

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E MATERIAIS (PPGE3M)

GIULIO TREMEA TOSO

MISTURAS DE TPU/SEBS PARA APLICAÇÕES INDÚSTRIAS

Porto Alegre

2020

GIULIO TREMEA TOSO

MISTURAS DE TPU/SEBS PARA APLICAÇÕES INDÚSTRIAS

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, modalidade acadêmica.

Orientador: Prof. Dr. Otávio Bianchi

Porto Alegre

2020

Toso, Giulio Tremea
MISTURAS DE TPU/SEBS PARA APLICAÇÕES INDÚSTRIAS /
Giulio Tremea Toso. -- 2020.

67 f.

Orientador: Otávio Bianchi.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2020.

1. Elastômero Termoplástico. 2. Poliuretano
Termoplástico. 3. SEBS. 4. Blenda. I. Bianchi, Otávio,
orient. II. Título.

GIULIO TREMEA TOSO

MISTURAS DE TPU/SEBS PARA APLICAÇÕES INDÚSTRIAS

Esta dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais e aprovado em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof. Dr. Otávio Bianchi

Prof. Dr. Afonso Reguly
Coordenador do PPG3EM

Aprovado em: ____ / ____ / ____

BANCA EXAMINADORA

Prof^a Dra. Maria Madalena de Camargo Forte – UFRGS

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira – UFRGS

Prof. Dr. Márcio Ronaldo Farias Soares – UCS

TRABALHOS PUBLICADOS

- 1) TOSO, Giulio Tremea; FORTE, Maria Madalena Camargo. ***Modificação de Poliuretano Termoplástico com SEBS. 14º Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia, Brasil, 2019***

AGRADECIMENTOS

- Aos meus pais, Dora e Ernani, e a minha irmã, Betina, pelo incentivo e apoio neste período.
- Ao professor Otávio Bianchi pela orientação para realização deste trabalho.
- À professora Maria Madalena de Camargo Forte por ter iniciado este trabalho comigo em 2016.
- Ao colega Lucas Dall Agnol pela ajuda nas análises realizadas no LPOL e no LMIC da UCS.
- Ao professor Márcio Soares pela ajuda na realização da análise do coeficiente de atrito.
- À empresa FCC pelo suporte em relação a disponibilização de matérias-primas e equipamentos para realização deste trabalho.

RESUMO

O poliuretano termoplástico (TPU) é um material que pertence ao grupo de elastômeros termoplásticos (TPE) e possui como principais características alta flexibilidade e elasticidade. O TPU além disso apresenta elevadas propriedades mecânicas como tensão na ruptura e resistência a abrasão, sendo assim considerado um material de engenharia. Porém em certas aplicações como solados de calçados de segurança ou insertos flexíveis em ferramentas há necessidade de aumentar seu coeficiente de atrito. Um das soluções que se destacam para este problema é a produção de blendas com SEBS. O SEBS também pertence a classe de elastômeros termoplásticos e apresenta como características principais a alta resistência aos raios ultravioleta e ao ozônio além de boa resistência térmica. Uma limitação intrínseca da preparação desta blenda de TPU/SEBS é a sua incompatibilidade e processabilidade. Assim, neste estudo propõe-se a produção de uma blenda de TPU/SEBS com um bom balanço de propriedades. A morfologia de fases encontrada no estudo foi de fases dispersa com contornos grosseiros. Em particular na amostra com compatibilizante (C2), notou-se uma dispersão mais fina (1-2 μm). A formação de domínios menores foi atribuída a maior estabilidade da fase dispersa formada pelo SEBS. A análise por meio de um reômetro oscilatório identificou uma diferença no comportamento entre o TPU puro e as blendas, onde o TPU apresentou um comportamento similar a um *plateau* newtoniano enquanto as blendas apresentaram uma queda significativa da viscosidade em relação a frequência angular. Esta diferença foi relacionada ao efeito do óleo mineral na temperatura de ordem-desordem (ODT) formada pelas microfases do SEBS. A análise de DMA confirmou a imiscibilidade das blendas pela presença de dois picos no gráfico de $\tan \delta$ relacionados as fases flexíveis do TPU e do SEBS, sendo que por não apresentarem efeito claro nos valores de T_g os compatibilizantes não geraram aumento na miscibilidade da blenda. O comportamento mecânico e de resistência a abrasão demonstraram um efeito claro em relação ao tipo de TPU, onde o TPU com viscosidade mais alta apresentou melhores resultados. Para todas as blendas houve queda nas propriedades mecânicas em comparação ao TPU puro, porém nos sistemas compatibilizados a queda foi menos abrupta. Por fim, a análise do coeficiente de atrito confirmou a eficácia do SEBS como uma opção para aumentar o coeficiente de atrito do TPU. A blenda T2S1C1 apresentou valores mais altos de coeficiente de atrito comparado ao TPU puro T2. O coeficiente de atrito estático passou de 1,686 para 3,075 e o coeficiente de atrito cinético passou de 1,332 para 1,640. Assim, o sistema TPU/SEBS é promissor para uso em solado de calçados de segurança ou em insertos de ferramentas, desde que sua morfologia de fases seja pequena o suficiente para não haver

coalescência durante a moldagem.

Palavras-chave: elastômero termoplástico, poliuretano termoplástico, SEBS, blenda poimérica

ABSTRACT

Thermoplastic polyurethane (TPU) is a material that belongs to the group of thermoplastic elastomers (TPE) and has high flexibility and elasticity as its main characteristics. TPU also has high mechanical properties such as tensile strength and abrasion resistance, being thus considered an engineering material. However, in certain applications such as safety shoe soles or flexible tool handles it is necessary to increase the coefficient of friction. One of the solutions that stand out for this problem is the production of a blend with SEBS. SEBS also belongs to the thermoplastic elastomer class and has as main characteristics high ultraviolet and ozone resistance, as well as good thermal resistance. An intrinsic limitation of the preparation of this TPU/SEBS blend is its incompatibility and processability. Thus, this study proposes the production of a TPU/SEBS blend with good balance of properties. The phase morphology found was of dispersed phases with coarse contours. In the sample with compatibilizer (C2) a finer dispersion (1-2 μm) was noted. The formation of smaller domains was attributed to the greater stability of dispersed phase formed by SEBS. The analysis through an oscillatory rheometer identified a difference in the behavior between the pure TPU and the blends, where the TPU presented a behavior similar to a Newtonian plateau while the blends showed a significant drop in viscosity in relation to the angular frequency. This difference was related to the effect of mineral oil on the order-disorder temperature related to SEBS microphase. The DMA analysis confirmed the immiscibility of the blends due to the presence of two peaks in the $\tan \delta$ graphic related to the flexible phases of TPU and SEBS and because they did not have a clear effect on the T_g values, the compatibilizers did not increase the blend miscibility. The mechanical behavior and abrasion resistance showed a clear effect in relation to the type of TPU, where the TPU with higher viscosity showed better results. For all blends there was a decrease in these properties compared to pure TPU, however for the blends with compatibilizer it was less abrupt. Finally, the coefficient of friction analysis confirmed the effectiveness of SEBS as an option to increase the coefficient of friction of the TPU. T2S1C1 blend showed higher values of coefficient of friction compared to the pure TPU T2. The static coefficient of friction went from 1.686 to 3.075 and the kinetic coefficient of friction went from 1.332 to 1.640. Thus, the TPU/SEBS system is promising for use in safety shoe soles or in flexible tool handles, as long as its phase morphology is small enough so that there is no coalescence during molding.

Keywords: thermoplastic elastomer, thermoplastic polyurethane, SEBS, polymer blend

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Formação da ligação uretânica e da estrutura linear em blocos do TPU	21
Figura 2: Esquema da morfologia de fases do TPU	22
Figura 3: Esquema do processo de hidrogenação do SBS	24
Figura 4: Esquema da morfologia de fases do SEBS	24
Figura 5: MEV das fraturas sendo a) 80%/20% b) 70%/30%, c) 60%/40% e d)50%/50% em massa o teor de EVA e TPU respectivamente	26
Figura 6: Micrografia da superfície desgastada de PMMA puro, da blenda de PMMA/TPU (aumento o teor de TPU da esquerda para direita) e do TPU puro, com velocidade do risco de 0,1 mm/s e força normal de 1000 mN.	27
Figura 7 Termograma do $\tan \delta$ em função da temperatura para as blendas, sendo o número na frente de P e T o teor em peso de PLA e TPU respectivamente, 5E e 10E sendo 5 e 10 phr de EMA respectivamente.	28
Figura 8: Resumo das propriedades de tensão e alongamento na ruptura de uma blenda 80%/20% de TPU e EPDM respectivamente em função do teor de compatibilizante POE-g-MA.....	29
Figura 9: Resistência a abrasão das blendas em relação ao tipo e teor de elastômero utilizado	30
Figura 10: MEV das fraturas frágeis de duas composições contendo 90 e 10% de SEBS e TPU (esquerda) e 70 e 30% de SEBS e TPU (direita)	31
Figura 11: Imagens de MEV após extração do TPU sendo todas a partir de uma blenda com 40% de TPU e 60% de SEBS e com SEBS-g-MA como compatibilizante nos teores de: (A) 0 phr, (B) 2 phr, (C) 6 phr de (D) 10 phr.....	32
Figura 12: Geometria de ensaio utilizada sendo: (A) plano, (B) trenó, (C) fio de nylon, (D) sensor de força (dinamômetro) acoplado a um tracionador de velocidade constante e (E) mesa.	38
Figura 13: Micrografias por MEV para as blendas de TPU e SEBS sem extração sendo (a) T1S1, (b) T2S1, (c) T1S1C1, (d) T2S1C1, (e) T1S1C2 e (f) T2S1C2	40
Figura 14: Micrografias por MEV para as blendas de TPU e SEBS após extração com o solvente metil ciclohexano à 80°C sendo (a) T1S1, (b) T2S1, (c) T1S1C1, (d) T2S1C1, (e) T1S1C2 e (f) T2S1C2.....	43

Figura 15: Curvas da viscosidade em função do aumento da frequência angular dos TPUs puros e suas blendas sendo o gráfico (a) relativo as amostras com T1 e o gráfico (b) relativo as amostras com T2	45
Figura 16: Curvas do módulo de armazenamento em função do aumento da frequência angular dos TPUs puros e suas blendas sendo o gráfico (a) relativo as amostras com T1 e o gráfico (b) relativo as amostras com T2	47
Figura 17: Curvas de $\tan \delta$ em função do aumento da temperatura dos TPUs puros e suas blendas sendo o termograma (a) relativo as amostras com T1 e o termograma (b) relativo as amostras com T2.....	48
Figura 18: : Curvas de módulo de armazenamento E' em função do aumento da temperatura dos TPUs puros e suas blendas sendo o termograma (a) relativo as amostras com T1 e o termograma (b) relativo as amostras com T2	50
Figura 19: : Curvas de resistência a tração em função alongamento dos TPUs puros e suas blendas sendo o gráfico (a) relativo as amostras com T1 e o gráfico (b) relativo as amostras com T2.....	51
Figura 20: Resultado de abrasão DIN para as diferentes composições.....	53
Figura 21: Micrografias por MEV com aplicação de 500 vezes da superfície dos corpos de prova após o ensaio de abrasão DIN sendo (a) T1, (b) T2, (c) T1S1, (d) T2S1, (e) T1S1C1 e (f) T2S1C1	54
Figura 22: Curvas de força de atrito em função do tempo utilizando 1,397 N como força normal sendo o gráfico (a) relativo a T2 e o gráfico (b) relativo a T2S1C1	56
Figura 23: Curvas da força de atrito estática em função da carga normal aplicada	57
Figura 24: Curvas da força de atrito cinética em função da carga normal aplicada.....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tabela com as propriedades típicas do TPU poliéster e poliéter.....	23
Tabela 2: Tabela com as propriedades típicas do SEBS	25
Tabela 3: Propriedades mecânicas das blendas de TPU e SBS (antes e depois do envelhecimento térmico por 10 minutos à 115°C)	31
Tabela 4: Parâmetros utilizado para produção dos compostos.....	35
Tabela 5: Formulação dos compostos de TPU em percentual mássico.....	35
Tabela 6: Teor de extraíveis do TPU e das blendas realizado em soxhlet com o solvente metil ciclohexano	41
Tabela 7: Constituintes deste estudo e seus respectivos parâmetros de solubilidade.....	44
Tabela 8: Resumo dos valores de $\tan \delta$ e das Tg encontradas para os picos relativos ao SEBS e ao TPU	48
Tabela 9: Resultados de dureza, módulos, tensão e alongamento na ruptura.....	52
Tabela 10: Resultados de coeficiente de atrito estático e cinético e seus respectivos coeficientes de determinação.....	56
Tabela 11: Módulo de elasticidade para diferentes temperaturas.....	57

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABS	Copolímero acrilonitrila-butadieno-estireno
ANOVA	<i>Analysis of Variance</i>
BD	1,4-butadiol
BR	Borracha de polibutadieno
DMA	<i>Dynamic Mechanical Analysis</i>
DMF	Dimetilformamida
EPDM	Copolímero de etileno-propileno-dieno
EPM-g-MA	Etileno-propileno grafitizado com anidrido maleico
EVA	Copolímero de etileno acetato de vinila
EMA-GMA	Metil-etileno-acrilato/glicidil-metacrilato
FEG	<i>Field Emission Gun</i>
HDI	Hexametileno diisocianato
IPDI	Isoforona diisocianato
MDI	4,4'-difenil metano diisocianato
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NBR	Copolímero acrilonitrila-butadieno
ODT	Temperatura de ordem-disordem
PA6	Poliamida 6
PC	Policarbonato
PE	Polietileno
PLA	Poli(ácido láctico)
PMMA	Polimetacrilato de metila
PO	Poliiolefina
POE-g-MA	Polietileno-1-octeno grafitizado com anidrido maleico
PP	Polipropileno
PP-g-MA	Polipropileno grafitizado com anidrido maleico
POM	Poliacetal
PVC	Policloreto de vinila
PVDF	Polifluoreto de vinilideno
PVDF-g-MA	Polifluoreto de vinilideno grafitizado com anidro maleico

SBC	Elastômeros termoplásticos estirênicos
SBS	Copolímero de estireno-butadieno-estireno
SEBS	Copolímero de estireno-(etileno-butileno)-estireno
SEBS-g-MA	Copolímero de estireno-(etileno-butileno)-estireno grafitizado com anidrido maleico
SIS	Copolímero de estireno-isopreno-estireno
TDI	2,4-tolueno diisocianato
THF	Tetraidrofurano
TPE	Elastômero termoplástico
TPU	Elastômero termoplástico de poliuretano
UV	Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

E'	Módulo de armazenamento
E''	Módulo de perda
L/D	Razão comprimento por diâmetro
m/m	Razão massa por massa
T	Temperatura
t	Tempo
$\tan \delta$	Relação entre módulo de perda e armazenamento
T_g	Temperatura de transição vítrea
γ	Taxa de cisalhamento
δ	Parâmetro de solubilidade
η	Viscosidade
η^*	Viscosidade complexa
μ_s	Coefficiente de atrito estático
μ_k	Coefficiente de atrito cinético

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	19
2.1 Objetivo geral	19
2.2 Objetivos específicos	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1 Poliuretano termoplástico	20
3.2 Elastômeros termoplásticos estirênicos	23
3.3 Blendas de TPU	25
3.4 Blendas de TPU com elastômeros termoplásticos estirênicos	30
4. MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1 Materiais	34
4.2 Metodologia	34
4.2.1 Preparação dos compostos	34
4.2.2 Injeção dos corpos de prova	34
4.3 Caracterização dos materiais	35
4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	35
4.3.2 Reologia oscilatória	36
4.3.3 Análise dinâmico mecânica (DMA)	36
4.3.4 Ensaio de tração	36
4.3.5 Ensaio de dureza	37
4.3.6 Ensaio de resistência a abrasão	37
4.3.7 Avaliação do coeficiente de atrito	37
4.4 Análise de dados pela metodologia ANOVA	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
6. CONCLUSÕES	58
7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	59
REFERÊNCIAS	60
APÊNDICE A	67

1. INTRODUÇÃO

O poliuretano termoplástico (TPU) pertence à classe dos elastômeros termoplásticos (TPE) sendo utilizado em muitas aplicações de engenharia devido às suas propriedades mecânicas como tensão de ruptura, resistência a abrasão e resistência a óleos [1]. O TPU é um copolímero multibloco formado alternadamente por segmentos rígidos cristalizáveis e flexíveis, com morfologia heterofásica devido a incompatibilidade entre os micros domínios cristalinos a matriz flexível. A fase flexível é normalmente formada por polióis a base de poliésteres, poliéteres, policarbonatos e polibutadieno [2]. A fase rígida é geralmente formada por um diisocianato e um diol de cadeia curta [3].

O TPU é utilizado em aplicações como solados para calçados de alto desempenho, mangueiras para transporte de fluidos, buchas de suspensões para caminhões, rodízios para transporte de cargas altas etc. [4,5]. Porém, em alguns casos há necessidade de aumentar o coeficiente de atrito do TPU. Pode-se citar como exemplos de aplicações em insertos flexíveis em ferramentas rígidas, solados de calçados de segurança e alguns tipos de vedações.

Para superar esta limitação do TPU existem algumas opções, sendo uma delas a utilização de polióis específicos para o aumento do coeficiente de atrito. Uma alternativa é a produção de blendas com outros elastômeros que podem contribuir com o aumento do coeficiente de atrito. Essa abordagem é mais simples que a utilização de outro polioliol, pois não requer modificação nas etapas de síntese do TPU.

Dentro desta alternativa, uma que se destaca é a produção de blendas de TPU e copolímero de estireno-(etileno-butileno)-estireno (SEBS). O SEBS é formado a partir da hidrogenação do bloco de butadieno presente no copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS) [6]. Similarmente aos TPUs, a microestrutura do SEBS possui microseparação de fases, sendo à fase estirênica responsável da fase rígida nas extremidades do copolímero e o poli(etileno-butileno) a fase flexível situada no centro da molécula. O SEBS apresenta alta resistência aos raios ultravioleta e ao ozônio, além de boa resistência térmica, sendo usualmente utilizado em compostos contendo polipropileno e óleo mineral e aplicado em peças automotivas, recobrimento de cabos, indústria calçadista etc. [7-9].

Uma limitação intrínseca da preparação de blendas de TPU/SEBS é a sua incompatibilidade. A literatura tem mostrado que o uso de compatibilizantes como SEBS-g-MA é uma estratégia interessante na compatibilização de blendas SEBS com TPU, PA6, PC etc. [10-13]. Nota-se que a produção de uma morfologia fina está estritamente relacionada com a estabilidade das fases, razão de viscosidade, elasticidade e possível reação interfacial.

Diante de tais fatos, esta dissertação propõe desenvolver blendas de TPU/SEBS com valores de coeficiente de atrito adequados vis a aplicação deste material como cabos de utensílios e outros dispositivos que demandem coeficiente de atrito específico. Ainda pretende-se avaliar o efeito do uso de óleo mineral e compatibilizantes nas propriedades físico-mecânicas, na morfologia e reologia.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar se o SEBS é um material capaz de aumentar o coeficiente de atrito estático e cinético do TPU com intuito de utilizar esta blenda em aplicações onde esta propriedade é necessária.

2.2 Objetivos específicos

- a) Entender o efeito da viscosidade do TPU nas propriedades das blendas TPU/SEBS
- b) Avaliar o efeito do compatibilizante para aumentar a interação entre as fases incompatíveis
- c) Determinar se as blendas possuem propriedades físicas adequadas para a aplicação final desejada

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Poliuretano termoplástico

Os poliuretanos termoplásticos são utilizados em aplicações de engenharia devido as suas características particulares. Dentre estas características pode-se destacar a facilidade de processamento, a alta resistência química e ao desgaste por abrasão e pelas elevadas propriedades mecânicas e elásticas inclusive em baixas temperaturas. Além disso, a possibilidade de customização para a aplicação desejada através da mudança dos constituintes, como polióis, extensores de cadeia e isocianatos proporciona a utilização destes materiais em aplicações antes restritas para os elastômeros e termoplásticos tradicionais [2]. Os TPUs usualmente são sintetizados em reações em batelada ou em extrusão reativa.

Os poliuretanos termoplásticos apresentam uma estrutura química linear e em blocos formados por segmentos rígidos e flexíveis. Estes segmentos são incompatíveis entre si formando microfases. Diferente dos elastômeros convencionais que possuem uma reticulação química, estas microfases irão gerar uma reticulação física que está ligada interação dos segmentos rígidos. Esta fase rígida é formada através da reação entre um diisocianato e um extensor de cadeia do tipo diol de cadeia curta que proporciona ao material as ótimas propriedades mecânicas. A fase flexível é formada por de polióis ou dióis de cadeia longa (massa molecular em geral maior de 500g/mol) que proporciona ao material flexibilidade através da formação de domínios onde o grau de interação molecular é baixo [14].

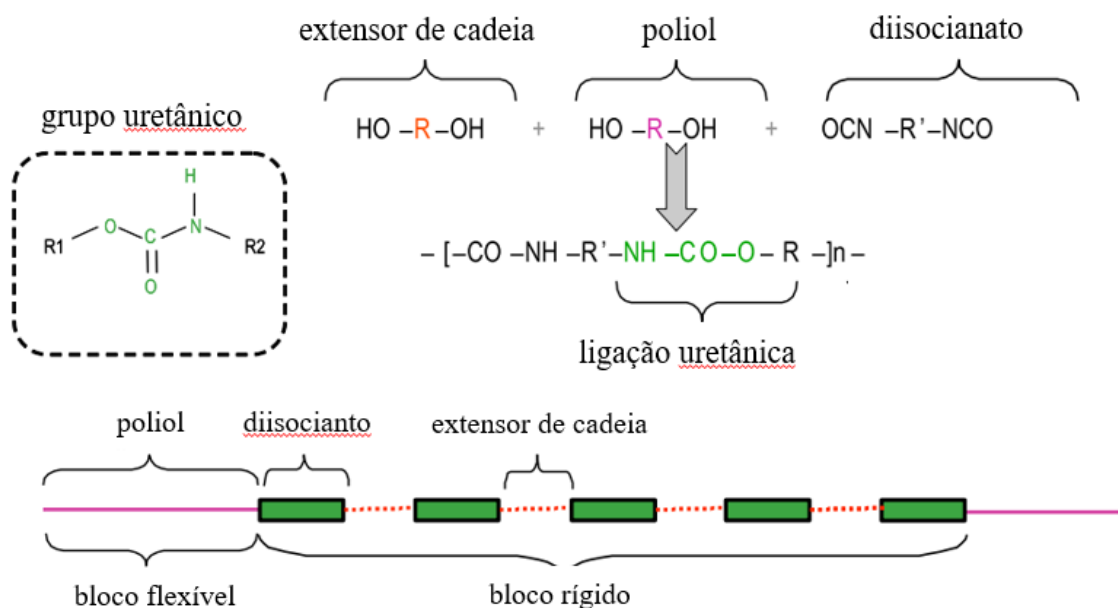
O diisocianato presente nos segmentos rígidos pode ser de natureza aromática ou alifática. Para os segmentos de natureza aromática se destacam o 4,4'-difênol metano diisocianato (MDI) e o 2,4-tolueno diisocianato (TDI). Os TPUs aromáticos são os mais usualmente utilizados, se destacando pelas ótimas propriedades esperadas para este tipo de material como flexibilidade e resistência mecânica. No lado dos alifáticos se destacam o hexametileno diisocianato (HDI) e o isoforona diisocianato (IPDI). Os TPUs alifáticos são mais raros, mas se destacam pela melhor resistência a intempéries e alta transparência do material final.

Dentre os dióis de cadeia longa mais utilizados para formação do segmento flexível, podemos citar os poliésteres, poliéteres e policaprolactonas. Os poliésteres se destacam por proporcionar ao material final melhores propriedades mecânicas em relação aos poliéteres, mas como ponto negativo a menor resistência a hidrólise. Os poliéteres se destacam pelo melhor desempenho contra hidrólise e melhores propriedades a baixa temperatura sendo mais utilizados em aplicações externas. As policaprolactonas apresentam em conjunto as

propriedades positivas dos dois primeiros dióis: boa resistência a hidrólise, resistência a baixas temperaturas e ótimas propriedades mecânicas, mas como ponto negativo um custo mais elevado [15-17].

Os extensores de cadeia do segmento rígido normalmente são formados dióis do tipo 1,4-butanodiol, porém podem também serem formado por diaminas. Quando extensor de cadeia utilizado é do tipo diol a ligação formada através da reação com o diisocianato é do tipo uretânica. Porém, quando se substitui o diol por uma diamina a ligação formada é do tipo ureia. O extensor de cadeia tem como principal função aumentar o peso molecular e tamanho dos segmentos rígidos no TPU. A Figura 1 apresenta um resumo básico da reação entre um póliol de cadeia longa, um diisocianato e um extensor de cadeia do tipo diol formando a ligação uretânica [18,19].

Figura 1: Formação da ligação uretânica e da estrutura linear em blocos do TPU



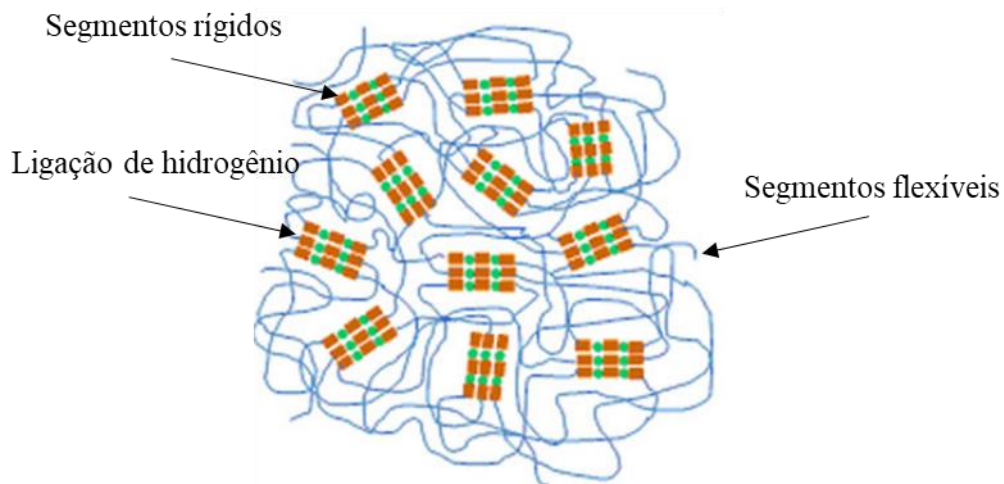
Modificado de: [20]

A formação da ligação uretânica é essencial para a formação da ligação de hidrogênio que gerará as propriedades características do TPU. A ligação de hidrogênio ocorrerá principalmente entre os segmentos rígidos de diferentes macromoléculas. É possível acontecer a ligação de hidrogênio entre a fase rígida e a fase flexível, porém com maior dificuldade devido a micro separação de fase. A ligação N-H servirá como doadora de elétrons, enquanto a carbonila (C=O) servirá como receptora dos elétrons. A ligação de hidrogênio contribuirá formação da reticulação física comentada no parágrafo anterior, pois induz a cristalização dos blocos rígidos. Esta ligação é termoreversível na medida em que em que a temperatura que

material é submetido ultrapassa sua temperatura de fusão e volta ao normal quando volta ficar abaixo da sua temperatura de cristalização [2,21].

Na Figura 2 é mostrado um esquema da morfologia de fases do um TPU. Nela é possível observar os domínios formados pelos segmentos rígidos e flexíveis. O segmento rígido é representado pelos retângulos laranjas e pelos pontos verdes que são o isocianato e o extensor de cadeia respectivamente. A ligação de hidrogênio se dará entre estes segmentos formando as microfases rígidas. Os segmentos flexíveis são representados pelas linhas azuis que não apresentam uma organização preferencial.

Figura 2: Esquema da morfologia de fases do TPU.



Modificado de: [22]

Na Tabela 1 são apresentadas as propriedades típicas dos TPUs mais utilizados atualmente: poliéster e poliéter. Destaca-se inicialmente o grande faixa de dureza disponível o que gera oportunidade de aplicação nas áreas mais variadas. Outro ponto interessante é que alguns TPUs possuem tensão de ruptura próximo aos valores encontrados para termoplásticos de engenharia, mas com a vantagem de apresentar altos valores de alongamento que é incomum para esta área de materiais. Além disso, por poder apresentar valores de Tg abaixo da temperatura ambiente, não existe muitas limitações para aplicações em temperaturas negativas.

Tabela 1: Tabela com as propriedades típicas do TPU poliéster e poliéter

Propriedade	TPU poliéster	TPU poliéter
Densidade (23°C)	1,15-1,23 g/cm ³	1,05-1,21 g/cm ³
Dureza Shore A	40-98	50-96
Módulo 100%	1,5-15,0 MPa	2,0-17,4 MPa
Módulo 300%	2,0-32,2 MPa	4,3-36,3 MPa
Tensão na ruptura	17,2-50,6 MPa	19,6-40,6 MPa
Alongamento na ruptura	270-820 %	350-660 %
Temperatura de transição vítrea	-50,8- -9,7 °C	-51,8- -23,4 °C
Temperatura de fusão	106-227 °C	134-176 °C

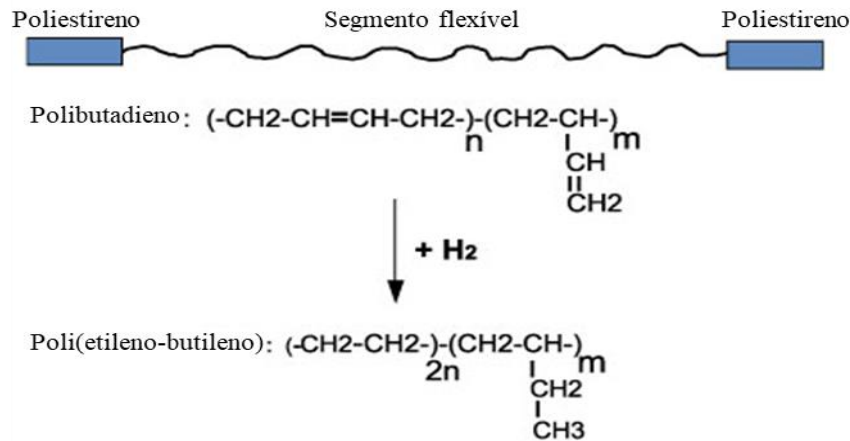
Modificado de: [23,24]

3.2 Elastômeros termoplásticos estirênicos

Elastômeros termoplásticos estirênicos (SBC) são copolímeros com estrutura de tribloco onde o bloco da extremidade é formado por estireno e o bloco intermediário é um segmento elastomérico podendo ter diferentes composições. Os SBCs mais comuns são o copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS) e o copolímero de estireno-isopreno-estireno (SIS). Similarmente a configuração do TPU, existe uma separação de fases formando um bloco rígido pelo poliestireno e um bloco flexível pelo butadieno ou pelo isopreno. O bloco rígido formará uma reticulação física, pois o sua T_g é em torno de 100°C. Por outro lado, o polibutadieno (T_g : -80°C) ou o poli-isopreno (T_g : -60°C) presente serão principalmente responsáveis pela flexibilidade na temperatura ambiente. Quando o copolímero for aquecido acima da T_g da fase estirênica, o material será processável como um termoplástico retomando as propriedades originais quando for resfriado [6,7].

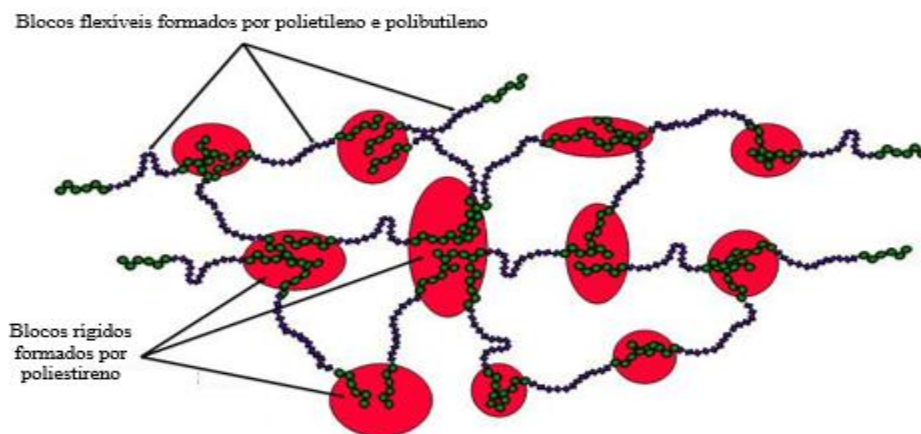
O SBS é utilizado principalmente como matéria-prima para indústria de calçados e para modificação de asfalto. O SIS já é usado principalmente na indústria de adesivos base solvente ou do tipo *hot melt* [25,26]. Uma das limitações destes dois polímeros é a presença de ligações duplas na cadeia elastomérica. Esta ligação é suscetível aos raios ultravioletas (UV) que poderá gerar uma reação autocatalítica de degradação quando exposto. Se a reação não for evitada o polímero perderá propriedades o que irá prejudicar o desempenho da aplicação final [7].

Uma das alternativas para contornar este problema de degradação prematura é submeter os polímeros a um processo de hidrogenação onde o teor de ligações duplas é reduzido a teores próximos a zero. No caso do SBS, a estrutura química formada após o processo de hidrogenação passa a ser de um copolímero de estireno-(etileno-butileno)-estireno (SEBS). A fase flexível será substituída pelo segmento randômico de polietileno e polibutileno conforme apresentado pela Figura 3 [27,28].

Figura 3: Esquema do processo de hidrogenação do SBS

Por apresentar um teor de ligações duplas muito baixas o SEBS apresenta alta resistência aos raios UV e ao ozônio, sendo utilizado em aplicações onde existe necessidade de exposição a intemperes. Por uma questão de melhorar a processabilidade e custo o SEBS é usualmente utilizado em compostos contendo polipropileno (PP) e óleo mineral, sendo utilizado em diversas aplicações no mercado automotivo, construção civil, utilidades domésticas entre outras. [10,30-31].

Na Figura 4 pode-se observar um esquema da morfologia de fases formada pelo SEBS. Os segmentos de poliestireno que estarão nas extremidades das cadeias se juntaram com extremidades de outras cadeias formando os domínios rígidos que serão responsáveis pela reticulação física. Os segmentos intermediários formados por polietileno e polibutileno farão a ligação entre estes domínios sendo responsáveis pela flexibilidade do SEBS.

Figura 4: Esquema da morfologia de fases do SEBS.

Na Tabela 2 pode-se encontrar as propriedades típicas do SEBS. As características de viscosidade e teor de estireno resultantes da polimerização do SEBS irão influenciar diretamente nas propriedades como densidade, dureza e resistência mecânicas.

Tabela 2: Tabela com as propriedades típicas do SEBS

Propriedades	Valores típicos
Densidade (23°C)	0.89-0.96 g/cm ³
Dureza Shore A	41-83
Módulo 300%	2.4-7.9 MPa
Tensão na ruptura	2-35 MPa
Alongamento na ruptura	100-800 %
Viscosidade Brookfield 15% em tolueno (25°)	10-30000 cP
Teor de estireno	13-58 %

Modificado de: [33]

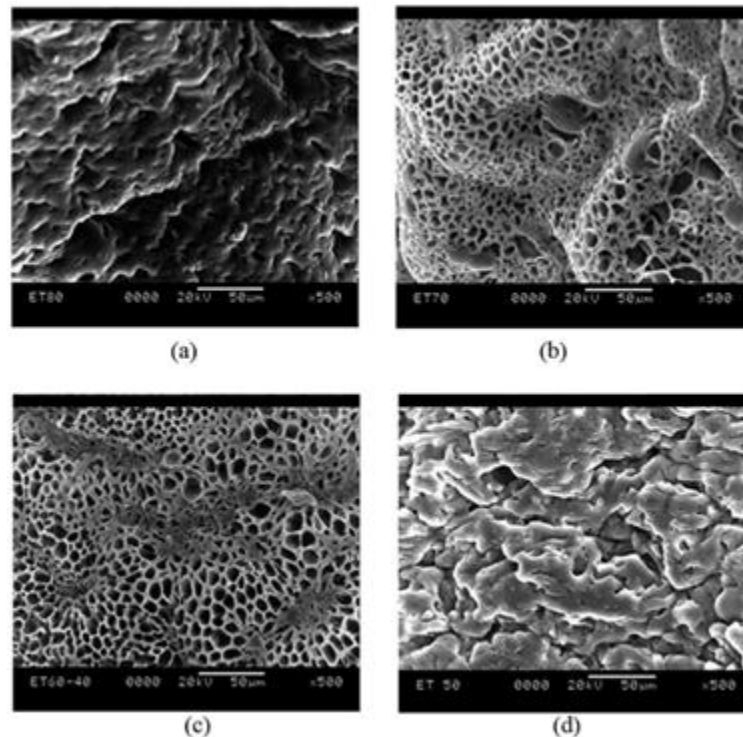
3.3 Blendas de TPU

Apesar de suas propriedades particulares e da grande gama de aplicações, estudos de blendas de TPU com outros polímeros vem sendo realizados com o objetivo de combinar propriedades ou obter novas características onde os polímeros puros não conseguem atender. Nas blendas estudadas o TPU é usado em alguns casos como modificador sendo o componente minoritário e em outros como componente majoritário formando a matriz principal. Devido a utilização de polímeros com natureza química muito diferentes muitas vezes são utilizados compatibilizantes para aumentar a estabilidade das fases formadas e, em alguns, gerar uma reação interfacial entre as fases incompatíveis.

Dutta e Naskar investigaram a morfologia e as propriedades mecânicas de blendas formadas por TPU e copolímero de etileno acetato de vinila (EVA) com diferentes composições. Na Figura 5 é possível observar através do microscópio eletrônico de varredura (MEV) as diferentes morfologias formadas a partir de superfícies fraturadas e extraídas com tetraidrofurano (THF). As composições contendo 80%/20%, 70%/30% e 60%/40% em massa de EVA e TPU respectivamente apresentaram morfologias de fases dispersas, onde partículas de TPU estão no formato de gotas dispersas em uma matriz de EVA. Houve um aumento no tamanho médio de partícula de 2,95 µm para 7,15 µm na medida em que o teor de TPU passou de 20% para 40%. Quando o teor da blenda chegou em 50% de cada componente a morfologia foi alterado para co-contínua. As propriedades mecânicas foram avaliadas e observou-se uma queda na tensão na ruptura de 17,6 MPa na blenda com 20% de TPU para 10,4 MPa na blenda com 40% de TPU o que estaria ligado a uma dispersão mais grosseira na matriz EVA. Quando

o valor chegou de TPU chegou em 50% a tensão de ruptura chegou no seu valor mínimo de 9,5 MPa devido a formação da morfologia co-contínua [34].

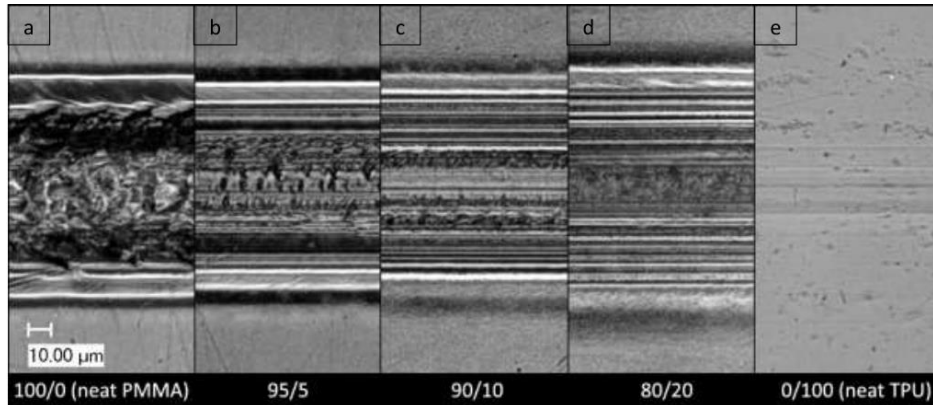
Figura 5: MEV das fraturas sendo a) 80%/20% b) 70%/30%, c) 60%/40% e d)50%/50% em massa o teor de EVA e TPU respectivamente



Seeger e colaboradores estudaram a mudança no aspecto do risco superficial em blendas de TPU e polimetilmetacrilato (PMMA). Na Figura 6 é possível observar que pequenas adições de TPU alteram o comportamento desgaste pelo risco. O PMMA puro apresentou um desgaste com aspecto frágil havendo remoção de partículas, enquanto na medida em que o TPU foi adicionado o aspecto do desgaste passou a ser dúctil onde há um deslocamento, mas não arrancamento das partículas [35].

Blendas de TPU e PP foram estudadas para aplicação em bolsas sangue com o objetivo de substituir policloreto de vinila (PVC) por Ajili, Ebrahimi e Khorasani. Os autores mostraram que o aumento do teor de 20 para 30% de PP na blenda gerou um aumento do tamanho dos domínios de 5 μm para 10 μm devido a maior chance de coalescência. A adição de EVA como compatibilizante gerou uma morfologia mais fina para a blenda com 20% de PP (3 μm), pois houve maior estabilidade das fases [36].

Figura 6: Micrografia da superfície desgastada de PMMA puro, da blenda de PMMA/TPU (aumento o teor de TPU da esquerda para direita) e do TPU puro, com velocidade do risco de 0,1 mm/s e força normal de 1000 mN.

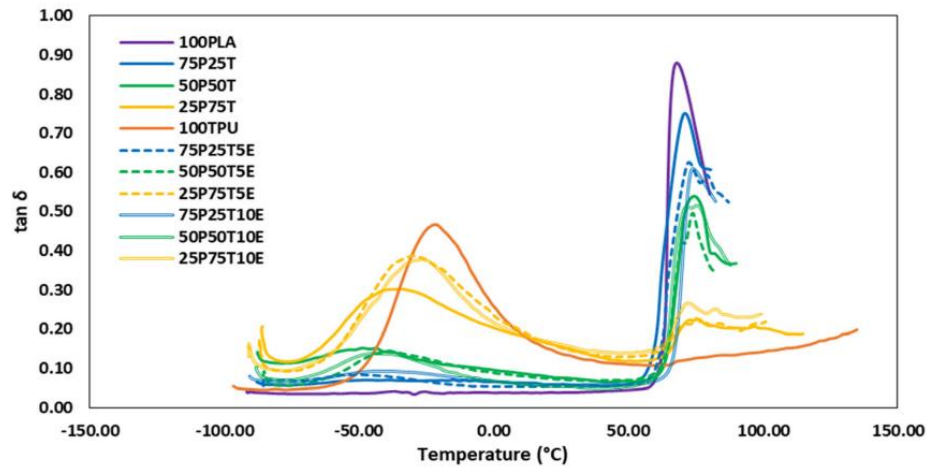


An e colaboradores investigaram o efeito de diferentes teores de PP grafiteado com anidrido maleico (PP-g-MA) em blendas de TPU e PP. A adição do PP-g-MA diminuiu os domínios de TPU na matriz de PP com teor de 40 e 60% em massa respectivamente. A adição de 1% já foi significativa para a diminuição dos domínios e a adição de 3 e 5% apresentou morfologia muito similar [37]. Este estudo demonstra o anidrido maleico como um bom candidato para aumentar a interação de blendas contendo polímeros com polaridades diferentes.

Propriedades e morfologia de blendas de TPU e Poliacetal (POM) foram investigadas por Palanivelu, Balakrishnan e Rengasamy. A morfologia foi a mesma encontrada na blenda de TPU com EVA, onde domínios de TPU (em menor quantidade) se distribuíram na matriz de POM em formato de gotas. Propriedades mecânicas e tribológicas também foram avaliadas. Os autores mostraram que o aumento do teor de TPU melhorou as características de resistência ao impacto e ao desgaste por abrasão [38].

O efeito do compatibilizante do tipo metil-etileno acrilato-glicidil metacrilato (EMA-GMA) em blendas de TPU e PLA foram estudados por Mahmud, Anuar e Sopyan. Através de uma análise dinâmico-mecânica foi possível avaliar a miscibilidade dos polímeros e o efeito do compatibilizante na blenda. As curvas das blendas apresentadas na Figura 7 possuem dois picos de $\tan \delta$ que está ligado a T_g do PLA e do TPU. Esta separação dos picos indica a presença de uma separação de fase significativa das blendas em nível microscópico. É possível observar também que na medida que o compatibilizante EMA-GMA é adicionado nas blendas as T_g s características do TPU e do PLA se aproximam uma da outra significando um aumento da miscibilidade entre as fases [39]. Através deste estudo é possível concluir sobre a importância do compatibilizante para blendas a partir de polímeros imiscíveis.

Figura 7 Termograma do $\tan \delta$ em função da temperatura para as blendas, sendo o número na frente de P e T o teor em peso de PLA e TPU respectivamente, 5E e 10E sendo 5 e 10 phr de EMA respectivamente.



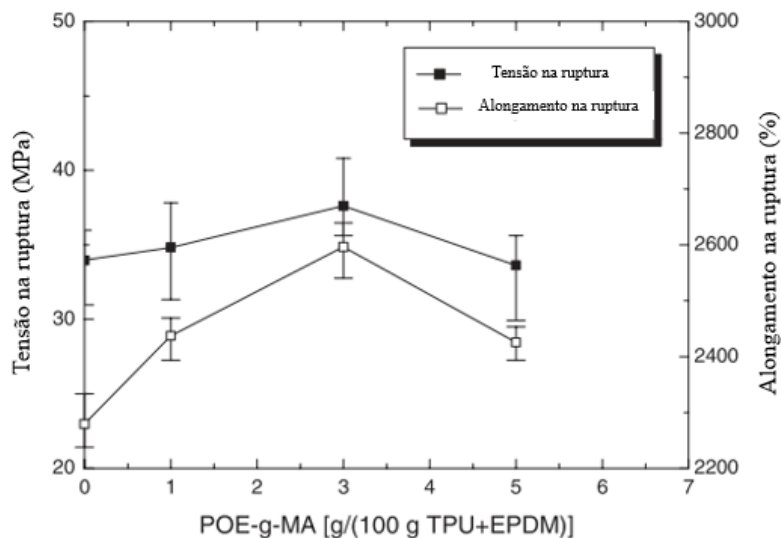
Modificado de: [39]

Wang e Luo investigaram as propriedades mecânicas e a morfologia de blendas de TPU e de copolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM) incluindo a adição de um compatibilizante do tipo polietileno-1-octeno grafitizado com 2,3% de anidrido maleico (POE-g-MA). Através dos resultados do ensaio de tração resumidos na Figura 8, foi possível observar que o compatibilizante só melhorou as propriedades de tensão e alongamento na ruptura até um teor de 3%. Acima disso, devido a uma morfologia mais grosseria observada no MEV, houve uma queda das propriedades [40].

O comportamento reológico de blendas de TPU e fluoreto de polivinilideno (PVDF) preparadas em um misturador do tipo Haake foram avaliadas por Ma e Yang. Como a blenda de TPU/PVDF é incompatível em todas as composições, PVDF grafitizado com anidrido maleico (PVDF-g-MA) foi utilizado como compatibilizante em teores diferentes que variaram entre 0 e 15%. As blendas foram avaliadas em um reômetro do tipo oscilatório e a frequência angular variou entre 0,1 e 100 s^{-1} . Foi possível observar uma viscosidade significativamente menor da blenda sem compatibilizante em relação a outras onde houve adição. Esta diferença na viscosidade pode ser explicada através do efeito de deslizamento entre as fases sem compatibilizante no estado fundido que foi reduzido a partir da adição do PVDF-g-MA [41]. Kim e Kim investigaram as propriedades de tensão e abrasão de blendas de TPU com adição de 10,20 e 30% dos elastômeros EPDM, polibutadieno (BR) e acrilonitrila butadieno (NBR). As blendas com 10% de EPDM e BR apresentaram melhoria em todas as propriedades, incluindo tensão na ruptura e resistência a abrasão apesar de os elastômeros puros apresentarem propriedades muito inferiores ao TPU. A melhoria nestas propriedades estaria ligada ao

aumento da força de separação das microfases rígidas e flexíveis do TPU gerando melhores propriedades mecânicas. Este aumento da força está ligado ao aumento da flexibilidade do segmento flexível, devido ao EPDM e BR terem maior flexibilidade que o segmento flexível do TPU. Quando o elastômero foi alterado para NBR (mais rígido) e o teor de elastômero superou os 10% (maior incompatibilidade) houve queda nestas propriedades. Na Figura 9 é possível observar o gráfico de abrasão NBS com os diferentes elastômeros e composições, onde é possível observar esta diferença nos resultados. Diferentemente da abrasão DIN, quanto maior o valor da abrasão NBS, maior a resistência ao desgaste por abrasão [42].

Figura 8: Resumo das propriedades de tensão e alongamento na ruptura de uma blenda 80%/20% de TPU e EPDM respectivamente em função do teor de compatibilizante POE-g-MA

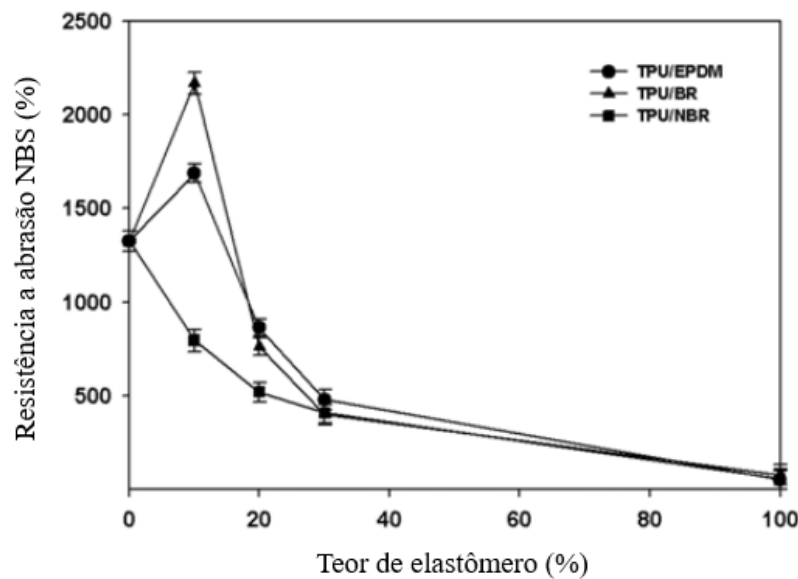


Modificado de: [40]

Para entender melhor a imiscibilidade de blendas de TPU e poliolefinas (PO) Pötschke, Pionteck e Stutz investigaram a tensão superficial dos componentes separados na forma fundida através do método de gota pendente. Não foi possível medir a tensão superficial direta do TPU devido as ligações uretânicas serem instáveis no estado fundido. Os segmentos foram sintetizados de forma separada, sendo o segmento rígido a partir de 1,4- butadiol (BD) e MDI. Foram sintetizados dois segmentos flexíveis, uma base poliéster a partir de politetrahidrofurano e outro base poliéster a partir de ácido adípico. Para diminuir a forte influência das hidroxilas terminais dos dióis nos resultados de tensão superficial, os segmentos flexíveis foram acetilados ou tiveram uma pequena quantidade de MDI como extensor de cadeia. Além destes componentes, polipropileno (PP) e polietileno (PE) foram avaliados em relação a tensão superficial. Os autores mostraram que a tensão superficial dos segmentos flexíveis é muito mais

próxima das poliolefinas avaliadas em relação ao segmento rígido. Isto indica uma maior probabilidade de interação em uma blenda entre o segmento flexível do TPU e polímeros com característica apolar. Em relação aos poliois, aparentemente o poliéter teria uma maior compatibilidade com polímeros apolares em relação ao poliéster de a um valor de tensão superficial mais baixo.[43].

Figura 9: Resistência a abrasão das blendas em relação ao tipo e teor de elastômero utilizado



Modificado de: [42]

3.4 Blendas de TPU com elastômeros termoplásticos estirênicos

Nos últimos anos blendas de TPU com elastômeros termoplásticos estirênicos vem sendo mais estudadas, mas ainda em número pequeno. Atualmente a blenda de TPU com SEBS vem sendo usada em aplicações como sobreinjeção e co-extrusão em termoplásticos rígidos polares (ABS, PC, ABS/PC) e solados de calçados de segurança. O principal intuito deste sistema é produzir uma blenda com as características majoritárias do TPU (resistência a abrasão e polaridade), mas com uma aparência superficial mais similar a um elastômero termorrígido [44].

Wu e colaboradores investigaram blendas de SBS com TPUs base poliéster e poliéter avaliando características de morfologia, resistência térmica, propriedades mecânicas e de amortecimento. Foi possível demonstrar que os elastômeros eram incompatíveis, porém mantiveram um bom nível de transparência por possuírem índices de refração muito parecidos.

Uma das vantagens da blenda foi o aumento da resistência térmica do SBS na medida em que o teor de TPU aumenta. Os resultados das propriedades antes e depois do envelhecimento podem ser vistos na Tabela 3. Nota-se que a dureza aumentou na medida em que o teor de TPU aumentava na blenda sem muita diferença para os diferentes tipos de TPU já que os dois puros apresentavam dureza similar. A tensão de ruptura apresentou mesmo comportamento com maior aumento na blendas com TPU poliéter já que este apresentava originalmente 20,8 MPa contra 8,8 MPa do TPU poliéster. Para esta propriedades não houve muito ganho na retenção após o envelhecimento. Porém analisando o alongamento na ruptura a retenção desta propriedade passou de 68% para o SBS puro para 87% na blenda com 50% de TPU poliéster e 89% na blenda com TPU poliéter [45].

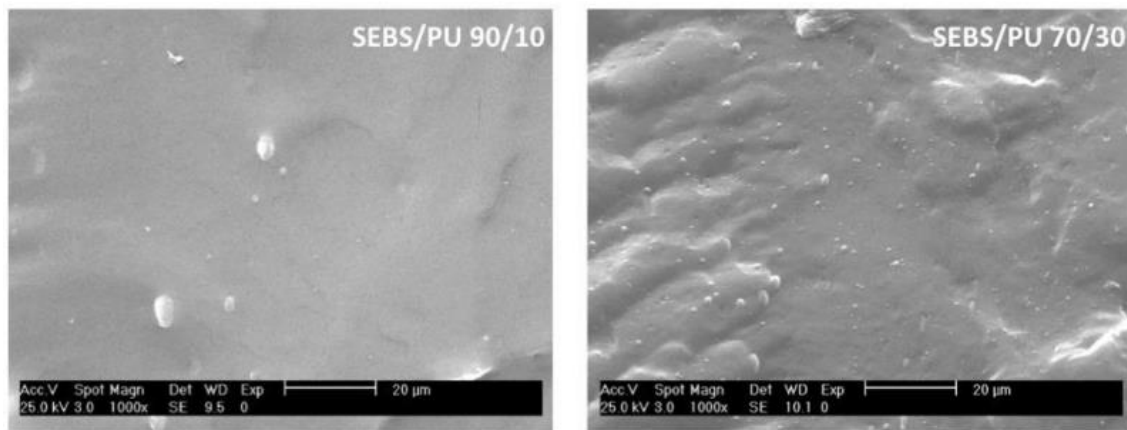
Tabela 3: Propriedades mecânicas das blendas de TPU e SBS (antes e depois do envelhecimento térmico por 10 minutos à 115°C)

Composição da blenda (%)			Dureza Shore A	Tensão na ruptura (Mpa)		Alongamento na ruptura (%)	
SBS	TPU Poliéster	TPU Poliéter		Antes Env.	Depois Env.	Antes Env.	Depois Env.
100			45	1,7	1,5	703	478
75	25		50	1,9	1,7	657	486
50	50		62	2,6	2,4	607	528
25	75		72	5,2	4,9	598	570
	100		80	8,8	8,5	593	575
75		25	55	3,1	2,8	999	739
50		50	65	3,5	3,3	1044	934
25		75	75	6,5	6,2	1092	1064
		100	82	20,8	20,5	1155	1140

Modificado de: [45]

Blendas de TPU e SEBS foram avaliadas em relação a suas propriedades eletromecânicas por Bolados e colaboradores. O intuito era avaliar os polímeros puros e as blendas entre si como geradores dielétricos feitos a partir de elastômeros para possível aplicação como músculos artificiais. A adição de 10% de TPU em uma matriz de SEBS foi capaz de gerar propriedades muito similares aos materiais já usados neste mercado. A partir das micrografias geradas por por MEV (Figura 10) foi concluído que não houve miscibilidade entre as fases, pois foi possível observar domínios de TPU heterogeneamente dispersos em uma matriz de SEBS. Os domínios observados possuíram formatos irregulares de 1-5 μm [46].

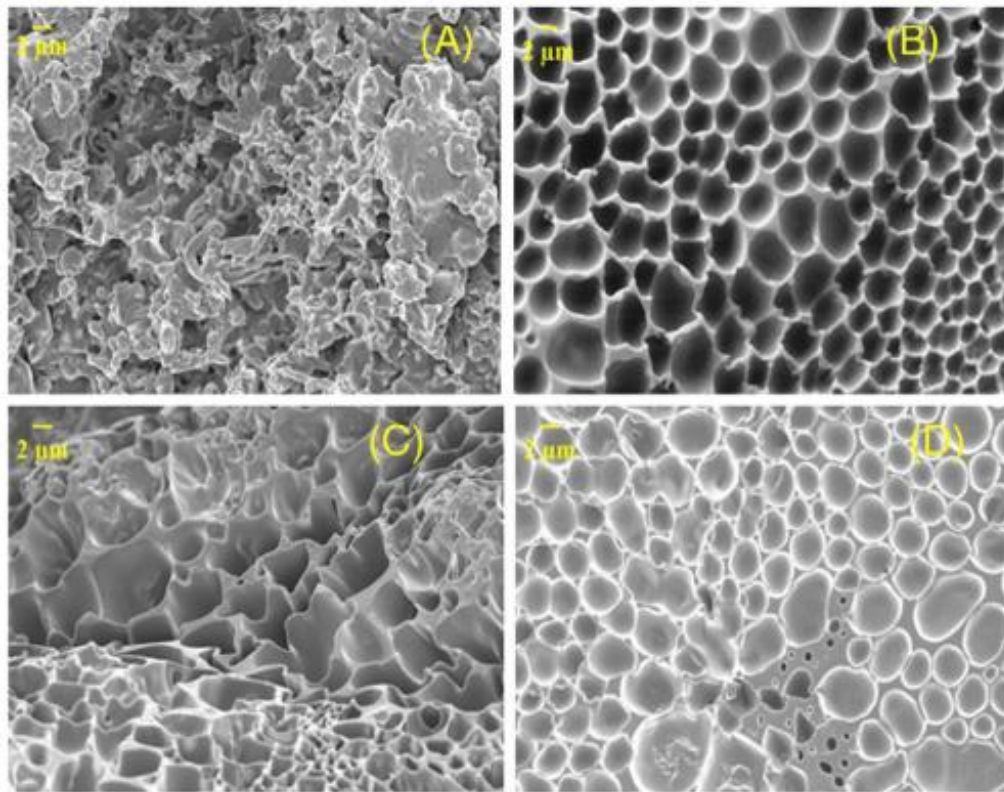
Figura 10: MEV das fraturas frágeis de duas composições contendo 90 e 10% de SEBS e TPU (esquerda) e 70 e 30% de SEBS e TPU (direita)



Anagha e Naskar realizaram dois estudos sobre blendas de TPU e SEBS e avaliaram o efeito de compatibilizantes nas propriedades morfológicas, mecânicas e reológicas. No primeiro estudo foi avaliado o efeito dos compatibilizantes SEBS grafitizado com anidrido maleico (SEBS-g-MA) e copolímero de etileno-propileno grafitizado com anidrido maleico (EPM-g-MA) em diferentes teores para uma blenda com composição fixa de 40% de TPU e 60% de SEBS em massa. Em todos os casos, os compatibilizantes apresentaram efeitos positivos nas blendas. Na Figura 11 pode-se observar o efeito da adição do SEBS-g-MA na morfologia de fases. Nota-se que com 2 phr de compatibilizante a morfologia de fases passou de heterogênea para uma morfologia com domínios uniformes de TPU em uma matriz de SEBS. A adição de 6 e 10 phr continuou gerando uma morfologia com domínios uniformes, mas com redução leve no tamanho médio destes domínios. Com 10 phr de SEBS-g-MA foi possível reduzir em 60% o tamanho médio da fase minoritária e com 10 phr de EPM-g-MA houve redução de 45% em relação a blenda sem compatibilizante. O uso dos compatibilizante resultou no aumento da tensão de ruptura das blendas, sendo maior no SEBS-g-MA em relação ao EPM-g-MA, havendo uma relação quase linear entre o aumento desta propriedade e o aumento do teor de compatibilizante. [10].

No segundo estudo, Anagha e Naskar avaliaram as propriedades de blendas de TPU com dois SEBS-g-MA variando o teor de estireno (30 e 32,9%) e no teor de anidrido maleico grafitizado (2 e 1,15%). Em blendas contendo 50% de TPU e 50% do SEBS-g-MA não foi possível identificar uma diferença significativa no teor de estireno e anidrido maleico nas propriedades mecânicas e na morfologia. Porém foi notado que uma possível reação com a formação de grupos imidas originadas pela reação do MA com o grupo uretâno [47].

Figura 11: Imagens de MEV após extração do TPU sendo todas a partir de uma blenda com 40% de TPU e 60% de SEBS e com SEBS-g-MA como compatibilizante nos teores de: (A) 0 phr, (B) 2 phr, (C) 6 phr de (D) 10 phr.



Com base nas literaturas consultadas até o presente momento é possível prever que a blenda de TPU e SEBS será imiscível e irá apresentar uma morfologia onde o componente minoritário estará disperso na fase majoritária. É possível prever também que a utilização do compatibilizante irá diminuir a coalescência da fase minoritária melhorando de maneira geral as propriedades da blenda.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Como base do estudo foram utilizados dois TPUs na forma de grânulos fornecidos pela empresa FCC Ltda com viscosidades de 1200 cps (T1) e 140 cps (T2) a partir de uma solução de 15% m/m em dimetilformamida (DMF). Os TPUs são a base poliéster aromáticos ((4,4-difenilmetano di-isocianato). O SEBS (S1) na forma de grânulos utilizado foi adquirido da empresa TSRC Corporation e possui como característica viscosidade de 1700 cps medida a partir de uma solução de 10% m/m em tolueno. Como compatibilizante foi utilizado um SEBS (C1) grafitizado com anidrido maleico (2%), FG-1901, adquirido da Kraton Polymers do Brasil. Também foi utilizado um copolímero de TPU poliéster grafitizado com SEBS (Septon TU-S5265 (C2)), adquirido da Kuraray America Inc. Para auxiliar no processamento, foi utilizado o óleo parafínico Paralux 6001 da empresa Chevron Renkert com viscosidade de 100 SUS à 40°C. O antioxidante primário Irganox 1010 e o antioxidante secundário Irgafos 168 da BASF S.A. foram utilizados para evitar a degradação dos compostos durante a extrusão.

4.2 Metodologia

4.2.1 Preparação dos compostos

Os compostos foram preparados na empresa FCC em uma extrusora dupla-rosca co-rotante do fabricante ICMA com diâmetro de 25 mm e razão de comprimento e diâmetro (L/D) 40. Os parâmetros utilizados estão descritos na Tabela 4. A temperatura de processamento foi de 150°C a 210°C e a rotação dos eixos de 400 rpm. A taxa de alimentação foi mantida em aproximadamente 5 kg/h. O perfil de rosca utilizado para extrusão dos testes apresentava três zonas de mistura intercaladas por zonas de transporte, sendo a zona final e inicial apenas de transporte. A

Foram avaliadas diferentes composições a partir do TPU, sendo as quantidades mostradas na Tabela 5. Em todos os casos onde foi utilizado o SEBS, o óleo parafínico foi adicionado para auxiliar no processo devido à alta viscosidade do elastômero termoplástico estirênico. Todos os compostos foram formulados com 0,1% de cada antioxidante.

4.2.2 Injeção dos corpos de prova

Placas com espessura de 3 e 6 mm foram injetadas na empresa FCC a partir de uma injetora HIMACO com temperatura de 160°C nas três zonas de injeção. Os corpos de prova foram retirados das placas a partir dos moldes específicos de cada ensaio.

Tabela 4: Parâmetros utilizado para produção dos compostos

Parâmetro	Unidade	Valor
Rotação eixos	rpm	400
Temperatura Zona 1	°C	150
Temperatura Zona 2	°C	160
Temperatura Zona 3	°C	170
Temperatura Zona 4	°C	170
Temperatura Zona 5	°C	180
Temperatura Zona 6	°C	180
Temperatura Zona 7	°C	190
Temperatura Zona 8	°C	190
Temperatura Zona 9	°C	200
Temperatura Zona 10	°C	210
Temperatura Cabeçote	°C	200

Tabela 5: Formulação dos compostos de TPU em percentual mássico.

Composição	TPU (T1)	TPU (T2)	SEBS (S1)	Óleo parafínico	Compatibilizante (C1)	Compatibilizante (C2)
T1	100	-	-	-	-	-
T1S1	75	-	10	15	-	-
T1S1C1	75	-	5	15	5	-
T1S1C2	75	-	5	15	-	5
T2	-	100	-	-	-	-
T2S1	-	75	10	15	-	-
T2S1C1	-	75	5	15	5	-
T2S1C2	-	75	5	15	-	5

4.3 Caracterização dos materiais

4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos compostos contendo TPU e SEBS foram investigadas a partir de uma fratura criogênica de um corpo de prova de tração. Uma das partes da fratura do corpo de prova foi submetida a um processo de extração na presença do solvente metil ciclohexano por 1 hora à 80°C. Após extração, os corpos de prova foram colocados em uma estufa à vácuo por 1 hora à 80°C para evaporação total do solvente utilizado na extração. Antes da análise, as duas partes de cada formulação foram revestidas com uma camada de ouro para auxiliar na obtenção das imagens. As superfícies foram inspecionadas a partir de um microscópio do tipo MEV/FEG modelo 100 Mira3 com detector de elétrons secundários. Magnificações de 2000, 5000, 10000

e 20000 foram utilizadas para identificar melhor a morfologia e a efetividade do agente compatibilizante. As avaliações foram realizadas no laboratório LCMIC localizado na Universidade de Caxias do Sul.

4.3.2 Reologia oscilatória

Para análises das características dos materiais no estado fundido foi utilizado um reômetro Anton Paar MCR 301 com geometria de placas paralelas e um espaçamento de 1 mm. Corpos de prova com dimensões de 25 mm de diâmetro e 3 mm espessura foram utilizados sendo secos em estufa à vácuo por 24 horas à 80°C antes dos testes. As medições foram realizadas a 190 °C em atmosfera de nitrogênio usando varredura de frequência de 0,1 a 500 rad/s a uma pequena amplitude de deformação de 1%. As análises foram realizadas no laboratório LPOL localizado na Universidade de Caxias do Sul.

4.3.3 Análise dinâmico mecânica (DMA)

A análise dinâmico mecânica foi realizada em um equipamento da empresa TA Instruments modelo 2980 a partir de corpos de prova com dimensões aproximadas de 17,5 mm de comprimento, 12 mm de largura e 2,5 mm de espessura. O módulo utilizado para o ensaio foi o *single-cantilever*, com uma varredura de temperatura entre -100 a 150°C com uma taxa de 2°C/min enquanto a frequência foi mantida constante no valor de 1 Hz e amplitude de 30µm. O teste foi realizado mantendo uma atmosfera de nitrogênio para evitar a degradação da amostra com a temperatura. As análises foram realizadas no laboratório LAPOL localizado na Universidade de Federal do Rio Grande do Sul.

4.3.4 Ensaio de tração

Os corpos de prova para o ensaio de tração foram retirados a partir da placa de 3 mm de espessura em uma direção contrária ao sentido da injeção seguindo as dimensões do corpo de prova tipo C especificado na norma ASTM D412. Para realização do ensaio foi empregada uma máquina universal modelo EMIC-DL500, com célula de carga de 5000 kgf e velocidade de deslocamento das garras que seguravam o corpo de prova de 500 mm/min. As análises foram realizadas no laboratório localizado na empresa FCC.

4.3.5 Ensaio de dureza

Os ensaios de dureza foram realizados a partir de placas com 6 mm de espessura em um durômetro analógico modelo Bareiss Shore A de acordo com a norma ASTM D2240 e com tempo de medida de 3 segundos. As análises foram realizadas no laboratório localizado na empresa FCC.

4.3.6 Ensaio de resistência a abrasão

Os ensaios de abrasão foram realizados a partir de um corpo de prova com 6 mm de espessura e 13 mm de diâmetro em um abrasímetro DIN Maqtest de acordo com a norma ISO 4649. Após o experimento de abrasão, as topologias das principais amostras foram avaliadas por MEV. As amostras foram recobertas por uma camada de ouro para posteriormente serem submetidas a uma análise de MEV. O modelo do equipamento utilizado foi o Shimadzu SSX-550, com ampliações de 200,500, 1000 e 2000 vezes. As análises de abrasão foram realizadas no laboratório localizado na empresa FCC e as análises de MEV foram realizadas no laboratório LCMIC localizado na Universidade de Caxias do Sul

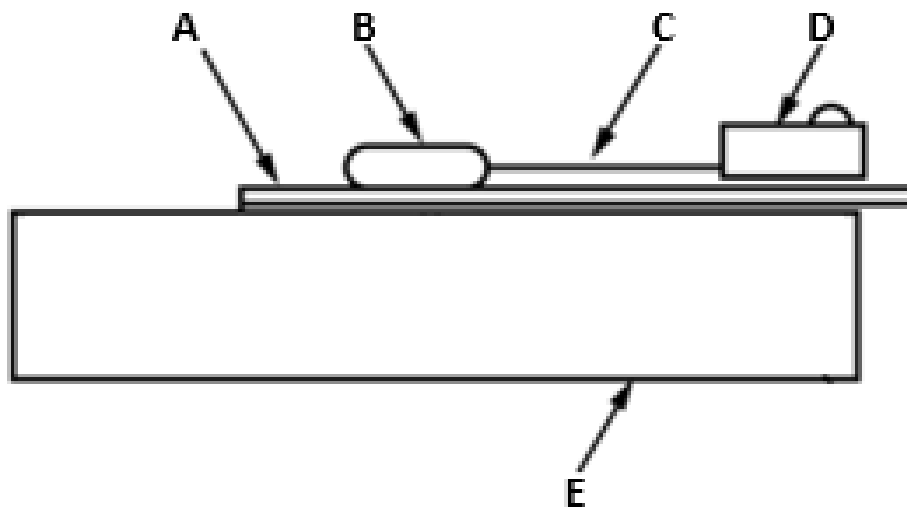
4.3.7 Avaliação do coeficiente de atrito

O método de ensaio utilizado abrange a determinação dos coeficientes de atrito inicial e por deslizamento de folhas/lâminas ou filmes plásticos, ao deslizar sobre si mesmo ou outras substâncias em condições de testes específicas. O ensaio pode ser realizado com o uso de um trenó estacionário em um plano móvel ou de um trenó móvel com um plano estacionário. Ambos os procedimentos produzem os mesmos coeficientes de atrito para os sistemas de estudo. A Figura 12 abaixo ilustra o método e a geometria do aparato utilizado neste experimento de acordo com a norma ASTM D1894-14. O procedimento utilizado consiste em iniciar do repouso o tracionador (D), considerando inicialmente o fio de nylon (C) não tensionado até que o trenó (B) inicie seu movimento e atinja uma velocidade constante, passando a deslizar sobre o plano (A).

O trenó utilizado neste ensaio foi um bloco retangular de madeira de 110,660 g de massa, onde em sua face voltada para baixo é fixada o material de interesse com auxílio de uma fita dupla face. Os materiais ensaiados (corpos) possuíam uma massa média de 12,000 g e 3 mm de espessura. Como plano (contra corpo) foi utilizado uma superfície de vidro polido de 20x100 cm de superfície útil e 6 mm de espessura A velocidade do tracionador durante o

deslizamento foi mantida constante e a distância de deslizamento adotada foi de 30 cm. Os ensaios de deslizamento foram realizados em triplicata e a carga normal aplicada foi de 1,203 N (0,122660 kgf), acrescida em massa de 10 (0,010000 kgf), 20, 30, 40 e 50 g respectivamente. Ambas as superfícies foram limpas em álcool etílico 99,5% e os ensaios foram realizados a temperatura ambiente e em umidade controlada. As análises foram realizadas no laboratório LFIS Universidade de Caxias do Sul.

Figura 12: Geometria de ensaio utilizada sendo: (A) plano, (B) trenó, (C) fio de nylon, (D) sensor de força (dinamômetro) acoplado a um tracionador de velocidade constante e (E) mesa.



Modificado de: [48]

4.4 Análise de dados pela metodologia ANOVA

A ANOVA é uma ferramenta estatística de análise de variância que tem como objetivo comparar a média de vários grupos e com isso definir se estas médias possuem uma real diferença entre si. Esta diferença é confirmada quando o parâmetro F (razão entre a média dos quadrados do grupo em relação a média dos quadrados do erro) é maior que F crítico. Devido ao grande número de cálculos envolvidos foi utilizado a ferramenta estatística disponível no Excel 365 denominada Anova: fator duplo com repetição [49].

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

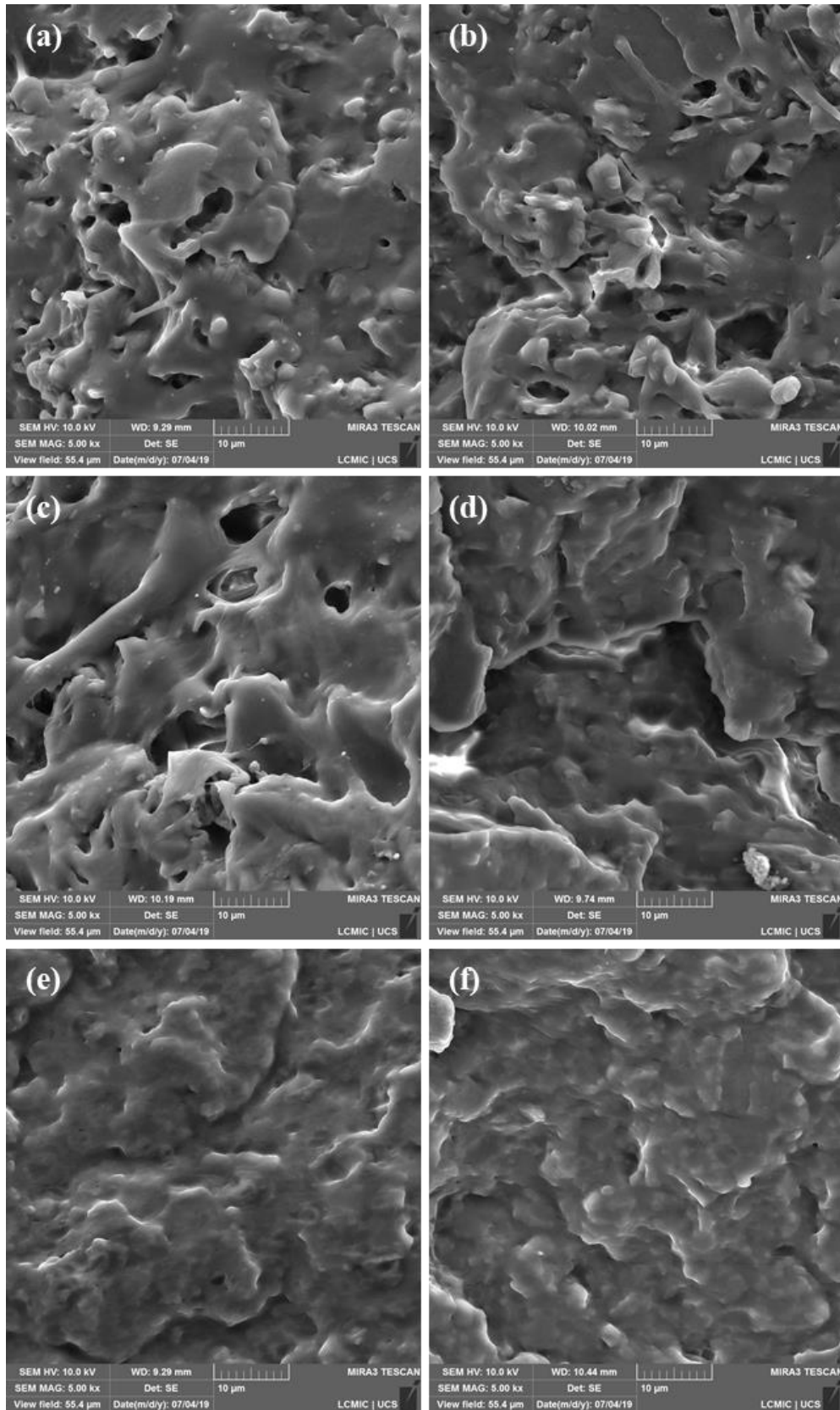
TPU e a mistura SEBS e óleo mineral são materiais incompatíveis entre si devido a diferença no parâmetro de solubilidade e na energia superficial entre si [43,50-51]. Assim a avaliação da morfologia de uma blenda contendo estes materiais é importante, pois por meio da morfologia de fases é possível inferir sobre a possível compatibilidade entre os polímeros utilizados [22].

A partir de amostras criogenicamente fraturadas, a morfologia de todas as blends foi avaliada. Em relação as características da fratura, todas as amostras apresentaram características de fratura dúctil. A fratura dúctil tem como característica cantos mais arredondados dos picos e dos vales enquanto a fratura frágil apresenta cantos mais vivos [52].

A partir das imagens (a) e (b) da Figura 13 é possível observar que T1S1 e T2S1 apresentaram vazios na morfologia gerada o que está ligado a remoção de partículas (menores que $10\mu\text{m}$) com pouca interação no momento da fratura criogênica. As amostras contendo o compatibilizante C1 já apresentaram um menor número de vazios na superfície que podem ser observados nas imagens (c) e (d) da Figura 13. A partir das imagens (e) e (f) da Figura 13 das amostras com compatibilizante C2 não foi possível observar nenhum vazio. Assim, nota-se em um primeiro momento a ação do compatibilizante na interface das fases. Vesna e Gopalan mostraram em seus estudos que adição de compatibilizante estabiliza a morfologia de fases para sistemas TPU e SEBS diminuindo o tamanho dos domínios da fase dispersa e evitando o arrancamento após uma fratura criogênica [3,10].

Em relação aos diferentes tipos de TPU a diferença não foi significativa na morfologia como o compatibilizante. A maior diferença observada foi entre T1S1C1 e T2S1C1, (c) e (d) da Figura 13, onde o primeiro apresentou um número maior de vazios na morfologia em relação ao segundo. Isto pode estar ligado a uma melhor interação de T2 com o sistema de SEBS e óleo mineral podendo ser validado para as análises que virão na sequência. Para as micrografias de MEV sem compatibilizante a blenda com T2, (b) da Figura 13, também apresentou menor arrancamento. Para as micrografias com C2 apesar de não haver arrancamento a blenda com T2 apresentou textura superficial menos irregular. Por meio desta análise não foi possível identificar as fases presentes, apenas foi notada a remoção de material o que se acredita que seja o SEBS.

Figura 13: Micrografias por MEV para as blendas de TPU e SEBS sem extração sendo (a) T1S1, (b) T2S1, (c) T1S1C1, (d) T2S1C1, (e) T1S1C2 e (f) T2S1C2



Assim, adotou-se um processo de remoção de fase seletiva com solvente para diferenciar as fases de TPU e SEBS. O processo de extração seletiva foi realizado na presença de metilciclohexano com o objetivo de retirar a fase minoritária formada pelo SEBS e óleo mineral. A escolha do solvente foi baseada no parâmetro de solubilidade do solvente que é mais próximo aos constituintes do SEBS do que os constituintes do TPU [54]. Na Figura 14 fica evidente a presença de vazios originados pela remoção das fases. Na micrografia (a) os vazios apresentam tamanho em torno de 5 μm enquanto para micrografia (b) os vazios têm em média tamanho de 10 μm .

Para comprovar a seletividade do solvente para a extração, uma análise de teor de extraíveis de algumas das amostras do estudo foi realizada e os resultados foram apresentados na Tabela 6. É possível verificar que o solvente foi efetivo para dissolver a fase sem solubilizar a fase de TPU. Para os TPUs puros o solvente foi capaz de extrair uma pequena quantidade que provavelmente está ligada a moléculas de baixo peso molecular. Para a blenda com SEBS o valor extraído ficou próximo ao teor utilizado inicialmente do elastômero estirênico e do óleo mineral incluindo a fração extraída do TPU puro. Na medida em que o compatibilizante foi adicionado os valores do teor de extraíveis diminuí podendo estar ligado a formação de uma morfologia mais fina que torna mais difícil a extração da fase dispersa. Sendo assim foi comprovado que o processo de extração seletiva realizado foi adequado para melhor identificação da morfologia.

Tabela 6: Teor de extraíveis do TPU e das blendas realizado em soxhlet com o solvente metil ciclohexano

Composição	Teor em massa de TPU (%)	Teor de extraíveis (%)
T1	100	2.9
T2	100	4.0
T2S1	75	28.9
T2S1C1	75	27,4
T2S1C2	75	26.1

As amostras sem compatibilizante (a) e (b) da Figura 14 relativas a T1S1 e T2S1 respectivamente apresentaram uma morfologia co-contínua das fases de TPU e SEBS. Quando o compatibilizante C1 foi adicionado, conforme as micrografias (c) e (d) da Figura 14, a morfologia continuou apresentando indícios de co-continuidade. Porém já foi possível observar domínios menores da fase de SEBS na ordem de 2 a 3 μm sendo que em algumas regiões uma morfologia de fases no formato de gotículas dispersas em uma matriz de TPU. Já para as blendas contendo C2 apresentadas nas micrografias (e) e (f) da Figura 14 os domínios de SEBS

diminuíram consideravelmente de tamanho chegando a ordens menores que 1 μm . De maneira geral o tamanho dos domínios ficou abaixo de 10 μm sendo que em alguns casos tamanhos abaixo de 1 μm conforme a escala das imagens. Após extração não ficou claro um impacto a partir das imagens do tipo de TPU utilizado na morfologia formada. Nesse sistema torna-se evidente que o óleo está majoritariamente na fase SEBS, visto que mesmo nas blendas com compatibilizante, a quantidade máxima de SEBS seria de 5%, o que comumente resultaria em morfologia de fases dispersa [55] para polímeros com viscosidades semelhantes. Entretanto, devido a compatibilidade o óleo se posicionará no volume livre do SEBS gerando uma fase com 20% em massa, resultando em aumento de co-continuidade na blenda.

A partir de todas as micrografias de MEV ficou evidente o efeito dos compatibilizantes na interação entre as fases incompatíveis de TPU e SEBS. De maneira geral nas blendas o componente minoritário formará domínios menores dentro de uma matriz do componente majoritário [56]. O que irá definir o tamanho destes domínios será muitas vezes a estabilidade da fase minoritária. Quando esta estabilidade for baixa os domínios terão tendência a coalescerem gerando um sistema com menor energia superficial [1].

Os compatibilizantes utilizados devem ter contribuído desta forma para as blendas diminuindo a tensão superficial e assim aumentando a estabilidade da fase de SEBS. No caso de C1, a presença do grupamento anídrido maleico grafítizado nas moléculas de SEBS aumenta a polaridade da molécula o que pode contribuir na interação com a fase de TPU e a fase de SEBS [47]. No caso de C2 esta estabilização será maior ainda, pois trata-se de um TPU poliéster grafítizado com moléculas de SEBS. O TPU poliéster do polímero grafítizado irá provavelmente interagir mais fortemente com a fase flexível do TPU puro do que o anídrido maleico grafítizado na molécula de SEBS. Esta diferença ficou muito clara pela formação de domínios muito menores da fase de SEBS na matriz de TPU.

Na Tabela 7 são listados os parâmetros de solubilidade dos principais constituintes deste estudo obtidos a partir da literatura. Com estes dados é possível entender melhor a interação entre o óleo mineral parafínico e o SEBS e o aumento da interação do TPU e do SEBS a partir do uso dos compatibilizantes. Apesar do poliestireno possuir um parâmetro de solubilidade bem mais próximo de um poliuretano poliéster em relação ao óleo mineral, o plastificante ficará na fase intermediária dos blocos do SEBS formado pelo polibutileno e polietileno que possuem parâmetros de solubilidade próximos entre si. Na medida em que o SEBS é grafítizado com anídrido maleico (C1) ou é ligado covalentemente a uma molécula de TPU (C2) o valor do parâmetro de solubilidade deve aumentar se aproximando dos valores encontrados na literatura para o poliuretano poliéster.

Figura 14: Micrografias por MEV para as blendas de TPU e SEBS após extração com o solvente metil ciclohexano à 80°C sendo (a) T1S1, (b) T2S1, (c) T1S1C1, (d) T2S1C1, (e) T1S1C2 e (f) T2S1C2

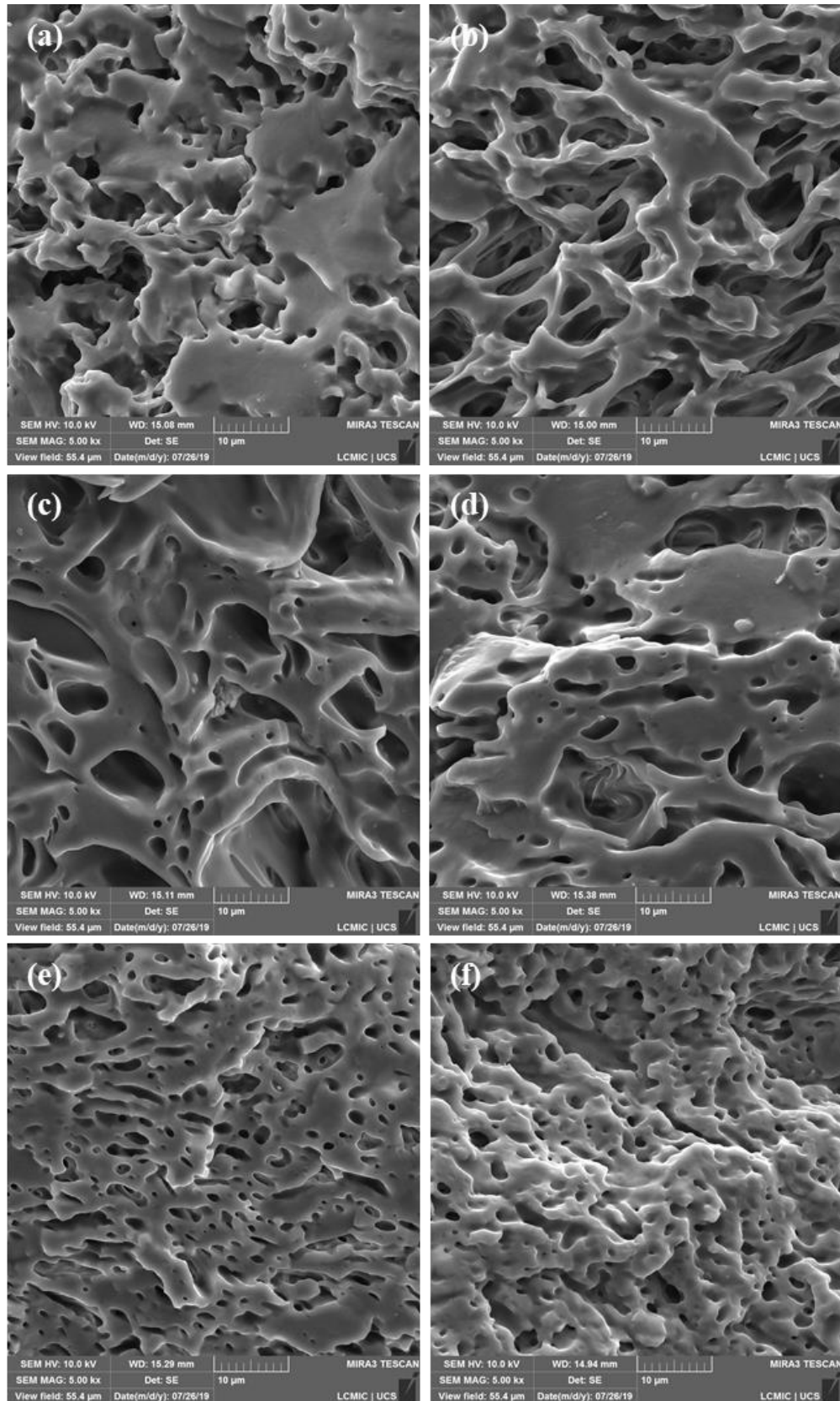


Tabela 7: Constituintes deste estudo e seus respectivos parâmetros de solubilidade [54,57-58]

Constituinte	Parâmetro de solubilidade δ (MPa ^{0,5})
Óleo mineral parafínico	16,50
Polibutileno	16,90
Polietileno	17,37
Poliestireno	22,49
Poliuretano Poliéster	24,73
Anidrido Maleíco	29,91

Tomando como princípio a relação de Cox-Merz (Equação 1), os polímeros de maneira geral apresentam um comportamento conhecido como pseudoplástico em fluxo deformacional quando submetidos a uma tensão de cisalhamento, isto é, suas viscosidades diminuem na medida em que esta tensão aumenta. Este efeito é gerado pelo entrelaçamento das cadeias poliméricas e pelas diferentes orientações das cadeias [59].

$$|\eta^*(\omega)|_{\omega \rightarrow 0} = |\eta(\dot{\gamma})|_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \quad \text{Equação 1}$$

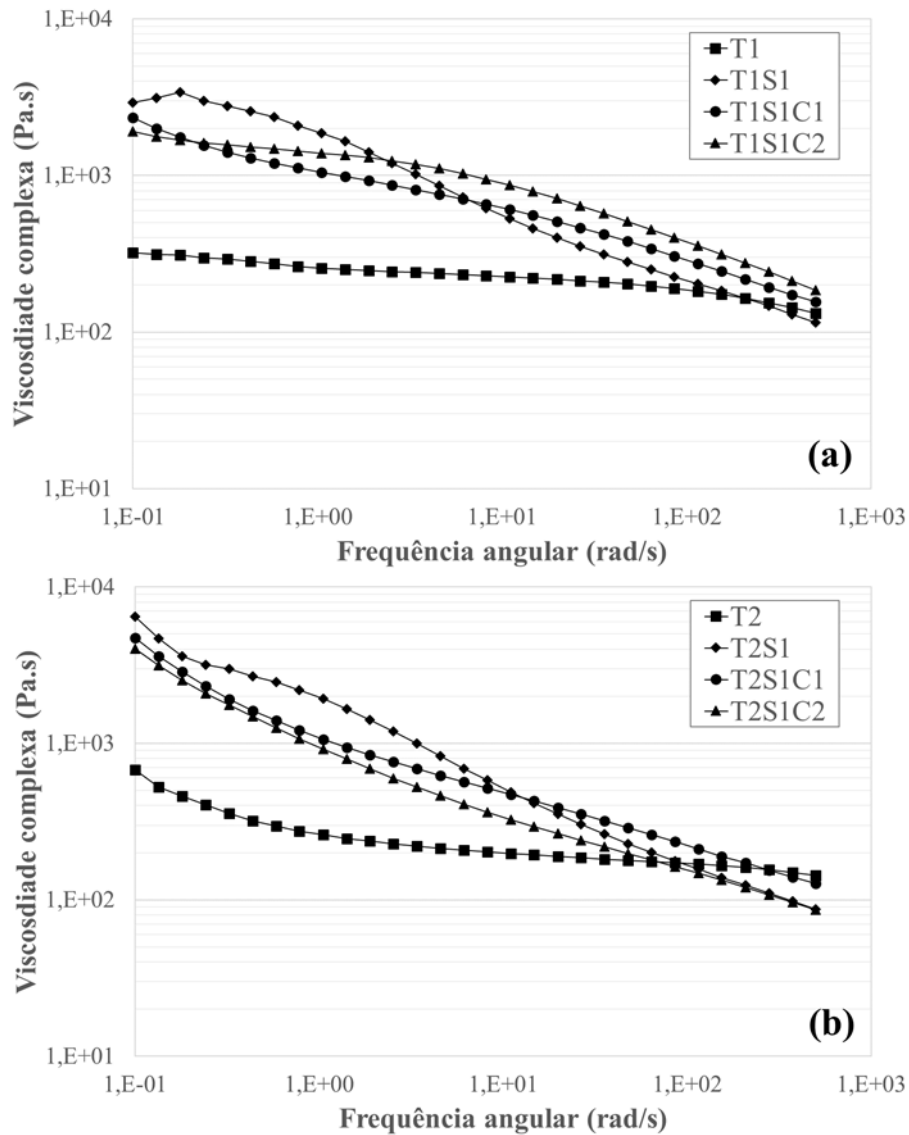
Na medida em que o cisalhamento aumenta estas cadeias se desentrelaçam e se orientam diminuindo a viscosidade do material. TPU e SEBS são polímeros que apresentam este tipo de comportamento.

Na Figura 15 pode-se avaliar os dados da viscosidade complexa em função do aumento da frequência angular em uma temperatura de 190°C obtidos a partir de uma análise de reologia oscilatória. É possível observar que a maior diferença fica entre os TPUs em relação as blendas. Nesta temperatura de 190°C os TPUs T1 e T2 apresentaram menores valores de viscosidade e uma queda menos significativa da viscosidade em função do aumento da frequência. Nota-se que a curva quase forma um *plateau* Newtoniano o que é um fenômeno onde o valor de viscosidade permanece constante independente da frequência angular.

Na medida em que o SEBS foi adicionado nas blendas o comportamento da curva de viscosidade complexa mudou apresentando maior viscosidade em baixas frequências. Já em altas frequências a viscosidade se aproximou do polímero puro chegando a ficar com valores mais baixos nos últimos pontos da curva. Além disso, o comportamento da curva se afastou do fenômeno de *plateau* Newtoniano. O SEBS, por ser um polímero em bloco, apresenta uma característica conhecida como temperatura de ordem-desordem (ODT). Quando este polímero é submetido a uma temperatura acima de sua ODT ocorre o fim da separação das microfases formadas pelo estireno e pelo bloco etileno-butileno. Nos SEBS convencionais esta temperatura é de aproximadamente 300°C. Nos compostos o óleo mineral se torna essencial, pois diminui esta temperatura quando adicionado ao SEBS facilitando significativamente o processamento.

Como nas blendas com SEBS o óleo mineral foi utilizado consegue-se ver bem este efeito onde a queda da viscosidade das blendas em função da frequência é muito mais significativa que o TPU puro, pois as microfases do SEBS estavam ausentes na temperatura do ensaio [60].

Figura 15: Curvas da viscosidade em função do aumento da frequência angular em 190°C dos TPUs puros e suas blendas sendo o gráfico (a) relativo as amostras com T1 e o gráfico (b) relativo as amostras com T2



Diferentemente do que foi encontrado por Kim no estudo das blendas de TPU com PVDF [41] a adição do compatibilizante não gerou um aumento de viscosidade em relação as blendas sem compatibilizante. Este aumento da viscosidade estaria ligado a diminuição do deslizamento entre as fases incompatíveis devido a uma maior interação destas no estado fundido. Este comportamento somente foi observado em frequências muito altas.

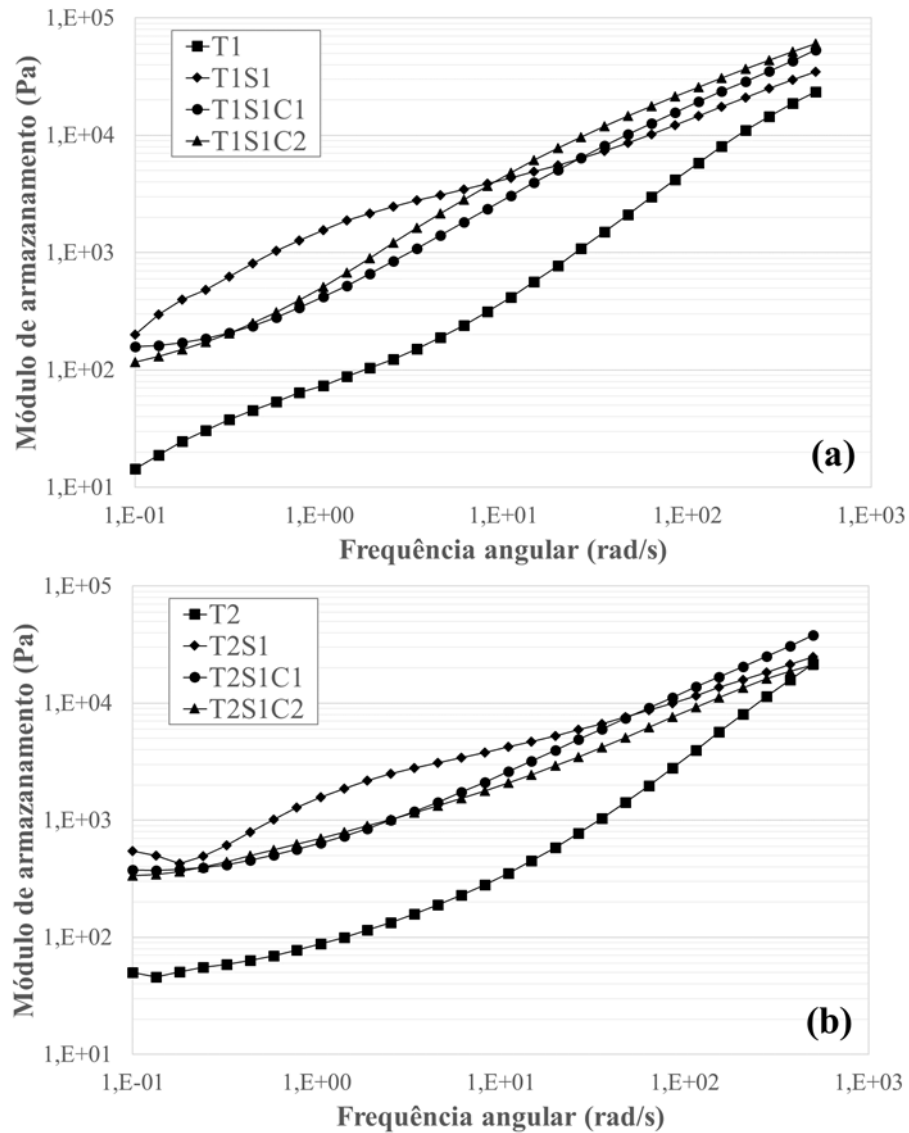
Em relação aos TPUs, apesar de T1 apresentar uma viscosidade aproximadamente 10 vezes maior que T2 em uma solução de DMF, no reômetro oscilatório as viscosidades dos polímeros puros ficaram muito próximas. Apesar disso em quase todas as frequências avaliadas T1 apresentou uma viscosidade superior, com exceção das frequências mais baixas. Em relação ao tipo de compatibilizante não houve diferença nos valores e no formato da curva de viscosidade. Além da viscosidade, foi possível obter o módulo de armazenamento (G') em função da frequência angular conforme a Figura 16. A relação de G' com frequência pode ajudar a entender o comportamento de fluxo do fundido já que está relacionado ao nível de descolamento entre as moléculas. Para todos os materiais avaliados o comportamento da curva seguiu a mesma lógica que a viscosidade com a diferença que os valores aumentaram na medida em que a frequência aumentou. Os TPUs puros apresentaram valores de módulos mais baixos se aproximando das blendas em frequências mais altas. A blenda sem compatibilizante apresentou valores mais altos em relação as composições com compatibilizantes com os valores também se aproximando em frequências mais altas.

O DMA de blendas poliméricas fornece informações sobre as temperaturas de transição vítrea que podem dar indícios sobre a estrutura das fases, assim como a miscibilidade no estado sólido. Na Figura 17 pode-se observar as curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura obtidas através do ensaio de DMA. O $\tan \delta$ é calculado conforme a equação 2.

$$\tan \delta = \frac{E''(\text{módulo de perda})}{E'(\text{módulo de armazenamento})} \quad \text{Equação 2}$$

O primeiro ponto que se pode destacar é a presença de dois picos claros e em regiões separadas nas curvas do $\tan \delta$ das blendas. O pico de maior intensidade pode ser relacionado a transição vítrea do segmento flexível do TPU e o pico menor é relativo à transição do segmento flexível do SEBS até por isso que não está presente na curva do TPU puro. Este comportamento de picos separados confirma a incompatibilidade no nível microscópico entre as fases de TPU e SEBS [45]. Nota-se que a amostra com T1S1C2 apresentou um pico em torno de 75°C, o mesmo foi notado para T2, que está relacionado a fase rígida do TPU [61]. Cabe lembrar que o SEBS também possui uma transição da fase estirênica em torno de 100°C, que pela adição do óleo mineral acaba reduzindo [62]. Assim, há sobreposição de transições vítreas nessa região não sendo possível identificar o efeito dos compatibilizantes nos domínios rígidos com clareza.

Figura 16: Curvas do módulo de armazenamento em função do aumento da frequência angular dos TPUs puros e suas blendas sendo o gráfico (a) relativo as amostras com T1 e o gráfico (b) relativo as amostras com T2



Neste estudo a temperatura relativa ao máximo do valor de $\tan \delta$ nos picos de transição foi considerada como valores de T_g . Na Tabela 8 foram resumidos os valores máximos de $\tan \delta$ e os valores respectivos de T_g . De maneira geral os valores de T_g encontrados estão muito próximos entre os TPUs puros e as blendas. Teoricamente um aumento na miscibilidade pode ser relacionado a aproximação dos picos dos polímeros incompatíveis [39], porém não ficou claro neste estudo este efeito devido à proximidade dos valores. Portanto em relação a fase flexível dos copolímeros não foi notado efeito de miscibilidade a nível molecular pelo uso de C1 ou C2

Figura 17: Curvas de $\tan \delta$ em função do aumento da temperatura dos TPUs puros e suas blends sendo o termograma (a) relativo as amostras com T1 e o termograma (b) relativo as amostras com T2

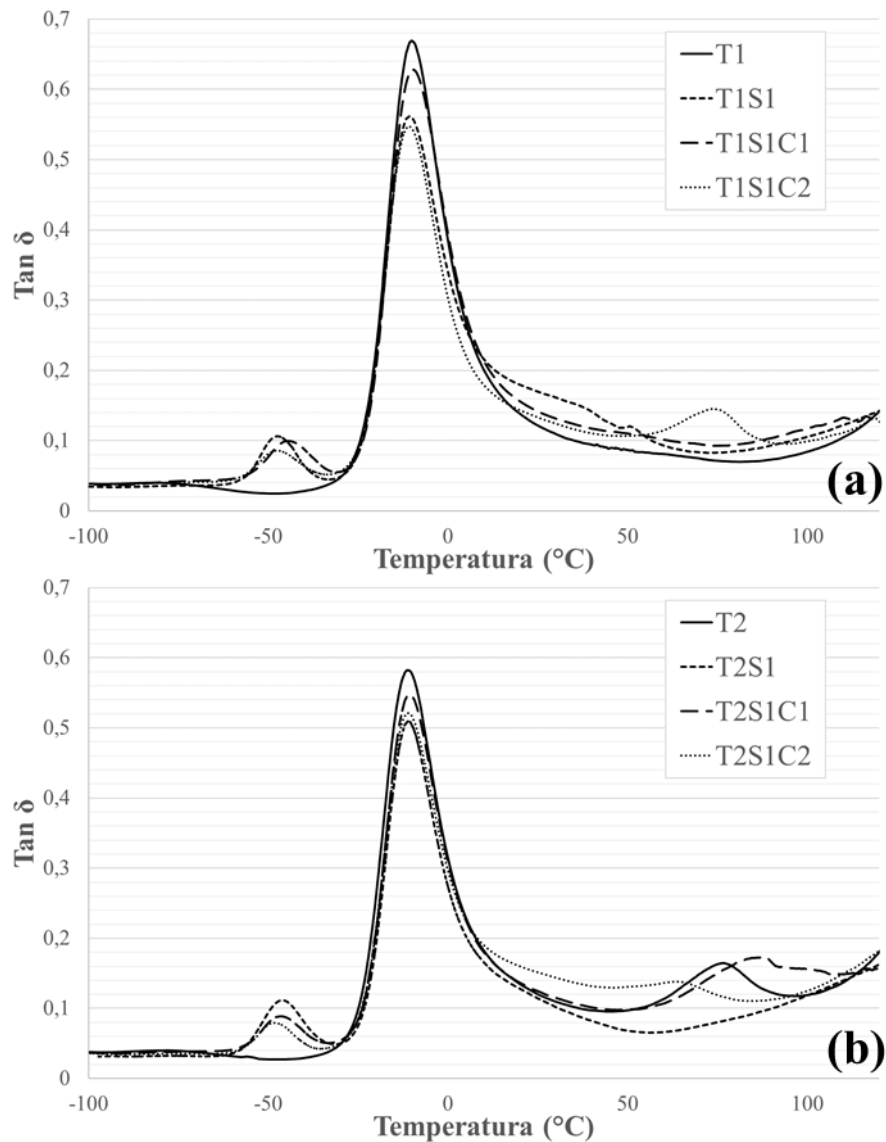


Tabela 8: Resumo dos valores de $\tan \delta$ e das T_g encontradas para os picos relativos ao SEBS e ao TPU

Composição	$\tan \delta$ SEBS	$T_{g,SEBS}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$\tan \delta$ TPU	$T_{g,TPU}$ ($^{\circ}\text{C}$)
T1	*	*	0,669	- 10,1
T1S1	0,106	- 47,5	0,561	- 10,6
T1S1C1	0,099	- 44,5	0,627	- 9,5
T1S1C2	0,086	- 47,5	0,547	- 10,8
T2	*	*	0,582	- 11,3
T2S1	0,108	- 46,1	0,509	- 10,6
T2S1C1	0,088	- 46,3	0,547	- 10,4
T2S1C2	0,079	- 48,3	0,521	-10,9

Na Figura 18 é apresentado as curvas do módulo de armazenamento E' obtidas pelo mesmo ensaio de DMA. Todas as amostras apresentaram comportamento pseudo sólido elástico na faixa de temperatura que foram medidas. O módulo de armazenamento é o módulo que mede a resposta elástica do material, isto é, a energia que é armazenada a partir de uma tensão dinâmica externa. De maneira geral o TPU puro apresentou maior E' em relação as blendas em todas as temperaturas o que já era esperado por se tratar de um material mais rígido. A única exceção foi para T2 que entre 50 e 100°C apresentou uma faixa onde E' ficou abaixo do que uma das blendas. Esta faixa pode estar ligada a uma transição térmica que também apareceu na curva de $\tan \delta$ como um pico. As blendas de maneira geral apresentaram módulos similares para as temperaturas avaliadas.

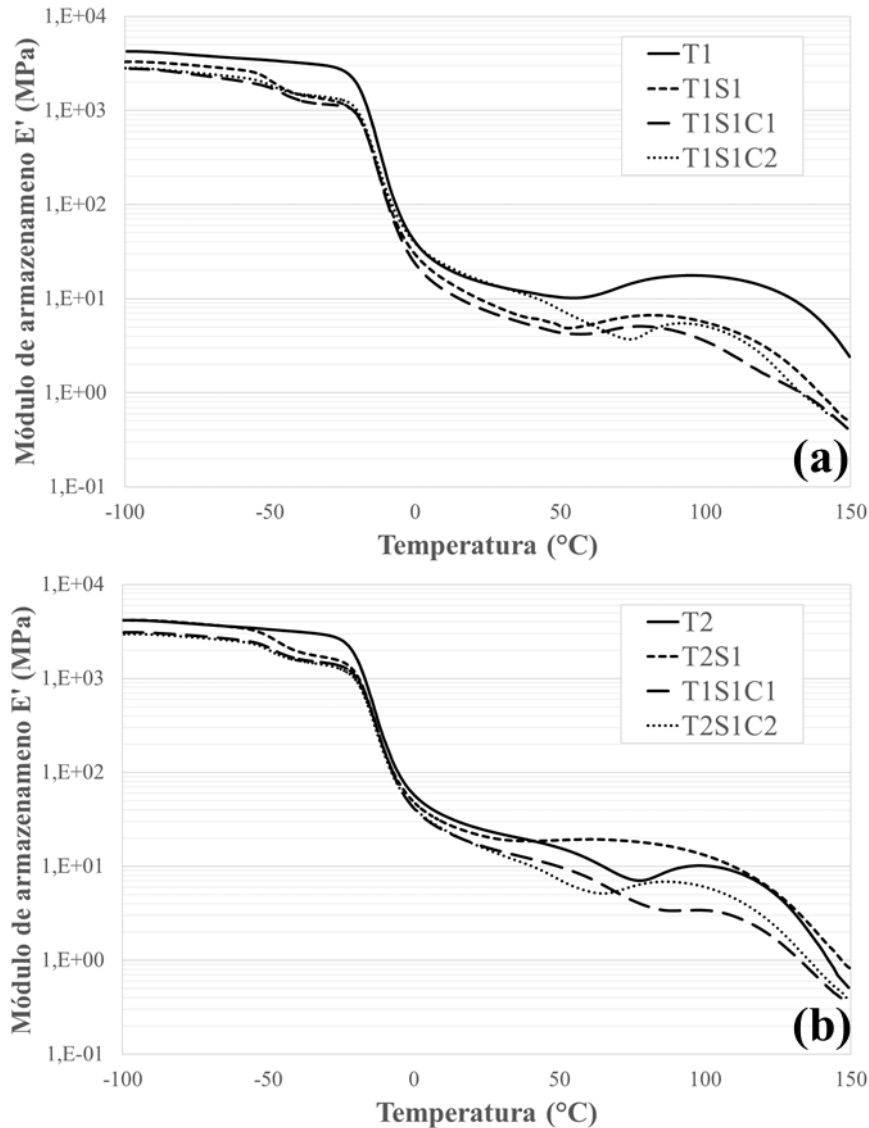
As propriedades macroscópicas de uma blenda estão usualmente ligadas a morfologia formada e pelas características dos polímeros de forma individual. Na Figura 19 pode-se visualizar a curva obtida por meio do ensaio de tracionamento com uma velocidade de 500 mm/min. Apesar de alongamentos muito parecidos, T1 apresentou uma tensão de ruptura 44% superior a T2 o que está ligado principalmente ao maior peso molecular T1 que foi indiretamente caracterizado pela análise de viscosidade com 15% de sólidos em DMF. T1 apresentou também maiores valores para os módulos 100% e 300% que usualmente estão ligados a maiores valores de dureza, porém por meio da análise de dureza Shore A encontrou-se valores 5 pontos abaixo de T2.

As blendas acabaram apresentando um desenho de curva similar ao TPU utilizado confirmando a maior influência deste componente nesta característica. Apesar de ter ocorrido uma queda nas propriedades de módulo 100%, módulo 300% e tensão na ruptura conforme a Tabela 9, as propriedades estão ainda dentro de um nível aceitável para um material com dureza mais baixa e principalmente para aplicação buscada neste estudo. Os valores de alongamento ficaram próximos aos TPUs puros principalmente quando o compatibilizante foi utilizado. Os resultados obtidos estão de acordo ao que outros autores encontraram em blendas contendo TPU e SEBS [10].

Avaliando as blendas de forma geral, confirmou-se a efetividade do compatibilizante para aumentar a interação entre as fases devido as maiores propriedades de tensão na ruptura, módulos e alongamento obtidas quando o compatibilizante foi utilizado. Este resultado pode ser relacionado a morfologia visualizada nas imagens de MEV onde um material com dispersão mais fina da fase minoritária possui propriedades mecânicas mais elevadas [63]. Na medida em

que a dispersão fica mais grosseira a matriz começa a apresentar menor continuidade diminuindo as propriedades mecânicas.

Figura 18: Curvas de módulo de armazenamento E' em função do aumento da temperatura dos TPUs puros e suas blendas sendo o termograma (a) relativo as amostras com T1 e o termograma (b) relativo as amostras com T2



A principal diferença observada nas propriedades macroscópicas das blendas ficou entre os diferentes tipos TPUs, onde para T1 ao mesmo tempo que a adição do SEBS levou a uma queda mais significativa na tensão de ruptura (-65%) a adição do compatibilizante na blenda foi muito mais significativa para a melhoria desta propriedade (+90%). Para T2 a queda da tensão na ruptura pela adição do SEBS foi menor (-50%) e a efetividade compatibilizante também (+35%). Isto pode estar ligado a uma maior diferença no parâmetro de solubilidade

entre T1 e o SEBS que é amenizado de forma mais expressiva na medida em que os compatibilizantes foram adicionados na composição.

Um dos resultados que também chamou atenção foi em relação aos compatibilizantes, onde C1 e C2 apresentaram resultados muito parecidos independente do TPU utilizado. Era de se esperar que C2 resultasse em propriedades como tensão na ruptura, módulos e alongamento superiores devido a morfologia com dispersão claramente mais fina conforme a Figura 14. Porém os resultados ficaram muito próximos para todas as características listadas.

Figura 19: : Curvas de resistência a tração em função alongamento dos TPUs puros e suas blendas sendo o gráfico (a) relativo as amostras com T1 e o gráfico (b) relativo as amostras com T2

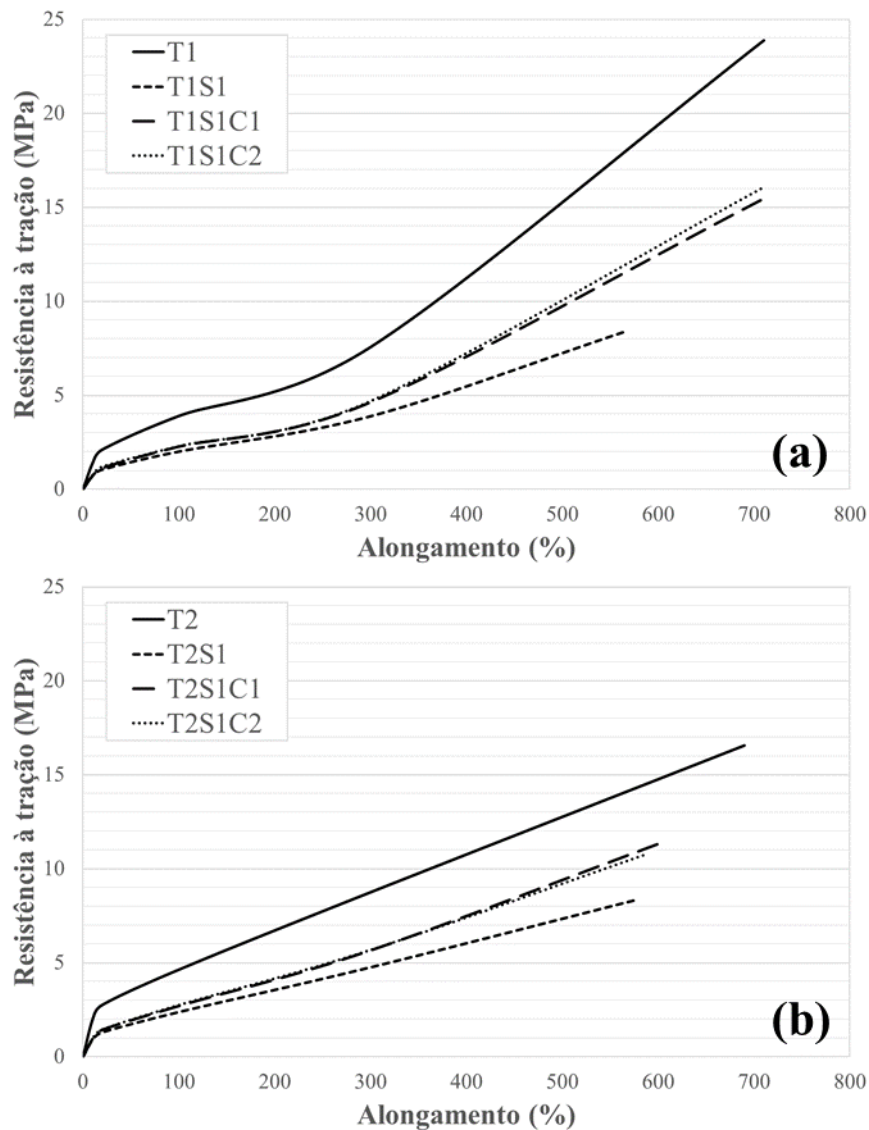


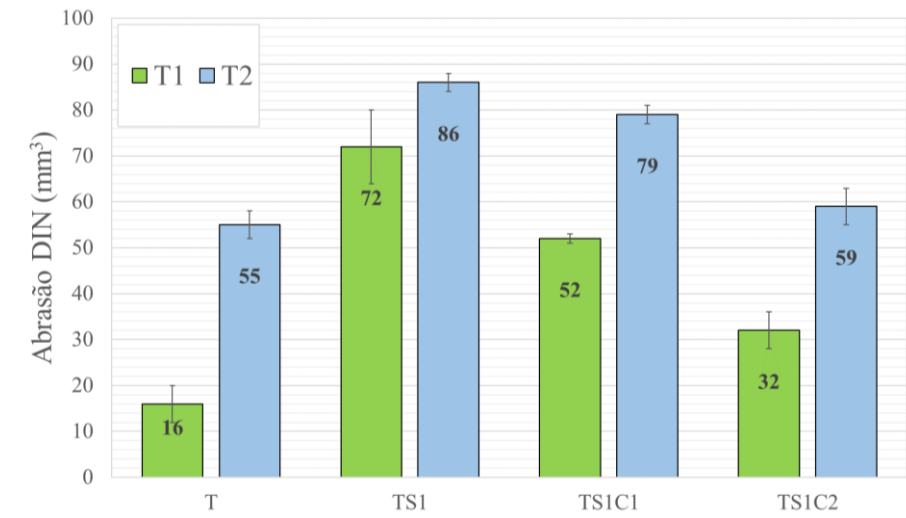
Tabela 9: Resultados de dureza, módulos, tensão e alongamento na ruptura

Composição	Dureza Shore A (3'')	Módulo 100% (MPa)	Módulo 300% (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
T1	72 ± 1	3,90 ± 0,08	7,56 ± 0,22	23,88 ± 0,48	710,6 ± 42,7
T1S1	54 ± 2	2,01 ± 0,06	3,89 ± 0,09	08,37 ± 0,96	563,9 ± 48,2
T1S1C1	60 ± 1	2,27 ± 0,03	4,63 ± 0,10	15,39 ± 0,35	707,8 ± 26,5
T1S1C2	59 ± 1	2,29 ± 0,07	4,69 ± 0,14	16,06 ± 1,00	710,3 ± 26,9
T2	77 ± 1	4,64 ± 0,09	8,76 ± 0,23	16,57 ± 0,58	689,8 ± 37,9
T2S1	59 ± 1	2,38 ± 0,05	4,76 ± 0,13	08,33 ± 0,27	575,8 ± 22,0
T2S1C1	63 ± 1	2,70 ± 0,02	5,65 ± 0,11	11,42 ± 0,33	606,5 ± 17,7
T2S1C2	62 ± 1	2,75 ± 0,04	5,68 ± 0,10	10,76 ± 0,48	587,3 ± 15,0

A adição do SEBS, óleo mineral e compatibilizante também gerou uma diminuição nos valores de dureza Shore A das blendas em relação aos TPUs puros. Conforme Bury, apesar de apresentar dureza similar ao TPU puro, quando o SEBS é misturado com óleo a dureza cai significativamente, o que pode explicar os resultados encontrados na Tabela 9 [64].

Para confirmar a diferença entre as médias encontradas para as propriedades macroscópicas das blendas o método estatístico ANOVA foi utilizado. O APÊNDICE 1 contém o resultado obtido por meio de uma análise de ANOVA para todas as propriedades da Tabela 9. Como variável independente foi definido o tipo de TPU utilizado e a presença ou não do compatibilizante, assim foi aplicado uma ANOVA com fator duplo aonde além da confirmação da diferença das médias é avaliado o efeito combinado das variáveis independentes nas propriedades. Quando valor de F crítico é maior do que F pode-se concluir que ao menos um dos grupos avaliados se diferem dos demais. Quando este mesmo comparativo é realizado para a linha denominada interação, um valor de F crítico superior a F significa que as duas variáveis influenciam o resultado ao mesmo tempo. Para todas as propriedades avaliadas foi possível confirmar que ao menos uma das médias se difere das demais. Em relação ao efeito combinado apenas tensão na ruptura, alongamento na ruptura e dureza Shore A apresentaram influência do tipo de TPU e da presença do compatibilizante ao mesmo tempo.

O conhecimento das propriedades tribológicas dos polímeros é importante para a aplicação final do mesmo, pois estuda o atrito, o desgaste e a lubrificação de superfícies sólidas entre si. No gráfico da Figura 20 pode-se observar os resultados dos ensaios de abrasão DIN obtidos para o TPU puro e as blendas. O desgaste por abrasão é causado pelas asperezas duras que estão na superfície ou partículas duras que se deslocam sobre a superfície do polímero. Este desgaste ocorre quando o parâmetro de rugosidade é determinante na fricção [65].

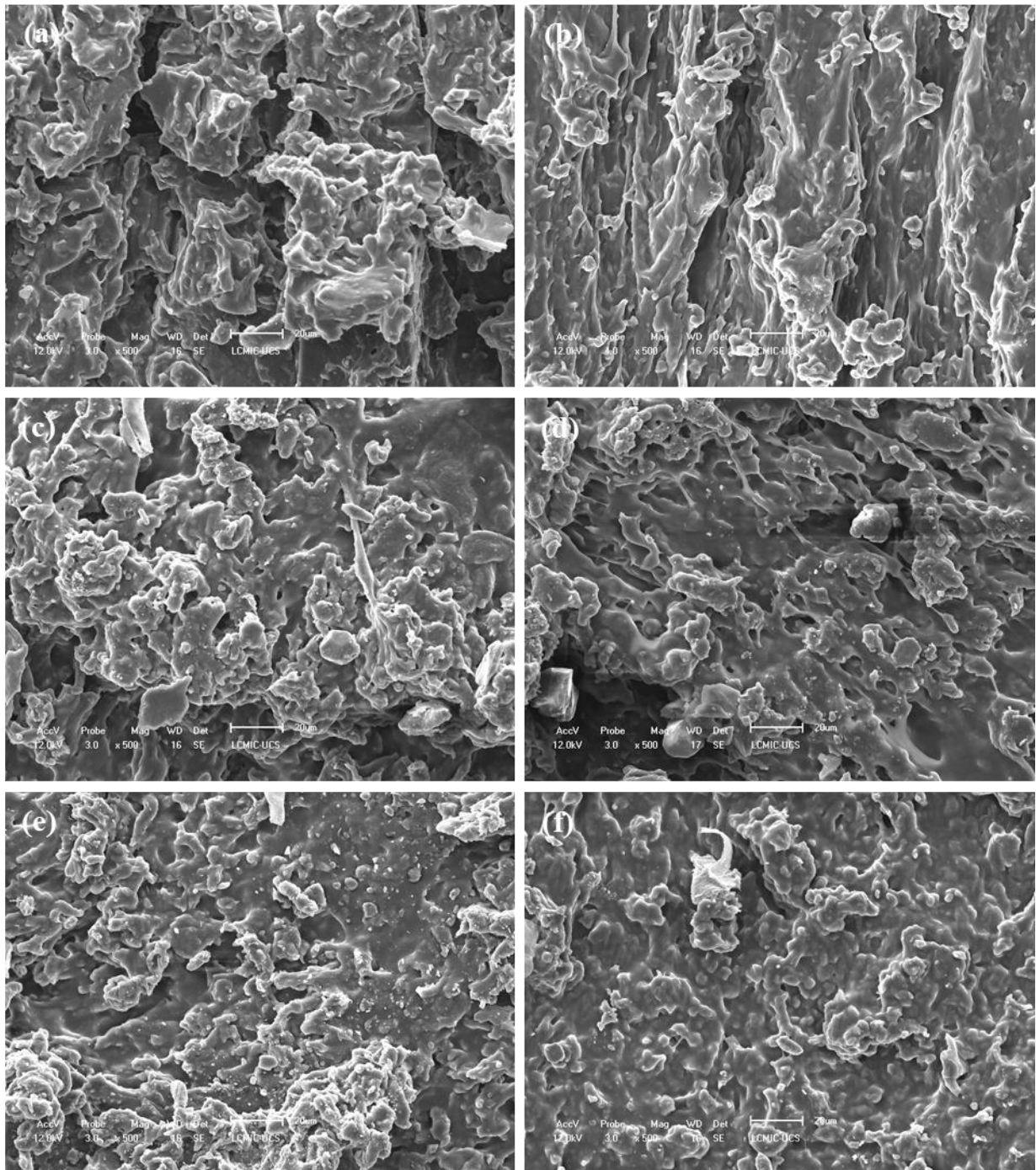
Figura 20: Resultado de abrasão DIN para as diferentes composições

A primeira diferença que podemos observar nos resultados de abrasão é o menor valor de abrasão DIN de T1 em relação a T2. Estudos já realizados demonstraram que o efeito de desgaste por abrasão no TPU envolve inicialmente trilhas acompanhada de remoção de material na superfície da amostra. Assim, um TPU com maior tensão de ruptura apresentará maior resistência contra a remoção de material gerando valores de abrasão DIN mais baixos [66]. Conforme já comentado anteriormente a tensão de ruptura e, por consequência, a abrasão estão ligados principalmente a diferença de peso molecular entre os TPUs.

A adição do SEBS nas blendas gerou um aumento nos valores abrasão que também pode estar ligado as tensões de ruptura inferiores. Em todos os casos a adição do compatibilizante melhorou o desgaste por abrasão em relação as blendas sem compatibilizante. Ficou também evidente uma maior resistência a abrasão de C2 em relação C1. Diferentemente do que aconteceu nas propriedades mecânicas a morfologia claramente mais fina gerada por C2 impactou no resultado de abrasão. Uma matriz contínua de TPU com maior área superficial de contato com o componente disperso será menos suscetível a remoção de partículas pelo desgaste gerado pelo abrasímetro.

Na Figura 21 pode-se avaliar as micrografias geradas por MEV a partir das superfícies dos corpos de prova após o ensaio de abrasão. Foi possível observar uma diferença na profundidade das trilhas formadas. Conforme já comentado a remoção de partículas será gerada quando a força gerada pelas partículas externas superarem a tensão de ruptura do material. [68]. Devido a todos os materiais deste estudo apresentarem níveis altos de alongamento uma boa quantidade de material que foi deslocada ainda está conectada a superfície desgastada.

Figura 21: Micrografias por MEV com aplicação de 500 vezes da superfície dos corpos de prova após o ensaio de abrasão DIN sendo (a) T1, (b) T2, (c) T1S1, (d) T2S1, (e) T1S1C1 e (f) T2S1C1



Além do ensaio de desgaste por abrasão, a característica de coeficiente de atrito também foi avaliada neste estudo dentro das propriedades tribológicas. Dependendo da aplicação o coeficiente de atrito desejado deve ter um valor alto ou baixo. Para, por exemplo, uma vedação elastomérica para válvulas do tipo esfera é esperado que o coeficiente de atrito do elastômero seja reduzido para não prejudicar na abertura e fechamento da válvula. Para aplicação como

cabo de utensílios e calçados de segurança normalmente são utilizados materiais com coeficientes de atrito mais elevado para aumentar a segurança da aplicação.

Por meio do ensaio tribológico conforme a norma ASTM D1894 foi possível definir dois coeficientes de atrito diferentes. O primeiro é o coeficiente de atrito estático (μ_s) que é a razão entre a força lateral requerida para mover uma superfície sobre a outra e a força normal aplicada na superfície no instante que o movimento inicia. Já o coeficiente de atrito cinético (μ_k) é calculado da mesma forma, mas a partir dos valores de força quando o movimento relativo se inicia [68]. Duas das oito amostras deste estudo foram selecionadas para o teste de coeficiente de atrito.

Na Figura 22 pode-se observar as curvas da força durante a movimentação do corpo de prova em função do tempo do ensaio em segundos. Foi possível observar que T2S1C1 apresentou valores de força máxima mais elevados para iniciar e para mantê-lo em movimento. De maneira geral os resultados apresentaram pouco variação entre as diferentes repetições e não apresentaram curvas com aspecto liso devido ao comportamento *stick-slip* que é característico do TPU [69].

A partir de dados de força de atrito obtidos para diferentes valores de força normal é possível plotar um gráfico que indica o coeficiente de atrito. A Figura 23 e 24 apresentam respectivamente o comportamento estático e cinético dos materiais avaliados. Para todas as forças normais avaliadas T2S1C1 continuou apresentando forças de atrito mais altas. A Tabela 10 resume os valores de coeficiente de atrito calculados a partir das equações das curvas de tendência gerada a partir dos pontos obtidos no ensaio. Conforme esperado, o coeficiente de atrito estático e cinético do T2S1C1 ficou mais que alto que T2 sendo que as curvas de tendência geradas apresentaram valores de coeficientes de determinação (R^2) aceitáveis.

Estudos de materiais poliméricos evidenciaram que valores menores de módulo de elasticidade e teor de cristalinidade geram menores valores de coeficiente de atrito [70,71]. Neste estudo não foi avaliado o percentual de cristalinidade do TPU puro e das blendas, porém o módulo de elasticidade foi estudado a partir do DMA. Conforme a Tabela 11, para diferentes temperaturas próximas a temperatura ambiente o módulo do T2 foi maior que T2S1C1 justificando assim o menor coeficiente de atrito estático e cinético.

Portanto, a partir deste estudo foi possível mostrar que o SEBS é um polímero adequado para aumentar o coeficiente de atrito do TPU a partir da produção de uma blenda. Além disso, foi possível comprovar a efetividade dos compatibilizantes no aumento do desempenho da

blenda em relação as propriedades de tração e de resistência a abrasão. Isto é importante já que o compatibilizante possui um custo superior aos polímeros puros.

Figura 22: Curvas de força de atrito em função do tempo utilizando 1,397 N como força normal sendo o gráfico (a) relativo a T2 e o gráfico (b) relativo a T2S1C1

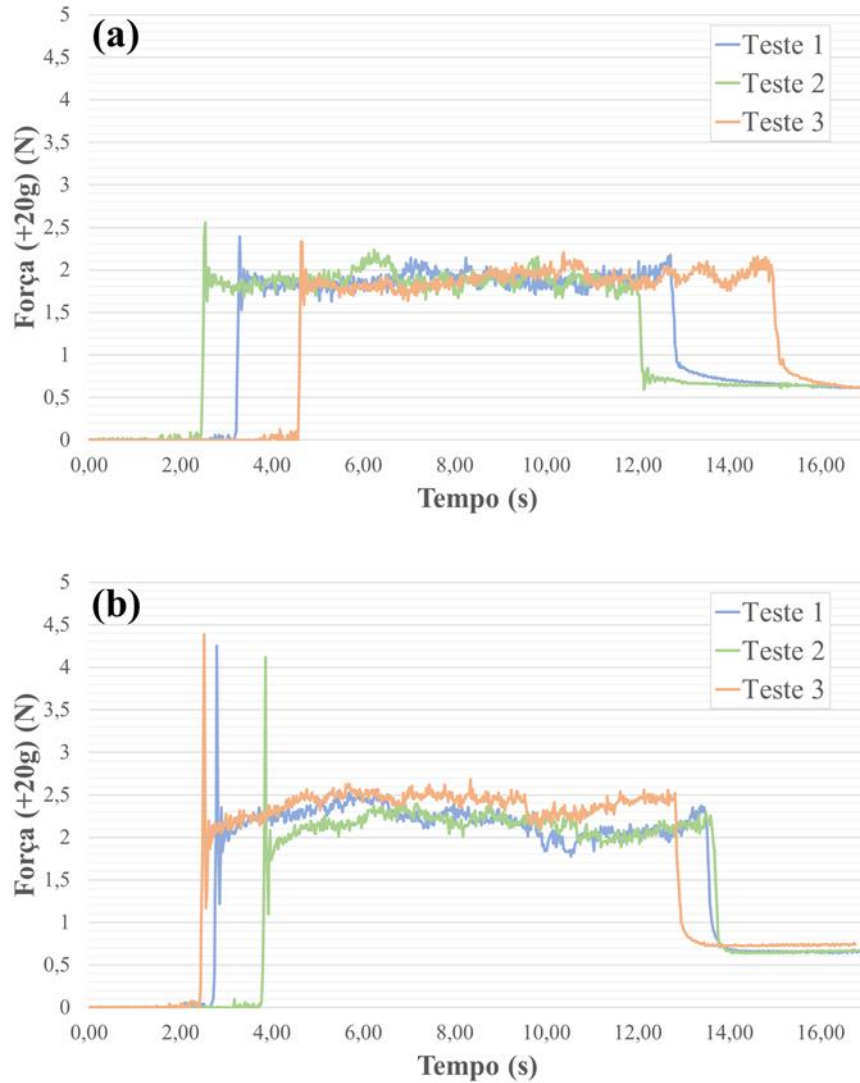
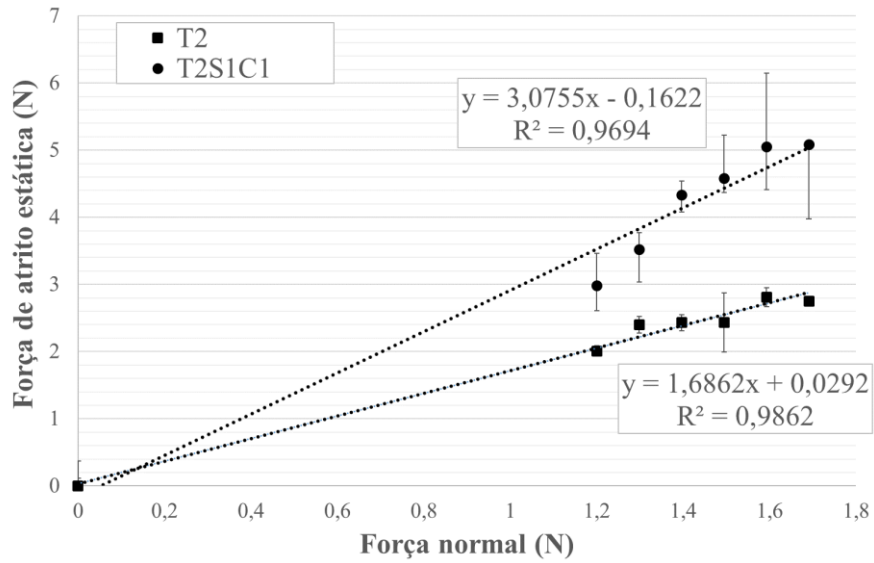
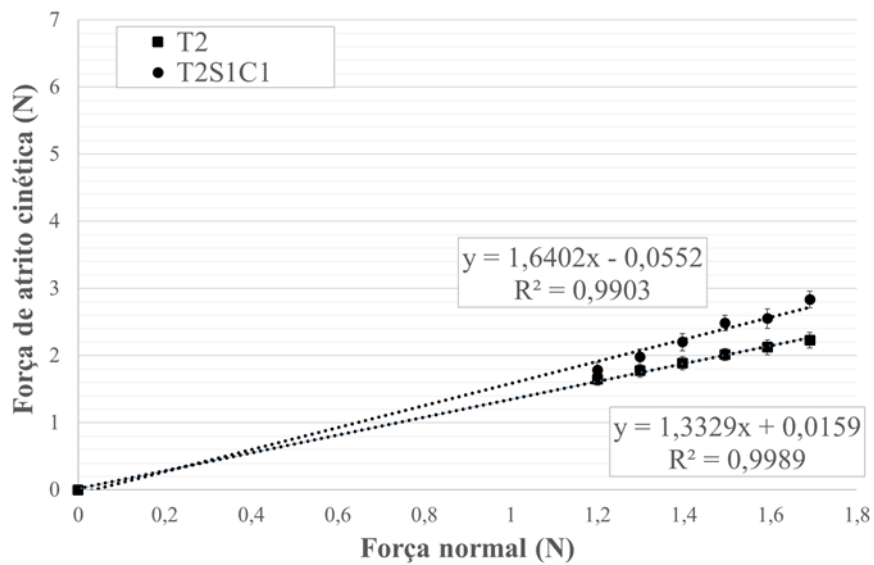


Tabela 10: Resultados de coeficiente de atrito estático e cinético e seus respectivos coeficientes de determinação

Composição	μ_s	$R^2(\mu_s)$	μ_k	$R^2(\mu_k)$
T2	1,6862	0,9862	1,3329	0,9989
T2S1C1	3,0755	0,9694	1,6402	0,9903

Figura 23: Curvas da força de atrito estática em função da carga normal aplicada**Figura 24:** Curvas da força de atrito cinética em função da carga normal aplicada**Tabela 11:** Módulo de elasticidade para diferentes temperaturas

Composição	$E' - 0^\circ\text{C}$ (Mpa)	$E' - 20^\circ\text{C}$ (Mpa)	$E' - 40^\circ\text{C}$ (Mpa)	$E' - 60^\circ\text{C}$ (Mpa)
T2	58,64	26,66	18,98	12,01
T2S1C1	41,65	17,81	12,03	7,55

6. CONCLUSÕES

Foi possível confirmar o objetivo inicial do trabalho de comprovar que o SEBS poderia aumentar o coeficiente de atrito do TPU. Para a blenda T2S1C1 houve um aumento de 82% no coeficiente de atrito estático e 23% no coeficiente de atrito cinético. Esta diferença foi relacionada aos valores de módulo elásticos inferiores obtidos no DMA da blenda em relação ao TPU em temperaturas próximas a ambiente.

Através da análise de tração até a ruptura foi possível observar a diferença no peso molecular dos TPUs onde T1 apresentou valor de tensão na ruptura 44% superior a T2. Na medida em que houve adição do SEBS houve uma queda significativa na tensão de ruptura, mas com os compatibilizantes diminuído esta diferença em relação ao polímero puro. Um dos pontos interessantes foi a diferença de T1 e T2 nas blendas, onde o primeiro sofreu uma queda na tensão 65% contra 50% do segundo quando o SEBS e óleo mineral foram introduzidos. Quando o compatibilizante foi adicionado houve um aumento em média de 90% para T1 e apenas 35% para T2. Esta diferença foi relacionada a maior incompatibilidade de T1 em relação ao SEBS, que foi reduzida na medida em os compatibilizantes foram utilizados.

O valor de abrasão DIN encontrada para T1 foi 70% inferior a T2 o que foi relacionado ao maior valor de tensão na ruptura do primeiro. Quando o SEBS foi adicionado houve um aumento nos valores de desgaste por abrasão, mas que diminuíram na medida em que o compatibilizante foi utilizado. Diferentemente do ensaio de tração, foi possível observar um melhor desempenho de C2 em relação a C1 que foi relacionado a morfologia mais fina observada no MEV. Pela natureza química dos compatibilizantes C2 deve ter se posicionado mais facilmente na interface dos domínios em relação a C1 resultando em uma maior interpenetração dos componentes. Por fim, os valores de tensão na ruptura e abrasão DIN confirmaram que a blenda com compatibilizante tem propriedades físicas adequadas para as aplicações em vista, com os melhores resultados para a amostra T1S1C2.

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar um número maior de amostras em relação ao coeficiente de atrito;
- Realizar um ensaio de resistência aos raios UVs das blendas avaliando a variação do coeficiente de atrito ao longo do tempo;
- Avaliar a variação do teor relativo de TPU e SEBS nas propriedades de maneira geral;
- Investigar a influência da rugosidade superficial das amostras nos resultados de coeficiente de atrito.

REFERÊNCIAS

- 1) LU, Qi Wei; MACOSKO, Christopher W. Comparing the compatibility of various functionalized polypropylenes with thermoplastic polyurethane (TPU). **Polymer**, v. 45, n. 6, p. 1981–1991, 2004.
- 2) SZYCHER, Michal. **Szycher's Handbook of Polyurethanes**. 2. Ed. Boca Raton: CRC Press, 2013.
- 3) VESNA, Ocelić Bulatović; EMI, Govorčin Bajsić; VELJKO, Filipan. Compatibilization of Thermoplastic Polyurethane and Polypropylene with a SEBS Compatibilizer. **Advanced Materials Research**, v. 1025–1026, p. 605–614, 2014.
- 4) ARAUJO, Ricardo Cesar; SAFT, Graziella Kassick; **Rheological characterization of TPU designed for dumping bushings**. VIII Brazilian Conference on Rheology, São Leopoldo, Brasil, Junho 2018.
- 5) OMNEXUS. **Complete Guide on Thermoplastic Polyurethanes (TPU)**. Disponível em: <<https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/thermoplastic-polyurethanes-tpu>>. Acesso em: 20 jan. 2020.
- 6) ZHOU, Tao *et al.* Order-order, lattice disordering, and order-disorder transition in SEBS studied by two-dimensional correlation infrared spectroscopy. **Polymer**, v. 51, n. 18, p. 4249–4258, 2010.
- 7) WHITE, C. C. *et al.* Laboratory accelerated and natural weathering of styrene-ethylene-butylene- styrene (SEBS) block copolymer. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, n. 6, p. 1104–1110, 2011.
- 8) QIAO, Xiuying *et al.* Effect of carbonyl iron concentration and processing conditions on the structure and properties of the thermoplastic magnetorheological elastomer composites based on poly(styrene-b-ethylene-co-butylene-b-styrene) (SEBS). **Polymer Testing**, v. 47, p. 51–58, 2015.
- 9) WANG, Xia *et al.* Structure and properties of SEBS/PP/OMMT nanocomposites. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 16, Supple, n. 0, p. s524–s528, 2006.
- 10) GOPALAN, Anagha M.; NASKAR, Kinsuk. Ultra-high molecular weight styrenic block copolymer/TPU blends for automotive applications: Influence of various compatibilizers. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 30, n. 3, p. 608–619, 2019.

- 11) GANNEGAW, Charles Page, **Thermoplastic Elastomer of Styrenic Block Copolymers and Aliphatic Thermoplastic Polyurethane**. Depositante: Polyone Corporation. US2010/0160545 A1, 28 Set. 2007.
- 12) WILKINSON, A. N.; CLEMENS, M. L.; HARDING, V. M. The effects of SEBS-g-maleic anhydride reaction on the morphology and properties of polypropylene/PA6/SEBS ternary blends. **Polymer**, v. 45, n. 15, p. 5239–5249, 2004.
- 13) JHAZANI, Moini O. *et al.* A study on the effects of SEBS-g-MAH on the phase morphology and mechanical properties of polypropylene/polycarbonate/SEBS ternary polymer blends. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 121, p. 2680-2687, 2011.
- 14) DROBNY, George Jiri. Thermoplastic Polyurethane Elastomers. In: DROBNY, George Jiri. **Handbook of Thermoplastic Elastomers**. 2. ed. Oxford: Elsevier, 2014. p. 233-253.
- 15) HERRERA, M.; MATUSCHEK, G.; KETTRUP, A. Thermal degradation of thermoplastic polyurethane elastomers (TPU) based on MDI. **Polymer Degradation and Stability**, v. 78, n. 2, p. 323–331, 2002.
- 16) KIM, Seong Geun; LEE, Dai Soo. Effect of polymerization procedure on thermal and mechanical properties of polyether based thermoplastic polyurethanes. **Macromolecular Research**, v. 10, n. 6, p. 365–368, 2002.
- 17) FRICK, Achim; ROCHMAN, Arif. Characterization of TPU-elastomers by thermal analysis (DSC). **Polymer Testing**, v. 23, n. 4, p. 413–417, 2004.
- 18) JAVNI, Ivan; ZHANG, Wei; PETROVIĆ, Zoran S. Effect of different isocyanates on the properties of soy-based polyurethanes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 88, n. 13, p. 2912–2916, 2003.
- 19) TOUCHET, T. J. **1 - Hierarchal structure–property relationships of segmented polyurethanes**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2016. *E-book*. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100614-6.00001-9>
- 20) HUNSTSMAN. **A guide to thermoplastic polyurethanes (TPU)**. Disponível em: http://www.huntsman.com/polyurethanes/Media%20Library/global/files/guide_tpu.pdf. Acesso em: 25 dez. 2019.
- 21) YUAN, Qiang *et al.* RSC Advances Hydrogen bond breaking of TPU upon heating: movements and enthalpy. **RSC Advances**, v. 5, p. 31153–31165, 2015.
- 22) PICHAİYUT, Skulrat; NAKASON, Charoen; VENNEMANN, Norbert. Thermoplastic elastomers-based natural rubber and thermoplastic polyurethane blends. **Iranian Polymer Journal (English Edition)**, v. 21, n. 1, p. 65–79, 2012.

- 23) ULPROSPECTOR. **Thermoplastic Polyurethane (TPU) Typical Properties Generic TPU-Polyester.** Disponível em: <
<https://plastics.ulprospector.com/generics/54/c/t/thermoplastic-polyurethane-tpu-properties-processing/sp/8> >. Acesso em: 16 jan. 2020.
- 24) ULPROSPECTOR. **Thermoplastic Polyurethane (TPU) Typical Properties Generic TPU-Polyether.** Disponível em: <
<https://plastics.ulprospector.com/generics/54/c/t/thermoplastic-polyurethane-tpu-properties-processing/sp/10> >. Acesso em: 16 jan. 2020.
- 25) WANG, Qiang *et al.* Characterization of End-Functionalized Styrene – Butadiene – Styrene Copolymers and Their Application in Modified Asphalt. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 103, p. 8-16, 2007.
- 26) DROBNY, George Jiri. Styrenic Block Copolymers. In: DROBNY, George Jiri. **Handbook of Thermoplastic Elastomers**. 2. ed. Oxford: Elsevier, 2014. p. 175-194.
- 27) TAN, K. T. *et al.* Evaluating aging of coatings and sealants: Mechanisms. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 648–656, 2008.
- 28) LUENGO, Cristina *et al.* Photo-oxidative degradation mechanisms in styrene–ethylene–butadiene–styrene (SEBS) triblock copolymer. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 4, p. 947–956, 2006.
- 29) ADHESIVES AND SELANTS MAGAZINE. **Hydrogenated Styrenic Block Copolymer Offers Benefits for PSAs.** Disponível em: <
<https://www.adhesivesmag.com/articles/85446-hydrogenated-styrenic-block-copolymer-offers-benefits-for-psas>>. Acesso em: 28 dez. 2019.
- 30) LUENGO, Cristina *et al.* Photo-oxidative degradation mechanisms in styrene–ethylene–butadiene–styrene (SEBS) triblock copolymer. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 4, p. 947–956, 2006.
- 31) TIGGEMANN, Hugo M. *et al.* Effect of commercial clays on the properties of SEBS/PP/oil thermoplastic elastomers. Part 1. Physical, mechanical and thermal properties. **Applied Clay Science**, v. 109–110, p. 151–156, 2015.
- 32) EASTMAN. **Block Copolymer.** Disponível em: <
https://www.eastman.com/Markets/Tackifier_Center/Pages/Block_Copolymer.aspx>. Acesso em: 19 jan. 2020.
- 33) KRATON. **Product Guide.** Disponível em: <
<https://www.kraton.com/literature/literature.php>>. Acesso em: 26 jan. 2020.

- 34) DUTTA, Joyeeta; NASKAR, Kinsuk. Investigation of morphology, mechanical, dynamic mechanical and thermal behaviour of blends based on ethylene vinyl acetate (EVA) and thermoplastic polyurethane (TPU). **RSC Advances**, v. 4, p. 60831–60841, 2014.
- 35) SEEGER, Philipp *et al.* Addition of thermo-plastic polyurethane (TPU) to poly (methyl methacrylate) (PMMA) to improve its impact strength and to change its scratch behavior. **Wear**, v. 406-407, p. 68-74, 2018.
- 36) AJILI, Shadi H.; EBRAHIMI, Nadereh G.; KHORASANI, Mohammad T. Study on Thermoplastic Polyurethane / Polypropylene (TPU/PP) Blend as a Blood Bag Material. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 89, p. 2496-2501, 2003.
- 37) AN, Ting *et al.* Impact-resistant polypropylene/thermoplastic polyurethane blends: compatible effects of maleic anhydride on thermal degradation properties and crystallization behaviors. **Integrative Medicine Research**, v. 8, n. 4, p. 3389–3398, 2019.
- 38) PALANIVELU, K.; BALAKRISHNAN, S.; RENGASAMY, P. Thermoplastic polyurethane toughened polyacetal blends. **Polymer Testing**, v. 19, p. 75–83, 2000.
- 39) MAHMUD, M. S. *et al.* Miscibility, Morphology and Mechanical Properties of Compatibilized Polylactic Acid/Thermoplastic Polyurethane Blends. **Materials Today: Proceedings**, v. 17, p. 778–786, 2019.
- 40) WANG, Xiaodong; LAO, XIN. A polymer network based on thermoplastic polyurethane and ethylene – propylene – diene elastomer via melt blending: morphology, mechanical properties, and rheology. **European Polymer Journal**, v. 40, p. 2391–2399, 2004.
- 41) MA, Haiying; YANG, Yuming. Rheology, morphology and mechanical properties of compatibilized poly(vinylidene fluoride) (PVDF)/thermoplastic polyurethane (TPU) blends. **Polymer Testing**, v. 27, p. 441–446, 2008.
- 42) KIM, Ji Hoo; KIM, Gue Hyun. Effect of rubber content on abrasion resistance and tensile properties of thermoplastic polyurethane (TPU)/rubber blends. **Macromolecular Research**, v. 22, p. 523–527, 2014.
- 43) POTSCHKE, Petra; PIONTECK, Jurgen; STUTZ, Herbert. Blends of Thermoplastic Polyurethanes and Polyolefins. **Polymer**, v. 43, p. 6965–6972, 2002.
- 44) LI, Yun-yong *et al.* The study of properties of TPU/SEBS-g-MAH/SEBS blends. **Polymeric Materials Science and Engineering**, v. 22, pp. 140-143, 2016

- 45) WU, Jyh-horng *et al.* Thermal resistance and dynamic damping properties of poly (styrene–butadiene–styrene)/ thermoplastic polyurethane composites elastomer material. **Composites Science and Technology**, v. 70, p. 1258–1264, 2010.
- 46) BOLADOS, Héctor Aguilar *et al.* Electro-mechanical actuation performance of SEBS/PU blends. **Polymer**, v. 171, p. 25–33, 2019.
- 47) GOPALAN, Anagha M.; NASKAR, Kinsuk. Augmentation of performance properties of maleated SEBS/TPU blends through reactive blending. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, p. 48727, 2019.
- 48) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D1894-14**: Standard Test Method for Static and Kinetic Coefficients of Friction of Plastic Film and Sheeting. Philadelphia: ASTM International, 2014.
- 49) ANALYTICS VIDHYA. **A simple introduction to ANOVA**. Disponível em: < <https://www.analyticsvidhya.com/blog/2018/01/anova-analysis-of-variance/>>. Acesso em: 23 fev. 2020
- 50) BANERJEE, Shib Shankar *et al.* 3D-Printable PP/SEBS Thermoplastic Elastomeric Blends: Preparation and Properties. **Polymers**: v. 11, p. 347, 2019.
- 51) NASA. **NASA TN D-6450**: Surface-tension measurements in air of liquid lubricants to 200°C by differential-maximum-bubble-pressure technique. Cleveland, 1971, 21 p.
- 52) AL MINNATH, Mehar; UNNIKRISHNAN, G.; PURUSHOTHAMAN, E. Transport studies of thermoplastic polyurethane/natural rubber (TPU/NR) blends. **Journal of Membrane Science**, v. 379, n. 1–2, p. 361–369, 2011.
- 53) AGNOL, Lucas Dall *et al.* Transurethanization reaction as an alternative for melt modification of polyamide 6. **Journal of Polymer Research**, v. 26, p. 112, 2019.
- 54) HANSEN, Charles M. **Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook**. 2. Ed. Boca Raton: CRC Press, 2013.
- 55) LI, Jianming *et al.* The Role of the Blend Interface Type on Morphology in Cocontinuous Polymer Blends. **Macromolecule**, v. 35, p. 2005–2016, 2002.
- 56) DE J. SANTOS, R. *et al.* An etching technique for morphological investigation of TPU/ABS blends by SEM. **Polymer Testing**, v. 12, n. 5, p. 393–400, 1993.
- 57) DAVID, D. J.; SINCOCK, T. F. Estimation of miscibility of polymer blends using the solubility parameter concept. **Polymer**, v. 33, n. 21, p. 4505–4514, 1992.
- 58) LEVIN, Martina; REDELIUS, Per; AB, Nynas. Determination of Three-Dimensional Solubility Parameters and Solubility Spheres for Naphthenic Mineral Oils. **Energy and Fuels**, v. 22, p. 3395–3401, 2008.

- 59) MILNER, Scott T.; MILNER, Scott T. Relating the shearthinning curve to the molecular weight distribution in linear polymer melts Relating the shear-thinning curve to the molecular weight distribution in linear polymer melts. **Journal of Rheology**, v. 303, p. 303-315, 1996.
- 60) SUGIMOTO, Masataka *et al.* Rheology and Morphology Change with Temperature of SEBS / Hydrocarbon Oil Blends. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 47, p. 955–965, 2009.
- 61) TAN, Lingcao *et al.* Preparing thermoplastic polyurethane/thermoplastic starch with high mechanical and biodegradable properties. **RSC Advances**, v. 5, p. 80884-80892, 2015.
- 62) PAVLOVSKY, S.; SIEGMANN, A. Chemical Sensing Materials. I. Electrically Conductive SEBS Copolymer Systems. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 113, p. 3322-3329, 2009.
- 63) WALLHEINKE, Katrin *et al.* Morphology and Properties of Blends with Different Thermoplastic Polyurethanes and Polyolefines. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 64, p. 749–762, 1997.
- 64) BURY, Elizabeth; KOH, Amanda. **Mechanical Characterization of the Effects of Paraffinic Oil on the Thermoplastic Elastomer, Styrene-Ethylene-Butylene-Styrene**. The National Conference On Undergraduate Research, Kennesaw, 2019.
- 65) MYSHKIN, Nikolai K.; KOVALEV, Alexander. Adhesion and friction of polymers. In: SINHA, K. Sinha; BRISCOE, J. Brian. **Polymer Tribology**. Ed. 1. Imperial College Press, 2019, cap. 1, p. 3-37.
- 66) NUNES, Ronald W.; MARTIN, John R.; JOHNSON, Julian F. Influence of Molecular Weight and Molecular Weight Distribution on Mechanical Properties of Polymers. **Polymer Engineering and Science**, v. 22, n. 4, p 209-228.
- 67) XIAO, Shuang; SUE, Hung Jue. Effect of molecular weight on scratch and abrasive wear behaviors of thermoplastic polyurethane elastomers. **Polymer**, v. 169, p. 124–130, 2019.
- 68) WYPYCH, George. The Coefficient of Friction. In: WYPYCH, George. **Handbook of Surface Improvement and Modification**. Ed. 1. ChemTec Publishing, 2018. c. 11, p. 165–193.
- 69) PINEDO, B. *et al.* Thermal analysis and tribological investigation on TPU and NBR elastomers applied to sealing applications. **Tribology International**, v. 127, p. 24–36, 2018.

- 70) KARUPPIAH, K. S. Kanaga *et al.* Friction and wear behavior of ultra-high molecular weight polyethylene as a function of polymer crystallinity. **Acta Biomaterialia**, v. 4, p. 1401–1410, 2008.
- 71) ALVAREZ-LAÍNEZ, M. L.; PALACIO, J. A. Correlations between thermal and tensile behavior with friction coefficient in copolyamides 6/12. **Wear**, v. 372-373, p. 76-80, 2017

APÊNDICE A

Relação com a Variável Resposta						
Variável Independente	Níveis	Dureza Shore A	Módulo 100%	Módulo 300%	Tensão na ruptura	Alongamento na ruptura
Tipo de TPU	2	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
Compatibilizante	3	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim

ANOVA DUREZA SHORE A						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Amostra	88,88889	1	88,88889	114,2857	1,73E-07	4,747225
Colunas	114,1111	2	57,05556	73,35714	1,87E-07	3,885294
Interações	18,77778	2	9,388889	12,07143	0,00134	3,885294
Dentro	9,333333	12	0,777778			
Total	231,1111	17				
ANOVA MÓDULO 100%						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Amostra	1,545878	1	1,545878	662,519	5,24E-22	4,170877
Colunas	0,761739	2	0,380869	163,2298	7,53E-17	3,31583
Interações	0,007039	2	0,003519	1,508333	0,237586	3,31583
Dentro	0,07	30	0,002333			
Total	2,384656	35				
ANOVA MÓDULO 300%						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Amostra	7,737669	1	7,737669	584,5878	3,15E-21	4,170877
Colunas	5,923672	2	2,961836	223,7694	9,37E-19	3,31583
Interações	0,058072	2	0,029036	2,193704	0,129071	3,31583
Dentro	0,397083	30	0,013236			
Total	14,1165	35				
ANOVA TENSÃO NA RUPTURA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Amostra	95,77884	1	95,77884	236,8458	8,85E-16	4,170877
Colunas	195,4028	2	97,70141	241,6	3,18E-19	3,31583
Interações	33,59802	2	16,79901	41,54127	2,27E-09	3,31583
Dentro	12,1318	30	0,404393			
Total	336,9115	35				
ANOVA ALONGAMENTO NA RUPTURA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Amostra	51051,14	1	51051,14	62,16662	8,46E-09	4,170877
Colunas	46141,83	2	23070,92	28,0942	1,33E-07	3,31583
Interações	20057,53	2	10028,77	12,21235	0,000132	3,31583
Dentro	24635,96	30	821,1986			
Total	141886,5	35				