

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

DESENVOLVIMENTO DE BORRACHA TERMOPLÁSTICA POR
VULCANIZAÇÃO DINÂMICA. TPV-(NBR+PP)

Julio César Alzate Herrera

São Carlos
2012

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

DESENVOLVIMENTO DE BORRACHA TERMOPLÁSTICA POR
VULCANIZAÇÃO DINÂMICA. TPV-(NBR+PP)

Julio César Alzate Herrera

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS. Área de concentração: Desenvolvimento Tecnológico.

Orientador: Dr. Luiz Antonio Pessan

Agência Financiadora: Capes

São Carlos

2012

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

A478db Alzate Herrera, Julio César.
Desenvolvimento de borracha termoplástica por
vulcanização dinâmica. TPV-(NBR+PP) / Julio César Alzate
Herrera. -- São Carlos : UFSCar, 2013.
115 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2012.

1. Blendas poliméricas. 2. Elastômeros termoplásticos. 3.
Vulcanização dinâmica. I. Título.

CDD: 620.192 (20ª)

DEDICATÓRIA

*Ao povo e ao governo brasileiro,
aos meus queridos pais,
à minha filha e minha esposa
com todo meu amor e
eterno agradecimento*

VITAE DO CANDIDATO

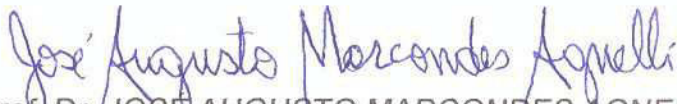
Engenheiro Químico pela Universidad Nacional de Colombia – Colômbia (1981)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
JULIO CÉSAR ALZATE HERRERA
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 14 DE SETEMBRO DE 2012.

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. LUIZ ANTONIO PESSAN
Orientador
PPGCEM/ DEMa/ UFSCar



Prof. Dr. JOSE AUGUSTO MARCONDES AGNELLI
PPGCEM/ DEMa/ UFSCar



Prof. Dr. ANTONIO JOSÉ FELIX DE CARVALHO
EESC/USP

AGRADECIMENTOS

Ao povo e ao governo brasileiro pela oportunidade de estudar, desenvolver este trabalho e pela hospitalidade do país.

Ao Prof.Dr. Luiz Antonio Pessan pela orientação, colaboração e confiança ao longo desta pesquisa.

À minha querida e amada filha Galia Johanna Alzate Rojas pela companhia e motivação para realizar este trabalho.

Ao meu cunhado Prof. Dr. Francisco Antonio Rojas pelo apoio e confiança.

À Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), principalmente ao PPG-CEM, pela oportunidade de estudar e realizar este trabalho.

À CAPES pela bolsa de fomento.

À Braskem pela doação do polipropileno.

À SI Group pela doação da resina SP-1045.

À Industrias de Borrachas Especiais Ltda. SDF.

A todos os colegas da pós-graduação do DEMa, pela amizade, ajuda e troca de experiências em vários momentos, em especial Fábio Passador, Juliano, Marina, César e Pablo.

Aos professores e colegas do NIT Materiais, em especial ao Prof. Dr. Leandro I. L. Faria, Angela Yanai, Fernanda Oliveira e Douglas Milanez.

iv

Aos técnicos e colaboradores do DEMA: Carlinhos, Lourival, Fernando, Oswaldo e Malu.

Ao secretário do PPG-CEM Geraldo BIASON Gomes, pelas oportunas orientações nas questões administrativas.

RESUMO

A união da tecnologia de termoplástico e da borracha tem contribuído para o desenvolvimento de elastômeros termoplásticos (TPE), que foi evidenciada através do estudo de patentes em TPE nos últimos 20 anos, onde o Japão e os Estados Unidos são os líderes. As tendências em TPE são: modificação da estrutura do polímero de estireno TPE para empregar a vulcanização dinâmica, o uso de nanofibras e nanoargilas, e TPEs resistentes ao óleo utilizando borracha nitrílica hidrogenada para melhorar as propriedades de ar quente e envelhecimento. As principais variáveis no desenvolvimento de TPE tem em conta a energia de superfície do elastômero e do termoplástico, o emaranhamento do elastômero, cristalinidade do termoplástico, as proporções do termoplástico e compatibilizante. Normalmente, os artigos produzidos com borracha nitrílica só podem ser obtidos utilizando-se a tecnologia ou técnicas de processamento de borrachas convencionais (vulcanizados), apresentando a não possibilidade de reciclagem de produtos defeituosos e materiais vulcanizados. O propósito é desenvolver uma borracha nitrílica termoplástica por vulcanização dinâmica (TPV-(NBR+PP)), usando técnicas convencionais para mistura entre borracha nitrílica e polipropileno. O desenvolvimento de borracha nitrílica termoplástica por vulcanização dinâmica, TPV - (NBR + PP) foram enchido com variação de sistema de vulcanização, a variação da proporção de NBR/PP e do tipo de compatibilizante. Os resultados principais sobre o desenvolvimento de TPV-(NBR + PP) foram obtidos com a utilização do sistema de vulcanização do tipo de resina fenólica, com compatibilizante Ph-PP e com 4,0 phr de amina (6PPD). Desenvolveu-se uma borracha nitrílica termoplástica por vulcanização dinâmica (TPV-(NBR+PP)) com bom desempenho na reprocessabilidade, usando equipamentos e técnicas convencionais de processamento de termoplásticos, que contribuirá para satisfazer as exigências da indústria.

DEVELOPMENT OF THERMOPLASTIC RUBBER BY DYNAMIC VULCANIZATION. TPV-(NBR + PP)

ABSTRACT

The union of technology of thermoplastic and rubber has contributed to the development of thermoplastic elastomers (TPE), which was evidenced through the study of patents in TPE in the last 20 years, where Japan and the United States are the leaders. Trends in TPE are: modification to polymer structure in styrenic TPEs in order to employ the dynamic vulcanization, use of nanofibres and nanoclays, and resists oil TPEs using hydrogenated nitrile rubber to improve the properties of hot air and aging. The main variables in the development of TPE should take into account the surface energy the thermoplastic and elastomer, the elastomer entanglement, crystallinity of thermoplastic, proportions of the thermoplastic and compatibilizer. Typically the articles produced with nitrile, may be obtained using the technology or conventional rubbers (vulcanized), and not having possibility of recycling of defective products and materials vulcanizates. The purpose is to develop a thermoplastic nitrile rubber by dynamic vulcanization (TPV-(NBR + PP)) using conventional techniques for mixing between nitrile rubber and polypropylene. The development of nitrile rubber thermoplastic by dynamic vulcanization, TPV – (NBR+PP) were studied with variation of vulcanization system, variation of proportion of NBR/PP and type of compatibilizer. The main results on development of TPV-(NBR+PP) were obtained with the use of system of vulcanization type phenolic resin, with compatibilizer Ph-PP and with 4,0phr of amine (6PPD). Developed a nitrile rubber thermoplastic by dynamic vulcanization (TPV-(NBR + PP)) with good performance in reprocessabilidade, using equipment and techniques conventional thermoplastic processing, which will help to satisfy the demands of industry.

PUBLICAÇÕES

ALZATE HERRERA, J. C.; PESSAN, L. A. Perspectives and tendency of thermoplastic elastomers (TPE) on the world. In: CONFERÊNCIA MUNDIAL DA INDÚSTRIA DE BORRACHA – IRC 2011, 15-17 junho 2011. São Paulo. **Anais** 18 p. São Paulo: ABTB, 2011.1 CD-ROM.

ALZATE HERRERA, J. C.; PESSAN, L. A. Estado da arte e desenvolvimento de elastômeros termoplásticos (TPV-(NBR+PP)): tendências e perspectivas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA TECNOLOGIA DA BORRACHA, 11-12 abril 2012, São Paulo. **Anais** 19 p. São Paulo: ABTB, 2012.

ALZATE HERRERA, J. C.; PESSAN, L. A. Development of Nitrile Rubber based thermoplastic elastomer using dynamic vulcanization. In: INTERNATIONAL SEMINAR ON ELASTOMER – ISE, 17-19 junho 2012, Rio de Janeiro. **Anais** 4 p. Rio de Janeiro: ISE, 2012.

ALZATE HERRERA, J. C.; PESSAN, L. A. Desenvolvimento de Elastômeros Termoplásticos (TPV-(NBR+PP)): Tendências e Perspectivas. In: XIII Simposio Latinoamericano de Polímeros, 23-26 setembro 2012, Bogotá. **Anais** 4 p. Bogotá: SLAP, 2012.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Colocação do problema.....	1
1.2 Objetivos.....	1
1.3 Mercado de TPE.....	2
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Princípios de blendas poliméricas.....	5
2.2 Microrreologia de mistura.....	10
2.3 Elastômeros termoplásticos (TPE).....	13
2.4 Classificação dos Elastômeros Termoplásticos.....	15
2.5 Vulcanização Dinâmica.....	19
2.5.1 Desenvolvimento da morfologia de Elastômeros Termoplásticos obtidos por Vulcanização Dinâmica.....	20
2.5.2 Elastômeros Termoplásticos NBR/PP.....	21
2.6 Principais áreas de estudo do TPE.....	24
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
3.1 Materiais.....	37

3.2 Métodos	37
3.2.1 Ensaio de tração.....	39
3.2.2 Ensaio de dureza.....	40
3.2.3 Ensaio de deformação permanente em compressão	40
3.2.4 Análise térmica dinâmico–mecânica (DMA)	40
3.2.5 Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	40
3.2.6 Análise morfológica	41
3.2.7 Ensaio de inchamento	41
3.2.8 Teste de reprocessabilidade.....	41
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
4.1 Comportamento dos TPVs no ensaio de resistência mecânica sob tração	43
4.1.1 Variação do sistema de vulcanização.....	43
4.1.2 Efeitos da variação da proporção entre PP e NBR.....	46
4.1.3 Efeitos do polipropileno modificado	48
4.1.4 Variação na quantidade de amina (6 PPD)	49
4.2 Avaliação da processabilidade dos elastômeros termoplásticos.....	51
4.3 Ensaio de dureza	54
4.4 Ensaio de deformação permanente a compressão.....	55
4.5 Análise térmica dinâmico – mecânica (DMA).....	55
4.6 Resultados de calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	64
4.7 Análise morfológica.....	67
4.8 Análise do ensaio de inchamento	76
4.9 Análise dos resultados de reprocessabilidade	77
5 CONCLUSÕES	79
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	81

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83
APÊNDICE A - MERCADO DE TPE	91
APÊNDICE B – CURVAS DE DSC	107
ANEXO A – FICHA TÉCNICA.....	111

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1 Variação do sistema de vulcanização	44
Tabela 4.2 Variação na quantidade de PP e NBR	46
Tabela 4.3 Variação do tipo de polipropileno modificado	48
Tabela 4.4 Variação na quantidade de 6PPD	50
Tabela 4.5 - Receita selecionada para caracterização total do TPV-(NBR+PP)	51
Tabela 4.6 Deformação permanente a compressão dos TPVs.....	55
Tabela 4.7 Valores de T _c , T _m e ΔH_m obtidos dos termogramas de DSC e os valores calculados de DSC e T _m -T _c , das blendas e dos TPVs.	66
Tabela 4.8 Mudança em massa dos TPVs na proporção NBR/PP de 50/50 com diferentes sistemas de vulcanização.....	77
Tabela 4.9 Resultados do ensaio de tração dos TPVs reprocessados	77

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Classificação das blendas poliméricas [7].....	6
Figura 2.2 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].....	8
Figura 2.3 Esquema da deformação de gotas (a) em fluxo cisalhante uniforme e (b) em campos de fluxo hiperbólicos planos [8].	11
Figura 2.4 Instabilidade senoidal da fibrila [11].	11
Figura 2.5 Processo de quebra de partículas [13].....	13
Figura 2.6 Processo esquemático de borracha vulcanizada e TPE.....	14
Figura 2.7 Classificação dos elastômeros termoplásticos.....	16
Figura 2.8 Módulos TPE frente a Tg e Tm [19].	18
Figura 2.9 Morfologia do elastômero termoplástico [23].	21
Figura 2.10 Unidade repetitiva da borracha nitrílica (NBR) e do polipropileno (PP).....	23
Figura 2.11 Diagrama esquemático de adesão promovido por emaranhamento interfacial de laços entre domínios cristalinos [41].....	26
Figura 2.12 Efeito do tamanho das partículas da borracha vulcanizada sobre as propriedades mecânicas [41]	27
Figura 2.13 Efeito de óleo e negro de fumo em blendas de TPV-(EPDM+PP) [44].....	28
Figura 2.14 Efeito de agentes de entrecruzamentos nas propriedades de TPV-(EPDM+PP) [44].	29
Figura 2.15 Efeito de agentes de entrecruzamentos nas propriedades de TPV-(EPDM+PP) [44]	30
Figura 2.16 Reação de compatibilização para blendas de TPV-(NBR-PP) [41]31	
Figura 2.17 Reação de polipropileno com ácido maleico ou anidrido maleico. 32	
Figura 2.18 Formação de copolímero em bloco compatibilizado [41]	32
Figura 2.19 Resistência de TPV-(NBR+PP) e TPV (EPDM+PP) [46].	33
Figura 2.20 Propriedades de diferentes TPV [46]	34
Figura 2.21 Microscopia dos TPV – (NBR+PP)	35

Figura 2.22 Microscopia dos TPV – (NBR+PP).....	35
Figura 4.1 Variação do sistema de vulcanização	44
Figura 4.2 Representação esquemática da estrutura de rede no sistema de vulcanização com enxofre e com peróxido.....	45
Figura 4.3 Mecanismo de vulcanização da resina fenólica e a borracha [17].	45
Figura 4.4 Estrutura da rede no sistema de resina fenólica (RF).	46
Figura 4.5 Variação quantidade de PP e NBR	47
Figura 4.6 Variação do tipo de polipropileno modificado	49
Figura 4.7 Variação na quantidade de amina (6PPD)	50
Figura 4.8 Torque x Sistema de vulcanização TPV-(NBR+PP) 50/50.....	52
Figura 4.9 Torque x Quantidade de NBR/PP do TPV-(NBR+PP) com 4.0 phr de 6PPD	52
Figura 4.10 Torque x Quantidade de 6PPD TPV-(NBR+PP) 50/50 com 6PPD	53
Figura 4.11 Torque x Tipo de polipropileno TPV-(NBR+PP) com 4.0 phr de 6PPD.....	53
Figura 4.12 Comportamento da dureza Shore D dos TPV e do polipropileno..	54
Figura 4.13 Variação da $\tan \delta$ em função da temperatura do NBR e PP.	56
Figura 4.14 Variação do módulo de perda (E'') em função da temperatura do NBR e PP.....	57
Figura 4.15 Variação do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura do NBR e PP.....	57
Figura 4.16 Variação de $\tan \delta$ em função da temperatura dos TPVs com a variação da proporção de NBR/PP.....	58
Figura 4.17 Variação de $\tan \delta$ máximo x % de NBR dos TPVs.....	59
Figura 4.18 Variação do modulo de perda (E'') em função da temperatura do TPV-(NBR+PP) com a variação da proporção de NBR/PP.	60
Figura 4.19 Variação do módulo de perda com % do NBR a 25°C.	60
Figura 4.20 Variação de módulo de armazenamento (E') em função da temperatura de TPV-(NBR+PP) com a variação da proporção de NBR/PP.....	61
Figura 4.21 Variação de módulo de armazenamento (E') do TPV com % de NBR a 25°C.....	62

Figura 4.22 Comportamento de $\tan \delta$ das blendas convencionais e do TPV com a variação da temperatura.	63
Figura 4.23 Comportamento de módulo de armazenamento das blendas convencionais e do TPV com a variação da temperatura.\.....	63
Figura 4.24 Comportamento de módulo de perda das blendas convencionais e do TPV com a variação da temperatura.....	64
Figura 4.25 Termogramas de DSC do TPV-(NBR+PP), na proporção de NBR/PP de 80/20, 50/50 e 20/80. a) Curvas do resfriamento b) Curva do segundo aquecimento.....	65
Figura 4.26 MEV das blendas NBR+PP e TPV-(NBR+PP) na proporção 50/50.	68
Figura 4.27 MEV de TPV-(NBR+PP) nas proporções 80/20, 50/50 e 20/80....	69
Figura 4.28 Esquema de reação entre o PP, a resina fenólica e NBR [30, 55].	71
Figura 4.29 AFM de altura e de fase de blendas de NBR+PP e TPV-(NBR+PP) na proporção 50/50. Na imagem de fase a parte branca é o PP e a parte preta é o NBR.	73
Figura 4.30 AFM de altura e de fase de TPV -(NBR+PP) na proporção 80/20, 50/50 e 20/80. Na imagem de fase a parte branca é o Ph-PP e a parte preta é NBR	74
Figura 4.31 AFM de altura (a), (b), (c) e análise de secção (d), (e), (f) de blendas de NBR + PP e TPV -(NBR+PP) na proporção 50/50.....	75

1 INTRODUÇÃO

1.1 Colocação do problema

A borracha nitrílica é usada para a elaboração de diversos artigos no setor industrial e automotivo, basicamente por sua excelente resistência química aos hidrocarbonetos.

Normalmente, os artigos produzidos com borracha nitrílica só podem ser obtidos utilizando-se a tecnologia ou técnicas de processamento de borrachas convencionais (vulcanizados), e apresentando a não possibilidade de reciclagem de produtos defeituosos e materiais vulcanizados.

De acordo com a literatura existe a possibilidade de produzir artigos com borracha nitrílica termoplástica, o que permite a utilização de equipamentos dos termoplásticos para melhorar a competitividade e também possibilitar a reciclagem de produtos defeituosos ou de produtos após seu uso.

O desenvolvimento de uma borracha nitrílica termoplástica, utilizando a borracha nitrílica e um termoplástico, empregando equipamentos e processos convencionais para materiais termoplásticos abriria um número maior de possibilidades de aplicação da borracha nitrílica bem como também agregaria valor ao material base.

1.2 Objetivos

1. Desenvolver uma borracha nitrílica termoplástica por vulcanização dinâmica (TPV-(NBR+PP)), usando técnicas convencionais para mistura entre borracha nitrílica e polipropileno, com o objetivo de satisfazer as exigências da indústria.
2. Avaliar a processabilidade da borracha nitrílica termoplástica desenvolvida.
3. Caracterizar as propriedades da borracha nitrílica termoplástica desenvolvida.

1.3 Mercado de TPE

Baseado em várias informações sobre o mercado de polímeros e de um estudo sobre análise de patentes, foram obtidos os seguintes resultados:

1. Desde 1950 o incremento anual médio na produção e consumo de polímeros é de 9%. De 1,5 milhões de toneladas em 1950 passou a 245 milhões de toneladas em 2008, incluindo termoplásticos, poliuretanos, termorrígidos, elastômeros, adesivos, tintas e fibras de polipropileno[1].
2. Os principais países produtores de polímeros são a China (15%), resto da Ásia (16,5%), North American Free Trade Agreement - NAFTA (23%), Alemanha (7,5%) e o Japão (5,5%) [1].
3. A demanda mundial para elastômeros termoplásticos (TPE) é projetado a 6,0% por ano, chegando o ano 2013 a 4,2 milhões de toneladas. Há estimativas de que a China contribuirá com 42% da demanda de TPE entre 2008 a 2013. Em 2008, a China contabilizou 32% da demanda mundial de TPE [2].
4. As principais áreas que demandam o uso do TPE são a automotiva (com 40% da demanda de TPE), construção, médica e ferramentas[3].
5. No período de 1990 – 2008 a evolução das patentes em TPE mostrou uma tendência a incrementar o número de patentes por ano, passando de 400 em 1990 a 1148 no ano de 2008.
6. Os principais países que trabalham com patentes em TPE são Japão (9030), Estados Unidos (4394) e Alemanha (1654). Destaca-se a participação do Japão com 49,9% do total de patentes em TPE para o período de 1990 a 2009. Em tanto que os principais países que patenteiam em TPV são Estados Unidos e China, destacando-se a participação dos Estados Unidos com 76,3% do total de patentes.
7. Os principais subdomínios tecnológicos em TPE são Química Macromolecular, Trabalho com Materiais e Tratamento de Superfície.

8. As principais empresas que registraram patentes em TPE são Asahi Chem Ind Co Ltd, Bridgestone Tire Kk, Du Pont De Nemours, Sumitomo Chem Co Ltd e Yokohama Rubber Co Ltd. e as principais empresas que trabalham com patenteamento em TPV são Esso e Freudenberg. A empresa Esso é a líder em todo o período estudado com uma participação de 35,5% e Freudenberg com 10,3%.
9. O comportamento das patentes em TPV apresenta um desenvolvimento até 2004 e uma estabilidade no período de 2004 a 2008
10. Os principais subdomínios tecnológicos em TPV correspondem aos mesmos de TPE sendo estes: Química Macromolecular, Trabalho com Materiais e Tratamento de Superfície

No Apêndice A encontra-se uma análise mais ampla sobre o mercado dos elastômeros termoplásticos.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA

Duas das principais tecnologias em polímeros, dos termoplásticos e dos elastômeros, desde o seu descobrimento ou invenção, tem desenvolvido equipamentos e processos que permitem obter artigos para satisfazer as necessidades da sociedade. Assim, com a tecnologia dos elastômeros são produzidos pneus (para o setor automotivo e industrial), e vários artigos para os setores domésticos, construção e indústria. Com a tecnologia dos termoplásticos atendem-se os setores de embalagem, construção, automobilístico, elétrica e eletrônica.

As indústrias de elastômeros e termoplásticos têm obtido um crescimento e uma imensa prosperidade, mas por mais de um século, os negócios dos termoplásticos e elastômeros tem coexistido com uma modesta interação entre eles; com o desenvolvimento dos elastômeros termoplásticos (TPE), força-se uma maior interação entre os dois [4].

A seguir serão abordados os seguintes tópicos: Princípios de blendas poliméricas, microrreologia de mistura, elastômeros termoplásticos (TPE), vulcanização dinâmica e principais áreas de estudo do TPE.

2.1 Princípios de blendas poliméricas

Inicialmente serão apresentadas as definições sobre blendas poliméricas, ligas poliméricas, miscibilidade e compatibilidade.

As blendas poliméricas (*polymer blends*) são materiais poliméricos obtidos da mistura física de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros, sem que haja um elevado grau de reações químicas entre os componentes. Para ser considerada uma blenda o segundo componente deve estar presente em mais de 2% em massa da composição [5].

As ligas poliméricas (*polymer alloys*) são blendas compatibilizadas com morfologia e interface modificada[6]

Miscibilidade é o estado de mistura entre polímeros onde existe somente uma fase. É semelhante à solubilidade entre compostos de baixa massa molar, contudo a solubilidade é restrita a escala de segmentos de cadeias e não a escala de meros. Esta é a razão por não se utilizar o termo solubilidade em misturas de polímeros [7].

Imiscibilidade é o estado de mistura em blendas poliméricas onde são formadas mais de uma fase. Equivalente ao termo insolúvel para misturas de compostos de baixa massa molar [7].

Compatibilidade é o conceito utilizado para se referir sobre o desempenho das blendas poliméricas, ou seja, se atingiu ou não as propriedades desejadas [7].

Compatível é considerada quando as propriedades finais das blendas satisfazem as necessidades desejadas [7].

As blendas poliméricas podem ser miscíveis, imiscíveis e/ou compatíveis. Na Figura 2.1 ilustra a classificação [7].

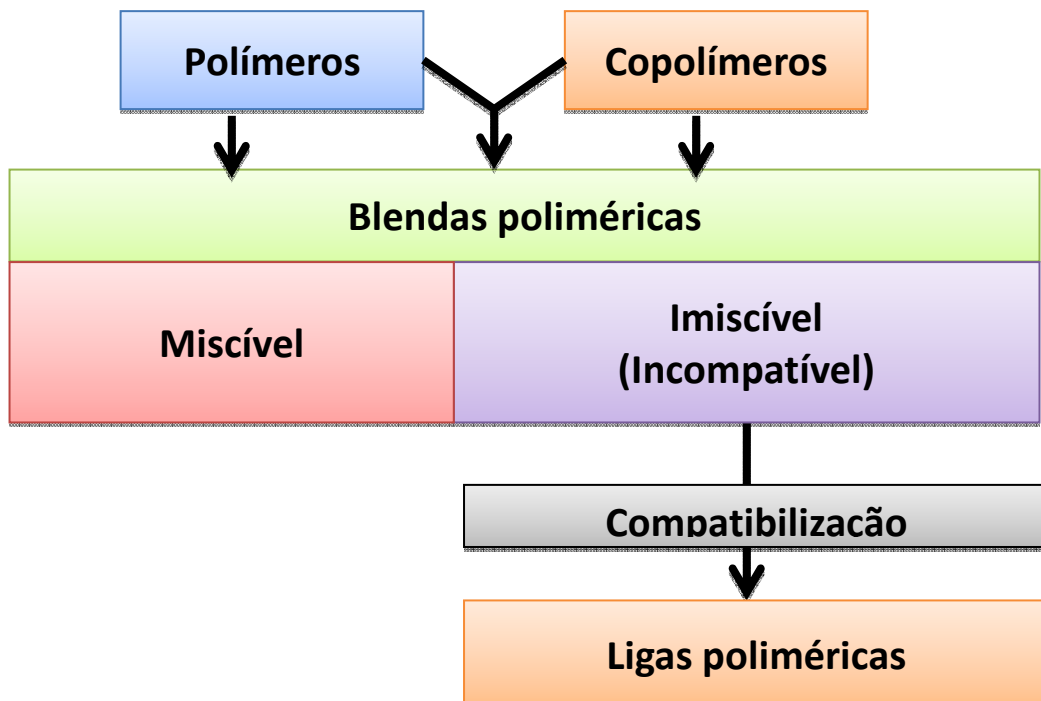


Figura 2.1 Classificação das blendas poliméricas [7].

Devido a imiscibilidade dos constituintes do sistema em blendas imiscíveis, é possível obter diferentes tipos de morfologia de fases entre as quais destacam-se: (i) dispersão de um polímero na matriz do outro polímero; e (ii) morfologia de duas fases co-contínuas. O tipo de morfologia obtido depende da natureza dos componentes da blenda, da viscosidade, da razão de viscosidade de ambos os polímeros e da composição da blenda.

Algumas técnicas são utilizadas para estudar a miscibilidade de blendas. Dentre essas técnicas a microscopia, tanto ótica como eletrônica, pode ser utilizada para observar a morfologia de fases do sistema, uma vez que a blenda imiscível não apresenta mistura entre os diferentes componentes em nível molecular, ou seja, os segmentos moleculares individuais se dispõem em fases distintas. Também pode ser utilizada análise térmica (DSC e DMTA), para determinação de temperaturas de transição e métodos espectroscópicos, para a identificação de interações específicas que ocorrem entre os grupos funcionais dos polímeros utilizados na preparação das blendas.

A mistura dos componentes de um sistema é considerada miscível quando a variação de energia livre de Gibbs na mistura é menor que zero, onde esta energia livre de Gibbs é função da entalpia (ΔH_m) e da entropia (ΔS_m) do sistema como mostra a Equação 1, sendo que esta condição permite que a mistura entre os componentes ocorra. Para mistura de componentes com elevada massa molar, quanto maior for a interação entre os polímeros ΔH_m poderá ser negativo, tornando ΔG_m sempre negativo, ou seja, a blenda será sempre miscível [8-10].

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \leq 0 \quad (1)$$

A energia livre de mistura é dependente da temperatura e da composição. A Figura 2.2 mostra esta dependência em três temperaturas.

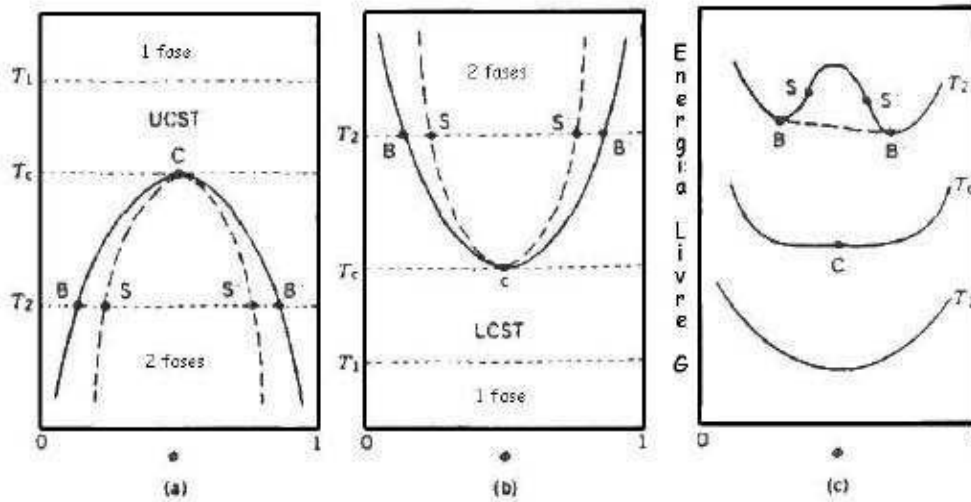


Figura 2.2 Diagrama de fases para misturas: (a) UCST, (b) LCST e (c) dependência da energia livre de mistura com a composição para as temperaturas acima e abaixo do valor crítico [8].

Em T_1 , as condições para miscibilidade de blends poliméricas 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 2.2(a), $T_1 > T_2$, e T_c é a temperatura crítica máxima de solução (UCST); na Figura 2.2(b), $T_2 > T_1$ e T_c é uma temperatura crítica mínima de solução (LCST). O intervalo de todos os pontos 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.

Quanto à formação da morfologia, o mecanismo binodal, em seus primeiros estágios, origina uma morfologia em que uma fase descontínua está dispersa em uma fase contínua, enquanto que no mecanismo espinodal a morfologia resultante é formada por duas fases contínuas [8].

Para que o estado miscível seja termodinamicamente estável, a segunda derivada da variação de energia livre de mistura em relação à fração volumétrica de um dos componentes (ϕ_i) deve ser positiva, como apresentado na Equação 2. Isto garante a estabilidade da mistura para a composição estudada.

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \Phi^2} \right) \geq 0 \quad (2)$$

O tratamento termodinâmico para descrever misturas poliméricas torna-se mais útil quando são usados modelos específicos para os termos entálpicos e entrópicos. O modelo mais simples é dado pela combinação da expressão de entropia combinatorial com a expressão de entalpia de mistura. A expressão da entropia combinatorial da mistura é dada pela Equação 3, onde por simplificação cada componente polimérico é considerado monodisperso.

$$\Delta S_m = -R(V_A + V_B) \left[\frac{\Phi_A}{\tilde{V}_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{\tilde{V}_B} \ln \Phi_B \right] \quad (3)$$

onde,

V_i é o volume dos polímeros na mistura ($i= A$ ou B);

ϕ_i é a fração volumétrica do componente i na mistura;

\tilde{V}_i é o volume molar do componente i .

A expressão da entalpia de mistura é mostrada na equação 4. O termo B representa a energia de interação dos segmentos dos dois componentes na mistura e pode ser expresso em função do parâmetro de interação $\tilde{\chi}_{AB}$, dada pela equação 5.

$$\Delta H_m = (V_A + V_B) B \Phi_A \Phi_B \quad (4)$$

$$\frac{B}{RT} = \frac{\chi_A}{\tilde{V}_A} = \frac{\chi_B}{\tilde{V}_B} = \tilde{\chi}_{AB} \quad (5)$$

Substituindo as equações 3 e 4 na equação 1 temos a expressão final representada, após feito os rearranjos necessários, na Equação 6.

$$\Delta G_m = RT(V_A + V_B) \left[\frac{\Phi_A}{\tilde{V}_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{\tilde{V}_B} \ln \Phi_B + \chi_A \Phi_A \Phi_B \right] \quad (6)$$

Em caso de misturas de polímeros de alto peso molecular a variação de entropia do sistema tende a zero, fazendo com que a miscibilidade do sistema dependa quase que exclusivamente da entalpia da mistura que é dependente do parâmetro B. Para misturas exotérmicas, $B < 0$, todas as condições de miscibilidade são satisfeitas, independente do peso molecular e da composição. Já para misturas endotérmicas ($B > 0$), as misturas serão miscíveis quando as massas molares forem muito baixas.

A morfologia de blendas poliméricas é afetada por diversos fatores (tamanho, forma e teor da fase dispersa; condições de processamento), e uma maneira de compreender a morfologia gerada é através da correlação desta com o comportamento reológico das blendas.

2.2 Microrreologia de mistura

A microrreologia é uma área da reologia cujo objetivo principal é correlacionar as propriedades reológicas macroscópicas, tais como viscosidade e elasticidade de um sistema disperso, com uma descrição detalhada de mudanças que acontecem nos elementos de volume durante o fluxo [5].

Uma forma de compreender o comportamento sobre fluxo de blendas poliméricas é através da dispersão de uma gota de um líquido Newtoniano em outro líquido Newtoniano, por exemplo, gotas de óleo em água, sujeitos a campos deformacionais bem definidos. A Figura 2.3 apresenta a deformação de uma gota segundo a teoria de Taylor [11].

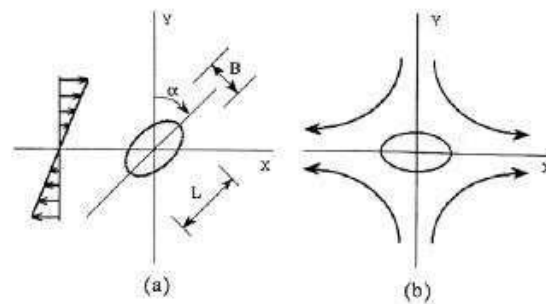


Figura 2.3 Esquema da deformação de gotas (a) em fluxo cisalhante uniforme e (b) em campos de fluxo hiperbólicos planos [8].

Para ambos campos de fluxo, há deformação da gota esférica para baixas taxas de deformação. O comportamento das gotas é influenciado por dois fatores principais: razão de viscosidade e número de capilar.

Tomotika citado por Utracki[11] investigou um mecanismo para dispersar um líquido em outro através da teoria de crescimento de instabilidade capilar de Rayleigh em uma fibrila de um material Newtoniano, em um segundo fluido Newtoniano.

A Figura 2.4 apresenta a instabilidade senoidal da fibrila, 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) [11].

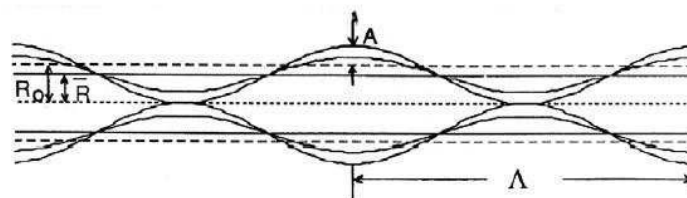


Figura 2.4 Instabilidade senoidal da fibrila[11].

Quando o comprimento de onda da instabilidade senoidal (Λ) for maior que o perímetro da seção transversal da fibrila ($2\pi R_0$), as fibrilas tornam-se instáveis e a tensão interfacial diminui com o aumento da amplitude de distorção, não sendo possível manter-se a coesão das moléculas. Ocorre desta

forma o rompimento da fibrila, gerando, conseqüentemente, uma série de partículas pequenas em linha. A amplitude de distorção (A), nesse caso, deve crescer exponencialmente com o tempo, sendo que o rompimento das fibrilas ocorrerá se o tempo de mistura for maior que o tempo de ruptura e/ou a amplitude da distorção for maior que o raio médio da fibrila. Durante o cisalhamento, algumas gotas são largamente estendidas e a quebra somente ocorre quando o fluxo é parado. A elasticidade dos líquidos possui um papel importante na deformabilidade das gotas [11].

O comportamento microrreológico de um sistema de líquidos Newtonianos bifásicos auxilia na compreensão do processo de deformação e quebra de gotas durante a mistura numa extrusora. Nos estágios iniciais de mistura do processamento por extrusão ocorre a fusão dos componentes poliméricos macroscópicos, tornando uma mistura de líquidos, enquanto a deformação viscosa é imposta na mistura fundida pela rotação da rosca de extrusão.

Durante a fusão dentro da extrusora, as partículas de polímeros constituem um leito sólido pela interface sólido/fundido e emerge no modelo de fluxo fundido [12].

As camadas de fundido são submetidas às deformações geradas pelo fluxo de arraste, fluxo de contrapressão e de atrito entre as partículas. Dessa forma, durante a mistura a fase dispersa sofre um processo de cominuição (quebra das gotas) progressiva até atingir um diâmetro mínimo da gota. Com a diminuição do diâmetro, a quebra torna-se cada vez mais difícil (Figura 2.5). Uma justificativa para tal fenômeno é o efeito da coalescência, gerado pela colisão das gotas da fase dispersa durante a mistura no estado fundido [13].

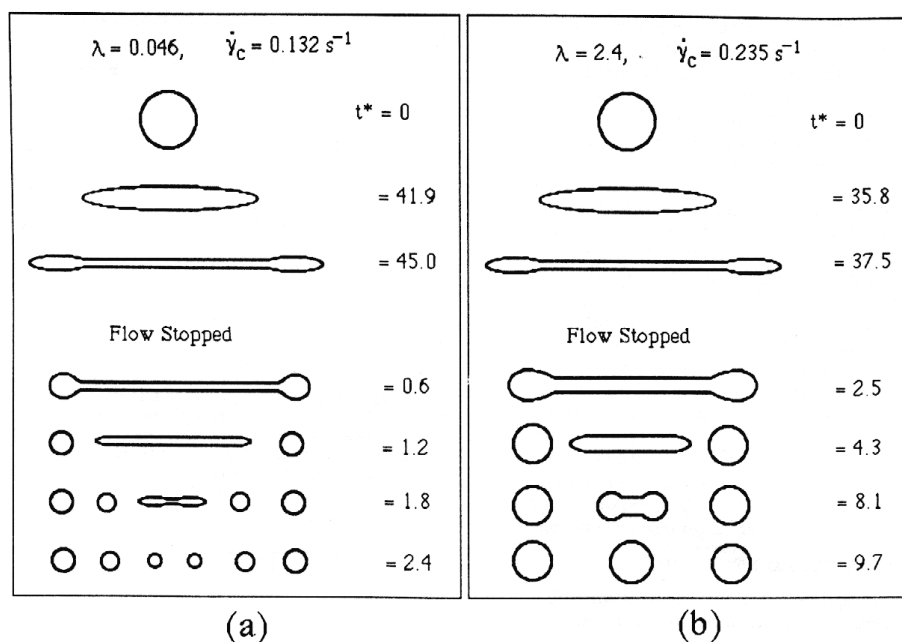


Figura 2.5 Processo de quebra de partículas [13].

2.3 Elastômeros termoplásticos (TPE)

Os elastômeros termoplásticos (TPE) são materiais borrachosos com as características de processamento de um termoplástico convencional e com propriedades de uma borracha vulcanizada convencionalmente [4].

Segundo a norma ASTM-D 6338 – 09, por definição, os elastômeros termoplásticos são uma família diversa de materiais borrachosos que, ao contrário de uma borracha natural convencional, pode ser reprocessado e reciclado como um material termoplástico [14].

Os TPE tem várias vantagens e desvantagens frente aos elastômeros vulcanizados convencionalmente. As vantagens são [15]:

1. Não precisam de etapas de mistura. Nada parecido com as borrachas que precisam misturar seus ingredientes (reforços, agentes da vulcanização, antioxidantes e plastificantes).
2. O processo é simples e tem poucas etapas, como apresenta-se na Figura 2.6.

3. O processamento típico dos termoplásticos tem ciclos curtos de tempo, devido o tipo de processo envolvido (injeção para TPE versus moldagem por compressão para borracha) e não precisa da vulcanização.
4. Os artigos defeituosos podem ser reprocessados.
5. O processo de TPV usa menos energia total, pois é um processo mais eficiente e possui tempo de ciclo curto.
6. TPE permitem uso de altas velocidades de automatização e assistência robótica amigável.
7. Melhor controle de qualidade.
8. TPE são geralmente de baixa densidade frente aos compostos de borracha, isto resulta no maior número de peças por quilo de materiais.

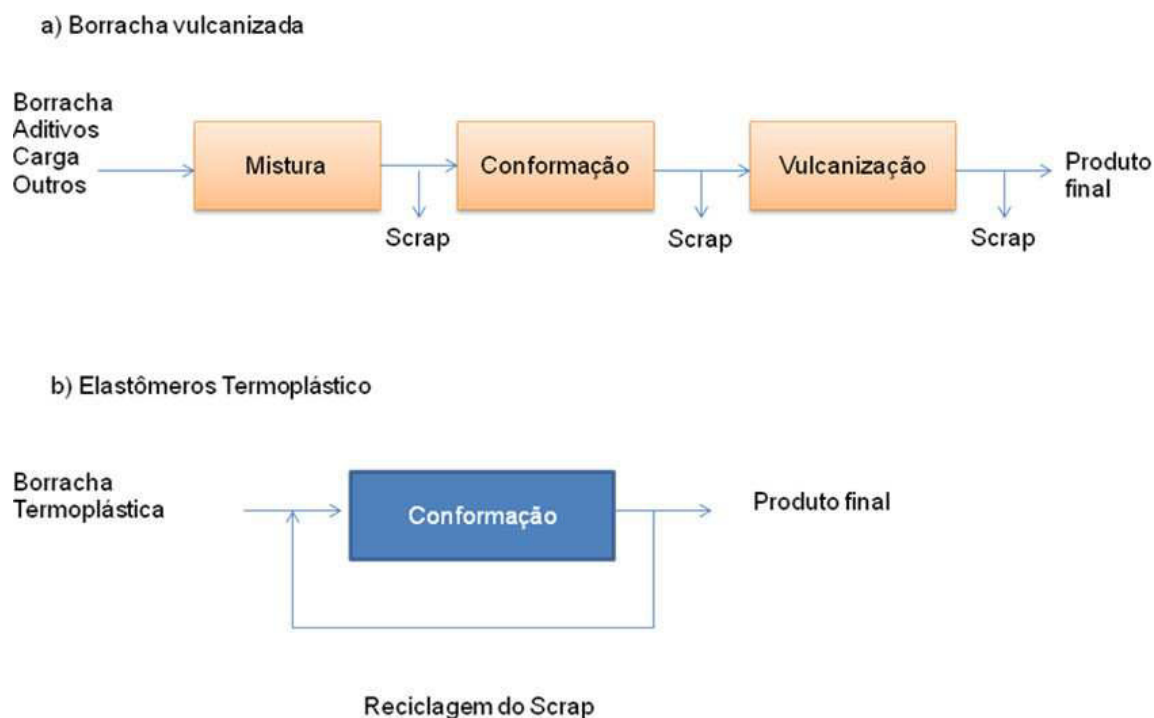


Figura 2.6 Processo esquemático de borracha vulcanizada e TPE.

Fonte: Adaptado pelo autor de Naskar (2004) [15].

As principais desvantagens do TPE frente aos elastômeros vulcanizados convencionalmente são [15]:

1. É preciso dispor de equipamentos e moldes para processar termoplásticos, que normalmente são caros.
2. Limitado número de TPE de baixa dureza.
3. Muitos TPE precisam de secagem do material.
4. Os TPE fundem ou amolecem a temperaturas onde não se comportam como elastômeros.

Em termoplásticos modificados com elastômeros, a função do elastômero é melhorar a resistência ao impacto e ductilidade do termoplástico. Por outro lado, a incorporação de termoplástico na matriz elastomérica leva a um aumento na dureza do elastômero. Geralmente os elastômeros termoplásticos e os termoplásticos modificados com borracha são sistemas poliméricos multifásicos compostos por domínios rígidos e flexíveis os quais podem ser tanto copolímeros em bloco como blendas poliméricas [16].

2.4 Classificação dos Elastômeros Termoplásticos

Os elastômeros termoplásticos podem ser classificados em dois grupos principais: copolímeros em bloco e blendas poliméricas. A Figura 2.7 apresenta um esquema de classificação dos elastômeros termoplásticos [17].

O primeiro grupo é composto por copolímeros que consistem em copolímeros em blocos. Os copolímeros em bloco de estireno (TPE-S) exibem uma ampla gama de aplicações, que é resultado das propriedades como a dureza, aderência e recuperação elástica. Os copolímeros em bloco de poliésteres (TPE-E) exibem boas propriedades mecânicas até 160°C, resistência a óleos e gorduras, assim como alta polaridade, que proporciona a utilização em colas e vernizes. Os copolímeros em bloco de poliuretano (TPE-U) é um sistema clássico que apresenta boas propriedades mecânicas e elevada resistência à abrasão. Os copolímeros em bloco de poliamida (TPE-A)

também apresentam excelentes propriedades mecânicas. Os copolímeros em bloco de polietileno/poli (α -olefinas) exibem um amplo intervalo de temperaturas de uso [17].

As blendas poliméricas podem ser divididas em TPE-O com uma fase elastomérica não vulcanizada e TPE-V com uma fase elastomérica vulcanizada. Uma vez que, os TPE-Os não possuem ligações cruzadas, são usados preferencialmente em temperaturas mais baixas e com baixa solicitação de tensões. TPE-Os são transparentes, possuem baixa densidade e preço atraente. TPE-Vs com grande número de ligações cruzadas são amplamente usadas na indústria automotiva e exibem baixa dureza e elevada temperatura de aplicação (acima de 100°C). Os dinamicamente vulcanizados (TPE-V) formam este tipo de elastômeros termoplásticos [17].

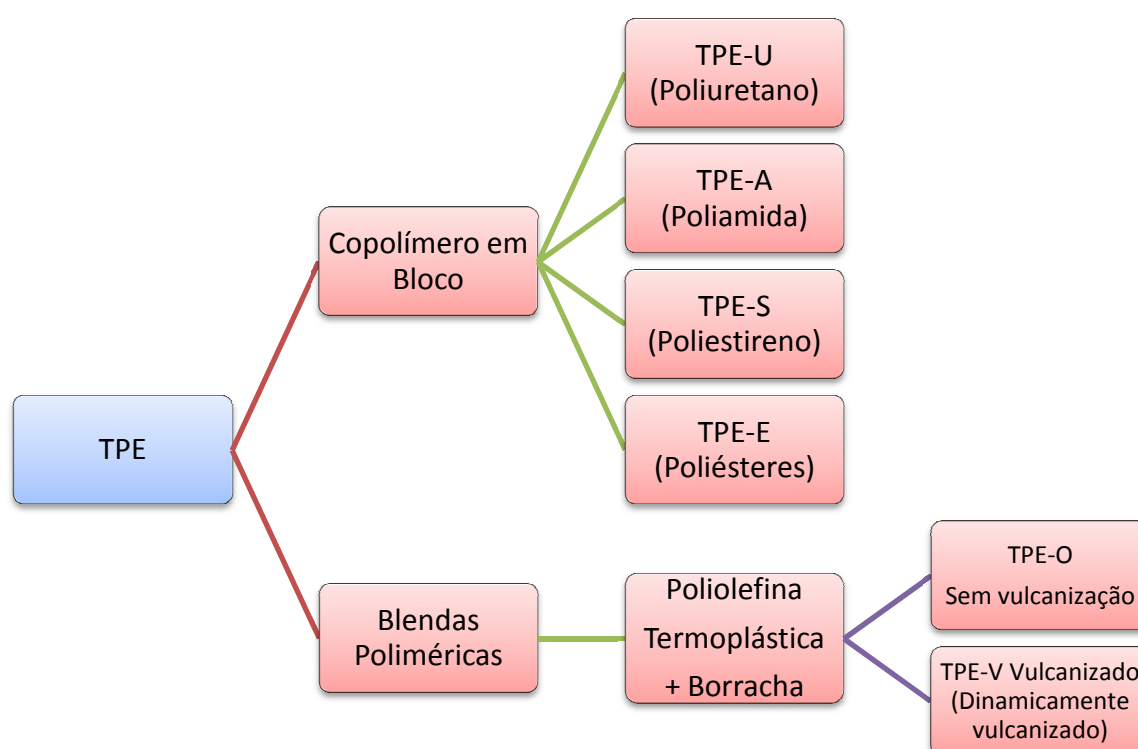


Figura 2.7 Classificação dos elastômeros termoplásticos

Fonte: Adaptado pelo autor de Scharnowski (2005) [17].

De acordo com a norma ISO 18064[18] sobre elastômeros termoplásticos a nomenclatura e a terminologia possuem os seguintes aspectos:

TP: prefixo usado para identificar o termo abreviado para elastômero termoplástico, seguido de uma letra.

As categorias de TPE são:

- TPA – são elastômeros termoplásticos de poliamida contendo um copolímero em bloco de segmentos rígidos e flexíveis alternados com ligações químicas de amida no bloco rígido e éter e/ou éster ligados em um bloco flexível.
- TPC – é um elastômero termoplástico copoliéster consistindo de um bloco de copolímero de segmento rígidos alternados e segmentos flexíveis, a ligação química na cadeia começa com éster e/ou éter.
- TPO – esse elastômero termoplástico olefínico consiste de uma blenda de poliolefinas e uma borracha convencional, a fase borrachosa e a blenda tem uma ligeira ou nenhuma ligação cruzada.
- TPS – elastômero termoplástico estirênico, consiste ao menos de um copolímero tribloco de estireno e um dieno específico, onde os dois blocos finais (blocos rígidos) são poliestirenos e o bloco interno (blocos flexíveis) é um polidieno ou polidieno hidrogenado.
- TPU – elastômero termoplástico uretano, consiste de um copolímero em bloco de segmentos rígidos e flexíveis alternados com ligações químicas de uretano em bloco rígido e éter, éster ou ligações de carbonato ou misturas deles no bloco flexível.
- TPV – elastômero termoplástico vulcanizado 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.
- TPZ – elastômero termoplástico sem classificação, compreende várias estruturas ou composições que não estão agrupadas em TPA, TPC, TPO, TPS, TPU e TPV.

Todos os TPEs tem em comum um sistema de fases separadas, em que uma fase é rígida e sólida a temperatura ambiente enquanto que a outra fase é um elastômero. Os TPE apresentam muitas características dos polímeros individuais. Cada fase tem sua temperatura de transição vítrea (T_g) e o ponto de fusão (T_m). Quando o módulo de TPE é medido na faixa de temperatura, apresenta três distintas regiões como mostra a Figura 2.8. Em baixas temperaturas as fases são duras e o material é rígido e frágil. Ao mesmo tempo em altas temperaturas a fase elastomérica começa a amolecer e o TPE não tem um comportamento vulcanizado convencional [19].

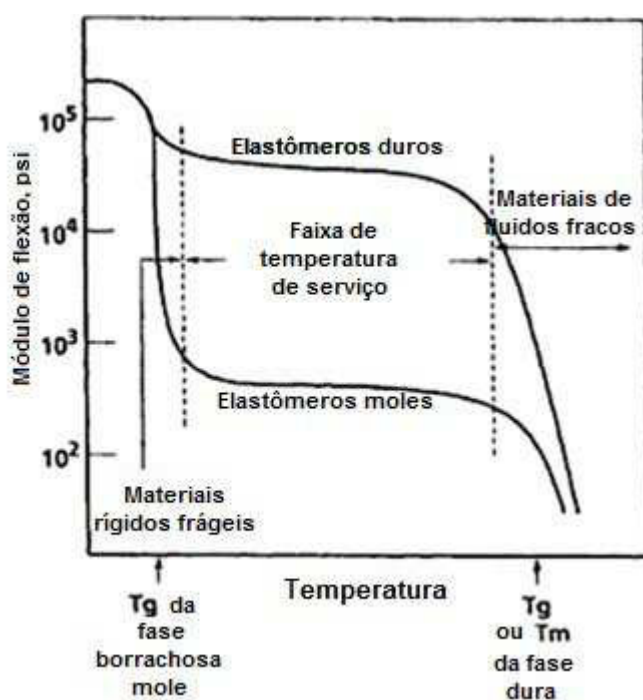


Figura 2.8 Módulos do flexão TPEs versus a T_g e T_m [19].

Os TPEs apresentam uma faixa de temperatura de serviço, onde o limite inferior depende da T_g da fase elastomérica, enquanto que a temperatura de serviço superior depende de T_g ou T_m da fase rígida. Para TPV-(NBR+PP) o valor de T_g para a fase elastomérica é -40°C e valor de T_m é 165°C na fase rígida[19].

2.5 Vulcanização Dinâmica

Vulcanização dinâmica é um processo de vulcanização de um elastômero durante a mistura no estado fundido com um termoplástico, que resulta em uma classe de materiais denominada termoplásticos vulcanizados ou TPV. Neste processo ocorre reticulação seletiva do elastômero durante a fase de fusão e mistura com o termoplástico. Como resultado, o produto obtido é constituído por partículas de elastômero reticulado disperso numa matriz termoplástica. A matriz termoplástica confere a estes materiais processabilidade, enquanto que o elastômero lhe confere propriedades típicas elastoméricas. Em alguns casos, são adicionados agentes de vulcanização para que a fase elastomérica vulcanize, com cisalhamento intensivo, para proporcionar a dispersão do elastômero vulcanizado no termoplástico rígido [19, 20].

O processo de vulcanização dinâmica foi apresentado inicialmente por Gessler e seus colaboradores no ano de 1962[21]. O primeiro TPE introduzido ao mercado baseado no elastômero termoplástico vulcanizado (1982) foi derivado do trabalho de Fischer [22], quando este descobriu a vulcanização PP/EPDM com peróxido. Melhoras significativas das propriedades das blendas foram apresentadas em 1978 por Coran e Patel[23] por vulcanização total da fase borrachosa, mas mantém a plasticidade das blendas. As blendas foram melhoradas por Abdou–Sabet e Fath [24] em 1982 pelo uso da resina fenólica como agente de vulcanização para melhorar as propriedades borrachosas e as características de fluxo. Uma série de estudos sobre vulcanização dinâmica foram apresentados desde os anos 1980 até 1995 por Coran e Patel na revista *Rubber Chemical Technology* [25-32].

2.5.1 Desenvolvimento da morfologia de Elastômeros Termoplásticos obtidos por Vulcanização Dinâmica

A compatibilização de blendas pela adição de substâncias químicas de baixo peso molecular requer que ambos os componentes da blenda participem das reações químicas. Dessa forma, podem ser formados copolímeros ramificados, enxertados ou em bloco, que afetam o desenvolvimento da morfologia da blenda, reduzindo a tensão interfacial. Porém, quando a compatibilização da blenda através da formação de ligações cruzadas é considerada, apenas um dos componentes da blenda pode reagir, caso contrário é obtido um material completamente vulcanizado que não possui nenhuma propriedade de termoplástico, com conseqüente perda das características de reciclabilidade. A vulcanização dinâmica, isto é, a formação de ligações cruzadas seletiva da fase dispersa, impede a ocorrência da coalescência das partículas que afeta a cinética do desenvolvimento morfológico da blenda. Para blendas de polímeros com polaridades semelhantes, uma morfologia fina é congelada durante a vulcanização dinâmica e sem a necessidade de adição de compatibilizante. A vulcanização dinâmica de blendas incompatíveis resulta em uma morfologia grosseira [19, 20].

A vulcanização dinâmica é aplicada, frequentemente, à compatibilização de blendas que contêm um elastômero como o componente principal da blenda em combinação com um termoplástico (semi -) cristalino. Então, um excesso de elastômero é usado, e as viscosidades do termoplástico e do elastômero à temperatura de processamento são próximas, logo a morfologia da blenda será composta por uma dispersão do termoplástico em uma matriz de borracha, como na Figura 2.9[20]. Quando adicionado o agente de vulcanização na composição, ocorre um aumento da viscosidade da fase elastomérica, podendo inclusive, ocorrer inversão de fases do vulcanizado. O alto grau de ligações cruzadas da fase elastomérica inibe os processos de cominuição das partículas menores e, conseqüentemente ocorre redução da área interfacial e também a

coalescência de algumas partículas. Como resultado, a dispersão em um elastômero termoplástico vulcanizado dinamicamente pode ser irregular [26].

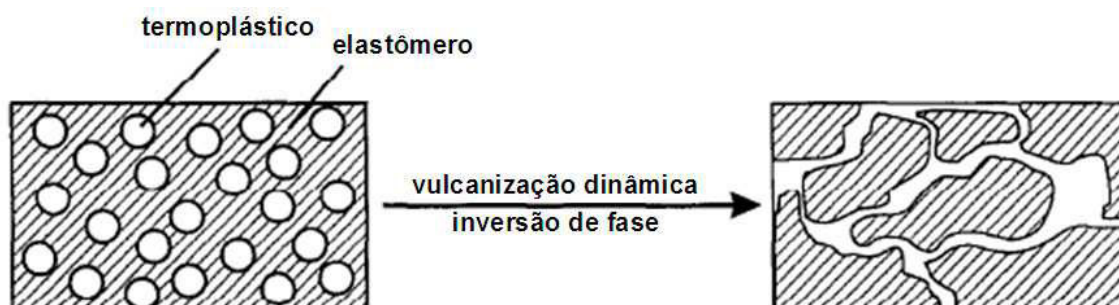


Figura 2.9 Morfologia do elastômero termoplástico [23].

Os elastômeros termoplásticos vulcanizados dinamicamente combinam propriedades termoplásticas e elásticas como resultado da morfologia final, e são superiores aos elastômeros convencionais obtidos por vulcanização estática, com respeito à processabilidade e reciclabilidade [33].

2.5.2 Elastômeros Termoplásticos NBR/PP

Inicialmente são apresentadas as propriedades do polipropileno e da NBR, e logo as propriedades das blendas de TPV-(NBR+PP).

O polipropileno é um dos polímeros de maior venda e que mostra a maior taxa de crescimento anual no mundo, devido às suas excepcionais propriedades e versatilidade de aplicação. Entre as inúmeras propriedades deste material, podem ser destacadas as seguintes [34]:

1. A densidade do polipropileno é da ordem de 0,905 g/cm³, uma das mais baixas entre todos os materiais plásticos disponíveis comercialmente. Isto permite obter peças com baixo peso;
2. Apresenta elevada rigidez, superior à da maioria dos plásticos convencionais;

3. Boa resistência ao impacto à temperatura ambiente;
4. Excelente transparência por contato;
5. Elevada resistência à fadiga por flexão, tornando-o adequado para aplicações em dobradiças integrais;
6. Alta dureza superficial;
7. Elevada resistência química, em especial à temperatura ambiente;
8. Baixa absorção de água;
9. Baixa permeabilidade ao vapor de água;
10. Baixa condutividade elétrica;
11. Baixo custo;
12. Fácil moldagem;
13. Fácil coloração;
14. Alta resistência à fratura por flexão ou fadiga;
15. Boa resistência ao impacto acima de 15 °C;
16. Boa estabilidade térmica;
17. Maior sensibilidade à luz UV e agentes de oxidação, sofrendo degradação com maior facilidade.

As características da borracha nitrílica são [35]:

1. Boa resistência a óleo, graxa e petróleo;
2. Boa resistência a ar quente. Períodos longos: 90 °C, 3 dias-150 °C;
3. Baixa deformação permanente à compressão;
4. Boa resistência à abrasão;
5. Baixa permeabilidade a gás;
6. Moderada flexibilidade a baixa temperatura;
7. Moderada resistência ao ozônio.

O polipropileno (PP) pode ser considerado uma das melhores escolhas para blendas com borracha nitrílica (NBR) devido a sua alta temperatura de amolecimento (aproximadamente 150°C), e baixa temperatura de transição vítrea (aproximadamente -10°C) para a blenda, originado um termoplástico

muito versátil e possibilitando a aplicação em uma ampla faixa de temperaturas. As composições de blendas de NBR/PP podem ser variadas para a obtenção de materiais com diferentes propriedades mecânicas e/ou físicas, podendo variar desde um elastômero até um termoplástico semi-rígido [36, 37].

A Figura 2.10 apresenta as unidades repetitivas de butadieno, acrilonitrila e do polipropileno (PP). A borracha nitrílica (NBR) é um copolímero de butadieno e acrilonitrila.

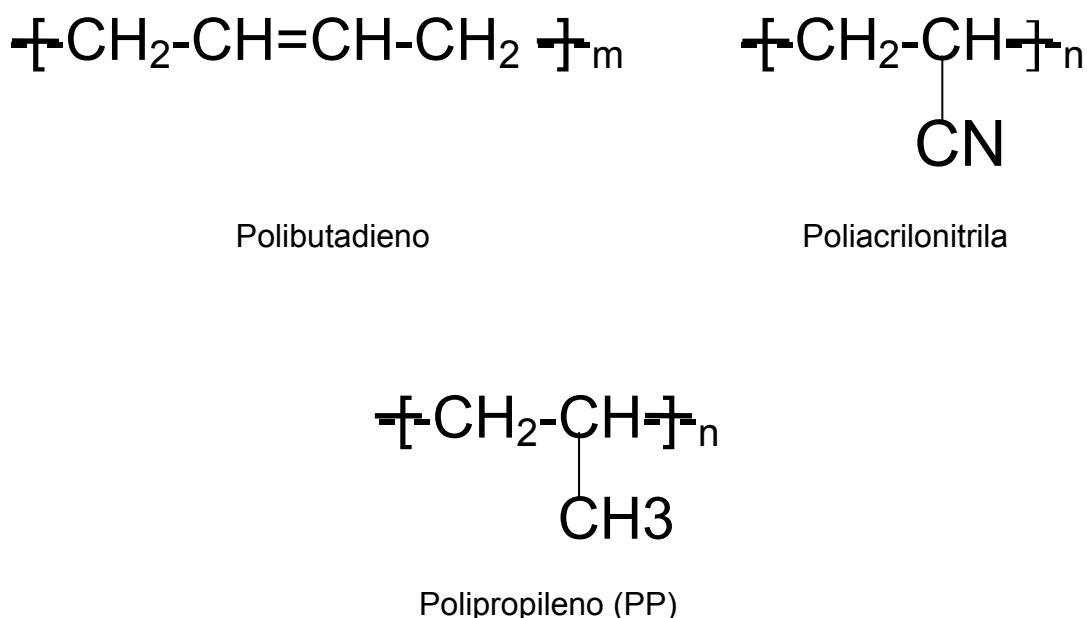


Figura 2.10 Unidade da borracha nitrílica (NBR) e do polipropileno (PP)

Em nível molecular, NBR e PP são imiscíveis, o que possivelmente da origem a uma blenda com morfologia constituída por duas fases, porém os parâmetros de solubilidade de ambos os polímeros são bastante semelhantes sendo possível uma dispersão estável de partículas de NBR em uma matriz de PP ou vice-versa [38].

Zhang e colaboradores [38] estudaram as propriedades dinâmico-mecânicas de blendas de TPV-(NBR+PP) tendo em conta os agentes da

vulcanização, os compatibilizantes e o conteúdo de PP na blenda; Concluindo que blendas de TPV-(NBR+PP) foram obtidas com excelentes propriedades mecânicas usando metacrilato glicídico (GMA) enxertado como produto da reação de compostos de polipropileno e amina como compatibilizante e que o polipropileno com alto peso molecular é mais suscetível para preparação de TPV-(NBR+PP) com altos valores de tensão e deformação na ruptura.

2.6 Principais áreas de estudo do TPE

No desenvolvimento dos elastômeros termoplásticos e principalmente dos elastômeros do tipo TPV, é preciso considerar diversas áreas de estudo, contudo, por meio da revisão realizada distinguiram-se nove áreas principais, as quais serão abordadas a seguir [19,39]:

1. Energia livre de superfície do termoplástico e do elastômero;
2. Comprimento molecular do emaranhamento do elastômero;
3. Porcentagem de cristalinidade do termoplástico;
4. Procedimento de preparação da blenda;
5. Tamanho da partícula da borracha vulcanizada na blenda;
6. Efeito dos ingredientes da formulação do elastômero;
7. Efeito das proporções dos elastômeros e dos termoplásticos;
8. Sistema de vulcanização;
9. Agentes compatibilizantes;

1. Energia livre de superfície do termoplástico e do elastômero

A tensão crítica da superfície molhada foi usada como uma estimativa de energia da superfície do polímero. Este conceito foi introduzido por Zisman [40] e foi estimado, determinando o ângulo de contato de vários líquidos contra uma dada superfície de polímero. A diferença entre a tensão de superfície crítica molhada (para o elastômero e o plástico) pode ser avaliada a partir da

tensão interfacial entre o elastômero e o plástico durante a mistura de fusão. A tensão interfacial é um fator determinante.

2. Comprimento molecular do emaranhamento do elastômero

O espaço crítico do emaranhamento N_c é medido como o número de átomos da cadeia polimérica que corresponde ao peso molecular para que o emaranhamento ocorra entre moléculas de polímeros sem diluir. Ele é medido como o peso molecular onde a pendente do gráfico do logaritmo de viscosidade versus logaritmo de peso molecular muda de 1,0 a 3,4, as mudanças começam a associar-se com o emaranhamento intermolecular. Um polímero que tem um valor baixo de N_c pode ter uma alta densidade de emaranhamento, mas um baixo valor para o peso molecular entre emaranhamentos [41].

A razão para considerar o espaço do emaranhamento como um parâmetro para correlacionar com as propriedades de blendas foi empírico. Verificou-se que elastômeros dinamicamente vulcanizados de alta densidade de emaranhamento (baixo valor de N_c) dão blendas de alta qualidade com plásticos [40].

Outra explicação é que a tendência para promover a adição de emaranhamentos ocorre da interface entre as moléculas de diferentes polímeros. Depois da vulcanização e do resfriamento das composições que o emaranhamento originou, pode-se melhorar a adesão interfacial. Na Figura 2.11 observa-se o esquema de adição promovido por emaranhamento interfacial [41].

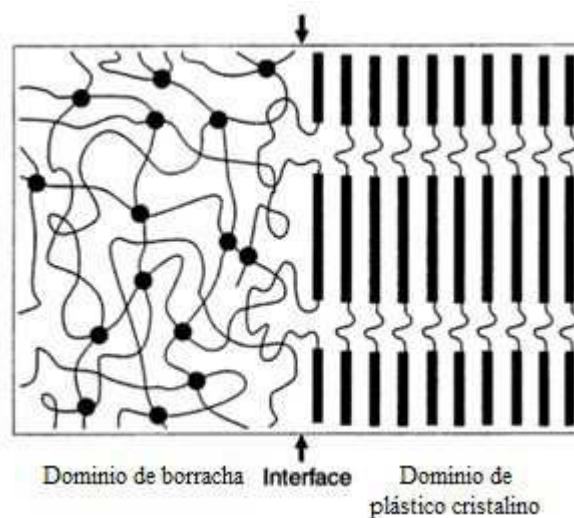


Figura 2.11 Diagrama esquemático de adesão promovido por emaranhamento interfacial de laços entre domínios cristalinos [41]

Valores de N_c obtidos com as mesmas condições, para todos os elastômeros não são apresentados na literatura. Porém, é possível calcular o valor de N_c da estrutura química da molécula elastomérica usando uma modificação do método Aharoni [42], os valores calculados de N_c para os elastômeros de maior utilização são: NBR: 290; NR: 454; EPDM: 460 [41]

3. Porcentagem de cristalinidade do termoplástico

As frações em peso de cristalinidade (W_c) dos termoplásticos varia entre 0,63 para o PP e 0,25 para PA. Os valores são aproximações baseadas na densidade dos materiais. A razão para considerar a cristalinidade foram empíricas; entretanto correlações interessantes entre a cristalinidade da fase dura e certas propriedades das blendas estão sendo obtidas [41].

Algumas conclusões podem ser apresentadas como uma visão global dos efeitos [41]:

- Um incremento na cristalinidade do material plástico melhora o reforço mecânico e a recuperação elástica.
- Elastômeros de alta densidade de emaranhamento (baixo N_c) dão composições de ótima integridade mecânica.

4. Procedimento de preparação da blenda

De acordo com a pesquisa feita por Nakason e seus colaboradores [39], no ano de 2006, sobre os procedimentos de preparação de blendas de polipropileno e borracha natural o melhor método para preparação de tais blendas é misturar em moinho de rolos o composto de borracha e a seguir preparar a blenda em um misturador interno, obtendo melhores resultados nas propriedades mecânicas das blendas e garantindo um maior controle no histórico de calor do composto da borracha; frente ao procedimento de misturar borracha e termoplástico com todos os ingredientes em uma só etapa.

5. Tamanho da partícula da borracha vulcanizada na blenda

Conforme trabalhos realizados por Coran e Patel [41] 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 tensão são obtidos para tamanhos de partículas de 1 a 5 μm . Na Figura 2.12 é apresentada o efeito do tamanho da partícula da borracha vulcanizada sobre as propriedades mecânicas.

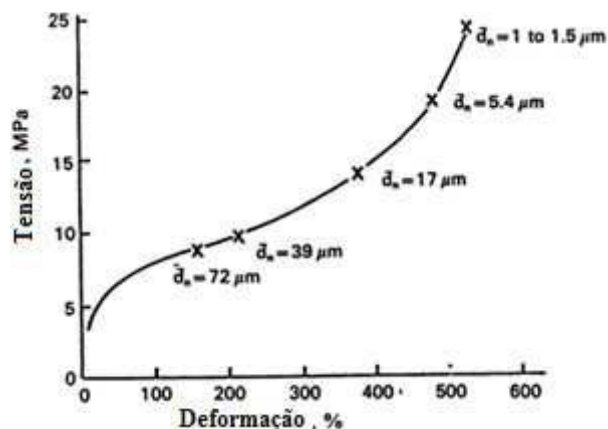


Figura 2.12 Efeito do tamanho das partículas da borracha vulcanizada sobre as propriedades mecânicas [41]

6. Efeito dos ingredientes da formulação do elastômero

Os diferentes ingredientes da formulação do elastômero afetam as propriedades físicas e químicas das blendas de TPE. Vários trabalhos veem sendo desenvolvidos para observar o comportamento das propriedades das blendas e um dos estudos iniciais foi elaborado por Coran e Patel [41], onde mostra o efeito do negro de fumo e óleo sobre as propriedades mecânicas das blendas.

Na pesquisa desenvolvidas por Le et al [42] mostra-se o efeito do óleo de extensão sobre as propriedades mecânicas e se conclui que: a forte distribuição de óleo afeta o componente atérmico de estiramento que está relacionado com as mudanças estruturais, por exemplo, cristalinidade da fase PP e do peso molecular médio entre duas ligações cruzadas da fase de NBR.

Na Figura 2.13 apresenta-se o efeito de negro de fumo e óleo sobre as propriedades em blendas de TPV-(EPDM+PP), com a adição de óleo é obtido uma diminuição nos valores das propriedades da dureza, tensão, deformação na ruptura e módulo de Young. Com a adição de negro de fumo é obtido um incremento no valor de dureza e da tensão.

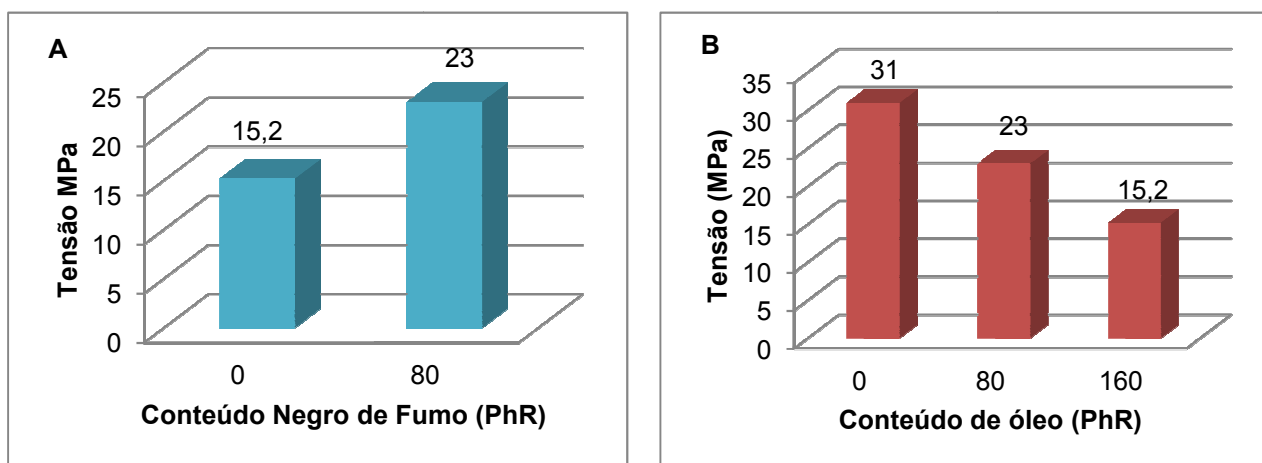


Figura 2.13 Efeito de óleo e negro de fumo em blendas de TPV-(EPDM+PP) [44].

A – Composição do TPV, PhR: EPDM, 100; PP, 122; Enxofre 2,0; Óleo 80

B – Composição do TPV, PhR: EPDM, 100; PP, 122; Enxofre, 2,0; Negro de fumo, 80

Fonte: Adaptado pelo autor de Paul & Bucknall, 2000.

7. Efeito das proporções dos elastômeros e dos termoplásticos

Vários estudos [39, 38, 27, 29] sobre o efeito das proporções dos elastômeros e dos termoplásticos nas blendas mostram a influência sobre as propriedades mecânicas (tensão, alongamento da ruptura e dureza). Em geral, os valores de tensão e dureza diminuem com o incremento da proporção do elastômero. Para uma proporção 80/20, de NBR/PP os valores das propriedades físicas são consideradas excelentes [38].

8. Sistema de vulcanização

Neste item é preciso ter em conta: o tipo de agente de vulcanização, a relação agente de vulcanização e os aceleradores e finalmente, o grau de entrecruzamento.

Os principais agentes de vulcanização para borracha são: enxofre, peróxidos e resina fenólica. Na Figura 2.14 apresenta-se o efeito de agentes de vulcanização para as blendas TPV-(EPDM+PP).

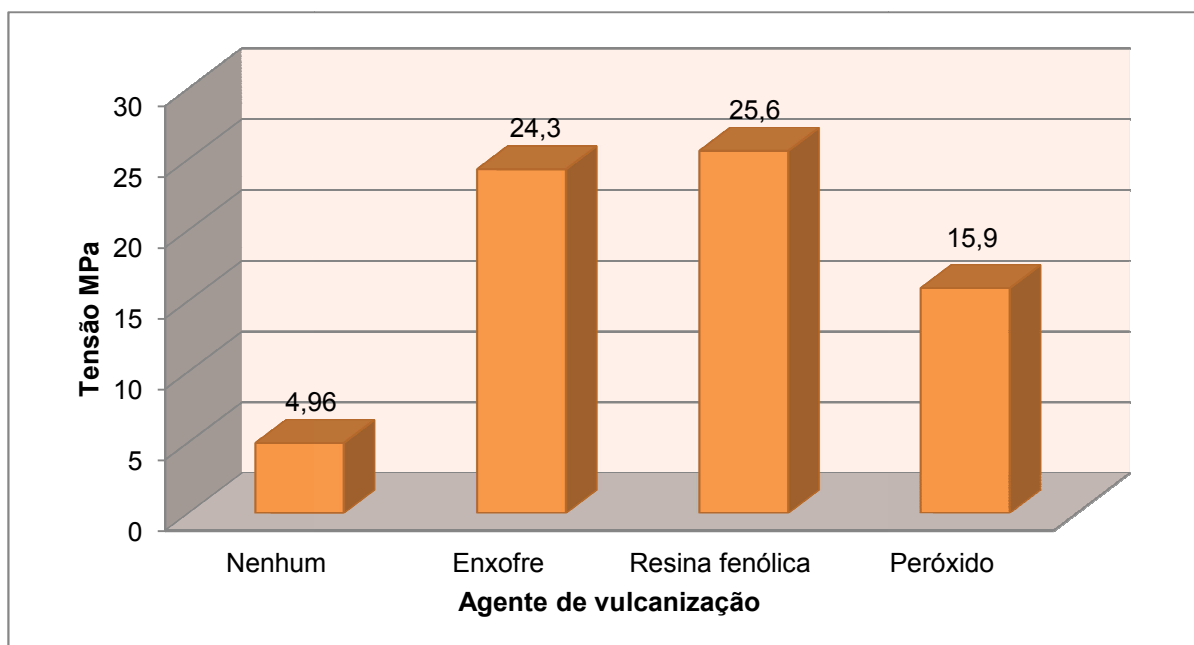


Figura 2.14 Efeito de agentes de entrecruzamentos nas propriedades de TPV-(EPDM+PP) [44].

Composição do TPV, PhR: EPDM 60, PP 40

Fonte: Adaptado pelo autor de Paul & Bucknall, 2000.

Inúmeras pesquisas foram realizadas para observar o comportamento das blendas, efetuando variação no sistema de vulcanização [15, 41, 45] e em geral os comportamentos das propriedades físicas das blendas de TPV são similares aos compostos das respectivas borrachas. Na Figura 2.15 é apresentada o comportamento de várias propriedades físicas dos TPVs com diferentes sistemas de vulcanização, destacando-se o efeito da resina fenólica principalmente referente a deformação por compressão e resistência ao inchamento.

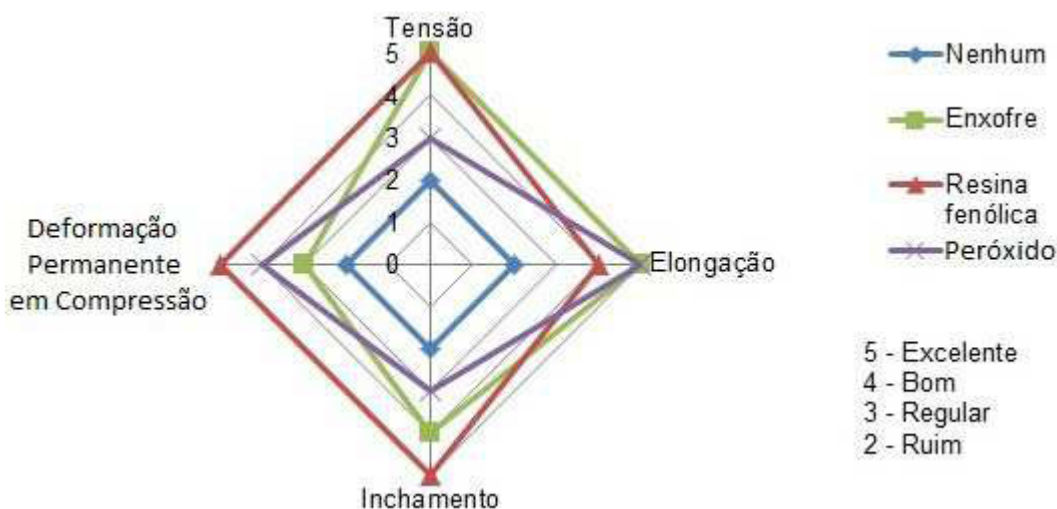


Figura 2.15 Efeito de agentes de entrecruzamentos nas propriedades de TPV-(EPDM+PP)[44]

Fonte: Adaptado pelo autor de Paul & Bucknall, 2000.

9. Agentes compatibilizantes

Importantes materiais são composições de polímeros compatíveis termodinamicamente, que tem capacidade de formar uma fina morfologia heterofásica (borracha e plásticos). Este princípio é bem ilustrado com blendas de borracha etileno propileno e propileno isotático, onde estas blendas são instáveis, devido a imiscibilidade dos polímeros. Nestes casos, um compatibilizador é necessário para fazer uma blenda útil tecnicamente que melhora as propriedades e o uso final das blendas [44].

Para as blendas de TPV-(NBR+PP) foi encontrado que compostos dimetilol fenólico (como a resina fenólica SP-1045) pode ser usada para compatibilizar tecnologicamente a mistura de poliolefinas e NBR. Esta compatibilização pode ser resultado da formação de um copolímero em bloco. De forma, semelhante o copolímero em bloco pode ser formado pela seguinte reação que é apresentada a seguir na Figura 2.16[41]:

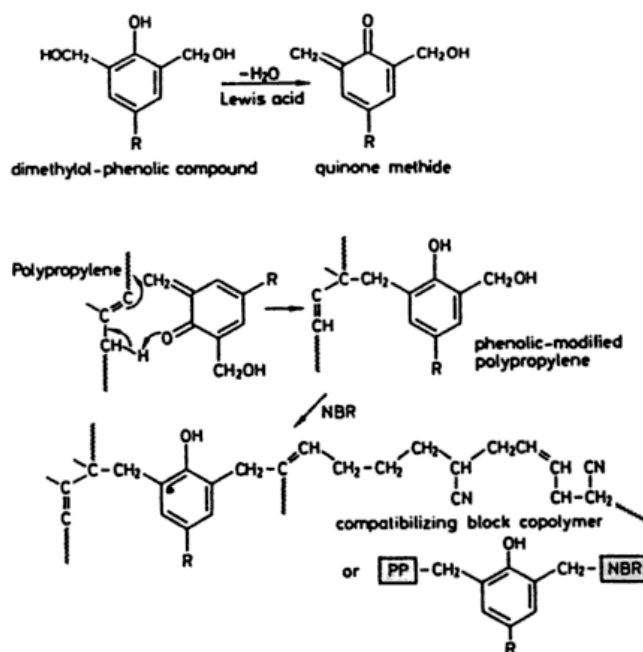


Figura 2.16 Reação de compatibilização para blendas de TPV-(NBR-PP) [41]

Na prática a resina poliolefinica é tratada com quantidade entre 1-4 partes de resina fenólica (SP 1045) por 100 partes de resina poliolefinica (PP) na presença de 0,1-0,5 partes de ácido de Lewis (SnCl₂) a temperatura entre 180-190°C. A poliolefina modificada com grupos fenol é depois misturada com NBR por um tempo suficiente para que a compatibilização ocorra com a formação de uma blenda de melhor homogeneização. Logo, com a mistura continua um agente de vulcanização para elastômero é adicionado (este pode ser adicionalmente uma resina fenólica especialidade). Se o NBR funcionalizado contém uma pequena quantidade (5%) de uma amina terminal líquida (Hycar® 1300X16 – B. F. Goodrich Co.), então as propriedades contabilizadas são melhores [41].

A formação de enxerto polímero-polímero pode ser acompanhada por um número de outros recursos químicos em adição de outros derivados de dimetilol fenólico. Em muitos casos o resultado é muito melhor, que quando o polipropileno modificado com anidrido maleico é usado para formar o agente de compatibilização de blocos poliméricos por reação com a amina terminal líquida do NBR. Nesta ocorrência, o polipropileno é modificado por adição de ácido maleico ou anidrido maleico na presença de decomposição de peróxido orgânico. Durante o processo, o peso molecular do polipropileno é reduzido grandemente de tal forma que as moléculas adquirem grupos anidridos succínicos. Como é apresentado na Figura 2.17.

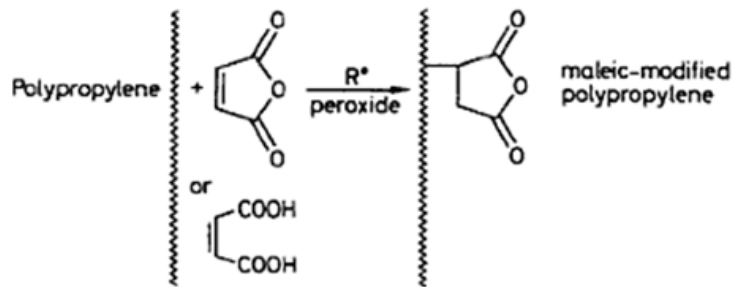


Figura 2.17 Reação de polipropileno com ácido maleico ou anidrido maleico.

Se a parte do polipropileno na composição NBR-PP é modificada com anidrido maleico e se parte do NBR é uma amina terminada, a quantidade de compatibilização do polímero em bloco do NBR-PP é formada durante a etapa de mistura e fusão, como é apresentado na Figura 2.18 [41].

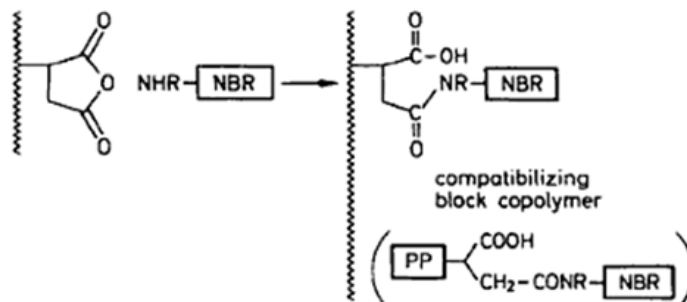


Figura 2.18 Formação de copolímero em bloco compatibilizado [41]

Só uma pequena quantidade de copolímero em bloco compatibilizado é necessária para obter uma melhora substancial nas propriedades das blendas, passando de um valor de tensão de 8,8 MPa (TPV-(NBR+PP)) sem copolímero em bloco compatibilizado) para 22,0 MPa (TPV-(NBR+PP)) com copolímero em bloco compatibilizado [41].

Os TPV-(NBR+PP) foram desenhados para aplicações em que o baixo inchamento era requerido em óleos, combustíveis e outros hidrocarbonetos. Na Figura 2.19 é comparado o inchamento do TPV-(NBR+PP) e TPV (EPDM+PP) da mesma dureza. O inchamento do TPV-(NBR+PP) é muito menor que o TPV (EPDM+PP) para diferentes fluídos.

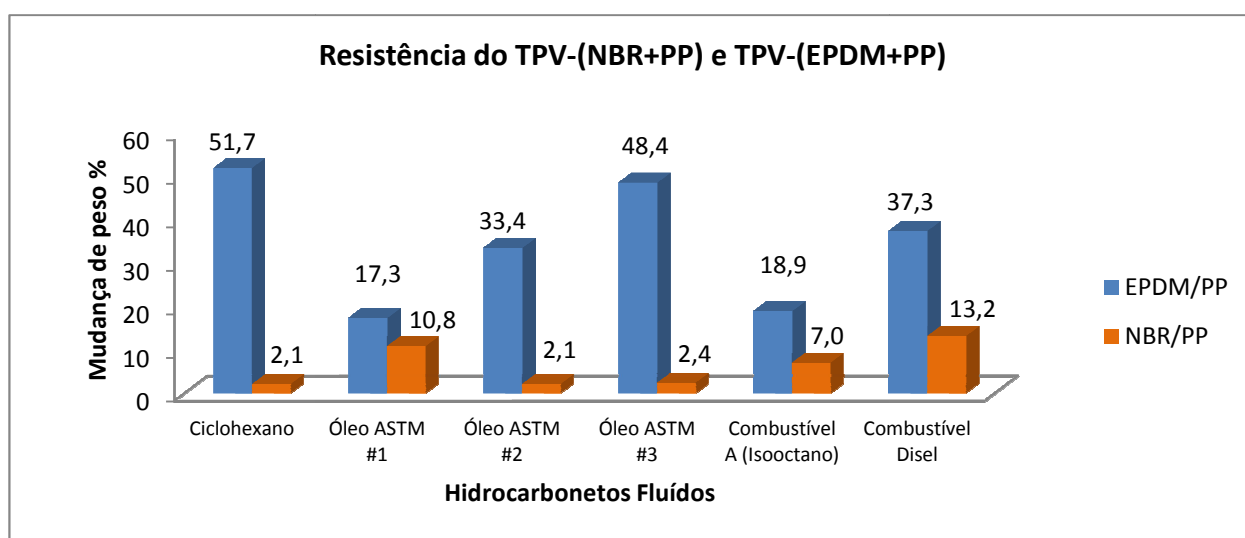


Figura 2.19 Resistência de TPV-(NBR+PP) e TPV (EPDM+PP) [46].

Fonte: Adaptado de Cheremisinoff, 1993

Na Figura 2.20 são apresentadas as propriedades de vários TPV para valores de dureza similares, destacando-se o TPV-(NBR+PP) em deformação por compressão e em resistência a inchamento a óleo.

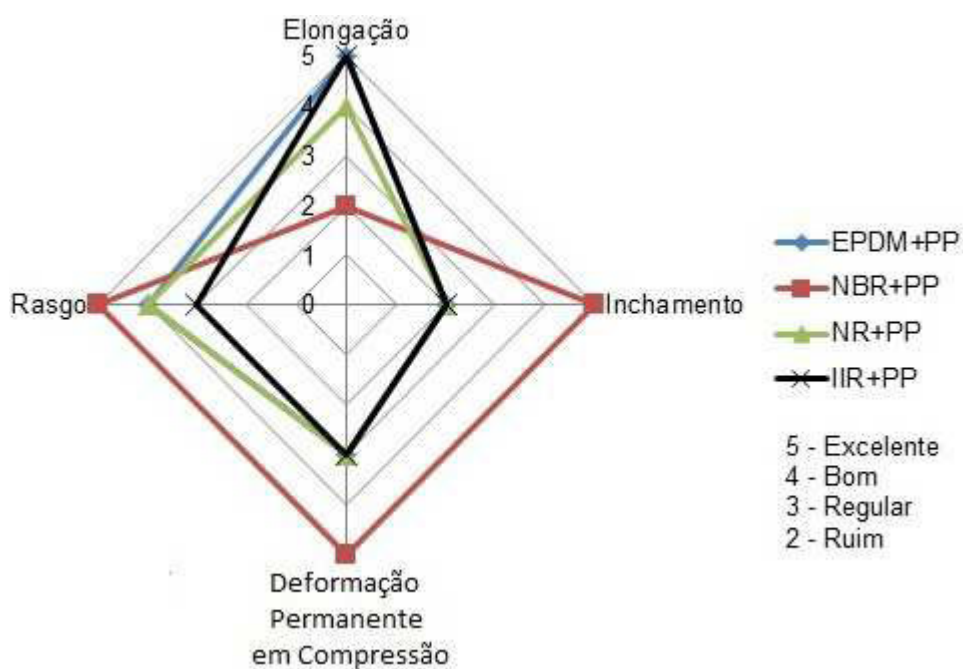


Figura 2.20 Propriedades de diferentes TPV [46]

Fonte: Adaptado de Cheremisinoff, 1993.

No Quadro 2.1 é apresentado o histórico do desenvolvimento dos TPVs e em especial dos TPV-(NBR+PP). Destacando-se que em geral os desenvolvimentos são recentes.

Quadro 2.1 Histórico do desenvolvimento dos TPVs

1962	Processo de vulcanização dinâmica - Gessler, A. M. (Esso)
1972	Primeiro TPV no mercado PP/EPDM – Fisher’s- Uniroyal
1978	Melhoramento nas propriedades - Coran e Patel (Monsanto)
1985	Introdução do TPV-(NBR+PP) no mercado - Geolast (Advanced Elastomers System)
1993	Explicação da formação da estrutura e mecanismo de deformação -Huy, T. A. e Le, H. H.
1995	Processo e otimização de receitas - Pham, T.
1999	Mecanismo de compatibilização - Corley , B.
2008	Relaxação de tensão - Le, H. H.

Na Figura 2.21 e 2.22 são apresentados microscopias das blendas de TPV-(NBR+PP), onde pode observa-se a morfologia das blendas e os tamanhos das partículas da borracha.

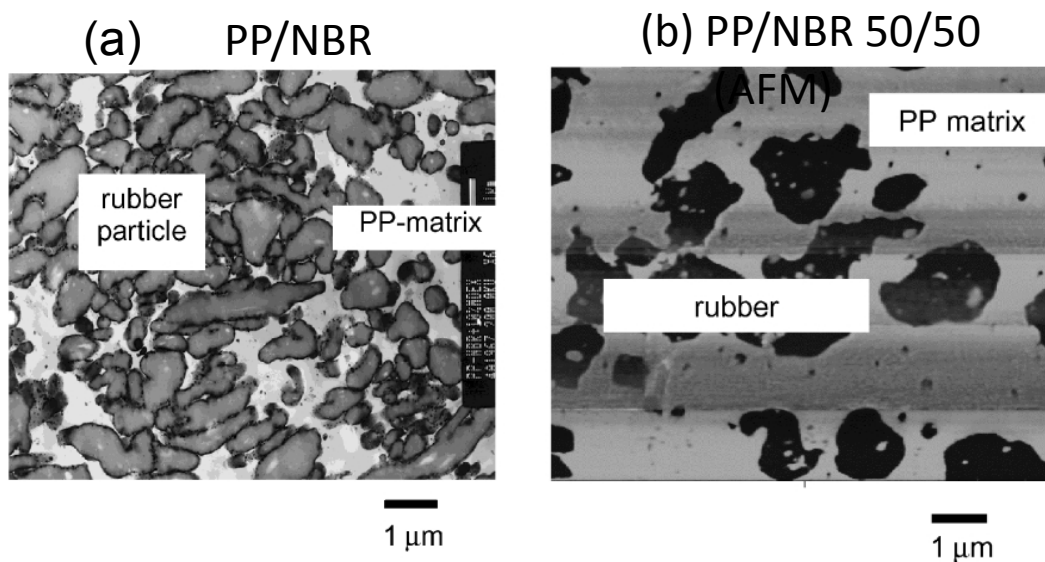


Figura 2.21 Microscopia dos TPV – (NBR+PP)

Fonte: LE, 2003[47]

Um modelo proposto para as blendas de TPV é apresentado na Figura 2.22, onde, pode se ilustra o papel das partículas da borracha e a parte amorfa do polipropileno.

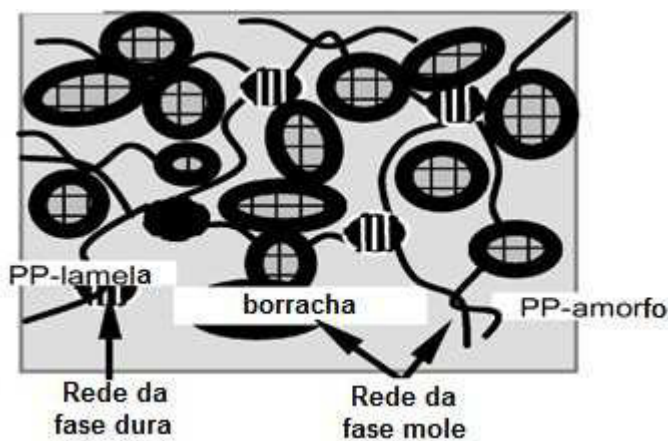


Figura 2.22 Microscopia dos TPV – (NBR+PP).

Fonte: LE, 2003[47]

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os materiais empregados no presente trabalho foram os seguintes:

- Borracha nitrílica (NBR) 33% de acrilonitrila, viscosidade Mooney ML (1+4) 100 °C de 30 ± 3 . Krynac-3330F, fornecida pela empresa Lanxess.
- Polipropileno homopolímero, com IF=11g/10 min (2,16 kg a 230 °C) com designação PP-H-301, fornecida pela empresa Braskem S.A.
- MA-PP- polipropileno funcionalizado com anidrido maleico tendo nome comercial Polybond 3200, fornecido pela Chemtura.
- Cloreto de estanho dihidratado – Vetec.
- Resina fenólica SP-1045 (P-octilfenol-formaldeído), fornecida pela empresa SI Group.
- Óxido de zinco, ácido esteárico, enxofre, TMTD (dissulfeto de tetrametil tiuram), TMQ (2, 2, 4 – trimetil – 1, 2 - dihydroquinona), 6PPD (N-(1, 3 dimetil - butil)-N-fenil-p-fenilene diamina), TBBS (N – tert - butil – 2 – benzotiazol sulfenamida), peróxido de dicumila. Todos os aditivos são de grau comercial e foram utilizados como recebidos.

No Anexo A apresenta-se as fichas técnicas dos principais materiais.

3.2 Métodos

Um das principais áreas de estudo nos TPVs é o procedimento de preparação das blendas. Portanto, serão apresentados os procedimentos com os quais se obteve os melhores resultados.

De acordo com Coran e Patel [31] foram preparados os polipropilenos modificados: polipropileno modificado com grupos fenol (Ph-PP) e polipropileno modificado com anidrido maleico (MA-PP).

O Ph-PP, o MA-PP, as blendas de NBR+PP e os TPVs foram preparados em um misturador interno tipo reômetro de torque Haake modelo Rheomix-600, com rotores do tipo Cam, com rotação dos rotores de 80 rpm e a uma temperatura constante de 190 °C.

A sequência de mistura para o Ph-PP foi:

- 1 O polipropileno foi adicionado ao misturador.
- 2 Aos dois minutos foi adicionada a resina fenólica SP-1045.
- 3 Aos quatro minutos foi adicionado o cloreto de estanho dihidratado.
- 4 Aos sete minutos interrompeu-se a mistura.

A composição de Ph-PP foi:

- PP em 100 partes.
- Resina fenólica SP-1045 em 4 partes.
- Cloreto de estanho dihidratado em 0,8 partes.

A sequência de mistura para MA-PP foi:

- 1 O polipropileno e o anidrido maléico foram adicionados ao misturador.
- 2 Aos dois minutos foi adicionado o peróxido de dicumila.
- 3 Aos quatro minutos interrompeu-se a mistura.

A composição de MA-PP foi:

- PP em 100 partes.
- Anidrido maléico em 7 partes.
- Peróxido de dicumila em 1 parte.

As preparações do TPV foram realizadas conforme as seguintes sequências de mistura.

Para TPV-(NBR+PP) com peróxido:

1. O Ph-PP foi adicionado ao misturador.
2. Aos dois minutos foi adicionada a borracha nitrílica e óxido de zinco.

3. Aos quatro minutos foi adicionado TMQ, 6PPD e ácido esteárico.
4. Aos seis minutos foi adicionado peróxido de dicumila.
5. Aos doze minutos interrompeu-se a mistura.

Para TPV-(NBR+PP) com enxofre:

1. O Ph-PP foi adicionado ao misturador.
2. Aos dois minutos foi adicionada a borracha nitrílica e óxido de zinco.
3. Aos quatro minutos foi adicionado TMQ, 6PPD e ácido esteárico.
4. Aos seis minutos foi adicionado enxofre, TMTD e TBBS.
5. Aos doze minutos interrompeu-se a mistura.

Para TPV-(NBR+PP) com resina fenólica:

1. O Ph-PP foi adicionado ao misturador.
2. Aos dois minutos foi adicionada a borracha nitrílica, TMQ e 6PPD.
3. Aos cinco minutos foi adicionada a resina fenólica SP-1045.
4. Aos sete minutos foi adicionado o cloreto de estanho dihidratado.
5. Aos doze minutos interrompeu-se a mistura.

Todas as blendas de TPV-(NBR+PP) foram retiradas do misturador interno e colocadas entre duas placas moldadoras e levadas a prensa a 190°C, durante dois minutos, com o objetivo de obter corpos de provas para os testes.

3.2.1 Ensaio de tração

Os corpos de prova do tipo gravata foram cortados com o auxílio de um molde com a forma estabelecida de matriz (die) C, segundo a norma ASTM D-412-98. Para os testes de tração foi utilizado um equipamento INSTRON, modelo 5569, a uma velocidade de 25 mm/min.

3.2.2 Ensaio de dureza

De acordo com a norma ASTM D-2240 foi realizado o ensaio de dureza Shore D com durômetro com relógio analógico da The Shore Instrument & MFG Co., Inc.

3.2.3 Ensaio de deformação permanente em compressão

De acordo com a norma ASTM D-395-89, método B, foi realizada a deformação permanente em compressão dos TPVs. Foram preparados os corpos de prova no formato cilíndrico de $12,5 \pm 0,5$ mm de espessura e $29,0 \pm 0,5$ mm de diâmetro. As condições dos testes foram: 70 h, 23°C e 24 h, 100°C. Os testes foram realizados em duplicata.

3.2.4 Análise térmica dinâmico–mecânica (DMA)

A análise térmica dinâmico–mecânica (DMA) foi realizada em um equipamento DMA da marca TA-instruments, modelo DMA-Q-800. O modo de solitação foi de 1Hz, com taxa de aquecimento de 3 °C/min. As dimensões dos corpos de prova foram $11,5 \times 2,0 \times 40 \pm 0,2$ mm. A faixa de temperatura utilizada foi de -70°C a 130°C.

3.2.5 Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Com o objetivo de estudar o efeito da vulcanização dinâmica no comportamento de fusão e cristalização das blendas e os TPVs foram feitos testes de calorimetria exploratória diferencial (DSC). 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 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. 3) Permanência de 3 min a 200°C . 4) Resfriamento até -70°C a uma taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. 5) Aquecimento a uma taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

3.2.6 Análise morfológica

A análise morfológica foi realizada através de dois ensaios: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Microscopia de força atômica (AFM). As amostras para MEV foram fraturadas em nitrogênio líquido, tingidas com OsO_4 e recobertas com ouro. As análises morfológicas por MEV foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura Inspect S50-da FEI. Para o estudo por AFM foram empregadas amostras em forma de placas e processadas em um equipamento AFM da marca Veeco Dimension V, modo tapping, agulha com frequência 182,6 KHz. As imagens de AFM foram obtidas por meio do software Gwyddion 2,26.

3.2.7 Ensaio de inchamento

O ensaio de inchamento foi realizado segundo a norma ASTM – D – 471 – 10. Os corpos de prova com dimensões de $25,0 \times 50,0 \times 2,0 \pm 0,1$ mm, foram imersos no tubo de teste, fechados ao abrigo da luz, que contém 100 cm^3 do líquido de teste por 7 dias, com temperatura de salão de $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Os TPVs foram testados em gasolina e diesel. Os testes foram realizados em triplicata.

3.2.8 Teste de reprocessabilidade

No teste de reprocessabilidade foi utilizado o seguinte procedimento: 1) Preparação dos TPVs no misturador interno tipo reômetro de torque HAAKE modelo Reomix 600. Obtenção de corpos de prova colocando os TPVs entre

duas placas moldadoras e levadas a prensa automática a 190°C, durante 2 min. 2) Trituração do TPVs em pequenos pedaços para facilitar o reprocessamento em misturador interno por 1 min a 190°C, 80 RPM e obtenção de corpos de prova igual ao passo 1) para completar o primeiro reprocessamento. 3) Efetuar o passo 2) com TPV do primeiro reprocessamento para completar o segundo processamento. 4) Efetuar testes de ensaio de tração ao TPV virgem e aos TPVs com os diferentes passos de reprocessamento.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para a caracterização dos TPVs foram realizados ensaios de resistência mecânica sob tração, dureza, deformação permanente em compressão, DMA, DSC, AFM, MEV, inchamento e reprocessabilidade cujos resultados e análises são apresentados e discutidos a seguir.

4.1 Comportamento dos TPVs no ensaio de resistência mecânica sob tração

Com o ensaio de tração foram avaliados os efeitos do sistema de vulcanização (enxofre, peróxido e resina fenólica), da variação da quantidade de PP e NBR, do tipo de polipropileno modificado (Ph-PP e MA-PP) e da quantidade de amina (6 PPD), com o objetivo de estabelecer a formulação de TPV com melhores comportamentos na deformação e tensão na ruptura. Vários pesquisadores como Sabet Abdou [60], Coran e Patel [31] consideram este com um bom critério para a determinação da formulação mais adequada para TPVs.

4.1.1 Variação do sistema de vulcanização

Várias pesquisas foram realizadas com o intuito de estudar a influência do sistema de vulcanização da borracha nitrílica sobre as propriedades físicas dos TPVs [30, 38, 51].

Com o objetivo de observar o comportamento do TPV-(NBR+PP) 50/50 com a variação do sistema de vulcanização, foram efetuadas misturas de acordo com as formulações apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Variação do sistema de vulcanização

Sistema	Peróxido	Enxofre	Resina fenólica
Ph-PP	50,0	50,0	50,0
NBR	50,0	50,0	50,0
TMQ	1,0	1,0	1,0
6-PPD	4,0	4,0	4,0
Oxido de Zinco	5,0	5,0	0,0
Acido esteárico	2,0	2,0	0,0
Peróxido de Dicumila	2,0	0,0	0,0
Enxofre	0,0	1,5	0,0
TMTD	0,0	1,5	0,0
TBBS	0,0	1,5	0,0
SP-1045	0,0	0,0	7,0
SnCl ₂			1,0

Na Figura 4.1 é apresentado o comportamento dos TPV-(NBR+PP) com variação do sistema de vulcanização. Pode ser observado que os TPV-(NBR+PP) com sistema de vulcanização com resina fenólica, apresentam os maiores valores de tensão na ruptura e principalmente em deformação na ruptura. Estes resultados são comparáveis com os obtidos Zhang e colaboradores [38].

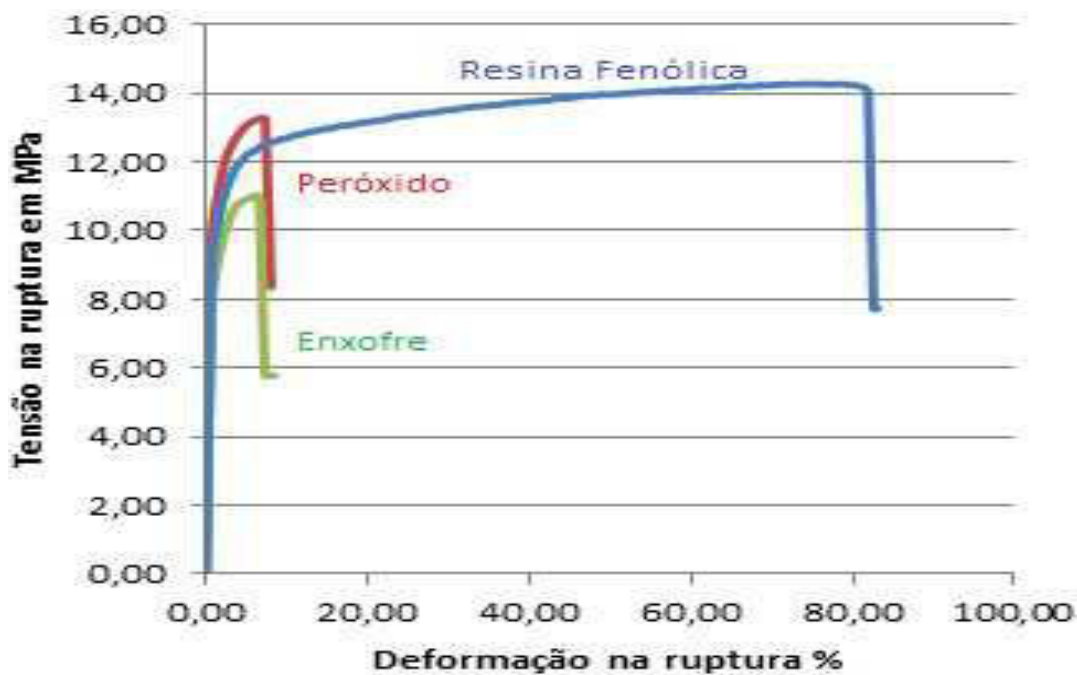
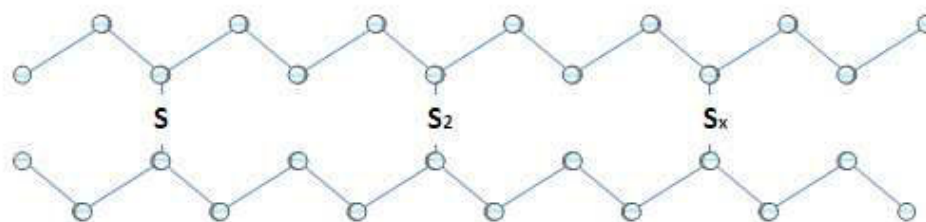
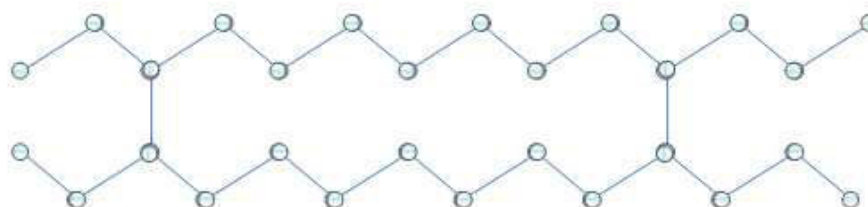


Figura 4.1 Efeitos da variação do sistema de vulcanização na tensão e deformação na ruptura dos TPVs.

A representação esquemática da estrutura de rede nos sistemas de vulcanização com enxofre (pontes mono, dissulfeto e polisulfídicos) e peróxido (pontes C-C) é muito conhecida, sendo, apresentada na Figura 4.2.



a– Sistema enxofre. Pontes mono, dissulfeto e polisulfídicos



b – Sistema peróxido. Pontes C-C.

Figura 4.2 Representação esquemática da estrutura de rede no sistema de vulcanização com enxofre e com peróxido.

A estrutura de rede do sistema com resina fenólica não é muito conhecida. A reação de reticulação com resina fenólica acontece através do grupo fenol na presença de cloreto estanhoso como estabilizador, levando a obtenção de borrachas vulcanizadas com boas propriedades mecânicas e maior resistência ao calor. Na Figura 4.3 é apresentado esquematicamente o mecanismo de vulcanização da borracha com resina fenólica [17, 52].

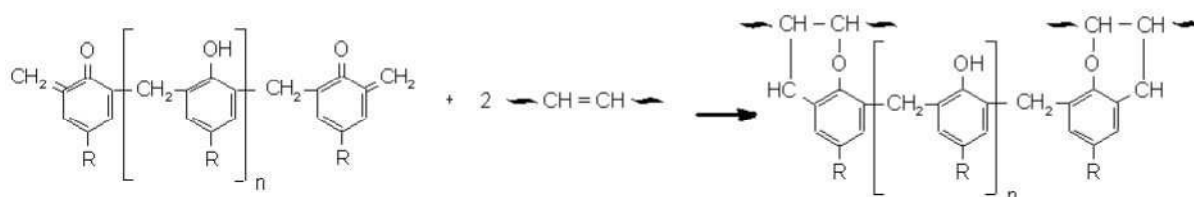


Figura 4.3 Representação do mecanismo de vulcanização da borracha com resina fenólica [17].

No trabalho de Tawney [53] foi demonstrado que a vulcanização com resina fenólica propicia um material com maior estabilidade a condições prolongadas de vulcanização [54].

Uma representação de uma possível estrutura de rede no sistema vulcanizado com resina fenólica é apresentada na Figura 4.4.

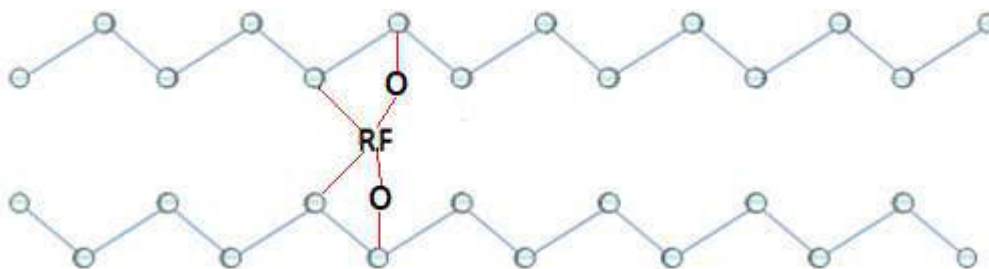


Figura 4.4 Representação estrutura rede no sistema com resina fenólica (RF).

Com base nestas estruturas apresentadas para os diferentes sistemas de cura é possível explicar ou propor uma explicação do porque com a RF as propriedades foram melhores.

4.1.2 Efeitos da variação da proporção entre PP e NBR

Com o objetivo de observar o comportamento de TPV-(NBR+PP) com a variação da quantidade de NBR e PP, foram preparadas misturas de acordo com as formulações apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 Variação na quantidade de PP e NBR

Proporção NBR/PP	3 (50/50)	4 (20/80)	5 (80/20)
ph-PP	50,0	80,0	20,0
NBR	50,0	20,0	80,0
TMQ	1,0	1,0	1,0
6-PPD	4,0	4,0	4,0
SP-1045	7,0	7,0	7,0
SnCl ₂	1,0	1,0	1,0

Na Figura 4.5 é apresentado o comportamento da tensão de ruptura em função da deformação na ruptura, para TPV com a variação da quantidade de PP e NBR.

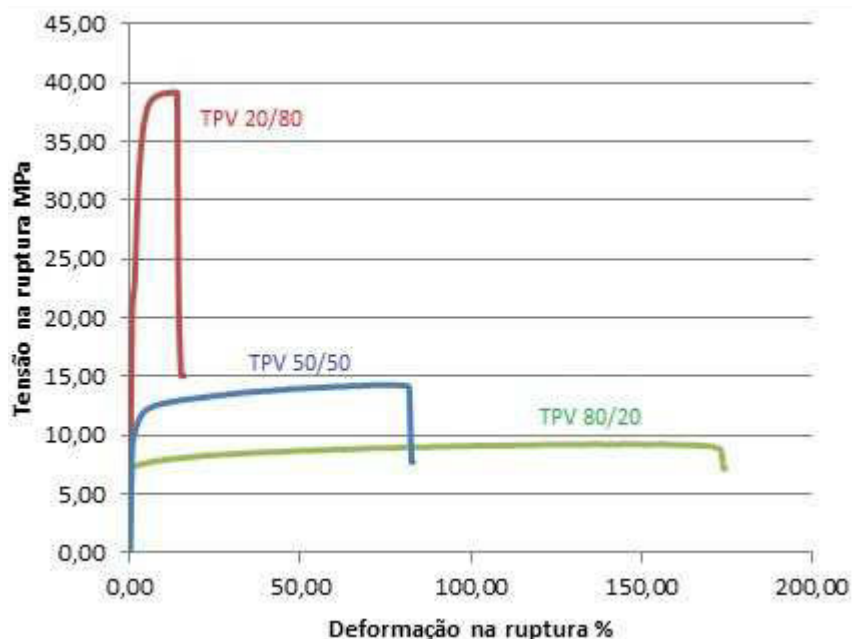


Figura 4.5 Efeitos da variação da proporção entre NBR e PP.

Os TPVs com maior proporção do PP apresentam os maiores valores de tensão na ruptura e menores valores de deformação na ruptura, o oposto é observado quando a proporção de PP é menor. Os TPVs com uma proporção 50/50 apresentam valores intermediários de tensão na ruptura e deformação. Este comportamento é influenciado pela estrutura semicristalina do PP e a estrutura amorfa da borracha nitrílica. A inserção de domínios elastoméricos reduz o número de interações entre as moléculas de polipropileno e como este não tem afinidade pela borracha nitrílica, observa-se diminuição na tensão com a adição desta borracha retardando o crescimento cristalino ou proporcionando a formação de cristais imperfeitos. Estudos [77,78] sobre o efeito da fase elastomérica sobre o comportamento de cristalização dos elastômeros termoplásticos descrevem a presença de partículas de borracha nas regiões esferulíticas.

4.1.3 Efeitos do polipropileno modificado

Com o objetivo de observar o comportamento de TPV–(NBR+PP) com a variação do tipo de polipropileno modificado, foram preparadas misturas de acordo com as formulações apresentadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 Variação do tipo de polipropileno modificado

Tipo de PP modificado	3 (50/50)	6 (5% MA-PP-s)	7 (5% MA-PP-n)
Ph-PP	50,0	0,0	0,0
PP	0,0	45,0	45,0
MA-PP -s	0,0	5,0	0,0
MA-PP -n	0,0	0,0	5,0
NBR	50,0	50,0	50,0
TMQ	1,0	1,0	1,0
6-PPD	4,0	4,0	4,0
SP-1045	7,0	7,0	7,0
SnCl ₂	1,0	1,0	1,0

Na Figura 4.6 é apresentado o comportamento das tensões na ruptura e deformação na ruptura para blendas de TPV com a variação do tipo de polipropileno modificado. Os maiores valores de tensão na ruptura foram obtidos com o polipropileno modificado com anidrido maleico MA PP-s (Polybond 3200) e os maiores valores de deformação na ruptura foram encontrados com o polipropileno fenolicamente modificado (Ph–PP). O polipropileno modificado com anidrido maleico (MA PP-n) que foi obtido neste trabalho apresenta os valores mais baixos de tensão e elongação na ruptura.

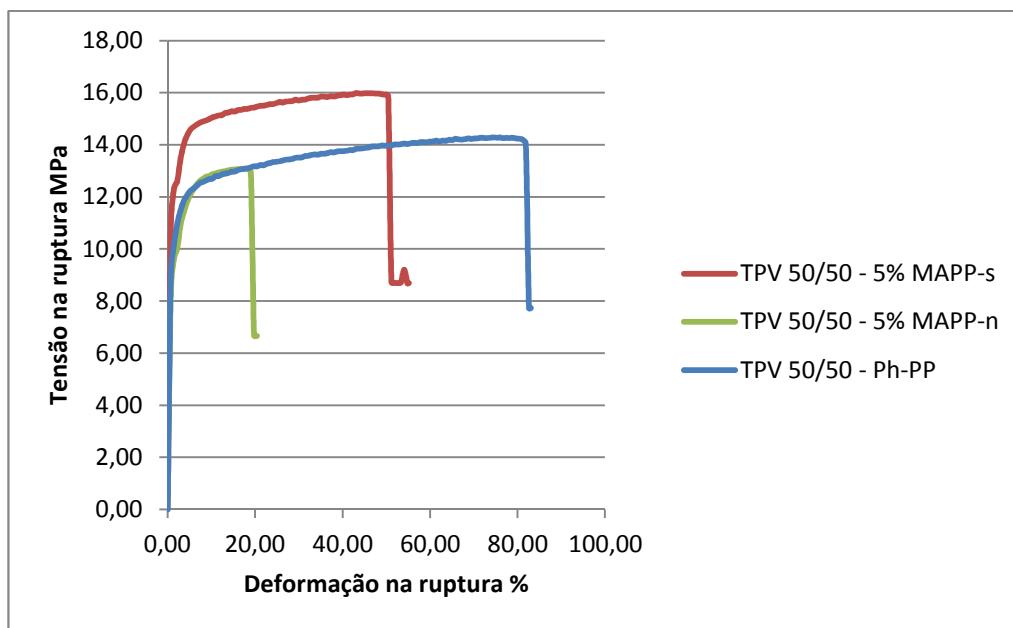


Figura 4.6 Variação do tipo de polipropileno modificado

4.1.4 Variação na quantidade de amina (6 PPD)

Na maioria dos estudos sobre TPV-(NBR+PP) é utilizada uma amina para melhorar a reação entre os polímeros. Inicialmente Coral e Patel empregaram uma borracha nitrílica com amina terminal [61, 62, 63], outros pesquisadores continuaram empregando este tipo de amina [43, 64], em outros trabalhos empregam trietilenetetramine [65] e dietilenetriamine (DETA), polietilenepoliamina (PEPA) e hexametenetetramina (HMTA) [38], no presente trabalho foi utilizada a amina 6PPD (N-(1,3-dimetilbutil)N-fenil-P-fenilene diamina). Um estudo sobre a reatividade de grupos funcionais pares nas blendas poliméricas, demonstrou que a maior reatividade acontece entre amina/anidro, para a formação de copolímero em bloco [66]

Com o objetivo de observar o comportamento do TPV-(NBR+PP) com a variação da quantidade de amina (6PPD), foram preparadas as misturas de acordo com as formulações apresentadas na Tabela 4.4

Tabela 4.4 Variação na quantidade de 6PPD

Quantidade de 6PPD	4	1	2
ph-PP	50,0	50,0	50,0
NBR	50,0	50,0	50,0
TMQ	1,0	1,0	1,0
6-PPD	4,0	1,0	2,0
SP-1045	7,0	7,0	7,0
SnCl ₂	1,0	1,0	1,0

Na Figura 4.7 é apresentado o comportamento das tensões e da deformação na ruptura para blendas de TPV-(NBR+PP) com variação de 1, 2, 4 partes de amina (6 PPD). Os maiores valores de deformação na ruptura foram obtidos com 4 partes de amina, porém, os valores de tensão na ruptura foram menores.

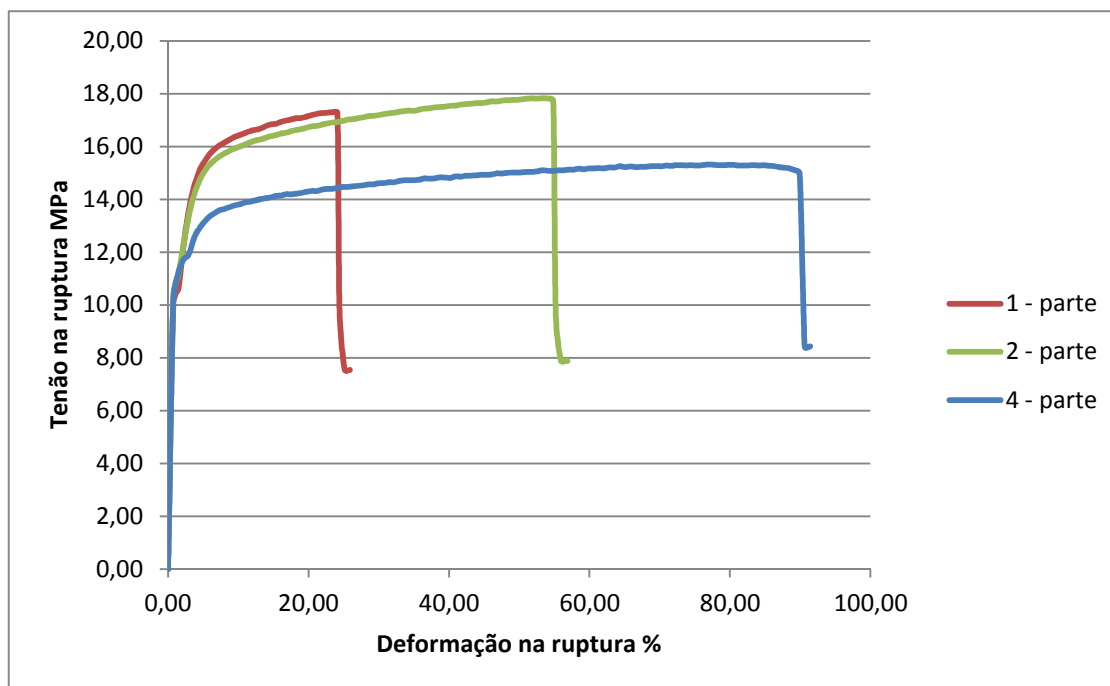


Figura 4.7 Efeitos da variação na quantidade de amina (6PPD) na tensão e deformação na ruptura dos TPVs.

Com base nos resultados do ensaio de tração (tensão e deformação na ruptura) dos TPV-(NBR+PP), com as variações do sistema de vulcanização

(enxofre, peróxido e resina fenólica), proporção de NBR/PP, tipo de polipropileno modificado e quantidade de amina (6PPD), a formulação que foi selecionada para realizar um estudo e caracterização do TPV é apresentada na Tabela 4.5.

Tabela 4.5- Formulações selecionadas para caracterização total do TPV-(NBR+PP)

Ingrediente	Partes
Ph-PP	A*
NBR	100-A
TMQ	1,0
6-PPD	4,0
SP-1045	7,0
SnCl ₂	1,0

*A=20,50,80

4.2 Avaliação da processabilidade dos elastômeros termoplásticos

No processamento de polímeros as propriedades reológicas dependem tanto dos parâmetros operacionais (temperatura, pressão, vazão) como dos estruturais (peso molecular, distribuição de peso molecular). Assim, é recomendável medir propriedades reológicas como viscosidade nas condições mais próximas das condições de processamento. Quando são feitas medidas em um reomêtro de torque como um misturador interno é possível estudar as propriedades de mistura dos polímeros e observar situações como degradação do material (queda do torque) ou formações de ligações cruzadas (aumento no torque) [67].

Nas Figuras 4.8 a 4.11 são apresentadas as variações de torque com o tempo dos TPV com as variações do sistema de vulcanização, proporções de NBR/PP, tipo de polipropileno e quantidade de amina, evidenciando-se as sequencias de mistura empregadas para a produção das blendas e dos TPVs.

Na Figura 4.8 de torque por sistema de vulcanização, o primeiro pico da curva corresponde à adição do PP, enquanto o segundo pico corresponde à

adição da borracha nitrílica. Após 6 minutos de mistura é observado um aumento do torque, que é indicativo de ocorrência de reações de formação de ligações cruzadas entre as cadeias de borracha nitrílica com sistema de vulcanização.

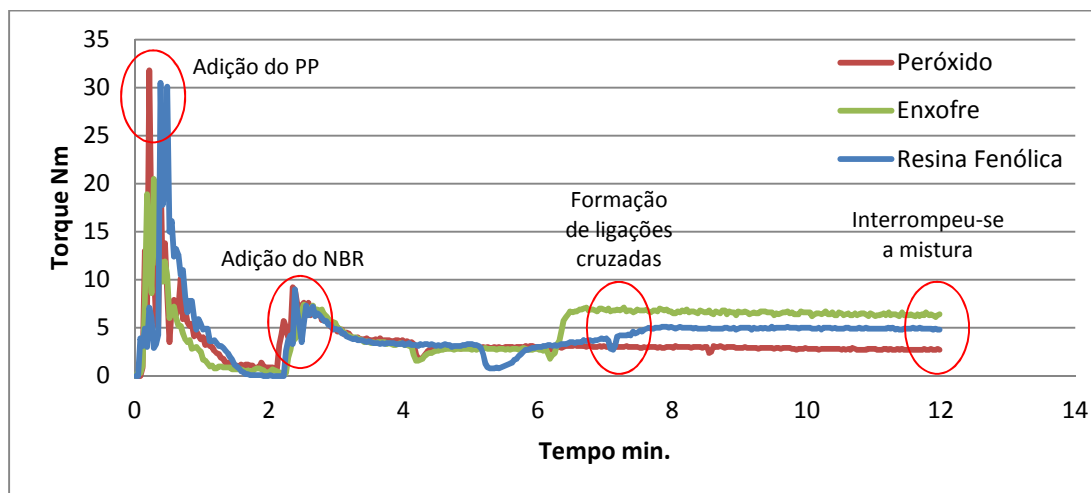


Figura 4.8 Torque versus tempo de mistura para os diferentes sistemas de vulcanização TPV-(NBR+PP) 50/50.

Na Figura 4.9 o primeiro pico da curva corresponde à adição de PP, onde os maiores valores de torque são obtidos com proporções de NBR/PP de 80/20.

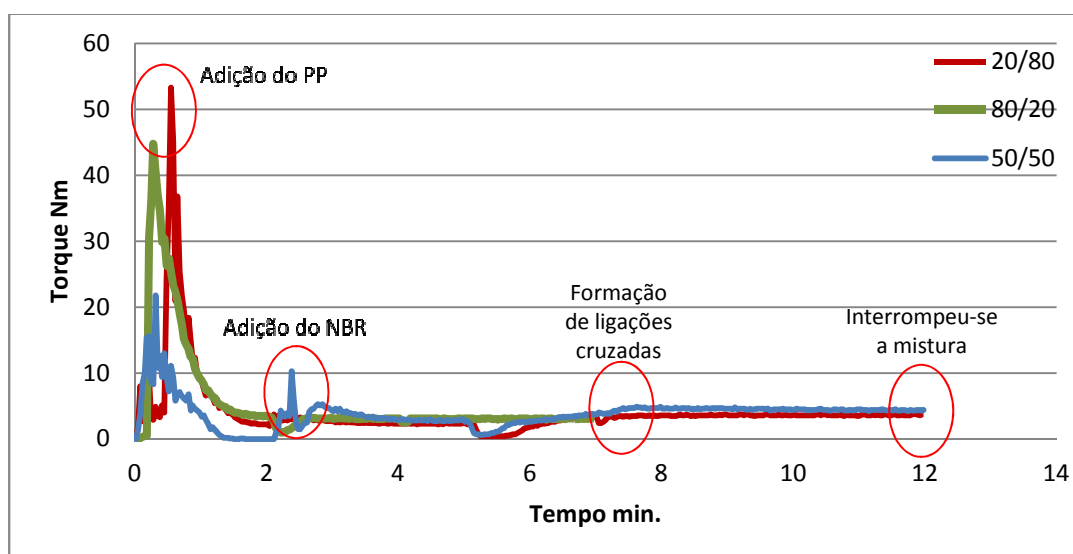


Figura 4.9 Torque versus tempo de mistura para sistemas com diferentes quantidades de NBR/PP do TPV-(NBR+PP) com 4.0 phr de 6PPD

Na Figura 4.10 é observado o comportamento do aumento de torque depois dos 6 minutos que está relacionado com a melhora nos valores de tensões na ruptura dos TPV.

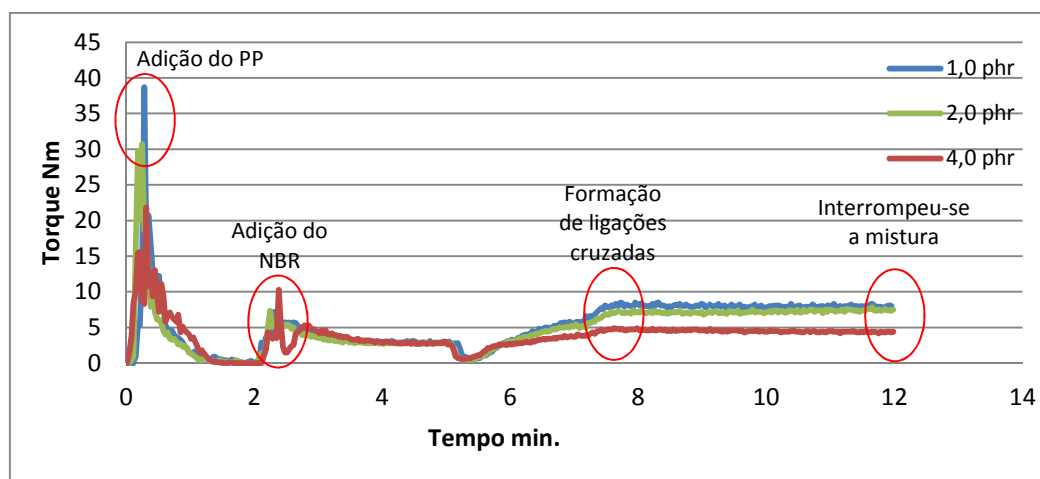


Figura 4.10 Torque versus tempo de mistura para diferentes quantidades de 6PPDTPV-(NBR+PP) 50/50 com 6PPD

Na Figura 4.11 é observado uma diferença nos valores de torque depois 8 minutos de mistura, onde, MA-PP-s apresenta os maiores valores de torque, que está relacionado aos valores de tensão na ruptura dos TPVs.

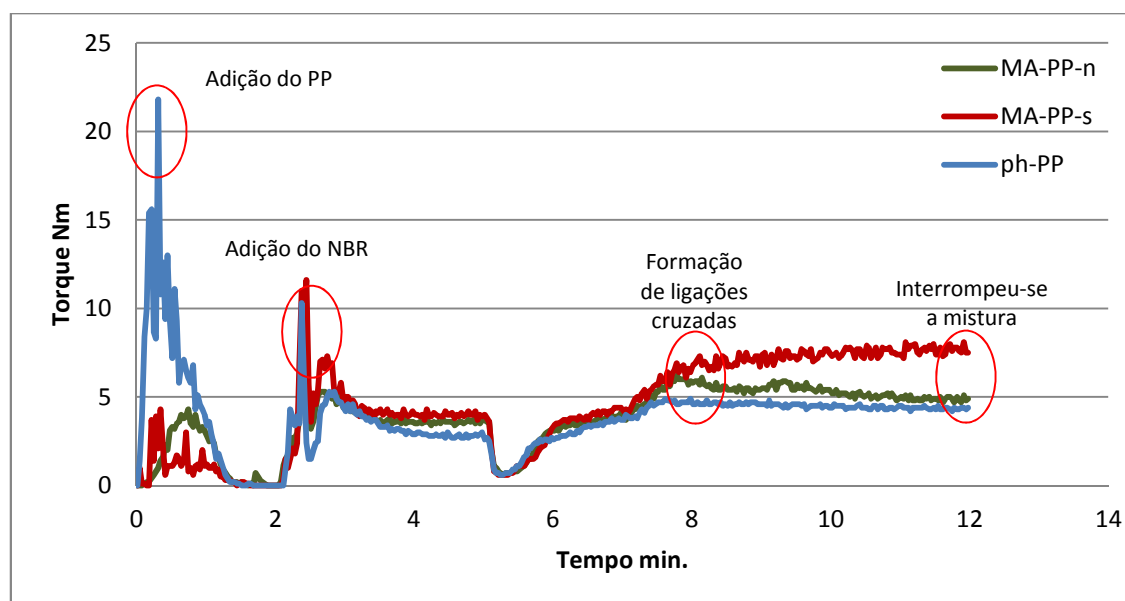


Figura 4.11 Torque versus tempo de mistura para diferentes tipos de polipropileno TPV-(NBR+PP) com 4.0 phr de 6PPD.

Estudo sobre a variação de torque com o tempo dos TPVs apresentam resultados muito similares, principalmente depois dos 8 minutos onde é confirmada a ocorrência de reações de ligações cruzadas [68, 69, 70 e 71].

4.3 Ensaio de dureza

Foram realizados testes de dureza utilizando um durômetro de escala Shore D. Na Figura 4.12 são apresentados os valores de dureza dos TPVs, observa-se que aumentando a quantidade de polipropileno no sistema, ocorre aumento na dureza, devido à existência de estrutura cristalina do polipropileno e a medida que o grau de cristalinidade de um polímero aumenta, a dureza também aumenta.

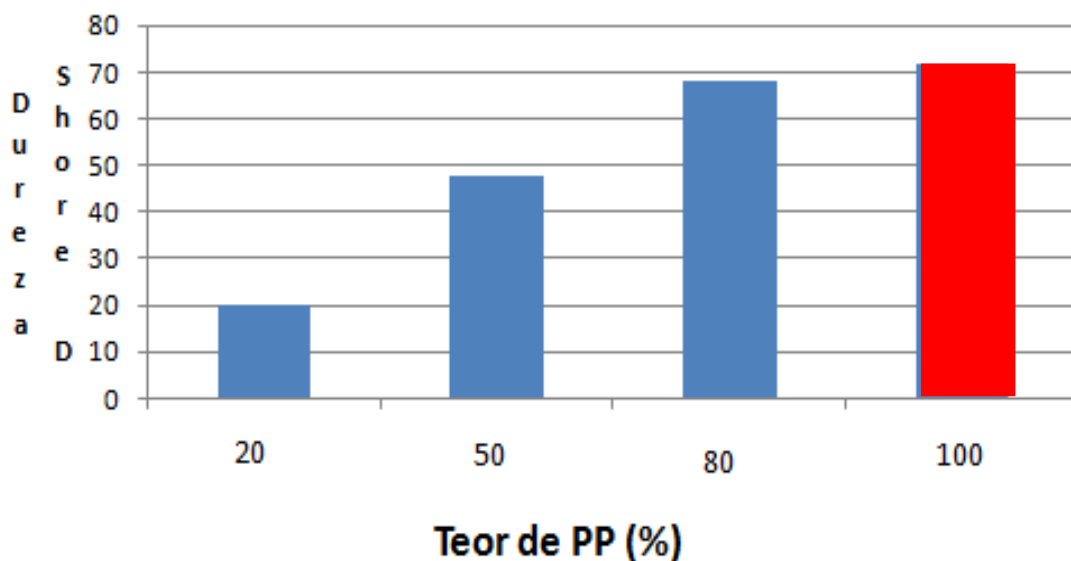


Figura 4.12 Comportamento da dureza Shore D dos TPV e do polipropileno.

A vulcanização aumenta a rigidez das cadeias elastoméricas e consequentemente aumenta a dureza dos TPVs (com dureza Shore D: 48) quando comparados com as blendas convencionais de NBR+PP (com dureza Shore D: 44) e NBR+Ph-PP (com dureza Shore D: 46).

4.4 Ensaio de deformação permanente a compressão

A maior resistência em compressão esta expressa em termos da menor porcentagem à deformação permanente a compressão. Foram feitos testes para TPV – (NBR+PP) 80/20 e TPV - (NBR+PP) 70/30. Na Tabela 4.6 apresenta-se os resultados de deformação permanente a compressão das amostras testadas, onde os melhores resultados apresentam-se quando o conteúdo de NBR é maior.

Tabela 4.6 Deformação permanente a compressão dos TPVs.

Tipo de TPV	70h – 23°C	24h – 100°C
TPV – (NBR+PP) 80/20	12,0 %	45,0 %
TPV - (NBR+PP) 70/30	40,0 %	68,0 %

4.5 Análise térmica dinâmico – mecânica (DMA)

A análise térmica dinâmico – mecânica (DMTA) contribui para o estudo da miscibilidade de polímero-polímero em blendas poliméricas e também na determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) dos polímeros [48]. O DMTA fornece informações a respeito do módulo elástico ou de 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 solicitação dinâmica, e a partir dessas variáveis, pode-se correlacionar propriedades como tenacidade, resistência ao impacto, envelhecimento e rigidez [49].

Foram realizadas análises por DMA para polipropileno (PP), borracha nitrílica (NBR), polipropileno modificado com grupos fenol (Ph-PP), blenda de (NBR+PP) 50/50, blenda de (NBR+Ph-PP) 50/50 e dos elastômeros

termoplásticos vulcanizáveis de borracha nitrílica e polipropileno (TPV- (NBR+PP)), com a variação da proporção de NBR/PP de 80/20, 50/50 e 20/80.

Nas Figuras 4.13, 4.14, 4.15 mostra-se a influência da temperatura nos valores de $\tan \delta$, módulo de perda (E'') e módulo de armazenamento (E'), em função da temperatura dos polímeros NBR e PP.

Na Figura 4.13, a curva de $\tan \delta$ mostra um pico no máximo de valor de $\tan \delta$ de -19°C , que é o valor de temperatura de transição vítrea (T_g) da borracha nitrílica e para o polipropileno o valor de T_g é de -10°C . De acordo com vários pesquisadores a temperatura de transição vítrea (T_g) é igual a temperatura no máximo valor de $\tan \delta$ [49].

A magnitude do pico em polímeros amorfos (Ex. NBR) é muito maior que em polímeros semicristalinos (Ex. PP), porque os segmentos das cadeias dos polímeros amorfos estão livres das restrições impostas pelas regiões cristalinas na região de transição vítrea [49], como se observa na Figura 4.13. A borracha nitrílica (NBR) tem maior amortecimento por sua natureza borrachosa.

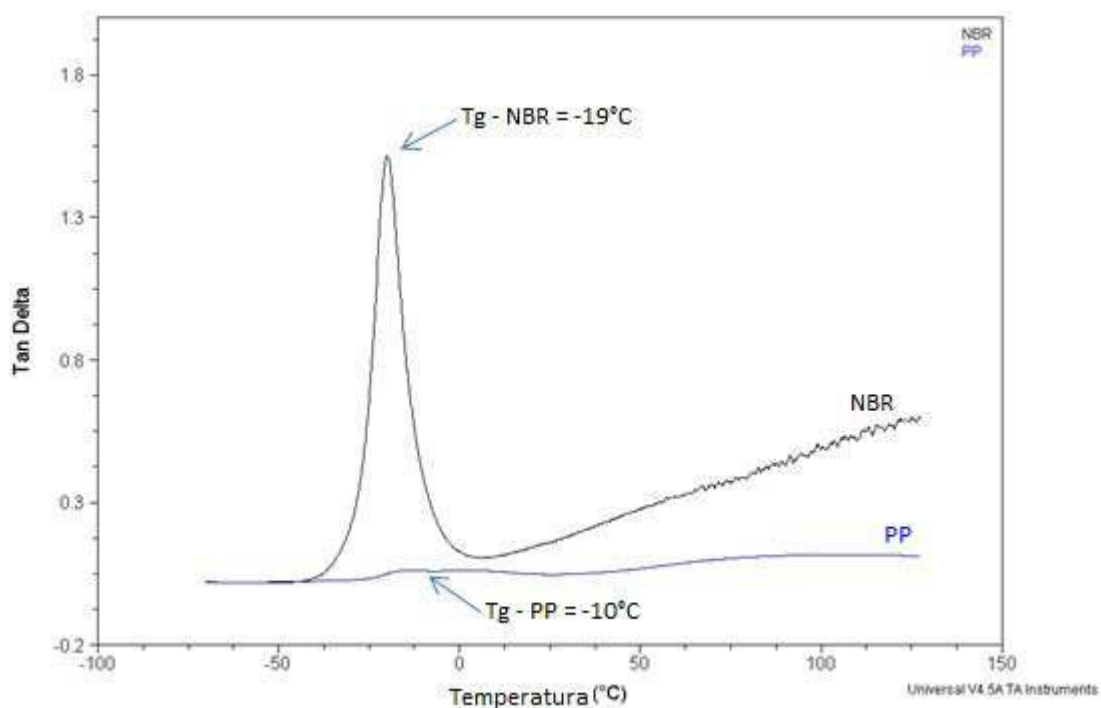


Figura 4.13 Variação da $\tan \delta$ em função da temperatura do NBR e PP.

Na Figura 4.14 é apresentado o comportamento do módulo de perda em função da temperatura dos polímeros NBR e PP, apresentando um valor de temperatura no valor máximo do módulo de perda de aproximadamente -16°C e -27°C , respectivamente.

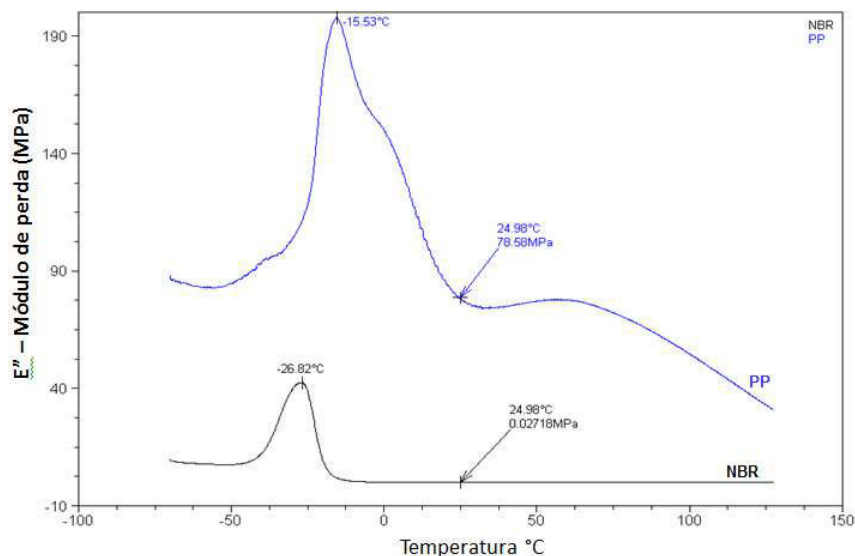


Figura 4.14 Variação do módulo de perda (E'') em função da temperatura para NBR e PP.

Na Figura 4.15 é apresentado o comportamento do módulo de armazenamento dos polímeros NBR e PP em função da temperatura.

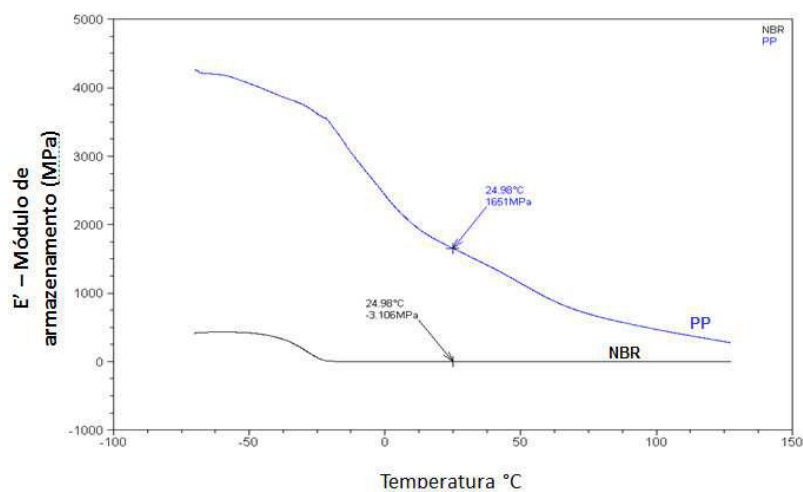


Figura 4.15 Variação do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para NBR e PP.

Nas Figuras 4.16, 4.17 e 4.18 pode ser observado a influência da temperatura nos valores de $\tan \delta$, módulo de perda (E'') e módulo de armazenamento (E'), em função da temperatura dos TPV-(NBR+PP) com variação na proporção de NBR/PP de 80/20, 50/50 e 20/80.

Na Figura 4.16 observa-se o comportamento de $\tan \delta$ para TPV(NBR+PP), onde, são observadas duas situações: 1- Existência de dois picos distintos nas temperaturas, que corresponde as transições vítreas dos polímeros individuais, indicando a natureza imiscíveis das blendas. 2- Quanto maior é a quantidade de NBR nos TPVs, aumenta-se a intensidade do pico referente a T_g da borracha nitrílica.

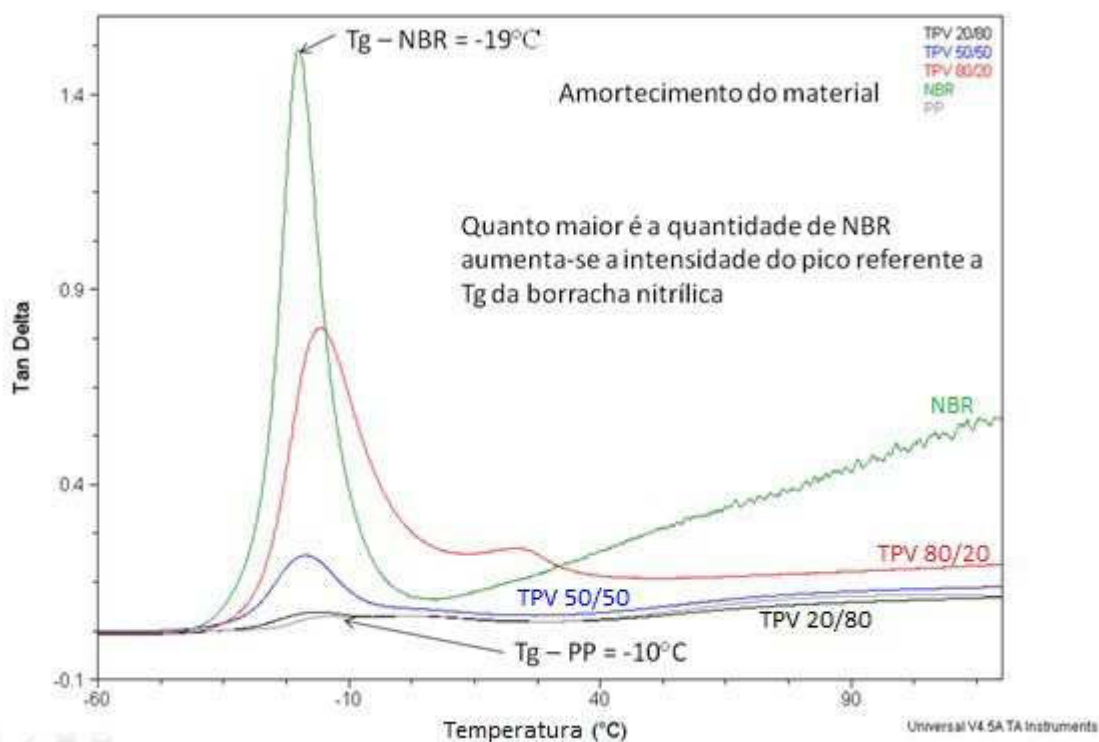


Figura 4.16 Variação de $\tan \delta$ em função da temperatura dos TPVs com a variação da proporção de NBR/PP.

A variação de $\tan \delta$ máximo dos TPV-(NBR+PP), como função do conteúdo de NBR é apresentado na Figura 4.17. Os dados para elaborar esta figura foram obtidos das Figuras 4.13 e 4.16. O incremento no $\tan \delta$ máximo com o conteúdo de NBR é devido a redução no volume cristalino do sistema. A

linha vermelha corresponde a linha de aditividade de acordo com a regra das misturas. A variação da $\tan \delta$ máximo é mais forte acima de 50% de NBR. George et al [50] apresentaram resultados muito similares aos obtidos neste trabalho.

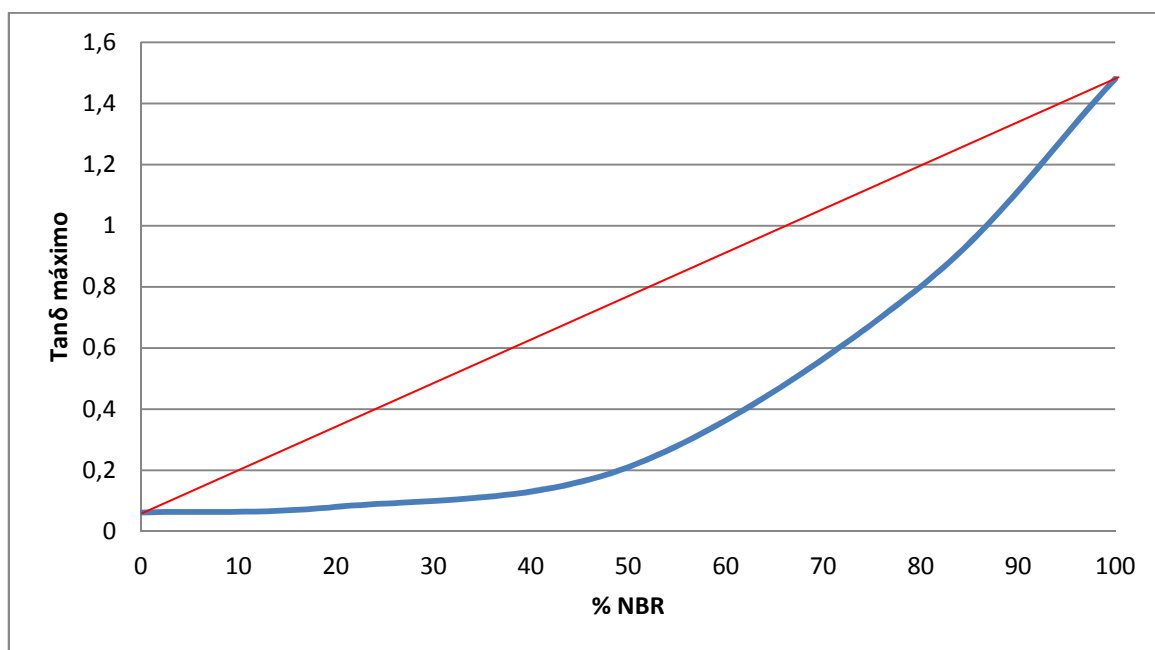


Figura 4.17Variação de $\tan \delta$ máximo versus teor de NBR nos TPVs

A variação do módulo de perda (E'') com a temperatura é apresentada na Figura 4.18, apresentado-se as mesmas tendências das figuras de $\tan \delta$, principalmente, nos referentes a que há maior quantidade de NBR aumenta-se a intensidade do pico de E'' .

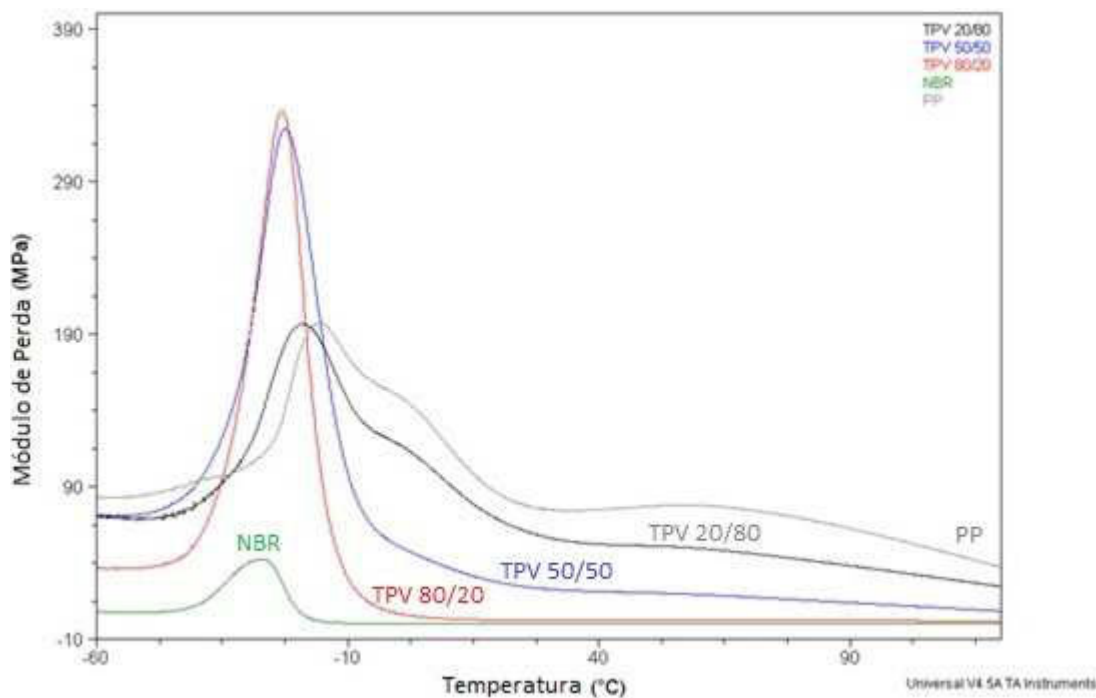


Figura 4.18Variação do módulo de perda (E'') em função da temperatura do TPV-(NBR+PP) com a variação da proporção de NBR/PP.

Na Figura 4.19 mostra-se a variação do módulo de perda (E'') dos TPVs com a porcentagem de NBR a 25°C, onde aprecia-se que E'' decresce com o incremento da concentração de NBR.

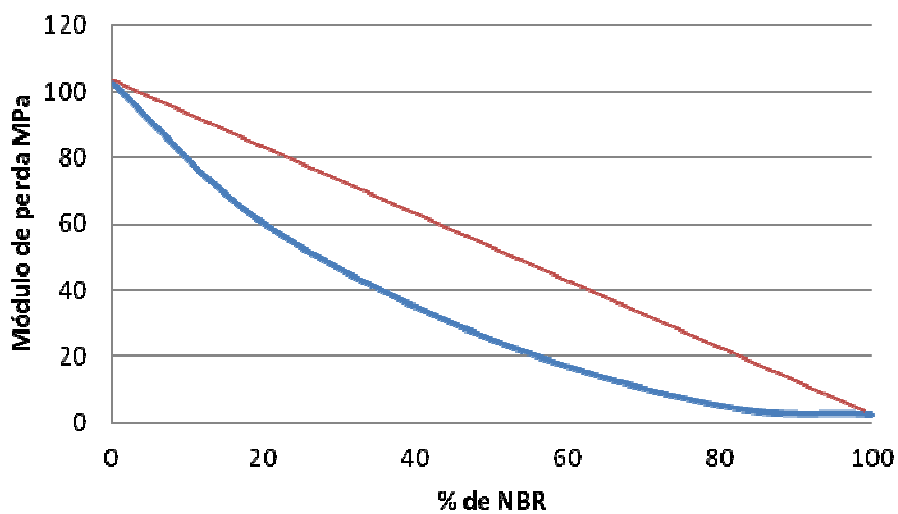


Figura 4.19Variação do módulo de perda com % do NBR a 25°C.

A variação do módulo de armazenamento (E') dos TPVs como função da temperatura é apresentado na Figura 4.20. O valor do módulo de armazenamento (E'), significa a rigidez do material. Todas as curvas apresentam três distintas regiões: uma região vítrea de alto módulo, onde a mobilidade das cadeias estão restringidas (a baixo do -50 °C), uma zona de transição onde o valor de E' decresce substancialmente com o incremento da temperatura e uma região borrachosa onde os módulos diminuem com a temperatura.

Pode observar-se que o polipropileno apresenta o máximo valor do módulo de armazenamento e que o NBR o mínimo valor. O valor de E' das blendas se encontra entre os valores de cada um dos polímeros puros.

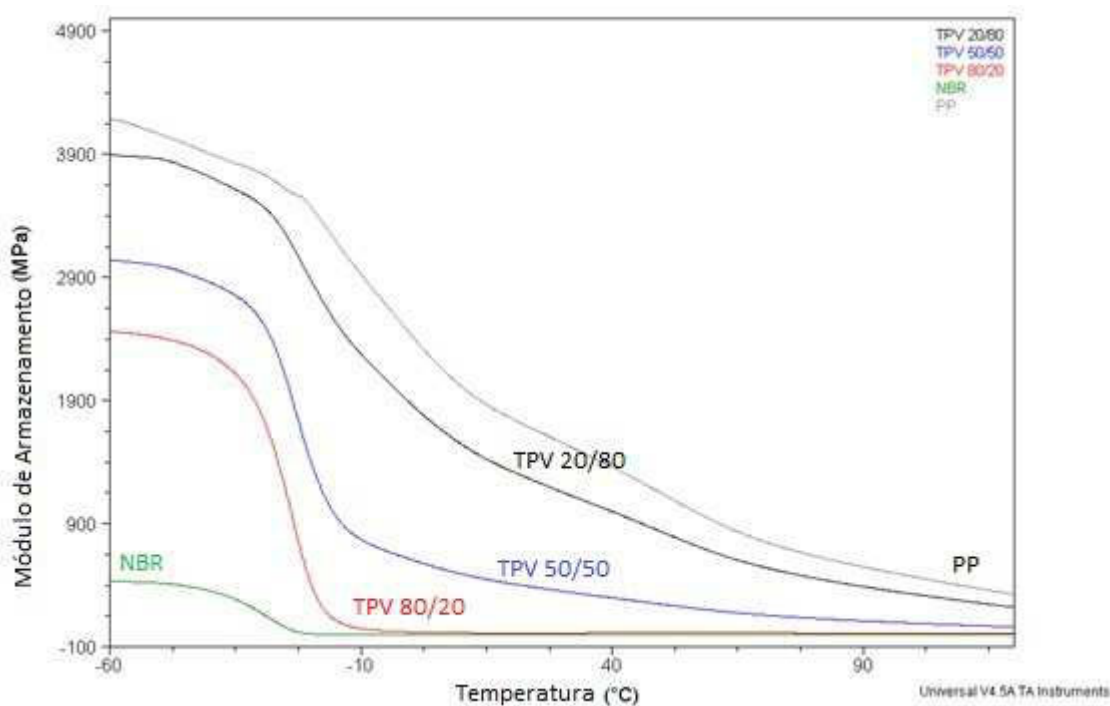


Figura 4.20 Variação de módulo de armazenamento (E') em função da temperatura de TPV-(NBR+PP) com a variação da proporção de NBR/PP

Na Figura 4.21 mostra-se a variação no módulo de armazenamento (E') dos TPVs com a variação de porcentagem de NBR a 25 °C, onde observa-se

que E' decresce com o incremento da concentração de NBR. A curva apresenta um desvio negativo da linha de aditividade. Este desvio negativo é devido a possível deficiência de interação interfacial e adição entre PP (cristalino-não polar) e NBR (amorfo - polar) [50].

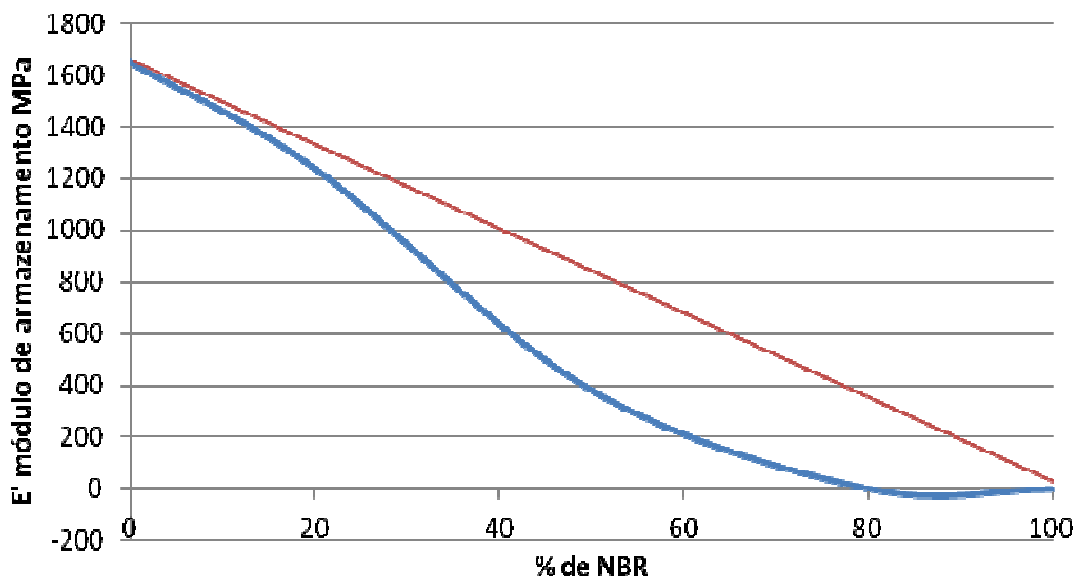


Figura 4.21 Variação de módulo de armazenamento (E') do TPV com % de NBR a 25°C

Nas Figuras 4.22, 4.23, 4.24 são apresentadas o comportamento do $\tan \delta$, módulo de armazenamento (E') e módulo de perda das blendas de NBR+PP, NBR+Ph-PP e TPV com proporção de 50/50. Na Figura 4.22 se observa três situações: 1. A mudança de T_g devida a vulcanização dinâmica frente as blendas convencionais; 2. O aumento do pico de $\tan \delta$ devido a adição de compatibilizante e a vulcanização dinâmica; 3. A presença de dois picos, apresentando a miscibilidade das blendas.

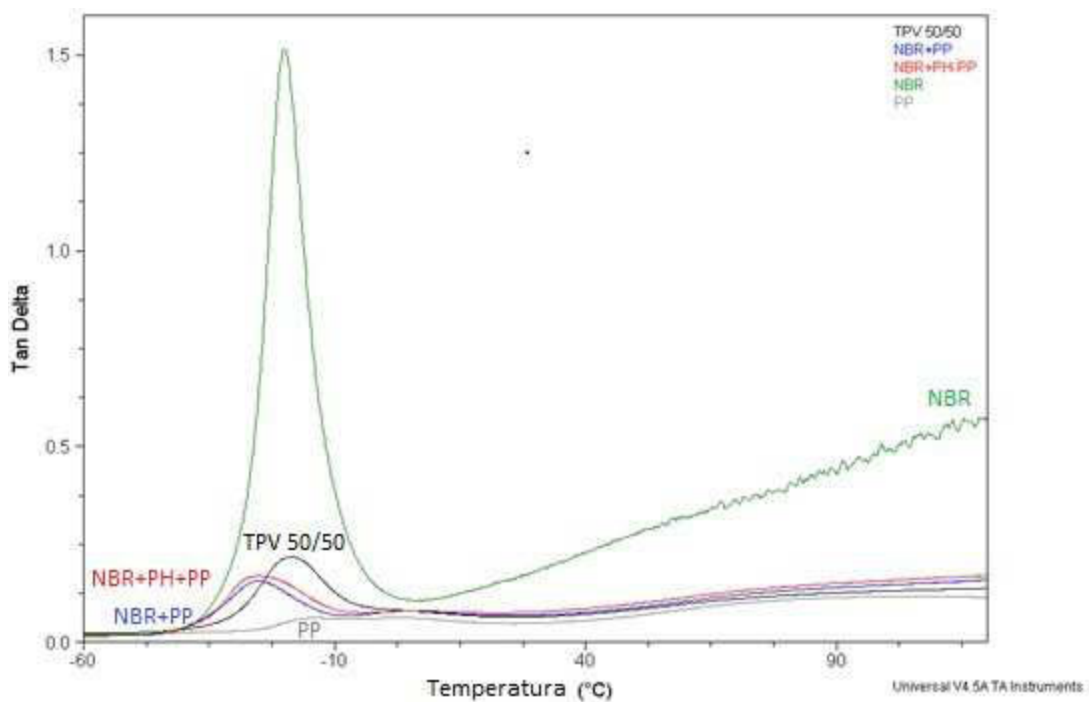


Figura 4.22 Comportamento de $\tan \delta$ das blendas convencionais e do TPV com a variação da temperatura.

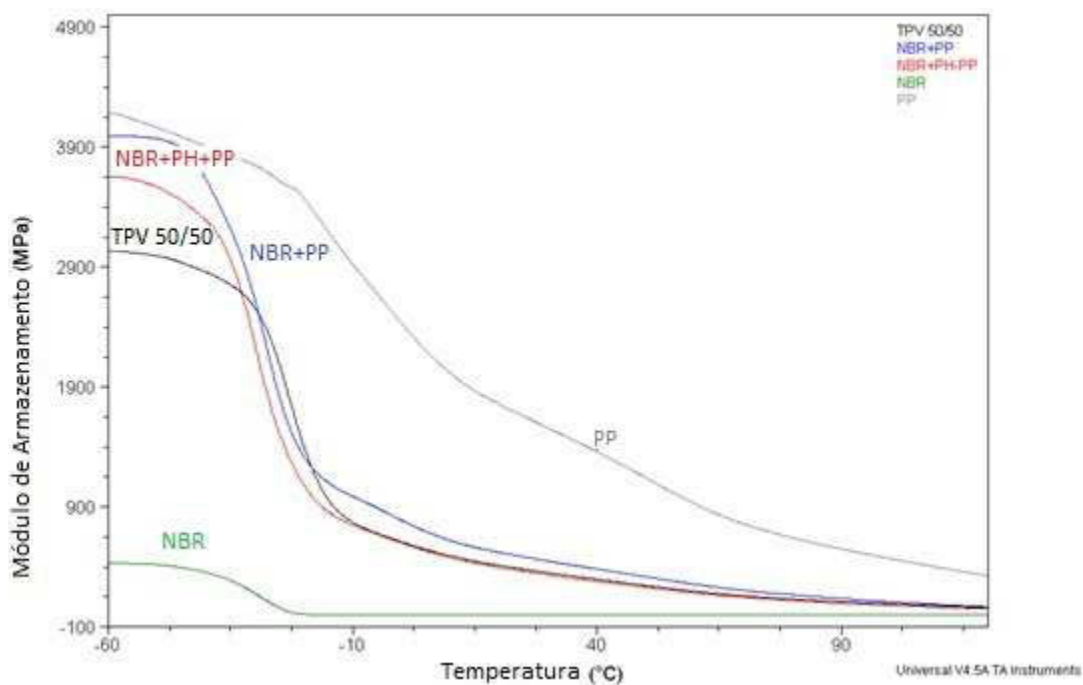


Figura 4.23 Comportamento de módulo de armazenamento das blendas convencionais e do TPV com a variação da temperatura.

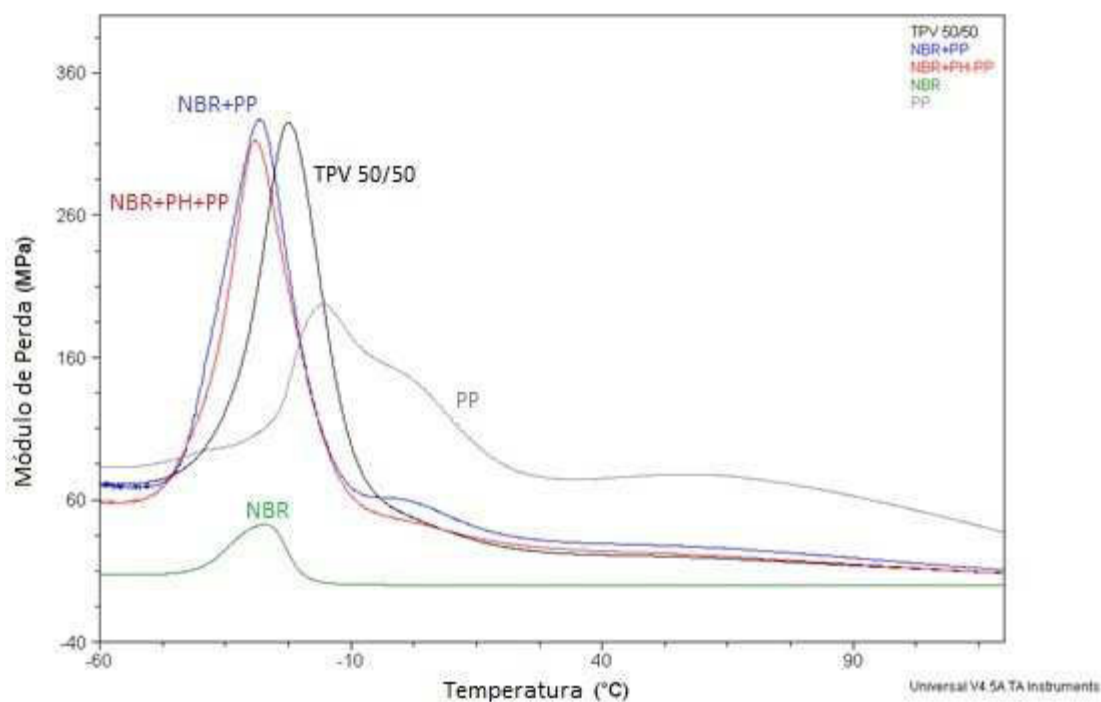


Figura 4.24 Comportamento de módulo de perda das blendas convencionais e do TPV com a variação da temperatura.

4.6 Resultados de calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Os termogramas de DSC de resfriamento e do segundo ciclo de aquecimento dos TPVs na proporção de NBR/PP de 80/20, 50/50 e 20/80 estão apresentados na Figura 4.25, onde pode ser observado a temperatura de cristalização (T_c) e a temperatura de fusão (T_m).

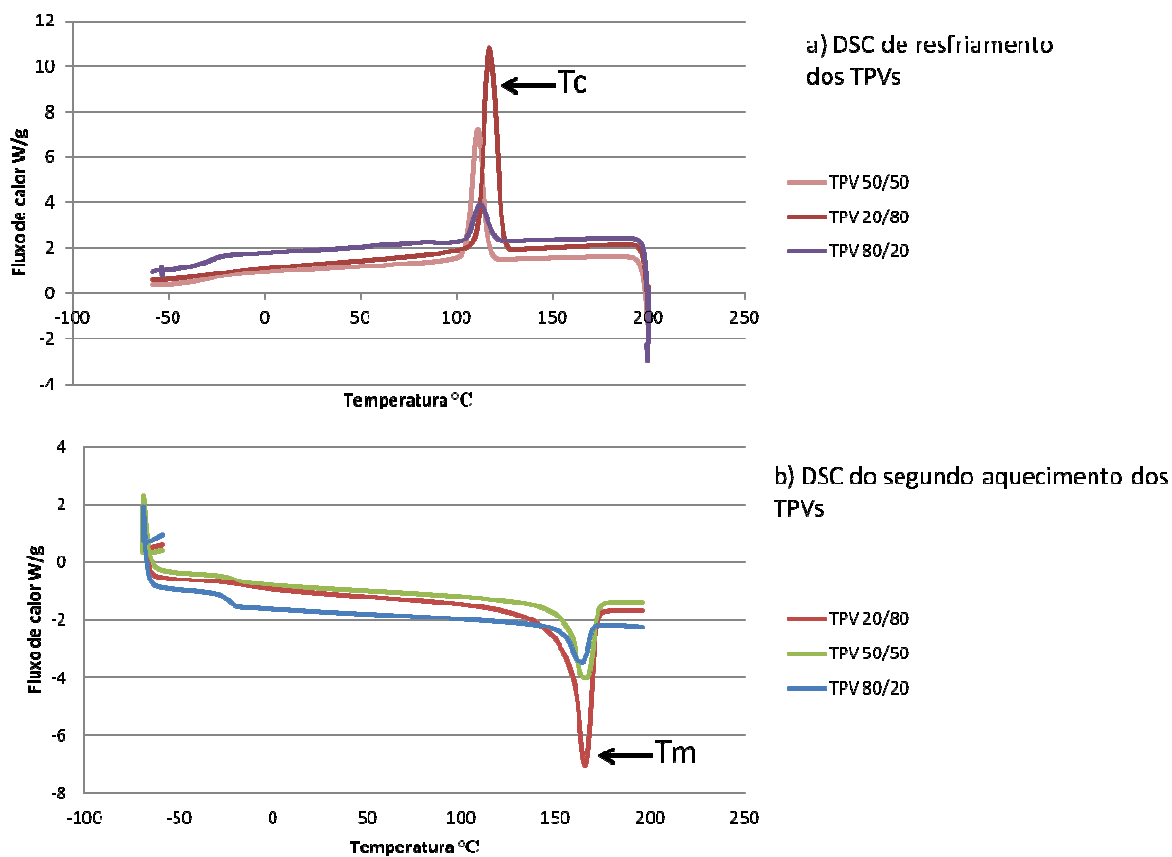


Figura 4.25 Termogramas de DSC do TPV-(NBR+PP), na proporção de NBR/PP de 80/20, 50/50 e 20/80. a) Curvas do resfriamento b) Curva do segundo aquecimento.

No Apêndice B são apresentados os termogramas de DSC das blendas convencionais, do PP, do NBR e dos TPVs.

Na Tabela 4.7 são apresentados os valores de T_c , T_m e ΔH_m obtidos dos termogramas de DSC e os valores calculados de grau de cristalinidade (X_c) do PP nas blendas. O grau de cristalinidade foi determinado utilizando a seguinte equação:

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

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 100% cristalino. Neste caso: 209 J/g. [57].

Tabela 4.7 Valores de T_c , T_m e ΔH_m obtidos dos termogramas de DSC e os valores calculados de DSC e $T_m - T_c$, das blendas e dos TPVs.

Amostra	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)	$T_m - T_c$ (°C)
PP	115,93	165,62	82,77	39,60	49,69
TPE (NBR+PP) 50/50	112,36	163,82	38,60	36,94	51,46
TPE (NBR+Ph-PP) 50/50	114,44	164,13	33,31	31,86	49,69
TPV (NBR+PP) 80/20	112,14	163,59	12,13	29,02	51,45
TPV (NBR+PP) 50/50	111,14	165,97	27,02	25,86	54,83
TPV (NBR+PP) 20/80	117,24	165,39	53,23	31,84	48,15
NBR	-	163,17	11,96	-	-

Dos termogramas de DSC e dos valores apresentados na Tabela 4.7 observou-se o seguinte: 1) pouca variação da temperatura de fusão do PP com a incorporação da fase elastomérica. 2) A adição da fase elastomérica diminuiu o grau de cristalinidade do PP nas blendas e principalmente nos TPVs. A vulcanização dinâmica reduz a cristalinidade devido a que o entrecruzamento do NBR incrementa a viscosidade do NBR, restringindo a mobilidade molecular e o processo de cristalização e crescimento dos cristais em PP. Resultados

muito similares foram obtidos por outras pesquisas com blendas de borracha nitrílica carboxilada (CNBR) e PP [58] e com blendas de NBR e HDPE [59]

4.7 Análise morfológica

Inicialmente será apresentada uma análise morfológica com as imagens de MEV e depois com as imagens AFM.

Na Figura 4.26 são apresentadas as imagens de MEV das blendas (NBR+PP e NBR+Ph-PP) e TPV-(NBR+PP) na proporção NBR/PP de 50/50. Nesta técnica empregou-se o contraste por tingimento, pela reação entre o OsO_4 e o NBR, tornando a fase de NBR mais clara e a fase de PP mais escura. A blenda NBR+PP (não compatibilizada) apresenta uma morfologia com grandes tamanhos de domínios elastoméricos (TDE), na blenda NBR+PP os TDE são menores e na morfologia do TPV os TDE são muito menores com uma forma mais arredondada.

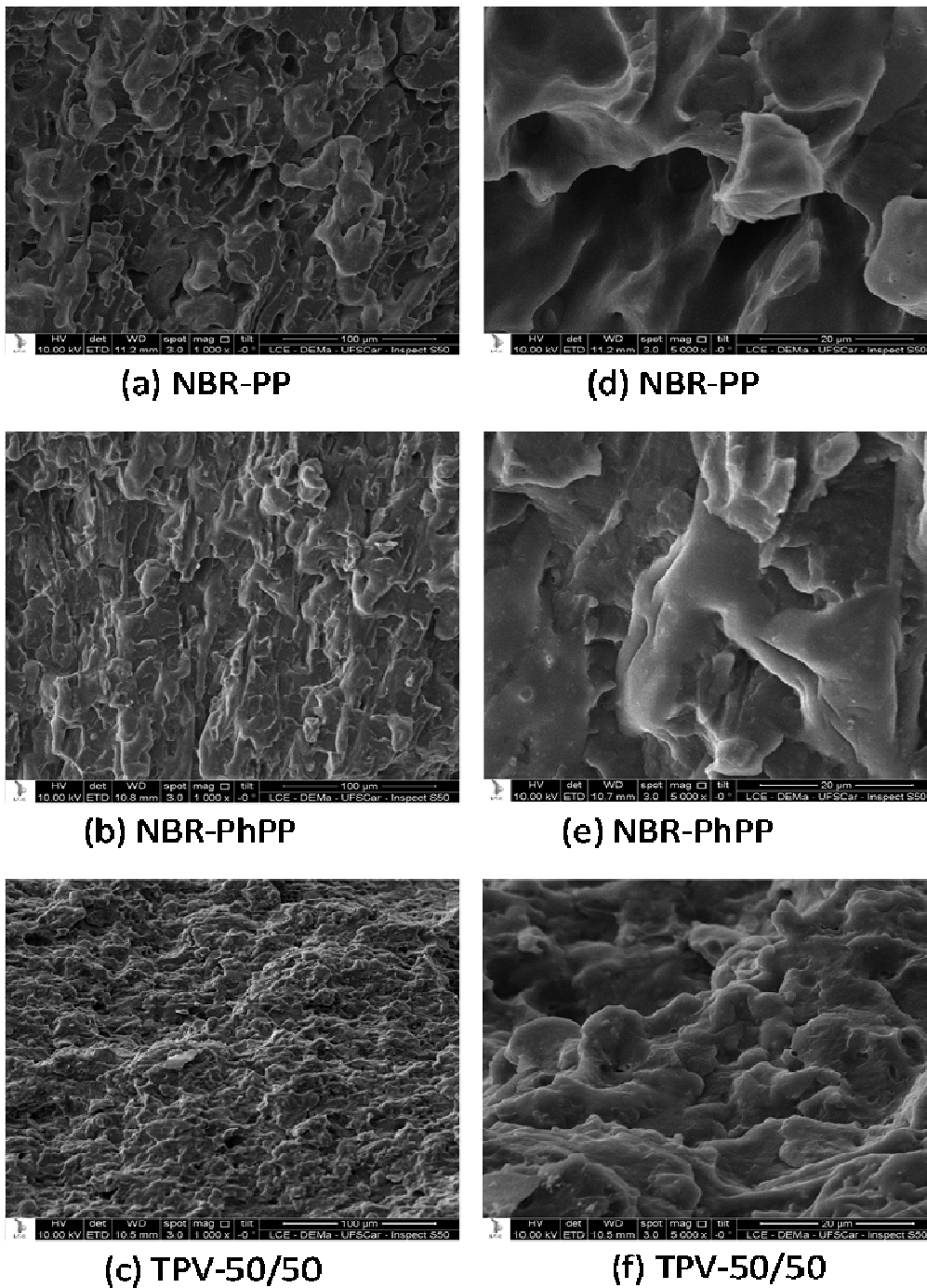
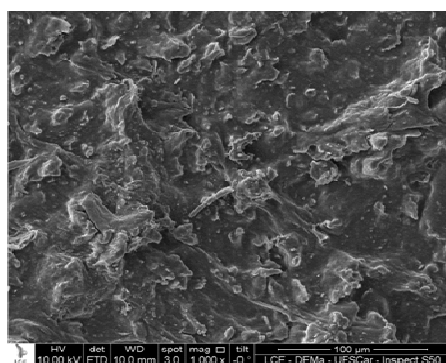


Figura 4.26 MEV das blendas NBR+PP e TPV-(NBR+PP) na proporção 50/50.

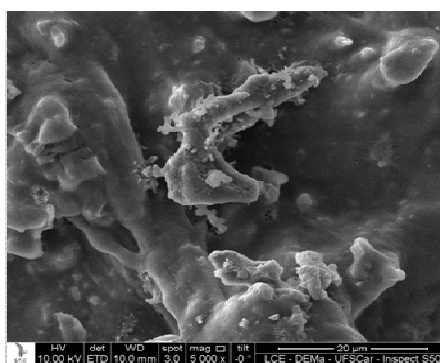
A adição de um compatibilizante adequado nas blendas imiscíveis contribui em: (1) redução da energia interfacial das fases (2) permite uma fina dispersão enquanto acontece à mistura (3) provê uma medida de estabilidade

sobre a separação da fase grosseira e (4) resulta na melhoria da adesão interfacial [50].

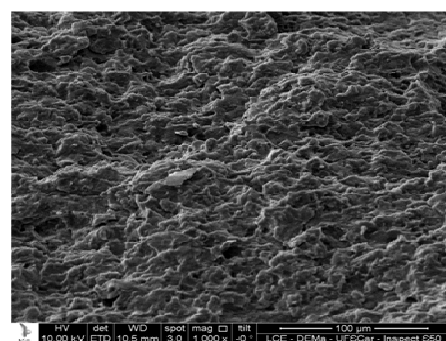
Na Figura 4.27, mostra-se as imagens de MEV dos TPVs com aumento de 1000x e 5000x, com variação da proporção do NBR/PP, de 80/20, 50/50 e 20/80, observando-se uma morfologia com partículas pequenas e razoavelmente uniformes.



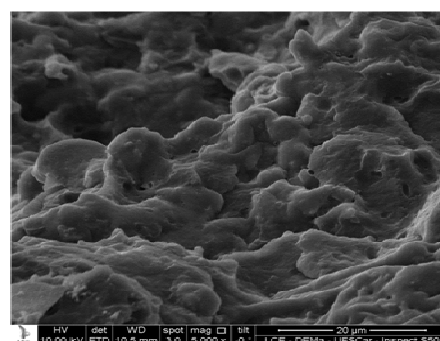
(a) TPV 80/20



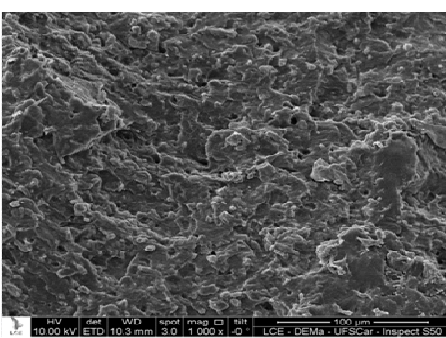
(d) TPV 80/20



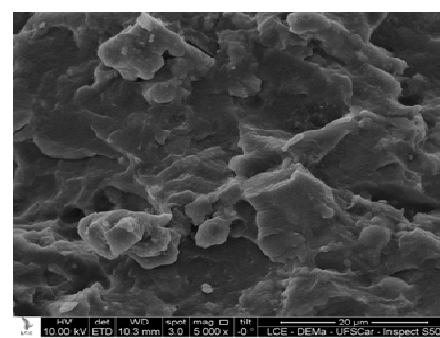
(b) TPV-50/50



(e) TPV-50/50



(c) TPV 20/80



(f) TPV 20/80

Figura 4.27 MEV de TPV-(NBR+PP) nas proporções 80/20, 50/50 e 20/80.

Das imagens de MEV apresentadas na Figura 4.27, observa-se que os tamanhos dos domínios elastoméricos diminuem com a adição do compatibilizante (Ph-PP), devido a redução na tensão interfacial entre a fase dispersa (NBR) e a matriz (PP).

A melhoria da afinidade entre as fases pode ter origem na reação entre a resina fenólica e o PP, formando um copolímero em bloco, que pode reagir com a borracha (NBR) melhorando a interação entre as fases. Nakason e seus colaboradores [39] estudaram o mecanismo da reação de Ph-PP, e por análises de espectro infravermelho observaram a presença de pequenas quantidades de ligações duplas (-C=C-) na molécula do PP. Este é o sitio reativo do PP e a resina fenólica na presença de SnCl₂. O mecanismo de reação entre PP e a resina fenólica proposto inicialmente por Coran e Patel [31] continua sendo aceito por vários pesquisadores [39, 73, 55] e é apresentado na Figura 4.28.

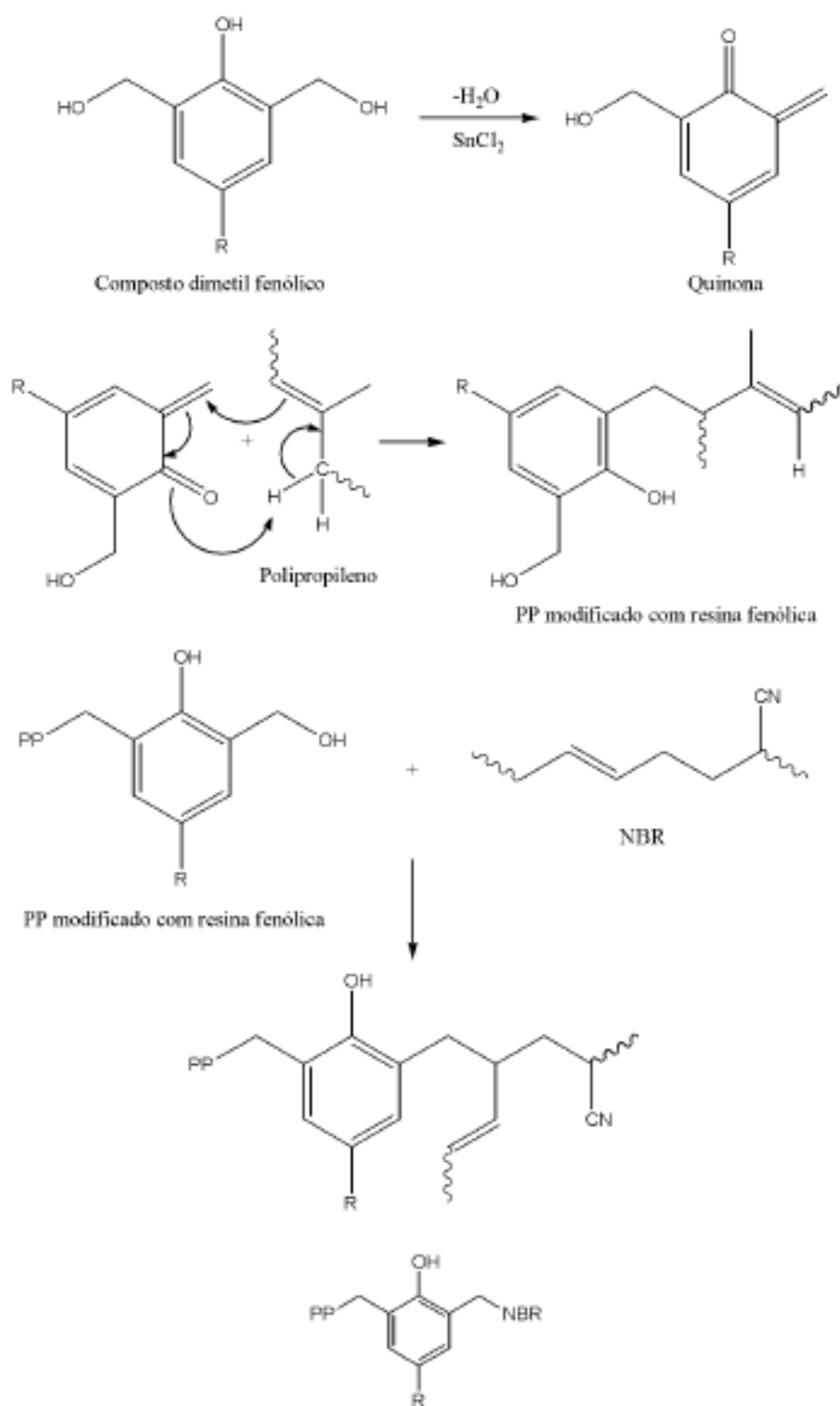


Figura 4.28 Esquema de reação entre o PP, a resina fenólica e NBR [30, 55].

A Figura 4.29 mostra as imagens topográficas (altura) e elásticas (fase) de AFM que foram simultaneamente obtidas das blendas e dos TPVs na proporção NBR/PP de 50/50. As imagens de fase revelam uma região dura em branco (a fase de PP) e uma região mole em preta (a fase NBR). Na blenda NBR+PP a imagem de fase não apresenta forma definida das fases NBR e PP e a distribuição do tamanho de fases também não é definida, devido a incompatibilidade do NBR e PP, enquanto que nas imagens de fases na blenda NBR+Ph-PP tem forma definida da fase Ph-PP (branca) com grande variação do tamanho da fase Ph-PP e no TPV-(NBR+Ph-PP) observa-se uma melhor distribuição das fases NBR e Ph-PP, com uma maior compatibilização do NBR e PP devido a utilização de compatibilizante e a vulcanização dinâmica.

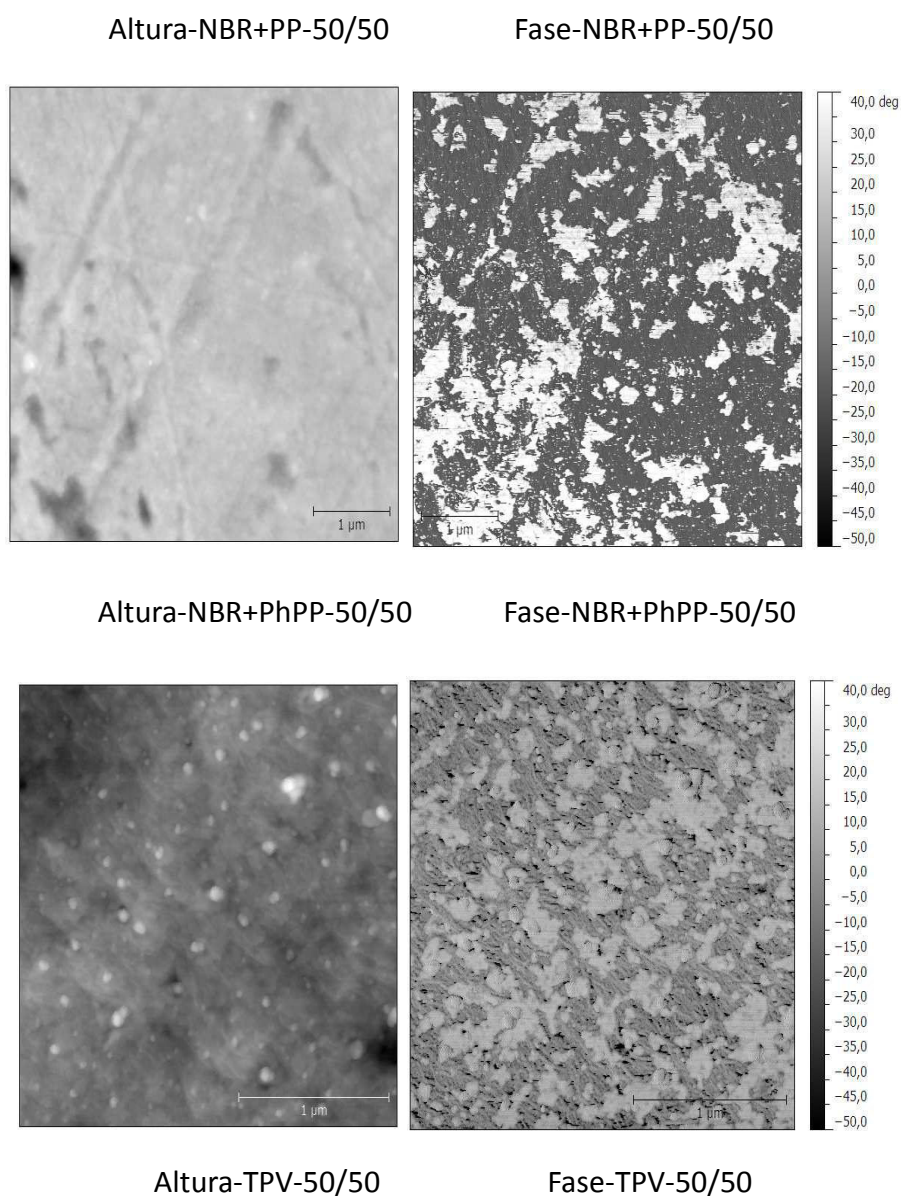


Figura 4.29 AFM de altura e de fase de blendas de NBR+PP e TPV-(NBR+PP) na proporção 50/50. Na imagem de fase a parte branca é o PP e a parte preta é o NBR.

Na Figura 4.30 são apresentadas as imagens obtidas por AFM de altura e de fase dos TPV-(NBR+PP) na proporção NBR/PP de 80/20, 50/50 e 20/80. Nas imagens de fases a parte branca é o PP e a parte preta é NBR, observa-se nas imagens de fase a distribuição das fases NBR e PP de acordo com a proporção de NBR/PP.

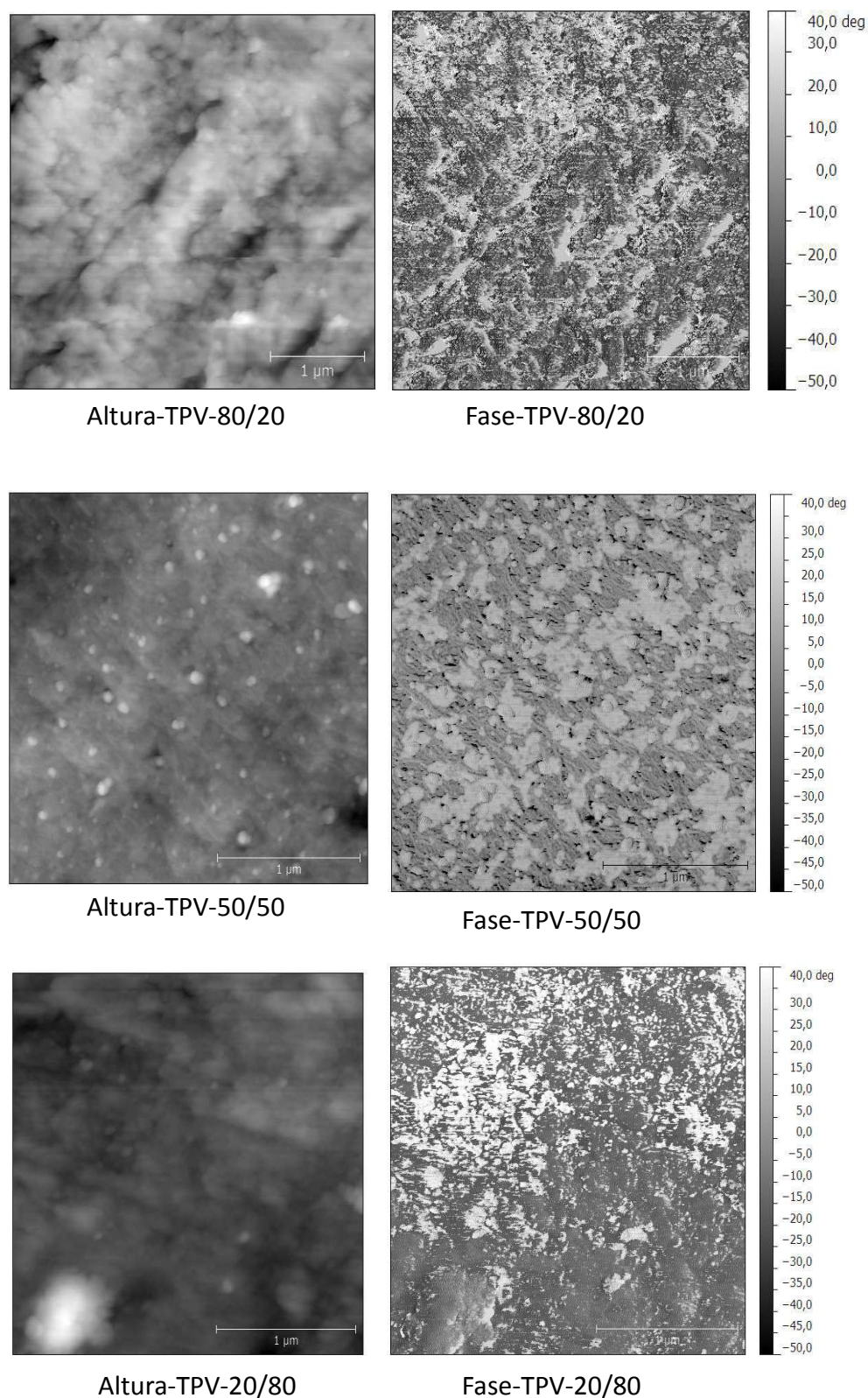
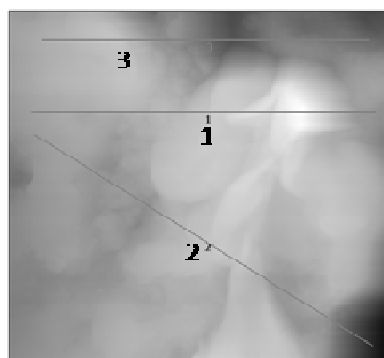
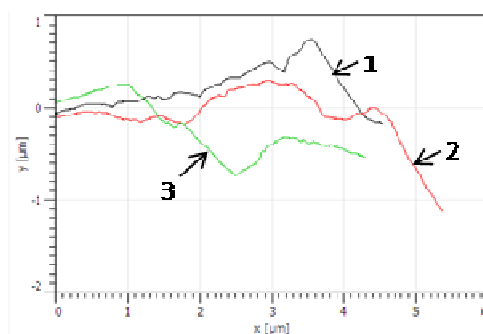


Figura 4.30 AFM de altura e de fase de TPV –(NBR+PP) na proporção 80/20, 50/50 e 20/80. Na imagem de fase a parte clara é o Ph-PP e a parte obscura é o NBR.

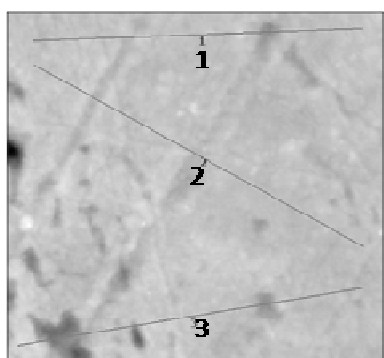
Na Figura 4.31 são apresentadas as imagens de AFM de altura e os gráficos de análises de diferentes secções das imagens de altura das blendas de NBR+PP e TPV(NBR+PP), na proporção NBR/PP de 50/50.



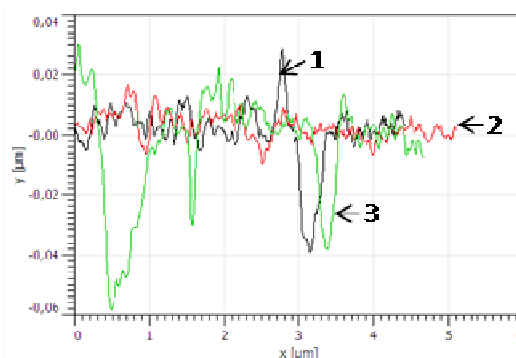
(a) NBR + PP



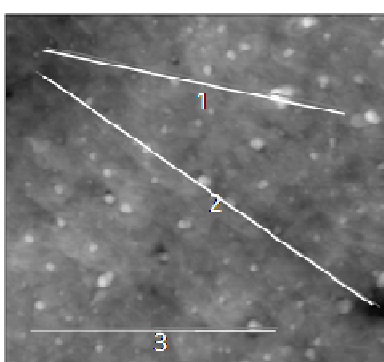
(d) NBR + PP



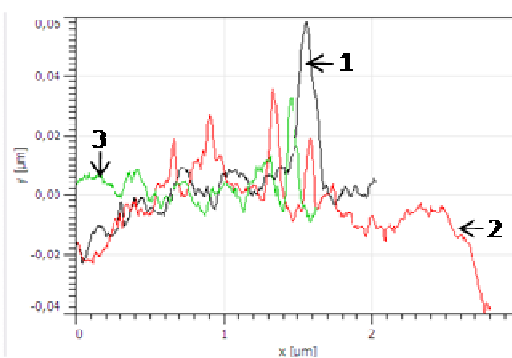
(b) NBR + PhPP



(e) NBR + PhPP



(c) TPV - (NBR + PP)



(f) TPV - (NBR + PP)

Figura 4.31 AFM de altura (a), (b), (c) e análise de secção (d), (e), (f) de blendas de NBR + PP e TPV-(NBR+PP) na proporção 50/50.

Na análise de seção das imagens de altura AFM, da blenda NBR+PP apresenta-se a topologia entre as fases de NBR e PP, com degraus bruscos (entre 0,9 – 1,4µm com média de 1,1µm), indicando a baixa adesão entre as fases NBR e PP. Com a adição de compatibilizante Ph-PPna blenda NBR+PP, observou-se degraus menores (entre 0,03 - 0,09 µm com média de 0,06 µm)e nas imagens de altura do TPV-(NBR+PP) apresenta-se degraus muitos menores (entre 0,03 - 0,06 µm com média de 0,04 µm)devido ao compatibilizante e a vulcanização dinâmica.

O copolímero que é formado com a adição de Ph-PP conduz ao aumento da interação química na interface e melhora a adesão entre os dois polímeros, como observa-se comparativamente nos gráficos de análise de seção, onde, aumenta-se a rugosidade interfacial com a melhora da adesão interfacial das blendas. Várias pesquisas sobre o efeito do agente compatibilizante e a análise das morfologias das blendas por AFM e MEVmostram resultados similares [58, 64, 72, 73, 74, 75, 76]

4.8 Análise do ensaio de inchamento

Foram feitos testes com TPVs utilizando diferentes sistemas de vulcanização (enxofre, peróxido e resina fenólica) para observar o comportamento ao inchamento em gasolina e diesel. A porcentagem de mudança em massa foi calculada utilizando a seguinte equação:

$$\Delta M\% = \frac{(M2 - M1)}{M1} \times 100$$

Onde:

$\Delta M\%$: Mudança em massa, %

M1: Massa inicial do corpo de prova em ar, g.

M2: Massa do corpo de prova depois da imersão, g.

Os valores de mudança em massa dos TPVs na proporção NBR/PP de 50/50 com diferentes sistemas de vulcanização são apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 Mudança em massa dos TPVs na proporção NBR/PP de 50/50 com diferentes sistemas de vulcanização.

Tipo de TPV	Gasolina	Diesel
TPV com enxofre	15,0	4,6
TPV com peróxido	18,0	5,4
TPV com resina fenólica	28,0	5,8

Dos resultados de mudança dos TPVs apresentados na Tabela 4.8 observa-se que em geral os TPVs apresentam boa resistência ao inchamento em gasolina e diesel e os melhores resultados são obtidos com TPV que usam sistema de vulcanização enxofre.

4.9 Análise dos resultados de reprocessabilidade

Uma das mais importantes vantagens dos TPVs frente aos elastômeros vulcanizados convencionalmente é a reprocessabilidade. Os TPVs foram reprocessados satisfatoriamente de acordo ao procedimento definido para este teste e os resultados do ensaio de tração são apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 Resultados do ensaio de tração dos TPVs reprocessados

Tipo de TPV	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)
TPV (70/30) virgem	10,89	116,0
TPV (70/30) 1er. reproc.	10,36	133,9
TPV (70/30) 2do. reproc.	9,55	139,8
TPV (70/30) 3er. reproc.	9,86	189,73

Dos resultados do ensaio de tração apresentados na Tabela 4.9 observa-se uma pequena diminuição dos valores de tensão na ruptura, mas principalmente um aumento nos valores de deformação na ruptura com a variação dos reprocessamentos. Nas pesquisas sobre reprocessabilidade do TPV-(NBR+PP) efetuados por Zhang [38] e Bastos [56] apresentam pouca variação dos valores de tensão e deformação na ruptura, mas este comportamento está muito ligado ao tipo de compatibilizante utilizado na blenda.

5 CONCLUSÕES

1. Desenvolveu-se uma borracha nitrílica termoplástica por vulcanização dinâmica (TPV-(NBR+PP)) com bom desempenho na reprocessabilidade, usando equipamentos e técnicas convencionais de processamento de termoplásticos, que contribuirá para satisfazer as exigências da indústria.
2. A partir do ensaio de tração (deformação e tensão na ruptura) os melhores resultados foram obtidos com: sistema de vulcanização com resina fenólica, compatibilizante polipropileno modificado fenolicamente (Ph-PP) e 4,0 partes de amina (6PPD) com um incremento em tensão na ruptura de 30% respeito a vulcanização com enxofre e 13% respeito a vulcanização com peróxido e principalmente com um incremento de 1000% na deformação na ruptura respeito aos sistemas enxofre e peróxido.
3. Os TPV-(NBR+PP) que tiveram melhor comportamento na propriedade de deformação por compressão tem uma relação de proporção do NBR/PP de 80/20 e 70/30.
4. Dos testes de DMTA, DSC, AFM e MEV, foi possível comprovar os efeitos dos compatibilizantes e a vulcanização dinâmica na melhoria da adesão interfacial.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

1. Avaliar o efeito de diferentes aminas na compatibilização de TPV-(NBR+PP);
2. Avaliar o efeito da quantidade de resina fenólica e da proporção de resina fenólica/ SnCl_2 nos TPV-(NBR+PP);
3. Avaliar o comportamento das propriedades dos TPV-(NBR+PP) com a adição de sílica, negro de fumo e óleo;
4. Avaliar o comportamento de diferentes resinas fenólicas frente as propriedades dinâmico - mecânicas, processamento e custo.
5. Avaliar os procedimentos de obtenção de TPV-(NBR+PP): etapa única, duas etapas e proporção de PP/NBR na primeira etapa, tempo de adição dos ingredientes;
6. Avaliar o comportamento da borracha nitrílica hidrogenada (HNBR), na produção de TPV-(HNBR+PP), para melhorar a resistência a óleo e a temperatura;
7. Produção de TPV-(NBR+PP) em nível semi-industrial e avaliar o comportamento de artigos feitos com TPV-(NBR+PP) em uso.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PLASTICS EUROPE. **The compelling facts about plastics: an analysis of European plastics production, demand and recovery for 2008**. 2009. Disponível em: < http://www.plasticsconverters.eu/docs/Brochure_FactsFigures_Final_2009.pdf>. Acesso 18 fev. 2012.
2. FREEDONIA. **World thermoplastic elastomers: industry study with forecasts for 2013 & 2018**. Cleveland, Ohio: FreedoniaGroup, 2009. Disponível em: < <http://www.freedoniagroup.com/brochure/25xx/2551smwe.pdf>>. Acesso em 18 fev. 2012.
3. ELLER, Robert. **TPE applications and technologies respond to recession and globalization**. Alemanha: Robert Eller Associates LLC, 2009. Disponível em: < <http://www.robertellerassoc.com/articles%202009/TPE%202009%20ppt%20110509.pdf>>. Acesso em: 12 mar. 2011.
4. WALKER, B.; RADER, C. **Handbook of thermoplastic elastomers**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1988.
5. HAGE E.; PESSAN L. A. **Aperfeiçoamento em tecnologia de plásticos. Módulo 7: Blendas Poliméricas**. São Carlos: UFSCar, 2001.
6. UTRACKI, L.A. (Ed.). **Polymer blends handbook**. London: Kluwer Academic Publishers, 2002. v. 1.
7. HAGE JR., Elias; PESSAN, Luiz A. **Aspectos gerais sobre blendas poliméricas**. São Carlos: UFSCar, 2008.
8. PAUL, D. R.; NEWMAN, S. **Polymer blends**. New York: Academic Press Inc, 1978. v.1.
9. PAUL, D. R.; BARLOW, J. W.; KESKKULA, H. Polymer Blends. In: **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1988. p. 837-881.
10. PASSADOR, F. R.; RODOLFO JR., A.; PESSAN, L. A. Estado de mistura e dispersão da fase borrachosa em blendas PVC/NBR. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, p. 174-181, 2006.
11. UTRACKI, L.A.; SHI, Z.H. Development of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw. Part I: dispersion and coalescence – a review. **Polymer Engineering and Science**, v.32, p.1824-1833, 1992.
12. TADMOR, Z.; GOGOS, C. **Principles of polymer processing**. Canada: John Wiley & Sons, 1979. 736 p.
13. UTRACKI, L. A. **Polymer alloys and blends**. Munich: Hanser Publishers, 1990.

14. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS INTERNATIONAL. **ASTM-D 6338 – 09**: standard classification system for highly crosslinked thermoplastic vulcanizates (HCTPVs) based on ASTM standard test methods. Pennsylvania: ASTM, 2010.
15. 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, Enschede. 2004.
16. ELLUL, M. D.; PATEL, J.; TINKER, A. J. Cross-link densities and phase morphologies in dynamically vulcanized TPES. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 68, 1995, p. 573-584.
17. SCHARNOWSKI, D. **Characterisation of the influence of cooling rates on structure and properties of dynamic vulcanizates**. 2005. 113 f. Tese (Doktor-Ingenieur) Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle, Wittenberg. 2005. Disponível em: < <http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/05/05H312/index.htm>>. Acesso em: 24 fev. 2011.
18. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 18064**: Thermoplastic elastomers - Nomenclature and abbreviated terms. London, 2003.
19. HOLDEN, Geoffrey; KRICHELDORF, Hans Rytger; QUIRK, Roderic P. **Thermoplastic elastomers**. 3rd. ed. Ohio: Hanser Gardner Publications, 2004.
20. LEGGE, N. R.; HOLDEN, G.; SCHROEDER, H. E. **Thermoplastic elastomers**: a comprehensive review. Munich: Hanser Publishers, 1987.
21. ESSO RESEARCH AN ENGINEERING CO. A. M. Gessler; W. H. Haslett. **Process for preparing a vulcanized blend of crystalline polypropylene and chlorinated butyl rubber**. US n. 3037954. 5 jun. 1962.
22. UNIROYAL INC. William K. Fischer; Conn Woodbury. **Thermoplastic blend of partially cured monolefin copolymer rubber and polyolefin plastic**. US n. 3758643. 11 set. 1973.
23. MONSANTO CO. Aubert Yaucher Coran; Raman Purushottamdas Patel. **Thermoplastic compositions of high unsaturation diene rubber and polyolefin resin**. US n. 4104210. 01 ago. 1978.
24. MONSANTO CO. Sabet Abdou-Sabet; Michael A Fath. **Thermoplastic elastomeric blends of olefin rubber and polyolefin resin**. US n. 4311628. 19 jan. 1982.
25. CORAN, A. Y.; PATEL, R. Rubber-thermoplastic compositions. Part I. EPDM-Polypropylene thermoplastic vulcanizates. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 53, p. 141- 150, 1980.

26. CORAN, A. Y.; PATEL, R. Rubber-thermoplastic compositions. Part II. NBR-nylon thermoplastic elastomeric compositions. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 53, p. 781-794, 1980.
27. CORAN, A. Y.; PATEL, R. Rubber-thermoplastic compositions. Part III. Predicting elastic moduli of melt mixed rubber-plastic blends. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 54, p. 91-100, 1981.
28. CORAN, A. Y.; PATEL, R. Rubber-thermoplastic compositions. Part IV. Thermoplastic vulcanizates from various rubber-plastic combinations. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 54, p. 892-903, 1981.
29. CORAN, A. Y.; PATEL, R. Rubber-thermoplastic compositions. Part V. Selecting polymers for thermoplastic vulcanizates. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 55, p. 116- 136, 1982.
30. CORAN, A. Y.; PATEL, R. Rubber-thermoplastic compositions. Part VII. Chlorinated polyethylene rubber-nylon compositions. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 56, p. 210-225, 1983.
31. 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.
32. CORAN, A. Y.; PATEL, R. Vulcanization: Conventional and Dynamic. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 68, p. 351-373, 1995.
33. KONING, C. et al. Strategies for compatibilization of polymers blends. **Progress in Polymer Science**, v. 23, p. 707-757, 1998.
34. PEREIRA, Francisco S. G. **Polímeros: fundamentos científicos e tecnológicos**. Recife: Instituto Federal de Pernambuco, 2009. Disponível em: < <http://www.scribd.com/doc/35408510/Apostila-de-introducao-a-polimeros> >. Acesso em: 27 fev. 2011.
35. WHELAN, A.; LEE, K.S. (Ed.). **Developments in rubber technology: 2. synthetic rubbers**. London: Applied Science Publishers Ltd, 1981.
36. KURIAKOSE, Baby. Dynamic mechanical properties of thermoplastic elastomers from polypropylene – natural rubber blend. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 32, p. 5509 – 5521, 1986.
37. CHOUDHURY, Namita Roy; BHOWMICK, Anil K. Compatibilization of natural rubber-polyolefin thermoplastic elastomeric blends by phase modification. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 38, n. 6, p. 1091–1109, set. 1989.
38. ZHANG, X.; HUANG, H.; ZHANG, Y. Dynamically vulcanized nitrile rubber/polypropylene thermoplastic elastomers. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 85, n. 14, p. 2862–2866, 2002.
39. NAKASON, C.; SAIWARI, S.; KAESAMAN, A. Thermoplastic 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.
40. ZISMAN, W. A. Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution. In FOWKES, Frederick M. **Contact angle, wettability, and adhesion**. Washington: American Chemical Society, 1964.
41. 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.
42. AHARONI, S. M. Relationship between K and between A and between k and molecular-weight per chain atom. **J. Apply. Polym. Sci.**, v. 21, n. 5, p. 1323-1339, 1977.
43. 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.
44. PAUL, D. R.; BUCKNALL, C. B. (Ed.). **Polymer blends: performance**. New York: John Wiley & Sons, 2000. 2 v.
45. 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.
46. CHEREMISINOFF, N. P. (Ed.). **Elastomer technology handbook**. Boca Raton: CRC Press, 1993.
47. LE, H. H. et al. Time dependent deformation behavior of thermoplastic elastomers. **Polymer**. v. 44, p. 4589–4597, 2003.
48. KOMALAN, C. et al. Dynamic mechanical analysis of binary and ternary polymer blends based on nylon copolymer/EPDM rubber and EPM grafted maleic anhydride compatibilizer. **Express polymer letters**. v. 1, n. 10, p. 641–653, 2007.
49. CANEVAROLO JR., Sebastião (Ed.). **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2003.
50. GEORGE, Snoopy et al. Dynamic mechanical properties of isotactic polypropylene/nitrile rubber blends: effects of blend ratio, reactive compatibilization, and dynamic vulcanization. **J. Apply. Polym. Sci.**, v. 35, p. 2309-2327, 1997.
51. GEORGE, Snoopy. **Thermoplastic elastomers from isotactic polypropylene/nitrile rubber blends: effect of compatibilisation and dynamic vulcanisation**. 1998. 342 f. Tese (Doctor of Philosophy) – Mahatma Gandhi University, Kottayam. 1998.
52. NAKASON, C. et al. A. Dynamic vulcanization of natural rubber/high-density polyethylene blends: effect of compatibilization, blend ratio and curing system. **Polymer Testing**. v. 25, n. 6, p. 782-796, 2006.

53. UNITED STATES RUBBER COMPANY. Pliny O. Tawney; Julian r. Little. **Vulcanization of butyl rubber with para substituted phenol dialcohols, and curing bag produced thereby.** US n. 2701895. 15fev. 1955.
54. ALLIGER, G.; SJOTHUN, J. (Ed.). **Vulcanization of elastomers:** principles and practice of vulcanization of commercial rubbers. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1964.
55. ALMEIDA, Mauricio da Silva Martins. **Efeito da compatibilização reativa e vulcanização dinâmica em misturas de PP/NBR.** 2006. 156 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
56. BASTOS, Juliana de Freitas. **Desenvolvimento de elastômeros termoplásticos vulcanizados a base de polipropileno e borracha nitrílica carboxilada.** 2008. 73 f. Dissertação (Ciência e tecnologia de polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
57. BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H. (Ed.). **Polymer handbook.** 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 1989.
58. XIAODONG, Xu et al. Preparation of fully cross-linked CNBR/PP-g-GMA and CNBR/PP/PP-g-GMA thermoplastic elastomers and their morphology, structure and properties. **Journal of Polymer Science**, v. 42, n. 6, p.1042–1052, 2004.
59. SETUA, D. K. et al. Oil resistant thermoplastic elastomers of nitrile rubber and high density polyethylene blends. **PolymerEngineering& Science**, v. 42, n. 1, p.10-18, 2002.
60. ABDOU-SABET, S; DATTA, S. Thermoplastic vulcanizates. In: PAUL, D. R.; BUCKNALL, C. B. (Ed.). **Polymer blends:** performance. New York: John Wiley & Sons, 2000. cap. 35.
61. MONSANTO CO. Aubert Y. Coran; Raman Patel. **Thermoplastic rubber blends comprising crystalline polyolefin, vulcanized mono-olefin rubber and vulcanized nitrile rubber.** US n. 4409365. 11 out. 1983.
62. MONSANTO CO. Aubert Y. Coran; Raman Patel. **Compatibilized polymer blends.** US n. 4299931. 10 nov. 1981.
63. MONSANTO CO. Aubert Y. Coran; Raman Patel. **Compatibilized polymer blends.** US n. 4355139. 19 out. 1982.
64. MING, Tian et al. Effect of the compatibility on the morphology and properties of acrylonitrile–butadiene rubber/polypropylene thermoplastic vulcanizates. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 124, n. 3, p. 1999-2006, 2012.
65. Soares, B.G. et al. Influence of curing agent and compatibilizer on the physicomechanical properties of polypropylene/nitrile butadiene rubber blends investigated by positron annihilation lifetime technique. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, n. 5, p. 4672–4681, 2006.

66. ORR, C.A. et al. Homogeneous reactive coupling of terminally functional polymers. **Polymer**, v. 42, n. 19, p. 8171-8178, 2001.
67. BRETAS, Rosario E. S.; D'ÁVILA, Marcos A. **Reologia de polímeros fundidos**. 2 ed. São Carlos: Edufscar, 2005.
68. GEORGE, J. et al. Failure properties of thermoplastic elastomers from polyethylene/nitrile rubber blends: effect of blend ratio, dynamic vulcanization, and filler incorporation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, n. 4, p. 2912-2929, 2006.
69. SONI, Rakesh et al. Effect of dynamic cross-linking on mixing torque behavior and tensile yield behavior of isotactic polypropylene (iPP) / ethylene-propylene diene rubber (EPDM) /nitrile rubber (NBR) elastomeric blends. **Journal of Polymer Research**, v. 17, n. 3, p. 411-427, 2010.
70. NAKASON, C.; WANNAVILAI, P.; KAESAMAN, A. Thermoplastic vulcanizates based on epoxidized natural rubber/polypropylene blends: effect of compatibilizers and reactive blending. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, n. 6, p. 4729–4740, 2006.
71. ROJAS, Gália J. **Utilização da borracha natural no desenvolvimento de elastômeros termoplásticos**. 2010. 74 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de ciências exatas e de tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
72. BANDYOPADHYAY, G. G. et al. Viscoelastic behavior of polypropylene/nitrile rubber thermoplastic elastomer blends: Application of Kerner's models for reactively compatibilized and dynamically vulcanized systems. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 42, n. 8, p. 1417-1432, 2004.
73. GEORGE, S. et al. Blends of isotactic polypropylene and nitrile rubber: morphology, mechanical properties and compatibilization. **Polymer**, v. 36, n. 23, p. 4405-4416, 1995.
74. SEOK OH, Jeong; ISAYEV, A. I.; ROGUNOVA, M. A. Continuous ultrasonic process for in situ compatibilization of polypropylene /natural rubber blends. **Polymer**, v. 44, n. 8, p. 2337-2349, 2003.
75. TIAN, Ming et al. Dramatic influence of compatibility on crystallization behavior and morphology of polypropylene in NBR/PP thermoplastic vulcanizates. **Journal of Polymer Research**, v. 19, n. 1, p. 1-13, 2012.
76. MOTAWIE, A. M. et al. Compatibility study of polypropylene and acrylonitrile butadiene rubber blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 118, n. 4, p. 2056–2061, 2010.
77. MARTUSCELLI, E.; SILVLESTRE, C.; ABATE, G. (1982); "Morphology, crystallization and melting behaviour of films of isotactic polypropylene blended with ethylene-propylene copolymers and polyisobutylene"; *Polym.* 23, 229-237.

78. GEORGE, S.; VARUGHESE, K.T.; THOMAS, S. (2000); "Thermal and crystallisation behaviour of isotactic polypropylene/nitrile rubber blends"; Polymer 41, 5485-5503.

APÊNDICE A - MERCADO DE TPE

Nesta seção é apresentado um trabalho elaborado no segundo semestre de 2010 onde analisa-seo comportamento histórico dos polímeros e a evolução dos TPE e TPV de acordo com as informações obtidas na base Derwent Innovations Index com o objetivo contextualizar a atual proposta de pesquisa em um marco global.

Desde 1950 o incremento anual médio na produção e consumo de polímeros é de 9%. De 1,5 milhões de toneladas em 1950 passou a 245 milhões de toneladas em 2008, incluindo termoplásticos, poliuretanos, termorrígidos, elastômeros, adesivos, tintas e fibras de polipropileno, como se apresenta na Figura 1 [1].

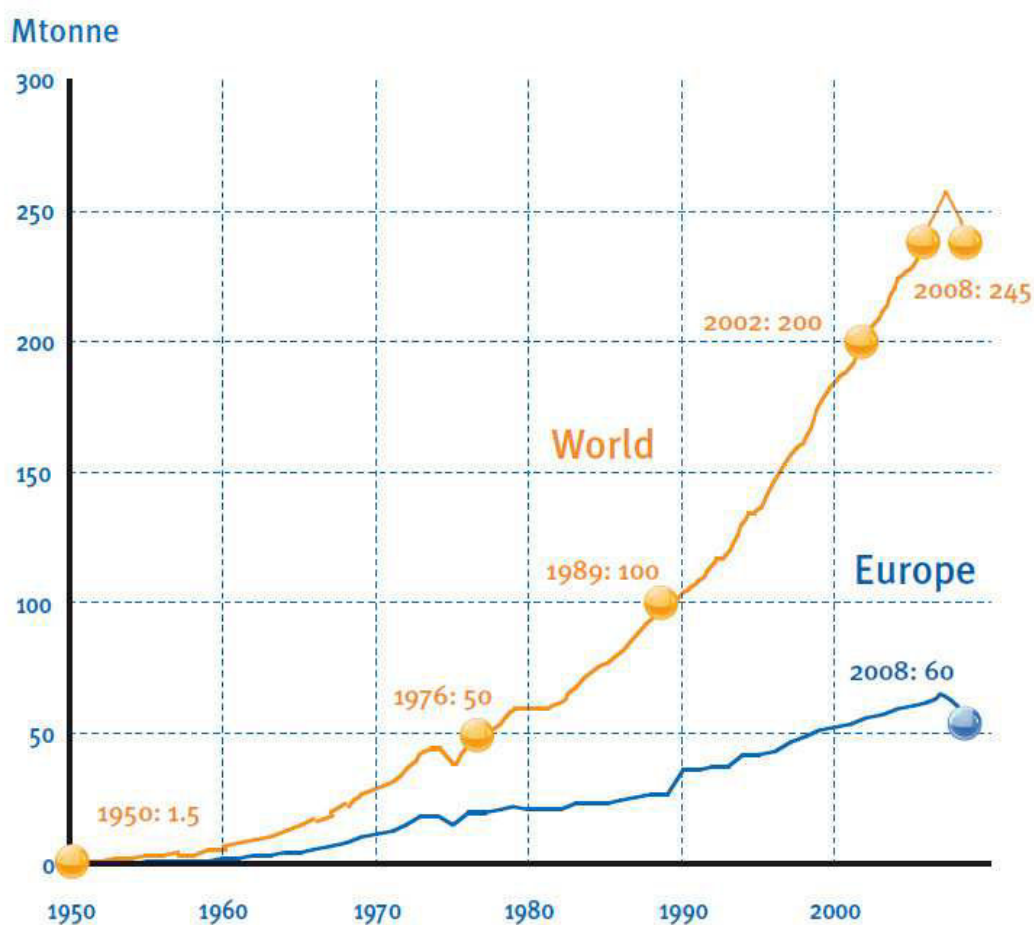


Figura 1 - Produção mundial de polímeros de 1950-2008 [1]

Os principais países produtores de plásticos são a China (15%), resto da Ásia (16,5%), NAFTA (23%), Alemanha (7,5%) e o Japão (5,5%). Na Figura 2 é apresentada a distribuição da produção para os países da Europa e outros países do mundo [1].

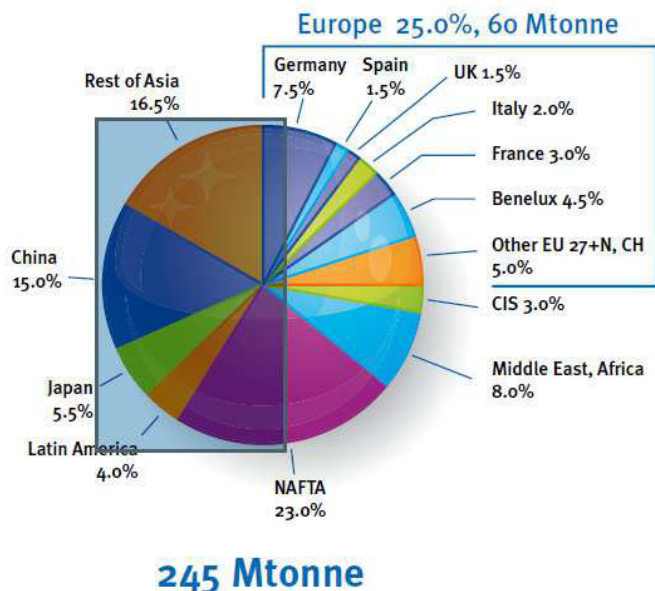


Figura 2 - Produção mundial de polímeros 2008 por países e regiões [1]

O comportamento da demanda para diferentes regiões é apresentada na Figura 3 para os anos 1980, 2005 e estimativas para 2015. Observando-se a tendência a incrementar no período analisado [1].

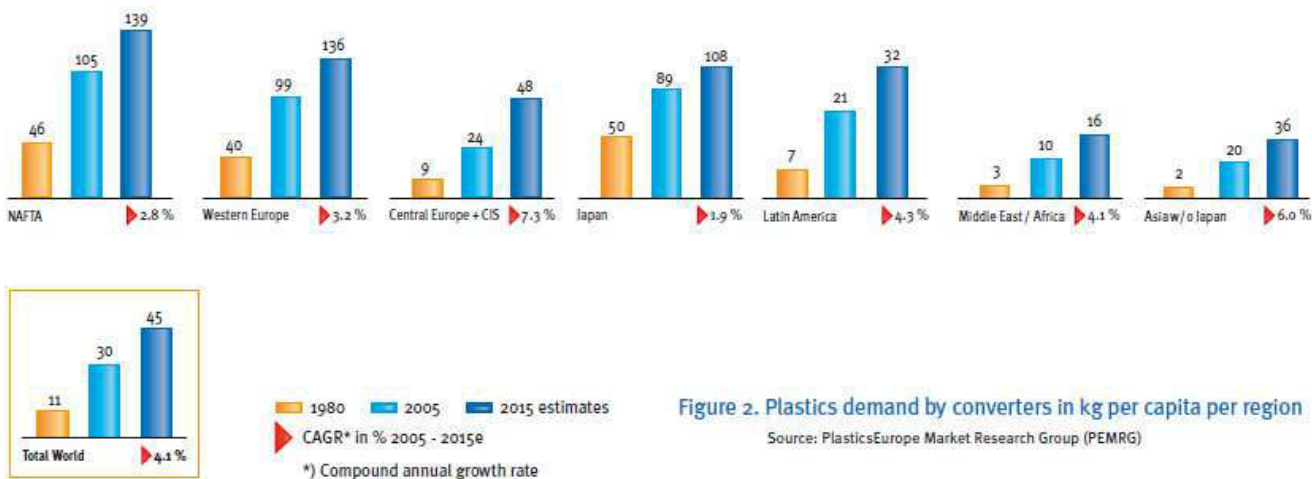


Figura 3 Demanda polímeros por transformadores em quilos per capita por região [1]

A demanda mundial para elastômeros termoplásticos (TPE) é projetado a 6% por ano, chegando o ano 2013 a 4,2 milhões de toneladas. Há estimativas de que a China contribuirá com 42% da demanda de TPE entre 2008 a 2013. Em 2008, a China contabilizou 32% da demanda mundial de TPE [2].

A demanda mundial projetada dos elastômeros termoplásticos para o ano de 2011 será de 3.7 milhões de toneladas e a distribuição percentual para os diferentes TPE é apresentada na Figura 4.



Figura 4 – Demanda mundial de elastômeros termoplásticos para 2011 [37].

O comportamento da demanda mundial de elastômeros termoplásticos mostra-se em crescimento no período de 2004 e 2009, de acordo com estudos elaborados pelo grupo Freedonia é projetado um incremento para o ano de 2014 como pode ser verificado na Figura 5.

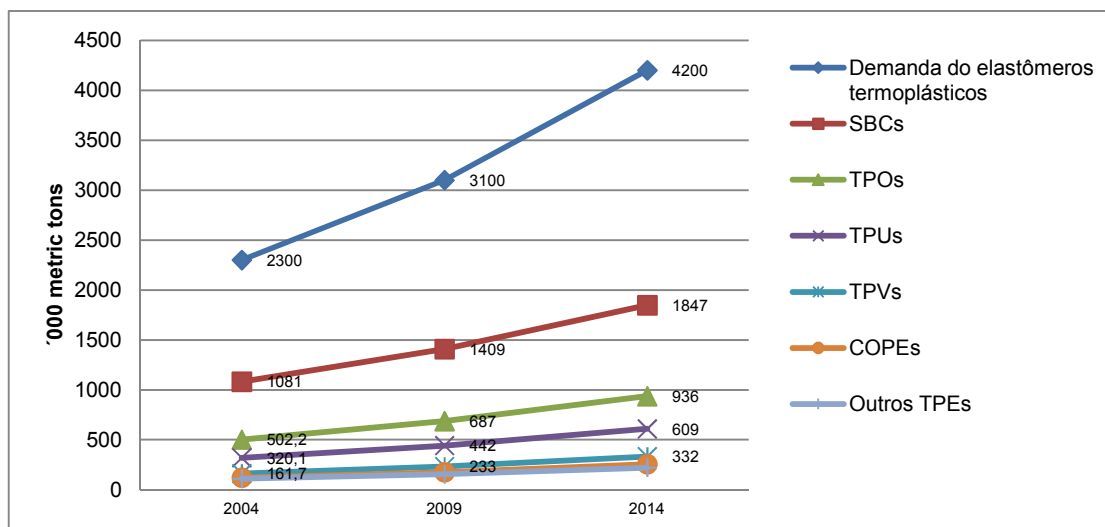


Figura 5 – Demanda mundial de elastômeros termoplásticos por tipo para os anos de 2004, 2009 e projeções para 2014 – Adaptado de Freedonia Group [17].

O comportamento da demanda dos elastômeros termoplásticos mostra-se crescente no período de 2004 e 2009, sendo projetado para o ano de 2014 um aumento para diferentes regiões como é apresentado na Figura 6, onde, a China é o país que apresenta maior crescimento.

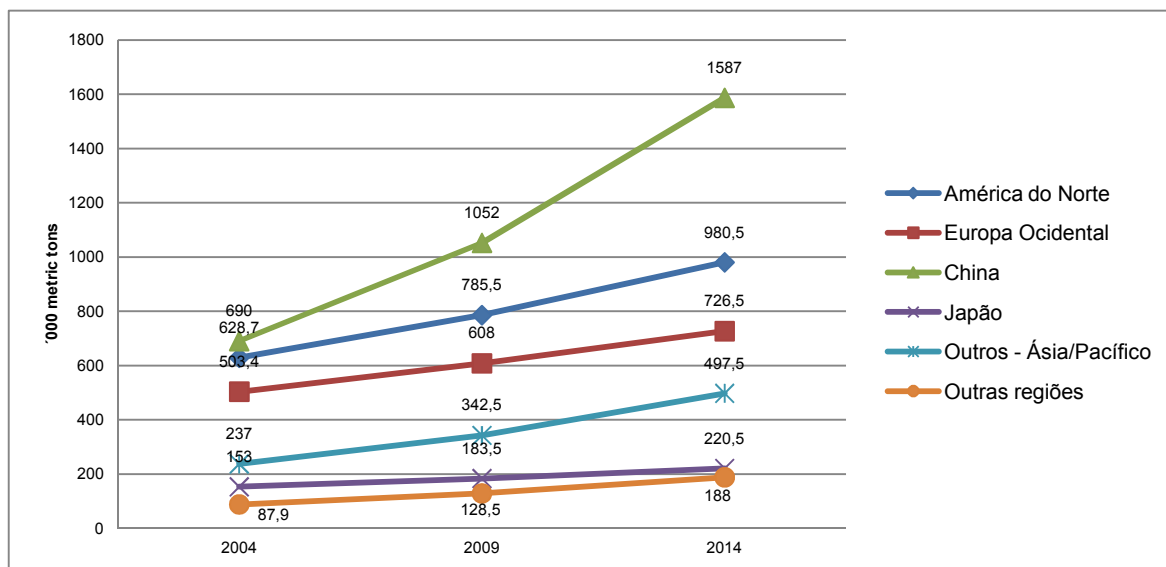


Figura 6 – Demanda mundial de elastômeros termoplásticos por região para os anos de 2004, 2009 e projeções para 2014 – Adaptado de Freedonia Group [17].

As principais áreas que demandam o uso do TPE são a automotiva, construção, médica e 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 7.

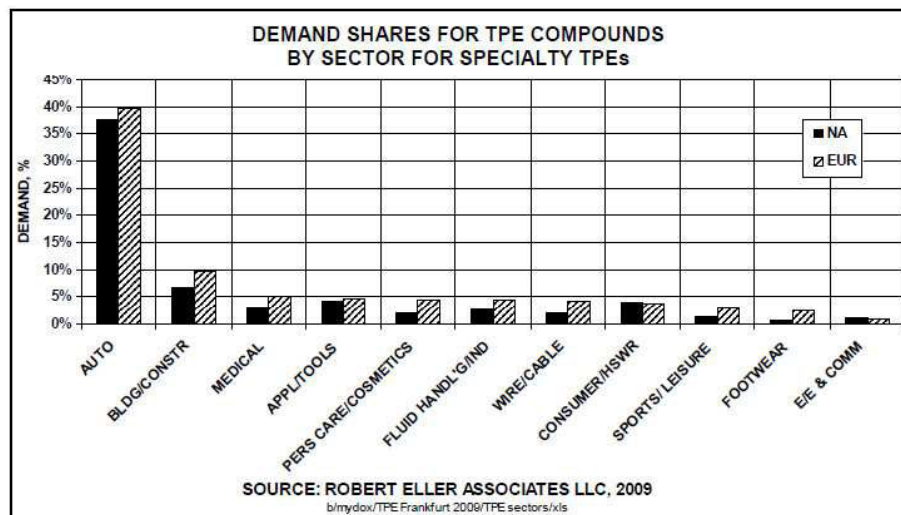


Figura 7 – Demanda de TPE por área de aplicação[3].

Na Figura 8 é apresentado o comportamento das vendas de veículos a nível mundial para o período de 1975 a 2010, com projeções para o ano de 2015, verificando-se o crescimento de 1,3% para o período de 2005 a 2015. As vendas estão dirigidas principalmente para os países da Europa, Estados Unidos e Japão correspondendo a 58% das vendas mundiais.

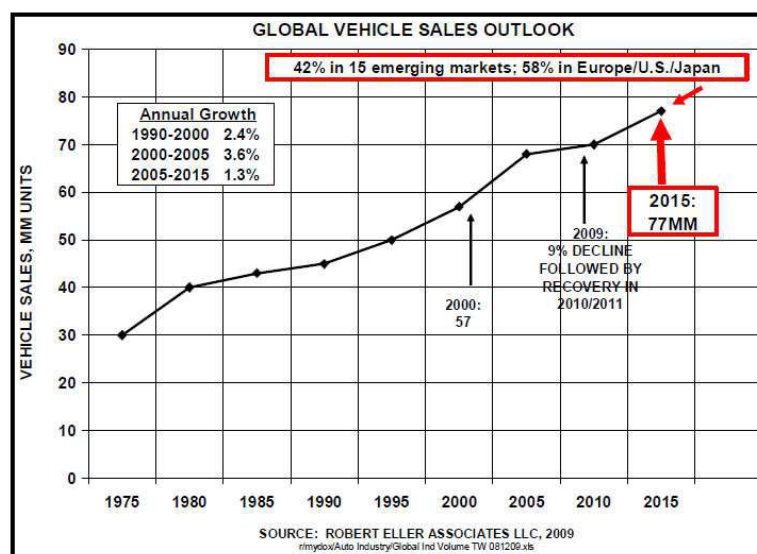


Figura 8 – Vendas mundiais de veículos [3].

ANÁLISE DE PATENTES EM TPE E TPV

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 e finalmente em TPV.

Procedimento para pesquisa em patentes em TPE e TPV

Para efetuar uma análise do desempenho dos TPE e TPV, foi feita uma pesquisa baseada em patentes utilizando a base Derwent Innovations Index (disponível no Portal de Periódicos da Capes) em outubro de 2010, onde foram recuperadas um total de 18.803 pedidos de patentes em TPE¹ e 483 pedidos de patentes relacionados ao TPV². Estes dados foram tratados no software Vantage Point e a representação gráfica feita em Excel. Na Figura 8 é ilustrado o procedimento efetuado.

¹ A expressão de busca utilizada para TPE foi Topic=("thermo?plastic elastomer*" or "thermo\$plastic elastomer*" or "thermo\$plastic elastomer*" or "copolyester elastomer*" or "thermoplastic rubber*" or "thermo plastic rubber*" or "thermo plastic elastomer*" or "thermoplastic polyolefin elastomer*" or "thermoplastic elastomer*")

² A expressão de busca para o TPVs foi Topic=("thermo\$plastic elastomer* vulcanizate*" OR "thermoplastic elastomer* vulcanizate*" OR "thermo\$plastic polyolefin vulcanizate*" OR "thermo?plastic polyolefin vulcanizate*" OR "thermo?plastic polyolefin vulcanizate*" OR "thermo\$plastic rubber vulcanizate*" OR "thermo\$plastic rubber vulcanizat*" OR "thermo\$plasticvulcanizat*")

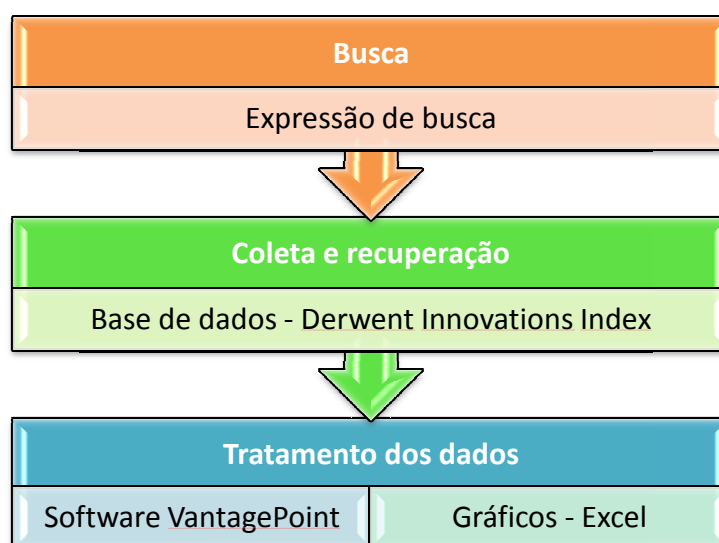


Figura 8 – Procedimento para pesquisa em TPE e TPV

Análise de patentes em TPE

A evolução das patentes por ano é demonstrado na Figura 9, verificando-se uma tendência a incrementar o número de patentes por ano.

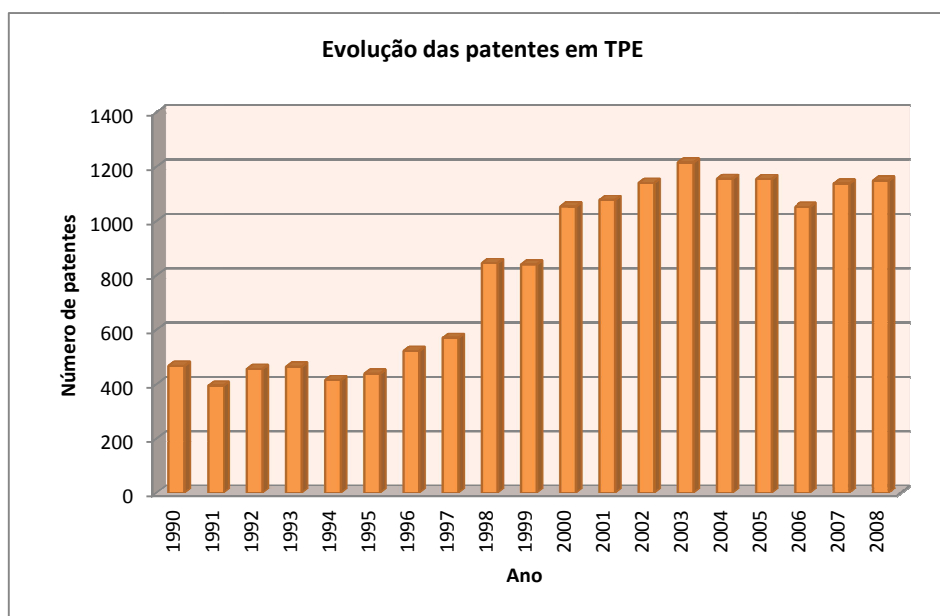


Figura 9 – Evolução das patentes em TPE

Os principais países que trabalham com patentes em TPE são Japão (9030), Estados Unidos (4394) e Alemanha (1654). Destaca-se a participação

do Japão com 49,9% do total de patentes em TPE para o período de 1990 a 2009.

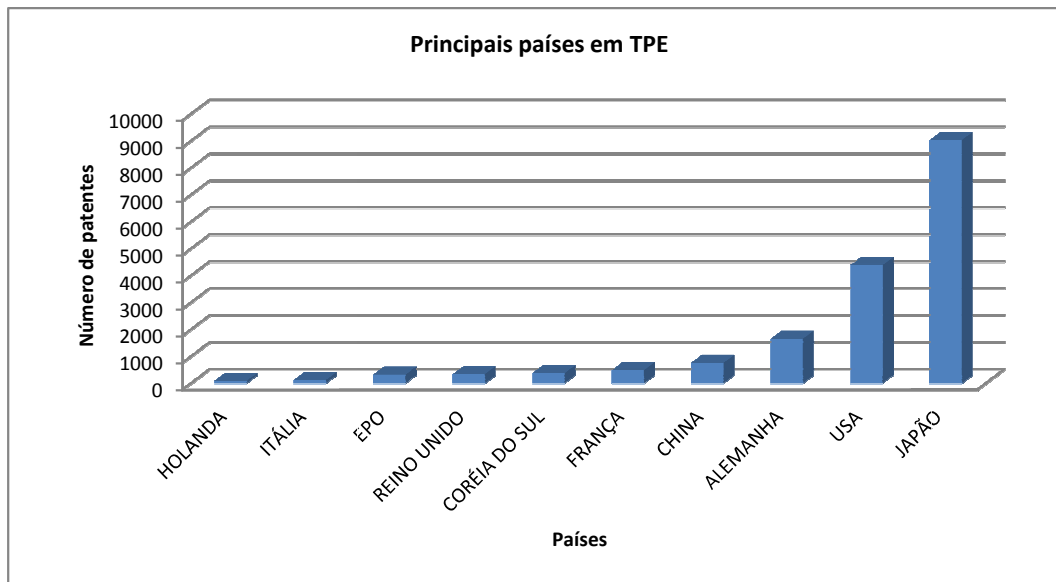


Figura 10 - Principais países em TPE

Os inventores que se destacam são Sullivan (65), Rajagopalan (50), Tasaka (47), mas em geral a maioria de inventores tem um número superior a 25 patentes. Na Figura 11 é apresentado o número de patentes por inventores para o período estudado.

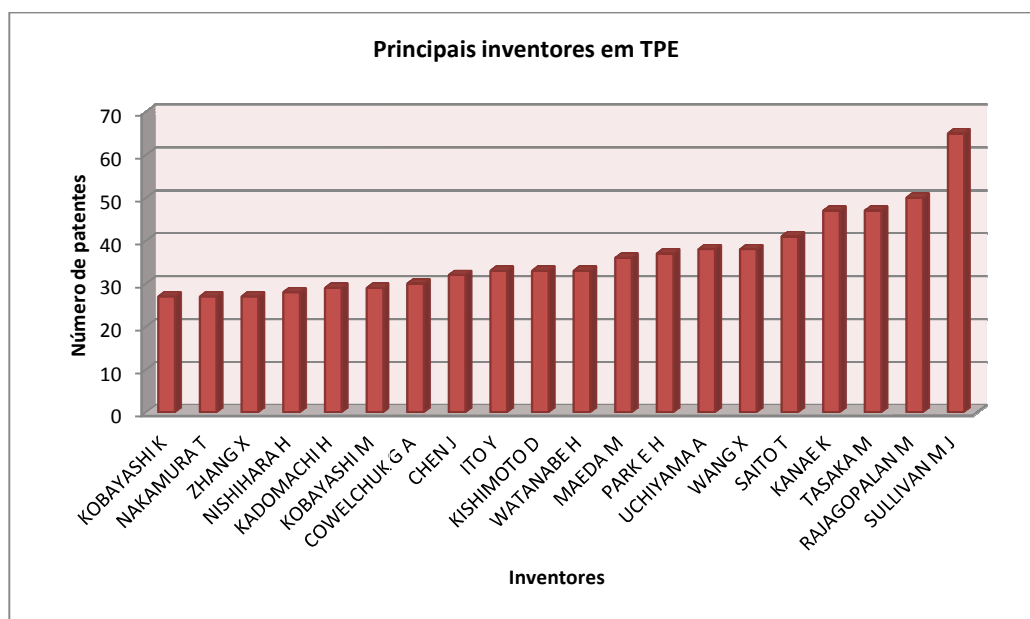


Figura 11 - Principais inventores em TPE

Os principais subdomínios tecnológicos em TPE são Química Macromolecular, Trabalho com Materiais e Tratamento de Superfície. Na Figura 12 é apresentada os principais subdomínios tecnológicos de TPE.

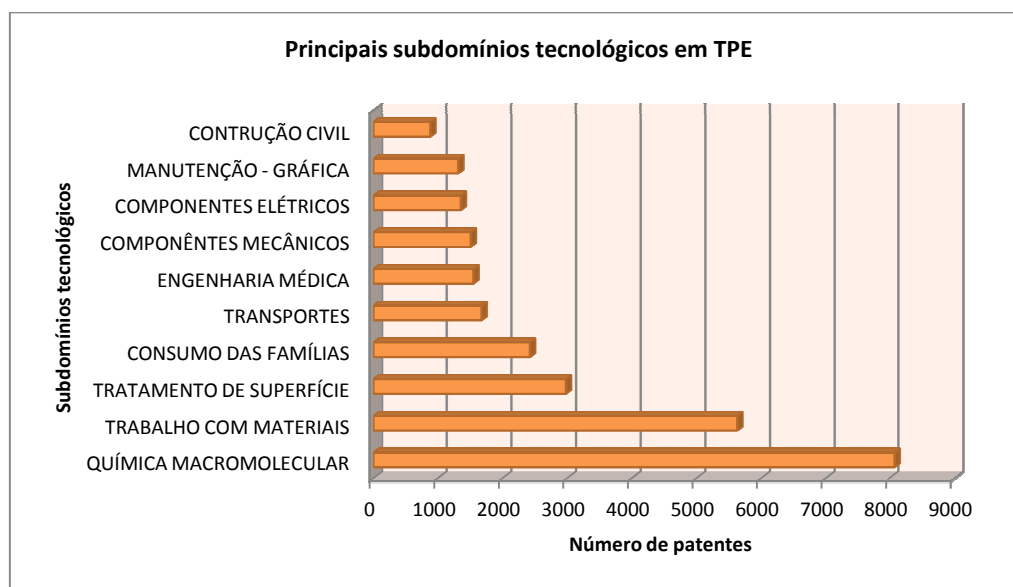


Figura 12 - Principais subdomínios tecnológicos em TPE

As principais empresas que registraram patentes em TPE são Asahi Chem Ind Co Ltd , Bridgestone Tire Kk, Du Pont De Nemours, Sumitomo Chem Co Ltd e Yokohama Rubber Co Ltd. Na Figura 13 é apresentada as principais empresas com patentes em TPE.

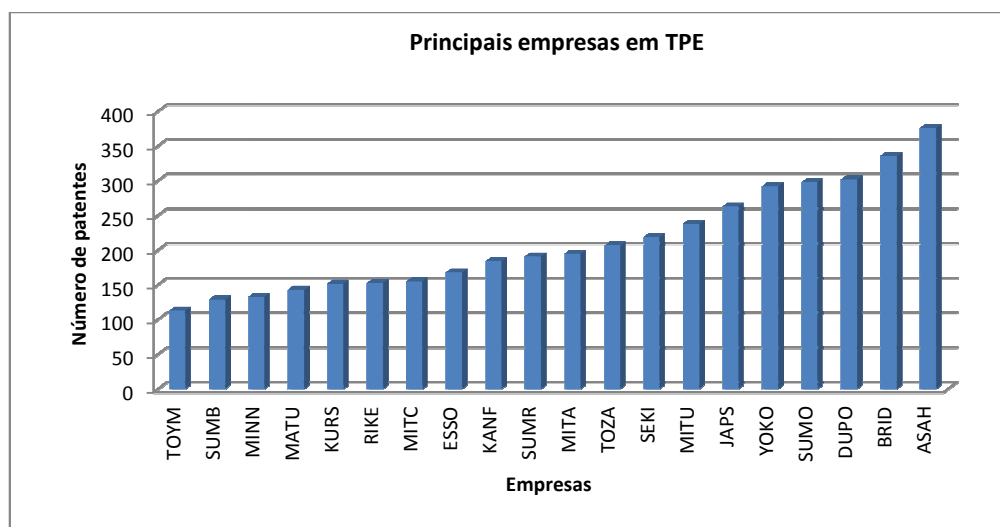


Figura 13 - Principais empresas em TPE

A evolução das patentes em TPE para as cinco principais empresas é apresentada na Figura 14, onde é observado uma tendência a incrementar o número de patentes da empresa Yokohama, enquanto as demais empresas tem uma tendência a manter o número de patentes por ano.

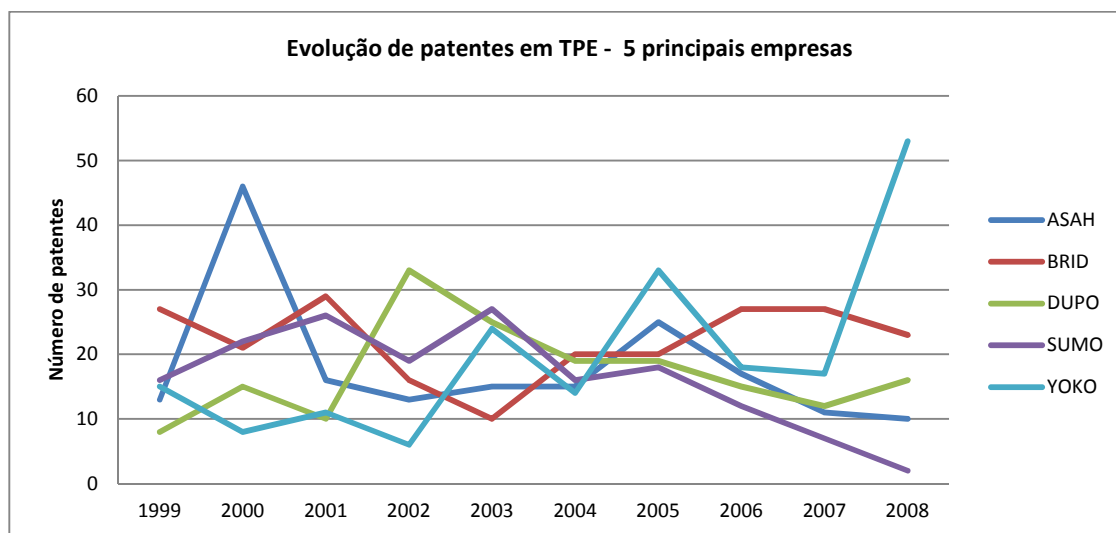


Figura 14 - Evolução de patentes em TPE - 5 principais empresas

Análise de patentes em TPV

O comportamento das patentes em TPV apresenta um desenvolvimento até 2004 e uma estabilidade no período de 2004 a 2008, como pode-se observar na Figura 15.

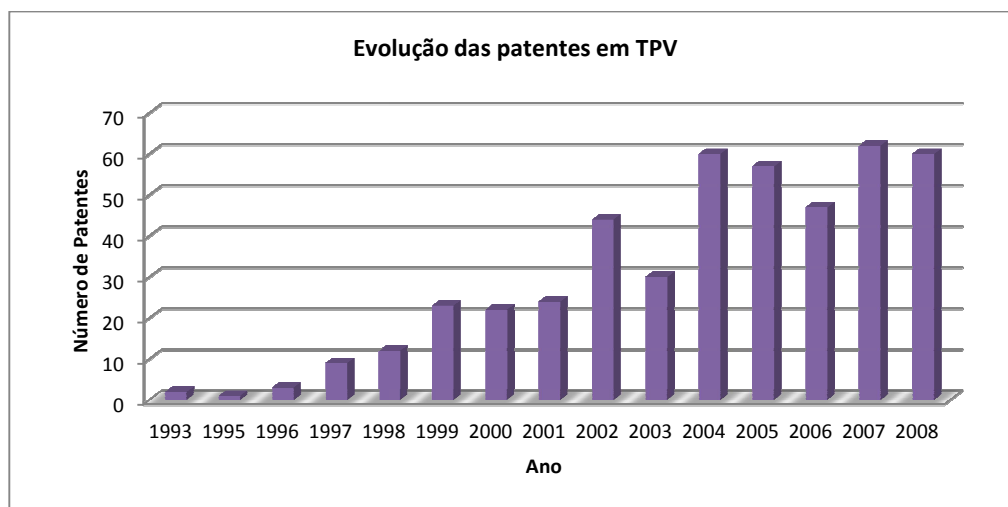


Figura 15 - Evolução das patentes em TPV

Os principais países que patenteiam em TPV são Estados Unidos e China, eles são apresentados na Figura 16, destacando-se a participação dos Estados Unidos com 76,3% do total de patentes.

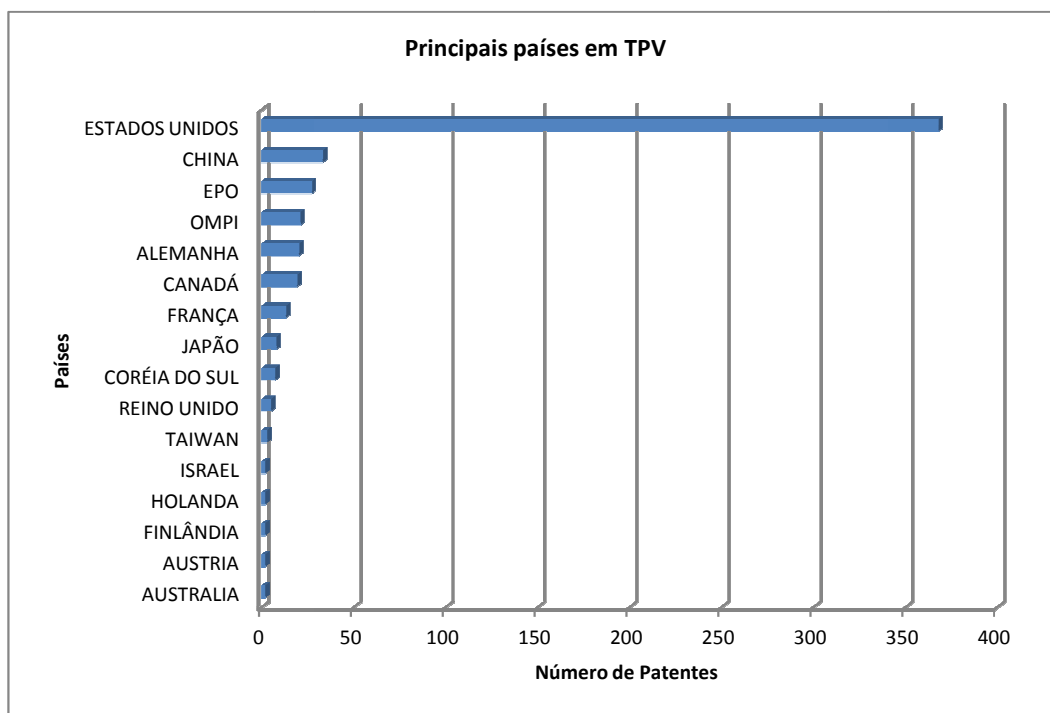


Figura 16 - Principais países em TPV

Os principais inventores em TPV são Ellul (22), Park (20) e Jacobs (17), em geral há vários inventores com um número de patentes superiores a 6, como é apresentado na Figura 17.

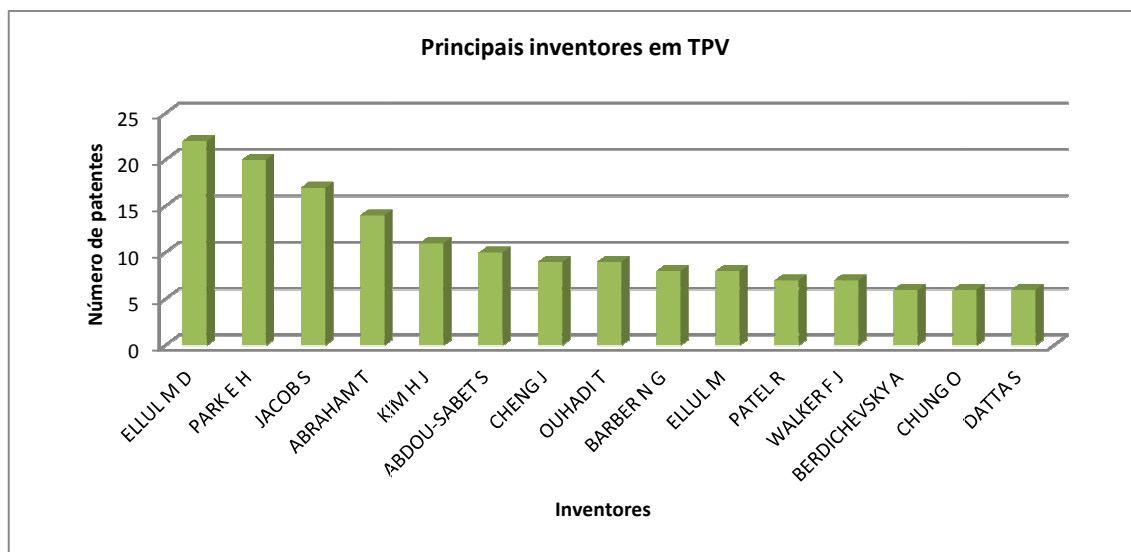


Figura 17 - Principais inventores em TPV

As principais empresas que trabalham com patenteamento em TPV são Esso e Freudenberg. A empresa Esso é a líder em todo o período estudado com uma participação de 35,5% e Freudenberg com 10,3%. Destaca-se que há várias pessoas que patenteiam como forma individual em TPV como se apresenta na Figura 18.

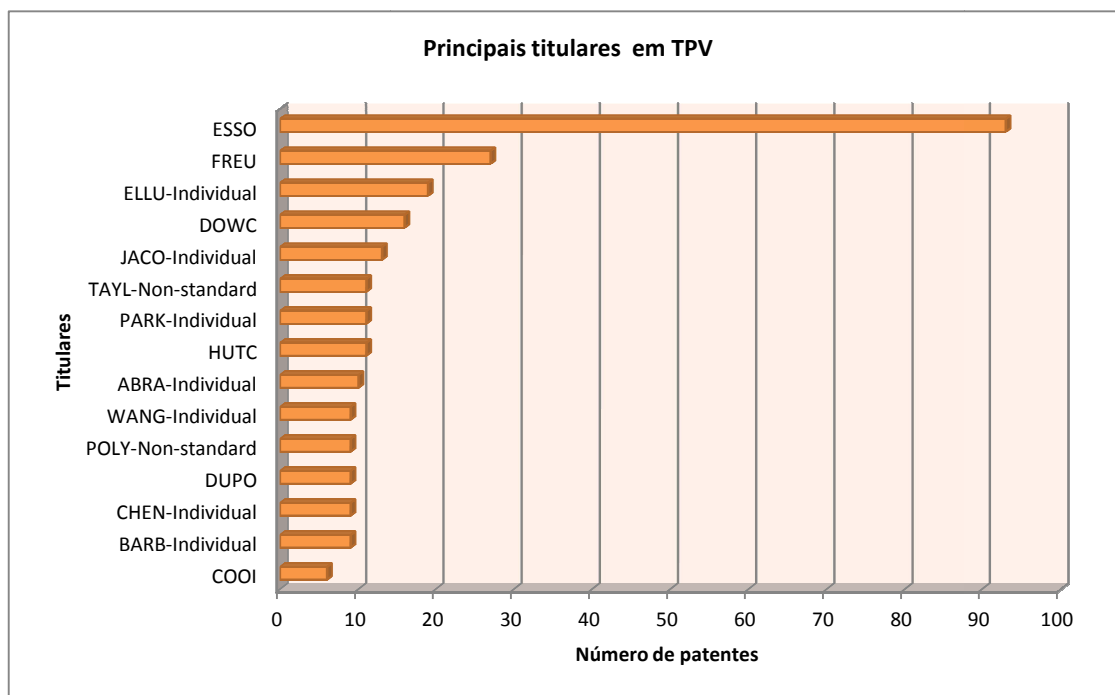


Figura 18 - Principais Titulares em TPV

A respeito do comportamento das patentes, entre as cinco principais empresas em TPVs, destaca-se o crescimento da Esso no número de patentes; no entanto, a empresa Freudenberg mostra uma diminuição no número de patentes no decorrer dos anos como mostra a Figura 19.

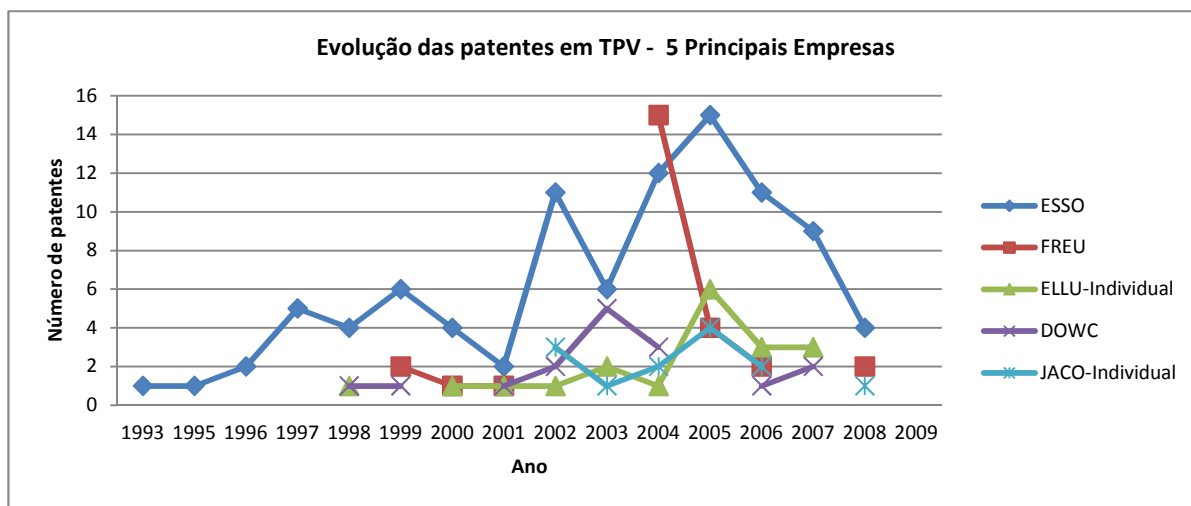


Figura 19 - Evolução das patentes em TPV - 5 Principais Empresas

Os principais subdomínios tecnológicos em TPV correspondem aos mesmos de TPE sendo estes Química Macromolecular, Trabalho com Materiais e Tratamento de Superfície, como apresentado na Figura 20.

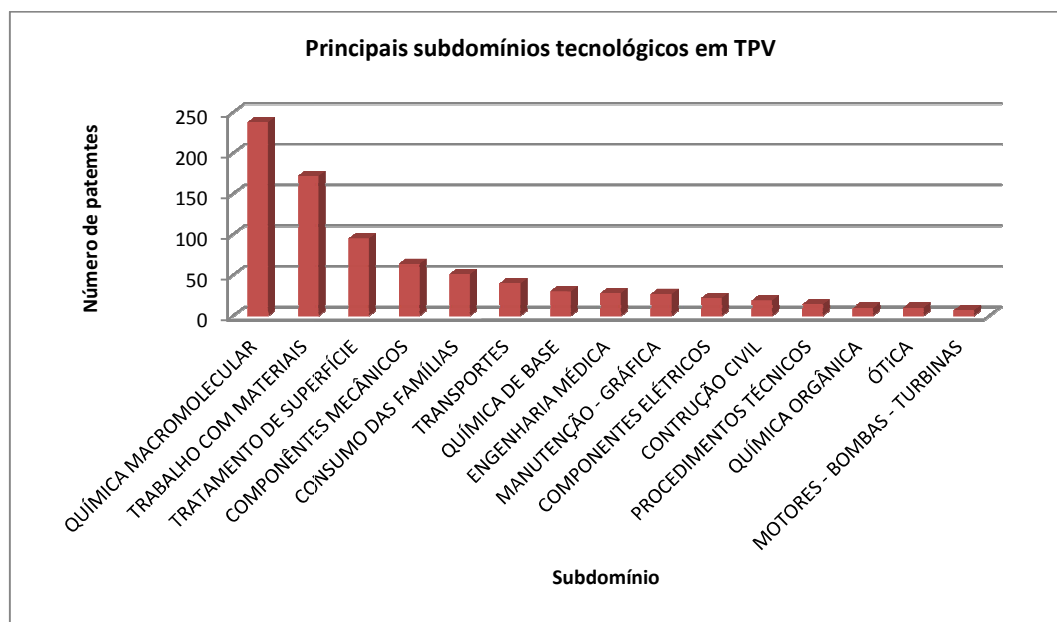
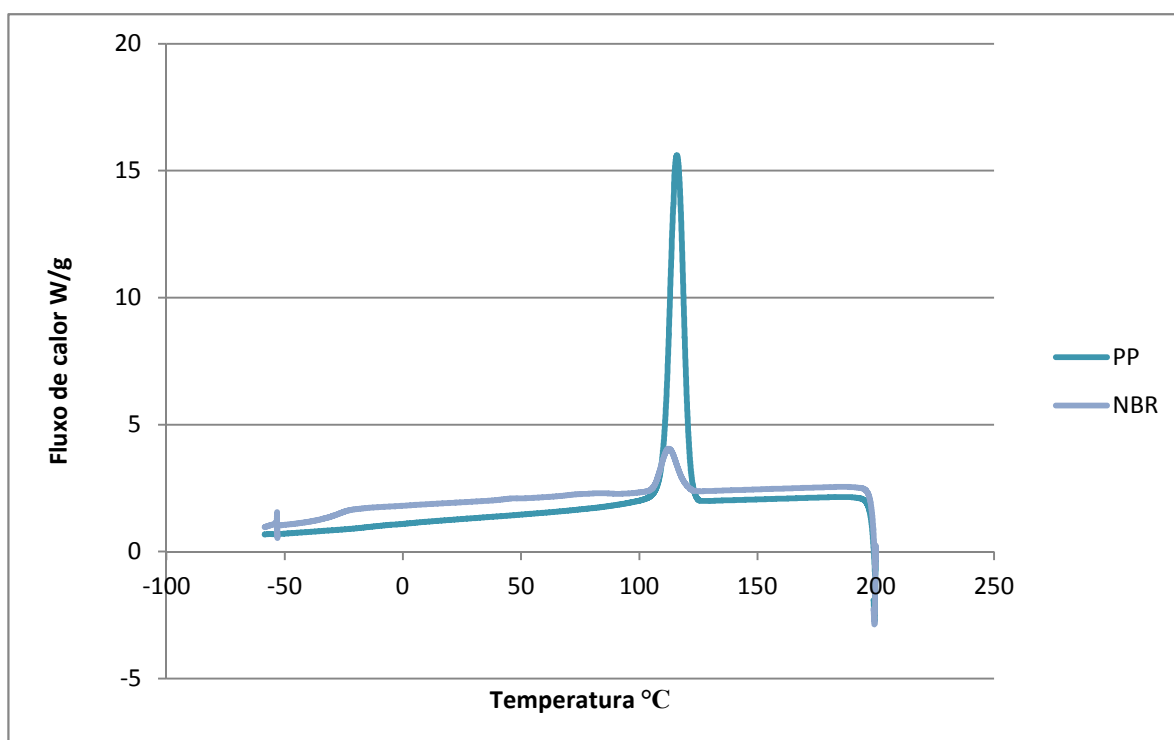
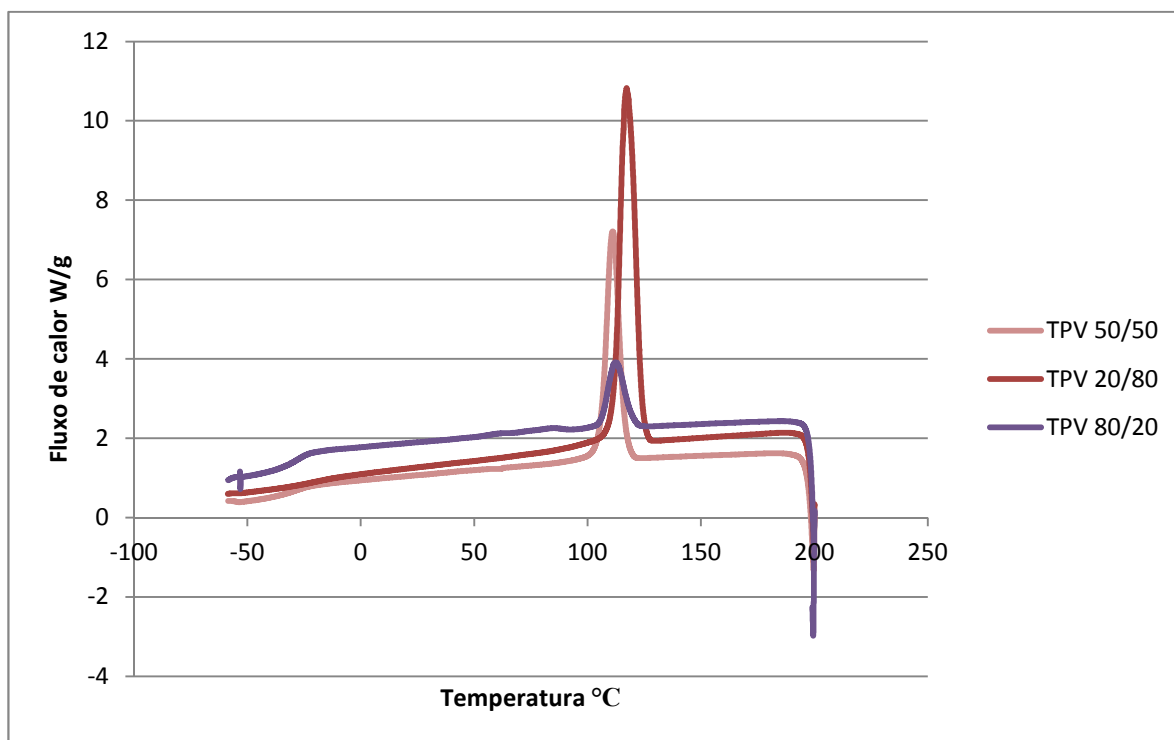


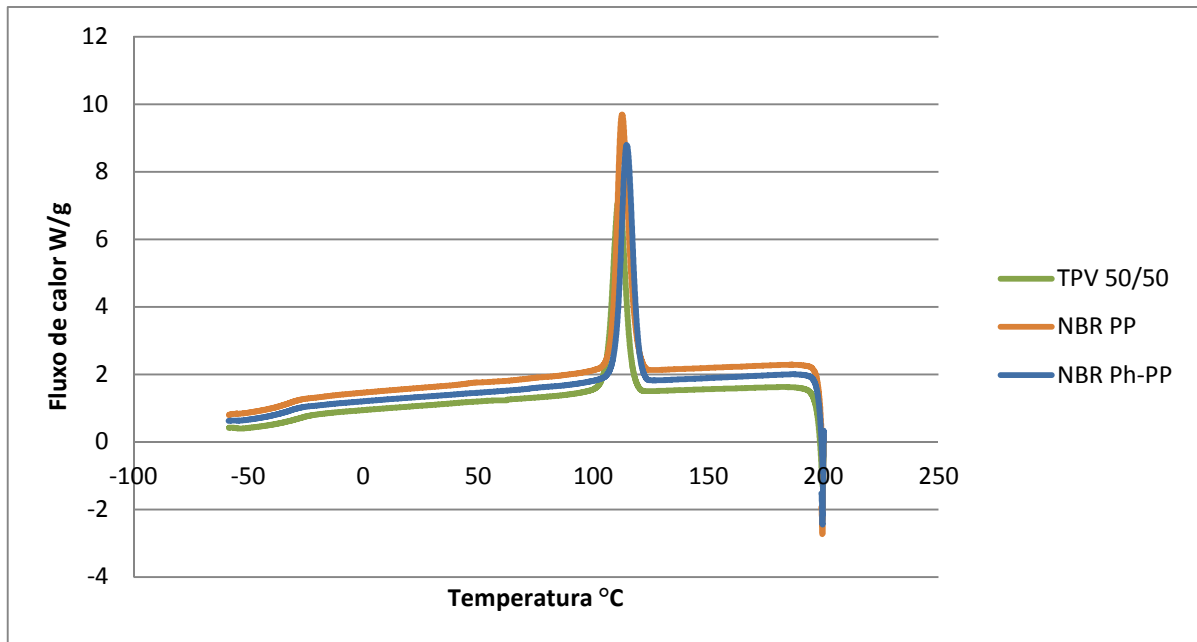
Figura 20 - Principais subdomínios tecnológicos em TPV

1. PLASTICS EUROPE. The compelling facts about plastics: an analysis of European plastics production, demand and recovery for 2008. 2009. Disponível em: < http://www.plasticsconverters.eu/docs/Brochure_FactsFigures_Final_2009.pdf>. Acesso 18 fev. 2011.
2. FREEDONIA. World thermoplastic elastomers: industry study with forecasts for 2013 & 2018. Cleveland, Ohio: Freedonia Group, 2009. Disponível em: < <http://www.freedoniagroup.com/brochure/25xx/2551smwe.pdf>>. Acesso em 18 fev. 2011.
3. ELLER, Robert. TPE applications and technologies respond to recession and globalization. Alemanha: Robert Eller Associates LLC, 2009. Disponível em: < <http://www.robertellerassoc.com/articles%202009/TPE%202009%20ppt%20110509.pdf>>. Acesso em: 12 mar. 2011.

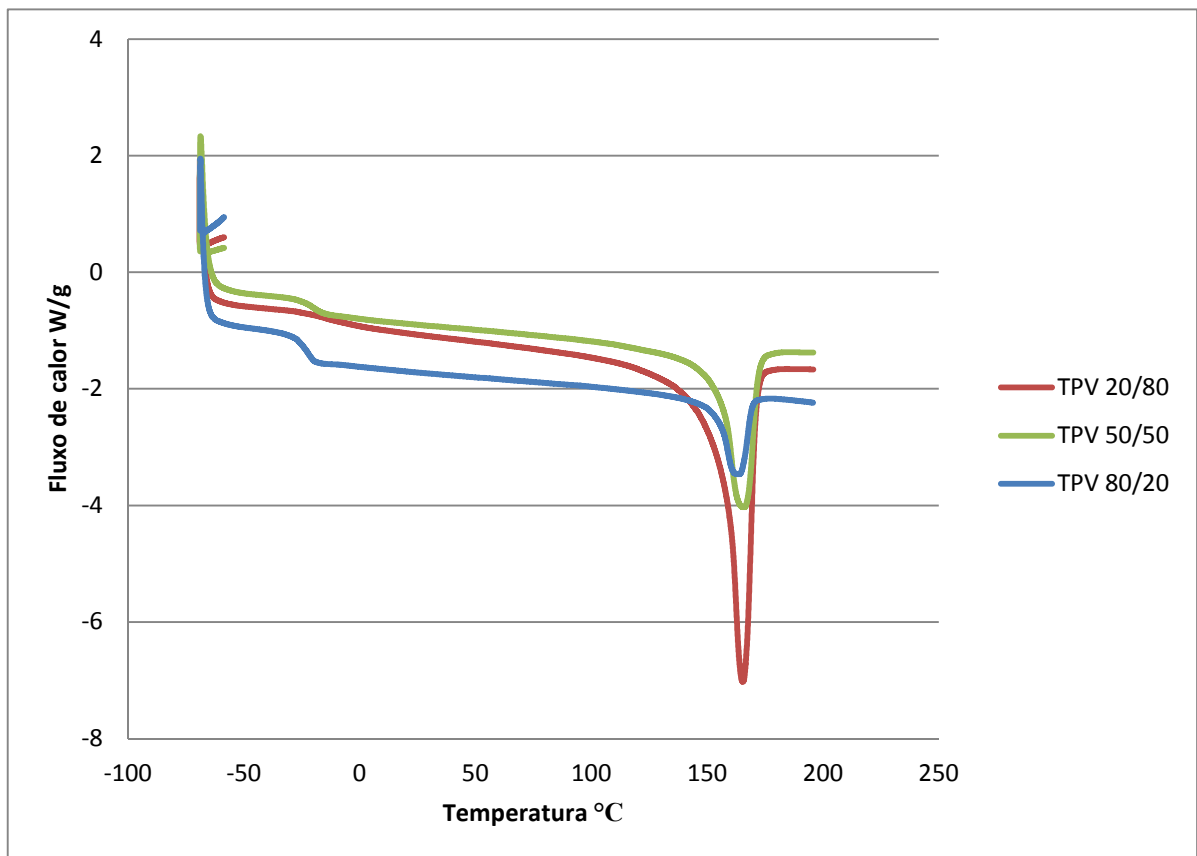
APÊNDICE B – CURVAS DE DSC

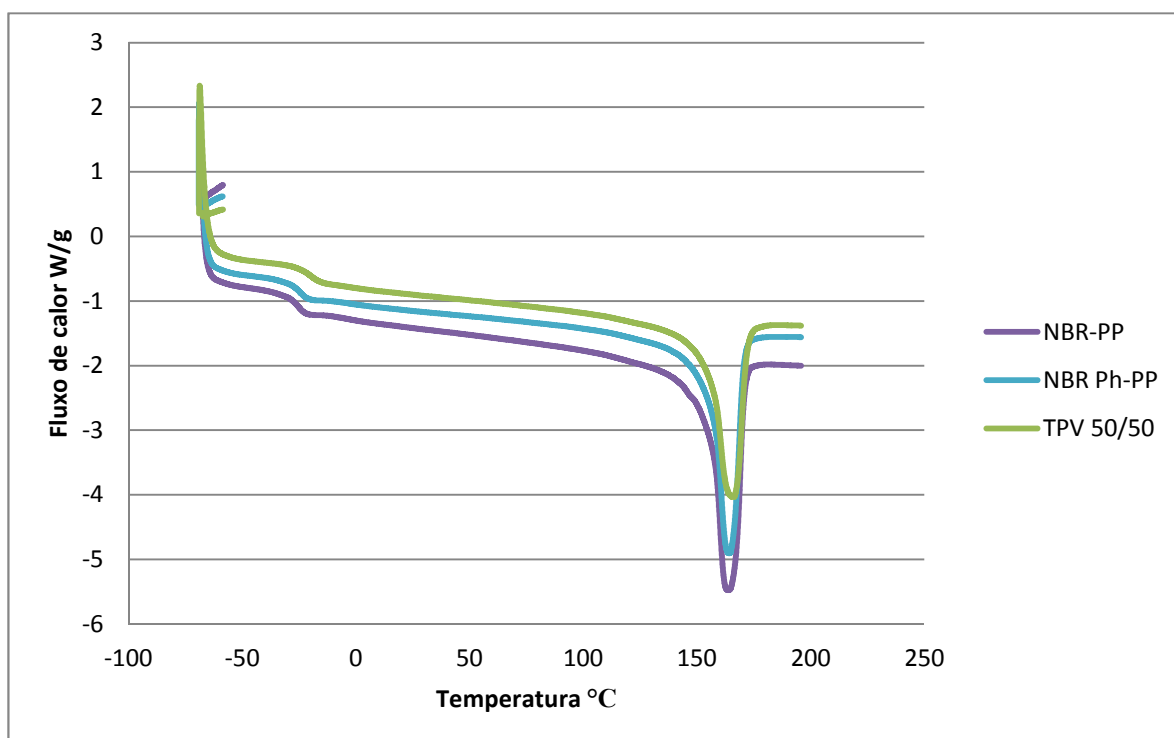
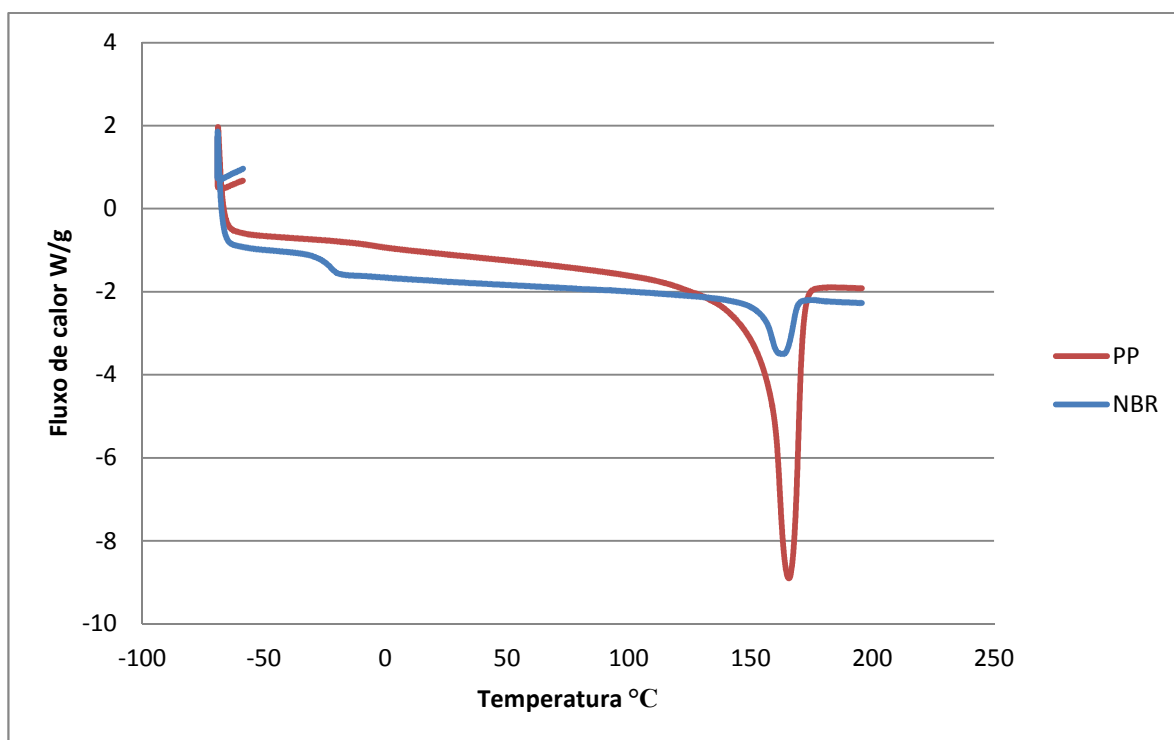
DSC de resfriamento





DSC Segundo aquecimento

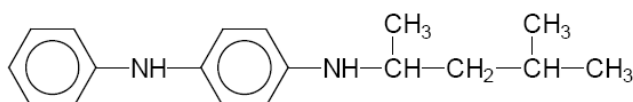




ANEXO A – FICHA TÉCNICA

Dusantox[®] 6PPD

Chemical Name: N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine
Empirical Formula: C₁₈H₂₄N₂
Molecular Weight: 268.4
Structure Formula:



Physical Form: Brown to violet pastilles. It is a low-viscous liquid at temperatures above 50 °C.

Technical Parameters:

Active substance content	min. 97.0 % by weight
Melting point range	44 - 50 °C
Volatiles (3h/70 °C)	max. 0.4 % by weight
Ash (at 750 °C)	max. 0.1 % by weight
Kinematic viscosity (at 60 °C)	max. 50.0 mm ² .s ⁻¹
Specific gravity	1,056 kg.m ⁻³
Bulk density of pastilles	560 - 610 kg.m ⁻³

Solubility:

Dusantox[®] 6PPD is well soluble in organic solvents and rubbers. Insoluble in hexane, petrol and water.

Application:

Dusantox[®] 6PPD is one of the most effective commercial antidegradants available for rubber and other elastomers. It acts as an effective long-term antiozonant and antioxidant giving vulcanizates high resistance against atmospheric, thermooxidative and oxidative ageing. It improves the flex fatigue resistance significantly and suppresses the effects of rubber poisons. Dusantox[®] 6PPD provides very good protection against ozone in static as well as in dynamic conditions. It is possible to improve more the ozone resistance of vulcanizates under both static and combined (dynamic and static) conditions by addition of suitable microwaxes. Dusantox[®] 6PPD is effective in NR, IR, SBR, BR, NBR, CR and in compounds based on their combinations. In order to reach higher protection levels of vulcanizates it is recommended to use Dusantox[®] 6PPD in combination with Dusantox[®] 86 (cumylated diphenylamine) or other antioxidants of phenyl-naphthylamine, imidazole and TMQ type. Dusantox[®] 6PPD is less volatile and extractable by water than Dusantox[®] IPPD. It causes expressive colouring and contact staining of vulcanizates.

Packaging and Storage:

Dusantox[®] 6PPD pastilled is packed in multilayer PE-coated paper bags of 25 kg net, with valve closure. It is possible to pack it to big-bags of 500-1,200 kg weight. The product should be stored/transported in dry and covered places/vehicles at temperatures up to 35 °C. Do not expose to direct solar radiation. Storage life in undamaged original packaging is two years under the observation of storage conditions. Dusantox[®] 6PPD melt should be delivered in steel barrels of 200 l volume or in heated tank trucks. Keep melt of product away from air during transporting and storing. Recommended storage life at 60 °C is max. 1 month.



Polipropileno H 301

Subfamília:

Homopolímero

Descrição:

O H 301 é um polipropileno de médio índice de fluidez, com distribuição normal de peso molecular e aditivado para uso geral. É indicado para processos de moldagem por injeção e extrusão de fibras. Este produto apresenta excelente processabilidade com boa estabilidade do fundido, bom balanço rigidez/impacto e baixa transferência de odor e sabor.

Aplicações:

Utilidades domésticas; Tampas com lacre ou *flip-top*; Tampas injetadas para uso geral; Monofilamento para cordas, redes de pesca; Filamentos contínuos para fios de costura, móveis, colchões.

Processo:

Moldagem por Injeção
Extrusão de Fibras

Propriedades de Controle:

	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de Fluidez (230/2,16)	D 1238	g/10 min	10

Propriedades Típicas^a:

	Método ASTM	Unidades	Valores
Densidade	D 792	g/cm ³	0,905
Módulo de Flexão Secante a 1%	D 790	GPa	1,2
Resistência à Tração no Escoamento	D 638	MPa	32
Alongamento no Escoamento	D 638	%	14
Dureza Rockwell (Escala R)	D 785	-	100
Resistência ao Impacto Izod a 23°C	D 256	J/m	25
Temperatura de Deflexão Térmica a 0,455 MPa	D 648	°C	91
Temperatura de Deflexão Térmica a 1,820 MPa	D 648	°C	53
Temperatura de Amolecimento Vicat a 10 N	D 1525	°C	153

a) Ensaio em corpo de prova moldado por injeção conforme ASTM D 4101

Observações Finais:

- Esta resina atende à regulamentação FDA (*Food and Drug Administration*) para polímeros olefinicos do CFR 21 seção 177.1520, vigente na data de publicação desta especificação. Os aditivos presentes são sancionados por regulamentação apropriada do FDA.
- As informações aqui contidas são dadas de boa fé, indicando valores típicos obtidos em nossos laboratórios, não devendo ser consideradas como absolutas ou como garantia. Apenas as propriedades e os valores que constam do certificado de qualidade devem ser considerados como garantia do produto.
- Em algumas aplicações a Braskem tem desenvolvido resinas *tailor-made* para alcançar características específicas.
- Em caso de dúvida na utilização ou para discutir outras aplicações, entre em contato com a Área de Serviços Técnicos.
- Para informações de segurança, manuseio, proteção individual, primeiros socorros e disposição de resíduos, consultar a FISPQ – Folha de Informações de Segurança de Produtos Químicos. Número de registro no CAS: 9003-07-0.
- Os valores constantes nesse documento poderão sofrer alterações sem comunicação prévia da Braskem.
- A Braskem não recomenda o uso desse produto para fabricação de embalagens, peças ou qualquer outro tipo de produto, que será utilizado para o armazenamento ou contato com soluções parenterais ou que terá qualquer tipo de contato interno com o corpo humano.
- As resinas Braskem não contêm aditivos compostos por metais ou outras substâncias que tenham o objetivo de promover oxidação. Tais aditivos e a decomposição e fragmentação de resinas causada pela ação de oxidação, podem contaminar o meio ambiente, prejudicar o desempenho da embalagem e ainda aumentar o potencial de migração de componentes da embalagem para alimentos, comprometendo a aprovação da resina com relação aos requisitos da Resolução 105/99 da ANVISA. Sua utilização, em conjunto com resinas Braskem, implica perda imediata das garantias de desempenho descritas neste documento.
- Esta resina não contém a substância Bisfenol A (BPA, CAS#80-05-7) em sua composição.



1. CHEMICAL PRODUCT & COMPANY IDENTIFICATION

Manufacturer/Supplier	SI Group P.O. Box 1046 Schenectady, NY 12301 United States	HAZARD RATINGS	HMIS®	NFPA
		Health	2*	1
		Flammability	1	1
		Reactivity	0	0
		PPE	E	
		NFPA Special Hazards		
Telephone Numbers - 24 Hour Emergency Assistance	In USA -- CHEMTREC 1-(800)-424-9300 International [Call Collect] (703)-527-3887			
Telephone Numbers - General Assistance	General 518-887-2400			
Trade Name	SP-1045			
NAERG #	171			
WHMIS Classifications	D2A, D2B			
CAS Number	N/A			
Chemical Name / Class	HEAT REACTIVE PHENOLIC RESIN			
Product Use	Chemical intermediate			
TSCA Status	The material, or components, is either on the TSCA inventory list or is exempt from the requirement to be listed.			
Trade Secret	This information is not considered to represent confidential business information to SII / SCL			

2. HAZARDS IDENTIFICATION

Emergency Overview

Hazard Statements

ANSI signal word for this material is: DANGER

Per SARA 312 regulations this material represents the following health hazard(s): acute chronic

Per SARA 312 regulations this material is classified as a mixture.

Not classified as dangerous in the meaning of transport regulations.

General Fire Hazards

High concentration of airborne dust may form explosive mixture with air. Ensure that good housekeeping practices are followed as well as guidelines such as the National Fire Protection Association [NFPA] 654, "Prevention of Fire and Dust Explosions from the Manufacturing, Processing, and Handling of Combustible Particulate Solids". Vapors may be heavier than air and may travel along the ground to some distant source of ignition and flash back.

Appearance

This material is flaked.

Overview

Each person who could potentially be exposed to this material, via any route of entry, while performing their assignments, routine and non-routine; from piping; and/or during an emergency situation, should review this MSDS in order to better understand the hazards associated with the material. Accordingly, please note an * in a HMIS® field indicates this material may potentially involve certain chronic health issues such as cancer -- HMIS® is a registered trade and service mark of the NPCA. To work safely with this material: keep away from heat and ignition sources avoid contact with eyes, skin, or clothing avoid breathing material's vapors, dust, or fumes keep container closed use with adequate ventilation -- do not enter any confined spaces without first verifying air quality wash thoroughly after handling

Potential Health Effects

Health Dangers

Please note this product may contain, or release during processing, formaldehyde. The potential health dangers presented are those associated with formaldehyde. [per the NTP -- carcinogenicity reasonably anticipated per the IARC -- carcinogenic to humans per OSHA -- potential cancer hazard]



Polybond 3200

Polymer Modifier

Polybond 3200 is a chemically modified polyolefin.

Chemical Structure

Composition: Maleic anhydride modified homopolymer polypropylene

Features

- Chemical coupling agent for glass, mica, talc, wood and natural fiber reinforced polypropylene giving enhanced physical and thermal properties.
- Compatibilizer for blends such as polypropylene/polyamide and polypropylene/EVOH to improve processing and mechanical properties.
- Physical properties comparable to other Polybond products can be obtained using lower addition levels.

Typical Physical Properties

Appearance	Pellets
Melt Flow Rate (190/2.16)	115 g/10 min. (ASTM D-1238)
Density @ 23°C	0.91 g/cc (ASTM D-792)
Melting Point	157°C (DSC)
Maleic Anhydride Level	1.0 weight %

Properties in 30% Glass-filled Polypropylene

Increase in Properties due to addition of Polybond 3200

PROPERTY	0.25% PB 3200	0.5% PB 3200	1% PB 3200	2% PB 3200
Tensile Strength	17%	19%	22%	27%
Flexural Strength	15%	20%	26%	27%
Izod Impact				
Unnotched	42%	45%	66%	75%
Notched	36%	80%	104%	120%

Generation of above data was via twin-screw extrusion. Polybond addition level was based on total weight of composite. Glass type was PPG 3242 1/8".

Storage and Handling Precautions

Keep Polybond 3200 dry prior to processing. Loss of anhydride functionality may occur due to conversion to acid groups by reaction with atmospheric moisture. Tie liners of open gaylords, when not in use to prevent exposure to moisture. If exposure occurs, Polybond 3200 can be dried in a hopper dryer or oven for three hours at 105°C to remove moisture. A slight pungent odor is normal during processing of Polybond 3200. Purge equipment with polypropylene before and after running Polybond 3200.

For additional handling information, please see the Material Safety Data Sheet.

Product Specification



KRYNAC[®] 3330 F

Product Description Supply Form

Butadiene-acrylonitrile copolymer, cold polymerized, non-staining stabilized
Bales

Raw Material Properties

Property	Nominal Value	Unit	Test Method
Mooney Viscosity UML (1+4) 100°C without pretreatment	30 ± 3	MU	ISO 289/ASTM D 1646
Acrylonitrile content	33 ± 1.0	wt %	ISO 24698-1
Volatile matter	≤ 0.5	wt %	ISO 248/ASTM D 5668

Other Product Features

Property	Typical Value		
Specific gravity	0.97		
Total Ash	≤ 0.7	wt %	ISO 247/ASTM D 5667
Cure Characteristics	Test formulation according to ISO 4658/ASTM D 3187 Miniature internal mixer (based on IRB 7) MDR 160°C, micro-dies, ± 0.5 degree arc, 30 min running time, no preheat		
	Property	Value	Test method
	ML	1.0 ± 0.5 dNm	ISO 6502
	M _H	15.3 ± 2.0 dNm	ISO 6502
	t'10	3.2 ± 0.6 min	ISO 6502
	t'90	10.3 ± 1.8 min	ISO 6502
Packaging	25 kg bales wrapped in dispersible PE film (Vicat point 85°C / ISO 306)		
Shelf life	24 months from date of production at temperatures not exceeding 35°C in dry conditions; exposure to light has to be avoided		