

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

**UTILIZAÇÃO DA BORRACHA NATURAL NO DESENVOLVIMENTO DE
ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS**

Galia Johanna Alzate Rojas

São Carlos

2010

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

UTILIZAÇÃO DA BORRACHA NATURAL NO DESENVOLVIMENTO DE
ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS

Galia Johanna Alzate Rojas

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: CNPq

São Carlos

2010

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

R741ub

Rojas, Galia Johanna Alzate.

Utilização da borracha natural no desenvolvimento de elastômeros termoplásticos / Galia Johanna Alzate Rojas. -- São Carlos : UFSCar, 2010.

74 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Blendas poliméricas. 2. Elastômero. 3. Borracha. 4. Vulcanização dinâmica. I. Título.

CDD: 620.192 (20ª)

DEDICATÓRIA

*A mi tío Francisco,
a mi mamá,
a mi papá y
a mis compañeros del DEMa
con todo mi amor
y agradecimiento.*

VITAE DA CANDIDATA

Engenheira Química pela Universidad de América – Colômbia (2004)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
GALIA JOHANNA ALZATE ROJAS
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 28 DE MAIO DE 2010.

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. LUIZ ANTONIO PESSAN

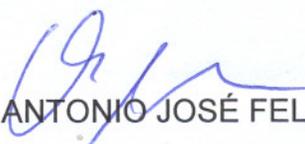
Orientador

PPG-CEM/ DEMa/ UFSCar



Prof. Dr. JOSÉ AUGUSTO MARCONDES AGNELLI

PPG-CEM/ DEMa/ UFSCar



Prof. Dr. ANTONIO JOSÉ FELIX DE CARVALHO

EESC/ USP

AGRADECIMENTOS

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

Ao meu colega Fábio Roberto Passador pela orientação e apoio neste trabalho.

Ao Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli pelo apoio e voto de confiança.

À Prof. Dr. Ana Cândida Martins Rodrigues pelo apoio e voto de confiança.

Ao Prof. Dr. Adhemar Colla Ruvolo Filho do DQ/UFSCar pelo auxílio com as análises de DSC.

A meu tio o Prof. Dr. Francisco Antonio Rojas pelo apoio, confiança e paciência durante todo o tempo do mestrado.

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

A CNPq pela bolsa concedida.

A Braskem pela doação do polipropileno.

A todos os colegas da pós-graduação do DEMa, pela amizade, ajuda e troca de experiências em vários momentos, em especial Nelson Larocca, Juliano, Marcinha, César e Michelle.

Aos técnicos Carlinhos, Lourival, a Geraldo e a Malu pelas colaborações.

RESUMO

Vulcanização dinâmica é um processo de vulcanização de um elastômero durante a mistura no estado fundido com um termoplástico, que pode ser utilizado para produzir elastômeros termoplásticos os quais apresentam as propriedades que podem se aproximar do elastômero vulcanizado, porém podem ser processados como um termoplástico convencional. Neste trabalho, foram preparados elastômeros termoplásticos (TPEs) de borracha natural (NR)/polipropileno (PP) obtidos por vulcanização dinâmica utilizando-se um sistema de vulcanização a base de enxofre (S) e combinação dos aceleradores N – tert butil 2 benzotiazol sulfenamida (TBBS) e dissulfeto de tetrametiltiurã (TMTD). A formação de ligações cruzadas durante o processamento foi confirmada pelo aumento do grau de cura do sistema. O processo de vulcanização dinâmica aumentou a rigidez da fase elastomérica e influenciou no comportamento térmico e mecânico dos TPEs. A redução do movimento dos segmentos de cadeias aumentou os valores da temperatura de transição vítreas dos TPEs. NR/PP TPEs com maiores teores de NR nas composições apresentaram desempenho mecânico superior à blendas convencionais NR/PP em termos de tensão na ruptura e módulo elástico. sendo observado aumento de 316% no módulo elástico na composição 70NR/30PP TPE quando comparado a blenda convencional 70NR/30PP. O maior grau de reticulação proporciona aumento na rigidez da fase elastomérica e conseqüentemente aumento na resistência mecânica dos TPEs.

USE OF NATURAL RUBBER IN THE DEVELOPMENT OF THERMOPLASTICS ELASTOMERS

ABSTRACT

Dynamic vulcanization is a process of vulcanization of an elastomer during melt mixing with a thermoplastic. This process results in an elastomeric alloy material with the properties of a conventional thermoset rubber, but which can be processed as a conventional thermoplastic. In this study, thermoplastic elastomers (TPEs) based on natural rubber (NR)/polypropylene (PP) with various blend ratios were prepared. The TPEs were obtained by dynamic vulcanization of NR/PP using a sulphur (S)/*N*-tert-butyl-2-benzothiazolesulphenamide (TBBS) and tetramethylthiuram disulphide (TMTD) curative system during processing in the melt state. The crosslinking formation during the processing was confirmed by the increase in the degree of cure of the systems measured by DSC. The dynamic vulcanization process increases the stiffness of the NR phase in the TPEs and modifies the thermal and mechanical behavior. NR/PP TPEs with high content of NR showed superior mechanical performance compared to the uncrosslinked NR/PP blends in terms of tensile strength and Young's modulus. It was obtained an increase in Young's modulus values of NR70/PP30 TPE of 316% than compared to NR70/PP30 conventional blend. The main reason for the high performance was the increase of degree of cure during the reactive processing that became the NR phase more rigid and contributed to the increase in the mechanical resistance of TPEs.

PUBLICAÇÕES

- ROJAS, G. J. A.; PASSADOR, F. R.; PESSAN, L. A. Efeito da vulcanização dinâmica no comportamento térmico de blendas NR/PP. In: 10º Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol), Foz de Iguaçu - PR, 2009.
- ROJAS, G. J. A.; PASSADOR, F. R.; PESSAN, L. A. Effect of dynamic vulcanization in thermal and mechanical properties of NR/PP blends. In: MACRO 2010 – 43rd IUPAC World Polymer Congress, Glasgow - UK, 2010 (Aceito).
- ROJAS, G. J. A.; PASSADOR, F. R.; PESSAN, L. A. Influencia do processo de vulcanização dinâmica no comportamento mecânico de blendas NR/PP. In: 19 Congresso Brasileiro de engenharia e ciência dos materiais (CEBCiMat), Campos do Jordão - SP, 2010 (Aceito).

Revista

- ROJAS, G. J. A.; PASSADOR, F. R.; PESSAN, L. A. Thermoplastic elastomers based on natural rubber/polypropylene blends: Effects of blend ratios and dynamic vulcanization on rheological, thermal, mechanical and morphological properties. 2010. (Em processo de submissão).

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Considerações gerais.....	1
1.2 Objetivos.....	2
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 Blendas Poliméricas.....	3
2.1.1 Estado de Mistura em Blendas Poliméricas.....	3
2.1.2 Microrreologia de Mistura.....	7
2.2 Elastômeros Termoplásticos (TPE).....	10
2.2.1 Classificação dos Elastômeros Termoplásticos.....	11
2.3 Vulcanização Estática.....	12
2.3.1 Processos de Vulcanização.....	13
2.3.1.1 Vulcanização com enxofre.....	13
2.3.1.2 Vulcanização com peróxido.....	14
2.3.2 Aditivos de Vulcanização.....	15
2.3.3 Parâmetros de Vulcanização.....	16
2.4 Vulcanização Dinâmica.....	18
2.4.1. Desenvolvimento da Morfologia de Elastômeros Termoplásticos obtidos por Vulcanização Dinâmica.....	18
2.4.2. Vantagens no processamento nos TPVs.....	20
2.5 Sistemas NR/PP.....	20
2.5.1 Elastômeros Termoplásticos NR/PP.....	21
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	27

3.1 Materiais.....	27
3.1.1 Borracha natural.....	27
3.1.2 Aditivos de Vulcanização.....	27
3.1.3. Polipropileno.....	27
3.2 Métodos.....	28
3.2.1. Aditivação da borracha natural.....	28
3.2.2. Preparação dos elastômeros termoplásticos.....	28
3.2.3. Reometria de disco oscilatório.....	30
3.2.4. Reometria capilar.....	30
3.2.5. Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	30
3.2.5.1. Determinação do grau de cura do NR	31
3.2.5.2. Determinação do grau de cristalinidade do PP.....	31
3.2.6. Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA).....	32
3.2.7. Ensaio de dureza.....	32
3.2.8. Ensaio de tração.....	33
3.2.9. Deformação permanente à compressão.....	33
3.2.10. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	34
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	35
4.1. Avaliação dos parâmetros de vulcanização.....	35
4.2. Avaliação da processabilidade dos elastômeros termoplásticos.....	37
4.3. Avaliação das características reológicas das composições.....	40
4.4. Propriedades térmicas dos elastômeros termoplásticos.....	41
4.4.1. Grau de cura do NR.....	44
4.4.2. Grau de cristalinidade do PP.....	48
4.5 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA).....	50
4.6. Propriedades mecânicas: Ensaio de dureza.....	54
4.7. Propriedades mecânicas: Ensaio de tração.....	57
4.8. Propriedades mecânicas: Deformação permanente à compressão.....	62
4.9. Avaliação da morfologia dos sistemas.....	63
5 CONCLUSÕES.....	67
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	69
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Propriedades do polipropileno.....	27
Tabela 3.2 Formulação do composto de borracha natural.....	28
Tabela 3.3 Nomenclatura das amostras e composição das blendas utilizadas nesse trabalho.....	29
Tabela 4.1 Parâmetros de vulcanização do composto de borracha natural.....	35
Tabela 4.2 Parâmetros de vulcanização dos elastômeros termoplásticos....	36
Tabela 4.3 Valores da Temperatura de fusão cristalina (T_m) e de cristalização (T_c) das amostras estudadas.....	43
Tabela 4.4 Valores de $\Delta H_{cura\ total}$, $\Delta H_{cura\ residual}$ e o grau de cura dos elastômeros termoplásticos estudados.....	47
Tabela 4.5 Valores de ΔH_m e X_c das amostras estudadas.....	49
Tabela 4.6 Valores da temperatura de transição vítrea dos sistemas estudados.....	51
Tabela 4.7 Dureza Shore A e Shore D dos sistemas estudados.....	55
Tabela 4.8 Tensão na ruptura, deformação na ruptura e módulo elástico do PP, NR e dos sistemas estudados.....	59
Tabela 4.9 Deformação permanente à compressão dos sistemas estudados.....	63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Dependência da morfologia na razão de composição e viscosidade (ou torque) para uma blenda binária EPDM/PB.....	4
Figura 2.2 Diagrama de fases para misturas: (a) UCST, (b) LCST e (c) dependência da energia livre de mistura com a composição para as temperaturas acima e abaixo do valor crítico.....	5
Figura 2.3 Esquema da deformação de gotas (a) em fluxo cisalhante uniforme e (b) em campos de fluxo hiperbólicos planos.....	8
Figura 2.4 Instabilidade senoidal da fibrila.....	8
Figura 2.5 Processo de quebra de partículas.....	10
Figura 2.6 Classificação dos elastômeros termoplásticos.....	12
Figura 2.7 Reações de vulcanização de elastômero utilizando enxofre e sem a presença de aceleradores.....	14
Figura 2.8 Reações da borracha natural epoxidada com TMP-SH.....	15
Figura 2.9 Curva típica de uma análise por reômetro de disco oscilatório..	17
Figura 2.10 Morfologia do elastômero termoplástico.....	19
Figura 2.11 Unidade repetitiva da borracha natural (NR) e do polipropileno (PP).....	21
Figura 2.12 Torque em função do tempo de mistura das blendas MNR/PP (60/40) preparados por dois métodos de mistura distintos.....	22
Figura 2.13 Micrografia eletrônica de varredura de TPVs baseados em blendas de MNR/PP com diferentes teores de blenda: a) MNR/PP=20/80, b) MNR/PP=40/60, c) MNR/PP=50/50, d) MNR/PP=60/40, e) MNR/PP=80/20.....	24
Figura 3.1 Sistema utilizado no ensaio de deformação permanente à compressão: (a) vista lateral e (b) vista frontal.....	33
Figura 4.1 Curva de reometria de disco oscilatório do composto de borracha natural.....	35
Figura 4.2 Curvas de reometria de disco oscilatório: (a) 30NR/70PP TPE, (b) 50NR/50PP TPE e (c) 70NR/30PP TPE.....	37

Figura 4.3 Variação de torque com a temperatura dos elastômeros termoplásticos nas proporções de 30/70, 50/50 e 70/30 (NR/PP) à de 180°C e 60 rpm.....	38
Figura 4.4 Variação de torque com a temperatura dos elastômeros termoplásticos nas proporções de 30/70, 50/50 e 70/30 (NR/PP) à 180°C e 80 rpm.....	39
Figura 4.5 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento dos compostos estudados.....	40
Figura 4.6 Termogramas de DSC de resfriamento do PP e dos elastômeros termoplásticos e das blendas NR/PP.....	42
Figura 4.7 Termogramas de DSC do segundo aquecimento do PP e dos elastômeros termoplásticos e das blendas NR/PP.....	42
Figura 4.8 Esquema da vulcanização da borracha natural.....	45
Figura 4.9 Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura do PP e dos elastômeros termoplásticos.....	46
Figura 4.10 Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura do PP e das blendas NR/PP.....	49
Figura 4.11 Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura do PP e dos elastômeros termoplásticos.....	50
Figura 4.12 Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura do PP e das blendas NR/PP.....	50
Figura 4.13 Curvas de E'' em função da temperatura do PP e dos elastômeros termoplásticos.....	52
Figura 4.14 Curvas de E'' em função da temperatura do PP e das blendas NR/PP.....	52
Figura 4.15 Curvas de E' em função da temperatura do PP e dos elastômeros termoplásticos.....	53
Figura 4.16 Curvas de E' em função da temperatura do PP e das blendas NR/PP.....	53
Figura 4.17 Dureza Shore A dos sistemas estudados.....	55
Figura 4.18 Dureza Shore D dos sistemas estudados.....	56

Figura 4.19 Curvas de tensão em função da deformação: (a) PP, (b) NR e (c) elastômeros termoplásticos e blendas NR/PP.....	57
Figura 4.20 Tensão na ruptura (MPa) do polipropileno, da borracha natural e dos sistemas NR/PP estudados.....	60
Figura 4.21 Deformação na ruptura (%) do polipropileno, da borracha natural e dos sistemas NR/PP estudados.....	61
Figura 4.22 Módulo elástico (MPa) do polipropileno, da borracha natural e dos sistemas NR/PP estudados.....	62
Figura 4.23 Micrografias obtidas por MEV: (a) 30NR/70PP, (b) 50NR/50PP, (c) 70NR/30PP, (d) 30NR/70PP TPE, (e) 50NR/50PP TPE e (f) 70NR/30PP TPE. Aumento de 1000x.....	64
Figura 4.24 Micrografias obtidas por MEV da amostra 30NR/70PP TPE: (a) aumento de 35x e (b) aumento de 60x.....	66

1 INTRODUÇÃO

1.1. Considerações gerais

A borracha natural destaca-se entre os elastômeros pelo grande número de aplicações. A borracha natural é utilizada na produção de diversos artigos, sendo aplicada na produção de pneus com câmara para transporte de cargas agrícolas e de passageiro, pneus sólidos, luvas impermeáveis, artigos esportivos, perfis, tapetes, bandas transportadoras, solados, colas, e em roupas especiais para a indústria de alimentos e engenharia civil. Atualmente, o mercado colombiano de borracha comercializa diferentes tipos de borracha natural, dentre as quais destacam-se o tipo Lámina, **“ripio”**, granulado e borracha natural tecnicamente especificada, de acordo com as exigências internacionais.

Visando aumentar as possibilidades de aplicação da borracha natural, o desenvolvimento de elastômeros termoplásticos utilizando equipamentos e processos convencionais é uma alternativa viável e que agrega valor ao material base.

A fabricação de blendas poliméricas é um processo bastante utilizado para a obtenção de novos materiais de engenharia. A versatilidade na produção de blendas por diferentes processos, incluindo o processamento reativo, possibilita a obtenção de produtos com diferentes propriedades e aplicações [1].

Os elastômeros termoplásticos representam uma alternativa no setor de grande crescimento no mercado de polímeros. Estes produtos poliméricos têm as características de processamento de um material termoplástico e as propriedades funcionais de uma borracha vulcanizada. Conseqüentemente o material pode ser processado usando equipamentos convencionais de processamento de termoplástico e o produto final obtido possui características específicas de um elastômero vulcanizado [2].

Uma das principais vantagens destes materiais está relacionada a facilidade da incorporação dos aditivos de vulcanização e os resíduos e

rebarbas originados no processamento podem ser reprocessados e/ou reciclados como qualquer termoplástico [1].

Em termoplásticos modificados com elastômeros, o papel do elastômero é melhorar a resistência ao impacto e ductilidade do termoplástico. A dureza do elastômero é aumentada com a incorporação de termoplástico na matriz elastomérica. Normalmente TPEs e termoplásticos modificados com elastômeros são sistemas de polímero multifásicos constituídos por domínios rígidos e flexíveis os quais podem ser copolímeros ou blendas mecânicas [1].

1.2. Objetivos

O principal objetivo desse projeto de pesquisa foi desenvolver um elastômero termoplástico de NR e PP, utilizando técnicas convencionais para mistura entre borracha natural e polipropileno, para aplicação na indústria de elastômeros. Objetivos secundários foram avaliar as propriedades físico-químicas da borracha termoplástica obtida e comparar os resultados obtidos com blendas NR/PP.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Blendas Poliméricas

As blendas poliméricas são mistura física de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros, sem que haja um elevado grau de reações químicas entre os componentes. Para ser considerada uma blenda o segundo componente deve estar presente em mais de 2% em massa da composição. Essa técnica é considerada uma rota conveniente para o desenvolvimento de materiais poliméricos, uma vez que combinam as propriedades desejadas dos constituintes do sistema [2, 3].

2.1.1. Estado de Mistura em Blendas Poliméricas

As blendas poliméricas podem ser miscíveis, imiscíveis e/ou compatíveis. O termo miscibilidade pode ser comparado ao termo solubilidade, ou seja, uma blenda miscível não apresenta separação de fases, sendo um componente solúvel no outro, estando a miscibilidade relacionada ao estado termodinâmico da mistura. Já o termo compatibilidade tem um caráter mais tecnológico, estando relacionado com as propriedades da mistura, ou seja, quando a blenda apresenta propriedades finais desejadas. Uma blenda imiscível é aquela que apresenta separação de fases, porém essa blenda pode ser compatível [3].

Devido a imiscibilidade dos constituintes do sistema em blendas imiscíveis, é possível obter diferentes tipos de morfologia de fases entre as quais destacam-se: (i) dispersão de um polímero na matriz do outro polímero; e (ii) morfologia de duas fases co-contínua. O tipo de morfologia obtido depende da natureza dos componentes da blenda, da viscosidade, da razão de viscosidade de ambos os polímeros e da composição da blenda. Avgeropoulos e colaboradores [4] propuseram um gráfico muito útil para as blendas de EPDM/PB que prediz de um modo qualitativo a morfologia da fase

como uma função da composição da blenda e a gradiente de viscosidade (ou torque), apresentado na Figura 2.1.

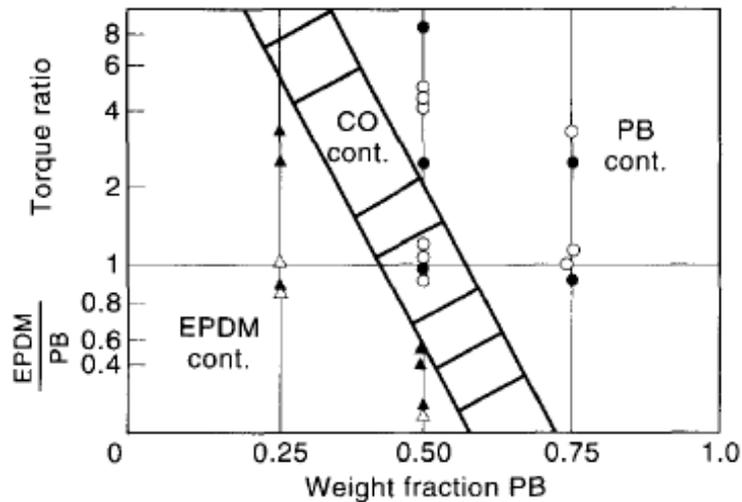


Figura 2.1 Dependência da morfologia na razão de composição e viscosidade (ou torque) para uma blenda binária EPDM/PB [4].

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

A mistura dos componentes de um sistema é considerada miscível quando energia livre de Gibbs é menor que zero, onde esta energia livre de Gibbs é função da entalpia (ΔH_m) e da entropia (ΔS_m) do sistema como mostra a Equação 1, sendo que esta condição permite que a mistura entre os componentes ocorra. Para mistura de líquidos com elevada massa molar, 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 [5-7].

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

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

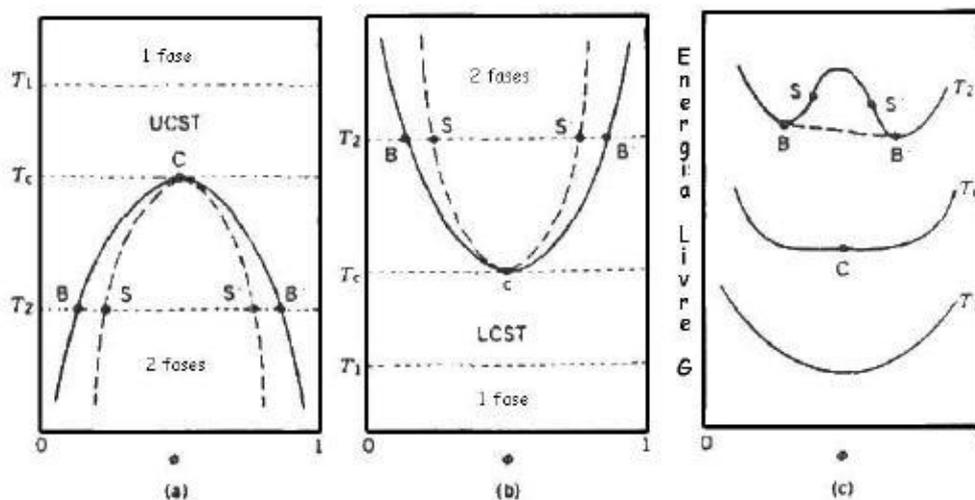


Figura 2.2 Diagrama de fases para misturas: (a) UCST, (b) LCST e (c) dependência da energia livre de mistura com a composição para as temperaturas acima e abaixo do valor crítico [5].

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 não é satisfeita para todas as composições, e misturas entre B e B' separam-se em duas fases, uma vez que a energia livre total é mais baixa que a da fase homogênea. T_c é uma temperatura intermediária, correspondente ao ponto crítico C . Na Figura 2.2(a), $T_1 > T_2$, e T_c é a temperatura crítica máxima de solução (UCST); na Figura 2.2(b), $T_2 > T_1$ e T_c é uma temperatura crítica mínima de solução (LCST). O intervalo de todos os pontos 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.

Quanto à formação da morfologia, o mecanismo binodal, em seus primeiros estágios, origina uma morfologia em que uma fase descontínua está dispersa em uma fase contínua, enquanto que no mecanismo espinodal a morfologia resultante é formada por duas fases contínuas [5].

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

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

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

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

onde,

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

ϕ_i é a fração volumétrica do componente i na mistura;

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

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

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

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

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

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

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

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

2.1.2. Microrreologia de Mistura

A microrreologia é uma área da reologia cujo objetivo principal é correlacionar as propriedades reológicas macroscópicas, tais como viscosidade e elasticidade de um sistema disperso, com uma descrição detalhada de mudanças que acontecem nos elementos de volume durante o fluxo [3].

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 2.3 apresenta a deformação de uma gota segundo a teoria de Taylor [8].

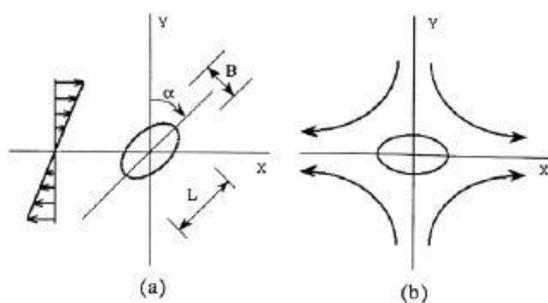


Figura 2.3 Esquema da deformação de gotas **(a)** em fluxo cisalhante uniforme e **(b)** em campos de fluxo hiperbólicos planos [5].

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

Tomotika citado por Utracki [8] investigou um mecanismo para dispersar um líquido em outro através da teoria de crescimento de instabilidade capilar de Rayleigh em uma fibrila de um material Newtoniano, em um segundo fluido Newtoniano.

A Figura 2.4 apresenta a instabilidade senoidal da fibrila, onde são definidos o raio inicial (R_0), o raio médio da fibrila (\bar{R}), a amplitude de distorção (A) e o comprimento de onda da instabilidade senoidal (Λ) [8].

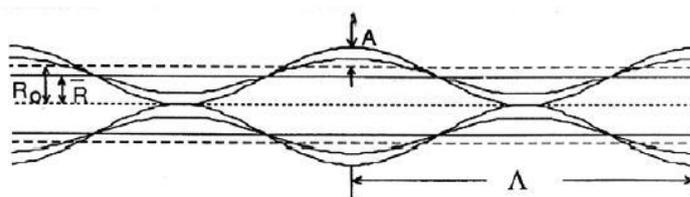


Figura 2.4 Instabilidade senoidal da fibrila [8].

Quando o comprimento de onda da instabilidade senoidal (λ) for maior que o perímetro da seção transversal da fibrila ($2\pi R_0$), as fibrilas tornam-se instáveis e a tensão interfacial diminui com o aumento da amplitude de distorção, não sendo possível manter-se a coesão das moléculas. Ocorre desta forma o rompimento da fibrila, gerando, conseqüentemente, uma série de partículas pequenas em linha. A amplitude de distorção (A), nesse caso, deve crescer exponencialmente com o tempo, sendo que o rompimento das fibrilas ocorrerá se o tempo de mistura for maior que o tempo de ruptura e/ou a amplitude da distorção for maior que o raio médio da fibrila. Durante o cisalhamento, algumas gotas são largamente estendidas e a quebra somente ocorre quando o fluxo é parado. A elasticidade dos líquidos possui um papel importante na deformabilidade das gotas [8].

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

Durante a fusão dentro da extrusora, as partículas de polímeros constituem um leito sólido pela interface sólido/fundido e emerge no modelo de fluxo fundido [9].

As camadas de fundido são submetidas às deformações geradas pelo fluxo de arraste, fluxo de contrapressão e de atrito entre as partículas. Dessa forma, durante a mistura a fase dispersa sofre um processo de cominuição (quebra das gotas) progressiva até atingir um diâmetro mínimo da gota. Com a diminuição do diâmetro, a quebra torna-se cada vez mais difícil (Figura 2.5). Uma justificativa para tal fenômeno é o efeito da coalescência, gerado pela colisão das gotas da fase dispersa durante a mistura no estado fundido [10].

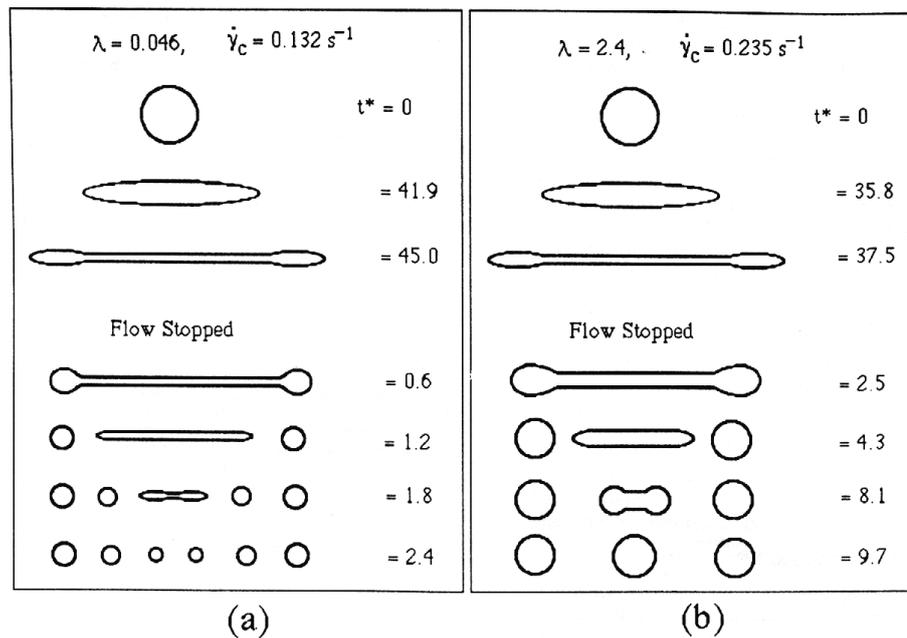


Figura 2.5 Processo de quebra de partículas [10].

2.2. Elastômeros Termoplásticos (TPE)

Segundo a norma ASTM-D 6338 – 09, por definição, os elastômeros termoplásticos são uma diversa família de materiais borrachosos que, com cauchos vulcanizados em forma no convencional, podem ser re processados e reciclados como materiais termoplásticos [11]. O desenvolvimento desse tipo de material é de grande interesse industrial e levou muitos pesquisadores industriais a buscarem novas maneiras de produzir materiais por meio desta estratégia.

Em termoplásticos modificados com elastômeros, a função do elastômero é melhorar a resistência ao impacto e ductilidade do termoplástico. Por outro lado, a incorporação de termoplástico na matriz elastomérica acarreta em um aumento na dureza do elastômero. Geralmente os elastômeros termoplásticos e os termoplásticos modificados com borracha são sistemas poliméricos multifásicos compostos por domínios rígidos e flexíveis os quais podem ser tanto copolímeros como blends mecânicas [1].

Vários dos TPEs olefínicos são produzidos por mistura de elastômeros de etileno – propileno (EPR) ou elastômeros de etileno – propileno – dieno

(EPDM) com polipropileno (PP). A fase elastomérica é parcialmente vulcanizada, produzindo uma morfologia que envolve separação de microfases responsável pelas propriedades únicas desse material [1, 11, 12].

Geralmente as solubilidades dos polímeros determinam as propriedades dinâmico mecânicas, enquanto que o tamanho de fase e a adesão entre fases influencia principalmente nas propriedades de impacto [1]. As propriedades físicas de um termoplástico elastomérico dependem principalmente de três parâmetros principais: composição da blenda, condições de processamento e formação de ligações cruzadas ou agente de cura adicionado [1].

2.2.1. Classificação dos Elastômeros Termoplásticos

Os elastômeros termoplásticos podem ser classificados em dois grupos principais: copolímeros em bloco e blendas poliméricas. A Figura 2.6 apresenta um esquema da classificação dos termoplásticos elastoméricos [12].

O primeiro grupo é composto por copolímeros que consistem em copolímeros em blocos. Os copolímeros em bloco de estireno (TPE-S) exibem uma ampla gama de aplicações, que é resultado das propriedades como a dureza, aderência e recuperação elástica. Os copolímeros em bloco de poliésteres (TPE-E) exibem boas propriedades mecânicas até 160°C, resistência a óleos e gorduras assim como alta polaridade, que proporciona a utilização em colas e vernizes. Os copolímeros em bloco de poliuretano (TPE-U) é um sistema clássico que apresenta boas propriedades mecânicas e elevada resistência à abrasão. Os copolímeros em bloco de poliamida (TPE-A) também apresentam excelentes propriedades mecânicas. Os copolímeros em bloco de polietileno/poli (α -olefinas) exibem um amplo intervalo de temperaturas de uso [12].

As blendas poliméricas podem ser divididas em TPE-O com uma fase elastomérica não vulcanizada e TPE-V com uma fase elastomérica vulcanizada. Uma vez que TPE-Os não possuem ligações cruzadas, são usados preferencialmente em temperaturas mais baixas e com baixa solicitação de tensões. TPE-Os são transparentes, possuem baixa densidade e

preço atraente. TPE-Vs com grande número de ligações cruzadas são amplamente usadas na indústria automotiva, e exibem baixa dureza e elevada temperatura de aplicação (acima de 100°C). Os vulcanizados dinâmicos (TPE-V) pertencem a este tipo de elastômeros termoplásticos [12].

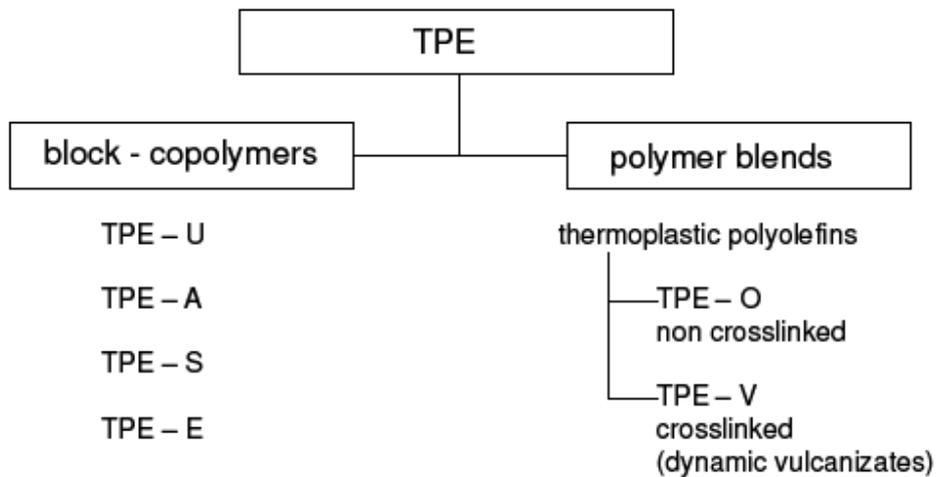


Figura 2.6 Classificação dos elastômeros termoplásticos [12].

2.3. Vulcanização Estática

Vulcanização é o processo no qual a borracha, por uma mudança em sua estrutura química, é convertida a uma condição na qual as propriedades elásticas são conferidas ou são restabelecidas [13].

O processo de vulcanização consiste em unir quimicamente as cadeias poliméricas individuais, por meio das ligações cruzadas, visando à obtenção de uma rede tridimensional elástica que irá exibir as propriedades elastoméricas desejadas no produto final [14, 15].

Goodyear patenteou o processo de vulcanização em 1841, e pouco tempo depois, Hancock patenteou independentemente um processo semelhante. A palavra 'vulcanização' foi sugerida por Hancock, que derivou o nome de Vulcano o deus de fogo e vulcões, para significar que tanto calor e enxofre, que são de origem vulcânica, eram envolvidos na reação. Os termos

“vulcanisation” (Hancock) ou “cura” (Goodyear) são usados sinonimamente [16] e o termo “cura” é a gíria de artesão [13].

2.3.1. Processos de Vulcanização

A vulcanização de elastômeros pode ser feita basicamente por dois processos principais: vulcanização com enxofre e vulcanização com peróxido.

Os tipos de ligações cruzadas em um composto determinado podem afetar notadamente as propriedades físicas. Por exemplo, ligações cruzadas de monossulfetos introduzidos em borracha natural através de dissulfetos de tiurã, produzem resistência ao calor mais alta, porém menor resistência mecânica quando comparadas as ligações cruzadas formadas por dissulfetos ou polissulfetos derivados da vulcanização de enxofre convencional. Variando o tipo de acelerador não só podem afetar as propriedades físicas ou de envelhecimento dos vulcanizados, mas até mesmo a sua resistência à degradação microbiológica [16].

2.3.1.1. Vulcanização com enxofre

O agente de vulcanização mais comumente utilizado em elastômeros que contém dienos em sua estrutura química é o enxofre. Dependendo da aplicação e das propriedades requeridas pode ser utilizado enxofre solúvel ou insolúvel. O enxofre insolúvel possui uma fração insolúvel de CS_2 entre 60-95% que não migra para a superfície como enxofre solúvel. Para a preparação de vulcanizados de dureza mediana, podem ser usados 0,25 - 3,0 pcr (partes por cem partes de elastômero) de enxofre. Para compostos de elastômeros rígidos, a dosagem pode ser de 25 - 40 pcr. A reação de elastômero com enxofre é muito lenta. A reação de vulcanização utilizando apenas enxofre como agente de vulcanização pode levar cerca de 5 horas à 140°C, utilizando uma proporção de 8 pcr (partes por cem partes de elastômero). Este processo não é comercialmente viável. Conseqüentemente, os aceleradores sempre são usados com enxofre para aumentar a taxa de vulcanização e também melhorar

as propriedades físicas dos vulcanizados. Em concentração de 0,5 pcr, os aceleradores reduzem o tempo de vulcanização dos elastômeros a 1 - 3 minutos. Para vulcanizados convencionais são utilizados cerca de 1,5 - 2,5 pcr de enxofre combinado com 1,0 - 0,5 phr de acelerador. Variando a relação de enxofre/acelerador podem ser alterados os tipos de ligações cruzadas (mono -, di -, ou polisulfídica), assim como a densidade de ligações cruzadas. Vulcanização de elastômeros na presença de enxofre foi estudada por muitos pesquisadores. De acordo com Coran (1988), a vulcanização de elastômeros utilizando enxofre e sem a presença de aceleradores pode ocorrer de acordo com a Figura 2.7 [17].

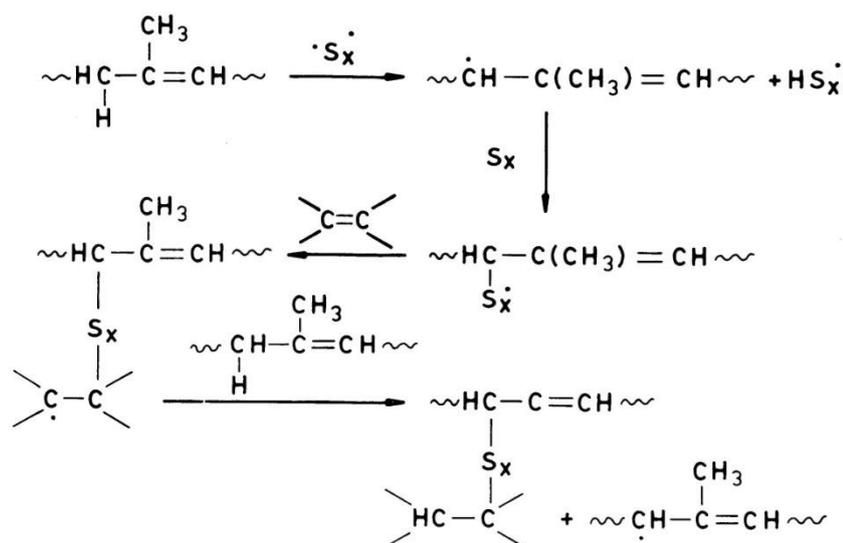


Figura 2.7 Reações de vulcanização de elastômero utilizando enxofre e sem a presença de aceleradores [17].

2.3.1.2. 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 [15, 18]. A Figura 2.8 apresenta reações entre a borracha natural epoxidada curada a temperatura ambiente [19].

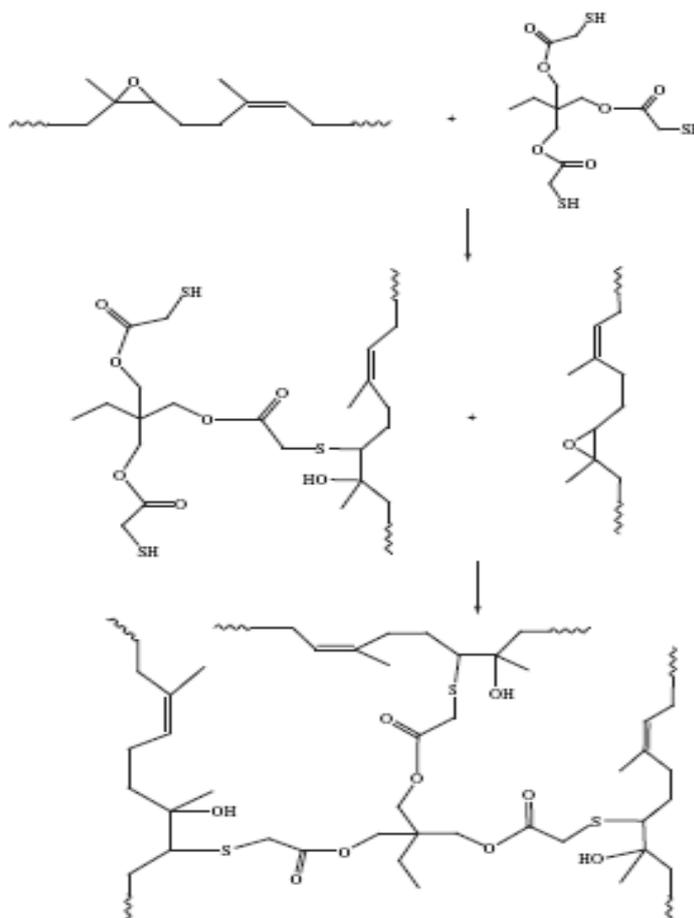


Figura 2.8 Reações da borracha natural epoxidada com TMP-SH [19].

2.3.2. Aditivos de Vulcanização

Um grande número de aditivos de vulcanização é utilizado para formar ligações cruzadas entre as cadeias elastoméricas.

Além do agente de vulcanização, como enxofre e peróxido, os aceleradores, como sulfenaminas ou sulfitos de tiurano, em combinação com ativadores, como óxido de zinco ou ácido de esteárico, são utilizados para

diminuir o tempo de vulcanização e prevenir a degradação termo-oxidativa do elastômero.

No processamento da borracha natural, por exemplo, os agentes de vulcanização mais efetivos são enxofre elementar ou outros compostos que cedem enxofre, como os dissulfetos de tiurã. A vulcanização da borracha natural pode ser realizada com baixas concentrações de enxofre elementar.

Em combinação com os agentes de vulcanização, os aceleradores reduzem o tempo de vulcanização (tempo de cura), aumentando a taxa de vulcanização. Dentre os tipos de aceleradores destacam-se o 2,2-ditiobis(benzotiazol) (MBTS) e o dissulfeto de tetrametiltiurã (TMTD). As formulações de elastômeros podem conter um ou a combinação de dois tipos de aceleradores.

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. Esses aditivos formam complexos com os aceleradores e assim ajudam na obtenção de máxima eficiência de um sistema de aceleração, aumentando a taxa de vulcanização e aumentando as propriedades finais do produto em menor intervalo de tempo.

2.3.3. Parâmetros de Vulcanização

A vulcanização dos elastômeros ocorre por uma combinação dos aditivos de vulcanização, temperatura, pressão e tempo. Uma forma de avaliar esses parâmetros é através da reometria de discos oscilatórios. A combinação de agentes de vulcanização, aceleradores, ativadores, tipo de elastômero, teor de cargas reforçantes e outros aditivos da formulação do composto do elastômero são caracterizados através da curva reométrica. 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. O gradiente de vulcanização é medido pela rapidez com que as propriedades físicas dos compostos são desenvolvidas com o tempo e temperatura na qual são expostos [14]. Estas mudanças geralmente ocorrem em três estágios: período de indução; estágio de cura ou vulcanização; e estágio de reversão ou sobrecura. [16], que é mostrada através da curva torque versus tempo, como mostrada na Figura 2.9.

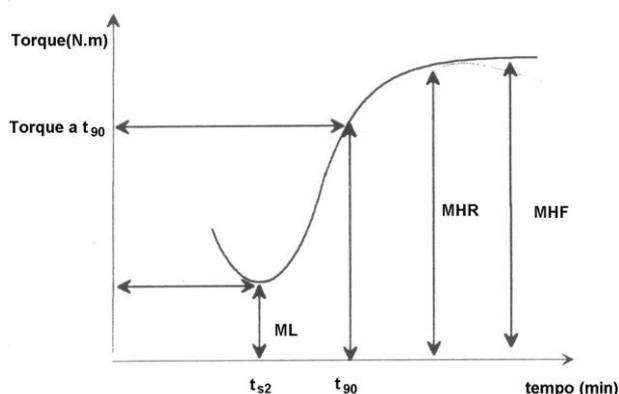


Figura 2.9 Curva típica de uma análise por reômetro de disco oscilatório.

O período de indução representa o tempo, na temperatura de vulcanização, durante o qual não ocorre formação das ligações cruzadas. Após o período de indução, ocorre a formação das ligações cruzadas em uma velocidade dependente da temperatura, do tipo de borracha e do sistema de cura empregado. À medida que os aditivos do sistema de cura são consumidos, as reações de vulcanização tornam-se lentas até que uma rigidez ótima é atingida. Este ponto representa a vulcanização completa. Aquecimento adicional pode resultar em um aumento muito lento da rigidez ou em seu decréscimo, dependendo do tipo de borracha utilizado. Estas mudanças finais são conhecidas como sobrecura [14].

Por essa curva é possível obter o torque mínimo (ML) que reflete razoavelmente a viscosidade de uma composição à temperatura de vulcanização considerada, torque máximo (MHR), que reflete razoavelmente o módulo do vulcanizado, o tempo de início de vulcanização (t_{s2}) e o tempo necessário para que 90% da composição esteja vulcanizada (t_{90}).

2.4. Vulcanização Dinâmica

Vulcanização dinâmica é um processo de vulcanização de um elastômero durante a mistura no estado fundido com um termoplástico, que resulta em uma classe de materiais denominada termoplásticos vulcanizados ou TPV. Neste processo ocorre reticulação seletiva do elastômero durante a fase de fusão e mistura com o termoplástico. Como resultado, o produto obtido é constituído por partículas de elastômero reticulado disperso numa matriz termoplástica. A matriz termoplástica confere a estes materiais processabilidade, enquanto que o elastômero lhe confere propriedades típicas elastoméricas. Em alguns casos, são adicionados agentes de vulcanização para que a fase elastomérica vulcanize, com cisalhamento intensivo, para proporcionar a dispersão do elastômero vulcanizado no termoplástico rígido. Existe grande número de elastômeros termoplásticos vulcanizados que tem sido pesquisados [20-22], destacando-se PP/EPDM [21] e NBR/PVC [22].

2.4.1. Desenvolvimento da Morfologia de Elastômeros Termoplásticos obtidos por Vulcanização Dinâmica

A compatibilização de blendas pela adição de substâncias químicas de baixos pesos moleculares requer que ambos os componentes da blenda participem das reações químicas. Dessa forma, podem ser formados copolímeros ramificados, enxertados ou em bloco, que afetam o desenvolvimento da morfologia da blenda, reduzindo a tensão interfacial. Porém, quando a compatibilização da blenda através da formação de ligações cruzadas é considerada, apenas um dos componentes da blenda pode reagir, caso contrário é obtido um material completamente vulcanizado que não possui nenhuma propriedade de termoplástico, com conseqüente perda das características de reciclabilidade. A vulcanização dinâmica, isto é a formação de ligações cruzadas seletiva da fase dispersa, impede a ocorrência da coalescência das partículas que afeta a cinética do desenvolvimento morfológico da blenda. Para blendas de polímeros com polaridades

semelhantes, uma morfologia fina é congelada durante a vulcanização dinâmica e sem a necessidade de adição de compatibilizante. A vulcanização dinâmica de blendas incompatíveis resulta em uma morfologia grosseira [20].

A vulcanização dinâmica frequentemente é aplicada à compatibilização de blendas que contêm um elastômero como o componente principal da blenda em combinação com um termoplástico (semi -) cristalino. Então, um excesso de elastômero é usado, e as viscosidades do termoplástico e do elastômero à temperatura de processamento são próximas, logo a morfologia da blenda será composta por uma dispersão do termoplástico em uma matriz de borracha, como na Figura 2.10 [20]. Quando adicionado o agente de vulcanização na composição, ocorre um aumento da viscosidade da fase elastomérica, podendo, inclusive, ocorrer inversão de fases do vulcanizado. O alto grau de ligações cruzadas da fase elastomérica inibe os processos de cominuição das partículas menores e, conseqüentemente ocorre redução da área interfacial e também a coalescência de algumas partículas. Como resultado, a dispersão em um elastômero termoplástico vulcanizado dinamicamente pode ser irregular [23].

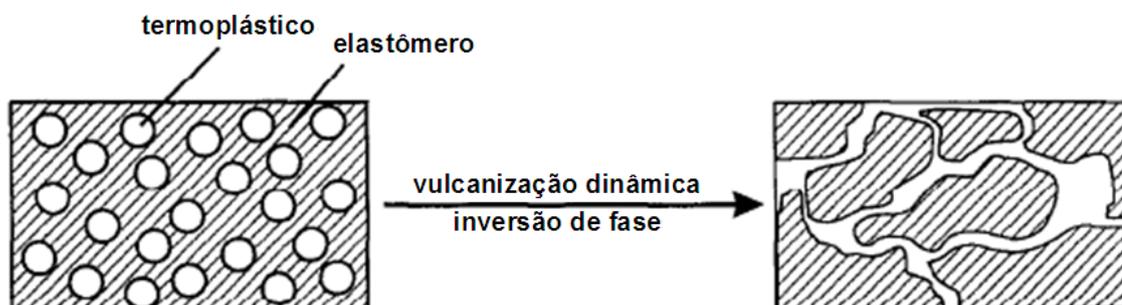


Figura 2.10 Morfologia do elastômero termoplástico [20].

Os elastômeros termoplásticos vulcanizados dinamicamente combinam propriedades termoplásticas e elásticas como resultado da morfologia final, e são superiores aos elastômeros convencionais obtidos por vulcanização estática, com respeito a processabilidade e reciclabilidade [23].

2.4.2. Vantagens no processamento nos TPVs

Uma das vantagens dos elastômeros termoplásticos vulcanizados (TPVs) em comparação com os elastômeros convencionais está ligado ao fato de serem processados como termoplásticos, utilizando equipamentos convencionais de transformação de termoplásticos [24].

Uma diferença fundamental entre a extrusão de elastômeros convencionais e os TPVs é a etapa da vulcanização. Em elastômeros convencionais o processo de vulcanização ocorre para o artigo na forma acabada. Com os TPVs o perfil da forma desejada sai da extrusora, resfria e se obtém a forma final sem a etapa de vulcanização [24].

O equipamento de moldagem por injeção para os termoplásticos é geralmente adequado para moldar os TPVs, porém não está adequado para a injeção de elastômeros convencionais, além do ciclo de tempo de moldagem para os TPVs (10 s a 15 s) serem muito mais curtos do que para os elastômeros convencionais (3 min a 15 min) [9]. Outra vantagem bastante interessante consiste em que os TPVs ainda podem ser processados por diversos métodos, não disponíveis para os elastômeros convencionais, tais como moldagem por sopro e termoformagem [24].

2.5. Sistemas NR/PP

O polipropileno (PP) pode ser considerado uma das melhores escolhas para blendas com borracha natural (NR) devido a sua alta temperatura de amolecimento (aproximadamente 150°C), e baixa temperatura de transição vítrea (aproximadamente - 60°C) para a blenda, originando um termoplástico muito versátil e possibilitando a aplicação em uma ampla faixa de temperaturas. As composições de blendas de NR/PP podem ser variadas para a obtenção de materiais com diferentes propriedades mecânicas e/ou físicas, podendo variar desde um elastômero até um termoplástico semirrígido [25, 26].

A Figura 2.11 apresenta as unidades repetitivas da borracha natural (NR) e do polipropileno (PP).

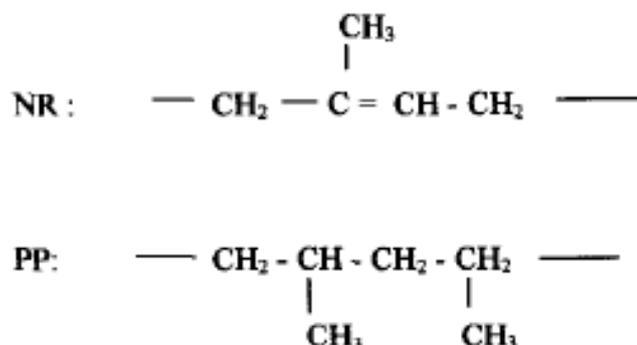


Figura 2.11 Unidade repetitiva da borracha natural (NR) e do polipropileno (PP).

Ao nível molecular, NR e PP são incompatíveis o que possivelmente dará origem a uma blenda com morfologia constituída por duas fases, porém os parâmetros de solubilidade de ambos polímeros são bastante semelhantes sendo possível uma dispersão estável de partículas de NR em uma matriz de PP ou vice-versa [25, 26].

2.5.1. Elastômeros Termoplásticos NR/PP

Kuriakose e colaboradores [27] estudaram as propriedades dinâmico mecânicas de blendas de borracha natural e polipropileno, e o efeito da razão de blenda e formação de ligações cruzadas por vulcanização dinâmica da fase elastomérica. Os autores observaram que o aumento no teor da fase elastomérica reduz o módulo de armazenamento e aumenta os valores de tangente de perda das blendas, devido ao efeito da vulcanização dinâmica ser maior em blendas com maior teor de fase elastomérica. O aumento no módulo de armazenamento e diminuição nos valores de tangente de perda foram bastante notáveis. A blenda com 70% em massa de borracha natural e 30% em massa de polipropileno formou um sistema constituído por duas fases contínuas.

Nakason e colaboradores [28] prepararam borrachas termoplásticas vulcanizadas baseadas em várias misturas de borracha natural maleatada (MNR) e polipropileno. Estudaram a influência do método de mistura nas propriedades da borracha termoplástica vulcanizada. O primeiro método foi misturar todos os constituintes da composição (agente de cura, aceleradores e iniciadores) usando um misturador interno Brabender Plasticorder PLE 331, à 180°C e velocidade de rotor de 60 rpm. O segundo método foi misturar os aditivos na borracha natural maleatada (MNR) utilizando um moinho de dois rolos (calandra) antes de processar a blenda em um misturador interno, sob as mesmas condições do primeiro método. A Figura 2.12 mostra as curvas de torque em função do tempo de mistura para uma mesma composição de blenda NR/PP, utilizando os dois métodos de mistura.

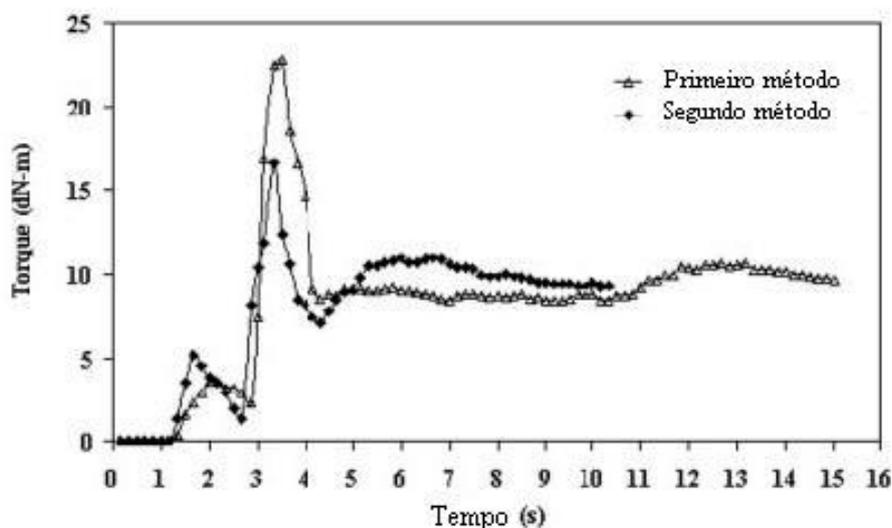


Figura 2.12 Torque em função do tempo de mistura das blendas MNR/PP (60/40) preparados por dois métodos de mistura distintos [28].

Observou-se que a torque aumentou continuamente após 4 min de mistura e alcançou um valor de máximo após 6 min de mistura. O primeiro método originou aumento no torque somente após 10 min de mistura, mostrando que o segundo método, que consistiu na preparação do composto de MNR em calandra, tornou mais eficiente a mistura e possibilitou a formação de ligações cruzadas em menor tempo de mistura, sendo viável a utilização

dessa composição e tipo de obtenção da blenda para ser processada em equipamento convencionais como extrusoras e injetoras. De acordo com o observado, optou-se em utilizar como base para esse trabalho o segundo método de mistura, em que será preparado o composto de NR com posterior processamento em um misturado interno.

As propriedades mecânicas das blendas também foram estudadas, observaram que a resistência à tração e dureza diminuíram com o aumento no teor do MNR, por outro lado ocorreu aumento na elongação na ruptura. As melhores propriedades foram observadas para as composições produzidas a partir do segundo método de mistura, que pode ser atribuído a uma melhor distribuição dos aditivos de vulcanização no composto de borracha natural, que acelera o processo de vulcanização dinâmica. Estudos morfológicos mostraram que os elastômeros termoplásticos vulcanizados apresentam morfologia bifásica com pequenos domínios de elastômeros vulcanizados dispersos na matriz de polipropileno, como apresentados na Figura 2.13.

Varghese e colaboradores [25] estudaram a influência do peso molecular da borracha natural na processabilidade de blendas de borracha natural (NR) e polipropileno isotático (PP) vulcanizadas com enxofre e peróxido. Os resultados indicaram que quando o peso molecular estiver na faixa 4×10^5 g/mol para NR ocorreu melhora na processabilidade. Entre os sistemas de cura estudados, os que adicionaram Luperox 101 e peróxido de dicumila obtiveram melhores propriedades mecânicas que as amostras vulcanizadas com enxofre. A utilização de antioxidantes também foi avaliada visando melhorar a resistência ao envelhecimento das composições, sendo estudados o quinoline (TDQ) e o imidazole (MBI) nas misturas de NR/PP. Observaram que TDQ apresentou melhor resistência ao envelhecimento quando comparado a MBI. A melhoria em processabilidade devido à redução em peso molecular da borracha natural através do processo de mastigação é mais notável no caso de blendas vulcanizadas com peróxido quando comparado às amostras vulcanizadas com enxofre.

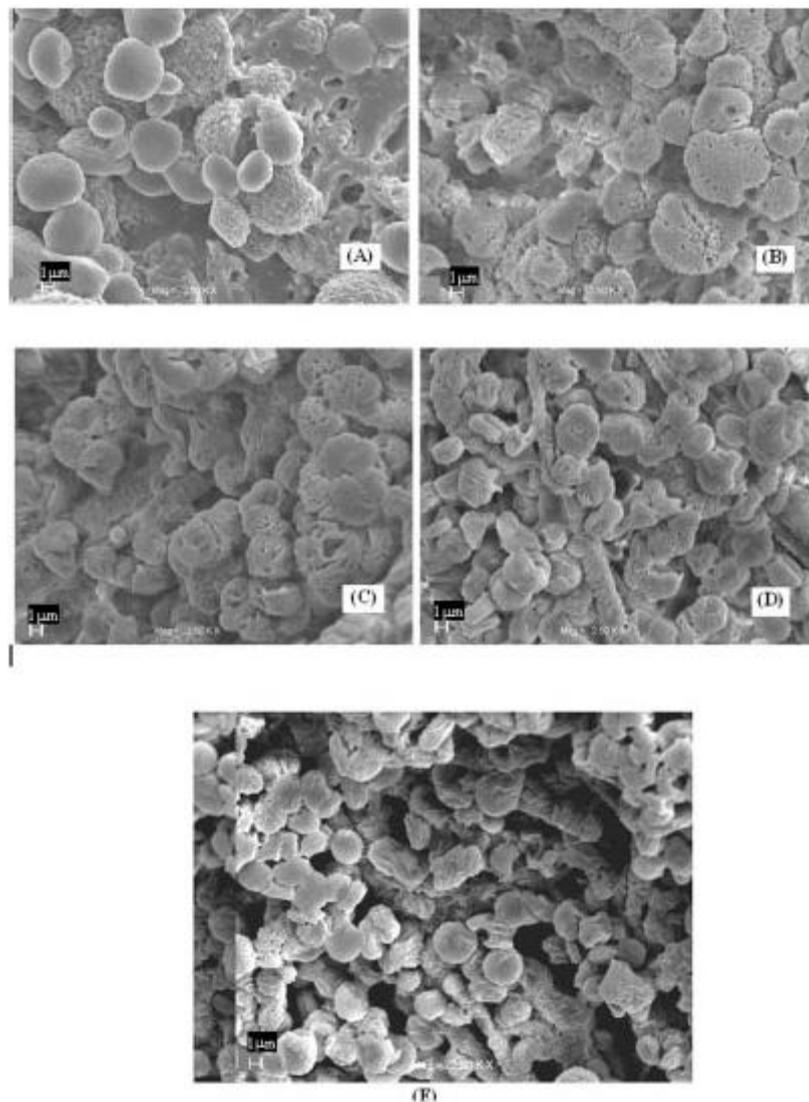


Figura 2.13 Micrografia eletrônica de varredura de TPVs baseados em blendas de MNR/PP com diferentes teores de blenda: a) MNR/PP=20/80, b) MNR/PP=40/60, c) MNR/PP=50/50, d) MNR/PP=60/40, e) MNR/PP=80/20 [28].

Du e Qu [29] estudaram a influência um campo de força vibracional nas propriedades mecânicas de elastômeros termoplásticos EPDM/PP vulcanizados dinamicamente. Os resultados experimentais mostraram que a resistência à tração e módulo elástico a 100% aumentaram e a dureza Shore A diminuiu com o aumento na frequência vibracional. Com o aumento no teor de EPDM na composição, resistência à tração, módulo elástico a 100%, e dureza shore A diminuíram, porém ocorre um aumento no alongamento na ruptura. As

propriedades mecânicas dos TPE processados dinamicamente foram melhores que os processados em condição estática. A interpenetração e enrosco das cadeias macromoleculares entre etileno-propileno-dieno terpolímero (EPDM) e polipropileno (PP) sob um forte campo de força vibracional acarretou num aumento da miscibilidade da interface. Então, a introdução de um campo de força vibracional pode melhorar a resistência ao calor, e estabilidade térmica dos TPE, além de reduzir a cristalinidade do PP. Efeitos de cisalhamento e alongação do forte campo de força vibracional deformam, fraturam, amolecem, e dispersam o EPDM na matriz PP, e reduzem o efeito colateral do excesso de vulcanização ou degradação causada pela alta temperatura local, contribuindo para a inversão de fase dos sistemas de blendas.

Hernández e colaboradores [30] estudaram a reologia e o comportamento térmico de blendas de polipropileno isotático (PP) e borracha natural (NR), com referência especial para o tipo de vulcanização (dinâmica e estática). Observaram que a formação dinâmica de ligações cruzadas da fase NR aumenta a viscosidade do sistema e diminui o grau de cristalinidade. As blendas vulcanizadas estaticamente apresentaram propriedades mecânicas semelhantes diferentemente ao tempo de cura enquanto que blendas vulcanizadas dinamicamente observaram aumento nas propriedades mecânicas.

Choi e colaboradores [31] estudaram a extrusão reativa de blendas PP/NR (90/10) utilizando como agente de cura o peróxido e TMPTA (trimetilolpropano-tri-acrilato), em uma extrusora de dupla-rosca de co-rotacional à 230°C. A formação de ligações cruzadas do PP na presença de peróxido é facilitada pela presença do co-agente de monômero polifuncional reativo de metacrilato. A blenda resulta era composta por duas fases, e observaram diminuição da temperatura de fusão do PP e aumento da temperatura de transição vítrea, resultantes da formação de ligações cruzadas.

Neste trabalho, visando obter um elastômero termoplástico de borracha natural e polipropileno, com formação de ligações cruzadas na fase elastomérica durante o processamento, o sistema de vulcanização e os procedimentos foram elaborados baseando-se na formulação utilizada no

estudo de Kuriakose e colaboradores [27] e com o procedimento recomendado no estudo de Nakason e colaboradores [28]. Para este trabalho utilizou-se como sistema de vulcanização uma mistura de aceleradores (TMTD e TBBS) e como agente de vulcanização o enxofre.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

3.1.1. Borracha natural

A borracha natural (NR) utilizada neste trabalho foi o clone de denominação RRIM 600. Este é um clone desenvolvido pelo Rubber Research Institute of Malaysia (RRIM). O elastômero utilizado foi fornecido pela Mavalle S. A. (Colômbia), com 0,20% de impurezas.

3.1.2 Aditivos de Vulcanização

Os ativadores de vulcanização utilizados foram óxido de zinco e ácido esteárico, como iniciadores de vulcanização, N – tert butil 2 benzotiazol sulfenamida (TBBS) e dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD), como os aceleradores, enxofre como agente de vulcanização e sílica precipitada como carga, todos os aditivos são de grau comercial e foram utilizados como recebidos.

3.1.3. Polipropileno

O polipropileno (PP) foi fornecido pela Braskem S.A. com MFI=11g/10 min 2,16 kg a 230°C. A Tabela 3.1 apresenta as principais propriedades desse polipropileno.

Tabela 3.1 Propriedades do polipropileno.

Propriedade	ASTM	Unidade	Valores
Densidade (23°C)	D-792 ^a	g/cm ³	0,905
Módulo de Flexão	D-790	GPa	1,51
Dureza Rockwell	D-638	Mpa	90
Resistência ao impacto Izod a 23°C	D-256-A	J/m	30
Temperatura de deflexão térmica (HDT) a 1820kPa	D-648	°C	53
HDT a 455kPa	D-648	°C	91
Temperatura de amolecimento Vicat -1kg	D-1525	°C	153
Temperatura de transição vítrea	E-1356	(° C)	-10
Temperatura de fusão cristalina	E-1356	(° C)	175

3.2. Métodos

3.2.1. Aditivção da borracha natural

A preparação da borracha natural termoplástica inicia-se com a preparação do composto de borracha em moinho aberto de dois rolos à temperatura ambiente utilizando a formulação usada no estudo de Kuriakose e colaboradores [27] e com o procedimento recomendado no estudo de Nakason e colaboradores [28]. Na Tabela 3.2 apresentam-se os materiais e as quantidades baseadas no total de 100 partes de borracha (pcr) usadas na preparação do composto.

Tabela 3.2 Formulação do composto de borracha natural.

Materiais	pcr
Borracha natural	100,0
Sílica precipitada	20,0
Óxido de zinco	5,0
Ácido esteárico	2,0
Acelerador TMTD	2,5
Acelerador TBBS	2,0
Enxofre	0,3
Total	131,8

3.2.2. Preparação dos elastômeros termoplásticos

Todas as misturas do composto de borracha natural com polipropileno foram processadas em um reômetro de torque Haake modelo Rheomix 600, operado com rotores tipo “cam”. Primeiramente, o polipropileno foi adicionado na câmara do misturador interno. Depois de 1 minuto foi adicionada a borracha

natural com aditivos à câmara do misturador interno para misturar-se junto com o polipropileno.

As variações de razão das blendas estudadas, assim como as nomenclaturas utilizadas estão apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Nomenclatura das amostras e composição das blendas utilizadas nesse trabalho.

Nomenclatura	NR (% em massa)	PP (% em massa)	Composto de NR (% em massa)
PP	...	100	...
30NR/70PP TPE	...	70	30
30NR/70PP	30	70	...
50NR/50PP TPE	...	50	50
50NR/50PP	50	50	...
70NR/30PP TPE	...	30	70
70NR/30PP	70	30	...
NR	100
NR vulcanizado	100

O volume livre da câmara do misturador interno 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 rotação dos rotores (60 e 80 rpm), a uma temperatura constante (180°C).

Blendas NR/PP com NR sem os aditivos de vulcanização, denominadas neste trabalho como blendas convencionais, foram preparadas nas mesmas condições e composições para comparação das propriedades térmicas e mecânicas com os elastômeros termoplásticos.

3.2.3. Reometria de disco oscilatório

O composto de borracha natural e os elastômeros termoplásticos foram analisados em reômetro de disco oscilatório para determinar os parâmetros de vulcanização.

O reômetro utilizado foi um Monsanto, modelo Rheometer 100 de disco oscilatório, à 180° C, de acordo com a ASTM D-2084. A frequência de oscilação utilizada foi de 1,7 Hz e arco de 1°. Foram preparados corpos de prova circulares de 30 ± 2 mm de diâmetro e $11,5 \pm 1,5$ mm de espessura.

3.2.4. Reometria capilar

A reometria capilar foi realizada para a determinação da viscosidade a altas taxas de cisalhamento dos elastômeros termoplásticos. Utilizou-se um reômetro 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 as blendas vulcanizadas e não vulcanizadas na temperatura de 180°C e as faixas de cisalhamento exploradas foram entre 5 e 100 s^{-1} .

3.2.5. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise térmica por DSC foi feita com o intuito de estudar o efeito da vulcanização dinâmica no comportamento de fusão e cristalização das blendas NR/PP.

Para as análises, utilizou-se o aparelho Perkin Elmer, modelo DSC 7 com nitrogênio como gás de arraste, em fluxo contínuo de $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. As amostras foram aquecidas até 220°C a uma taxa de aquecimento de 40°C/min, permanecendo nesta temperatura por 5 minutos. A seguir foram resfriadas até 40°C a uma taxa de 10°C/min para determinação da temperatura de

cristalização (T_c) do PP e novamente foram aquecidas até 220°C a uma taxa de 10°C/min. O valor da temperatura de fusão cristalina (T_m) foi obtido no segundo ciclo de aquecimento. O índice de cristalinidade do PP e os valores das entalpias também foram obtidos.

3.2.5.1. Determinação do grau de cura do NR

A determinação do grau de cura dos elastômeros termoplásticos obtidas foi realizada por DSC. Os testes foram realizados em um equipamento Perkin Elmer DSC 7 com nitrogênio como gás de arraste, fluxo constante de 50 ml min⁻¹. Os ensaios foram conduzidos com taxa de aquecimento de 20°C/min na faixa de temperatura de 30°C até 350°C. Foram determinados os valores da entalpia de cura total e cura residual das amostras.

O grau de cura foi determinado usando a seguinte fórmula [32]:

$$GrauDeCura = \left[1 - \frac{\Delta H_{CuraResidual}}{\Delta H_{CuraTotal}} \right] \times 100$$

O grau de cura alcançado pode ser avaliado por DSC, determinando-se a entalpia da cura total, ou seja, da amostra não-curada, e da cura residual da amostra parcialmente curada.

3.2.5.2. Determinação do grau de cristalinidade do PP

O grau de cristalinidade foi determinado utilizando a seguinte equação:

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

Onde:

$X_c(\%)$ = Porcentagem de cristalinidade

ΔH_m = Entalpia de fusão da amostra obtida por DSC

ΔH_c = Entalpia de cristalização ocorrida durante o aquecimento, neste caso 0 J/g.

ΔH_m^o = Entalpia de fusão de equilíbrio para o material 100% cristalino, neste caso 209,3 J/g [33].

ϕ_{PP} = Porcentagem de polipropileno na blenda.

3.2.6. Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)

A análise térmica dinâmico mecânica foi realizada em um equipamento DMTA da marca Polymer Laboratories, model V 5.2. O modo de solitação dinâmico-mecânica utilizada foi de flexão em um ponto. A frequência utilizada foi de 1 Hz, com taxa de aquecimento de 3°C/min.

A faixa de temperatura utilizada foi de -90°C a 130°C, escolhida de modo a possibilitar a análise desde a transição vítrea de menor temperatura até a transição vítrea de maior temperatura encontradas nos elastômeros termoplásticos.

3.2.7. Ensaio de dureza

Para a determinação da dureza da borracha natural vulcanizada, dos elastômeros termoplásticos, blendas convencionais e do polipropileno, utilizou-se o teste de dureza Shore A e Shore D que são medido em escalas arbitrárias descrita pela norma ASTM-D 2240. O ensaio foi realizado com durômetros com relógio análogo da The Shore Instrument & MFG INC.

3.2.8. Ensaio de tração

Para a preparação dos corpos de prova primeiramente os elastômeros termoplásticos foram processadas em misturador interno tipo Haake. Posteriormente, as amostras retiradas do misturador interno foram colocadas entre duas placas moldadoras e levadas à prensa automática Luxor à 180°C por 5 minutos. Os corpos de prova foram cortados com o auxílio de um molde com a forma estabelecida segundo a norma ASTM – D 412. As análises de tração foram realizadas utilizando um equipamento Instron modelo 5569, a uma velocidade de 500 mm/min. Foram obtidos dados referentes à tensão e deformação na ruptura e módulo de elasticidade.

3.2.9. Deformação permanente à compressão

A determinação da deformação permanente à compressão foi realizada de acordo com a norma ASTM D 395-89, utilizando um equipamento como o ilustrado na Figura 3.1. Foram preparados corpos de prova no formato cilíndrico de $6,0 \pm 0,2$ mm de espessura e $13,0 \pm 0,2$ mm de diâmetro. As amostras foram comprimidas a 25% de sua altura inicial, a duas condições de solicitação diferentes: durante 70 h a uma temperatura de 23°C e durante 24 h a uma temperatura de 100°C. Os testes foram realizados em duplicata.

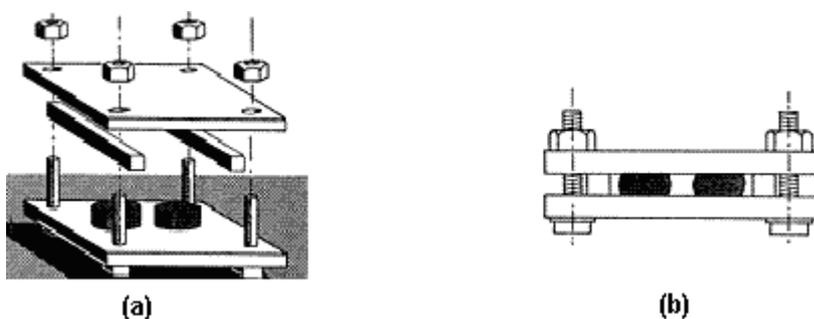


Figura 3.1 Sistema utilizado no ensaio de deformação permanente à compressão: (a) vista lateral e (b) vista frontal. Norma ASTM D 395-89

3.2.10. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras em forma de placas foram criogenicamente fraturadas após permanecerem 10 minutos em nitrogênio líquido de forma a expor uma superfície interna para o estudo da morfologia. As superfícies das fraturas foram então quimicamente atacadas com a finalidade de extrair a fase PP da superfície. O ataque químico consistiu em uma imersão em xileno quente por 40 minutos. As amostras obtidas foram secas em vácuo a 40°C por 3 horas. Para a observação da morfologia, as amostras foram recobertas com uma fina camada ouro e observadas em microscópio eletrônico de varredura marca Philips modelo XL 30 FEG.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Avaliação dos parâmetros de vulcanização

Os parâmetros de vulcanização foram avaliados a partir da reometria de disco oscilatório. A Figura 4.1 apresenta a curva reométrica obtida para o composto de borracha natural e a Tabela 4.1 apresenta os resultados dos parâmetros de vulcanização para o composto de borracha natural.

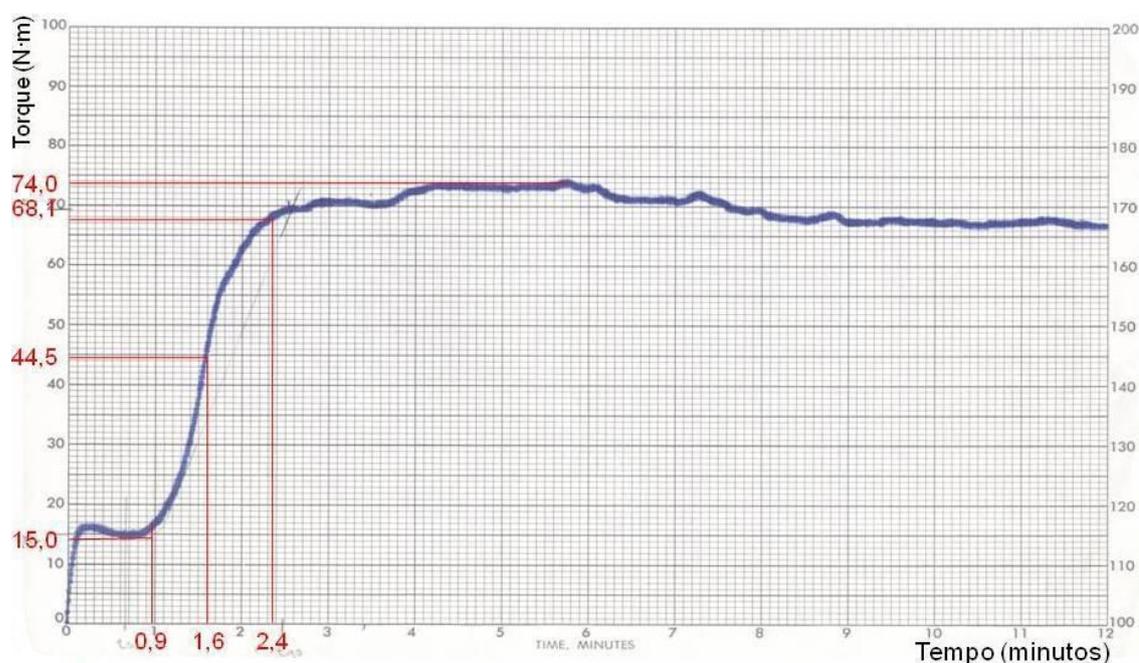


Figura 4.1 Curva de reometria de disco oscilatório do composto de borracha natural.

Tabela 4.1 Parâmetros de vulcanização do composto de borracha natural.

Amostra	M_L * (N.m)	M_{HF} ** (N.m)	T_{S2} (min)	T_{50} (Min)	T_{90} (min)
Composto de NR	15,0	74,0	0,9	1,6	2,4

*Torque Mínimo

**Torque Máximo

Segundo os resultados obtidos pela curva reométrica de disco oscilatório, a vulcanização do elastômero inicia-se após 0,9 minutos (T_{S2} (Tempo necessário para aumentar o torque mínimo de 1 lbf.in quando se usa o arco +/- 1)) de mistura. Após 1,6 minutos de mistura observa-se que 50% da composição está vulcanizada e o tempo mínimo para a borracha vulcanizar 90% é de 2,4 minutos, esses valores serão importantes para o acompanhamento das reações durante o processamento dos elastômeros termoplásticos.

A Figura 4.2 apresenta as curvas reométricas obtidas para os elastômeros termoplásticos. A Tabela 4.2 apresenta os parâmetros de vulcanização dos elastômeros termoplásticos estudados.

Tabela 4.2 Parâmetros de vulcanização dos elastômeros termoplásticos.

Amostra	Torque Inicial (N.m)	Torque Mínimo (N.m)
30NR/70PP TPE	75	4
50NR/50PP TPE	60	9
70NR/30PP TPE	57	17

Mesmo que não seja típico fazer análise de reometria de disco oscilatório para elastômeros termoplásticos, foram realizados ensaios para se conhecer os parâmetros de viscosidade inicial e viscosidade mínima.

Analisando o comportamento destes elastômeros termoplásticos a respeito da viscosidade inicial observa-se que as composições com maior teor de PP apresentam os maiores valores de viscosidade inicial. Este comportamento está diretamente relacionado com a rigidez ou módulo elástico do material.

Por outro lado, ao analisar o comportamento da viscosidade mínima nota-se que aquelas composições com maior teor de PP apresentaram menores valores de viscosidade mínima, e este comportamento está relacionado

diretamente com a maior fluidez do polipropileno quando comparado à borracha natural.

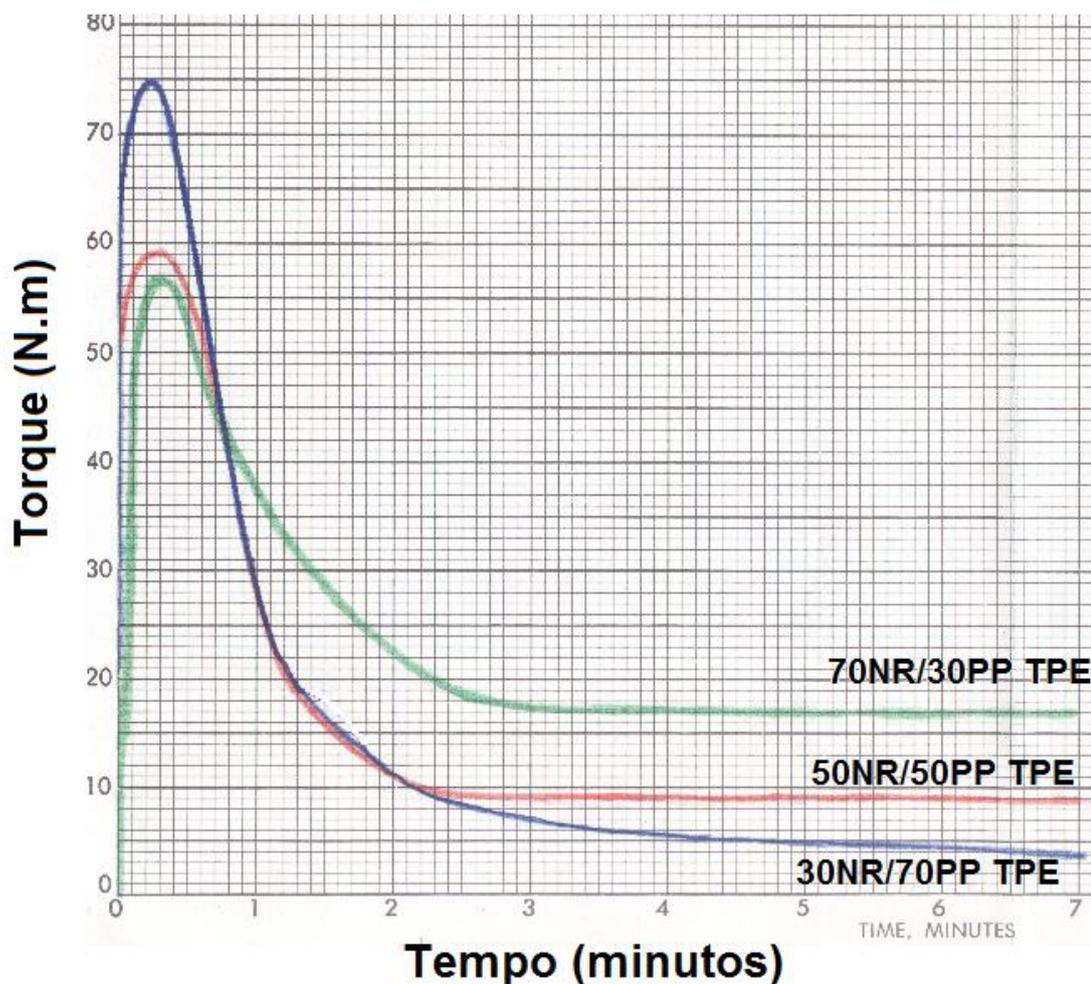


Figura 4.2 Curvas de reometria de disco oscilatório dos elastômeros termoplásticos a 180°C.

4.2. Avaliação da processabilidade dos elastômeros termoplásticos

As Figuras 4.3 e 4.4 apresentam a variação de torque com a temperatura dos elastômeros termoplásticos nas proporções de 30/70, 50/50 e 70/30 % em massa de NR/PP, processadas a 180°C e variando-se a rotação em 60rpm e 80rpm, respectivamente.

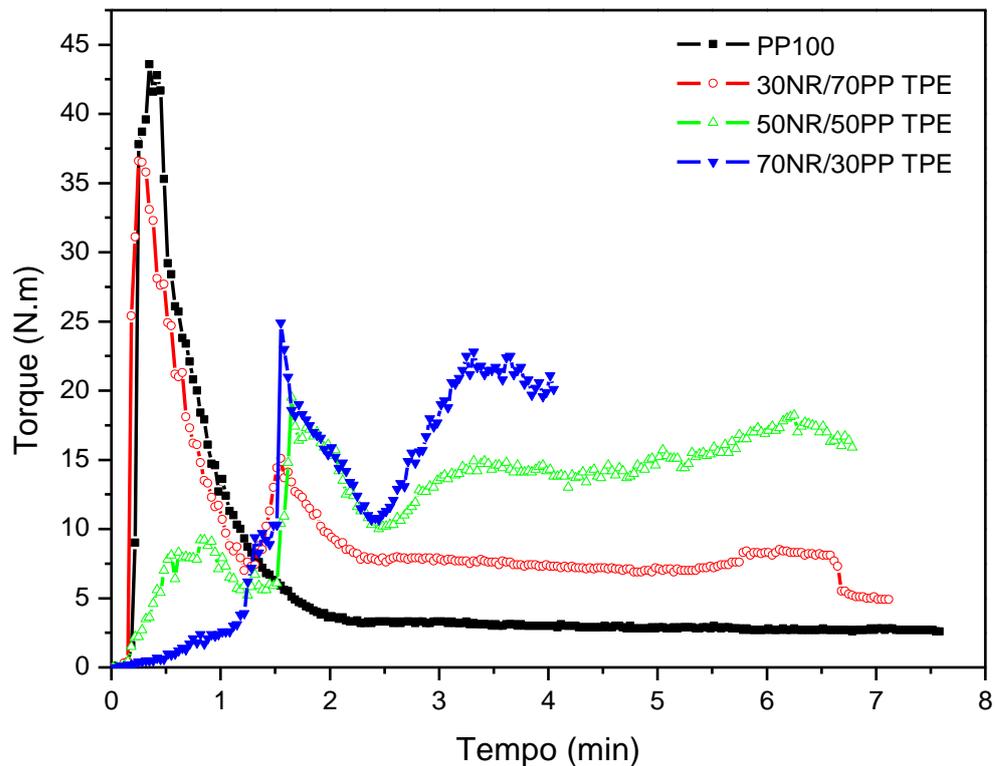


Figura 4.3 Variação de torque com a temperatura dos elastômeros termoplásticos nas proporções de 30/70, 50/50 e 70/30 (NR/PP) à de 180°C e 60 rpm.

Analisando as curvas, observou-se para os elastômeros termoplásticos, uma diminuição no torque inicial para composições com menores teores de PP e, conseqüentemente, um aumento no segundo pico da curva.

O primeiro pico da curva de torque em função do tempo de mistura corresponde a adição do PP, enquanto que o segundo pico é decorrente da adição da borracha natural. Aumentando-se a quantidade de elastômero na composição observa-se um aumento considerável no segundo pico das curvas da Figura 4.3, que está relacionado com a viscosidade da NR e a adição de agentes de cura na fase elastomérica da composição.

Com o tempo de mistura ocorre aumento contínuo do torque que é indicativo de ocorrência de reações de formação de ligações cruzadas entre as cadeias de borracha natural no sistema. Aumentando-se o teor de NR 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 e acelerando a cinética das reações de vulcanização desses sistemas.

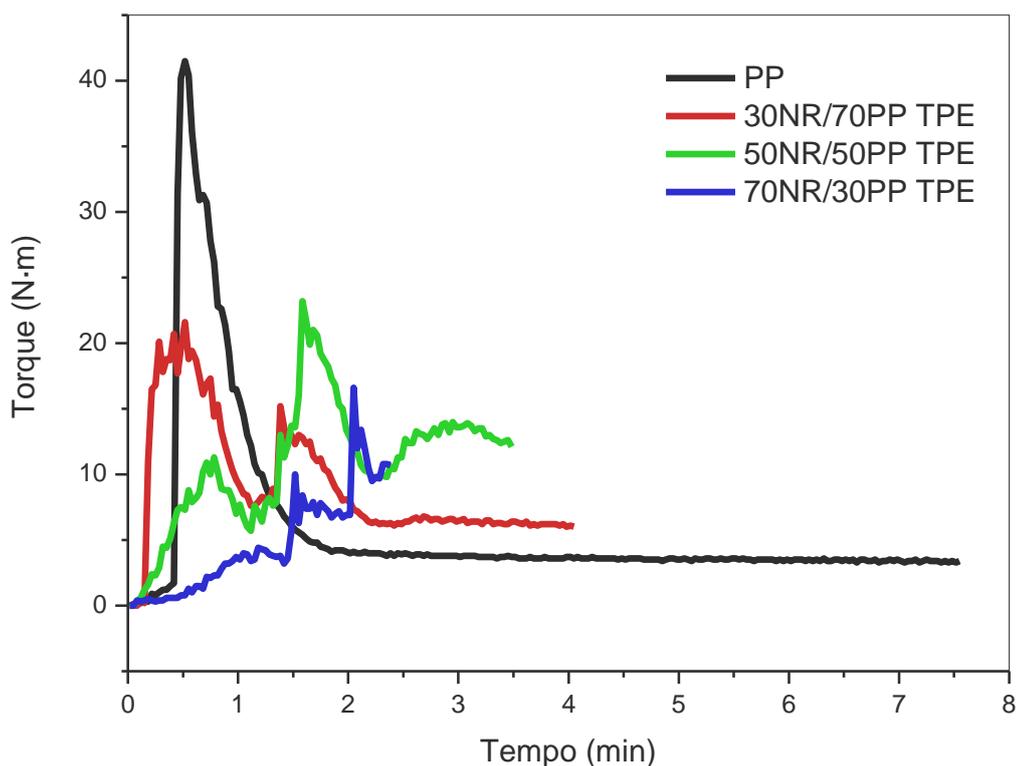


Figura 4.4 Variação de torque com a temperatura dos elastômeros termoplásticos nas proporções de 30/70, 50/50 e 70/30 (NR/PP) à 180°C e 80 rpm.

Em rotações maiores observou-se que a formação de ligações cruzadas ocorre em menores tempos, uma vez que há maior atrito entre as partículas que gera um aumento mais significativo no aquecimento viscoso. Neste trabalho optou-se em preparar os elastômeros termoplásticos e as blendas NR/PP utilizando rotação de 60rpm que foi a rotação utilizada na literatura [27, 28].

4.3. Avaliação das características reológicas das composições

A Figura 4.5 apresenta os resultados de viscosidade em função da taxa de cisalhamento, obtidos por reometria capilar, dos elastômeros termoplásticos e das blendas NR/PP obtidas.

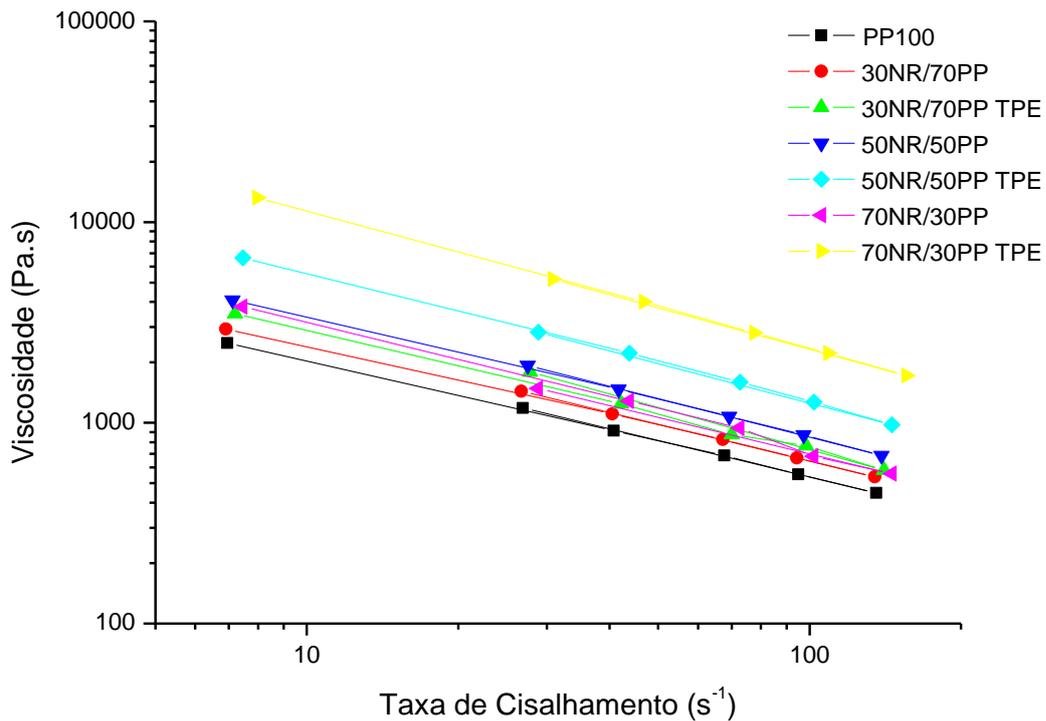


Figura 4.5 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento dos compostos estudados.

As taxas de cisalhamento em que os materiais foram submetidos durante o processamento em reômetro de torque com rotação de 60rpm variou-se de 6,3 a 52,6 s⁻¹. Observou-se, para todos os sistemas estudados, que se aumentando a taxa de cisalhamento ocorreu uma diminuição na viscosidade dos sistemas indicando um comportamento pseudoplástico, e apresentam comportamento característico ao de fluídos que seguem a Lei das Potências.

Analisando os resultados obtidos para as blendas NR/PP sem aditivos de vulcanização, observou-se que os valores de viscosidade são muito próximos, porém maiores que os valores de viscosidade do PP puro. Tal fato está

relacionado a maior viscosidade do elastômero, que possui cadeias moleculares relativamente grandes comparadas às do PP.

No caso dos elastômeros termoplásticos, observou-se um aumento bastante significativo na viscosidade com o aumento do teor de elastômero, pois quanto maior a quantidade de composto de borracha natural na composição espera-se que tenha um maior número de ligações cruzadas entre as cadeias elastoméricas e ocasione aumento na viscosidade.

4.4. Propriedades térmicas dos elastômeros termoplásticos

Ensaio de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizados para observar os eventos térmicos de transições de primeira ordem, ou seja, os relacionados exclusivamente com a fase de PP por sua estrutura cristalina (fusão cristalina e cristalização), uma vez que a borracha natural possui uma estrutura amorfa. Por este ensaio, não foi possível observar eventos térmicos de transições de segunda ordem motivo pelo qual as temperaturas de transição vítrea no caso da borracha natural e do mesmo PP não foram observadas, sendo necessário realizar análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA).

Os termogramas de DSC de resfriamento e do segundo ciclo de aquecimento do PP, dos elastômeros termoplásticos NR/PP TPE e das blendas NR/PP estão apresentadas nas Figuras 4.6 e 4.7, respectivamente. A Tabela 4.3 apresenta as temperaturas de fusão e de cristalização para o PP e dos sistemas estudados.

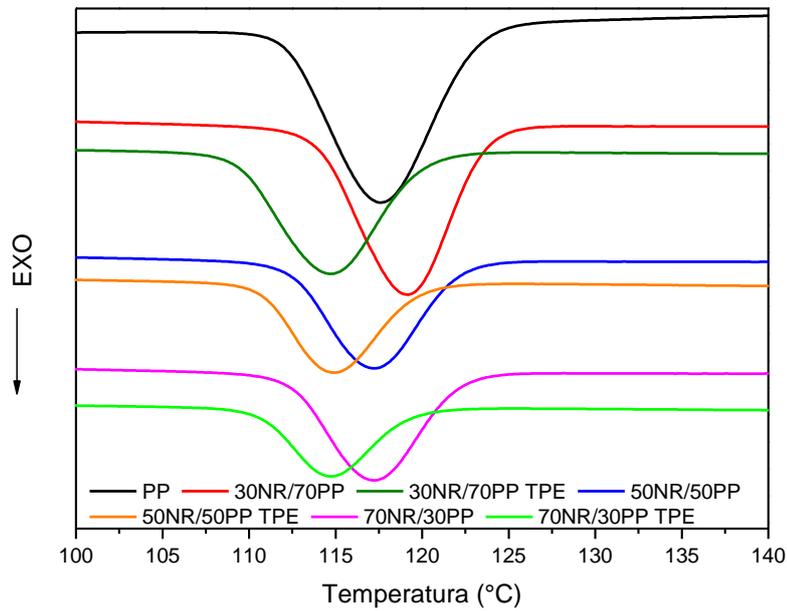


Figura 4.6 Termogramas de DSC de resfriamento do PP e dos elastômeros termoplásticos e das blendas NR/PP.

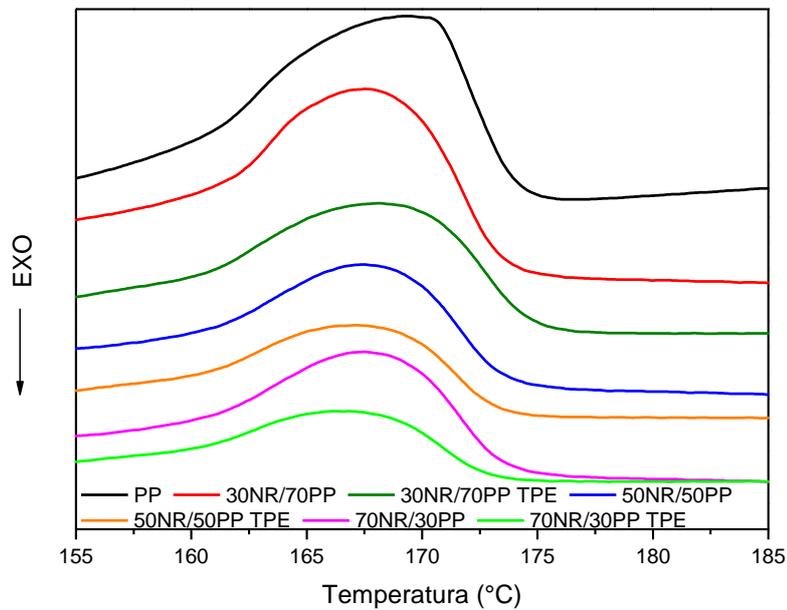


Figura 4.7 Termogramas de DSC do segundo aquecimento do PP e dos elastômeros termoplásticos e das blendas NR/PP.

Tabela 4.3 Valores da Temperatura de fusão cristalina (T_m) e de cristalização (T_c) do PP nas amostras estudadas.

Amostras	T_c (°C)	T_m (°C)
PP	117,6	169,2
30NR/70PP	119,2	167,6
30NR/70PP TPE	114,7	168,2
50NR/50PP	117,2	167,5
50NR/50PP TPE	114,9	167,2
70NR/30PP	116,2	167,2
70NR/30PP TPE	114,7	166,3

Observou-se que ocorreu pouca variação da temperatura de fusão do PP com a incorporação da fase elastomérica. Entretanto, observou-se um pequeno aumento em T_c quando NR está presente na blenda convencional. Por outro lado, com a adição do sistema de cura, ocorreu diminuição de T_c com o aumento no teor de elastômero na composição. Esse fato pode estar relacionado com o efeito da diluição, que retarda o processo de cristalização.

Notou-se que todos os pontos mínimos dos picos correspondentes aos TPEs coincidem na mesma temperatura ($\sim 114^\circ\text{C}$) e situam-se à esquerda dos picos do PP e das blends convencionais. A formação de ligações cruzadas contribui na formação dos cristais. A T_c dos TPEs não varia segundo a proporção de borracha natural na blenda.

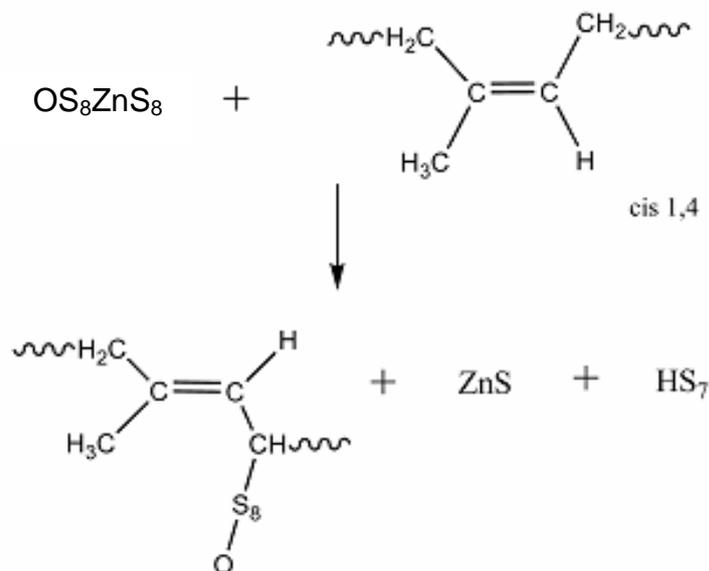
4.4.1. Grau de cura do NR

Ensaio de reometria de disco oscilatório mostraram indícios da ocorrência de reação de formação de ligações cruzadas na borracha natural. Para analisar o grau de cura das blendas, é necessário conhecer o processo de vulcanização que ocasiona a formação de ligações cruzadas entre as cadeias de borracha natural. A Figura 4.8 apresenta um esquema do mecanismo básico de formação de ligações cruzadas entre as cadeias da borracha natural, utilizando ZnO como ativador e enxofre como agente de cura.

1. Reação entre o enxofre e o óxido de zinco



2. O sal do iniciador e enxofre reage com a borracha natural produzindo um composto intermediário



3. O composto intermediário reage com outra molécula de borracha natural produzindo ligações cruzadas entre as moléculas de borracha natural.

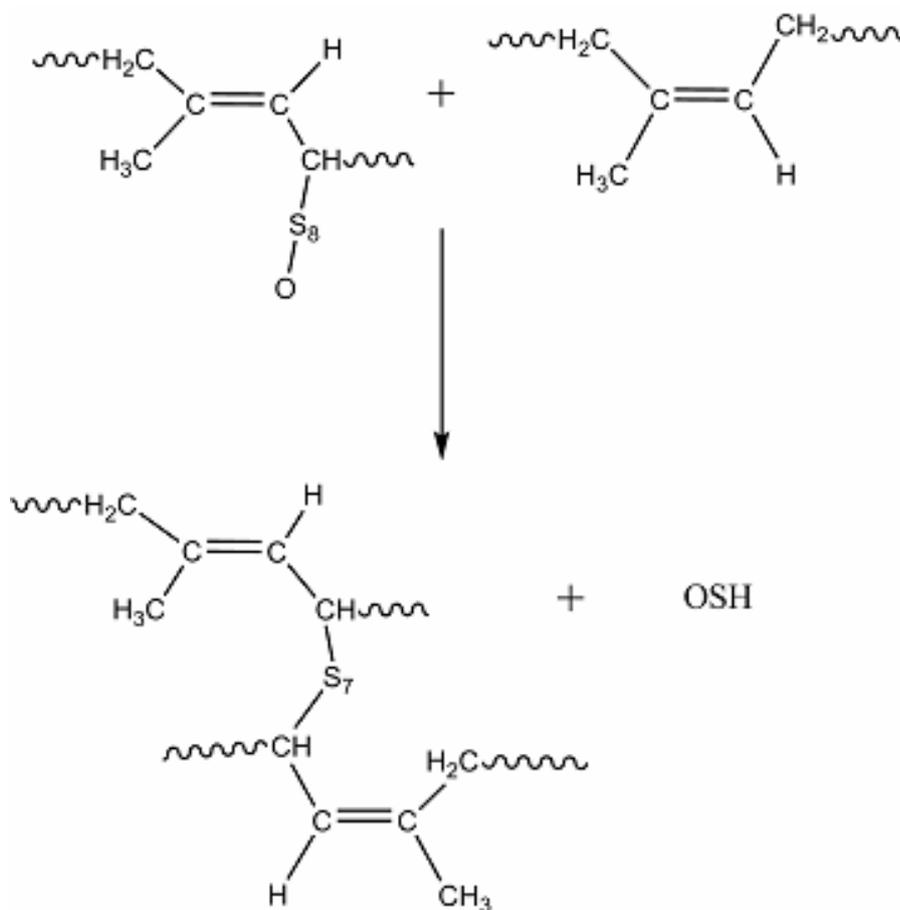


Figura 4.8 Esquema da vulcanização da borracha natural.

O grau de cura foi calculado a partir da entalpia de cura total, obtida por DSC. A Figura 4.9 apresenta os termogramas de DSC das blendas e dos elastômeros termoplásticos com o pico exotérmico correspondente a formação de ligações cruzadas e a Tabela 4.4 apresenta os valores de entalpia de cura total ($\Delta H_{\text{cura total}}$), cura residual ($\Delta H_{\text{cura residual}}$) e o grau de cura (%) dos elastômeros termoplásticos obtidos por processamento reativo.

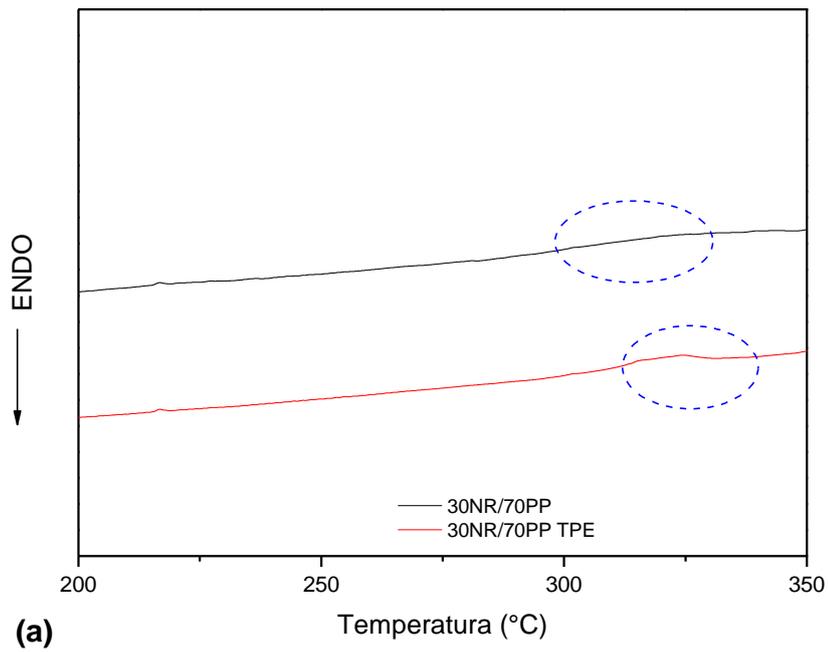


Figura 4.9.a. Termogramas de DSC das amostras estudadas: 30NR/70PP e 30NR/70PP TPE.

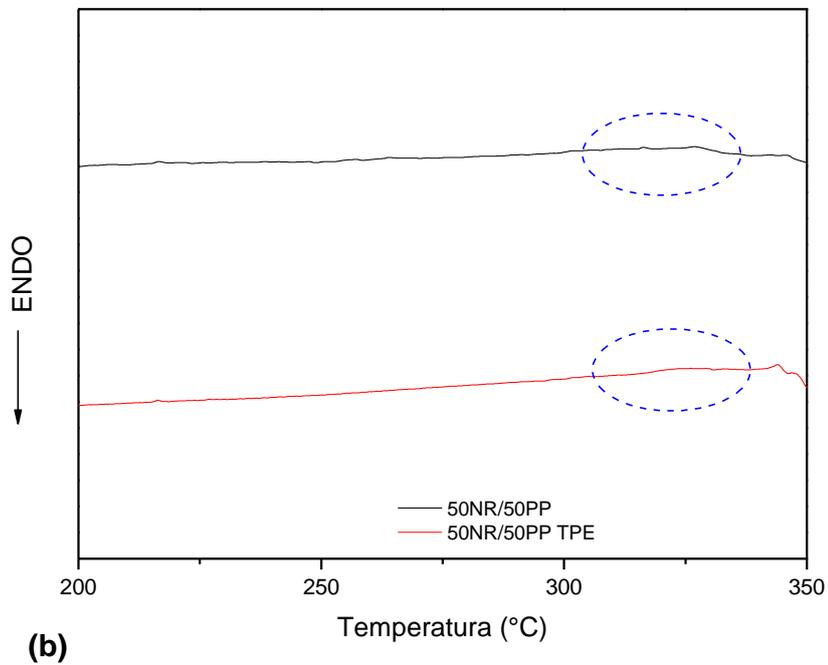


Figura 4.9.b. Termogramas de DSC das amostras estudadas: 50NR/50PP e 50NR/50PP TPE.

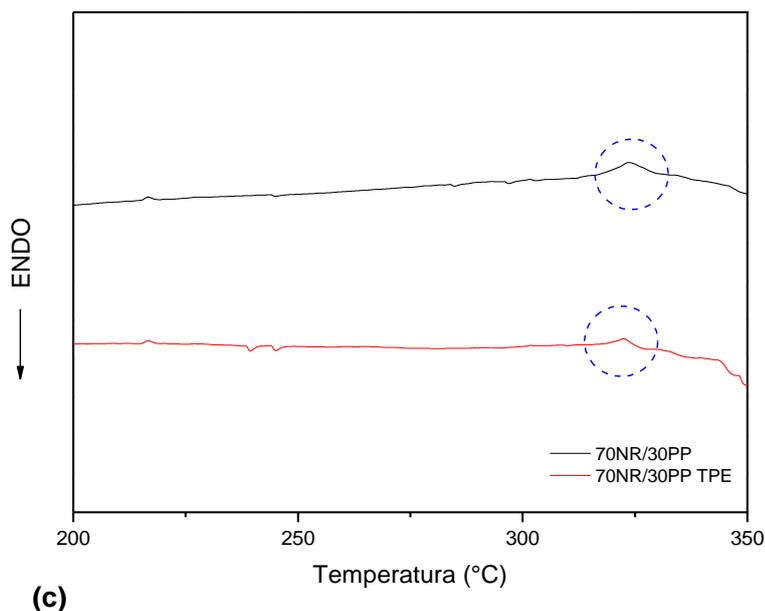


Figura 4.9.c. Termogramas de DSC das amostras estudadas: 70NR/30PP e 70NR/30PP TPE.

Tabela 4.4 Valores de $\Delta H_{\text{cura total}}$, $\Delta H_{\text{cura residual}}$ e o grau de cura dos elastômeros termoplásticos estudados.

Amostras	$\Delta H_{\text{cura total}}$ (J/g)	$\Delta H_{\text{cura residual}}$ (J/g)	Grau de Cura (%)
70NR/30PP TPE	1,95	0,32	83,6
50NR/50PP TPE	1,87	0,21	88,8
30NR/70PP TPE	1,70	0,74	56,5

A vulcanização dinâmica do composto de borracha natural ocorreu para todos os teores de elastômero estudados, comprovada pelo aumento no grau de cura do sistema. Aumentando a quantidade de elastômero na composição observou-se um aumento do grau cura, tal fato pode estar relacionado com o aumento da temperatura do fundido durante o processamento destas blendas, gerando condições propícias para o aumento das reações de formação de ligações cruzadas.

4.4.2. Grau de cristalinidade do PP

A Tabela 4.5 mostra a variação de entalpia de fusão (ΔH_m) e o grau de cristalinidade (X_c) das amostras estudadas. A ocorrência de cristalinidades está intimamente ligada ao empacotamento regular dos átomos e das moléculas, de tal forma que os polímeros cristalizáveis compreendem basicamente os que possuem cadeias lineares onde os substituintes ou grupos laterais são suficientemente pequenos para se encaixarem num arranjo ordenado ou estão dispostos regular e simetricamente ao longo da cadeia [34, 35]. A borracha natural pode ser cristalizável sob tensão ou baixa temperatura (-10°C). Estudos por difração de raios-X deste elastômero no estado não deformado revelaram um padrão de duas bandas concêntricas largas, indicando um estado amorfo à temperatura ambiente. Quando estirada à 700% de alongamento se obteve certa cristalinidade [36].

A adição da fase elastomérica aumentou o grau de cristalinidade do polipropileno. Para as blendas convencionais NR/PP, observou-se que o aumento no teor de elastômero até 50% em massa contribuiu para um aumento mais significativo.

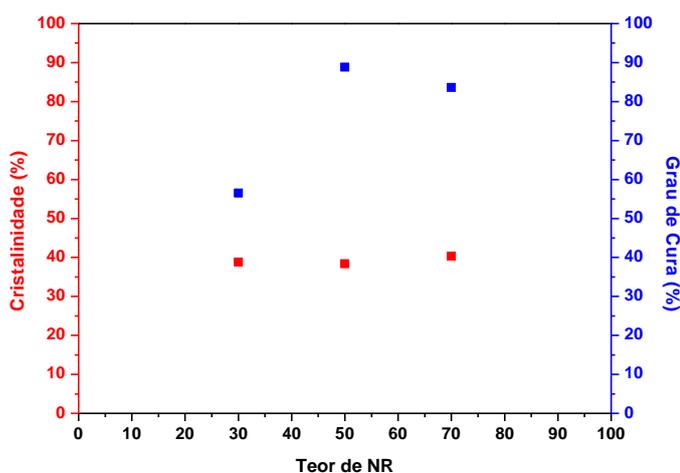
Teores maiores que 50% de elastômeros pode restringir o crescimento dos esferulitos diminuindo a cristalinidade do polipropileno. No caso dos elastômeros termoplásticos observou-se comportamento semelhante ao das blendas NR/PP, porém a cristalinidade do PP presente nos TPEs é menor que às das blendas quando comparados para uma mesma composição, tal fato pode estar relacionado a formação de reticulados nesses materiais. As reações de vulcanização interferem no processo de cristalização dos TPEs.

A vulcanização torna a fase elastomérica mais rígida e interferem no processo de cristalização uma vez que as partículas de elastômero vulcanizado podem restringir ainda mais o crescimento dos esferulitos, assim como o arranjo regular dos esferulitos do PP, diminuindo o grau de cristalinidade dos TPEs.

Tabela 4.5 Valores de ΔH_m e X_c das amostras estudadas.

Amostras	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PP	78,9	37,7
30NR/70PP	62,2	42,5
50NR/50PP	45,1	43,1
70NR/30PP	25,5	40,6
30NR/70PP TPE	56,8	38,8
50NR/50PP TPE	40,2	38,4
70NR/30PP TPE	25,3	40,3

A Figura 4.10 apresenta a relação entre grau de cura e grau de cristalinidade dos elastômeros termoplásticos. Analisando apenas os elastômeros termoplásticos, observou-se que a cristalinidade é independente do grau de cura para os teores estudados.

**Figura 4.10** Relação entre grau de cura e grau de cristalinidade dos elastômeros termoplásticos.

4.5 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)

As Figuras 4.11 e 4.12 mostram a influência da temperatura nos valores de $\tan \delta$ para as diversas composições dos elastômeros termoplásticos NR/PP estudados.

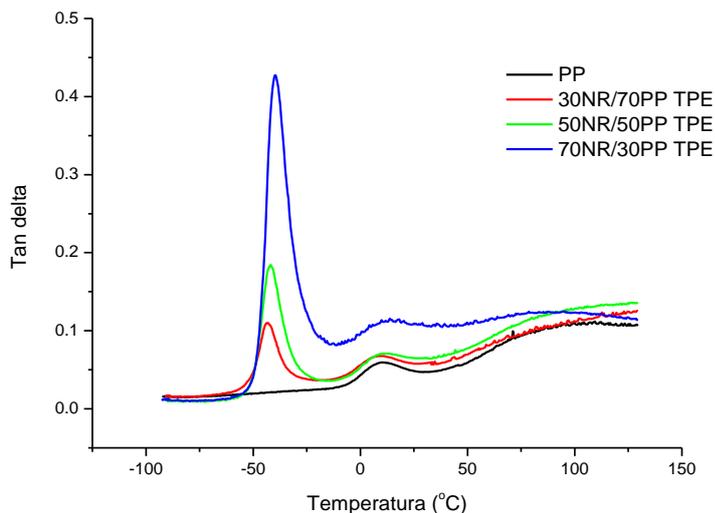


Figura 4.11 Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura do PP e dos elastômeros termoplásticos.

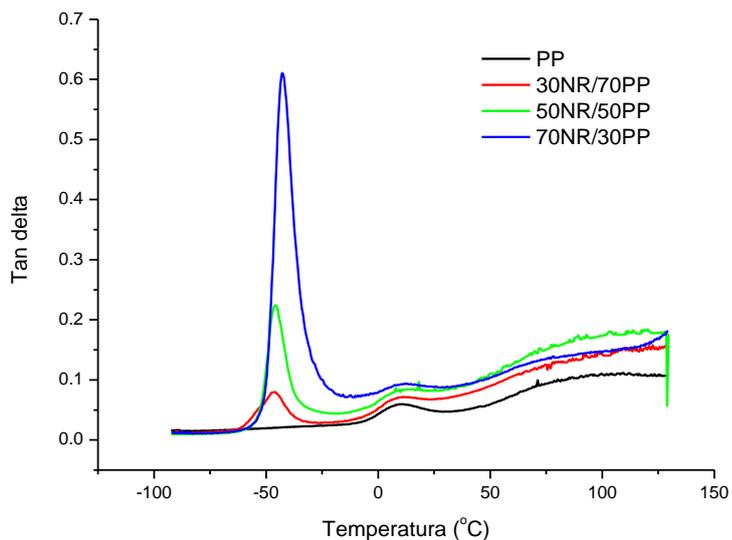


Figura 4.12 Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura do PP e das blendas NR/PP.

A Tabela 4.6 mostra os valores das temperaturas de transição vítrea obtida para as borrachas termoplásticas. Esses valores foram obtidos a partir da temperatura onde a curva de tangente delta passava por um máximo [35].

Tabela 4.6 Valores da temperatura de transição vítrea dos sistemas estudados.

Amostra	Tg_{NR} (°C)	Tg_{PP} (°C)
PP	--	10
30NR/70PP TPE	-43,0	11
50NR/50PP TPE	-42	11
70NR/30PP TPE	-40	12
30NR/70PP	-46	11
50NR/50PP	-46	12
70NR/30PP	-42	12

A existência de dois picos distintos nas temperaturas de aproximadamente -46°C e 12°C nas curvas de $\tan \delta$ correspondem às transições vítreas dos componentes individuais dos sistemas, NR e PP respectivamente, indicando a natureza imiscível das blendas, que pode ser visualizada nas curvas do módulo de perda (E'') em função da temperatura. Conforme esperado, quanto maior a quantidade de NR na composição da blenda, aumenta-se a intensidade do pico referente à Tg da borracha natural e diminui-se a intensidade do pico referente à Tg do PP, uma vez que a área dos picos é proporcional à fração volumétrica da respectiva fase amorfa.

A curva de $\tan \delta$ para o PP exhibe duas relaxações em forma de ombro. A primeira referente à transição vítrea do material (Tg). O valor da Tg (10°C) pode ser visualizado na curva do módulo de perda (E'').

As Figuras 4.13 e 4.14 mostram a influência da temperatura nos valores de E'' para os sistemas NR/PP estudados.

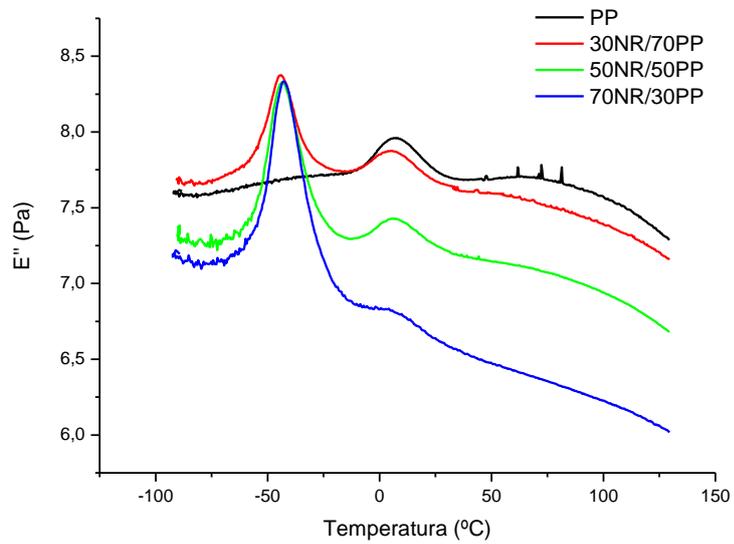


Figura 4.13 Curvas de E'' em função da temperatura do PP e dos elastômeros termoplásticos.

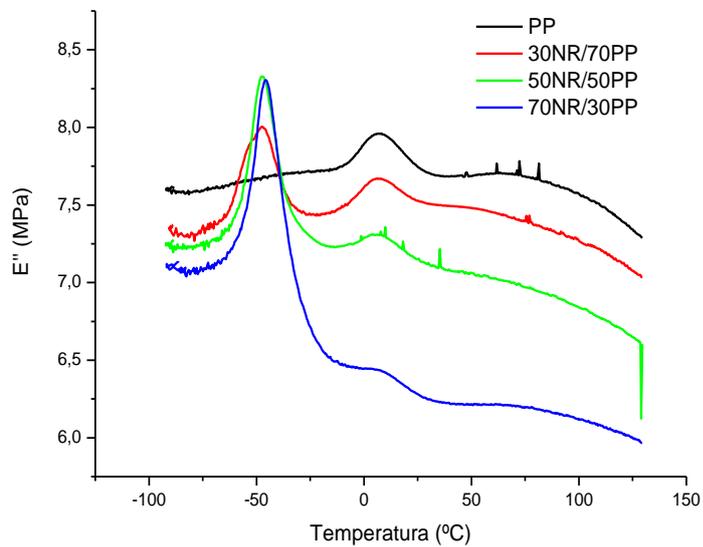


Figura 4.14 Curvas de E'' em função da temperatura do PP e das blends NR/PP.

As Figuras 4.15 e 4.16 mostram a influência da temperatura nos valores de E' para as diversas composições dos elastômeros termoplásticos NR/PP estudados.

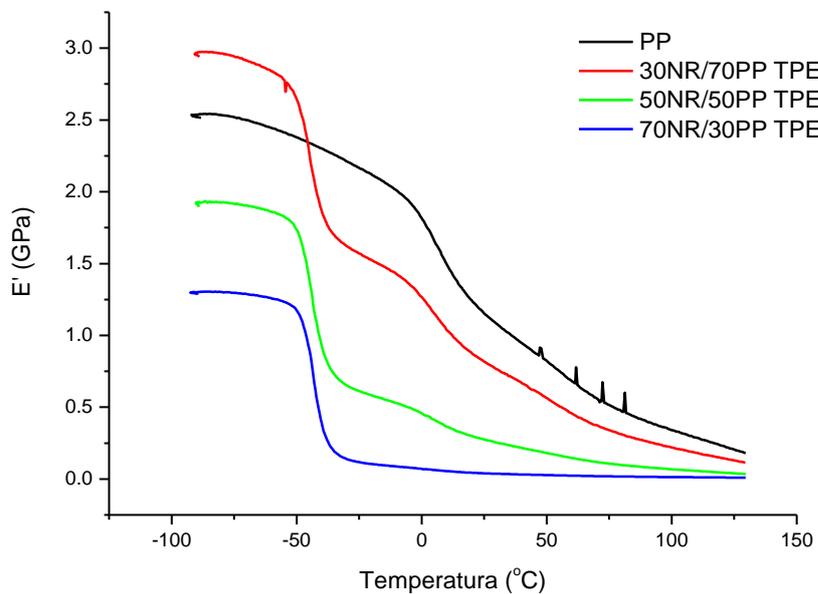


Figura 4.15 Curvas de E' em função da temperatura do PP e dos elastômeros termoplásticos.

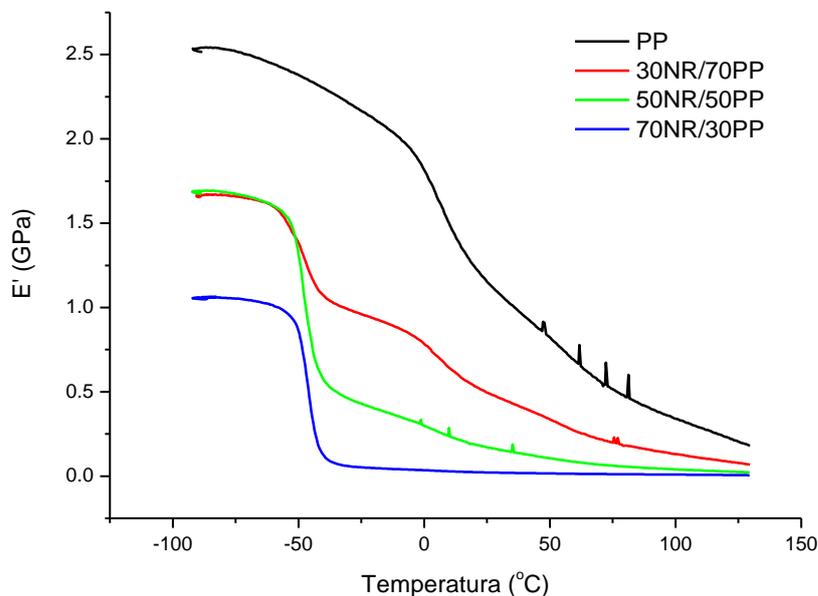


Figura 4.16 Curvas de E' em função da temperatura do PP e das blendas NR/PP.

A T_g de um polímero termorrígido é uma propriedade que depende do grau de conversão da reação de reticulação. O aumento da densidade de ligações cruzadas reduz a mobilidade de segmentos da cadeia e, conseqüentemente, aumenta a temperatura de transição vítrea.

Com relação à rigidez das blendas (Figuras 4.15 e 4.16), observa-se que existe uma tendência da diminuição de E' ao se adicionar NR em temperaturas de aproximadamente -50°C para todos os sistemas estudados. Esta redução do módulo está relacionada ao fato da borracha natural possuir menor T_g e conseqüentemente menor rigidez do que a matriz de PP. As mudanças mais acentuadas no módulo de armazenamento foram encontradas para as composições com maior teor de NR, ou seja, quanto maior a quantidade de borracha natural na composição, menor o módulo de armazenamento e menor a rigidez. Os elastômeros termoplásticos apresentaram maior módulo de armazenamento comparado as blendas convencionais, tal fato está diretamente relacionado ao aumento na rigidez proporcionado pela formação de ligações cruzadas *in situ*.

4.6. Propriedades mecânicas: Ensaio de dureza

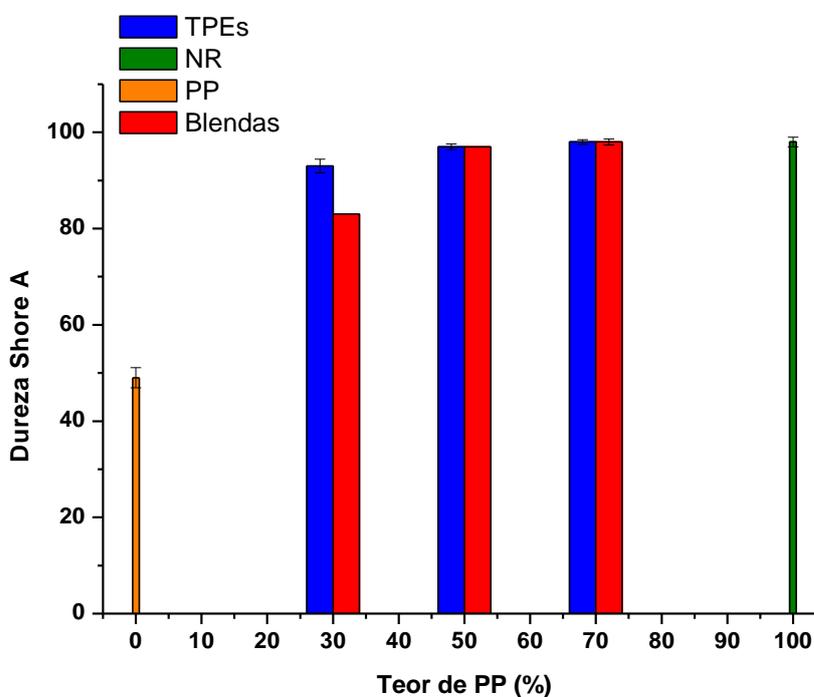
Em tecnologia de elastômeros uma das propriedades mais usadas para caracterizar uma blenda é a dureza, e pode ser relacionada como o módulo de compressão a baixa deformação. Neste trabalho foram feitos testes de dureza para todos os sistemas. Inicialmente utilizando um durômetro da escala Shore A e, posteriormente um durômetro em escala Shore D.

Na Tabela 4.7 e nas Figuras 4.17 e 4.18 são apresentadas as durezas das blendas convencionais e dos elastômeros termoplásticos, nas escalas Shore A e Shore D. Quando os valores de dureza Shore A são maiores que 80, perde-se a sensibilidade da medida e os valores obtidos são muito próximos, como observado na Figura 4.15, por isso é necessário utilizar os testes de dureza Shore D para melhor representar o comportamento desses sistemas.

Tabela 4.7 Dureza Shore A e Shore D dos sistemas estudados.

Dureza	% PP	0	30	50	70	100
Shore A	TPEs	49±2,1	93±1,4	97±0,6	98±0,5	
	Blendas		83±0,0	97±0,0	98±0,6	98±1,0
Shore D	TPEs	8 ± 0,0	36±0,0	54±1,3	63±1,0	
	Blendas		23±1,4	51±0,7	63±1,2	75±0,6

Tanto na escala de dureza Shore A quanto na shore D observa-se que aumentando a quantidade de polipropileno no sistema, ocorre aumento na dureza, devido ao PP possuir maior dureza comparada a borracha natural, devido a existência de estrutura cristalina do PP e à medida que o grau de cristalinidade de um polímero aumenta, a dureza também aumenta.

**Figura 4.17** Dureza Shore A dos sistemas estudados.

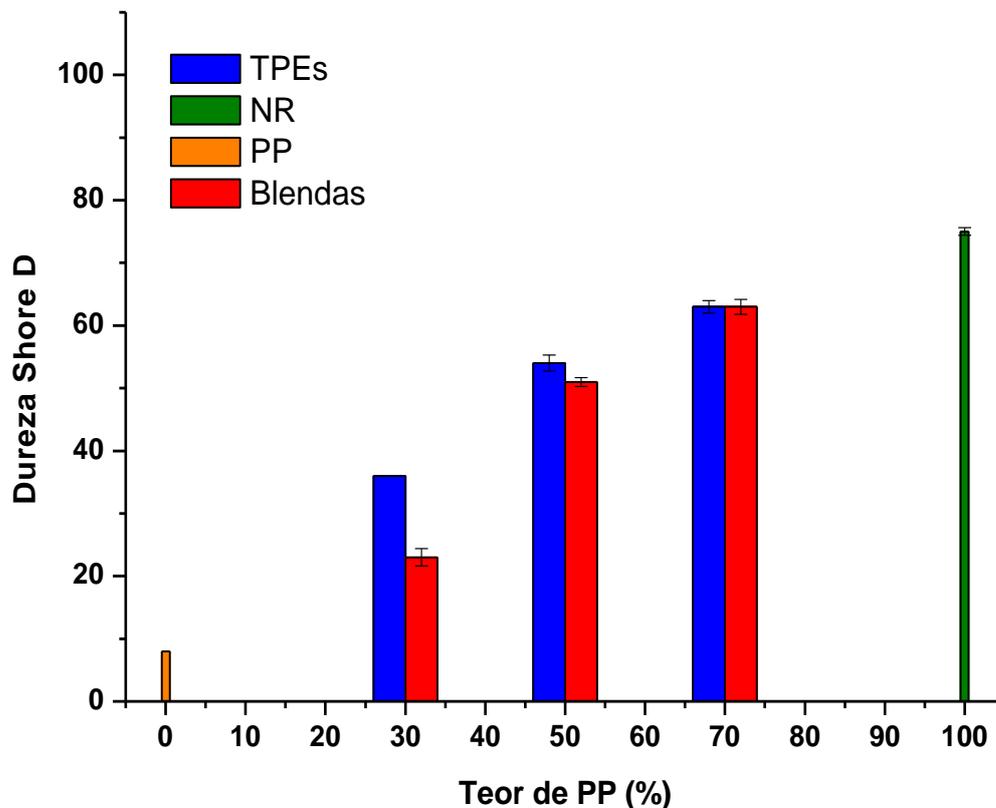


Figura 4.18 Dureza Shore D dos sistemas estudados.

O polipropileno possui maior linearidade das suas cadeias facilitando o empacotamento, enquanto que as ramificações da NR geram volumes livres nas pontas sua cadeia dificultando o empacotamento na região próxima da ligação da ramificação com a cadeia principal. A vulcanização aumenta a rigidez das cadeias elastoméricas e, conseqüentemente, aumenta a dureza dos elastômeros termoplásticos, quando comparados as blendas convencionais NR/PP.

4.7. Propriedades mecânicas: Ensaio de tração

A Figura 4.19 apresenta o comportamento de tensão em função da deformação para o polipropileno, borracha natural e dos sistemas NR/PP estudados.

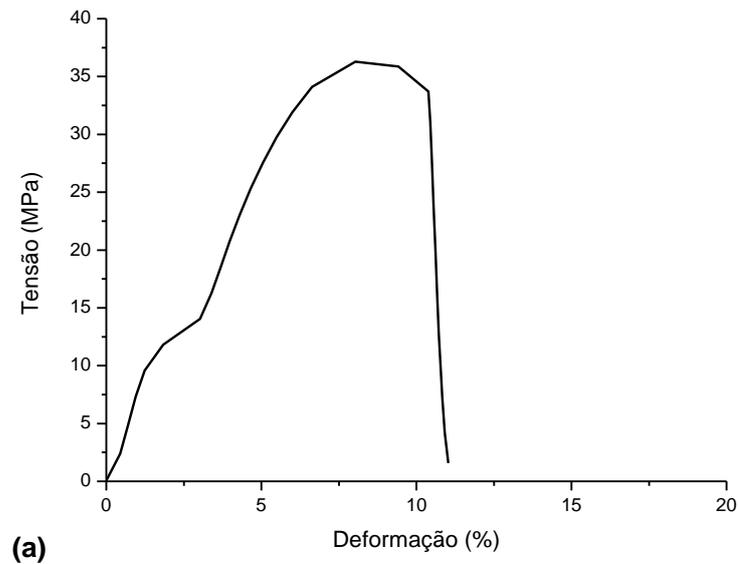


Figura 4.19.a. Curvas de tensão em função da deformação: PP.

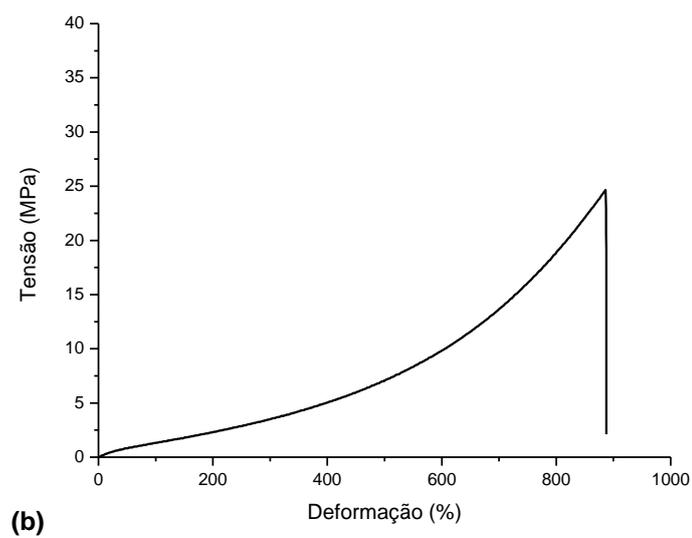


Figura 4.19.b. Curvas de tensão em função da deformação:.

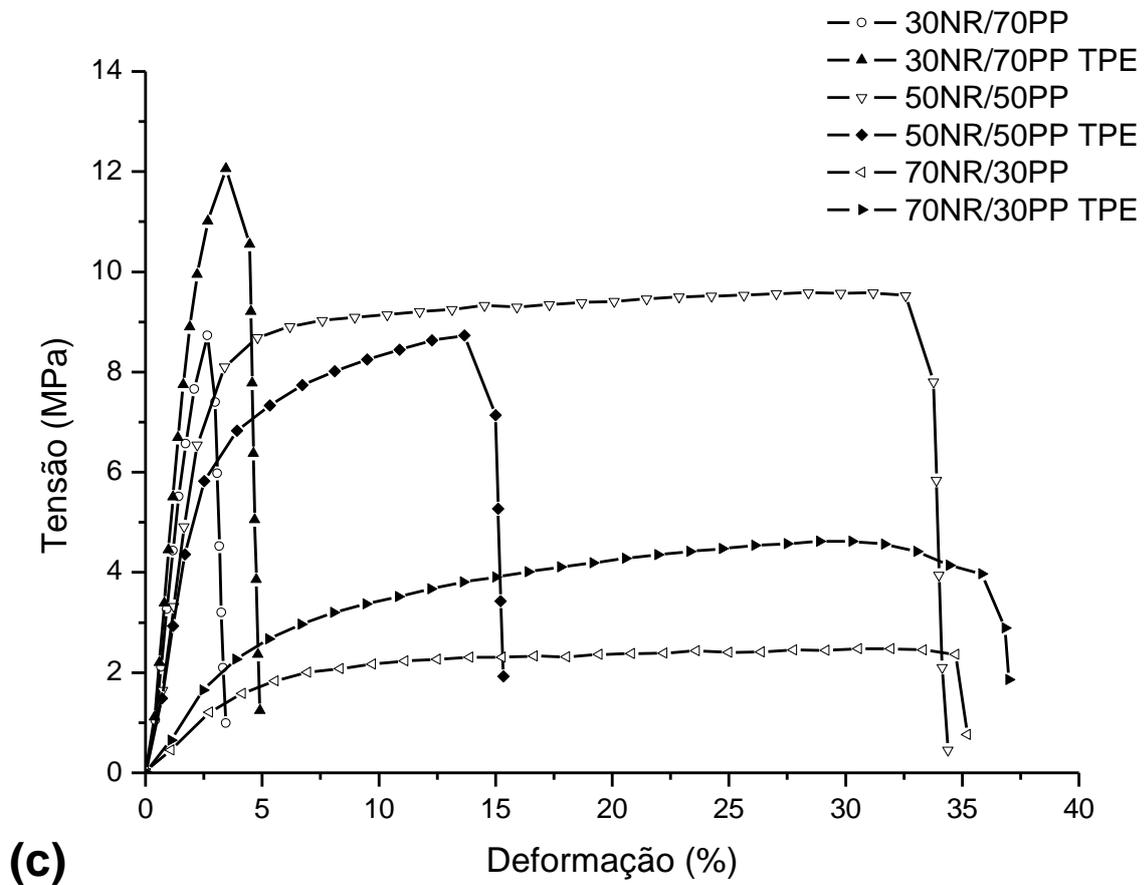


Figura 4.19.c. Curvas de tensão em função da deformação: elastômeros termoplásticos e blendas NR/PP.

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 PP, NR e dos sistemas estudados que são apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 Tensão na ruptura, deformação na ruptura e módulo elástico do PP, NR e dos sistemas estudados.

Amostras	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)	E (MPa)
PP	34,2 ± 4,0	4,3 ± 1,5	1437,4 ± 48,2
30NR/70PP	13,6 ± 0,5	7,4 ± 0,8	650,3 ± 3,7
30NR/70PP TPE	11,4 ± 0,8	4,7 ± 1,0	560,5 ± 28,7
50NR/50PP	7,8 ± 1,1	35,7 ± 15,7	170,6 ± 16,4
50NR/50PP TPE	9,1 ± 0,6	15,4 ± 1,7	215,1 ± 36,6
70NR/30PP	2,2 ± 0,4	54,2 ± 11,1	11,3 ± 1,3
70NR/30PP TPE	4,1 ± 0,7	26,3 ± 3,5	47,1 ± 2,4
NR	24,1 ± 0,7	893,7 ± 12,7	5,6 ± 0,2

As Figuras 4.20, 4.21 e 4.22 apresentam, respectivamente, a tensão na ruptura, deformação na ruptura e módulo elástico do PP, NR e dos sistemas estudados. Sabe-se que o PP possui maior tensão na ruptura comparada aos elastômeros, como pode ser observado na Figura 4.19. Assim, as blendas com maior conteúdo de PP possuem maiores tensões na ruptura. Observou-se ainda que os elastômeros termoplásticos com teores maiores que 50% em massa da composição apresentam maior valor de tensão na ruptura. Essas composições possuem mais de 85% de ligações cruzadas na fase elastomérica, como observado pelo grau de cura, e esta fase torna-se mais rígida aumentando a tensão na ruptura. Observou-se um aumento na tensão na ruptura de 13,8% na composição 50NR/50PP TPE quando comparado com a blenda com mesmo teor de elastômero, e um aumento de 78,3% para a composição 70NR/30PP TPE.

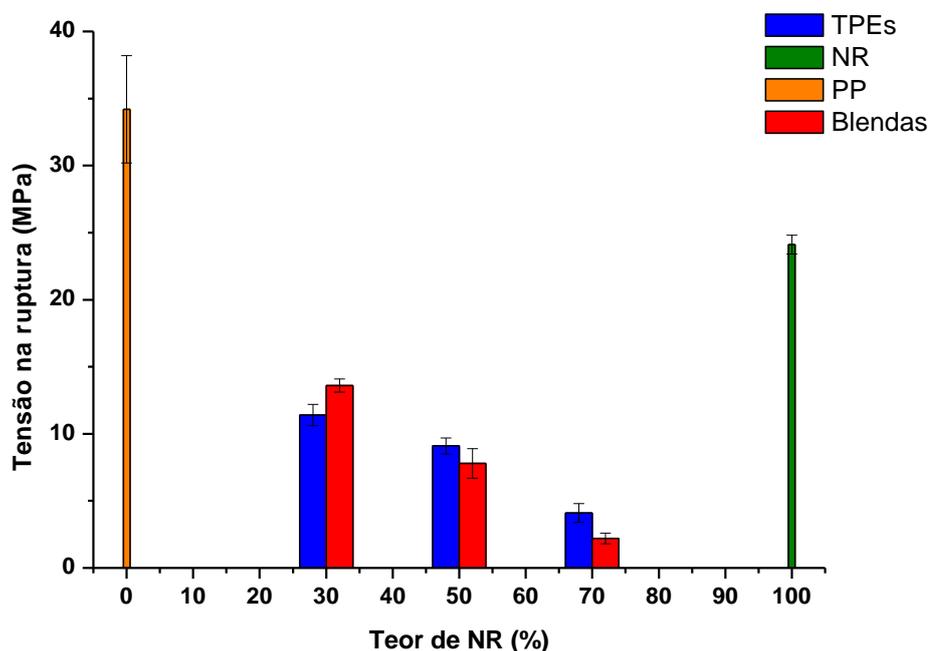


Figura 4.20 Tensão na ruptura (MPa) do polipropileno, da borracha natural e dos sistemas NR/PP estudados.

Analisando os resultados de deformação na ruptura, observa-se que a formação de ligações cruzadas diminui a deformação nos elastômeros termoplásticos. Com a vulcanização as cadeias elastoméricas se tornam mais rígidas, diminuindo a flexibilidade. Aumentando-se o teor de NR na composição, observou-se maior diferença na deformação na ruptura entre os elastômeros termoplásticos e as blendas convencionais.

Polímeros derivados de dienos com isomeria *trans* tendem a apresentar a cadeia polimérica com uma conformação próxima à zig-zag planar, quando a cadeia está estirada. Assim, elastômeros *trans* podem, durante a deformação, sofrer o efeito de "cristalização sob tração", pois as cadeias podem se empacotar de uma maneira organizada. Este efeito não é desejável, pois muda as propriedades do elastômero, reduzindo sua elasticidade e flexibilidade. O mesmo efeito praticamente inexistente para polímeros derivados de dienos com isomeria *cis*, pois não é possível obter-se uma conformação regular (ela é do tipo enrodilhada), mantendo

as características elastoméricas mesmo para altas deformações. Assim, como a borracha natural é composta majoritariamente por dienos com isomeria cis, não se observou cristalização sob tensão para esse elastômero.

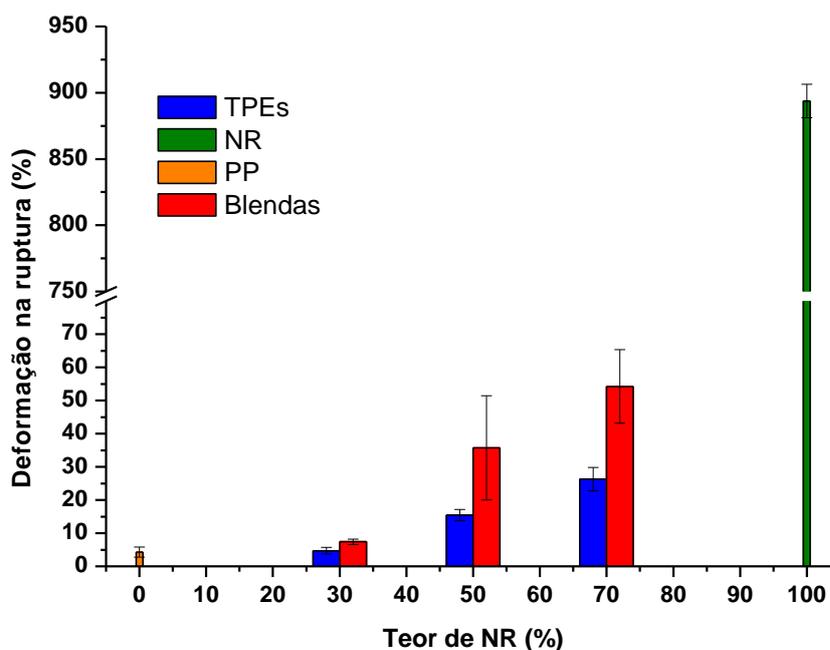


Figura 4.21 Deformação na ruptura (%) do polipropileno, da borracha natural e dos sistemas NR/PP estudados.

O módulo de elasticidade é medido pela razão entre a tensão e a deformação, dentro do limite elástico, em que a deformação é totalmente reversível e proporcional à tensão, estando relacionado à rigidez do material. Analisando os resultados da Figura 4.22, observou-se que aumentando o teor de NR na composição dos elastômeros termoplásticos ocorreu aumento no módulo elástico.

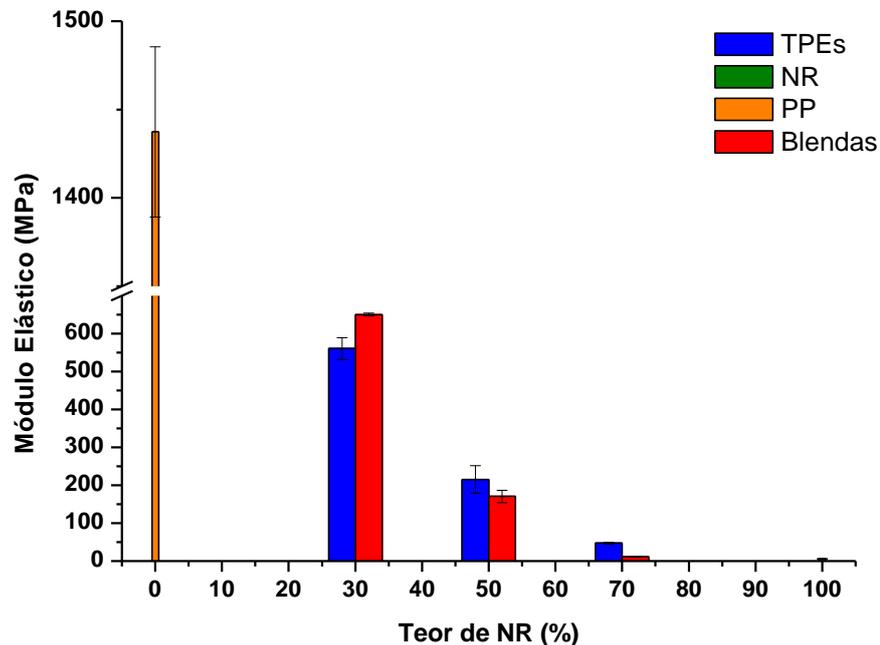


Figura 4.22 Módulo elástico (MPa) do polipropileno, da borracha natural e dos sistemas NR/PP estudados.

Elastômeros possuem módulos de elasticidade relativamente baixos, e o processo de vulcanização aumenta a rigidez das cadeias elastoméricas devido a formação de ligações cruzadas. Observou-se que para maiores teores de NR ocorreu um aumento bastante significativo no módulo elástico dos elastômeros termoplásticos, sendo obtido um aumento de 316% na composição 70NR/30PP TPE, ou seja, o maior grau de reticulação proporcionou aumento na rigidez da fase elastomérica e conseqüentemente aumentou o módulo elástico da composição.

4.8. Propriedades mecânicas: Deformação permanente à compressão

A deformação permanente à compressão permite medir a capacidade dos elastômeros termoplásticos e das blendas para conservar suas propriedades elásticas após a ação prolongada de uma força de compressão. A maior resistência à compressão está expressa em termos da menor deformação

permanente à compressão, ou seja, ao menor valor. A Tabela 4.9 apresenta os resultados de deformação permanente à compressão das amostras estudadas.

Tabela 4.9 Deformação permanente à compressão dos sistemas estudados.

Amostras	Condições	
	70 horas - 23°C	24 horas – 100°C
30NR/70PP	**	**
30NR/70PP TPE	**	**
50NR/50PP	**	**
50NR/50PP TPE	**	**
70NR/30PP	13,5	30,7
70NR/30PP TPE	17,1	38,6
NR vulcanizada	2,4	9,5

** Não foi possível acomodar os corpos de prova no molde do ensaio para teores superiores a 50% em massa de PP.

A vulcanização aumenta a deformação permanente por compressão, pois a fase elastomérica está mais rígida nessa condição. Analisando a influência do tempo e da temperatura na deformação permanente à compressão observa-se que em condições mais severas, de mais alta temperatura, há um aumento na deformação permanente, observado para todas as composições.

4.9. Avaliação da morfologia dos sistemas

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite o estudo da estrutura fina e da morfologia dos materiais. A Figura 4.23 apresenta as micrografias observadas por MEV dos elastômeros termoplásticos e das blendas convencionais NR/PP estudadas neste trabalho.

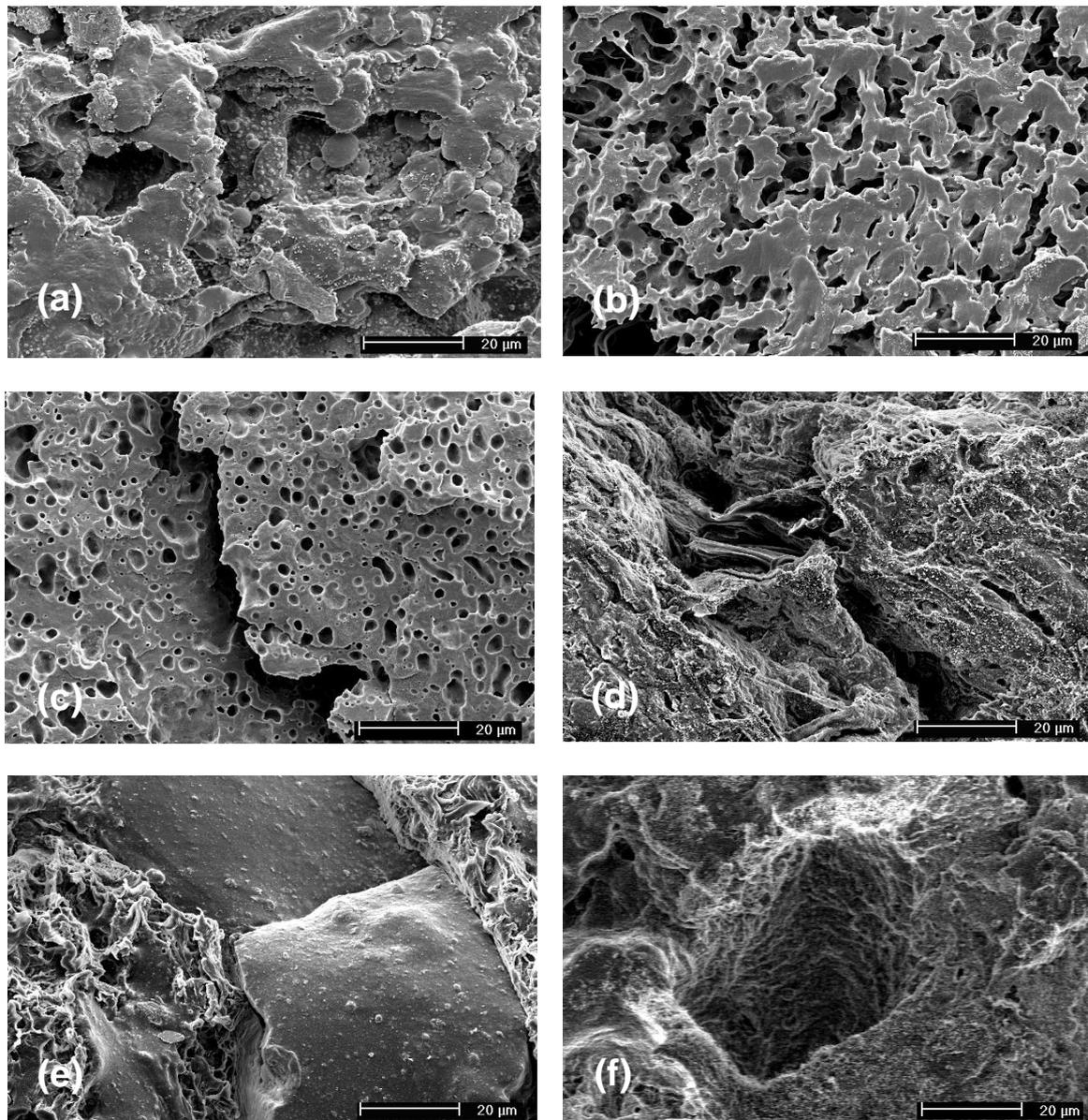


Figura 4.23 Micrografias obtidas por MEV: **(a)** 30NR/70PP, **(b)** 50NR/50PP, **(c)** 70NR/30PP, **(d)** 30NR/70PP TPE, **(e)** 50NR/50PP TPE e **(f)** 70NR/30PP TPE. Aumento de 1000x.

Nas micrografias foram observados domínios claros que correspondem a fase da borracha natural e domínios escuros correspondentes a fase extraída, neste caso o polipropileno. Assim, foi possível observar uma morfologia bifásica em todas as composições, sendo tanto os elastômeros termoplásticos quanto as blendas consideradas imiscíveis. No caso das blendas

convencionais observou-se uma inversão de fases com o aumento no teor de NR na composição, ou seja, composições até 50% em massa de NR apresentaram como matriz a fase PP; para a composição com 30% em massa de PP a matriz da blenda polimérica é a borracha natural. No caso da blenda 70NR/30PP (Figura 4.23 c) observa-se que a fase dispersa, PP, está em formato esférico e bem dispersa e distribuída pela matriz elastomérica.

Analisando as micrografias dos elastômeros termoplásticos (Figura 4.23 d-f) observou-se que a fase elastomérica vulcanizada está presente em tamanhos relativamente grandes na composição. No ataque químico utilizado para extração da fase PP foi possível observar, além da extração dessa fase, a extração de parte da fase elastomérica criando grandes vazios nas micrografias como observado na Figura 4.23 d e Figura 4.23 f. Na Figura 4.23 e observa-se claramente a fase elastomérica que possui aparência lisa no sistema.

O formato quadricular da NR nessas composições é devido a forma como o composto de NR foi adicionado no processamento. O composto de NR estava na forma de manta que foi picotada para adicionar junto ao PP no reômetro de torque. Uma característica bastante comum da borracha natural é seu estado “pegajoso”, ou seja, mesmo após o corte o composto de borracha natural tendia a se juntar novamente. O processo de vulcanização ocorreu para tempos relativamente curtos de mistura, e o elastômero não teve tempo suficiente para que houvesse quebra dessas partículas, sendo vulcanizadas praticamente no formato que foram adicionadas.

Comparando as propriedades mecânicas das blendas e elastômeros termoplásticos com 70% em massa de PP, observou-se que as blendas apresentaram maior resistência a ruptura e módulo elástico que o elastômero termoplástico, tal fato pode estar relacionado ao grande tamanho de partícula que o TPE apresentou nesse estado, como mostrado na Figura 4.24.

Para os demais elastômeros termoplásticos, com 50 e 70% em massa de borracha natural, a vulcanização da fase elastomérica foi bastante significativa para o aumento das propriedades mecânicas desses materiais.

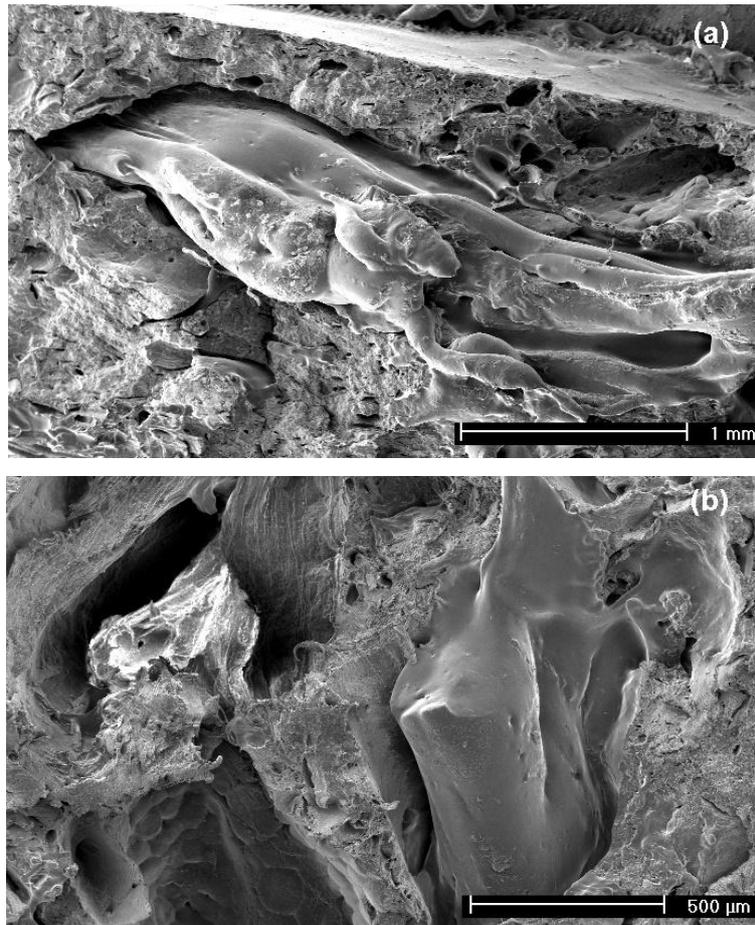


Figura 4.24 Micrografias obtidas por MEV da amostra 30NR/70PP TPE: **(a)** aumento de 35x e **(b)** aumento de 60x.

Uma solução para melhorar a interação e diminuir o tamanho de partícula da fase elastomérica pode ser a moagem do composto de borracha natural (aditivado) utilizando moinhos criogênicos e para tentar diminuir a característica pegajosa do elastômero, pode-se utilizar um agente de partição para evitar a compactação do produto, além de garantir alta fluidez e livre escoamento. Dentre os possíveis agentes de partição que poderão ser utilizados para a preparação desse composto de NR encontra-se o carbonato de cálcio, a sílica e até mesmo o polipropileno em pó. Entretanto, a escolha do tipo de agente de partição dependerá das propriedades desejadas, uma vez que tanto o carbonato de cálcio quanto a sílica podem afetar as propriedades do elastômero.

5. CONCLUSÕES

No desenvolvimento desse trabalho foi possível obter um elastômero termoplástico de borracha natural e polipropileno utilizando equipamentos e técnicas convencionais de processamento de termoplásticos.

Foi possível comprovar a formação de ligações cruzadas nos elastômeros termoplásticos obtidos por processamento reativo através do aumento do grau de cura dos sistemas e do aumento significativo na rigidez da fase elastomérica.

A vulcanização dinâmica influenciou no comportamento térmico dos elastômeros termoplásticos. A vulcanização torna a fase elastomérica mais rígida e interfere no processo de cristalização do PP, uma vez que as partículas de elastômero vulcanizado podem restringir o crescimento dos esferulitos.

O processo de vulcanização influenciou nos valores da Tg dos elastômeros termoplásticos aumentando o valor correspondente a fase NR e ocasiona aumento no módulo de armazenamento, causado principalmente pelo aumento da rigidez.

As propriedades mecânicas são amplamente afetadas pela formação de ligações cruzadas, sendo observado aumento na dureza, e aumento de 316% no módulo elástico na composição 70NR/30PP TPE. O maior grau de reticulação proporciona aumento na rigidez da fase elastomérica e conseqüentemente aumento no módulo elástico da composição.

Através das análises de MEV, revelou-se uma morfologia bifásica para os sistemas NR/PP, ocorrendo inversão de fases para maiores teores de NR.

6. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Estudar a influência da moagem e utilização de agentes de partição na preparação do composto de borracha natural para ser incorporado ao polipropileno.
- Estudar a influência de compatibilizantes, aceleradores, plastificantes e/ou cargas reforçantes (negro de fumo e sílica) nesses termoplásticos elastoméricos.
- Estudar as condições de processamento e reciclabilidade desses sistemas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ELLUL, M. D.; PATEL, J.; TINKER, A. J. Cross-link densities and phase morphologies in dynamically vulcanized TPES. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 68, p. 573-584, 1995.
- [2] ABDU-SABET, S.; PUYDAK, R. C.; RADER, C. P. Dynamically vulcanized thermoplastics elastomers. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 69, p. 476-494, 1996.
- [3] HAGE E.; PESSAN L. A. **Aperfeiçoamento em Tecnologia de plásticos. Módulo 7: Blendas Poliméricas**. Apostila de curso. UFSCar, São Carlos, 142p., 2001.
- [4] AVGEROPOULOS, G. N.; WEISSERT, F.C.; BIDDISON, P. H.; BOHM, G. G. A. Heterogeneous blends of polymers rheology and morphology. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 49, p. 93-104, 1976.
- [5] PAUL, D. R.; NEWMAN, S. **Polymer Blends**. New York: Academic Press Inc, v.1, 1978.
- [6] 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.
- [7] PASSADOR, F. R.; RODOLFO JR., A.; PESSAN, L. A. Estado de mistura e dispersão da fase borrachosa em blendas PVC/NBR. **Polimeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, p. 174-181, 2006.
- [8] UTRACKI, L.A.; SHI, Z.H. Development of Polymer Blend Morphology during Compounding in a Twin-Screw. Part I: Dispersion and Coalescence – A review. **Polymer Engineering and Science**, v.32, p.1824-1833, 1992.
- [9] TADMOR, Z.; GOGOS, C. **Principles of Polymer Processing**. Canada: John Wiley & Sons, 1979, 736p.
- [10] UTRACKI, L. A. **Polymer Alloys and Blends**. Munich: Hanser Publishers, 1990.
- [11] Norma ASTM – D 6338 – 09. Standard classification system for highly crosslinked thermoplastic vulcanizates (HCTPVS) based on ASTM Standard Test Methods.

- [12] AKIBA M.; HASHIM A. S. Vulcanization and crosslinking in elastomers. **Progress in Polymer Science**, v. 22, p. 475-521, 1997.
- [13] **ISO 1382**. Organização Internacional de Normalização, ISO 1382, p. 73, 2002.
- [14] 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
- [15] MORTON, M. **Rubber Technology**. Florida: Robert E. Krieger Publishing Company, 1981.
- [16] HILLS, D. A. **Heat Transfer and vulcanisation of rubber**. Londres: Elsevier Publishing Company Limited, p. 4, 8, 72-75, 1971.
- [17] Coran, A. Y. *in*: **Handbook of elastomers – new developments and technology**, Stephens H. L., (ed.), Dekker Inc, New York, 1988.
- [18] HOFMANN W. **Rubber Technology Handbook**. New York: Hanser, 1989.
- [19] JORGE, R.; FERREIRA, M.; PICCIANI, P. Caracterização Físico-Mecânica de Filmes de Borracha Natural Epoxidada Curáveis em Temperatura Ambiente. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, p. 329-335, 2009.
- [20] LEGGE, N. R.; HOLDEN, G.; SCHROEDER, H. E. **Thermoplastic Elastomers: A Comprehensive Review**. Hanser Publishers, Munich, 1987.
- [21] MAITY, A. K.; XAVIER, S. F. Rheological properties of ethylene-propylene block copolymer and EPDM rubber blends using a torque rheometer. **European Polymer Journal**, v. 35, p. 173-181, 1999.
- [22] PASSADOR, F.R.; RODOLFO JR, A.; PESSAN, L. A. In situ dynamic vulcanization of poly(vinyl chloride)/acrylonitrile-butadiene rubber blends. **Journal of Macromolecular Science. Part B – Physics**, v. 48, p. 282-298, 2009.
- [23] KONING, C.; DUIN, M. V.; PAGNOULLE, C.; JEROME, R. Strategies for compatibilization of polymers blends. **Progress in Polymer Science**, v. 23, p. 707-757, 1998.
- [24] RADER, C. **Elastômeros Termoplásticos: ¿Plásticos o Hules?**

- [25] VARGHESE, S; ALEX, R; KURIAKOSE, B. Natural rubber-isotactic polypropilene thermoplastic blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 92, p. 2063-2068, 2004.
- [26] CHOUDHURY, N. R.; BHOWMICK, A. K. Compatibilization of natural rubber-polyolefin thermoplastc elastomeric blends by phase modification. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 38, p. 1091-1109, 1989.
- [27] KURIAKOSE, B.; DE, S. K.; BRAGAWAN, S. S.; SIVARAMKRISHNAN, R.; ATHITHAN, S. K. Dynamic mechanical properties of thermoplastics elastomers from polypropylene – natural rubber blend. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 32, p. 5509-5521, 1986.
- [28] NAKASON, C.; WANNAVILAI, P.; KAESAMAN, A. Thermoplastics vulcanizates based on maleated natural rubber/polypropylene blends: Effect of blend ratios on rheological, mechanical, and morphological properties. **Polymer Engineering and Science**, v. 46, p. 594-600, 2006.
- [29] DU, Y. X.; QU, J. P. Performance of dynamically vulcanized thermoplastic elastomer under vibration force field. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 20, p. 499-518, 2007.
- [30] HERNÁNDEZ, M.; ALBANO, C.; GONZÁLEZ, J.; ICHAZO, M. N. Influence of type of vulcanization on rheological and thermal properties of PP/NR blends. **Polymer Bulletin**, v. 56, p. 285-291, 2005.
- [31] CHOI, C. H.; YOON, L. K.; KIM, B. K. Polypropylene blends with a phenoxy. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 60, p. 779-785, 1998.
- [32] 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.
- [33] DE CARVALHO, B.; BRETAS, R. E. S. Quiescent crystallization kinetics and morphology of i-PP resins for injection molding. II. Nonisothermal

crystallization as a function of molecular weight. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 72, p. 1733-1740, 1999.

- [34] BILLMEYER, F. W. **Polymer Morphology** in: Textbook of Polymer Science. Wiley Interscience. 2da Ed., p. 141 – 184, 1971.
- [35] MURAYAMA, T. **Introduction to Dynamic Mechanical Behavior** in: Dynamic Mechanical Analysis for Polymeric Material. 1 ed Amsterdam. Elsevier Scientific Publishing, p. 1 – 35, 1978.
- [36] SEMEGEN, S. I. **Natural Rubber**. In: MORTON, M. – Rubber technology. 2 ed. New York. Robert E. Krieger Publishers, p. 152 – 177, 1981.