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

DESENVOLVIMENTO DE BLENDAS POLIMÉRICAS PVC/NBR ATRAVÉS DE PROCESSAMENTO REATIVO E VULCANIZAÇÃO DINÂMICA *IN SITU*

Fábio Roberto Passador

São Carlos
2008

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

DESENVOLVIMENTO DE BLENDAS POLIMÉRICAS PVC/NBR ATRAVÉS DE PROCESSAMENTO REATIVO E VULCANIZAÇÃO DINÂMICA *IN SITU*

Fábio Roberto Passador

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

Orientador: Dr. Luiz Antonio Pessan
Agência Financiadora: CAPES

São Carlos
2008

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária da UFSCar

P285db

Passador, Fábio Roberto.
Desenvolvimento de blendas poliméricas PVC/NBR através de processamento reativo e vulcanização dinâmica *in situ* / Fábio Roberto Passador. -- São Carlos : UFSCar, 2008.
174 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2008.

1. Vulcanização dinâmica. 2. Blendas poliméricas. 3. Processamento reativo. 4. PVC. 5. NBR. I. Título.

CDD: 620.192 (20ª)

DEDICATÓRIA

A Deus,
Aos meus pais, José Roberto e Margarete,
Aos meus irmãos Raphael e Renata,
A Thalissa,
Pelo amor, apoio, incentivo e paciência.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais pela UFSCar (2005)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

FÁBIO ROBERTO PASSADOR

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 28 DE FEVEREIRO DE 2008.

BANCA EXAMINADORA:

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

Prof. Dr. ELIAS HAGE JR.
PPGCEM/ DEMa/ UFSCar

Profa. Dra. MARIA MADALENA DE CAMARGO FORTE
DEMat/ UFRGS

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan pela orientação, apoio, confiança e paciência neste trabalho.

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

Ao programa NEO-PVC (Núcleo de estudos orientados do PVC) da Braskem, Unidade Vinílicos - SP, através dos Eng°. Antonio Rodolfo Jr. e Luciano Nunes pela oportunidade e confiança na elaboração deste trabalho.

A toda a equipe do CTI (Centro de Tecnologia e Inovação) da Braskem - SP, pela utilização das instalações e equipamentos, e pelo suporte técnico especialmente de Renato Barros Araújo.

A CAPES pela bolsa concedida.

À Braskem pela doação do PVC.

À Petroflex pela doação das borrachas nitrílicas e realização dos ensaios de caracterização.

A todos os colegas da pós-graduação do DEMa, pela amizade, ajuda e troca de experiências em vários momentos, em especial a Patrícia, Michelle, Daia, Rossana, Dani, Flávia, Camila, Marcinha, Vanessa, Amanda, César, Fernando, Marcelo e Leonardo.

Ao meu grande amigo Juliano Marini, que acompanhou toda a trajetória deste trabalho.

À Cybele Lotti, Nelson Larocca e Márcia Branciforti pela amizade e ajuda na elaboração dos ensaios de reometria capilar e MEV.

Aos técnicos Carlinhos e Lourival e a Malu pelas colaborações.

Ao Prof. Dr. Adhemar Colla Ruvolo Filho do DQ/UFSCar e a Luiz Antonio Ramos do IQSC/USP pelo auxílio com as análises de DSC.

RESUMO

Vulcanização dinâmica é o processo de vulcanização de um elastômero durante a mistura no estado fundido com um termoplástico, que resulta em materiais com boa resistência química e mecânica em altas temperaturas. A obtenção de blendas PVC/NBR por processamento reativo e vulcanização dinâmica *in situ* foi realizada utilizando o sistema de cura a base de enxofre (S) e combinação dos aceleradores 2,2-ditiomercaptobenzotiazol (MBTS) e dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD), utilizando-se dois tipos de borracha nitrílica, com diferentes agentes de partição, que é utilizado para manter o elastômero particulado. As blendas PVC/NBR (90/10, 80/20 e 70/30 % em massa) foram processadas em um reômetro de torque Haake a 160°C, com rotação de 60rpm. Ensaios de FTIR, inchamento em solvente e determinação do grau de cura foram utilizados para quantificar a formação de ligações cruzadas nas blendas obtidas por processamento reativo, sendo obtida maior densidade de ligações cruzadas nos sistemas em que utilizaram maior quantidade de NBR. As propriedades mecânicas das blendas obtidas por processamento reativo foram avaliadas por ensaios de tração, rasgo, dureza e deformação permanente à compressão, sendo observado desempenho mecânico superior das blendas vulcanizadas comparadas às blendas convencionais, com aumento de 92% na tensão de ruptura para blenda vulcanizada com 30% em massa de NBR particulada com $CaCO_3$, em relação à blenda convencional e aumento de 205% no módulo elástico de blendas vulcanizadas com 10% em massa de NBR particulada com PVC. A morfologia das blendas foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura, que evidenciou a formação de ligações cruzadas apenas no interior da fase elastomérica, sendo responsável pelo aumento da rigidez e desempenho mecânico superior.

DEVELOPMENT OF PVC/NBR BLENDS BY REACTIVE PROCESSING AND *IN SITU* DYNAMIC VULCANIZATION PROCESS

ABSTRACT

Dynamic vulcanization is a process of vulcanization of an elastomer during melt mixing with a thermoplastic which results in a material with better chemical and mechanical properties at high temperature. The PVC/NBR blends were obtained by reactive processing and *in situ* dynamic curing. The crosslinking of PVC/NBR blends was accomplished using sulphur (S)/tetramethylthiuram disulphide (TMTD) and mercaptobenzothiazyl disulphide (MBTS) curative system during the reactive processing. The blends of PVC/NBR at the ratio of 90/10; 80/20 and 70/30 wt% were melt mixed using an internal mixer at 160°C and rotor speed of 60rpm. The degrees of crosslinking of the blends obtained by the reactive process were analyzed through Fourier Transform InfraRed (FT-IR), swelling and degree of cure. Higher crosslink densities were obtained the systems with higher amount of elastomer. The mechanical properties evaluated by tensile properties, tear strength, hardness and compression set showed that the dynamic vulcanized blends have a better performance compared to the similar conventional ones. It was observed an increase of 92% in the tensile stress to the dynamic vulcanized blend PVC/NBR (70/30) with partitioning agent of PVC and an increase of 205% in the Young´s modulus to the dynamic vulcanized blend PVC/NBR (90/10) with partitioning agent of $CaCO_3$. The morphology of the blends examined by scanning electron microscopy evidenced the crosslinking formation only in the elastomeric phase. The vulcanized rubber particles are responsible by the increase of stiffness and consequently displayed better mechanical properties.

PUBLICAÇÕES

Congresso Internacional

- PASSADOR, F.R.; RODOLFO JR., A.; PESSAN, L.A. Dynamic vulcanization of PVC/NBR blends. In: 24th Polymer Processing Society (PPS24). Salerno, Itália, 2008.

Congressos Nacionais

- PASSADOR, F.R.; RODOLFO JR., A.; PESSAN, L.A. Monitoramento da incorporação de borracha nitrílica e enxofre em blendas PVC/NBR. In: 3° Seminário Brasileiro sobre TPE e TPV. São Paulo - SP. Setembro, 2007.

- PASSADOR, F.R.; RODOLFO JR., A.; PESSAN, L.A. Vulcanização dinâmica *in situ* da blenda PVC/NBR por processamento reativo. In: 9° Congresso Brasileiro de Polímeros (9° CBPol). Campina Grande - PB. Outubro, 2007.

- PASSADOR, F.R.; RODOLFO JR., A.; PESSAN, L.A. Obtenção de blendas PVC/NBR através de processamento reativo. In: 4º Congresso de Pós-Graduação da UFSCar (CoPG). São Carlos - SP. Outubro, 2007.

- PASSADOR, F.R.; RODOLFO JR., A.; PESSAN, L.A. Caracterização mecânica e morfológica de blendas PVC/NBR obtidas por processamento reativo. In: Plastshow 2008. São Paulo - SP. Maio, 2008. (Submetido e aceito)

- PASSADOR, F.R.; RODOLFO JR., A.; PESSAN, L.A. Influência do tipo de agente de partição da borracha nitrílica nas propriedades mecânicas de blendas PVC/NBR. In: 18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência

dos materiais (CBCiMat). Porto de Galinhas - PE. Novembro, 2008. (Submetido)

- PASSADOR, F.R.; RODOLFO JR., A.; PESSAN, L.A. Vulcanização dinâmica de blendas PVC/NBR. In: 18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos materiais (CBCiMat). Porto de Galinhas - PE. Novembro, 2008. (Submetido)

Revistas Nacionais

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

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

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA i
AGRADECIMENTOS iii
RESUMO v
ABSTRACT vii
PUBLICAÇÕES ix
SUMÁRIO xi
ÍNDICE DE TABELAS xv
ÍNDICE DE FIGURAS xvii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS xxiii
1 INTRODUÇÃO 1
1.1 Considerações Gerais 1
1.2 Justificativa 2
1.3 Objetivos 2
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 3
2.1 Poli (cloreto de vinila) – PVC 3
2.1.1 Processo de polimerização em suspensão 3
2.1.2 Estrutura e aspectos morfológicos da resina de suspensão 4
2.1.3 Aditivação dos compostos de PVC 9
2.2 Borracha nitrílica – NBR 10
2.2.1 Propriedades da borracha nitrílica 11
2.2.2 Processo de vulcanização 12
2.2.2.1 Processo de vulcanização da NBR com enxofre 13
2.2.2.2 Processo de vulcanização com peróxido 15
2.3 Processo de vulcanização dinâmica 16
2.4 Técnica de caracterização de elastômeros 17
2.4.1 Reometria de disco oscilatório 17
2.4.2 Viscosidade Mooney 18
2.4.3 Deformação permanente à compressão (DCP) 19

2.4.4 Inchamento em solvente: Parâmetros de solubilidade (δ) e de interação polímero-solvente (χ)..... 20
2.4.5 Grau de cura..... 21
2.5 Blendas poliméricas..... 22
2.5.1 Métodos de obtenção de blendas poliméricas..... 23
2.5.2 Estado de mistura de blendas poliméricas..... 24
2.5.3 Microrreologia de blendas poliméricas..... 27
2.6 Blendas PVC/NBR convencionais..... 33
2.6.1 Estado de mistura das blendas PVC/NBR..... 33
2.6.2 Dispersão da fase elastomérica em blendas PVC/NBR..... 35
2.7 Formação de ligações cruzadas *in situ* em sistemas com PVC..... 39
2.8 Blenda PVC/NBR vulcanizada *in situ*..... 41
3 MATERIAIS E MÉTODOS..... 51
3.1 Materiais..... 51
3.2 Métodos..... 57
3.2.1 Caracterização dos materiais utilizados..... 57
3.2.1.1 Determinação do valor K da resina de PVC..... 57
3.2.1.2 Cromatografia de permeação em gel (GPC) da resina de PVC..... 58
3.2.1.3 Determinação da concentração de acrilonitrila combinada pelo método de FTIR das borrachas nitrílicas..... 58
3.2.1.4 Determinação da viscosidade Mooney das borrachas nitrílicas..... 59
3.2.1.5 Densidade aparente (*Bulk Density* – BD)..... 59
3.2.2 Preparação do composto de PVC..... 59
3.2.3 Aditivação da borracha nitrílica..... 61
3.2.4 Reometria capilar..... 62
3.2.5 Reometria de disco oscilatório..... 62
3.2.6 Reometria de torque..... 63
3.2.7 Preparação das blendas convencionais..... 63
3.2.8 Preparação das blendas com vulcanização dinâmica *in situ*..... 64
3.2.9 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)..... 65
3.2.10 Determinação do grau de cura por calorimetria exploratória

diferencial (DSC)..... 66
3.2.11 Determinação da densidade de ligações cruzadas..... 66
3.2.11.1 Extração via Soxhlet..... 67
3.2.11.2 Inchamento em solvente..... 68
3.2.12 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)..... 68
3.2.13 Determinação da massa específica através de gravitômetro..... 68
3.2.14 Caracterização mecânica das blendas..... 69
3.2.15 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)..... 71
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES..... 73
4.1 Avaliação das características físico-química dos polímeros 73
4.2 Avaliação dos parâmetros reológicos..... 77
4.3 Avaliação dos parâmetros de vulcanização..... 82
4.4 Avaliação da processabilidade das blendas..... 83
4.5 Análises qualitativa e quantitativa da ocorrência de formação de ligações cruzadas nas blendas PVC/NBR aditivada..... 89
4.5.1 Análise qualitativa da formação de ligações C-S por FTIR..... 89
4.5.2 Avaliação do grau de cura por calorimetria exploratória diferencial (DSC)..... 98
4.5.3 Determinação da densidade de ligações cruzadas..... 102
4.6 Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial..... 104
4.7 Avaliação das propriedades físico-mecânicas das blendas..... 112
4.7.1 Massa específica..... 112
4.7.2 Propriedades em tração..... 113
4.7.3 Resistência ao rasgo..... 126
4.7.4 Dureza..... 129
4.7.5 Deformação permanente à compressão..... 131
4.8 Avaliação morfológica das blendas PVC/NBR por microscopia eletrônica de varredura (MEV)..... 134
5 CONCLUSÕES 145
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS 147
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 149
APÊNDICE A 165

APÊNDICE B 165
APÊNDICE C..... 169

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Sumário da morfologia da resina de PVC obtida por polimerização em suspensão..... 7
Tabela 3.1 – Propriedades típicas do PVC Norvic® SP 1300HP..... 51
Tabela 3.2 – Propriedades típicas do DOP Scandinol SC - 1000..... 52
Tabela 3.3 – Propriedades típicas da NBR Thoran NP-3351 C..... 54
Tabela 3.4 – Propriedades típicas da NBR Thoran NP-3351 P..... 54
Tabela 3.5 – Propriedades típicas do MBTS..... 55
Tabela 3.6 – Propriedades típicas do TMTD..... 56
Tabela 3.7 – Formulação do composto de PVC..... 60
Tabela 3.8 – Formulação das borrachas nitrílicas..... 61
Tabela 3.9 – Nomenclatura das blendas convencionais estudadas..... 64
Tabela 3.10 – Nomenclatura das blendas com vulcanização dinâmica *in situ*..... 65
Tabela 4.1 – Resultados obtidos por cromatografia de permeação em gel para a resina de PVC..... 73
Tabela 4.2 – Composição química das borrachas NP-3351 C e NP-3351 P..... 75
Tabela 4.3 – Valores de viscosidade Mooney das borrachas nitrílicas NP-3351 C e NP-3351 C..... 75
Tabela 4.4 – Densidade aparente (BD) dos materiais estudados..... 77
Tabela 4.5 – Valores do índice de pseudoplasticidade (n) para o composto de PVC, NP-3351C e NP-3351 P..... 80
Tabela 4.6 – Parâmetros de vulcanização das borrachas nitrílicas aditivadas NBR PC e NBR PP..... 82
Tabela 4.7 – Tempos de mistura (s) e grau de cura (%) para as blendas vulcanizadas estudadas..... 101
Tabela 4.8 – Densidade de ligações cruzadas das borrachas nitrílicas NBR PC e NBR PP e das blendas PVC/NBR PC e PVC/NBR PP..... 103

Tabela 4.9 – Temperaturas de transição vítrea (°C) obtidas por DSC das blendas PVC/NBR particulada com $CaCO_3$ convencionais e vulcanizadas *in situ*..... 108
Tabela 4.10 – Temperaturas de transição vítrea (°C) obtidas por DSC das blendas PVC/NBR particulada com PVC convencionais e vulcanizadas *in situ*..... 111
Tabela 4.11 – Massa específica do composto de PVC, das borrachas nitrílicas NP-3351 C e NP-3351 P e das blendas convencionais e vulcanizadas obtidas..... 112
Tabela 4.12 – Tensão na ruptura, deformação na ruptura e módulo elástico do composto de PVC, das borrachas nitrílicas e das blendas convencionais e vulcanizadas obtidas neste trabalho..... 117
Tabelas 4.13 – Resistência ao rasgo do composto de PVC, das borrachas nitrílicas NP-3351 C e NP-3351 P e das blendas convencionais e vulcanizadas obtidas..... 128

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Unidade repetitiva da molécula de PVC..... 4
Figura 2.2 – Microscopia eletrônica de varredura de uma resina de PVC obtida pelo processo de polimerização em suspensão. Aumento de 645x..... 5
Figura 2.3 – Observação da estrutura interna de uma partícula de PVC obtida pelo processo de polimerização em suspensão. Microscopia eletrônica de varredura com aumento de 344x..... 6
Figura 2.4 – Representação esquemática de um cristalito de PVC..... 6
Figura 2.5 – Representação esquemática das espécies presentes na morfologia de partícula de PVC obtida pelo processo de polimerização em suspensão..... 8
Figura 2.6 – Diagrama da alteração das propriedades da borracha nitrílica com o teor de acrilonitrila. Referências marcadas em azul correspondem a *grades* comerciais de NBR..... 11
Figura 2.7 – Esquema da morfologia de formação de ligações cruzadas na blenda PP/EPDM obtida por vulcanização dinâmica..... 17
Figura 2.8 – Curva típica de uma análise por Reômetro de disco oscilatório..... 18
Figura 2.9 – Esquema da cavidade de teste do viscosímetro Mooney..... 19
Figura 2.10 – Sistema utilizado no ensaio de compression set: (a) vista lateral e (b) vista frontal..... 19
Figura 2.11 – Curvas de DSC de vulcanização térmica residual de amostras parcialmente vulcanizadas..... 22
Figura 2.12 – 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..... 26
Figura 2.13 – Esquema da deformação de gotas (a) em fluxo cisalhante uniforme e (b) em campos de fluxo hiperbólicos planos..... 28

Figura 2.14 – Instabilidade senoidal da fibrila..... 30
Figura 2.15 – Esquema da deformação e do comportamento do material no interior do misturador..... 36
Figura 2.16 – Esquema da dispersão da fase elastomérica em blendas PVC/borracha: (a) “*pseudo-network*”, (b) “*network*” e (c) partículas bem dispersas..... 37
Figura 2.17 – Esquema da morfologia “*pseudo-network*”..... 38
Figura 2.18 – Mecanismo proposto para a formação de ligação cruzada *in situ*, sem a adição de estabilizante térmico..... 42
Figura 2.19 – Esquema proposto para a formação de ligação cruzada do PVC..... 43
Figura 2.20 – Esquema proposto para a formação de ligação cruzada da NBR..... 44
Figura 2.21 – Síntese do sal mono-tetra-n-butil amônio para 6-R-1, 3, 5 - triazina - 2, 4 – ditiol..... 45
Figura 2.22 – Formação de ligação cruzada do PVC e NBR com ditiol triazina..... 46
Figura 2.23 – Sistema proposto para formação de ligação cruzada de blenda NBR/PVC..... 47
Figura 3.1 – Estrutura do Dioctil ftalato..... 52
Figura 3.2 – Estrutura da NBR..... 53
Figura 3.3 – Estrutura molecular do MBTS..... 56
Figura 3.4 – Estrutura molecular do TMTD..... 56
Figura 3.5 – Estrutura molecular do antioxidante fenólico..... 57
Figura 3.6 – Representação esquemática do conjunto misturador intensivo / resfriador..... 60
Figura 3.7 – Rotores do tipo “cam rotors”..... 63
Figura 3.8 – Esquema de um Soxhlet em uma montagem típica para a extração de PVC..... 67
Figura 4.1 – Curva de DPM da resina de PVC..... 74
Figura 4.2 – Representação esquemática da câmara de mistura do reômetro de torque com rotores do tipo “cam”..... 78

Figura 4.3 – Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o composto de PVC, NP-3351 C e NP-3351 P..... 78
Figura 4.4 – Curvas de tensão em função da taxa de cisalhamento para o composto de PVC, NP-3351 C e NP-3351 P, obtidas no reômetro capilar, da Instron..... 79
Figura 4.5 – Razão de viscosidades entre NP-3351 C e o composto de PVC e entre NP-3351 P e o composto de PVC em função da taxa de cisalhamento obtida a 160°C..... 81
Figura 4.6 – Variação de torque e temperatura em função do tempo de mistura em reômetro de torque à 160°C e 60rpm: (a) BC 10 NBR PC, (b) BC 20 NBR PC e (c) BC 30 NBR PC..... 84
Figura 4.7 – Variação de torque e temperatura em função do tempo de mistura em reômetro de torque à 160°C e 60rpm: (a) BV 10 NBR PC, (b) BV 20 NBR PC e (c) BV 30 NBR PC..... 85
Figura 4.8 – Variação de torque e temperatura em função do tempo de mistura em reômetro de torque à 160°C e 60rpm: (a) BC 10 NBR PP, (b) BC 20 NBR PP e (c) BC 30 NBR PP..... 86
Figura 4.9 – Variação de torque e temperatura em função do tempo de mistura em reômetro de torque à 160°C e 60rpm: (a) BV 10 NBR PP, (b) BV 20 NBR PP e (c) BV 30 NBR PP..... 87
Figura 4.10 – Variação do torque com o aumento do teor de NBR das blendas convencionais e vulcanizadas *in situ*..... 88
Figura 4.11 – Espectro FTIR obtido por absorbância do composto de PVC..... 90
Figura 4.12 – Mecanismo de formação de ligações cruzadas entre as cadeias de NBR utilizando sistema de cura a base de S/ZnO..... 91
Figura 4.13 – Espectros FTIR obtido por absorbância das borrachas nitrílicas NP-3351 C e NBR PC..... 92
Figura 4.14 – Espectros FTIR obtidos por absorbância das blendas: (a) BV 10 NBR PC e BC 10 NBR PC, (b) BV 20 NBR PC e BC 20 NBR PC e (c) BV 30 NBR PC e BC 30 NBR PC..... 94
Figura 4.15 – Espectros FTIR obtidos por absorbância das borrachas

nitrílicas NP-3351 P e NBR PP..... 95
Figura 4.16 – Espectros FTIR obtidos por absorbância das blendas: (a) BV 10 NBR PP e BC 10 NBR PP, (b) BV 20 NBR PP e BC 20 NBR PP e (c) BV 30 NBR PP e BC 30 NBR PP..... 97
Figura 4.17 – Termograma de DSC, durante o aquecimento a 20°C/min, para a blenda BV 10 NBR PP não processada e após 600s de mistura..... 98
Figura 4.18 – Relação entre grau de cura (%) e tempo de mistura (s) em reômetro de torque, processadas a 160°C e 60rpm, das blendas BV 10 NBR PC, BV 20 NBR PC e BV 30 NBR PC..... 99
Figura 4.19 – Relação entre grau de cura (%) e tempo de mistura (s) em reômetro de torque, processadas a 160°C e 60rpm, das blendas BV 10 NBR PP, BV 20 NBR PP e BV 30 NBR PP..... 100
Figura 4.20 – Decaimento da massa em função da raiz quadrada do tempo da amostra NBR PC..... 102
Figura 4.21 – Termograma de DSC, durante aquecimento a 20°C/min: (a) resina de PVC e (b) composto de PVC..... 105
Figura 4.22 – Termograma de DSC, durante aquecimento a 20°C/min, para NP-3351 C e NBR PC..... 106
Figura 4.23 – Termograma de DSC, durante aquecimento a 20°C/min: (a) blendas convencionais PVC/NBR PC e (b) blendas vulcanizadas *in situ* PVC/NBR PC..... 107
Figura 4.24 – Termograma de DSC, durante aquecimento a 20°C/min, para NP-3351 P e NBR PP..... 109
Figura 4.25 – Termograma de DSC, durante aquecimento a 20°C/min: (a) blendas convencionais PVC/NBR particulada com PVC e (b) blendas vulcanizadas *in situ* PVC/NBR particulada com PVC..... 110
Figura 4.26 – Curvas de tensão em função da deformação para os sistemas com NBR particulada com $CaCO_3$: (a) composto de PVC, NP-3351 C e NBR PC; (b) BC 10 NBR PC, BC 20 NBR PC e BC 30 NBR PC e (c) BV 10 NBR PC, BV 20 NBR PC e BV 30 NBR PC..... 114
Figura 4.27 – Curvas de tensão em função da deformação para os sistemas com NBR particulada com PVC: (a) composto de PVC, NP-

3351 P e NBR PP; (b) BC 10 NBR PP, BC 20 NBR PP e BC 30 NBR PP e (c) BV 10 NBR PP, BV 20 NBR PP e BV 30 NBR PP..... 116
Figura 4.28 – Tensão na ruptura em função do teor de NBR particulada com $CaCO_3$ das blendas PVC/NBR convencionais e vulcanizadas *in situ*.. 118
Figura 4.29 – Tensão na ruptura em função do teor de NBR particulada com PVC das blendas PVC/NBR convencionais e vulcanizadas *in situ*..... 119
Figura 4.30 – Deformação na ruptura em função do teor de NBR particulada com $CaCO_3$ das blendas PVC/NBR convencionais e vulcanizadas *in situ*..... 121
Figura 4.31 – Deformação na ruptura em função do teor de NBR particulada com PVC das blendas PVC/NBR convencionais e vulcanizadas *in situ*..... 122
Figura 4.32 – Módulo elástico em função do teor de NBR particulada com $CaCO_3$ das blendas PVC/NBR convencionais e vulcanizadas *in situ*..... 124
Figura 4.33 – Módulo elástico em função do teor de NBR particulada com PVC das blendas PVC/NBR convencionais e vulcanizadas *in situ*..... 125
Figura 4.34 – Resistência ao rasgo (N/mm) das blendas convencionais e vulcanizadas *in situ* obtidas com NBR particulada com $CaCO_3$..... 126
Figura 4.35 – Resistência ao rasgo (N/mm) das blendas convencionais e vulcanizadas *in situ* obtidas com NBR particulada com PVC..... 127
Figura 4.36 – Dureza Shore A: (I) Composto de PVC, (II) BC 10 NBR PC, (III) BV 10 NBR PC, (IV) BC 20 NBR PC, (V) BV 20 NBR PC, (VI) BC 30 NBR PC, (VII) BV 30 NBR PC, (VIII) NP-3351 C e (IX) NBR PC..... 130
Figura 4.37 – Dureza Shore A: (I) Composto de PVC, (II) BC 10 NBR PP, (III) BV 10 NBR PP, (IV) BC 20 NBR PP, (V) BV 20 NBR PP, (VI) BC 30 NBR PP, (VII) BV 30 NBR PP, (VIII) NP-3351 P e (IX) NBR PP..... 131
Figura 4.38 – Deformação permanente à compressão (%): (I) Composto de PVC, (II) BC 10 NBR PC, (III) BV 10 NBR PC, (IV) BC 20 NBR PC, (V) BV 20 NBR PC, (VI) BC 30 NBR PC, (VII) BV 30 NBR PC, (VIII) NP-3351 C e (IX) NBR PC..... 132
Figura 4.39 – Deformação permanente à compressão (%): (I) Composto de PVC, (II) BC 10 NBR PP, (III) BV 10 NBR PP, (IV) BC 20 NBR PP,

(V) BV 20 NBR PP, (VI) BC 30 NBR PP, (VII) BV 30 NBR PP, (VIII) NP-3351 P e (IX) NBR PP..... 133
Figura 4.40 – Micrografias de MEV das blendas (a) BC 10 NBR PC, (b) BC 20 NBR PC, (c) BC 30 NBR PC, (d) BV 10 NBR PC, (e) BV 20 NBR PC e (f) BV 30 NBR PC. Aumento de 1000x..... 136
Figura 4.41 – Micrografias de MEV das blendas vulcanizadas *in situ* (a) BV 10 NBR PC, (b) BV 20 NBR PC e (c) BV 30 NBR PC. Aumento de 4000x..... 138
Figura 4.42 – Micrografias de MEV das blendas (a) BC 10 NBR PP, (b) BC 20 NBR PP, (c) BC 30 NBR PP, (d) BV 10 NBR PP, (e) BV 20 NBR PP e (f) BV 30 NBR PP. Aumento de 1000x..... 140
Figura 4.43 – Micrografias de MEV das blendas vulcanizadas (a) BV 10 NBR PP, (b) BV 20 NBR PP e (c) BV 30 NBR PP. Aumento de 4000x..... 142

SÍMBOLOS E ABREVIAÇÕES

α - ângulo de orientação da gota

χ - parâmetro de interação polímero-solvente

ΔG_m - variação molar de energia livre de mistura (cal/mol)

$\Delta H_{cura\ total}$ - variação de entalpia de cura total (J/g)

$\Delta H_{cura\ residual}$ - variação de entalpia de cura residual (J/g)

ΔH_m - variação molar de entalpia de mistura (cal/mol)

ΔS_m - variação molar de entropia de mistura (cal/mol)

ϕ_d - fração volumétrica da fase dispersa

ϕ_i - fração volumétrica do componente i

$[\eta]$ - viscosidade intrínseca

η_d - viscosidade da fase dispersa (Pa.s)

η_m - viscosidade da matriz (Pa.s)

η_{rel} - viscosidade relativa

Λ - comprimento de onda da instabilidade senoidal

λ - razão de viscosidades

ν - tensão interfacial

σ - tensão de cisalhamento (Pa)

υ - densidade de ligações cruzadas (moles/cm^3)

ω - distribuição do tamanho das partículas

δ - parâmetro de solubilidade $(cal/cm^3)^{0,5}$

$\dot{\gamma}$ **-** taxa de cisalhamento (s^{-1})

A **-** amplitude de distorção

AN - acrilonitrila

B - largura do esferóide

BD - densidade aparente (g/cm^3)

c - concentração da solução

$CaCO_3$ - carbonato de cálcio

$CuSO_4$ - sulfato de cobre

D **-** deformabilidade

DCP - deformação permanente à compressão (%)

DOP - dioctil ftalato

DPM - distribuição de massas molares

DSC - calorimetria exploratória diferencial

DTDM - ditiodimorfolina

d_{eq} **-** diâmetro de equilíbrio da gota

EDC - 1,2-dicloroetano

E_{DK} **-** energia para romper a partícula

ENR - borracha natural epoxizada

EPDM - copolímero de etileno-propileno-dieno

ETU - etileno tiouréia

FTIR - espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

GPC - cromatografia de permeação em gel

HCl - cloreto de hidrogênio

IPN - reticulados poliméricos interpenetrantes

K **-** número de capilar

$K_{coalescência}$ - taxa de colescência das partículas

$K_{cominuição}$ - taxa de quebra das partículas

L - comprimento do esferóide

LCST - temperatura crítica mínima de solução

$\overline{M}_C$ - massa molar média entre pontos de entrecruzamento (g/mol)

$\overline{M}_n$ - massa molar numérica média (g/mol)

$\overline{M}_p$ - massa molar no pico da curva de distribuição de massas molares (g/mol)

$\overline{M}_w$ - massa molar ponderal média (g/mol)

$\overline{M}_z$ - massa molar z-média (g/mol)

m - consistência

MBTS - 2,2-ditiomercaptobenzotiazol

MEK - metil etil cetona

MEV - microscopia eletrônica de varredura

MHF - torque máximo (N.m)

MHR - torque máximo de reversão (N.m)

ML - torque mímino (N.m)

MVC - monômero cloreto de vinila

NBR - borracha nitrílica

NBR PC - borracha nitrílica particulada com carbonato de cálcio

NBR PP - borracha nitrílica particulada com poli(cloreto de vinila)

n - índice de pseudoplasticidade

PEAD - polietileno de alta densidade

P_r - probabilidade de colisão entre partículas

PVC - poli (cloreto de vinila)

pcr - partes por cem partes de resina

R - constante dos gases (J/mol.K)

$\bar{R}$ **-** raio médio da fibrila

***R_0* -** raio inicial da instabilidade senoidal da fibrila

S - enxofre

SBR - elastômero de butadieno-estireno

T - temperatura absoluta (K)

***T* -** configuração das partículas da matriz

T_g - temperatura de transição vítrea (°C)

TMTD - dissulfeto de tetrametiltiurama

TPU - elastômero de poliuretano termoplástico

TPV - elastômero termoplástico vulcanizado

t_{90} - tempo de pré-vulcanização (min)

t_{s2} - tempo de indução (min)

UCST - temperatura crítica máxima de solução

UFPR - pós ultra-finos de elastômero vulcanizado

V_1 - volume molar do solvente puro (cm^3/mol)

V_r - volume reduzido (cm^3/mol)

ZnO - óxido de zinco

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações gerais

Termoplásticos modificados com elastômeros tem sido objeto de estudos por parte de pesquisadores e de grande interesse por parte das indústrias devido à versatilidade destes na obtenção de materiais com propriedades especiais produzidos pela simples modificação da composição da mistura, além da atraente relação custo/benefício [1].

Blendas poliméricas ou simplesmente blendas PVC/NBR são de grande interesse tecnológico devido à obtenção de materiais com grande aplicabilidade, com custo e desempenho diferenciado. A grande versatilidade do PVC e possibilidade de incorporação de aditivos, aliadas às propriedades intrínsecas da borracha nitrílica, como elevada resistência a óleos e solventes, gera produtos com ampla gama de aplicações. A incorporação da borracha nitrílica promove melhoria na resistência ao ozônio, envelhecimento e resistência química do PVC, enquanto que o PVC, por sua vez, melhora as propriedades de abrasão, rasgamento e tração da NBR [2].

O desenvolvimento de blendas PVC/NBR de elevado desempenho, para aplicações tecnológicas específicas, vem sendo motivo de estudos de vários grupos de pesquisa. Dentre os principais destaca-se o processo de vulcanização do elastômero durante a mistura no estado fundido com um termoplástico [2, 3]. A vulcanização *in situ* da fase elastomérica durante o processamento das blendas PVC/NBR é um processo que visa a obtenção de produtos com boa resistência química e mecânica em altas temperaturas, para aplicações como, por exemplo, mangueiras de alto desempenho na indústria automotiva.

1.2 Justificativa

Com base no levantamento bibliográfico realizado, observou-se que há poucas informações sobre trabalhos desenvolvidos em que se estudou efetivamente o processo de vulcanização *in situ* da borracha nitrílica nas blendas PVC/NBR.

Dessa forma, o desenvolvimento desse processo é importante não somente para fortalecer e contribuir para o acervo de bibliografia brasileira sobre o PVC, mas também para tornar o assunto compreensível para as indústrias de PVC e de transformadores de elastômeros.

1.3 Objetivos

Os objetivos deste trabalho foram:

- Melhorar o desempenho de blendas PVC/NBR através de processamento reativo induzindo a formação de ligações cruzadas na borracha nitrílica através de vulcanização dinâmica, com o propósito de melhorar o desempenho mecânico final da blenda para aplicações em mangueiras de alto desempenho na indústria automotiva;

- Estudar a influência do agente de partição da NBR, usado para evitar a compactação do elastômero mantendo-o particulado, com um mesmo teor de acrilonitrila, no processamento e nas propriedades finais das blendas vulcanizadas.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Poli (cloreto de vinila) – PVC

O poli (cloreto de vinila) ocupa um lugar de destaque entre os materiais plásticos presentes no cotidiano. O PVC, devido a possibilidade de incorporação de aditivos durante o seu processamento, apresenta características que o tornam adaptável a múltiplas aplicações, sendo considerado um dos plásticos mais versáteis [4].

2.1.1 Processo de polimerização em suspensão

Aproximadamente 80% do PVC consumido no mundo é produzido através de polimerização do monômero cloreto de vinila (MVC) em suspensão. Por este processo é possível obter resinas de PVC adequadas à produção de tubos e conexões, perfis, isolamento de fios e cabos elétricos, entre outras aplicações [4].

O MVC não é totalmente originado a partir do craqueamento térmico do nafta. O PVC é obtido a partir de 57% de insumos provenientes do sal marinho ou da terra (salgema) e 43% de insumos provenientes de fontes não renováveis como o petróleo e o gás natural [4].

A obtenção do MVC é realizada por meio de duas rotas principais. A rota do eteno/cloro, que é a mais amplamente utilizada, e a rota do acetileno, que é atualmente pouco viável economicamente. A rota eteno/cloro, também conhecida como processo balanceado, consiste em duas rotas de produção do MVC interdependentes, ambas baseadas no produto intermediário 1,2-dicloroetano (EDC). A primeira rota de obtenção do EDC (cloração direta) normalmente é processada a temperaturas de 50 a 70ºC e sob pressões de 4 a 56 atm nos processos de fase líquida, enquanto nos processos de fase gasosa a temperatura e a pressão variam, respectivamente, entre 90 e 130ºC e 7 a 10

atm. A segunda rota de obtenção do EDC (oxicloração) é baseada na reação do eteno com o cloreto de hidrogênio, na presença de oxigênio, normalmente proveniente do ar atmosférico, e cloreto de cobre como catalisador, em temperaturas na faixa de 250 a 350ºC. Ambas as correntes de EDC convergem para a sua reação de craqueamento, na qual são obtidos o MVC e o cloreto de hidrogênio. Esta reação é realizada em uma fornalha, sob temperaturas de 470 a 540ºC. A pressão de entrada da corrente de EDC na fornalha se situa em dois patamares: o processo de B. F. Goodrich define pressões na faixa de 24 a 26 atm, enquanto que processos alternativos de outras companhias definem pressões bastante inferiores, na faixa de 7 a 10 atm [4].

No processo de polimerização em suspensão, o MVC é disperso na forma de gotas de diâmetro entre 30 e 150 μm, em meio a uma fase aquosa contínua, por agitação vigorosa e na presença do agente de suspensão. Utiliza-se, ainda, um iniciador solúvel no monômero fazendo com que a reação ocorra dentro das gotas em suspensão, por um mecanismo de reações em cadeia via radicais livres. Essa reação é extremamente exotérmica. A temperatura de reação está na faixa de 50 a 70ºC, sendo este o principal parâmetro para a definição da massa molar da resina [5].

2.1.2 Estrutura e aspectos morfológicos da resina de suspensão

A Figura 2.1 apresenta a unidade repetitiva (mero) presente nas moléculas do PVC.

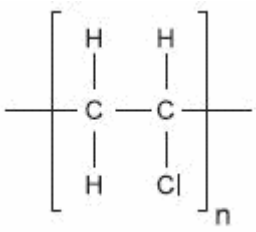


Figura 2.1 Unidade repetitiva da molécula de PVC.

A presença do átomo de cloro na estrutura do PVC o torna naturalmente resistente à propagação de chamas. Além disso, confere polaridade, que permite sua mistura com uma gama de aditivos muito maior que a de qualquer outro termoplástico, possibilitando a preparação de formulações com propriedades e características adequadas a cada aplicação [4].

As resinas de PVC obtidas pelo processo de polimerização em suspensão consistem em partículas com diâmetros na faixa de 50 a 200 μm. A Figura 2.2 apresenta uma micrografia da resina de PVC obtida pelo processo de suspensão [4].

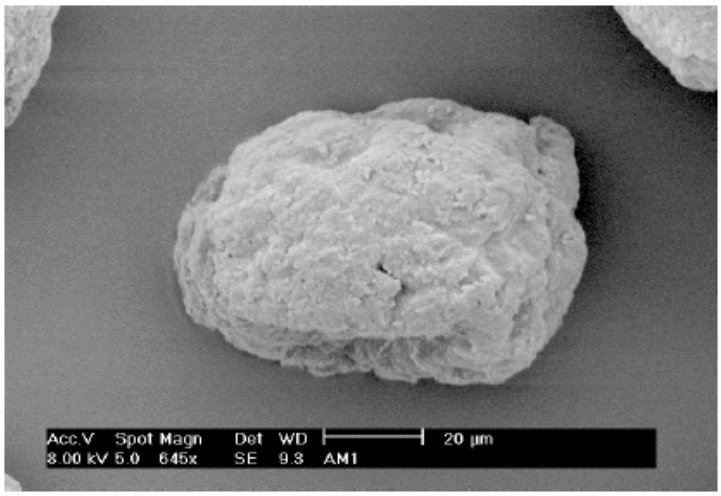


Figura 2.2 Microscopia eletrônica de varredura de uma resina de PVC obtida pelo processo de polimerização em suspensão. Aumento de 645x [4].

A Figura 2.3 apresenta uma partícula de PVC obtida pelo processo de suspensão, na qual a membrana apresenta aberturas que permitem acesso à estrutura interna da partícula. É possível observar os aglomerados de partículas primárias e os vazios responsáveis pela porosidade [4].

A formação de partículas primárias no processo de polimerização em suspensão é devida ao fato do PVC ser insolúvel em seu próprio monômero. O volume entre tais partículas primárias é o responsável pela porosidade da resina, tornando possível a incorporação de aditivos ao PVC [4].

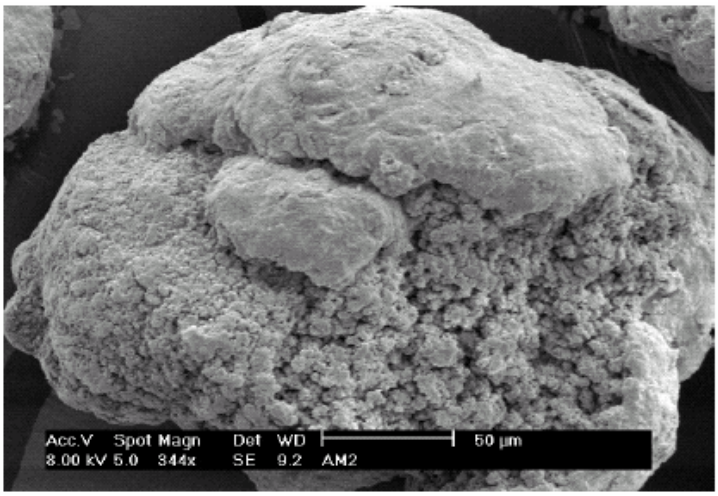


Figura 2.3 Observação da estrutura interna de uma partícula de PVC obtida pelo processo de polimerização em suspensão. Microscopia eletrônica de varredura com aumento de 344x [4].

O PVC é considerado um polímero amorfo ou de baixa cristalinidade (máximo de 15%), devido a disposição espacial randômica dos átomos de cloro na cadeia polimérica.

Os cristalitos de PVC são pequenos, em média com 0,7 nm (3 unidades repetitivas) na direção da cadeia, e são empacotados lateralmente em dimensões relativamente maiores, da ordem de 4,1 nm. A Figura 2.4 representa esquematicamente um cristalito de PVC.

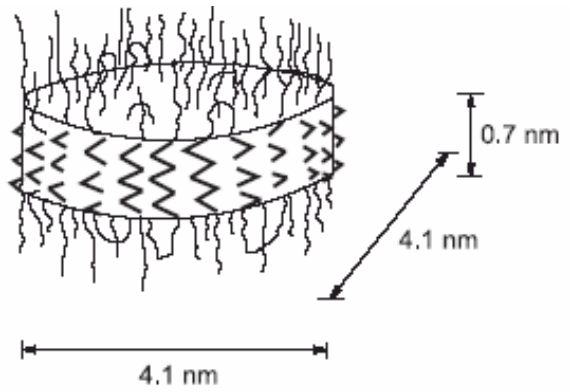


Figura 2.4 Representação esquemática de um cristalito de PVC [4].

A Tabela 2.1 apresenta um sumário das principais características que definem a morfologia do PVC obtida por polimerização em suspensão.

Tabela 2.1 Sumário da morfologia da resina de PVC obtida por polimerização em suspensão [4].

Espécie	**Ordem de grandeza**	**Descrição**
Gotas de monômero	100 μm de diâmetro	Monômero disperso na fase aquosa contínua durante a polimerização em suspensão.
Membrana pericelular	0,01 μm de espessura	Membrana presente na interface monômero-água, constituindo em um copolímero graftizado de PVC no dispersante (PVAL).
Partículas	100 μm de diâmetro	Pó de fluxo livre formado após a polimerização.
Membrana	1 μm de espessura	Estrutura que separa as partículas primárias do meio exterior, formada pela precipitação de PVC sobre a membrana pericelular.
Partículas primárias	1 μm de diâmetro	Formadas pela precipitação do polímero a partir do monômero durante a reação de polimerização.
Aglomerados de partículas primárias	10 μm de diâmetro	Formados durante a reação de polimerização pela adesão de partículas primárias.
Domínios	0,1 μm de diâmetro	Formadas a partir de condições especiais (precipitação da fase aquosa ou deformação a quente).
Cristalitos	0,01 μm de espaçamento	Moléculas de PVC empacotadas em meio à fase amorfa.
Cristalinidade secundária	0,01 μm de espaçamento	Cristalinidade formada a partir da fase amorfa e responsável pelo processo de gelificação/fusão

A Figura 2.5 representa esquematicamente as espécies mostradas na Tabela 2.1.

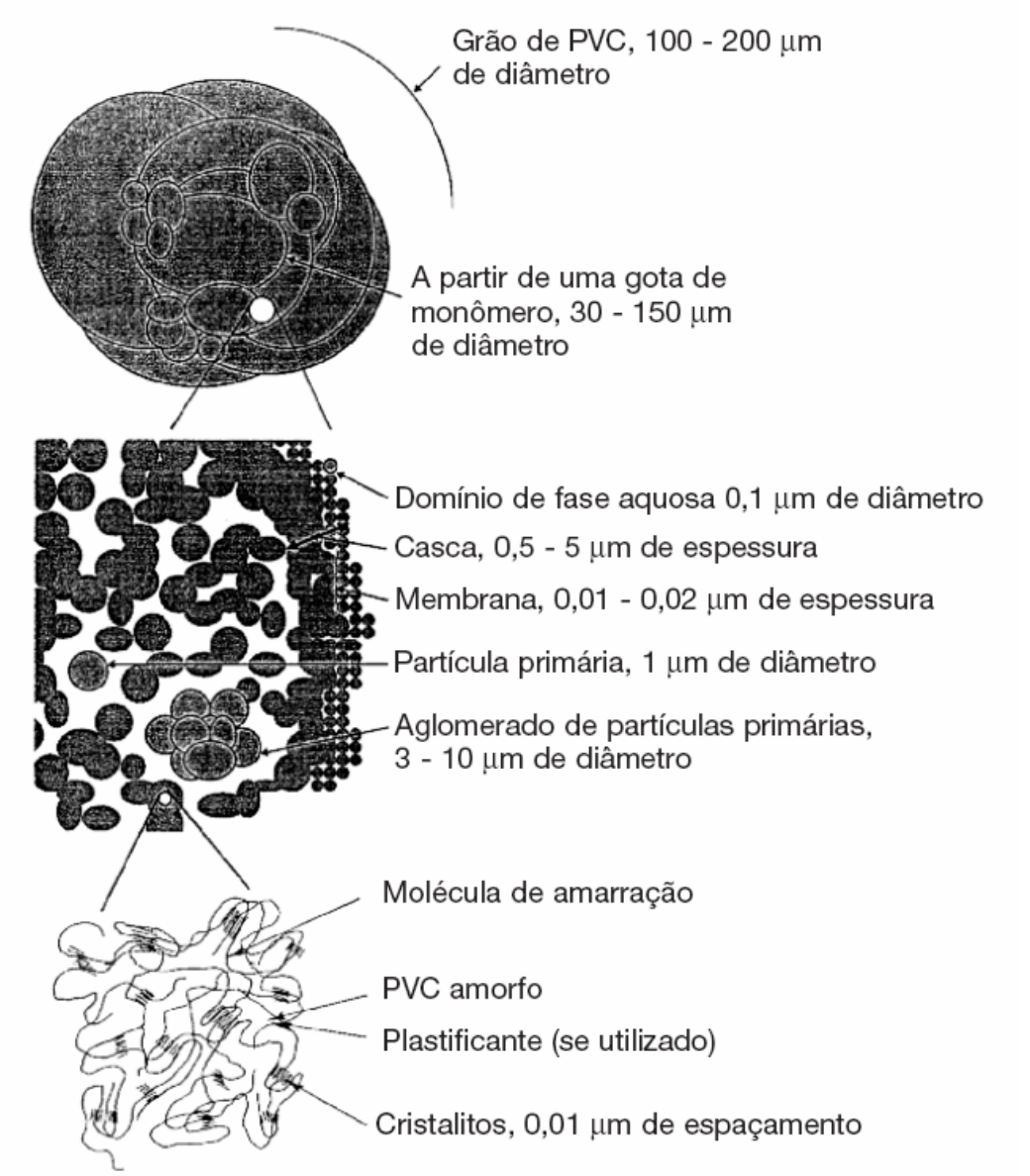


Figura 2.5 Representação esquemática das espécies presentes na morfologia de partícula de PVC obtida pelo processo de polimerização em suspensão [4].

2.1.3 Aditivação dos compostos de PVC

O PVC é susceptível a reações de degradação quando exposto ao calor, a agentes oxidantes e ao intemperismo, afetando suas propriedades durante o processamento e uso final [4]. A aditivação do PVC proporciona a obtenção de compostos que são possíveis de serem processados, possibilitando a obtenção de uma ampla gama de produtos com as características desejáveis para cada aplicação.

Os principais aditivos de processamento de PVC plastificado são descritos a seguir.

a) Estabilizantes térmicos: a exposição do polímero de PVC ao calor, radiação ultravioleta ou à radiação gama em determinados níveis de intensidade e tempo, pode causar a liberação de cloreto de hidrogênio (HCl), acompanhado da formação de seqüências poliênicas e ligações cruzadas na cadeia, resultando em um rápido processo de degradação (desidrocloração). Os estabilizantes térmicos atuam no composto de PVC capturando e estabilizando os íons cloretos formados durante o processamento, impedindo a propagação da reação e a conseqüente autocatálise do processo de degradação. Assim, os estabilizantes térmicos não atuam no sentido de impedir a degradação do PVC, mas controlam a formação de HCl, evitando que o processo de degradação atinja um estado que comprometa o desempenho do produto final [4, 60].

b) Plastificantes: devido à presença do átomo de cloro, altamente eletronegativo, a molécula de PVC possui ligações químicas fortemente eletronegativas nos átomos de hidrogênio, ligados ao mesmo átomo de carbono. A presença de tais dipolos ao longo da cadeia faz com que as moléculas de PVC sofram uma forte atração eletrostática umas pelas outras, resultando em maior rigidez e aumento da temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero. O plastificante pode reduzir a viscosidade do fundido, assim como a temperatura de transição vítrea, melhorando a processabilidade e aumentando a flexibilidade do polímero [4, 60].

2.2 Borracha nitrílica – NBR

A borracha nitrílica é um elastômero sintético e, de uma maneira geral, pode ser definida como sendo um copolímero de butadieno e de acrilonitrila insaturada. Esses elastômeros são obtidos através de copolimerização em emulsão de acrilonitrila e butadieno, formando copolímeros elastoméricos estatísticos butadieno – acrilonitrila (NBR). O polibutadieno pode ser obtido do petróleo e a poliacrilonitrila através do propileno, através da seguinte reação:

$$CH_2 = CH - CH_3 \;+\; NH_3 \;+\; 3/2\ O_2 \longrightarrow CH_2 = CH - CN \;+\; 3\ H_2O$$

A copolimerização é feita em emulsão e pode ser realizada a quente (50°C) ou a frio (5°C). Teoricamente, pode-se descrever a reação de copolimerização da seguinte forma:

$$_nCH_2 = CH - CH = CH_2 \;+\; _mCH_2 = CH - \longrightarrow \left[-(-CH_2 - CH{=}CH - CH_2 -)_n - (CH_2 - \underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}} -)_m - \right]$$

As borrachas polimerizadas a quente distinguem-se por melhores propriedades de adesão, flexibilidade e deformação permanente por compressão. Em contraposição, as borrachas obtidas em emulsão a frio apresentam melhores características físicas e são mais facilmente processáveis [6, 7].

A acrilonitrila, presente na estrutura do elastômero, é um monômero vinílico e é composto por dois carbonos onde o grupo ciano (C≡N) substitui um átomo de hidrogênio. O grupo ciano é altamente polar e responsável pela elevada resistência a óleos desses elastômeros. As massas molares dos monômeros de butadieno e acrilonitrila são muito próximas, fazendo com que a proporção em massa seja praticamente igual à proporção em número de moléculas para este elastômero [6, 7].

2.2.1 Propriedades da borracha nitrílica

As borrachas nitrílicas são amplamente utilizadas na indústria devido à excelente estabilidade química e térmica, notadamente pela sua resistência a óleos e solventes; esta resistência refere-se à capacidade do produto vulcanizado em conservar suas propriedades físicas/mecânicas originais, tais como módulo elástico, tensão de ruptura, resistência à abrasão e estabilidade dimensional, quando em contato com óleos e combustíveis de modo geral.

As propriedades da borracha nitrílica são diretamente afetadas por alguns fatores:

a) Teor de acrilonitrila: é responsável pelo caráter polar do elastômero estando diretamente relacionado com a miscibilidade de blendas poliméricas; o grupo nitrila, por ser polar, ainda confere boa resistência à óleos e aumenta a temperatura de transição vítrea (T_g) do elastômero. No copolímero, o teor de acrilonitrila é variável dentro de uma faixa de 15 a 45% e são expressos como baixo, alto e ultra-alto teor de acrilonitrila. A Figura 2.6 apresenta um diagrama da alteração das propriedades da borracha nitrílica com o teor de acrilonitrila.

Figura 2.6 Diagrama da alteração das propriedades da borracha nitrílica com o teor de acrilonitrila. Referências marcadas em azul correspondem a *grades* comerciais de NBR [8].

Os tipos ou *grades* de NBR são determinados pelo teor de acrilonitrila presente na sua composição. De maneira geral, quanto maior o teor de acrilonitrila, maior a resistência mecânica e a resistência a óleos e solventes, porém menor a elasticidade e a flexibilidade.

b) Massa Molar: quanto maior a massa molar do elastômero, melhores serão as características mecânicas do composto obtido, porém maiores as dificuldades de processamento, uma vez que a viscosidade do fundido aumenta com a massa molecular.

c) Agente de partição: NBR para incorporação em compostos de PVC são fornecidos em forma de pó, ao qual são incorporados agentes de partição (resina de PVC, carbonato de cálcio ou sílica) para evitar compactação do produto no transporte e armazenamento, além de garantir alta fluidez e livre escoamento [4]. O agente de partição facilita o processamento e auxilia no aumento na resistência à abrasão, além de diminuir a resistência a compressão.

2.2.2 Processo de vulcanização

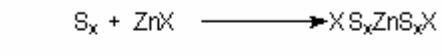
Vulcanização é a conversão de um polímero termoplástico elastomérico através de um processo químico de formação de ligações cruzadas, ou seja, um processo onde as cadeias moleculares, até então independentes, são unidas através de ligações químicas formando reticulados, que dão origem a uma rede tridimensional. Esse sistema estrutural permite manter ou incrementar o comportamento elástico borrachoso, diminuindo o escoamento plástico. O elastômero se torna insolúvel, mais resistente fisicamente num intervalo de temperatura maior que o da borracha não vulcanizada [9]. O processo de vulcanização estática, utilizado comercialmente desde a época de Charles Goodyear em 1839, requer a adição de calor e de agente de cura em

determinadas temperaturas (130 a 180°C) por um tempo específico para formar as ligações cruzadas entre as macromoléculas dos elastômeros durante processos de transformação como moldagem por compressão, por exemplo [2]. Dessa forma, o elastômero adquire resistência mecânica através do aumento do módulo de elasticidade, dureza, resistência à fadiga e abrasão [10].

2.2.2.1 Processo de vulcanização da NBR com enxofre

A indústria de elastômero normalmente utiliza processos de vulcanização empregando sistemas à base de enxofre. De modo geral, a presença de dupla ligação na unidade butadiênica da borracha nitrílica facilita a vulcanização com enxofre, mas também a torna susceptível à oxidação e ataque por ozônio. A borracha nitrílica normalmente é vulcanizada pelo sistema convencional enxofre/ativador. De maneira geral, a química de vulcanização da borracha nitrílica pode ser dividida em três etapas.

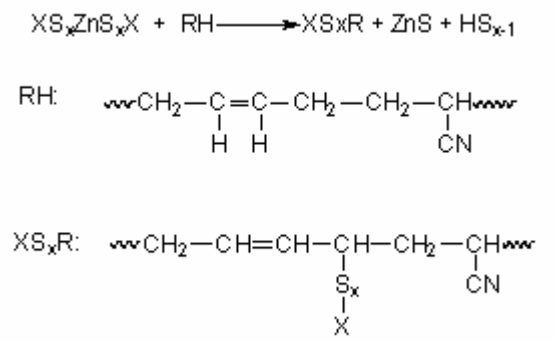
Primeiramente ocorre a reação entre o agente de cura e o ativador formando um sal de enxofre/ativador.



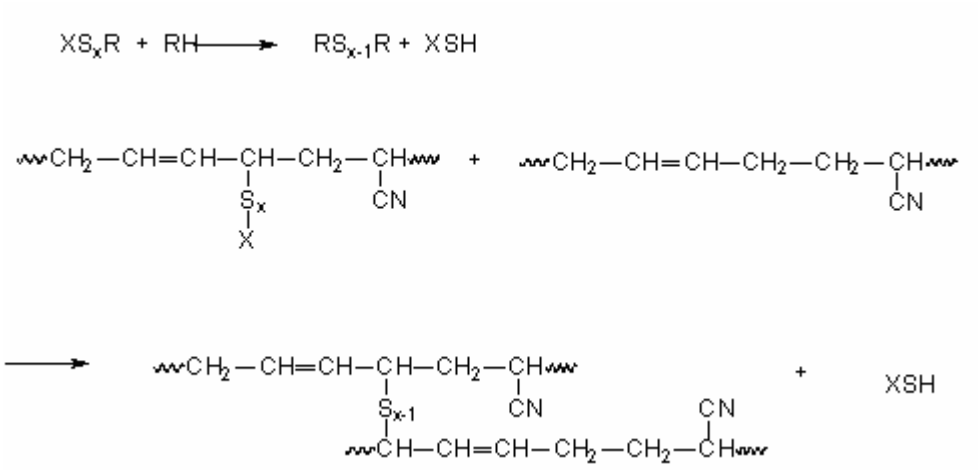
X = O, Cl, OH...

x = 8, 7, 6...

O sal de enxofre/ativador reage com o elastômero formando um intermediário.



O intermediário reage com outra molécula de borracha nitrílica formando as ligações cruzadas e ativador regenerado.



Para que ocorra o processo de vulcanização em elastômeros há a necessidade de aditivos com funções específicas, como aceleradores e iniciadores, denominados agentes de vulcanização.

Os agentes de vulcanização ou de cura são produtos químicos incorporados que promovem as ligações cruzadas entre as cadeias, quando o composto é aquecido numa temperatura apropriada, reagindo com o hidrogênio alílico do dieno. O enxofre (S) é o principal agente de vulcanização utilizado para a maioria dos elastômeros que contém um número de ligações duplas suficientes em suas moléculas.

Os aceleradores são componentes adicionados em pequenas quantidades com um agente de vulcanização para controlar o tempo e/ou

temperatura necessária para a vulcanização. Os aceleradores reduzem o tempo de vulcanização através do aumento da velocidade da reação entre o enxofre e o elastômero [11]. As classes de aceleradores mais importantes incluem as sulfenamidas, mercaptobenzotiazóis, tiurans e aminas. As formulações de elastômeros podem conter um ou a combinação de dois tipos de aceleradores. Normalmente utilizam-se aceleradores da classe dos benzotiazóis combinados com aceleradores da classe dos tiurans ou aminas em pequenas quantidades [12].

Os ativadores dos aceleradores são substâncias adicionadas em pequenas proporções que aumentam a ação efetiva dos aceleradores, sendo o mais comum o Óxido de Zinco e o Ácido Esteárico. Os sistemas de ativação aumentam a eficiência da reação de vulcanização, ativando o enxofre presente. A combinação de agentes de vulcanização (aceleradores e ativadores) aumenta a taxa de vulcanização e melhoram as condições de reticulação [13].

2.2.2.2 Processo de vulcanização com peróxido

Os peróxidos orgânicos são usados para vulcanizar elastômeros que são saturados ou não contêm qualquer grupo reativo capaz de formar ligações cruzadas. Este tipo de agente de vulcanização não participa da rede polimérica, mas produz radicais que formam ligações carbono-carbono com cadeias adjacentes do polímero. Os peróxidos reagem mais rapidamente com outros componentes do composto elastomérico do que os sistemas convencionais de vulcanização com enxofre, o que restringe o uso, por exemplo, de óleos e antioxidantes [11, 14].

Os peróxidos orgânicos se decompõem à temperatura de vulcanização e formam radicais livres, os quais reagem com átomos de hidrogênio das cadeias poliméricas, formando radicais poliméricos. Os radicais poliméricos próximos entre si reagem formando ligações cruzadas carbono-carbono. Ao contrário do enxofre, os peróxidos orgânicos não participam da rede polimérica. O

vulcanizado produzido por peróxido possui boas propriedades de resistência ao calor [11, 14].

2.3 Processo de 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 borracha reticulada dispersa numa matriz termoplástica. A matriz termoplástica confere a estes materiais processabilidade, enquanto que a borracha lhe confere propriedades elastoméricas [9, 15, 16].

Um grande número de elastômeros e termoplásticos podem ser combinados para produzir os termoplásticos vulcanizados, incluindo as blendas NBR/Poliamidas, PP/EPDM e PVC/NBR [16]; no entanto, nem todas as combinações promovem a obtenção de blendas com uso tecnológico. De maneira geral, melhores resultados são obtidos quando as energias superficiais do termoplástico e do elastômero são similares, com baixo grau de enroscos moleculares na fase elastomérica e cristalinidade de pelo menos 15% na matriz termoplástica [16].

Um fator importante para a obtenção dos termoplásticos vulcanizados é a temperatura de processamento que deve ser suficientemente elevada para fundir a resina termoplástica e, ao mesmo tempo, induzir a reação de formação de ligações cruzadas [16].

A morfologia de blendas obtidas através de vulcanização dinâmica apresenta características bastante particulares. A Figura 2.7 apresenta um esquema da morfologia da blenda PP/EPDM obtida por vulcanização dinâmica onde observa-se que as partículas elastoméricas estão dispersas na matriz

termoplástica e ocorre a formação de ligações cruzadas apenas no interior da fase elastomérica [16].

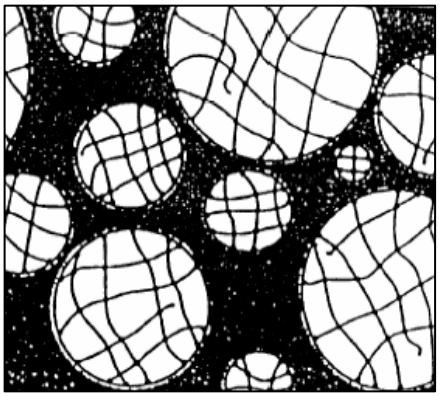


Figura 2.7 Esquema da morfologia de formação de ligações cruzadas na blenda PP/EPDM obtida por vulcanização dinâmica [16].

2.4 Técnicas de caracterização de elastômeros

2.4.1 Reometria de disco oscilatório

Esta técnica determina os parâmetros de vulcanização dos elastômeros. Neste ensaio, a amostra é mantida numa cavidade fechada sob pressão e alta temperatura, simulando a vulcanização e envolve um disco bicônico que oscila com pequeno arco. Esta ação exerce uma deformação cisalhante de forma que a força é proporcional à rigidez da amostra na amplitude máxima de deslocamento (torque). A medida que a vulcanização ocorre, a viscosidade aumenta até atingir um valor máximo ou um valor de equilíbrio [9].

A Figura 2.8 apresenta um reograma onde é possível examinar a cinética de reação do processo de vulcanização, o que abrange a determinação do tempo de indução (t_{s2}), torque mínimo (ML), torque máximo (MHF), torque máximo de reversão (MHR) e o tempo necessário para 90% do MHF (t_{90}).

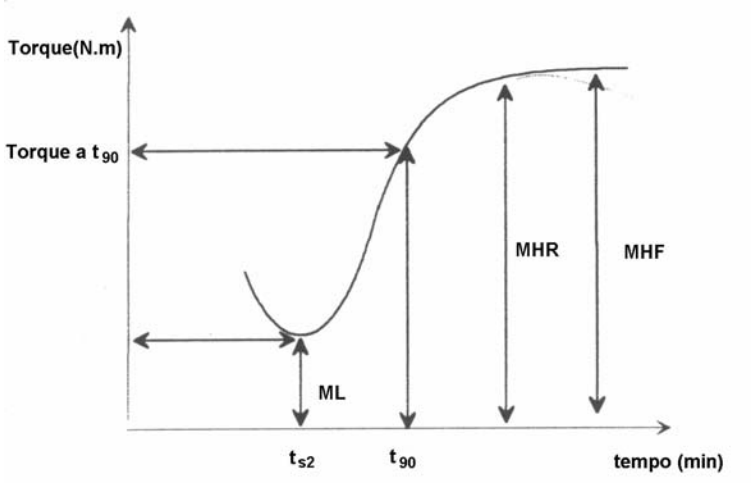


Figura 2.8 Curva típica de uma análise por Reômetro de disco oscilatório.

O t_{90} determina o tempo de vulcanização para preparação do vulcanizado e corresponde ao melhor valor de resistência a tração associado ao melhor alongamento.

2.4.2 Viscosidade Mooney

A viscosidade Mooney é um parâmetro utilizado no controle operacional do processo de produção de elastômeros. Este parâmetro é estimado a partir de um processo de deformação irrecuperável, viscoso ou plástico, através de escoamento dependente do tempo.

O viscosímetro Mooney determina a viscosidade do elastômero puro e/ou da composição não vulcanizada, em função da resistência ao cisalhamento e consiste essencialmente de um rotor de metal que gira a uma velocidade de 2 rpm, como indicado na Figura 2.9 [17].

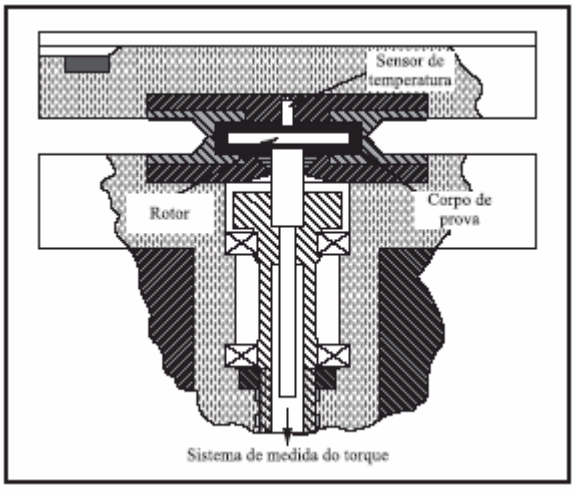


Figura 2.9 Esquema da cavidade de teste do viscosímetro Mooney [17].

2.4.3 Deformação permanente à compressão (DCP)

Deformação permanente à compressão (DCP) ou *compression set* é utilizada para determinar a habilidade dos materiais elastoméricos em manter as propriedades elásticas após uma tensão compressiva, medindo a deformação permanente por um determinado período de tempo [18].

A Figura 2.10 apresenta o sistema utilizado no ensaio de *compression set* conforme a norma ASTM D-395 método B [19]. Neste dispositivo a amostra é comprimida à 25% de sua altura inicial durante 2 horas e após este tempo o dispositivo com a amostra deve ser colocado em estufa à 100°C por 22 horas

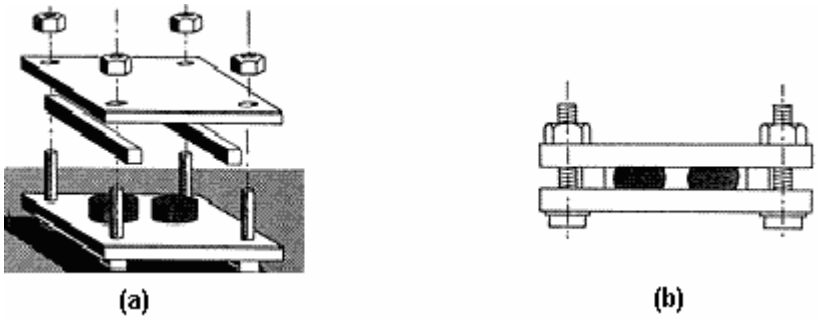


Figura 2.10 Sistema utilizado no ensaio de *compression set*: (a) vista lateral e (b) vista frontal [19].

.

2.4.4 Inchamento em solvente: Parâmetros de solubilidade (δ) e de interação polímero-solvente (χ)

Os parâmetros de solubilidade (δ) e de interação polímero-solvente (χ) são variáveis termodinâmicas de especial interesse na caracterização de sistemas poliméricos tendo em vista que o seu conhecimento permite a determinação da densidade de ligações cruzadas (υ) em redes poliméricas simples ou interpenetrantes. O método universalmente adotado para esta determinação baseia-se na teoria de Flory-Renher e utiliza os dados de inchamento de solventes [20].

A relação de Flory-Renher origina-se da combinação da teoria de Flory-Huggins para misturas polímero-solvente com a teoria da mecânica estatística para a variação da energia livre provocada pelo inchamento. [20-23]

O parâmetro de interação desempenha um papel importante na teoria de soluções de polímeros. Fornece uma medida da afinidade termodinâmica de um solvente por um polímero, ou uma medida da qualidade do solvente. Quanto menor o valor de χ, melhor será esse solvente termodinamicamente. Baseado nos valores de χ, os solventes podem ser classificados como: solvente ideal (condição teta, θ, onde χ = ½), bom solvente (χ < ½) e mau solvente (χ > ½). A teoria original de Flory-Huggins assume que χ não deve variar com a massa molar e concentração do polímero. Contudo, descobriu-se que χ depende destas variáveis [22]. De acordo com a teoria de Flory-Huggins, χ é inversamente proporcional à temperatura, sendo apresentação na equação 2.1.

$$\chi_{1,2} = \left(\frac{V_1}{R.T} \right).\left(\delta_1 - \delta_2\right)^2 \qquad (2.1)$$

onde V_1 é o volume molar do solvente puro, R é a constante dos gases, T é a temperatura absoluta, δ_1 é o parâmetro de solubilidade do solvente e δ_2 é o parâmetro de solubilidade do elastômero.

A teoria de Flory-Renher relaciona o inchamento em solventes com a densidade de ligações cruzadas em sistemas onde estas se movem simultaneamente e com a mesma velocidade durante o inchamento da amostra, apresentada na equação 2.2 [22].

$$\upsilon = \frac{-\left[\ln(1-V_r)+V_r+\chi.V_r^{\,2}\right]}{\rho.V_1\left(V_r^{\frac{1}{3}}-\frac{V_r}{2}\right)} \qquad (2.2)$$

onde υ é a densidade de ligações cruzadas, que corresponde ao número de cadeias efetivo por unidades de volume e é igual a $\frac{\rho}{\bar{M}\,c}$, onde ρ é a densidade do polímero, e $\bar{M}\,c$ é a massa molar média entre pontos de entrecruzamento. V_r é o volume reduzido (volume da amostra seca/volume da amostra inchada) e V_1 é o volume molar do solvente puro.

2.4.5 Grau de cura

As reações de vulcanização, a exemplo da polimerização, podem ser de adição e de condensação. O grau de cura (ou de vulcanização) pode ser avaliado por calorimetria exploratória diferencial (DSC), determinando-se a entalpia de cura total ($\Delta H_{\text{cura total}}$), ou seja, da amostra não-curada, e da cura residual ($\Delta H_{\text{cura residual}}$) da amostra parcialmente curada e obtida pela equação 2.3 [24].

$$Grau\ de\ cura\ (\%) = \left[1 - \frac{\Delta H_{cura\ residual}}{\Delta H_{cura\ total}}\right].100 \qquad (2.3)$$

A Figura 2.11 exemplifica o emprego da técnica DSC na determinação do grau de cura. A reação de vulcanização é exotérmica. Quanto maior o grau de cura menor será a área do pico exotérmico. No caso da Figura 2.11 o aumento do tempo de mistura proporcionou um aumento na formação de ligações cruzadas, notadamente pela diminuição dos picos exotérmicos [25, 26].

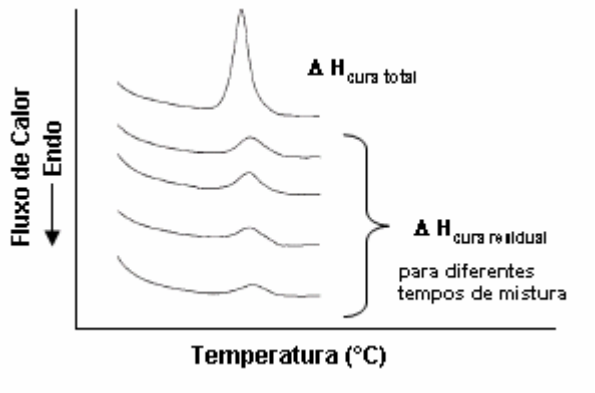


Figura 2.11 Curvas de DSC de vulcanização térmica residual de amostras parcialmente vulcanizadas [25].

2.5 Blendas Poliméricas

Nas últimas décadas, a busca de novos materiais com propriedades específicas a cada aplicação e comercialmente viáveis tem despertado grande interesse de pesquisadores. As blendas poliméricas têm se mostrado uma excelente alternativa, uma vez que as propriedades físicas e químicas podem ser alteradas possibilitando a obtenção de materiais poliméricos para uma ampla gama de aplicações, com uma relação custo/desempenho adequada [3].

Blendas poliméricas são sistemas poliméricos originários da mistura física de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros, sem que haja um elevado grau de reações químicas entre eles. Para ser considerado uma blenda, os compostos devem ter concentração acima de 2% em massa do segundo componente [27].

2.5.1 Métodos de obtenção de blendas poliméricas

Uma classificação de blendas poliméricas pode ser feita através dos métodos de obtenção, havendo, dessa forma, três tipos de blendas: por solução, por reticulados poliméricos interpenetrantes (IPN) e por mistura mecânica no estado fundido [3, 27, 28].

As blendas por solução são obtidas através da preparação de soluções individuais de cada polímero em um solvente comum, com posterior mistura das soluções nas proporções desejadas. O aquecimento pode ser utilizado para aumentar o grau de solubilidade dos componentes individuais ou da mistura. A etapa mais importante é a evaporação do solvente, que normalmente é feita através da formação de um filme e posterior evaporação a temperatura ambiente, em estufa ou sob vácuo. Esse tipo de blenda é de baixa produtividade e geralmente são desenvolvidas em laboratórios [3, 27, 28].

As blendas por reticulado polimérico interpenetrante (IPN ou *interpenetrating polymer networks*) são obtidas por uma mistura polimérica onde os constituintes estão na forma de reticulados que se interpenetram e formam dois reticulados interpenetrantes, sem que haja qualquer tipo de reação química entre eles. Quando somente um dos constituintes está na forma reticulada, esses tipos de blendas são conhecidos como semi-IPNs, como exemplo a blenda PP/EPDM. Os IPNs são tipos especiais de blendas poliméricas e são utilizados para melhorar a interação entre fases e a compatibilidade de blendas por solução e por mistura mecânica [3, 27, 28].

As blendas por mistura mecânica no estado fundido ou *melt blending* são obtidas pela mistura dos componentes poliméricos em estado fundido ou amolecido. A mistura mecânica envolve aquecimento e alto cisalhamento; é o método mais utilizado industrialmente por razões econômicas e porque permite a mistura de polímeros em grande escala [3, 27, 28].

2.5.2 Estado de mistura de blendas poliméricas

Apenas a mistura entre os dois polímeros não garante a formação de uma blenda com as propriedades desejadas. Uma das características importantes a ser considerada em uma blenda é a miscibilidade ou grau de interação entre seus componentes, que corresponde ao nível de mistura molecular entre os dois polímeros ou fases constituintes do sistema [27, 28]. A miscibilidade ou o grau de interação entre as possíveis fases presentes no sistema determina direta ou indiretamente o comportamento do novo material desenvolvido.

As blendas são miscíveis quando os segmentos moleculares dos componentes poliméricos se misturam intimamente sem que haja qualquer segregação entre as moléculas; ou seja, são homogêneas em escala molecular. No caso de blendas imiscíveis há a formação de mais de uma fase, onde nenhuma molécula de uma fase se encontra intimamente ligada à fase vizinha [27, 28].

A compatibilidade é outro conceito importante, porém é mais relativo e abrangente. Em um sentido estritamente tecnológico, a compatibilidade é frequentemente utilizada para descrever se um resultado desejado ou benéfico ocorre quando dois materiais são combinados ao mesmo tempo.

Termodinamicamente, o comportamento de equilíbrio de fases em misturas é controlado pela energia livre de mistura, através da Equação de Energia Livre de Gibbs:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \tag{2.4}$$

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

Analisando a equação de energia livre de mistura, é possível obter três situações para sistemas poliméricos:

1. Se ΔG_m for maior que zero ($\Delta G_m > 0$) o sistema será imiscível, havendo duas ou mais fases presentes.

2. Se ΔG_m for igual a zero ($\Delta G_m = 0$) o sistema estará em equilíbrio dinâmico.

3. Se ΔG_m for menor que zero ($\Delta G_m < 0$) o sistema será miscível, constituído por uma única fase.

Para o que sistema seja miscível e estável, além de $\Delta G_m < 0$, deve satisfazer a relação:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_1^2}\right)_{T,P} > 0 \tag{2.5}$$

onde ϕ_i é a fração volumétrica do componente i. Esta relação assegura a estabilidade contra a segregação de fases.

A energia livre de mistura é dependente da temperatura e da composição. A Figura 2.12 mostra esta dependência em três temperaturas.

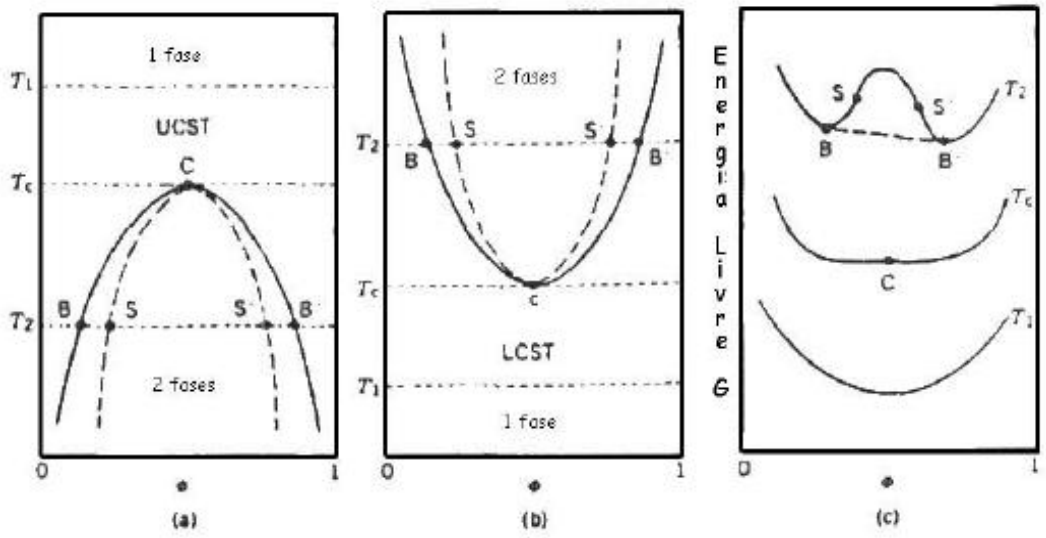


Figura 2.12 Diagrama de fases para misturas: (a) UCST, (b) LCST e (c) dependência da energia livre de mistura com a composição para as temperaturas acima e abaixo do valor crítico [29].

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

Em T_2, a segunda condição (equação 2.5) 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 2.12(a), $T_1 > T_2$, e T_c é a temperatura crítica máxima de solução (UCST); na Figura 2.12(b), $T_2 > T_1$ e T_c é uma temperatura crítica mínima de solução (LCST). O intervalo de todos os pontos entre *B* e *B'* é uma curva binodal. Os pontos de inflexão *S* e *S'* na curva de energia livre para T_2 definem uma curva espinodal. A curva binodal define o comportamento de equilíbrio de fases, enquanto que a curva espinodal está relacionada com mecanismo e cinética de processos de separação de fases [29].

Quanto à formação da morfologia, o mecanismo binodal, ou seja nucleação e crescimento de uma das fases, 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 [29]. Para uma mistura de polímeros, ΔG_m depende essencialmente de ΔH_m, que por sua vez depende da interação molecular e ΔS_m torna-se muito pequeno para mistura de líquidos com elevada massa molar. Assim, quanto maior for a interação entre os polímeros mais ΔH_m se aproximará de zero, tornando ΔG_m sempre negativo, ou seja, a blenda será sempre miscível.

Blendas PVC/NBR possuem uma particularidade devido à presença da acrilonitrila da borracha nitrílica. A interação molecular da blenda PVC/NBR aumenta a medida que o conteúdo de AN aumenta na composição de NBR. As blendas poliméricas imiscíveis podem apresentar diferentes tipos de morfologias de fases, entre elas, uma fase dispersa numa matriz contínua ou ambas as fases simultaneamente contínuas, conhecida como morfologia co-contínua [30].

A morfologia de blendas poliméricas é afetada por diversos fatores (tamanho, forma e teor da fase dispersa; condições de processamento; entre outros), e uma maneira de compreender a morfologia gerada é através da correlação desta com o comportamento reológico das blendas [3].

2.5.3 Microrreologia de blendas poliméricas

A microrreologia é uma área da reologia que tem como objetivo correlacionar as propriedades reológicas macroscópicas, de componentes individuais e de um sistema disperso, como viscosidade e elasticidade, com uma descrição detalhada de mudanças em elementos de volume durante o fluxo. Dessa forma, é possível correlacionar as características reológicas da mistura com a morfologia final da blenda [3, 27, 28].

Taylor citado por Utraki [31] estendeu as pesquisas de Einstein sobre a deformação e quebra da gota de líquidos em meios líquidos. Uma forma de compreender o comportamento sob 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 2.13 apresenta a deformação de uma gota segundo a teoria de Taylor.

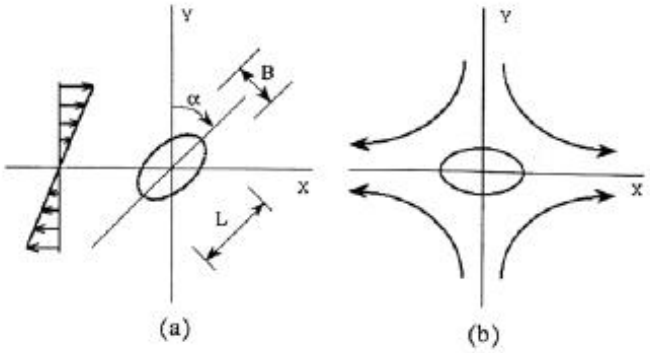


Figura 2.13 Esquema da deformação de gotas (a) em fluxo cisalhante uniforme e (b) em campos de fluxo hiperbólicos planos [28].

Taylor observou que a baixas taxas de deformação, em ambos os campos de fluxo, há deformação da gota esférica. O comportamento das gotas é influenciado por dois fatores: razão de viscosidade e número de capilar.

1. Razão de viscosidade (λ) entre a gota dispersa e a matriz, é dada por $\lambda = \frac{\eta_d}{\eta_m}$, onde η_d e η_m são as viscosidades da fase dispersa e da matriz, respectivamente;

2. Número de capilar (*k*) é dado por $k = \frac{\sigma.d}{\upsilon_{12}}$, onde σ (= $\eta_m \dot{\gamma}$) é a tensão de cisalhamento local, $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento, *d* é o diâmetro da gota e ν é a tensão interfacial [1, 31].

Em condições de baixas taxas de cisalhamento, a deformabilidade (*D*) e o ângulo de orientação (α) da gota podem ser dados, respectivamente, pelas equações 2.6 e 2.7.

$$D = \frac{(L-B)}{(L+B)} \approx E = \frac{\sigma_{12} d}{\upsilon} \frac{(19\lambda + 16)}{(16\lambda + 16)} \tag{2.6}$$

$$\alpha = \frac{\pi}{4} \tag{2.7}$$

onde B e L são a largura e o comprimento do esferóide apresentado na Figura 2.13; *E* é um número adimensional.

Para pequenas deformações, a condição crítica para a quebra de uma gota aproximadamente esférica é $E \geq 1$.

Muitos trabalhos foram desenvolvidos correlacionando a razão de viscosidade com o fenômeno de quebra de gotas dispersas. Com base em trabalhos anteriores de Taylor, Rumsheidt e Mason definiram quatro regiões de deformabilidade da gota, seguindo a razão de viscosidades:

1. Para $\lambda < 0{,}2$, pequenas gotas são desprendidas das duas pontas da gota original que assumiu a forma sigmoidal durante a mistura inicial.

2. Para $0{,}2 < \lambda < 0{,}7$, a relação de Taylor D é obedecida.

3. Para $0{,}7 < \lambda < 3{,}7$, a gota se alongaria em fibrila, que podem romper por mecanismos de instabilidade capilar.

4. Para $\lambda > 3{,}7$, a gota se deforma em elipsóides, porém não rompe, por mais alta que seja a taxa de cisalhamento.

Contudo, o uso da teoria de Taylor em blendas poliméricas imiscíveis é falho, uma vez que não considera o efeito da coalescência das gotas, condições não isotérmicas e, principalmente, efeitos não-Newtonianos, como efeitos elásticos em cisalhamento.

Tomotika citado por Utraki [31] 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 fluído Newtoniano. A Figura 2.14 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).

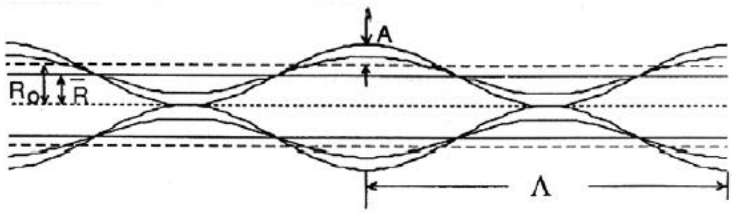


Figura 2.14 Instabilidade senoidal da fibrila [31].

O raio médio da fibrila ($\bar{R}$) é dado por:

$$\bar{R} = \left[\frac{\left(R_0^2 - A^2\right)}{2}\right]^{\frac{1}{2}} \tag{2.8}$$

A teoria de Rayleigh, por sua vez, é descrita por:

$$R_{(z)} = \bar{R} + A.\sin\left(\frac{2\pi z}{\Lambda}\right) \tag{2.9}$$

A Figura 2.14 mostra que, 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.

Prabodh e Stroeve citados por Utraki [31] observaram que, durante o cisalhamento, algumas gotas são largamente estendidas e a quebra somente ocorre quando o fluxo é parado.

Van Oene citado por Utraki [31] estudou o mecanismo de formação de duas fases em uma mistura de dois fluídos viscoelásticos e, concluiu que, a elasticidade dos líquidos possui um papel importante na deformabilidade das gotas.

Através dos trabalhos citados por Utracki, pode-se concluir que o comportamento microrreológico de um sistema de líquidos Newtonianos bifásicos auxilia na compreensão do processo de deformação e quebra de gotas durante o processamento.

Nos estágios iniciais de mistura ocorre a fusão dos componentes poliméricos macroscópicos, tornando uma mistura de líquidos, enquanto a deformação viscosa é imposta na mistura fundida pela rotação dos rotores (ou de uma rosca no caso do processo por extrusão) [32].

Durante a fusão, as partículas de polímeros constituem um leito sólido pela interface sólido/fundido e emerge no modelo de fluxo fundido [33].

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. Uma justificativa para tal fenômeno é o efeito da coalescência, gerado pela colisão das gotas da fase dispersa durante a mistura no estado fundido.

Tokita citado por Utraki [31] sugeriu que o diâmetro final de equilíbrio da gota na mistura é definido pela relação entre as taxas de cominuição e de coalescência das gotas da fase dispersa. Uma maneira de se calcular as taxas

de quebra das partículas ($K_{cominuição}$) e da coalescência ($K_{coalescência}$) é através das seguintes equações:

$$K_{cominuição} = \frac{\eta_d \dot{\gamma}^2}{E_{DK} + 6\frac{\upsilon}{d}} \tag{2.10}$$

$$K_{coalescência} = \frac{4}{\pi} P_r \phi_d \dot{\gamma} \tag{2.11}$$

onde, η_d é a viscosidade da fase dispersa, $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento, E_{DK} é a energia para romper a partícula, ν é a tensão interfacial, d é diâmetro da partícula, P_r é a probabilidade de colisão e ϕ_d é a fração volumétrica da fase dispersa.

Na condição de equilíbrio, ou seja, $K_{cominuição} = K_{coalescência}$, obtêm-se o diâmetro de equilíbrio da partícula (d_{eq}):

$$d_{eq} = \frac{24 P_r \upsilon}{\pi} \left(\frac{\phi_d}{\eta_d \dot{\gamma} - E_{DK} \frac{4}{\pi} P_r \phi_d} \right) \tag{2.12}$$

Essa equação mostra que o diâmetro de equilíbrio da gota (d_{eq}) aumenta com a concentração e com o coeficiente de tensão interfacial (ν) e diminui com a tensão de cisalhamento (σ).

Foram desenvolvidas outras teorias para explicar o efeito da cominuição e coalescência, no entanto, estas informações são de pouco uso direto para prever o desenvolvimento de morfologia de blendas poliméricas durante a mistura; porém auxiliam na compreensão do estudo do desenvolvimento morfológico.

2.6 Blendas PVC/NBR convencionais

Em blendas poliméricas PVC/NBR, a borracha nitrílica promove melhoria na resistência ao ozônio, envelhecimento e resistência química do PVC, enquanto que o PVC melhora as propriedades de abrasão, rasgamento e tração e as propriedades do extrudado da blenda da NBR [34].

2.6.1 Estado de mistura das blendas PVC/NBR

O estado de mistura de sistemas PVC/NBR está diretamente relacionado ao teor de acrilonitrila da borracha nitrílica.

Liu e colaboradores [35, 36] estudaram a influência da adesão interfacial na tenacidade sob impacto de blendas PVC/NBR (50/50). Observaram que aumentando o teor de acrilonitrila na NBR de 18 para 26 % (em massa), a adesão interfacial entre PVC e NBR aumentou e o tamanho de partículas de borracha na matriz diminuiu. Esses estudos mostraram que a interação molecular entre PVC e NBR aumenta com o teor de acrilonitrila do NBR, melhorando, conseqüentemente, adesão interfacial e, por conseqüência, obtiveram um aumento significativo na tenacidade.

Wang e colaboradores [37], por sua vez, estudaram a utilização de pós-ultrafinos de borracha vulcanizada (UFPR) para desenvolver composto de PVC rígido com elevada tenacidade e resistência ao calor. O teor de NBR utilizado foi de 7 % (em massa). Os estudos mostraram que PVC e NBR são compatíveis e a compatibilidade aumenta com o teor de acrilonitrila da NBR, sendo que os resultados foram otimizados para teor de 33% de acrilonitrila. Com esse teor, observa-se aumento do grau de miscibilidade da blenda PVC/NBR, o que influencia nas propriedades de resistência à tração e ao impacto, notadamente pelo aumento da adesão interfacial entre as fases.

Manoj e colaboradores [38, 39] observaram que a miscibilidade da blenda PVC/NBR depende do teor de AN da borracha nitrílica. Em seu trabalho

mostrou que a blenda PVC/NBR (50/50) pode ser descrita como miscível, parcialmente miscível ou imiscível, dependendo do método de preparação da blenda, do teor de AN da NBR e das condições de mistura. Através de análises por DSC (Calorimetria exploratória diferencial) observaram que blendas PVC/NBR (50/50) com teor de AN entre 23 e 45% apresentaram apenas uma transição vítrea, considerando-as miscíveis. Matsuo citado por Manoj [40], no entanto, descreve que esse tipo de blenda é considerado como “quase-homogênea” ou “parcialmente miscível”.

Sen e Mukherjee [40] descreveram a miscibilidade da blenda PVC/NBR em termos termodinâmicos e observaram que a blenda PVC/NBR (50/50) com teor de 34% de AN apresentou apenas uma transição vítrea, sendo, portanto, considerada miscível.

Huang [41], por sua vez, conclui em seu estudo que blendas PVC/NBR (50/50) com teor de 34% de AN são consideradas “quase-miscíveis”.

Pena e colaboradores [42] observaram que a blenda PVC/NBR é miscível quando há um teor de 29,60% de AN na NBR em blendas com até 30% (em massa) de NBR em PVC, sendo que a miscibilidade da blenda depende da composição e do teor de acrilonitrila na NBR.

Através desses diversos estudos, pode-se observar que há uma discordância ao se determinar qual a proporção de NBR e o teor de acrilonitrila em blendas PVC/NBR em que a blenda polimérica será miscível.

O PVC e a NBR são polímeros polares. Verifica-se que o grau de miscibilidade aumenta com o teor de acrilonitrila na NBR, como conseqüência da polaridade, até um teor ótimo a partir da qual se observa o comprometimento das propriedades mecânicas, gerando blendas com morfologia de fases aglomeradas e heterogêneas. Dessa forma, o estudo da dispersão da fase borrachosa na matriz de PVC é muito importante para compreender as propriedades finais da blenda, como, por exemplo, o efeito da tenacidade através da atuação do mecanismo de deformação da blenda quando submetida ao ensaio de impacto.

2.6.2 Dispersão da fase elastomérica em blendas PVC/NBR

A incorporação de elastômero na matriz de PVC foi estudada por Kwak e Nakajima [43] que monitoraram o processo de mistura e homogeneização, em reômetro de torque, de NBR em uma blenda NBR/PVC, utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV), para determinados tempos de mistura.

Um esquema do misturador é apresentado na Figura 2.15. Há duas características geométricas no interior do misturador: (1) a zona de mistura entre as lâminas do rotor e as paredes da câmara e (2) a distância entre os dois rotores.

Na zona 1 (ou zona de mistura) o material se movimenta nas direções axial e lateral, resultando numa quebra longitudinal e sobreposição lateral. Uma mistura efetiva ocorre na zona de moagem, onde a tensão deformacional é grande. Nesta zona o material é deformado em pequena e grande escala (deformação elongacional).

Quando partes de NBR passam através da zona de moagem, estas sofrem grande deformação por cisalhamento, criando uma elevada tensão, atuando como transferidor de tensão dos rotores para as partículas de PVC. Este processo quebra as partículas de PVC que foram incorporadas na borracha.

Li e Chan [44] estudaram a dispersão da fase elastomérica em blendas PVC/NBR (90/10) para diferentes tipos de NBR, com variações nos teores de acrilonitrila (21, 33, 41 e 51%). Os resultados mostraram que, NBR com teor de 21% de acrilonitrila é imiscível com o PVC, uma vez que a blenda apresenta duas temperaturas de transição vítrea. A morfologia da blenda é pouco dispersa com partículas de borracha irregulares concentradas em determinadas regiões da amostra. Com o aumento do teor de acrilonitrila para 33%, observou-se um aumento do grau de miscibilidade e morfologia bem dispersa, com tamanho de partículas muito pequeno. Blendas PVC/NBR com teores superiores a 33% de acrilonitrila na NBR possuem interações mais fortes entre os componentes, entretanto o tamanho de partículas de borracha é

maior, o que dificulta a dispersão desta fase na matriz.Blendas com 33% de acrilonitrila da borracha nitrílica apresentaram melhor dispersão da fase elastomérica e maior compatibilidade com o PVC que os demais tipos de NBR estudados.

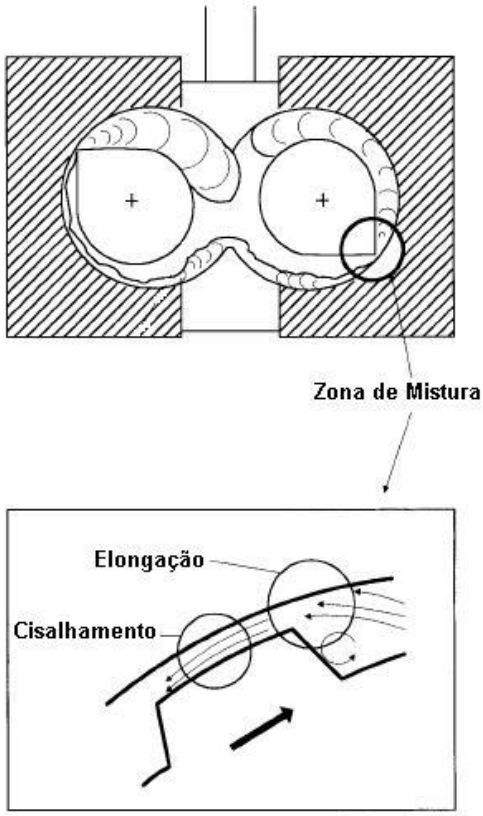


Figura 2.15 Esquema da deformação e do comportamento do material no interior do misturador [43].

Liu e colaboradores [45-48] publicaram uma série de trabalhos que correlacionam os parâmetros morfológicos de blendas poliméricas binárias, principalmente do sistema PVC/NBR. Segundo Liu [45], no caso da blenda PVC/NBR, esta deverá apresentar, no mínimo, duas fases distintas: a fase matriz e a fase dispersa. Geralmente, as partículas da fase dispersa estão distribuídas de forma randômica, ou ao acaso, na matriz.

Para a maioria dos sistemas poliméricos bifásicos, a distribuição de tamanho de partículas da fase dispersa é dada por uma distribuição estatística normal. Para sistemas polidispersos, a configuração das partículas da matriz

polimérica, ou seja, a maneira como estão dispersas nesta matriz, pode ser expressa pela seguinte equação, desenvolvida por Liu:

$$T(d,\omega,\phi) = d\left[\left(\frac{\pi}{6\phi}\right)^{\frac{1}{3}} \exp\left(1{,}5\ln^2\omega\right) - \exp\left(0{,}5\ln^2\omega\right)\right] \qquad (2.13)$$

onde *T* é a configuração das partículas da matriz, *d* é o tamanho das partículas, Φ é a fração volumétrica de partículas e ω é a distribuição do tamanho das partículas. Os parâmetros *d,* Φ*,* e ω são obtidos experimentalmente.

De acordo com a proposta de Liu [45], a equação desenvolvida pode ser utilizada para o sistema PVC/NBR. A equação prediz que a distância entre as partículas (representado por *T*) aumenta com o tamanho e distribuição de tamanho das partículas e com a diminuição da fração volumétrica das partículas, sendo que o efeito da distribuição do tamanho de partículas é um fator determinante para a tenacificação desses sistemas, por exemplo.

Segundo Liu [46], para blendas PVC/elastômeros existem três estados de dispersão da fase elastomérica. A Figura 2.16 apresenta um esquema da dispersão da fase elastomérica na matriz de PVC.

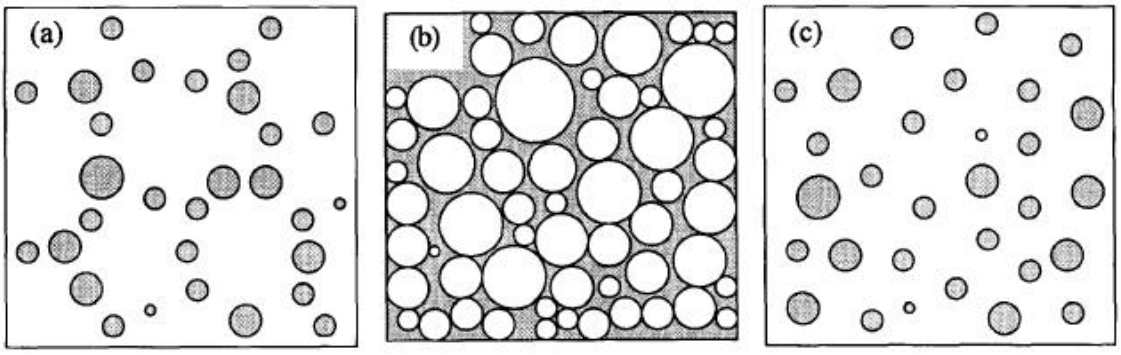


Figura 2.16 Esquema da dispersão da fase elastomérica em blendas PVC/borracha: (a) "*pseudo-network*", (b) "*network*" e (c) partículas bem dispersas [46].

A morfologia “*pseudo-network*” é caracterizada por partículas de elastômero randomicamente dispersas entre as partículas primárias de PVC, tendo como exemplos deste estado as blendas PVC/ABS e PVC/MBS. Na morfologia “*network*” há duas fases contínuas e as partículas primárias de PVC estão principalmente na forma de estrutura particulada. Essa morfologia é típica de sistemas PVC/NBR. Uma morfologia com partículas bem dispersas é a mais desejada em blendas poliméricas uma vez que proporcionam aumento efetivo de algumas propriedades, tais como resistência à tração e tenacidade sob impacto, por exemplo [46].

De acordo com Liu [45], a morfologia “*pseudo-network*”, apresentada na Figura 2.17, é formada por duas fases: (1) bandas “*pseudo-network*”, que contém partículas de elastômero uniformemente dispersas na banda e PVC fundido, e (2) centro “*pseudo-network*” que consiste de partículas primárias de PVC.

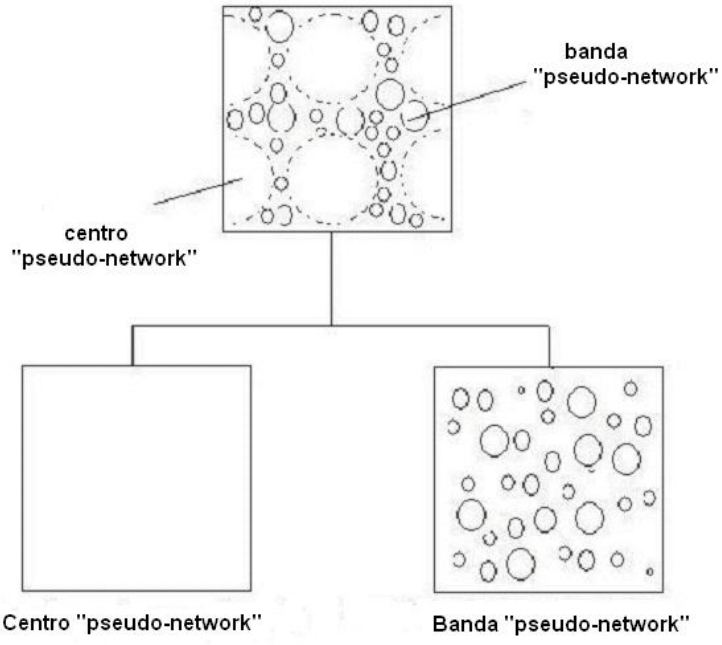


Figura 2.17 Esquema da morfologia “*pseudo-network*” [46].

Em morfologia de partículas bem dispersas, o aumento da fração volumétrica do elastômero gera aumento no tamanho médio das partículas. Tal

fator é crítico uma vez que as propriedades das blendas poliméricas são amplamente afetadas pelo tamanho médio e distribuição das partículas da fase dispersa [46].

Estudos de Liu [35, 36, 45-48] mostraram que a compatibilidade das fases PVC e NBR aumenta com a porcentagem de acrilonitrila da borracha nitrílica, havendo um teor ótimo na qual há melhoras significativas nas propriedades mecânicas. A morfologia "*pseudo-network*" promoveu melhoras quantitativas na resistência ao impacto quando comparada à morfologia de partículas bem dispersa.

A dispersão da fase elastomérica depende de muitos fatores como concentração da fase elastomérica, tamanho e distribuição de tamanho das partículas e fração volumétrica da fase dispersa. De maneira geral, aumentando-se a concentração da fase elastomérica observa-se uma diminuição do módulo elástico e da resistência à tração. Dessa forma, dependendo da aplicação da blenda PVC/NBR deve-se relacionar tais fatores para que se obtenha a otimização das propriedades.

2.7 Formação de ligações cruzadas *in situ* em sistemas com PVC

A grande maioria dos estudos em blendas PVC/NBR [35-48] utiliza a borracha nitrílica não-vulcanizada em suas composições, porém é crescente o número de publicações que estudam a formação de ligações cruzadas *in situ* em sistemas com PVC.

A formação de ligações cruzadas *in situ* de NBR pode ser obtida através da adição de iniciadores, aceleradores e agentes de cura durante o processamento do sistema, e pode gerar algumas vantagens nas propriedades de blendas PVC/NBR, como melhoria da adesão interfacial entre a matriz e a fase dispersa, por exemplo.

Há poucas informações sobre a formação de ligações cruzadas *in situ* de NBR em blendas PVC/NBR. Alguns sistemas com PVC foram estudados e

servirão de base para melhor compreender o processo de vulcanização *in situ* do sistema PVC/NBR.

Fang e colaboradores [49] estudaram blendas de PVC/PEAD em que ocorreu vulcanização *in situ* com adição de peróxido de dicumila como iniciador e trialil isocianurato e óxido de magnésio como co-agentes. A adição de agente de cura na blenda promoveu formação de ligações cruzadas somente na fase PEAD. Entretanto, a adição de NBR, em pequenas quantidades, melhorou as propriedades da blenda, pois NBR atuou como dispersante das fases PVC e PEAD e em pouco tempo atraiu o agente de cura para a interface dos polímeros. NBR aumentou a adesão interfacial entre as duas fases, além de tornar a microestrutura mais fina e aumentar resistência à tração e elongação.

Parnell e Min [50] estudaram o processo de obtenção de blenda reativa *in situ* de TPU com PVC. A blenda é formada através da mistura de PVC (alto grau de polimerização) com monômeros miscíveis ou oligômeros de TPU, que foram polimerizados posteriormente. Os compostos apresentaram elevada viscosidade e a morfologia heterogênea e multifásica, resultado da reação entre PVC e TPU. O aumento do teor de TPU aumentou a ductilidade da blenda.

Zhu e colaboradores [51] desenvolveram uma blenda PVC/SBR compatibilizada e vulcanizada dinamicamente. A borracha nitrílica foi utilizada como compatibilizante, para reduzir a tensão interfacial entre as fases, além da utilização de enxofre e peróxido de dicumila como agentes de cura. A compatibilização foi eficiente devido à grande compatibilidade entre PVC e NBR e a co-vulcanização entre os elastômeros.

Zhu e Chan [52] estudaram o sistema PVC/SBR, onde parte de SBR foi substituída por NBR para induzir a formação de ligações cruzadas e uma reação interfacial. Para tanto foi utilizado enxofre como agente de cura, além de acelerador e ativador. A adição de agente de cura gerou uma morfologia co-contínua e a formação de ligações cruzadas aumentou a viscosidade da blenda. Ocorreu uma co-vulcanização entre SBR e NBR na interface entre o PVC e SBR; tal fato auxilia na redução do tamanho de partículas e previne a coalescência prematura das partículas.

Mousa e colaboradores [53] estudaram o efeito da concentração de enxofre na reologia da mistura da blenda PVC/ENR (borracha natural epoxizada) durante a vulcanização dinâmica. A adição de agentes que promoveram a cura aumentou a viscosidade aparente do fundido.

Esses estudos mostraram que a formação de ligações cruzadas é facilitada na presença de NBR, e que o melhor desempenho das blendas ocorreu para maiores teores desse elastômero.

2.8 Blendas PVC/NBR vulcanizadas *in situ*

Manoj e colaboradores [38, 39] estudaram a formação de ligações cruzadas *in situ* de blendas PVC/NBR, com diferentes teores dos polímeros. O grupo acrilonitrila é responsável pela formação de ligações cruzadas com o PVC. Os autores observaram que ao adicionar estabilizante térmico na mistura a quantidade de ligações cruzadas diminuiu drasticamente. A estequiometria dos grupos funcionais da blenda foi um dos fatores que influenciou na formação de ligações cruzadas. No caso de blendas 25/75 (PVC/NBR), a quantidade de PVC foi insuficiente para reagir com grupos nitrílicos, enquanto que para blendas 75/25 (PVC/NBR) a porcentagem de acrilonitrila foi insuficiente para que ocorresse a reação. Quando os grupos funcionais são suficientes para interagir, há um elevado grau de ligações cruzadas (caso 50/50). Outro fator que influenciou a vulcanização foi a temperatura, cujo aumento resultou num maior grau de cura.

A Figura 2.18 apresenta o mecanismo proposto para a formação de ligações cruzadas *in situ* para a blenda PVC/NBR, sem a adição de estabilizante térmico.

Acredita-se que grupos acrilonitrila (-C≡N) da NBR e o cloro alílico do PVC colaboram para a formação das ligações cruzadas. O PVC se decompõe termicamente e libera HCl de um sitio ativo, gerando a formação de dupla ligação. Essa reação é auto catalítica. O HCl que é liberado reage *in situ* com

grupos nitrílicos, durante a mistura, na presença de um solvente comum a ambos os polímeros, hidrolisando as respectivas amidas e ácido carboxílico formadas. O HCl reage com a amida do NBR formando ligações cruzadas. A continuidade da reação não depende diretamente da concentração de grupos funcionais, uma vez que essas reações necessitam da degradação do PVC e subseqüente liberação do HCl para hidrolisar grupos nitrílicos.

Na presença de estabilizante térmico, esta hidrólise não ocorre, necessitando a adição de agentes de cura para a formação de ligações cruzadas. A blenda resultante possui boa processabilidade e propriedades físicas satisfatórias, porém são inferiores a blendas PVC/NBR convencionais.

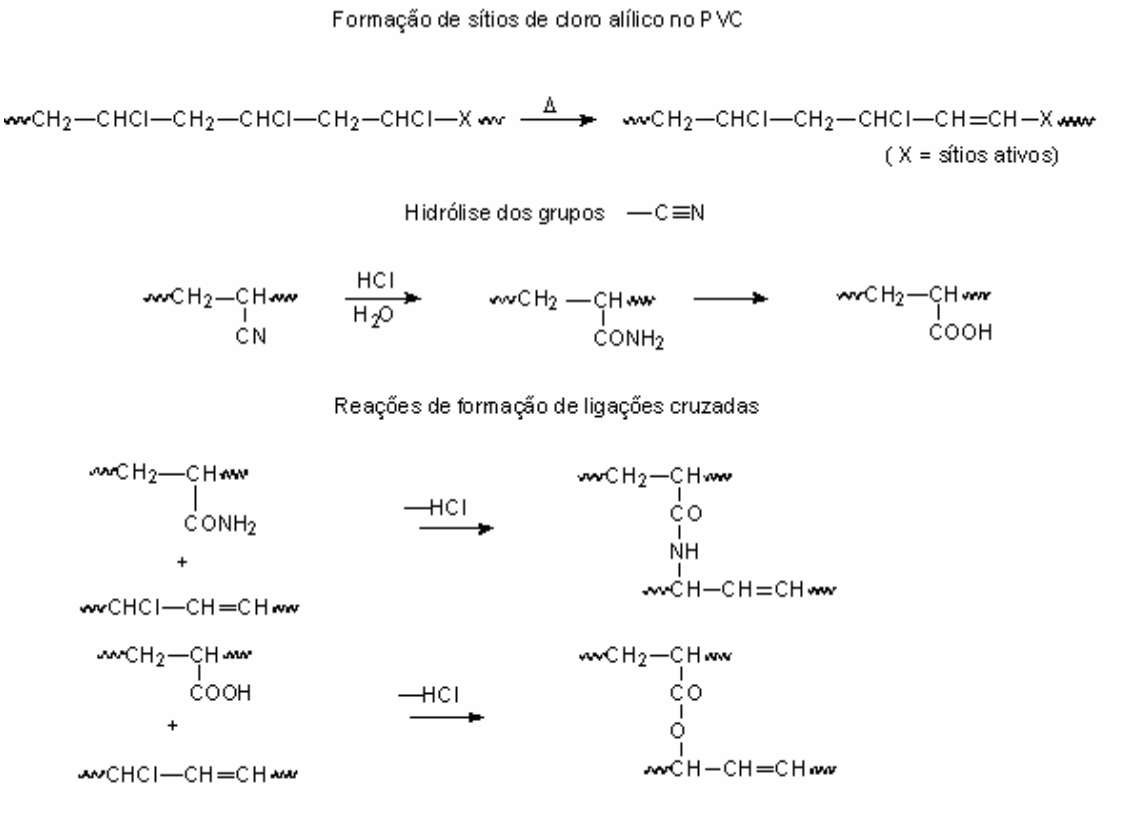


Figura 2.18 Mecanismo proposto para a formação de ligação cruzada *in situ*, sem a adição de estabilizante térmico [38].

Ghosh e colaboradores [54] desenvolveram um sistema de cura que promoveu vulcanização simultânea do PVC e da NBR. Convencionalmente, o sistema de cura a base de TMTD (dissulfeto de tetrametiltiurama) e S (enxofre) é utilizado quando se deseja obter vulcanização *in situ*, porém esse sistema promove ligações cruzadas apenas na borracha nitrílica. O mecanismo de vulcanização para o PVC e para a NBR está esquematizado nas Figuras 2.19 e 2.20, respectivamente.

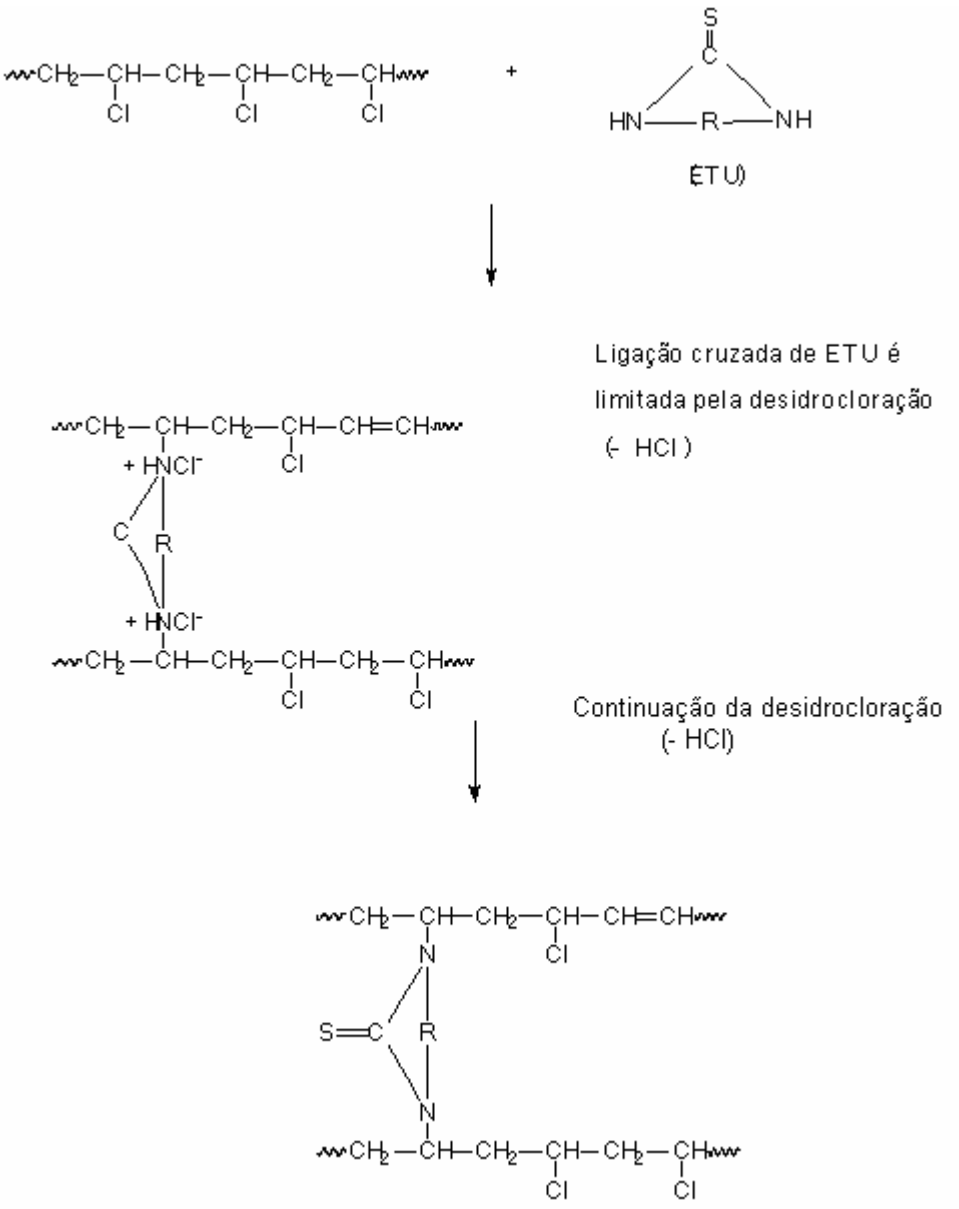


Figura 2.19 Esquema proposto para a formação de ligação cruzada do PVC [54].

Os autores propuseram a utilização do sistema ETU (etileno tiouréia) e S, uma vez que o ETU promove a formação de ligações cruzadas tanto no PVC quanto na NBR. Primeiramente ocorreu reação do sistema ETU – S com a NBR e, posteriormente, com o PVC, gerando certo grau de unificação das redes da NBR e do PVC.

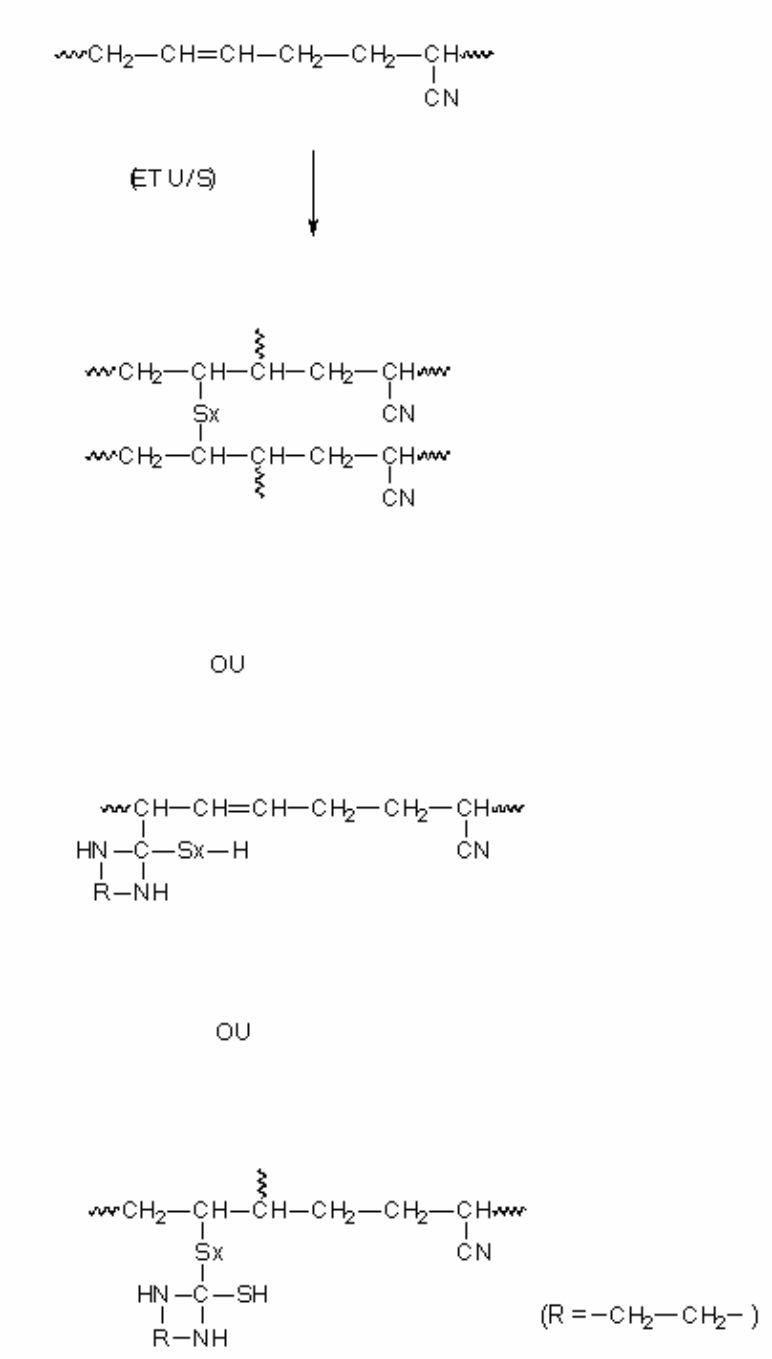


Figura 2.20 Esquema proposto para a formação de ligação cruzada da NBR [54].

A partir dos estudos de Mori e Nakamura, que utilizaram a modificação de PVC com NBR através da adição de aditivos funcionais, como o ditiol triazina, na preparação da blenda, Oravec e colaboradores [55] desenvolveram um sistema de cura para controlar as ligações interfaciais entre PVC e NBR através do uso de sais de amônio de tiol triazina. Ditiol triazina é um aditivo funcional efetivo para a preparação de materiais compósitos, porém os produtos não satisfazem as propriedades da blenda, uma vez que a reação interfacial não é controlada. A utilização do tiol triazina, por sua vez, deve possibilitar a obtenção de produtos com melhores propriedades físicas e mecânicas, uma vez que produzirá o controle das ligações interfaciais.

A Figura 2.21 mostra a síntese do sal mono-tetra-n-butil amônio para 6-R-1, 3, 5 - triazina - 2, 4 - ditiol.

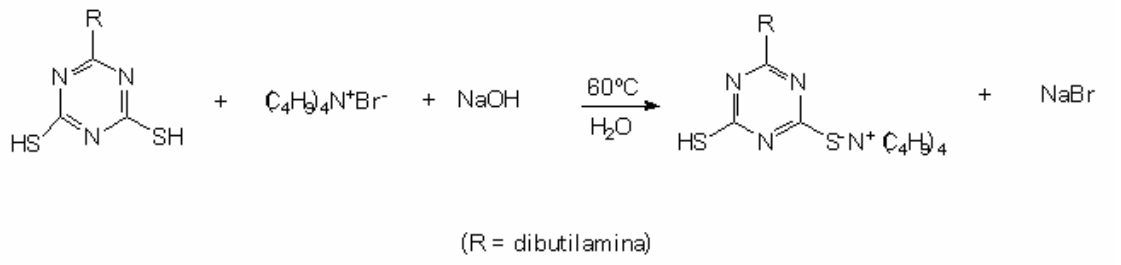


Figura 2.21 Síntese do sal mono-tetra-n-butil amônio para 6-R-1, 3, 5 - triazina - 2, 4 - ditiol [55].

Tiol triazina atua como agente de cura para NBR na presença de DTDM (ditiodimorfolina) sob condições de cura convencional, como mostrado na Figura 2.22.

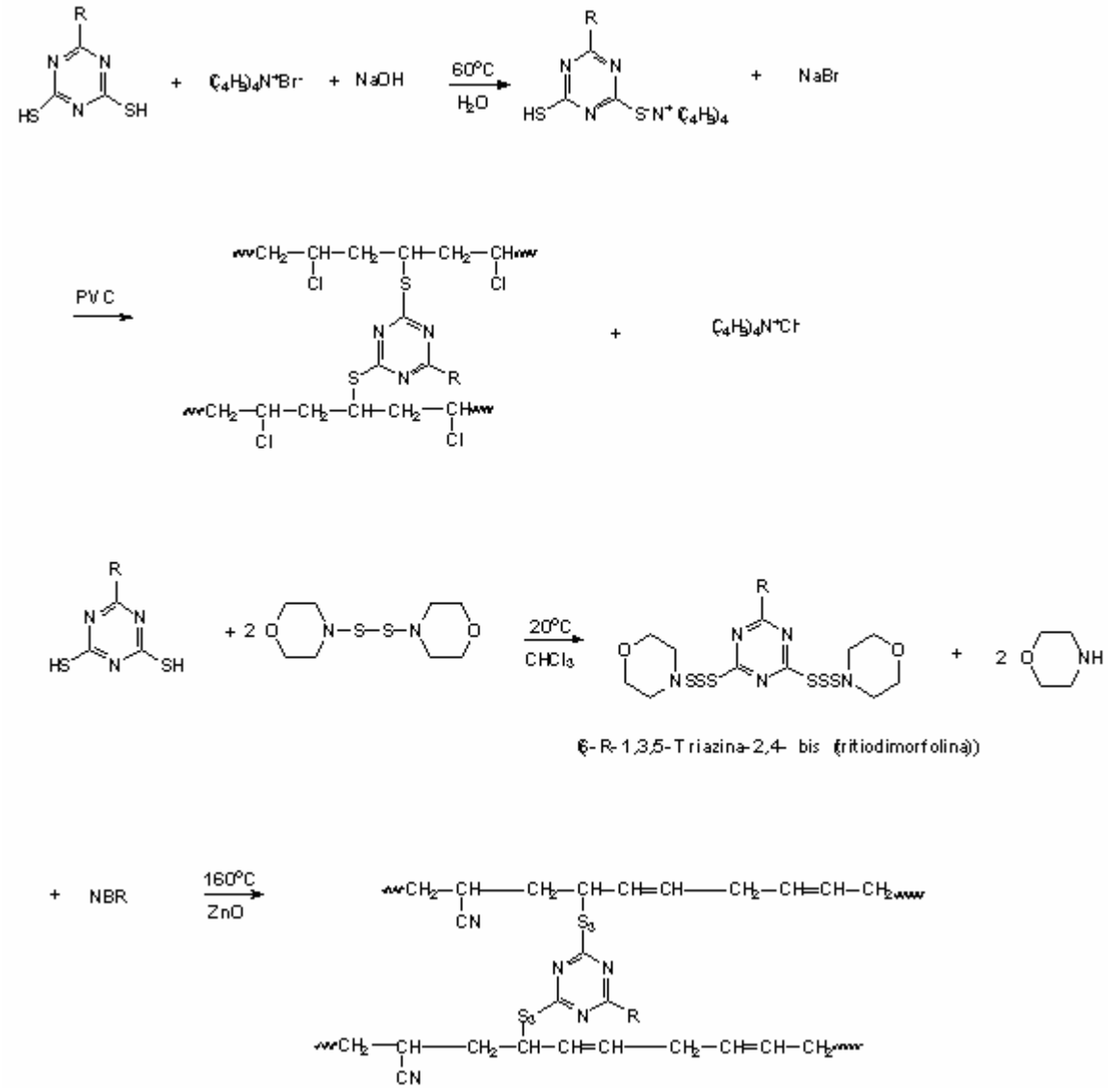


Figura 2.22 Formação de ligação cruzada do PVC e NBR com ditiol triazina [55].

PVC e NBR possuem parâmetros de solubilidade próximos sendo capazes de formar blendas poliméricas miscíveis para uma ampla faixa de composições. Entretanto, possuem grupos reativos diferentes, o que dificulta a formação de ligações co-cruzadas na rede mútua. Os grupos tetrabutilamônio do anel da triazina reagem facilmente com o PVC, enquanto que os grupos tritiomorfolina dos anéis da triazina reagem com NBR.

O modelo proposto por Oravec [55] é dividido em dois estágios, esquematizados na Figura 2.23.

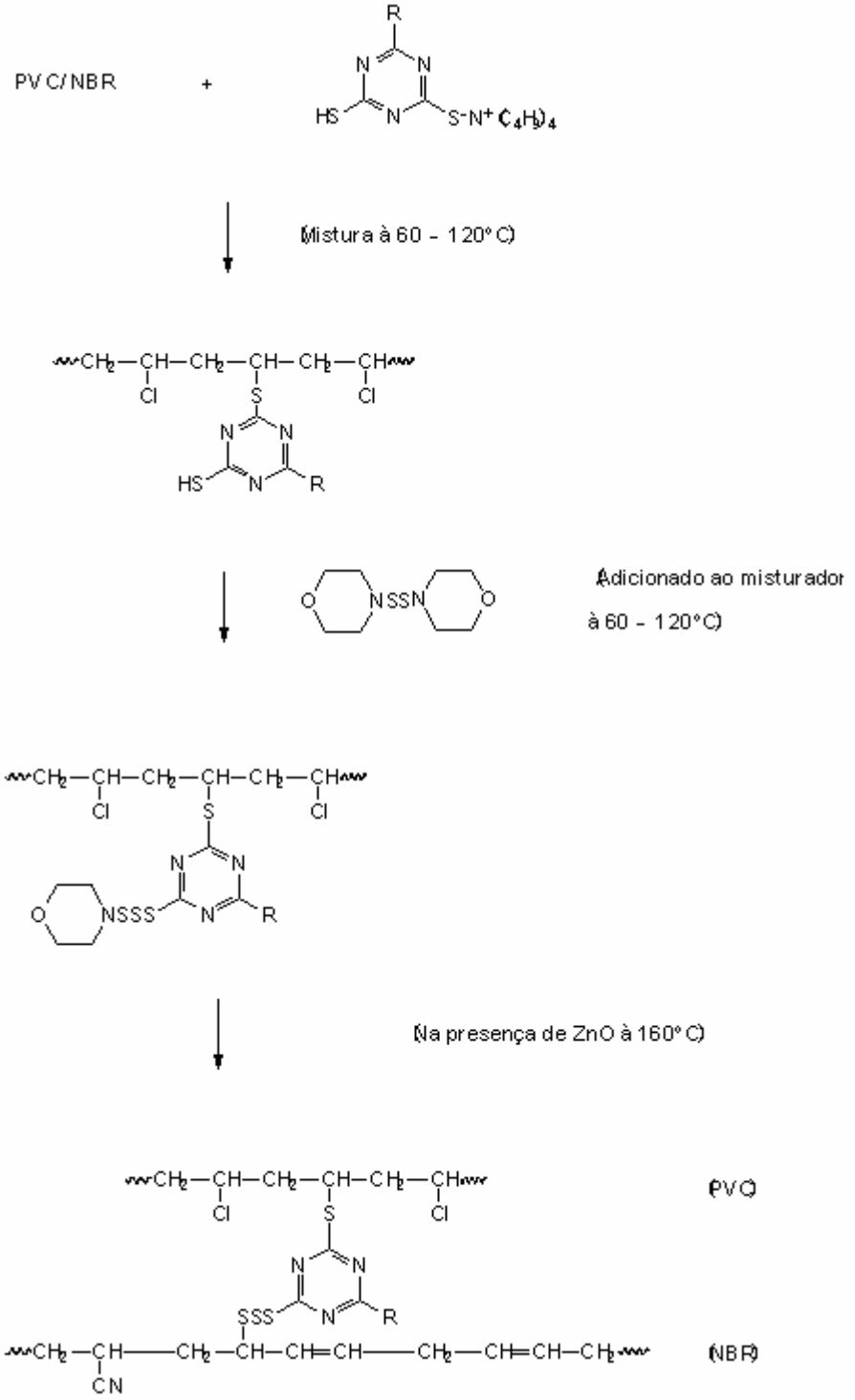


Figura 2.23 Sistema proposto para formação de ligação cruzada de blenda NBR/PVC [55].

No primeiro estágio, a blenda PVC/NBR foi misturada com um sal (mono-tetra-*n*-butil-amônio de tiol triazina) em calandra. No segundo estágio, essa mistura reagiu com DTDM, para formar grupos tritiomorfonila, que na presença de ZnO à 160^{o}C reagem com NBR, para formar as ligações cruzadas entre as estruturas. Esse sistema mostrou-se eficiente para a formação de ligações cruzadas *in situ* de blendas PVC/NBR.

Yang e colaboradores [56, 57] estudaram o processo de formação de ligações cruzadas através de irradiação de luz ultravioleta. Para tanto, o PVC foi modificado com N,N-dietilditiocarbamato sódico (NaSR); esse aditivo facilitou o processo de formação de ligações cruzadas no PVC, além de atuar no processo de formação de ligações co-cruzadas na blenda PVC/NBR. O aditivo utilizado reduziu a migração do plastificante, o que possibilitou a obtenção de produtos com melhores desempenhos. Esse aditivo também foi utilizado para acelerar a reação de formação de ligações cruzadas através da combinação com as cadeias de PVC, nas condições de processamento.

Shen e colaboradores [58] estudaram a formação de ligações cruzadas em blendas NBR/PVC, através da incorporação de partículas de sulfato de cobre anidro ($CuSO_4$). Neste caso há formação de ligações cruzadas durante o processo de prensagem a quente através de reação de coordenação *in situ* entre os grupos nitrílicos da NBR e as partículas sólidas de sulfato de cobre, sem a necessidade de qualquer outro agente de cura. As partículas de $CuSO_4$ ainda atuam como agente de reforço, melhorando o desempenho final do material. Esse sistema, porém, não utiliza o sistema de vulcanização dinâmica.

A partir dos estudos anteriores, observou-se que existem diferentes processos para se obter blendas PVC/NBR vulcanizadas *in situ*, sendo que na maior parte dos estudos as blendas foram obtidas por solução. Em grande parte dos trabalhos estudados observou-se que a vulcanização ocorreu de maneira estática, sendo necessária a utilização de estufas e/ou prensas para gerar as condições propícias para que a vulcanização ocorresse.

Durante a obtenção das blendas PVC/NBR pode-se observar quatro tipos principais de reações que geraram:

1. Formação de ligações cruzadas apenas na fase NBR.

2. Formação de ligações cruzadas apenas na fase PVC.

3. Formação de ligações cruzadas simultâneas das fases PVC e NBR.

4. Formação de ligações cruzadas entre as fases PVC e NBR.

Este trabalho teve como objetivo obter a blenda PVC/NBR por mistura mecânica do fundido formando de ligações cruzadas apenas na fase NBR durante o processamento. Para isso utilizou-se um composto flexível de PVC e um sistema de cura convencional para a borracha nitrílica, utilizado em indústrias de elastômeros, baseado na mistura de aceleradores (MBTS e TMTD) e agente de cura (S).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Para a realização deste trabalho foram preparados compostos de PVC e de borracha nitrílica.

Composto de PVC

Para a preparação do composto de PVC foram utilizados os seguintes materiais:

Poli(cloreto de vinila), PVC, com nome comercial Norvic® SP 1300HP fornecido pela Braskem S.A. Esta resina é um homopolímero de PVC de alta massa molar obtido pelo processo de polimerização em suspensão; recomendada pelo fabricante para extrusão de mangueiras e perfis flexíveis. A resina apresenta elevada porosidade e conseqüente absorção de plastificantes, elevadas propriedades mecânicas, elevada resistividade volumétrica, boa estabilidade térmica e baixo teor de "*fish eyes"* [59]. As propriedades do PVC são apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Propriedades típicas do PVC Norvic® SP 1300HP [59].

Propriedades	Método de Análise	Unidades	Valores
Valor K	DIN 53726	---	71 ± 1
Materiais Voláteis	JIS K-6721	%	≤ 0,3
Granulometria > 250 µm	ASTM D-1921-A	%	≤ 1
Densidade Volumétrica	ASTM D-1895-A	g/cm^3	0,47 ± 0,03

Dioctil ftalato, DOP, com elevado grau de pureza e nome comercial Scandinol SC -1000 da Scandiflex. O DOP é o plastificante mais recomendado para compostos de PVC [60], responsável pela atenuação das ligações dipolo-dipolo em meio as cadeias poliméricas, fazendo com que haja um aumento da distância entre cadeias, devido as cargas eletrostáticas. A Figura 3.1 apresenta a estrutura do DOP.

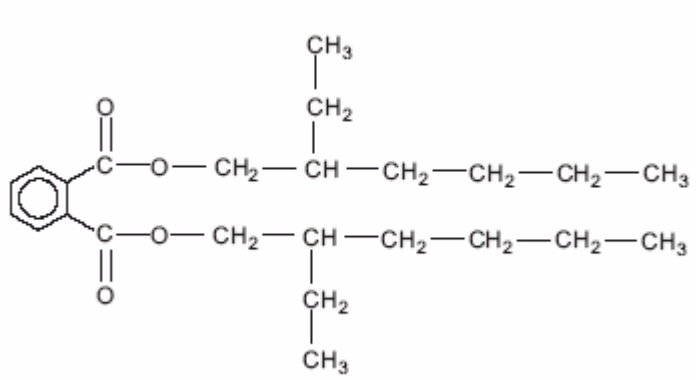


Figura 3.1 Estrutura do Dioctil ftalato.

As propriedades do DOP são apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Propriedades típicas do DOP Scandinol SC - 1000.

Propriedades	Método de Análise	Unidades	Valores
Índice de Acidez	ASTM D-1045	mg KOH/g	0,05
Viscosidade (20 °C)	ASTM D-1824	cP	79 ± 2
Densidade (20 °C)	ASTM D-1045	g/cm^3	0,984 ± 0,002
Teor de Umidade	---	%	0,2
Teor de Ésteres	ASTM D-1045	%	99

Estabilizante térmico a base de Ba/Zn, com nome comercial Markstab 5000 da Inbra Indústrias Químicas Ltda. Recomendado pelo fabricante para a utilização de composto de PVC flexível [60], conferindo além de excelente transparência, boa estabilidade térmica e a luz. O estabilizante térmico atua no

composto de PVC capturando e estabilizando os íons cloreto formados impedindo a propagação da reação e a conseqüente auto-catálise do processo de degradação [4].

Borracha Nitrílica aditivada

A Figura 3.2 apresenta a estrutura da borracha nitrílica, constituída de polibutadieno (BD) e poliacrilonitrila.

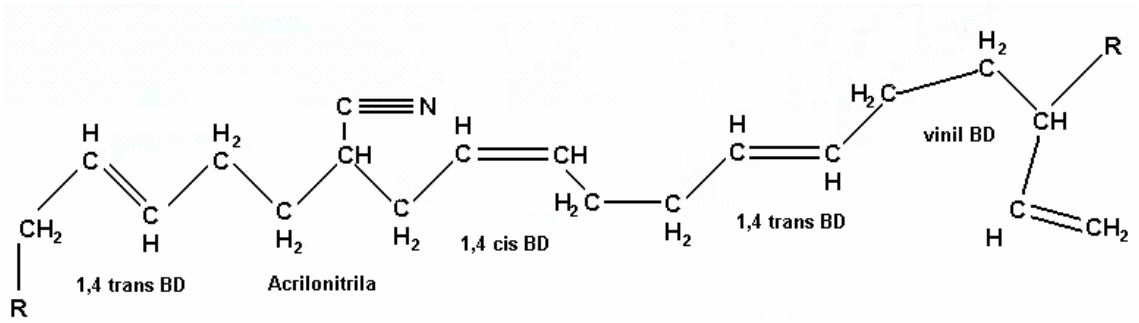


Figura 3.2 Estrutura da NBR [11].

Para a preparação da borracha nitrílica aditivada, dois tipos de borrachas nitrílicas (NBR) com mesmo teor de acrilonitrila e diferentes agentes de partição foram utilizados.

Borracha nitrílica com nome comercial Thoran NP-3351 C fornecido pela Petroflex Indústria e Comércio S.A. Este elastômero é um copolímero de acrilonitrila butadieno e é obtido pelo processo de polimerização em emulsão a frio. O agente de partição é o carbonato de cálcio ($CaCO_3$) e não possui ligações cruzadas na resina, ou seja, é caracterizada como elastômero não vulcanizado [61].

A Tabela 3.3 apresenta as propriedades típicas da borracha nitrílica Thoran NP-3351 C.

Tabela 3.3 Propriedades típicas da NBR Thoran NP-3351 C [61].

Propriedades	Método de Análise	Unidades	Valores
Teor de Acrilonitrila	ITL 10.007	%	33,0 ± 2,0
Materiais Voláteis	ASTM D-5668	%	0,75
Viscosidade Mooney	ASTM D-1646	MML 1+4 @ 100°C	48,0 ± 5,0
Teor do Agente de Partição	ITL 10.390	%	10,0 ± 2,0

Borracha nitrílica com o nome comercial Thoran NP-3351 P é fornecida pela Petroflex Indústria e Comércio S.A. Este elastômero é um copolímero de acrilonitrila butadieno, obtido pelo processo de polimerização em emulsão a frio, com agente de partição de PVC e possui ligações cruzadas na resina, sendo caracterizada como parcialmente vulcanizada [61].

A Tabela 3.4 apresenta as propriedades típicas da Thoran NP-3351 P.

Tabela 3.4 Propriedades típicas da NBR Thoran NP-3351 P [61].

Propriedades	Método de Análise	Unidades	Valores
Teor de Acrilonitrila	ITL 10.007	%	32,5 ± 1,5
Materiais Voláteis	ASTM D-5668	%	0,75
Viscosidade Mooney	ASTM D-1646	MML 1+4 @ 100°C	50,0 ± 5,0
Teor do Agente de Partição	ITL 10.390	%	12,5 ± 2,5

Para obter a borracha nitrílica aditivada foram utilizados os seguintes aditivos de vulcanização.

Enxofre puro (S) da Vetec Química Fina Ltda utilizado como o agente de vulcanização, com massa molar de 32,07 g/mol, teor de pureza mínimo de 95% e ponto de fusão de 115 - 125°C.

Óxido de zinco USP (ZnO) da Vetec Química Fina Ltda, com massa molar de 81,38 g/mol, com teor de pureza 99,0 – 100,0% e ácido esteárico de nome comercial BAROLUB FTA da Bärlocher do Brasil S.A. foram os ativadores do sistema de vulcanização.

A mistura de MBTS (2,2-ditiomercaptobenzotiazol) da Flexsys Antwerp Belgium e TMTD (dissulfeto de tetrametiltiurama) da Bann Química Ltda foi utilizada como aceleradores/iniciadores do sistema de vulcanização.

A massa molar do MBTS é 332,48 g/mol. As propriedades do MBTS e a fórmula molecular estão apresentadas na Tabela 3.5 e Figura 3.3, respectivamente.

Tabela 3.5 Propriedades típicas do MBTS.

Propriedades	**Método de Análise[a]**	**Unidades**	**Valores**
Pureza	MA013	%	95,0
MBT livre	MA014	%	1,0
Perda por calor	MA002	%	0,5
Cinzas	MA003	%	0,4
Ponto de Fusão	MA004	°C	170,0 - 180,0
Teor de Óleo	MA005	%	1,0 - 2,0
Resíduo a 100 mesh	MA006	%	0,1

[a] Métodos de análise internos do fornecedor.

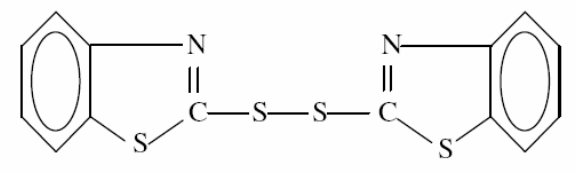


Figura 3.3 Estrutura molecular do MBTS.

As propriedades do TMTD estão apresentadas na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 Propriedades típicas do TMTD.

Propriedades	Método de Análise[a]	Unidades	Valores
Pureza	MA009	%	97,0
Perda por calor	MA002	%	0,5
Cinzas	MA003	%	0,5
Ponto de Fusão	MA004	°C	150,0 - 157,0
Teor de Óleo	MA005	%	1,0 - 2,0
Resíduo a 100 mesh	MA006	%	0,1

[a] Métodos de análise internos do fornecedor.

A massa molar do TMTD é 240,44 g/mol e a fórmula molecular é apresentada na Figura 3.4.

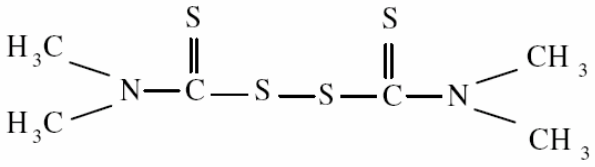


Figura 3.4 Estrutura molecular do TMTD.

Antioxidante fenólico de nome comercial Irganox® 1010 da Ciba Especialidades Químicas, com massa molecular 1178 g/mol, ponto de fusão 110,0 - 125,0 °C e densidade a 20°C de 1,15 g/cm^3. A fórmula molecular é apresentada na Figura 3.5.

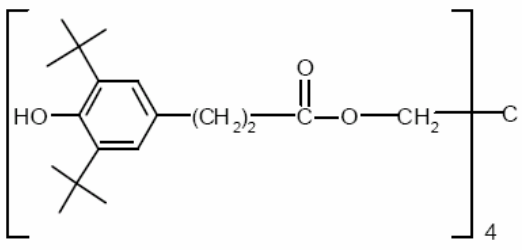


Figura 3.5 Estrutura molecular do antioxidante fenólico.

3.2 Métodos

3.2.1 Caracterização dos materiais utilizados

A resina de PVC e as borrachas nitrílicas utilizadas neste trabalho foram caracterizadas pelos seguintes métodos:

3.2.1.1 Determinação do valor K da resina de PVC

A massa molar das resinas de PVC é normalmente caracterizada por parâmetros de medida relacionados à viscosidade do polímero em solução diluída, especificada pelo valor K. A determinação do valor K da resina relaciona-se com a concentração da solução (c) e a viscosidade relativa (η_{rel}) através dos tempos de eluição do solvente puro (ciclohexanona) e da solução através da equação 3.1.

$$k = 1000.\frac{1{,}5\log\eta_{rel} - \sqrt{1+\left(\frac{2}{c}+2+1{,}5\log\eta_{rel}\right).1{,}5\log\eta_{rel}}}{150+300c} \quad (3.1)$$

A determinação do valor K da resina de PVC foi realizada pela Braskem S.A. Unidade Vinílicos de Alagoas utilizando o método DIN 53726, na concentração de 0,5 g de PVC para 100 ml de ciclohexanona (solvente) a 30°C.

3.2.1.2 Cromatografia de permeação em gel (GPC) da resina de PVC

O ensaio de cromatografia de permeação em gel foi realizado pelo Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) utilizando um cromatógrafo da Waters.

Inicialmente a amostra foi solubilizada em tetrahidrofurano, após 1 hora a amostra foi filtrada em um filtro de 0,45μm e, em seguida, injetada no cromatógrafo, com as seguintes condições: volume de injeção de 100μm, vazão de 1mL/min e temperatura das colunas de 40°C. Por este ensaio foram obtidos os valores de massa molar e a curva de distribuição de massas molares.

3.2.1.3 Determinação da concentração de acrilonitrila combinada pelo método de FTIR das borrachas nitrílicas

A determinação da concentração de acrilonitrila combinada pelo método de FTIR foi realizada pela Petroflex Indústria e Comércio S.A. utilizando um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier modelo

Spectrum One da Perkin Elmer. Foram realizadas análises para as borrachas nitrílicas NP-3351 C e NP-3351 P.

Para a análise foram utilizados 0,50 ± 0,01 g de borracha nitrílica e 20 ml de Metil Etil Cetona PA com peso molecular 72,110 g/mol e densidade 0,804 g/cm^3. Foi realizada varredura de 4000 a 450 cm^{-1} em transmitância.

3.2.1.4 Determinação da viscosidade Mooney das borrachas nitrílicas

A determinação da viscosidade Mooney das borrachas nitrílicas foi realizada pela Petroflex Indústria e Comércio S.A. com o auxílio de um viscosímetro Mooney da marca Monsanto, modelo MV2000 utilizando rotor grande (L). O ensaio foi realizado de acordo com a norma ASTM D-1646 [62]. O ensaio de viscosidade Mooney foi realizado para as borrachas nitrílicas NP-3351 C e NP-3351P.

3.2.1.5 Densidade aparente (Bulk Density – BD)

Este método baseia-se na determinação da densidade aparente de uma resina, escoada através de um funil com dimensões padronizadas e com volume especificado, para um frasco receptor com massa e volume conhecidos. O ensaio foi realizado para a resina de PVC e para as borrachas nitrílicas de acordo com a norma ASTM D-1895 A.

3.2.2 Preparação do composto de PVC

A mistura da resina de PVC com os aditivos é normalmente realizada em misturadores intensivos. Esses misturadores consistem basicamente de uma câmara cilíndrica com pás de mistura movimentadas por motores elétricos,

necessárias para efetiva agitação do sistema e mistura dos componentes. A Figura 3.6 apresenta uma representação esquemática do conjunto misturador intensivo/resfriador.

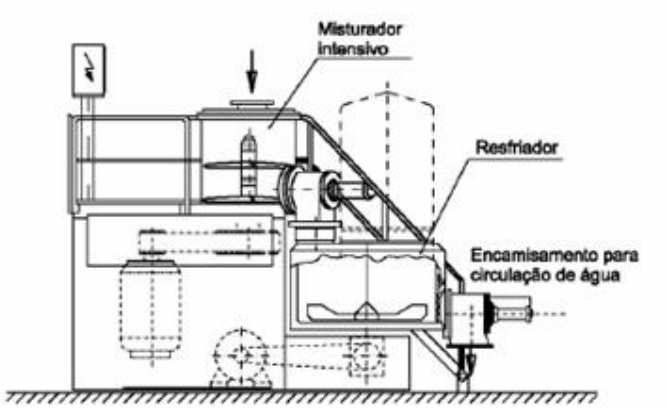


Figura 3.6 Representação esquemática do conjunto misturador intensivo / resfriador [4].

A Tabela 3.7 apresenta a formulação do composto de PVC flexível utilizada neste trabalho e recomendada pelo fabricante para aplicação em mangueiras flexíveis.

Tabela 3.7 Formulação do composto de PVC.

Formulação	**pcr ***
Resina de PVC	100,0
Plastificante	60,0
Estabilizante térmico	3,0

* pcr: partes por cem partes de resina

O composto de PVC foi preparado na forma *Dry-Blend* utilizando um misturador intensivo com resfriador vertical da Mecanoplast modelo ML-09.

Primeiramente, a resina de PVC e o estabilizante térmico foram adicionados na câmara cilíndrica do misturador e misturados em alta velocidade até que a temperatura da massa atingisse 80°C. Nesta temperatura

a resina tem sua porosidade completamente aberta, sendo receptiva à incorporação do plastificante. Desta forma o plastificante foi adicionado e a mistura prosseguiu até que a temperatura do composto atingisse 110°C.

Em seguida, o composto de PVC foi descarregado para o resfriador, onde foi resfriado até 40ºC.

3.2.3 Aditivação da borracha nitrílica

A Tabela 3.8 apresenta a formulação da borracha nitrílica com o sistema de cura utilizado neste trabalho. O sistema de cura para as borrachas nitrílicas foi proposto pelos fabricantes de elastômeros usando como componentes o agente de vulcanização (enxofre), aceleradores (MBTS e TMTD), ativadores de aceleradores (ZnO e ácido esteárico) e antioxidante. Os elastômeros aditivados foram nomeados da seguinte forma: NP-3351 C foi designado por NBR PC e NP-3351 P por NBR PP.

Tabela 3.8 Formulação das borrachas nitrílicas.

Formulação	pcr *	Propriedade
Borracha Nitrílica**	100,0	Elastômero
Óxido de Zinco	0,5	Ativador
Ácido Esteárico	5,0	Ativador
TMTD	1,0	Acelerador
MBTS	2,0	Acelerador
Antioxidante Fenólico	0,3	Antioxidante
Enxofre	2,0	Agente de Vulcanização

* pcr: partes por cem partes de resina.

** NP-3351 C e NP-3351 P.

A aditivação da borracha nitrílica foi realizada num misturador intensivo com resfriador vertical da Mecanoplast modelo ML-09. A temperatura utilizada no misturador foi 80-90°C, de forma que não ocorresse vulcanização prematura do composto. Para a obtenção da NBR aditivada, primeiramente adicionou-se a NBR que foi misturada por 3 minutos e em seguida, a cada 2 minutos, foram adicionados óxido de zinco e ácido esteárico, TMTD e MBTS, antioxidante e enxofre, respectivamente. Em seguida NBR aditivada foi resfriada até 40°C.

3.2.4 Reometria capilar

A reometria capilar foi realizada para a determinação da viscosidade e razão de viscosidades a altas taxas de cisalhamento, através de um rêometro capilar, marca Instron, modelo 4467, com um capilar de comprimento (l) de 30,73 mm e diâmetro (d) de 1,52 mm e, portanto, razão l/d igual a 20. O ensaio foi realizado para o composto de PVC e para as borrachas nitrílicas puras na temperatura de 160°C e as faixas de cisalhamento exploradas foram entre 5 e 100 s^{-1}.

3.2.5 Reometria de disco oscilatório

As borrachas nitrílicas aditivadas foram analisadas em reômetro de disco oscilatório para se determinar os parâmetros de vulcanização. O reômetro utilizado foi um Monsanto, modelo Rheometer 100 de disco oscilatório, à 160°C, de acordo com a ASTM D-2084 [63]. A freqüência de oscilação utilizada foi de 1,7 Hz e o arco de 1 ^{o}C. Foram preparados corpos de prova circulares de 30 ± 2 mm de diâmetro e 11,5 ± 1,5 mm de espessura.

3.2.6 Reometria de torque

Todos os compostos foram processados em reômetro de torque Haake modelo Rheomix 600. A Figura 3.7 apresenta os rotores do tipo "*cam*" que foram utilizados no processamento das blendas. Esses rotores possuem um formato de gota e proporciona melhor homogeneização do elastômero.

Figura 3.7 Rotores do tipo "*cam rotors*".

O volume livre da câmara do reômetro ao utilizar rotores do tipo "cam" é constante (85 cm^3) e para a realização dos ensaios utilizou-se 70% deste volume. Para a determinação dos parâmetros de processamento das blendas foram realizados testes preliminares variando-se a temperatura e a rotação dos rotores.

3.2.7 Preparação das blendas convencionais

Foram preparadas blendas PVC/NBR nas proporções 90/10, 80/20 e 70/30 % em massa para ambas as borrachas nitrílicas originais sem a incorporação de aditivos [54, 55]. Para a determinação das proporções utilizadas neste trabalho foram consideradas as porcentagens dos agentes de partição das borrachas nitrílicas. A Tabela 3.9 apresenta a nomenclatura das blendas convencionais produzidas.

Tabela 3.9 Nomenclatura das blendas convencionais estudadas.

BC 10 NBR PC	Blenda convencional (BC) com 10% em massa de NBR particulada com $CaCO_3$ (PC).
BC 20 NBR PC	Blenda convencional (BC) com 20% em massa de NBR particulada com $CaCO_3$ (PC).
BC 30 NBR PC	Blenda convencional (BC) com 30% em massa de NBR particulada com $CaCO_3$ (PC).
BC 10 NBR PP	Blenda convencional (BC) com 10% em massa de NBR particulada com PVC (PP).
BC 20 NBR PP	Blenda convencional (BC) com 20% em massa de NBR particulada com PVC (PP).
BC 30 NBR PP	Blenda convencional (BC) com 30% em massa de NBR particulada com PVC (PP).

As blendas convencionais foram obtidas através da mistura do composto de PVC e da borracha nitrílica em reômetro de torque Haake modelo Rheomix 600, equipado com rotores tipo "*cam*". A blenda foi processada a 160°C, com rotação de 60 rpm e tempo de mistura de 5 minutos.

3.2.8 Preparação das blendas com vulcanização dinâmica *in situ*

Foram preparadas blendas PVC/NBR nas proporções 90/10, 80/20 e 70/30 % em massa com ambas as borrachas nitrílicas aditivadas [54, 55]. Para a determinação das proporções utilizadas neste trabalho foram consideradas as porcentagens dos agentes de partição das borrachas nitrílicas. A Tabela 3.10 apresenta a nomenclatura das blendas com vulcanização dinâmica *in situ*.

Tabela 3.10 Nomenclatura das blendas com vulcanização dinâmica *in situ*.

BV 10 NBR PC	Blenda com vulcanização dinâmica *in situ* (BV) com 10% em massa de NBR particulada com $CaCO_3$ (PC).
BV 20 NBR PC	Blenda com vulcanização dinâmica *in situ* (BV) com 20% em massa de NBR particulada com $CaCO_3$ (PC).
BV 30 NBR PC	Blenda com vulcanização dinâmica *in situ* (BV) com 30% em massa de NBR particulada com $CaCO_3$ (PC).
BV 10 NBR PP	Blenda com vulcanização dinâmica *in situ* (BV) com 10% em massa de NBR particulada com PVC (PP).
BV 20 NBR PP	Blenda com vulcanização dinâmica *in situ* (BV) com 20% em massa de NBR particulada com PVC (PP).
BV 30 NBR PP	Blenda com vulcanização dinâmica *in situ* (BV) com 30% em massa de NBR particulada com PVC (PP).

As blendas com vulcanização dinâmica *in situ* foram obtidas através da mistura do composto de PVC e da borracha nitrílica em reômetro de torque Haake modelo Rheomix 600, equipado com rotores tipo "*cam*". As blendas foram processadas a 160°C, com rotação de 60 rpm e o tempo de mistura para cada composto foi variado de acordo com a reação de formação de ligações cruzadas. Foram retiradas amostras a cada 30 segundos de mistura e imersas em nitrogênio líquido para congelamento do sistema e determinar o grau de cura em cada etapa de mistura.

3.2.9 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de absorção no infravermelho é uma ferramenta muito útil na caracterização de materiais poliméricos. A técnica de caracterização de

materiais por FTIR baseia-se na medida da freqüência e intensidade de radiação infravermelha absorvida quando um feixe desta radiação atravessa a amostra [64].

A espectroscopia de infravermelho foi utilizada neste trabalho com o intuito de detectar a formação de ligações C-S (718 cm^{-1} - Absorbância) nas blendas vulcanizadas *in situ*, comprovando a formação de ligações cruzadas em comparação com os espectros das blendas convencionais. Foi utilizado um espectrômetro da Thermo Electron Corporation, modelo Nicolet 4700. Foram analisadas amostras (com 2 mm de espessura) de todos os compostos estudados.

3.2.10 Determinação do grau de cura por calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A determinação do grau de cura das blendas obtidas por processamento reativo foi realizada por DSC. Em todos os casos estudados amostras foram preparadas em um reômetro de torque Haake e retiradas a cada intervalo de 30 segundos e imersas em nitrogênio líquido para congelamento do sistema e bloqueio da reação. Os testes foram realizados em um equipamento da TA QS100, com nitrogênio como gás de arraste, em fluxo constante de 50ml min^{-1}. Os ensaios foram conduzidos com taxa de aquecimento de 20°C min^{-1} na faixa de temperatura de -50°C até 320°C. Foram determinados os valores da entalpia de cura total e cura residual.

3.2.11 Determinação da densidade de ligações cruzadas

As densidades de ligações cruzadas (υ) das borrachas nitrílicas vulcanizadas foram obtidas através do inchamento em solvente dos elastômeros. No caso das blendas obtidas por processamento reativo a densidade de ligações cruzadas foi obtida através do isolamento da borracha

nitrílica por extração do PVC via Soxleht e posterior análise do elastômero através de ensaio de inchamento em solvente apropriado.

3.2.11.1 Extração via Soxhlet

A Figura 3.8 apresenta um esquema de um Soxhlet em uma montagem típica para a extração do PVC. Este tipo de extração baseia-se na seletividade de um solvente por apenas um dos polímeros.

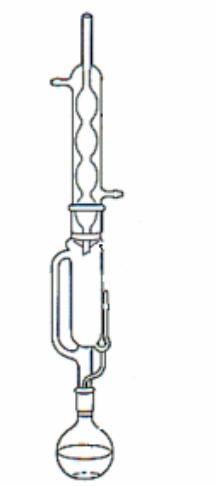


Figura 3.8 Esquema de um Soxhlet em uma montagem típica para a extração de PVC.

O solvente utilizado para a extração do PVC foi a acetona (C_3H_6O). A extração foi realizada em um extrator Soxhlet da Nova Ética a 40°C por 20 horas. O material retido na cápsula do extrator foi seco em estufa a 100°C e foram prensados como corpos de prova para inchamento em solvente em uma prensa automática Luxor a 160°C por 4 min.

3.2.11.2 Inchamento em solvente

Para a determinação do inchamento em solvente foi utilizado o metil etil cetona (MEK) [21-23]. O ensaio de inchamento em solvente foi realizado segundo ASTM D-471 [65], os corpos de prova foram cortados a partir de placas prensadas com dimensões 2,0 x 2,0 x 0,3 cm. Foram preparados dois corpos de prova com cada tipo de composto, que foram imersos em MEK por 22 horas. Após este tempo, mediu-se a massa do corpo de prova, com conseqüente evaporação do solvente, a cada 30 segundos até obtenção de peso constante da amostra para a determinação da densidade de ligações cruzadas.

3.2.12 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é muito utilizada na caracterização térmica de materiais poliméricos. No presente estudo, esta análise foi realizada para obter dados com relação às transições térmicas do material sendo a Temperatura de Transição Vítrea (T_g) um indicativo quanto ao estado de mistura das blendas poliméricas. Foram analisadas amostras de todos os compostos obtidos neste trabalho. Para as análises de DSC, utilizou-se o aparelho da TA QS100, sendo que a faixa de temperatura estudada variou de -60°C até 100ºC, com taxa de aquecimento de 20ºC/min.

3.2.13 Determinação da massa específica através de gravitômetro

A determinação da massa específica baseia-se no princípio de Arquimedes e na relação entre a massa da amostra seca e a massa da amostra imersa em água. A massa específica foi determinada através de um

gravitômetro da Fisher - Young Gravitometer, utilizando a norma ASTM D-792, em triplicata.

3.2.14 Caracterização mecânica das blendas

A caracterização mecânica é muito utilizada para a seleção de materiais. Os corpos de prova para todos os ensaios foram preparados a partir do material processado em reômetro de torque. As amostras retiradas do reômetro foram colocadas entre duas placas moldadoras e levadas à prensa automática Luxor à 160°C/4min. Os corpos de prova foram estampados utilizando um estampador pneumático da Ceast utilizando as cunhas de corte com o formato normalizado para cada tipo de ensaio. Após a estampagem, os corpos de prova foram condicionados por 40 horas a 23°C e 50% de umidade relativa do ar, segundo a norma ASTM D 618. Foram preparadas amostras do composto de PVC, dos elastômeros com e sem aditivos de vulcanização, das blendas convencionais e das blendas vulcanizadas *in situ*.

Ensaio de tração

As propriedades de tensão constituem-se nos mais importantes indicadores da resistência mecânica de um material. A força necessária para alongar um corpo de prova é determinada juntamente com a quantidade total de material estirada da quebra do referido corpo. Os ensaios de tração foram realizados numa máquina universal de ensaios MTS modelo Aliance RT/5 seguindo a norma ASTM D 638 [66], em corpos de prova do tipo IV com formato de “gravata”. Foi utilizado uma célula de carga de 5 KN, velocidade da travessa de 500 mm/min, com a utilização de extensômetro. Através deste ensaio obteve-se informações com respeito ao módulo de Young, tensão e deformação na ruptura.

Resistência ao rasgo

Essa técnica foi utilizada com o intuito de caracterizar as blendas obtidas quanto a resistência ao rasgo e comparar os resultados obtidos frente às blendas convencionais. Neste teste a força aplicada não é distribuída por todo o corpo de prova, mas concentrada na posição do corte. O teste mede a energia necessária para rasgar o corpo de prova numa velocidade específica de separação.

Os ensaios de resistência ao rasgo foram realizados numa máquina universal de ensaios MTS modelo Aliance RT/5 seguindo a norma ASTM D 1004 [67]. Foi utilizado uma célula de carga de 5 KN e velocidade da travessa de 51 mm/min.

Dureza Shore A

A dureza do material é medida através da resistência que este material oferece a penetração de uma ponta metálica padronizada ligada a um relógio registrador.

Para a determinação da dureza de borrachas utilizou-se o teste de dureza Shore A que é medido em escalas arbitrárias descrita pela norma ASTM D-2240. Foram preparados corpos de prova cilíndricos de 6,0 ± 0,2 mm de espessura e 5,0 ± 0,2 cm de diâmetro. O ensaio foi realizado em um durômetro com relógio digital da Bareiss. Foram realizadas cinco medidas em cada amostra.

Deformação permanente à compressão (DCP)

A determinação da deformação permanente à compressão foi realizada de acordo com a norma ASTM D-395 método B [68]. Foram preparados corpos de prova no formato cilíndrico de 6,0 ± 0,2 mm de espessura e 13,0 ± 0,2 mm

de diâmetro. As amostras foram comprimidas a 25% de sua altura inicial durante 2 horas e após este tempo o dispositivo com a amostra foi colocado em estufa a 100°C por 22 horas. Foram medidas as espessuras iniciais e finais dos corpos de prova, sendo que os testes foram realizados em duplicata.

3.2.15 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para análise da dispersão da fase elastomérica nas blendas PVC/NBR. Nesta análise obtêm-se dados com relação à distribuição e tamanho da fase dispersa.

As amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL30 FEG, de todos os compostos estudados. As superfícies das amostras foram atacadas quimicamente por uma solução de 100 ml de H_2SO_4, 30 ml de H_3PO_4, 30 ml de H_2O e 3 g de $K_2Cr_2O_7$ por 5 minutos a 30°C para remover a fase NBR e posteriormente foram recobertas com ouro para a observação em microscópio.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Avaliação das características físico-química dos polímeros utilizados

Valor K da resina de PVC

O valor K da resina de PVC obtido foi de 70,9 e este parâmetro está relacionado com a massa molar da resina. Segundo Titow [69], a resina de PVC com valor K de 71 possui massa molar ponderal média na ordem de 200.000g/mol.

Cromatografia de permeação em gel da resina de PVC

Industrialmente o valor K é muito utilizado como um indicativo da massa molar da resina de PVC, no entanto, para fins científicos, a utilização da técnica de cromatografia de permeação em gel fornece valores precisos da massa molar média e da distribuição de massas molares da resina de PVC o que permite uma melhor correlação com as propriedades dos compostos de PVC. A Tabela 4.1 apresenta os resultados obtidos por GPC para a resina de PVC.

Tabela 4.1 Resultados obtidos por cromatografia de permeação em gel para a resina de PVC.

$\overline{M}_n$ (g/mol)	$\overline{M}_p$ (g/mol)	$\overline{M}_w$ (g/mol)	$\overline{M}_z$ (g/mol)	$\overline{M}_z / \overline{M}_w$	Polidispersão
132137	157554	200903	304612	1,52	1,52

$\overline{M}_n$: massa molar numérica média; $\overline{M}_p$: massa molar no pico da curva de distribuição de massas molares; $\overline{M}_w$: massa molar ponderal média; $\overline{M}_z$: massa molar z-média.

A Figura 4.1 apresenta a curva de distribuição de massas molares (DPM) da resina de PVC.

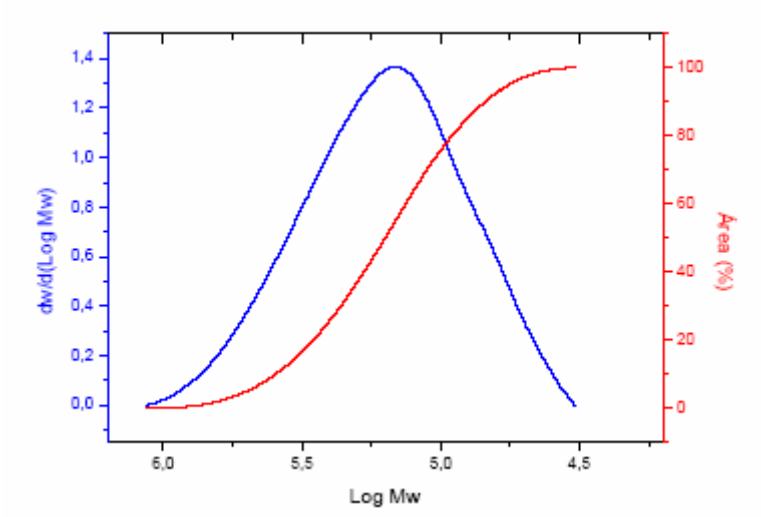


Figura 4.1 Curva de DPM da resina de PVC.

A resina de PVC utilizada possui massa molar ponderal média em torno de 200.000 g/mol, de acordo com o esperado pelo valor K desta resina [69]. Com relação à distribuição de massa molecular a resina de PVC apresenta distribuição estreita, com índice de polidispersividade $(\overline{M}_w / \overline{M}_n)$ em torno de 1,5 devido à terminação da reação de polimerização ser preferencialmente por desproporcionamento.

Concentração de acrilonitrila combinada pelo método de FTIR das borrachas nitrílicas

A determinação da concentração de acrilonitrila incorporada no elastômero é realizada com base na razão entre as absorbâncias das bandas espectrais correspondentes aos grupos funcionais nitrila, da acrilonitrila, e a ligação C-H da unidade de butadieno na conformação 1,4 trans. A

porcentagem de acrilonitrila na borracha nitrílica é responsável pelo caráter polar do elastômero.

A Tabela 4.2 apresenta as composições químicas das borrachas nitrílicas utilizadas. Sendo que os resultados obtidos estão de acordo com o especificado pelo fornecedor.

Tabela 4.2 Composição química das borrachas NP-3351 C e NP-3351 P.

Elastômero	**Composição química (%)**	
	AN[a]	**PB[b]**
NP-3351 C	32,6	67,4
NP-3351 P	33,1	66,9

[a] Porcentagem de acrilonitrila combinada (AN) obtida pelo método de FTIR

[b] Porcentagem de polibutadieno (PB) obtida por diferença

Viscosidade Mooney das borrachas nitrílicas

A Tabela 4.3 apresenta os resultados de viscosidade Mooney das borrachas nitrílicas utilizadas neste trabalho.

Tabela 4.3 Valores de viscosidade Mooney das borrachas nitrílicas NP-3351 C e NP-3351 C.

Elastômero	**Viscosidade Mooney (MML 1+4 @ 100°C) [a]**
NP-3351 C	51
NP-3351 P	46

[a] Utilizou-se rotor grande, com tempo de 4 min, a 100°C.

De maneira geral, quanto maior a viscosidade Mooney, menor a plasticidade do elastômero ou da composição. A viscosidade está intimamente

ligada a massa molar do elastômero através da relação: $[\eta] = (MM)^a.K$ onde *[η]* é a viscosidade intrínseca, *(MM)* é a massa molar média do elastômero, *K* é uma constante que depende exclusivamente do elastômero e *a* é o grau de enovelamento da molécula. Os valores das constantes *K* e *a* são determinados experimentalmente. Assim, pode-se notar pela relação que, à medida que se aumenta a massa molar média, a viscosidade também aumenta.

O valor da viscosidade Mooney é obtido à baixa taxa de cisalhamento, e não detecta características que afetam o processamento e desempenho final do composto, e varia com o tempo de estocagem e com as condições de temperatura e umidade. Para o processamento, um elastômero com alta viscosidade Mooney requer longos tempos de pré-mastigação ou a necessidade de incorporação de aditivos caros para tornar o material processável. Por outro lado, elastômeros muito flexíveis, com baixa viscosidade Mooney, praticamente não requerem mastigação, mas não podem ser submetidos a determinadas condições de processamento [17]. Os valores obtidos de viscosidade Mooney estão de acordo com os especificados pelo fornecedor.

Densidade aparente (Bulk Density – BD)

A densidade aparente ou *bulk density* (BD) de um pó consiste basicamente da relação da massa por unidade de volume do mesmo no estado não compactado. A densidade aparente é, portanto, importante na especificação da quantidade de resina que pode ser acomodada em determinado volume, e ainda possui relação diretamente proporcional com a produtividade nos equipamentos de processamento [4]. A Tabela 4.4 apresenta os resultados de densidade aparente (BD) da resina de PVC e das borrachas nitrílicas NP-3351 C e NP-3351 P.

Tabela 4.4 Densidade aparente (BD) dos materiais estudados.

Polímeros	BD (g/cm^3)
PVC	0,457 ± 0,004
NP-3351 C	0,558 ± 0,003
NP-3351 P	0,481 ± 0,001

Os valores de BD obtidos estão de acordo com os especificados pelos fornecedores das resinas. Esses valores foram importantes para a determinação das quantidades de material utilizados no processamento por reometria de torque e também para os cálculos de inchamento em solvente dos elastômeros.

4.2 Avaliação dos parâmetros reológicos

A reometria capilar foi utilizada com o propósito de avaliar o comportamento reológico das matérias primas nas taxas de cisalhamento empregadas durante o processamento das blendas. O processamento foi realizado em um reômetro de torque e durante a mistura os materiais estão sujeitos a taxas de cisalhamento variando entre 6,3 e 52,6 s^{-1}, para as condições de processo utilizadas nesse trabalho; estes valores são dependentes do tipo de rotor e da rotação utilizada no processamento. A Figura 4.2 apresenta um esquema do reômetro de torque e das distâncias mínima (y_1) e máxima (y_2) entre o rotor e a parede da câmara de mistura, onde as taxas de cisalhamento são máxima e mínima, respectivamente. Os cálculos das taxas de cisalhamento se encontram no Anexo A.

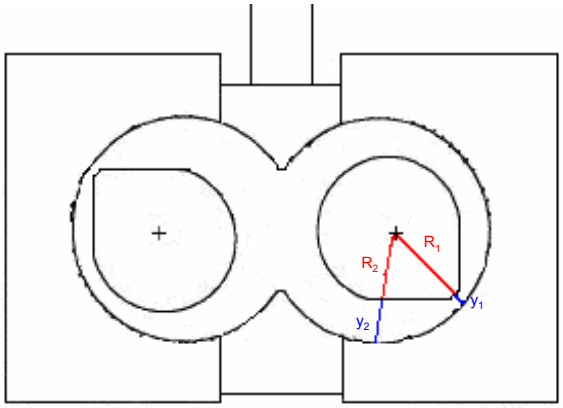


Figura 4.2 Representação esquemática da câmara de mistura do reômetro de torque com rotores do tipo “cam”.

A Figura 4.3 apresenta as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o composto de PVC, NP-3351C e NP-3351P, obtidas por reometria capilar a 160°C, em uma faixa de taxa de cisalhamento entre 5 e 100s^{-1}.

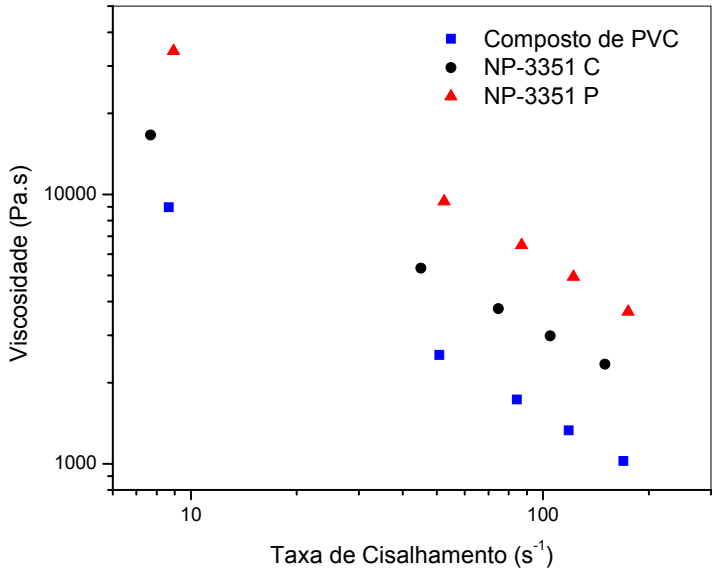


Figura 4.3 Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o composto de PVC, NP-3351 C e NP-3351 P.

Tanto o composto de PVC quanto as borrachas nitrílicas apresentaram comportamento pseudoplástico, onde a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento.

A Figura 4.4 apresenta as curvas de tensão em função da taxa de cisalhamento para o composto de PVC, NP-3351C e NP-3351P, obtidas por reometria capilar à 160°C.

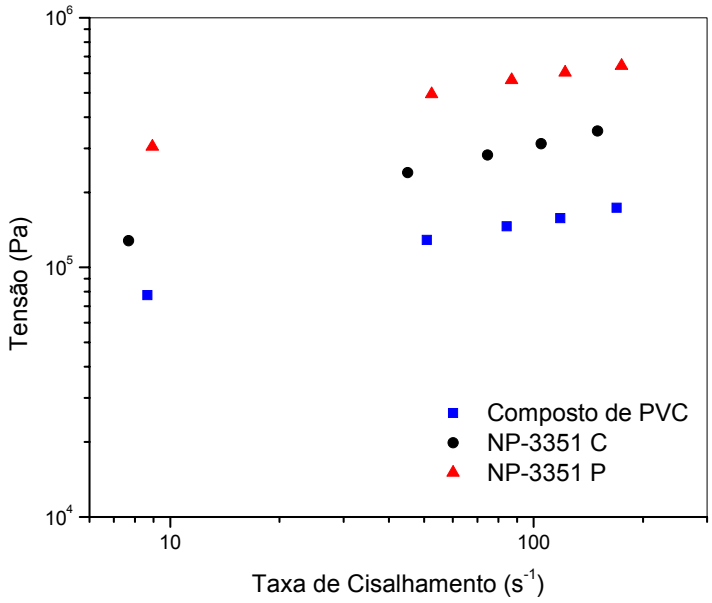


Figura 4.4 Curvas de tensão em função da taxa de cisalhamento para o composto de PVC, NP-3351 C e NP-3351 P, obtidas no reômetro capilar, da Instron.

Através da Figura 4.4 observa-se que a relação é linear e os materiais possuem comportamento característico ao de fluidos que seguem o modelo de lei das potências ($\tau = \eta.\dot{\gamma}$), onde τ é a tensão, η é a viscosidade e $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento. Neste modelo a viscosidade pode ser representada pela relação $\eta = m.\dot{\gamma}^{n-1}$, onde m é a consistência e n é o índice de pseudoplasticidade [70, 71]. A Tabela 4.5 apresenta os valores do índice de pseudoplasticidade do composto de PVC, NP-3351 C e NP-3351 P.

Tabela 4.5 Valores do índice de pseudoplasticidade (n) para o composto de PVC, NP-3351C e NP-3351 P.

Polímeros	n
Composto de PVC	0,27
NP-3351 C	0,34
NP-3351 P	0,26

Observa-se que os valores de índice de pseudoplasticidade para os polímeros estudados estão muito próximos. Espera-se que a razão de viscosidades entre NP-3351 P e o composto de PVC possua um valor aproximadamente constante durante a faixa de cisalhamento estudado, já que tais materiais possuem índice de pseudoplasticidade muito próximos, ou seja, a variação da viscosidade com ao aumento da taxa de cisalhamento é similar para ambos os materiais. No caso da NP-3351 C, seu maior valor de n faz com que a viscosidade diminua de forma menos intensa comparada ao composto de PVC levando ao aumento da razão de viscosidades para maiores taxas de cisalhamento.

A Figura 4.5 apresenta a razão de viscosidades, a 160°C, entre NP-3351 C e o composto de PVC e entre NP-3351 P e o composto de PVC em função da taxa de cisalhamento.

De acordo com a teoria de Taylor [31], para um fluido newtoniano disperso em outro fluido newtoniano sob fluxo cisalhante, quando a razão de viscosidades estiver entre 0,7 e 3,7 espera-se que a fase dispersa se alongue em fibrilas, e estas se rompam por mecanismos de instabilidade capilar.

Como o processamento realizado para obtenção das blendas foi reometria de torque, há de se considerar também o fluxo elongacional presente, além do fenômeno de coalescência de partículas, situações não abordadas no modelo de Taylor.

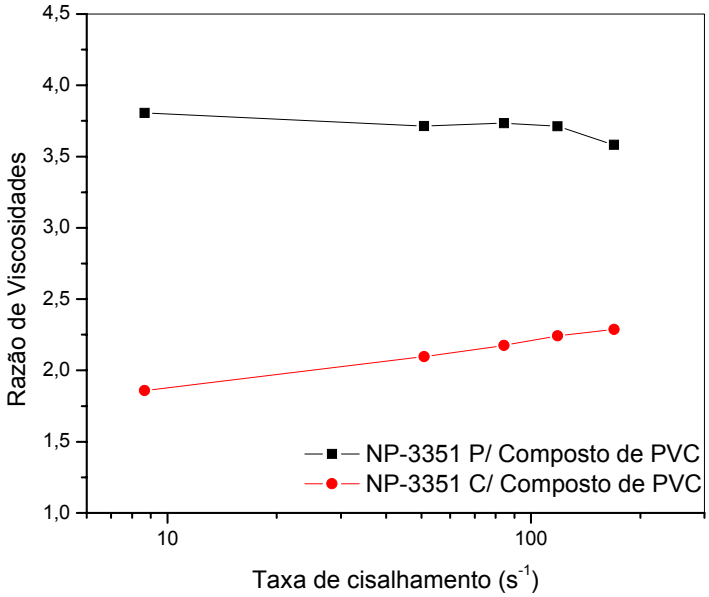


Figura 4.5 Razão de viscosidades entre NP-3351 C e o composto de PVC e entre NP-3351 P e o composto de PVC em função da taxa de cisalhamento obtida a 160°C.

Com base nas considerações anteriores, espera-se que a morfologia das blendas PVC/NP-3351 C fossem compostas por uma fase dispersa tendendo ao formato esférico, com tamanho reduzido e boa dispersão na matriz, já que a razão de viscosidades se encontra dentro do intervalo estimado por Taylor. No entanto, como a razão de viscosidades entre NP-3351 P e o composto de PVC se apresentou acima do limite teórico de 3,7, espera-se que a morfologia final da blenda PVC/NP-3351 P seja composta por fase dispersa esférica, porém com maior tamanho de partícula e pior dispersão, devido à grande dificuldade de deformação e quebra da fase dispersa, além da maior possibilidade das partículas coalescerem.

4.3 Avaliação dos parâmetros de vulcanização

Os parâmetros de vulcanização obtidos a partir da reometria de disco oscilatório para o sistema de cura estudado estão apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 Parâmetros de vulcanização das borrachas nitrílicas aditivadas NBR PC e NBR PP.

Materiais	**Parâmetros de Vulcanização**			
	M_L[(a)] (N.m)	M_{HR}[(b)] (N.m)	t_{S2}[(c)] (min)	t_{90}[(d)] (min)
NBR PC	7,0	62,8	1,0	3,4
NBR PP	17,0	53,8	2,0	3,6

[(a)]Torque mínimo [(b)]Torque máximo [(c)]Tempo de pré-vulcanização
[(d)]Tempo ótimo de vulcanização

O torque mínimo (M_L) está relacionado com a viscosidade do sistema e aumentando a viscosidade do sistema ocorre aumento nos valores de torque mínimo [9, 12, 72-74]. A borracha nitrílica particulada com PVC possui maior viscosidade que a borracha nitrílica particulada com $CaCO_3$, conforme verificado por reometria capilar, o sistema NBR PP apresentou maior valor de torque mínimo comparado a NBR PC.

Os valores de torque máximo (M_{HR}) são normalmente proporcionais à quantidade de ligações cruzadas formadas por volume de elastômero, ou seja, à densidade de ligações cruzadas [9, 13, 72-74]. Para os sistemas de cura utilizados baseado na mistura de aceleradores (MBTS e TMTD), observou-se que a NBR PC obteve maior valor de torque máximo que a NBR PP. Tal fato pode estar relacionado com a menor viscosidade inicial da NBR PC, facilitando as interações entre os constituintes do sistema de cura e facilitando a formação de ligações cruzadas. O sistema utilizado, com quantidade de acelerador maior que a quantidade de enxofre, é classificado como um sistema eficiente tendo

como principal característica a formação de ligações mono e dissulfídicas em grande quantidade.

Quanto ao tempo de pré-vulcanização (t_{s2}) e tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) observou-se que o tipo de agente de partição possui uma grande influência nestes parâmetros sendo necessário o dobro de tempo para que ocorra a pré-vulcanização no sistema NBR PP. Este parâmetro é uma das variáveis críticas relacionadas ao processo de vulcanização [9, 15]. A importância da resistência à pré-vulcanização está no fato de que o processamento requer tempos consideráveis a elevadas temperaturas, permitindo uma maior segurança durante as etapas de processamento e estocagem do material.

Usualmente utiliza-se porcentagens de 1 a 2% de enxofre nas formulações para obter a vulcanização de elastômeros, o aumento da quantidade de enxofre promove um aumento na quantidade de ligações polissulfídicas e no grau de reticulação, com conseqüente diminuição do tempo ótimo de vulcanização. Chough e colaboradores [75] mostraram que, durante as reações de vulcanização, os radicais de enxofre reagem, preferencialmente, com os hidrogênios alílicos presente no elastômero para formar as ligações cruzadas. A NBR possui grande quantidade de hidrogênio alílico, de modo que os radicais de enxofre reagem mais facilmente com tais hidrogênios, comparado aos outros hidrogênios presentes no elastômero.

4.4 Avaliação da processabilidade das blendas

As Figuras 4.6 e 4.7 apresentam a variação de torque e temperatura em função do tempo de mistura em reômetro de torque a 160°C e 60rpm para as blendas convencionais e vulcanizadas *in situ* com NBR particulada com $CaCO_3$ (NBR PC), respectivamente.

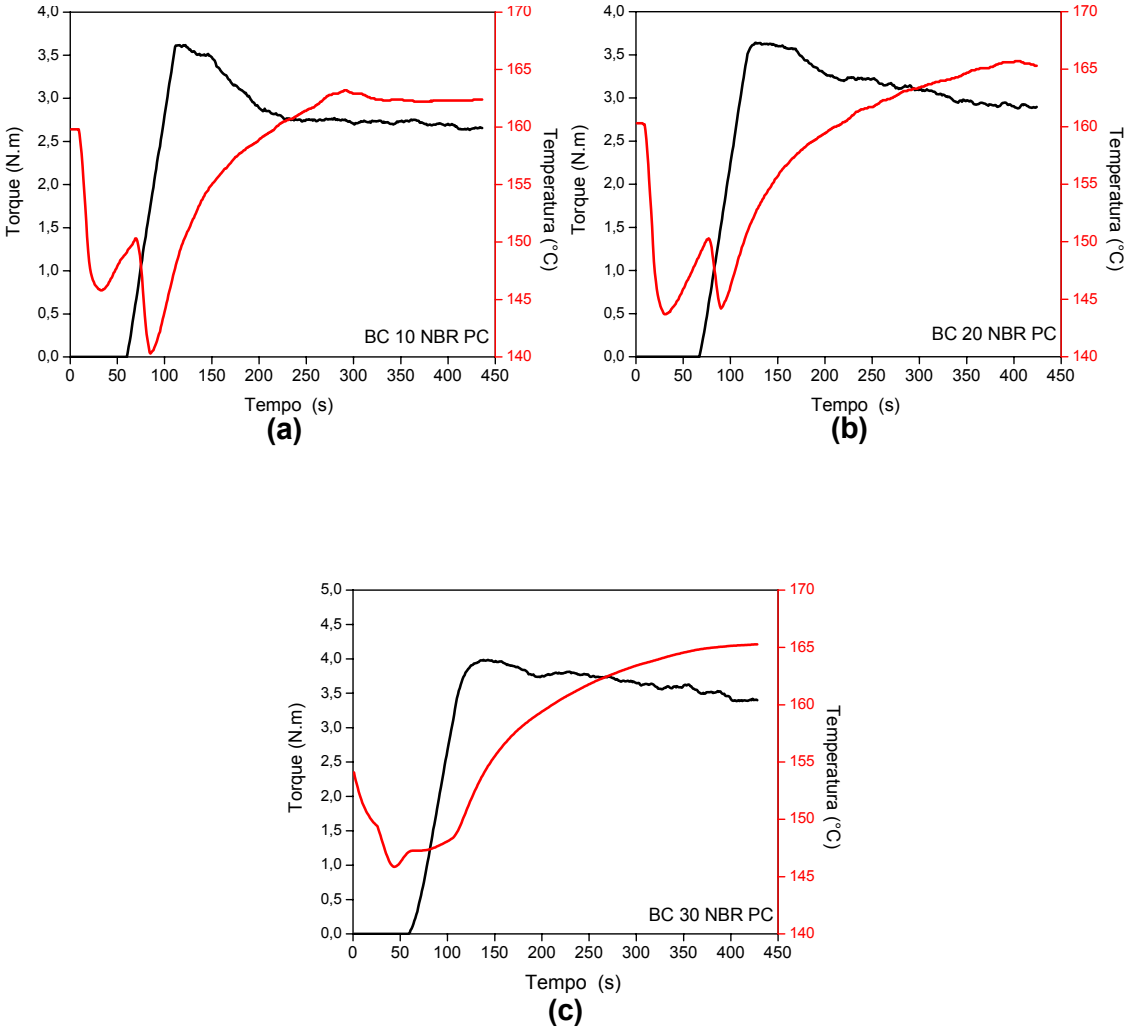


Figura 4.6 Variação de torque e temperatura em função do tempo de mistura em reômetro de torque a 160°C e 60rpm: (a) BC 10 NBR PC, (b) BC 20 NBR PC e (c) BC 30 NBR PC.

Comparando-se os resultados de variação de torque e temperatura para as blendas convencionais pode-se observar que o aumento no teor de NBR na composição da blenda gera um aumento no torque e na temperatura da massa (aquecimento viscoso que é $\propto \eta.\dot{\gamma}^2$). A borracha nitrílica possui maior viscosidade comparada ao PVC e, dessa forma, aumentando-se o teor de NBR ocorreu o aumento na fricção entre as partículas de PVC e NBR ocasionando aumento na temperatura da massa por atrito.

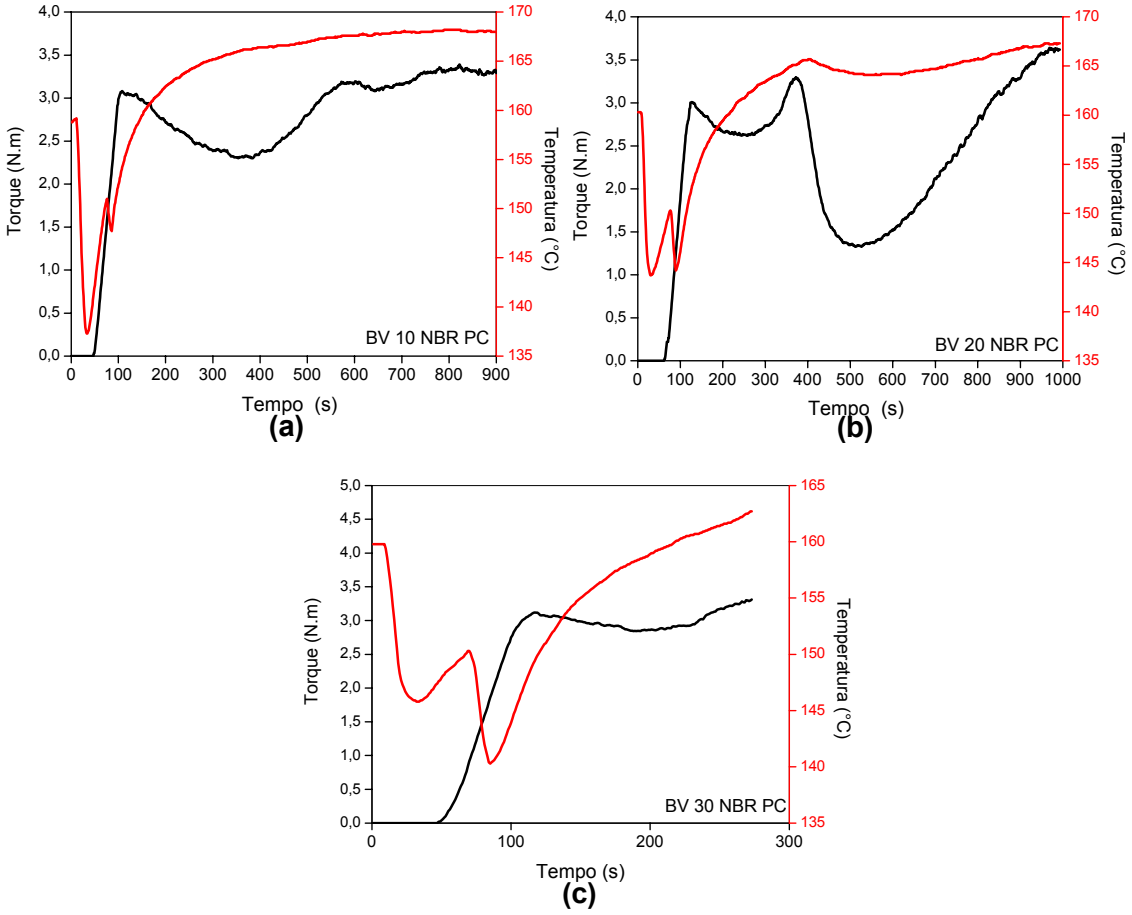


Figura 4.7 Variação de torque e temperatura em função do tempo de mistura em reômetro de torque a 160°C e 60rpm: (a) BV 10 NBR PC, (b) BV 20 NBR PC e (c) BV 30 NBR PC.

A Figura 4.7 mostra que a adição de agentes de cura na fase elastomérica da blenda promoveu aumento do torque inicial e, em todos os casos, observou-se que com o aumento do tempo de mistura no reômetro não se verificou a estabilização do torque como no caso das blendas PVC/NBR convencionais; o aumento contínuo do torque observado pode ser indicativo de ocorrência de reação na blenda. No caso da blenda PVC/NBR aditivada denota a formação de ligações cruzadas entre as cadeias de borracha nitrílica. Aumentando-se o teor de NBR na composição observou-se ainda que o tempo de mistura para que ocorra a reação é menor, uma vez que maiores teores de

elastômero aditivado aumentam a viscosidade do sistema, ocasionando um aumento no aquecimento viscoso, acelerando a cinética das reações de vulcanização destas blendas.

As Figuras 4.8 e 4.9 apresentam a variação de torque e temperatura em função do tempo de mistura em reômetro de torque a 160°C e 60rpm para as blendas convencionais e vulcanizadas in situ com NBR particulada com PVC (NBR PP).

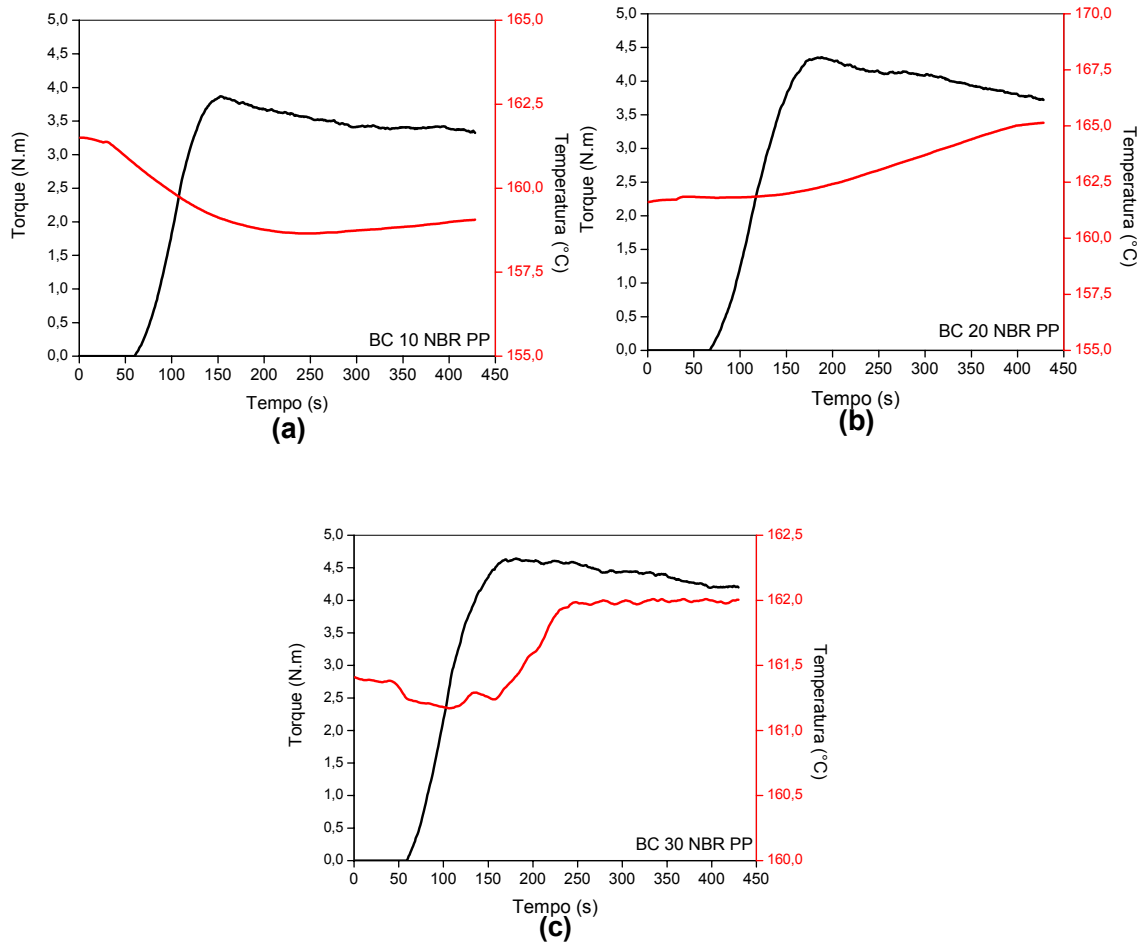


Figura 4.8 Variação de torque e temperatura em função do tempo de mistura em reômetro de torque a 160°C e 60rpm: (a) BC 10 NBR PP, (b) BC 20 NBR PP e (c) BC 30 NBR PP.

De maneira análoga às blendas convencionais PVC/NBR particulada com $CaCO_3$, observou-se que o aumento no teor de elastômero para as blendas convencionais PVC/NBR particulada com PVC levou a um aumento no torque e na temperatura da massa devido ao aquecimento viscoso decorrente do atrito entre as partículas de NBR e PVC.

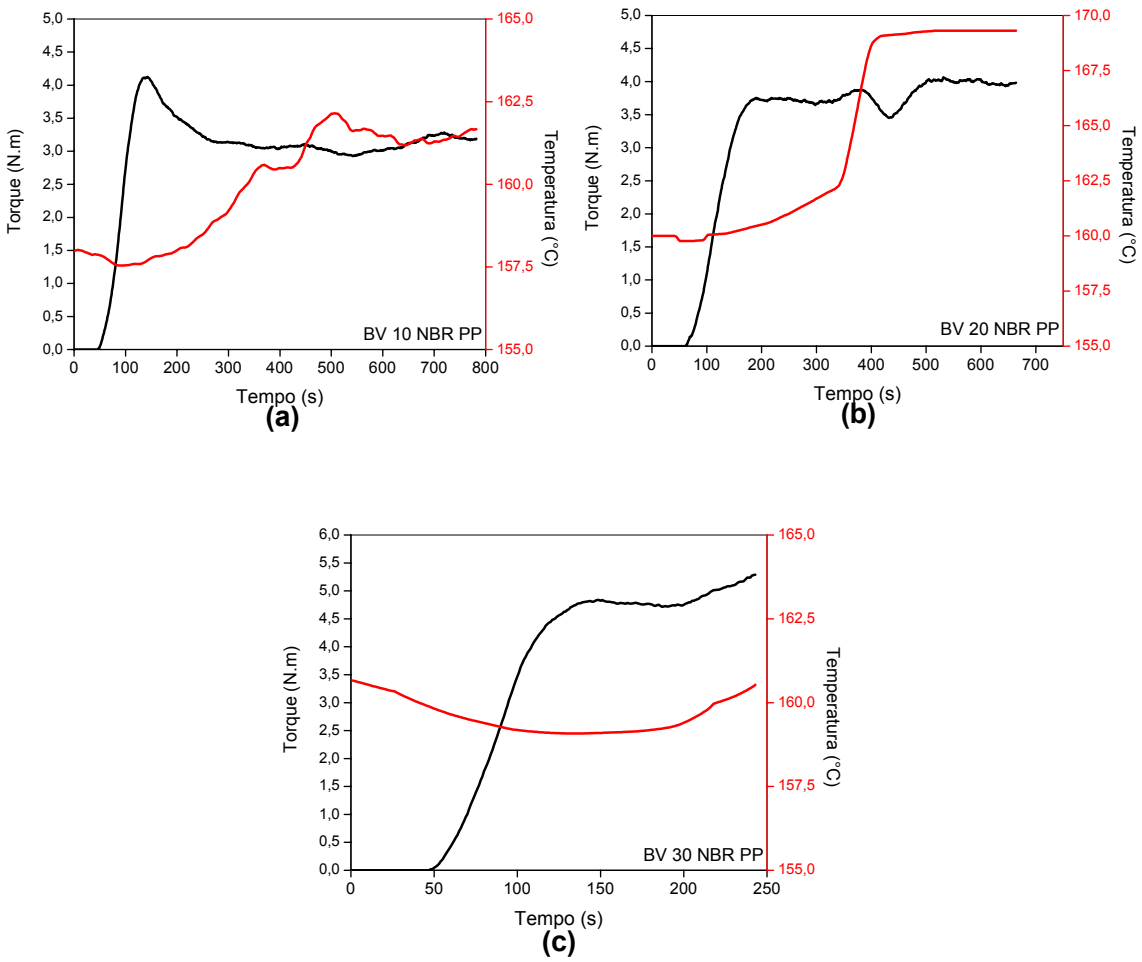


Figura 4.9 Variação de torque e temperatura em função do tempo de mistura em reômetro de torque a 160°C e 60rpm: (a) BV 10 NBR PP, (b) BV 20 NBR PP e (c) BV 30 NBR PP.

A adição de agentes de cura na fase elastomérica da blenda (Figura 4.9) promoveu aumento contínuo do torque, da mesma maneira que nas blendas vulcanizadas com NBR PC, porém com intensidade diferente. O aumento do

torque pode ser indicativo de reação de formação de ligações cruzadas da borracha nitrílica. O aumento do teor de NBR na composição ocasionou um aumento no aquecimento viscoso, acelerando a cinética das reações de vulcanização.

A Figura 4.10 apresenta a variação do torque, nos tempos em que se observou a reação de vulcanização das blendas vulcanizadas, com o aumento do teor de NBR com e sem aditivação das blendas estudadas.

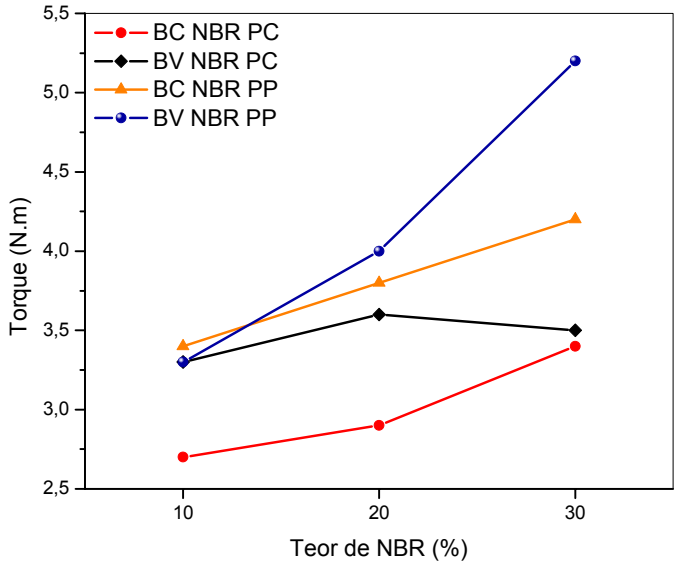


Figura 4.10 Variação do torque com o aumento do teor de NBR das blendas convencionais e vulcanizadas *in situ*.

Comparando os resultados obtidos pode-se observar que o aumento no teor de NBR promove aumento no torque, sendo mais sensível para as blendas vulcanizadas com NBR PP. Estudos de reometria capilar mostraram que a viscosidade da NBR PP é maior que a NBR PC. A diferença na viscosidade gera maior atrito entre as partículas de PVC e NBR e, consequentemente, aumento no aquecimento viscoso. Quando se adiciona o sistema de cura observa-se que o aumento no aquecimento viscoso acelera a cinética de reação de formação de ligações cruzadas sendo mais evidenciado para sistemas com NBR PP.

Os rotores tipo "*cam*" utilizados para a preparação das blendas promoveram uma mistura efetiva, pois permitiram movimentação nas direções axial e lateral, aumentando a tensão deformacional e elongacional [44]. O formato dos rotores faz com que a borracha nitrílica sofra grande deformação por cisalhamento, criando tensões, auxiliando no processo de mistura, promovendo aumento no aquecimento viscoso e fornecendo condições propícias de temperatura e pressão necessárias para que ocorra a vulcanização *in situ* da borracha nitrílica nas blendas.

4.5 Análises qualitativa e quantitativa da ocorrência de formação de ligações cruzadas nas blendas PVC/NBR aditivada

Ensaios de reometria de torque das blendas PVC/NBR aditivada mostraram indícios da ocorrência de reação de formação de ligações cruzadas na borracha nitrílica. Através de análise qualitativa, como FTIR, é possível observar a formação de ligações C-S nas blendas vulcanizadas e utilizando análises quantitativas, como a determinação do grau de cura e da densidade de ligações cruzadas, é possível observar a porcentagem de ligações cruzadas na borracha nitrílica.

4.5.1 Análise qualitativa da formação de ligações C-S por FTIR

A técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada com o intuito de observar a formação de ligações C-S nas blendas PVC/NBR vulcanizadas *in situ*.

Para se verificar as bandas características de cada polímero da composição da blenda, primeiramente analisou-se o espectro FTIR do composto de PVC, apresentado na Figura 4.11, na região de absorção do infravermelho entre 700 a 2500cm^{-1}.

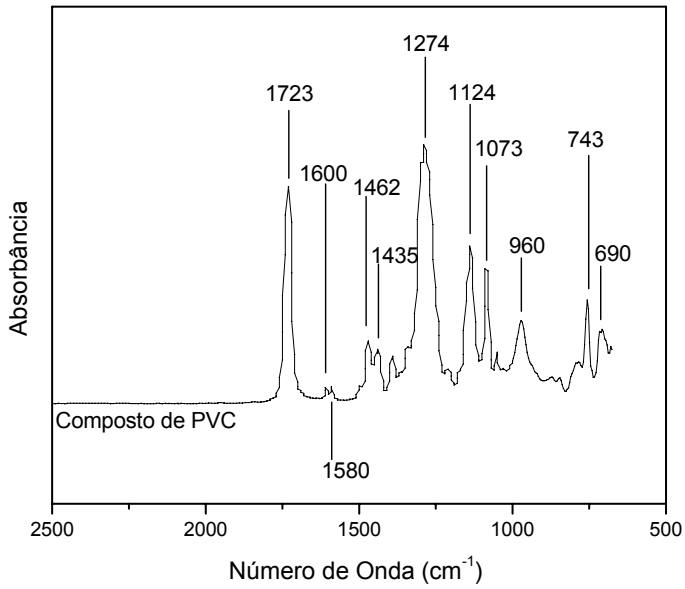


Figura 4.11 Espectro FTIR obtido por absorbância do composto de PVC.

Analisando-se o espectro FTIR da Figura 4.11 observa-se a presença das principais bandas características do composto de PVC. A formulação do composto é constituída por 60pcr de plastificante (DOP), cuja estrutura molecular está apresentada na Figura 3.1, sendo possível atribuir algumas bandas relacionadas a ligações químicas presentes no plastificante. Observou-se uma banda característica em 1723cm^{-1}, que pode ser atribuída ao estiramento C=O do éster alifático presente no DOP. O conjunto formado pelas bandas em 1600, 1580, 1462 e 1435cm^{-1} correspondem ao estiramento C=C aromático e a banda de absorção em 743cm^{-1} corresponde a deformação do benzeno orto-dissubstituído. As demais bandas observadas podem ser atribuídas à resina de PVC, sendo que as bandas em 1124 e 1073cm^{-1} correspondem à vibração de estiramento das ligações C-C, a banda de absorção em 1274cm^{-1} pode ser atribuído ao estiramento CH_2-Cl e a banda em 960 cm^{-1} corresponde ao estiramento C-Cl [76].

Para analisar o espectro das borrachas nitrílicas convencionais e vulcanizadas, é necessário conhecer o processo de vulcanização que ocasiona a formação de ligações cruzadas entre as cadeias da NBR. A Figura 4.12

apresenta uma representação do mecanismo básico de formação de ligações cruzadas entre as cadeias do elastômero, utilizando ZnO como iniciador e enxofre como agente de cura.

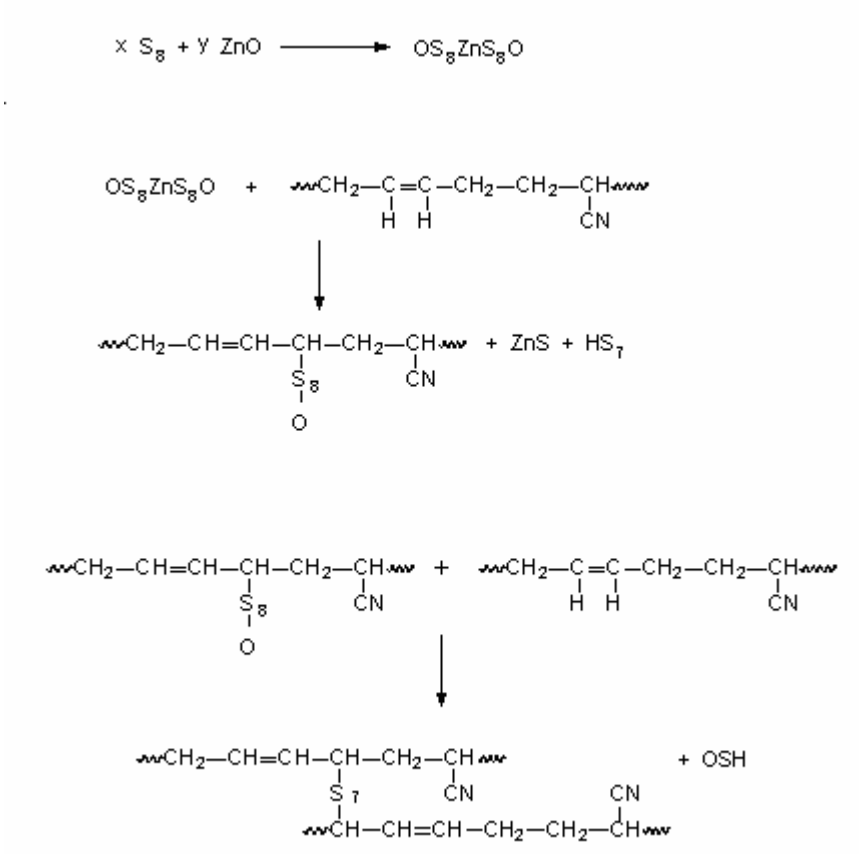


Figura 4.12 Mecanismo de formação de ligações cruzadas entre as cadeias de NBR utilizando sistema de cura a base de S/ZnO.

Através do mecanismo de vulcanização da Figura 4.12 observa-se a formação de ligações C-S que podem ser detectadas por FTIR (banda de absorbância em 720cm^{-1}) nas blendas vulcanizadas *in situ*, comprovando a ocorrência de formação de ligações cruzadas durante o processamento em comparação com os espectros das blendas convencionais.

A Figura 4.13 apresenta os espectros FTIR das borrachas nitrílicas NP-3351 C e NBR PC na região de absorção do infravermelho entre 700 a 2500cm^{-1}.

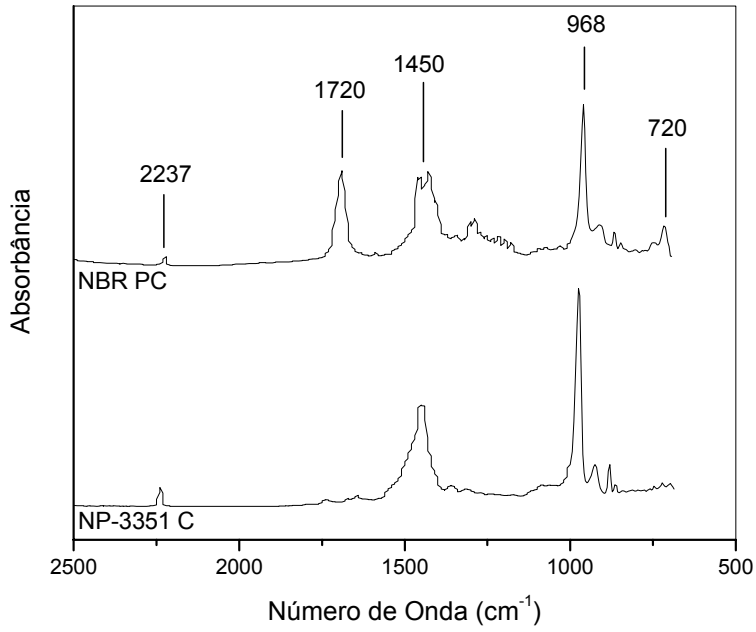
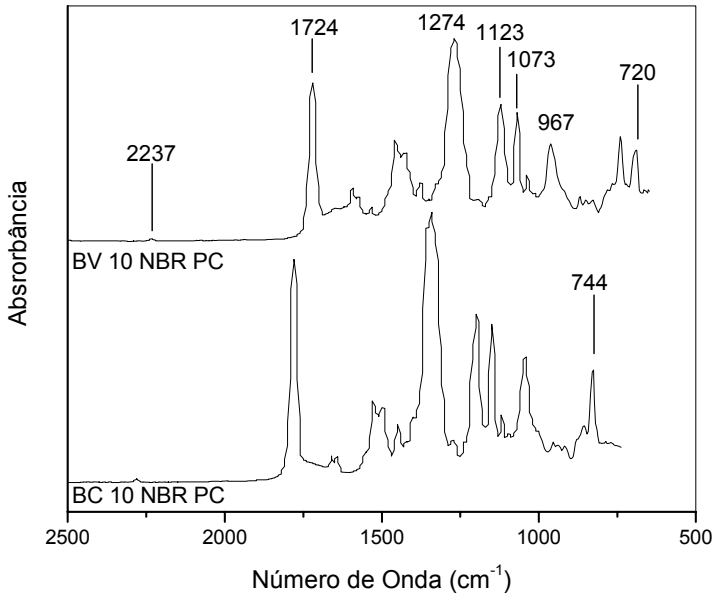


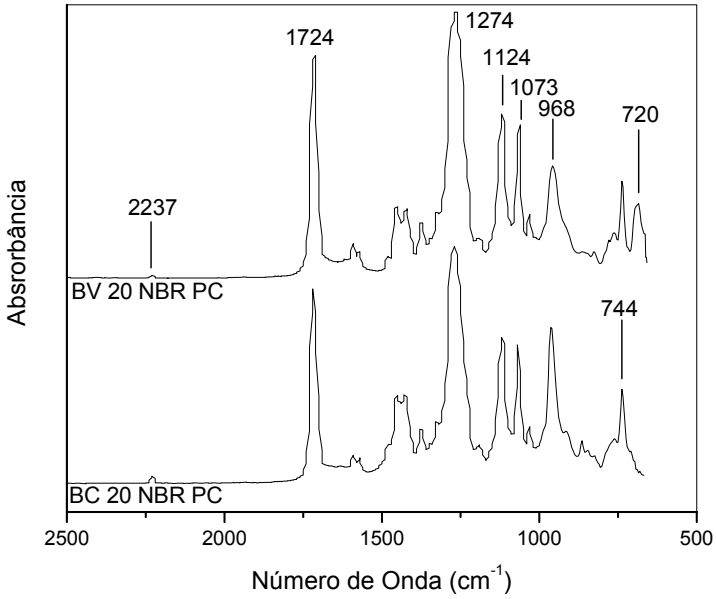
Figura 4.13 Espectros FTIR obtido por absorbância das borrachas nitrílicas NP-3351 C e NBR PC.

Analisando o espectro FTIR para a borracha nitrílica não vulcanizada (NP-3351 C) observou-se a presença da banda característica em 2237cm^{-1}, que corresponde a deformação axial da acrilonitrila (CN) presente na NBR; a banda de absorção em 1720cm^{-1} pode ser atribuída a deformação axial C=C devido às regiões butadiênicas da NBR, a banda característica em 1450cm^{-1} corresponde a deformação axial C-H alifática e a banda em 968cm^{-1} corresponde a deformação angular cis 1,4 butadieno [77, 78]. Para a borracha nitrílica vulcanizada (NBR PC) observaram-se as mesmas bandas características e em 720cm^{-1} foi possível observar a banda correspondente ao estiramento C-S.

A Figura 4.14 apresenta os espectros FTIR obtidos por absorbância das blendas convencionais e vulcanizadas *in situ* nas proporções de 10, 20 e 30% em massa de NBR particulada com $CaCO_3$, na região de absorção do infravermelho entre 700 a 2500cm^{-1}.


1724
1274
1123
1073
720
967
2237
BV 10 NBR PC
744
BC 10 NBR PC
Absrorbância
2500
2000
1500
1000
500
Número de Onda (cm-1)

(a)


1274
1724
1124
1073
968
720
2237
BV 20 NBR PC
744
BC 20 NBR PC
Absrorbância
2500
2000
1500
1000
500
Número de Onda (cm-1)

(b)

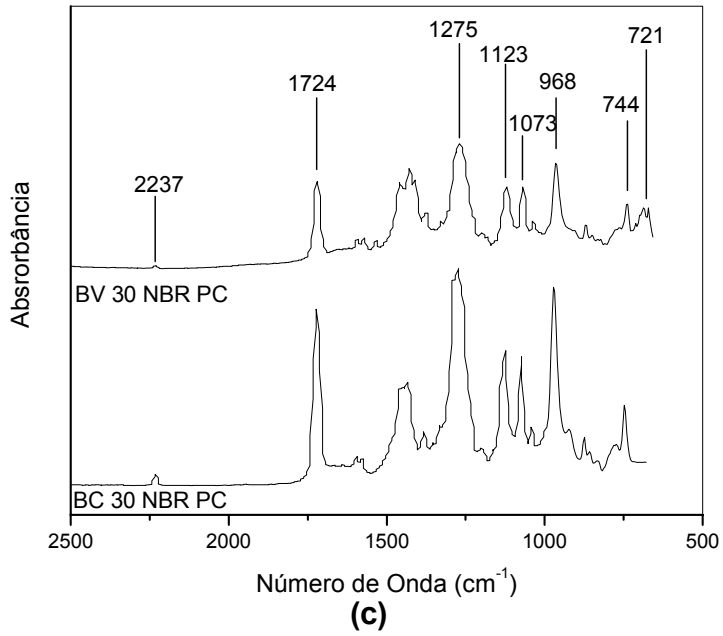


Figura 4.14 Espectros FTIR obtidos por absorbância das blendas: (a) BV 10 NBR PC e BC 10 NBR PC, (b) BV 20 NBR PC e BC 20 NBR PC e (c) BV 30 NBR PC e BC 30 NBR PC.

Analisando os espectros das blendas PVC/NBR convencionais e vulcanizadas da Figura 4.14, pode-se observar a presença das bandas de absorção correspondentes aos grupamentos do composto de PVC (1724, 1275, 1123, 1073 e 744 cm^{-1}) e aos grupamentos da borracha nitrílica (2237 e 968 cm^{-1}). Em todas as blendas vulcanizadas *in situ* foi possível observar a banda de absorção em 720 cm^{-1} que corresponde ao estiramento C-S, que pode ser indicativo da formação de ligações cruzadas durante o processamento das blendas. Considerando que o sistema de cura utilizado não é composto apenas por ZnO e enxofre, mas também possui aceleradores como o MBTS e o TMTD, o tipo de ligação formada entre as cadeias do elastômero pode ser mono ou dissulfídica [12, 74].

A mesma metodologia foi empregada para verificação da formação de ligações cruzadas em sistemas que utilizaram NBR particulada com PVC. A Figura 4.15 apresenta os espectros FTIR obtidos por absorbância das

borrachas nitrílicas NP-3351 P e NBR PP, na região de absorção do infravermelho entre 700 a 2500cm^{-1}.

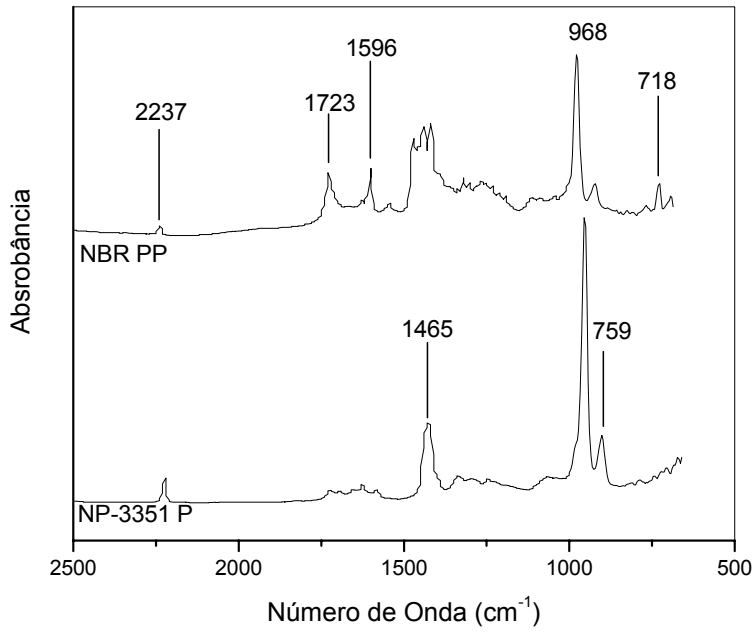
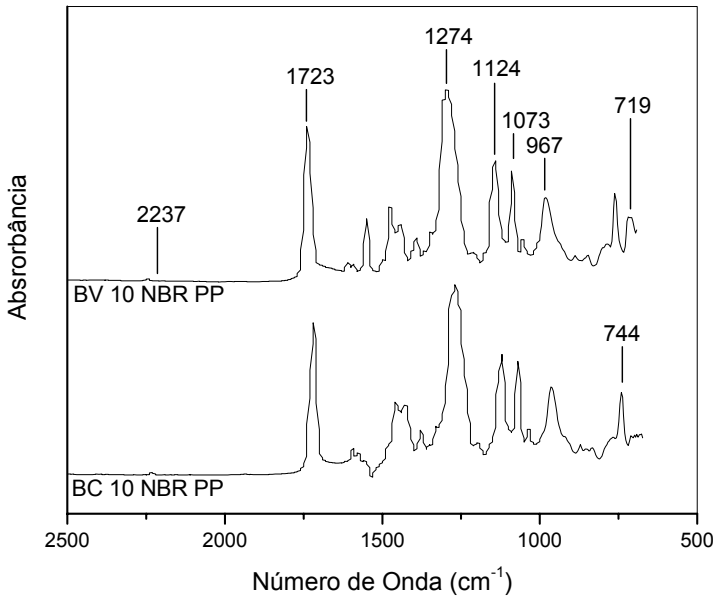


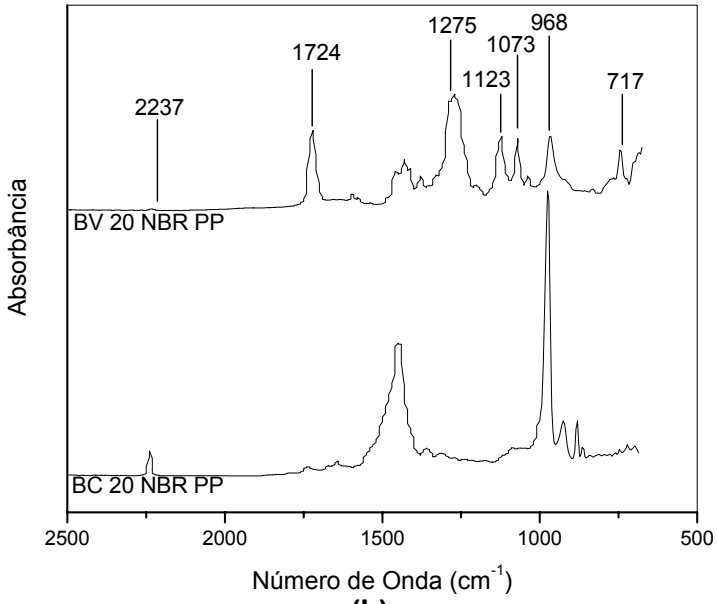
Figura 4.15 Espectros FTIR obtidos por absorbância das borrachas nitrílicas NP-3351 P e NBR PP.

Analisando os espectros FTIR para as borrachas nitrílicas NP-3351 P e NBR PP observou-se a presença da banda característica em 2237cm^{-1} que corresponde a deformação axial da acrilonitrila, as bandas características em 1723 e 1596cm^{-1} correspondem a deformação axial C=C, a banda característica em 1465cm^{-1} corresponde a deformação axial CH_3 e a banda em 968cm^{-1} corresponde a deformação angular cis 1,4 butadieno [77, 78]. Observou-se a presença da banda de absorção em 759cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento C-Cl que corresponde ao PVC que está presente como agente de partição neste elastômero. Na borracha nitrílica vulcanizada (NBR PP) verificou-se a banda de absorção em 718cm^{-1} que pode ser atribuído ao estiramento C-S, que corresponde à formação de ligações cruzadas.

A Figura 4.16 apresenta os espectros FTIR obtidos por absorbância das blendas convencionais e vulcanizadas *in situ* com NBR particulada com PVC, na região de absorção do infravermelho entre 700 a 2500cm^{-1}.



(a)



(b)

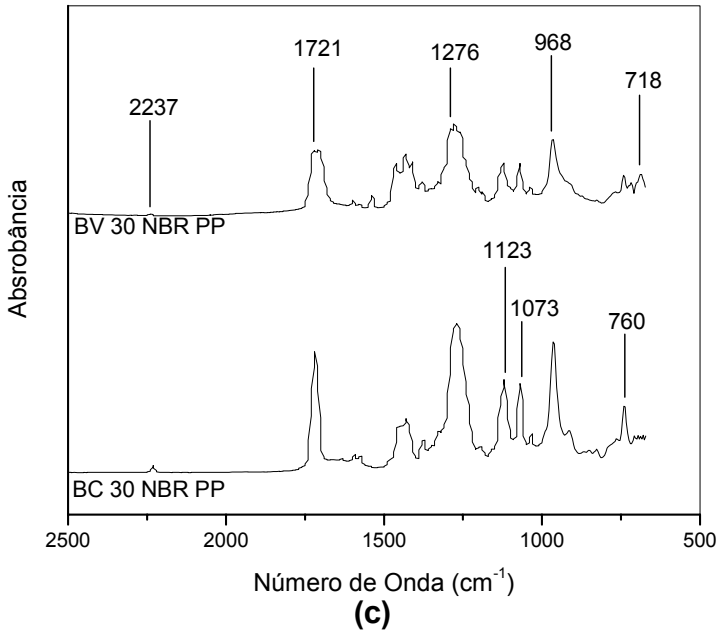


Figura 4.16 Espectros FTIR obtidos por absorbância das blendas: (a) BV 10 NBR PP e BC 10 NBR PP, (b) BV 20 NBR PP e BC 20 NBR PP e (c) BV 30 NBR PP e BC 30 NBR PP.

Analisando os espectros das blendas PVC/NBR convencionais e vulcanizadas observou-se a presença das bandas de absorção correspondentes aos grupamentos do composto de PVC (1723, 1274, 1124, 1073 e 744 cm^{-1}) e aos grupamentos da borracha nitrílica (2237 e 967 cm^{-1}). Nas blendas obtidas por processamento reativo verificou-se a banda de absorção em 718 cm^{-1} que corresponde ao estiramento C-S, evidenciando a formação de ligações cruzadas nas blendas.

Através das análises dos espectros FTIR das blendas vulcanizadas *in situ* foi possível verificar a formação de ligações C-S confirmando que o sistema de cura e as condições de processamento necessárias para a vulcanização utilizados na obtenção das blendas foram eficientes ocasionando a formação de ligações cruzadas entre as cadeias do elastômero.

4.5.2 Avaliação do grau de cura por calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Figura 4.17 apresenta um termograma de DSC, durante aquecimento a 20°C/min para a blenda BV 10 NBR PP com diferentes tempos de mistura. A cada 30 segundos de mistura em reômetro de torque a mistura foi retirada e imersa em nitrogênio líquido para interromper qualquer reação no sistema e posteriormente medir o grau de cura.

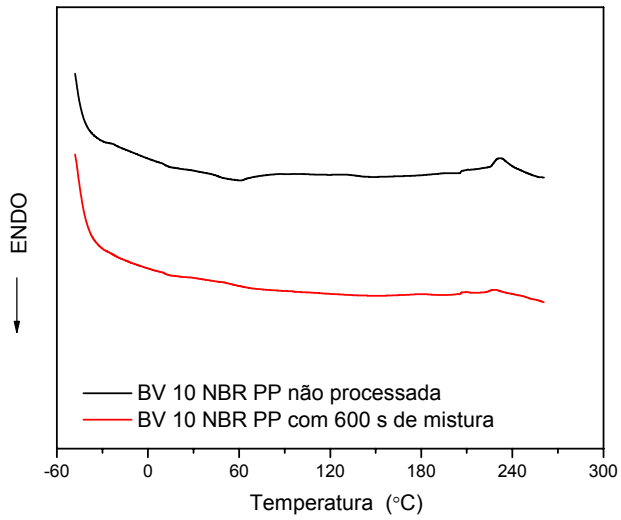


Figura 4.17 Termograma de DSC, durante o aquecimento a 20°C/min, pa0.1a

DSC, sendo representado por um pico exotérmico por volta°C.

Cd(2Cd(6BHNDO

A Figura 4.19 apresenta a relação entre o grau de cura e o tempo de mistura para as blendas PVC/NBR PP. Os valores de variação de entalpia e do grau de cura estão apresentados no Apêndice B.

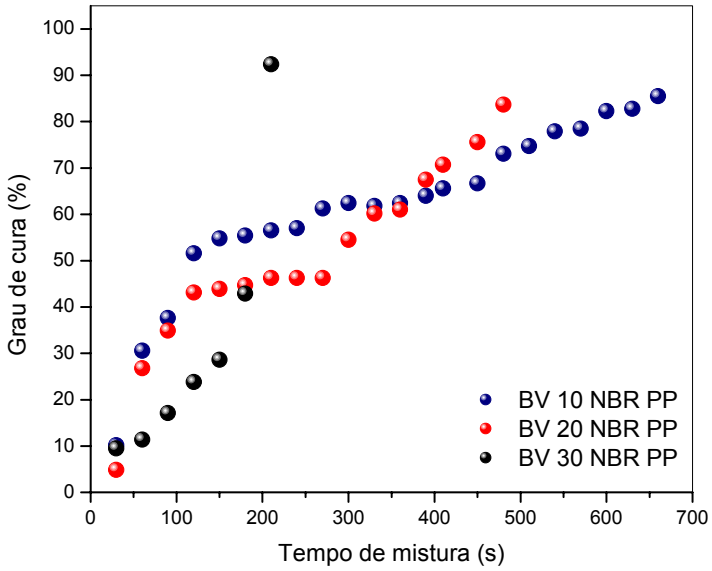


Figura 4.19 Relação entre grau de cura (%) e tempo de mistura (s) em reômetro de torque, processadas a 160°C e 60rpm, das blendas BV 10 NBR PP, BV 20 NBR PP e BV 30 NBR PP.

Observou-se que em 690s de mistura a blenda BV 10 NBR PP obteve um grau de cura de 85,5%, aumentando o teor de borracha nitrílica para 30% (BV 30 NBR PP) foi possível obter 92,4% de cura com tempo de mistura de 210 segundos.

Com o aumento da quantidade de NBR nas blendas observou-se que a vulcanização ocorre de forma mais acentuada em menores tempos de mistura, notadamente pelo aumento das quantidades de enxofre e aceleradores na composição da blenda. O sistema de cura utilizado é eficiente, ou seja, a razão entre aceleradores e enxofre de 1,5 é adequada para a cura desejada no sistema em estudo.

Os dados obtidos por reometria de disco oscilatório mostraram que o tempo ótimo de cura para a borracha nitrílica é de aproximadamente 3,5 min. Para a blenda PVC/NBR o tempo de cura é aumentado devido à presença da fase PVC e também ao menor cisalhamento observado no reômetro de torque

em comparação ao reômetro de disco oscilatório. Os comportamentos das curvas de grau de cura em função do tempo de mistura para as blendas PVC/NBR com diferentes tipos de elastômeros pode ser atribuído ao maior tempo de indução para a vulcanização apresentado para as blendas com NBR particulada com PVC que é o dobro do tempo necessário para início do processo de vulcanização das blendas que utilizaram NBR particulada com $CaCO_3$ em suas composições, sendo, portanto, observado aumento significativo do grau de cura em menores tempos de mistura para blendas PVC/NBR particulada com carbonato de cálcio.

A partir dos resultados do grau de cura e de reometria de torque das blendas vulcanizadas, pode-se determinar os tempos de mistura para as blendas vulcanizadas, sendo estes apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 Tempos de mistura (s) e grau de cura (%) para as blendas vulcanizadas estudadas.

Amostras	Tempos de mistura (s)	Grau de cura (%)
BV 10 NBR PC	690	99,5
BV 20 NBR PC	390	99,9
BV 30 NBR PC	240	98,8
BV 10 NBR PP	660	85,5
BV 20 NBR PP	480	83,7
BV 30 NBR PP	210	92,4

Dessa forma, as blendas com vulcanização dinâmica foram processadas nos tempos em que obtiveram maiores graus de cura.

4.5.3 Determinação da densidade de ligações cruzadas

Primeiramente foi realizada a extração via Soxleht do PVC das blendas PVC/NBR aditivada. Foram extraídos cerca de 85% de PVC das blendas por este processo e, posteriormente, medido o inchamento em solvente.

Para se determinar a densidade de ligações cruzadas foi necessário, primeiramente, obter o parâmetro de interação polímero-solvente (χ), sendo preciso conhecer os valores dos parâmetros de solubilidade do solvente (δ_1) e do polímero (δ_2), além do volume molar do solvente puro (V_1).

O solvente utilizado para os ensaios de inchamento foi metil etil cetona (MEK). Os parâmetros de solubilidade da MEK e da NBR com 33% de acrilonitrila são 9,27 e 9,25 $(cal/cm^3)^{0,5}$ [23], respectivamente e o parâmetro de interação polímero-solvente à 25ºC para o sistema estudado foi $\chi_{1,2}$= 0,439, sendo o valor obtido menor que 0,5 indicando que o solvente escolhido é um bom solvente para a borracha nitrílica.

A partir dos dados de inchamento em solvente, construiu-se o gráfico de decaimento da massa em função da raiz quadrada do tempo, apresentado na Figura 4.20 para a amostra NBR PC (as curvas das demais amostras estudadas encontram-se no Apêndice C).

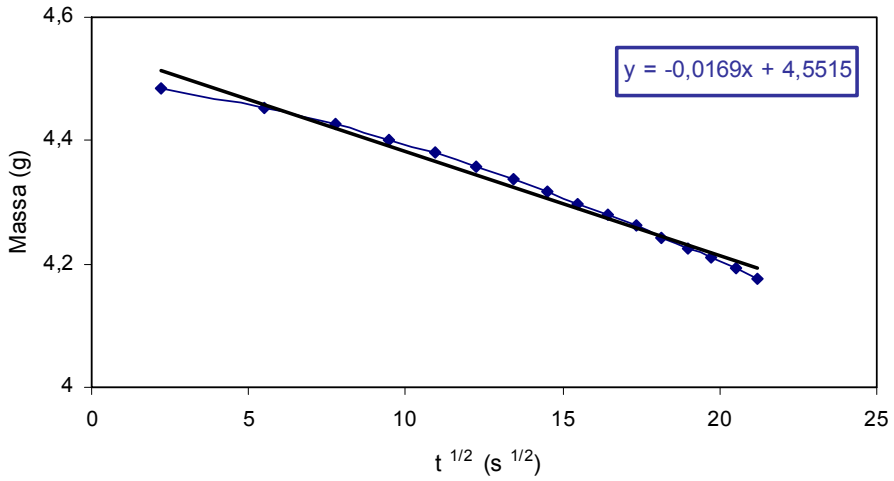


Figura 4.20 Decaimento da massa em função da raiz quadrada do tempo da amostra NBR PC.

A utilização da raiz quadrada do tempo melhora a linearidade da curva e o procedimento de extrapolação para obter a massa da amostra inchada no tempo ideal (t = 0), em equilíbrio. Por intermédio do gráfico obteve-se a massa para a borracha nitrílica saturada com metil etil cetona no tempo zero. A quantidade de solvente absorvido pela amostra foi calculada pela diferença entre o valor encontrado e a média do peso seco da amostra de borracha. O volume reduzido (V_r), que é a razão entre o volume da amostra seca e o volume da amostra inchada, foi então calculado e, com o auxílio da equação 2.2, determinou-se a densidade de ligações cruzadas nas borrachas nitrílicas e nas blendas vulcanizadas estudadas. A Tabela 4.8 apresenta os valores de densidade de ligações cruzadas (υ) para as amostras estudadas.

Tabela 4.8 Densidade de ligações cruzadas das borrachas nitrílicas NBR PC e NBR PP e das blendas PVC/NBR PC e PVC/NBR PP.

Amostras	υ **(10 $^{-4}$ moles/cm^3)**
NBR PC	12,8
BV 10 NBR PC	3,8
BV 20 NBR PC	4,1
BV 30 NBR PC	6,1
NBR PP	14,0
BV 10 NBR PP	5,3
BV 20 NBR PP	8,2
BV 30 NBR PP	9,3

Os valores da densidade de ligações cruzadas obtidos para NBR PC e NBR PP são superiores aos obtidos para as blendas. A MEK é capaz de inchar e dissolver apenas a fase NBR [12, 74], sendo que a fase PVC não-inchada, e

presente nas blendas após a extração, pode limitar o inchamento da NBR o que ocasionou menores valores de densidade de ligações cruzadas.

Ao aumentar a quantidade de NBR nas blendas observou-se que houve o aumento da densidade de ligações cruzadas. Considerando-se que a quantidade de PVC presente nas blendas após extração corresponde a 15%, pode-se concluir que grande parte da NBR das blendas foi vulcanizada durante o processamento.

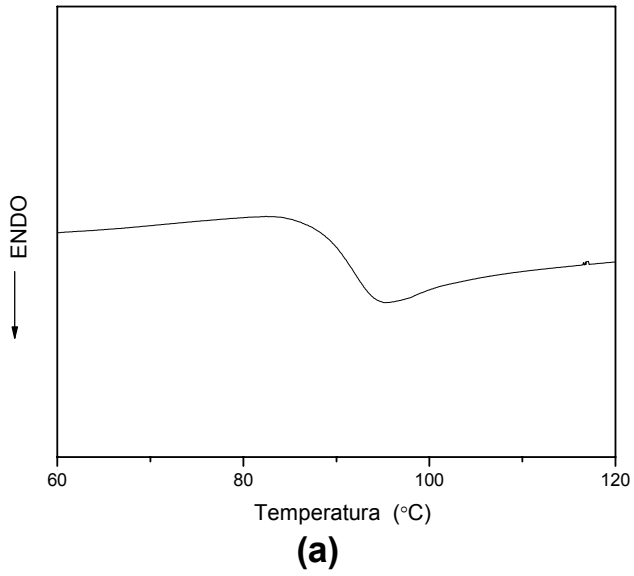
O valor do torque máximo, obtido por reometria de disco oscilatório, é um indicativo da densidade de ligações cruzadas. A NBR PC apresentou maior valor de torque máximo e esperava-se que este sistema apresentasse maior quantidade de ligações cruzadas formada por volume de borracha que a NBR PP. Tal fato não foi verificado, porém ambos os elastômeros apresentaram valores próximos de densidade de ligações cruzadas.

4.6 Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial

A Figura 4.21 apresenta os termogramas da resina de PVC e do composto de PVC, obtido por DSC durante aquecimento a 20°C/min.

A análise do comportamento térmico da resina de PVC sob aquecimento revela uma transição endotérmica de segunda ordem em 90°C, correspondente a temperatura de transição vítrea (T_g) deste polímero. A incorporação dos aditivos de processamento na resina de PVC, como o DOP, por exemplo, influencia no comportamento térmico do composto de PVC. O plastificante penetra através dos poros existentes nas partículas da resina de PVC diminuindo a atração intermolecular das cadeias poliméricas e aumentando a mobilidade destas, como conseqüência ocorre uma diminuição da rigidez do composto e na temperatura de transição vítrea. Na Figura 4.21 (b) observou-se a presença de uma transição endotérmica de segunda ordem em 65°C, correspondente a T_g do composto de PVC. As determinações dos valores da T_g, para todos os casos, foram feitas a partir da derivação da curva de fluxo de

calor em função da temperatura, determinando-se o ponto de inflexão característico desta transição.



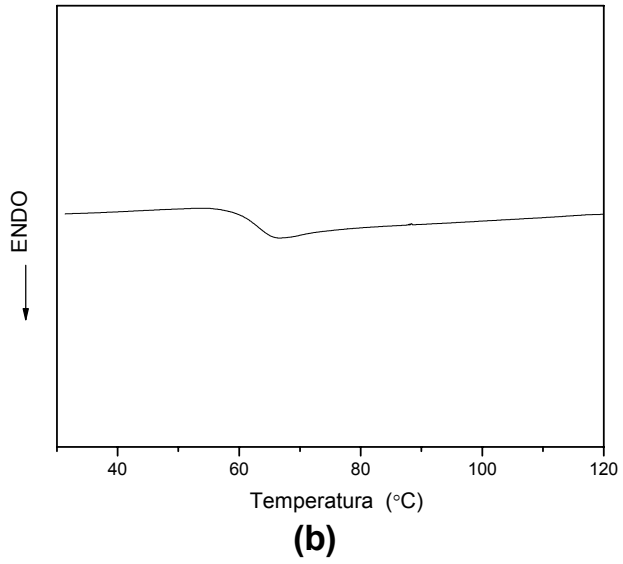


Figura 4.21 Termograma de DSC, durante aquecimento a 20°C/min: (a) resina de PVC e (b) composto de PVC.

A Figura 4.22 apresenta os termogramas de DSC das borrachas nitrílicas NP-3351 C e NBR PC, durante aquecimento a 20°C/min.

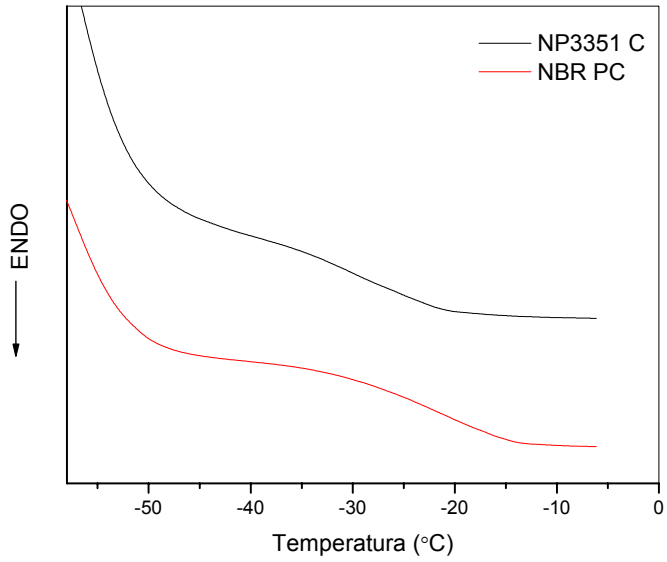


Figura 4.22 Termograma de DSC, durante aquecimento a 20°C/min, para NP-3351 C e NBR PC.

Analisando o termograma de DSC da Figura 4.22 para NP-3351 C e NBR PC, observou-se a presença de uma transição endotérmica de segunda ordem (T_g) para cada elastômero. Para a borracha nitrílica pura (NP-3351 C) o valor da T_g foi da ordem de -30°C enquanto que para a borracha nitrílica vulcanizada (NBR PC) o valor da T_g aumentou para -21°C. Este comportamento indica uma redução da mobilidade das cadeias da NBR como resultado do aumento do grau de reticulação devido ao processo de vulcanização desta fase [12].

A Figura 4.23 apresenta os termogramas de DSC das blendas convencionais e vulcanizadas *in situ* com NBR particulada com $CaCO_3$ nas proporções de 10, 20 e 30% em massa de NBR, durante aquecimento a 20°C/min.

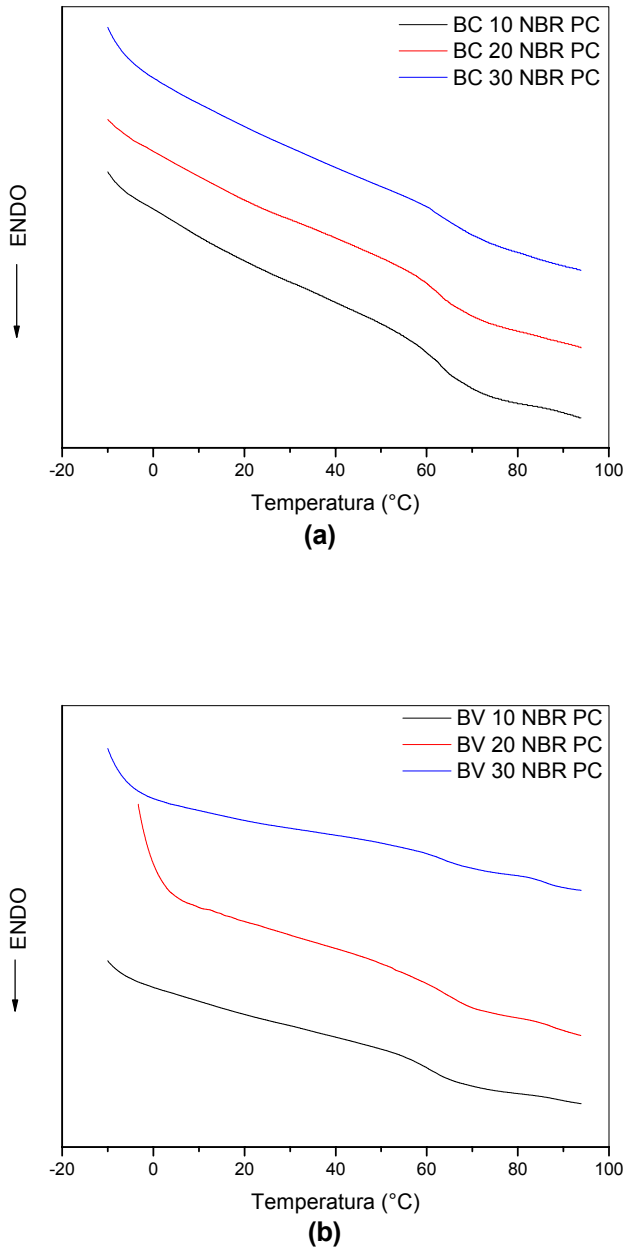


Figura 4.23 Termograma de DSC, durante aquecimento a 20°C/min: (a) blendas convencionais PVC/NBR PC e (b) blendas vulcanizadas *in situ* PVC/NBR PC.

A análise do comportamento térmico das blendas convencionais e vulcanizadas sob aquecimento revela a presença de duas transições endotérmicas de segunda ordem, sendo os valores encontrados intermediários entre a T_g do PVC e a T_g da NBR e apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 Temperaturas de transição vítrea (°C) obtidas por DSC das blendas PVC/NBR particulada com $CaCO_3$ convencionais e vulcanizadas *in situ*.

Blendas	$T_{g\ NBR}$	$T_{g\ PVC}$
BC 10 NBR PC	-4°C	63°C
BC 20 NBR PC	-1°C	62°C
BC 30 NBR PC	3°C	61°C
BV 10 NBR PC	4°C	60°C
BV 20 NBR PC	5°C	62°C
BV 30 NBR PC	7°C	61°C

A miscibilidade ou grau de interação corresponde ao nível de mistura molecular entre os dois polímeros ou fases constituintes do sistema [28]. O estado de mistura do sistema PVC/NBR está diretamente relacionado ao teor de acrilonitrila da borracha nitrílica. Segundo a literatura [37, 40, 41, 79], verificou-se que o grau de interação aumenta com o teor de acrilonitrila na NBR até um teor ótimo a partir da qual se observa o comprometimento das propriedades mecânicas, gerando blendas com morfologia de fases aglomeradas e heterogêneas. Para um teor de 33% de acrilonitrila da NBR observou-se um aumento no grau de interação da blenda PVC/NBR, porém a miscibilidade está também relacionada com o teor de PVC e NBR na composição. No caso da blenda PVC/NBR (com teor de 33% de acrilonitrila) observou-se na literatura que o sistema será miscível para quantidades de borracha nitrílica superiores a 30% de NBR na composição da blenda.

Em relação à variação dos teores de NBR incorporados no PVC, pode-se observar através da análise térmica que todos os sistemas são imiscíveis, ou seja, houve a formação de mais de uma fase na blenda, notadamente pelo surgimento de dois valores de temperatura de transição vítrea. Observou-se também que houve deslocamentos nos valores da T_g, tanto do PVC quanto da

NBR. Quanto maior o teor de NBR na blenda, mais próximos são os valores de T_g, ou seja, o aumento da quantidade de acrilonitrila na composição da blenda aumenta o grau de interação e/ou miscibilidade parcial.

No caso das blendas vulcanizadas *in situ* observa-se que a T_g correspondente à fase rica em NBR aumenta mais significativamente quando comparada às blendas convencionais. Tal fato está relacionado à formação de ligações cruzadas na fase elastomérica, que aumentou a rigidez e reduziu a mobilidade das cadeias, contribuindo para o aumento da temperatura de transição vítrea.

A Figura 4.24 apresenta os termogramas de DSC das borrachas nitrílicas NP-3351 P e NBR PP, durante aquecimento a 20°C/min.

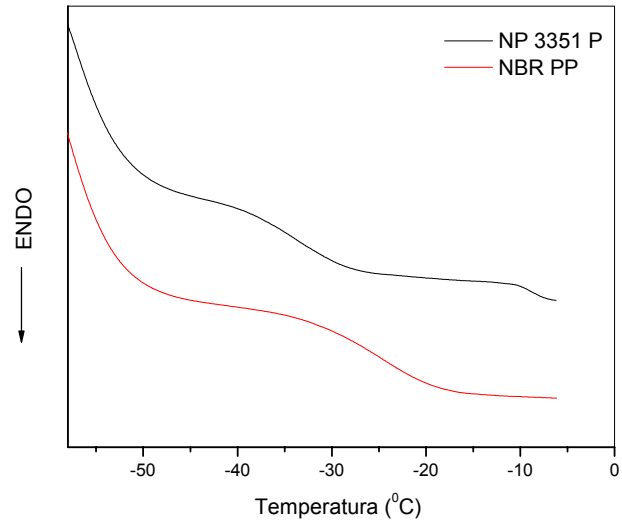


Figura 4.24 Termograma de DSC, durante aquecimento a 20°C/min, para NP-3351 P e NBR PP.

A análise do comportamento térmico sob aquecimento das borrachas nitrílicas NP-3351 P e NBR PP revelou a presença da transição endotérmica de segunda ordem. O valor da T_g obtido para a borracha nitrílica pura (NP-3351 P) foi da ordem de -33°C enquanto que para a borracha nitrílica vulcanizada (NBR PP) o valor da T_g aumenta para -24°C.

Os termogramas de DSC das blendas convencionais e vulcanizadas *in situ* com NBR particulada com PVC são apresentados na Figura 4.25.

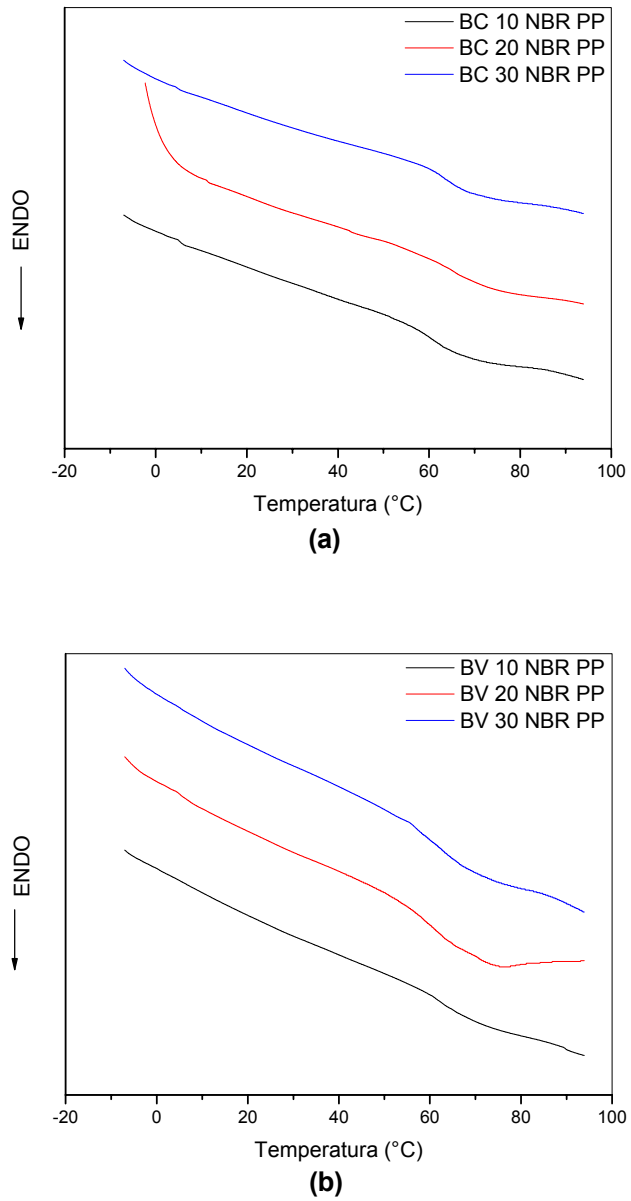


Figura 4.25 Termograma de DSC, durante aquecimento a 20°C/min: (a) blendas convencionais PVC/NBR particulada com PVC e (b) blendas vulcanizadas *in situ* PVC/NBR particulada com PVC.

Em todas as blendas analisadas observou-se a presença de duas transições endotérmicas de segunda ordem correspondentes à fase PVC e à fase NBR. A Tabela 4.10 apresenta os valores de T_g das blendas PVC/NBR particulada com PVC.

Tabela 4.10 Temperaturas de transição vítrea (°C) obtidas por DSC das blendas PVC/NBR particulada com PVC convencionais e vulcanizadas *in situ*.

Blendas	**$T_{g\ NBR}$**	**$T_{g\ PVC}$**
BC 10 NBR PP	4°C	60°C
BC 20 NBR PP	5°C	62°C
BC 30 NBR PP	5°C	62°C
BV 10 NBR PP	0°C	62°C
BV 20 NBR PP	4°C	61°C
BV 30 NBR PP	5°C	60°C

As blendas PVC/NBR convencionais apresentaram valores muito próximos de T_g, indicando que o aumento do teor de NBR particulada com PVC interfere de forma menos significativa no grau de miscibilidade. Blendas vulcanizadas *in situ* com NBR particulada com PVC apresentaram comportamento semelhante àquelas particuladas com $CaCO_3$, sendo que o aumento no teor de NBR promoveu aumento no valor da T_g correspondente a fase elastomérica.

De maneira geral, em todos os sistemas estudados observou-se que as blendas vulcanizadas *in situ* apresentaram menor distância entre os valores de T_g, sendo um indicativo de que a formação de ligações cruzadas nestes sistemas auxilia na obtenção de blendas com maior grau de miscibilidade em comparação as blendas convencionais, sendo que o tipo de agente de partição da borracha nitrílica exerceu pouca influência nos valores das temperaturas de transição vítrea das blendas.

4.7 Avaliação das propriedades físico-mecânicas das blendas

4.7.1 Massa específica

A massa específica é um parâmetro importante na aplicação de compostos de PVC, uma vez que determina a densidade do produto final. A Tabela 4.11 apresenta os resultados de massa específica do composto de PVC, das borrachas nitrílicas NP-3351 C e NP-3351-P e das blendas convencionais e vulcanizadas obtidas neste trabalho.

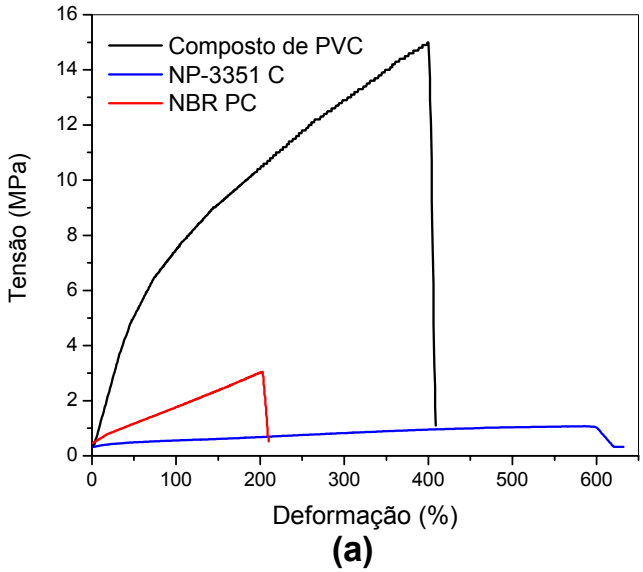
Tabela 4.11 Massa específica do composto de PVC, das borrachas nitrílicas NP-3351 C e NP-3351 P e das blendas convencionais e vulcanizadas obtidas.

Amostra	Massa específica (g/cm^3)	Amostra	Massa específica (g/cm^3)
Composto de PVC	1,23 ± 0,01	---	---
NP-3351 C	1,01 ± 0,01	**NP-3351 P**	1,02 ± 0,02
NBR PC	1,08 ± 0,01	**NBR PP**	1,06 ± 0,03
BC 10 NBR PC	1,20 ± 0,03	**BC 10 NBR PP**	1,19 ± 0,01
BV 10 NBR PC	1,19 ± 0,03	**BV 10 NBR PP**	1,19 ± 0,01
BC 20 NBR PC	1,19 ± 0,01	**BC 20 NBR PP**	1,17 ± 0,01
BV 20 NBR PC	1,19 ± 0,01	**BV 20 NBR PP**	1,17 ± 0,01
BC 30 NBR PC	1,17 ± 0,02	**BC 30 NBR PP**	1,15 ± 0,01
BV 30 NBR PC	1,17 ± 0,03	**BV 30 NBR PP**	1,15 ± 0,01

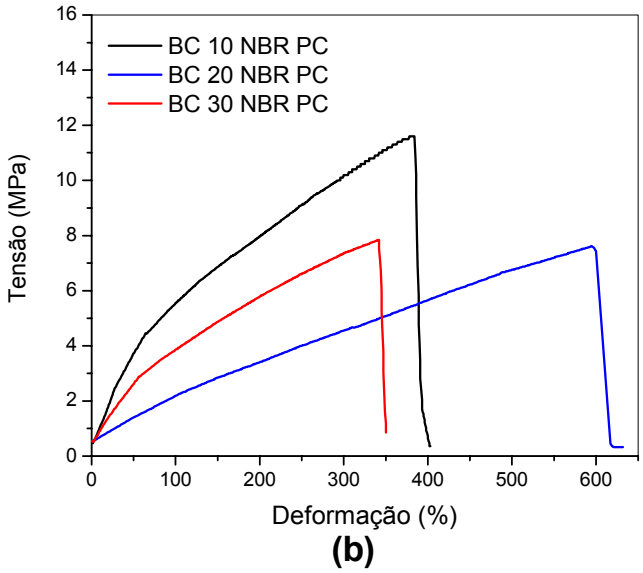
De maneira geral, observou-se que o aumento do teor de elastômero reduz progressivamente a massa específica das blendas, tal como esperado quando se incorpora uma fase com menor massa específica que a matriz. Em todos os casos, entretanto, verifica-se que a incorporação de teores crescentes de elastômero não altera de forma significativa a massa específica das blendas tanto convencionais quanto vulcanizadas *in situ*, ou seja, a adição do sistema de cura para formação de ligações cruzadas não influenciou este parâmetro, sendo os valores de massa específica obtidos próximos aos valores para as blendas convencionais.

4.7.2 Propriedades em tração

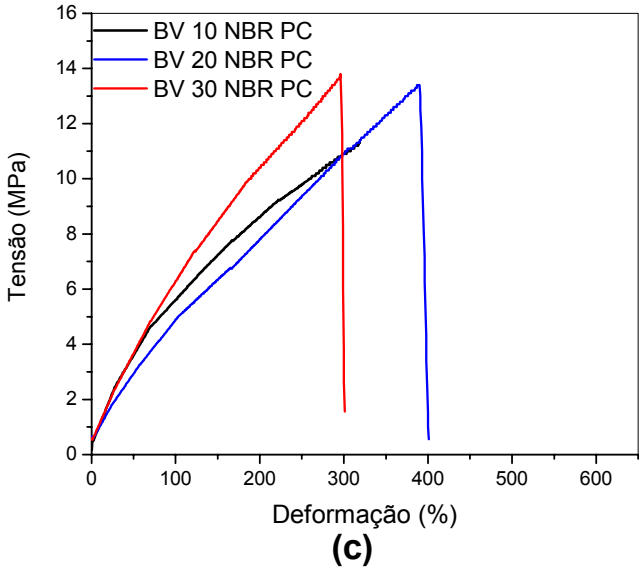
O composto de PVC, as blendas PVC/NBR convencionais e vulcanizadas e as borrachas nitrílicas foram caracterizadas quanto suas resistências mecânicas através de ensaios de tração. O comportamento de tensão em função da deformação para os sistemas com NBR particulada com $CaCO_3$ estão apresentados na Figura 4.26. Para os sistemas com NBR particuladas com PVC, tais comportamentos podem ser observados na Figura 4.27.



(a)

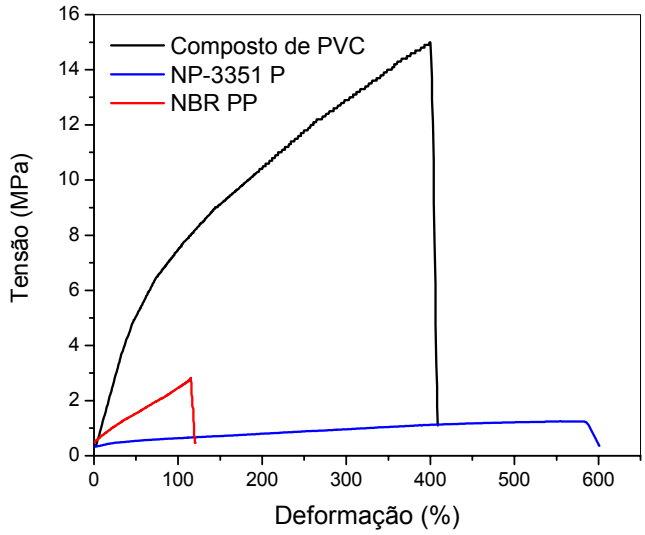


(b)

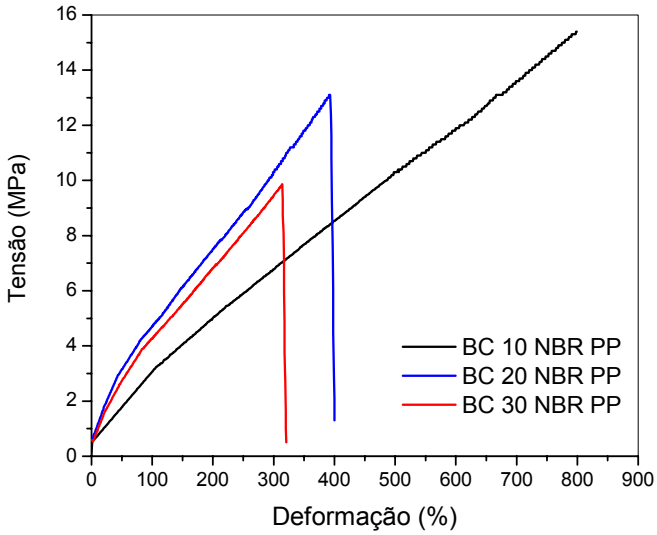


(c)

Figura 4.26 Curvas de tensão em função da deformação para os sistemas com NBR particulada com $CaCO_3$: (a) composto de PVC, NP-3351 C e NBR PC; (b) BC 10 NBR PC, BC 20 NBR PC e BC 30 NBR PC e (c) BV 10 NBR PC, BV 20 NBR PC e BV 30 NBR PC.


Composto de PVC
NP-3351 P
NBR PP
Tensão (MPa)
Deformação (%)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
0
100
200
300
400
500
600

(a)


BC 10 NBR PP
BC 20 NBR PP
BC 30 NBR PP
Tensão (MPa)
Deformação (%)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900

(b)

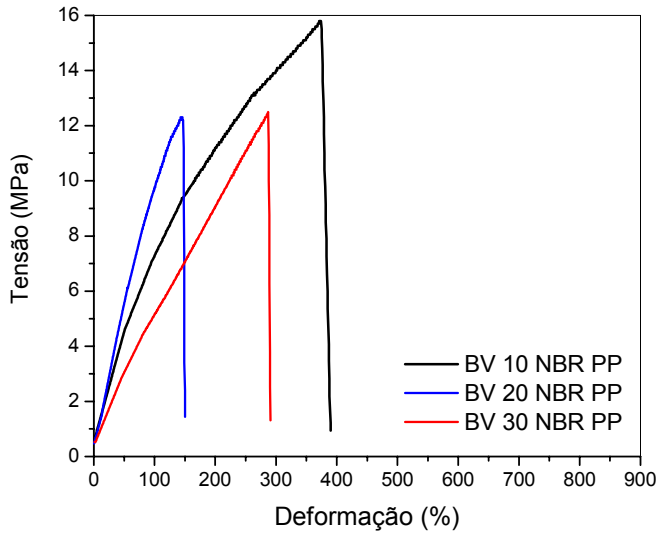


Figura 4.27 Curvas de tensão em função da deformação para os sistemas com NBR particulada com PVC: (a) composto de PVC, NP-3351 P e NBR PP; (b) BC 10 NBR PP, BC 20 NBR PP e BC 30 NBR PP e (c) BV 10 NBR PP, BV 20 NBR PP e BV 30 NBR PP.

As propriedades elásticas são características importantes da resistência dos materiais. A partir do ensaio de tração foram obtidas informações sobre a tensão e a deformação de ruptura e do módulo elástico do composto de PVC, das borrachas nitrílicas pura e vulcanizada e das blendas obtidas, estão apresentados na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 Tensão na ruptura, deformação na ruptura e módulo elástico do composto de PVC, das borrachas nitrílicas e das blendas convencionais e vulcanizadas obtidas neste trabalho.

Amostra	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Módulo elástico (MPa)
Composto de PVC	15,2 ± 0,2	411,6 ± 11,6	10,55 ± 0,16
NP-3351 C	0,4 ± 0,1	605,8 ± 24,3	1,44 ± 0,13
NBR PC	3,1 ± 0,3	200,9 ± 9,5	2,13 ± 0,07
BC 10 NBR PC	10,7 ± 0,4	406,3 ± 1,7	6,93 ± 0,17
BV 10 NBR PC	13,3 ± 0,3	287,8 ± 9,1	7,70 ± 0,05
BC 20 NBR PC	7,6 ± 0,1	595,4 ± 11,8	1,65 ± 0,05
BV 20 NBR PC	13,8 ± 0,2	408,5 ± 6,1	5,08 ± 0,14
BC 30 NBR PC	7,7 ± 0,2	347,3 ± 4,9	4,51 ± 0,10
BV 30 NBR PC	14,8 ± 0,2	348,1 ± 6,1	6,26 ± 0,05
NP-3351 P	0,9 ± 0,3	594,6 ± 15,7	1,36 ± 0,03
NBR PP	2,6 ± 0,2	147,3 ± 9,9	2,52 ± 0,07
BC 10 NBR PP	14,7 ± 0,2	799,1 ± 19,6	2,61 ± 0,26
BV 10 NBR PP	15,1 ± 0,2	394,1 ± 11,8	7,95 ± 0,11
BC 20 NBR PP	12,5 ± 0,3	382,2 ± 12,6	6,29 ± 0,09
BV 20 NBR PP	13,2 ± 0,3	136,3 ± 10,6	11,21 ± 0,11
BC 30 NBR PP	11,1 ± 0,3	365,2 ± 11,5	5,17 ± 0,13
BV 30 NBR PP	13,2 ± 0,6	311,3 ± 3,6	5,45 ± 0,11

A tensão na ruptura é avaliada pela carga aplicada por unidade de área no momento da ruptura. A Figura 4.28 apresenta a variação da tensão na ruptura em função do teor de NBR para as blendas convencionais e vulcanizadas *in situ* PVC/NBR particulada com $CaCO_3$.

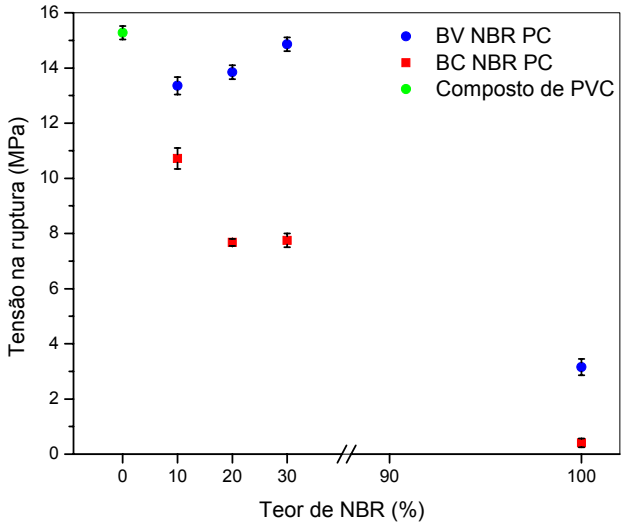


Figura 4.28 Tensão na ruptura em função do teor de NBR particulada com $CaCO_3$ das blendas PVC/NBR convencionais e vulcanizadas *in situ*.

Analisando os resultados de tensão na ruptura observou-se que a NBR pura (NP-3351 C) possui baixa tensão na ruptura enquanto que o processo de vulcanização (NBR PC) promove aumento no valor de tensão de ruptura e consequentemente na resistência mecânica da NBR, como esperado. Variando-se o teor de NBR nas composições das blendas convencionais estudadas, observa-se que todas as blendas apresentaram valores superiores de tensão na ruptura comparados à NBR pura. Pode-se observar ainda, que o valor da tensão na ruptura diminui à medida que aumenta o teor de NBR não vulcanizada em comparação ao valor do composto de PVC.

As blendas obtidas por processamento reativo apresentaram valores superiores de tensão na ruptura para todas as composições estudadas em comparação com os sistemas similares com o elastômero não vulcanizado. Observou-se que o valor da tensão na ruptura aumenta à medida que aumenta

o teor de NBR vulcanizada dentre os sistemas com BV NBR PC, sendo que a blenda BV 30 NBR PC apresentou valor próximo de tensão na ruptura do composto de PVC. A formação de ligações cruzadas aumentou a rigidez da NBR contribuindo com um aumento nos valores de tensão na ruptura e na resistência mecânica das blendas, sendo mais evidenciada nos casos em que foram obtidos maiores valores de densidade de ligações cruzadas.

A Figura 4.29 apresenta a variação da tensão na ruptura em função do teor de NBR para as blendas convencionais e vulcanizadas *in situ* PVC/NBR particulada com PVC.

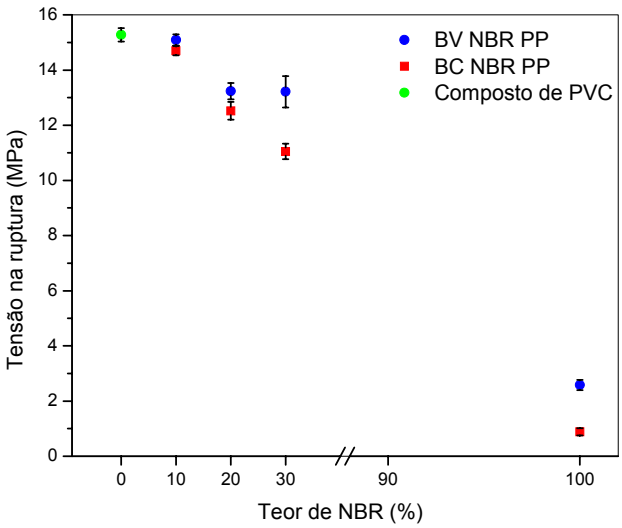


Figura 4.29 Tensão na ruptura em função do teor de NBR particulada com PVC das blendas PVC/NBR convencionais e vulcanizadas *in situ*.

Analisando os resultados de tensão na ruptura das blendas convencionais obtidas com NBR particulada com PVC, observou-se comportamento semelhante às blendas particuladas com $CaCO_3$. Todas as composições estudadas apresentaram valores de tensão na ruptura superiores à NBR pura e aumentando-se o teor de NBR nas blendas ocorreu diminuição no valor de tensão na ruptura comparado ao valor obtido para o composto de PVC. A blenda BC 10 NBR PP apresentou valor próximo de tensão na ruptura ao composto de PVC.

No caso das blendas obtidas por processamento reativo observou-se que todas as composições obtiveram valores superiores de tensão na ruptura comparados às blendas convencionais. Aumentando-se o teor de NBR vulcanizada na composição observou-se uma pequena diminuição nos valores de tensão de ruptura. Entre 20 e 30% em massa de NBR observou-se pouca variação nos resultados encontrados. O processo de vulcanização tornou a fase NBR mais rígida o que contribuiu para o aumento na resistência mecânica das blendas.

No que concerne ao tipo de agente de partição da NBR observou-se que as blendas convencionais particuladas com PVC apresentaram valores superiores de tensão na ruptura, fato esperado uma vez que esse tipo de elastômero é caracterizado como pré-vulcanizado, possuindo, desta forma, uma determinada porcentagem de ligações cruzadas o que contribui com um aumento na rigidez da fase NBR na blenda, aumentando a resistência mecânica da blenda. No caso das blendas vulcanizadas *in situ* observou-se que para 10% em massa de NBR o melhor resultado foi obtido para a blenda particulada com PVC, enquanto que aumentando o teor de NBR os melhores resultados foram obtidos para blendas particuladas com $CaCO_3$. Este comportamento não era esperado, uma vez que com o aumento na densidade de ligações cruzadas, esperava-se um aumento nos valores de tensão na ruptura. Porém as propriedades mecânicas das blendas vulcanizadas não é função apenas do grau de reticulação das blendas, mas também do tipo de ligação formada; no caso do sistema de cura utilizado, baseado na mistura de aceleradores e enxofre, há a formação de ligações mono e dissulfídicas que são mais resistentes à tração [12].

A deformação na ruptura representa o aumento percentual do comprimento do corpo de prova sob tração, no momento da ruptura. A Figura 4.30 apresenta a deformação na ruptura em função do teor de NBR particulada com $CaCO_3$.

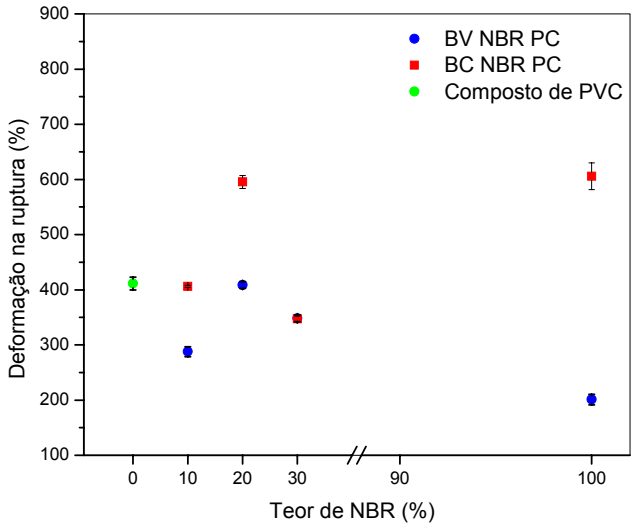


Figura 4.30 Deformação na ruptura em função do teor de NBR particulada com $CaCO_3$ das blendas PVC/NBR convencionais e vulcanizadas *in situ*.

Analisando os resultados de deformação na ruptura das borrachas nitrílicas particuladas com $CaCO_3$ pode-se observar que a formação de ligações cruzadas (NBR PC) diminui consideravelmente a deformação, uma vez que diminui a elasticidade do elastômero, tornando-o mais rígido. O composto de PVC estudado possui grande deformação na ruptura devido à grande quantidade de plastificante utilizada em sua formulação, que auxilia no aumento da flexibilidade das cadeias poliméricas [4]. Em todas as blendas estudadas observou-se que àquelas obtidas por processamento reativo obtiveram menores valores de deformação na ruptura, devido à formação de reticulados nas cadeias do elastômero. Não foi verificada uma tendência no comportamento da deformação na ruptura das blendas com o aumento no teor de NBR, porém se considerarmos os resultados de tensão na ruptura observa-se que quanto maior a tensão obtida, menor a deformação das blendas. No caso de 20% em massa de NBR observou-se um aumento nos valores de deformação na ruptura que pode estar relacionado à dispersão da fase elastomérica na matriz de PVC, que pode ter auxiliado no mecanismo de

deformação desta blenda, sendo obtido valores superiores ao observado para o composto de PVC.

O processo de vulcanização do elastômero nas blendas obtidas por processamento reativo influenciou na obtenção de menores valores de deformação, sendo que a blenda BV 30 NBR PC, que possui maior densidade de ligações cruzadas, apresentou menor valor de deformação na ruptura.

A Figura 4.31 apresenta a variação da deformação na ruptura em função do teor de NBR para as blendas convencionais e vulcanizadas *in situ* PVC/NBR particulada com PVC.

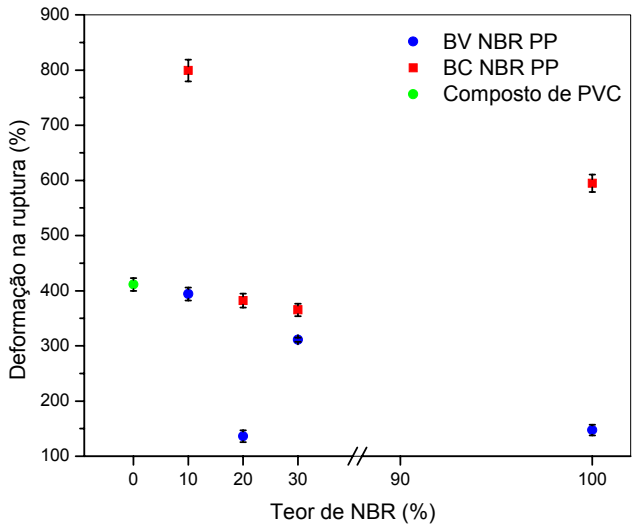


Figura 4.31 Deformação na ruptura em função do teor de NBR particulada com PVC das blendas PVC/NBR convencionais e vulcanizadas *in situ*.

As blendas PVC/NBR particuladas com PVC apresentaram comportamento análogo às blendas particuladas com $CaCO_3$. Para todas as composições estudadas as blendas obtidas por processamento reativo apresentaram valores de deformação na ruptura inferiores as blendas convencionais.

Dentre as blendas convencionais estudadas a BC 10 NBR PP apresentou uma grande deformação na ruptura, sendo o valor obtido maior que o composto de PVC e a NBR pura. Este fato pode estar relacionado à grande compatibilidade deste sistema, mesmo havendo segregação de fases.

Aumentando-se o teor de NBR no sistema observou-se uma diminuição na deformação na ruptura das blendas.

Blendas obtidas por processamento reativo apresentaram uma tendência de diminuição na deformação na ruptura devido ao aumento na densidade de ligações cruzadas das blendas quando comparadas as blendas convencionais.

A blenda BV 20 NBR PP apresentou uma pequena deformação na ruptura que pode estar relacionada à dispersão da fase elastomérica na matriz, que contribuiu para um aumento na resistência mecânica com conseqüente diminuição na deformação desta blenda.

O tipo de agente de partição da NBR também influenciou neste parâmetro uma vez que, comparando apenas os resultados da NBR pura, pode-se observar que NBR particulada com PVC possui menor deformação na ruptura já que este elastômero é pré-vulcanizado e suas partículas são mais rígidas.

Ao comparar os resultados de deformação na ruptura das blendas obtidas por processamento reativo, observa-se que as blendas que obtiveram maior densidade de ligações cruzadas possuem menores valores de deformação (BV 30 NBR PC e BV 30 NBR PP). Os valores de deformação na ruptura devem ser analisados levando-se em consideração, além da densidade de ligações cruzadas, o tipo de ligação formada e a dispersão da fase elastomérica.

O módulo de elasticidade ou módulo de Young é medido pela razão entre a tensão e a deformação, dentro do limite elástico, em que a deformação é totalmente reversível e proporcional à tensão, estando relacionado à rigidez do material [80, 81]. A Figura 4.32 apresenta a variação do módulo elástico em função do teor de NBR para as blendas convencionais e vulcanizadas *in situ* PVC/NBR particulada com $CaCO_3$.

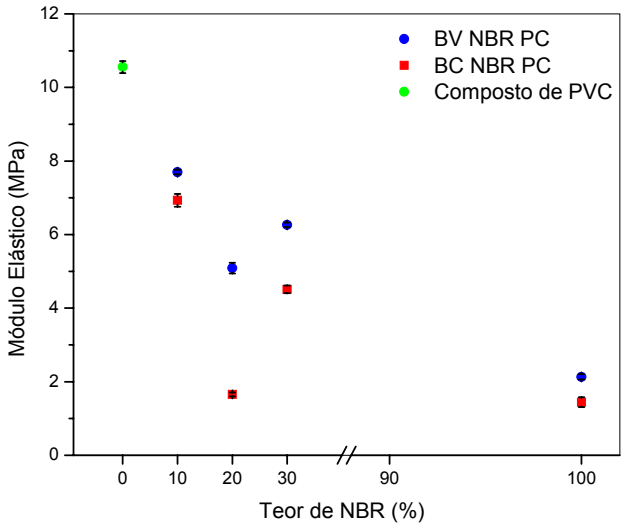


Figura 4.32 Módulo elástico em função do teor de NBR particulada com $CaCO_3$ das blendas PVC/NBR convencionais e vulcanizadas *in situ*.

Elastômeros possuem módulos de elasticidade relativamente baixos, e o processo de vulcanização aumenta a rigidez das cadeias elastoméricas devido a formação de ligações cruzadas contribuindo para o aumento o valor do módulo elástico [12]. Analisando os resultados da Figura 4.32 pode-se observar o aumento no módulo elástico da NBR vulcanizada (NBR PC) em comparação a NBR pura (NP-3351 C).

Aumentando-se o teor de NBR na composição das blendas convencionais verifica-se a diminuição do módulo elástico em comparação com o valor obtido para o composto de PVC. A blenda BC 20 NBR PC apresentou valor de módulo elástico menor que a blenda BC 30 NBR PC, este comportamento pode estar relacionado à dispersão da fase elastomérica na blenda. Observou-se em todos os casos que o processo de vulcanização aumentou o módulo elástico das blendas obtidas por processamento reativo, devido ao maior grau de reticulação que proporcionou aumento na rigidez da fase elastomérica.

A Figura 4.33 apresenta a variação do módulo elástico em função do teor de NBR para as blendas convencionais e vulcanizadas *in situ* PVC/NBR particulada com PVC.

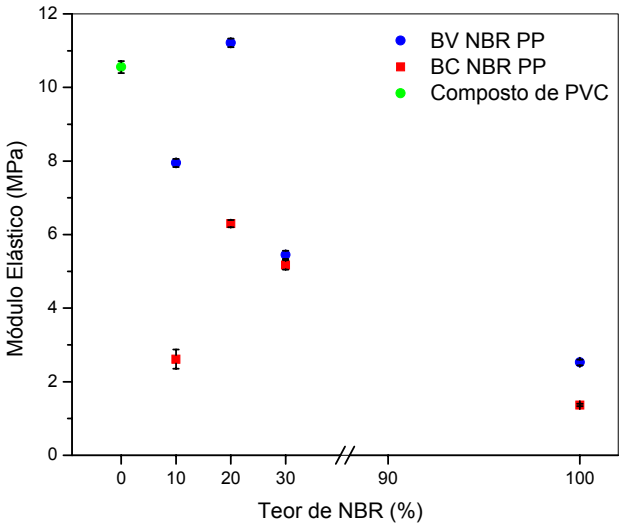


Figura 4.33 Módulo elástico em função do teor de NBR particulada com PVC das blendas PVC/NBR convencionais e vulcanizadas *in situ*.

No que concerne ao módulo elástico das blendas PVC/NBR particuladas com PVC, verificou-se que as blendas convencionais apresentaram valores menores de módulo de elasticidade comparado às blendas obtidas por processamento reativo. A blenda BC 10 NBR PP apresentou baixo módulo elástico, fato que era esperado devido a grande elasticidade observada para esta composição.

Quanto à influência do tipo de agente de partição da NBR pode-se verificar que os maiores valores de módulo elástico são encontrados para as blendas que utilizaram NBR particulada com PVC em suas composições.

De maneira geral, os resultados obtidos através do ensaio de tração para as blendas vulcanizadas mostraram que com a utilização do sistema de cura baseado na mistura de aceleradores e enxofre é possível obter blendas por processamento reativo com desempenho mecânico superior às blendas convencionais. Sendo obtido um aumento de 92% na tensão de ruptura para blenda vulcanizada com 30% em massa de NBR particulada com $CaCO_3$, em relação à blenda convencional e aumento de 205% no módulo elástico de blendas vulcanizadas com 10% em massa de NBR particulada com PVC.

4.7.3 Resistência ao Rasgo

A resistência ao rasgo é a medida da energia necessária para rasgar o corpo de prova, que inclui a energia requerida para distender totalmente o elastômero e depende parcialmente das propriedades viscoelásticas do material.

A Figura 4.34 apresenta os resultados do ensaio de resistência ao rasgo do composto de PVC, das borrachas nitrílicas (NP-3351 C e NBR PC) e das blendas convencionais e vulcanizadas *in situ* obtidas com NBR particulada com $CaCO_3$.

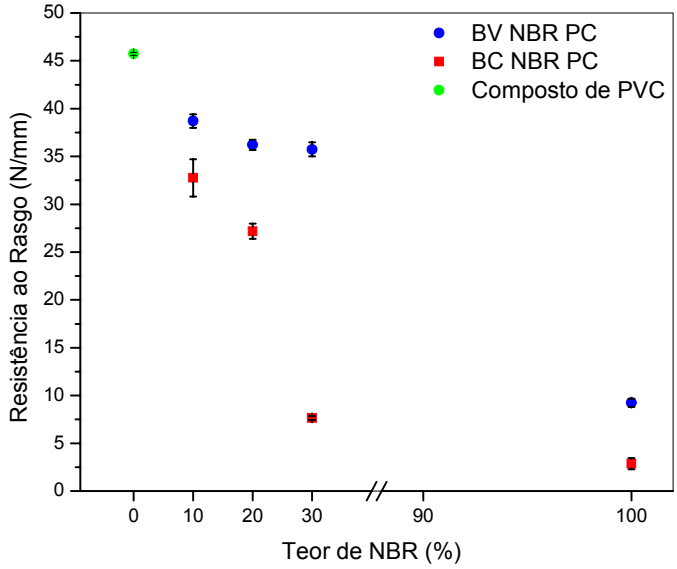


Figura 4.34 Resistência ao rasgo (N/mm) das blendas convencionais e vulcanizadas *in situ* obtidas com NBR particulada com $CaCO_3$.

O processo de vulcanização aumenta a resistência ao rasgo devido à formação de reticulados nas cadeias poliméricas, como observado para NBR PC em comparação a NP-3351 C.

Analisando os resultados da Figura 4.34 observou-se que o aumento do teor de NBR diminui a resistência ao rasgo nas blendas convencionais devido à

baixa resistência ao rasgo da NBR pura, quando comparado ao valor obtido para o composto de PVC. No caso das blendas obtidas por processamento reativo, observou-se aumento na resistência ao rasgo de todas as composições comparado às blendas convencionais, sendo que a composição BV 30 NBR PC obteve melhor desempenho. A maior resistência ao rasgo das blendas obtidas por processamento reativo está diretamente relacionada à densidade de ligações cruzadas, porém é preciso considerar outros fatores que são importantes na obtenção destas blendas, como a distribuição e o tamanho da fase dispersa formada durante o processamento que pode influenciar diretamente nos mecanismos de ruptura das cadeias e, consequentemente, no desempenho mecânico das blendas.

A Figura 4.35 apresenta os resultados do ensaio de resistência ao rasgo do composto de PVC, das borrachas nitrílicas (NP-3351 C e NBR PC) e das blendas convencionais e vulcanizadas *in situ* obtidas com NBR particulada com PVC.

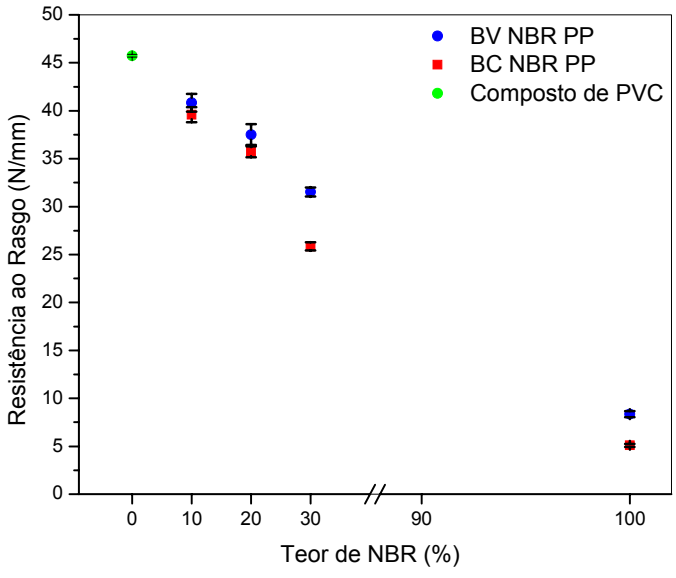


Figura 4.35 Resistência ao rasgo (N/mm) das blendas convencionais e vulcanizadas *in situ* obtidas com NBR particulada com PVC.

Para as blendas PVC/NBR particulada com PVC observou-se que o aumento no teor de NBR diminui a resistência ao rasgo comparada ao composto de PVC. No caso das blendas vulcanizadas *in situ* ocorreu aumento na resistência ao rasgo devido à formação de ligações cruzadas durante o processamento.

A Tabela 4.13 apresenta os resultados de resistência ao rasgo do composto de PVC, das borrachas nitrílica NP-3351 C e NP-3351-P e das blendas convencionais e vulcanizadas obtidas neste trabalho.

Tabelas 4.13 Resistência ao rasgo do composto de PVC, das borrachas nitrílicas NP-3351 C e NP-3351 P e das blendas convencionais e vulcanizadas obtidas.

Amostra	Resistência ao rasgo (N/mm)	Amostra	Resistência ao rasgo (N/mm)
Composto de PVC	45,7 ± 0,1	---	---
NP-3351 C	2,9 ± 0,6	**NP-3351 P**	5,1 ± 0,2
NBR PC	9,2 ± 0,4	**NBR PP**	8,3 ± 0,3
BC 10 NBR PC	32,7 ± 1,9	**BC 10 NBR PP**	39,5 ± 0,8
BV 10 NBR PC	38,7 ± 0,7	**BV 10 NBR PP**	40,8 ± 0,9
BC 20 NBR PC	27,2 ± 0,8	**BC 20 NBR PP**	35,7 ± 0,6
BV 20 NBR PC	36,2 ± 0,5	**BV 20 NBR PP**	37,5 ± 0,5
BC 30 NBR PC	7,6 ± 0,2	**BC 30 NBR PP**	25,8 ± 0,4
BV 30 NBR PC	35,7 ± 0,7	**BV 30 NBR PP**	31,5 ± 0,5

Comparando os valores de resistência ao rasgo em função do tipo de agente de partição da NBR, notou-se que as blendas convencionais que utilizaram NBR particulada com PVC apresentaram resultados de resistência

ao rasgo superior àquelas em que foi utilizado NBR particulada com $CaCO_3$, porém observou-se a mesma tendência de diminuição da resistência com o aumento no teor de NBR. No caso das blendas obtidas por processamento reativo, observou-se que as composições que utilizaram NBR particulada com PVC apresentaram resistência superior nas proporções de 10 e 20% em massa de NBR; porém na proporção de 30% em massa de NBR o melhor desempenho obtido foi para a blenda BV 30 NBR PC. O comportamento das blendas particuladas com PVC já era esperado, uma vez que estas blendas apresentaram valores superiores de densidade de ligações cruzadas. Para 30% em massa de NBR o comportamento observado da blenda particulada com $CaCO_3$ pode estar relacionado à dispersão da fase NBR na matriz de PVC, uma vez que ensaios de reometria capilar mostraram através da razão de viscosidades entre NP-3351 C e o composto de PVC, que as partículas de NBR devem estar bem dispersas na matriz de PVC, contribuindo para o aumento da resistência ao rasgo nestas blendas.

4.7.4 Dureza

A Figura 4.36 apresenta os resultados de dureza Shore A do composto de PVC, das borrachas nitrílicas (NP-3351 C e NBR PC) e das blendas convencionais e vulcanizadas *in situ* com NBR particulada com $CaCO_3$ nas proporções de 10, 20 e 30% em massa de NBR.

O composto de PVC apresentou dureza superior a NP-3351 C e NBR PC. Para as blendas convencionais, observou-se que o aumento no teor de borracha nitrílica na composição das blendas diminui a dureza dos compostos, em comparação à dureza do composto de PVC, devido à baixa dureza da borracha nitrílica pura. No caso das blendas vulcanizadas, observou-se aumento na dureza em comparação com as blendas convencionais, uma vez que a dureza em elastômeros vulcanizados é proporcional à quantidade de ligações cruzadas formadas durante o processo de vulcanização.

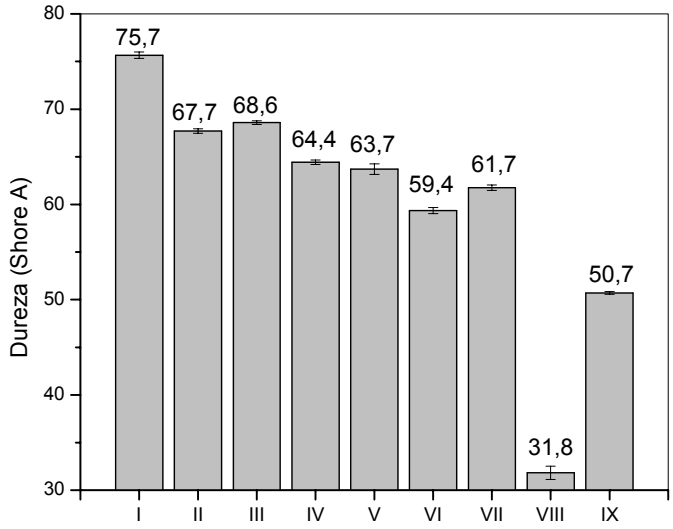


Figura 4.36 Dureza Shore A: (I) Composto de PVC, (II) BC 10 NBR PC, (III) BV 10 NBR PC, (IV) BC 20 NBR PC, (V) BV 20 NBR PC, (VI) BC 30 NBR PC, (VII) BV 30 NBR PC, (VIII) NP-3351 C e (IX) NBR PC.

Os resultados de dureza Shore A do composto de PVC, das borrachas nitrílicas (NP-3351 P e NBR PP) e das blendas convencionais e vulcanizadas *in situ* com NBR particulada com PVC são apresentados na Figura 4.37.

De maneira análoga, observou-se que o aumento no teor de NBR diminui a dureza das blendas em comparação ao composto de PVC. No caso das blendas PVC/NBR PP observou-se que o processo de vulcanização influenciou pouco neste parâmetro obtendo-se valores próximos de dureza para as blendas convencionais e vulcanizadas *in situ*.

Quanto à influência do tipo de agente de partição da borracha nitrílica, observou-se que as blendas que utilizaram em sua composição NBR particulada com PVC apresentaram valores de dureza superiores àqueles das blendas com NBR particulada com $CaCO_3$. Tal fato está relacionado à maior quantidade de ligações cruzadas formadas durante o processo de vulcanização deste elastômero que acarreta em um maior grau de reticulação e consequentemente na maior dureza das blendas. Sendo os resultados obtidos

para dureza aceitáveis para produção de mangueiras e estão de acordo com o esperado.

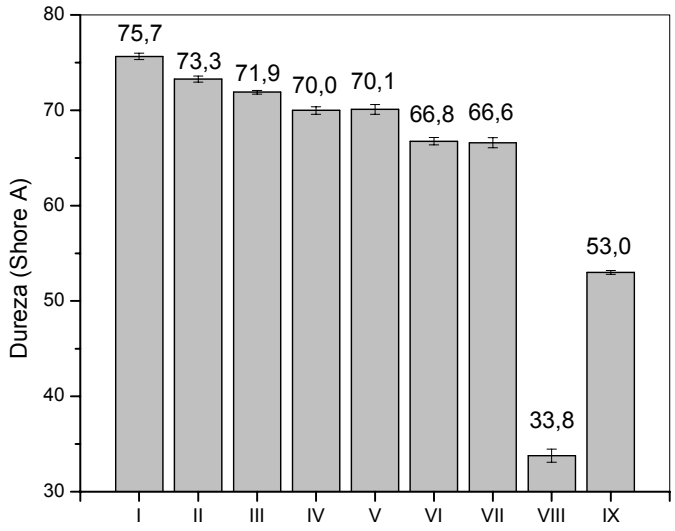


Figura 4.37 Dureza Shore A: (I) Composto de PVC, (II) BC 10 NBR PP, (III) BV 10 NBR PP, (IV) BC 20 NBR PP, (V) BV 20 NBR PP, (VI) BC 30 NBR PP, (VII) BV 30 NBR PP, (VIII) NP-3351 P e (IX) NBR PP.

4.7.5 Deformação permanente à compressão

A Figura 4.38 apresenta os resultados de deformação permanente à compressão do composto de PVC, das borrachas nitrílicas (NP-3351 C e NBR PC) e das blendas convencionais e vulcanizadas *in situ* com NBR particulada com $CaCO_3$ nas proporções de 10, 20 e 30% em massa de NBR.

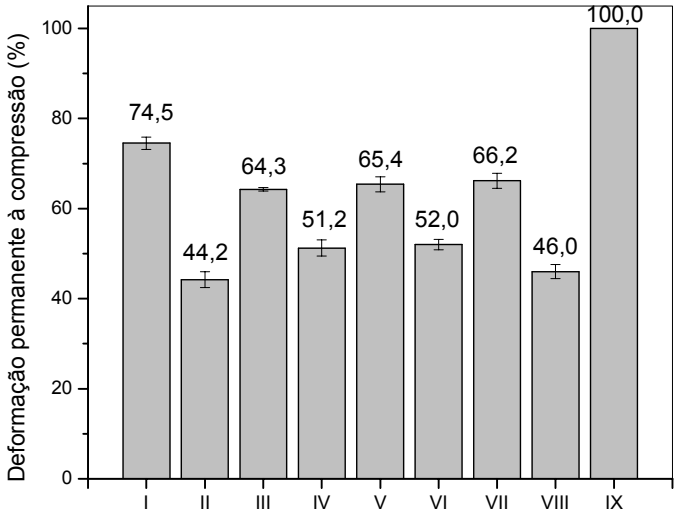


Figura 4.38 Deformação permanente à compressão (%): (I) Composto de PVC, (II) BC 10 NBR PC, (III) BV 10 NBR PC, (IV) BC 20 NBR PC, (V) BV 20 NBR PC, (VI) BC 30 NBR PC, (VII) BV 30 NBR PC, (VIII) NP-3351 C e (IX) NBR PC.

A maior resistência à compressão está expressa em termos da menor deformação permanente à compressão (DCP). Dessa forma, pode-se observar que NP-3351 C possui boa resistência à compressão. Observou-se que o valor obtido pelo vulcanizado (NBR PC) é maior que para a borracha nitrílica pura, uma vez que o processo de formação de ligações cruzadas diminui as propriedades elásticas do elastômero tornando-o menos resistente à compressão [9, 18].

Os valores de deformação permanente à compressão obtidos para as blendas são intermediários entre os valores do composto de PVC e da NBR. Para as blendas convencionais, observou-se que os valores da resistência à compressão são maiores que a NBR pura, e no caso das blendas vulcanizadas *in situ* observou-se que aumentando o teor de NBR PC ocorre um ligeiro aumento na deformação permanente e conseqüente diminuição da resistência à compressão das blendas.

A Figura 4.39 apresenta os resultados de deformação permanente à compressão do composto de PVC, das borrachas nitrílicas (NP-3351 P e NBR PP) e das blendas convencionais e vulcanizadas *in situ* com NBR particulada com PVC nas proporções de 10, 20 e 30% em massa de NBR.

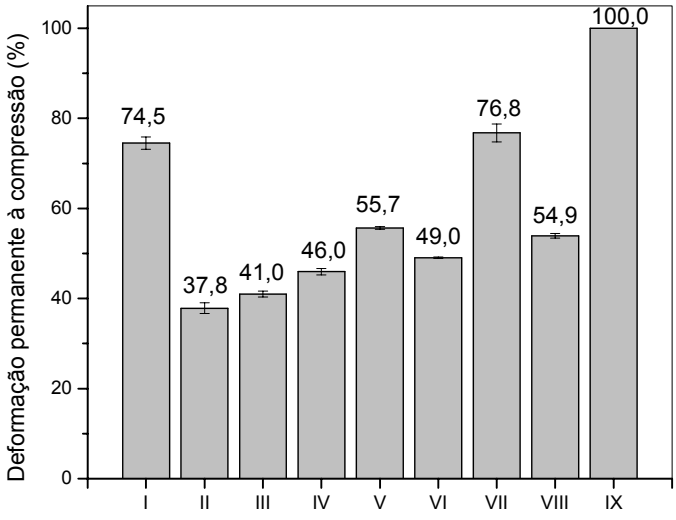


Figura 4.39 Deformação permanente à compressão (%): (I) Composto de PVC, (II) BC 10 NBR PP, (III) BV 10 NBR PP, (IV) BC 20 NBR PP, (V) BV 20 NBR PP, (VI) BC 30 NBR PP, (VII) BV 30 NBR PP, (VIII) NP-3351 P e (IX) NBR PP.

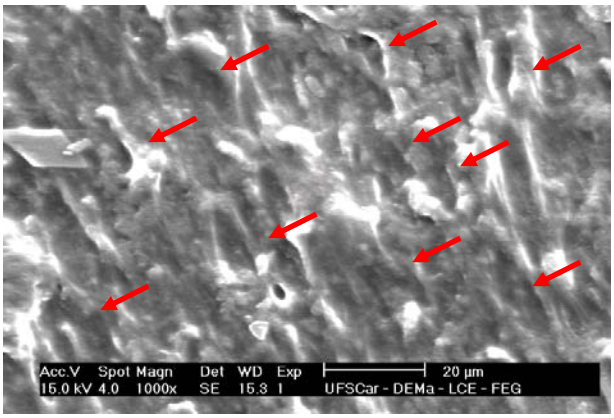
Para os sistemas em que se utilizou NBR particulada com PVC observou-se comportamento semelhante às blendas que utilizaram NBR particulada com $CaCO_3$ em suas composições. No caso das blendas convencionais com NP-3351 P observou-se aumento da resistência à compressão em comparação com NBR pura, enquanto que no caso das blendas vulcanizadas *in situ*, observou-se que aumentando o teor de NBR PP ocorre uma diminuição da resistência à compressão, notadamente pelo aumento da deformação permanente à compressão.

Quanto à influência do agente de partição, notou-se que as blendas convencionais apresentaram comportamento similar, obtendo boa resistência à

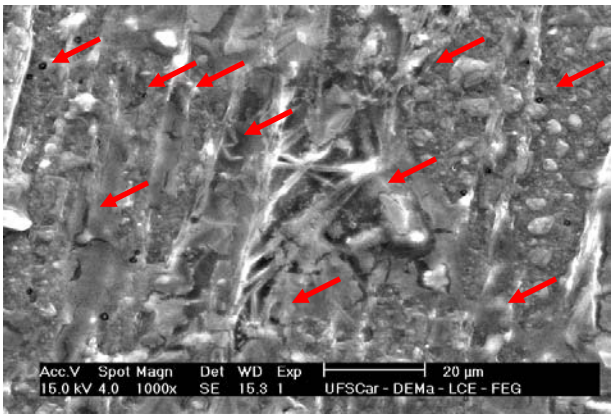
compressão; no caso das blendas obtidas por processamento reativo observou-se que ao aumentar o teor de NBR particulada com PVC ocorreu diminuição mais significativa na resistência à compressão, que é devido ao maior grau de reticulação destas blendas. A resistência à compressão assim como outras propriedades mecânicas não é função apenas da densidade de ligações cruzadas, mas também do tipo de ligação formada. A característica deste sistema, em particular, é a formação de ligações mono e dissulfídicas, onde a deformação do vulcanizado é reduzida.

4.8 Avaliação morfológica das blendas PVC/NBR por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

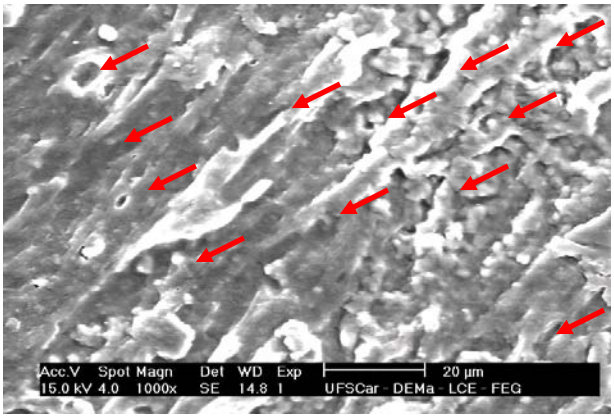
A Figura 4.40 apresenta as morfologias observadas por MEV das blendas PVC/NBR convencionais e vulcanizadas com teores de 10, 20 e 30 % em massa de borracha nitrílica particulada com $CaCO_3$. As setas em vermelho nas micrografias indicam a presença da fase elastomérica para as blendas convencionais.



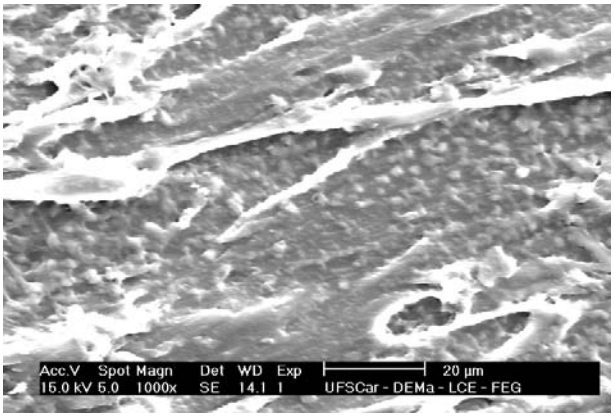
(a)


Acc.V Spot Magn Det WD Exp 20 µm
15.0 kV 4.0 1000x SE 15.3 1 UFSCar - DEMa - LCE - FEG

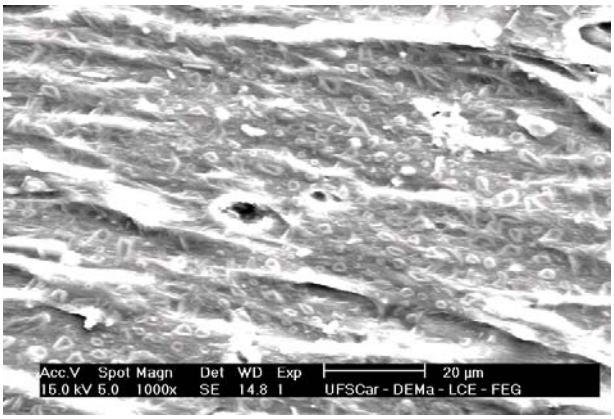
(b)


Acc.V Spot Magn Det WD Exp 20 µm
15.0 kV 4.0 1000x SE 14.8 1 UFSCar - DEMa - LCE - FEG

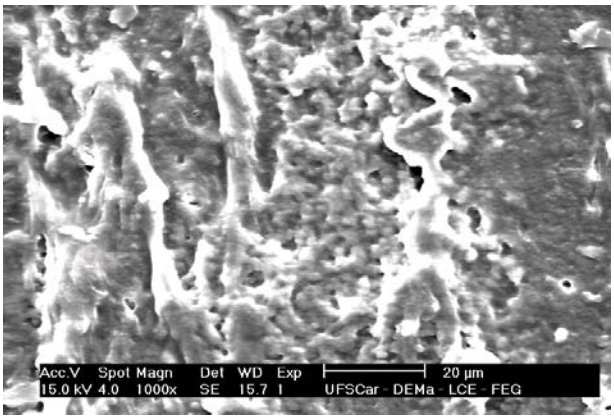
(c)


Acc.V Spot Magn Det WD Exp 20 µm
15.0 kV 5.0 1000x SE 14.1 1 UFSCar - DEMa - LCE - FEG

(d)



(e)



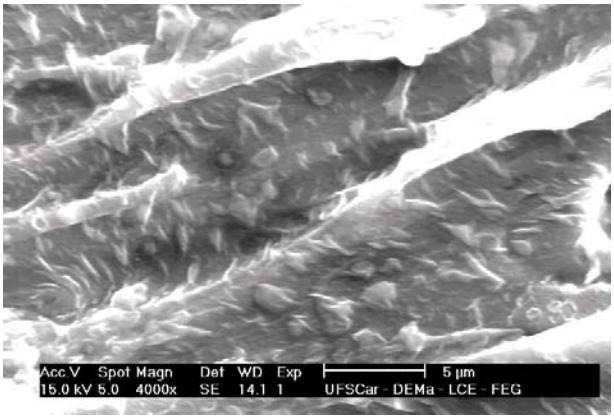
(f)

Figura 4.40 Micrografias de MEV das blendas (a) BC 10 NBR PC, (b) BC 20 NBR PC, (c) BC 30 NBR PC, (d) BV 10 NBR PC, (e) BV 20 NBR PC e (f) BV 30 NBR PC. Aumento de 1000x.

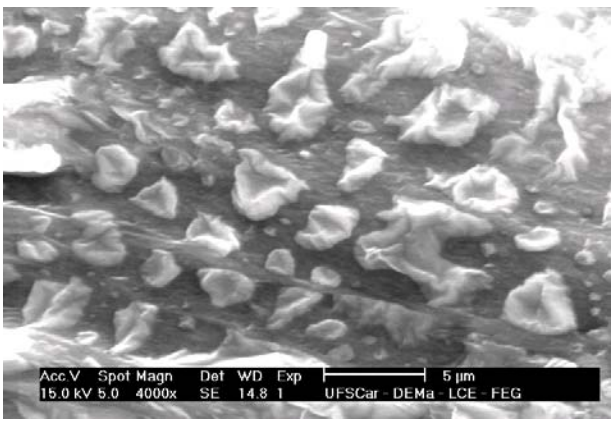
Analisando as morfologias acima, verificou-se para as blendas convencionais (Figura 4.38 (a), (b) e (c)) que as partículas do elastômero se encontram no formato esférico, com tamanhos reduzidos e dispersas na matriz de PVC. Observou-se que ao aumentar o teor de NBR nas blendas há uma tendência de aumento do tamanho de partícula, que pode estar relacionado com o fenômeno de coalescência de partículas. Para a blenda BC 20 NBR PC (Figura 4.38 (b)) observou-se que a fase elastomérica se encontra aglomerada,

o que pode influenciar na rigidez desta blenda, obtendo maior deformação na ruptura e menor módulo elástico que a blenda BC 30 NBR PC (Figuras 4.30 e 4.32). No que concerne às blendas vulcanizadas (Figura 4.40 (d), (e) e (f)), observou-se que o ataque químico utilizado para extração da fase elastomérica não foi eficaz, uma vez que o processo de vulcanização tornou o elastômero mais resistente quimicamente, porém observou-se que este ataque provocou um aparente inchamento da fase elastomérica sendo possível observar o tamanho e a dispersão desta fase.

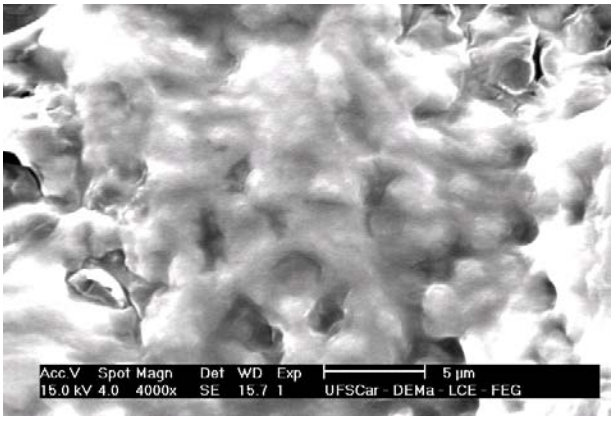
A Figura 4.41 apresenta as morfologias obtidas por MEV das blendas PVC/NBR vulcanizadas *in situ* com maior aumento para observação da fase elastomérica.



(a)



(b)



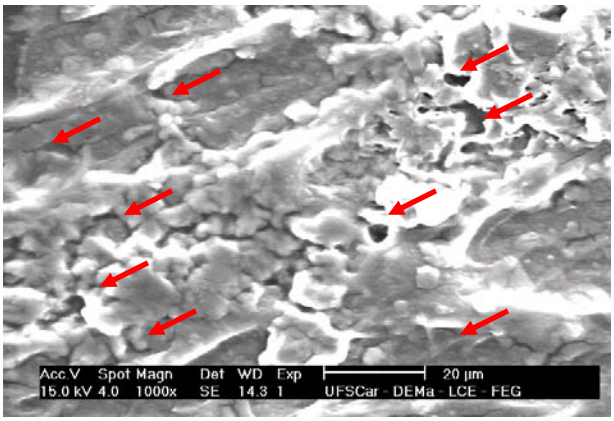
(c)

Figura 4.41 Micrografias de MEV das blendas vulcanizadas *in situ* (a) BV 10 NBR PC, (b) BV 20 NBR PC e (c) BV 30 NBR PC. Aumento de 4000x.

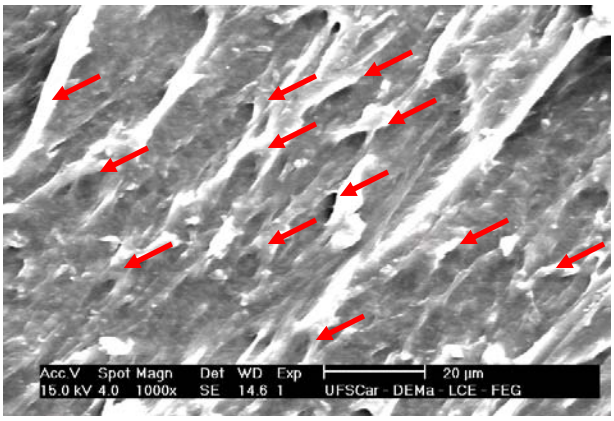
Analisando as micrografias da Figura 4.41 pode-se supor que a formação de ligações cruzadas ocorreu no interior das partículas do elastômero, como observado na literatura [16] e dos tipos de ligações formadas a partir do sistema de cura utilizado neste trabalho, formando uma morfologia de partículas de fase elastomérica esférica e bem dispersa na matriz de PVC. Aumentando-se o teor de NBR ocorreu aumento no tamanho da fase dispersa, porém observou-se uma melhor dispersão desta fase na matriz termoplástica. A blenda BV 20 NBR PC apresentou maior tamanho da fase dispersa que pode estar relacionada a uma menor resistência desta blenda, com conseqüente diminuição do módulo elástico (Figura 4.32).

A blenda BV 30 NBR PC (Figura 4.41 (c)) apresentou uma morfologia que segundo a classificação de Liu [47] se assemelha a uma "*pseudo-network*", ou seja, caracterizada por partículas de borracha randomicamente dispersas entre as partículas de PVC. Este tipo de morfologia formada durante o processamento pode ser responsável pelo aumento significativo na resistência ao rasgo observado para esta blenda.

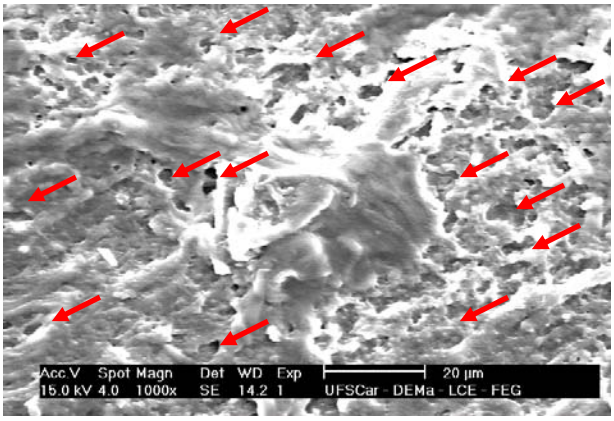
A Figura 4.42 apresenta as morfologias observadas por MEV para as blendas PVC/NBR convencionais e vulcanizadas com teores de 10, 20 e 30 % em massa de borracha nitrílica particulada com PVC.


Acc.V Spot Magn Det WD Exp 20 µm
15.0 kV 4.0 1000x SE 14.3 1 UFSCar - DEMa - LCE - FEG

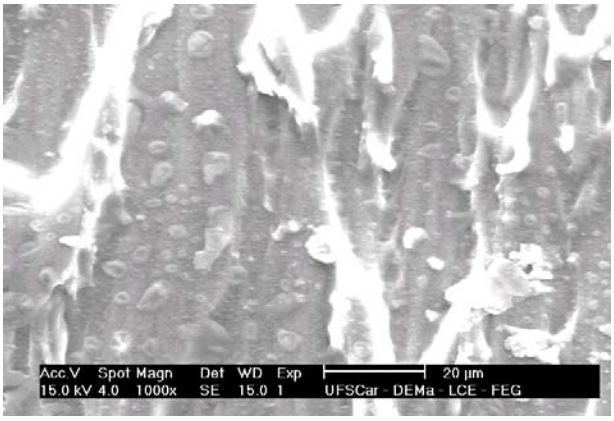
(a)


Acc.V Spot Magn Det WD Exp 20 µm
15.0 kV 4.0 1000x SE 14.6 1 UFSCar - DEMa - LCE - FEG

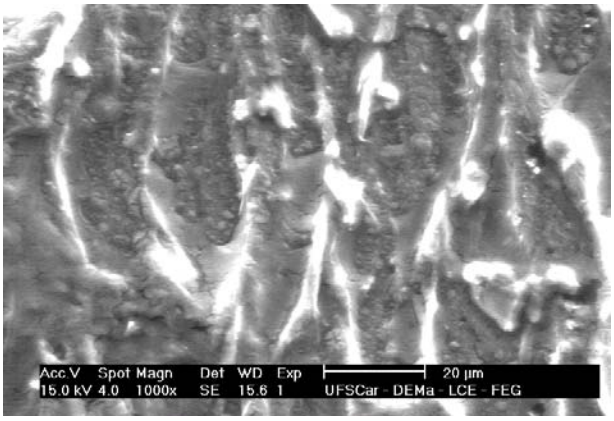
(b)


Acc.V Spot Magn Det WD Exp 20 µm
15.0 kV 4.0 1000x SE 14.2 1 UFSCar - DEMa - LCE - FEG

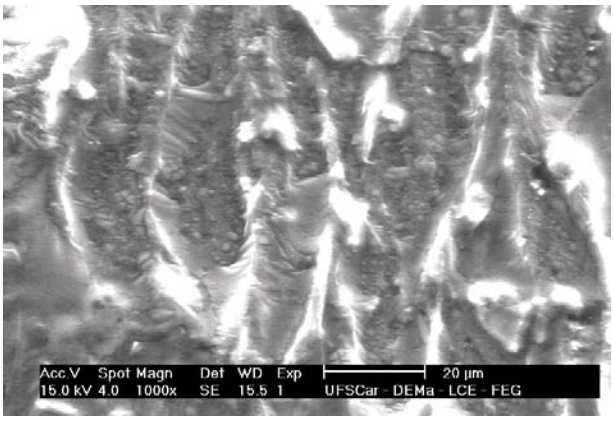
(c)



(d)



(e)



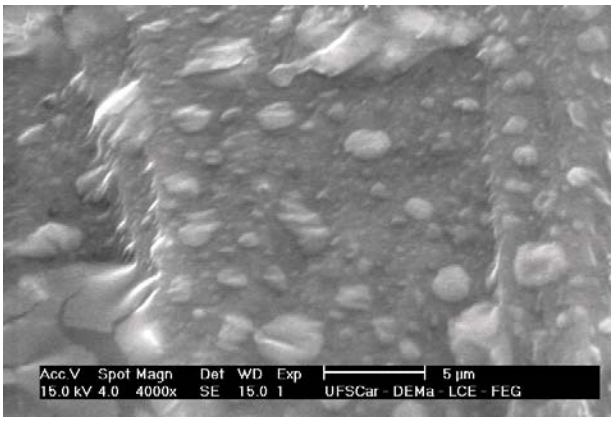
(f)

Figura 4.42 Micrografias de MEV das blendas (a) BC 10 NBR PP, (b) BC 20 NBR PP, (c) BC 30 NBR PP, (d) BV 10 NBR PP, (e) BV 20 NBR PP e (f) BV 30 NBR PP. Aumento de 1000x.

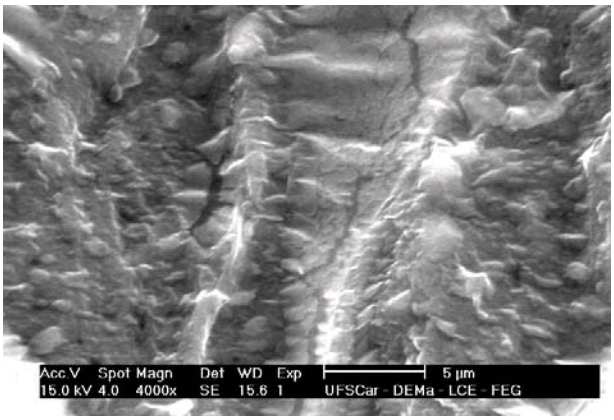
As blendas PVC/NBR convencionais e vulcanizadas *in situ* com teores de 10, 20 e 30 % em massa de borracha nitrílica particulada com PVC apresentaram morfologia de fase dispersa com formato esférico. Observou-se uma heterogeneidade na morfologia das partículas de NBR com o aumento desta fase, fato já esperado uma vez que a razão de viscosidades entre NP-3351 P e o composto de PVC se apresentou acima do limite teórico de 3,7. Uma possível explicação das morfologias observadas pode estar relacionada à maior tendência das partículas de elastômero coalescerem. Aumentando-se o teor de elastômero nas blendas convencionais pode-se observar que ocorre diminuição do tamanho de partícula da fase dispersa e melhor distribuição desta fase na matriz de PVC.

Comparando-se as morfologias das blendas convencionais particuladas com $CaCO_3$ e PVC, pode-se observar que o agente de partição da borracha nitrílica interfere de maneira significativa no tamanho e distribuição da fase elastomérica. Blendas com agente de partição de PVC apresentaram maior tamanho de partículas e pior dispersão, quando comparadas às blendas em que o agente de partição foi o $CaCO_3$. Tal fato era esperado devido a diferença entre as razões de viscosidades obtidas por reometria capilar. A fase dispersa se encontra esférica para todos os casos, porém quando se utiliza NBR particulada com PVC há maior coalescência entre as partículas de elastômero contribuindo para uma menor dispersão na matriz de PVC.

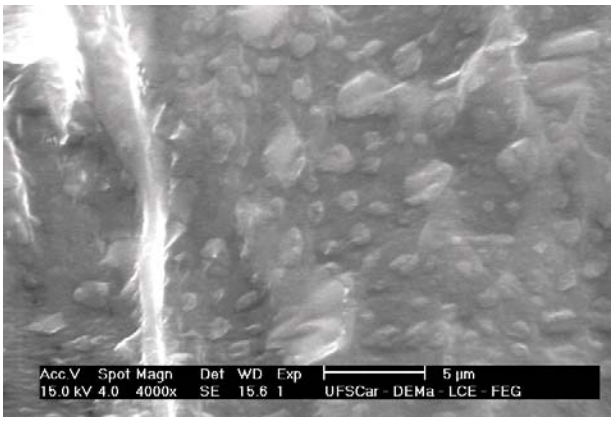
No caso das blendas vulcanizadas *in situ* com NBR particulada com PVC observou-se que não foi possível extrair a fase elastomérica e, de maneira análoga às blendas PVC/NBR particuladas com $CaCO_3$, ocorreu o possível inchamento do elastômero. Devido as características do sistema de cura empregado, pode-se supor que a formação de ligações cruzadas ocorreu apenas na fase elastomérica e para melhor observação e compreensão da morfologia formada a Figura 4.43 apresenta as morfologias obtidas por MEV das blendas PVC/NBR particuladas com PVC vulcanizadas *in situ* com aumento de 4000x.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.43 Micrografias de MEV das blendas vulcanizadas (a) BV 10 NBR PP, (b) BV 20 NBR PP e (c) BV 30 NBR PP. Aumento de 4000x.

Analisando a Figura 4.43 pode-se observar que aumentando o teor de NBR nas blendas PVC/NBR, ocorreu aumento da quantidade de fase dispersa. A blenda BV 10 NBR PP apresentou heterogeneidade no tamanho da fase elastomérica sendo possível observar a formação de alguns aglomerados (Figura 4.43 (a)).

Comparando-se as morfologias das blendas vulcanizadas *in situ* particuladas com $CaCO_3$ e PVC, pode-se observar que o agente de partição da borracha nitrílica interfere de maneira oposta aos casos das blendas convencionais. Blendas com agente de partição de PVC apresentaram menor tamanho de partículas e melhor dispersão comparada às blendas em que o agente de partição foi o $CaCO_3$. Tal fato pode estar relacionado à diferença entre viscosidades das borrachas nitrílicas utilizadas, uma vez que NBR particulada com PVC possui maior viscosidade e possibilitou aumento no aquecimento viscoso durante o processamento, auxiliando no processo de vulcanização destas blendas.

De maneira geral, as blendas obtidas por processamento reativo apresentaram morfologia com melhor distribuição da fase dispersa e tamanho reduzido de partículas de elastômero, quando comparados às blendas convencionais. Este fato pode ser um dos responsáveis pelo melhor desempenho mecânico obtido para as blendas em que ocorreu o processo de formação de ligações cruzadas *in situ* da borracha nitrílica.

5 CONCLUSÕES

No desenvolvimento deste trabalho foi possível comprovar a formação de ligações cruzadas *in situ* entre cadeias de NBR em blendas PVC/NBR nas proporções de 90/10, 80/20 e 70/30% em massa, através de processamento reativo.

Análises de FTIR comprovaram a formação da banda de absorção em 720 cm^{-1}, que corresponde ao estiramento C-S, para as blendas vulcanizadas que é indicativo da formação de ligações cruzadas no elastômero.

Análises quantitativas, como a determinação do grau de cura por DSC para as blendas vulcanizadas, mostraram que o grau de cura é influenciado pelo tempo de mistura, sendo obtido um máximo de 99,9% de conversão para a blenda BV 20 NBR PC num tempo de 390 segundos.

A análise térmica das blendas PVC/NBR revelou a presença de duas temperaturas de transição vítreas, sendo um indicativo da imiscibilidade destes sistemas. O aumento do teor de NBR nas composições promove uma aproximação dos valores de T_g, o que indica um aumento no grau de miscibilidade e/ou interação entre as fases, sendo esta aproximação mais acentuada para as blendas obtidas por processamento reativo. O tipo de agente de partição da borracha nitrílica exerceu pouca influência nos valores das temperaturas de transição vítrea das blendas.

O processamento reativo melhorou o desempenho mecânico das blendas através do aumento da rigidez, sendo obtido um aumento de 92% na tensão de ruptura para blenda vulcanizada com 30% em massa de NBR particulada com $CaCO_3$, em relação à blenda convencional e aumento de 205% no módulo elástico de blendas vulcanizadas com 10% em massa de NBR particulada com PVC.

O aumento do teor de NBR diminuiu a resistência ao rasgo em todas as composições comparadas ao composto de PVC. No caso das blendas obtidas por processamento reativo, composições que utilizaram NBR particulada com PVC apresentaram resistência superior nas proporções de 10 e 20% em massa

de NBR; porém na proporção de 30% em massa de NBR o melhor desempenho obtido foi para a blenda BV 30 NBR PC com aumento de 370% na resistência ao rasgo.

Através das análises de MEV, revelou-se uma morfologia bifásica para as blendas PVC/NBR, sendo o PVC a matriz e a NBR a fase dispersa. Para as blendas obtidas por processamento reativo pode-se considerar que a formação de ligações cruzadas ocorreu no interior das partículas do elastômero.

O agente de partição da borracha nitrílica interfere de maneira significativa tanto durante o processamento, quanto nas propriedades mecânicas das blendas.

Blendas convencionais que utilizaram em sua composição NBR particulada com PVC apresentaram desempenho mecânico superior àquelas que utilizaram NBR particulada com $CaCO_3$. Para as blendas vulcanizadas houve melhoria no desempenho final para ambos os sistemas.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Estudar a influência do teor de acrilonitrila da borracha nitrílica no processamento e nas propriedades finais das blendas PVC/NBR.

- Estudar sistemas de cura com diferentes teores de agente de cura para avaliar a eficácia da formação de ligações cruzadas *in situ*.

- Estudar sistemas de cura em que o agente de cura seja um peróxido e comparar os resultados com blendas que utilizaram o sistema de cura a base de enxofre a fim de avaliar a influência do tipo de agente de cura no processamento e nas propriedades finais das blendas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MOUSA, A.; ISHIAKU, U. S.; ISHAK, Z. A. M. Rheological and mechanical properties of dynamically cured poly(vinyl chloride)/nitrile butadiene rubber thermoplastic elastomers. **Polymer International**, v. 52, p. 120-125, 2003.

2. WALKER B. M.; RADER C. P. **Handbook of Thermoplastic Elastomers**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1988.

3. UTRACKI, L. A. **Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology**. New York: Hanser Publishers; 1989, 356p.

4. RODOLFO JR, A.; NUNES, L.R.; ORMANJI, W. **Tecnologia do PVC**. 2. ed. São Paulo: Proeditores/Braskem, 2006, 448p.

5. CLARK, M. Particle Formation. In: BUTTERS, G. (Ed.) **Particulate Nature of PVC: formation, nature and processing**. Londres: Applied Science Publishers, 1982.

6. BHOWMICK, A.K.; STEPHENS, H. L. **Handbook of Elastomers – New Developments and Technology**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1988, 794p.

7. MORRILL, J. P. Nitrile and Polyacrylate Rubbers. In: **Rubber Technology**. Ed. MORTON, M., Florida: Robert E. Krieger Publishing Company, 1981, 302p.

8. Disponível no site: www.nitriflex.com.br (Acesso em 18 de dezembro de 2007)

9. HILLS D. A. **Heat Transfer and Vulcanisation of Rubber**. Londres: Applied Science Publishers Ltd., 1971.

10. BROWMICK, A.K.; HALL, M.M.; BENAREY, H.A. **Rubber Products Manufacturing Technology**. Marcel Dekker Inc. 1994.

11. MORTON, M. **Rubber Technology**. Florida: Robert E. Krieger Publishing Company, 1981.

12. OLIVEIRA, M.; SOARES, B. G. Influência no sistema de vulcanização nas propriedades de mistura NBR/EPDM. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.12, p. 11-19, 2002.

13. FRANTA, I. **Elastomers and Rubber Compounding Materials**. Czechoslovakia: Elsevier, 1989.

14. HOFMANN W. **Rubber Technology Handbook**. New York: Hanser, 1989.

15. CORAN A. Y. In: **Handbook of Elastomers – New Developments and Technology**, Ed. STEPHENS H. L. New York: Dekker Inc, 1988.

16. AKIBA M.; HASHIM A. S. Vulcanization and crosslinking in elastomers. **Progress in Polymer Science**, v. 22, p. 475-521, 1997.

17. GUERRA, B. B.; FURTADO, C. R. G.; COUTINHO, F. M. B. Avaliação reológica de elastômeros e suas composições. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, p. 289-294, 2004.

18. EHABE, E.E.; FARID, S.A. Chemical kinetics of vulcanisation and compression set. **European Polymer Journal**, v. 37, p. 329-334, 2001.

19. American Society for Testing in Materials – ASTM – “Annual Book of Standard” , ASTM D 395, p.34, 1989.

20. WEAST, R. C. **Handbook of Chemistry and Physics**. Cleveland: The chemical Rubber Publishing Corporation, 1968.

21. MILLER, M. L. **The Structure of Polymers**. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1966.

22. FLORY, P. J.; RENHER Jr, J. Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks I. Rubber like Elasticity. **The Journal of Chemical Physics**, v.11, p. 512-520, 1943.

23. BARTON, A. F. M. **Handbook of Polymer-Liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters**. New York: CRC Press, 1990.

24. MACHADO, L. D. B.; MATOS, J. R. Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. In: CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**, Ed. Artliber Ltda., São Carlos, p. 229 – 261, 2004.

25. RUIZ, C. S. B.; MACHADO, L. D. B.; VANIN, J. A., VOLPONI, J. E. Cure degree estimation of photocurable coatings by DSC and Differential Photocalorimetry. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 67, p. 335-341, 2002.

26. RUIZ, C. S. B.; MACHADO, L. D. B.; PINO, E. S.; SAMPA, M. H. O. Characterization of a clear coating cured by UV/EB radiation. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 63, p. 481-483, 2002.

27. HAGE E.; PESSAN L.A. **Aperfeiçoamento em Tecnologia de plásticos. Módulo 7: Blendas Poliméricas**. São Carlos, 2001. 142p. Apostila. Universidade Federal de São Carlos.

28. PAUL, D.R.; NEWMAN, S. **Polymers Blends**. New York: Academic Press Inc, v.1, 1978.

29. PAUL, D.R.; BARLOW, J.W.; KESKKULA, H. Polymer Blends. In: **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. New York: John Wiley & Sons, v.12, 2a ed., p. 837-881, 1988.

30. 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.

31. UTRACKI, L.A.; SHI, Z.H. Development of Polymer Blend Morphology during Compounding in a Twin-Screw Extruder. Part I: Dispersion and Coalescence – A review. **Polymer Engineering and Science**, v.32, p.1824-1833, 1992.

32. ITO, E. N. Dissertação de Mestrado: **Análise do desenvolvimento morfológico da blenda polimérica PBT/ABS durante as etapas de mistura por extrusão e moldagem por injeção**. DEMA – UFSCar, São Carlos, 2003.

33. TADMOR, Z.; GOGOS, C. **Principles of Polymer Processing**. Canada: John Wiley & Sons, 1979, 736p.

34. GEORGE, K.E.; RANI, J.; FRANCIS, D. J. Studies on NBR/PVC Blends. **Journal of Applied Science**, V. 32, p. 2867-2873, 1986.

35. LIU, Z. H.; ZHU, X.; WU, L.; LI, W.; QI, Z.; CHOY, C.; WANG, F. Effects of interfacial adhesion on the rubber toughening of poly (vinyl chloride). Part I: Impact tests. **Polymer**, v. 42, p. 737-746, 2000.

36. LIU, Z. H.; WU, L.; KWOK, K. W.; ZHU, X.; LI, W.; QI, Z.; CHOY, C.; WANG, F. Effects of interfacial adhesion on the rubber toughening of poly(vinyl chloride). Part II: Low-speed tensile tests. **Polymer**, v. 42, p. 1719 -1724, 2001.

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

38. MANOJ, N. R.; DE, P. P.; DE, S. K. Self-Crosslinkable plastic-rubber blend system based on poly(vinyl chloride) and acrylonitrile-co-butadiene rubber. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 49, p. 133-142, 1993.

39. MANOJ, N. R.; DE, P. P. An investigation of the chemical interactions in blends of poly (vinyl chloride) and nitrile rubber during processing. **Polymer**, v. 39, p. 733-741, 1998.

40. SEN, A. K.; MUKHERJEE, G. S. Studies on the thermodynamic compatibility of blends of poly (vinyl chloride) and nitrile rubber. **Polymer**, v. 34, p. 2386-2391, 1993.

41. HUANG, J. C. Analysis of the thermodynamic compatibility of poly (vinyl chloride) and nitrile rubbers from Inverse Gas Chromatography. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 89, p. 1242-1249, 2003.

42. PEÑA, J. R.; HIDALGO, M.; MIJANGOS, C. Plastification of poly (vinyl chloride) by polymer blending. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 75, p. 1303-1312, 2000.

43. KWAK, S.Y.; NAKAJIMA, N. Monitoring of homogenization and analysis nanoscale structure in a Butadiene-Acrylonitrile Copolymer/Poly (vinyl chloride) blend. **Macromolecules**, 29 p. 5446-5452, 1996.

44. LI, J. X.; CHAN, C. M. Effect of the size dispersed NBR phase in PVC/NBR blends on the stability of PVC to electron irradiation. **Polymer**, v. 42, p. 6833 - 6839, 2001.

45. LIU, Z. H.; ZHANG, X. D.; ZHU, X. G.; QI, Z. N.; WANG, F. S. Effect of morphology on the brittle ductile transition of polymer blends: 1. A new equation for correlating morphological parameters. **Polymer**, v. 38, p. 5267-5273, 1997.

46. LIU, Z. H.; ZHANG, X. D.; ZHU, X. G.; LI, R. K. Y.; QI, Z. N.; WANG, F. S.; CHOY, C. L. Effect of morphology on the brittle ductile transition of polymer blends: 2. Analysis on poly(vinyl chloride)/nitrile rubber blends. **Polymer**, v. 39, p. 5019-5025, 1998.

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

48. LIU, Z. H.; ZHANG, X. D.; ZHU, X. G.; LI, R. K. Y.; QI, Z. N.; WANG, F. S.; CHOY, C. L. Effect of morphology on the brittle ductile transition of polymer blends: 4. Influence of the rubber particle spatial distribution in

poly(vinyl chloride)/nitrile rubber blends. **Polymer**, v. 39, p. 5035-5045, 1998.

49. FANG, Z.; XU, C.; BAO, S.; ZHAO, Y. In situ crosslinking and its synergism with compatibilization in polyvinyl chloride/polyethylene blends. **Polymer**, v. 38, p. 131-133, 1997.

50. PARNELL, S.; MIN, K. Reactive blending of thermoplastic polyurethane in situ poly(vinyl chloride). **Polymer Engineering and Science,** v. 45, p. 876-887, 2005.

51. ZHU, S. H.; CHAN, C. M.; ZHANG, Y. X. Poly(vynil chloride) / Styrene – Butadiene Rubber blends prepared by dynamic vulcanization with Nitrile Rubber as the compatibilizer. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 58, p. 621-631, 1995.

52. ZHU, S.; CHAN, C. M. Transition of phase continuity induced by crosslinking and interfacial reaction during reactive processing of compatibilized PVC/SBR blends. **Polymer**, v. 39, p. 7023-7032, 1998.

53. MOUSA, A.; ISHIAKU, U. S.; ISHAK, M. Rheological properties of dynamically vulcanized poly(vinyl chloride) / epoxidized natural rubber thermoplastic elastomers: effect of processing variables. **Polymer Testing**, v. 19, p. 193-204, 2000.

54. GHOSH, P.; SEN, A. K.; RAY, P.. Crosslinking in blends of nitrile rubbers and poly (vinyl chloride). **Polymer**, v. 33, p. 744-754, 1992.

55. ORAVEC, J.; OISHI, Y.; HIRAHARA, H.; MORI, K. Crosslinking of PVC and NBR Blends**. Polymer International**, v. 32, p. 303-308, 1993.

56. YANG, W.; GUAN, J; CUI, W.; YE, S.; SHEN, J. Enhanced irradiation self-crosslinking and co-crosslinking with nitrile rubber of poly(vinyl chloride) with pendent N,N – diethyldithiocarbamate groups. **European Polymer Journal**, v. 33, p. 761-765, 1997.

57. GUAN, J.; GAO, C.; YANG, W.; SHEN, J. Self-crosslinking and cocrosslinking with nitrile rubber of poly (vinyl chloride) with pendent N,N – diethyldithiocarbamate group. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 80, p. 634-638, 2001.

58. SHEN, F.; LI, H.; WU, C. Crosslinking induced by in situ coordination in Acrylonitrile Butadiene rubber / Poly (vinyl chloride) alloy, filled with anhydrous copper sulfate particles. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 44, p. 378-396, 2006.

59. Folha de Dados disponível no site: www.braskem.com.br (Acesso em 08 de janeiro de 2008)

60. GUACHTER, R.; MULLER, H. **Plastics Additives Handbook**. Wuzburg: Universotatsdruckerei H. Sturtz AG, 3rd Ed., 1990.

61. Folha de Dados disponível no site: www.petroflex.com.br (Acessado em 21 de dezembro de 2007).

62. American Society for Testing in Materials – ASTM – “Annual Book of Standard” , ASTM D 1646, p.426 (1987).

63. American Society for Testing in Materials – ASTM – “Annual Book of Standard” , ASTM D 2084, p.391 (1991).

64. KAWANO, Y. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho. In: CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**, Ed. Artliber Ltda., São Carlos, p. 17-39, 2004.

65. American Society for Testing in Materials – ASTM – "Annual Book of Standard" , ASTM D 471, p.82 (1991).

66. American Society for Testing in Materials – ASTM – "Annual Book of Standard" , ASTM D 638, p.1 (2001).

67. American Society for Testing in Materials – ASTM – "Annual Book of Standard" , ASTM D 1004, p.1 (2003).

68. American Society for Testing in Materials – ASTM – "Annual Book of Standard" , ASTM D 395, p.34 (1989).

69. TITOW, W. V. **PVC Technology**. 4 ed. Londres: Ed. Elsiever Applied Science, 1984, 1233p.

70. BRETAS, R. E. S.; D'AVILA, M.A. **Reologia de Polímeros Fundidos**, São Carlos, EDUFSCAR, FAPESP, 2000, 196p.

71. SCHRAMN, G. **A pratical approach to rheology and rheometry**. Gebrueder Haake, Karlsruhe, cap. 10, p. 235, 1994.

72. RAHIMAN, K. H.; UNNIKRISHNAN, G.; SUJITH, A.; RADHAKRISHNAN C. K. Cure characteristics and mechanical properties of styrene–butadiene rubber/acrylonitrile butadiene rubber. **Materials Letters**, v. 59, p. 633-639, 2005.

73. MANOJ, K. C.; UNNIKRISHNAN G. Cure characteristics, morphology, and mechanical properties of ethylene – propylene – diene – monomer

rubber / acrylonitrile butadiene rubber blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 105, p. 908-914, 2007.

74. BARAKAT, A. M. Vulcanization of nitrile rubber 3: Formulation and study of oil-resisting vulcanization, based on acrylonitrile butadiene rubber. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v.31, p. 835-851, 1992.

75. CHOUGH, S. H., CHANG, D. H. Kinetics of sulfur vulcanization of NR, BR, SBR, and their blends using a rheometer and DSC. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 61, p. 449-454, 1996.

76. PIELICHOWSKI, K. TG/FT-IR studies of poly(vinyl chloride) blends. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.55, p. 559-563, 1999.

77. LEE, Y. S.; LEE, W. K.; CHO, S. G.; KIM, I.; HA, C. S. Quantitative analysis of unknown compositions in ternary polymer blends: A model study on NR/SBR/BR system. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.78, p. 85-94, 2007.

78. ZHENG, X. J.; PU, H. H.; YANG, Y. H.; LIU, J. F. A FT-IR study on NBR/PVC, BR/PVC and BR/ PVC/NBR blends. **Journal of Polymer Science: Part C: Polymer Letter**, v.27, p. 223-227, 1989.

79. PRUNEDA, F.; SUÑOL, J. J.; ANDREU-MATEU, F.; COLOM, X. Thermal characterization of nitrile butadiene rubber (NBR)/PVC blends. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 80, p. 187-190, 2005.

80. ISMAIL, H.; TAN, S.; POH, B. T. Curing and mechanical properties of nitrile and natural rubber blends. **Journal of Elastomers and Plastics**, v.33, p. 251-263, 2001.

81. MOUSA, A.; ISHIAKU, U. S.; ISHAK, Z. A. M. Oil resistance of dynamically vulcanized poly(vinyl chloride)/nitrile butadiene rubber thermoplastic elastomers. **Polymer Bulletin**, v. 53, p. 203-212, 2005.

APÊNDICE A

Determinação das taxas de cisalhamento máxima e mínima utilizando rotores do tipo "cam"

A Figura A.1 mostra um esquema de um misturador interno com rotores giratórios do tipo "cam".

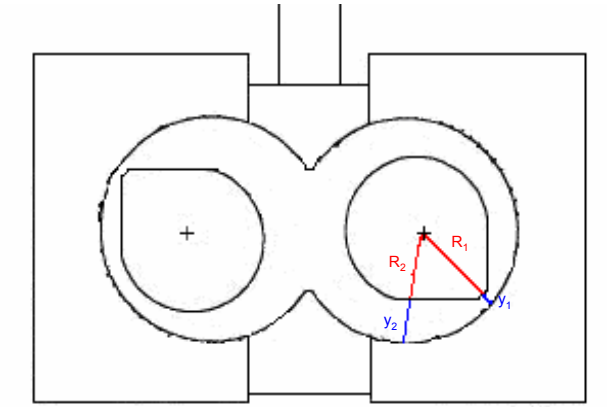


Figura A.1 Representação esquemática da câmara de mistura do reômetro de torque com rotores do tipo "cam".

Neste tipo de câmara, os rotores giram em direção contrária um do outro. No ponto em que a distância entre o rotor e a câmara é y_1, pode-se calcular a taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}_1$, onde a taxa de cisalhamento será máxima. No ponto em que a distância entre o rotor e a câmara é y_2, pode-se calcular a taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}_2$, onde a taxa de cisalhamento será mínima. Se as velocidades tangenciais nos raios R1 e R2 são V1 e V2, respectivamente, então essas taxas podem ser expressas por:

$$\dot{\gamma}_1 = \frac{V_1}{y_1} = \frac{2\pi R_1 n_{12}}{y_1} \quad \text{e} \quad \dot{\gamma}_2 = \frac{V_2}{y_2} = \frac{2\pi R_2 n_{21}}{y_2}$$

Neste caso, R_1 = 18,75mm, R_2 = 12,7mm, y_1 = 2,25mm, y_2 = 8,44mm e $n_{12} = 0{,}66 n_{21}$. A rotação utilizada foi de 60rpm que é igual a 1rps. A Tabela A.1

apresentam as taxas de cisalhamento máxima e mínima para os rotores direito e esquerdo.

	Rotor esquerdo $\dot{\gamma}$ (s^{-1})	Rotor direito $\dot{\gamma}$ (s^{-1})
Máximo (y_1)	34,9	52,6
Mínimo (y_2)	6,3	9,5

APÊNDICE B

Tabela B.1 Valores de tempo de mistura, ΔH cura residual (ΔHc) e grau de cura (GC) das blendas PVC/NBR vulcanizadas in situ: BV 10 NBR PC, BV 20 NBR PC e BV 30 NBR PC.

Tempo de mistura (s)	BV 10 NBR PC		BV 20 NBR PC		BV 30 NBR PC	
	ΔHc[a] (J/g)	GC[b] (%)	ΔHc (J/g)	GC (%)	ΔHc (J/g)	GC (%)
0	2,18*	---	2,58*	---	2,56*	---
30	1,28	41,3	0,96	62,8	2,32	9,4
60	0,98	55,0	0,52	79,8	0,92	64,1
90	0,88	59,6	0,33	87,2	0,38	85,2
120	0,81	62,8	0,27	89,5	0,29	88,7
150	0,67	69,3	0,26	89,9	0,16	93,7
180	0,47	78,4	0,24	90,7	0,12	95,3
210	0,45	79,4	0,22	91,5	0,07	97,3
240	0,42	80,7	0,16	93,8	0,03	98,8
270	0,38	82,6	0,11	95,7	---	---
300	0,32	85,3	0,08	96,9	---	---
330	0,27	87,6	0,02	99,2	---	---
360	0,26	88,1	0,01	99,6	---	---
390	0,25	88,5	0,001	99,9	---	---
410	0,20	90,8	---	---	---	---
450	0,19	91,3	---	---	---	---
480	0,18	91,7	---	---	---	---
510	0,17	92,2	---	---	---	---
540	0,11	94,9	---	---	---	---
570	0,10	95,4	---	---	---	---
600	0,09	95,9	---	---	---	---
630	0,04	98,2	---	---	---	---
660	0,02	99,1	---	---	---	---
690	0,01	99,5	---	---	---	---

[a] $\Delta H_{cura\ residual}$ [b] Grau de cura *Valores correspondentes a $\Delta H_{cura\ total}$

Tabela B.2 Valores de tempo de mistura, ΔH cura residual (DHc) e grau de cura (GC) das blendas PVC/NBR vulcanizadas in situ: BV 10 NBR PP, BV 20 NBR PP e BV 30 NBR PP.

Tempo de mistura (s)	BV 10 NBR PP		BV 20 NBR PP		BV 30 NBR PP	
	ΔHc[a] (J/g)	GC[b] (%)	ΔHc (J/g)	GC (%)	ΔHc (J/g)	GC (%)
0	1,86*		1,23*		2,10*	
30	1,67	10,2	1,17	4,9	1,90	9,5
60	1,29	30,6	0,90	26,8	1,86	11,4
90	1,16	37,63	0,80	34,9	1,74	17,1
120	0,90	51,6	0,70	43,1	1,60	23,8
150	0,84	54,8	0,69	43,9	1,50	28,6
180	0,83	55,4	0,68	44,7	1,20	42,9
210	0,81	56,5	0,66	46,3	0,16	92,4
240	0,80	57,0	0,66	46,3	---	---
270	0,72	61,3	0,66	46,3	---	---
300	0,70	62,4	0,56	54,5	---	---
330	0,71	61,8	0,49	60,2	---	---
360	0,70	62,4	0,48	61,0	---	---
390	0,67	64,0	0,40	67,5	---	---
410	0,64	65,6	0,36	70,7	---	---
450	0,62	66,7	0,30	75,6	---	---
480	0,50	73,1	0,20	83,7	---	---
510	0,47	74,7	---	---	---	---
540	0,41	77,9	---	---	---	---
570	0,40	78,5	---	---	---	---
600	0,33	82,3	---	---	---	---
630	0,32	82,8	---	---	---	---
660	0,27	85,5	---	---	---	---

[a] $\Delta H_{cura\ residual}$ [b] Grau de cura *Valores correspondentes a $\Delta H_{cura\ total}$

APÊNDICE C

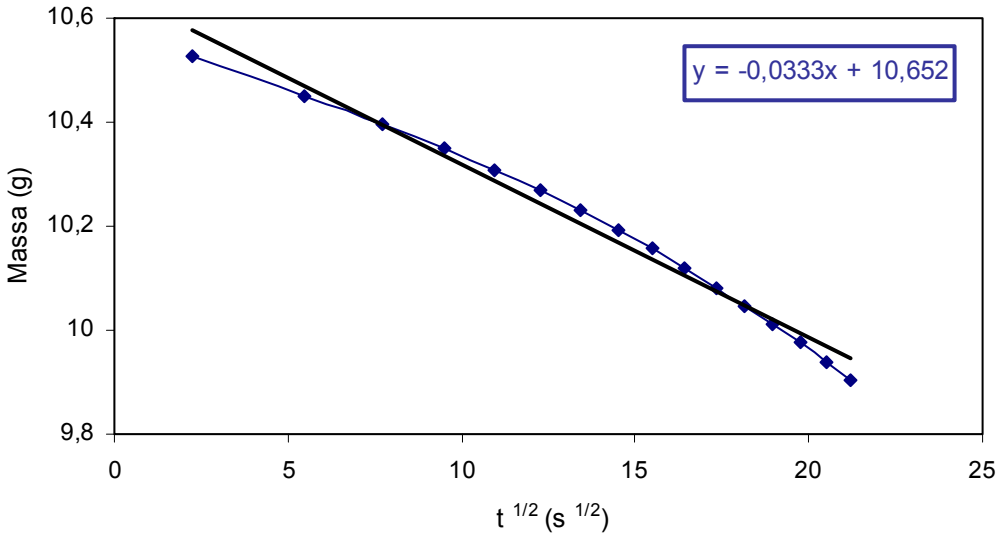


Figura C.1 Decaimento da massa x (tempo)$^{1/2}$ da amostra BV 10 NBR PC.

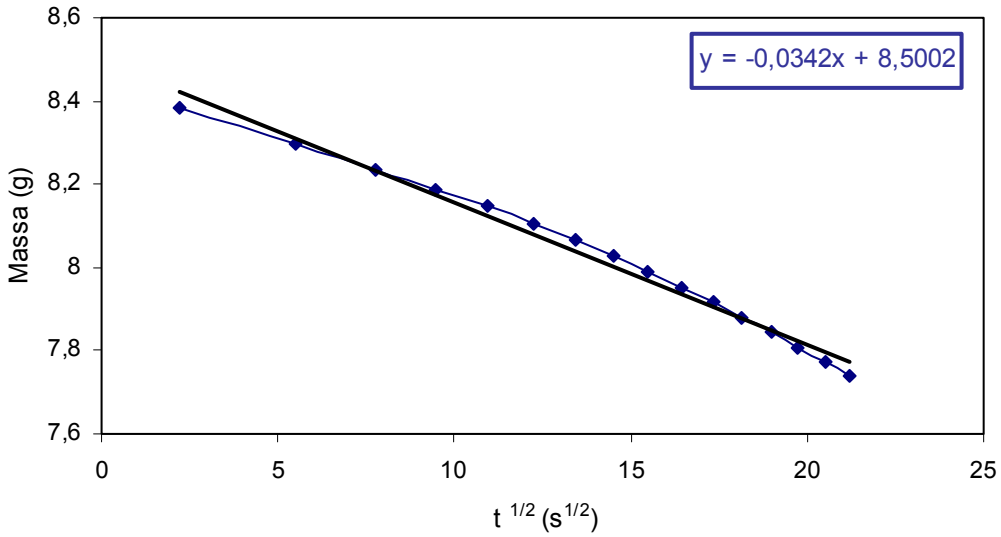


Figura C.2 Decaimento da massa x (tempo)$^{1/2}$ da amostra BV 20 NBR PC.

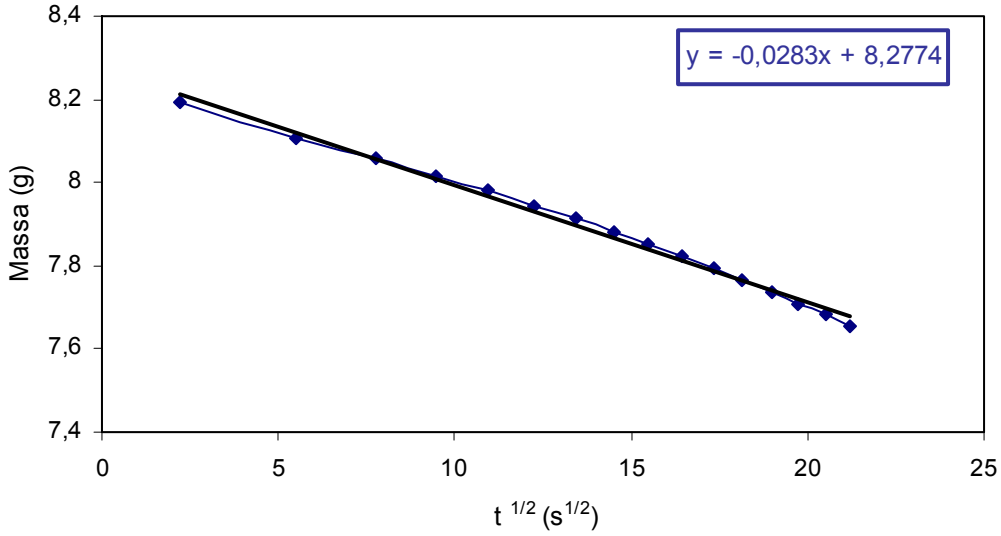


Figura C.3 Decaimento da massa x (tempo)$^{1/2}$ da amostra BV 30 NBR PC.

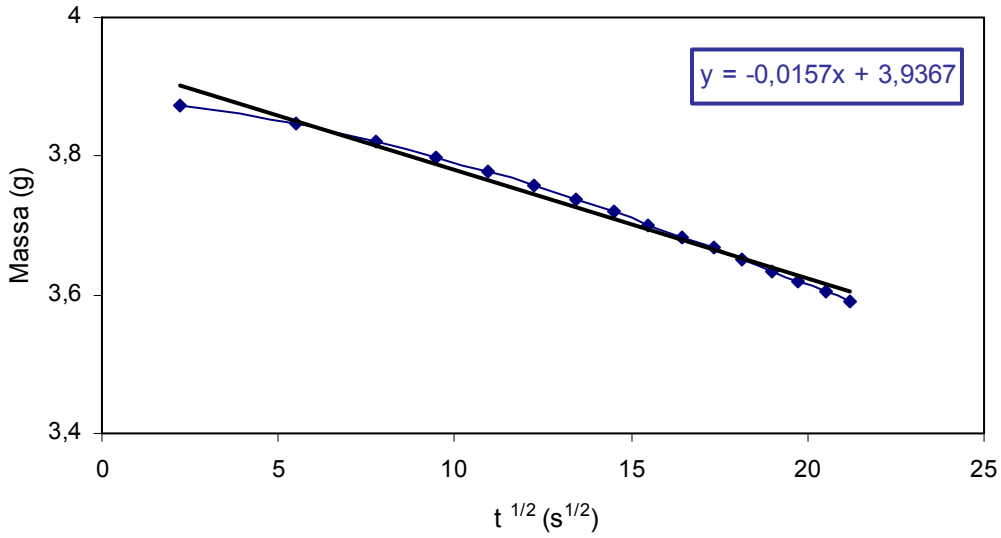


Figura C.4 Decaimento da massa x (tempo)$^{1/2}$ da amostra NBR PP.

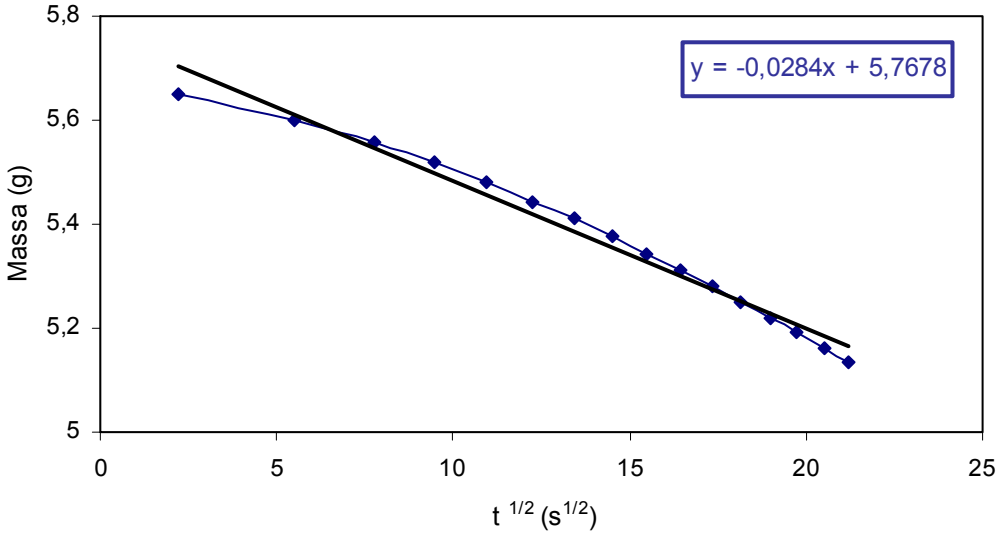


Figura C.5 Decaimento da massa x (tempo)$^{1/2}$ da amostra BV 10 NBR PP.

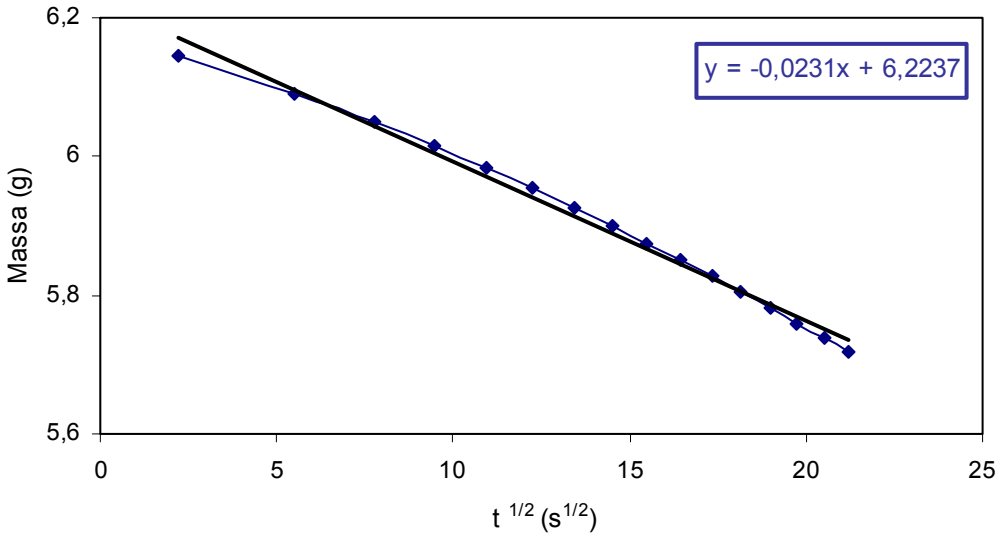


Figura C.6 Decaimento da massa x (tempo)$^{1/2}$ da amostra BV 20 NBR PP.

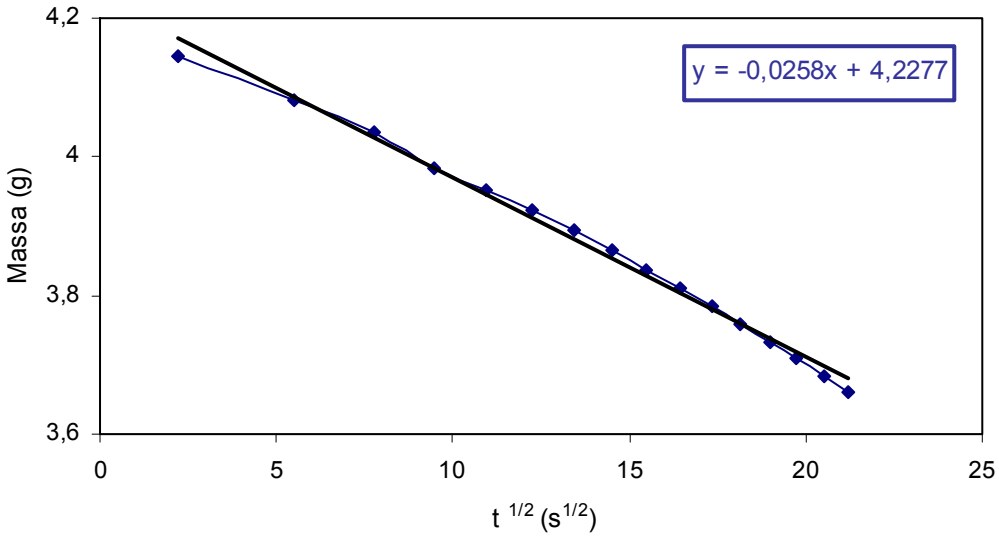


Figura C.7 Decaimento da massa x (tempo)$^{1/2}$ da amostra BV 30 NBR PP.