

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

**INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**DESENVOLVIMENTO DE ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS A
PARTIR DE SBR EPOXIDADA E POLIPROPILENO**

LUCIANE KLAFKE DE AZEREDO SCHNEIDER

LICENCIADA EM QUÍMICA

**Dissertação apresentada no programa de pós-graduação em Química da
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para
obtenção do título de Mestre em Química.**

PORTO ALEGRE, JUNHO DE 2004

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, no período compreendido entre junho/2002 e fevereiro/2004, sob orientação da Prof^a Dra Marly Maldaner Jacobi e co-orientação da Prof^a Dra Liane Lucy Lucca de Freitas, inteiramente pelo autor, salvo eventuais agradecimentos que apareçam no texto.

COMISSÃO EXAMINADORA

Esta dissertação foi considerada adequada para a obtenção do título de mestre em química pela seguinte comissão examinadora:

Dra. Maria Madalena de Camargo Forte

Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dr. Cesar Liberato Petzhold

Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dra. Sonia Marli Bohr Nachtigall

Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

A Matias,
por ter me incentivado e apoiado
em todos os momentos, sempre
agüentando meu mau-humor.

AGRADECIMENTOS

A professora Dra Marly Maldaner Jacobi pelo estímulo, dedicação e esforço pessoal proporcionado na realização deste trabalho.

A professora Dra Liane Lucy de Lucca Freitas pelo apoio e confiança que depositou em mim para a realização deste trabalho.

Ao professor Dr Robert Schuster do DIK (Deutsches Institut für Kautschuktechnologie) Hannover, Alemanha, agradeço pelo interesse e sugestões apresentadas para a realização deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de polímeros K 206 do Instituto de Química desta universidade pela amizade e colaboração.

Aos colegas da indústria de artefatos de borracha Bins Ltda. pela utilização do cilindro de laboratório.

Ao Centro Universitário Feevale pela flexibilidade de horário e auxílio financeiro durante a realização deste trabalho.

Aos meus familiares e amigos, em especial, meu marido Matias Barth Schneider, pelo apoio e compreensão em todos os momentos.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

Partes desta dissertação foram apresentadas em Eventos Científicos e Tecnológicos:

Apresentação oral:

Jacobi, M. M.; Schneider, L. K. A.; Rigo, G.; **“Elastômeros termolásticos a partir de polipropileno e borrachas epoxidadas”**. PLASTSHOW2002 - FEIRA E CONGRESSO. junho de 2002, São Paulo - SP.

Apresentação Oral e Anais como resumo estendido:

Jacobi, M. M.; Schneider, L. K. A.; Rigo, G.; Schuster R.; **“Thermoplastic rubbers based on Polypropylene and Epoxidised SBR”**. SBRC. 28 de Setembro -1º de Outubro de 2003, Bento Gonçalves – RS.

Jacobi, M. M.; Schneider, L. K. A.; Rigo, G.; **“Elastômeros termoplásticos a partir de polipropileno (PP) e borracha estireno-butadieno (SBR) vulcanizada”**. 7º CBPol. 9 -13 Novembro de 2003, Belo Horizonte - MG.

Artigo completo:

Jacobi, M. M.; Schneider, L. K. A.; Rigo, G.; Schuster R.; **Elastômeros termoplásticos a partir de polipropileno e SBR vulcanizada : influência das condições de mistura sobre as propriedades finais do material**. Revista de Estudos do Centro Universitário Feevale. V.26.n 1/2 .p.35-46.2003

SUMÁRIO

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	IX
LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE TABELAS	XVI
RESUMO	XVIII
ABSTRACT	XIX
1	INTRODUÇÃO..... 1
1.1	Considerações iniciais 1
1.2	Objetivos 4
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 5
2.1	Elastômeros termoplásticos 5
2.1.1	Copolímeros em bloco 5
2.1.1.1	Estirênicos 5
2.1.1.2	Copoliésteres 6
2.1.1.3	Poliuretanos 7
2.1.1.4	Poliâmidas 8
2.1.2	Blendas termoplástico/borracha 9
2.1.3	Elastômeros termoplásticos vulcanizados – TPVs 10
2.2	Elastômeros termoplásticos vulcanizados : obtenção e propriedades 11
2.2.1	Vulcanização dinâmica 11
2.2.1.1	Agentes de cura fenólicos e bismaleimidas 13
2.2.2	Morfologia 16
2.2.3	Fatores que influenciam as propriedades dos TPVs 17
2.3	Caracterização dos TPVs 18
2.3.1	Propriedades mecânicas dinâmicas 18
2.3.1.1	Aspectos gerais 18
2.3.1.2	Regiões do comportamento viscoelástico20
2.3.1.3	Análise térmica mecânica dinâmica (DMTA) 22
2.3.1.4	Transições secundárias e polímeros semicristalinos 23
2.3.1.5	Aplicação de DMTA a sistemas de dois componentes – Miscibilidade 23
2.3.2	Propriedades tensão-deformação 25

2.3.3	Dureza	26
2.3.4	Inchamento	27
2.3.5	Microscopia Eletrônica de Varredura	28
2.4	Borracha SBR epoxidada: obtenção e caracterização	31
3	PARTE EXPERIMENTAL	34
3.1	Equipamentos	34
3.2	Polímeros, Reagentes e Solventes	34
3.2.1	Polímeros	34
3.2.2	Reagentes e Solventes	36
3.3	Epoxidação	36
3.3.1	Procedimento experimental	36
3.3.2	Determinação do Grau de epoxidação- Ressonância Magnética Nuclear - RMN	37
3.4	Obtenção dos TPVs	37
3.4.1	Composição dos TPVs	37
3.4.2	Preparação dos TPVs: procedimento experimental	40
3.5	Ensaio realizado para caracterização dos TPVs	41
3.5.1	Ensaio Mecânicos	41
3.6.1.1	Ensaio tensão-deformação	41
3.5.1.2	Análise térmica mecânica dinâmica (DMTA)	42
3.5.2	Inchamento	42
3.5.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	43
3.5.4	Dureza	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1	Definição das condições de mistura para os TPVs PP/SBR	44
4.2	Propriedades dos TPVs comparado aos componentes puros	52
4.2.1	Comportamento mecânico	52
4.2.1.1	Comportamento tensão-deformação	52
4.2.1.2	Comportamento mecânico dinâmico	53
4.2.2	Inchamento	56

4.3	Estudo dos fatores que podem influenciar as propriedades dos TPVs	57
4.3.1	Influência do tipo de SBR	57
4.3.2	Influência da composição PP/SBR	58
4.3.3	Influência do teor de Bismaleimida, BMI	63
4.3.4	Influência do grau de epoxidação da borracha SBR sobre as propriedades dos TPVs	65
4.3.5	Uso de agente compatibilizante	71
4.3.6	Dureza dos TPVs	81
4.3.6.1	Estudo dos fatores que podem influenciar a dureza dos TPVs	81
4.3.6.1.1	Influência do teor de PP	81
4.3.6.1.2	Influência do teor de BMI	82
4.3.6.1.3	Influência do grau de epoxidação	82
4.3.6.1.4	Influência do agente compatibilizante	83
4.3.6.1.5	Influência da adição de plastificante	83
4.3.6.1.6	Influência do tipo de poliolefina	89
5	CONCLUSÕES	91
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	93
7	ANEXOS	99

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

δ – ângulo de fase

η – viscosidade

ε – deformação em elongação uniaxial

γ – deformação no cisalhamento

ω – frequência angular

σ – tensão

α'_c – relaxação secundária relacionada com a parte cristalina

α_a – transição relacionada a temperatura de transição vítrea

$\beta_a, \gamma_a, \delta_a$ – relaxações secundárias relacionadas com a parte amorfa

α_c – transição relacionada a temperatura de fusão cristalina

ε_0 – amplitude máxima de deformação

B – butadieno

BEI – imagem de elétrons retroespalhados

BMI – bismaleimida

BR – borracha polibutadieno

DGP – peróxido de dicumila

DMTA – análise térmica mecânica dinâmica

DOP – di-octil-ftalato

DSC – calorimetria exploratória de varredura

E – módulo em elongação uniaxial

E' – módulo de armazenamento

E'' – módulo de perda

EB – etileno-butileno

ENR – borracha natural epoxidada

EPDM – borracha etileno propileno-dieno

EPR – borracha etileno-propileno

EpSBR – borracha estireno-butadieno parcialmente epoxidada

E-SBR – borracha estireno-butadieno em emulsão

G – módulo de cisalhamento

I – isopreno

IIR – borracha butílica

MBTS – benzotiazil-sulfeto
MEV – microscopia eletrônica de varredura
Mw – massa molecular ponderal médio
NBR – borracha nitrílica
NR – borracha natural
PB – polibutadieno
PE – polietileno
PEBA – poliamida termoplástica
PEBD – polietileno de baixa densidade
Phr – partes por cem de borracha
PP – polipropileno
PS – poliestireno
PVC – policloreto de vinila
RMN – ressonância magnética nuclear
SBR – borracha estireno-butadieno
SEI – imagem de elétrons secundários
S-SBR – borracha estireno-butadieno em solução
tan δ – tangente delta
Tg – temperatura de transição vítrea
THF – tetrahidrofurano
TOR – transpolioctileno
TPE – elastômero termoplástico
TPU – poliuretano termoplástico
TPV – elastômero termoplástico vulcanizado

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1.	Estruturas de copolímeros em bloco estirênicos	6
Figura 2.2.	Composição química do copolímero em bloco copoliéster	7
Figura 2.3.	Estrutura química dos poliuretanos	8
Figura 2.4.	Estruturas básicas das poliamidas termoplásticas	8
Figura 2.5.	Morfologia da blenda PP/EPDM	10
Figura 2.6.	Morfologia de uma mistura elastomérica em matriz termoplástica: partículas de borracha altamente vulcanizada dispersas numa matriz termoplástica	11
Figura 2.7.	Efeito do tamanho de partícula de borracha sobre as propriedades tensão-deformação dos TPVs	13
Figura 2.8.	Vulcanização por fenólicos	14
Figura 2.9.	Comparação de mecanismos de ataque a molécula de borracha pelo sistema de vulcanização	14
Figura 2.10.	Reação ene que ocorre entre a molécula de borracha e o agente de cura na vulcanização	15
Figura 2.11.	Vulcanização por m-fenilenobismaleimida	15
Figura 2.12.	Curva esquemática módulo-temperatura mostrando as quatro regiões do comportamento viscoelástico	21
Figura 2.13.	Espectro mecânico ($\log E'$ e $\tan \delta$, em função da temperatura, a ~ 1 Hz), para homopolímeros, mistura física e copolímeros aleatório, bloco e graftizado	24
Figura 2.14.	Diferentes tipos de interação que ocorrem quando o feixe eletrônico cruza a amostra no microscópio eletrônico de varredura.....	29
Figura 2.15.	Manchamento químico com tetróxido de ósmio.....	30
Figura 2.16.	Micrografias de blendas: (a) amostras PP/PB , (b) amostras PP/EPDM, obtidas por extração com ciclohexano; (c) amostras PP/PB, (d) amostras PP/EPDM, obtidas por manchamento com vapor de OsO_4 por 14 horas a temperatura ambiente	31

Figura 2.17. Esquema de reação de epoxidação com perácido gerado “in situ”.....	32
Figura 3.1. Curva torque x tempo característica para obtenção de TPV PP/SBR 1502, composição 40/60 em massa, temperatura de 180°C, 75 rpm.....	41
Figura3.2.(a) Modelo de cunho de corte para a retirada dos corpos de prova para ensaios tensão-deformação.....	42
Figura3.2.(b) Representação das garras fixadoras da máquina de ensaios tensão-deformação.....	42
Figura 4.1A. Curvas torque x tempo para TPVs PP/SBR 40/60.	45
Figura 4.1B. Curvas temperatura x tempo para TPVs PP/SBR 40/60.....	45
Figura 4.2. Curvas tensão-deformação obtidas na determinação das melhores condições de mistura para TPVs PP/SBR 40/60.	46
Figura 4.3. Micrografias MEV/SEI dos TPVs obtidos em diferentes condições de mistura : A – 75 rpm, 4 min SBR (amostra 2); B – 75 rpm, 2 min SBR (amostra 3); aumento 2000x.....	47
Figura 4.4. Curvas torque x tempo obtidas para a variação na ordem e tempo de incorporação do PP nos TPVs PP/SBR 40/60.....	48
Figura 4.5. Curvas tensão-deformação obtidas a partir da variação da ordem e tempo de incorporação do PP nos TPVs PP/SBR 40/60.....	49
Figura 4.6. Micrografias MEV/BEI dos TPVs obtidos em diferentes condições de mistura : 4.6a: 4min PP + 2 min SBR; 4.6b: 7 min PP + SBR juntos; aumento 2000x.....	50
Figura 4.7. Curvas tensão-deformação obtidas para os corpos de prova da amostra preparada a partir da condição de mistura utilizada como condição básica para obtenção dos TPVs.....	51
Figura 4.8. Curvas tensão-deformação dos componentes puros em relação ao TPV PP/SBR 40/60.....	53

Figura 4.9.	Curvas de módulo de armazenamento (E') e do módulo de perda (E'') em função da temperatura para SBR 1502 reticulada, PP puro e TPV PP/SBR 40/60. (frequência=1 Hz; velocidade de aquecimento= $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$).....	54
Figura 4.10.	Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura para SBR reticulada, PP e TPV PP/SBR 40/60. (frequência = 1 Hz; velocidade de aquecimento= $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$).....	55
Figura 4.11.	Grau de inchamento em THF dos componentes puros, PP e SBR 1502 com 3 phr de BMI, e do TPV PP/SBR 40/60.....	56
Figura 4.12.	Curvas tensão-deformação de TPVs obtidos com S-SBR e E-SBR, ambas reticuladas com 3 phr BMI.....	58
Figura 4.13.	Curvas tensão-deformação em função das composições dos TPVs PP/SBR, 3 phr BMI.....	60
Figura 4.14.	Micrografias MEV/BEI das diferentes composições PP/SBR (A: 30/70, B: 40/60, C: 50/50 e D: 60/40), aumento 2000x	61
Figura 4.15.	Grau de inchamento em ciclohexano e THF para os TPVs com diferentes composições PP/SBR.....	62
Figura 4.16.	Curvas tensão-deformação de TPVs PP/SBR 40/60 contendo 3 e 5 phr de BMI.....	63
Figura 4.17.	Grau de inchamento em ciclohexano e THF para TPVs PP/SBR 40/60 contendo 3 e 5 phr de BMI.....	64
Figura 4.18.	Curvas tensão-deformação dos TPVs com e sem borracha epoxidada, graus de epoxidação: 20 e 40%.....	66
Figura 4.19.	Micrografias MEV/BEI dos TPVs com diferentes graus de epoxidação: A – PP/SBR 40/60; B – PP/SBR/EpSBR40 40/30/30; C – PP/EpSBR20 40/60; D- PP/EpSBR40 40/60; aumento 2000x.....	67
Figura 4.20.	Resultados de inchamento em ciclohexano e THF para TPVs contendo borracha epoxidada nos graus 20 e 40%.....	68

Figura 4.21. Curvas tensão-deformação dos TPV PP/SBR e TPV PP/EpSBR 40/60, obtidos após homogeneização em cilindro da borracha epoxidada.....	69
Figura 4.22. Micrografias MEV/BEI dos TPVs contendo borracha epoxidada trabalhada previamente em cilindro: A – PP/SBR; B – PP/EpSBR70 (pós-cilindro); C – PP/EpSBR40; D- PP/EpSBR40 (pós-cilindro); aumento 2000x.....	70
Figura 4.23. Resultados de inchamento em ciclohexano e THF dos TPVs contendo borracha epoxidada trabalhada previamente em cilindro....	71
Figura 4.24. Influência do agente compatibilizante sobre o comportamento tensão - deformação dos TPVs PP/SBR e PP/SBR/EpSBR40.....	72
Figura 4.25. Micrografias MEV/BEI dos TPVs com e sem compatibilizante: A – PP/SBR 40/60(sem compatibilizante); B – PP/SBR 40/60 (com compatibilizante); C – PP/SBR/EpSBR40 40/30/30(epoxidada sem compatibilizante); D- PP/SBR/EpSBR40 40/30/30(epoxidada com compatibilizante adicionado como blenda); aumento 2000x.....	74
Figura 4.26. Curvas de módulo de armazenamento (E') e módulo de perda (E'') em função da temperatura para TPV PP/SBR 40/60, TPV PP/SBR/EpSBR40 40/30/30 e TPV PP/SBR/EpSBR/compatibilizante 40/25,5/25,5/9. (freqüência = 1 Hz; velocidade de aquecimento= 2 ^o C/min).....	75
Figura 4.27. Curvas de tan δ em função da temperatura para TPV PP/SBR 40/60, TPV PP/SBR/EpSBR40 40/30/30 e TPV PP/SBR/EpSBR/compatibilizante 40/25,5/25,5/9. (freqüência = 1 Hz; velocidade de aquecimento = 2 ^o C/min)	76
Figura 4.28. Resultados de inchamento em ciclohexano e THF dos TPVs PP/borracha 40/60 com e sem agente compatibilizante	77
Figura 4.29. Influência do agente compatibilizante, adicionado na forma de blenda, sobre o comportamento tensão - deformação dos TPVs PP/borracha 40/60	78

Figura 4.30. Micrografias MEV/BEI dos TPVs PP/borracha 40/60 com e sem compatibilizante; aumento 2000x.....	79
Figura 4.31. Resultados de inchamento em ciclohexano e THF dos TPVs PP/borracha 40/60 com e sem compatibilizante e diferentes graus de epoxidação.....	80
Figura 4.32. Resultados de inchamento em óleo IRM 903 dos TPVs PP/borracha 40/60.....	81
Figura 4.33. Curvas tensão-deformação para TPVs PP/SBR 40/60 comparando composições sem plastificante e com adição de diferentes quantidades de DOP.....	84
Figura 4.34. Micrografias MEV/BEI dos TPVs com e sem plastificante DOP: A – PP/SBR 40/60(sem plastificante) e B – PP/SBR 40/60 (com 30 phr DOP); aumento 2000x.....	85
Figura 4.35. Resultados de inchamento em ciclohexano e THF dos TPVs PP/SBR 40/60 com e sem DOP.....	85
Figura 4.36. Curvas tensão-deformação para TPVs PP/SBR obtidos com 50 phr DOP.....	87
Figura 4.37. Curvas tensão-deformação para TPVs PP/SBR 40/60 obtidos com plastificante aromático.....	88
Figura 4.38. Curvas tensão-deformação para TPVs poliolefina/SBR 40/60 com diferentes poliolefinas.....	90

LISTA DE TABELAS

Tabela I.	Quadro resumo para o cálculo do percentual de epoxidação	33
Tabela II.	Caracterização dos polímeros utilizados	35
Tabela III.	Composição da mistura PP/SBR para obtenção das melhores condições de mistura.	37
Tabela IV.	Composição das misturas dos TPVs PP/SBR em % em massa e em phr, SBR não epoxidada.....	38
Tabela V.	Composição das misturas dos TPVs PP/EpSBR em % em massa e em phr , contendo borracha epoxidada.	39
Tabela VI.	Composição da amostra de referência para borracha SBR 1502.....	40
Tabela VII.	Condições de mistura para obtenção de TPVs nas composições PP/SBR 1502, 40/60 em massa.....	40
Tabela VIII.	Tempo de homogeneização dos demais componentes da mistura PP/SBR 1502.....	40
Tabela IX.	Ordem de adição e tempo de homogeneização do PP na obtenção de TPVs PP/SBR 40/60.....	47
Tabela X.	Valores de tensão e alongamento na ruptura para os corpos de prova da amostra preparada a partir da condição de mistura básica (75 rpm, temperatura 180°C) para obtenção dos TPVs.	51
Tabela XI.	Valores médios de tensão máxima e alongamento de ruptura para TPVs obtidos a partir S-SBR e E-SBR	58
Tabela XII.	Valores médios de tensão máxima e alongamento de ruptura para TPVs com diferentes composições PP/SBR.....	60
Tabela XIII.	Valores de tensão máxima e alongamento de ruptura para os TPVs contendo 3 e 5 phr de BMI.....	64
Tabela XIV.	Valores médios de tensão máxima e alongamento de ruptura para TPVs PP/SBR e PP/SBR/EpSBR40 com e sem agente compatibilizante.	73

Tabela XV.	Valores de dureza Shore A para os TPVs de diferentes composições PP/SBR.....	82
Tabela XVI.	Valores de dureza Shore A para os TPVs contendo 3 e 5 phr de BMI.....	82
Tabela XVII.	Valores de dureza Shore A para os TPVs contendo borracha epoxidada em diferentes graus.	83
Tabela XVIII.	Valores de dureza Shore A para TPVs com e sem agente compatibilizante.	83
Tabela XIX.	Valores de dureza Shore A para TPVs com e sem DOP.....	86
Tabela XX.	Valores médios de tensão máxima, alongamento de ruptura e dureza para TPVs contendo 50 phr DOP comparados com TPVs sem plastificante.....	87
Tabela XXI.	Valores de dureza shore A para TPVs PP/SBR 40/60 com e sem plastificante aromático.....	89
Tabela XXII.	Valores médios de tensão máxima, alongamento de ruptura e dureza para TPVs com diferentes poliolefinas.....	90

RESUMO

Os elastômeros termoplásticos vulcanizados (TPVs) na sua maioria constituídos por borrachas apolares (EPDM, NR) e poliolefinas (PP, PE), apresentam a vantagem de serem processáveis como termoplásticos e serem facilmente reciclados. No entanto, apresentam desvantagens no que se refere à sua baixa resistência a óleos, combustíveis e graxas em relação à borracha termofixa.

Este trabalho, teve como objetivo estudar a obtenção de TPVs com propriedades mecânicas adequadas e resistência a óleos e solventes orgânicos, a partir da borracha comercial SBR 1502 parcialmente epoxidada. Esta, por ter a estrutura química de sua cadeia principal modificada pela introdução de grupos epóxidos, deve apresentar melhor resistência a óleos e solventes.

Os TPVs foram obtidos em misturador fechado acoplado a um reômetro Haake, na temperatura de 180°C e velocidade de rotor de 75 rpm, vulcanizados dinamicamente com o sistema Bismaleimida/peróxido de dicumila.

Foram caracterizados quanto às suas propriedades mecânicas por medidas tensão-deformação, medidas mecânicas dinâmicas, inchamento em ciclohexano, THF e óleo IRM 903, dureza. A morfologia foi determinada por microscopia eletrônica de varredura, MEV. Foram analisados os fatores que influenciam as propriedades dos TPVs, tais como composição (relação PP/SBR), teor de BMI, grau de epoxidação da borracha, uso de agente compatibilizante. O TPV na composição PP/SBR 40/60, esta epoxidada em 40 mol % e contendo o agente compatibilizante Vestenamer adicionado na forma de blenda (borracha/agente compatibilizante) apresentou a melhor resposta em termos de tensão-deformação na ruptura. Os TPVs com a SBR epoxidada em 70% apresentaram melhor resistência a óleo e solventes.

Os fatores, potencialmente, capazes de influenciar a dureza dos TPVs também foram avaliados. Neste particular, verificou-se que o tipo de poliolefina, bem como o uso de plastificante são os fatores que mais influenciam a dureza dos TPVs.

ABSTRACT

Thermoplastic vulcanizates (TPVs), the majority made from non-polar rubbers (EPDM, NR) and polyolefins (PP, PE), give a better material utilizable because it can be process like thermoplastic and scrap and rejects can be recycled. However, they present some disadvantages compared to conventional rubbers, mainly low oil and non-polar solvent resistance.

In this study, TPVs with better resistance to oil and non-polar solvents and with good mechanical properties obtained from commercial SBR 1502 partially epoxidized were investigated. The partially epoxidized SBR is more resistant to oil and non-polar solvents due to the modification in the chemical structure that has been attempted by the introduction of functional groups along the polymer backbone.

TPVs were obtained in an internal mixer. The best mixture-conditions were 180⁰C and 75 rpm. The rubber was dynamically vulcanized by BMI/DCP.

Mechanical properties, swelling and scanning electron microscopy were used to characterize the TPVs. Variables that influence the ultimate properties of TPVs like PP content, BMI content, epoxidation degree of the rubber, addition of compatibilizer were investigated. The best stress-strain properties were achieved with a TPV constituted of 40% PP and 60% epoxidized SBR with an epoxidation degree of 40%, using a compatibilizer added as a blend with the rubber. The oil and non-polar solvent resistance of the TPVs increases with increasing epoxidation degree of the rubber.

The variables that can influence the hardness of the TPVs were investigated. The hardness was mainly influenced by the type and content of polyolefin and addition of plasticizer.

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Materiais elastoméricos são indispensáveis em nossa vida diária. Entretanto, sua produção envolve um processo bastante complexo e dispendioso, com otimização limitada. A dificuldade para aumentar a produtividade, atender severos padrões de qualidade e adaptação a novos regulamentos ambientais é preocupação constante na indústria da borracha.

Uma forma de reduzir ou eliminar estes problemas é substituir a borracha termofixa por outro material, que agregue propriedades da borracha termofixa com as facilidades de processamento dos termoplásticos. Tais materiais são hoje bem conhecidos na indústria pelo nome genérico de “elastômeros termoplásticos” (TPEs).^{1,2}

Embora mais caros, os TPEs geram peças mais leves, com tempos de ciclo de produção muito mais rápidos, ao serem processados pelas mesmas extrusoras, injetoras e sopradoras dos termoplásticos tradicionais, ao contrário das borrachas vulcanizadas. Os TPEs também são recicláveis, ao contrário da borracha termofixa, processada por vulcanização, um processo lento e irreversível.

Os TPEs subdividem-se em três classes: copolímeros em bloco, blendas borracha/poliolefina (nas quais a fase elastomérica não é vulcanizada) e elastômeros termoplásticos vulcanizados (TPVs), que apresentam a fase elastomérica vulcanizada dispersa na fase plástica.²

Os TPEs são geralmente macios ao tato e flexíveis, quando comparados com os demais termoplásticos e, por isso, são considerados materiais nobres. Essa característica favorece suas aplicações em utensílios domésticos e no interior do automóvel.³

Ambos, as blendas borracha/poliolefina e os TPVs, têm larga aplicação industrial; contudo, apenas os TPVs possuem as características necessárias para substituir algumas classes de borracha termofixa em aplicações nas áreas de mercado automotivo, eletrodomésticos e construção civil.⁴

No mercado automotivo, os elastômeros termoplásticos vulcanizados, TPVs, dependendo de sua composição plástico/borracha, podem ter as mais diferentes aplicações seja, na parte de interior, em peças de chassis, na parte de exterior, em compartimento do motor e principalmente na parte de perfilarias que no automóvel compreende janelas, capô, porta-malas.⁴

A área de perfilarias tem se destacado pelo uso de TPEs, em substituição à borracha termofixa, conferindo qualidade e facilidade de processamento.⁴

O primeiro TPE introduzido no mercado baseado numa composição plástico/borracha vulcanizada (1972) foi consequência da descoberta de Fisher^{5,6,7}, que realizou a vulcanização parcial da fase EPDM de uma mistura deste com Polipropileno, PP/EPDM. Fisher controlou o grau de vulcanização limitando a quantidade de peróxido adicionado mantendo, desta forma, a processabilidade termoplástica da mistura. A vulcanização realizada durante a mistura⁷, foi denominado de vulcanização dinâmica. Entretanto, o processo de vulcanização dinâmica e a primeira composição PP/EPDM vulcanizado foram descobertos independentemente por Gessler e Haslett⁸ e por Holzer, Taunus e Mehnert⁹ em 1958 e 1961, respectivamente. Melhorias significativas nas propriedades destas misturas foram alcançadas e relatadas em 1975 por Coran, Das e Patel¹⁰ nas quais foi feita a vulcanização total da fase elastomérica, EPDM, mantendo-se a termoplasticidade da mistura. Estas misturas foram mais uma vez melhoradas por Abdou-Sabet e Fath^{5,11} em 1977 pelo uso de curativos fenólicos que melhoram as propriedades elastoméricas e características de processamento.

A vulcanização dinâmica tem sido extensivamente aplicada à vulcanização da fase elastomérica em uma mistura com termoplástico fundido. O processo precisa ocorrer sobre alto cisalhamento e acima do ponto de fusão do termoplástico a uma temperatura suficientemente alta para ativar e completar a vulcanização. Vários sistemas de cura podem geralmente ser usados e apenas a fase borracha deve ser vulcanizada. Os sistemas de cura podem ser constituídos por enxofre, resina fenólica, peróxido, etc⁵.

Um grande número de composições borracha/termoplástico vulcanizada é possível e este número aumenta a cada dia. O exemplo clássico, mais aplicado

comercialmente é o sistema PP/EPDM, entretanto existem outros, tais como: PP/IIR, PP/NR, PVC/NBR, PVC/NR, etc ⁵⁻²¹.

Apesar de muitos estudos terem sido realizados sobre a obtenção de TPVs e estes mostrarem as vantagens dos TPVs já desenvolvidos, na sua maioria são constituídos de borrachas apolares (EPDM, NR) e de poliolefinas (PP, PE). Um estudo sistemático envolvendo borrachas SBR não tem sido efetuado, mesmo sendo o SBR o mais importante tipo de borracha sintética do ponto de vista de consumo. Mais da metade da produção mundial de borracha sintética é deste tipo e é usada principalmente em pneus, além de solas de sapato e goma de mascar.

Além disso, a maioria dos TPVs apresentam desvantagens em relação à borracha termofixa no que se refere a deformação permanente, ao limite de resistência ao calor e, em especial, à baixa resistência à óleos, combustíveis e graxas.

A definição das condições de mistura, razão plástico/borracha, sistema de cura para misturas plástico/borracha são temas de estudo que merecem atenção tanto pelo aspecto acadêmico como por sua importância tecnológica. Igualmente, o comportamento destas misturas quando utilizado uma borracha SBR parcialmente epoxidada ou um compatibilizante precisa ser estudado.

O objetivo deste trabalho foi contribuir em alguns aspectos no que se refere à obtenção de TPVs a partir de Polipropileno e SBR 1502. Para aumentar a resistência a solventes apolares e óleos, foi utilizado a borracha SBR 1502 parcialmente epoxidada ²² e sistema de cura BMI/DCP, um sistema utilizado em TPVs a base de NBR, igualmente uma borracha polar e resistente a óleos e solventes ¹².

1.2 OBJETIVOS

Neste trabalho o objetivo geral era obter elastômeros termoplásticos vulcanizados (TPVs), com boas propriedades mecânicas e resistentes a óleos e solventes, a partir da borracha comercial SBR 1502 parcialmente epoxidada.

Para este objetivo geral ser atingido, foi proposto as seguintes etapas:

- Epoxidação da borracha comercial SBR 1502 em diferentes graus;
- Definição das melhores condições de mistura (velocidade do rotor, tempo de mistura, ordem e tempo de adição dos componentes e composição, PP/SBR) em câmara de mistura fechada, visando à obtenção de um TPV, macroscopicamente homogêneo e com boas propriedades elásticas;
- Caracterização dos TPVs quanto às suas propriedades mecânicas, resistência à solvente e óleo e dureza;
- Caracterização morfológica, através de análise por microscopia eletrônica de varredura, e correlação da morfologia com as condições de obtenção e propriedades mecânicas;
- Avaliação do comportamento mecânico-dinâmico, visando a determinação do grau de separação de fase dos componentes nos TPVs.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS

Elastômeros termoplásticos são definidos pela ASTM D 1566 como uma família de materiais semelhantes à borracha que, ao contrário da borracha termofixa convencional, podem ser processados e reciclados como materiais termoplásticos.²

O surgimento dos elastômeros termoplásticos (TPEs) é atribuído a B. F. Goodrich, considerando-se a descoberta e comercialização de poliuretanos termoplásticos em 1959. Seguindo este desenvolvimento surgiram os copolímeros em bloco estirênicos lançados pela Shell Chemical Company nos anos 60, os copoliésteres produzidos pela E. J. Du Pont Company, as blendas borracha/termoplástico pela Uniroyal nos anos 70, misturas elastoméricas pela Monsanto Chemical Company em 1981, e copolímeros em bloco de poliamidas pela Atochem em 1982.^{2,23}

Os TPEs comercialmente importantes dividem-se em 3 categorias fundamentais: copolímeros em bloco; blendas borracha/termoplástico (nas quais a fase borracha não é vulcanizada) e elastômeros termoplásticos vulcanizados (resultantes da vulcanização dinâmica de um elastômero na presença de um termoplástico). Os tipos específicos de copolímeros em bloco são estirênicos, copoliésteres, poliuretanos e poliamidas.^{2, 5, 23, 24}

2.1.1 Copolímeros em bloco^{2, 5, 23, 24}

2.1.1.1 Estirênicos

Esta classe de TPEs são copolímeros constituídos de blocos de estireno, rígidos, e de um bloco flexível, polidieno. A estrutura do copolímero em bloco pode ser indicada como:



onde X é um ponto de junção (geralmente difuncional, $n = 2$), S representa um segmento de cadeia rígido de poliestireno e E indica um segmento de cadeia flexível de um polidieno.

típico no qual tanto os segmentos rígidos como os flexíveis contêm de 16 a 40 unidades. A estrutura é do tipo A-B-A-B.

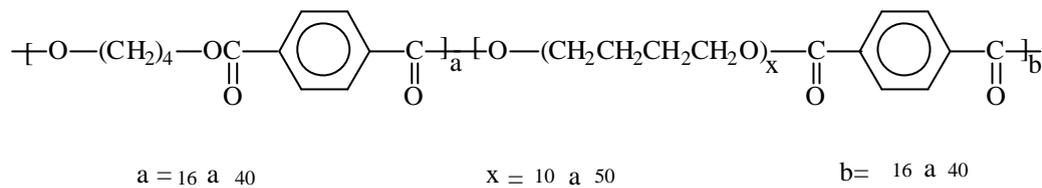


Figura 2.2. Composição química do copolímero em bloco copoliéster.²

Os copoliésteres são similares aos copolímeros em bloco estirênicos. O segmento rígido funciona como um agente de reticulação em temperaturas abaixo de seu ponto de fusão e o segmento flexível dá ao material características elastoméricas acima da sua temperatura de transição vítrea.

2.1.1.3 Poliuretanos

Poliuretanos termoplásticos (TPUs), que foram os primeiros TPEs produzidos, também são compostos de segmentos rígidos e flexíveis. Os segmentos rígidos são blocos de polímeros formados a partir da reação de um diisocianato e um diol de cadeia curta. Como copoliésteres, o segmento rígido é cristalino e o segmento flexível é amorfo. Os segmentos flexíveis são blocos oligoméricos de diol poliéter ou poliéster com pesos moleculares de 800 a 3500. Poliuretanos termoplásticos têm uma estrutura alternada -A-B-A-B- como os copoliésteres. Os grupos polares dos segmentos rígidos podem formar ligações de hidrogênio entre as carbonilas e os grupos aminos obtendo assim tensão de ruptura e módulo mais altos e maior cristalinidade, influenciando a morfologia do sistema. A estrutura química básica é mostrada na Figura 2.3.

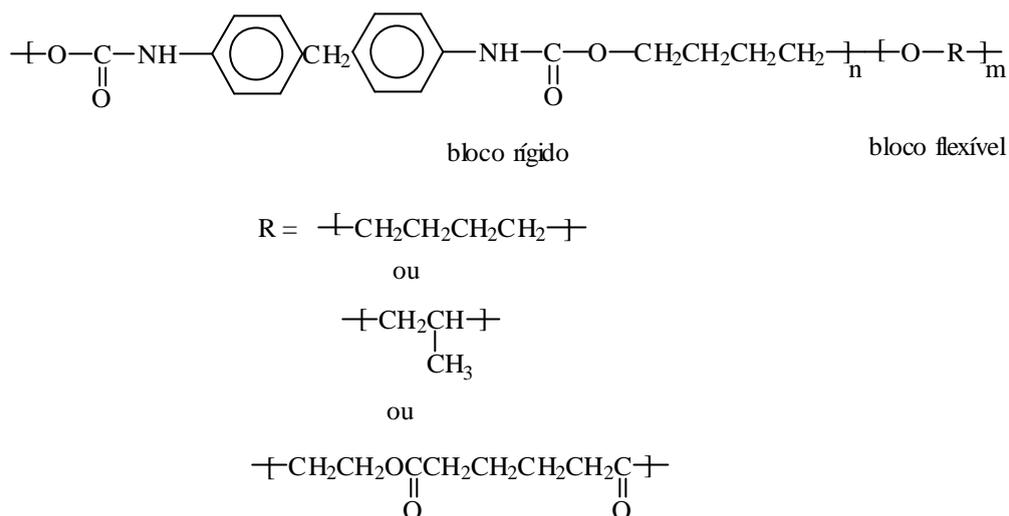
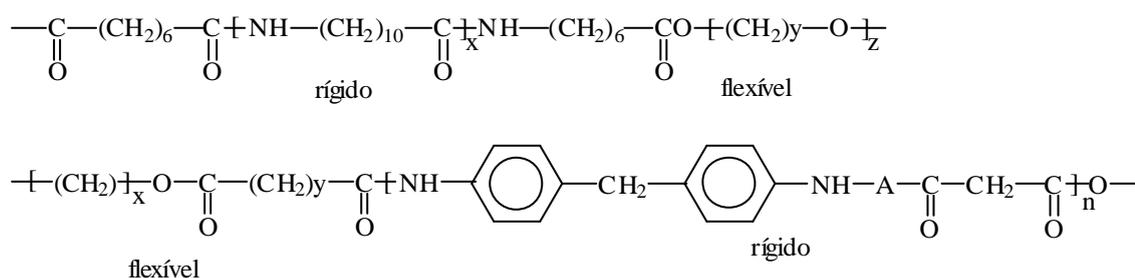


Figura 2.3. Estrutura qu\u00edmica dos poliuretanos.²

Semelhante aos copoli\u00e9steres e cop\u00f3meros em bloco estir\u00eanicos, os blocos flex\u00edveis d\u00e3o as caracter\u00edsticas de elasticidade ao material. Os blocos r\u00edgidos contribuem com a resist\u00eancia e dureza.

2.1.1.4 Poliamidas

A descri\u00e7\u00e3o qu\u00edmica b\u00e1sica de uma poliamida termopl\u00e1stica (PEBA) \u00e9 um copol\u00edmero em bloco de segmentos r\u00edgidos e flex\u00edveis conectados por liga\u00e7\u00f5es am\u00eddicas. Os segmentos r\u00edgidos s\u00e3o poliamidas e os segmentos flex\u00edveis s\u00e3o poli\u00e9ter, poli\u00e9ster ou poli\u00e9ter\u00e9ster. As estruturas b\u00e1sicas s\u00e3o mostradas na Figura 2.4.



A = \u00e1cido dicarbox\u00edlico com C₁₉ a C₂₁

Figura 2.4. Estruturas b\u00e1sicas das poliamidas termopl\u00e1sticas.²

Os blocos poliamida determinam o ponto de fusão e a temperatura máxima de serviço do PEBA, ao passo que os segmentos flexíveis dão características de resistência a fluídos e flexibilidade a baixa temperatura. O tipo específico de segmento flexível (poliéter ou poliéster) influencia o desempenho do PEBA. Segmentos poliéster dão melhor estabilidade à oxidação e propriedades funcionais a baixas temperaturas.

2.1.2 Blendas termoplástico/borracha ^{2, 5, 23, 24}

Existem dois tipos de blenda termoplástico/borracha comercialmente disponíveis no mercado. O exemplo mais comum é a mistura constituída de PP e EPDM não vulcanizado. Blendas de polietileno (PE) com EPDM e com borracha etileno-propileno (EPR) também são encontradas. O componente borracha contém os mesmos ingredientes usados nos compostos de borracha termofixa, tais como óleo, negro de fumo, cargas e estabilizantes. Existem também alguns sistemas com peróxido, resina ou enxofre em quantidade suficiente para vulcanizar parcialmente a fase borracha. Geralmente, a fase plástica é um homopolímero, por exemplo, PP isotático, embora copolímeros de propileno também sejam usados.

As blendas que possuem borracha não vulcanizada não apresentam boas propriedades elastoméricas. Há um limite da quantidade de EPDM que pode ser incorporado a fim de manter a morfologia e a processabilidade. Para manter-se a borracha como fase dispersa deve-se usar, no máximo, 20 a 30% de EPDM.

Para sistemas compatíveis, como EPDM e PP, que apresentam estruturas químicas semelhantes, a morfologia da fase dispersa é obtida simplesmente pela mistura mecânica dos dois materiais. A vulcanização da fase borracha possibilita melhor definição e fixação da morfologia, com a fase borracha dispersa mais estável. Assim, a vulcanização parcial permite a utilização de concentrações mais altas de EPDM, que resultam num melhor desempenho elastomérico. A Figura 2.5 apresenta a morfologia de uma blenda termoplástico/borracha não vulcanizada PP/EPDM.

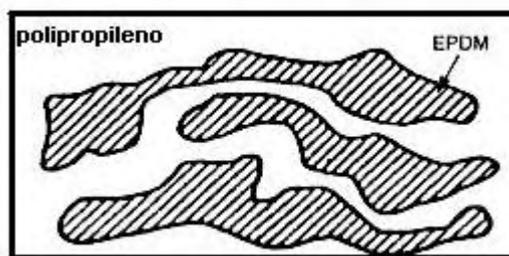


Figura 2.5. Morfologia da blenda PP/EPDM.²

Diferente dos copolímeros em bloco, não há ligação química real entre a fase borracha e a plástica exceto pela fraca atração de Van der Waals. A fundamental atração é a solubilidade mútua.

O melhor desempenho elastomérico das blendas PP/EPDM é obtido com durezas menores que 80 shore A e com parcial vulcanização da borracha. Também se comportam melhor a temperatura ambiente do que em temperaturas elevadas, devido à oxidação no ar quente.

O outro tipo de blenda borracha/termoplástico disponível comercialmente é a PVC/NBR. Este tipo de material tem sido usado para aplicações nas quais o desempenho elastomérico do PVC flexível é exigido. As blendas deste tipo são predominantemente compostas de partículas de NBR gelificadas e misturadas com o composto PVC. As partículas NBR são geralmente grandes, na ordem de 50 μm de diâmetro. Devido à natureza polar de ambos PVC e NBR, há uma compatibilidade entre os dois materiais que favorece o processamento e as propriedades físicas finais dos artefatos.

2.1.3 Elastômeros termoplásticos vulcanizados - TPVs

Os elastômeros termoplásticos vulcanizados (TPVs) são uma classe de TPEs nos quais a fase elastomérica é vulcanizada dinamicamente na presença de um plástico fundido. A vulcanização dinâmica estabelece uma interação entre a borracha e o plástico com formação de uma morfologia estável.

Na mistura elastomérica, as partículas de borracha são vulcanizadas enquanto dispersas no termoplástico fundido e não podem se reagregar. A área superficial gerada pela fina dispersão das partículas faz com que elas interajam

intimamente e sinergeticamente com o termoplástico produzindo um sistema com características elastoméricas. Uma morfologia típica de um TPV a base de EPDM e PP é apresentada na Figura 2.6.

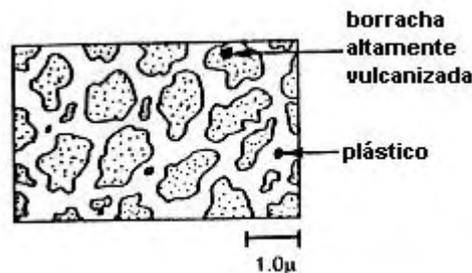


Figura 2.6. Morfologia de uma mistura elastomérica em matriz termoplástica: partículas de borracha altamente vulcanizada dispersas numa matriz termoplástica.²

As propriedades de um TPV são essencialmente aquelas da borracha termofixa, usada como a fase elastomérica, dentro dos limites elástico e térmico da fase termoplástica.

2.2 ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS VULCANIZADOS: OBTENÇÃO E PROPRIEDADES

2.2.1 Vulcanização dinâmica

A vulcanização dinâmica é uma vulcanização, reticulação ou cura de um polímero que ocorre durante a mistura com um ou mais polímeros, estes no estado fundido. Os polímeros são inicialmente misturados e então, durante a mistura, um dos polímeros é reticulado. O processo produz dispersão do polímero reticulado na matriz ou fase contínua do outro polímero. Se o material reticulado disperso é elastomérico e está em pequena proporção e o material da matriz ou fase contínua é um plástico processável fundido, então o material pode ser usado como uma resina termoplástica resistente ao impacto. Se há uma grande proporção de borracha na composição, pode ser utilizado como um elastômero termoplástico.²⁵⁻²⁷

Fisher^{6,7} usou a vulcanização dinâmica para preparar composições que continham diferentes quantidades de borracha parcialmente vulcanizada. Depois, Coran e Patel²⁶ descobriram que composições de EPDM e polipropileno poderiam

ser preparadas a partir da vulcanização dinâmica, na qual a borracha era completamente vulcanizada.

O processo de vulcanização dinâmica para elastômeros termoplásticos pode ser descrito como segue: os componentes, plástico e borracha, são adequadamente misturados em uma temperatura tal que o plástico possa fundir; os agentes de cura são adicionados, prosseguindo-se com a mistura até a cura do elastômero. Após a mistura é removida da câmara, no caso da mistura ocorrer em um misturador fechado, para ser moldada (em prensa), extrudada, peletizada ou injetada. No caso da vulcanização dinâmica ocorrer em uma extrusora dupla rosca com diferentes estágios, inicialmente, ocorre a mistura. Em seguida, o material é curado e ao final, ocorre a extrusão ou peletização.²⁵

O principal efeito da vulcanização dinâmica nas misturas plástico-borracha é produzir composições que apresentam melhores propriedades finais, resistência a fadiga, resistência a óleos em temperaturas altas.^{5,12,17,26}

A relação do tamanho da partícula de borracha vulcanizada dispersa com as propriedades finais de misturas de borracha EPDM com poliolefinas tem sido descrita.¹² Para tanto, foram preparadas 4 composições a base de PP e EPDM, na proporção 40/60, respectivamente, por vulcanização estática. O elastômero foi primeiro vulcanizado por compressão e então, moído em partículas de diferentes tamanhos, as quais foram misturadas ao PP fundido. Os tamanhos de partícula foram determinados por microscopia óptica, apresentando diâmetros de cerca de 1 a 2 μm ou menores. Outra composição foi preparada por vulcanização dinâmica. A Figura 2.7 mostra a curva obtida a partir da associação dos dados das 5 composições. As propriedades finais são uma função inversa do tamanho de partícula do elastômero. Os melhores resultados são observados para a composição preparada por vulcanização dinâmica.

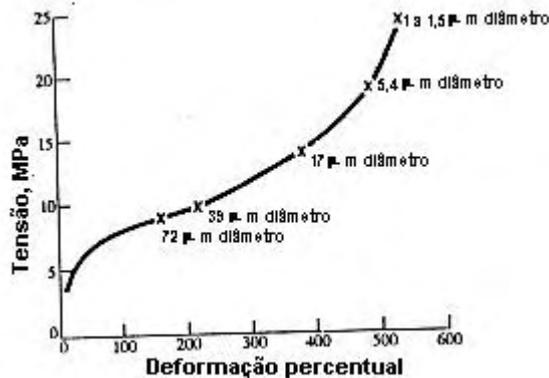


Figura 2.7. Efeito do tamanho de partícula de borracha sobre as propriedades tensão-deformação dos TPVs PP/EPDM 40/60.⁵

A borracha EPDM nas diferentes composições PP/EPDM pode ser vulcanizada por enxofre e aceleradores, materiais metilolfenólicos (catalisados por SnCl_2), ou outros agentes de cura.^{5, 6, 25, 28, 29}

Aumentando-se a concentração do termoplástico na mistura PP/EPDM, as composições tornam-se menos elastoméricas e mais plásticas. Algumas propriedades, como por exemplo, módulo, dureza, tensão aumentam com o aumento da fração de plástico.^{25, 26, 28, 29}

Excelentes composições NBR/nylon também têm sido preparadas por vulcanização dinâmica. Neste caso, o efeito dos agentes de cura é mais complexo pelo fato que algumas borrachas nitrílicas tendem a autovulcanizar em algumas temperaturas de mistura. Os agentes de cura como enxofre, resina fenólica, maleimida ou peróxido podem ser usados. Estas composições são altamente resistentes a óleo em temperaturas superiores a 70°C . Assim como no caso dos TPVs a base de EPDM e PP, o aumento da quantidade de borracha reduz a tensão mas aumenta a resistência a deformação permanente.^{25, 26}

2.2.1.1 Agentes de cura fenólicos e bismaleimidados

As borrachas diênicas tais como, borracha natural, SBR e BR podem ser vulcanizadas pela ação de compostos fenólicos que são (geralmente di-) substituídos por grupos $-\text{CH}_2 - \text{X}$ nos quais X é um grupo $-\text{OH}$ ou um halogênio. O esquema de vulcanização com fenólicos é mostrado na Figura 2.8.

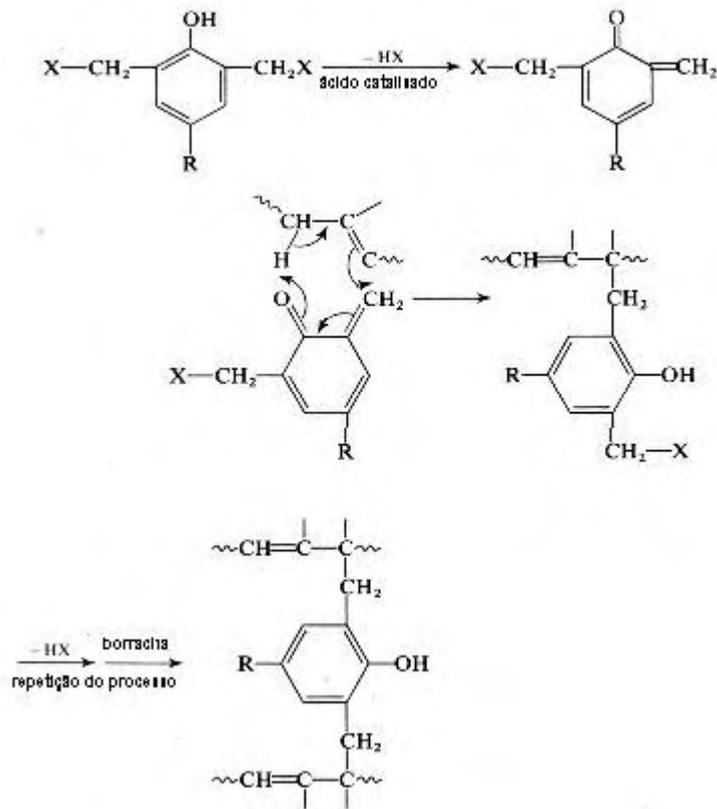


Figura 2.8. Vulcanização por fenólicos.²⁵

O ataque em moléculas de borracha pode ser visualizado da mesma forma que o postulado para a sulfurização das moléculas de borracha pela ação do sistema enxofre e aceleradores. A Figura 2.9 apresenta estes mecanismos de ataque.

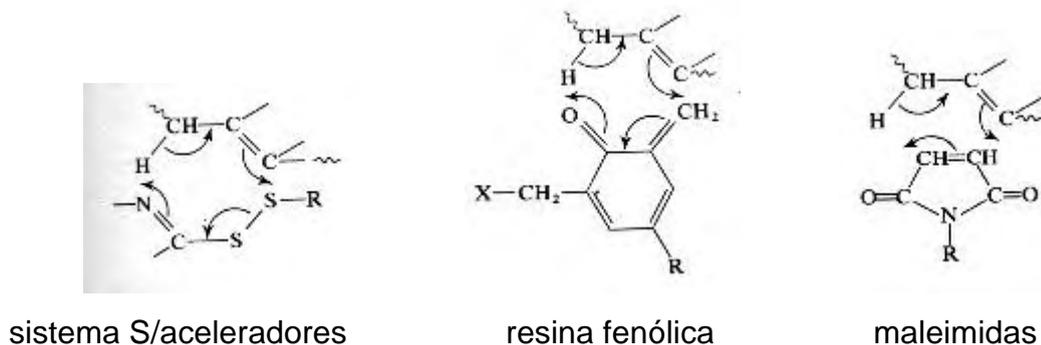


Figura 2.9. Comparação de mecanismos de ataque a molécula de borracha pelo sistema de vulcanização.²⁵

As moléculas do elastômero devem conter átomos de hidrogênio alílico. As espécies que atacam pelo sistema de vulcanização devem conter sítios sem impedimento estérico para aceitar próton e elétron. Isto então permitirá a reação ene, apresentada na Figura 2.10, na qual A é o sítio aceptor de próton e B é o sítio aceptor de elétron.



Figura 2.10. Reação ene que ocorre entre a molécula de borracha e o agente de cura na vulcanização.²⁵

O agente de vulcanização, m-fenilenobismaleimida, geralmente utiliza um iniciador, que pode ser peróxido de dicumila (DCP) ou benzotiazil-dissulfeto (MBTS). O mecanismo de vulcanização com bismaleimidias é apresentado na Figura 2.11. O teor de bismaleimida geralmente utilizado fica entre 0,85 e 3,0 phr. ^{12,25}

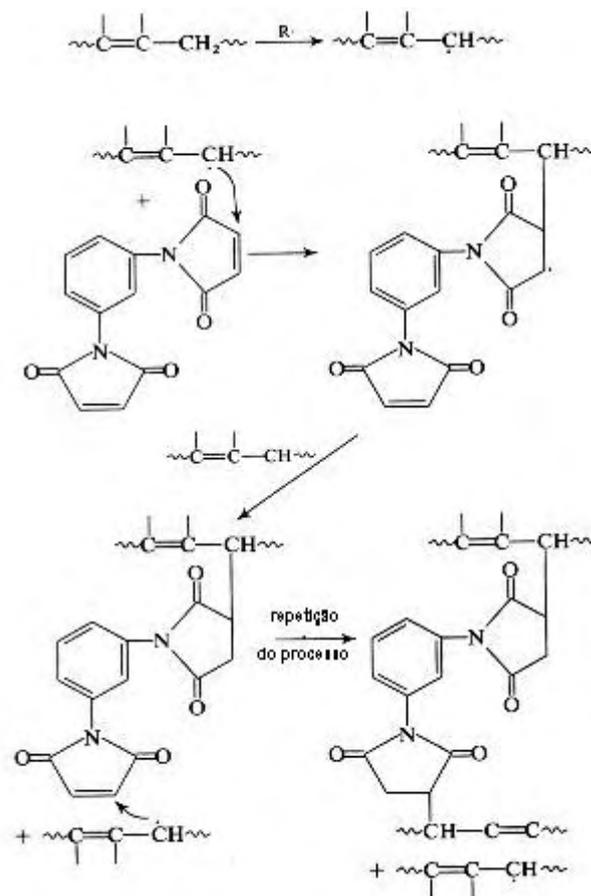


Figura 2.11. Vulcanização por m-fenilenobismaleimida.²⁵

2.2.2 Morfologia

A morfologia final de um TPV é definida, durante a mistura, pela morfologia da blenda no começo da vulcanização dinâmica. Para um dado par de polímeros, ocorre boa homogeneização da mistura, sempre que a relação entre as viscosidades dos mesmos seja próxima a 1.^{5,30}

Para o caso do sistema PP/EPDM, cujas composições vulcanizadas dinamicamente foram amplamente estudadas^{5,23,30}, a morfologia da blenda não vulcanizada, pode apresentar-se na forma de partículas de EPDM dispersas no PP, na forma de duas fases co-contínuas ou ainda de partículas de PP dispersas numa matriz de EPDM, dependendo da proporção PP/EPDM utilizada. No caso de TPVs, no estágio inicial da cura dinâmica, duas fases co-contínuas são geradas e com o avanço da vulcanização e mistura, a fase borracha contínua torna-se mais e mais viscosa e alongada, quebrando-se em pequenos fragmentos. Enquanto ocorre a fragmentação, o PP torna-se a única fase contínua, mesmo estando presente em menor proporção em massa. A fixação da morfologia pode ser acompanhada a partir da coleta de amostras em diferentes estágios da mistura e estas analisadas por microscópio eletrônico, no qual a fase borracha aparece clara e a fase PP aparece escura, desde que tenha havido o método de contraste da fase elastomérica com tetróxido de ósmio.

A morfologia de TPVs a base de polietileno (PE) e EPDM também tem sido estudada¹⁵. Assim como nos sistemas PP/EPDM, os TPVs a base de PE, têm sua morfologia determinada pela proporção plástico/borracha, bem como pela técnica de vulcanização adotada. Como a fase EPDM é vulcanizada dinamicamente sobre alto cisalhamento, a viscosidade da fase elastomérica inicialmente aumenta, resultando em um efeito de perturbação na continuidade das fases. Quando a densidade de cura da fase EPDM aumenta suficientemente, as partículas de borracha relativamente imobilizadas quebram em tamanhos menores e tornam-se dispersas na fase PE contínua. Assim, a densidade de cura, a proporção PE/EPDM utilizada e o nível de cisalhamento aplicado no processo dinâmico são fatores que determinam finalmente o tamanho e forma das partículas de EPDM vulcanizadas dispersas, bem como, seu estado de dispersão e distribuição na matriz de fase contínua PE e, sobretudo, a morfologia. Os estudos realizados com TPVs PE/EPDM na proporção 50/50 e 40/60 mostram que o aumento do teor de borracha resulta em partículas de

borracha de tamanho maior, embora em ambas proporções, as partículas de borracha constituem a fase dispersa.

As diferentes técnicas de vulcanização e o grau de cura também foram analisados no sistema PE/EPDM, na proporção 30/70. Foi observado que a vulcanização estática resulta em partículas de EPDM de formas e tamanhos irregulares, não uniformemente distribuídas na matriz de PE. A vulcanização dinâmica tende a uma morfologia mais uniforme. Os estudos também mostram que quando o grau de vulcanização é relativamente baixo, o tamanho dos domínios das partículas de EPDM vulcanizado é relativamente grande. Contudo o aumento no grau de cura favorece o aumento do número de partículas de borracha dispersas, diminuindo seu tamanho e apresentando uma distribuição mais uniforme.

2.2.3 Fatores que influenciam as propriedades dos TPVs

As propriedades dos TPVs são influenciadas pela velocidade de cisalhamento durante a mistura, proporção plástico/borracha, densidade de cura, tipo de vulcanização e presença de aditivos (cargas, plastificantes, compatibilizantes, etc.).

5, 15, 18, 23, 30, 31

Os TPVs apresentam boas propriedades mecânicas se fortes interações interfaciais existirem entre a borracha e a fase termoplástica. Portanto uma baixa tensão interfacial e uma grande superfície de contato, isto é, pequenas partículas de borracha e interações moleculares fortemente desenvolvidas entre as fases são necessárias. Nos TPVs a base de EPDM e PP existe uma alta afinidade entre os componentes que resulta em boas propriedades finais, mas em sistemas nos quais os componentes são incompatíveis, por exemplo NBR, que é polar e PP, que é apolar, as propriedades finais são muito pobres. Nestes casos, substâncias compatibilizantes podem ser usadas para favorecer a interação entre as fases. Copolímeros em bloco ou grafitizados, polímeros funcionalizados ou substâncias de baixa reatividade molecular são usadas como agentes compatibilizantes³⁰. Zhang e Radusch^{19,30} investigaram a influência do teor e tipo de compatibilizante nos sistemas PP/NBR. O aumento da tensão e alongamento na ruptura foram os principais indicadores da eficiência dos compatibilizantes usados, independente do tipo de compatibilizante.

Cargas e plastificantes podem ser adicionados ao TPV para obter mudanças desejadas nas propriedades. A adição de cargas reforçantes aumenta a dureza, tensão de ruptura, módulo, enquanto diminui a deformação.⁵ A adição de plastificantes permite a produção de composições mais flexíveis e com boa processabilidade. Sob resfriamento, a fase PP solidifica e cristaliza parcialmente e as partículas de EPDM determinam as propriedades do material no estado sólido. No estado elastomérico, acredita-se que o óleo é predominantemente absorvido pela fase EPDM. Uma pequena parte de óleo pode ser absorvida na região amorfa da fase PP, que fornece a elasticidade do TPV. No fundido, o óleo é provavelmente distribuído entre ambas fases poliméricas.³²

O processamento de um TPV é determinado fundamentalmente pelas propriedades de sua fase termoplástica. Sendo assim, os métodos de fabricação e equipamentos para TPVs são essencialmente aqueles do termoplástico utilizado no TPV. O método mais usado é a moldagem termoplástica por injeção, que difere da moldagem por injeção usada para borracha termofixa, pois a etapa final no processo de fabricação não envolve a vulcanização.⁵

2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS TPVS

Os TPVs são geralmente caracterizados quanto as suas propriedades mecânicas, comportamento mecânico-dinâmico, inchamento, dureza e análise morfológica, pois são estas propriedades que definem suas aplicações.

2.3.1 Propriedades mecânicas dinâmicas

2.3.1.1. Aspectos Gerais^{33,34}

Em termos clássicos as propriedades mecânicas de sólidos elásticos ideais podem ser descritas pela lei de Hooke (equações (1a) – tensão elongacional e (1b) – tensão de cisalhamento), que estabelece que a tensão resultante é proporcional à deformação aplicada, mas independente da velocidade de deformação, para deformações infinitesimais.

$$s = E \cdot e \quad (1.a)$$

$$s = G \cdot g \quad (1.b)$$

onde:

σ = tensão (força/área)

E = módulo em elongação uniaxial

G = módulo de cisalhamento

ε = deformação em elongação uniaxial

γ = deformação no cisalhamento ($\gamma = \tan \theta$, sendo θ o ângulo da deformação)

Para líquidos ideais tem-se a conhecida lei de Newton, equação (2), segundo a qual a tensão é independente da deformação, mas proporcional à velocidade de deformação. Esta equação só é válida para deformações infinitesimais.

$$\mathbf{s} = \mathbf{h} \cdot \left(\frac{d\mathbf{g}}{dt} \right) \quad (2)$$

onde:

σ = tensão de cisalhamento

η = viscosidade

γ = deformação no cisalhamento

Ambas as leis são consideradas leis limites, pois são válidas somente para pequenas deformações ou para pequenas velocidades de deformação. Existem, portanto, desvios de comportamento, dos quais, distinguem-se dois tipos. O primeiro quando deformações finitas são impostas aos sólidos, em especial os dúcteis e as relações entre tensão e deformação são ditas não Hookeanas. Do mesmo modo muitos fluidos submetidos a velocidades finitas de deformação, em especial soluções poliméricas, exibem desvios da lei de Newton, e são chamados não Newtonianos.

O outro tipo de desvio é aquele apresentado por materiais que, mesmo para deformações ou velocidades de deformação infinitesimais, exibem um comportamento que combina características de um líquido viscoso e de um sólido elástico. Um sólido que não seja perfeitamente elástico, não manterá uma deformação constante sob tensão constante, mas continuará a deformar-se lentamente com o tempo (fluência). Quando este mesmo corpo é restringido a uma deformação constante, a tensão requerida para mantê-lo nesta posição diminui gradualmente (relaxação). Um corpo que não se comporte como um líquido viscoso

perfeito, quando flui sob tensão constante armazena parte da energia ao invés de dissipá-la como calor e pode recuperar parte da deformação quando esta tensão é removida. Quando estes corpos são submetidos a deformações oscilatórias senoidais, a tensão resultante não estará exatamente em fase com a deformação, como num sólido perfeitamente elástico, nem 90° fora de fase, como no caso de um líquido viscoso, mas numa situação intermediária. Parte da energia fornecida é armazenada e recuperada em cada ciclo e parte é dissipada como calor. Estes materiais são chamados viscoelásticos.

Na investigação das propriedades viscoelásticas dos materiais há um grande número de modos de deformação possíveis, sendo que os de tratamento matemático mais simples são a elongação uniaxial e o cisalhamento simples. Para cada modo, considera-se módulo a tensão associada com uma unidade de deformação e compliança a deformação associada a uma unidade de tensão.

Quando a deformação e a velocidade de deformação forem pequenas, pode-se observar o comportamento viscoelástico linear, em que num dado experimento, a razão entre tensão e deformação, ou seja, o módulo é função do tempo ou da frequência, mas não da magnitude da tensão ou deformação aplicada. Estas relações são descritas por equações simples chamadas equações reológicas de estado.

2.3.1.2 Regiões do comportamento viscoelástico^{33 - 35}

A natureza física dos polímeros está relacionada à extensão dos movimentos moleculares que, por sua vez, são governados pela mobilidade das cadeias e pela temperatura na qual o sistema se encontra. Examinando-se o comportamento mecânico destes materiais em função da temperatura ou do tempo do experimento, podem-se distinguir, para um polímero amorfo de alta massa molecular, quatro regiões distintas no seu comportamento viscoelástico: região vítrea, transição vítrea, região elástica e escoamento (Figura 2.12).

A região vítrea, observada a temperaturas mais baixas, é caracterizada por altos valores de módulo (10^9 e 10^{10} N/m²); conforme a temperatura vai sendo aumentada, observa-se a transição vítrea, onde o módulo decai cerca de três ordens de magnitude; a região elástica, com valores de módulos mais baixos do que os

característicos da região vítrea (10^5 e 10^6 N/m²) e, por último, a região de escoamento, em que o módulo decai continuamente.

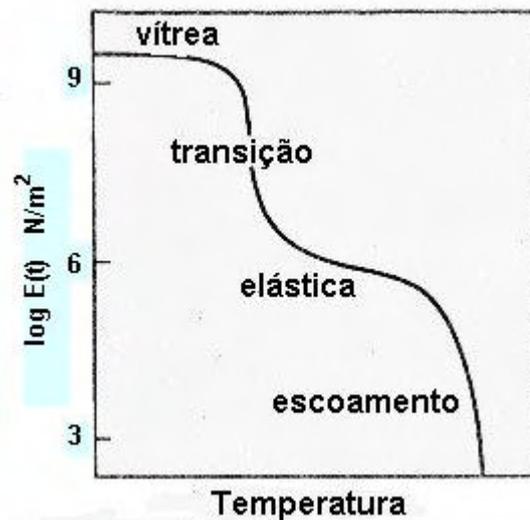


Figura 2.12. Curva esquemática módulo-temperatura mostrando as quatro regiões do comportamento viscoelástico³⁵

O comportamento das moléculas do polímero em cada uma destas regiões é muito diferente. Na região vítrea, os movimentos moleculares são limitados, restringindo-se a vibrações e rotações de curto alcance, envolvendo poucos átomos da cadeia principal ou grupos pendentes, em consequência da energia térmica insuficiente para superar as restrições à rotação e translação de segmentos longos de cadeia. Com o aumento da temperatura, segmentos da cadeia polimérica adquirem energia suficiente para superar estas barreiras e movimentos de rotação e translação de segmentos da cadeia começam a ocorrer. Esta é a zona de transição vítrea. A temperaturas mais altas ainda, movimentos envolvendo segmentos de cadeia maiores tornam-se possíveis. Contudo, nos polímeros com massa molar alta, devido ao fato das moléculas poliméricas estarem entrelaçadas, movimentos translacionais das cadeias do polímero como um todo são impedidos. Nesta região o polímero exibe elasticidade comparável à elasticidade de elastômeros reticulados. A temperaturas ainda mais altas, a energia térmica das cadeias é suficiente para superar a barreira imposta pelos entrelaçamentos e as cadeias deslizam uma em relação às outras. Esta é a região de escoamento.

2.3.1.3 Análise térmica mecânica dinâmica (DMTA) ^{34,36,37}

A DMTA é capaz de fornecer informações a respeito do comportamento viscoelástico do sistema, desmembrando o módulo em duas componentes correspondentes a uma contribuição elástica e a uma viscosa.

Neste tipo de experimento, a tensão ou a deformação é uma função oscilatória, normalmente senoidal, com uma frequência angular $\omega (= 2\pi f)$. Considera-se que o equipamento aplica uma deformação senoidal do tipo $\varepsilon = \varepsilon_0 \text{sen}(\omega t)$ e mede a tensão resultante como uma função da variação da temperatura ou da frequência. Para um comportamento viscoelástico linear do material investigado, a tensão também varia senoidalmente, porém fora de fase com a deformação. Esta defasagem é devido ao tempo necessário para que rearranjos moleculares ocorram e está associada ao fenômeno da relaxação das cadeias.

Considerando-se que δ é a diferença de fase entre a tensão e a deformação e ω é a frequência angular, a tensão e a deformação podem ser expressas, como:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \text{sen}(\omega t) \quad (3)$$

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (4)$$

A tensão resultante pode ser separada em dois componentes, um em fase com a deformação aplicada e outro 90° fora de fase ($\cos \omega t$).

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen}(\omega t) \cdot \cos \delta + \sigma_0 \cos(\omega t) \cdot \text{sen} \delta \quad (5)$$

Comparando-se a equação (5) com a equação (3) observa-se que o primeiro termo está em fase com a deformação e o segundo 90° fora de fase e dois módulos são definidos:

$$E' = \frac{\mathbf{S}_0}{\mathbf{e}_0} \cos d \quad (6)$$

$$E'' = \frac{\mathbf{S}_0}{\mathbf{e}_0} \text{sen} d \quad (7)$$

Onde E' é o módulo de armazenamento, enquanto E'' é o módulo de perda, que corresponde à energia dissipada em cada ciclo de deformação.

$$\sigma = \varepsilon_0 E' \text{sen}(\omega t) + \varepsilon_0 E'' \cos(\omega t) \quad (8)$$

$$\sigma = \varepsilon_0 (E' \text{sen}(\omega t) + E'' \cos(\omega t)) \quad (9)$$

$$\tan d = \frac{E''}{E'} \quad (10)$$

A $\tan \delta$ fornece a medida da contribuição relativa dos componentes fora de fase e em fase com a deformação, ou seja, relaciona a energia dissipada e a máxima energia potencial armazenada em cada ciclo. Logo E'' e $\tan \delta$ medem a energia mecânica dissipada pela amostra.

2.3.1.4 Transições secundárias e polímeros semicristalinos³⁶

Os métodos mecânicos dinâmicos são muito sensíveis às transformações (ou movimentos) que ocorrem em nível molecular, sendo capazes de detectar não só relaxações principais, como aquelas que ocorrem na transição vítrea, como também movimentos associados a grupos funcionais ou segmentos de cadeia menores conhecidos como relaxações secundárias.

As relaxações secundárias que ocorrem abaixo da T_g podem ter origem no movimento molecular de grupos ou parte de grupos laterais. O tipo de movimento que a molécula irá apresentar dependerá de sua estrutura química.

No caso de polímeros semicristalinos, as transições observadas podem ser associadas a relaxações que ocorrem na fase amorfa e relaxações que ocorrem na fase cristalina. Por convenção, as relaxações que ocorrem à temperatura mais alta são designadas pela letra grega α . Assim, a transição relacionada à transição vítrea (fase amorfa) é representada por α_a , e a transição com temperatura mais alta associada à fase cristalina é representada por α_c . Relaxações secundárias que ocorrem abaixo de α_c e acima de α_a estão relacionadas com a parte cristalina e são representadas por α'_c . Transições que ocorrem abaixo de α_a , relacionadas com a parte amorfa do material, são representadas pelas letras gregas β_a , γ_a , δ_a etc, na ordem em que ocorrem, da mais alta para a mais baixa temperatura. Estas transições são mais bem observadas pelos picos que apresentam nas curvas de E'' ou $\tan \delta$.

2.3.1.5 Aplicação de DMTA a sistemas de dois componentes – Miscibilidade³⁶

A utilização de DMTA para estudo de miscibilidade é baseada na observação fundamental de que sistemas miscíveis apresentam um único pico α_a em E'' e $\tan \delta$, cuja localização é dependente da composição. Este é o mesmo princípio utilizado

para estudo de miscibilidade em DSC; sistemas miscíveis apresentam uma única Tg intermediária aos valores das Tg's dos componentes puros.

A Figura 2.13 apresenta esquematicamente o comportamento viscoelástico de dois homopolímeros amorfos hipotéticos, A (poliA) e B (poliB), de uma mistura física dos mesmos e de seus copolímeros aleatórios, em bloco e graftizado, respectivamente, poli(A-co-B), poli(A-b-B) e poli(A-g-B). O poliA apresenta uma Tg de -50°C e o poliB de $+50^{\circ}\text{C}$, como pode ser observado em suas curvas de módulo em função da temperatura. A mistura física destes dois homopolímeros apresenta duas Tg's localizadas nas temperaturas de transição vítrea dos homopolímeros puros, o que significa que poliA e poliB são completamente imiscíveis.

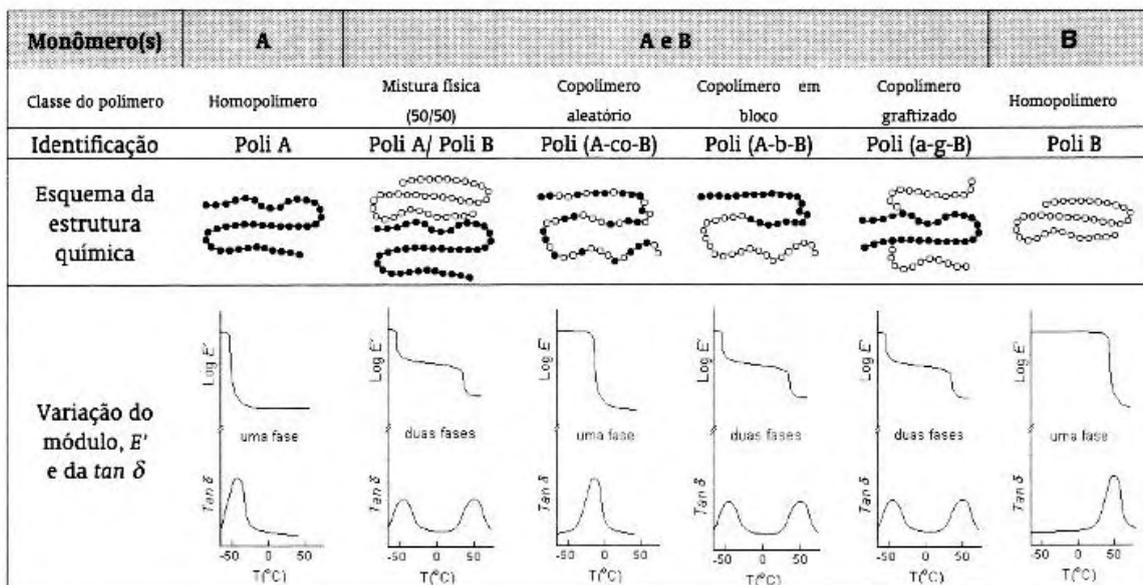


Figura 2.13. Espectro mecânico ($\log E'$ e $\tan \delta$, em função da temperatura, a ~ 1 Hz), para homopolímeros, mistura física e copolímeros aleatório, em bloco e graftizado.³⁶

A preparação de um copolímero aleatório ou alternado com os monômeros A e B leva a uma estrutura em que A e B estão ligados quimicamente e bem distribuídos ao longo da cadeia. Essa boa dispersão de A e B leva à formação de um sistema miscível, e o espectro mecânico do copolímero apresenta apenas uma Tg em temperatura intermediária às Tg's dos homopolímeros puros.

Na preparação de copolímeros em bloco ou graftizados, apesar dos segmentos de cadeia A e B estarem ligados quimicamente, ocorrerá à formação de domínios de cada segmento, uma vez que estes segmentos de cadeia não

apresentam miscibilidade. O que se observa, então, são duas Tg's localizadas nas temperaturas de transição vítrea dos homopolímeros puros, semelhante ao que acontece com a mistura física.

O caso intermediário entre a completa miscibilidade e a completa imiscibilidade é a miscibilidade parcial do sistema. Em sistemas parcialmente miscíveis são observadas duas Tg's, geralmente, posicionadas entre os valores de Tg dos componentes puros. O grau de aproximação dessas Tg's é uma medida do grau de miscibilidade do sistema. Quanto mais afastadas estiverem as Tg's menor será o grau de miscibilidade do sistema.

Além de fornecer a posição dos picos de Tg e, conseqüentemente, informações a respeito de miscibilidade, algumas informações podem ser obtidas a partir do formato dos picos de $\tan \delta$ ou E'' . A largura do pico que ocorre na transição vítrea está relacionada com a homogeneidade da fase que está sofrendo o referido processo de transição. Em sistemas parcialmente miscíveis, é comum ocorrer a solubilidade das cadeias de uma fase na outra fase, o que pode ser acompanhado pelo alargamento do pico relativo à transição vítrea da fase na qual cadeias da outra fase estão solubilizadas.

2.3.2 Propriedades tensão-deformação

O comportamento mecânico de um material reflete a relação entre a sua resposta ou deformação a uma carga ou força que esteja sendo aplicada. Dentre os fatores a serem considerados incluem-se a natureza da carga aplicada e a duração da sua aplicação, bem como as condições ambientais.³⁸

Existem vários modos para deformar um polímero de forma estática, dentre eles destacam-se: a tração, a compressão, a flexão, o cisalhamento. O ensaio de tração é o mais usual. Os principais parâmetros que quantificam a resistência mecânica dos polímeros em ensaios tensão-deformação são: módulo de Young ou de elasticidade; tensão e deformação no escoamento para plástico; tensão máxima; tensão e deformação na ruptura para elastômeros, e a tenacidade.³⁹

As tensões em qualquer região da curva são calculadas através da razão entre a carga ou força e a área de seção transversal do corpo de prova. A tensão é definida como nominal quando a área utilizada para o cálculo de tensão é a inicial

(A₀). Por outro lado à tensão é definida como real se a área utilizada no cálculo for a área obtida no instante do registro da carga, ou seja, instantânea (A).³⁹

O alongamento ou deformação é medido pelo deslocamento que ocorre entre duas marcas de referência existentes no corpo de prova como resultado da aplicação de uma força. É, normalmente, expresso em percentagem da distância inicial entre as duas marcas.⁴⁰

As deformações no escoamento e na ruptura definem o poder de escoamento das moléculas poliméricas durante o estiramento. A deformação é calculada através da relação $e = \frac{\Delta l}{l_0}$, onde $\Delta l = l - l_0$, l é o comprimento da região útil do corpo de prova no instante da medida de deformação, e l_0 é o comprimento inicial da região útil. O valor de l pode ser obtido acompanhando-se o movimento da travessa ou, de forma mais precisa, por meio do uso de extensômetros, que podem estar próximo, mas não tocando a amostra (leitura óptica com infravermelho), ou fixado no próprio corpo de prova.³⁹

Diferente dos metais, a tensão na borracha não é linearmente proporcional à deformação; e o módulo, muitas vezes na linguagem usual, é a tensão a uma certa deformação (por exemplo, módulo a 100, módulo a 300, correspondem a tensão a 100% e 300% de deformação, respectivamente). Neste caso, ele não é uma razão nem uma constante, mas simplesmente as coordenadas de um ponto na curva tensão-deformação.⁴⁰

2.3.3 Dureza

A dureza é uma medida da resistência de um material a uma deformação plástica localizada (por exemplo, uma pequena impressão ou um risco). Os primeiros ensaios de dureza eram baseados em minerais naturais, com uma escala construída unicamente em função da habilidade de um material em riscar um outro mais macio.³⁸

Técnicas quantitativas para determinação da dureza foram desenvolvidas ao longo dos anos, nas quais um pequeno penetrador é forçado contra a superfície de um material a ser testado, sob condições controladas de carga e taxa de aplicação. Faz-se a medida da profundidade ou do tamanho da impressão resultante, a qual por sua vez é relacionada a um índice de dureza; quanto mais macio o material,

maior e mais profunda é a impressão e menor é o índice de dureza. As durezas medidas são apenas relativas (ao invés de absolutas), e deve-se tomar cuidado ao se comparar valores determinados segundo técnicas diferentes.³⁸

É importante enfatizar que os resultados deste teste dependem da espessura da borracha, a menos que esta seja muito maior que o tamanho da impressão resultante.

Os aparelhos mais comuns para determinação de dureza são os durômetros Shore A, calibrados numa escala arbitrária de 0 a 100. Neste tipo de durômetro existe uma agulha de formato cone truncado que sobressai da caixa do aparelho e é mantida na posição zero da escala, por ação de uma mola. Ao comprimi-lo contra o corpo de prova, a agulha tenderá a entrar na caixa, comprimindo a mola. Este movimento é transmitido ao ponteiro da escala, portanto quanto mais dura for a amostra, maior será a leitura na escala.

Os durômetros podem ser portáteis ou montados sobre uma base, permitindo desta maneira, leituras mais corretas.

O durômetro Shore D apresenta o mesmo princípio de funcionamento do durômetro shore A, porém a sua agulha é pontiaguda e é usado para composições com dureza acima de 90 shore A, portanto, para materiais mais duros. Quando a leitura no durômetro shore D for inferior a 20, deverá ser usado o durômetro Shore A.⁴⁰

2.3.4 Inchamento

Quando a interação do polímero com o solvente é limitada ao estágio de sorção do líquido pelo polímero, a dissolução espontânea do polímero não ocorre, ou seja, as cadeias poliméricas não se separam completamente umas das outras. Ocorre a formação de duas fases: a solução do líquido no polímero; e uma outra do solvente puro ou de uma solução bem diluída de polímero. Essas fases se encontram claramente separadas. Este processo pode ocorrer tanto em polímeros lineares como em polímeros reticulados.

Se o polímero é composto por uma rede tridimensional formada através de ligações químicas entre as cadeias poliméricas, estas cadeias não se separam independente da temperatura (abaixo da decomposição do polímero). Eles não se dissolvem e o processo de dissolução é limitado ao estágio de inchamento.³⁶

Assim, pode-se dizer que as borrachas vulcanizadas não mais se solubilizam, simplesmente absorvem solvente nos vazios da rede formada quando da vulcanização. Então, inchamento é uma dilatação tridimensional na qual a rede absorve solvente até atingir um grau de equilíbrio de inchamento no qual a energia livre decresce devido à mistura do solvente com as cadeias da rede e é contrabalançada com o incremento da energia livre devido ao estiramento das cadeias à medida que o solvente é absorvido pela rede.

Neste tipo de experimento, o material é colocado em um excesso de solvente, o qual é absorvido até que ocorra o estiramento das cadeias, prevenindo adicional absorção. Atingido o equilíbrio, a quantidade de solvente absorvido pelo reticulado não varia mais com o tempo, para uma determinada temperatura.²²

A quantidade de líquido absorvido por unidade de massa ou volume do polímero é denominada grau de inchamento. Se o grau de reticulação da amostra for pequeno, maior quantidade de solvente será absorvido porque os segmentos de cadeia que unem dois pontos de reticulação sucessivos são maiores. Aumentando-se a densidade de reticulação, a capacidade de absorção do líquido de baixa massa molecular diminui e, quando os segmentos são muito pequenos, o polímero perde completamente a capacidade de inchar.³⁶

2.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

Microscopia é a técnica que estuda a estrutura fina e morfologia de objetos através do uso de um microscópio. A aplicabilidade da microscopia em materiais poliméricos se deve ao fato que as estruturas presentes num polímero refletem as variáveis de processo a que o mesmo foi submetido e é importante, principalmente, porque as estruturas influenciam muito as propriedades físicas e mecânicas.⁴¹

Existem diferentes instrumentos microscópicos que são usados para análise de polímeros, destacando-se o microscópio de transmissão eletrônica, o microscópio eletrônico de varredura e o microscópio óptico. Contudo, o microscópio eletrônico de varredura tornou-se um dos instrumentos mais utilizados nos últimos 20 anos, em função da grande profundidade de foco, interpretação de imagem relativamente simples e fácil preparação de amostra, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) é a técnica preferida para visualizar detalhes da amostra com uma boa resolução.⁴²

O processo de formação de imagem num microscópio eletrônico de varredura consiste em um feixe eletrônico focado que é varrido pela superfície da amostra, em alto vácuo, enquanto um sinal detectado é apresentado como uma imagem de TV. A imagem é formada ponto a ponto, pela varredura do feixe que incide na amostra. No local onde o feixe eletrônico choca-se contra a superfície diferentes tipos de interações ocorrem incluindo-se a emissão de elétrons. Estes diferentes tipos de interações são esquematicamente apresentados na Figura 2.14. No caso da microscopia eletrônica de varredura, a detecção é feita com base em duas das várias interações, que são aquelas que envolvem elétrons secundários e retroespalhados.⁴³

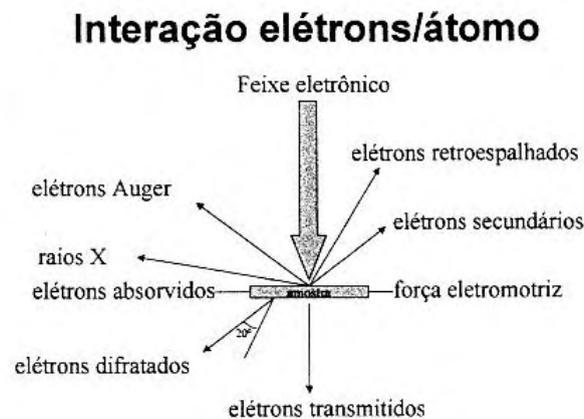


Figura 2.14. Diferentes tipos de interação que ocorrem quando o feixe eletrônico cruza a amostra no microscópio eletrônico de varredura.

Em termos simples, elétrons secundários são elétrons de baixa energia que são inelasticamente espalhados pelos elétrons na amostra, e elétrons retroespalhados são elétrons de alta energia que são elasticamente espalhados pelo núcleo atômico. Os elétrons secundários são responsáveis pelo contraste dependente das variações na topografia da superfície e os elétrons retroespalhados são responsáveis pelo contraste dependente das variações na constituição elemental.⁴³

Quando o material apresenta pouco contraste entre as duas estruturas, o mesmo é tratado através de técnicas específicas.⁴¹ Uma técnica que tem sido usada é a extração de uma das fases com um solvente. Há um ataque químico das moléculas e as mesmas são removidas. Os solventes mais utilizados nesta técnica

são ciclohexano, xileno e tolueno. Outra técnica que tem sido bastante usada é o método de contraste (manchamento químico). Os polímeros são similares na sua constituição elementar, contudo eles são bastante diferentes quimicamente. Sendo assim, é possível que uma fase reaja, preferencialmente, com uma substância química contendo um ou mais átomos pesados e desta forma produzir um contraste melhor. Existem várias substâncias para contraste químico de polímeros, entre elas: tetróxido de ósmio, ácido clorossulfônico, ácido tungstofosfórico. Entre estas, uma das mais utilizadas é o tetróxido de ósmio, que reage com ligações dupla carbono-carbono. Desde que o grau de insaturação em diferentes polímeros seja conhecido, é possível predizer qual apresentará maior contraste. A Figura 2.15 mostra a reação que ocorre entre o tetróxido de ósmio e as ligações dupla carbono-carbono.^{41,43}

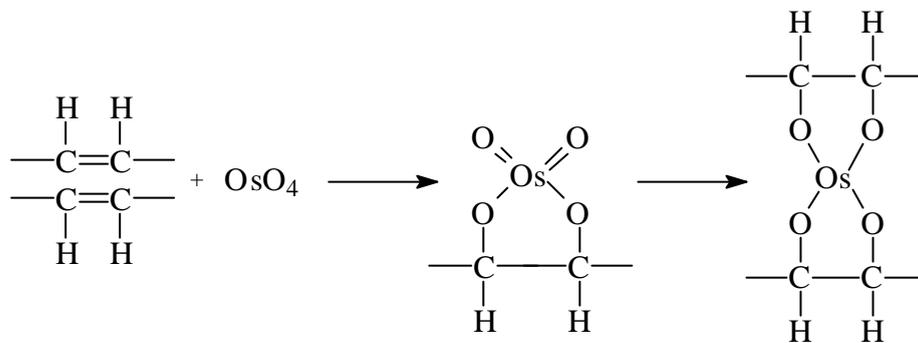


Figura 2.15. Manchamento químico com tetróxido de ósmio⁴³

A região manchada por tetróxido de ósmio, em função de sua densidade eletrônica maior, produzirá uma maior proporção de elétrons retroespalhados do que a região que contém menos ou nenhum tetróxido de ósmio. Assim, a região manchada aparecerá mais brilhante.⁴³

Análises de MEV realizadas em blendas de PP/EPDM e PP/PB mostram a eficiência do manchamento com tetróxido de ósmio para estes materiais, onde a fase mais brilhante é atribuída à fase elastomérica, pois esta apresenta as insaturações na sua cadeia principal (Figura 2.16).^{44,45}

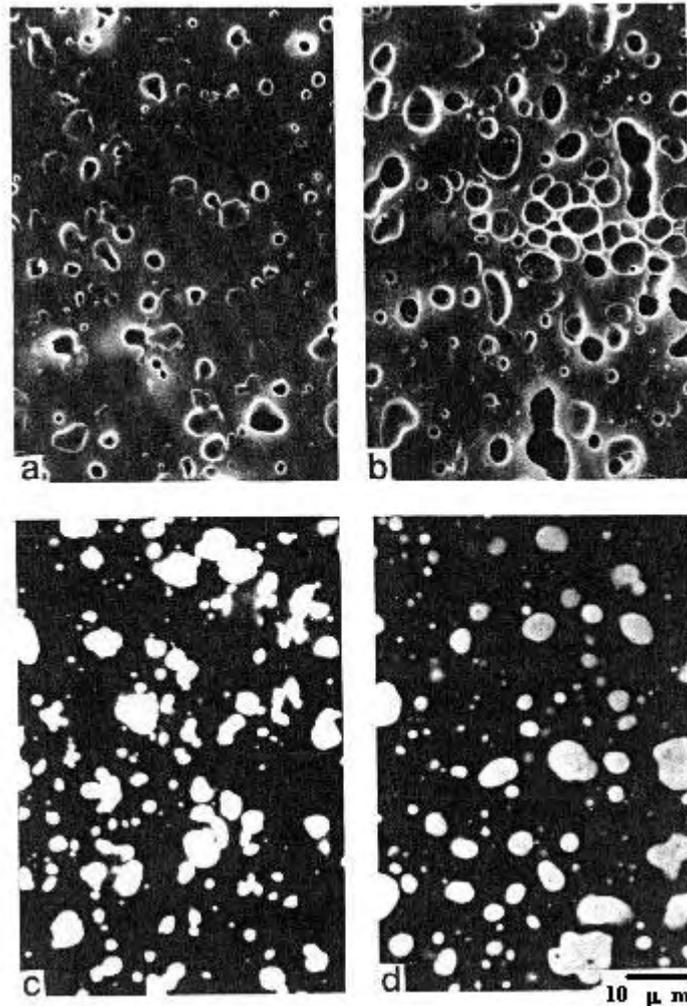


Figura 2.16. Micrografias de blends: (a) amostras PP/PB , (b) amostras PP/EPDM, obtidas por extração com ciclohexano; (c) amostras PP/PB, (d) amostras PP/EPDM, obtidas por manchamento com vapor de OsO_4 por 14 horas a temperatura ambiente.⁴⁴

2.4 BORRACHA SBR EPOXIDADA: OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

Comercialmente, existe apenas a borracha natural epoxidada (ENR), geralmente com graus de epoxidação 25 e 50%. Sendo assim, é necessário obter a borracha SBR epoxidada em escala de laboratório.

A epoxidação é um método para modificação química de polidienos que consiste na introdução de grupos epóxi na cadeia polimérica.⁴⁶

A epoxidação de elastômeros diênicos pode ser obtida pela ação de peróxidos na presença de catalisadores ou de perácidos, estes subdivididos, de maneira genérica, em de uso direto e os gerados “in situ”.⁴⁶

Esquemáticamente, a epoxidação a partir de perácido gerado “in situ” é obtida através de duas reações consecutivas como segue:

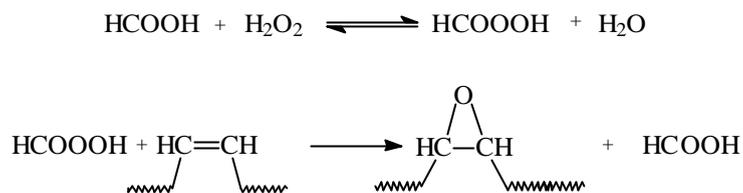


Figura 2.17. Esquema de reação de epoxidação com perácido gerado “in situ”.²²

A primeira etapa que consiste na formação do perácido pela reação de H_2O_2 com o ácido carboxílico, é lenta e endotérmica, e a segunda etapa, a epoxidação propriamente dita, é rápida e exotérmica.⁴⁷

Entre os diversos fatores que podem afetar a reação de epoxidação pode-se citar o agente de epoxidação, concentração de reagentes, temperatura, tempo de reação, solvente, viscosidade do meio reacional, microestrutura do polímero e natureza do polímero.²²

A epoxidação de borrachas SBR tem sido estudada por Jacobi et al.⁴⁸ A fração butadiênica de borrachas SBR pode ser epoxidada de maneira controlada pelo ácido perfórmico gerado “in situ”. Para as mesmas condições reacionais, o rendimento da reação depende da microestrutura da fração butadiênica, sendo tanto menor, quanto maior o percentual de unidades 1,2 presentes na borracha. Igualmente, o teor de estireno tem influência sobre o rendimento da reação de epoxidação.^{22,48}

O grau de epoxidação pode ser determinado por RMN de ^1H . No espectro de RMN de ^1H para a SBR não epoxidada (anexo 1 (a)), ocorrem picos de interesse: a) na região de 6,85-7,30 ppm referentes aos cinco hidrogênios do anel benzênico da parte estirênica do polímero; b) em 5,35 ppm relativo a dois hidrogênios *cis* e *trans* e um hidrogênio vinílico da fração butadiênica e c) em 4,90 ppm referente a dois hidrogênios metilênicos vinílicos.

Durante a reação de epoxidação há uma redução das áreas referentes aos hidrogênios *cis-trans* e vinílicos é o simultâneo surgimento de sinais referente aos hidrogênios metínicos dos grupos epóxidos em 2,70 ppm e 2,50 ppm, anexo 1(b).

Nas borrachas não epoxidadas ocorre, ainda, um sinal em 2,48 ppm atribuído ao hidrogênio metínico das unidades estirênicas do copolímero, e portanto, com

área correspondendo a um quinto da área formada pelos hidrogênios aromáticos. Para o cálculo do percentual de epoxidação, esta área é subtraída da área referente aos hidrogênios do anel epóxido porque ocorre uma sobreposição.

O cálculo genérico do percentual de epoxidação é dado sempre em relação a área correspondente a um único hidrogênio para cada uma das estruturas citadas (tabela I) e a fórmula correspondente é dada por:

$$\% \text{ epox} = \frac{A_{\text{epox}} - A_{1\text{Hest}}}{(A_{\text{epox}} - A_{1\text{Hest}}) + A_{1,4} + A_{1,2}} \times 100$$

Tabela I. Quadro resumo para o cálculo do percentual de epoxidação

Itens do anexo 1(a) e (b)	ppm	Tipo de H	Nº de H	Área unitária
A	7,30-6,85	estirênico	5	$A_A/5$
B	5,35	2 H cis/trans 1 H vinílico	3	$A_B = 2H_{1,4} + 1 H_{1,2}$
C	4,90	vinílico	2	$A_C/2$
D	2,48	metínico (estireno)	1	$A_A/5$
E	2,70 e 2,50	metínico (epóxido)	2	$A_E/2$

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 EQUIPAMENTOS

Para a realização deste trabalho experimental os seguintes equipamentos foram utilizados:

- Reômetro de torque Haake Polylab, com módulo misturador interno fechado de capacidade total de 69 cm³, acoplado a um microcomputador munido do Polylab Monitor Software em MS-Windows;
- Balança analítica Sartorius Modelo 1801-MP8 com precisão de 0,0001 g;
- Misturador aberto de dois rolos modelo de laboratório (empresa Bins);
- Máquina de ensaios Emic, equipada com célula de carga de 50 a 500 N;
- Prensa Carver modelo G 30H – 12 – ASTM;
- Analisador térmico mecânico dinâmico PL-DMTA MKII (Polymer Laboratories);
- Reator Büchiglasuster bmd 300 com capacidade 2L;
- Durômetro Teclock shore A;
- Microscópio Eletrônico de Varredura modelo JEOL JSM – 5800, do Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (CEM/ UFRGS).

3.2 POLÍMEROS, REAGENTES E SOLVENTES

3.2.1 Polímeros

Neste trabalho, as características dos materiais poliméricos utilizados, copolímeros aleatórios de poli(estireno-co-butadieno) (SBR), polipropileno (PP), polietileno de baixa densidade (PEBD), borracha trans-poliocetileno (Vestenamer 8012), estão apresentadas na Tabela II. A borracha SBR VSL 2525-0 (fornecida pela empresa Bayer A.G) é obtida em solução e a borracha SBR 1502 (fornecida pela Petroflex S.A) em emulsão, ambas possuem um teor de 25% em massa de estireno.

Todos os polímeros são amostras comerciais e as características são dados do fabricante.

As borrachas SBR em solução são sintetizadas a partir de iniciadores aniônicos, organo-lítio ⁴⁹, cuja síntese possibilita uma variação nas proporções estireno/butadieno, microestrutura, polidispersão e controle no grau de ramificação. Desta forma, a VSL 2525 é um copolímero linear e tem uma distribuição de massa molecular estreita. A borracha SBR 1502 é obtida por polimerização em emulsão a frio (no máximo 10^o C), a partir dos emulsificantes sabões graxos e resinosos, coagulados em sistema sal-ácido ⁵⁰.

O polipropileno H 301 é um homopolímero de médio índice de fluidez e o polipropileno H 603 é um homopolímero de baixo índice de fluidez (ambos fornecidos pela Braskem).

O monômero que dá origem ao Vestenamer é o cicloocteno, que é sintetizado a partir do 1,3-butadieno via 1,5- ciclooctadieno. O cicloocteno é polimerizado a transpolioctileno (TOR) numa reação que produz macromoléculas lineares e cíclicas⁵¹.

Tabela II. Caracterização dos polímeros utilizados.

Material	Nome científico	Densidade (g/cm ³)	Viscosidade (ML(1+4) 100°C)	Mw (g/mol)	Índice de fluidez (g/10 min)	Tg (°C)
SBR 1502 ^a	Poli(estireno-co-butadieno) (emulsão)	0,94	52	306.000	-	- 58
VSL 2525 ^b	Poli(estireno-co-butadieno) (solução)	0,93	56	206.600	-	- 50
PP H 301 ^c	polipropileno	0,905	-	199.200	10	
PP H 603 ^c	polipropileno	0,905	-		1,5	
PEBD ^d	Polietileno de baixa densidade	0,923	-	188.100	0,25	- 85
Vestenamer 8012 ^e	transpolioctileno	0,91	<10	90.000	-	- 65

^a Petroflex; ^b Bayer; ^c Braskem; ^d Petroquímica Triunfo; ^e Degussa.

3.2.2 Reagentes e Solventes

- 1,1'- (metileno-di-4,1-fenileno)bismaleimida 95% (BMI) – Acrós Organics
- Peróxido de dicumila (DCP) comercial
- plastificante di-octil-ftalato (DOP) comercial
- plastificante aromático, Flex Bor 137 comercial
- ciclohexano P.A - Nuclear
- Tetrahidrofurano (THF) P.A - Merck
- Óleo IRM 903
- Tetróxido de ósmio 2% - Sigma

3.3 EPOXIDAÇÃO

3.3.1 Procedimento experimental

A metodologia utilizada para a epoxidação da borracha SBR está descrita detalhadamente na literatura ^{22,48} e é similar a aplicada por Gnecco e colaboradores na epoxidação da borracha natural de baixa massa molecular (84000 g / mol)⁴⁷.

As quantidades de solução de peróxido de hidrogênio 30% e ácido fórmico 98%, tendo por base as proporções em mol H_2O_2 / C=C / HCOOH 3 / 2 / 1, foram calculadas em função da massa de SBR submetida à epoxidação, previamente dissolvida em tolueno (7,5% em massa/volume).

Como a borracha em estudo era SBR, a proporção dos reagentes teve por base de cálculo a fração butadiênica presente no polímero, que era de 75% em massa.

Um reator Büchiglasuster bmd 300 com capacidade para 2L foi carregado com uma quantidade determinada de SBR dissolvida em tolueno e quantidade determinada de ácido fórmico. A mistura foi aquecida até 50°C, sob agitação. O funil dosador foi carregado com a solução de peróxido de hidrogênio, que foi adicionada gota a gota à mistura tão logo esta atingiu 50°C. Esta temperatura foi mantida até o final da reação.

Atingido o tempo reacional, solução de carbonato de sódio 5% foi adicionada até completa neutralização do ácido. A camada aquosa foi separada da fase orgânica em funil de decantação. Sucessivas lavagens com água destilada foram realizadas para arrastar os resíduos decorrentes da neutralização e dos peróxidos.

Esta operação foi repetida até que a concentração de peróxidos fosse desprezível. A concentração do peróxido foi determinada pelo indicador Quantofix®.

A solução polimérica foi coagulada em etanol comercial. O polímero foi seco sob vácuo até atingir peso constante e armazenado sob refrigeração.

3.3.2 Determinação do Grau de epoxidação- Ressonância Magnética Nuclear - RMN

Os espectros de RMN de ^1H foram obtidos em clorofórmio deuterado, CDCl_3 , e em tetracloreto de carbono, CCl_4 . Nos espectros obtidos em tetracloreto de carbono, um capilar contendo água deuterada (D_2O) foi utilizado como referência.

A concentração das soluções para análise foi de 16 mg/ mL de solvente. As medidas foram realizadas no espectrômetro multinuclear Varian VXR-200, na temperatura de 20°C . O número de aquisições foi 512, com intervalo de tempo de aquisição de 2 segundos.

3.4 OBTENÇÃO DOS TPVS

3.4.1 Composição dos TPVs

Os componentes da mistura foram pesados nas proporções adequadas para um volume total da câmara de mistura de 69 cm^3 e um fator de enchimento da câmara de 75%, ocupando-se na realidade um volume de 52 cm^3 .

Inicialmente, foi utilizada uma única composição PP/SBR (Tabela III) a fim de determinarem-se as melhores condições de mistura quanto a velocidade dos rotores, temperatura e tempo de homogeneização dos componentes.

Tabela III: Composição da mistura PP/SBR para obtenção das melhores condições de mistura.

Material	% em massa	phr
PP	40	66,7
SBR 1502	60	100
BMI		3,0
DCP		0,3

Após definição das melhores condições de mistura, foram preparadas diferentes composições a fim de analisar-se a influência do processo de obtenção da SBR, da composição PP/SBR, do teor de BMI, do grau de epoxidação, da presença de agente compatibilizante, de plastificante e do tipo de termoplástico.

A Tabela IV registra a composição das amostras com a borracha SBR não epoxidada e a Tabela V apresenta as amostras preparadas a partir da borracha epoxidada (EpSBR).

Tabela IV: Composição das misturas dos TPVs PP/SBR em % em massa e em phr, SBR não epoxidada (0,3 phr DCP)

Amostra	% em massa				phr		
	PP	PEBD	Estireno	- butadieno	BMI	DOP	Flex Bor 137
			SBR 1502	VSL2525-0			
ST8b01	20		80		3,0		
ST7b02	30		70		3,0		
ST6b03	40		60		3,0		
ST5b04	50		50		3,0		
ST4b05	60		40		3,0		
ST6b06	40			60	3,0		
ST6b07	40			60	5,0		
ST6b08	40		60		5,0		
ST6b09 ^b	40		51		3,0		
ST6b10	40		60		3,0	10	
ST6b11	40		60		3,0	30	
ST6b12	40		60		3,0	50	
ST6b13	40		60		3,0	50 ^a	
ST6b14	30		70		3,0	50	
ST6b15	40		60		3,0		30
ST6b16	40		60		3,0		50
ST6b17		40	60		3,0		

^a Adicionado na forma de blenda com a borracha, preparada previamente a 70°C, 75rpm e 6 minutos de mistura.

^b 9% em massa de vestenamer.

Tabela V: Composição das misturas dos TPVs PP/EpSBR em % em massa, contendo borracha epoxidada(40% em massa de PP, BMI/DCP – 3,0/0,3 phr)

Amostra	% em massa				
	EpSBR			SBR1502	Vestenamer
	20 ^a	40 ^a	70 ^a		
SET6b01		30		30	
SET6b02		30 ^b		30	
SET6b03	60 ^b				
SET6b04		60 ^b			
SET6b05		25,5 ^{b,c}		25,5	9
SET6b06		60 ^d			
SET6b07			60 ^c		
SET6b08		51 ^{c,d}			9
SET6b09			51 ^{c,d}		9
SET6b10	60 ^{c,d}				
SET6b11	51 ^{c,d}				9

^a Grau de epoxidação da EpSBR

^b Borracha mastigada previamente na câmara de mistura a 50°C, 75 rpm e tempo de 2 minutos.

^c Blenda SBR + vestenamer preparada previamente em câmara de mistura a 70°C, 75 rpm, 2 minutos.

^d Borracha mastigada previamente no cilindro.

Também foi preparada uma composição de referência com a SBR 1502 (SBR/BMI), cuja formulação segue na Tabela VI.

Tabela VI: Composição da amostra de referência para borracha SBR 1502.

Material	% de massa	phr
Borracha	100	100
BMI		3,0
DCP		0,3

3.4.2 Preparação dos TPVs: procedimento experimental

As amostras foram preparadas em um misturador fechado acoplado a um reômetro de torque Haake Polylab (item 3.1), a uma temperatura de 180°C.

Foram preparados TPVs em diferentes condições, todos com a mesma formulação (tabela III), temperatura de 180°C e a mesma ordem de adição dos componentes, qual seja: PP, borracha, BMI e DCP. Variou-se a velocidade dos rotores e o tempo de mastigação da borracha, mantendo-se as demais variáveis constantes (Tabelas VII e VIII). A Figura 3.1 mostra um exemplo típico de uma curva torque x tempo para a obtenção de um TPV PP/SBR.

Tabela VII: Condições de mistura para obtenção de TPVs nas composições PP/SBR 1502, 40/60 em massa.

Amostra	Velocidade do rotor (rpm)	Tempo de mastigação da borracha (min)
1	75	2*
2	75	4
3	75	2
4	85	2
5	95	2

*Mastigada previamente no misturador interno a 70°C, 2 minutos e 75 rpm.

Tabela VIII: Tempo de homogeneização dos demais componentes da mistura PP/SBR 1502.

Componente	Tempo (min)
PP	4
BMI	1
DCP	2

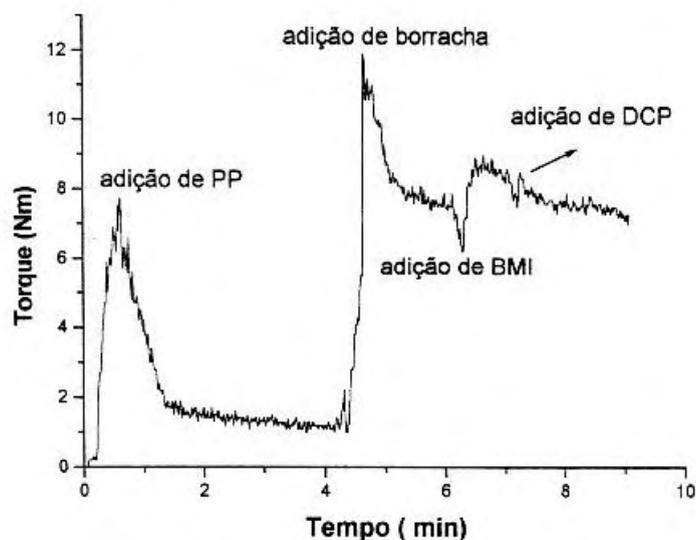


Figura 3.1. Curva torque x tempo característica para obtenção de TPV PP/SBR 1502, composição 40/60 em massa, temperatura de 180°C, 75 rpm.

Após obtenção das misturas, estas foram prensadas em uma prensa Carver modelo G 30H-12 ASTM por 4 minutos a 190°C e resfriadas até 100°C, sob pressão, para moldagem da placa.

3.5 ENSAIOS REALIZADOS PARA CARACTERIZAÇÃO DOS TPVS

3.5.1 Ensaios Mecânicos

3.5.1.1 Ensaios tensão-deformação

As propriedades mecânicas foram avaliadas por ensaios de tensão-deformação numa máquina EMIC modelo DL 5000/10000, munida de célula de carga de 500 N, acoplada a um microcomputador contendo o programa TESC. As amostras foram submetidas à tração até a ruptura na máquina de ensaios. O ensaio foi realizado em amostras cortadas segundo o formato padrão ASTM D412 (Figura 3.2a) e fixadas com auxílio de garras pneumáticas na máquina de ensaios (Figura 3.2b). Para todas as amostras 5 corpos de prova foram ensaiados e a partir da análise dos dados obtém-se a média dos valores de tensão e deformação na

ruptura. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente, na velocidade de deformação 50 mm/min.

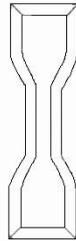


Figura 3.2(a)

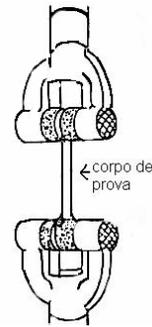


Figura 3.2(b)

Figura 3.2. (a) – Modelo de cunho de corte para a retirada dos corpos de prova para ensaios tensão-deformação.

Figura 3.2. (b) – Representação das garras fixadoras da máquina de ensaios tensão-deformação.

3.5.1.2 Análise térmica mecânica dinâmica (DMTA)

A partir dos ensaios mecânicos dinâmicos foram determinados os módulos de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e a tangente delta ($\tan \delta$). Os experimentos foram realizados em um analisador térmico mecânico dinâmico PL-DMTA MK II, da Polymer Laboratories, que possibilita ensaios nos modos flexão, alongação e cisalhamento.

As medidas deste trabalho foram realizadas no modo flexão simples, na frequência de 1 Hz. A velocidade de aquecimento foi de 2°C/minuto no intervalo de temperatura de -120°C a 200°C.

3.5.2 Inchamento

As medidas de inchamento (Q) foram realizadas nos solventes THF, ciclohexano e no óleo IRM 903, segundo norma ASTM D 471. As amostras inicialmente pesadas foram imersas nos solventes citados; deixadas por dois dias à

temperatura ambiente e 24 horas num banho termostatzado a 30°C. Após foram retiradas dos frascos e pesadas novamente.

Para a obtenção do grau de inchamento foram realizados 3 medidas de cada amostra. O grau de inchamento é determinado pela relação

$$Q = \frac{\text{massa do solvente absorvida}}{\text{massa do TPV seco}}$$

Para a obtenção do grau de inchamento em óleo, as amostras inicialmente pesadas foram imersas no óleo; deixadas por 92 horas a 70°C em estufa. Após foram retiradas dos frascos, limpas e pesadas novamente. O grau de inchamento é determinado pela relação

$$Q = \frac{\text{massa do óleo absorvida}}{\text{massa do TPV seco}}$$

3.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a análise de MEV, as amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido e submetidas ao vapor de tetróxido de ósmio 2% por 44 horas, a temperatura ambiente, para maior contraste das fases. Em seguida, as amostras foram cobertas com uma fina camada de ouro e examinadas, por imagem de elétrons secundários (SEI) e elétrons retroespalhados (BEI), em um microscópio de varredura modelo JEOL JSM – 5800, do Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (CEM/UFRGS).

3.5.4 Dureza

A dureza, medida de resistência oposta à penetração de uma superfície, foi obtida segundo norma DIN 53505. Os corpos de prova são formados pelo empilhamento de 3 placas com 20 mm de largura, 20 mm de comprimento e 2 mm de espessura cada. A leitura da dureza, em escala shore A, é feita 3 segundos após o aparelho ser comprimido contra a amostra. Foram feitas 3 determinações de leitura em cada amostra.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como já mencionado anteriormente, e amplamente descrito na literatura^{5,12,30}, as propriedades finais dos elastômeros termoplásticos vulcanizados (TPVs) dependem de sua morfologia, a qual é definida durante a obtenção do TPV e é influenciada pelas condições de mistura. Para cada sistema plástico/borracha, necessita-se definir as melhores condições de obtenção e relacioná-las com a morfologia e propriedades finais do TPV.

4.1 DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES DE MISTURA PARA OS TPVs PP/SBR

Para a definição das melhores condições de mistura para obtenção de TPVs, a partir do sistema PP/SBR, vários testes foram realizados, mantendo-se constante a proporção e a temperatura da câmara de mistura em 180°C, variando-se, principalmente, o tempo de mastigação da borracha SBR 1502 e a velocidade dos rotores do reômetro, conforme descrito na tabela VI, item 3.5.

As Figuras 4.1 A e B mostram as curvas torque x tempo e temperatura x tempo, respectivamente, registradas na obtenção dos TPVs PP/SBR 40/60. Neste procedimento, com a câmara de mistura a 180°C, no tempo zero, adiciona-se o PP, o qual funde e faz com que o torque caia a praticamente zero. A homogeneização do PP é feita entre zero e 4 minutos. Aos 4 minutos, adiciona-se a borracha, que faz com que ocorra um aumento imediato do torque e uma diminuição da temperatura, devido à abertura da câmara de mistura e a adição da borracha a temperatura ambiente. Após a incorporação da borracha, é adicionado o agente de cura BMI, e finalmente, adiciona-se o DCP. Após a homogeneização da borracha, o torque não sofre alterações significativas e a temperatura aumenta continuamente, devido ao atrito que existe entre os componentes e os rotores da câmara de mistura e a reação de cura. As amostras 1, 2 e 3 foram obtidas com uma velocidade de rotor de 75 rpm, variando-se o tempo de homogeneização da borracha. As amostras 4 e 5 foram obtidas a uma velocidade de rotor de 85 e 95 rpm, respectivamente.

Na Figura 4.1A, que mostra as curvas torque x tempo, observa-se que na amostra 2, com o tempo de mastigação da borracha de 4 minutos, o torque continua caindo, o que pode ser interpretado como o início da degradação da borracha SBR. Na Figura 4.1B, que mostra as curvas temperatura x tempo para as mesmas amostras,

observa-se que o cisalhamento do PP (entre zero e 4 minutos) provoca um aumento na temperatura do sistema. No momento que a câmara de mistura é aberta para adição da borracha há um decréscimo da temperatura, porém logo em seguida, à medida que são incorporados os demais componentes, a temperatura aumenta continuamente. O comportamento da temperatura é semelhante para todas as amostras.

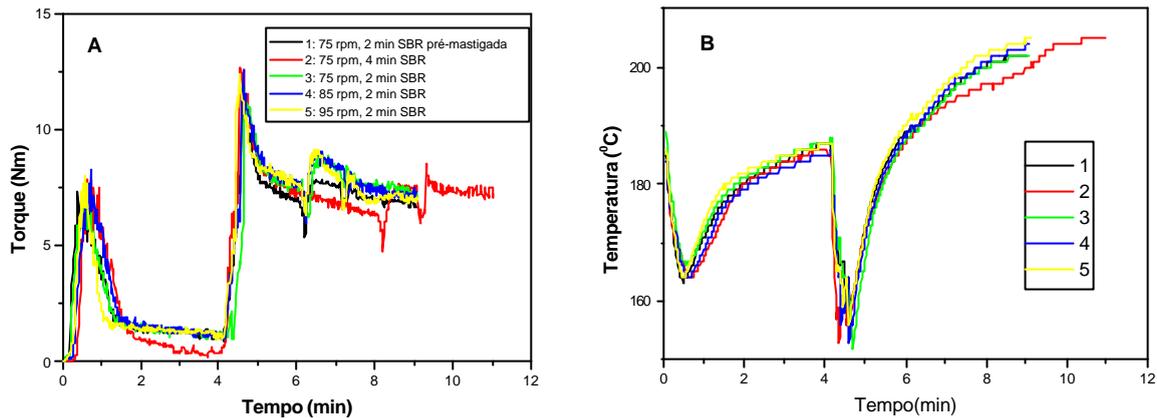


Figura 4.1A. curvas torque x tempo para TPVs PP/SBR 40/60.

Figura 4.1B. curvas temperatura x tempo para TPVs PP/SBR 40/60.

Aos dez minutos, as amostras são removidas da câmara de mistura e prensadas entre duas placas a 190°C, após 4 minutos são resfriadas parcialmente na prensa a 100°C. Em seguida, a amostra é retirada e obtém-se uma chapa homogênea de TPV. Destas chapas, mediante corte apropriado, são obtidos corpos de prova, que são submetidos a ensaios de tensão-deformação. A Figura 4.2 apresenta as curvas tensão-deformação registradas a partir das amostras 1, 2, 3, 4 e 5. Observa-se que os maiores valores de tensão e deformação percentual são registrados para a amostra 3, cujas condições de mistura foram velocidade de rotor 75 rpm e tempo de homogeneização (mastigação) da borracha de 2 minutos. A homogeneização prévia da borracha (amostra 1) provocou uma diminuição nos valores de tensão e deformação percentual na ruptura. Observa-se que o tempo de homogeneização da borracha e o aumento na velocidade dos rotores provocaram uma diminuição nos valores de tensão-deformação na ruptura. Sendo assim, definiu-se a velocidade de rotor 75 rpm e o tempo de homogeneização da borracha de 2

minutos, sem mastigação prévia da mesma, como as condições adotadas para as demais misturas.

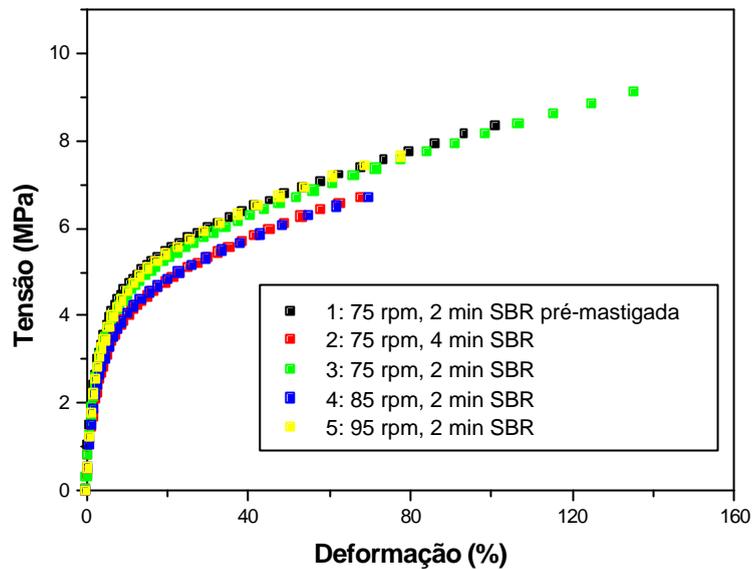


Figura 4.2. Curvas tensão-deformação obtidas na determinação das melhores condições de mistura para TPVs PP/SBR 40/60.

Com a finalidade de se relacionar a morfologia com as propriedades finais (comportamento frente à tensão), as amostras 2 (75 rpm, 4 min SBR) e 3 (75 rpm, 2 min SBR) foram submetidas a análise de MEV.

As Figuras 4.3 A e B apresentam respectivamente as micrografias das amostras 2 e 3. Pelo MEV, observa-se nitidamente, a presença de duas fases, uma contínua e outra descontínua, com domínios mais ou menos esféricos. Na Figura 4.3A (amostra 2), observa-se domínios maiores e coalescência dos mesmos. Já a Figura 4.3B (amostra 3), apresenta domínios esféricos de menor diâmetro e distribuídos mais homogeneamente no sistema. Este resultado vem ao encontro do que tem sido observado e descrito para sistemas PP/EPDM⁵, onde menores domínios da fase dispersa, resultam em maiores valores de tensão e deformação de ruptura.

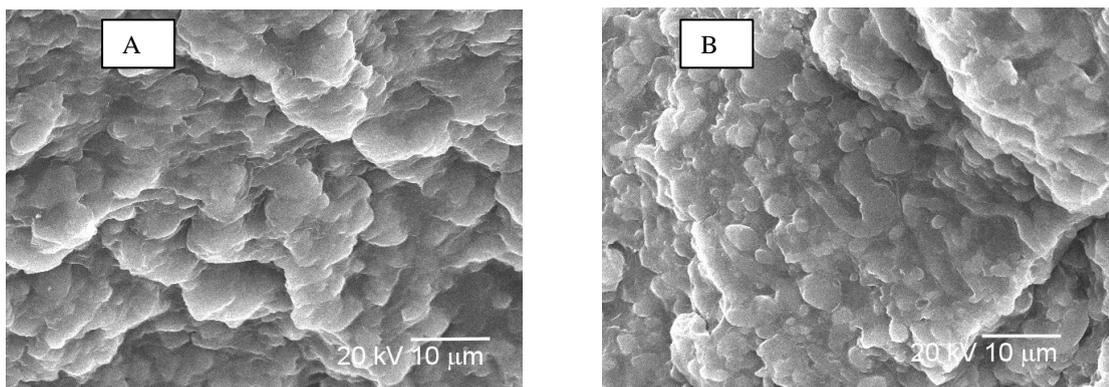


Figura 4.3. Micrografias MEV/SEI dos TPVs obtidos em diferentes condições de mistura : A – 75 rpm, 4 min SBR (amostra 2); B – 75 rpm, 2 min SBR (amostra 3); aumento 2000x.

Após definição do tempo de mastigação da borracha e da velocidade do rotor, outros parâmetros também foram variados com a finalidade de avaliar-se a sua influência. A ordem de adição dos componentes foi invertida, bem como o tempo de homogeneização do PP foi variado. A Tabela IX apresenta a ordem e o tempo de homogeneização do PP em cada amostra.

Tabela K. Ordem de adição e tempo de homogeneização do PP na obtenção de TPVs PP/SBR 40/60.

Amostra	Ordem e tempo de homogeneização do PP
A	2 minutos de homogeneização para PP seguido da adição da borracha.
B	4 minutos de homogeneização para PP seguido da adição da borracha.
C	Adição da borracha no tempo zero e adição do PP aos 2 minutos, seguido de 4 minutos de homogeneização do PP.
D	Adição da borracha no tempo zero e adição do PP aos 2 minutos, seguido de 6 minutos de homogeneização do PP.
E	Adição da borracha e PP juntos, misturados durante 7 minutos.

A Figura 4.4 apresenta as curvas torque x tempo registradas durante a obtenção das amostras descritas na tabela IX. Observa-se que nas curvas A e B, nas quais o PP foi adicionado no início da mistura, o torque correspondente à

incorporação de cada componente apresenta valores similares. Para as amostras C e D, nas quais a borracha foi adicionada no início da mistura, os valores iniciais de torque também são similares. Na amostra E, cuja adição dos polímeros ocorreu simultaneamente, o torque atingiu o valor máximo no tempo de 1 minuto diminuindo e atingindo valores um pouco menores no tempo de 6 minutos. Após a adição do agente de cura, para todas as amostras, observa-se novamente um aumento do torque.

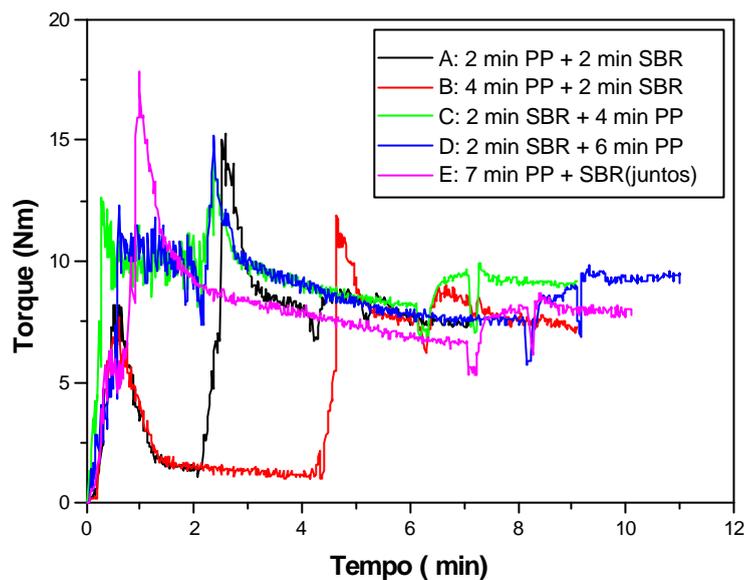


Figura 4.4. Curvas torque x tempo obtidas para a variação na ordem e tempo de incorporação do PP nos TPVs PP/SBR 40/60.

A Figura 4.5 apresenta as curvas tensão-deformação obtidas para as amostras da tabela IX. Ao analisar-se a figura observa-se que a amostra A (2 min PP) apresentou os maiores valores de tensão, contudo baixa deformação. Em um balanço tensão-deformação é a amostra B (4 min PP), que novamente se destacou. A adição da borracha no tempo zero não se mostrou vantajosa e a adição concomitante de PP e SBR foi a que apresentou os piores resultados em termos de tensão e deformação na ruptura. Pode-se dizer que o menor valor de torque após adição do sistema de cura nesta mistura está associado a um menor cisalhamento, que resulta em menores valores de tensão-deformação. Estes resultados mostram

que, como descrito na literatura ¹⁸, as propriedades mecânicas dependem fortemente das condições de mistura.

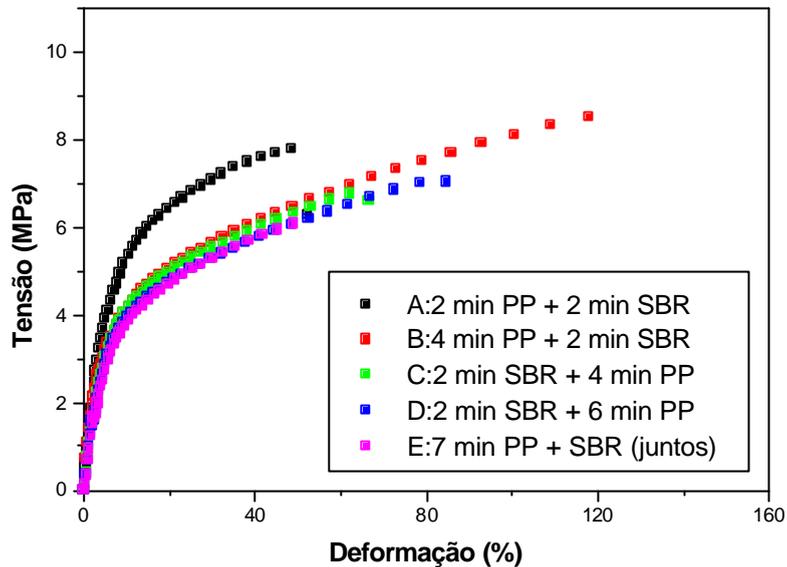


Figura 4.5 Curvas tensão-deformação obtidas a partir da variação da ordem e tempo de incorporação do PP nos TPVs PP/SBR 40/60.

As Figuras 4.6 A e B mostram as micrografias obtidas em MEV por imagem de elétrons retroespalhados das amostras B (4 minutos de homogeneização do PP + 2 minutos para SBR) e E (adição de PP e SBR conjuntamente). Pode-se observar que a amostra E (Figura 4.6 b) apresenta uma fração significativa de pequenos domínios, porém boa parte apresenta-se em domínios maiores. Esta heterogeneidade bem como a degradação da borracha, por ter ficado mais tempo dentro do misturador podem ser responsáveis pelas propriedades mecânicas finais inferiores, o que pode justificar sua menor resistência à deformação.

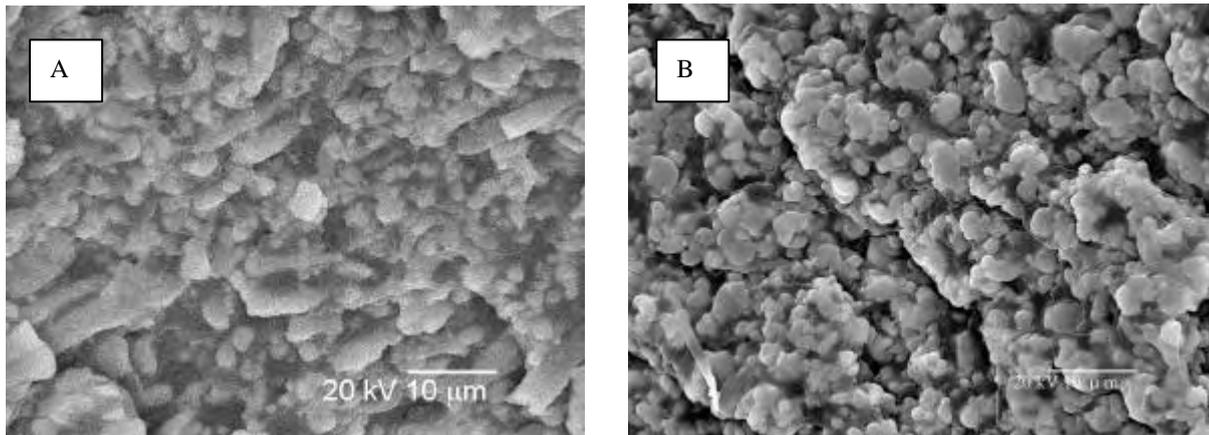


Figura 4.6 Micrografias MEV/BEI dos TPVs obtidos em diferentes condições de mistura- 4.6A: 4min PP + 2 min SBR; 4.6B: 7 min PP + SBR juntos; aumento 2000x.

A adição do PP no início da mistura resulta em valores de tensão e deformação maiores e o tempo de incorporação do PP de 4 minutos é o que se apresenta melhor em deformação percentual de ruptura; sendo assim, semelhante aos TPVs PP/EPDM descritos na literatura ^{19, 29}, onde o PP é homogeneizado por 4 minutos, seguindo-se com a adição do elastômero. Com base nestes resultados, a condição básica definida para a obtenção dos demais TPVs PP/SBR deste trabalho foi a seguinte: PP adicionado no início da mistura, homogeneizado por 4 minutos, seguido da adição da borracha, homogeneizada durante 2 minutos e adição do sistema de cura no final. A homogeneidade de uma amostra se reflete na concordância dos resultados quando diferentes corpos de prova de uma mesma amostra são testados. Ao se analisar amostras poliméricas por tensão-deformação, sempre são analisados 5 corpos de prova, pois além das variáveis microscópicas, também variáveis macroscópicas podem interferir nos resultados finais. Dentre as variáveis macroscópicas pode-se citar problemas no corpo de prova, defeitos na obtenção da placa (moldagem), bem como problemas na fixação das amostras nas garras do equipamento. A Figura 4.7 mostra as curvas tensão-deformação obtidas para cada um dos 5 corpos de prova da amostra preparada a partir da condição de mistura padrão utilizada como condição básica para obtenção dos TPVs. Para o tratamento dos dados, que consiste na determinação da curva média, são excluídas as duas curvas que mais se afastam em termos de tensão e deformação. A Tabela X apresenta os valores de tensão máxima e alongamento de ruptura para todos os

corpos de prova. Para determinação da média e desvio padrão nesta tabela foram descartados os valores da amostra 5, pois é importante salientar que o tipo de equipamento usado na preparação dos corpos de prova pode causar algumas imperfeições no corpo de prova causando a ruptura antes do que seria previsto.

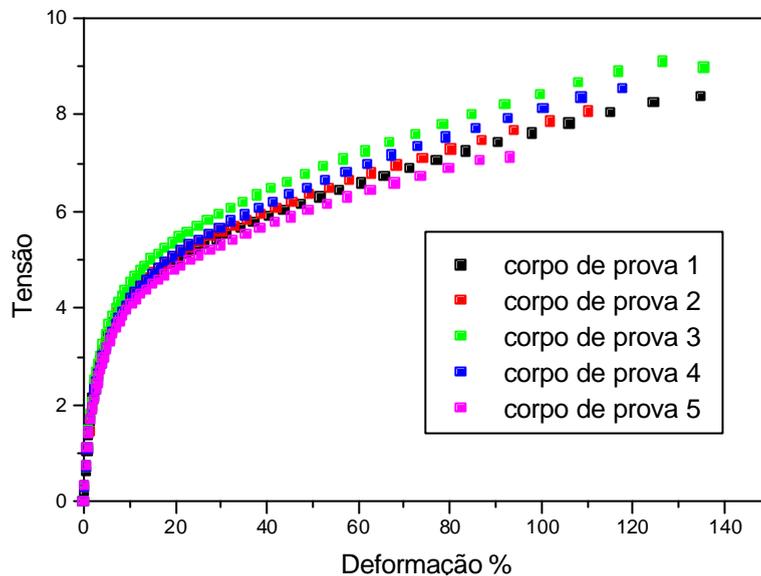


Figura 4.7. Curvas tensão-deformação obtidas para os corpos de prova da amostra preparada a partir da condição de mistura utilizada como condição básica para obtenção dos TPVs.

Tabela X. Valores de tensão e alongamento na ruptura para os corpos de prova da amostra preparada a partir da condição de mistura básica (75 rpm, temperatura 180°C) para obtenção dos TPVs.

	Tensão (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
Amostra 1	8,4	134
Amostra 2	8,2	118
Amostra 3	9,2	133
Amostra 4	8,5	118
Amostra 5	7,2	92
Média*	8,6	126
Desvio Padrão*	0,4	9,0

* Os valores da amostra 5 foram descartados para os cálculos de média e desvio padrão.

4.2 PROPRIEDADES DOS TPVS COMPARADO AOS COMPONENTES PUROS

4.2.1 Comportamento mecânico

4.2.1.1 Comportamento tensão-deformação

Os TPVs são materiais que apresentam propriedades mecânicas intermediárias entre as de um plástico e uma borracha. Os plásticos geralmente apresentam valores mais altos para o módulo elástico e baixa deformabilidade não reversível, enquanto as borrachas apresentam maiores valores de deformação percentual e valores menores de módulo.

A Figura 4.8 apresenta as curvas de tensão-deformação para os componentes puros (SBR 1502, SBR VSL 2525, PP, Vestenamer) e para um TPV (PP / SBR) na composição em massa 40/60. A quantidade de agente de cura usada para reticulação das borrachas puras foi igual a utilizada para reticular a borracha no TPV, 3 phr de BMI. É possível perceber que o TPV apresenta propriedades tensão-deformação intermediárias aos valores encontrados para o PP puro e borrachas puras. Também se pode observar que a borracha SBR é um material que apresenta baixos valores de tensão e deformação percentual de ruptura, comparado a outros elastômeros, o que se reflete também nos resultados do TPV. A borracha transpolioctileno (vestenamer) é um polímero elastomérico com baixo peso molecular, pode-se observar que seu comportamento tensão-deformação é similar às borrachas SBR.

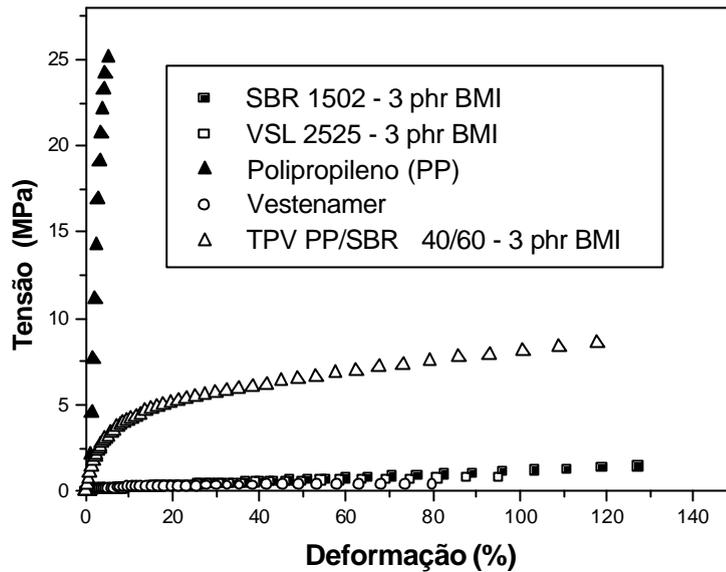


Figura 4.8: Curvas tensão-deformação dos componentes puros em relação ao TPV PP/SBR 40/60.

4.2.1.2 Comportamento mecânico dinâmico

Os ensaios mecânicos dinâmicos fornecem o módulo de armazenamento, o módulo de perda e a $\tan \delta$ em função da temperatura e/ou da frequência. A DMTA permite determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) e verificar a ocorrência de transições secundárias.

As Figuras 4.9 e 4.10 apresentam resultados das medidas mecânicas dinâmicas realizadas com borracha SBR 1502 reticulada com 3 phr de BMI, com o polipropileno (PP) puro e com TPV PP/SBR 40/60-3 phr BMI.

Na Figura 4.9 podem-se observar as curvas de módulo de armazenamento (E') e módulo de perda (E'') de cada material. Nas curvas do módulo de armazenamento do PP e do TPV observa-se uma diminuição acentuada do módulo entre 163 e 168°C, atribuída à fusão das regiões cristalinas. Nesta região de temperatura também foi observada a fusão nos traços de DSC (anexos 2 e 3). Segundo Aklonis³⁵, abaixo da T_m , os cristais restringem os movimentos moleculares e são responsáveis pelo alto módulo do material, como observado para o PP puro. A borracha por estar reticulada não exhibe escoamento. Sabe-se que a reticulação, que consiste na interligação covalente de uma cadeia com a outra, restringe o escoamento das cadeias e só pode ser eliminada pela quebra destas ligações, ou seja, pela

degradação térmica do material. Na temperatura ambiente, a borracha apresenta um módulo de 2×10^6 Pa, o TPV um módulo de 2×10^8 Pa e o PP de 2×10^9 Pa. Estes valores de módulo mostram que apenas a borracha tem características elastoméricas à temperatura ambiente. Tanto o TPV como o PP, apresentam nesta temperatura valores de módulo típicos de materiais termoplásticos.

Na curva do módulo de perda (E'') da borracha, observa-se um máximo em -35°C atribuído à T_g da mesma. A curva de E'' do PP apresenta uma transição em 10°C , atribuída à T_g do mesmo e uma queda acentuada do módulo em 168°C atribuída à fusão do material. Na curva do TPV observam-se duas transições, uma em -35°C e outra em 10°C , além da queda acentuada do módulo em cerca de 168°C , atribuída a fusão dos domínios cristalinos do PP. Como descrito na literatura³⁶, quando uma mistura apresenta duas T_g 's localizadas nas mesmas temperaturas de transição vítrea dos componentes puros, significa que os mesmos apresentam separação de fases.

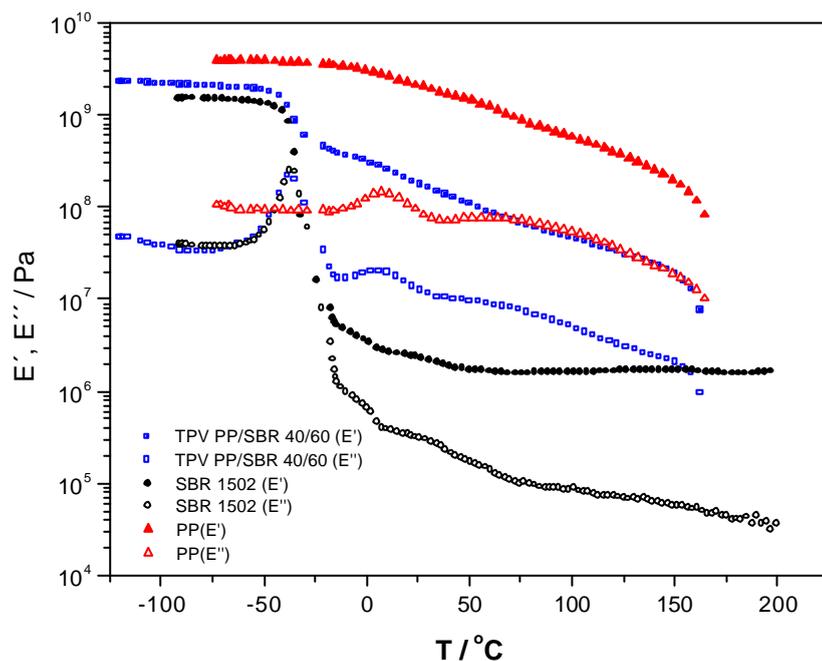


Figura 4.9 Curvas de módulo de armazenamento (E') e do módulo de perda (E'') em função da temperatura para SBR 1502 reticulada, PP puro e TPV PP/SBR 40/60. (frequência = 1 Hz; velocidade de aquecimento = $2^\circ\text{C}/\text{min}$)

A tangente de perda ($\tan \delta$), também denominada fricção interna ou amortecimento, é a razão entre a energia dissipada por ciclo e a energia potencial máxima armazenada durante o ciclo ³⁶. Na Figura 4.10 são apresentados os resultados de $\tan \delta$ para SBR reticulada, PP puro e TPV PP/SBR 40/60. Em -30°C , observa-se o máximo atribuído à transição vítrea da borracha. Na curva de $\tan \delta$ do PP, observa-se uma transição principal, atribuída a T_g , em 10°C e uma segunda transição em 85°C , conhecida, segundo Menard ⁵², como transição α^* . A transição α^* é normalmente associada ao deslizamento entre cristalitos. No TPV observa-se um pico em -35°C , que pode ser associado à T_g da borracha. Acima desta temperatura, são observadas duas transições que coincidem com as transições descritas para o PP.

Concluindo, pode-se afirmar a partir dos resultados das análises de DMTA, que o TPV é um sistema bifásico, com cada componente apresentando suas transições individuais.

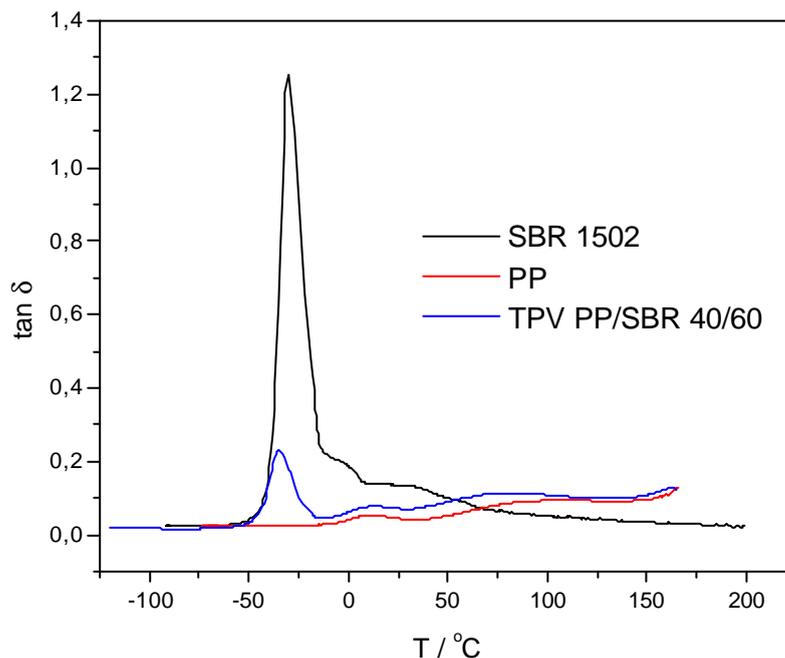


Figura 4.10 Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura para SBR reticulada, PP e TPV PP/SBR 40/60. (frequência = 1 Hz; velocidade de aquecimento = $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

4.2.2 Inchamento

A proporção do solvente absorvido por grama de TPV, também chamado de índice ou grau de inchamento, está relacionada à afinidade do TPV para com o solvente e é proporcional ao grau de cura de polímeros amorfos, como é o caso da SBR, e ao grau de cristalinidade, no caso do PP, parcialmente cristalino. Grau de inchamento é, portanto, uma medida da resistência do material ao solvente. A Figura 4.11 apresenta os resultados das medidas de inchamento em THF para os componentes puros (PP e SBR 1502 com grau de reticulação correspondente ao TPV – 3 phr de BMI) e para o TPV PP/SBR 40/60. Observa-se que o TPV apresenta um grau de inchamento intermediário aos dos componentes puros correspondentes e cerca de 25% menor do que é a borracha pura, considerando-se o teor de borracha presente no TPV.

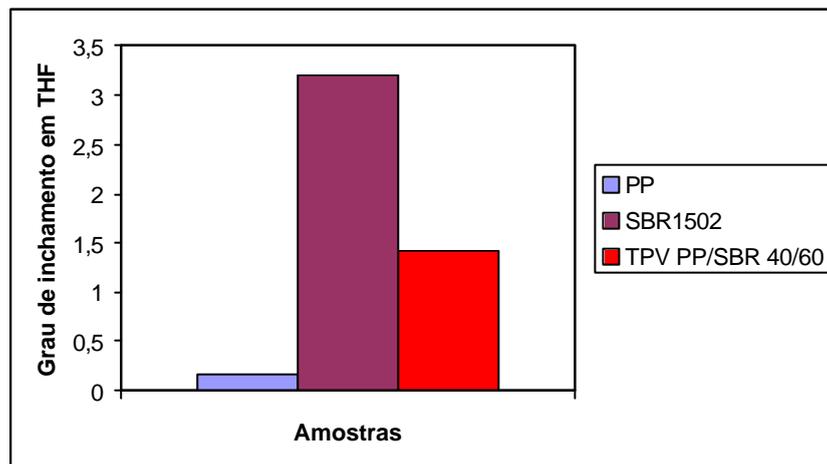


Figura 4.11 Grau de inchamento em THF dos componentes puros, PP e SBR 1502 com 3 phr de BMI, e do TPV PP/SBR 40/60.

Como descrito na literatura ²³, a escolha do termoplástico afeta a resistência a solventes e óleos dos TPEs. Mesmo que o elastômero seja resistente a um determinado solvente ou óleo, se este óleo ou solvente consegue inchar o termoplástico, a resistência do material pode ser diminuída. Logo, pode-se dizer que a redução no grau de inchamento do TPV PP/SBR 40/60 está associada à presença do PP, que é um termoplástico que praticamente não sofre ataque do solvente THF.

4.3 ESTUDO DOS FATORES QUE PODEM INFLUENCIAR AS PROPRIEDADES DOS TPVS

4.3.1 Influência do tipo de SBR

As SBR's disponíveis no mercado diferenciam-se, quanto a sua síntese, basicamente em dois tipos: a obtida em solução (S-SBR) que em função de sua síntese pode ser encontrada com diferentes microestruturas, ou seja, diferentes percentuais de unidades 1,4 (cis e trans) e 1,2 ou vinílicas, estas variando de 10 a 70%. Pelo seu processo de síntese apresenta uma distribuição de massa molecular mais estreita (2,12), e de custo mais elevado. A outra SBR, mais utilizada, é a obtida em emulsão (E-SBR), que se apresenta com distribuição de massa molecular mais larga (3,83), é coagulada a partir do seu látex e contém ainda produtos residuais como agentes emulsificantes provenientes de sua síntese. Com a finalidade de se averiguar a influência da síntese sobre as propriedades da SBR nos TPVs, testes foram realizados com uma S-SBR e a E-SBR, ambas com a mesma composição estireno-butadieno (25-75), porém diferenciando-se na sua microestrutura. A S-SBR utilizada²² continha 32% de unidades 1,2 e 68% de unidades 1,4, enquanto a E-SBR⁵³ apresentava 17% de unidades 1,2 e 83% de unidades 1,4.

A Figura 4.12 apresenta os resultados das medidas de tensão-deformação para os TPVs de composição PP/SBR (dois tipos comerciais de SBR) 40/60, obtidos nas mesmas condições experimentais de mistura e de cura (3 phr de BMI), uma com a S-SBR e a outra amostra com a E-SBR. A Tabela XI apresenta os valores de tensão máxima e alongamento de ruptura para estes mesmos TPVs. Os resultados indicam que o comportamento dos TPVs é equivalente, podendo-se até observar uma pequena melhoria quanto a deformação da E-SBR. Isto provavelmente deve-se a uma distribuição mais larga da massa molecular no sistema E-SBR e que pode ter influenciado na homogeneização da mistura durante a obtenção.

Tendo em vista as propriedades equivalentes e, considerando o custo mais reduzido da E-SBR, os demais TPVs foram sintetizados a partir da E-SBR, que foi denominada simplesmente de SBR.

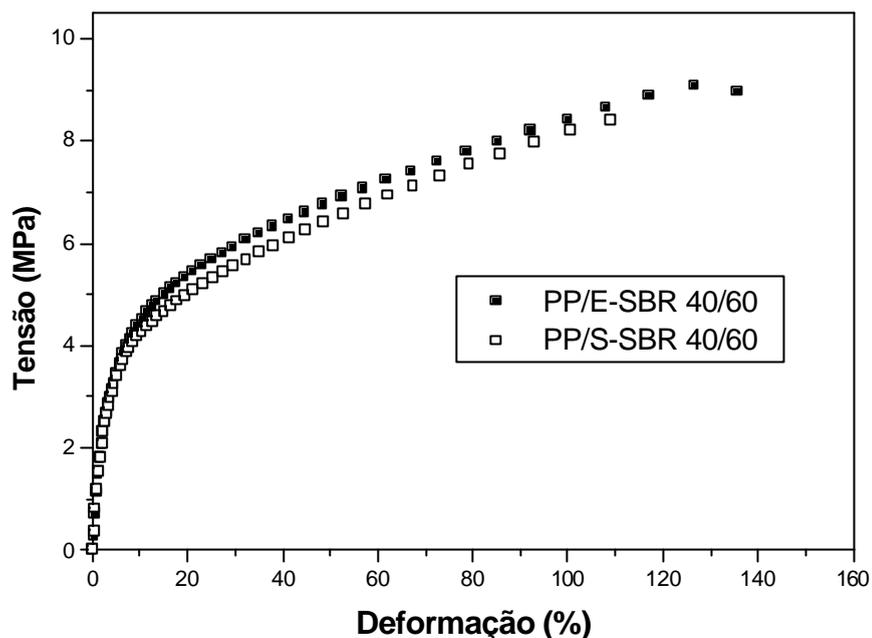


Figura 4.12 Curvas tensão-deformação de TPVs obtidos com S-SBR e E-SBR, ambas reticuladas com 3 phr BMI.

Tabela XI. Valores médios de tensão máxima e alongamento de ruptura para TPVs obtidos a partir da S-SBR e E-SBR

Amostra	Tensão máxima (MPa)	Desvio Padrão	Alongamento de ruptura (%)	Desvio Padrão
PP/E-SBR	8,6	0,4	126	9,0
PP/S-SBR	8,5	0,8	111	26,8

4.3.2 Influência da composição PP / SBR

Neste estudo, também a proporção PP/SBR foi variada e os resultados foram avaliados a partir da resposta dos TPVs frente à deformação mecânica uniaxial, inchamento e análise da morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Macroscopicamente, todas as amostras apresentaram-se homogêneas.

Foi variada a composição PP/SBR entre 20 e 60% em massa de PP. A composição PP/SBR 20/80, por apresentar um grande teor de borracha, não resistiu às condições de síntese (temperatura de 180°C, tempo de mistura total: 9 minutos).

Ao retirar-se a mistura da câmara, esta se apresentou na forma de pó. Pode-se concluir que para um bom processamento do TPV, é necessário um teor de plástico de no mínimo 30% em massa.

A Figura 4.13 registra os resultados tensão-deformação em função das composições dos TPVs. Observa-se que o aumento no teor de PP aumenta o valor da tensão, similar ao que ocorre com os TPVs a base de PP/EPDM descritos na literatura ^{25,26,28,29}. A diminuição da deformação percentual mostra-se mais significativa quando o teor de PP aumenta de 40 para 50% em massa.

Aumentando a concentração do termoplástico no TPV, as composições tornam-se menos elastoméricas e mais plásticas. Algumas propriedades, como por exemplo, módulo, dureza, tensão para uma determinada deformação aumentam. A Tabela XII apresenta os valores de tensão máxima e alongamento de ruptura para os TPVs com diferentes composições PP/SBR. Pode-se observar que o TPV com maior teor de borracha apresenta maiores valores de desvio padrão, o que pode ser reflexo de uma dispersão não adequada do material elastomérico (SBR) e grandes domínios da borracha. A aplicabilidade dos TPVs depende, entre outros fatores, da composição do TPV. Conforme as propriedades finais desejadas (tensão de ruptura, dureza), pode-se utilizar TPVs com maior ou menor teor de PP.

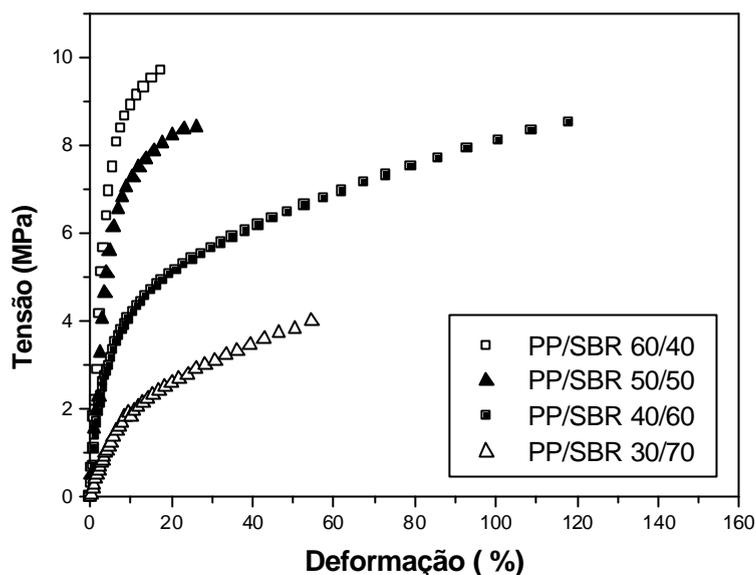


Figura 4.13 Curvas tensão-deformação em função das composições dos TPVs PP/SBR, 3 phr BMI

Tabela XII. Valores médios de tensão máxima e alongamento de ruptura para TPVs com diferentes composições PP/SBR

Amostra PP/SBR	Tensão máxima (MPa)	Desvio Padrão	Alongamento de ruptura (%)	Desvio Padrão
60/40	9,4	1,0	16	6,8
50/50	8,3	0,2	24	2,2
40/60	8,6	0,4	126	9,0
30/70	3,8	1,2	55	37,8

As Figuras 4.14 A, B, C e D apresentam as imagens da análise por MEV/BEI das amostras contendo diferentes teores de PP. As partículas de borracha, manchadas com tetróxido de ósmio, produzem uma maior proporção de elétrons retroespalhados, assim, esta região aparece mais brilhante (item 2.4.5). Na Figura 4.14 A, que representa o TPV com maior teor de borracha, observa-se um grande

número de domínios, cujo diâmetro médio é inferior a 10 μm . À medida que é aumentado o teor de PP, o número de domínios diminui, ocorrendo também a coalescência dos mesmos. Pode-se observar que o diâmetro de alguns destes domínios é maior que 10 μm . Isto deve-se, provavelmente, ao baixo cisalhamento que ocorre na presença da fase fundida do PP. Não se pode aumentar muito o tempo de mistura, tendo em vista que pode ocorrer a degradação da borracha. Necessita-se, portanto, encontrar a melhor relação entre tempo de cisalhamento, temperatura e propriedades .

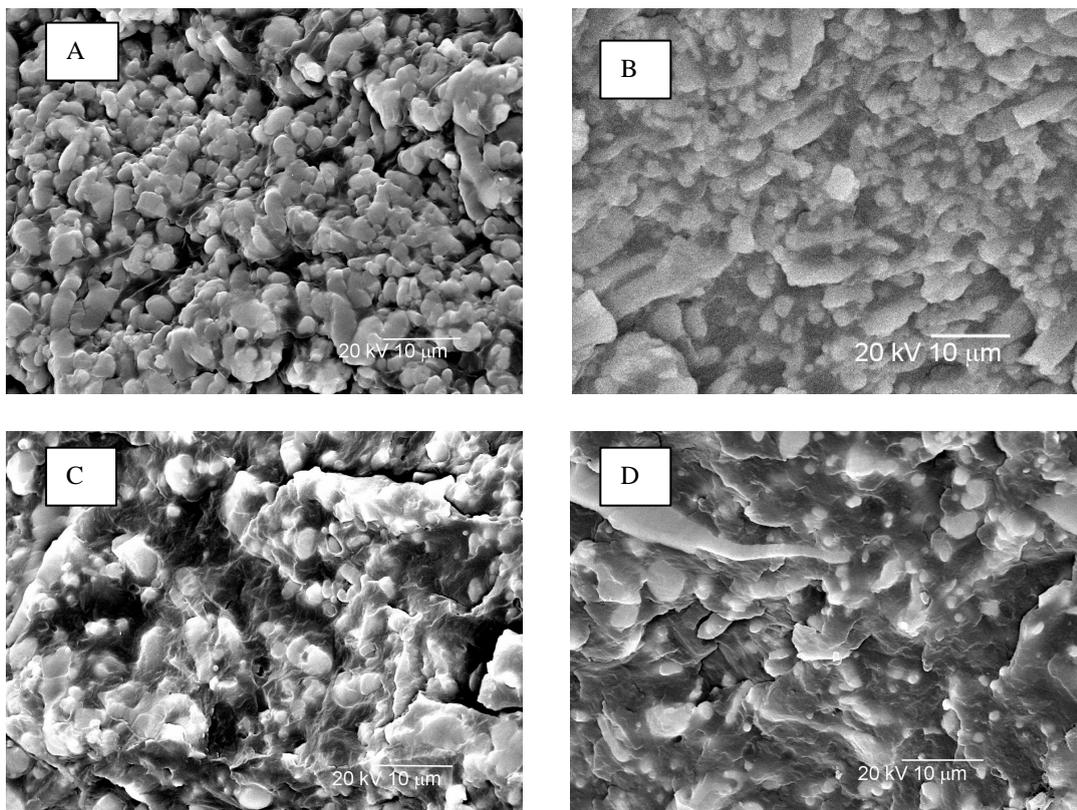


Figura 4.14 Micrografias MEV/BEI das diferentes composições PP/SBR (A: 30/70, B: 40/60, C: 50/50 e D: 60/40), aumento 2000x.

A Figura 4.15 registra os resultados do grau de inchamento para as diferentes composições PP/SBR. Pode-se observar que à medida que se aumenta a proporção de borracha aumenta o grau de inchamento em ambos os solventes. Conforme descrito no item 4.2.2, o termoplástico interfere no inchamento do TPV. No caso do PP, que apresenta um valor muito baixo de inchamento em solvente, à medida que

se aumenta o teor do mesmo na composição, a tendência é que o grau de inchamento do TPV apresente uma redução.

Observa-se, também que o grau de inchamento depende da afinidade polímero – solvente. O parâmetro de solubilidade da borracha SBR é $9,0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$, enquanto os parâmetros de solubilidade do ciclohexano e do THF são, respectivamente, 8,18 e $9,52 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$, estes valores justificam os maiores índices de inchamento encontrados para o solvente THF nas diferentes composições PP/SBR em relação ao ciclohexano; tendo em vista que valores mais próximos de parâmetros de solubilidade polímero-solvente significam melhor interação entre os mesmos.

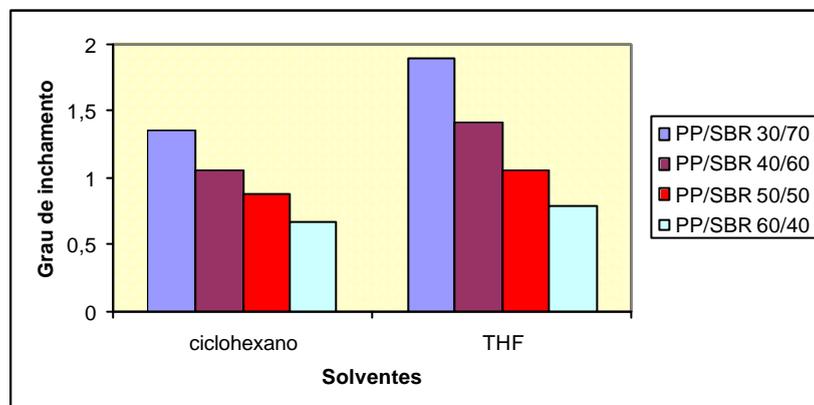


Figura 4.15. Grau de inchamento em ciclohexano e THF para os TPVs com diferentes composições PP/SBR.

A fim de dar continuidade no trabalho, com base nos resultados encontrados nas medidas de tensão-deformação, inchamento e análise microscópica de varredura, foram investigadas outras variáveis buscando um TPV com comportamento mais próximo à borracha termofixa. Os estudos posteriores concentraram-se na composição PP/SBR 40/60, por ser esta a composição que apresentou a melhor relação entre os resultados tensão-deformação e também ser a composição mais utilizada para sistemas similares como PP/EPDM, sistema amplamente estudado e descrito na literatura ^{5, 12, 15, 29}.

4.3.3 Influência do teor de Bismaleimida, BMI

A partir da literatura ^{5,15,18,23,30}, sabe-se que o teor de agente de cura pode influenciar a morfologia e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas dos TPVs. A fim de investigar a influência do teor de agente de cura, TPVs PP/SBR 40/60 contendo 3 e 5 phr de BMI foram preparados. Foram avaliados os resultados frente à tensão-deformação e inchamento.

A Figura 4.16 mostra os resultados tensão-deformação obtidos para as amostras preparadas com diferentes teores de BMI, e a Tabela XIII apresenta os valores médios de tensão máxima e alongamento de ruptura para as respectivas amostras. Pode-se observar que os valores de tensão entre 10 e 70% de deformação são maiores para a amostra contendo 5 phr de BMI, no entanto, pelo fato desta mesma amostra não resistir tanto a deformação, a tensão de ruptura foi equivalente, diferenciando-se as mesmas na deformação de ruptura. O aumento no teor de cura acarreta em um maior número de pontos de reticulação por unidade de volume, interferindo na extensibilidade da cadeia e, conseqüentemente, diminuindo a deformação.

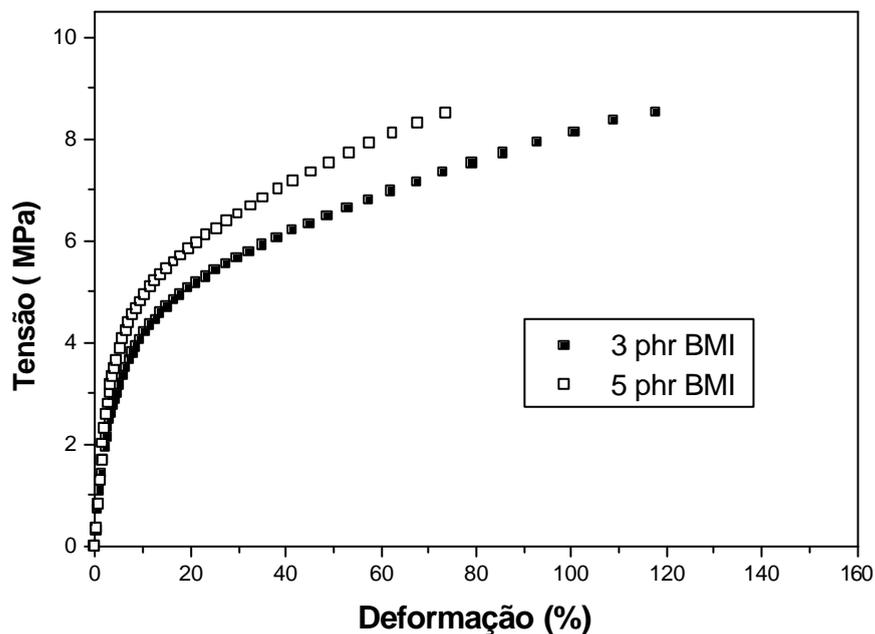


Figura 4.16. Curvas tensão-deformação de TPVs PP/SBR 40/60 contendo 3 e 5 phr de BMI.

Tabela XIII. Valores de tensão máxima e alongamento de ruptura para os TPVs contendo 3 e 5 phr de BMI

Amostra PP/SBR 40/60	Tensão máxima (MPa)	Desvio Padrão	Alongamento de ruptura (%)	Desvio Padrão
3 phr BMI	8,6	0,4	126	9,0
5 phr BMI	8,3	0,5	72	12,6

A Figura 4.17 registra os resultados do grau de inchamento para as amostras com os diferentes teores de BMI. Pode-se observar que o aumento no teor de BMI provoca uma redução de 8% no grau de inchamento para ciclohexano e 13% no grau de inchamento para THF. Sabe-se que o aumento no teor de cura resulta na redução do inchamento, pois o tamanho médio das cadeias do reticulado e, conseqüentemente, o tamanho da malha, diminuem.

Como já observado anteriormente (item 4.3.2), o inchamento em THF é maior do que em ciclohexano.

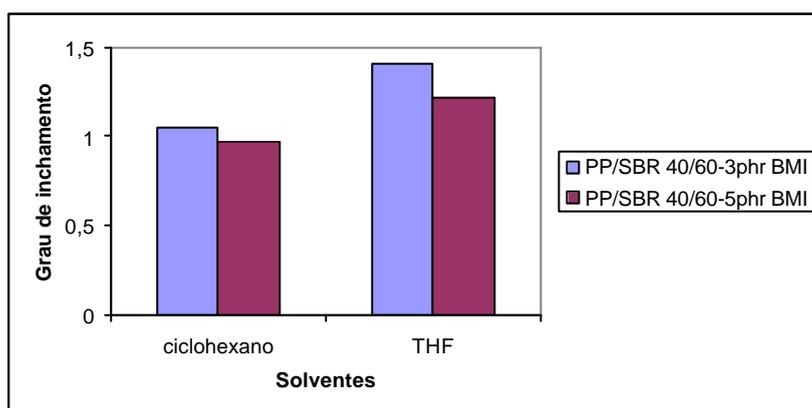


Figura 4.17. Grau de inchamento em ciclohexano e THF para TPVs PP/SBR 40/60 contendo 3 e 5 phr de BMI.

Com base nos resultados de tensão-deformação e inchamento, pode-se concluir que a densidade de cura com 5 phr é um pouco maior do que com 3 phr. Contudo, o aumento do teor do agente de cura para 5 phr não é significativo nas propriedades finais do material. Sendo assim, a continuação dos estudos foi realizada com a quantidade de 3 phr de BMI como sistema de cura, por levar em conta o alto custo do mesmo.

4.3.4 Influência do grau de epoxidação da borracha SBR sobre as propriedades dos TPVs

Como mencionado na introdução, um dos objetivos do presente trabalho é obter TPVs com melhor resistência à óleo e, para atingir este objetivo, partiu-se para o uso da borracha epoxidada. Tendo em vista que não existe borracha SBR epoxidada comercialmente, preparou-se, inicialmente, em escala laboratorial, a borracha SBR 1502 epoxidada, EpSBR, em dois graus distintos: 20 e 40%, segundo procedimento descrito no item 3.3.1. O teor de EpSBR utilizado no TPV encontra-se descrito na tabela IV, item 3.4. Sua incorporação à mistura foi feita, juntamente com a SBR 1502 não epoxidada, sempre que os dois tipos de borracha foram utilizados.

A figura 4.18 mostra os resultados das medidas de tensão-deformação das amostras contendo borracha epoxidada em comparação com um TPV obtido a partir da SBR não epoxidada. Observa-se que os TPVs contendo borracha epoxidada apresentam resultados tensão-deformação bem menores que o TPV sem borracha epoxidada. A presença de SBR epoxidada como único componente elastomérico reduz ainda mais a tensão e a deformação na ruptura. O aspecto visual dos TPVs contendo borracha epoxidada denuncia uma pior homogeneização da borracha nestas misturas, o que justifica os baixos valores de tensão-deformação em relação ao TPV sem borracha epoxidada.

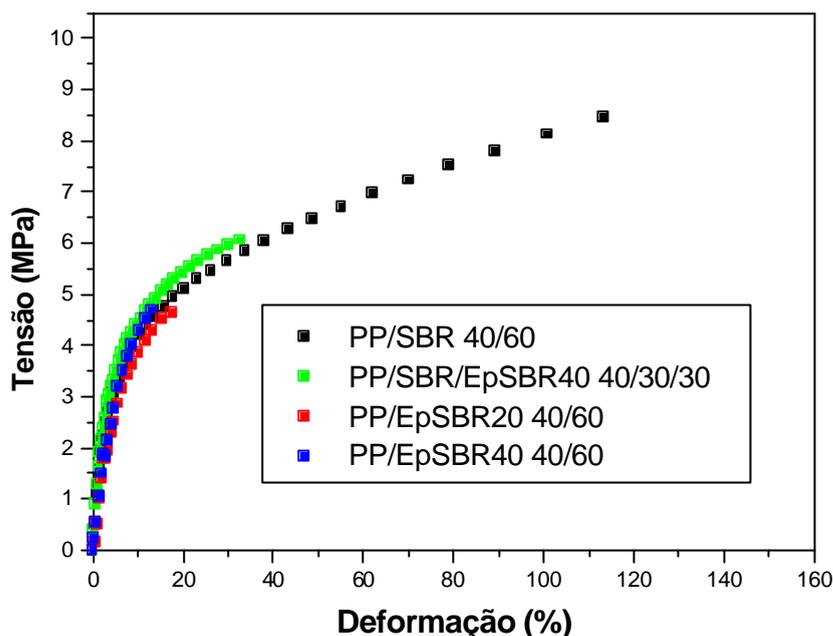


Figura 4.18. Curvas tensão-deformação dos TPVs com e sem borracha epoxidada, graus de epoxidação: 20 e 40%.

As Figuras 4.19 A, B, C e D mostram os resultados da análise de MEV/BEI realizada com as amostras de TPVs contendo borracha epoxidada nos graus 20 e 40%. Pode-se observar que o TPV obtido a partir da SBR não epoxidada, figura 4.19 A, apresenta um maior número de domínios com menores tamanhos e melhor dispersão dos mesmos, justificando as melhores propriedades mecânicas desta amostra. À medida que se aumenta a quantidade da borracha epoxidada no TPV e o grau de epoxidação, observa-se que não há mais uma distinção nítida entre as fases, o que pode ser explicado pelo baixo cisalhamento alcançado com a borracha epoxidada, em função de sua T_g , e conseqüentemente, sua maior rigidez.

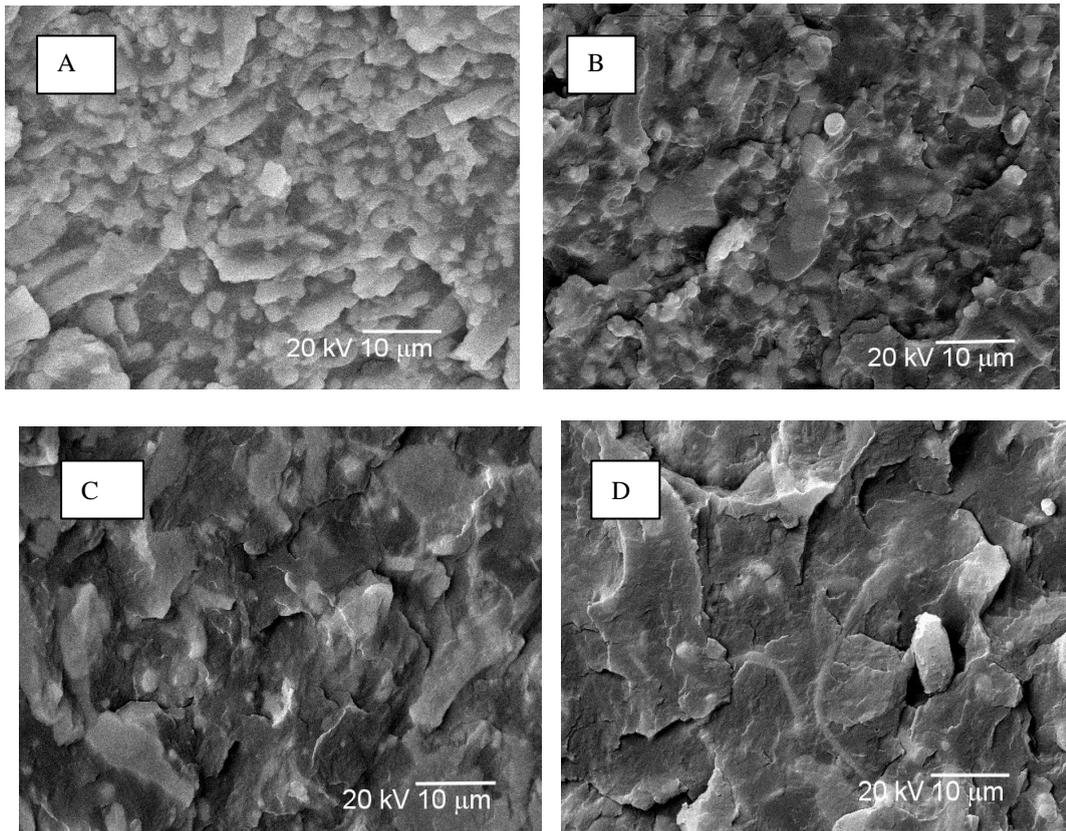


Figura 4.19. Micrografias MEV/BEI dos TPVs com diferentes graus de epoxidação: A – PP/SBR 40/60; B – PP/SBR/EpSBR40 40/30/30; C – PP/EpSBR20 40/60; D – PP/EpSBR40 40/60; aumento 2000x.

A Figura 4.20 apresenta os resultados de inchamento para os TPVs contendo borracha epoxidada. Pode-se perceber que no solvente THF a presença da borracha epoxidada não é detectada, porém para o solvente ciclohexano, um solvente menos polar, observa-se que a presença da borracha epoxidada diminui o grau de inchamento e, aumentado o teor de epoxidação do TPV, o grau de inchamento diminui ainda mais.

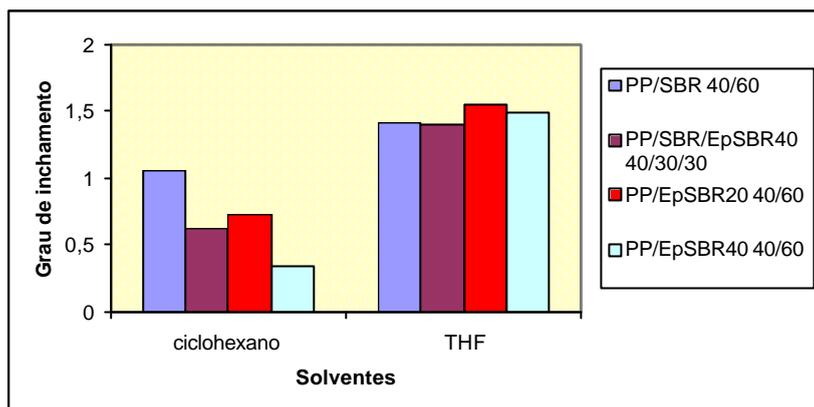


Figura 4.20. Resultados de inchamento em ciclohexano e THF para TPVs contendo borracha epoxidada nos graus 20 e 40%.

Visando-se melhorar os resultados de resistência em solventes apolares, aumentou-se o grau de epoxidação da SBR 1502, para 70%. Contudo, o aumento no teor de epoxidação aumenta a temperatura de transição vítrea da borracha, diferenciando as borrachas na sua viscosidade e conseqüentemente a homogeneização das borrachas SBR/EpSBR fica mais difícil. A borracha epoxidada por ser coagulada apresenta-se muito coesa e mais densa, necessitando mais cisalhamento. Tendo em vista a necessidade de melhorar a homogeneização dos TPVs contendo borracha epoxidada para melhorar as propriedades mecânicas foram obtidas novas amostras PP/EpSBR com a borracha epoxidada homogeneizada previamente em misturador aberto (cilindro de dois rolos).

A Figura 4.21 mostra as curvas tensão-deformação para os TPVs PP/EpSBR obtidos após homogeneização da borracha epoxidada em cilindro. Observa-se que, apesar de não se ter alcançado resultados próximos ao TPV PP/SBR, os TPVs obtidos com borracha epoxidada homogeneizada previamente em cilindro apresentaram melhoria em suas propriedades mecânicas.

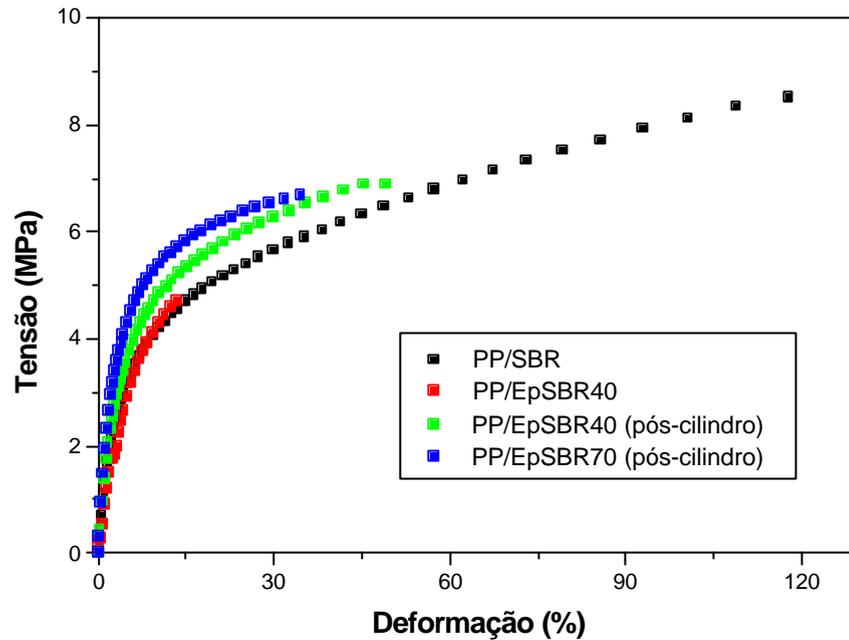


Figura 4.21 Curvas tensão-deformação dos TPV PP/SBR e TPV PP/EpSBR 40/60, obtidos após homogeneização em cilindro da borracha epoxidada.

As Figuras 4.22A, B, C e D mostram os resultados da análise de MEV/BEI realizada para as amostras de TPVs contendo borracha epoxidada previamente homogeneizada em cilindro. Observa-se que a amostra PP/SBR (Figura 4.22 A) apresenta um maior número de microdomínios em relação às demais amostras, o que deve refletir sobre as propriedades mecânicas. Também se pode perceber que a amostra PP/EpSBR40-pós cilindro (Figura 4.22D) apresenta um maior número de partículas dispersas em relação ao TPV PP/EpSBR40 (Figura 4.22C). Comprovando assim, os melhores resultados encontrados para TPVs PP/EpSBR contendo borracha epoxidada homogeneizada previamente em cilindro.

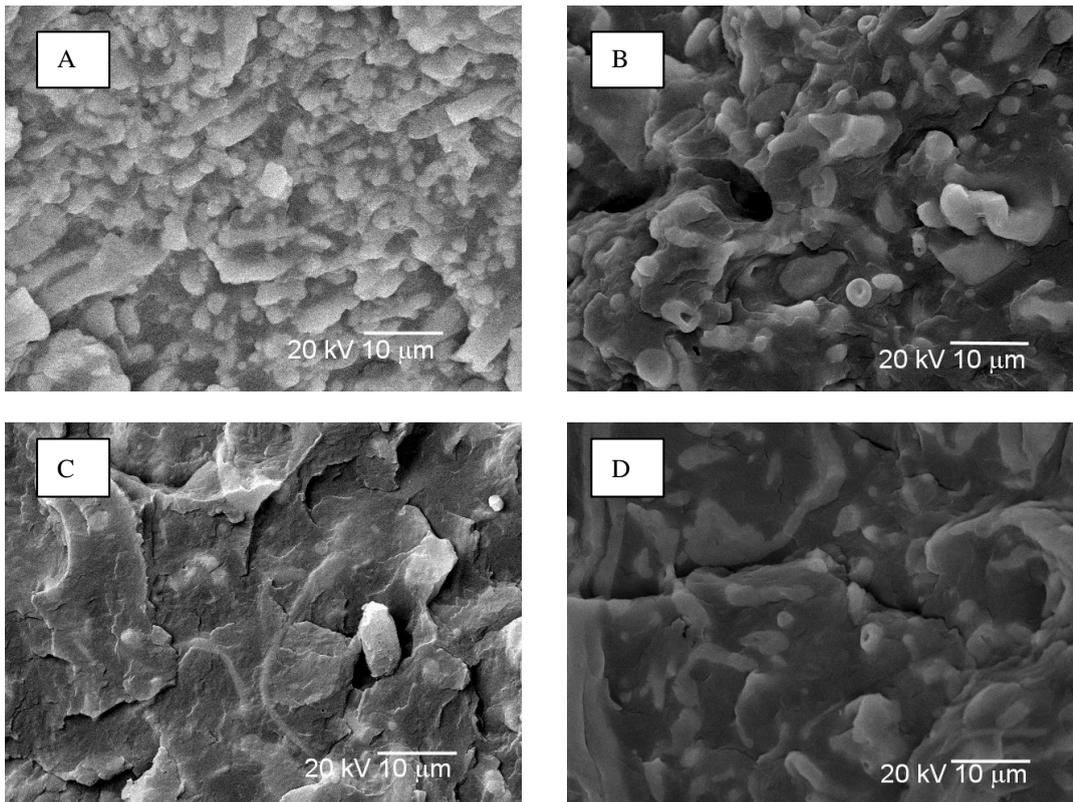


Figura 4.22 Micrografias MEV/BEI dos TPVs contendo borracha epoxidada trabalhada previamente em cilindro: A – PP/SBR; B – PP/EpSBR70 (pós-cilindro); C – PP/EpSBR40; D- PP/EpSBR40 (pós-cilindro); aumento 2000x.

Encontra-se na Figura 4.23 o resultado de inchamento para os TPVs contendo borracha epoxidada trabalhada previamente em cilindro. Observa-se que em solvente THF, a presença da borracha epoxidada, mais uma vez, não influencia no grau de inchamento. Contudo, em ciclohexano é percebida uma redução de cerca de 50% no TPV contendo borracha 70% epoxidada em relação ao TPV contendo borracha 40% epoxidada. Confirmando o resultado discutido anteriormente, no qual foi afirmado que o aumento no teor de epoxidação favorece a redução no grau de inchamento em solventes menos polares. Também se pode observar que a prévia homogeneização no cilindro não interfere significativamente no resultado de inchamento.

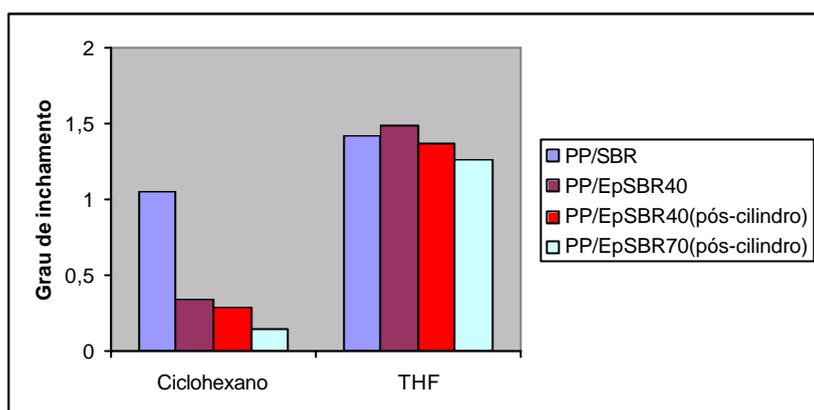


Figura 4.23 Resultados de inchamento em ciclohexano e THF dos TPVs contendo borracha epoxidada trabalhada previamente em cilindro.

4.3.5 Uso de agente compatibilizante

Como descrito na literatura por Zhang e Radusch, EPDM e PP são polímeros que apresentam alta afinidade entre si, o que resulta em melhores propriedades finais; porém, sistemas que são imiscíveis, como, por exemplo, NBR e PP, apresentam propriedades mecânicas muito pobres e uma morfologia instável.^{19,30} Para solucionar este problema, substâncias compatibilizantes são usadas para intensificar a interação entre as fases.

Com base nos resultados anteriores, pode-se dizer que a borracha SBR epoxidada não apresenta satisfatória miscibilidade no PP. Visando-se a melhoria das propriedades mecânicas dos TPVs contendo borracha epoxidada, bem como uma morfologia mais definida e com tamanhos menores para a fase elastomérica vulcanizada e, sabendo-se que a morfologia é determinada durante o processo de mistura, no qual a fase elastomérica precisa ser homoganeamente dispersa na fase plástica, TPVs foram preparados adicionando-se o agente compatibilizante Vestenamer. Segundo a literatura⁵¹, é compatível com quase todas as borrachas, independente de sua estrutura química ou polaridade.

A adição do vestenamer foi feita juntamente com a borracha, substituindo esta em 15 phr tanto na mistura da borracha não epoxidada (PP/SBR C) como na mistura da borracha epoxidada não trabalhada previamente em cilindro (PP/SBR/EpSBR40 C). Um dos TPVs, PP/SBR/EpSBR40 C – blenda, foi obtido de maneira diferenciada. Inicialmente, produziu-se no reômetro Haake uma mistura de SBR e EpSBR40 com

o agente compatibilizante (blenda) e esta mistura foi adicionada ao PP fundido e vulcanizada dinamicamente. A Figura 4.24 apresenta os resultados de tensão-deformação para estas diferentes misturas PP/borracha 40/60 e a Tabela XIV mostra os valores médios de tensão máxima e alongamento de ruptura para as respectivas amostras. Pode-se observar que, similar ao que se encontra descrito na literatura ⁵¹, a adição do vestenamer em ambos TPVs, PP/SBR e PP/SBR/EpSBR, provoca uma pequena redução nos valores de tensão e deformação percentual. Entretanto, quando o vestenamer é adicionado na forma de blenda (previamente misturado à borracha) e esta mistura adicionada ao PP fundido, durante a obtenção do TPV, é possível perceber razoável melhoria no resultado tensão-deformação.

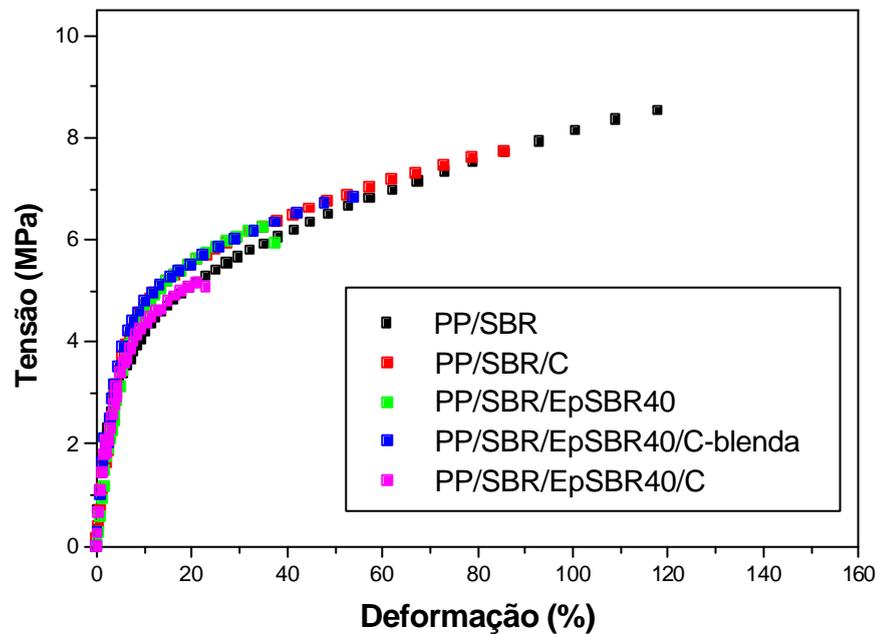


Figura 4.24. Influência do agente compatibilizante sobre o comportamento tensão - deformação dos TPVs PP/SBR e PP/SBR/EpSBR40.

Tabela XIV. Valores médios de tensão máxima e alongamento de ruptura para TPVs PP/SBR e PP/SBR/EpSBR40 com e sem agente compatibilizante.

Amostra	Tensão máxima (MPa)	Desvio Padrão	Alongamento de ruptura (%)	Desvio Padrão
PP/SBR	8,6	0,4	126	9,0
PP/SBR C	7,6	0,4	83	23,3
PP/SBR/EpSBR40	6,0	0,5	31	8,4
PP/SBR/EpSBR40 C - blenda	6,7	0,3	52	9,2
PP/SBR/EpSBR40 C	4,6	0,6	18	4,7

As Figuras 4.25A, B, C e D mostram os resultados da análise de MEV/BEI realizada com as amostras de TPVs contendo o agente compatibilizante vestenamer. Pode-se observar que para os TPVs sem borracha epoxidada, ambas amostras, com e sem vestenamer, mostram a presença de duas fases distintas (Figuras 4.25 A e B). Nas amostras contendo borracha epoxidada, é possível observar que o TPV contendo agente compatibilizante na forma de blenda (Figura 4.25D) apresenta separação de fase mais nítida e menor tamanho dos microdomínios da fase elastomérica, o que justifica os melhores resultados tensão-deformação deste em relação ao TPV contendo borracha epoxidada sem adição do agente compatibilizante (Figura 4.25C).

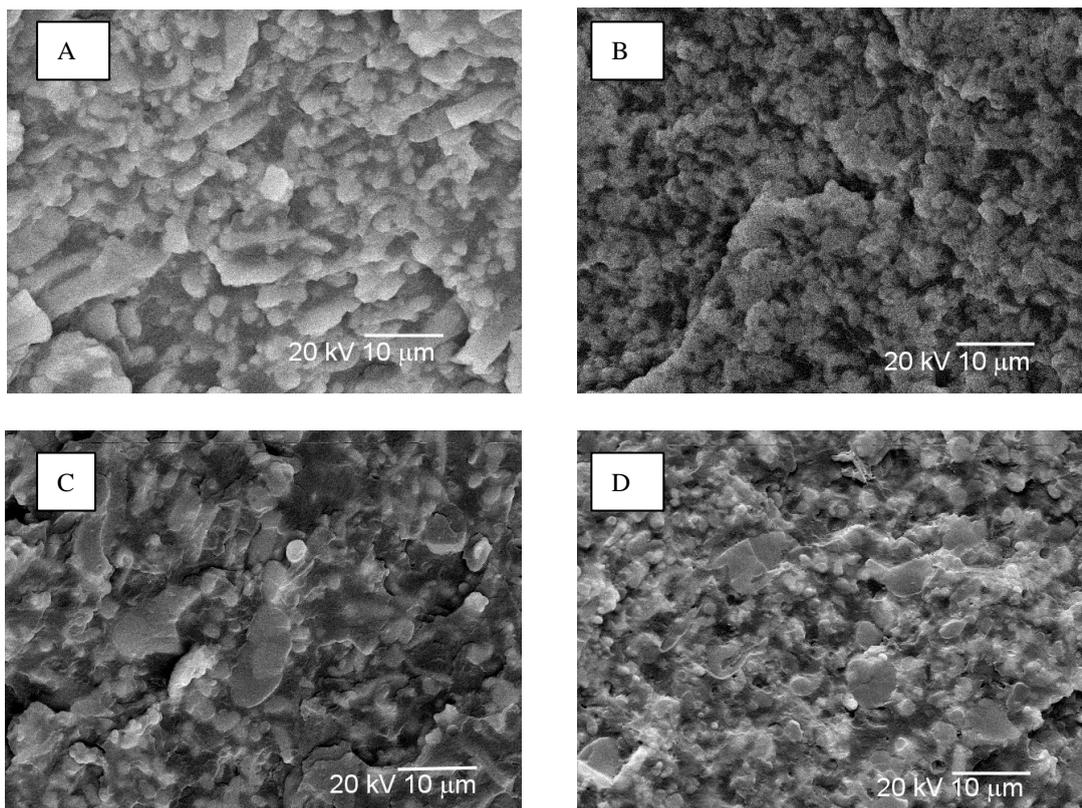


Figura 4.25. Micrografias MEV/BEI dos TPVs com e sem compatibilizante: A – PP/SBR 40/60(sem compatibilizante); B – PP/SBR 40/60 (com compatibilizante); C – PP/SBR/EpSBR40 40/30/30(epoxidada sem compatibilizante); D- PP/SBR/EpSBR40 40/30/30(epoxidada com compatibilizante adicionado como blenda); aumento 2000x.

As Figuras 4.26 e 4.27 apresentam os resultados das medidas mecânicas dinâmicas realizadas com TPV PP/SBR 40/60, TPV PP/SBR/EpSBR40 40/30/30 e TPV PP/SBR/EpSBR40/compatibilizante 40/25,5/25,5/9, sendo a adição de compatibilizante na forma de blenda. Na Figura 4.26 podem-se observar as curvas do módulo de armazenamento (E') e do módulo de perda (E'') de cada material. Nas curvas do módulo de armazenamento de todos os TPVs observa-se uma diminuição acentuada do módulo entre 163 e 168^oC, atribuída, como descrito anteriormente, à fusão das regiões cristalinas. Também se observa que o módulo para os TPVs contendo borracha epoxidada é um pouco maior que o módulo do TPV sem borracha epoxidada. A adição de agente compatibilizante não interfere no módulo de armazenamento.

Observa-se, nas curvas de módulo de perda (E'') para os três TPVs uma transição em -35°C atribuída à T_g da borracha SBR 1502, conforme discutido no item 4.2.1.2. Entretanto, para os TPVs com borracha epoxidada observa-se uma segunda transição em -20°C que pode ser atribuída à T_g da borracha epoxidada.

Nos TPVs com borracha epoxidada, a transição em 10°C , atribuída à T_g do PP, pode ser observada apenas como um ombro na transição atribuída à T_g da borracha epoxidada. Em todas as curvas de E'' , é observada a transição α^* , em torno de 75°C , relacionada às regiões cristalinas do PP, conforme descrito no item 4.2.1.2. No TPV contendo compatibilizante ainda pode ser observada uma transição em -63°C . Sabe-se da literatura, que o compatibilizante Vestenamer apresenta uma T_g em -65°C . Assim, este pico pode ser atribuído à presença do compatibilizante no TPV.

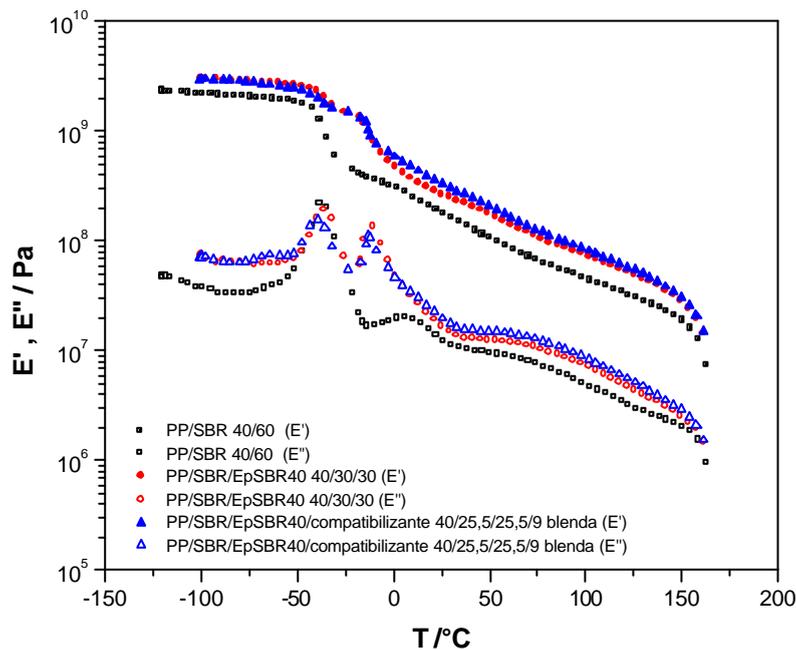


Figura 4.26. Curvas de módulo de armazenamento (E') e módulo de perda (E'') em função da temperatura para TPV PP/SBR 40/60, TPV PP/SBR/EpSBR40 40/30/30 e TPV PP/SBR/EpSBR/compatibilizante 40/25,5/25,5/9. (frequência = 1 Hz; velocidade de aquecimento = $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

Na Figura 4.27 são apresentados os resultados de $\tan \delta$ para os mesmos TPVs. Observa-se para o TPV sem borracha epoxidada uma transição em -35°C atribuída à T_g da borracha SBR 1502, uma transição em 10°C atribuída à T_g do PP e em 75°C a transição α^* do PP. Contudo, para os TPVs com borracha epoxidada pode-se observar uma diminuição na intensidade do máximo referente à T_g da borracha SBR 1502 e o surgimento de uma transição em -20°C , atribuída à T_g da borracha epoxidada. A esta transição se sobrepõe a transição em 10°C referente à T_g do PP, que pode ser observada apenas como um ombro. No TPV com compatibilizante observa-se, ainda, a T_g do mesmo em -65°C para o TPV com compatibilizante.

Diante dos resultados das propriedades mecânicas dinâmicas, pode-se afirmar que os sistemas PP/SBR, independentemente da presença de borracha epoxidada e do compatibilizante, constituem sistemas multifásicos.

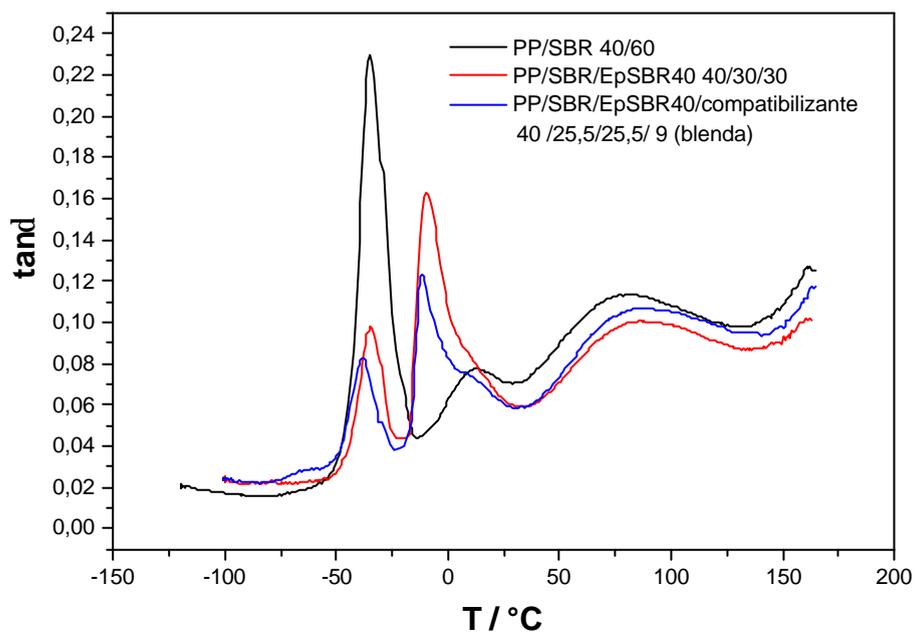


Figura 4.27. Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura para TPV PP/SBR 40/60, TPV PP/SBR/EpSBR40 40/30/30 e TPV PP/SBR/EpSBR/compatibilizante 40/25,5/25,5/9. (frequência = 1 Hz; velocidade de aquecimento = $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

A Figura 4.28 apresenta os resultados de inchamento para os TPVs contendo o agente compatibilizante. No solvente THF todos TPVs, inclusive o que contém o

agente compatibilizante, apresentam o mesmo grau de inchamento. Contudo, em ciclohexano, pode-se observar um aumento de 20% no grau de inchamento do TPV contendo borracha epoxidada e agente compatibilizante em relação ao respectivo TPV sem compatibilizante. Provavelmente, a afinidade do Vestenamer pelo solvente ciclohexano, deve ser maior do que a própria borracha SBR, visto que 15 phr de borracha SBR foram substituídos por Vestenamer.

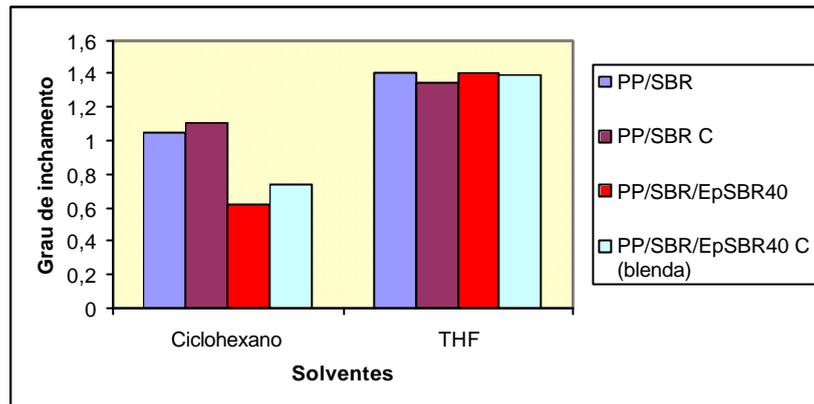


Figura 4.28. Resultados de inchamento em ciclohexano e THF dos TPVs PP/borracha 40/60 com e sem agente compatibilizante

Tendo em vista os melhores resultados obtidos com os TPVs contendo borracha epoxidada homogeneizada previamente em cilindro e o agente compatibilizante, vestenamer, adicionado na forma de blenda (previamente misturado à borracha) e esta mistura adicionada ao PP, novos TPVs foram obtidos nestas condições pela variação do grau de epoxidação da SBR (20, 40 e 70%). A Figura 4.29 apresenta as curvas tensão-deformação para estes TPVs. Não é observada influência do agente compatibilizante sobre o TPV sem borracha epoxidada, porém se observa que todos TPVs contendo borracha epoxidada que sofreram adição de agente compatibilizante apresentam resultados melhores que seus respectivos TPVs sem compatibilizante. O TPV PP/EpSBR40 C, TPV contendo borracha epoxidada no grau 40% e com agente compatibilizante, apresenta um aumento considerável nas suas propriedades tensão-deformação.

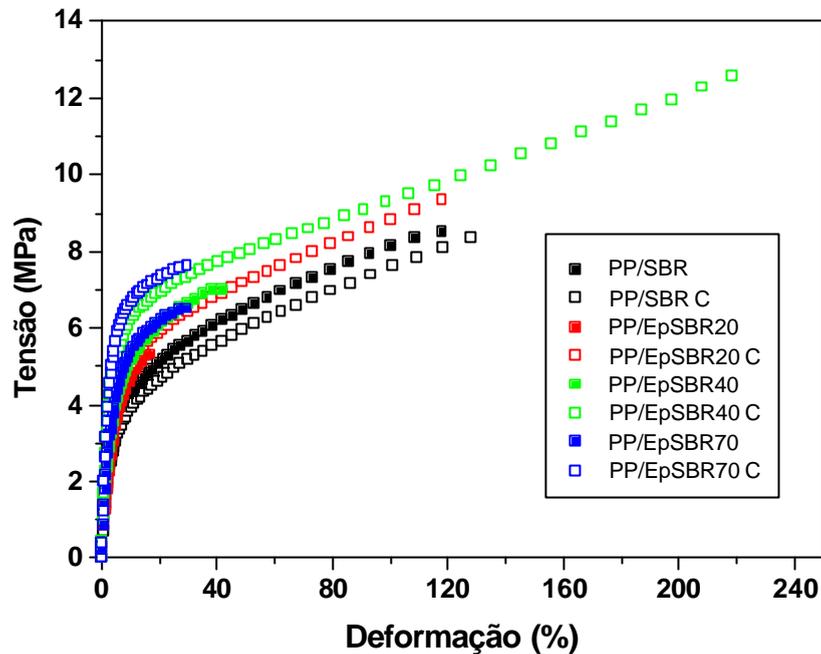


Figura 4.29 Influência do agente compatibilizante, adicionado na forma de blenda, sobre o comportamento tensão - deformação dos TPVs PP/borracha 40/60

As Figuras 4.30 A, B, C e D mostram os resultados da análise de MEV/BEI realizada para as amostras de TPVs. As figuras A, B, C, e D representam respectivamente: A – PP/SBR 40/60(sem compatibilizante); B – PP/SBR 40/60 (com compatibilizante); C – PP/EpSBR40 40/60(epoxidada sem compatibilizante) e D- PP/EpSBR40 40/60(epoxidada com compatibilizante adicionado como blenda). É difícil analisar-se quantitativamente as imagens, mas qualitativamente observa-se nas Figuras 4.30 A e C, TPVs sem agente compatibilizante, uma maior quantidade de domínios grandes, lembrando fases co-contínuas, enquanto nas figuras 4.30 B e D, observa-se uma melhor homogeneidade na distribuição da fase dispersa, com um maior número de domínios pequenos. O Vestenamer efetivamente, atua no sentido de facilitar a inversão de fase, após a reticulação da borracha. Os resultados observados confirmam o fato descrito na literatura para sistemas PP/EPDM ⁵, de que a morfologia determina as propriedades mecânicas finais e que, quanto menor o tamanho dos microdomínios, melhores serão as propriedades, neste caso, a tensão e a deformação na ruptura.

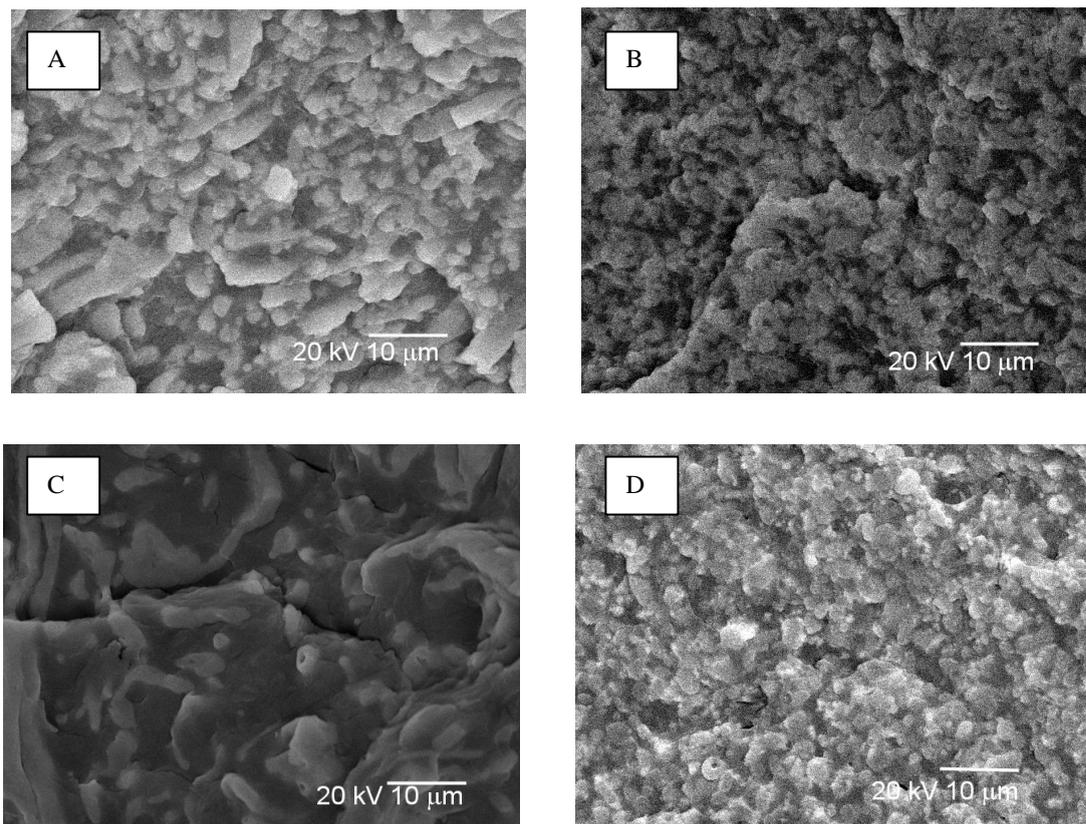


Figura 4.30. Micrografias MEV/BEI dos TPVs PP/borracha 40/60 com e sem compatibilizante: A – PP/SBR (sem compatibilizante); B – PP/SBR (com compatibilizante); C – PP/EpSBR40 (epoxidada sem compatibilizante) e D- PP/EpSBR40 (epoxidada com compatibilizante adicionado como blenda); aumento 2000x.

A Figura 4.31 apresenta os resultados ao inchamento para os TPVs com e sem agente compatibilizante. Pode-se perceber que, semelhante a resultados anteriores, não se observa influência significativa do agente compatibilizante em solvente THF; porém, em ciclohexano, ocorre um aumento no grau de inchamento para todos os TPVs contendo o agente compatibilizante vestenamer. Este aumento no grau de inchamento pode ser associado ao fato do vestenamer ser um polímero que contém duplas ligações e estar usando o agente de cura do TPV para sua reticulação, desta forma o grau de reticulação da fase elastomérica é menor e, como descrito no item 4.3.3, a redução no teor de cura tende a aumentar o grau de

inchamento de um material em um determinado solvente, ou ainda, pelo fato do Vestenamer ter mais afinidade ao solvente ciclohexano do que a borracha.

Também pode ser observado que à medida que o grau de epoxidação aumenta, ocorre uma diminuição considerável no grau de inchamento em ciclohexano. Isto pode ser atribuído a maior polaridade da borracha epoxidada em relação à borracha normal, portanto, variação nos parâmetros de solubilidade.

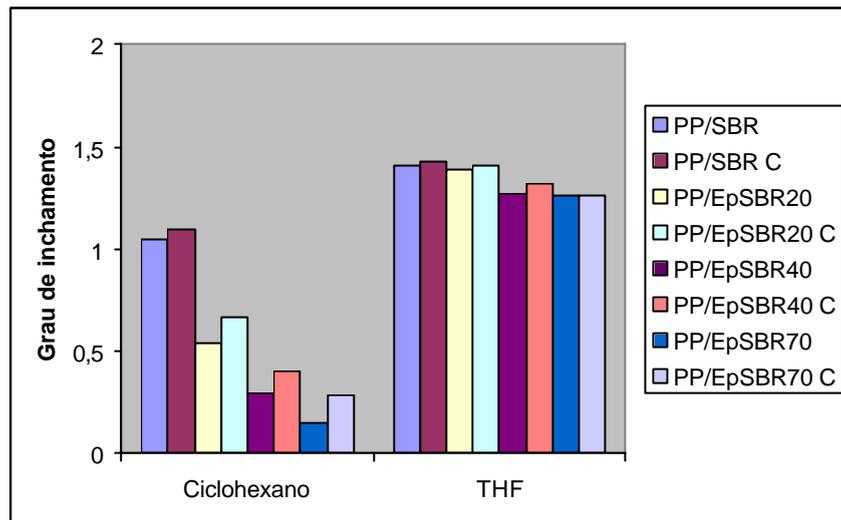


Figura 4.31. Resultados de inchamento em ciclohexano e THF dos TPVs PP/borracha 40/60 com e sem compatibilizante e diferentes graus de epoxidação.

Tendo em vista que os resultados tensão-deformação para os TPVs contendo borracha epoxidada melhoraram com a adição do vestenamer na forma de blenda e que o teor de epoxidação influencia no grau de inchamento, decidiu-se analisar a resistência a óleo destes TPVs. A Figura 4.32 apresenta os resultados de inchamento em óleo IRM 903, a 70⁰C em 92 horas, encontrados para os TPVs PP/SBR 40/60 obtidos a partir da blenda borracha epoxidada (20,40 e 70%) com vestenamer. Observa-se que, semelhante ao inchamento em ciclohexano, o teor de epoxidação influencia consideravelmente no inchamento em óleo. Aumentando o teor de epoxidação percebe-se uma redução gradativa no inchamento dos TPVs de até 70%, no caso do TPV PP/EpSBR70.

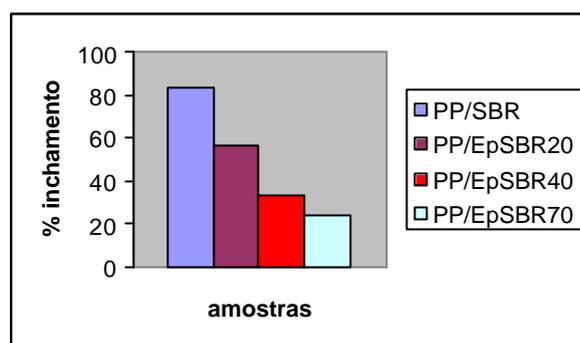


Figura 4.32. Resultados de inchamento em óleo IRM 903 dos TPVs PP/borracha 40/60

4.3.6 Dureza dos TPVs

Uma das desvantagens dos TPEs em relação à borracha termofixa é a dureza elevada, pois ainda há um limitado número de TPEs com dureza abaixo de 65 shore A, embora as misturas elastoméricas dispersas numa matriz termoplástica e os copolímeros em bloco estirênicos já tenham feito alguns avanços ². Em muitos casos, o valor de dureza do material é propriedade fundamental, pois define sua aplicabilidade.

4.3.6.1 Estudo dos fatores que podem influenciar a dureza dos TPVs

Dependendo da aplicação do TPV, a dureza pode ser uma propriedade muito importante a determinar ou não o uso do mesmo como material. A fim de estudar-se os diferentes fatores que podem influenciar a dureza dos TPVs, analisaram-se os valores de dureza a partir da variação do teor de PP, do teor de BMI, grau de epoxidação, presença ou não de agente compatibilizante, plastificante e ainda, tipo da matriz poliolefina.

4.3.6.1.1 Influência do teor de PP

Como já discutido no item 3.5.4, a dureza é medida na escala shore A e a Tabela XV registra os valores de dureza encontrados para os TPVs em função do teor de PP. Observa-se uma redução no valor de dureza apenas quando uma massa

de PP inferior a 40% é utilizada, portanto o PP influencia a dureza final. Este resultado já era esperado pela alta cristalinidade que o PP apresenta.

Tabela XV. Valores de dureza Shore A para os TPVs de diferentes composições PP/SBR

Amostra PP/SBR (% em massa)	Dureza (shore A)
60/40	96
50/50	95
40/60	94
30/70	85

4.3.6.1.2 Influência do teor de BMI

A Tabela XVI mostra os resultados de dureza para TPVs PP/SBR 40/60 contendo 3 e 5 phr de BMI. Observa-se que os teores de BMI utilizados não influenciam a dureza do TPV. Apesar de se saber que o aumento no teor de cura tende a composições mais resistentes e conseqüentemente, mais duras, pode-se dizer que o aumento de 3 para 5 phr de BMI não é fator determinante da dureza deste material.

Tabela XVI. Valores de dureza Shore A para os TPVs contendo 3 e 5 phr de BMI

Teor de BMI (phr)	Dureza (shore A)
3	94
5	95

4.3.6.1.3 Influência do grau de epoxidação

A Tabela XVII mostra os resultados de dureza para os TPVs PP/EpSBR 40/60 contendo diferentes graus de epoxidação. Observa-se que o grau de epoxidação,

igualmente, não exerce influência significativa na dureza dos TPVs. Contudo, pode-se perceber uma pequena redução no valor de dureza para o TPV PP/EpSBR com grau de epoxidação 40%, o que pode ser consequência de uma melhor homogeneização e dispersão da fase borracha no material.

Tabela XVII. Valores de dureza Shore A para os TPVs contendo borracha epoxidada em diferentes graus.

Grau de epoxidação (%)	Dureza (shore A)
0	94
20	95
40	90
70	96

4.3.6.1.4 Influência do agente compatibilizante

A Tabela XVIII mostra os resultados de dureza para TPVs PP/SBR 40/60 com e sem vestenamer. Observa-se que a adição do agente compatibilizante não influencia a dureza do TPV.

Tabela XVIII. Valores de dureza Shore A para TPVs com e sem agente compatibilizante.

Agente compatibilizante	Dureza (shore A)
sem	94
com	94

4.3.6.1.5 Influência da adição de plastificante

Tendo em vista que os fatores acima descritos, não reduziram a dureza, partiu-se para a adição de plastificante, visto que, a partir da literatura⁵ sabe-se que

plastificantes de uma maneira geral contribuem para diminuir a dureza de artefatos elastoméricos, assim como de TPVs.

Como plastificantes utilizaram-se o óleo aromático (Flex Bor 137), freqüentemente utilizado em composições de borracha a base de SBR⁵⁴ e dioctil-ftalato (DOP), utilizado em TPVs descritos na literatura⁵. Também variou-se a quantidade de plastificante adicionado, conforme tabela IV, item 3.4.1.

A Figura 4.33 mostra as curvas tensão-deformação para os TPVs PP/SBR 40/60 aos quais foi adicionado o plastificante DOP em 10, 30 e 50 phr. Similar ao que se encontra descrito na literatura⁵⁴, observa-se diminuição nos valores de tensão à medida que aumenta o teor de plastificante, sendo mais significativo a partir da adição de 30 phr.

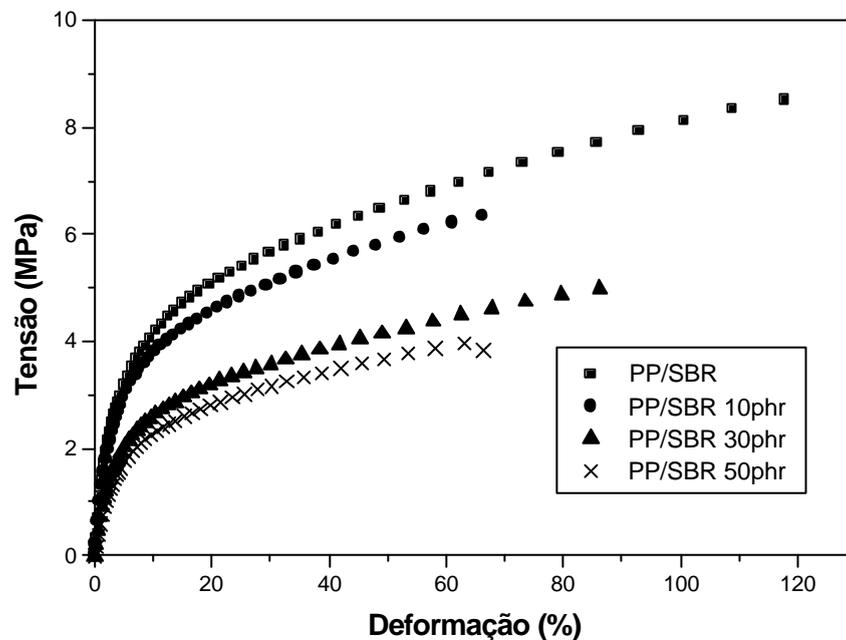


Figura 4.33. Curvas tensão-deformação para TPVs PP/SBR 40/60 comparando composições sem plastificante e com adição de diferentes quantidades de DOP.

A fim de averiguar a morfologia do TPV quando da adição de plastificante ao mesmo, foi realizada a análise de MEV/BEI a partir de amostras de TPV PP/SBR 40/60 sem plastificante e com 30 phr do plastificante DOP. Pelas Figuras 4.34 A e B, observa-se que os diferentes TPVs apresentam morfologia muito parecida. No TPV

contendo plastificante encontramos maiores microdomínios e menos dispersos quando comparado ao TPV sem plastificante. O teor de borracha por unidade de volume é menor na amostra com plastificante e o tamanho maior dos domínios de borracha deve-se ao fato destes estarem inchados pelo óleo, e desta forma, apresentarem menor resistência à tensão e deformação.

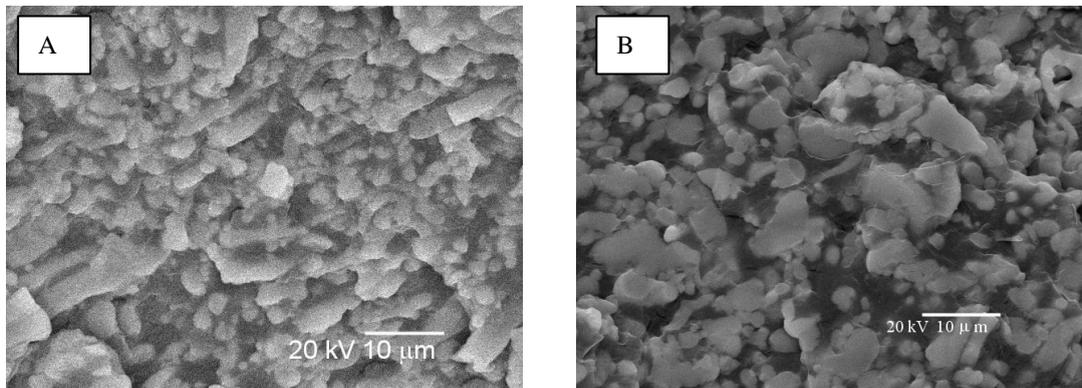


Figura 4.34. Micrografias MEV/BEI dos TPVs com e sem plastificante DOP: A – PP/SBR 40/60(sem plastificante) e B – PP/SBR 40/60 (com 30 phr DOP); aumento 2000x.

A Figura 4.35 apresenta os resultados de inchamento para os TPVs com e sem DOP. Observa-se o mesmo comportamento em ambos solventes, ou seja, há uma pequena diminuição no grau de inchamento à medida que o teor de plastificante é aumentado.

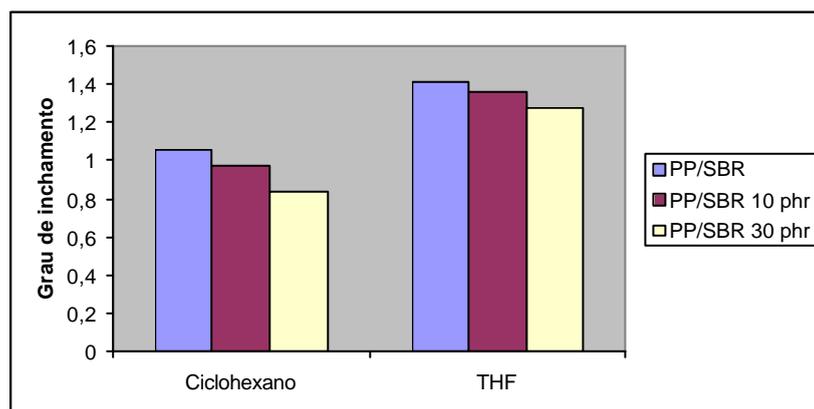


Figura 4.35. Resultados de inchamento em ciclohexano e THF dos TPVs PP/SBR 40/60 com e sem DOP.

A Tabela XIX mostra os valores de dureza shore A para os TPVs PP/SBR 40/60 com e sem DOP. Apesar de não haver uma diminuição significativa nos valores de dureza, pode-se perceber que, similar ao descrito na literatura ⁵⁴, o aumento no teor de plastificante resultou em composições mais flexíveis.

Tabela XIX . Valores de dureza Shore A para TPVs com e sem DOP.

Quantidade de DOP (phr)	Dureza (shore A)
0	94
10	93
30	89
50	86

Com a finalidade de avaliar-se a influência das condições de mistura sobre as propriedades dos TPVs, foram obtidos mais alguns TPVs PP/SBR 40/60 com 50 phr de DOP, em outras condições. Para o primeiro misturou-se, inicialmente, DOP à borracha SBR, e esta mistura foi adicionada, segundo o procedimento usual, ao PP fundido com a reticulação ocorrendo da maneira já descrita. No segundo variou-se a composição para PP/SBR 30/70. A Figura 4.36 mostra as curvas tensão-deformação para estes TPVs comparados com as referências, todos com 50 phr de DOP. Similar aos resultados obtidos anteriormente, observa-se que a adição de 50 phr de DOP ao TPV independente do teor de PP diminui os valores de tensão-deformação na ruptura. A Tabela XX apresenta os valores médios de tensão máxima, alongamento de ruptura e dureza para TPVs contendo 50 phr DOP comparados com TPVs sem plastificante. Percebe-se que a adição de plastificante diminui consideravelmente os resultados de tensão máxima para os diferentes teores de PP, contudo o alongamento de ruptura para TPVs com menor quantidade de PP não sofre redução significativa. Pode-se dizer que a adição de plastificante melhorou a distribuição da fase dispersa no TPV PP/SBR 30/70, pois este apresentou menores valores de desvio padrão. Quanto à dureza, tanto para o TPV PP/SBR 40/60 como para o TPV PP/SBR 30/70, observa-se uma redução nos valores de 10 a 15% ao ser adicionado o plastificante. A forma de adicionar o plastificante à mistura do TPV não influenciou

nos resultados finais de dureza, contudo resultou num valor de alongamento de ruptura um pouco maior.

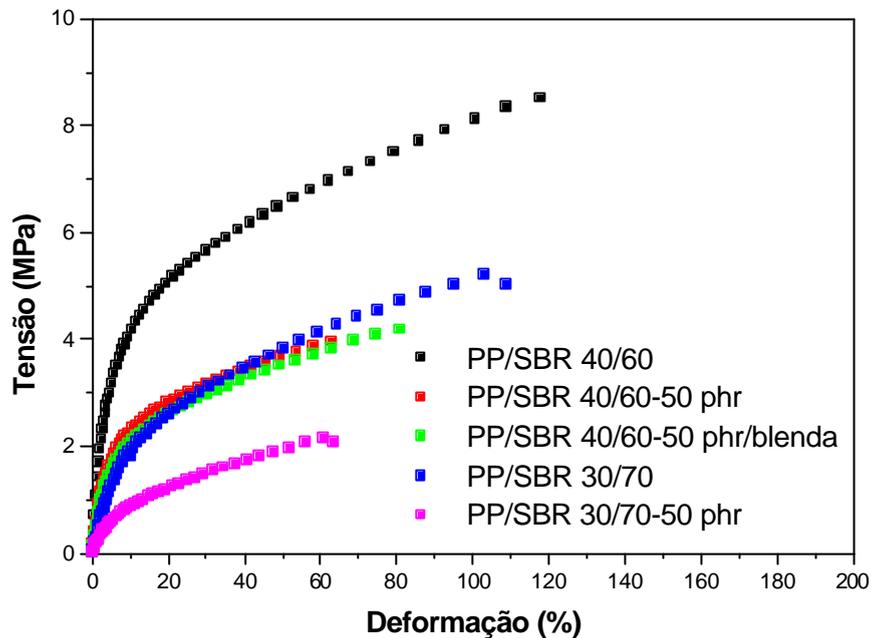


Figura 4.36. Curvas tensão-deformação para TPVs PP/SBR obtidos com 50 phr DOP.

Tabela XX. Valores médios de tensão máxima, alongamento de ruptura e dureza para TPVs contendo 50 phr DOP comparados com TPVs sem plastificante.

Amostra	Tensão máxima (MPa)	Desvio Padrão	Alongamento de ruptura (%)	Desvio Padrão	Dureza (Shore A)
PP/SBR 40/60	8,6	0,4	126	9,0	94
PP/SBR 40/60 – 50 phr DOP	3,9	0,4	60	21,3	86
PP/SBR 40/60 – 50phr DOP/blenda	4,1	0,6	70	21,8	86
PP/SBR 30/70	3,8	1,2	55	37,8	85
PP/SBR 30/70 – 50 phr DOP	1,9	0,4	54	18,4	72

Considerando que o plastificante freqüentemente utilizado para borrachas SBR é o tipo aromático, pois este interage mais facilmente com as unidades de estireno, foram produzidos dois TPVs PP/SBR 40/60 com o mesmo. Um dos TPVs com 30 phr e outro com 50 phr. A Figura 4.37 apresenta as curvas tensão-deformação para os TPVs com óleo aromático. Observa-se que, semelhante aos resultados encontrados com DOP, a adição do plastificante aromático resulta em resultados tensão-deformação menores. Pode-se perceber que o aumento no teor de plastificante aromático diminui a tensão, porém não influencia na deformação percentual do TPV. A Tabela XXI apresenta os valores de dureza para os TPVs com e sem plastificante aromático. Assim como quando da utilização de DOP, é observado uma redução no valor de dureza ao se adicionar o plastificante aromático. Contudo, ao aumentar a quantidade de plastificante aromático, não se percebe alteração na dureza.

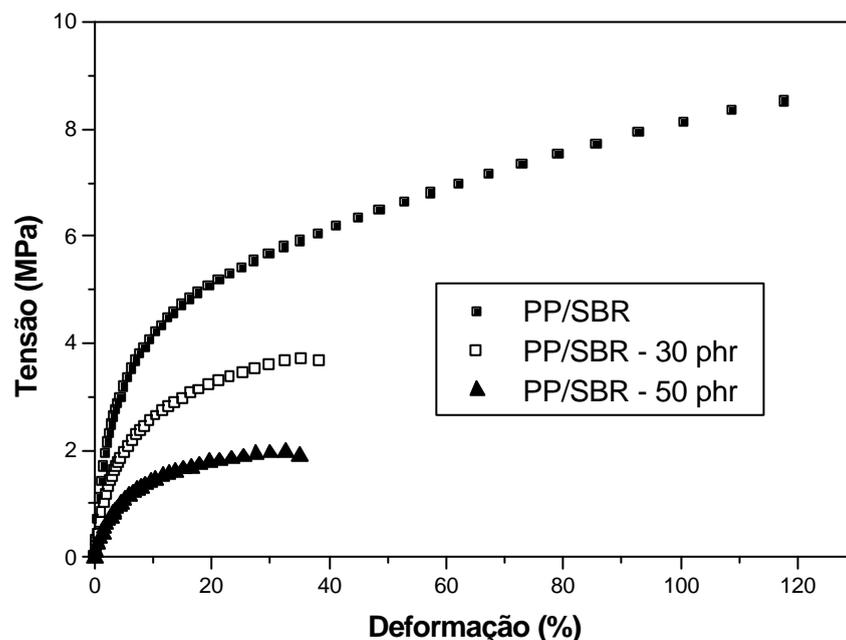


Figura 4.37. Curvas tensão-deformação para TPVs PP/SBR 40/60 obtidos com plastificante aromático.

Tabela XXI. Valores de dureza shore A para TPVs PP/SBR 40/60 com e sem plastificante aromático.

Amostra	Dureza (shore A)
PP/SBR 40/60	94
PP/SBR 40/60 – 30 phr	86
PP/SBR 40/60 – 50phr	85

Todos os resultados acima indicam que o fator determinante na dureza dos TPVs é o PP.

4.3.6.1.6 Influência do tipo de poliolefina

Sabe-se que o tipo de termoplástico utilizado na composição do TPV é um dos parâmetros que pode afetar a morfologia do mesmo e, conseqüentemente, suas propriedades finais. Sendo assim, decidiu-se investigar a influência do tipo de poliolefina na dureza dos TPVs. Foram produzidos TPVs com outros dois tipos de poliolefina em comparação ao PP H301 que é o termoplástico usado até o momento neste trabalho. A Figura 4.38 mostra as curvas tensão-deformação para os TPVs com composição poliolefina/SBR 40/60, respectivamente PP H 301 (alto índice de fluidez), H 603 (baixo índice de fluidez) e PEBD. Observa-se que a diferença no índice de fluidez do PP (amostras PP H301/SBR e PP H603/SBR) não afeta as propriedades mecânicas dos TPVs, contudo pode-se perceber que o PP com menor índice de fluidez (PP H603) resulta num TPV com problemas de homogeneização, pois apresenta valores de desvio padrão maiores em relação as demais amostras. A substituição de polipropileno por polietileno de baixa densidade resulta em uma tensão máxima menor, porém apresenta maior alongamento de ruptura. A dureza do TPV a base de PEBD apresenta uma redução de 15%.

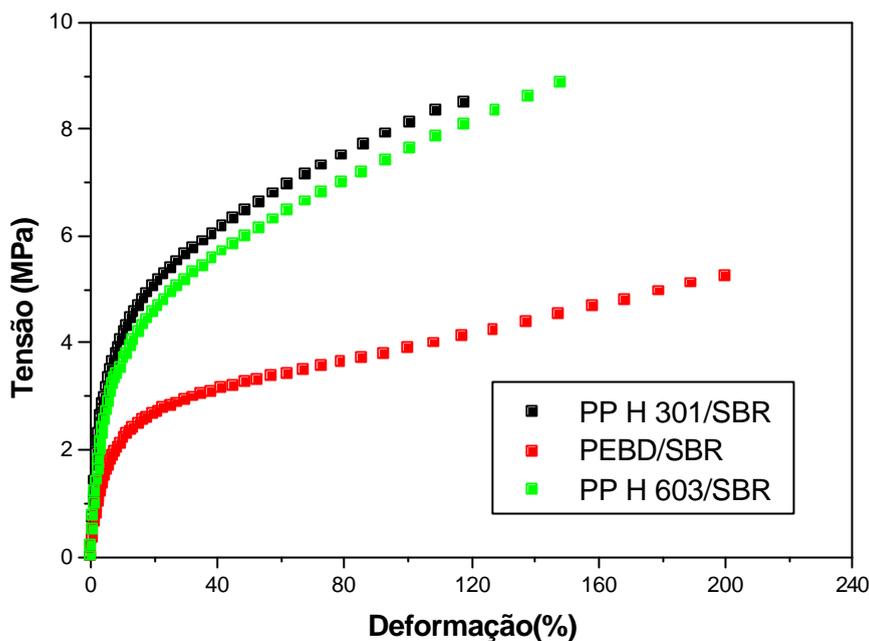


Figura 4.38. Curvas tensão-deformação para TPVs poliolefina/SBR 40/60 com diferentes poliolefinas

Tabela XXII. Valores médios de tensão máxima, alongamento de ruptura e dureza para TPVs com diferentes poliolefinas.

Amostra plástico/borracha 40/60	Tensão máxima (MPa)	Desvio Padrão	Alongamento de ruptura (%)	Desvio Padrão	Dureza (Shore A)
PP H301/SBR	8,6	0,4	126	9,0	94
PP H603/SBR	8,6	2,0	126	53,1	93
PEBD/SBR	5,0	0,4	187	22,0	80

Os resultados encontrados mostram que o tipo de poliolefina usado na preparação dos TPVs influencia na dureza do material. Foi observado que o uso de polietileno de baixa densidade resulta em um valor de dureza menor, enquanto que o uso de polipropileno, independente do índice de fluidez, leva a valores de dureza maiores.

5. CONCLUSÕES

Pelos resultados e discussões apresentados, pode-se concluir que:

- 1- É possível obter TPVs PP/SBR a partir de vulcanização dinâmica com sistema de cura BMI/DCP em misturador fechado a 180°C com uma velocidade de rotor de 75 rpm. A ordem de adição que se apresentou mais adequada em termos de propriedades tensão-deformação foi a adição de PP no tempo zero, adição da borracha aos 4 minutos da mistura, adição do BMI aos 6 minutos, adição do DCP aos 7 minutos e remoção da mistura aos 9 minutos.
- 2- As propriedades mecânicas e o inchamento são dependentes da composição PP/SBR e intermediárias aos dos correspondentes componentes puros. O TPV PP/SBR 40/60 apresentou a melhor relação entre os resultados tensão-deformação na ruptura, não se observando diferença significativa nas propriedades ao se aumentar o teor de BMI de 3 para 5 phr.
- 3- Os TPVs PP/SBR, analisados por MEV, apresentaram-se como sistemas bifásicos, fase contínua PP e fase descontínua SBR, cujo tamanho e grau de dispersão dos microdomínios dependem da composição e podem ser correlacionados com o comportamento frente as medidas de tensão-deformação.
- 4- Os TPVs PP/EpSBR apresentam comportamento frente à tensão-deformação dependente do tratamento prévio a que a EpSBR foi submetida. O TPV PP/EpSBR40 apresentou os maiores valores tensão-deformação, bem como a melhor resistência ao inchamento, tanto em óleo IRM 903 como em solventes menos polares, como ciclohexano.
O aumento no grau de epoxidação da SBR melhorou consideravelmente a resistência a solventes apolares e óleos.

5- Os TPVs PP/SBR, em teores de PP de 30 a 60% em massa, apresentaram valores de dureza acima de 80 shore A, independente do índice de fluidez do PP, do grau de cura, do grau de epoxidação da borracha e da adição de agente compatibilizante.

A adição de plastificante, tanto DOP como óleo aromático, em até 50 phr, resulta em uma diminuição de no máximo 10% na dureza dos TPVs.

Para uma mesma composição 40/60, a substituição do PP por PEBD resultou em uma diminuição de 15% da dureza.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LÉVY, M. Elastomeric Alloys: A realistic solution to some typical problems of the rubber industry? *Kautsch Gummi Kunstst*, v.43, n. 5, p.443-446,1990.
2. PAYNE, M. T.; RADER, C. P. Thermoplastic elastomers: a rising star. In: CHEREMISINOFF, N. P. (Edt.). *Elastomer Technology Handbook*. Boca Raton: CRC Press, 1993, p.557-595.
3. MUGGIATI, A. Elastômeros termoplásticos vencem borracha vulcanizada. *Plástico Moderno*, p.16-21, mar., 1999.
4. ALMEIDA JUNIOR, N. F. de. Os TPES no mercado automotivo mundial. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 13, p. E16-E25, 2003.
5. ABDOU-SABET, S.; PUYDAK R. C.; RADER, C. P. Dynamically vulcanized thermoplastic elastomers. *Rubber Chem. Technol.* v.69, p.476-494, 1995.
6. FISHER, W. K., *U. S. Patent* 3,758,643. 1973.
7. FISHER, W. K., *U. S. Patent* 3,806,558. 1974.
8. GESSLER, A. M.; HASLETT, W. H. *U. S. Patent* 3,037,954. 1962.
9. HOLZER, R.; TAUNUS, O.; MEHNERT, K. *U. S. Patent* 3,262,992. 1966.
10. CORAN, A. Y.; DAS, B.; PATEL, R. P. *U. S. Patent* 4,130,535. 1978.
11. ABDOU-SABET, S.; FATH, M. A. *U. S. Patent* 4,311,628. 1982.
12. CORAN, A. Y. Thermoplastic elastomers based on elastomer-thermoplastic blends dynamically vulcanized. In: HOLDEN, G.; LEGGE, N. R.; QUIRK, R.; SCHROEDER, H. E. (Edt.). *Thermoplastic Elastomers*. Munich: Hanser Publishers, 1987, p. 133-147.

13. KURIAKOSE, B. et al. Dynamic mechanical properties of thermoplastic elastomers from polypropylene-natural rubber blend. *J. Appl. Polym. Sci.* v. 32, p. 5509-5521, 1986.
14. CHOUDHURY, N. R.; BHOWMICK, A. K. Compatibilization of natural rubber-polyolefin thermoplastic elastomeric blends by phase modification. *J. Appl. Polym. Sci.* v. 38, p.1091-1109, 1989.
15. GHOSH, P.; CHATTOPADHYAY, B.; SEN, A. K. Thermoplastic elastomers from blends of polyethylene and ethylene-propylene-diene rubber: influence of vulcanization technique on phase morphology and vulcanizate properties. *Polymer.* v. 35, n. 18, p. 3958-3965, 1994.
16. MOUSA, A.; ISHIAKU, U. S.; ISHAK, Z. A. M. Oil-resistance studies of dynamically vulcanized poly (vinyl chloride)/epoxidized natural rubber thermoplastic elastomer. *J. Appl. Polym. Sci.* v. 69, p. 1357-1366, 1998.
17. MARINOVIC, T.; SUSTERIC, Z.; DIMITRIEVSKI, I.; Veksli, Z. Dynamic vulcanization of PP/EPDM blends: effect of crosslinking degree on properties of TPV. *Kautsch Gummi Kunstst.* v. 51, n. 3, p. 189-193, 1998.
18. JOUBERT, C.; CASSAGNAU, P.; MICHEL, A. Influence of the processing conditions on a two-phase reactive blend system: EVA/PP thermoplastic vulcanizate. *Polym. Eng. Sci.* v. 42, n. 11, p. 2222-2233, 2002.
19. ZHANG, X.; HUANG, H.; ZHANG, Y. Dynamically vulcanized nitrile rubber/polypropylene thermoplastic elastomers *J. Appl. Polym. Sci.* v. 85, p.2862-2866, 2002.
20. ELLUL, M. D. Novel dynamically vulcanized elastomer-polypropylene blends with improved elasticity. *Rubber Chem. Technol.* v.76, p.202-211, 2003.

21. HAN, S. J. et al. Thermoplastic vulcanizates from isotactic polypropylene and ethylene-propylene-diene-terpolymer in supercritical propane: synthesis and morphology. *Macromolecules*, v.31, p.5407-5414, 1998.
22. NETO, C. P. *Epoxidação de borrachas SBR: obtenção e avaliação de propriedades*. 1999. 107 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
23. HOLDEN, G. Applications of thermoplastic elastomers. In: HOLDEN, G.; LEGGE, N. R.; QUIRK, R.; SCHROEDER, H. E. (Edt.). *Thermoplastic Elastomers*. Munich: Hanser Publishers, 1987, p. 573-601.
24. KRESGE, E. N. Elastomeric blends. *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.* v.39, p.37-57, 1984.
25. CORAN, A. Y. Vulcanization. In: MARK, J. E.; ERMAN, B.; EIRICH, F. R. (Edts.) *Science and Technology of Rubber*. Orlando: Academic Press Inc. 1978, p.339-385.
26. CORAN, A. Y. Vulcanization: conventional and dynamic. *Rubber Chem. Technol.* v. 68, p. 351-375, 1994.
27. AKIBA, M.; HASHIM, A. S. Vulcanization and crosslinking in elastomers. *Prog. Polym. Sci.* v. 22, p. 475-521, 1997.
28. MANCHADO, M. A. L.; KENNY, J. M. Use of benzene-1,3-bis(sulfonyl)azide as crosslinking agent of TPVs based on EPDM rubber-polyolefin blends. *Rubber Chem. Technol.* v. 74, p. 198-210, 2001.
29. RADUSCH; H. – J.; LUEPKE, Th.; LAEMMER, E. Dynamic vulcanizates on the basis of polypropylene/rubber mixtures. *Kautsch Gummi Kunstst.* v. 43, n. 9, p. 767-769, 1990.

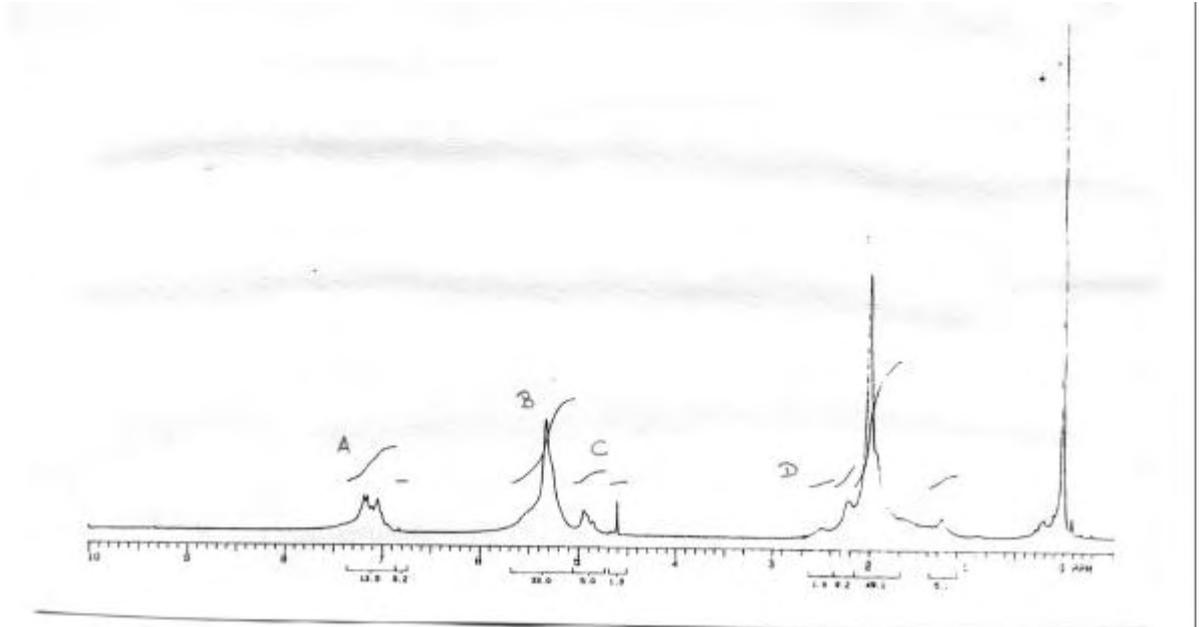
30. RADUSCH, H. – J. Thermoplastic elastomers by dynamic vulcanization of polyolefin-rubber mixtures. Apresentado no Worldwide Amazon Rubber Conference, WARC, Manaus - BR, 31 out.-4 nov., 1999.
31. SCHUSTER, R. H.; BLUME, M.; ROSIN, C. New developments for oil and fuel resistant thermoplastic vulcanizates. Apresentado no South Brazilian Rubber Conference, SBRC, Bento Gonçalves - BR, 28 set.-1 out., 2003.
32. GROOT, H. J. M. et al. Solid state ^{13}C NMR spectroscopy on EPDM/PP/oil based thermoplastic vulcanizates in the melt. *Polymer*. v. 42, p. 9745-9752, 2001.
33. HIEMENZ, P. C. *Polymer Chemistry – The basic concepts*. New York: Marcel Dekker, 1984.
34. FERRY, J. D. *Viscoelastic properties of polymers*. USA: John Wiley & Sons, 1980.
35. AKLONIS, J. J. Mechanical properties of polymers. *J.Chem.Educ.* v.58, n. 11, p.892-897, 1981.
36. LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. *Caracterização de polímeros: Determinação de peso molecular e análise térmica*. Rio de Janeiro: e-papers, 2001.
37. KRAMER, O.; HVIDT, S.; FERRY, J.D. Dynamic Mechanical properties. In: MARK, J. E.; ERMAN, B.; EIRICH, F. R. (Edts.) *Science and Technology of Rubber*. Orlando: Academic Press Inc. 1978, p.211-256.
38. CALLISTER Jr., W. D. Propriedades mecânicas dos metais. In: _____. *Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução*. 5.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002, cap. 6, p.79-97.

39. CANEVAROLO Jr., S. V. *Ciência dos Polímeros - um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. São Paulo: Artliber, 2002.
40. SMITH, L. P. *The Language of Rubber – An introduction to the specification and testing of elastomers*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1993.
41. SAWYER, L. C.; GRUBB, D. T. *Polymer Microscopy*. New York: Chapman&Hall, 1987.
42. MARK, H. F. et al. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. New York: John Wiley & Sons, 1985, v.5, p.669-676.
43. CUDBY, P. Characterization of vulcanized blends by microscopy. In: TINKER, A. J.; JONES, K. P.(Edt.). *Blends of Natural Rubber*. London: Chapman & Hall, 1998, p. 21-39.
44. GOIZUETA, G.; CHIBA, T.; INOUE, T. Phase morphology of polymer blends: scanning electron microscope observation by backscattering from a mictotomed and stained surface. *Polymer*. v.33, n. 4, p. 886-888, 1992.
45. GOIZUETA, G.; CHIBA, T.; INOUE, T. Phase morphology of polymer blends: 2. SEM observation by secondary and backscattered electrons from microtomed and stained surface. *Polymer*. v.34, n. 2, p. 253-256, 1993.
46. SANJOY, R. T.; GUPTA, B. R.; DE, S. K. Epoxidized rubbers. In: CHEREMISINOFF, N. P. (Edt.). *Elastomer Technology Handbook*. Boca Raton: CRC Press, 1993, p.635-659.
47. GNECCO, S.; POOLEY, A.; KRAUSE, M. Epoxidation of low-molecular-weight Euphorbia lactiflua natural rubber with “in situ” formed performic acid. *Polymer Bulletin*. V.37, p.609-615, 1996.

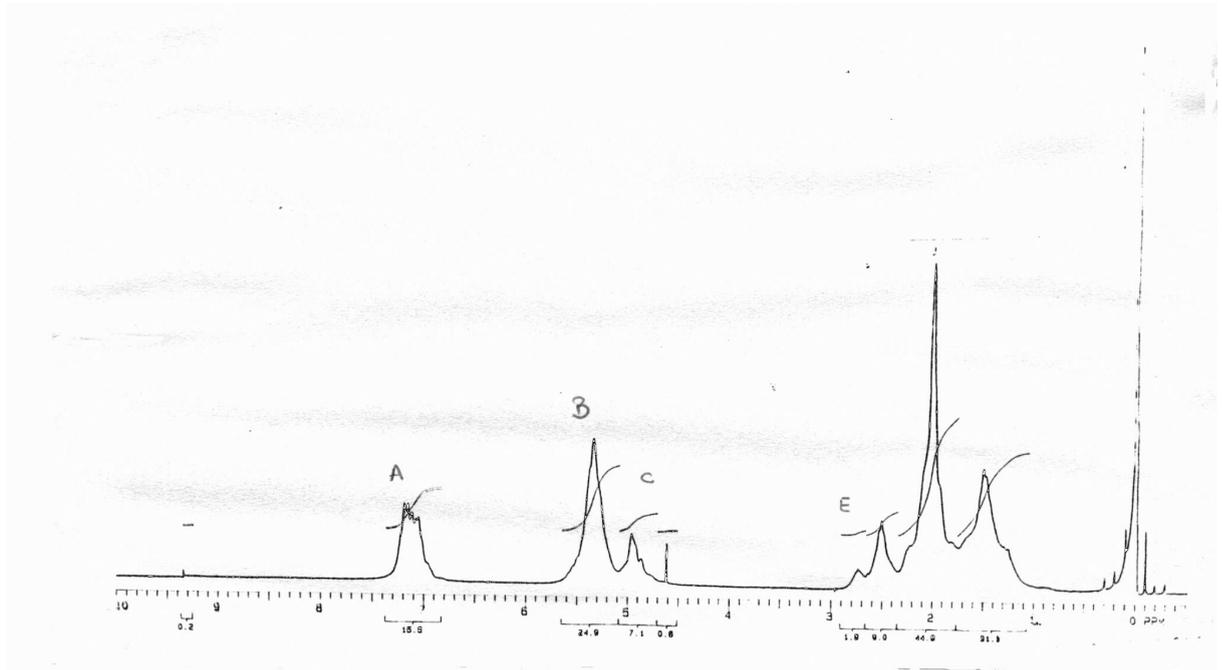
48. JACOBI, M. M., NETO, C. P., SCHNEIDER, C. G., ROCHA, T.L.A.C., SCHUSTER, R.H. Study of the epoxidation of polydiene rubbers I. Influence of the microstructure on the epoxidation of SBR with performic acid. *Kautsch Gummi Kunstst.* v. 55, p. 590, 2002.
49. MOOR, E. R. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. New York: Wiley-Interscience Publication, 1989, v.16.
50. Boletim técnico Petroflex.
51. Boletim técnico Degussa.
52. MENARD, K. P. *Dynamic Mechanical Analysis – A practical Introduction*. Boca Raton: CRC Press LLC, 1999.
53. HOFMANN, W. *Rubber Technology Handbook*. New York: Hanser, 1989
54. BARLOW, F. W. Plasticizers and softeners. In: _____. *Rubber Compounding Principles, materials and techniques*. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 1993, cap.13, p. 167-180.

7 ANEXOS

Anexo 1: Espectros de RMN de ^1H da amostra de SBR pura (a) e da amostra de SBR 20% epoxidada (b).

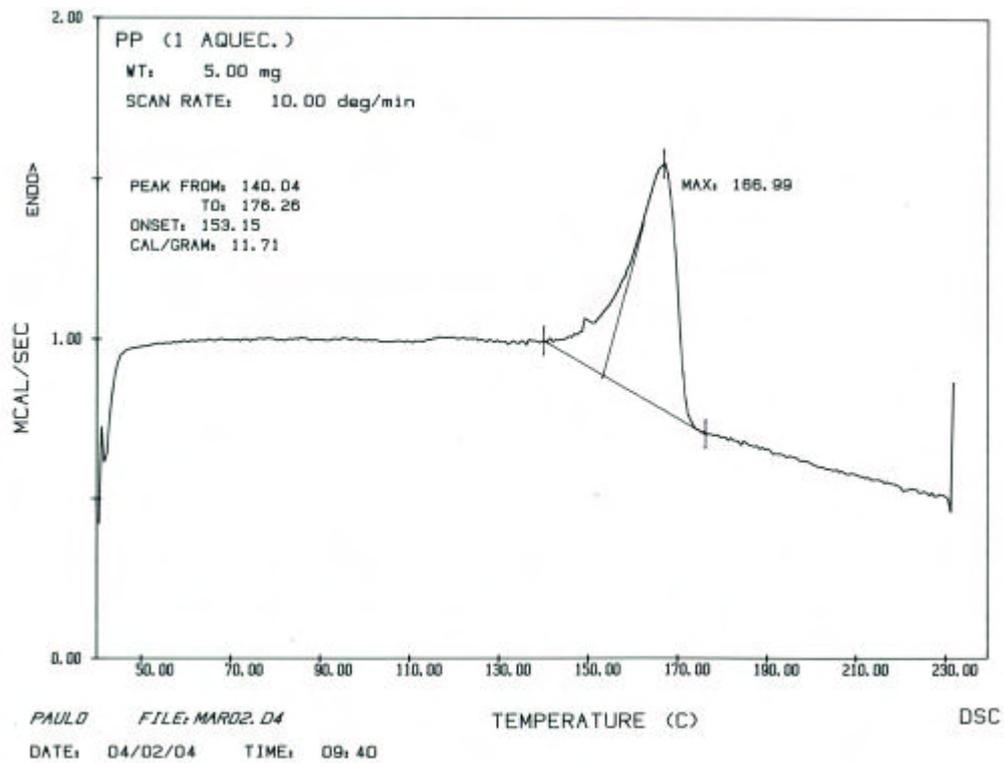


(a)

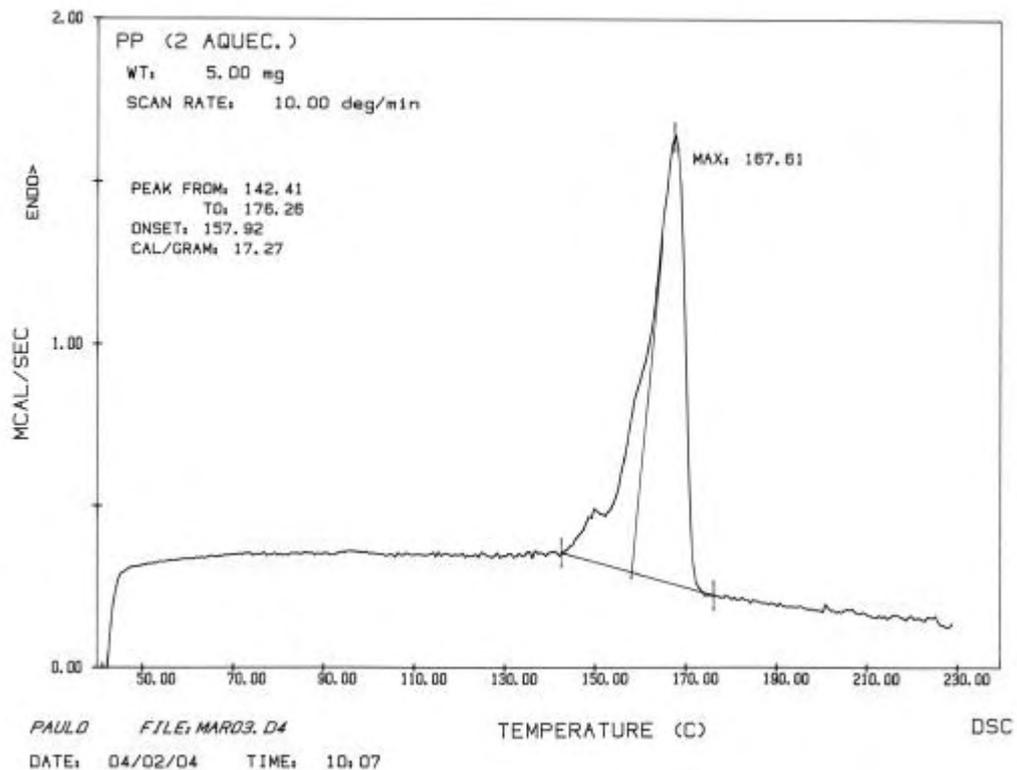


(b)

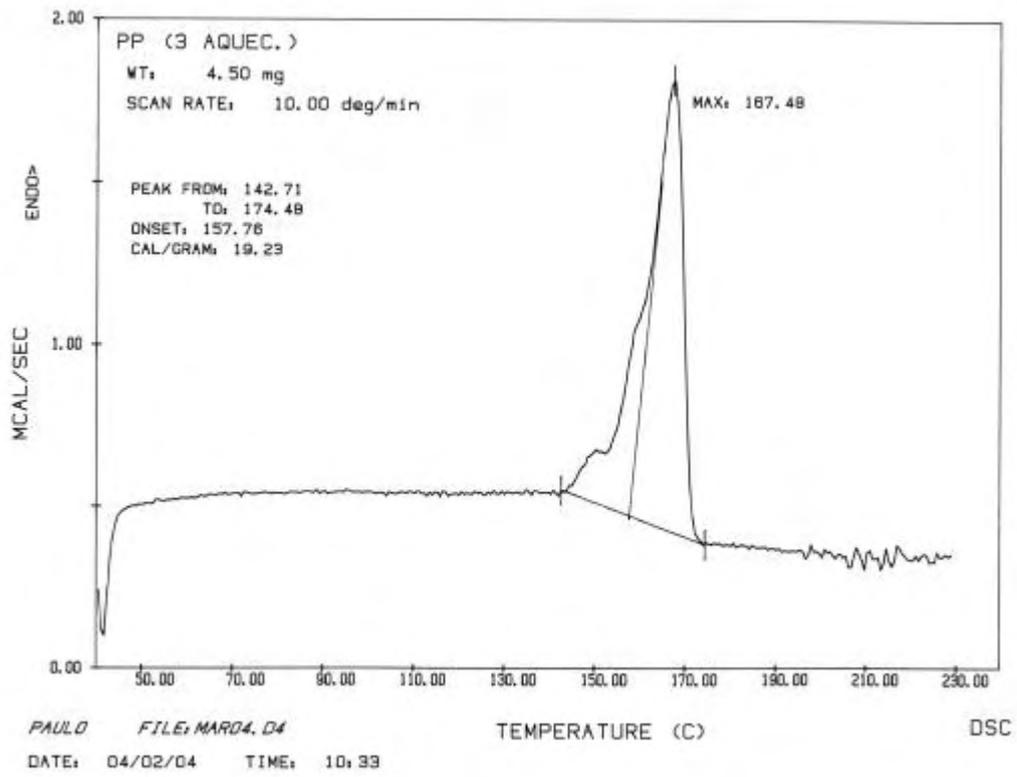
Anexo 2: Termogramas da amostra de PP puro: 1° aquecimento (a), 2° aquecimento (b) e 3° aquecimento (c).



(a)

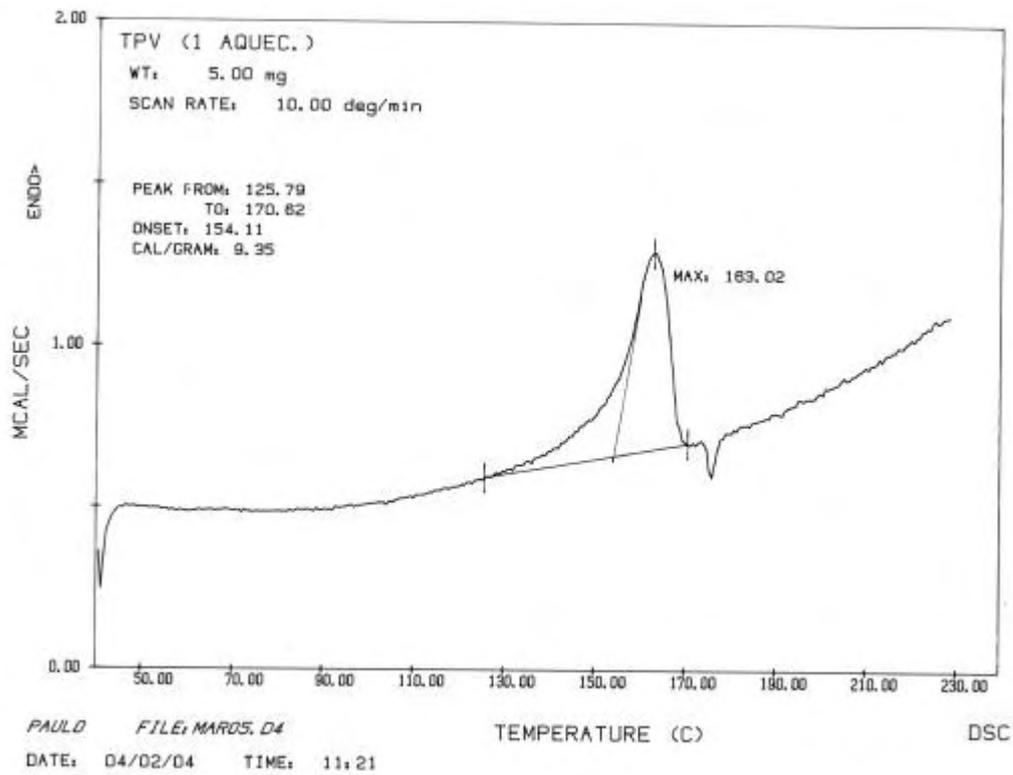


(b)

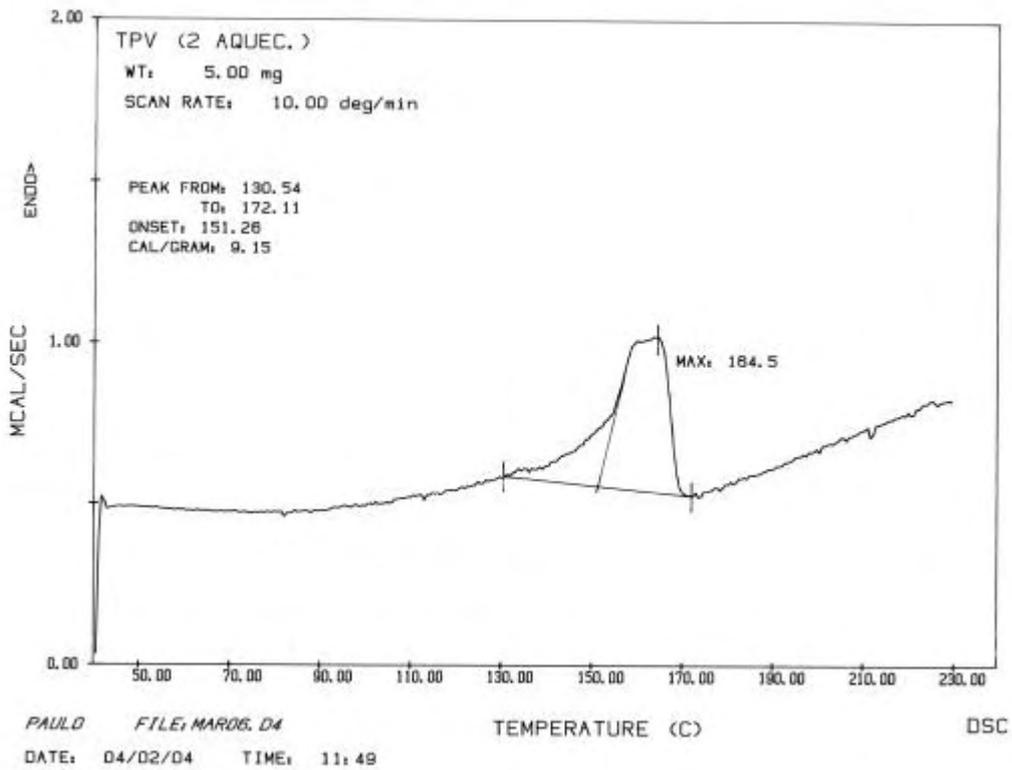


(c)

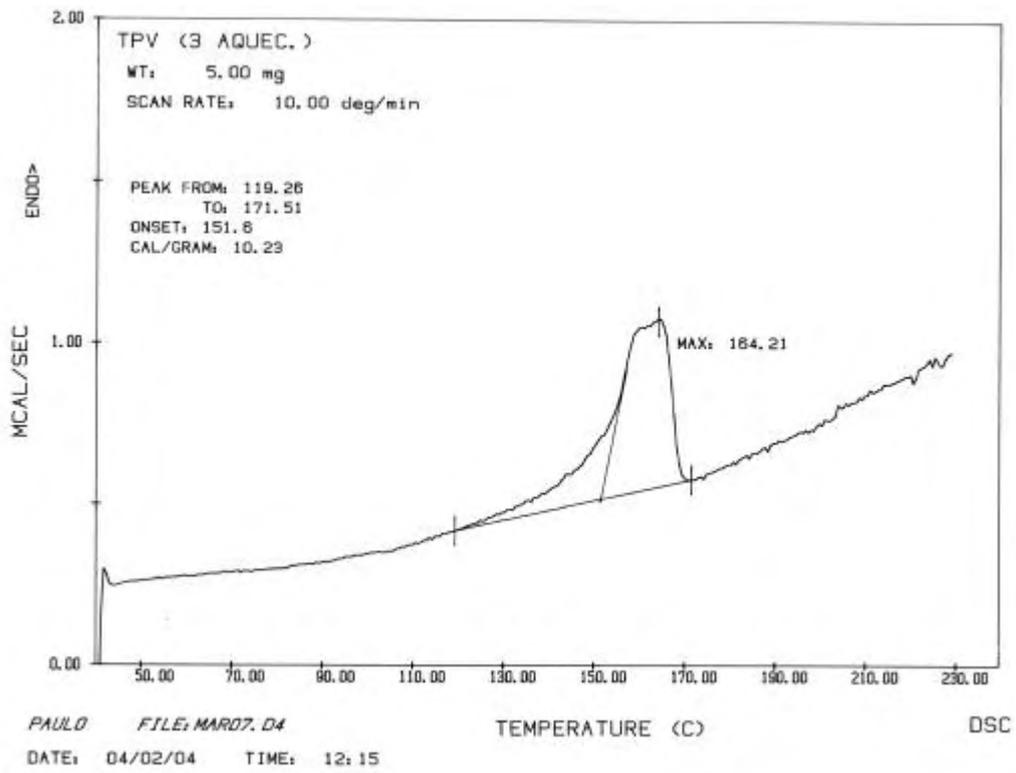
Anexo 3: Termogramas da amostra de TPV PP/SBR 40/60: 1° aquecimento (a), 2° aquecimento (b) e 3° aquecimento (c).



(a)



(b)



(C)