou-se óxido de zinco e reforço (negro de fumo ou sílica ou nanosílica) na avaliação do sistema de reforço.
3. Aos 10 minutos adicionou-se TMQ e 6PPD (para avaliação dos antioxidantes)
4. Aos 12 minutos adicionou-se ácido esteárico e (TMTD, MBTS e Enxofre) para formulação com enxofre, DCP para formulação com peróxido e (SP-1045 e SnCl₂) para formulação com resina fenólica.
5. Para aumentar a dispersão dos componentes na borracha, a cada passada do composto no moinho de rolos, a lâmina formada do material era dobrada em formato de rocambole e recolocado no moinho de rolos pelas pontas.
6. Laminou-se a 3 mm o composto de borracha natural.
7. Deixou-se esfriar até temperatura ambiente.
8. Embrulhou-se com lâmina de polietileno.
9. Deixou-se na geladeira a temperatura de - 4°C, para evitar pré-vulcanização.

O procedimento de mistura no misturador interno tipo HAAKE foi:

1. Adicionou-se o PP ao misturador.
2. Aos 2 minutos de mistura, adicionou-se o composto de borracha natural.
3. Aos 12 minutos de mistura, interrompeu-se a mistura.

Todas as blendas de TPV-(NR+PP) foram retiradas do misturador interno e colocadas entre duas placas moldadoras e levadas a prensa a 180°C,

pressão de 12 ton, durante 5 minutos, com o objetivo de obter corpos de prova para os testes. As dimensões das placas moldadas foram: 16 cm x 13 cm.

3.2.2 Reometria de disco oscilatório

Os compostos de borracha natural foram analisados em reômetro de disco oscilatório Monsanto modelo Rheometer 100 para determinar os parâmetros de vulcanização. A temperatura do teste foi de 180° C, de acordo com a ASTM D-2084 [37]. A frequência de oscilação utilizada foi de 1,7 Hz e arco de 1°. Foram preparados corpos de prova circulares de 30 ± 2 mm de diâmetro e 11,5 ± 1,5 mm de espessura. “Chart motor”: 12 min, “range sel”:100.

3.2.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise térmica por DSC foi feita com o intuito de estudar o efeito da vulcanização dinâmica no comportamento de fusão e cristalização do PP das blendas NR/PP. Utilizou-se o aparelho DSC – Q – 2000, TA Instruments, com nitrogênio como gás de arraste em fluxo contínuo de 80 ml/min.

O procedimento do teste foi:

1. As amostras foram resfriadas até -70°C.
2. A seguir foram aquecidas até 200°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min.
3. Permanência de 3 min a 200°C.
4. Resfriamento até -70°C a uma taxa de 10°C/min.
5. Aquecimento até 200°C uma taxa de 10°C/min.

Os valores calculados de grau de cristalinidade (X_c) do PP nos TPVs foram determinado usando a seguinte equação:

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^\circ \times \phi_{PP}} \times 100 \quad (3.1)$$

Onde:

X_c (%): Porcentagem de cristalinidade normalizada para a quantidade de PP

ΔH_m : Entalpia de fusão da amostra obtido por DSC.

ΔH_m° : Entalpia de fusão de equilíbrio para o material PP 100% cristalino. Neste caso: 209 J/g [67]

$\emptyset PP$: Porcentagem de polipropileno nos TPVs. Ou seja, para TPVs (70/30) neste caso corresponde a $\emptyset PP=0,3$.

3.2.4 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMA)

A análise térmica dinâmico-mecânica foi realizada para determinar as temperaturas de transição vítrea e o comportamento de $\tan \delta$, Módulo de armazenamento (E') e Módulo de perda (E'') dos TPVs no equipamento DMA da marca TA-Instrument, modelo DMA-Q-800. O modo de solitação foi de 1 Hz, Amplitude 25, com taxa de aquecimento de 3°C/min, a faixa de temperatura foi de -70°C - 150°C. As dimensões dos corpos de prova foram: 11,5 x 2,0 x 40 +/- 0,2 mm.

3.2.5 Ensaio de dureza

Para a determinação da dureza da borracha natural vulcanizada, dos elastômeros termoplásticos, e do polipropileno, foi realizado o teste de dureza Shore D com durômetro com relógio analógico da The Shore Instrument & MFG Co, Inc. de acordo com a norma ASTM-D 2240 [38].

3.2.6 Ensaio de tração

Para a preparação dos corpos de prova os elastômeros termoplásticos que foram processados no misturador interno tipo Haake, foram retirados do misturador interno e colocados entre duas placas e levadas à prensa automática a 180°C durante 5 min. Os corpos de prova foram cortados com o auxílio de um molde com a forma estabelecida de matriz (Die) C, segundo a norma ASTM – D 412 [39]. A velocidade de ensaio foi de 50 mm/min.

3.2.7 Deformação permanente à compressão

A determinação da deformação permanente à compressão foi realizada de acordo com a norma ASTM D 395 [40]. No Apêndice A são apresentados os

dados e os cálculos para a determinação de deformação permanente à compressão.

3.2.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras em forma de placas foram criogenicamente fraturadas em nitrogênio líquido de forma a expor uma superfície interna para o estudo da morfologia. As superfícies das fraturas foram então quimicamente atacadas com a finalidade de extrair a fase PP da superfície. O ataque químico consistiu em uma imersão em xileno quente (aprox. 90°C) por 10 minutos. As amostras obtidas foram secas em vácuo a 40°C por 3 horas. Para a observação da morfologia, as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro e observadas em microscópio eletrônico de varredura Inspect S50-da FEI.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, apresentam-se os resultados e discussão de acordo com as três etapas de estudos a seguir:

- 4.1. Estudo da influência das matérias-primas nas blendas NR+PP e do número de etapas de mistura (com a presença ou ausência de sílica) para obtenção de elastômeros termoplásticos vulcanizados (TPVs);
- 4.2. Estudo de sistemas de vulcanização, reforços mecânicos e antioxidantes nas blendas NR-PP para obtenção de TPVs;
- 4.3. Estudo de reciclabilidade de TPVs (NR+PP) 70/30.

4.1 Estudo da influência das matérias-primas nas blendas NR+PP e do número de etapas de mistura (com a presença ou ausência de sílica) para obtenção de elastômeros termoplásticos vulcanizados (TPVs)

Na avaliação das matérias-primas, estudou-se inicialmente a influência do tipo de polipropileno (EP200K, H301, H201, H103) em TPVs com o NR TRS-5. Depois avaliou-se a influência do tipo de borracha natural (TSR-5 e TSR-20) em TPVs com polipropileno (H501 HC). Nestes estudos, utilizou-se o método de mistura em duas etapas para comparação de resultados entre os compostos obtidos.

Na sequência, foram estudadas a influência do número de etapas de mistura - etapa única e duas etapas - na obtenção de TPVs(NR+PP) com borracha natural TSR-5 e polipropileno H201, na presença (ou ausência) de sílica.

4.1.1 Avaliação do tipo de polipropileno

Com o objetivo de estudar a influência de tipos diferentes de polipropileno, com diferentes índices de fluidez nas blendas, foram feitos ensaios com a formulação de borracha apresentada na Tabela 4.1 e proporção em massa de borracha natural/polipropileno de 30/70. Nesta parte do trabalho, as blendas NR+PP estudadas tiveram somente esta composição pois havia

dificuldades na moldagem por compressão das blendas de outras composições, na obtenção de placas com qualidade suficiente para se retirar corpos de prova. Também optou-se por se trabalhar somente com a borracha natural TSR-5, dada sua menor porcentagem de impurezas, procurando reduzir fatores de influência nas propriedades. Para caracterizar as blendas foram feitos testes de: Medida dos índices de fluidez dos polipropilenos e dos TPVs, calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) e ensaio de tração.

Tabela 4.1 – Formulação do composto de borracha natural.

Materiais	phr
Borracha natural TSR-5	100,0
Óxido de zinco	5,0
Ácido esteárico	2,0
Acelerador TMTD	2,5
Acelerador TBBS	2,0
Enxofre	0,3

4.1.1.1 Medida dos índices de fluidez dos polipropilenos

Foram medidos os índices de fluidez dos polipropilenos em um aparelho: CEAST-Melt Flow Modular Line. Os dados obtidos são apresentados na Tabela 4.2 e tem um comportamento similar aos mostrados na literatura técnica do fabricante (Braskem).

Tabela 4.2 – Índices de fluidez.

PP	MFI Braskem g/10 min 2,16 kg a 230°C	MFI – faixa (experimental) g/10 min 2,16 kg a 230°C
EP200K	3,5	3,86 ± 0,05
H301	10,0	10,23 ± 0,44
H201	20,0	20,67 ± 0,88
H103	40,0	45,00 ± 5,50

4.1.1.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Os valores de T_c , T_m e X_c dos TPVs-(NR+PP) 30/70 com diferentes polipropilenos são apresentados na Tabela 4.3. A cristalinidade do PP nos TPVs com polipropileno H201 e H103 apresentaram os maiores valores.

Tabela 4.3 – Propriedades dos TPVs-(NR+PP) 30/70 com diferentes tipos de polipropileno.

	T_c PP (°C)	T_m PP (°C)	$(T_m - T_c)$ PP (°C)	ΔT $(T_m - T_c)$ (PP-TPV) (°C)	T_g NR (°C)	ΔH_c PP (J/g)	ΔH_f PP (J/g)	X_c PP (%)	ΔX_c (PP-TPV) (%)
NR	-	-	-		-64	-	-	-	-
PP-EP200K	114	164	50	-	-	74,7	71,8	34,3	-
PP-H301	116	162	46	-	-	101,1	99,3	47,5	-
PP-H201	115	157	42	-	-	100,0	100,3	48,0	-
PP-H103	120	162	42	-	-	102,5	97,7	46,7	-
TPV-EP200K	114	165	51	+1	-64	48,1	46,1	31,5	-8,1%
TPV-H301	113	163	50	+4	-67	59,2	55,8	38,1	-19,8%
TPV-H201	114	163	49	+7	-67	69,7	69,3	47,3	-1,5%
TPV-H103	114	162	48	+6	-67	72,2	68,4	46,7	0%

Comparando-se as temperaturas de fusão das placas obtidas com os PPs puros, a sequência observada foi PP EP200K>PP-H301=PP-H103>PP-H201. Nos TPVs, a sequência observada foi PP EP200K>PP-H301=PP-H201>PP-H103. A mudança na sequência ocorreu devido ao aumento da temperatura de fusão do PP H201 na blenda, de 157 para 163°C.

Observou-se que com relação à $(T_m - T_c)$, que é um indicativo do início do processo de cristalização para o polipropileno e está relacionado com a nucleação dos cristais, houve um aumento ao se comparar os TPVs com os PPs puros $\Delta(T_m - T_c)$. Isso significa que o processo de nucleação dos PPs nos TPVs é dificultado pela presença da borracha e pela vulcanização. Isto pode implicar numa redução da cristalinidade da fase PP dos TPVs, que é corroborado pelos resultados de cristalinidade, em que se observou uma redução percentual (ΔX_c (PP-TPV) (%)) desta propriedade para a maioria dos TPVs.

4.1.1.3 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMA)

O comportamento do módulo de armazenamento, módulo de perda e $\tan \delta$ dos TPVs-(NR+PP) 30/70 com diferentes polipropilenos são apresentados na Figura 4.1 a Figura 4.3. Foi observada a presença de duas temperaturas de transição vítrea (T_g s) nos gráficos de $\tan \delta$ em função da temperatura, que correspondem à T_g s dos polímeros individuais, indicando a natureza imiscível das blendas.

Observou-se diferenças de módulo de armazenamento para os TPVs estudados, sendo que a sequência é H201>H103>H301>EP200K, em toda faixa de temperatura estudada. O copolímero EP200K apresentou os menores valores de módulo de armazenamento comparativamente aos PPs homopolímeros. Para efeito de comparação, na temperatura de 25°C, o valor dos módulos de armazenamento obtidos foram os seguintes para os TPVs: H201 = 1.071MPa; H103 = 973MPa; H301 = 857MPa e EP200K = 423 MPa. Observou-se que o módulo de armazenamento dos TPVs-(NR+PP) 30/70 estudados teve influência da cristalinidade da fase PP, em que, para maiores valores de cristalinidade da fase PP, observou-se maiores valores de módulo de armazenamento.

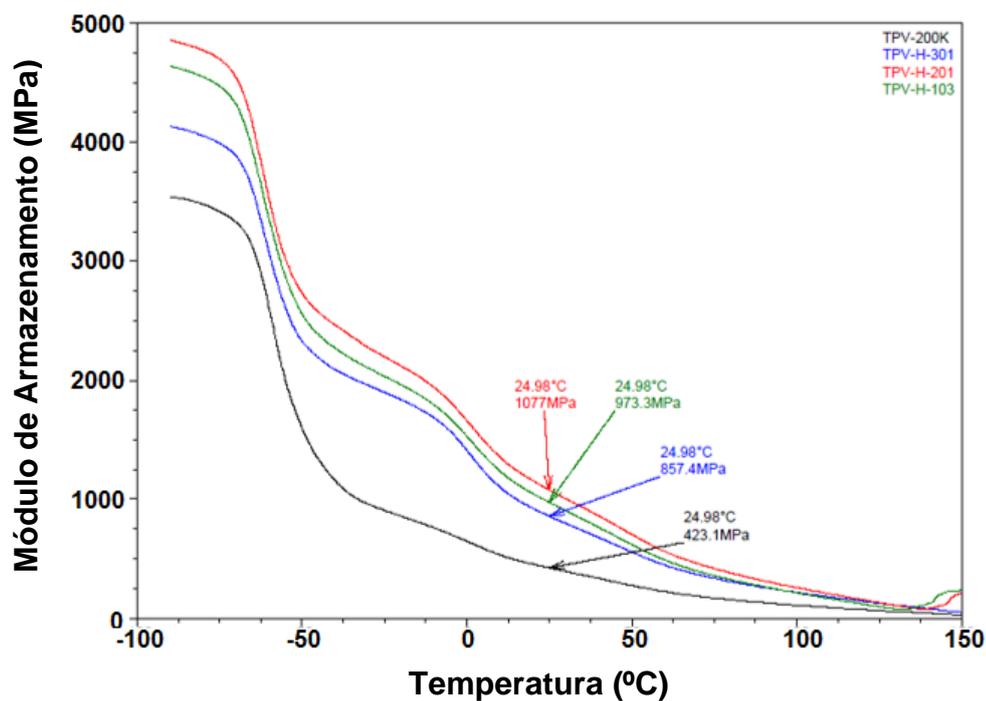


Figura 4.1 – Curvas do Módulo de Armazenamento obtidas no DMTA. TPV-(NR+PP)30/70.

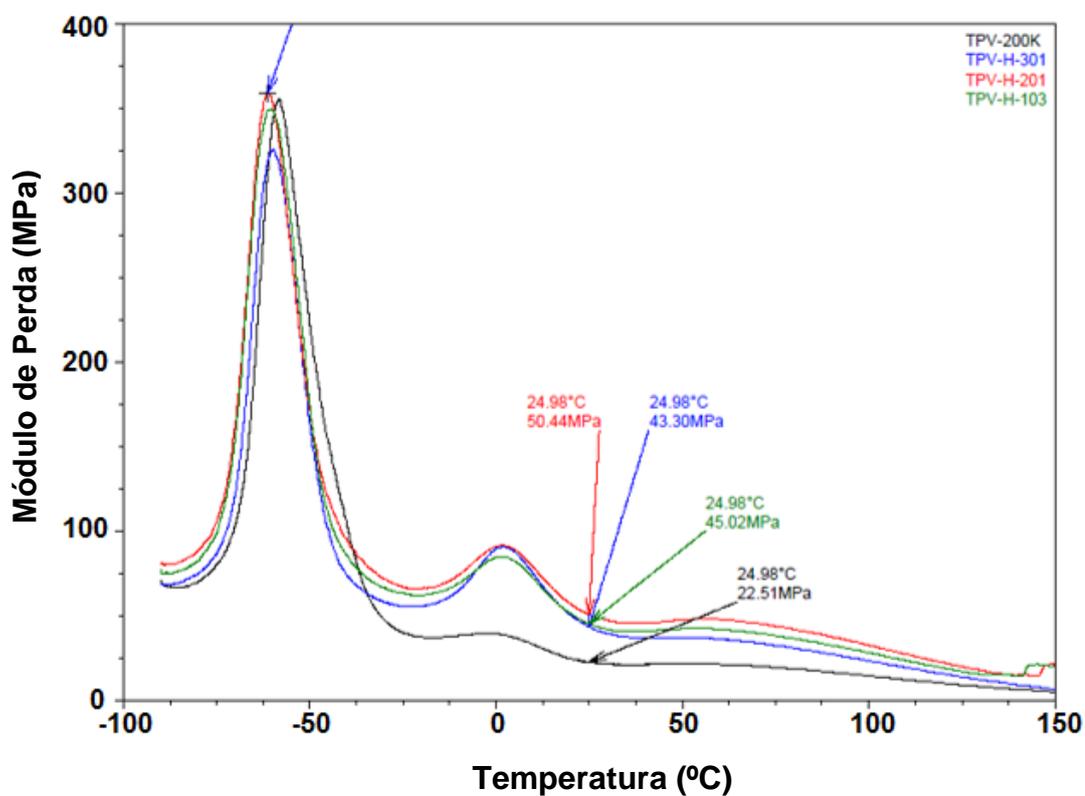


Figura 4.2 – Módulo de perda no DMTA. TPV-(NR+PP)30/70.

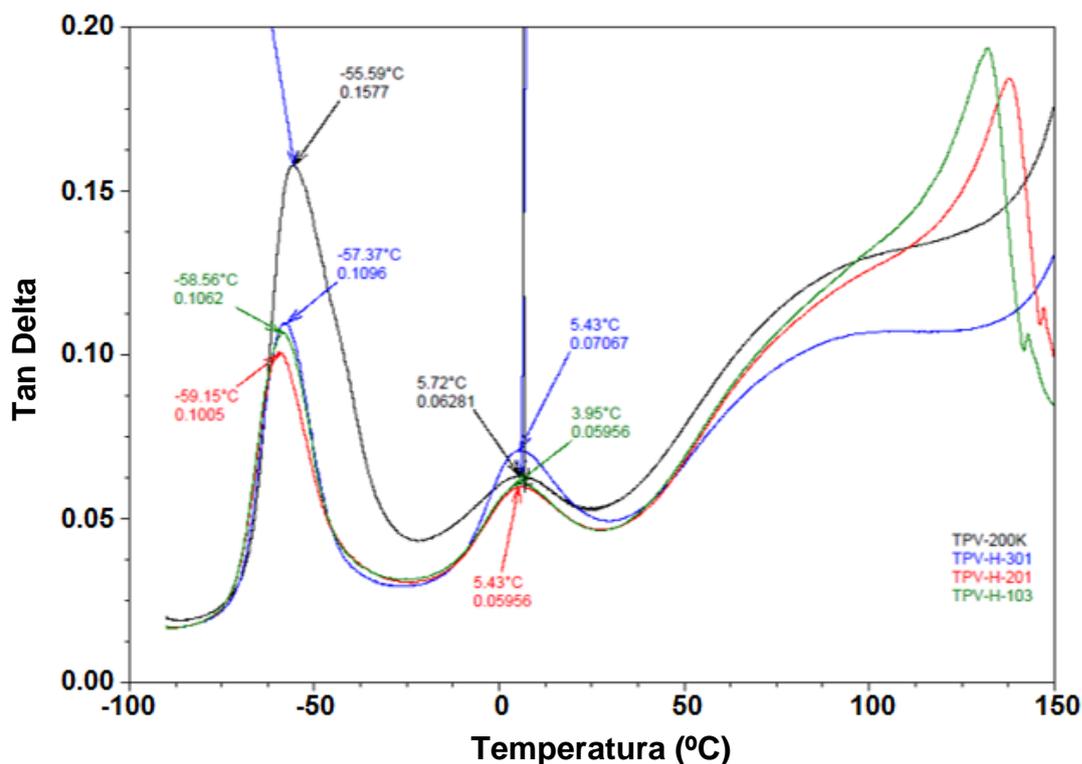


Figura 4.3 – Tan δ obtidas no DMTA. TPV-(NR+PP)30/70.

4.1.1.4 Ensaio de tração

O comportamento de resistência à tração e deformação na ruptura obtidos das placas de polipropilenos (PPs) e de TPVs-(NR+PP) 30/70 são apresentados na Tabela 4.4, observando-se que o polipropileno H201 apresenta os maiores valores de tensão na ruptura e o polipropileno EP200K apresenta os maiores valores de deformação na ruptura.

Com respeito aos TPVs, os valores de tensão na ruptura são similares para a maioria dos polipropilenos e o TPV com EP200K apresentou o menor valores de tensão na ruptura. O TPV com H301 apresentou os maiores valores de deformação na ruptura. Nesse sentido, os TPVs com polipropileno H301 apresentam os maiores valores de tensão e deformação na ruptura.

Tabela 4.4 – Tensão e deformação na ruptura de polipropilenos e TPVs-(NR+PP) 30/70.

Material	MFI – faixa (experimental) g/10 min 2,16 kg a 230°C	Tensão na ruptura (MPa)	% variação da Tensão na ruptura (PP-TPV)	Deformação na ruptura (%)	% variação da Deformação na ruptura (PP-TPV)
PP-EP200K	3,86 ± 0,05	25,9	-	70,1	-
PP-H301	10,23 ± 0,44	34,3	-	6,4	-
PP-H201	20,67 ± 0,88	42,0	-	5,6	-
PP-H103	45,00 ± 5,50	34,7	-	8,0	-
TPV-EP200K	-	13,3	- 48,7%	38,3	- 45,4
TPV -H301	-	22,7	- 33,8%	90,0	+ 1.306,3
TPV -H201	-	22,0	- 47,6%	11,3	+ 101,8
TPV -H103	-	23,1	- 33,4%	27,7	+ 246,3

Comparando-se os valores de tensão na ruptura dos PPs puros com os respectivos TPVs-(NR+PP) 30/70 (Tabela 4.4), houve redução da tensão na ruptura para todos os TPVs, apresentando uma menor redução para os TPVs H103 e H301 (na faixa de 33 a 34% de redução), e maiores para os TPVs EP200K e H201 (na faixa de 47 a 49% de redução). Atribui-se esta redução da tensão na ruptura devido aos menores valores de tensão na ruptura da borracha natural e à redução de cristalinidade dos polipropilenos nos TPVs como observado nos resultados de DSC. A borracha natural: Tensão na ruptura: 8,5MPa e deformação na ruptura: 130%. Com relação à deformação na ruptura, houve redução desta propriedade do PP comparado ao TPV-EP200K (da ordem de 45%), e aumento para os TPVs H301, H103 e H 201, com destaque de maior aumento para o TPV-H301. Atribuem-se os aumentos na deformação na ruptura para os TPVs à presença de ligações cruzadas após a vulcanização nos TPVs.

No balanço de propriedades mecânicas de tração, considerando-se simultaneamente menores reduções de tensão na ruptura e maiores desempenhos de deformação na ruptura, a sequência de melhores desempenhos mecânicos para os TPVs foi TPV-H301>TPV-H103>TPV-H201>TPV-EP200K.

Não se observou influência do índice de fluidez (de massas molares diferentes dos PPs) nas propriedades mecânicas dos TPVs-(NR+PP) 30/70 estudados.

Observou-se uma relação entre o módulo de armazenamento e o grau de cristalinidade do PP, Figura 4.4. Isto porque ao aumentar o empacotamento das cadeias poliméricas da fase cristalina (PP), aumenta a rigidez do material e consequentemente o módulo elástico e módulo de armazenamento.

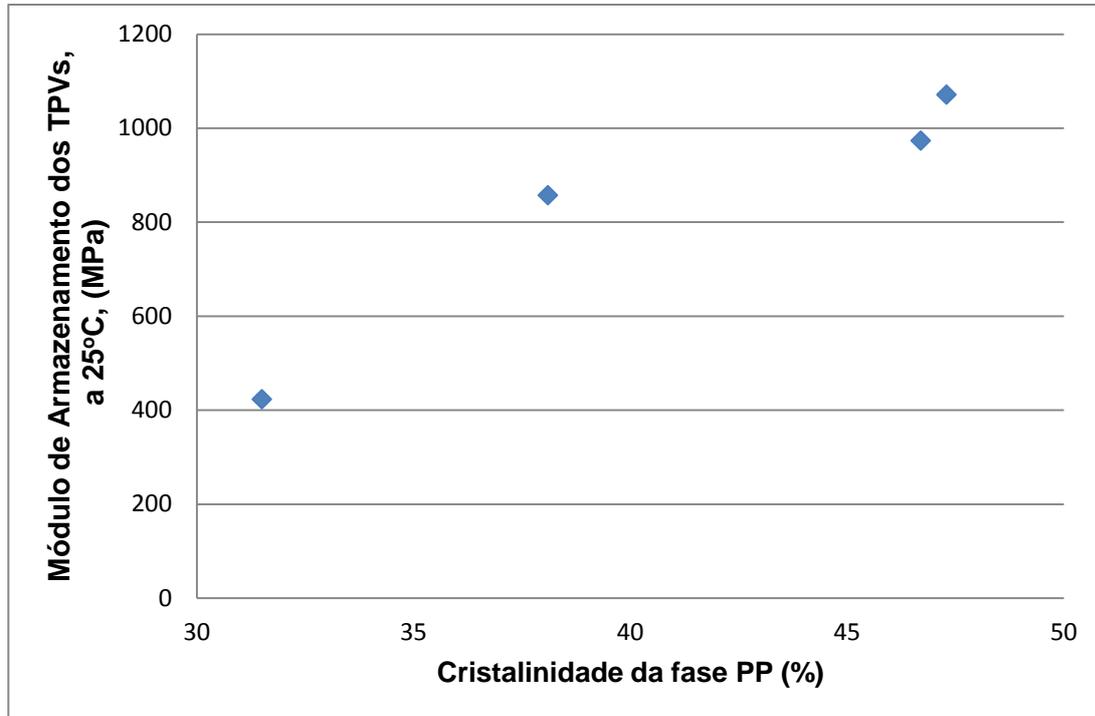


Figura 4.4 – Relação entre o Módulo de armazenamento e a cristalinidade.
TPV-(NR+PP)30/70.

4.1.2 Avaliação do tipo de borracha natural

No intuito de se avaliar a influência do tipo de borracha natural nos TPVs com polipropileno, foi estudado o comportamento de borracha natural tipos TSR-5 e TSR-20. Na Tabela 4.5 são apresentadas as propriedades das borrachas naturais, adaptado das normas: ABTN NBR ISO 2000 [37] e a norma ASTM D 2227 [42].

Tabela 4.5 – Especificações para borrachas naturais grau técnico [41].

Propriedades	TSR-5	TSR-20
Impurezas retida a 45 μm , % (em massa), max.	0,05	0,20
Cinza, % max	0,60	1,00
Materiais voláteis, % (em massa), max	0,80	0,80
Nitrogênio, % (em massa), max	0,60	0,60
Plasticidade inicial, min	30,00	30,00
Índice de retenção de plasticidade (PRI), min	60,00	40,00
Índice de Cor, max	-	-

Observa-se que a diferença entre os tipos (“grades”) de borracha natural está relacionada com o conteúdo máximo de impurezas retidas e de cinzas. Normalmente os maiores valores das propriedades mecânicas são obtidos com borrachas naturais tipo TSR-5, e por isso estes materiais são empregados na produção de artefatos de maior exigência técnica.

Para a avaliação do tipo de borracha natural foi utilizada a formulação apresentada na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Formulações do composto de borracha natural em phr.

Material	1	2
	phr	phr
Borracha natural – TSR-5	100,0	-
Borracha natural – TSR-20	-	100,0
Óxido de zinco	5,0	5,0
Ácido esteárico	2,0	2,0
MBTS	0,5	0,5
Enxofre	2,0	2,0
TOTAL	109,5	109,5

4.1.2.1 Análise de curva reométrica dos compostos com diferentes tipos de borracha natural

Na Figura 4.5 é apresentado o comportamento reológico dos compostos com diferentes tipos de borracha natural. Observou-se que o composto com borracha natural TSR-20 apresenta maior valor de torque máximo (MH) frente ao composto com borracha natural TSR-5 atribuído ao alto conteúdo de impurezas de sílica e folhas secas.

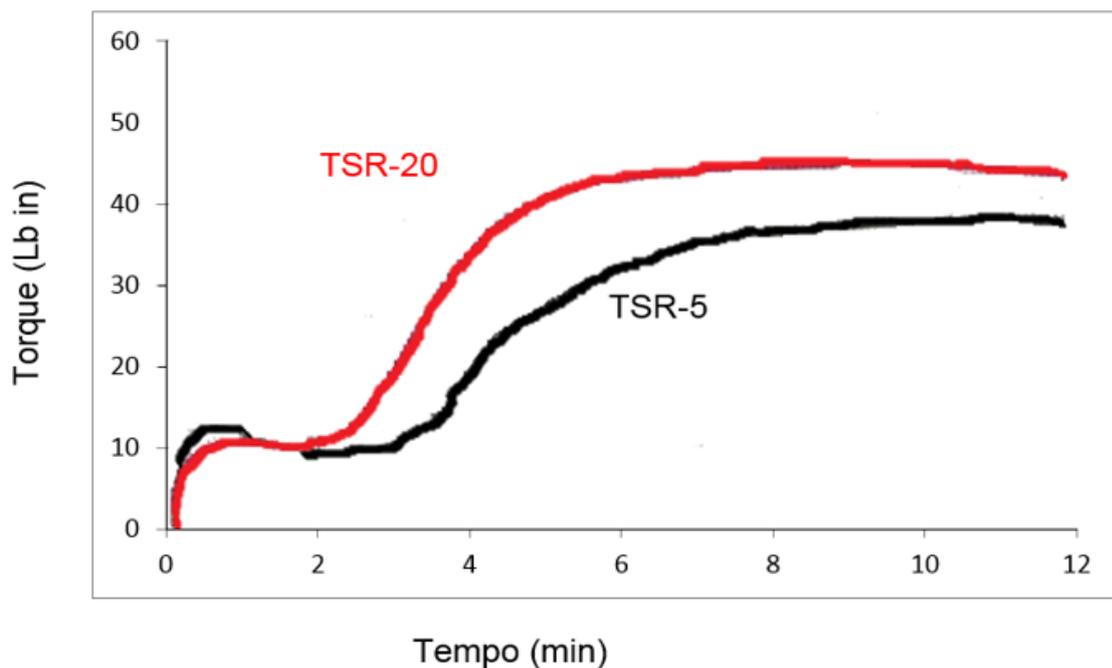


Figura 4.5 – Comportamento reológico dos compostos com diferentes tipos de borracha natural (TSR-5 e TSR-20).

Na Tabela 4.7 são apresentados os parâmetros reométricos dos compostos com diferentes tipos de borracha natural: torque mínimo (ML), torque máximo (MH), a diferença entre os torques ΔM (MH - ML), tempo de segurança de processo (t_{s2}) e tempo ótimo de vulcanização (t_{90}).

Torque mínimo (ML) está relacionado à viscosidade mínima da composição na temperatura do ensaio e é um indicativo da processabilidade [37]. Observou-se que os compostos têm valores de ML muito similares.

Torque máximo (MH) está relacionado à formação de ligações cruzadas [37]. Observa-se que o composto com TSR-20 tem maior valor que o composto com TSR5.

t_{s2} indica o tempo de segurança de processo ou tempo limite para o início da formação de ligações cruzadas. Observou-se que o composto com TSR-5 teve valores maiores que o composto com TSR-20, garantindo um melhor comportamento no processamento, ao propiciar formação de ligações cruzadas de modo mais homogêneo, com uma cinética mais lenta. Isto se deve ao fato de que menores teores de impurezas beneficiam a cinética de entrecruzamento.

Tabela 4.7 – Parâmetros reométricos dos compostos com diferentes tipos de borracha natural.

Parâmetro	TSR-5	TSR-20
M_L (Lb-in)	10	11
M_H (Lb-in)	39	47
ΔM (Lb-in)	29	36
t_{s2} (min)	3,1	2,3
t_{90} (min)	6,4	4,8

Selecionou-se para estas avaliações do tipo de borracha natural, o polipropileno H501HC (índice de fluidez = 3,5g/10min – 2,16kgf a 230°C) para compor as blendas. Foram preparados TPVs -(NR+PP) 60/40, maior concentração que os anteriores, pois obteve-se avanço no processamento dos moldados para retirar os corpos de provas.

Na Figura 4.6 apresenta-se a variação de torque com o tempo dos TPVs-(NR+PP) 60/40, com composto de borracha natural – TSR-5, TSR-20 e polipropileno H501HC processadas a 180°C e 60 rpm, em reômetro de torque. Observou-se um comportamento similar entre os dois tipos de TPVs, até 6 min de mistura. Após este tempo, observou-se valores de torque maiores para o TPV contendo NR TSR-5, indicando maior viscosidade média e maior grau de entrecruzamento do sistema, propiciado por maior valor de t_{s2} . Normalmente, os TPVs com maiores valores de torque máximo no final da mistura apresentam maiores valores de tensão na ruptura, devido ao maior entrecruzamento do sistema, influenciando suas propriedades mecânicas.

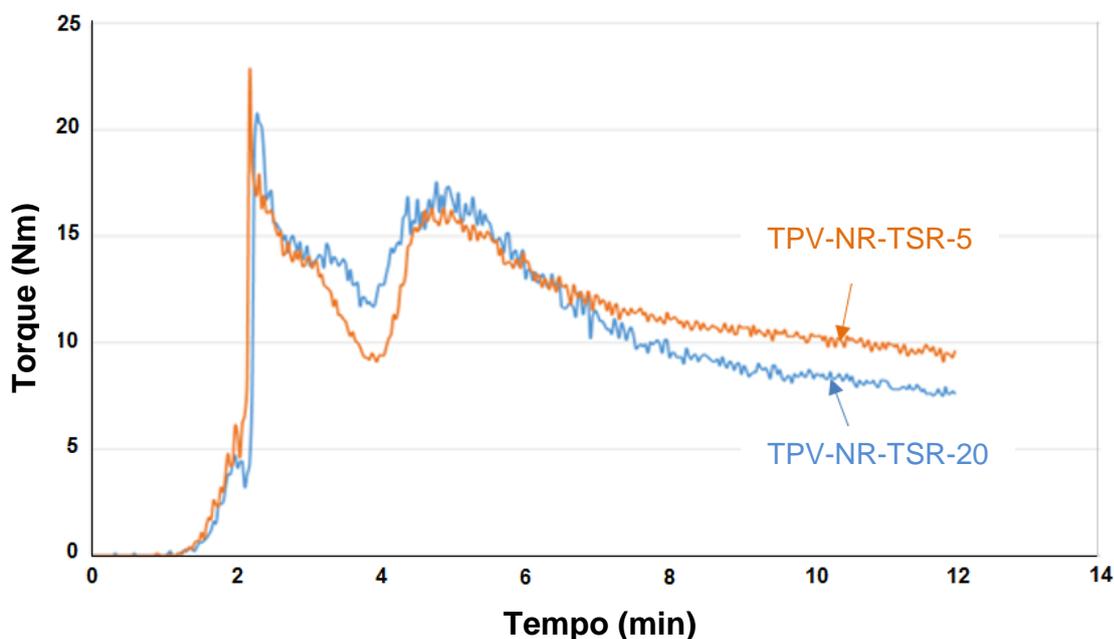


Figura 4.6 – Curvas torque – tempo dos TPVs-(NR+PP)60/40 com composto de NR -TSR-5 e TSR-20; PP-H501 HC.

4.1.2.2 DSC

Na Tabela 4.8 são apresentados os valores de T_c , T_m e ΔH_f do polipropileno H 501C e dos TPVs (NR+PP) 60/40 com TSR-5 e TSR-20, obtidos das curvas de DSC e os valores calculados de X_c , $T_m - T_c$, observando-se pequenas diferenças em todos os valores.

Tabela 4.8 – Valores de T_c , T_m e ΔH_f do polipropileno H 501C e dos TPVs (NR+PP) 60/40 com TSR-5 e TSR-20 obtidos das curvas de DSC e os valores calculados de X_c , $T_m - T_c$ e T_g1/T_m .

Materiais	T_c PP (°C)	T_m PP (°C)	ΔH_f PP (J/g)	X_c PP (%)	$T_m - T_c$ PP (°C)
TPV-(NR+PP) 60/40 TSR-5	115	165	41,2	49,2	50
TPV-(NR+PP) 60/40 TSR-20	114	165	42,5	50,8	51
PP-H 501 C	116	165	109,1	52,1	49

4.1.2.3 DMA

Nas Figura 4.7 a Figura 4.9 são apresentados os comportamentos de $\tan \delta$, E' e E'' dos TPVs (NR+PP) 60/40 com diferente tipo de borracha natural.

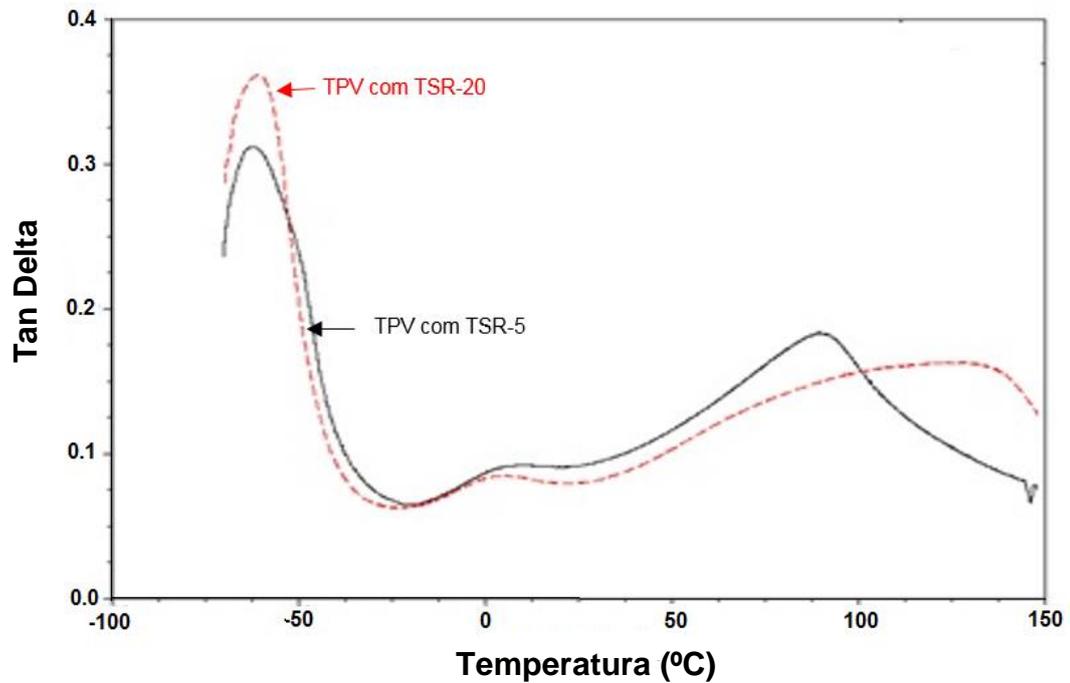


Figura 4.7 – Tangente delta dos TPVs (NR+PP) 60/40 com diferente tipo de borracha natural (TSR-5 e TSR-20) e PP-H501HC.

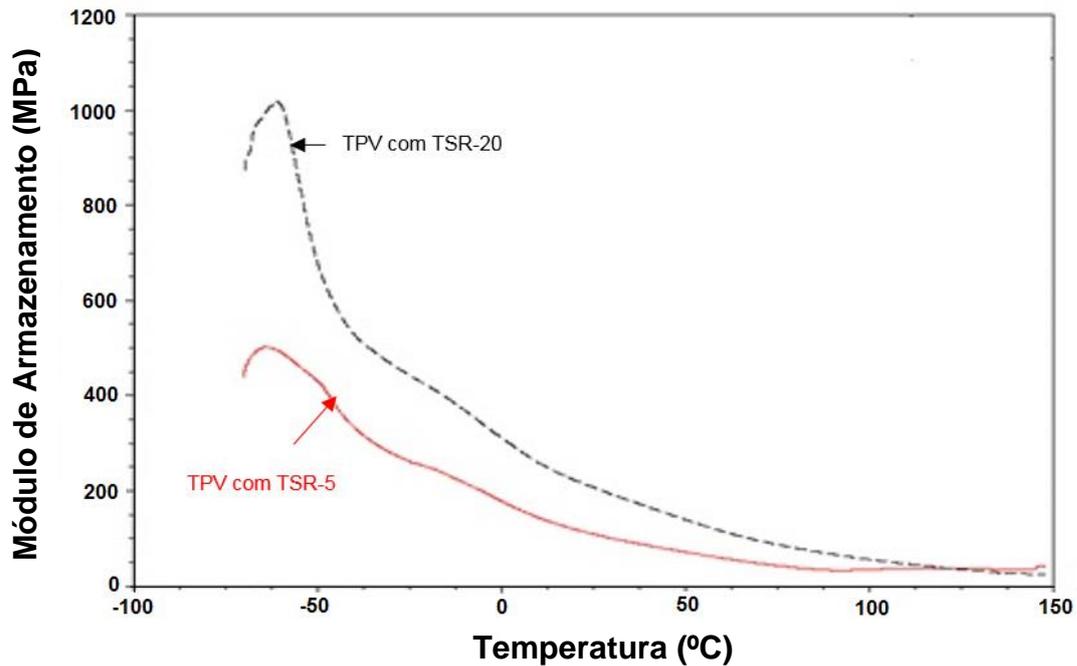


Figura 4.8 – Módulo de armazenamento dos TPVs (NR+PP) 60/40 com diferente tipo de borracha natural (TSR-5 e TSR-20) e PP-H501HC.

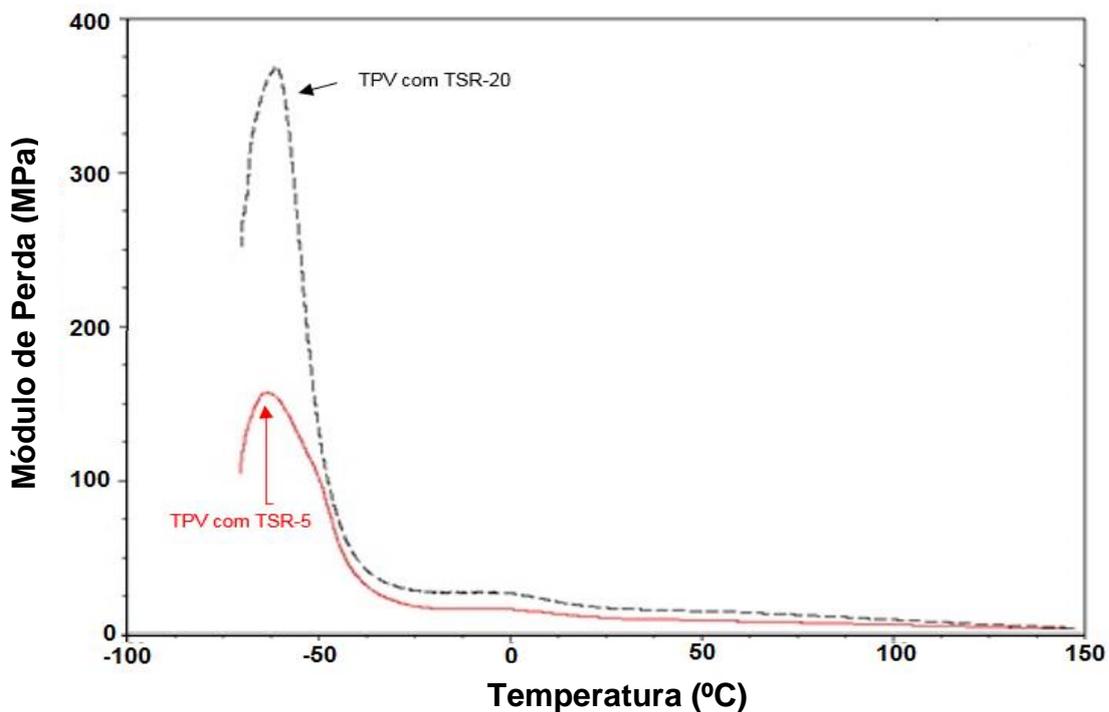


Figura 4.9 – Módulo de perda dos TPVs (NR+PP) 60/40 com diferente tipo de borracha natural (TSR-5 e TSR-20) e PP-H501HC.

Na Tabela 4.9 são apresentados os valores E' , E'' , $\tan \delta$, Tg_1 e Tg_2 dos TPVs (NR+PP) 60/40, PP H 501 HC, borracha natural (TSR-5 e TSR-20, e os compostos de borracha natural, obtidos das curvas de DMA. Observou-se os valores de Tg_1 e Tg_2 para os TPVs indicando a natureza imiscível das blendas e que os TPVs com composto TSR-20 apresentam maiores valores de $\tan \delta$, devido ao comportamento de cada uma das borrachas.

Tabela 4.9 – Valores de E' , E'' , $\tan \delta$, Tg_1 e Tg_2 dos TPVs (NR+PP) 60/40, PP H 501 HC.

Materiais	Módulo de Perda Máx, (MPa)	Módulo de armazenamento Máx, (MPa)	Tan Delta, Max, -62°C	Tg_1 (NR) (°C)	Tg_2 (PP) (°C)
PP-H 501 HC	144,0	2875,0	0,050	-	8
NR-TSR-5	4,4	6,4	0,690	-60	-
NR-TSR-20	37,3	31,1	1,200	-60	-
Composto NR TSR-5	203,0	156,0	1,300	-55	-
Composto NR TSR20	142,0	99,0	1,430	-58	-
TPV-TSR-5	154,0 (-62°C)	500,0 (-62°C)	0,308	-62	10
TPV-TSR-20	370,0 (-61°C)	1020,0 (-61°C)	0,365	-61	6

PP-H 501 HC: Polipropileno referência H-501-HC.

NR-TSR-5: Borracha natural tecnicamente especificada com 0,05% de impurezas.

NR-TSR-20: Borracha natural tecnicamente especificada com 0,20% de impurezas.

Composto NR TSR-5: Composto com borracha natural TSR-5.

Composto NR TSR20: Composto com borracha natural TSR-20.

TPV-TSR-5: Blenda de polipropileno e borracha natural TSR-5.

TPV-TSR-20: Blenda de polipropileno e borracha natural TSR-20.

4.1.2.4 Propriedades mecânicas

O comportamento dos TPVs (NR+PP)60/40 com diferentes tipos de borracha natural (TSR-5 e TSR-20) é apresentado na Figura 4.10.

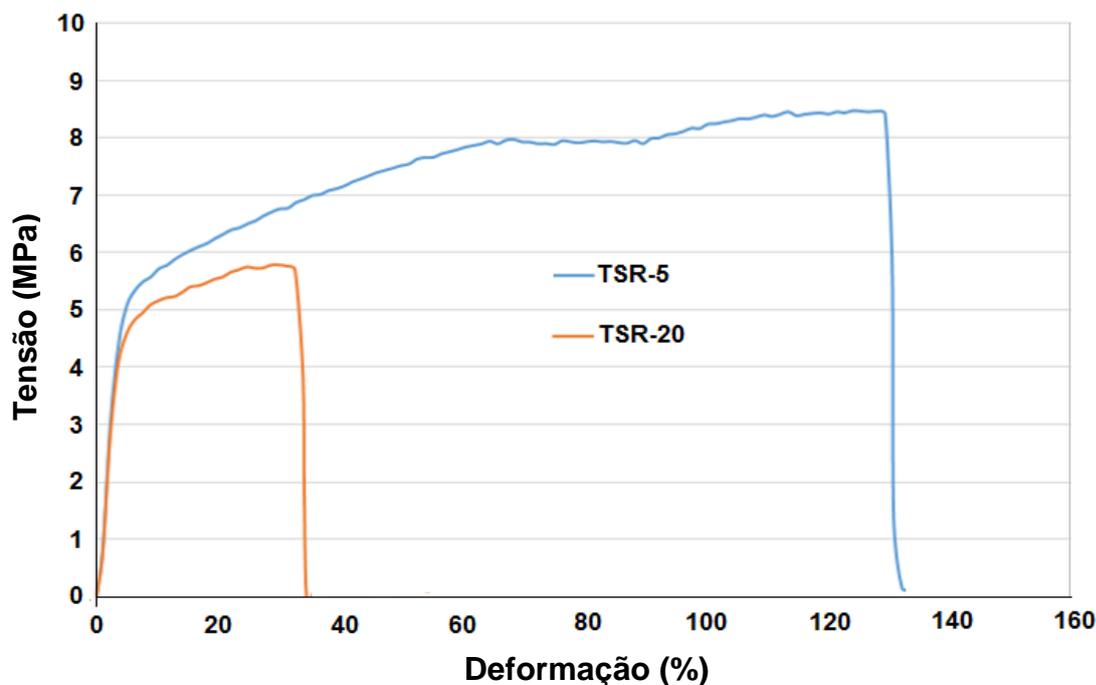


Figura 4.10 – Comportamento na tensão e deformação dos TPVs (NR+PP) 60/40 com diferentes tipos de borracha natural (TSR-5 e TSR-20); PP-H501 HC.

Observa-se um maior valor de resistência à tração e de deformação na ruptura em TPV com borracha natural TSR-5 (Resistência à tração TSR-5=8,5MPa, deformação na ruptura TSR-5=130%, Resistência à tração TSR-20=5,8MPa, deformação na ruptura TSR-20=35%), em concordância com os resultados observados na reometria de torque e também propiciados por valores maiores de t_{s2} da NR TSR-5. Conclui-se a partir destes resultados que o desempenho da borracha natural TSR-5 foi superior e está relacionada com o menor grau de impurezas retida em comparação com a NR-TSR-20, optando-se pela continuação dos estudos com a NR TSR-5.

Dos ensaios efetuados sob TSR-5 e TSR-20, os melhores resultados em propriedades mecânicas e térmicas dos TPVs foram obtidos com TSR-5. Por isso nos próximos testes foram feitos com TSR-5.

4.1.3 Avaliação do método de mistura e da presença (ou ausência) de sílica

Para avaliação do método de mistura (etapa única ou duas etapas) foram utilizadas as formulações apresentadas na Tabela 4.10. Para avaliação em duas etapas inicialmente foi misturada a borracha natural (TSR-5) com os aditivos num moinho de rolos, deixou-se o composto de borracha natural em repouso por 24 horas a 4°C. e depois foi adicionado no misturador interno ao polipropileno. Para avaliação em uma etapa, o PP (H201) inicialmente foi adicionado ao misturador interno e depois de 2 min foi adicionado o NR e aos 6 min os aditivos.

Tabela 4.10 – Formulações do composto de borracha natural (NR) em phr.

Formulação	1 (phr)	2 (phr)
Borracha natural (NR-TSR-5)	100,0	100,0
Sílica precipitada	-	20,0
Óxido de zinco	5,0	5,0
Ácido esteárico	2,0	2,0
Acelerador TMTD	2,5	2,5
Acelerador MBTS	2,0	2,0
Enxofre	0,3	0,3
Total	111,8	131,8

As preparações de TPV-(NR+PP) na proporção 70/30, em etapa única foram realizadas conforme as seguintes sequencias de mistura:

1. O PP-H201 foi adicionado ao misturador.
2. Aos 2 minutos foi adicionada a borracha natural e óxido de zinco.
3. Aos 6 min foram adicionados os outros ingredientes.
4. Aos 16 minutos interrompeu-se a mistura.

As Figura 4.11 e Figura 4.12 apresentam a variação de torque com o tempo, dos elastômeros termoplásticos TPV-(NR+PP) 70/30, com e sem sílica em uma e duas etapas de mistura. Observou-se que o início da formação de ligações cruzadas ocorreu primeiro nas misturas com duas etapas, evidenciado pelo aumento do torque, conforme Figura 4.11 e Figura 4.12. Também se observou que com duas etapas de mistura, o torque final foi maior para duas

etapas do que uma etapa de mistura. Com estes fatores observados, a probabilidade de formação de ligações cruzadas é maior em duas etapas de mistura do que em uma etapa, o que pode levar a diferenças nas propriedades mecânicas dependendo do modo de mistura.

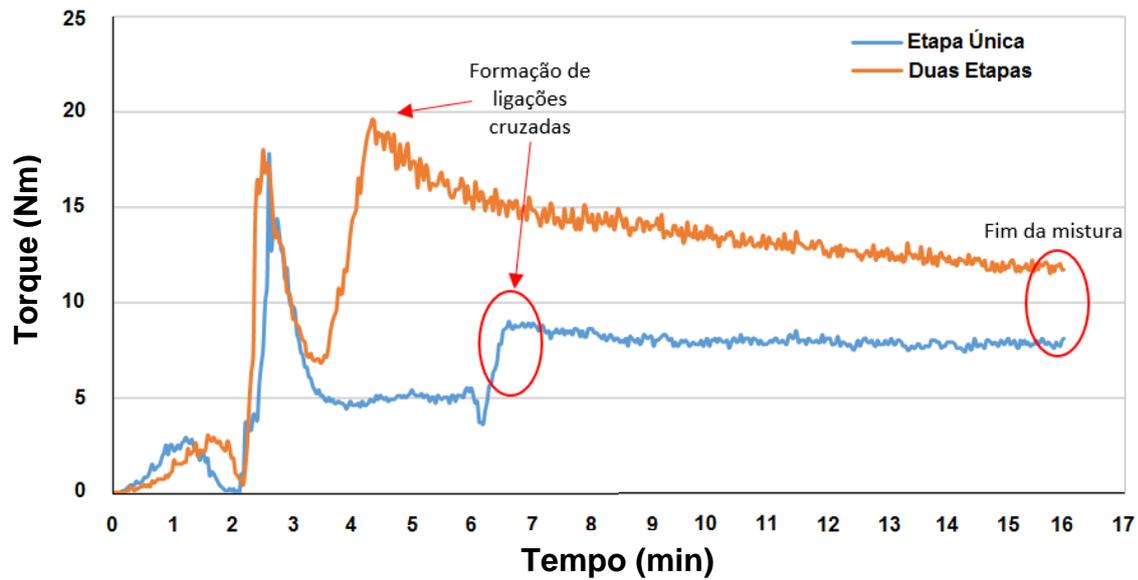


Figura 4.11 – Variação de torque dos elastômeros termoplásticos com composto de borracha natural sem sílica. TPV-(NR+PP)70/30. PP-H201.

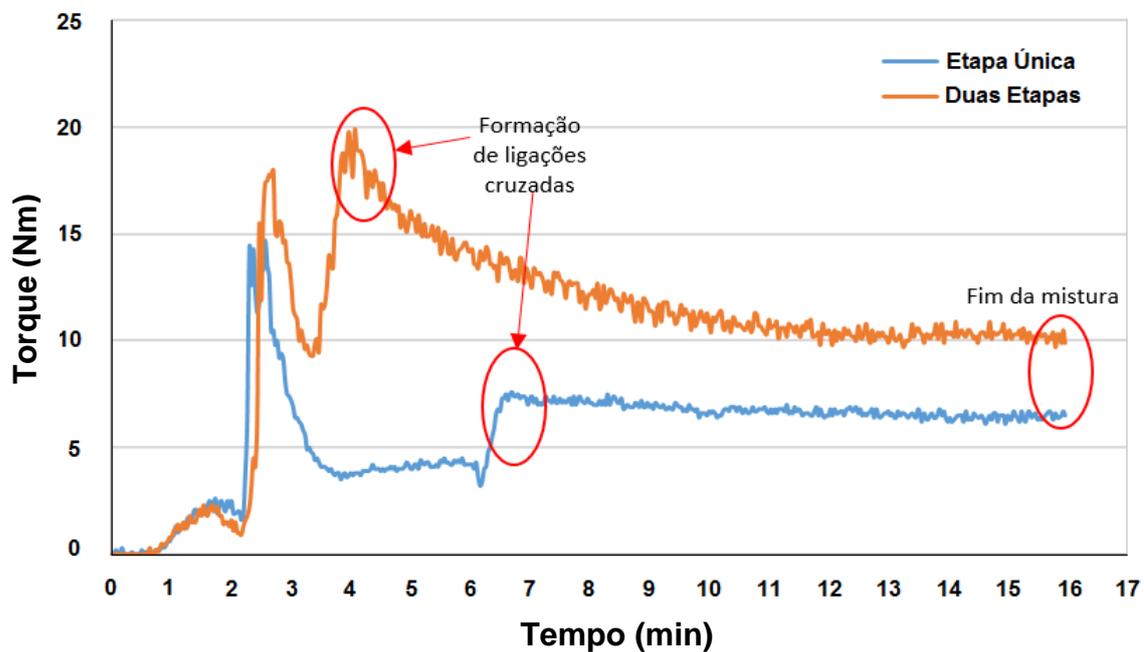


Figura 4.12 – Variação de torque dos elastômeros termoplásticos com composto de borracha natural com sílica. TPV-(NR+PP)70/30. PP-H201.

4.1.3.1 Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Na Tabela 4.11 são apresentados os valores de temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão (T_m) e entalpia de fusão (ΔH_m), obtidos das curvas de DSC e os valores calculados de Grau de cristalinidade da fase polipropileno (X_c) dos TPVs com e sem sílica em uma e duas etapas. Observou-se que os valores de T_c diminuíram levemente em relação ao PP puro e os valores de T_m aumentaram levando a valores maiores de ($T_m - T_c$) para misturas em duas etapas.

Tabela 4.11 – Valores de T_c , T_m , ΔH_m , obtidos das curvas de DSC e os valores calculados de grau de cristalinidade (X_c) do PP nas blendas, $T_m - T_c$, T_g1/T_m , dos TPVs (NR+PP) 70/30 com sílica e sem sílica em uma e duas etapas.

TPVs com sílica e sem sílica em uma e duas etapas	T_c PP (°C)	T_m PP (°C)	ΔH_f PP (J/g)	X_c PP (%)	$T_m - T_c$ PP (°C)
TPV - Sem sílica etapa única	115	162	27,2	43,4	47
TPV - Sem sílica duas etapas	114	164	25,5	40,6	50
Diferença 2-1 Etapa	-1	2	-1,7	-2,8	-
TPV - Com sílica etapa única	114	163	30,3	48,4	49
TPV - Com sílica duas etapas	114	164	27,6	44,0	50
Diferença 2-1 Etapa	0	1	-2,7	-4,4	-
PP H201	116	163	71,0	34,0	47

As curvas de DSC de resfriamento e do segundo ciclo de aquecimento dos TPVs com sílica e sem sílica em um e duas etapas, estão apresentados nas Figura 4.13 e Figura 4.14, onde pode ser observado a temperatura de cristalização (T_c), a temperatura de fusão (T_m) e ($T_m - T_c$) que é maior em misturas com duas etapas frente a misturas com uma etapa. Observou-se um aumento de X_c PP de todos os TPVs, em comparação com o polipropileno puro. A adição de sílica levou a um aumento da cristalinidade do PP, em comparação com os TPVs sem sílica. Isto se deve a uma possível atuação da sílica como agente nucleante.

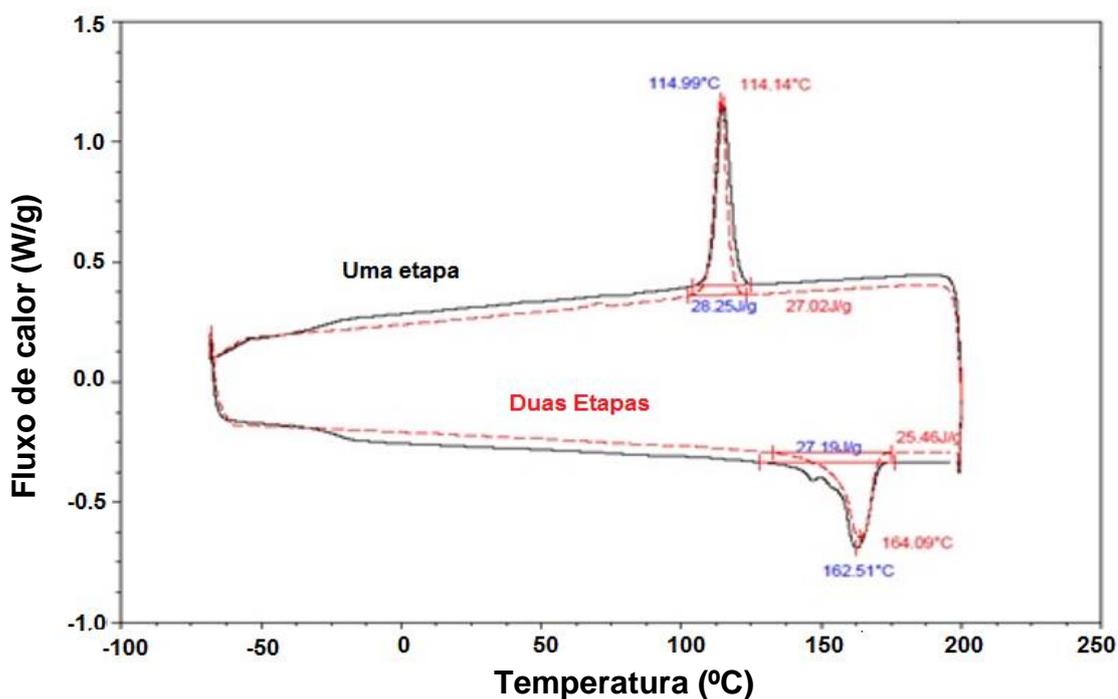


Figura 4.13 – Curvas DSC do resfriamento e do segundo aquecimento dos TPVs-(NR+PP) 70/30 sem sílica em uma (linha contínua) e duas etapas de mistura (linha pontilhada) e PP-H201.

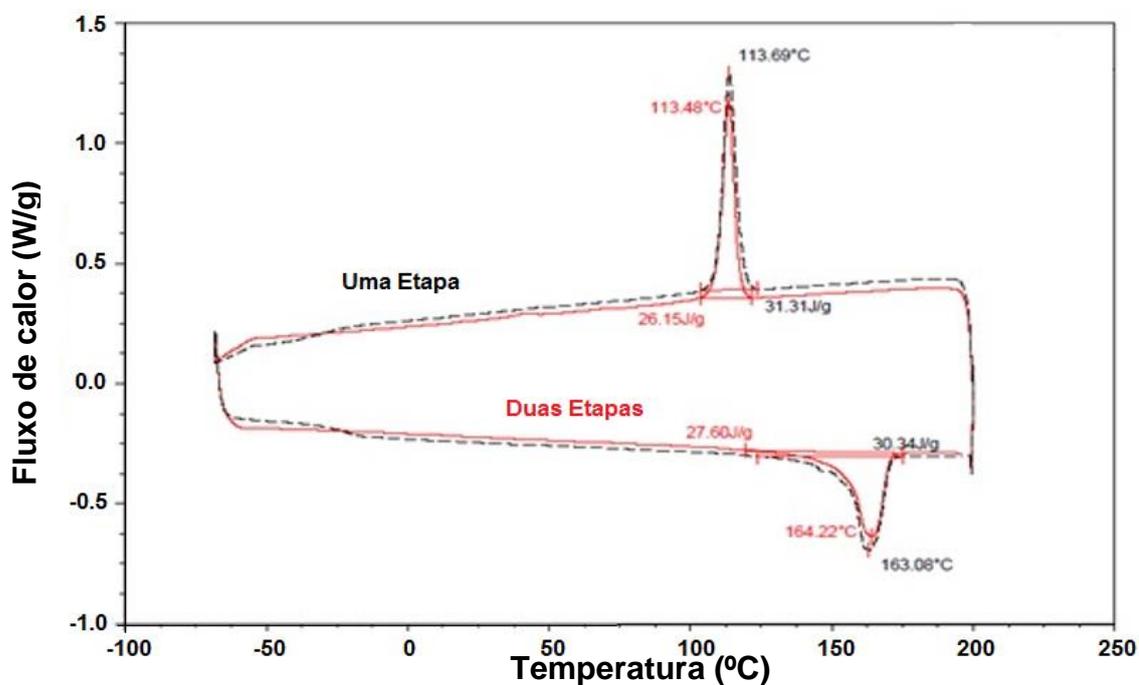


Figura 4.14 – Curvas de DSC do resfriamento e do segundo aquecimento dos TPVs-(NR+PP) 70/30 com sílica em uma e duas etapas e PP-H201.

4.1.3.2 Análise Térmico dinâmico-mecânica (DMA)

O DMA fornece informações ao respeito de módulo elástico ou armazenamento (E'), módulo de dissipação viscoso ou de perda (E'') e do amortecimento mecânico ou atrito interno ($\tan \delta = E''/E'$) de um material, quando sujeito a uma solitação mecânica, e a partir dessas variáveis, pode-se correlacionar propriedades como tenacidade, resistência ao impacto, envelhecimento e rigidez [34,48]. O comportamento dos TPVs em uma e duas etapas por DMA e apresentado nas Figura 4.15 a Figura 4.20 e um resumo na Tabela 4.12, onde observa-se em todos os parâmetros de DMA, principalmente em $\tan \delta$, onde os maiores valores são obtidos com misturas em duas etapas, por tanto os TPVs com maior comportamento dinâmico-mecânico correspondem aos obtidos em duas etapas.

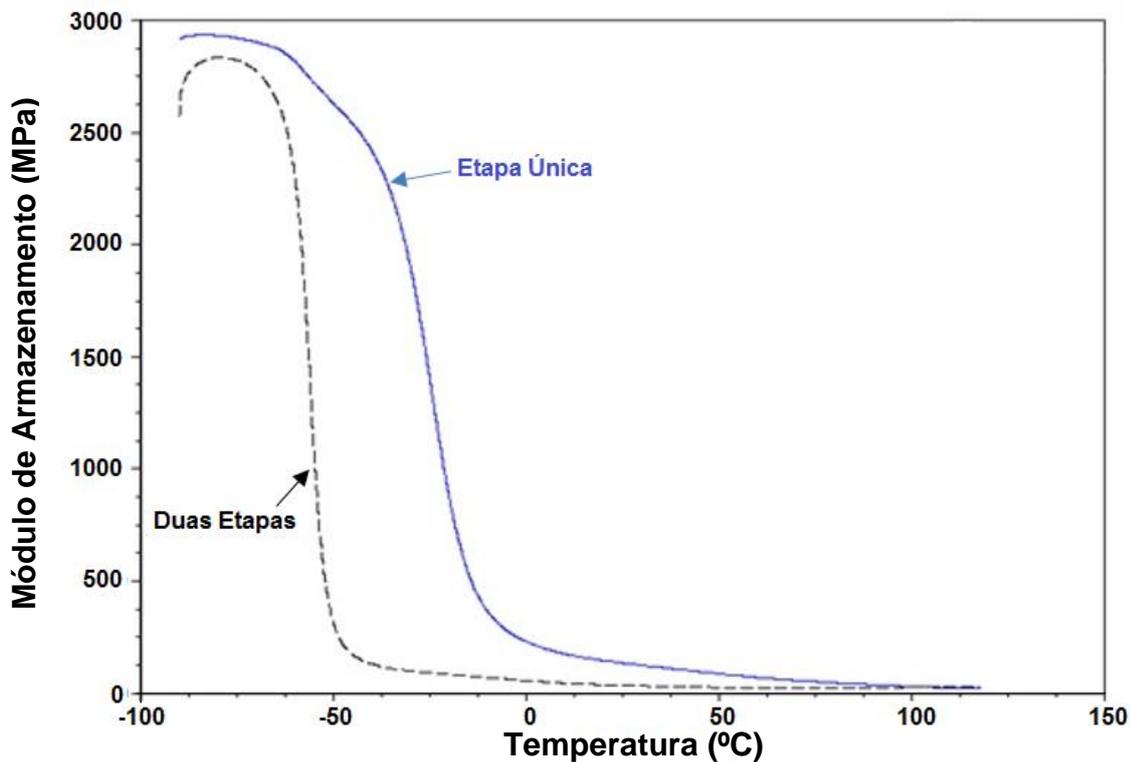


Figura 4.15 – Curvas de Módulo de Armazenamento de TPVs-(NR+PP) 70/30 sem sílica duas etapas e etapa única e PP-H201.

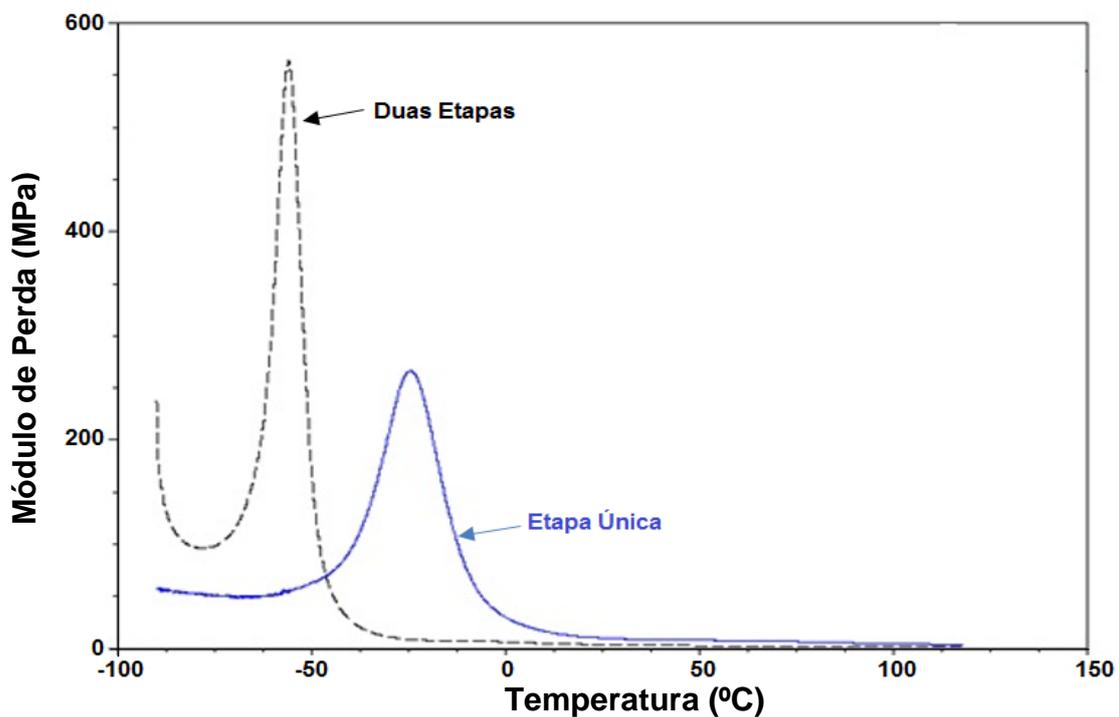


Figura 4.16 – Curvas de Módulo de Perda de TPVs-(NR+PP) 70/30 sem sílica duas etapas e etapa única e PP-H201.

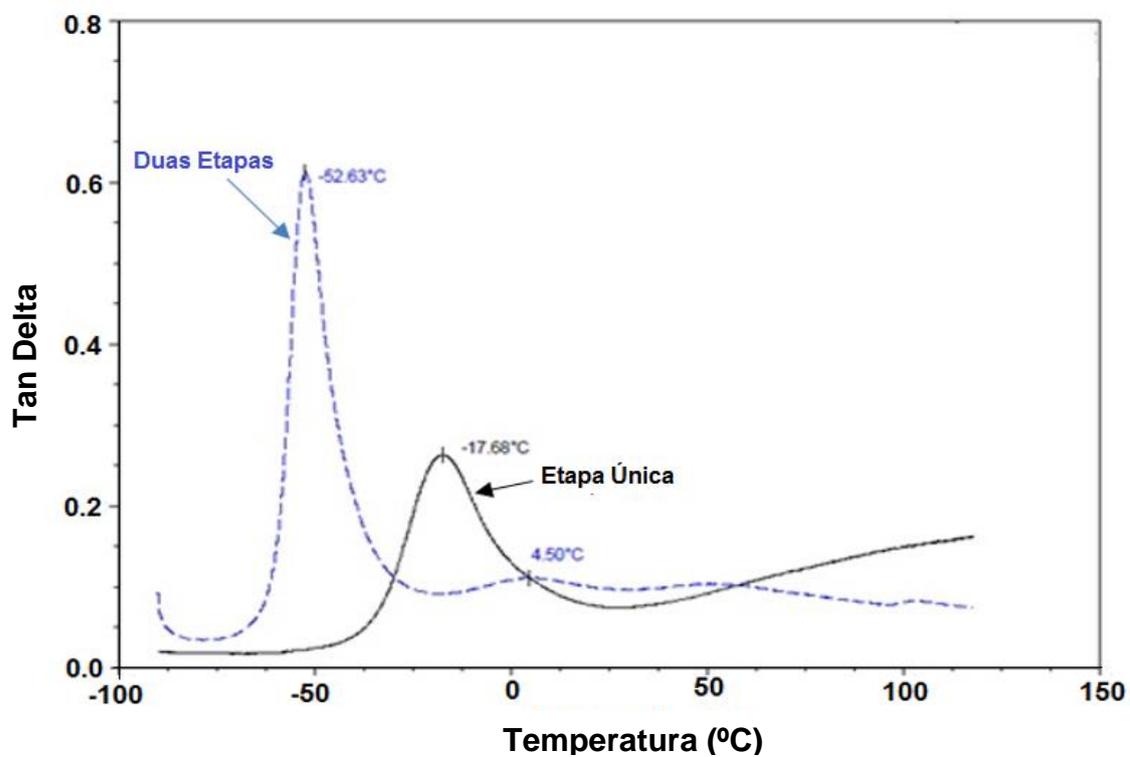


Figura 4.17 – Curvas de Tan δ de TPVs-(NR+PP) 70/30 sem sílica duas etapas e etapa única e PP-H201.

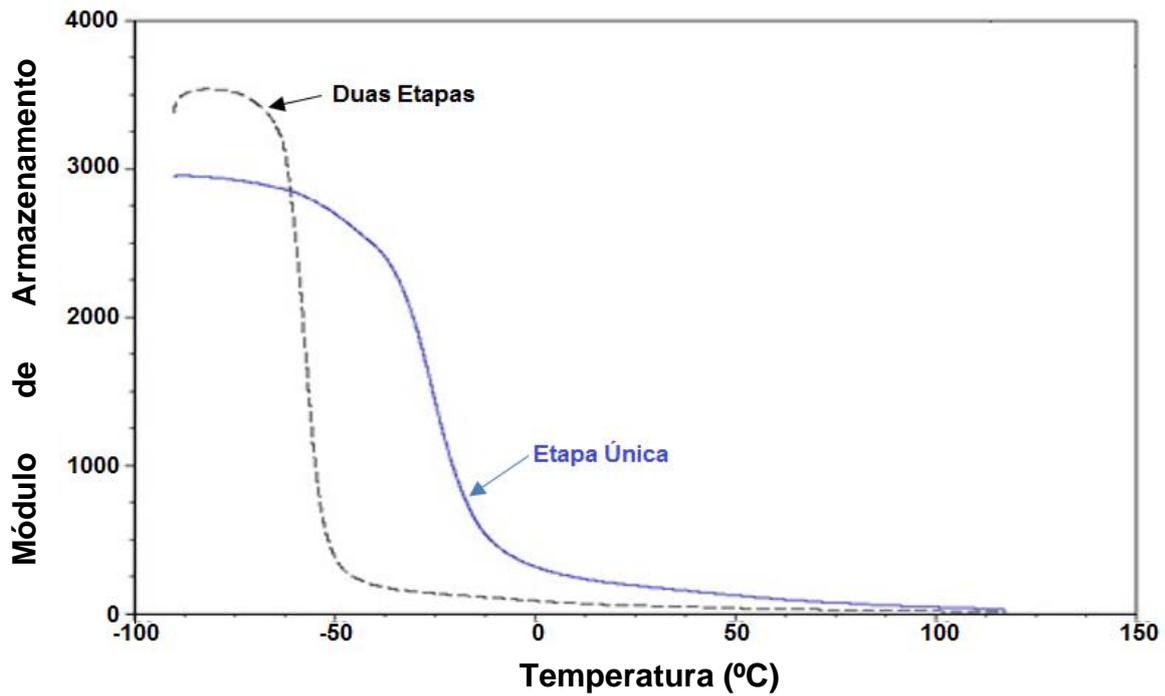


Figura 4.18 – Curvas de Módulo de Armazenamento de TPVs-(NR+PP) 70/30 com sílica duas etapas e etapa única e PP-H201.

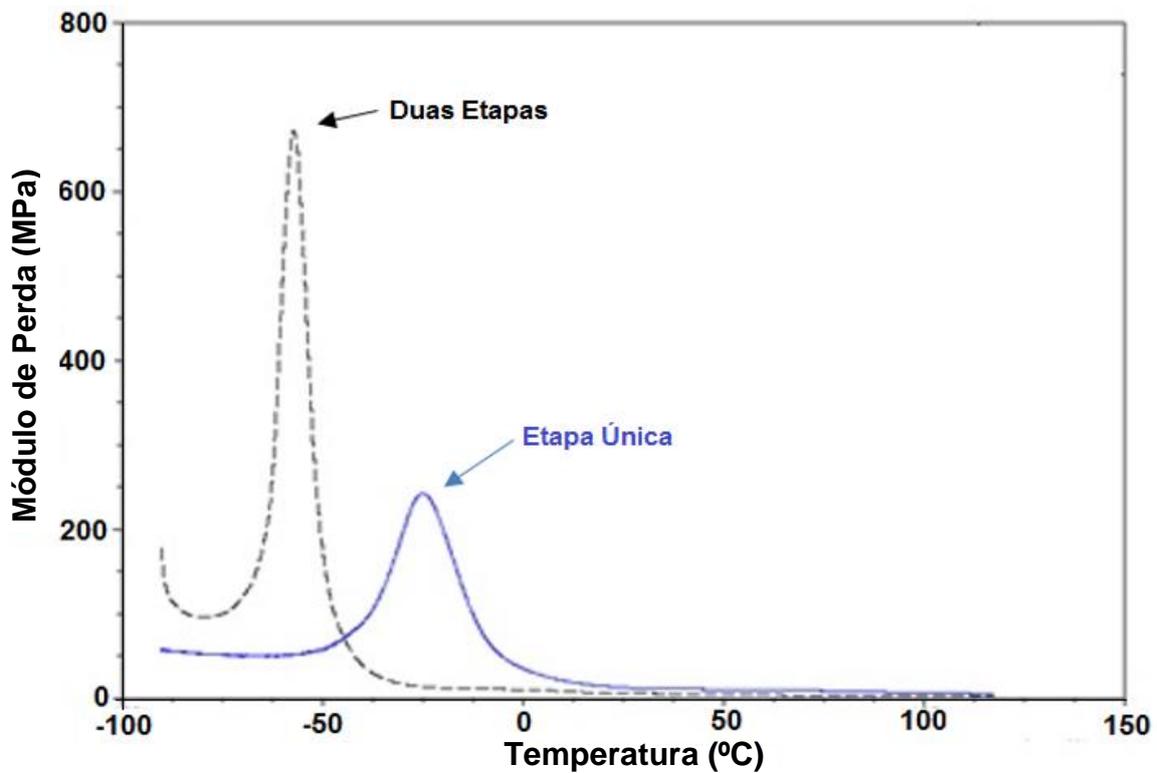


Figura 4.19 – Curvas de Módulo de Perda de TPVs-(NR+PP) 70/30 com sílica duas etapas e etapa única e PP-H201.

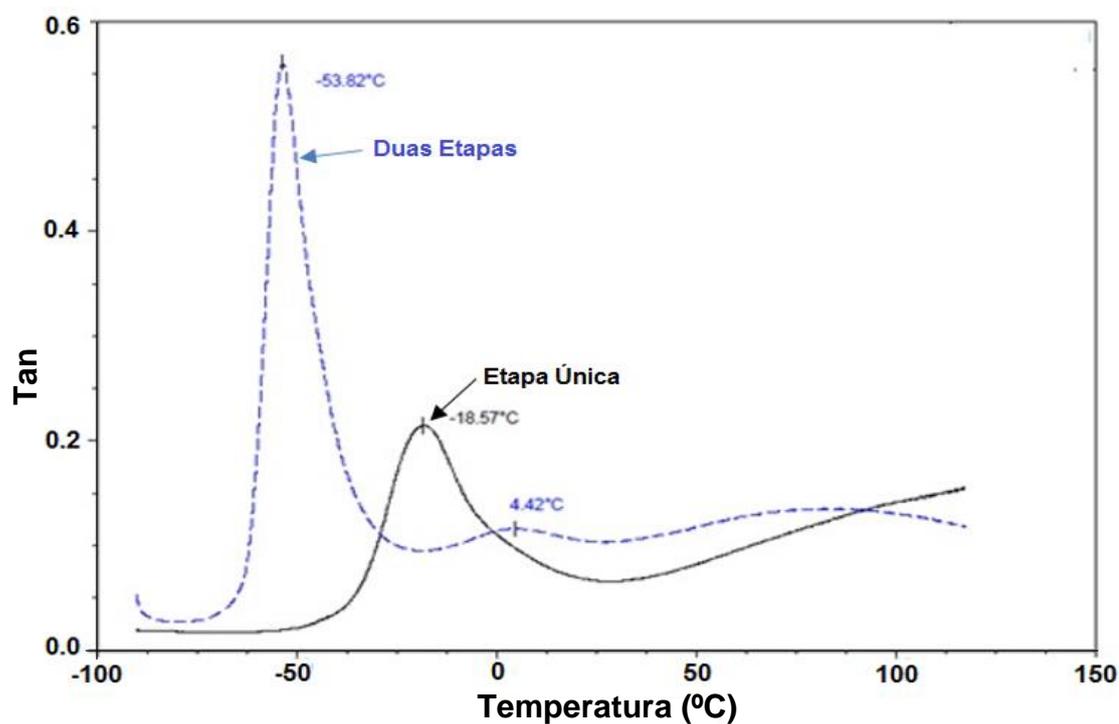


Figura 4.20 – Curvas de Tan δ dos TPVs-(NR+PP) 70/30 com sílica duas etapas e etapa única e PP-H201.

Tabela 4.12 – Valores de E' , E'' , Tan δ , Tg1, Tg2 dos TPVs-(NR+PP) 70/30, sem sílica e com sílica em etapa única e duas etapas, PP-H201 e

TPVs, PP, NR	Módulo de Perda (MPa) Máx	Módulo de armazenamento (MPa) Max	Tan Delta. Max	Tg1 (°C) NR	Tg2 (°C) PP
TPV sem sílica etapa única	260 (-18°C)	2900 (-75°C)	0,275	-18	-
TPV sem sílica duas etapas	575 (-53°C)	2800 (-75°C)	0,620	-53	4
TPV com sílica etapa única	250 (-19°C)	2960 (-75°C)	0,220	-19	-
TPV com sílica duas etapas	675 (-54°C)	3600 (-75°C)	0,550	-54	4
PP H201	137	2750	0,070	-	4
NR - TSR-5	180	750	1,500	-53	

NR-TSR5.

4.1.3.3 Ensaio de tração

Nas Figura 4.21 e Figura 4.22 são apresentados os comportamentos de tensão e deformação dos TPVs (NR+PP) 70/30 sem e com sílica, com diferentes métodos de mistura: Uma etapa e duas etapas. Observa-se que os maiores valores de resistência à tração e deformação na ruptura foram obtidos com TPVs em duas etapas. Isto se deve a que na mistura em duas etapas ocorre uma melhor distribuição dos aditivos na borracha natural e reações químicas devido à quebra das cadeias poliméricas. Isso causaria vulcanização dinâmica mais rápido e consequentemente, a separação de fases de pequenos domínios de borracha vulcanizada dispersos na matriz de PP. Nakason e colaboradores apresentaram resultados similares [50].

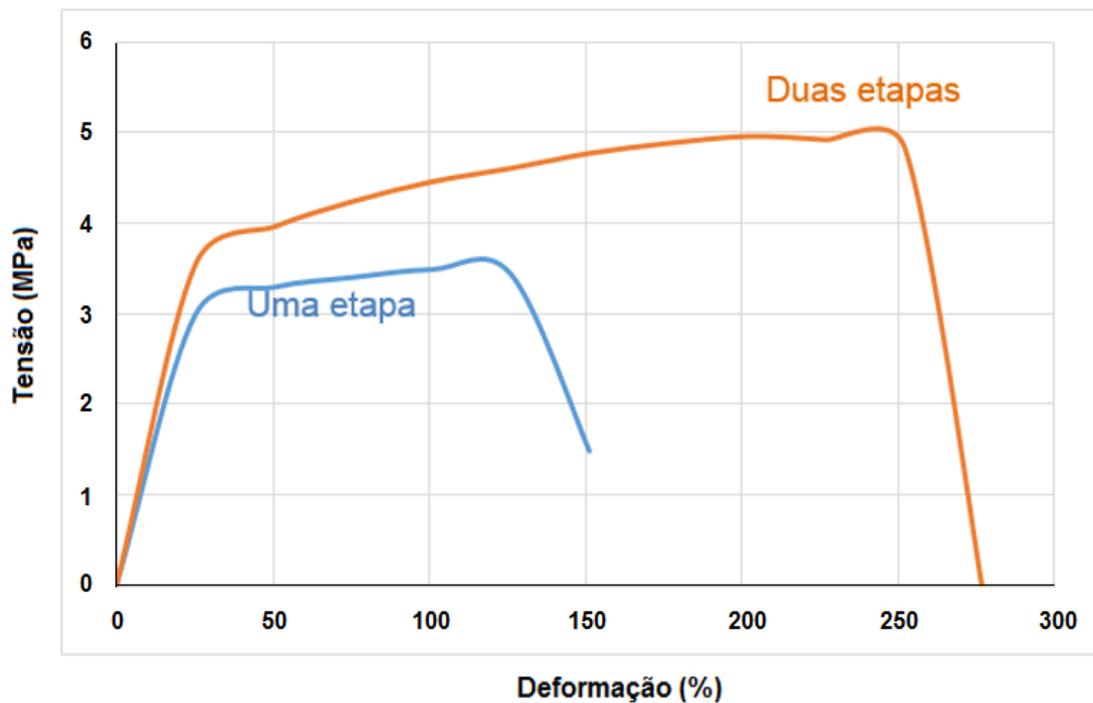


Figura 4.21 – Comportamento na tensão e deformação dos TPVs (NR+PP) 70/30 sem sílica, com diferentes métodos de mistura: Uma etapa e duas etapas e PP-H201.

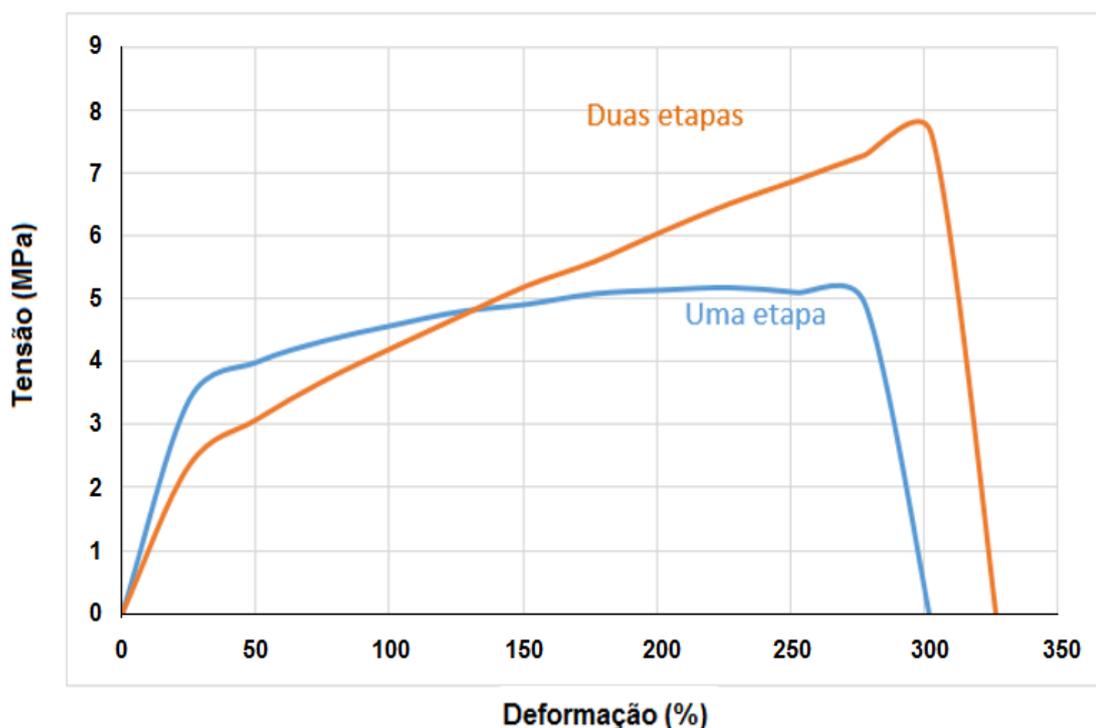


Figura 4.22 – Comportamento na tensão e deformação dos TPVs (NR+PP) 70/30 com sílica, com diferentes métodos de mistura: Uma etapa e duas etapas e PP-H201.

4.1.3.4 Ensaio de dureza

Na Tabela 4.13 são apresentados os valores de dureza dos TPVs (NR+PP) 70/30. Observa-se que os maiores valores de dureza são obtidos com mistura em duas etapas, o que está correlacionado com o comportamento dos ensaios de tração.

Tabela 4.13 – Valores de dureza Shore D dos TPVs (NR+PP) 70/30 com sílica e sem sílica, em uma e duas etapas.

TPVs (NR+PP) 70/30	Dureza Shore D
Sem sílica, etapa única	27
Sem sílica, duas etapas	32
Com sílica, etapa única	34
Com sílica, duas etapas	37

Os fatores que influenciaram na dureza dos TPVs foram: o número ligações cruzadas; a presença de sílica, que é um material mais rígido e mais duro, que atua como agente nucleante; e a cristalinidade da fase polipropileno.

Com isto, a dureza observada foi maior na presença de sílica e menor na ausência de sílica.

Nakason e seus colaboradores [24] estudaram o método de mistura do elastômero termoplástico TPV-(NR+PP) 60/40 e apresentaram resultados similares, em relação ao comportamento mecânico.

Em resumo, os TPVs em duas etapas resultaram nos maiores valores da dureza, da tensão na ruptura (σ_R) e deformação na ruptura (ϵ_R) (σ_R aumenta em 200% e ϵ_R aumenta em 46%, para TPVs sem sílica). Isto pode ser atribuído a duas situações: 1) melhor distribuição dos ingredientes químicos no TPV com duas etapas. [50]. 2) A cadeia polimérica quebra durante a mistura e pode conectar-se a radicais que podem reagir com outros ingredientes presentes na mistura. Pike e Watson [64] estudaram o mecanismo de plastificante de borracha e concluir-se que os radicais livres são gerados pela deformação da borracha e subsequentemente reage ou recombina com oxigênio ou outro reagente adequado. Kuman et al. [65] estudaram as mudanças estruturais na borracha durante a moagem e concluíram que a concentração de grupos carbonila aumenta com o tempo de moagem para todas as borrachas.

4.2 Estudo de sistemas de vulcanização, reforços mecânicos e antioxidantes nas blendas NR-PP para obtenção de TPVs

Nesta segunda etapa foram estudados inicialmente os sistemas de vulcanização, depois o sistema de reforço mecânico e finalmente o sistema de antioxidante.

4.2.1 Estudo do sistema de vulcanização

As formulações dos compostos de borracha natural TSR-5 (selecionada em etapa anterior), em duas etapas de mistura, com diferentes sistemas de vulcanização (enxofre, peróxido e resina fenólica) em phr, empregadas para o estudo do sistema de vulcanização são apresentados na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 – Formulações compostos de borracha natural com diferentes sistemas de vulcanização (enxofre, peróxido e resina fenólica) em phr.

Material	Enxofre phr	Peróxido phr	Resina fenólica phr
Borracha natural	100,0	100,00	100,0
Óxido de zinco	5,0	5,00	5,0
Ácido esteárico	2,0	2,00	2,0
MBTS	0,5	-	-
Enxofre	2,0	-	-
DCP	-	4,00	-
Resina fenólica	-	-	7,0
SnCl ₂	-	-	1,0
TOTAL	109,5	111,0	115,0

4.2.1.1 Análise de curva reométrica dos compostos com diferentes sistemas de vulcanização

Na Figura 4.23 é apresentado o comportamento reológico dos compostos com diferentes sistemas de vulcanização, que foram testados no reômetro Monsanto modelo Rheometer 100 de disco oscilatório. Observou-se que o composto com resina fenólica apresentou a menor inclinação, o composto com peróxido a maior inclinação e o composto com enxofre apresenta uma inclinação intermediária entre resina fenólica e peróxido da curva reométrica.

Na Tabela 4.15 são apresentados os parâmetros reométricos dos compostos: torque mínimo (M_L), torque máximo (M_H), a diferença entre os torques ΔM ($M_H - M_L$), tempo de segurança de processo (ts_2) e tempo ótimo de vulcanização (t_{90}). Observou-se que os compostos de enxofre e resina fenólica tem iguais valores de viscosidade mínima e o composto de peróxido apresenta o maior valor de torque mínimo indicando que a processabilidade com peróxido não é satisfatória frente aos outros compostos. Os compostos de enxofre e resina fenólica oferece um maior tempo de segurança frente ao composto de

peróxido. Este comportamento dos compostos foi observado na produção dos TPVs. Por isto não foi possível obter TPVs com peróxido.

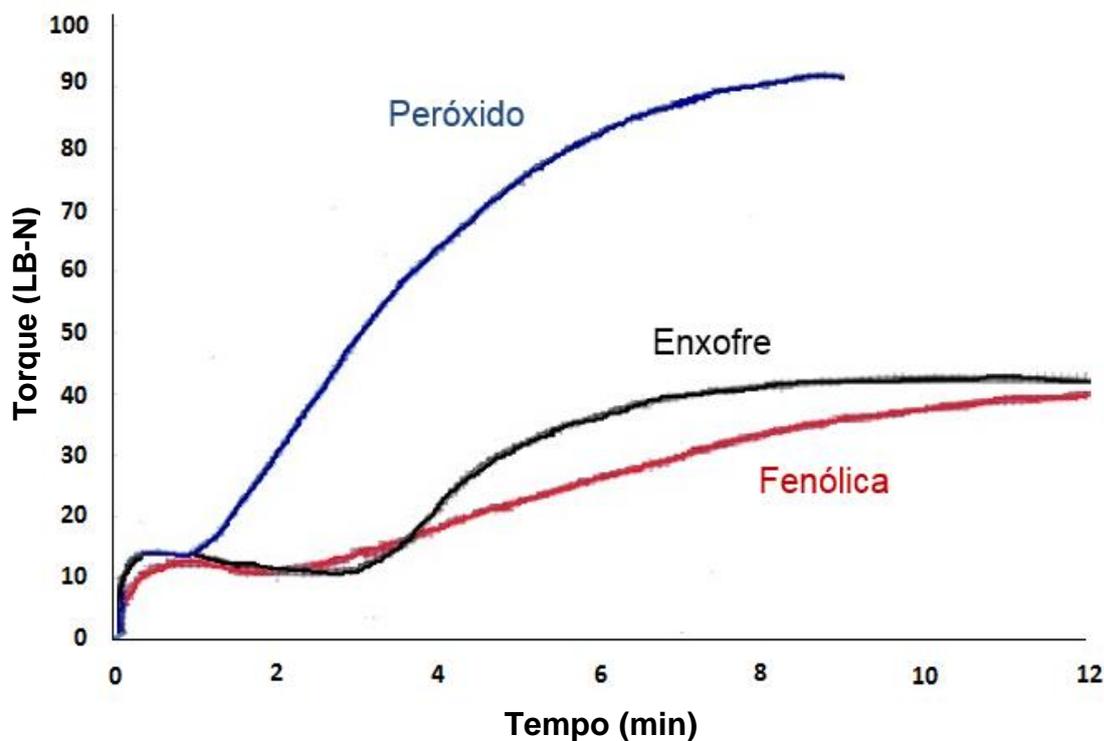


Figura 4.23 – Reograma de compostos de borracha natural com diferentes sistemas de vulcanização: Enxofre, peróxido e resina fenólica (SP 1045)

Tabela 4.15 – Parâmetros reométricos dos compostos com diferentes sistemas de vulcanização.

	Enxofre	Peróxido	Resina Fenólica
M_L (Lb-in)	10	13	10
M_H (Lb-in)	39	85	38
ΔM (Lb-in)	29	72	28
ts_2 (min)	3,1	1,2	2,8
t_{90} (min)	6,4	6,1	9,7

Com relação ao t_{90} , a resina fenólica apresentou maior valor, indicando menor valor de densidade de ligações cruzadas.

A Figura 4.24 apresenta a variação de torque com o tempo dos TPVs (NR/PP) 60/40, com composto de borracha natural e polipropileno (PP-H201),

processados a 180°C e 60 rpm. Observa-se que depois da formação das ligações cruzadas o sistema de resina fenólica apresenta uma maior estabilidade de torque com o tempo, atribuível à resistência térmica característica da resina fenólica.

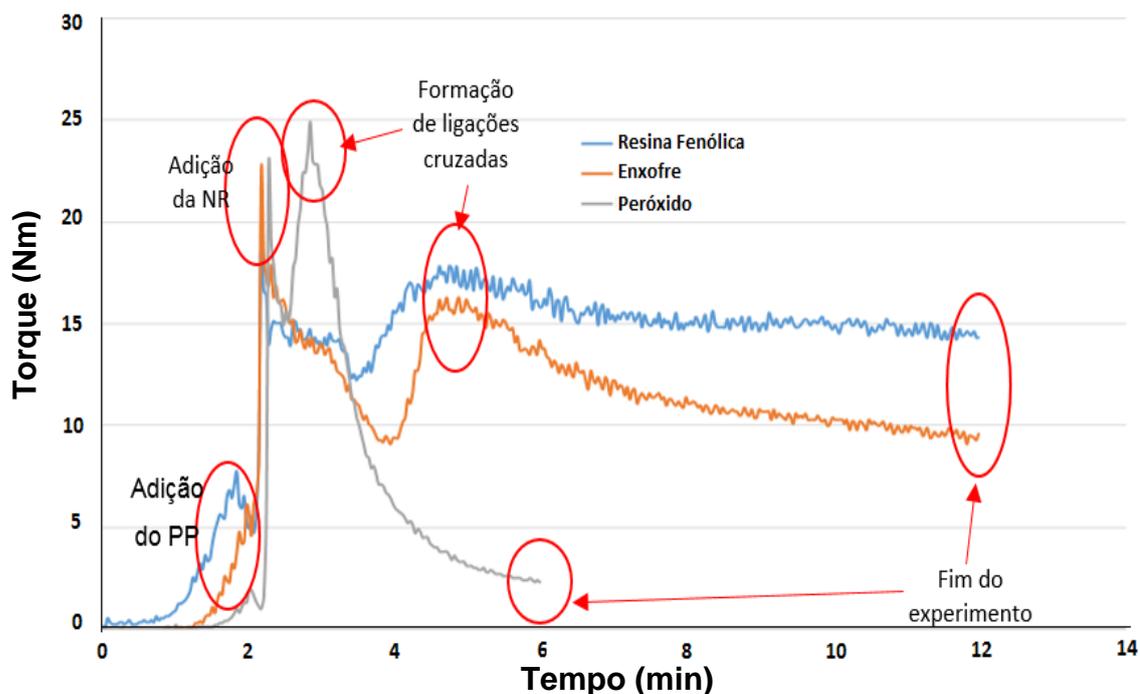


Figura 4.24 – Variação de torque dos TPVs-(NR+PP) 60/40 e PP-H201.

Resultados semelhantes foram encontrados nos estudos de Nakason [19] onde os valores mais baixos de torque depois da vulcanização foram obtidos pelo peróxido.

4.2.1.2 Análise de DSC

Os valores de T_c , T_m e X_c dos TPVs-(NR+PP) 60/40 com diferentes sistemas de vulcanização (enxofre, peróxido, resina fenólica) são apresentados na Tabela 4.16. Observa-se que existem diferenças apreciáveis nos valores de T_c , T_m

Comparando-se as temperaturas de fusão das placas obtidas com os sistemas de vulcanização, a sequência observada foi: Sistema resina fenólica>Sistema enxofre>Sistema peróxido, que é a mesma sequência

observada nas diferenças de temperaturas T_m - T_c e na temperatura de cristalização.

Tabela 4.16 – Valores de T_c , T_m e X_c dos TPVs-(NR+PP) 60/40 com diferentes sistemas de vulcanização (enxofre, peróxido, resina fenólica).

	T_c PP (°C)	T_m PP (°C)	ΔH_f PP (J/g)	X_c PP (%)	$T_m - T_c$ PP (°C)
TPV-sistema enxofre	115	164	41,2	49,2	49
TPV- sistema peróxido	114	152	28,5	34,0	38
TPV- sistema resina fenólica	114	166	38,4	45,8	52
PP-H 201	116	165	109,1	52,1	49

Nas Figura 4.25 e Figura 4.26 são apresentadas as curvas de DSC dos TPVs-(NR+PP) 60/40, observa-se pouca diferença nos valores de T_c e diferenças apreciáveis nos valores de T_m , principalmente com os TPVs com resina fenólica, associado a um maior nível de entrecruzamento.

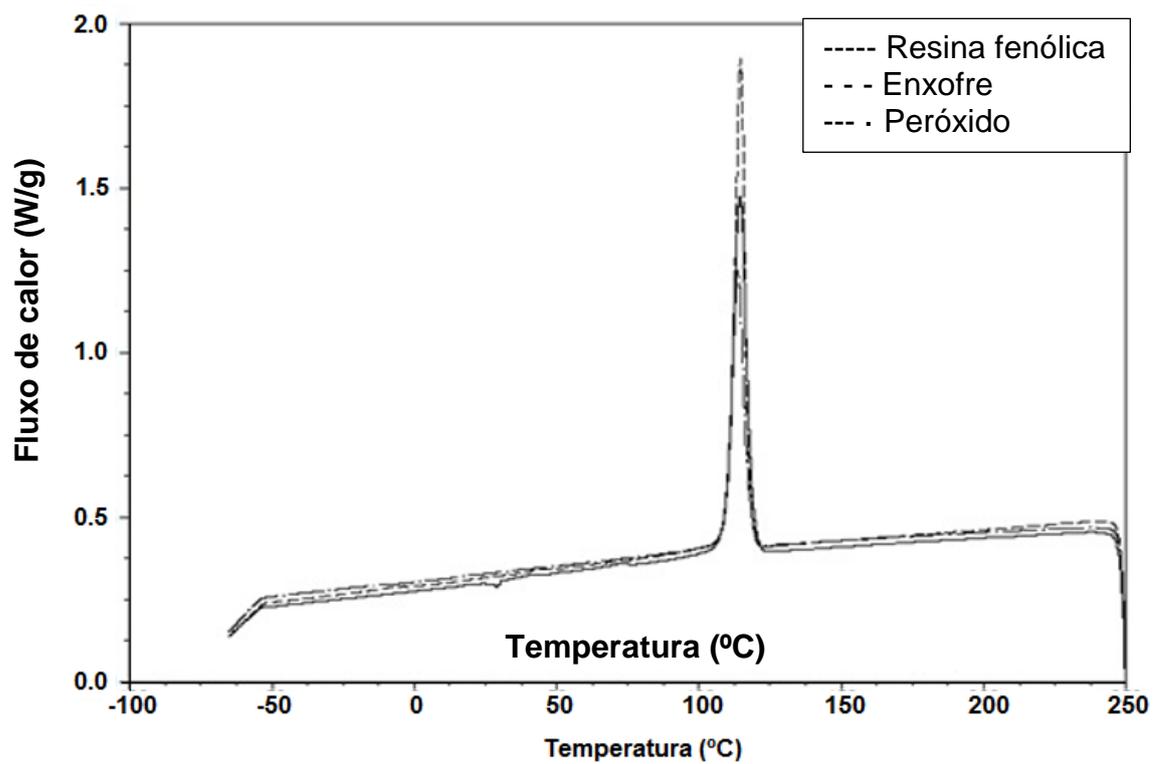


Figura 4.25 – Curvas de resfriamento dos Curva de DSC do TPV-(NR+PP) 60/40 para diferentes sistemas de vulcanização e PP-H201.

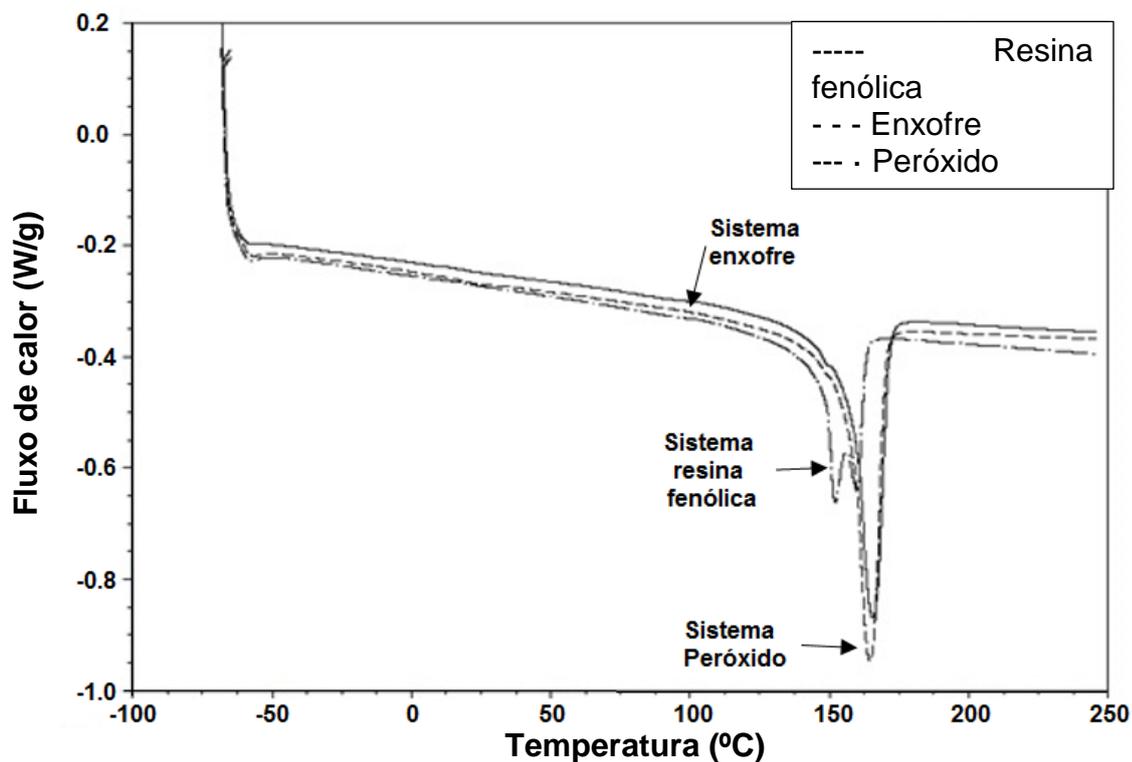


Figura 4.26 – Curvas de segundo aquecimento de DSC do TPV-(NR+PP) 60/40 para diferentes sistemas de vulcanização e PP-H201.

4.2.1.3 Análise de DMA

Na Tabela 4.17 são apresentados os valores de módulo de armazenamento, módulo de perda, $\tan \delta$ e os valores de Tg1 e Tg2 correspondentes a cada um dos TPVs-(NR+PP)60/40. Observa-se que os maiores valores de $\tan \delta$ foram do sistema peróxido e o menor valor foi com o sistema de enxofre. Existe variação apreciável nos valores de Tg1 e Tg2, associada ao tipo de entrecruzamento. Onde o maior valor de Tg2 foi do sistema enxofre e o menor valor foi do sistema resina fenólica. O maior valor de Tg1 foi do sistema peróxido e o menor valor foi do sistema resina fenólica.

Tabela 4.17 – Valores de módulo de armazenamento, módulo de perda, $\tan \delta$ e os valores de Tg1 e Tg2 dos TPVs-(NR+PP) 60/40.

	Módulo de Armazenamento Máx (MPa)	Módulo de Perda Máx (MPa)	$\tan \delta$	Tg1 (°C) NR	Tg2 (°C) PP
TPV-sistema enxofre	500 (-62°C)	160 (-62°C)	0,308	-62	10
TPV-sistema peróxido	210 (-61°C)	80 (-61°C)	0,416	-61	8
TPV-sistema resina fenólica	765 (-62°C)	300 (-62°C)	0,390	-62	5
PP-H 501 HC	2875 (-8°C)		0,050	-	8

A curva de DMA para TPV (NR + PP) 60/40, preparados com diferentes sistemas de vulcanização, através de uma gama de temperaturas é apresentada nas Figura 4.27 a Figura 4.29. Os gráficos podem ser divididos em três zonas distintas: Vítrea (Temperatura < -63 ° C), de transição (Temperatura entre -63 ° C a -18 ° C) e borrachosa (temperatura maior que -18 ° C).

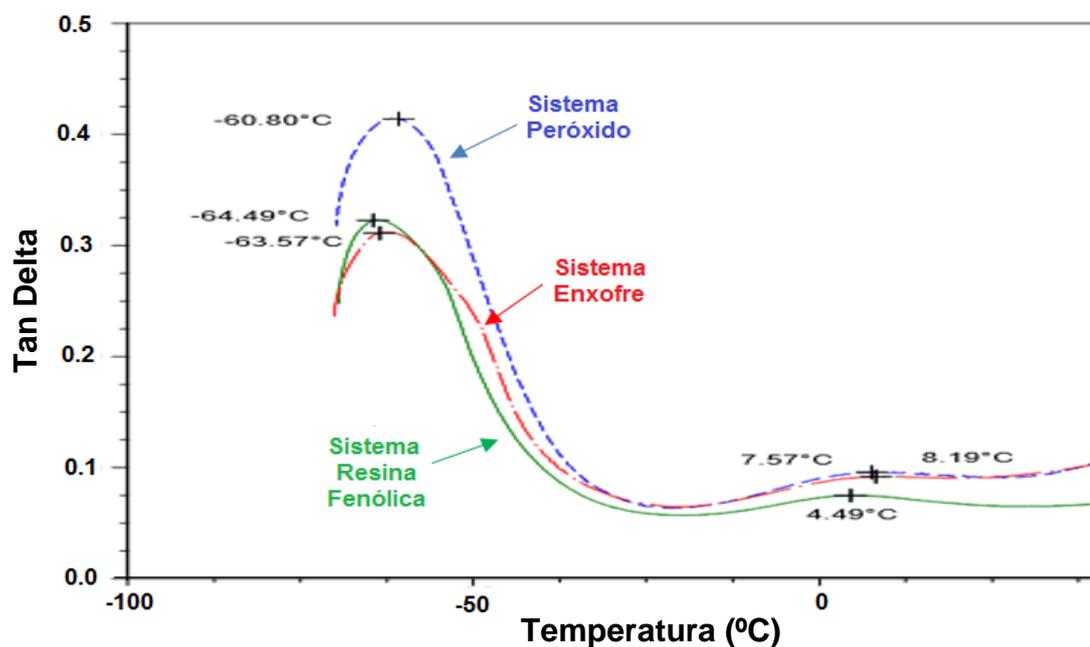


Figura 4.27 – $\tan \delta$ dos TPVs-(NR+PP) 60/40 com diferentes sistemas de vulcanização (enxofre, peróxido e resina fenólica) e PP-H201.

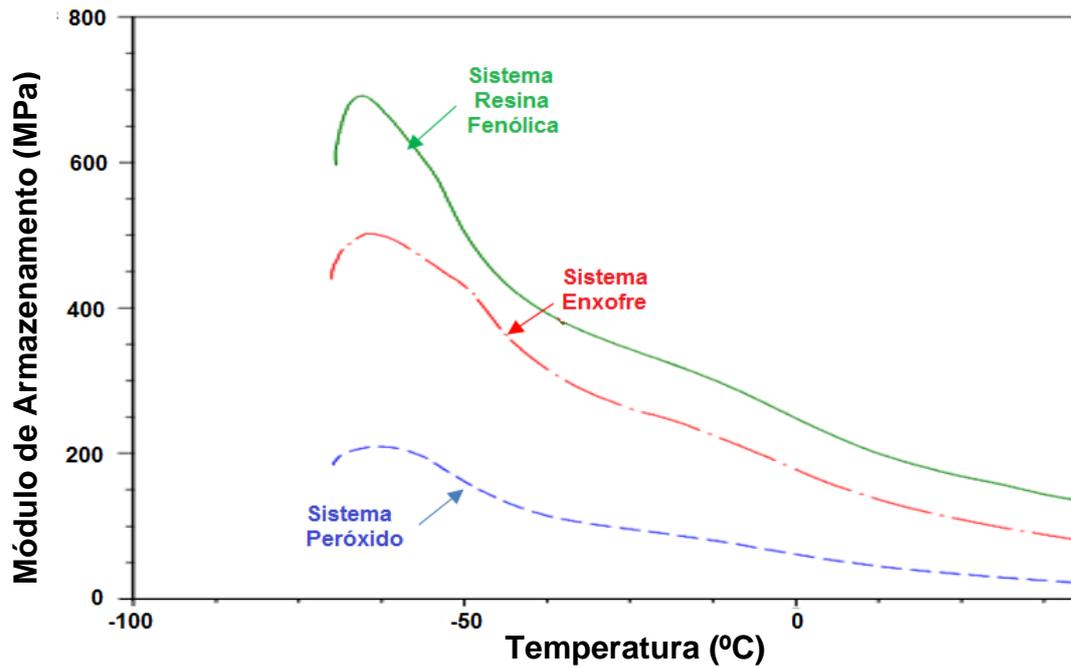


Figura 4.28 – Comportamento de módulo de armazenamento do TPVs- (NR+PP) 60/40 com diferentes sistemas de vulcanização (enxofre, peróxido e resina fenólica) e PP-H201.

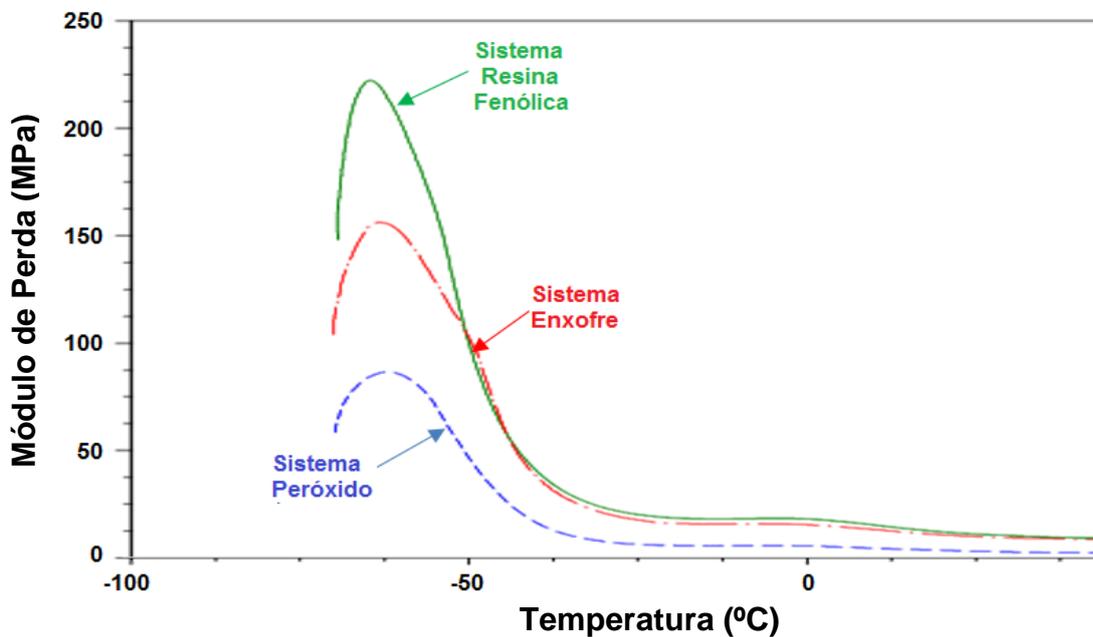


Figura 4.29 – Comportamento de módulo de perda do TPVs-(NR+PP) 60/40 com diferentes sistemas de vulcanização (enxofre, peróxido e resina fenólica) e PP-H201.

A partir das Figura 4.27 a Figura 4.29, é evidente que a temperatura de transição vítrea (T_g) e a altura pico de $\tan \delta$ são influenciados pelos sistemas de reticulação nos TPVs, nas zonas vítrea, de transição e borrachosa; com variação de T_g , entre $-64,49^\circ \text{C}$ (sistema de resina fenólica) a $-60,80^\circ \text{C}$ (sistema de Peróxido), $\tan \delta$ entre 0,42 (sistema de Peróxido) e 0,31 (sistema de enxofre).

O desempenho módulo armazenamento E' (Figura 4.28), para TPVs com diferentes sistemas de reticulação, mostra variações significativas em toda faixa de temperatura analisada.

A densidade de entrecruzamento (n) dos TPVs foi calculada com a seguinte equação:

$$n = E'/RT \quad (4.1)$$

Onde: E' : Módulo de armazenamento (obtido dos gráficos de DMA a 18°C)

R: Constante universal dos gases ($8,31 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}\cdot\text{K}$)

T: Temperatura ($^\circ\text{K}$)

Os valores de densidade de entrecruzamento foram de $3,3 \times 10^{-2} \text{ mol}/\text{m}^3$ para TPV com sistema peróxido, $10,3 \times 10^{-2} \text{ mol}/\text{m}^3$ para TPV com sistema enxofre e $13,6 \times 10^{-2}$ para TPV com sistema resina fenólica. Confirmando-se que na região borrachosa os maiores valores de densidade de entrecruzamento correspondem aos TPVs com resina fenólica.

4.2.1.4 Ensaio de tração

Na Figura 4.30 são apresentadas curvas de tensão-deformação para TPV-(NR+PP) 60/40 com diferentes sistemas de vulcanização: resina fenólica e enxofre. Observa-se que os maiores valores de resistência à tração e deformação na ruptura correspondem aos TPVs com sistema de vulcanização resina fenólica, devido ao tipo de entrecruzamento que acontece com a resina fenólica.

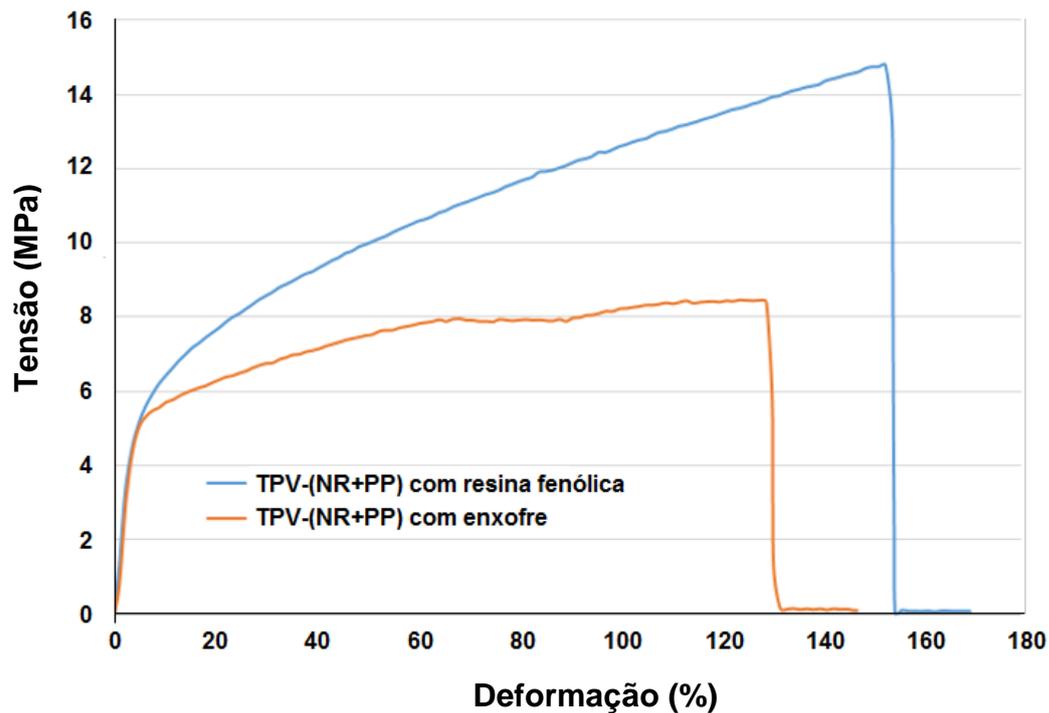


Figura 4.30 – Comportamento de tensão deformação na ruptura para TPVs- (NR+PP) 60/40 diferentes sistemas de vulcanização: resina fenólica e enxofre e PP-H201.

Na Figura 4.31 é apresentada a reação entre resina fenólica (SP-1045) e borracha natural. Os grupos metilol ($-\text{CH}_2\text{OH}$) e hidroxil ($-\text{OH}$) da resina fenólica são ativados com SnCl_2 e calor, reagindo com os sítios insaturados da borracha para produzir uma estrutura de anel cromático [69]. Observando-se que a resina fenólica tem duas ligações com a borracha natural, garantindo maiores valores de tensão.

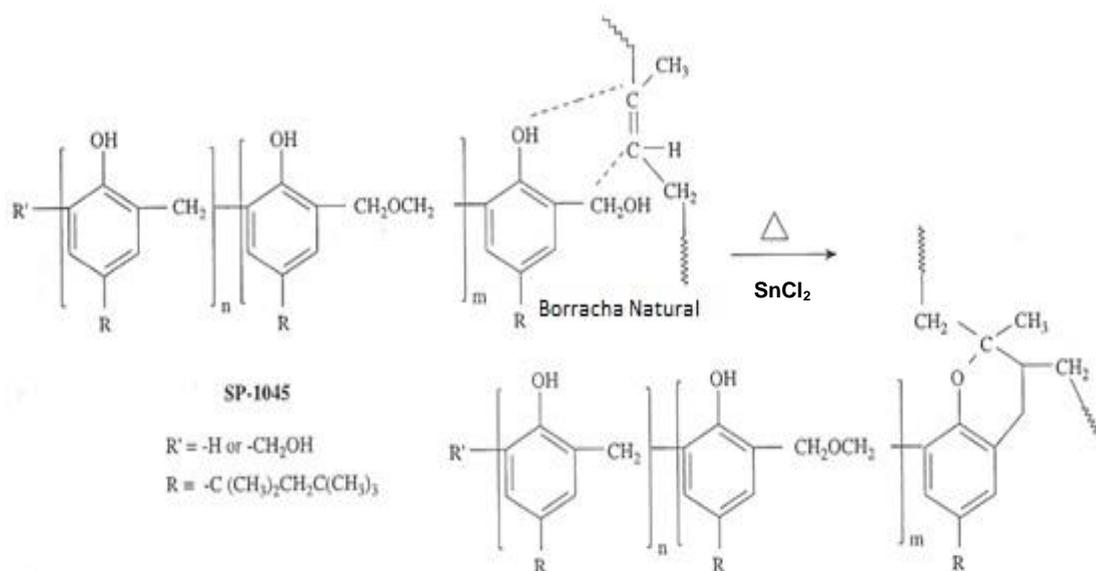


Figura 4.31 – Representação esquemática da reação entre resina fenólica (resina fenólica) e borracha natural. [69]

Resultados similares na tensão na ruptura foram obtidos por varios pesquisadores em TPVs (NR+HDPE) [20], TPV (ENR+PP) [46] e TPV (NR+PP) [50], corroborando com os resultados obtidos neste trabalho.

4.2.1.5 Deformação permanente à compressão

A partir desta etapa, foram estudados os sistemas de vulcanização com resina fenólica e enxofre, devido aos melhores resultados apresentados anteriormente. Os valores de deformação por compressão para duas condições de testes (3 dias – 24°C e 24 h – 70°C) são apresentados na Tabela 4.18.

Os menores valores de deformação permanente à compressão foram obtidos para compostos com resina fenólica como sistema de vulcanização, o que indica melhor desempenho destes TPVs. Além disso, os TPVs-(NR+PP) 80/20 apresentam os melhores resultados devido ao conteúdo de borracha natural, frente aos TPVs-(NR+PP) 70/30. No Apêndice A são apresentados dados para o cálculo de deformação permanente à compressão, de acordo com o requerimento da Norma ASTM D395-03 (reaprovada em 2008) [40].

Tabela 4.18 – Resultados de Deformação permanente à compressão de compostos de borracha natural e TPVs-(NR+PP) para duas condições de testes.

Compostos e TPVs	3 días – 24°C	24 h – 70°C
Composto com enxofre	6,2	51,3
Composto com SP 1045	4,4	72,3
TPV-(70/30) com enxofre	48,8	91,2
TPV-(70/30) com resina fenólica	32,2	67,1
TPV-(80/20) com enxofre	34,3	87,0
TPV-(80/20) com resina fenólica	27,4	52,9

4.2.2 Estudo sistema de reforço mecânico

As formulações dos compostos de borracha natural com diferentes sistemas de vulcanização (enxofre e resina fenólica) e diferentes reforços (negro de fumo, sílica e nanosílica) em phr são apresentados na Tabela 4.19.

Tabela 4.19 – Formulações dos compostos de borracha natural com diferentes sistemas de vulcanização (enxofre e resina fenólica) e diferentes reforços (negro de fumo, sílica e nanosílica) em phr.

Material	1	2	3	5	6	7
	Enxofre	Enxofre	Enxofre	Resina fenólica	Resina fenólica	Resina fenólica
	phr	phr	Phr	phr	phr	Phr
Borracha natural	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Negro de fumo	10	-	-	10		
Sílica	-	10			10	
Nanosílica			5			5
Óxido de zinco	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Ácido esteárico	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
TBBS	0,5	0,5	0,5			
Enxofre	2,0	2,0	2,0			
RESINA FENÓLICA				7	7	7
SnCl ₂				1	1	1
TOTAL	119,5	119,5	114,5	125,0	125,0	120,0

A Figura 4.32 apresenta a variação de torque com o tempo dos TPVs-(NR+PP) 70/30, com sistema de vulcanização enxofre e com diferentes reforços (negro de fumo, sílica e nanosílica) processados a 180°C e 60 rpm. Observa-se que o comportamento dos TPVs com diferentes reforços apresenta um comportamento similar.

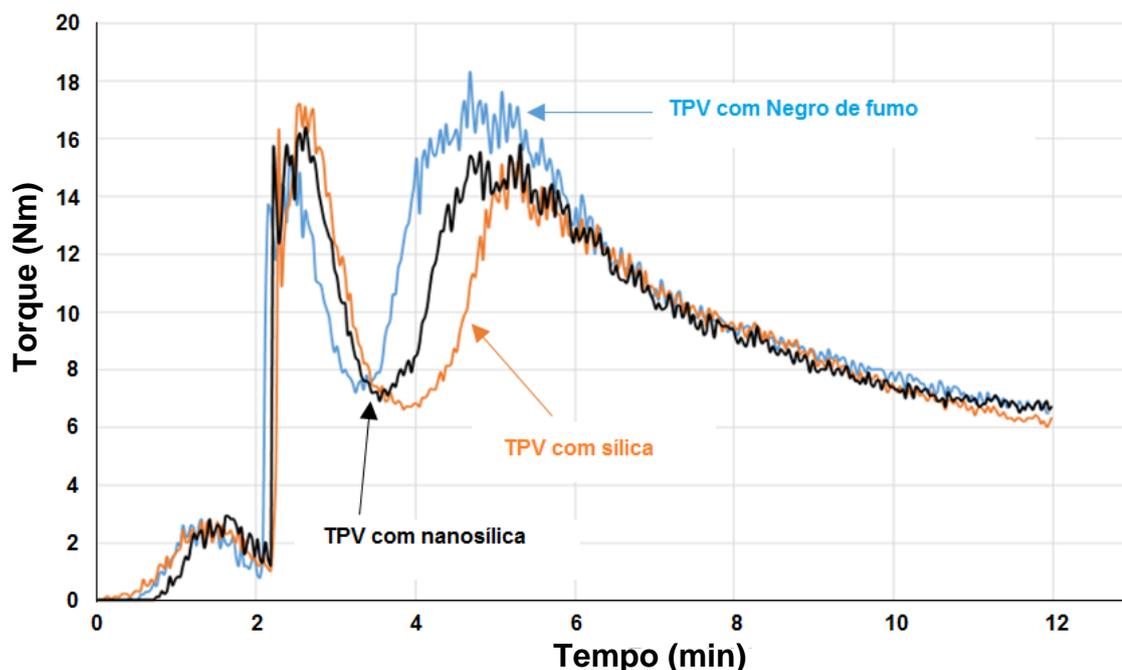


Figura 4.32 – Torque vs tempo de mistura dos TPVs-(NR+PP)-70/30. Vulcanização com enxofre. Negro de fumo, sílica e nanosílica e PP-HP500N.

A Figura 4.33 apresenta a variação de torque com o tempo dos TPVs-(NR+PP) 70/30, com sistema de vulcanização resina fenólica e com diferentes reforços (negro de fumo, sílica e nanosílica) processadas a 180°C e 60 rpm. Observa-se que o comportamento dos TPVs com resina fenólica e com diferentes reforços apresentam comportamentos muito diferentes principalmente antes e depois do pico de entrecruzamento, apresentando os maiores valores de torque no final da mistura para TPVs com nanosílica, devido a que acontece um maior reforço no composto e nos TPVs com nanosílica a causa do seu menor tamanho de partícula que faz com que tenha maior superfície de contato e conseqüentemente de reatividade.

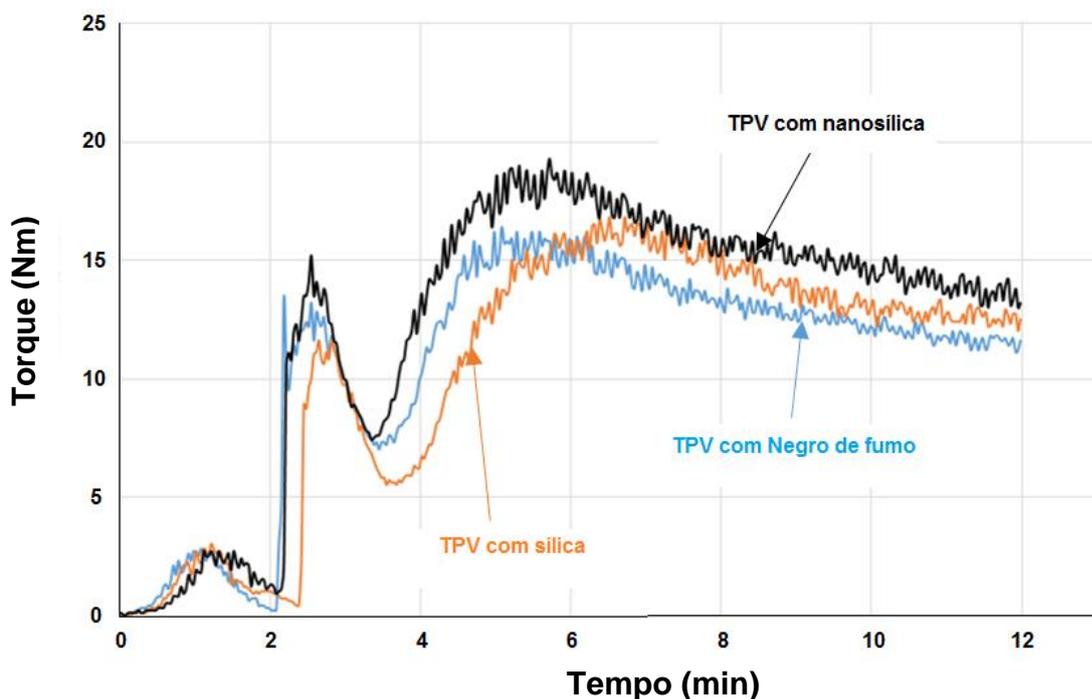


Figura 4.33 – Torque vs tempo de mistura dos TPVs-(NR+PP)-70/30. Vulcanização com resina fenólica. Negro de fumo, sílica e nanosilica, PP-HP500N.

4.2.2.1 Análise de DSC

Na Tabela 4.20 são apresentados os valores de T_c , T_m , ΔH_m , obtidos das curvas de DSC e os valores calculados de grau de cristalinidade (X_c) dos TPVs (NR+PP) 70/30 com diferentes sistemas de reforço (sílica e nanosilica) e com diferentes sistemas de vulcanização (enxofre e resina fenólica) e PP-HP500N. Observa-se que existem diferenças apreciáveis nos valores de X_c (%). Os maiores valores correspondem aos TPVs com enxofre e sílica e os menores valores correspondem aos TPVs com resina fenólica e sílica. Além disso, não existem diferenças apreciáveis nos valores de $T_m - T_c$.

Comparando-se as temperaturas de fusão e cristalinidade das placas obtidas de enxofre e resina fenólica com os sistemas de reforços observa-se que os valores são muito próximos.

Tabela 4.20 – Valores de T_c , T_m , ΔH_f , obtidos das curvas de DSC e os valores calculados de X_c dos TPVs (NR+PP) 70/30 com diferentes sistemas de reforço (sílica e nanosílica) e com diferentes sistemas de vulcanização (enxofre e resina fenólica) e PP-HP500N.

TPVs (NR+PP) 70/30 Com enxofre e resina fenólica, Negro de fumo, sílica e nanosílica	T_c PP (°C)	T_m PP (°C)	ΔH_f PP (J/g)	X_c PP (%)	$T_m - T_c$ PP (°C)
TPV – Enxofre – Negro de fumo	112	163	25,2	40,1	51
TPV – Enxofre – sílica	112	161	25,3	40,4	49
TPV – Enxofre – Nanosílica	112	162	25,0	39,8	50
TPV – resina fenólica – Negro de fumo	113	162	22,8	36,4	49
TPV – resina fenólica - Sílica	114	163	22,3	35,6	49
TPV – resina fenólica - Nanosílica	114	162	23,6	37,6	48
PP HP500N	118	163	94,5	45,2	45

4.2.2.2 Análise de DMA

Na Tabela 4.21 são apresentados os valores de módulo de armazenamento, módulo de perda, $\tan \delta$, T_g1 e T_g2 dos TPVs (NR+PP) 70/30 com diferentes sistemas de reforço (sílica e nanosílica) e com diferentes sistemas de vulcanização (enxofre e resina fenólica) e PP-HP 500N. Observa-se que o maior valor de $\tan \delta$ foi obtido com o TPV com enxofre e sílica e o menor valor foi obtido com TPV com resina fenólica e negro de fumo. Também existem diferenças apreciáveis nos valores de T_g1 e T_g2 .

Tabela 4.21 – Valores de Módulo de armazenamento, módulo de perda, $\tan \delta$, Tg1 e Tg 2 dos TPVs (NR+PP) 70/30 com diferentes sistemas de reforço (negro de fumo, sílica e nanosílica) e com diferentes sistemas de vulcanização (enxofre e resina fenólica) e PP-HP 500N.

TPVs (NR+PP) 70/30 Com enxofre e resina fenólica, Negro de fumo, sílica e nanosílica e PP- HP-500N	Módulo de perda (MPa) Max	Módulo de armazenamento (MPa) Max	Tan δ Max	Tg1 (°C)	Tg2 (°C)
TPV – Enxofre – Negro de fumo	440	745	0,59	-55	-
TPV – Enxofre – sílica	188	289	0,65	-61	-
TPV – Enxofre – Nanosílica	612	380	0,62	-59	8
TPV – resina fenólica – Negro de fumo	78	190	0,41	-62	8
TPV – resina fenólica - Sílica	135	250	0,54	-62	7
TPV – resina fenólica - Nanosílica	155	267	0,58	-62	7
PP-HP-500N	134	2271	0,059	-	5

Nas Figuras 4.34 e Figura 4.35 são apresentadas as curvas de $\tan \delta$ para os TPVs-(NR+PP) 70/30 com diferentes sistemas de reforço (negro de fumo, sílica e nanosílica) e com diferentes sistemas de vulcanização (enxofre e resina fenólica) e PP-HP 500N. Observa-se os picos correspondentes às temperaturas de transição vítrea da borracha e do polipropileno. Na região de transição (-75°C – até -18°C) observa-se pouca variação nos valores de $\tan \delta$ max para TPVs com sistemas de vulcanização enxofre e uma grande diferença de $\tan \delta$ max para os TPVs com sistema de vulcanização resina fenólica principalmente com TPVs com negro de fumo. Uma explicação é a reatividade que existe entre a resina fenólica e o negro de fumo. Na região borrachosa (depois de -18°C até – 150°C) observa-se um pico correspondente a transição do PP que varia de acordo do tipo de sistema de vulcanização empregado.

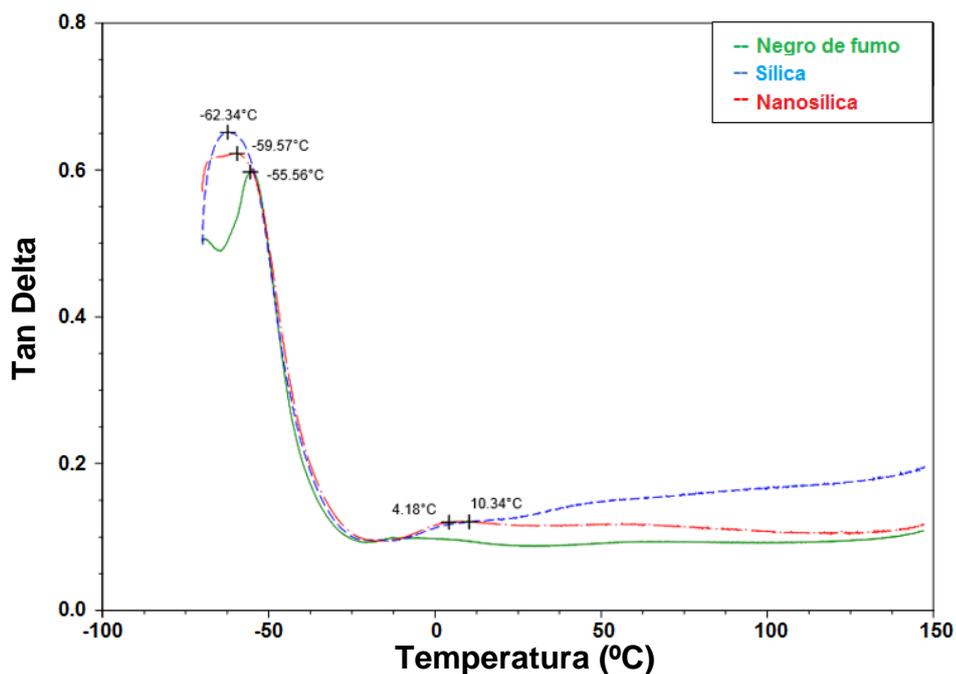


Figura 4.34 – Tan δ para os TPVs-(NR+PP) 70/30 com diferentes sistemas de reforço (negro de fumo, sílica e nanosílica) e sistema de vulcanização enxofre e PP-HP500N.

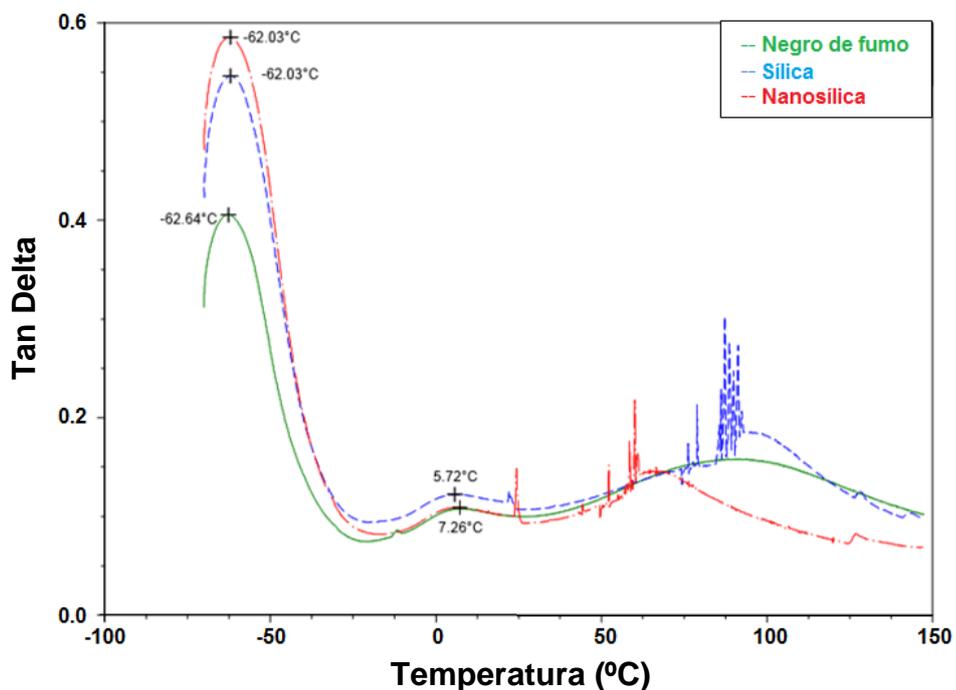


Figura 4.35 – Tan δ dos TPVs-(NR+PP) 70/30 com diferentes sistemas de reforço (negro de fumo, sílica e nanosílica) e sistema de vulcanização resina fenólica e PP-HP500N.

4.2.2.3 Análise de tração

Nas Figura 4.36 e Figura 4.37 e na Tabela 4.22, são apresentadas as curvas de tensão deformação dos TPVs (NR+PP) 70/30 com sistema de vulcanização com enxofre e resina fenólica e com diferentes reforços (negro de fumo, sílica e nanosílica). Observa-se que os valores maiores foram obtidos com TPVs com sistema de vulcanização enxofre e nanosílica, e os TPVs com sistema de vulcanização resina fenólica e Negro de fumo.

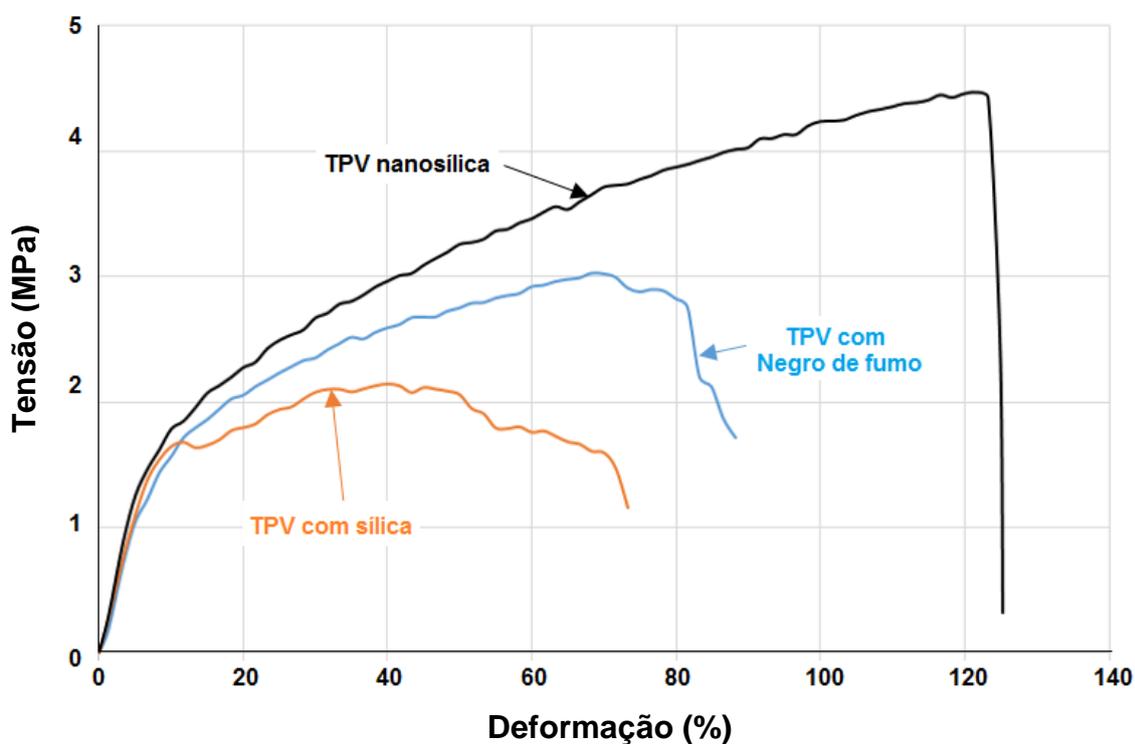


Figura 4.36 – Efeitos do tipo de reforço mecânico (negro de fumo, sílica e nanosílica) na tensão e deformação na ruptura dos TPVs (NR+PP) 70/30 e vulcanização com enxofre e PP-HP500N.

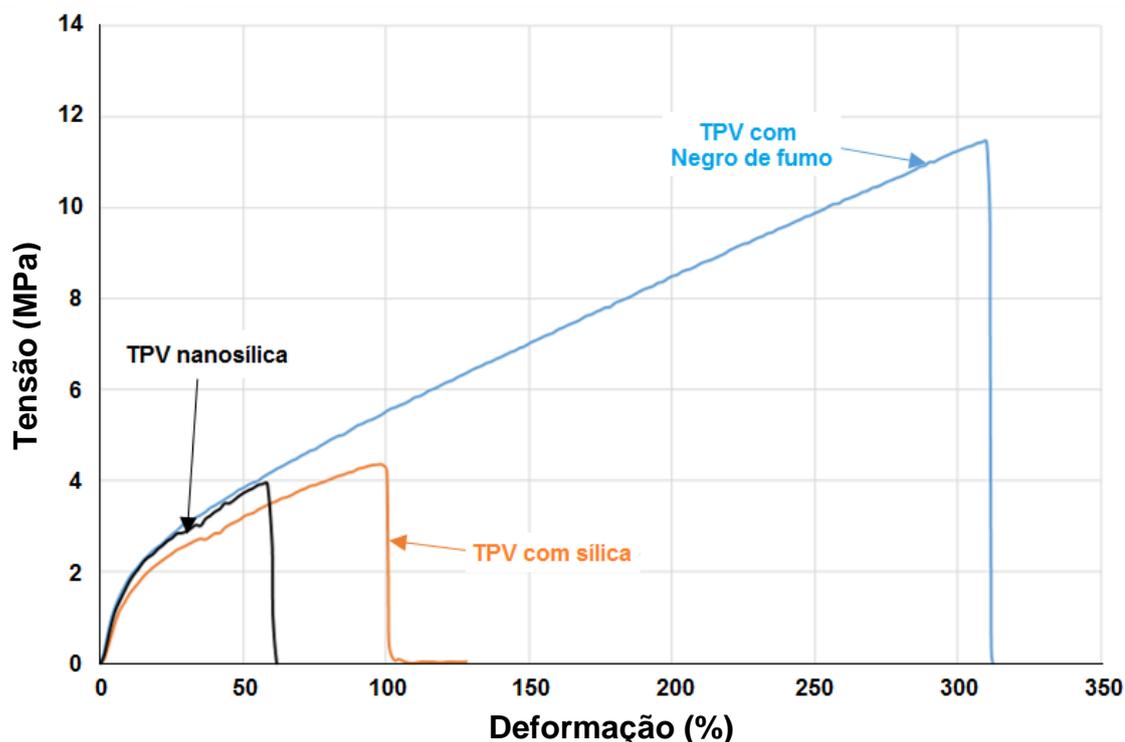


Figura 4.37 – Efeitos do tipo de reforço mecânico (negro de fumo, sílica e nanosílica na tensão-deformação dos TPVs-(NR+PP) 70/30 e vulcanização com resina fenólica e PP-HP500N.

Tabela 4.22 – Resistência à tração (σ_T) e deformação na ruptura (ϵ_R) dos TPVs-(NR+PP) 70/30 com diferentes tipos de reforços mecânicos e vulcanização com resina fenólica ou enxofre.

TPVs	σ_T (MPa)	ϵ_R (%)
S-NF (a)	3,0	88,3
S-SiO ₂ (b)	2,1	73,3
S-nSiO ₂ (c)	4,5	125,4
RF-NF (d)	11,4	340,0
RF-SiO ₂ (e)	4,4	98,3
RF-nSiO ₂ (f)	3,9	58,3

- (a) S-NF: TPVs com enxofre e negro de fumo.
 (b) S-SiO₂: TPVs com enxofre e sílica.
 (c) S-nSiO₂: TPVs com enxofre e nanosílica.
 (d) RF-NF: TPVs com resina fenólica e negro de fumo.
 (e) RF-SiO₂: TPVs com resina fenólica e sílica.
 (f) RF-nSiO₂: TPVs com resina fenólica e nanosílica.

O negro de fumo apresenta na sua superfície várias impurezas devido a seu processo de manufatura, que incluem funções oxigenadas e carbonos de dupla ligação que reagem com enxofre, poliolefinas e radicais promovendo a ligação química entre a superfície do negro de fumo e o polímero [36].

Na Figura 4.38 apresentam-se as funções químicas da superfície do negro de fumo. Uma explicação dos maiores valores de tensão na ruptura obtidos em TPVs com negro de fumo e resina fenólica é devido a que a resina fenólica reage com os grupos funcionais do negro fumo contribuindo a aumentar os valores de tensões no sistema negro de fumo resina fenólica.

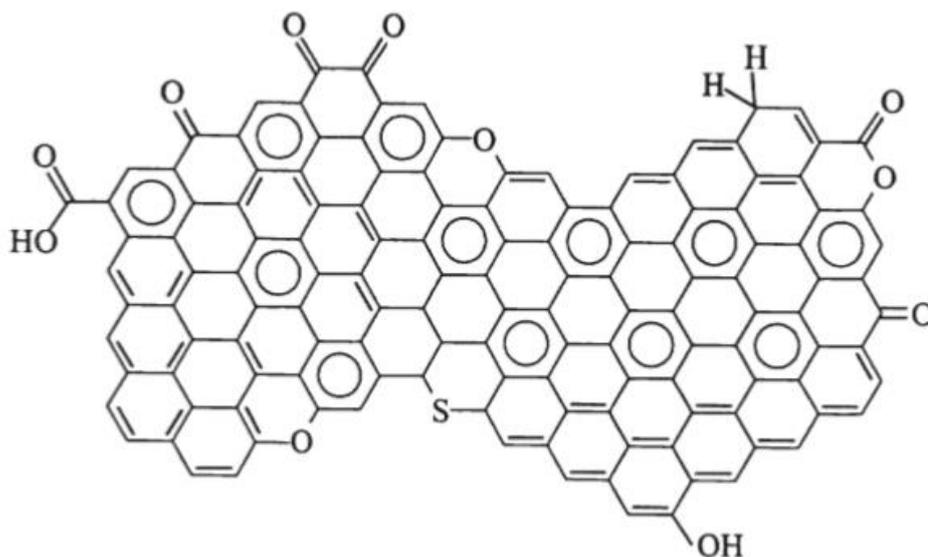


Figura 4.38 – Funções químicas na superfície do negro fumo [36].

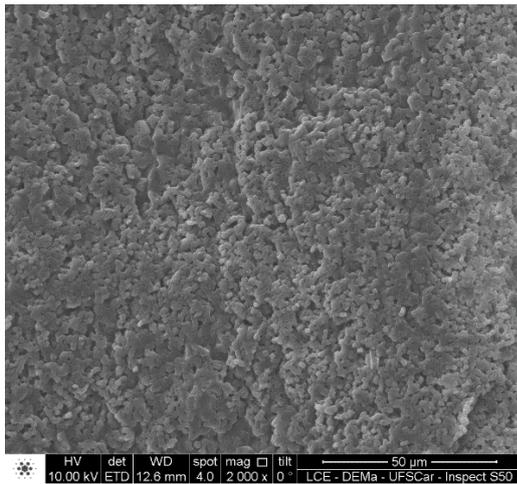
4.2.2.4 Análise morfológica

Micrografias de MEV dos TPVs (NR+PP) 70/30, com vários tipos de reforços são apresentados nas Figura 4.39 e Figura 4.40. No preparo das amostras, o PP foi solubilizado com xileno a quente, por tanto a fase dispersa foi extraída.

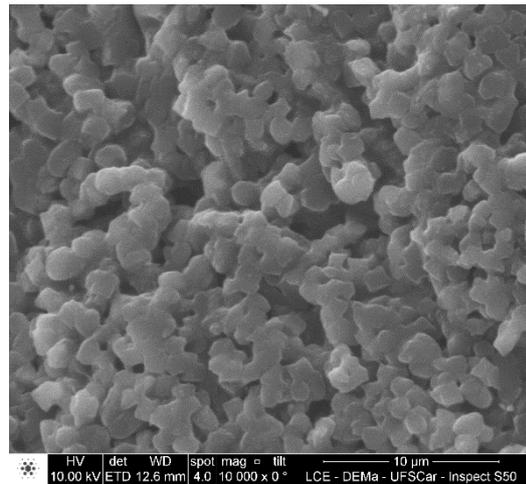
A morfologia da fase borrachosa nos TPVs estudados apresentou domínios esféricos de tamanho micrométrico da fase vulcanizada dispersa na matriz PP. Domínios esféricos de borracha também foram obtidos no trabalho de Nakason e colaboradores [22].

Observou-se que a morfologia dos TPVs apresentou domínios de borracha vulcanizada dispersa na matriz de PP, com tamanhos de diâmetro médio da fase dispersa entre 1,173 e 1,531 μm nos TPVs vulcanizados com enxofre e de 1,040 a 1,237 μm nos TPVs vulcanizados com resina fenólica, ou seja, que os TPVs vulcanizados com resina fenólica apresentam domínios menores que os TPVs vulcanizados com enxofre. Pequenos domínios de borracha vulcanizada resultam em uma maior área interfacial e em uma força interfacial maior entre os domínios da borracha e a fase contínua de PP [16]. TPVs com sistema de resina fenólica como agente de vulcanização apresentaram maiores de resistência à tração do que os TPVs vulcanizados com enxofre (Tabela 4.22). Esses resultados de resistência mecânica maiores para os TPVs com sistema de vulcanização de resina fenólica podem ser explicados tanto pelo tamanho menor dos domínios de borracha, quanto pela capacidade de reação da resina fenólica com o PP.

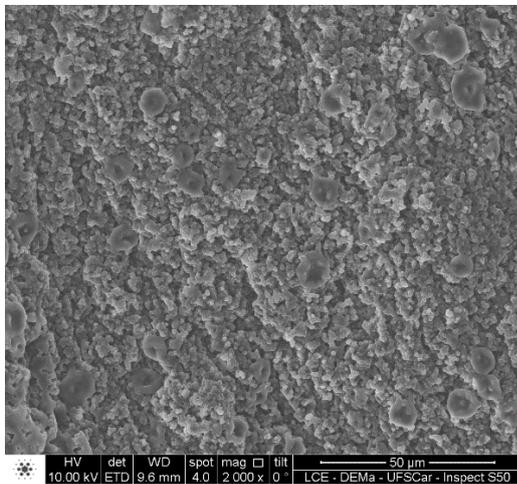
O PP tem capacidade de reagir com as moléculas de resina fenólica para formar um Ph-PP (polipropileno fenolicamente modificado). Estas resinas fenólicas são capazes de fazer uma ligação entre as moléculas de NR e PP na interfase promovendo-se uma maior adesão interfacial [16].



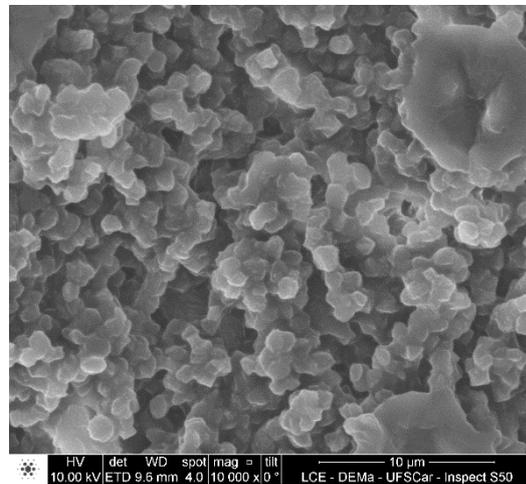
TPV-(NR+PP) enxofre + 10 phr NF



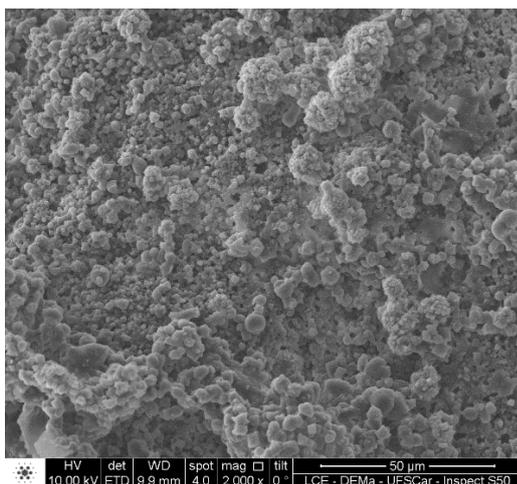
TPV-(NR+PP) enxofre + 10 phr NF



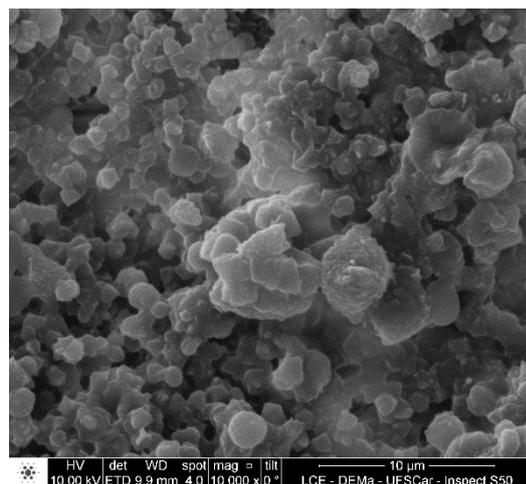
TPV-(NR+PP) enxofre + 10 phr Sílica



TPV-(NR+PP) enxofre + 10 phr Sílica

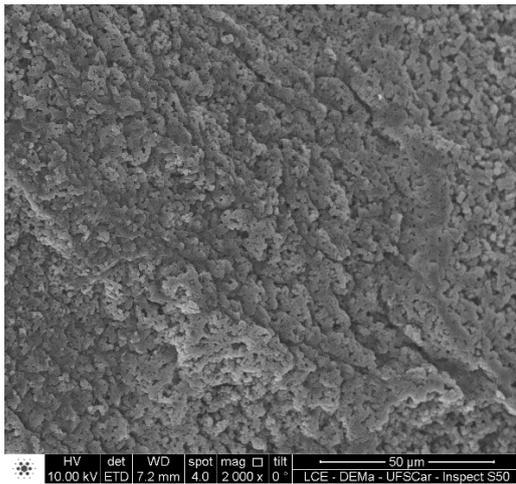


TPV-(NR+PP) enxofre + 5 phr Nanosílica

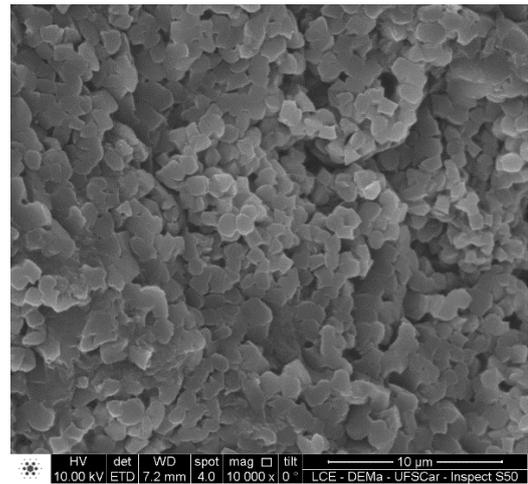


TPV-(NR+PP) enxofre + 5 phr Nanosílica

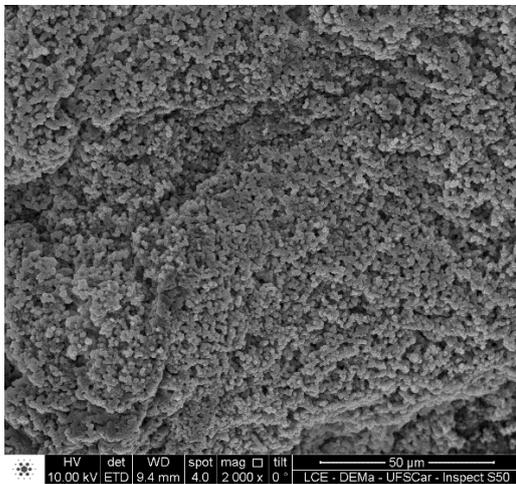
Figura 4.39 – MEV dos TPVs (NR+PP) 70/30 com sistema de vulcanização enxofre e diferentes cargas (negro de fumo, sílica e nanosílica). PP-HP500N.



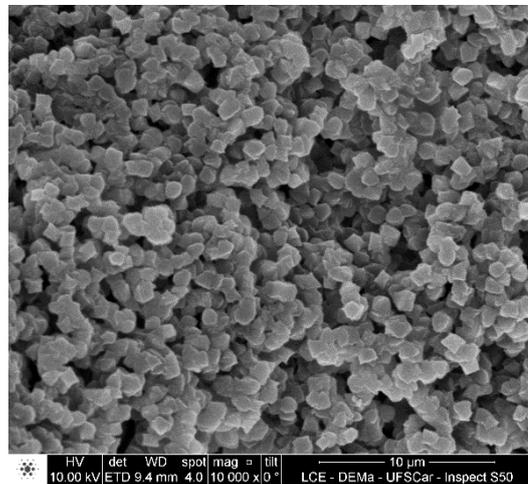
TPV-(NR+PP) Resina Fenólica + 10 phr CB



TPV-(NR+PP) Resina Fenólica + 10 phr NF



TPV-(NR+PP) Resina Fenólica + 10 phr Sílica



TPV-(NR+PP) Resina Fenólica + 10 phr Sílica

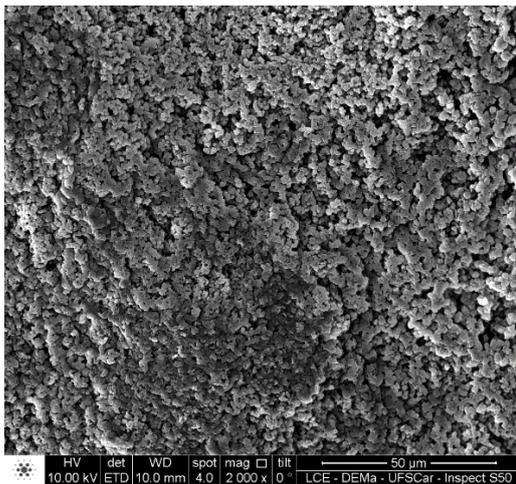
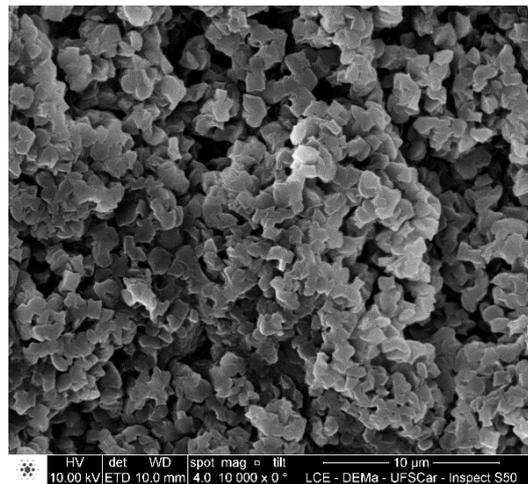
TPV-(NR+PP) Resina Fenólica + 5 phr
NanosílicaTPV-(NR+PP) Resina Fenólica + 5 phr
Nanosílica

Figura 4.40 – MEV dos TPVs (NR+PP)70/30 com sistema de vulcanização resina fenólica e diferentes cargas (negro de fumo, sílica e nanosílica) e PP-HP500N.

4.2.2.5 Análise de Variância (ANOVA)

ANOVA é uma coleção de modelos estatísticos no qual a variância amostral é particionada em diversos componentes devido a diferentes fatores (variáveis), que nas aplicações estão associados a um processo, produto ou serviço. Neste trabalho foram avaliados os efeitos dos agentes de vulcanização (resina fenólica e enxofre) e os agentes de reforço (sílica, nanosílica e negro de fumo).

Na Figura 4.41 são apresentados o comportamento dos diâmetros dos domínios de NR nos TPVs reforçados, com um intervalo de confiança de 95%.

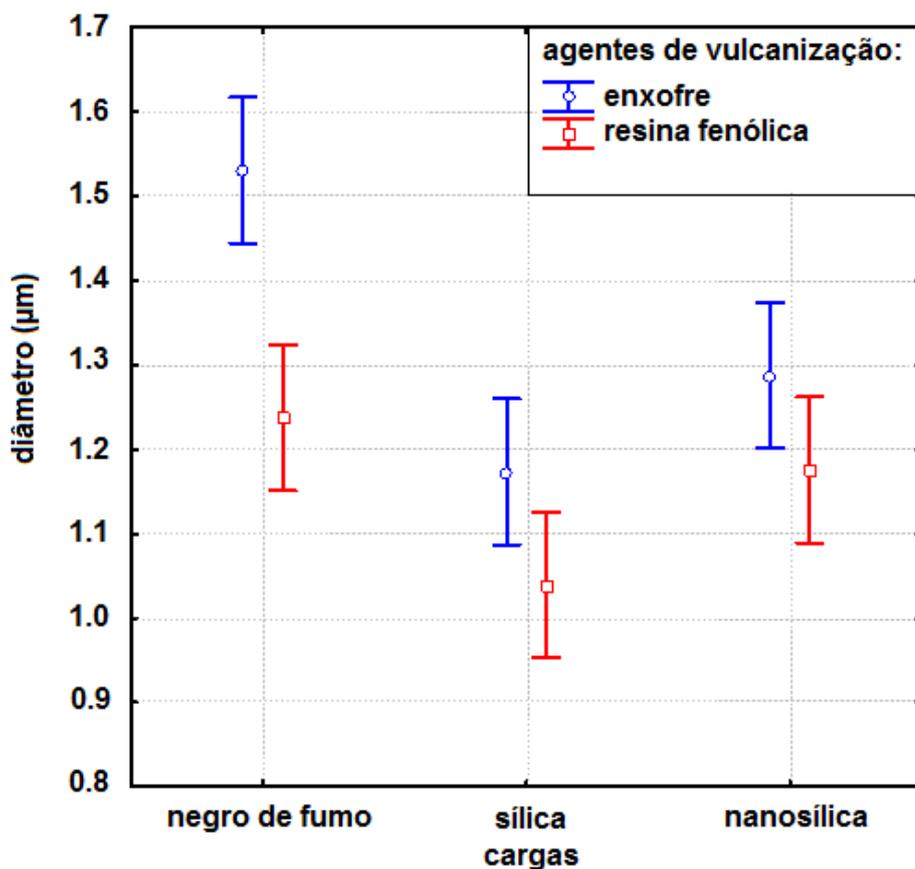


Figura 4.41 – Comportamento dos diâmetros dos domínios de NR nos TPVs dos diferentes reforços.

Na Tabela 4.23 são apresentados os resultados dos diâmetros de acordo a diferentes tipos de tratamentos.

Tabela 4.23 – Resultados dos diâmetros dos domínios de NR nos TPVs de acordo a diferentes tipos de tratamentos.

TPVs	Diâmetro Médio (μm)	Desvio-padrão (μm)	Diâmetro Mínimo (μm)	Diâmetro Máximo (μm)
Resina fenólica sílica (RF+Si)	1,040	0,189	0,759	1,616
Enxofre sílica (E+Si)	1,232	0,240	0,855	1,609
Resina fenólica nano sílica (RF+NS)	1,123	0,215	0,425	1,821
Resina fenólica negro fumo (RF+NF)	0,603	0,291	0,441	0,765
Enxofre nano sílica (E+NS)	1,288	0,422	0,657	2,475
Enxofre negro fumo (E+NS)	1,531	0,248	1,112	2,222

Analisando todos os resultados de morfologia, observou-se que:

1. De acordo com ANOVA, houve interação entre os agentes de vulcanização e as cargas.
2. O sistema com sílica e resina fenólica apresentou o menor diâmetro diâmetros dos domínios de NR nos TPVs.
3. O enxofre com negro de fumo apresenta o maior diâmetro diâmetros dos domínios de NR nos TPVs.
4. A nanosílica não apresentou diferenças significativas nos diâmetros dos domínios de NR nos TPVs.
5. Não há diferença significativa nos diâmetros dos domínios de NR nos TPVs entre a nanosílica, sílica vulcanizada com enxofre e negro de fumo vulcanizado com resina fenólica.

4.2.2.5.1. Análise de Variância (ANOVA) da resistência à tração nos TPVs estudados com diferentes cargas

Na Tabela 4.24 e Figura 4.42 estão os valores da resistência à tração e seu desvio padrão dos TPVs com seus respectivos tipos de carga.

Tabela 4.24 – Valores da resistência à tração (σ_T) e seu desvio padrão dos TPVs com seus respectivos tipos de carga.

TPVs	Min	Max	Média	Desvio-padrão
Resina fenólica negro fumo	10,37	11,41	10,89	0,73
Resina fenólica sílica	3,90	4,35	4,12	0,31
Enxofre nano sílica	3,78	4,46	4,12	0,49
Resina fenólica nano sílica	2,94	3,83	3,39	0,63
Enxofre negro fumo	2,74	2,89	2,82	0,11
Enxofre sílica	1,74	2,13	1,94	0,27

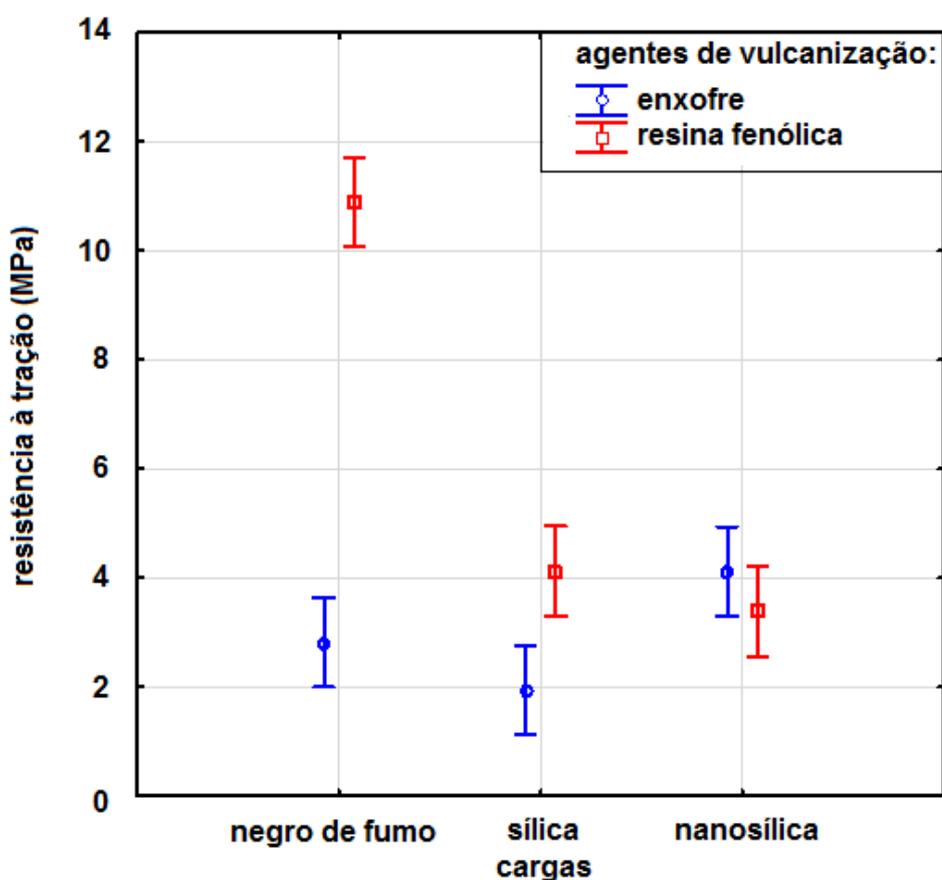


Figura 4.42 – Resistência à Tração das diferentes composições com negro de fumo, sílica e nanosílica, vulcanizadas com enxofre ou resina fenólica.

A mistura de negro fumo com resina fenólica apresentou resistência à tração média significativamente superior as demais. Isto devido à superfície ativa quimicamente do negro de fumo que reage com a resina fenólica. A superfície química do negro de fumo é alta devido ao processo de produção de

negro de fumo a qual inclui impurezas de origem orgânico e mineral. [50-52]. Fabish e colaboradores [53] fizeram um estudo sobre a função da superfície química do negro de fumo. As impurezas orgânicas são principalmente polihidrocarbonetos aromáticos [54]. Inicialmente foram observadas as funções oxigenadas na superfície de negro de fumo [55] e posteriormente caracterizadas completamente por HP Boehm [56]. A interação entre negro de fumo e borracha natural foi considerada a consequência da reação química entre os grupos ácidos da superfície do negro de fumo e as frações básicas presentes na estrutura da borracha natural [57, 58].

4.2.2.5.2. Análise de Variância (ANOVA) da deformação na ruptura (ϵ_r) nos TPVs estudados com diferentes cargas

A seguir apresentam-se os resultados de deformação na ruptura (ϵ_r) dos TPVs estudados com diferentes cargas. Na Tabela 4.25 estão os valores da deformação na ruptura (ϵ_r) e seu desvio padrão dos TPVs com seus respectivos tipos de carga. Na Figura 4.43 são apresentados os resultados de análise de variância da deformação na ruptura (ϵ_r) dos TPVs estudados com diferentes cargas.

Tabela 4.25 – Valores da deformação na ruptura (ϵ_r) e seu desvio padrão dos TPVs com seus respectivos tipos de carga.

TPVs	ϵ_r (%) Média	Desvio- padrão (%)	ϵ_r (%) Min	ϵ_r (%) Max
Resina fenólica negro fumo	305,84	1,18	305,00	306,67
Enxofre nano sílica	118,34	2,35	116,67	120,00
Resina fenólica sílica	75,84	27,10	56,67	95,00
Enxofre negro fumo	68,34	4,72	65,00	71,67
Resina fenólica nano sílica	60,83	3,54	58,33	63,33
Enxofre sílica	37,50	5,90	33,33	41,67

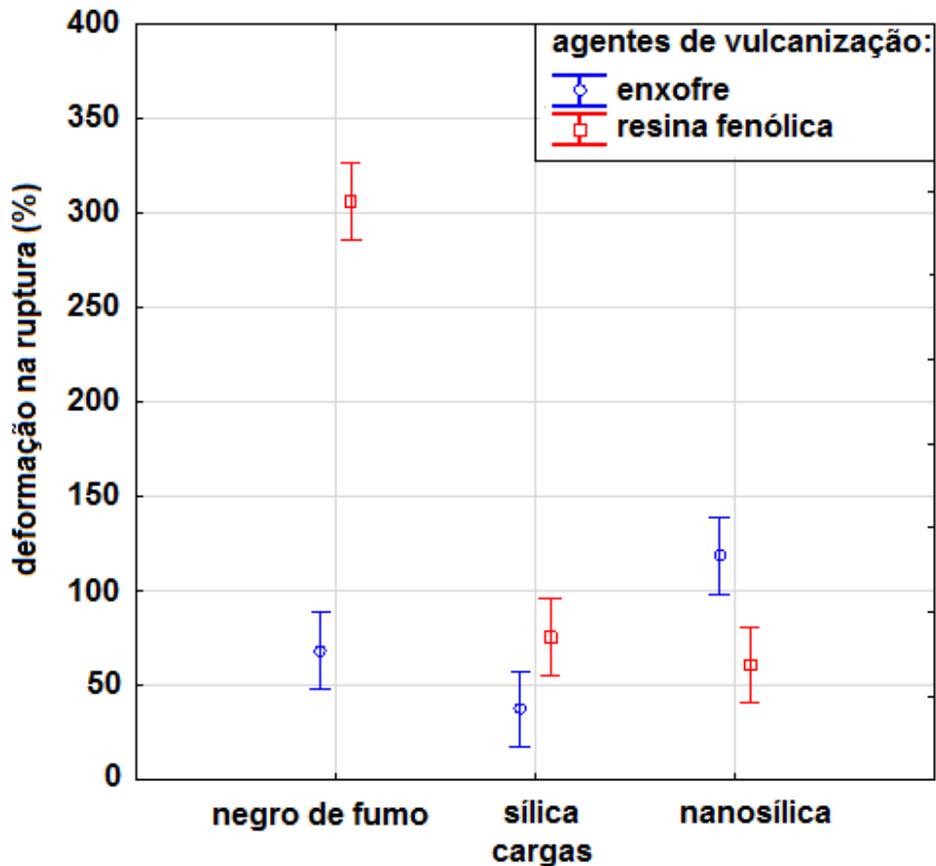


Figura 4.43 – Deformação na ruptura das diferentes composições com negro de fumo, sílica e nanosílica, vulcanizadas com enxofre ou resina fenólica.

Com relação à deformação na ruptura, a análise de variância forneceu os seguintes indicativos:

1. A resina fenólica com negro de fumo apresentou maior deformação na ruptura do que todas as demais composições;
2. A composição vulcanizada com enxofre e nanosílica apresentou o segundo maior médio observado para a deformação na ruptura. Neste caso, a nanosílica é uma carga que demonstrou desempenho apropriado para este tipo de TPV.
3. Houve interação significativa entre os agentes de vulcanização e as cargas, para resistência à tração e deformação na ruptura.
4. O menor desempenho com relação à deformação na ruptura foi de enxofre com sílica.

Considerando todas as formulações estudadas, a que apresentou maior desempenho em conjunto foi o TPV 70/30 NR+PP vulcanizado com resina fenólica com negro de fumo.

4.2.3 Estudo de aditivos antioxidantes

De acordo com Morton [58] os antioxidantes são substâncias usadas para reduzir os processos de envelhecimento. Sua função é retardar a deterioração dos produtos de borracha, que pode ocorrer através de reações com materiais que catalisam à falha da borracha, como por exemplo oxigênio, ozônio, luz, calor, radiação e “flexing” (“*flex fatigue*”) [57].

Baseado nos resultados dos sistemas de reforço, foi estudado o sistema de antioxidantes utilizando enxofre, resina fenólica e negro de fumo e nanosílica nos TPVs. As formulações dos compostos de borracha natural com diferentes sistemas de vulcanização (enxofre e resina fenólica) e diferentes reforços (negro de fumo e nanosílica) com o sistema antioxidante (TMQ+6PPD) em phr são apresentados na Tabela 4.26; com o objeto de avaliar o comportamento dos antioxidantes (TMQ+6PPD) nos TPVs (NR+PP).

Tabela 4.26 – Formulações dos compostos de borracha natural com diferentes sistemas de vulcanização (enxofre e resina fenólica) e diferentes reforços (negro de fumo e nanosílica) com o sistema antioxidante (TMQ + 6PPD).

Material	Enxofre	Enxofre	Resina fenólica	Resina fenólica
	phr	phr	phr	phr
Borracha natural	100,0	100,0	100,0	100,0
Negro de fumo	10,0	-	10,0	-
Nanosílica		5,0	-	5,0
Óxido de zinco	5,0	5,0	5,0	5,0
Ácido esteárico	2,0	2,0	2,0	2,0
TBBS	0,5	0,5	-	-
Enxofre	2,0	2,0	-	-
Resina fenólica	-	-	7,0	7,0
SnCl ₂	-	-	1,0	1,0
TMQ	1,0	1,0	1,0	1,0
6PPD	2,0	2,0	2,0	2,0
TOTAL	122,5	117,5	128,0	123,0

As Figura 4.44 e Figura 4.45 apresentam a variação de torque com o tempo dos TPVs-(NR+PP) 70/30 com enxofre, resina fenólica, nanosilica e negro de fumo, processadas a 180°C e 60 rpm e o comportamento da temperatura de mistura durante o processo. Observou-se uma estabilidade da temperatura depois dos 6 min de mistura e uma tendência a diminuição do torque depois das formações de ligações cruzadas nos últimos minutos, principalmente nos TPVs com negro de fumo. Os maiores valores de torque apresentam-se no sistema resina fenólica e nanosilica. No Apêndice B apresentam-se as figuras com a variação do torque com o tempo dos TPVs (NR+PP)

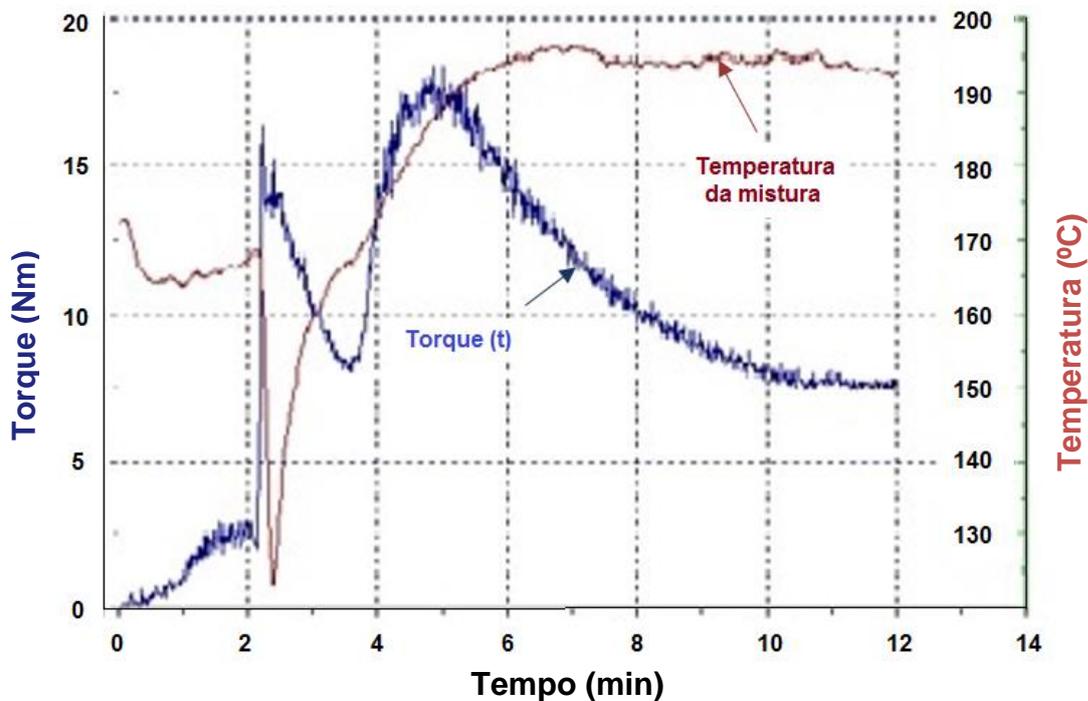


Figura 4.44 – Torque vs tempo de mistura de TPV-(NR+PP)-70/30. Vulcanização com enxofre. Negro de fumo e sistema antioxidante (TMQ+6PPD). PP-H301.

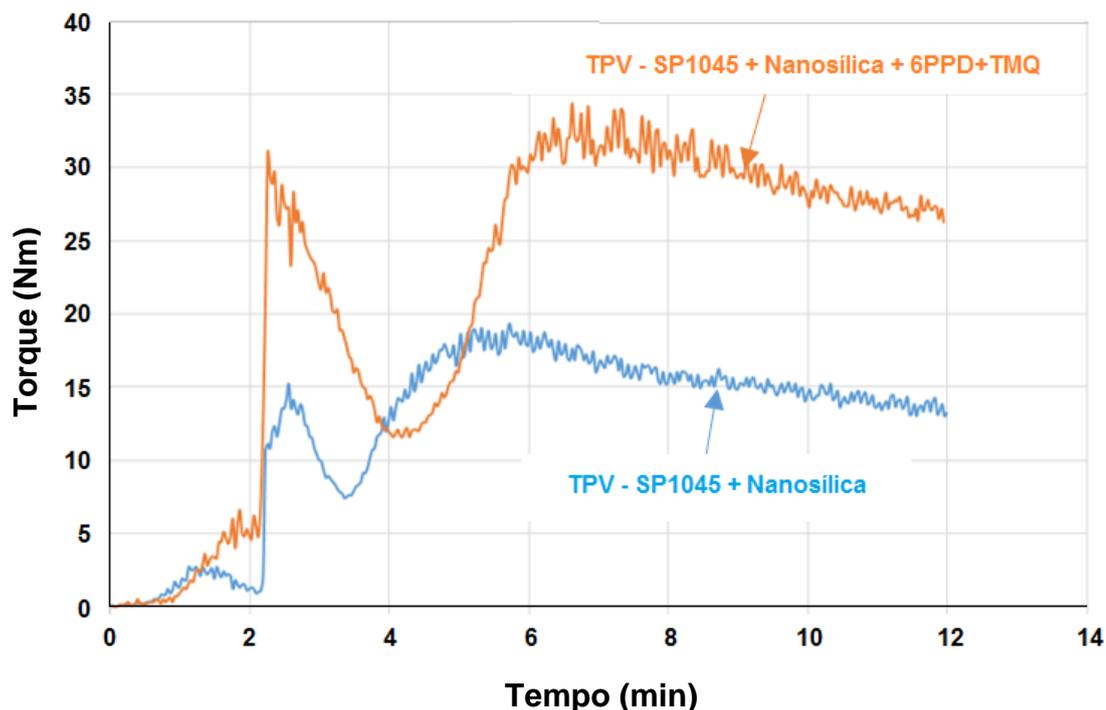


Figura 4.45 – Torque vs tempo de mistura dos TPV-(NR+PP)-70/30. Vulcanização com resina fenólica. Nanosílica com e sem sistema antioxidante (TMQ+6PPD). PP-H301.

4.2.3.1 Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Na Tabela 4.27 são apresentados os valores de T_c , T_m , ΔH_m , obtidos das curvas de DSC e os valores calculados de grau de cristalinidade (X_c) do PP nas blendas. Observa-se variação nos valores de X_c dos TPVs; os menores valores correspondem a TPVs vulcanizados com resina fenólica e negro de fumo ($X_c=35,5\%$) e os maiores valores para os TPVs vulcanizados com resina fenólica e nanosílica ($X_c=39,0\%$)

Tabela 4.27 – Valores de T_c , T_m , ΔH_m , obtidos das curvas de DSC e os valores calculados de grau de cristalinidade (X_c) dos TPVs (NR+PP) 70/30 e do PP.

TPVs (NR+PP) 70/30 com 2 phr 6 PPD 1 phr TMQ	T_c PP (°C)	T_m PP (°C)	ΔH_m PP (J/g)	X_c PP (%)	$(T_m - T_c)$ PP (°C)
TPV – Enxofre – Negro de fumo	112	161	23,6	37,6	49
TPV – Enxofre – Nanosílica	113	160	23,4	37,2	47
TPV – resina fenólica – Negro de fumo	112	162	22,3	35,5	50
TPV – resina fenólica– Nanosílica	113	161	24,4	39,0	48

4.2.3.2 Análise Térmico dinâmico-mecânica (DMA)

Na Tabela 4.28 são apresentados os valores de E' , E'' , $\tan \delta$, T_{g1} e T_{g2} dos TPVs (NR+PP) 70/30 com 2 phr 6 PPD 1 phr TMQ. Observando-se variação apreciável valores de $\tan \delta$, T_{g1} e T_{g2} , associado ao sistema de vulcanização e ao sistema de reforço. Em geral os valores de T_g são maiores com enxofre frente a resina fenólica.

Tabela 4.28 – Valores de E' , E'' , $\tan \delta$, T_{g1} e T_{g2} dos TPVs (NR+PP) 70/30

TPVs (NR+PP) 70/30 com 2 phr 6 PPD 1 phr TMQ	Módulo de Perda (Mpa) Max	Módulo de armazenamento (Mpa) Max	$\tan \delta$ Max	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)
TPV – Enxofre – Negro de fumo	630	1016	0,62	-55	6
TPV – Enxofre – Nanosílica	378	600	0,63	-58	6
TPV – resina fenólica – Negro de fumo	320	524	0,61	-64	6
TPV – resina fenólica - Nanosílica	260	490	0,53	-62	8

com 2 phr 6 PPD 1 phr TMQ.

Nas Figuras 4.46 e Figura 4.47 mostra-se o comportamento de $\tan \delta$ em função da temperatura dos TPVs (NR+PP) 70/30 com e sem antioxidantes. Observa-se que em geral os TPVs com antioxidante apresentam maiores valores de $\tan \delta$ principalmente na região borrachosa (depois de -18°C).

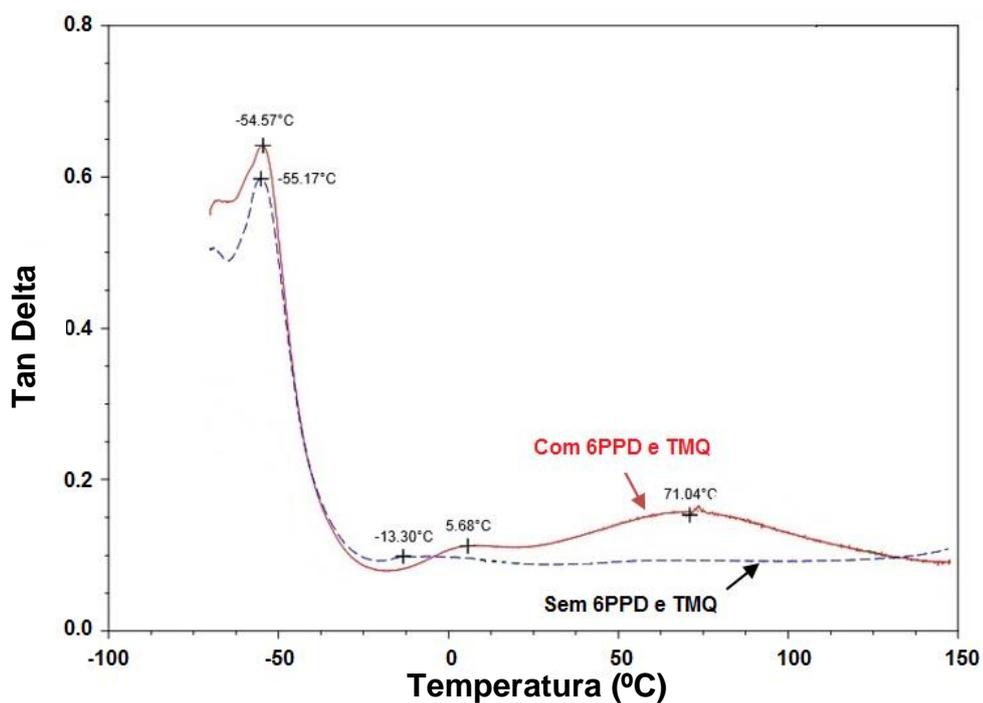


Figura 4.46 – Variação da Tan δ em função da temperatura dos TPVs-(NR+PP) 70/30, com enxofre Negro de fumo, sem e com antioxidantes. PP-H301.

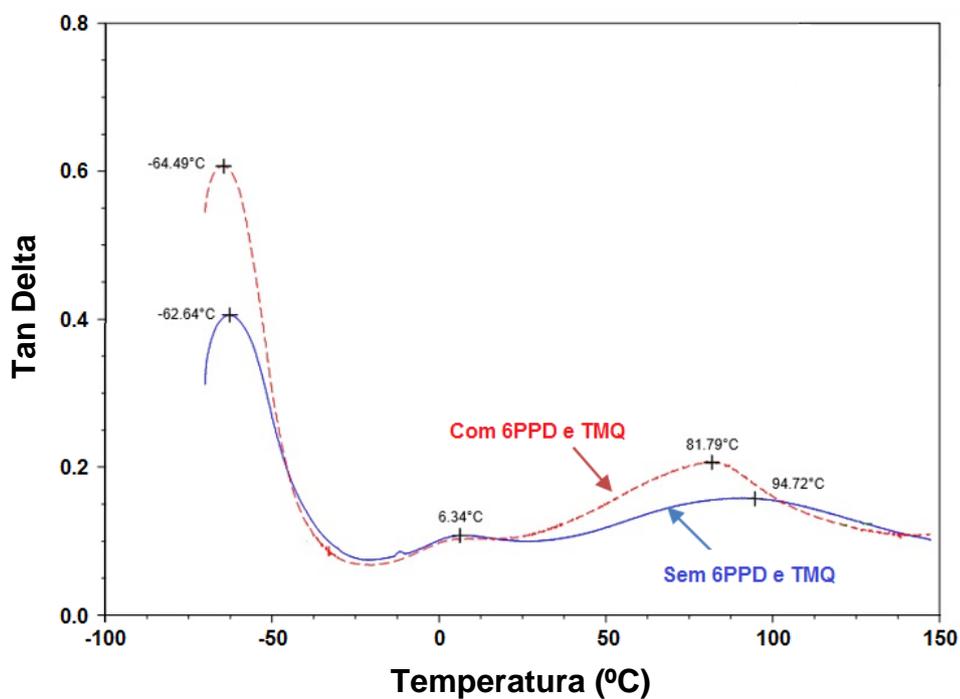


Figura 4.47 – Variação da Tan δ em função da temperatura dos TPVs-(NR+PP) 70/30, com resina fenólica, Negro de fumo com e sem antioxidantes. PP-H301.

4.2.3.3 Análise de tração

Nas Figura 4.48 e Figura 4.49 são apresentadas as curvas de tensão-deformação dos TPVs-(NR+PP) 70/30 com enxofre e resina fenólica e os aditivos TMQ + 6PPD. Os maiores valores de resistência à tração (σ_T) e deformação na ruptura (ϵ_R) correspondem aos TPVs com resina fenólica, tanto para negro de fumo como para nanosílica e antioxidantes. Assim para TPVs com nanosílica apresentam os maiores valores de σ_T e ϵ_R ($\sigma_T = 14,79$ MPa e $\epsilon_R = 679,29\%$). Os menores valores em σ_T e ϵ_R correspondem aos TPVs com enxofre, negro de fumo e antidegrantes ($\sigma_T = 6,0$ MPa e $\epsilon_R = 272,73\%$). Atribuível a duas situações: uma maior compatibilização nos TPVs com resina fenólica, negro de fumo e antioxidantes e a uma maior reatividade química entre a resina fenólica ou negro de fumo e os antioxidantes. Segundo Nakason [22] o polipropileno é capaz de reagir com as moléculas da resina fenólica para formar polipropileno fenolicamente modificado (PhPP) o qual melhora a compatibilização dos TPVs.

Nas pesquisas efetuadas por Coran [59] para TPVs de borracha nitrílica e polipropileno mostram o efeito da amina terminal na compatibilização dos TPVs. O antioxidante 6PPD (N-(1,3-dimetilbutil) N-fenil-P-fenilenediamina) tem na sua estrutura uma amina terminal que pode contribuir na compatibilização dos TPVs.

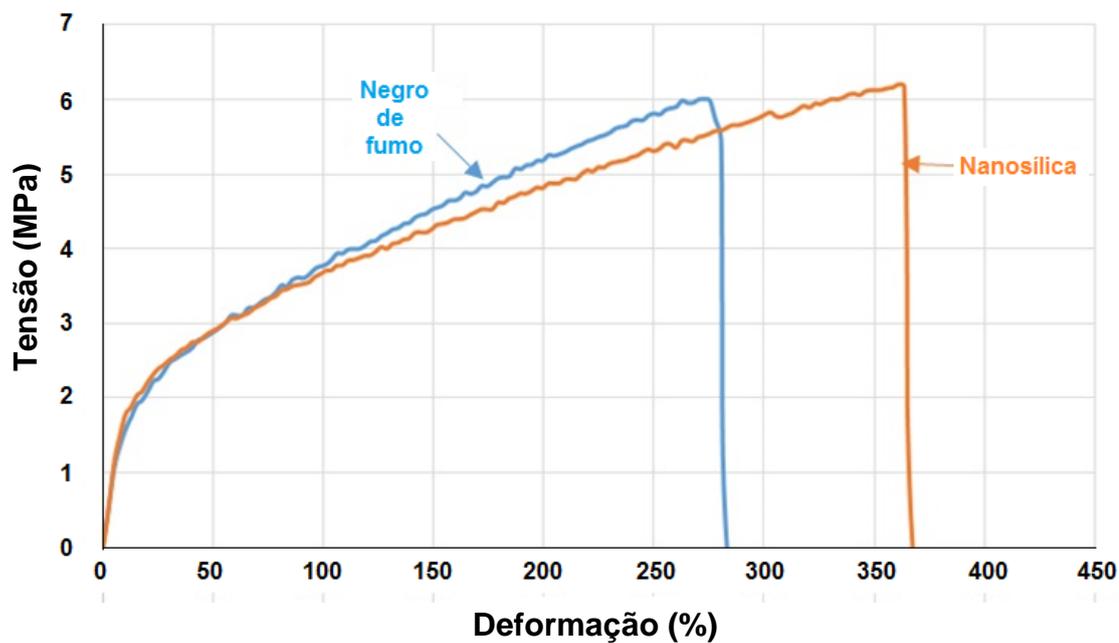


Figura 4.48 – Ensaio de tração dos TPVs-(NR+PP) 70/30 e vulcanização com enxofre, com cargas negro de fumo ou nanosilica com os antioxidantes 6PPD e TMQ. PP-H301.

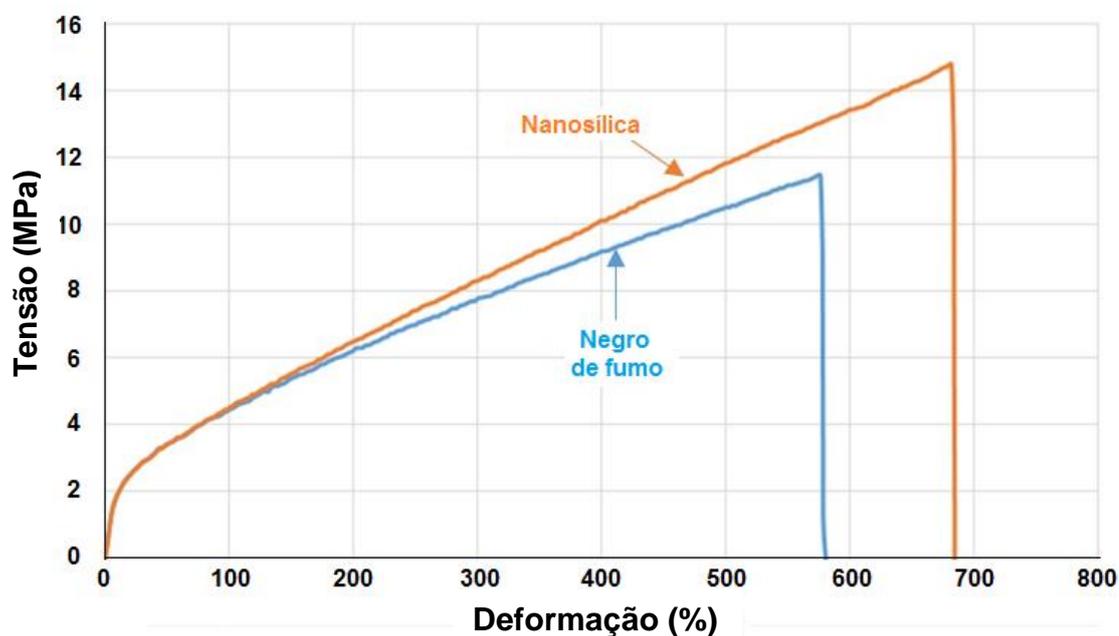


Figura 4.49 – Ensaio de tração dos TPVs-(NR+PP) 70/30 e vulcanização com resina fenólica, com cargas negro de fumo ou nanosilica com os antioxidantes 6PPD e TMQ. PP-H301.

Nas Figura 4.50 e Figura 4.51 observou-se que a adição de antioxidantes aumentou os valores de resistência à tração e deformação na ruptura tanto no sistema com enxofre quanto no sistema com resina fenólica, mas os maiores valores apresentam-se com resina fenólica. É notável que as maiores variações se apresentam principalmente na deformação na ruptura, ou seja, os antioxidantes aumentam as propriedades de resistência à tração e deformação na ruptura, mas principalmente a deformação na ruptura, atribuível a melhora na compatibilização que tem os antioxidantes.

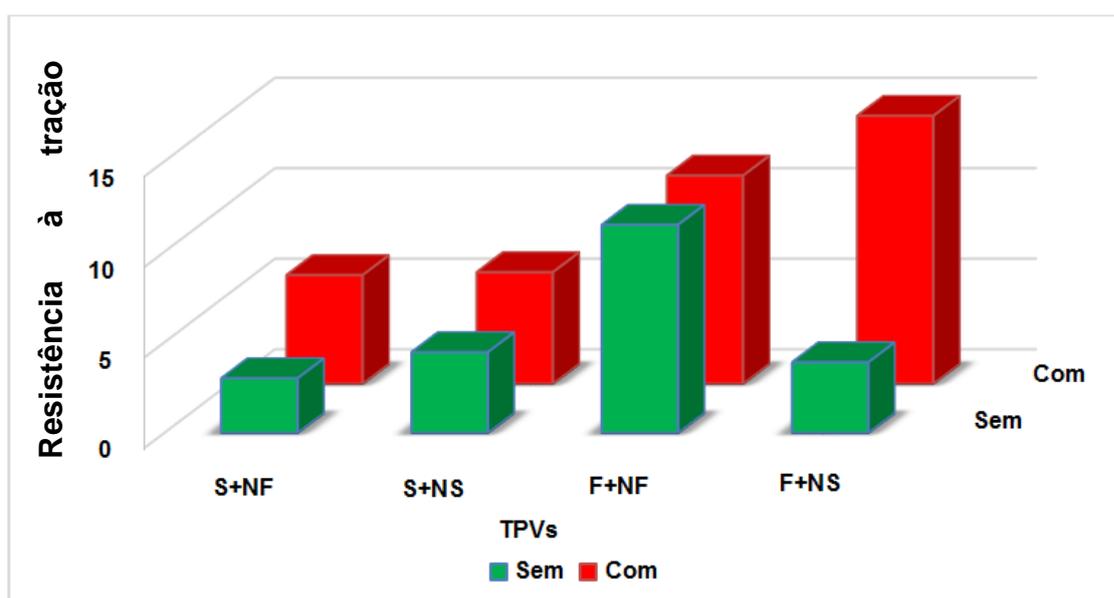


Figura 4.50 – Comportamento da resistência à tração dos TPVs (NR+PP) 70/30 com e sem antioxidantes (6PPD e TMQ). S-NF: Enxofre + Negro de Fumo; S-NS: Enxofre + Nanosílica; F-NF: Resina fenólica + Negro de Fumo; F-NS: Resina fenólica + Nanosílica. PP-H301.

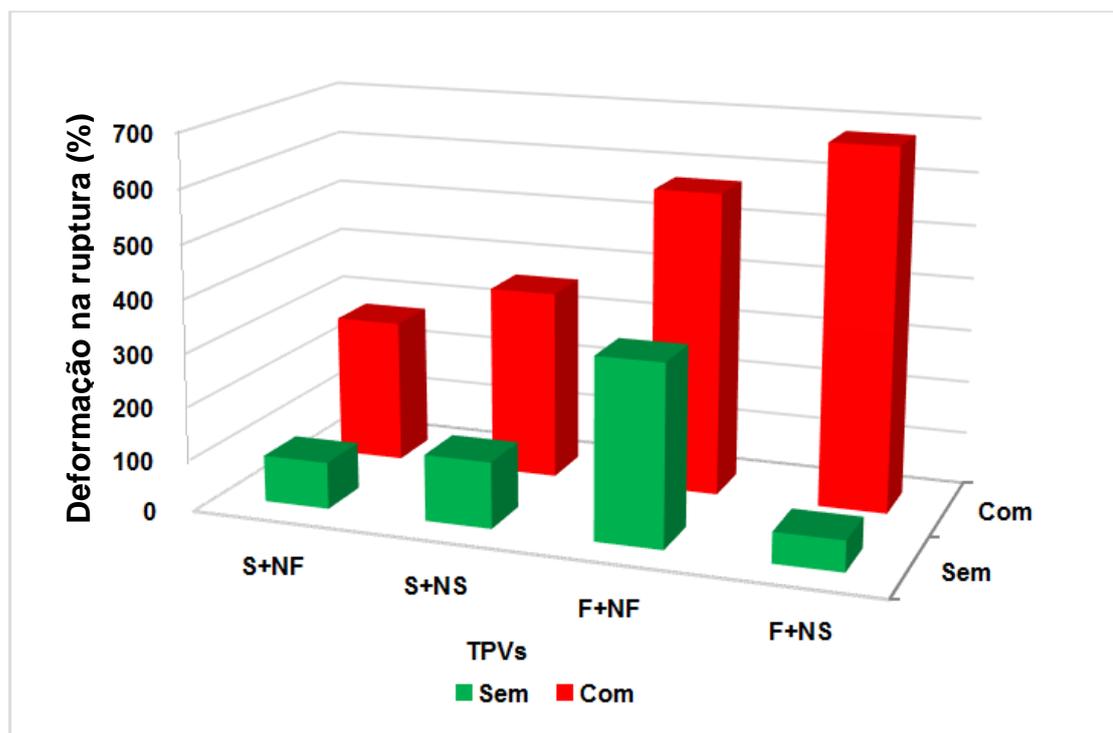


Figura 4.51 – Comportamento das elongações na ruptura dos TPVs (NR+PP) 70/30 com e sem antioxidantes (6PPD e TMQ). S-NF: Enxofre + Negro de Fumo; S-NS: Enxofre + Nanosílica; F-NF: Resina fenólica + Negro de Fumo; F-NS: Resina fenólica + Nanosílica. PP-H301.

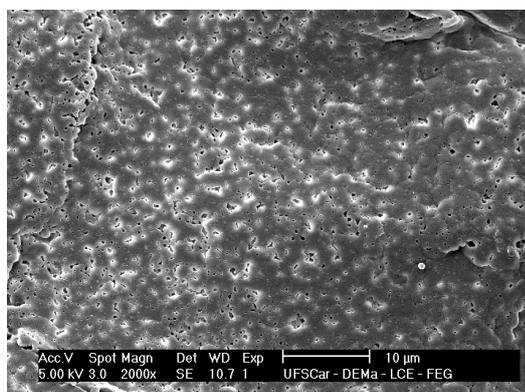
De todos os resultados ressalta-se o aumento ocorrido vulcanizado com resina fenólica, com carga de nanosílica e com os aditivos antioxidantes, que se destacaram com as maiores propriedades de resistência à tração e deformação na ruptura. Comparando-se com o sistema sem antioxidantes este aumento é muito grande, provavelmente, além de efeitos de compatibilização [59], há reações químicas propiciadas neste sistema específico. Lembra-se que a nanosílica apresenta alta área superficial e grupamentos silanol, o que pode auxiliar nas complexas reações químicas deste sistema.

4.2.3.4 Análise morfológica

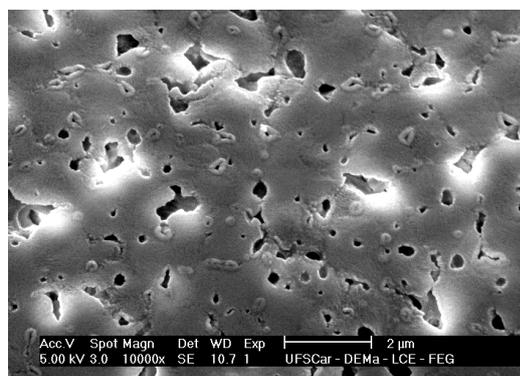
Nas Figura 4.52 e Figura 4.53 são apresentadas as imagens da morfologia dos TPVs-(NR+PP) 70/30. As imagens que aparecem na Figura 4.52 são de TPVs vulcanizados com enxofre, nanosílica e negro de fumo e

antioxidantes enquanto que as imagens que aparecem na Figura 4.53 são de TPVs vulcanizados com resina fenólica, nanosílica e negro de fumo e antioxidantes.

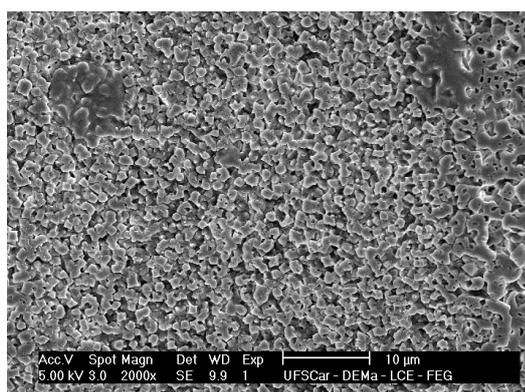
Nas micrografias são observados domínios claros que correspondem a fase da borracha natural e domínios escuros correspondentes a fase extraída (PP). Observou-se uma morfologia bifásica em todos os TPVs, e na formulação TPV-(NR+PP) 70/30 + NF + 6PPD + TMQ observou-se uma fase contínua de borracha natural, e na TPV-(NR+PP) 70/30 + Nanosílica + 6PPD + TMQ observou-se domínios mais dispersos de borracha natural, formando fases menores.



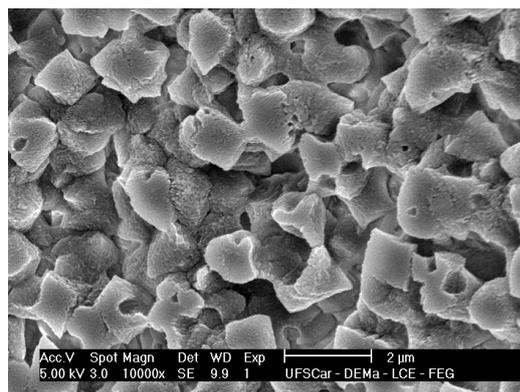
TPV-(NR+PP) + NF + 6PPD + TMQ



TPV-(NR+PP) + NF + 6PPD + TMQ

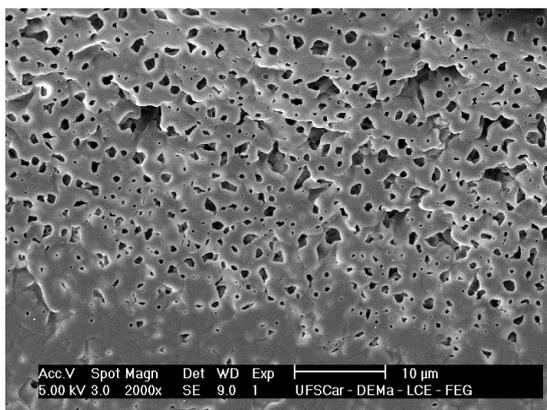


TPV-(NR+PP) + Nanosílica + 6PPD + TMQ

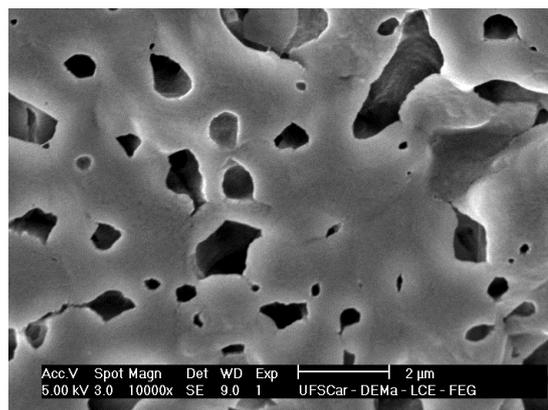


TPV-(NR+PP) + Nanosílica + 6PPD + TMQ

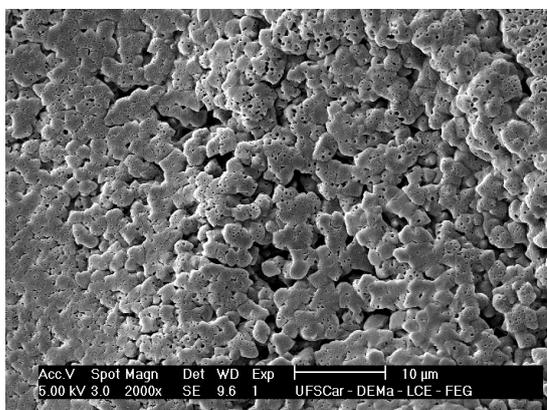
Figura 4.52 – Micrografias de MEV dos TPVs-(NR+PP) 70/30, com sistema de vulcanização enxofre, nanosílica e negro de fumo e antioxidantes (6PPD+TMQ). PP-H301.



TPV-(NR+PP) + NF + 6PPD + TMQ



TPV-(NR+PP) + NF + 6PPD + TMQ



TPV-(NR+PP) + Nanosílica + 6PPD + TMQ



TPV-(NR+PP) + Nanosílica + 6PPD + TMQ

Figura 4.53 – Micrografias de MEV dos TPVs-(NR+PP) 70/30, com sistema de vulcanização resina fenólica, nanosílica e negro de fumo e antioxidantes (6PPD+TMQ) e PP-H301.

4.3 Estudo de reciclabilidade de TPVs (NR+PP) 70/30

Baseado nos resultados dos TPVs com antioxidantes foram feitos testes de reciclabilidade de TPVs com nanosílica e sistema de vulcanização enxofre e resina fenólica.

A principal característica dos TPVs, é que podem ser processados e reprocessados em equipamentos comuns de processamento de plásticos (extrusão, injeção, compressão) sem deterioração significativa das propriedades mecânicas. Para examinar a habilidade da reciclabilidade do TPVs (NR+PP) foi

empregada uma metodologia baseada nos trabalhos de Liu [60] e Tanrattanakul [61], mas incluindo mistura em Haake dos TPVs triturados para garantir uma melhor homogeneidade. Esta metodologia será apresentada posteriormente.

As formulações dos compostos de borracha natural que foram utilizadas para avaliação da reciclabilidade são apresentados na Tabela 4.29.

Tabela 4.29 – Formulações dos compostos de borracha natural para avaliação da reciclabilidade dos TPVs.

Material	Enxofre	Resina fenólica
	phr	phr
Borracha natural	100,0	100,0
Nanosílica	5,0	5,0
Óxido de zinco	5,0	5,0
Ácido esteárico	2,0	2,0
MBTS	0,5	-
Enxofre	2,0	-
Resina fenólica	-	7,0
SnCl ₂	-	1,0
TMQ	1,0	1,0
6PPD	0	2,0
TOTAL	117,5	123,0

A análise da reciclabilidade foi feito da seguinte forma:

1. Primeiro processamento: Preparação dos TPVs (NR+PP) 70/30 e obtenção de corpos de prova dos TPVs para testes.
2. Segundo processamento: Trituração dos TPVs em pequenos pedaços para facilitar o reprocessamento. Mistura no misturador interno por 2 min a 180°C e 60 rpm e obtenção de corpos de prova dos TPVs.
3. Terceiro processamento: Trituração dos TPVs do segundo reprocessamento em pequenos pedaços para facilitar o reprocessamento. Terceiro processamento no misturador interno por 2 min a 180°C e 60 rpm e obtenção de corpos de prova dos TPVs.

4.3.1 Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Na Tabela 4.30 são apresentados os valores de T_c , T_m , ΔH_m , obtidos das curvas de DSC e os valores calculados de grau de cristalinidade (X_c) dos TPVs-(NR+PP) 70/30 após 1, 2 e 3 ciclos de processamento e do PP.

Observou-se um leve aumento nas temperaturas de cristalização com o aumento do número de ciclos de processamento. Porém as temperaturas de fusão são iguais nos três processamentos. Observou-se também um aumento da $\Delta(T_m - T_c)$ ao se comparar os TPVs com os PPs puros. Isso indica que o processo de nucleação dos PPs nos TPVs é dificultado pela presença da borracha e pela vulcanização. Isto pode implicar em uma redução da cristalinidade da fase PP dos TPVs, que é corroborado pelos resultados de cristalinidade (X_c), em que se observou uma redução percentual (%) desta característica para a maioria dos TPVs.

Tabela 4.30 – Valores de T_c , T_m , ΔH_m , obtidos das curvas de DSC e os valores calculados de grau de cristalinidade (X_c) dos TPVs (NR+PP) 70/30 primeiro processamento, segundo processamento e terceiro processamento e do PP.

TPVs	T_c PP (°C)	T_m PP (°C)	ΔH_f PP (J/g)	X_c PP (%)	$T_m - T_c$ PP (°C)
TPV com enxofre 1º processamento	111	163	28	45,3	52
TPV com enxofre 2º processamento	113	162	27	42,8	49
TPV com enxofre 3º processamento	115	162	26	41,3	47
TPV com resina fenólica 1º processamento	116	162	27	43,3	46
TPV com resina fenólica 2º processamento	117	163	24	38,3	46
TPV com resina fenólica 3º processamento	119	162	27	42,7	43
PP H301	120	162	94	44,8	43

4.3.2 Análise de DMA

Nas Figura 4.54 e Figura 4.55 são apresentadas curvas de $\tan \delta$ dos TPVs-(NR+PP) 70/30 do primeiro, segundo e terceiro ciclos de processamento com enxofre e resina fenólica.

Observou-se variação dos TPVs nas três regiões: região vítrea, de transição e borrachosa, principalmente na região de transição, onde observa-se uma diminuição do valor de $\tan \delta$ max com o aumento de ciclos de processamento devido às reações químicas que estão apresentando-se entre os antioxidantes com os agentes de vulcanização e a nanosílica. Foi observada a presença de duas temperaturas de transição vítrea (T_g s) nos gráficos de $\tan \delta$ em função da temperatura, que correspondem à T_g s dos polímeros individuais, indicando a natureza imiscível das blendas.

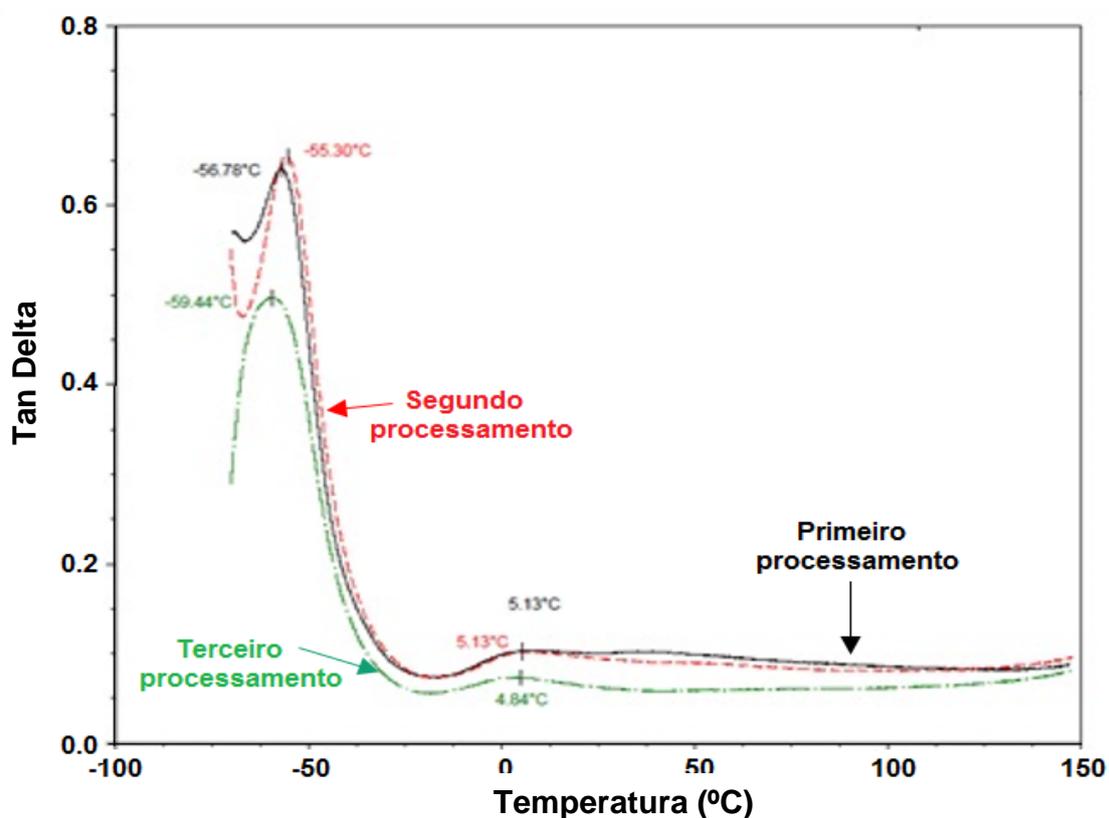


Figura 4.54 – Variação da $\tan \delta$ em função da temperatura dos TPVs com 1, 2 e 3 ciclos de processamento com enxofre e PP-H301.

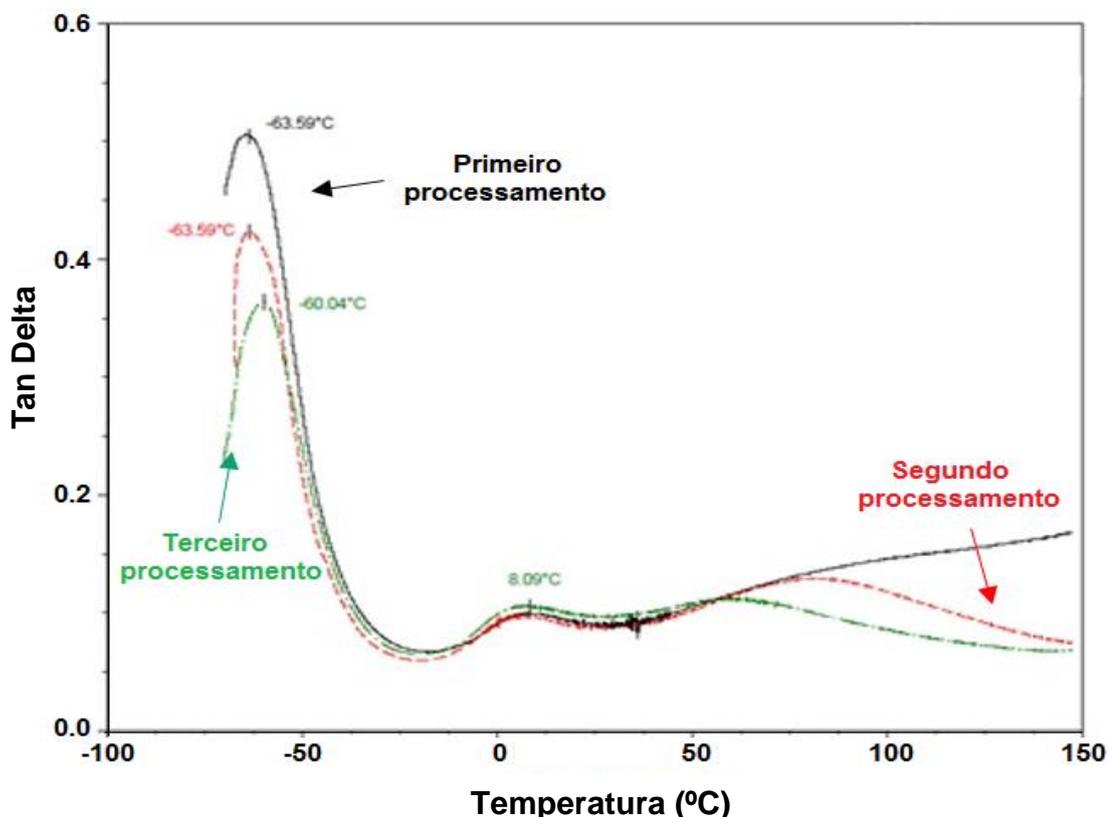


Figura 4.55 – Variação da $\tan \delta$ em função da temperatura dos TPVs com 1, 2 e 3 ciclos de processamento com resina fenólica e PP-H301.

Na Tabela 4.31 são apresentados os valores de E' E'' , $\tan \delta$, Tg_1 e Tg_2 dos TPVs (NR+PP) 70/30 do primeiro, segundo e terceiro ciclo de processamento com sistema de vulcanização enxofre e resina fenólica.

Para processamentos feitos com enxofre, o módulo de perda e de armazenamento diminuíram com o aumento de reprocessos, indicando uma perda de rigidez do material com o aumento de reprocessamentos devido à influência da cristalinidade da fase PP que, com a diminuição nos valores de cristalinidade da fase PP, apresentam menores valores de módulo de perda e de módulo armazenamento, o que está de acordo com os resultados de DSC. Os TPVs processados com resina fenólica apresentaram comportamento semelhante.

Tabela 4.31 – Valores de E' , E'' , $\tan \delta$, $Tg1$ e $Tg2$ dos TPVs (NR+PP) 70/30 com 1, 2 e 3 ciclos de processamento com sistema de vulcanização enxofre e resina fenólica.

TPVs-(NR+ PP)70/30	Módulo de perda Max (MPa)	Módulo de armazenamento Max (MPa)	Tan δ máx	Tg1 (°C) NR	Tg2 (°C) PP
TPV com enxofre-1º processamento	440	688	0,64	-57	6
TPV com enxofre-2º processamento	400	634	0,63	-56	6
TPV com enxofre-3º processamento	220	458	0,48	-60	3
TPV com resina fenólica-1º processamento	280	550	0,51	-64	9
TPV com resina fenólica-2º processamento	86	200	0,43	-63	6
TPV com resina fenólica-3º processamento	140	390	0,36	-60	6

4.3.3 Análise de tração

Nas Figura 4.56 a Figura 4.61 são apresentados os resultados dos TPVs (NR+PP) 70/30 com enxofre e resina fenólica como sistema de vulcanização, com 1, 2 e 3 ciclos de processamento. Observa-se que os TPVs, enxofre como sistema de vulcanização apresentam uma diminuição dos valores de resistência à tração e deformação na ruptura, devido à degradação térmica do material. Nas pesquisas sobre reprocessabilidade do TPV-(NBR+PP) efetuados por Zhang e seus colaboradores [26] comportamentos similares foram obtidos.

Por outro lado, os TPVs produzidos com resina fenólica como sistema de vulcanização apresentam um aumento nos valores de resistência à tração e deformação na ruptura, que pode ser associado a reações de vulcanização adicionais que aconteceram nos TPVs com o reprocessamento, levando a um aumento da compatibilidade das blendas de PP e NR e, portanto, a melhores resultados na reprocessabilidade dos TPVs. Esta característica é bastante

importante, visto que um bom comportamento na reprocessabilidade, é um atributo fundamental de um elastômero termoplástico.

Pike e Watson [62] demonstraram que radicais livres são gerados durante o cisalhamento e deformação da borracha, os quais podem subsequentemente reagir ou recombinar com oxigênio ou outra substância presente. Kumar et al. [63-66] estudaram as mudanças estruturais na borracha durante a moagem e concluiu que a concentração de grupos carbonila aumenta com o tempo de moagem para todas as borrachas. Assim sugere-se que neste trabalho a presença de resina fenólica e antioxidantes na borracha possibilita principalmente a formação de polipropileno fenolicamente modificado que pode agir como agente compatibilizante do sistema em estudo [22]. Isto é atribuído a sistemas de vulcanização que contêm resina fenólica e atingem seu nível de entrecruzamento ótimo depois do terceiro processamento. [22]

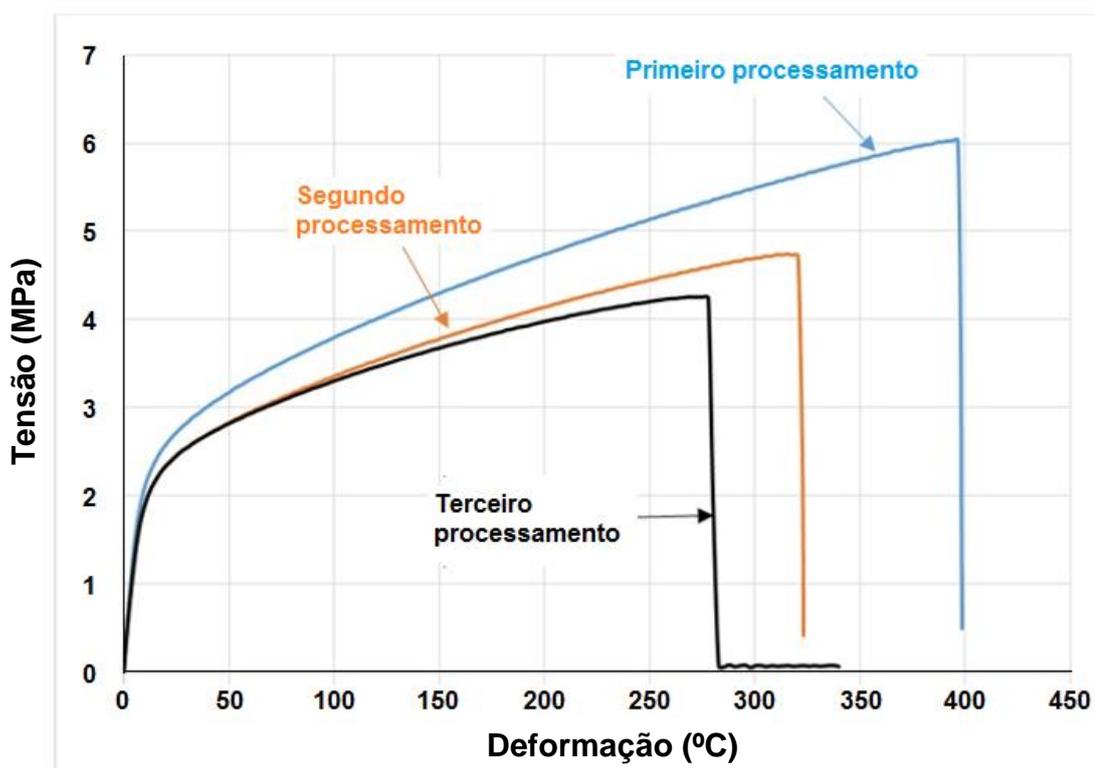


Figura 4.56 – Efeitos do reprocesso na tensão e deformação dos TPVs- (NR+PP) 70/30 e vulcanização com enxofre e PP-H301.

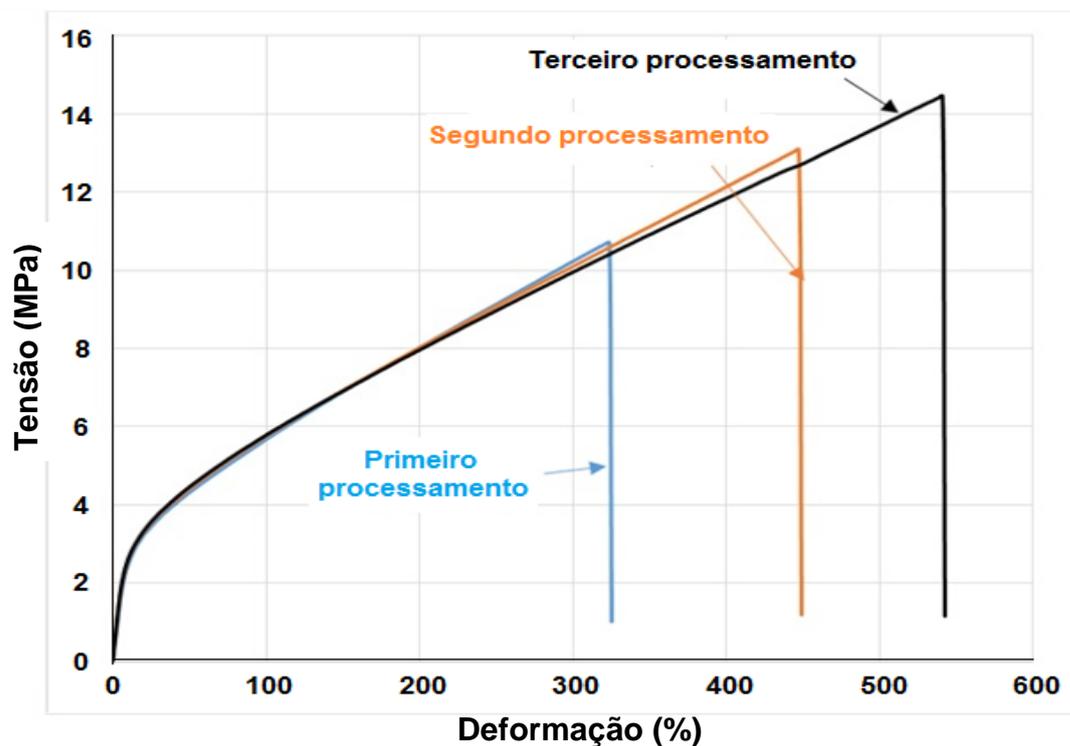


Figura 4.57 – Efeitos do reprocesso na tensão e deformação na ruptura dos TPVs-(NR+PP) 70/30 e vulcanização com resina fenólica e PP-H301.

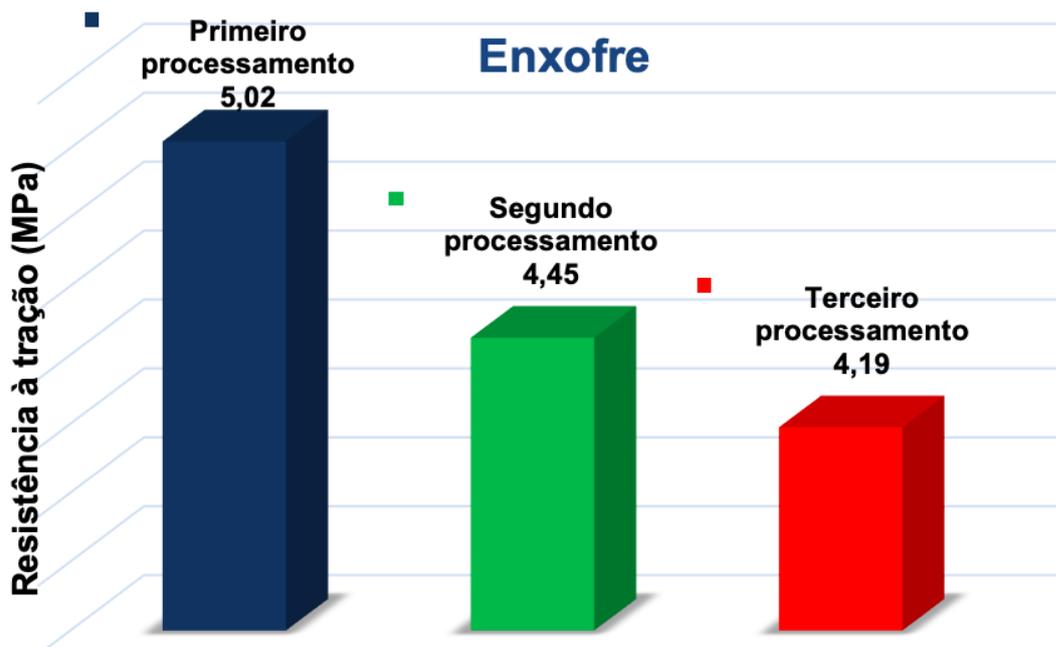


Figura 4.58 – Comportamento dos TPVs (NR+PP) 70/30 com enxofre, em tensão em todos os processamentos e PP-H301.

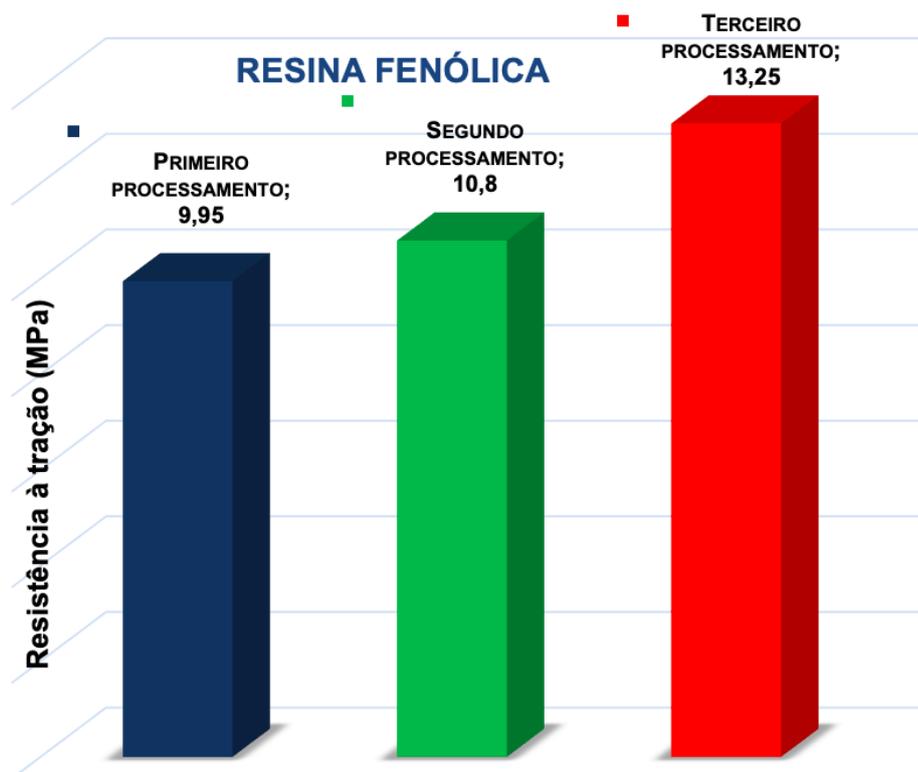


Figura 4.59 – Comportamento dos TPVs (NR+PP) 70/30 com resina fenólica, resistência a tração em todos os processamentos e PP-H301.

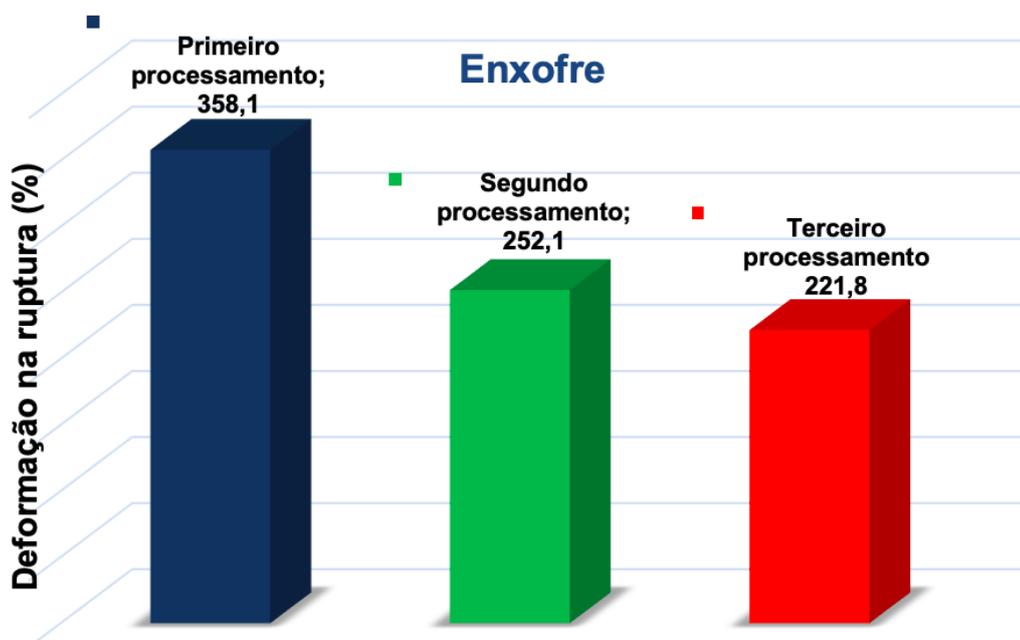


Figura 4.60 – Comportamento dos TPVs (NR+PP) 70/30 com enxofre, em deformação na ruptura em todos os processamentos e PP-H301.

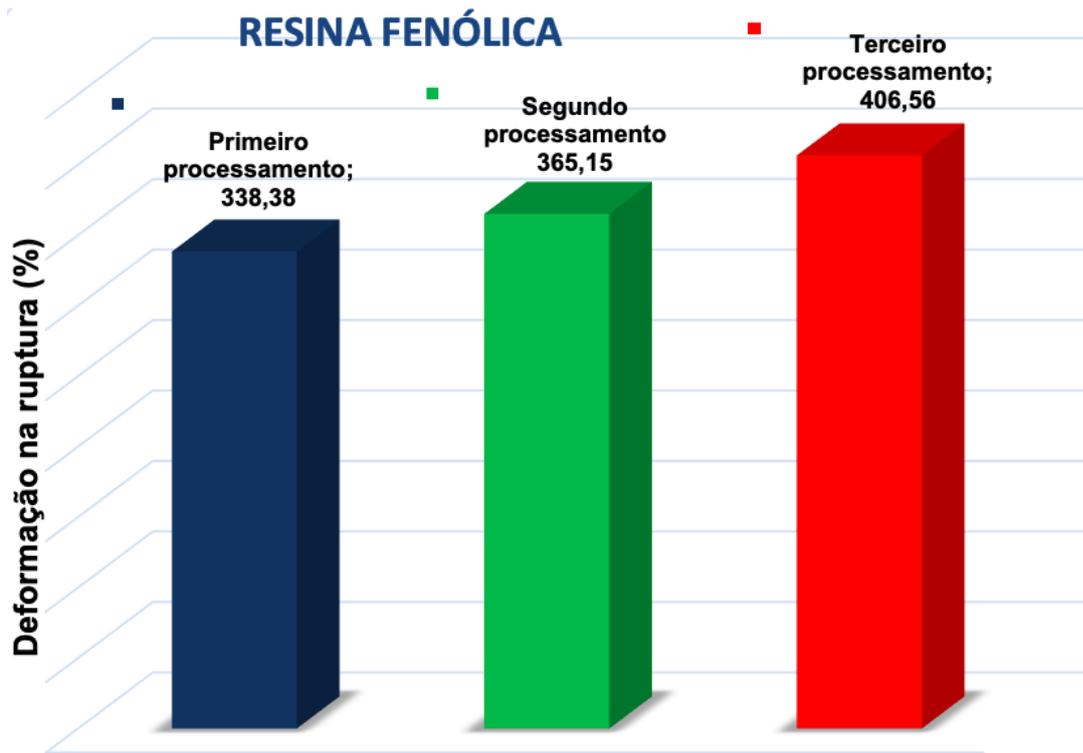


Figura 4.61 – Comportamento dos TPVs (NR+PP) 70/30 com resina fenólica em deformação na ruptura em todos os processamentos e PP-H301.

Os estudos feitos por Nakason e seus colaboradores [22] sobre reciclabilidade dos TPVs (ENR+PP) apresentam poucas diferenças nos resultados variando-se o número de ciclos de processamento. Neste presente trabalho foi utilizado o sistema antioxidante (6PPD + TMQ) que melhora consideravelmente o comportamento dos TPVs tanto na reciclabilidade, quanto nas propriedades mecânicas (tensão e deformação). Uma possível explicação desse comportamento está relacionada com a melhoria da compatibilidade da borracha e do polipropileno pela presença das aminas no sistema antioxidante que reage com a borracha natural, conforme demonstrado na literatura [23].

Fazendo um resumo de todas as etapas desenvolvidas no presente trabalho, os melhores valores nas propriedades mecânicas foram obtidos com TPVs (NR+PP) com resinas fenólicas, negro de fumo e antioxidantes (TMQ+6PPD). Além disso, as propriedades são melhoradas com a reciclagem dos TPVs por reações químicas da resina fenólica com o polipropileno, melhorando a compatibilidade dos TPVs.

Na Tabela 4.32 é apresentado este comportamento das propriedades dos TPVs.

Tabela 4.32 Resumo dos melhores valores de tensão e deformação na ruptura nos TPVs.

	TPV	Resistência à tração (MPa)	Deformação na ruptura (%)
Agente de vulcanização	Enxofre+NR5	8,5	130
Reforço	SP1045+NF	11,5	310
Antioxidante	SP1045+NF+Antidegradantes	11,5	570
Reciclabilidade	3° processamento	14,5	540

5 CONCLUSÕES

1. Estudaram-se formulações de elastômeros termoplásticos vulcanizados de borracha natural e polipropileno, com diferentes sistemas de agentes de reforço, vulcanização e antioxidante, avaliando suas propriedades reológicas, térmicas, mecânicas, morfológicas e estruturais. Os melhores valores nas propriedades mecânicas foram obtidos com TPVs (NR+PP) com resina fenólica, negro de fumo e antioxidantes (TMQ+6PPD). Além disso, as propriedades são melhoradas com a reciclagem dos TPVs por reações químicas da resina fenólica com o polipropileno, melhorando a compatibilidade nos TPVs.
2. Avaliou-se a reciclabilidade dos elastômeros termoplásticos, com resultados de bom desempenho, garantindo a reciclabilidade dos produtos feitos com os elastômeros termoplásticos desenvolvidos. O sistema antioxidante (6PPD + TMQ) melhora consideravelmente o comportamento dos TPVs tanto na reciclabilidade, quanto nas propriedades mecânicas (tensão e deformação); este comportamento está relacionado com a melhoria da compatibilidade da borracha e do polipropileno pela presença das aminas no sistema antioxidante as quais reagem com a borracha natural.
3. O desempenho da borracha natural TSR-5 foi superior a TSR-20 nos TPVs (NR+PP), nas propriedades mecânicas e térmicas, devido ao menor grau de impurezas retida.
4. Os TPVs em duas etapas resultaram nos maiores valores da dureza, da tensão na ruptura (σ_R) e deformação na ruptura (ϵ_R) (σ_R aumenta em 200% e ϵ_R aumenta em 46%, para TPVs sem sílica). Isto pode ser atribuído a duas situações: 1) melhor distribuição dos ingredientes químicos no TPV com duas etapas. 2) A cadeia polimérica quebra durante a mistura e pode conectar-se a radicais que podem reagir com outros ingredientes presentes na mistura.

5. Os menores valores de deformação permanente à compressão foram obtidos para compostos com resina fenólica como sistema de vulcanização, o que indica melhor desempenho destes TPVs.
6. Os maiores valores de resistência à tração (σ_T) e deformação na ruptura (ϵ_R) correspondem aos TPVs com resina fenólica, tanto para negro de fumo como para nanosílica e antioxidantes. Assim para TPVs com nanosílica apresentam os maiores valores de σ_T e ϵ_R ($\sigma_T = 14,79$ MPa e $\epsilon_R = 679,29\%$). Os menores valores em σ_T e ϵ_R correspondem aos TPVs com enxofre, negro de fumo e antidegrantes ($\sigma_T = 6,0$ MPa e $\epsilon_R = 272,73\%$). Atribuível a duas situações: uma maior compatibilização nos TPVs com resina fenólica, negro de fumo e antioxidantes e a uma maior reatividade química entre a resina fenólica ou negro de fumo e os antioxidantes.
7. A adição de antioxidantes aos TPVs (NR+PP), aumentou os valores de resistência à tração e deformação na ruptura tanto no sistema com enxofre quanto no sistema com resina fenólica, mas os maiores valores foram com resina fenólica.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

1. Avaliar compatibilizantes nos TPVs-(NR+PP), tipo polipropileno fenolicamente modificado (PhPP) e polipropileno enxertado em anidrido maleico (PP-g-MA)
2. Avaliar o comportamento da borracha natural epoxidada (ENR) e da borracha natural maleateada (MNR) nos TPVs-(NR+PP).
3. Avaliar o comportamento da quantidade de resina fenólica (SP1045) e SnCl_2 nas propriedades mecânicas, térmicas e de processamento dos TPVs-(NR+PP).
4. Avaliar o conteúdo mínimo de polipropileno nos TPVs-(NR+PP) que garanta o comportamento termoplástico e de reciclabilidade dos TPVs.
5. Avaliar o comportamento mecânico dos TPVs-(NR+PP) frente ensaios de envelhecimento térmico e envelhecimento sob radiação ultravioleta.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DROBNY, J. G. **Handbook of thermoplastic elastomers**. New York: William Andrew Publishing, 2007.
2. RAPRA, S. **The future of global thermoplastic elastomer-market forecasts to 2018**. 2013
3. ELLER, Robert. **TPE applications and technologies respond to recession and globalization**. Alemanha: Robert Eller Associates LLC, 2009.
4. DATTA, S. Elastomer blends. In.: MARK J. et al. **The science and technology of rubber**. 4th ed. United States of America: Elsevier, 2013.
5. ROBESON, L. **Polymer blends: A comprehensive Review**. Munich: Carl Hanser Verlag, 2007.
6. UTRACKI, L.A. (Ed.). **Polymer blends handbook**. London: Kluwer Academic Publishers, 2002, 1v.
7. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 1382**, Rubber – Vocabulary, 2002.
8. AKIBA, M.; HASHIM, A. S. Vulcanization and crosslinking in elastomers. **Progress In Polymer Science**, v. 22, p. 475 - 521, 1997.
9. UNITED STATES RUBBER COMPANY. P. O. Tawney. **Vulcanization of butyl rubber with para substituted phenol dialcohols, and curing bag produced thereby**. US n. 2701895. 15 fev. 1955.
10. CORAN, A. Vulcanization. In.: MARK J. et al. **The science and technology of rubber**. 4th ed. United States of America: Elsevier, 2013.
11. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION NORMA. **ISO 18064**, Thermoplastic elastomers - Nomenclature and abbreviated terms, 2014.

12. BRYDSON, J. A. **Plastics materials**. 7th ed. London: Butterworth Heinemann, 1999.
13. ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. 4th ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004
14. IBRAHIM, A. Dahlan, Thermoplastic Natural Rubber Blends. **Progress In Polymer Science**, v. 23, p. 665-706, 1998.
15. CAI, X.; LI, B.; PAN, Y.; WU, G. Morphology evolution of immiscible polymer blends as directed by nanoparticle self-agglomeration. **Polymer**, v. 53, p. 259-266, 2012.
16. DONET J. B., CUSTODERO E. **Reinforcement of elastomers by particulate fillers. In The science and technology of rubber**. Edited by Mark J. E. Et al. Fourth edition. Elsevier UK. 2013.
17. PASSADOR, F.R.; RODOLFO JR, A.; PESSAN, L. A. In situ dynamic vulcanization of poly(vinyl chloride)/acrylonitrile-butadiene rubber blends. **Journal of Macromolecular Science**. Part B – Physics, v. 48, p. 282-298, 2009.
18. PASSADOR, F.; ROJAS, G.; PESSAN L. Thermoplastic Elastomers Based on Natural Rubber/Polypropylene Blends: Effect of Blends Ratios and Dynamic Vulcanization on Rheological, Thermal, Mechanical, and Morphological Properties. **Journal of Macromolecular Science**, Part B: Physics, 52:8, 1142-1157, 2013.
19. NAKASON, C.; WANNAVILAI, P.; KAESAMAN, A. Effect of vulcanization system on properties of thermoplastics vulcanizates based on epoxidized natural rubber/polypropylene blends. **Polymer Testing**. v. 25, p. 34-41, 2006.
20. NAKASON, C. et al. Dynamic vulcanization of natural rubber/high-density polyethylene blends: Effect of compatibilization, blend ratio and curing system. **Polymer Testing**. v. 25, p. 782-796, 2006.

21. THITITHAMMAWONG, A.; NAKASON, C.; NOORDERMEER, J. The influence of mixed conventional sulfur/peroxide vulcanization systems on the mechanical and thermal properties of natural rubber/polypropylene blends. **Journal of Elastomers and Plastics**. p. 1 - 14, 2012.
22. NAKASON, C; WORLEE, A.; SALAEH, S. Effect of vulcanization systems on properties and recyclability of dynamically cured epoxidized natural rubber/polypropylene blends. **Polymer Testing**, v. 27, p. 858-869, 2008.
23. PECHURAI, W.; SAHAKARO, K.; NAKASON, C. Influence of phenolic curative on crosslink density and other related properties of dynamically cured NR/HDPE blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 113, p. 1232-1240, 2009.
24. MONSANTO COMPANY. A. Y. Coran; R. Patel. Elastoplastic compositions of cured diene rubber and polypropylene. US4271049. 2 jun. 1981.
25. MONSANTO COMPANY. A. Y. Coran; Roman P. Patel. **Thermoplastic compositions of high unsaturation diene rubber and polyolefin resin**. US n. 4104210. 1 ago. 1978.
26. CORAN, A.Y.; PATEL, R.P. Thermoplastic elastomers based on dynamically vulcanized elastomer – Thermoplastic blends. In.: HOLDEN, G.; LEGGE, N.R.; QUIRK, R.; SCHROEDER, H.E. **Thermoplastic elastomers**. 2nd. ed. New York: Hanser Publishers, 1996.
27. NASKAR, Kinsuk. **Dynamically vulcanized PP/EPDM thermoplastic elastomers**: exploring novel routes for crosslinking with peroxides. 2004. 129 f. Tese (Doutorado em Polymers Science) – Dutch Polymer Science, University of Twente, 2004.
28. MAITI, M. et al. Influence of various crosslinking systems on the mechanical properties of gas phase EPDM/PP thermoplastic vulcanizates. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 102, n. 6, p. 5463 - 5471, 2006.

29. LE, H. H. et al. Effect of extender oils on the stress relaxation behavior of thermoplastic vulcanizates. **Express Polymer Letters**. v. 2, n. 11, p. 791-799, 2008.
30. YAMAUCHI, K; AKASAKA, S.; HASEGAWA, H.; et al. Structural study of natural rubber thermoplastic elastomers and their composites with carbon black by small-angle neutron scattering and transmission electron microscopy. **Composites Part A**, v. 36, p. 423-429, 2005.
31. CHOUDHURY, N. R.; BHOWMICK, A. K. Compatibilization of natural rubber-polyolefin thermoplastic elastomeric blends by phase modification. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 38, p. 1091-1109, 1989.
32. PAUL, D. R.; BARLOW, J. W.; KESKKULA, H. Polymer Blends. In: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. New York: John Wiley & Sons, v.12, 2a ed., p. 837-881, 1988.
33. AHN, Y.; Paul, D.R. Rubber toughening of nylon 6 nanocomposites. **Polymer**. v. 47, p. 2830 - 2838, 2006.
34. KELNAR, I. et al. Effect of clay treatment on structure and mechanical behavior of elastomer-containing polyamide 6 nanocomposite. **Polymer**. v. 48, p. 5332 - 5339, 2007.
35. RODGER, B. **Rubber Compounding**. New York: Marcel Dekker, 2004.
36. LEBLANC, J. **Filled polymers. Science and industrial applications**. USA. Taylor and Francis Group 2010.
37. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D-2084**, Standard test method for rubber property – Vulcanization using oscillating disk cure meter, 2001.

38. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM-D 2240**, Standard Test Method for Rubber Property - Durometer Hardness, 2010.
39. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM – D 412**, Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers – Tension, 1998.
40. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 395**, Deformação permanente à compressão - Standard método B, **2008**.
41. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR **ISO 2000**, Borracha natural – diretrizes para especificação de borracha especificada tecnicamente (TSR), 2010.
42. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 2227**, Standard Specification for Natural Rubber (NR) Technical Grades, 2007.
43. CANEVAROLO, JR, S. Análise térmica dinâmico-mecânica. In.: CANEVAROLO, JR., S. (Ed.). **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2007.
44. CASSU, S.; FELISBERTI, M. I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. *Química Nova*, v. 28, p. 255-263, 2005
45. PAUL, D. R.; NEWMAN, S. **Polymer Blends**. New York: Academic Press, 1978,1v.
46. NAKASON, C.; WANNAVILAI, P.; KAESAMAN, A. Thermoplastic vulcanizates based on epoxidized natural rubber/polypropylene blends: effect of compatibilizers and polypropylene/natural rubber thermoplastic elastomer: effect of phenolic resin as a vulcanizing agent on mechanical properties and morphology. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, p. 3267-3275, 2009.

47. KONING, C., et al. Strategies for compatibilization of polymer blends. **Progress in Polymer Science**, v. 23, p. 707 – 757, 1998.
48. ISMAIL, H.; SURYADIANSYAH. Effects of Filler Loading on Properties of Polypropylene–Natural Rubber–Recycle Rubber Powder (PP–NR–RRP) Composites. **Journal of reinforced plastics and composites**. v. 23, p. 639 - 650, 2004.
49. THAVAMANI, P; BHOWICK, A.K. Dynamic mechanical properties of hydrogenated nitrile rubber: effect of cross-link density, curing system, filler and resin. **Journal of Materials Science**. v. 27, p. 3243-3253, 1992.
50. NAKASON, C.; WANNAVILAI, P.; KAESAMAN, A. Thermoplastics vulcanizates based on maleated natural rubber/polypropylene blends: Effect of blend ratios on rheological, mechanical, and morphological properties. **Polymer Engineering and Science**, v. 46, p. 594 - 600, 2006.
51. OUHADI, T. et al. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Weinheim: Wiley-VCH, 2012.
52. DEVINEY, M. L. Surface chemistry of carbon black and its implications in rubber chemistry a current review. **Advances in Colloid Interface Science**, v. 2, n. 3, p. 238-259, 1969.
53. FABISH, T.J.; SCHLEIFER, D. E. Surface Chemistry and the Carbon Black Work Function, v. 22, p. 19-38, 1984.
54. TAYLOR, G. T.; et al. Solvent extracts of carbon black-determination of total extractables and analysis for benzo(alpha)pyrene. **American Industrial Hygiene Association Journal J**. v. 41, n. 11. p. 819-25, 1980.
55. VILLARS, D. S. Studies on carbon black. I. Electrometric titration. **Journal Of The American Chemical Society**. v. 69, p. 214, 1947.
56. BOEHM, H. P. Functional groups on the surfaces of solids. **Angewandte Chemie International Edition in English**. v. 5, n. 6, p. 533-544, 1966.

57. DONNET, J. B. Structure and reactivity of carbon. In: **Joined Meeting of Carbon Society of Japan and Chemical Society of Japan**. Tokyo, Japan, 1976.
58. MORTON, M. **Rubber Technology**. Florida: Robert E. Krieger Publishing Company, 1981.
59. BENMESLI, S., RIAHI, F. Dynamic mechanical and thermal properties of a chemically modified polypropylene/natural rubber thermoplastic elastomer blend. **Polymer Testing**, v. 36, p. 54–61, 2014.
60. MENARD H.P. **Dynamic mechanical analysis: A practical introduction**. 2nd ed. United States of America: CRC Press, 2008.
61. CORAN, A. Y.; PATEL, R. Rubber-thermoplastic compositions. Part VIII. Nitrile rubber polyolefin blends with technological compatibilization. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 56, p. 1045-1060, 1983.
62. LIU, Y.; KONTOPOULOU, M. The structure and properties of polypropylene and thermoplastic olefin nanocomposites containing nanosilica. **Polymer**, v. 47, p. 7731-7739, 2006.
63. TANRATTANAKUL, V.; et al. Polypropylene/Natural Rubber Thermoplastic Elastomer: Effect of Phenolic Resin as a Vulcanizing Agent on Mechanical Properties and Morphology. **Journal of Applied Polymer Science**, vol.112, p. 3267–3275, 2009
64. PIKE, M. and WATSON W. F.. Mastication of Rubber. I. Mechanism of Plasticizing by Cold Mastication. **Journal of Polymer Science**, v.9, n. 3, p. 229-251, 1952.
65. KUMAR, N. R. et al. Structural Changes in Rubber During Milling. **Journal of Applied Polymer Science**, v.45, p. 937-945, 1992.
66. MONSANTO COMPANY. A. Y. Coran; Roman Patel. **Compatibilized polymer blends**. US n. 4299931. 10 nov. 1981.

67. BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E.H. (ed). **Polymer handbook**. 3rd ed. New York. John Willey & Sons, 1989.
68. STUDEBEKER, M and BEATTY, JR. The rubber compound and its composition. In: Science and technology rubber. 1978. New York.
69. LATTIMER, R. P.; KINSEY, R. A.; LAYER, R. W.; RHEE, C.K. The mechanism of phenolic resin vulcanization of unsaturated elastomer. Rubber chemistry and technology, v. 62, p. 107-134, 1989d.

APÊNDICE A

Dados e cálculos da deformação por compressão.

De acordo com os requerimentos da norma ASTM-D 395 – 03 (Reaprovada em 2008): Standard Test Methods for Rubber Property-Compression Set, a continuação serão apresentados os dados e os cálculos da deformação por compressão para dois testes: 3 dias – 24°C e 1 dia – 70°C.

Nas Tabela A.1 e Tabela A.2 são apresentados os dados e os cálculos para cada teste. A deformação por compressão foi calculada de acordo com a seguinte expressão:

$$C_B = [(t_o - t_i) / (t_o - t_n)] \times 100 \quad (A.1)$$

Onde:

C_B = Deformação por compressão para método B de teste expressada como porcentagem da deflexão original.

t_o = Espessura do corpo de prova original.

t_i = Espessura do corpo de prova final.

t_n = Espessura da barra espaçadora usada (9,5 mm)

Os valores finais da deformação por compressão correspondem ao C_B final que foi calculado de acordo à norma (Mediana para três corpos de prova e media aritmética para dois corpos de prova)

Tabela A.1 – Dados para o cálculo da deformação por compressão para compostos e TPVs testados a 3 dias e 24°C.

Comp. Enxofre	To	ti	C _B	C _B final
1	13,55	13,3	6,2	6,2
2	13,5	13,4	2,5	
3	13,56	13,3	6,4	

Comp. SP-1045	To	ti	C _B	C _B final
1	12,8	12,75	1,5	4,4
2	12,55	12,3	8,2	
3	12,9	12,75	4,4	

TPV-(70/30) enxofre	To	ti	C _B	C _B final
1	13,6	11,6	48,8	48,8
2	13,8	11,65	50,0	
3	13,7	11,77	46,0	

TPV-(80/20) enxofre	To	ti	C _B	C _B final
1	13,07	12,75	9,0	34,3
2	13,02	11,76	35,8	
3	13	11,8	34,3	

TPV-(70/30) SP-1045	To	ti	C _B	C _B final
1	13,2	12	32,4	32,2
2	13,2	12,02	31,9	

TPV-(80/20) SP-1045	To	ti	C _B	C _B final
1	13,01	12,05	27,4	27,4
2	12,6	12,05	17,7	
3	13,03	11,05	56,1	

Tabela A.2 – Dados para o cálculo da deformação por compressão para compostos e TPVs testados a 1 dia e 70°C.

Comp. Enxofre	To	Ti	C _B	C _B final
1	13,3	11,04	59,5	51,3
2	13,4	11,45	50,0	
3	13,3	11,35	51,3	

Comp. SP-1045	to	ti	C _B	C _B final
1	12,75	10,4	72,3	72,3
2	12,3	10,32	70,7	
3	12,75	10,1	81,5	

TPV-(70/30) enxofre	to	ti	C _B	C _B final
1	11,6	9,85	83,3	91,2
2	11,65	9,65	93,0	
3	11,77	9,7	91,2	

TPV-(80/20) enxofre	to	ti	C _B	C _B final
1	12,75	9,9	87,7	87
2	11,76	9,8	86,7	
3	11,8	9,8	87,0	

TPV-(70/30) SP-1045	to	ti	C _B	C _B final
1	12	10,3	68,0	67,1
2	12,02	10,35	66,3	

TPV-(80/20) SP-1045	to	ti	C _B	C _B final
1	12,05	10,7	52,9	52,9
2	12,05	10,5	60,8	
3	11,05	10,65	25,8	

APÉNDICE B

Variação do torque com o tempo dos TPVS (NR+PP)70/30.

As Figura B.1 a Figura B.4 apresentam a variação de torque com o tempo dos TPVs-(NR+PP) 70/30 com enxofre, resina fenólica, nanosílica e negro de fumo, processadas a 180°C e 60 rpm e o comportamento da temperatura de mistura durante o processo. Observou-se variações consideráveis no sistema com resina fenólica, atribuíveis a reações químicas da resina fenólica e o sistema antioxidante.

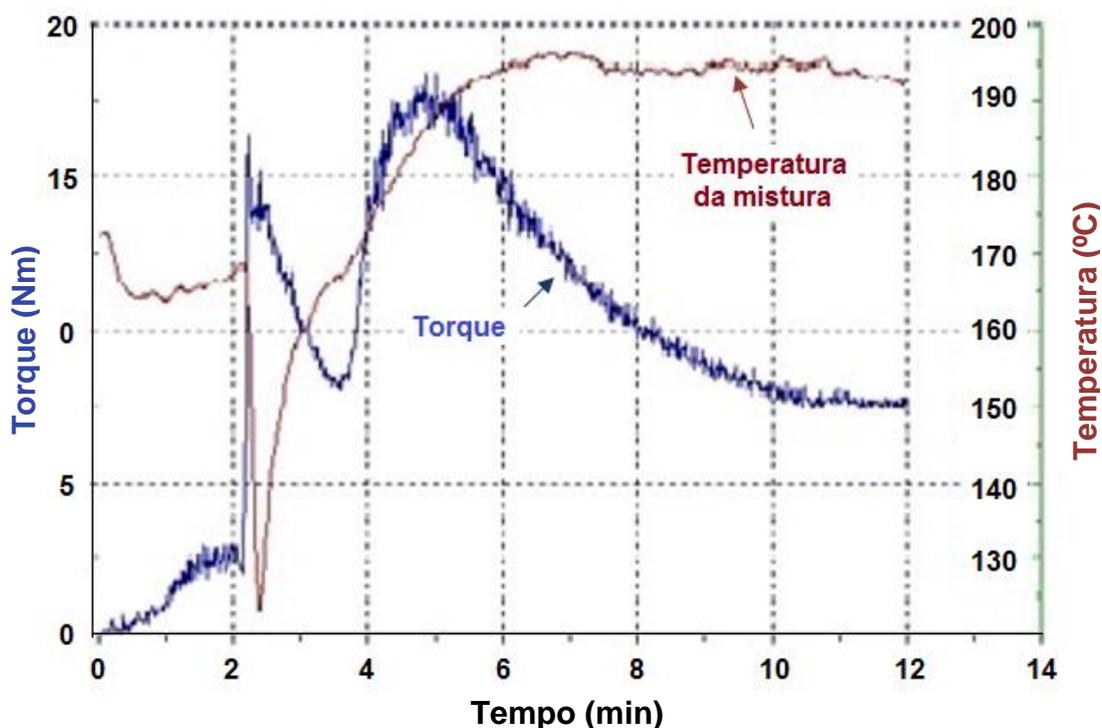


Figura B. 1 - Torque vs tempo de mistura de TPV-(NR+PP)-70/30. Vulcanização com enxofre. Negro de fumo e sistema antioxidante (TMQ+6PPD). PP-H301.

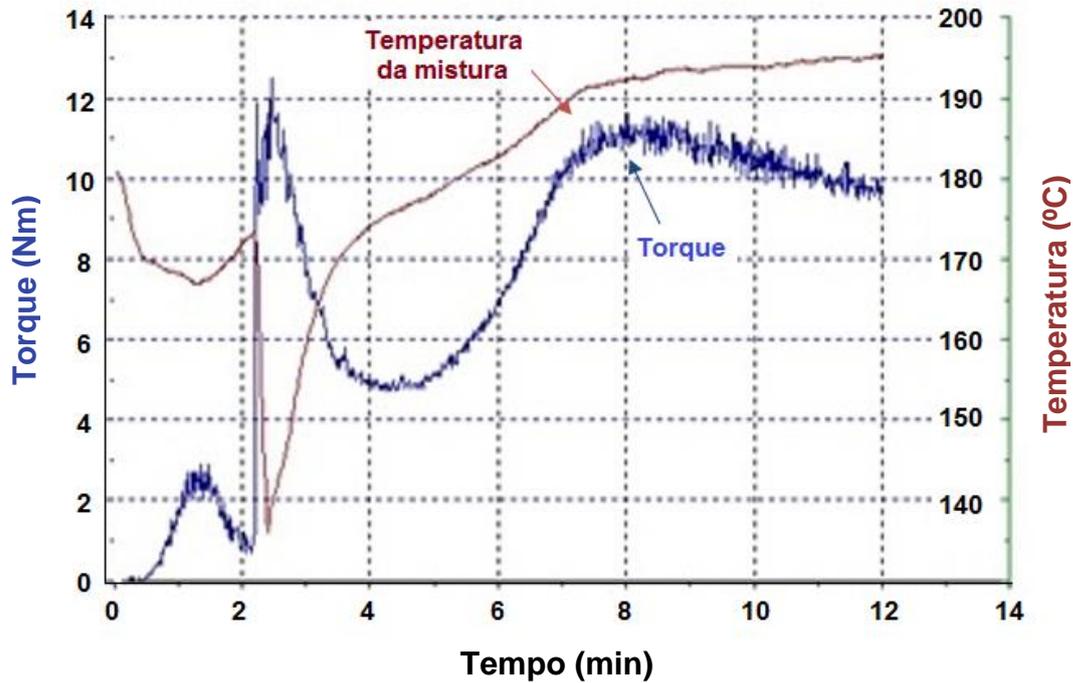


Figura B. 2 - Torque vs tempo de mistura de TPV-(NR+PP)-70/30. Vulcanização com enxofre. Nanosílica e sistema antioxidante (TMQ+6PPD). PP-H301.

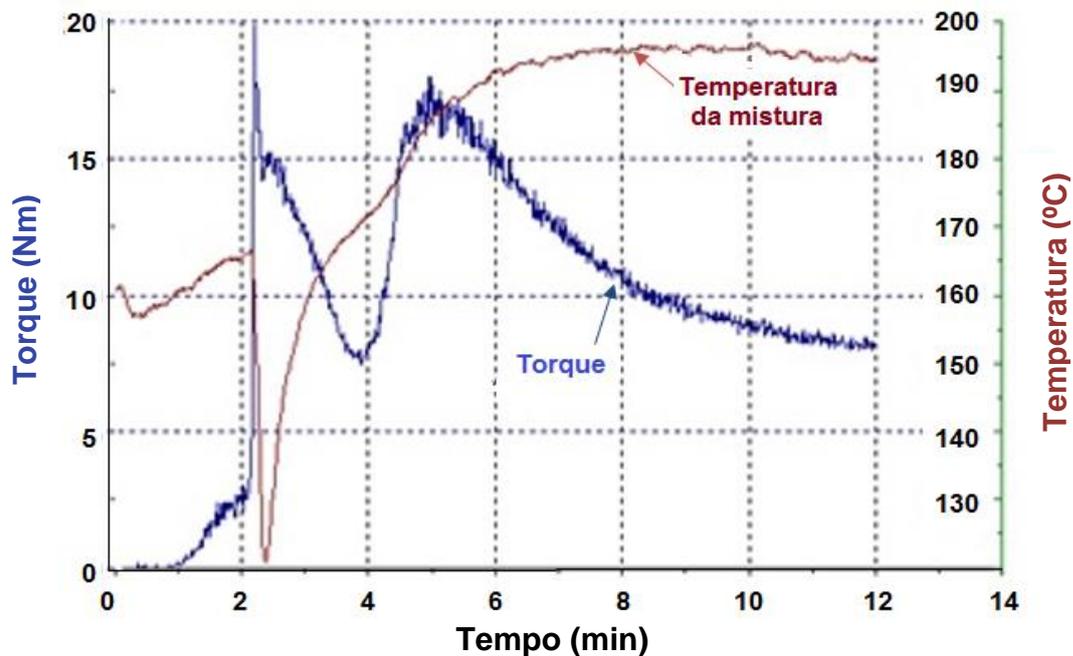


Figura B. 3 - Torque vs tempo de mistura de TPV-(NR+PP)-70/30. Vulcanização com resina fenólica. Negro de fumo e sistema antioxidante (TMQ+6PPD). PP-H301.

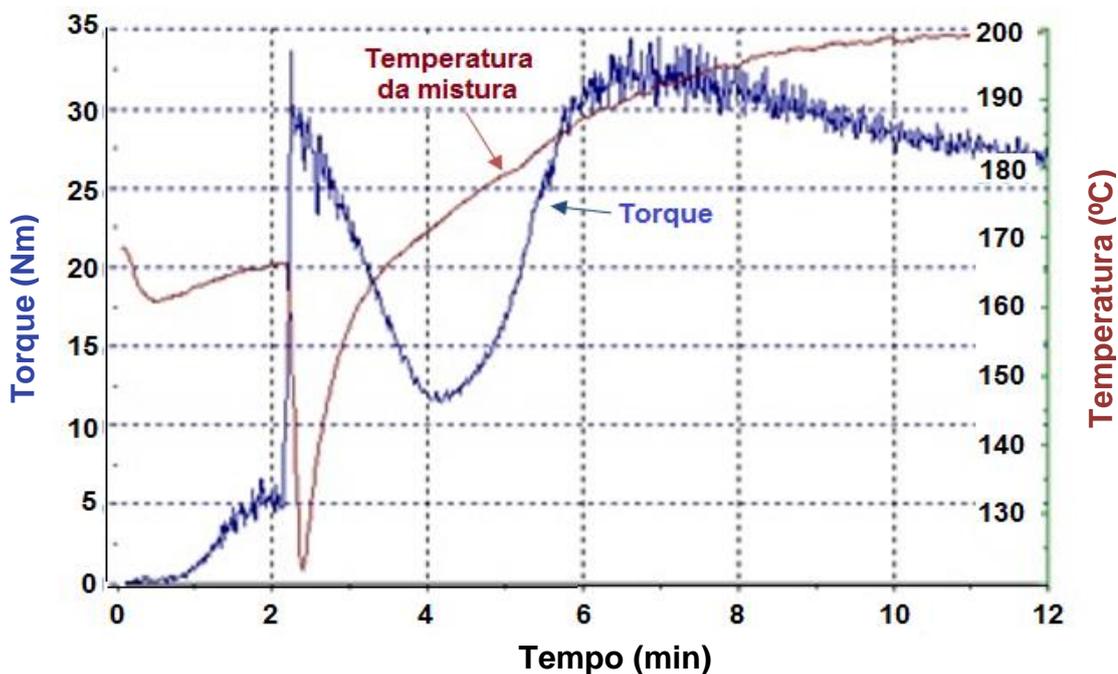


Figura B. 4 - Torque vs tempo de mistura de TPV-(NR+PP)-70/30. Vulcanização com resina fenólica. Nanosílica e sistema antioxidante (TMQ+6PPD). PP-H301.

Nas Figura B.5 a Figura B.10 apresenta-se o comportamento dos TPVs com e sem antioxidantes. Observou-se pouca variação no comportamento das curvas de torque com enxofre como sistema de vulcanização e uma variação grande com resina fenólica como sistema de vulcanização.

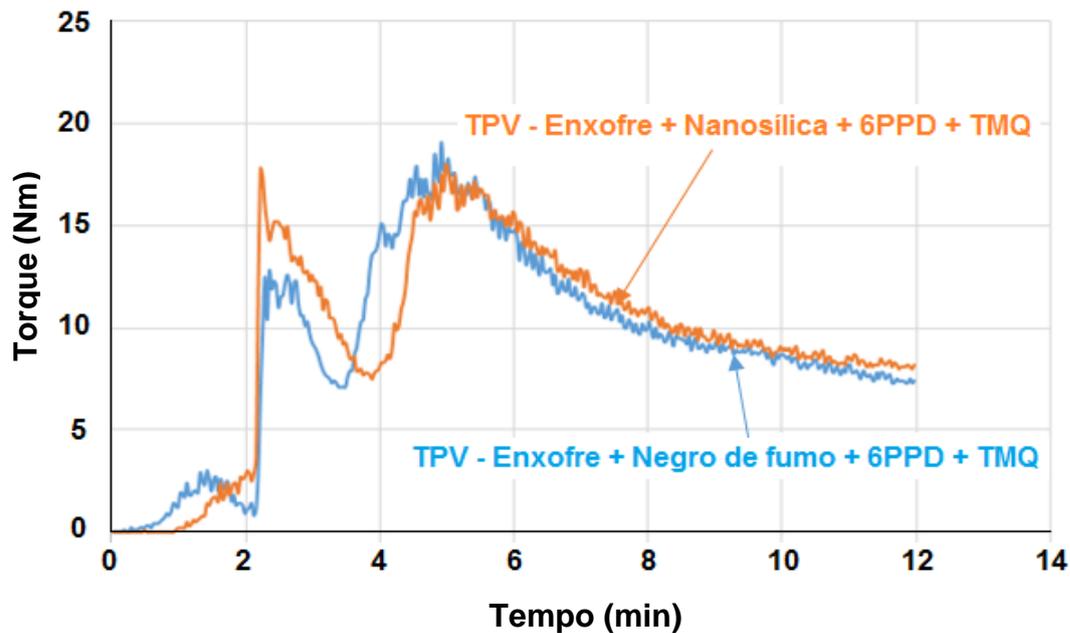


Figura B. 5 - Torque vs tempo de mistura de TPV-(NR+PP)-70/30. Vulcanização com enxofre. Negro de fumo, Nanosílica e sistema antioxidante (TMQ+6PPD). PP-H301.

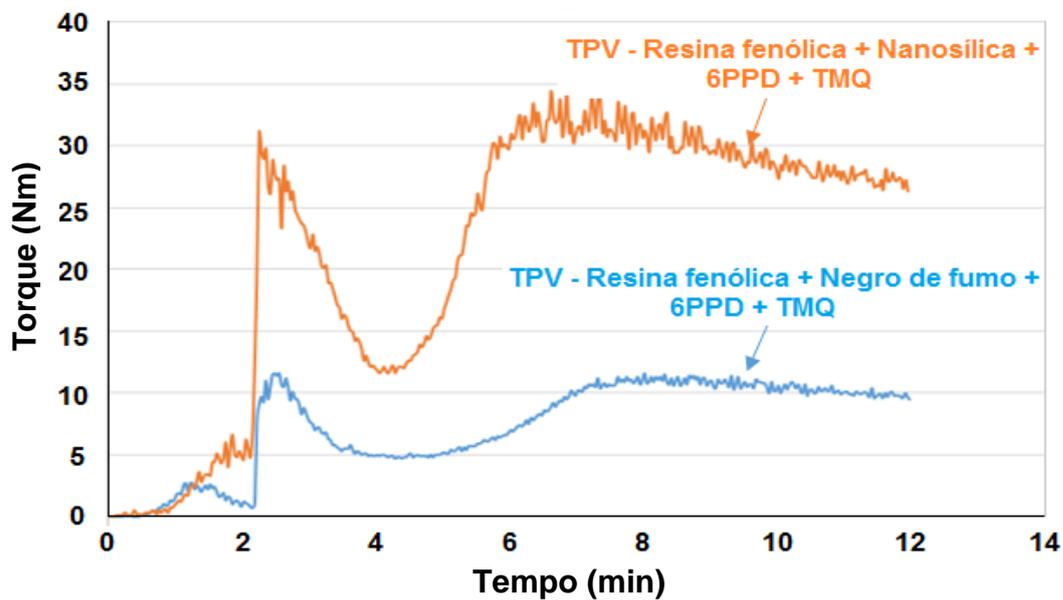


Figura B. 6 - Torque vs tempo de mistura de TPV-(NR+PP)-70/30. Vulcanização com resina fenólica. Negro de fumo, Nanosílica e sistema antioxidante (TMQ+6PPD). PP-H301.

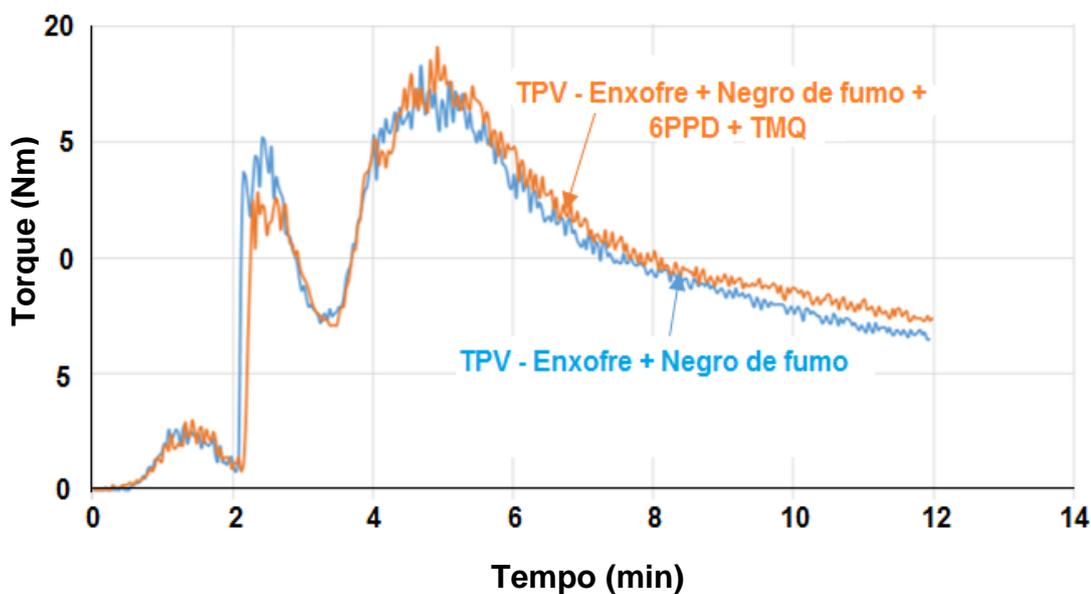


Figura B. 7 - Torque vs tempo de mistura de TPV-(NR+PP)-70/30. Vulcanização com enxofre. Negro de fumo com e sem sistema antioxidante (TMQ+6PPD). PP-H301.

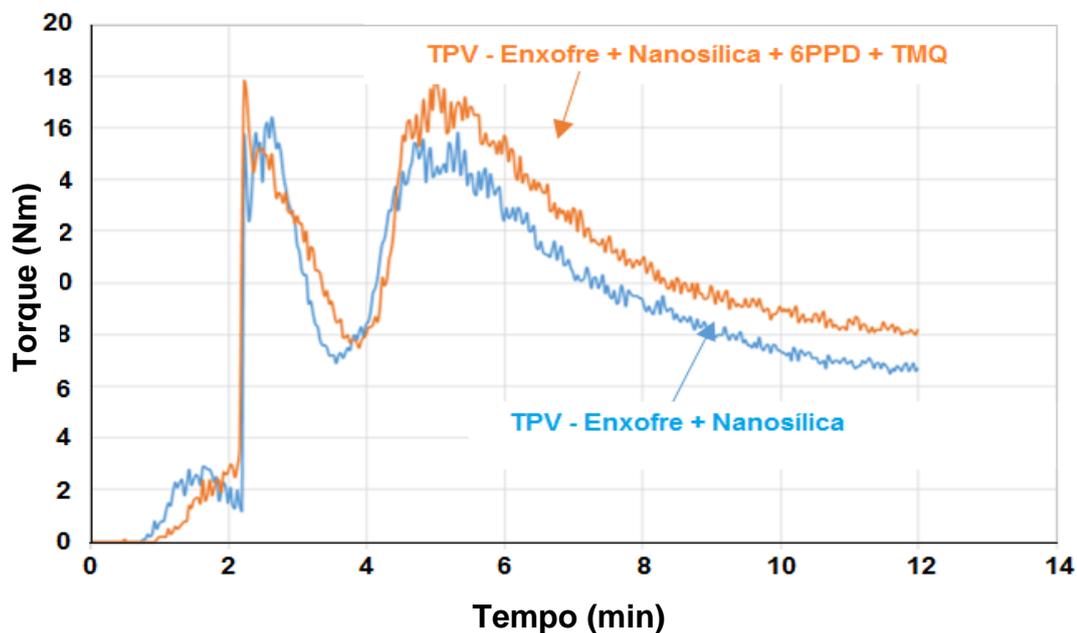


Figura B. 8 - Torque vs tempo de mistura de TPV-(NR+PP)-70/30. Vulcanização com enxofre. Nanosilica com e sem sistema antioxidante (TMQ+6PPD). PP-H301.

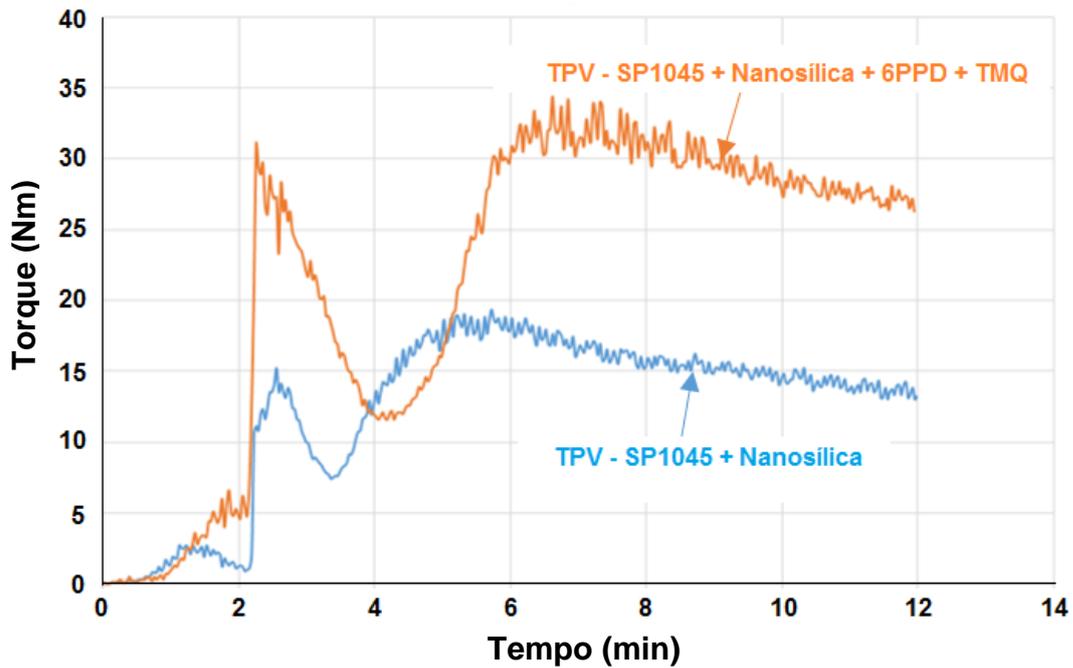


Figura B. 9 - Torque vs tempo de mistura de TPV-(NR+PP)-70/30. Vulcanização com resina fenólica. Nanosílica com e sem sistema antioxidante (TMQ+6PPD). PP-H301.

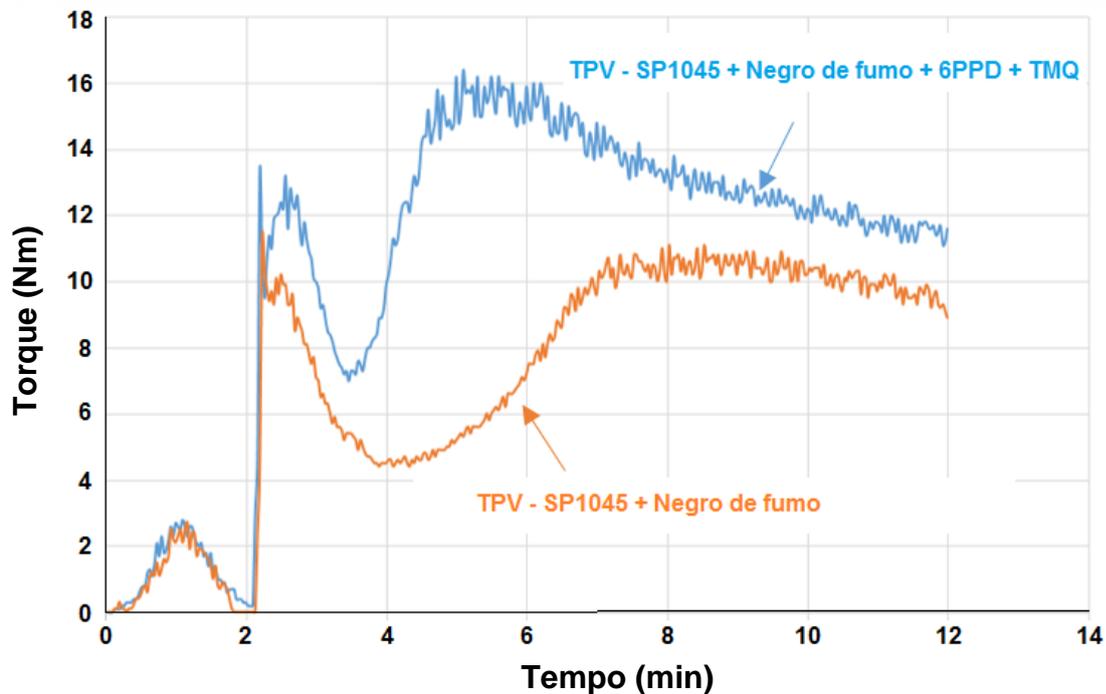


Figura B. 10 - Torque vs tempo de mistura de TPV-(NR+PP)-70/30. Vulcanização com resina fenólica. Negro de fumo com e sem sistema antioxidante (TMQ+6PPD). PP-H301.