

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais



**INFLUÊNCIA DO TEOR DE ACRILONITRILA E DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO
DE OBTENÇÃO SOBRE AS PROPRIEDADES DE ELASTÔMEROS
TERMOPLÁSTICOS VULCANIZADOS A BASE DE POLIAMIDA E BORRACHA
NITRÍLICA**

André Luís dos Santos da Silva

Tese de Doutorado

Porto Alegre, novembro de 2019.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais



**INFLUÊNCIA DO TEOR DE ACRILONITRILA E DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO
DE OBTENÇÃO SOBRE AS PROPRIEDADES DE ELASTÔMEROS
TERMOPLÁSTICOS VULCANIZADOS A BASE DE POLIAMIDA E BORRACHA
NITRÍLICA**

André Luís dos Santos da Silva

Tese realizada sob a orientação da Profa. Dra. Marly Antônia Maldaner Jacobi, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Tese de Doutorado

Porto Alegre, novembro de 2019.

CIP - Catalogação na Publicação

Silva, Andre Luis dos Santos da
Influência do teor de acrilonitrila e das variáveis
de processo de obtenção sobre as propriedades de
elastômeros termoplásticos vulcanizados a base de
poliamida e borracha nitrilica / Andre Luis dos Santos
da Silva. -- 2019.
123 f.
Orientadora: Marly Antonia Maldaner Jacobi.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, Instituto de Química, Programa de
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Porto Alegre,
BR-RS, 2019.

1. Elastômeros termoplásticos vulcanizados (TPVs).
2. Poliamida/Borracha nitrilica (PA/NBR). 3.
Vulcanização dinâmica. 4. Nanocompósitos poliméricos.
5. Montmorilonita. I. Jacobi, Marly Antonia Maldaner,
orient. II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os
dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais



Esta Tese foi julgada adequada para a obtenção do Título de Doutor em Engenharia, área de concentração de Ciência dos Materiais, e aprovada em sua forma final pelo orientador e pela Banca examinadora do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.

Orientadora: Dr. MARLY ANTONIA MALDANER JACOBI

Banca Examinadora:

Dra. TATIANA LOUISE AVILA DE CAMPOS ROCHA - UNISINOS

Dr. CÉSAR LIBERATO PETZHOLD - UFRGS

Dra. NAIRA MARIA BALZARETTI - UFRGS

Dra. RUTH MARLENE CAMPOMANES SANTANA - UFRGS

Prof. Dr. Marcos José Leite Santos

Coordenador do PGCIMAT

DEDICATÓRIA

Dedico essa tese de doutorado,

A minha mãe Ledi;

A meu pai Wolmer;

*E aos meus avós Guimarães, Jovelina e
Leni;*

MUITO OBRIGADO POR TUDO!

“Todos caem, mas, apenas os fracos continuam no chão” (Bob Marley)

AGRADECIMENTOS

A prof. Dra. Marly Antônia Maldaner Jacobi pela orientação, pelos ensinamentos e principalmente pela oportunidade dada de realizar deste trabalho no Instituto de Química da UFRGS;

Aos bolsistas de iniciação científica Ana Carolina dos Santos, Mônica Lemos e Laura Campana pelo auxílio, apoio e amizade prestados durante essa jornada;

A Interquímica, em especial ao Sr. Adirson Strassburg, pela doação da borracha nitrílica;

Aos colegas do Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros;

E a todos que participaram de alguma forma deste trabalho, fica meu agradecimento.

LISTA DE TRABALHOS PUBLICADOS

Artigos Publicados:

SILVA, A. L. S.; JACOBI, M. M.; FAGUNDES, E. C. M.; CELSO, F. BIANCHI, O. *Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of PA/NBR TPVs: Influence of Processing Conditions and Recyclability*. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 143, e70078, 2026. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.70078>

SILVA, A. L. S.; JACOBI, M. M.; FAGUNDES, E. C. M.; CELSO, F. BIANCHI, O. *Influence of acrylonitrile content on processing, morphology, thermal behavior, and mechanical properties of PA/NBR thermoplastic vulcanizates*. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 143, e70259, 2026. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.70259>

Apresentações Orais:

SILVA, A. L. S.; JACOBI, M. M.; FAGUNDES, E. C. M. “TPVS a base de poliamida e borracha nitrílica - Influência dos parâmetros de processamento sobre as propriedades” *16º Congresso Brasileiro de Tecnologia da Borracha*, 2016, São Paulo - SP.

Resumos publicados em anais de congresso:

SILVA, A. L. S.; JACOBI, M. M. “Elastômeros termoplásticos vulcanizados a base de poliamida e borracha nitrílica reforçados com argilas” *13º Congresso Brasileiro de Polímeros*, 2015, Natal - RN.

RESUMO

Os elastômeros termoplásticos vulcanizados (TPVs) são materiais preparados pelo processo de vulcanização dinâmica, onde as propriedades finais dependem da natureza química dos componentes, viscosidade de cada polímero da mistura, da eficiência de reticulação e dos parâmetros de processamento. O preparo dos TPVs ocorre sob alto cisalhamento, onde a borracha é vulcanizada dinamicamente na presença da fase termoplástica no estado fundido. Nestas condições, a fase elastomérica se desintegra, gerando domínios elastoméricos dispersos na fase termoplástica. Este fenômeno é chamado de inversão de fase. Os TPVs combinam as propriedades elásticas do elastômero com a processabilidade dos termoplásticos. As propriedades finais dependem do tamanho e do grau de dispersão dos domínios elastoméricos e são aprimoradas quanto menor a dimensão dos domínios elastoméricos.

Este trabalho avalia a evolução da morfologia durante o processamento, os parâmetros de processo, a reciclabilidade e a incorporação de argilas como carga de reforço de TPVs à base de poliamida 6/6.6 e borracha nitrílica. Os TPVs foram caracterizados quanto às propriedades mecânicas, térmicas, resistência a solventes e morfologia.

Os parâmetros de processamento influenciaram a morfologia, e consequentemente as propriedades dos TPVs, indicando que a morfologia pode ser alterada com mais ciclos de processamento em TPVs obtidos em câmara de mistura. Os TPVs obtidos por extrusão e moldados por injeção apresentaram propriedades mecânicas superiores àqueles obtidos em câmara de mistura, apontando para uma redução no tamanho e melhor dispersão dos domínios elastoméricos na matriz de poliamida. O teor de acrilonitrila também tem influência direta nas propriedades finais dos TPVs, indicando uma maior compatibilidade entre as fases para maiores teores de acrilonitrila presente na NBR. O reprocessamento destes TPVs resultou em materiais com propriedades similares aos originais, garantindo o potencial de reciclabilidade destes materiais e a adição de argilas não resultou em materiais com propriedades diferenciadas.

Palavras-Chave: Elastômeros termoplásticos vulcanizados (TPVs), poliamida/borracha nitrílica (PA/NBR), vulcanização dinâmica, nanocompósitos poliméricos, montmorilonita.

ABSTRACT

Thermoplastic vulcanizates (TPVs) are materials prepared by dynamic vulcanization, where the final properties depend on the chemical structure of the components, viscosity of each component, cross-linking efficiency, and processing parameters. TPVs are made with a high shear rate, where the elastomer is dynamically vulcanized during mixing with the thermoplastic phase in the molten state. TPVs combine the elastic properties of elastomers with the processability of thermoplastics. The final properties are enhanced with better dispersion of elastomers domains in the thermoplastic phase.

This work evaluates the morphology evolution during processing in the molten state, process parameters, recyclability and the application of clays as reinforcement in these materials. TPVs were characterized by mechanical, thermal, solvent resistance and morphology properties.

The processing parameters influenced the properties and morphology of the TPVs, indicating that the final morphology was not reached in the first mixing cycle. Extrusion and injection molded TPVs showed higher properties than those obtained in a mixture chamber, indicating a reduction in size and better dispersion of the elastomeric domains in the polyamide matrix. The content of acrylonitrile also has a direct influence on the final properties of TPVs, indicating greater compatibility between the phases for higher levels of acrylonitrile present in the NBR. The reprocessing of these TPVs resulted in materials with similar properties to the originals, ensuring the recyclability potential of these materials and the addition of clay did not result in material with different properties.

Keywords: Thermoplastic vulcanizates (TPVs), polyamide/nitrile rubber (PA/NBR), dynamic vulcanization, polymer nanocomposites, montmorillonite.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química da NBR.....	5
Figura 2 - Influência do teor de acrilonitrila nas propriedades finais da NBR (traduzido).....	6
Figura 3 - Evolução da morfologia de blendas poliméricas durante o processo de vulcanização dinâmica (traduzido)	14
Figura 4 - Relação entre as forças que atuam entre a ponteira e a amostra em função da distância que as separa	23
Figura 5 - Fluxograma de desenvolvimentos dos TPVs de PA/NBR	30
Figura 6 - Curva típica da evolução do torque em função do tempo para TPVs de PA/NBR.....	31
Figura 7 - Evolução do torque em função do tempo para TPVs de PA/NBR preparados em diferentes velocidades dos rotores em câmara de mistura	39
Figura 8 - Curvas tensão x deformação dos TPVs de PA/NBR preparados em diferentes velocidades dos rotores	41
Figura 9 - Comparativo das propriedades mecânicas dos TPVs de PA/NBR preparados em diferentes velocidades dos rotores.....	41
Figura 10 - Grau de inchamento em THF para os TPVs de PA/NBR preparados em diferentes velocidades dos rotores através de medidas de inchamento	42
Figura 11 - Grau de inchamento em solventes para os TPVs de PA/NBR preparados em diferentes velocidades dos rotores	43
Figura 12 - Curvas de DSC para TPVs de PA/NBR preparados em diferentes velocidades dos rotores.....	44
Figura 13 - Microscopias dos TPV PA/NBR preparados em diferentes velocidades dos rotores: (a) 65 rpm; (b) 80 rpm; (c) 90 rpm	46
Figura 14 - Distribuição dos diâmetros dos domínios de NBR para os TPV PA/NBR preparados em diferentes velocidades dos rotores: (a) 65 rpm; (b) 80 rpm; (c) 90 rpm	47
Figura 15 - Evolução da morfologia dos TPVs de PA/NBR a partir de alíquotas retiradas em diferentes tempos de processamento: (a) 2 minutos; (b) 4 minutos; (c) 6 minutos; (d) 8 minutos; (e) 10 minutos.....	49
Figura 16 - AFM da amostra Poliamida pura: (a) Perfil topográfico; (b) Perfis traçados sobre a amostra; (c) Topografia em 3D	50
Figura 17 - AFM da amostra alíquota retirada em 4 minutos de processamento: (a) Perfil topográfico; (b) Perfis traçados sobre a amostra; (c) Topografia em 3D.....	51
Figura 18 - AFM da amostra alíquota retirada em 6 minutos de processamento: (a) Perfil topográfico; (b) Perfis traçados sobre a amostra; (c) Topografia em 3D.....	52

Figura 19 - AFM da amostra alíquota retirada em 8 minutos de processamento: (a) Perfil topográfico; (b) Perfis traçados sobre a amostra; (c) Topografia em 3D.....	53
Figura 20 - AFM da amostra alíquota retirada em 10 minutos de processamento: (a) Perfil topográfico; (b) Perfis traçados sobre a amostra; (c) Topografia em 3D.....	54
Figura 21 - Evolução do torque em função do tempo de mistura para os TPVs de PA/NBR, utilizando NBR com diferentes teores de acrilonitrila	55
Figura 22 - Curvas tensão x deformação dos TPVs de PA/NBR utilizando NBR com diferentes teores de ACN	57
Figura 23 - Comparativo das propriedades mecânicas dos TPVs de PA/NBR preparados utilizando NBR com diferentes teores de ACN	57
Figura 24 - Grau de inchamento em THF para os TPVs de PA/NBR utilizando NBR com diferentes teores de ACN	58
Figura 25 - Grau de inchamento para os TPVs de PA/NBR utilizando NBR com diferentes teores de ACN.....	59
Figura 26 - Curvas de DSC para TPVs de PA/NBR preparados com NBR com diferentes teores de acrilonitrila	60
Figura 27 - Termograma dos TPVs de PA/NBR preparados com NBR com diferentes teores de acrilonitrila em atmosfera inerte e atmosfera oxidativa	60
Figura 28 - Microscopias dos TPVs de PA/NBR preparados com NBR com diferentes teores de ACN: (a) 33% ACN; (b) 38% ACN; (c) 45% ACN; (d) Destaque dos cristais de CaCO_3 sobre os domínios elastoméricos para o TPV PA/NBR 38% ACN	62
Figura 29 - Distribuição dos tamanho médio dos domínios da fase elastomérica para os TPV PA/NBR preparados com NBR com diferentes teores de ACN: (a) 33% ACN; (b) 38% ACN; (c) 45% ACN	63
Figura 30 - Evolução do torque em função do tempo de mistura para os TPVs de PA/NBR submetidos a diferentes ciclos de processamento	65
Figura 31 - Curvas Tensão deformação dose TPVs de PA/NBR com ciclos diferentes de processamento em câmara de mistura	65
Figura 32 - Comparativo das propriedades mecânicas dos TPVs de PA/NBR preparados em diferentes ciclos de processamento	66
Figura 33 - Grau de inchamento para os TPVs de PA/NBR preparados em diferentes ciclos de processamento	67
Figura 34 - Grau de inchamento para os TPVs de PA/NBR preparados em diferentes ciclos de processamento	67

Figura 35 - Curvas de DSC para TPVs de PA/NBR preparados em diferentes ciclos de processamento	68
Figura 36 - Termograma dos TPVs de PA/NBR preparados com NBR em diferentes ciclos de processamento em atmosfera inerte e atmosfera oxidativa	69
Figura 37 - Microscopias dos TPVs de PA/NBR preparados em diferentes ciclos de processamento: (a) 0x; (b) 1x; (c) 2x; (d) 3x	70
Figura 38 - Distribuição dos diâmetros dos domínios da fase elastomérica dos TPVs de PA/NBR preparados em diferentes ciclos de processamento: (a) 0x; (b) 1x; (c) 2x; (d) 3x	71
Figura 39 - Configuração de rosca utilizada para o preparo de TPVs de PA/NBR em extrusora dupla-rosca Brabender TSE 20/40D	73
Figura 40 - Curvas tensão x deformação dos TPVs de PA/NBR preparados por extrusão e moldados por injeção	74
Figura 41 - Comparativo das propriedades de TPVs de PA/NBR preparados com NBR com 38% de ACN em câmara de mistura e por extrusão	75
Figura 42 - Curvas de DSC para TPVs de PA/NBR preparados em câmara de mistura e em extrusora utilizando NBR com 38% de acrilonitrila	76
Figura 43 - Termograma dos TPVs de PA/NBR preparados com NBR em câmara de mistura e em extrusora, avaliados em atmosfera inerte e atmosfera oxidativa.....	77
Figura 44 - Microscopias dos TPVs de PA/NBR preparados em diferentes métodos de processamento: (a) 0x; (b) 3x; (c) Injetado	78
Figura 45 - Distribuição dos diâmetros dos domínios da fase elastomérica dos TPVs de PA/NBR preparados em diferentes métodos de processamento: (a) 0x; (b) 3x; (c) Injetado.....	79
Figura 46 - EDS da amostra TPV PA/NBR 38% ACN 0x: (a) microscopia utilizada; (b) mapeamento da superfície da amostra por EDS (lilás = cálcio); (c) espectro de EDS	80
Figura 47 - EDS da amostra TPV PA/NBR 38% ACN 3x: (a) microscopia utilizada; (b) mapeamento da superfície da amostra por EDS (lilás = cálcio); (c) espectro de EDS	80
Figura 48 - EDS da amostra TPV PA/NBR 38% ACN Injeção: (a) microscopia utilizada; (b) mapeamento da superfície da amostra por EDS (lilás = cálcio); (c) espectro de EDS	81
Figura 49 - AFM da amostra TPV PA/NBR 38% ACN Injeção: (a) Perfil topográfico; (b) Perfis traçados sobre a amostra; (c) Topografia em 3D	82
Figura 50 - Curvas de torque em função do tempo de processamento para os TPVs de PA/NBR reforçados com argila Na ⁺	84
Figura 51 - Curvas de torque em função do tempo de processamento para os TPVs de PA/NBR reforçados com argila 30B	85

Figura 52 - Curvas de torque em função do tempo de processamento para os TPVs de PA/NBR reforçados com argila 30B reprocessadas 1x	85
Figura 53 - Difratoograma de Raios-X para TPVs reforçados com OMMT 30B.....	86
Figura 54 - Difratoograma de Raios-X para TPVs reforçados com MMT Na ⁺	86
Figura 55 - Curvas tensão x deformação dos TPVs de PA/NBR 38% ACN reforçados com MMT Na ⁺	87
Figura 56 - Curvas tensão x deformação dos TPVs de PA/NBR 38% ACN reforçados com OMMT 30B	88
Figura 57 - Curvas tensão x deformação dos TPVs de PA/NBR 38% ACN reforçados com OMMT 30B reprocessados 1x.....	89
Figura 58 - Microscopias dos TPVs de PA/NBR reforçados com MMT Na ⁺ : (a) 1phr; (b) 3phr; (c) 5phr.....	91
Figura 59 - Microscopias dos TPVs de PA/NBR reforçados com OMMT 30B: (a) 1phr; (b) 3phr; (c) 5phr	92
Figura 60 - Microscopias dos TPVs de PA/NBR reforçados com OMMT 30B reprocessados 1x: (a) 1phr; (b) 3phr; (c) 5phr	93
Figura 61 -Termogramas dos TPVs de PA/NBR reforçados com argila em atmosfera inerte: (a) MMT Na ⁺ (b) OMMT 30B	94

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Influência do teor de acrilonitrila nas propriedades da NBR (adaptado).....	5
Tabela 2 - Comparativo entre as propriedades da poliamida 6 e da poliamida 6.6	8
Tabela 3 - Características dos polímeros utilizados neste trabalho.....	27
Tabela 4 - Materiais utilizados na formulação base dos TPVs de PA/NBR com o respectivo fornecedor, densidade, função e natureza química.	28
Tabela 5 - Materiais utilizados na formulação base dos TPVs de PA/NBR com o respectivo fornecedor, densidade, função e natureza química.	29
Tabela 6 - Propriedades Mecânicas dos TPVs de PA/NBR preparados em diferentes velocidades dos rotores em câmara de mistura	40
Tabela 7 - Temperaturas de transição vítrea, cristalização, fusão cristalina e grau de cristalinidade para os TPVs de PA/NBR preparados em diferentes velocidades dos rotores	45
Tabela 8 - Descrição de cada alíquota obtida para o estudo da morfologia em função do tempo de processamento em câmara de mistura	48
Tabela 9 - Médias de rugosidade das superfícies das alíquotas avaliadas	52
Tabela 10 - Propriedades mecânicas dos TPVs de PA/NBR utilizando NBR com diferentes teores de ACN.....	56
Tabela 11 - Temperaturas de transição vítrea, cristalização, fusão cristalina e grau de cristalinidade para os TPVs de PA/NBR preparados utilizando NBR com diferentes teores de ACN	59
Tabela 12 - Resultados da análise termogravimétrica para os TPVs de PA/NBR preparados com NBR com diferentes teores de acrilonitrila em atmosfera inerte e atmosfera oxidativa.....	61
Tabela 13 - Propriedades mecânicas dos TPVs de PA/NBR preparados em diferentes ciclos de processamento	66
Tabela 14 - Temperaturas de transição vítrea, cristalização, fusão cristalina e grau de cristalinidade para os TPVs de PA/NBR preparados em diferentes ciclos de processamento	68
Tabela 15 - Resultados da análise termogravimétrica para os TPVs de PA/NBR preparados com NBR em diferentes ciclos de processamento em atmosfera inerte e atmosfera oxidativa.....	69
Tabela 16 - Propriedades mecânicas dos TPVs de PA/NBR preparados por extrusão	73
Tabela 17 - Temperaturas de transição vítrea, cristalização, fusão cristalina e grau de cristalinidade para os TPVs de PA/NBR preparados em câmara de mistura e em extrusora utilizando NBR com 38% de acrilonitrila	76
Tabela 18 - Resultados da análise termogravimétrica para os TPVs de PA/NBR preparados com NBR em câmara de mistura e em extrusora, avaliados em atmosfera inerte e atmosfera oxidativa	77

Tabela 19 - Médias de rugosidade das superfícies das amostras avaliadas	83
Tabela 20 - Índice de Fluidez dos TPVs de PA/NBR	83
Tabela 21 - Propriedades mecânicas dos TPVs de PA/NBR reforçados com MMT Na ⁺	88
Tabela 22 - Propriedades mecânicas dos TPVs de PA/NBR reforçados com OMMT 30B	89
Tabela 23 - Propriedades mecânicas dos TPVs de PA/NBR reforçados com OMMT 30B reprocessados 1x	90
Tabela 24 - Resultados da análise termogravimétrica para os TPVs de PA/NBR reforçados com argila.....	93

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Energia livre de Gibbs de mistura	9
Equação 2 - Critério de estabilidade termodinâmica para uma fase homogênea, definido pela derivada segunda da energia livre de Gibbs de mistura em relação à fração volumétrica (Φ)	10
Equação 3 - Entropia de mistura para uma blenda polimérica binária, de acordo com o modelo de rede de Flory-Huggins.....	10
Equação 4 - Contribuição da entalpia para a energia livre de mistura (ΔH_m) segundo o modelo de Flory-Huggins.	10
Equação 5 - Parâmetro de rugosidade R_a , definido como a média aritmética dos valores absolutos do perfil de rugosidade em relação à sua linha média no comprimento L	23
Equação 6 - Parâmetro de rugosidade R_q , calculado como a raiz quadrada da média dos quadrados dos desvios do perfil de rugosidade ao longo do comprimento de avaliação	23
Equação 7 - Grau de cristalinidade relativa (X_c)	33
Equação 8 - Grau de inchamento em equilíbrio (Q) para os TPVs de PA/NBR.....	35

SIGLAS E ABREVIATURAS

ACN - acrilonitrila

AEM - elastômero etileno-acrílico

AFM - microscopia de força atômica

AQ - aquecimento

BMI - bismaleimida

COPE - copoliésteres termoplásticos

DCP - peróxido de dicumila

DPC - deformação permanente à compressão

DSC - calorimetria diferencial de varredura

EDS - espectroscopia de raios-X por energia dispersiva

EPDM - copolímero de etileno-propileno-dieno

EPTV - elastômero termoplástico vulcanizado de engenharia

EVA - copolímero etileno-acetato de vinila

HNBR - borracha nitrílica hidrogenada

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada

L/D - razão entre comprimento e diâmetro de rosca da extrusora

M100 - módulo a 100% de deformação

M50 - módulo a 50% de deformação

MEV - microscopia eletrônica de varredura

MMT - montmorilonita

MU - viscosidade Mooney

NBR - borracha nitrílica (copolímero de butadieno-acrilonitrila)

NR - borracha natural

OMMT - montmorilonita modificada quimicamente

PA - poliamida

PE - polietileno

PP - polipropileno

PU - poliuretano

PVC - policloreto de vinila

Ra - média aritmética das diferenças de alturas do plano analisado por AFM

RF - resfriamento

RPA - analisador de processamento de borrachas

Rq - raiz quadrada média das diferenças de alturas do plano analisado por AFM

Rz - média entre as diferenças de altura entre os cinco picos mais altos e cinco vales mais profundos do plano analisado por AFM

SEBS - copolímeros estirênicos

Tc - temperatura de cristalização

Tg - temperatura de transição vítrea

TGA - análise termogravimétrica

THF - tetrahidrofurano

Tm - temperatura de fusão cristalina

TPA - poliamida termoplástica

TPE - elastômero termoplástico

TPO - elastômero termoplástico olefínico

TPU - poliuretano termoplástico

TPV - elastômero termoplástico vulcanizado

XNBR - borracha nitrílica carboxilada

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVO GERAL.....	3
2.1. Objetivos Específicos.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. POLÍMEROS.....	4
3.1.1. NBR.....	4
3.1.2. Poliamida.....	7
3.2. BLENDA.....	8
3.2.1. TPEs.....	11
3.2.2. Elastômeros termoplásticos vulcanizados - TPVS.....	13
3.2.3. Aplicações dos TPEs e TPVs.....	16
3.2.4. Influência dos parâmetros de processamento e do tamanho dos domínios elastoméricos vulcanizados nas propriedades finais dos TPVs.....	17
3.2.5. Utilização da microscopia de força atômica (AFM) para avaliação morfológica dos TPVs.....	21
3.2.6. Aplicação e uso de cargas de reforço em TPVs.....	24
4. EXPERIMENTAL.....	27
4.1. Materiais.....	27
4.1.1. Polímeros.....	27
4.1.2. Cargas, auxiliares de processo e agentes de reticulação.....	27
4.1.3. Solventes e Reagentes utilizados.....	28
4.1.4. Equipamentos.....	28
4.2. Métodos.....	29
4.2.1. Formulação base dos TPVs de PA/NBR.....	29
4.2.2. Condições de processamento em câmara de mistura para produção de TPVs de PA/NBR.....	30
4.2.3. Estudo da evolução da morfologia de fases dos TPVs de PA/NBR.....	31
4.2.4. Avaliação do teor de acrilonitrila nas propriedades finais e morfologia dos TPVs de PA/NBR.....	32
4.2.5. Investigação do número de ciclos de processamento nas propriedades finais e morfologia dos TPVs.....	32
4.2.6. Formulação de TPVs de PA/NBR em extrusora.....	32
4.2.7. Comparação de propriedades de TPVs obtidos por injeção e por compressão.....	33

4.3.	Caracterização DOS TPVS	33
4.3.1.	Calorimetria Diferencial de Varredura ou Exploratória Diferencial (DSC).....	33
4.3.2.	Análise Termogravimétrica (TGA).....	34
4.3.3.	Resistência à Tração	34
4.3.4.	Determinação do grau de Inchamento / Resistência a solventes	34
4.3.5.	Dureza	35
4.3.6.	Deformação Permanente à compressão (DPC).....	35
4.3.7.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS).....	35
4.3.8.	Microscopia de Força Atômica (AFM).....	36
4.3.9.	Avaliação do Tamanho dos Domínios Elastoméricos para as Imagens Obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	36
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	37
5.1.	TPVs PA/NBR	37
5.1.1.	Determinação da velocidade de processamento em câmara de mistura para produção de TPVs de PA/NBR	37
5.1.2.	Estudo da evolução da morfologia de fases dos TPVs de PA/NBR	47
5.1.3.	Avaliação da influência do teor de acrilonitrila nas propriedades finais e morfologia dos TPVs de PA/NBR	55
5.1.4.	Influência do número de ciclos de processamento na morfologia e propriedades finais dos TPVs.....	64
5.1.5.	Formulação de TPVs de PA/NBR em extrusora.....	72
5.1.6.	Nanocargas.....	83
6	CONCLUSÕES	95
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96

1. INTRODUÇÃO

A demanda por materiais com propriedades diferenciadas voltadas para aplicações específicas faz com que a pesquisa na área de novos materiais tenha aumentado consideravelmente nos últimos anos. Uma das formas mais econômicas para obtenção de novos materiais poliméricos consiste na mistura física de dois ou mais polímeros, resultando as chamadas blendas poliméricas.^{1,2}

As blendas poliméricas se destacam pela ampla faixa de propriedades que podem ser alcançadas e pela sua razão custo/benefício. Suas propriedades físicas e químicas dependem da natureza química dos componentes e consequentemente, da composição, do processo de mistura e do fato de uma das fases ser ou não reticulada. A partir da manipulação apropriada de algumas destas variáveis pode-se gerar materiais com desempenho adequado para uma vasta gama de aplicações alcançando-se propriedades na maioria das vezes superiores aos componentes puros.^{3,4} As blendas poliméricas, em sua grande maioria, constituem sistemas heterogêneos e em muitas situações utilizam-se de agentes compatibilizantes (normalmente substância de massa molar menor ou a modificação química de um dos componentes) para torná-los mais compatíveis entre si e melhorar as propriedades finais dos sistema.^{5,6} Blendas miscíveis são homogêneas, apresentando uma única fase, no entanto, dadas as características intrínsecas dos polímeros, estas blendas são muito raras. As propriedades finais das blendas poliméricas, como resistência mecânica dependem do grau de miscibilidade ou compatibilidade dos componentes entre si.

Elastômeros termoplásticos (TPEs) constituem uma classe de materiais de engenharia, que apresentam propriedades muito próximas aos elastômeros termofixos convencionais, mas com a vantagem da facilidade de processamento e moldagem, com ciclos de processos curtos, da reciclabilidade dos termoplásticos.^{7,8} Do ponto de vista microscópico, os TPEs são sistemas heterogêneos onde uma das fases é rígida decorrente de uma temperatura de transição vítrea acima da temperatura ambiente ou decorrente da cristalização (propriedade termoplástica) e a outra fase deve ser flexível e elástica (características de elastômeros) à temperatura ambiente. Podem ser obtidos a partir da polimerização em bloco de dois ou mais monômeros de natureza química diferente, por técnicas de polimerização tradicionais (radicalar, aniônica, graftização) ou através da mistura física entre dois polímeros não miscíveis entre si. As propriedades dos TPEs podem ser controladas a partir da escolha e da proporção em massa dos componentes, no caso dos copolímeros em bloco, do tamanho dos segmentos rígidos e flexíveis.^{9,10}

Elastômeros termoplásticos vulcanizados (TPVs) constituem uma classe especial de TPEs que consiste em uma matriz termoplástica contínua e de uma fase elastomérica reticulada dispersa

em domínios distintos na fase contínua.^{11,12} Esta morfologia é definida durante o processo de obtenção que consiste da vulcanização dinâmica da fase elastomérica na presença da fase fundida do termoplástico. Esta morfologia permite que os TPVs sejam processados como plásticos e com o produto exibindo propriedades semelhantes às borrachas convencionais. Desta forma, tem-se um processo de obtenção do artefato mais simples, a vantagem da reciclabilidade e menor custo de produção, entre outros. As propriedades finais dos TPVs dependem de uma série de parâmetros que vão desde a escolha do par termoplástico/borracha, da composição (relação em massa entre eles) e dos parâmetros de processo.

Comparados com as blendas, misturas respectivas não ou levemente reticuladas, os TPVs apresentam propriedades mecânicas superiores, que dependem da morfologia final do material, do grau de afinidade dos materiais, da composição e das condições da vulcanização dinâmica.^{8,10} As propriedades térmicas e, portanto, as temperaturas de aplicação dos TPVs, são limitadas pela matriz termoplástica. Uma escolha adequada da matriz permite aplicar os TPVs em temperaturas mais elevadas.

O setor automobilístico é um grande mercado consumidor de TPVs pois exige cada vez mais, materiais com maior resistência a altas temperaturas, resistência a solventes orgânicos e óleos e custos baixos de produção, além de um caráter de reciclabilidade. O recente desenvolvimento dos veículos elétricos fez com que a demanda de TPEs e TPVs para este setor crescesse celeremente,

Na última década, a demanda por TPVs resistentes a temperaturas superiores do que alcançados com a fase termoplástica polipropileno e mais resistentes a óleos, deu origem aos chamados superTPVs ou TPVs de engenharia (ETPV). Eles são constituídos de uma borracha sintética de alto desempenho, como a borracha poliacrílica e nitrílica e uma matriz polimérica polar, como as poliamidas e poliésteres. O uso de cargas especiais (nanocargas), sistemas de reticulação da fase elastomérica podem contribuir para o alcance de propriedades específicas.¹³ No entanto, outros pares, para outras aplicações e ainda menos exploradas podem se tornar interessante.

Dentro deste contexto, é objetivo do presente trabalho investigar o sistema PA/NBR do ponto de vista do teor de acrilonitrila da NBR, bem como as variáveis de processamento, visando uma otimização da morfologia e, por consequência, melhores propriedades dos TPVs resultantes. Paralelamente, a influência da carga argila deve ser avaliada.

2. OBJETIVO GERAL

Desenvolver elastômeros termoplásticos vulcanizados (TPVs) a base de poliamida e borracha nitrílica em câmara de mistura e em extrusora, avaliando as propriedades mecânicas e a evolução da morfologia, conforme os parâmetros de processamento e o teor de acrilonitrila presente na fase elastomérica.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência da velocidade de processamento em câmara de mistura na morfologia e propriedades finais dos TPVs;
- Estudar a evolução da morfologia dos TPVs por microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Investigar a influência do teor de acrilonitrila nas propriedades finais e morfologia dos TPVs;
- Analisar a morfologia final e propriedades mecânicas dos TPVs em função do número de ciclos de processamento em câmara de mistura;
- Investigar a capacidade de processamento dos TPVs em extrusora monorosca e dupla-rosca;
- Estabelecer um comparativo entre as propriedades finais e morfologia dos TPVs obtidos por compressão e por injeção;
- Estudar a influência de cargas inorgânicas na formulação base dos TPVs projetando uma melhora nas propriedades mecânicas;
- Caracterizar os TPVs quanto as suas propriedades mecânicas, térmicas e resistência a solventes.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. POLÍMEROS

Tendo em vista os objetivos do presente trabalho, será descrito, previamente, os polímeros a serem utilizados na obtenção de TPEs e TPVs.

3.1.1. NBR

A borracha nitrílica (NBR) foi um dos primeiros elastômeros sintéticos a serem produzidos no mundo. A razão para o seu desenvolvimento foi para que este elastômero se tornasse uma alternativa para substituição da borracha natural (NR), onde nas décadas de 1910 e 1920, a NR apresentou um grande aumento no seu valor, fazendo com que grandes companhias começassem a desenvolver pesquisas para aplicação em elastômeros sintéticos. A IG Farben foi pioneira no desenvolvimento da NBR, tendo criado este elastômero em laboratório em 1931, com a sua produção em escala industrial lançada em 1935.¹⁴

A NBR é um copolímero aleatório, produzido via polimerização radicalar em emulsão, utilizando-se catalisadores redox como iniciadores. Na polimerização em emulsão, os monômeros são emulsionados em meio aquoso com o auxílio de agentes emulsificantes, ocorrendo a reação em três etapas: iniciação (produção de radicais livres por meio de iniciadores redox), propagação e terminação da cadeia. Esse sistema de iniciadores redox consiste em um redutor e um oxidante que reagem em conjunto para a formação dos radicais livres, iniciando a polimerização dos monômeros com uma taxa de reação controlada, dentre outros fatores, pela concentração e eficiência do sistema emulsificante.¹⁵

Esse elastômero é comercializado com diferentes teores de acrilonitrila e viscosidade Mooney, apresentando-se na forma de látex, pó ou fardos. A estrutura química da NBR é apresentada na Figura 1. O teor de acrilonitrila confere polaridade ao elastômero e influencia diretamente nas propriedades finais: um maior teor de acrilonitrila na cadeia polimérica aumenta a resistência a solventes orgânicos e óleos apolares, embora resulte em um decréscimo na resistência à ruptura, na elasticidade e no desempenho mecânico em baixas temperaturas.

Comparada a outros elastômeros, a resistência a solventes derivados do petróleo é alta, contudo, por ser tratar de um elastômero insaturado, ele é facilmente degradado por intemperismo.^{14,16} O efeito do teor de acrilonitrila nas propriedades da NBR é apresentado na Figura 2 e na Tabela 1. As setas para baixo e para cima indicam a diminuição ou o aumento da propriedade em questão conforme o teor de acrilonitrila.

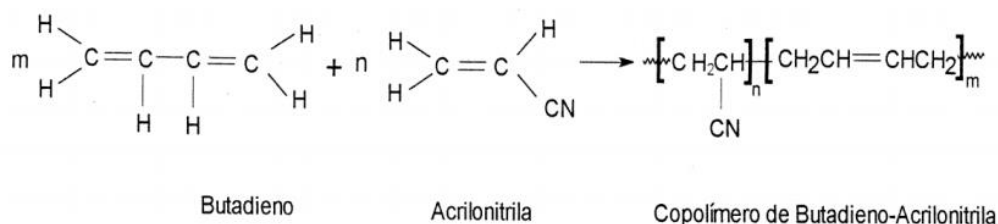


Figura 1 - Estrutura química da NBR¹⁷

Tabela 1 - Influência do teor de acrilonitrila nas propriedades da NBR¹⁵ (adaptado)

Baixo teor de ACN	Propriedade	Alto teor de ACN
↓	Processabilidade	↑
↓	Velocidade de reticulação em sistemas baseados em enxofre	↑
↓	Resistência a óleos e combustíveis	↑
↓	Compatibilidade com polímeros polares	↑
↓	Permeabilidade a vapor d'água, O ₂ e CO ₂	↑
↓	Resistência à tração	↑
↓	Abrasão	↑
↓	Envelhecimento térmico	↑
↑	Velocidade de reticulação em sistemas baseados em peróxidos	↓
↑	Deformação permanente a compressão	↓
↑	Resiliência	↓
↑	Histerese	↓
↑	Flexibilidade a baixas temperaturas	↓

Durante a formulação de compostos de borracha nitrílica, alguns ingredientes podem ser adicionados para aumentar a resistência ao calor e envelhecimento. Como a grande maioria dos elastômeros, para que o composto de borracha tenha boas propriedades mecânicas, é necessária a incorporação de cargas de reforço, tais como a sílica e o negro de fumo. Plastificantes e auxiliares de processo, como o ácido esteárico e o óxido de zinco para o sistema de cura também são adicionados. O processamento e a vulcanização da NBR são similares à maioria das borrachas sintéticas.^{14,18,19}

A NBR possui boas propriedades mecânicas e maior resistência à abrasão quando comparada aos demais elastômeros, e baixa resistência a ozônio e ao intemperismo. A NBR possui resistência ao calor para trabalho cíclico e contínuo em temperaturas em torno de 100°C, flexibilidade a baixas temperaturas (entre -20 a -55°C, conforme teor de acrilonitrila), e excelente resistência química a hidrocarbonetos alifáticos, óleos e graxas, fluidos hidráulicos, ácidos diluídos, água e a soluções

salinas e alcalinas em baixas temperaturas. A borracha nitrílica apresenta baixa resistência química a hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos clorados, solventes polares, ácidos fortes e fluidos a base de glicóis.

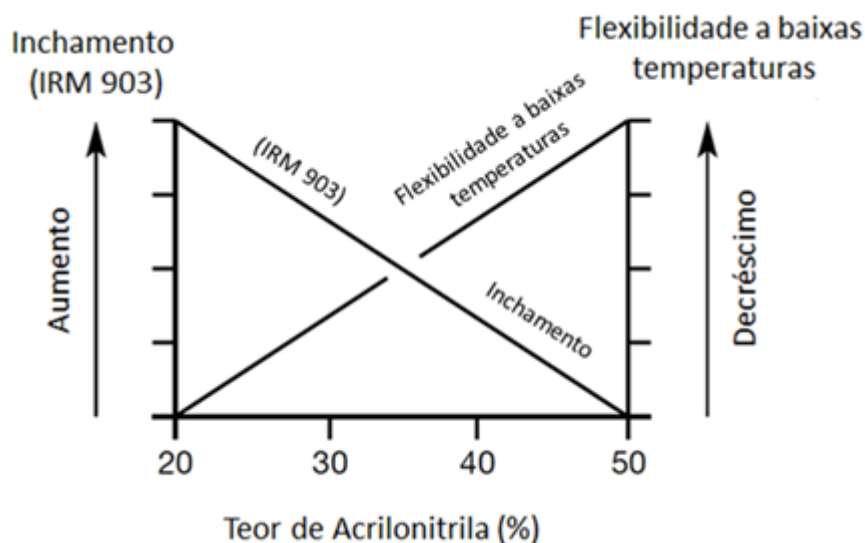


Figura 2 - Influência do teor de acrilonitrila nas propriedades finais da NBR (traduzido)¹⁵

Tradicionalmente, são empregados sistemas baseados em enxofre para reticulação da NBR, devido à estrutura insaturada do bloco de butadieno. A NBR vulcanizada por enxofre apresenta um bom comportamento elástico e dinâmico, aliado a altos valores de resistência à tração e a abrasão. Por outro lado, a reticulação da NBR utilizando peróxidos é um processo relativamente simples, formando ligações carbono-carbono entre os segmentos de cadeia polimérica, tendo como principal vantagem a maior resistência ao envelhecimento destes compostos reticulados por peróxido.^{19,20}

A NBR é considerada o principal elastômero com performance adequada para uso em altas temperaturas (em torno de 100°C) e produtos que estejam expostos a óleos e combustíveis do mundo. É majoritariamente utilizada na indústria automotiva, abrangendo produtos desde mangueiras hidráulicas, mangueiras para suprimento de combustíveis e óleos, vedações, selos, o-rings, correias de transmissão, revestimentos e gaxetas. Selos e anéis de vedação fabricados em NBR são amplamente consumidos pelas indústrias de óleo e gás e a NBR também é utilizada na indústria médica na fabricação dispositivos e luvas, e na indústria elétrica como revestimento de cabos e condutores.^{14,16}

A adição de elastômeros nitrílicos em outros polímeros pode conferir às misturas uma melhor resistência ao ozônio, melhores propriedades mecânicas a baixas temperaturas, maior resistência ao envelhecimento e um aumento na resistência a abrasão.²¹

3.1.2. Poliamida

As poliamidas, popularmente conhecidas por Nylon, foram os primeiros termoplásticos de engenharia a serem produzidos e utilizados em escala industrial. O primeiro “*grade*” de poliamida foi desenvolvido por Wallace Carothers, em 1935, utilizando-se a técnica de policondensação do hexametileno com a adipamida, resultando na poliamida 6.6. A poliamida 6 foi desenvolvida pela IG Farben em 1938 através da policondensação da caprolactama.^{22,23}

As primeiras aplicações das poliamidas foram para o uso na fabricação de filamentos e fibras. As poliamidas compreendem uma ampla faixa de materiais, dependendo sempre dos monômeros utilizados na sua síntese. As principais poliamidas utilizadas são a poliamida 6, 6.6, 6.12, 11 e 12.^{22,24}

A nomenclatura das poliamidas é dada designando o número de átomos de carbono que separam o grupo repetitivo amida. A poliamida 6 e a poliamida 6.6 são os tipos de poliamidas mais utilizados no mercado, com estas duas abrangendo 90% do mercado mundial de poliamidas.^{22,23}

As poliamidas são caracterizadas pela alta resistência mecânica, rigidez e dureza, alta resistência ao desgaste, boa resistência a solventes, fluídos, óleos e combustíveis, além de uma boa processabilidade em equipamentos tradicionais de transformação de polímeros. Um comparativo entre as propriedades da poliamida 6 e da poliamida 6.6 é apresentado na Tabela 2. As setas para baixo e para cima indicam a diminuição ou o aumento da propriedade em questão conforme a poliamida utilizada.^{25,26}

As poliamidas em geral são utilizadas em uma ampla gama de aplicações, incluindo as indústrias automotiva, elétrica, construção civil, eletrônica, médica e têxtil, além da substituição de componentes metálicos pela poliamida para redução de peso.^{23,26}

A copoliamida 6/6.6 utilizada neste trabalho, foi escolhida devida a sua temperatura de fusão (195°C) ser inferior à da poliamida 6 (250 - 290°C) e da poliamida 66 (290-300°C). Esta copoliamida trata-se de uma blenda entre poliamida 6 e poliamida 66. As principais aplicações da copoliamida 6/6.6 estão na fabricação de filamentos para indústria têxtil e injeção de peças técnicas.²⁶

Com a temperatura de fusão mais baixa, o processamento no estado fundido é facilitado, além desta temperatura de processamento não afetar os demais componentes utilizados para fabricação dos TPVs, como a borracha, aceleradores e reticulantes. A partir da T_m da copoliamida 6/6.6, pode-se estimar que esta copoliamida contém entre 80 e 90% de blocos de poliamida 6 e 10 a 20% de blocos de poliamida 6.6.^{23,26}

Tabela 2 - Comparativo entre as propriedades da poliamida 6 e da poliamida 6.6

Poliamida 6	Propriedade	Poliamida 6.6
↑	Absorção de umidade	↓
↑	Resistência ao impacto	↓
↓	Módulo elástico	↑
↓	Resistência a altas temperaturas	↑
↑	Processabilidade	↓
↓	Resistência à abrasão	↑
↓	Resistência à hidrólise	↑
↓	Custo por kg	↑
=	Retardante a chamas	=
=	Estabilidade dimensional	=
=	Envelhecimento térmico	=
↓	Cristalinidade	↑
↓	Contração no molde	↑
↓	Temperatura de fusão cristalina	↑
↓	Resistência a ácidos	↑
↑	Facilidade de pigmentação	↓

3.2. BLENIDAS

De acordo com a definição da IUPAC, blendas poliméricas são misturas físicas, macroscopicamente homogêneas, de duas ou mais espécies diferentes de polímeros. Diferentemente dos copolímeros, os componentes de uma blenda não apresentam ligações químicas covalentes entre si, mantendo suas características moleculares individuais, embora possam apresentar interações físicas ou físico-químicas na interface dos constituintes.^{12,27}

As primeiras blendas poliméricas foram desenvolvidas na década de 1960, onde o avanço na pesquisa acadêmica e industrial delas ocorre devido à facilidade de obtenção e com isto de permitirem o desenvolvimento de novos materiais com propriedades específicas, sem grandes investimentos e em tempo reduzido, como no caso do desenvolvimento de uma nova rota de síntese visando à produção de novos polímeros. A primeira blenda polimérica comercializada foi uma mistura de poliestireno com polióxido de fenileno.^{28,29}

As blendas poliméricas podem ser produzidas através de misturas por técnicas de “*compounding*”, utilizando-se polímeros existentes, produzindo diferentes blendas, que podem contemplar uma gama específica de propriedades, conforme as características individuais dos componentes.^{27,29}

O desenvolvimento de blendas poliméricas pode ter como objetivos a melhoria nas propriedades, aumento na processabilidade, melhor estabilidade dimensional, tornar o material resistente a chamas, incorporação de materiais reciclados, redução do custo do artefato final e o ajuste na composição da blenda às necessidades do produto. Desta forma, as blendas poliméricas tornam-se a rota mais rápida para obtenção de novos materiais poliméricos de alto desempenho, a partir de polímeros disponíveis comercialmente com propriedades distintas que normalmente não são encontradas em um único material.^{27,28}

As blendas poliméricas podem ser classificadas através dos seus principais métodos de obtenção, que são a mistura por solução, por redes poliméricas interpenetrantes e por mistura mecânica no estado fundido. A obtenção de blendas por mistura em solução ocorre com a solubilização de cada polímero em um solvente comum para ambos, misturando estas soluções nas proporções desejadas, tendo seu solvente evaporado ao término do processo.

As redes poliméricas interpenetrantes são misturas nas quais um dos materiais apresenta reticulações entre seus segmentos de cadeia, com objetivo de aumentar a compatibilidade entre polímeros. O método de obtenção de blendas poliméricas por mistura mecânica é o mais utilizado industrialmente por permitir a produção destas blendas em larga escala. Os polímeros são misturados no estado fundido, sob ação de temperatura e cisalhamento.^{27,29}

As blendas são, geralmente, sistemas multifásicos nos quais pelo menos um dos componentes é imiscível em relação aos demais. A miscibilidade das blendas poliméricas é uma característica termodinâmica definida em nível molecular. Um sistema é considerado termodinamicamente miscível quando a variação de energia livre de Gibbs de mistura ($\Delta G_{mistura}$) é negativa, conforme mostra a Equação 1.^{30,31}

$$\Delta G_{mistura} = \Delta H_{mistura} - T\Delta S_{mistura} < 0$$

Equação 1 - Energia livre de Gibbs de mistura

Entretanto, para que a blenda permaneça estável como uma fase única em todo o intervalo de composição, deve-se satisfazer também o critério de estabilidade termodinâmica, dado pela segunda derivada da energia livre de mistura em relação à fração volumétrica (ϕ) dos componentes, conforme apresentado pela Equação 2.

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_{\text{mistura}}}{\partial \Phi^2} \right)_{T,P} > 0$$

Equação 2 - Critério de estabilidade termodinâmica para uma fase homogênea, definido pela derivada segunda da energia livre de Gibbs de mistura em relação à fração volumétrica (Φ)

A variação da entropia de mistura (ΔS_m) para sistemas poliméricos pode ser estimada pela teoria de rede de Flory-Huggins, expressa pela equação abaixo, onde R é a constante universal dos gases, ϕ_i representa a fração volumétrica e r_i o grau de polimerização de cada componente, conforme apresentado na Equação 3. Como os polímeros possuem massas molares elevadas, o valor de r é elevado, o que torna a contribuição entrópica por unidade de volume extremamente pequena quando comparada à mistura de moléculas de baixa massa molar. Consequentemente, o aumento em desordem combinatória gerado pela mistura das macromoléculas é insuficiente para favorecer, por si só, a naturalidade do processo.

$$\Delta S_m = -R \left(\frac{\phi_1}{r_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{r_2} \ln \phi_2 \right)$$

Equação 3 - Entropia de mistura para uma blenda polimérica binária, de acordo com o modelo de rede de Flory-Huggins

A variação da entalpia de mistura (ΔH_m) é geralmente positiva (endotérmica) para a maioria dos pares poliméricos, sendo definida pela equação abaixo, onde $\chi_{1,2}$ é o parâmetro de interação de Flory-Huggins. A variação de entalpia é calculada conforme descrito na Equação 4. Para que ocorra a miscibilidade, a entalpia deve ser negativa ou suficientemente baixa para ser compensada pelo pequeno ganho entrópico. Entretanto, valores negativos de $\chi_{1,2}$ são raros e dependem da existência de interações específicas entre os componentes, como ligações de hidrogênio ou interações dipolo-dipolo intensas. Na ausência destas forças atrativas, as forças de dispersão predominam, resultando em um ΔH_m positivo que, somado à baixa magnitude de ΔS_m , torna a formação de sistemas miscíveis um fenômeno incomum em engenharia de polímeros.^{30,31}

$$\Delta H_m = RT \chi_{1,2} \phi_1 \phi_2$$

Equação 4 - Contribuição da entalpia para a energia livre de mistura (ΔH_m) segundo o modelo de Flory-Huggins.

Do ponto de vista das propriedades térmicas, blendas miscíveis apresentam uma única temperatura de transição vítrea, T_g , enquanto blendas parcialmente miscíveis e ou compatíveis apresentam duas temperaturas de transição vítrea, deslocadas para valores intermediários de T_g de seus componentes puros. Blendas imiscíveis apresentam uma morfologia com grandes domínios

de cada componente e uma interface bem definida entre os domínios. As temperaturas de transição vítrea dos componentes permanecem inalteradas em relação aos polímeros puros.

Blendas de NBR com outras matrizes termoplásticas são facilmente encontradas no mercado. A blenda PVC/NBR é uma das mais tradicionais misturas com NBR, sendo utilizados para fabricação de tubos e mangueiras, vedações e revestimento de cabos.³² As blendas de PU/NBR, PP/NBR e PE/NBR vem se destacando nos últimos anos de acordo com as publicações mais recentes.^{33,34}

Elastômeros como EPDM, SBR e NBR são frequentemente adicionados às poliamidas com intuito de aumento da resistência ao impacto em temperaturas baixas e maior resistência a solventes, propriedades estas concedidas pelos elastômeros. Blendas de poliamida com NBR já foram estudadas e desenvolvidas por diferentes grupos de pesquisa.^{35,36}

3.2.1. TPEs

Os elastômeros termoplásticos (TPEs) constituem uma classe de materiais que combinam as propriedades elásticas e a flexibilidade dos elastômeros convencionais com a facilidade de processamento dos termoplásticos. São amplamente empregados em aplicações que demandam resiliência e flexibilidade sob condições moderadas de deformação e temperatura. Nesse sentido, os TPEs são substitutos potenciais para as borrachas vulcanizadas em cenários onde as solicitações dinâmicas não são críticas e os requisitos de resistência térmica e de recuperação elástica operam dentro de limites que não demandam o desempenho superior das redes poliméricas reticuladas covalentemente.³⁷

A morfologia dos TPEs consiste em uma estrutura bifásica, apresentando uma fase rígida e outra elástica, as quais devem ser termodinamicamente incompatíveis. A fase elástica (elastômero com uma baixa T_g e ausência de cristalinidade) é responsável pelas propriedades elásticas, enquanto a fase rígida (termoplástico com uma T_g acima da temperatura ambiente e ou parcialmente cristalino) fornece ao material resistência mecânica, processabilidade e reprocessamento no estado fundido. A fase rígida constitui as reticulações físicas, não permanentes, que se desfazem pelo aumento da temperatura ou pela presença de solventes. Em temperaturas elevadas (acima da T_g ou T_m), a fase rígida amolece e funde e o TPE torna-se reciclável. No caso dos TPEs, a fase rígida consiste de pequenos domínios rígidos que reforçam a matriz elastomérica. As propriedades de desempenho destes materiais podem ser ajustadas controlando a proporção entre as fases rígidas e flexíveis, pela incorporação de óleos durante o processamento e/ou cargas de reforço.³⁸

A natureza única da estrutura de fase permite o processamento dos TPEs em equipamentos convencionais de transformação de plásticos, como injetoras, sopradoras e extrusoras. Essas vantagens no processamento resultam em um crescimento significativo desta classe de materiais, substituindo tanto os termoplásticos, como as borrachas vulcanizadas em muitas aplicações. As propriedades físico-mecânicas dos TPEs apresentam valores intermediários aos dos elastômeros reticulados e dos termoplásticos. Em outras palavras, a recuperação elástica pode não ser tão boa como em uma borracha vulcanizada.

Segundo a norma ISO 18064, a nomenclatura dos elastômeros termoplásticos pode ser definido como:

- a) **TPE:** elastômero termoplástico, consistindo de um polímero ou uma blenda de polímeros que possuem propriedades similares às borrachas vulcanizadas na temperatura de serviço e que podem ser processados e reprocessados em temperaturas elevadas como termoplásticos;
- b) **TPO:** elastômero termoplástico olefínico, consistindo de uma blenda de uma poliolefina misturada com uma borracha convencional, sendo que a fase elastomérica não está reticulada;
- c) **TPV:** elastômero termoplástico vulcanizado consistindo de uma blenda de um termoplástico e uma borracha convencional, sendo que ela foi reticulada pelo processo de vulcanização dinâmica, constituindo a fase dispersa da mistura.

Os TPEs são classificados em três grandes categorias: os copolímeros em bloco, as blends termoplástico/borracha (TPE-O) e os TPVs.

Copolímeros em bloco: constituem grande parte dos TPEs e são copolímeros em blocos constituídos de segmentos rígidos e flexíveis alternados, presentes em uma mesma cadeia polimérica. A imiscibilidade entre os blocos gera a separação de fases e a morfologia é dependente da composição e do comprimento dos blocos. Os copolímeros estirênicos, (SBS e SEBS), copoliésteres termoplásticos (COPE), poliuretanos termoplásticos (TPU) e poliamidas termoplásticas (TPA) são exemplos de copolímeros em bloco que constituem TPEs.

Blendas elastoméricas: os TPEs fabricados a partir de blends plástico-borracha vêm despertando um grande interesse nas últimas duas décadas. Eles fornecem o caminho mais fácil para atingir boas propriedades com um baixo custo e com um escopo para ajuste de propriedades pela simples variação da composição da blenda, viscosidade dos componentes e ingredientes

presentes na composição. Os TPOs (blendas de plástico-borracha) e os TPVs (termoplásticos vulcanizáveis) são exemplos de blendas elastoméricas.

Os TPOs são blendas que apresentam certa compatibilidade, exemplo Polipropileno/Etileno-propileno-dieno (EPDM/PP), sendo materiais multifásicos, e seu nível de resistência é mantido até o ponto de amolecimento do componente da fase contínua com maior ponto de fusão. Os TPOs, entretanto, não substituíram borrachas vulcanizadas por não fornecer uma boa resistência à compressão ou tração, particularmente em elevadas temperaturas ou sobre deformação prolongada. Os TPOs apresentam um alto grau de inchamento quando expostos a óleos devido à fase contínua não reticulada ser amorfa.³⁹

3.2.2. Elastômeros termoplásticos vulcanizados - TPVS

Os elastômeros termoplásticos vulcanizados (TPVs) são uma classe de TPEs preparados pelo processo de vulcanização dinâmica. As propriedades finais dos TPVs dependem da natureza química dos componentes, da proporção entre termoplástico e borracha, da viscosidade de cada componente na mistura, dos agentes, da eficiência da reticulação e dos parâmetros sob os quais acontece o processo de vulcanização dinâmica.

A vulcanização dinâmica deve ser realizada sob alto cisalhamento e acima do ponto de fusão do termoplástico e em uma temperatura suficientemente alta para ocorrer o processo de vulcanização da borracha. O principal objetivo da vulcanização dinâmica é gerar uma dispersão homogênea de partículas de borracha vulcanizada na matriz termoplástica.⁴⁰

Estudos de Coran mostram que as propriedades mecânicas e elásticas destes materiais dependem do grau de reticulação e do tamanho dos domínios de borracha. Para atingir as propriedades ótimas, as partículas de borracha vulcanizada devem apresentar domínios da ordem de 5µm de diâmetro. A composição deve ser tal que a fase termoplástica constitua a fase contínua para a composição reter a sua capacidade de fabricação termoplástica.^{30,31,34}

Se as partículas elastoméricas de uma blenda são suficientemente pequenas, ($\cong 5\mu\text{m}$) e estão completamente vulcanizadas, as seguintes propriedades são melhoradas e/ou modificadas, destacando-se: a) redução do DPC, b) aumento da resistência mecânica; c) aumento na resistência à fadiga; d) maior estabilidade na morfologia de fases no estado fundido; e) maior resistência ao fundido; f) maior reprodutibilidade de propriedades e estabilidade dimensional durante o processamento.

Em princípio, um grande número de TPVs é possível e esse número cresce dia a dia com a introdução de novos materiais poliméricos. Eles são comumente utilizados na indústria automobilística, fios e cabos, biomédicos e aplicações soft touch.^{1,41,42}

Diferentes agentes de cura já foram testados para reticulação da fase elastomérica nos TPVs: enxofre + acelerador; peróxidos assistidos por coagentes de reticulação, resinas fenólicas e silanos. Recentemente, Naskar utilizou um campo de elétrons para o processamento reativo na preparação de TPVs de PP/EPDM.³⁹ A Figura 3 apresenta a evolução da morfologia da blenda polimérica durante o processo de vulcanização dinâmica, segundo Radusch.⁴⁰

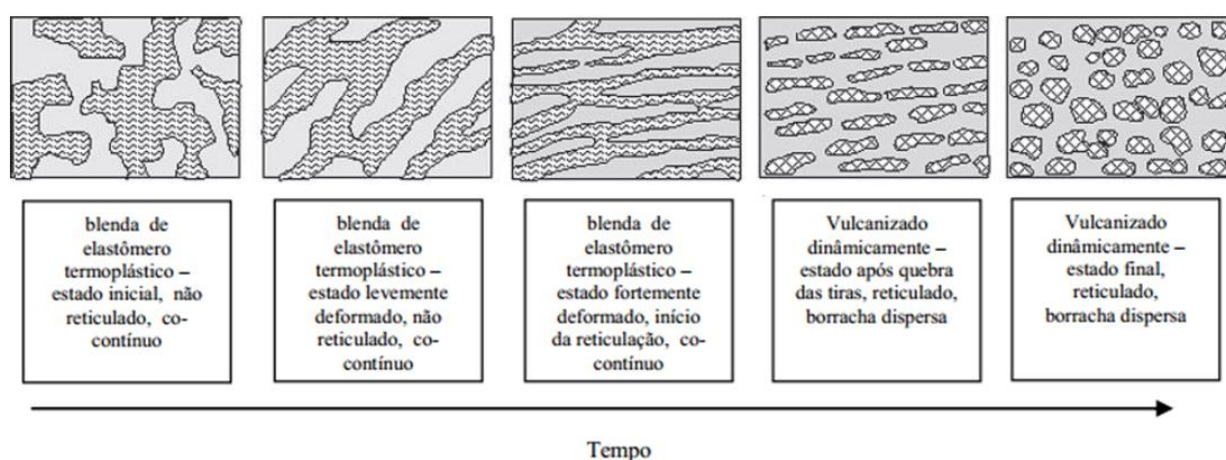


Figura 3 - Evolução da morfologia de blendas poliméricas durante o processo de vulcanização dinâmica (traduzido)⁴⁰

TPVs são produzidos por processos de transformação no estado fundido, em batelada ou em processo contínuo. A mistura no estado fundido evita problemas de contaminação, solvente ou remoção de água etc. Em escala industrial, os TPVs são tipicamente produzidos em extrusora dupla rosca co-rotante, com um alto L/D (razão entre comprimento e diâmetro da rosca da extrusora), permitindo uma grande flexibilidade no processo. A vulcanização dinâmica dos TPVs em extrusora é muito mais complexa do que nos misturadores em batelada, onde os diferentes passos para fusão do termoplástico, dispersão da borracha e a vulcanização são separados pelo tempo.

Na extrusora, o elastômero e o termoplástico são comumente alimentados simultaneamente através do funil. Outros ingredientes como os agentes de cura, estabilizantes, cargas e óleos podem ser adicionados pelo funil ou por alimentadores laterais. O termoplástico tem que estar fundido; o elastômero e o termoplástico devem ser misturados de tal maneira a formarem uma estrutura de fases co-contínuas, ou seja, uma blenda heterogênea, para que, ao receber o agente de reticulação, as cadeias elastoméricas sejam interligadas quimicamente (formação de ligações cruzadas), o que

provoca um aumento da massa molar do elastômero, e consequentemente, um grande aumento da viscosidade.³⁹

O fato de a mistura estar sob alto cisalhamento e as cadeias elastoméricas não poderem mais escoar, deslizando-se umas sobre as outras, provoca a fragmentação da fase elastomérica em domínios esféricos, dispersando na fase termoplástica. A densidade de reticulação e os parâmetros de processo (tempo, temperatura e cisalhamento aplicado) determinam o tamanho dos domínios esféricos da borracha. Plastificantes ou cargas de reforço, quando utilizados, devem se distribuir ao longo das duas fases; e o sistema de vulcanização tem que ser ativado dentro da extrusora e o tempo de residência deve ser suficiente para que ocorra uma cura completa.³⁹

Esses diferentes processos ocorrem simultaneamente e durante a adição dos componentes irão interagir parcialmente. Entretanto, a temperatura e o fluxo do fundido muda ao longo do eixo da extrusora, afetando assim as viscosidades das fases e a cinética de vulcanização. No final da extrusora, normalmente uma zona de degasagem é utilizada para remoção de voláteis e gases. O material fundido sai através da matriz da extrusora, sendo resfriado e peletizado. O processo de vulcanização dinâmica não é satisfatório para produção de artefatos com baixa rigidez, ou seja, alto teor de borracha, porque à medida que o teor de borracha aumenta, a mistura torna-se menos processável. Os métodos de fabricação e equipamentos para os TPVs são essencialmente os mesmos utilizados para transformação de termoplásticos.

A moldagem por injeção não envolve o processo de vulcanização, e com isso, leva a reduzir o tempo de ciclo e os defeitos de processamento são mais fáceis de contornar. A extrusão é amplamente utilizada para fabricação de perfis, tubos, mangueiras e isolantes elétricos e encapsulamento de TPVs. Processos de extrusão-sopro e termoformagem também podem ser aplicados para a fabricação de TPVs.³⁹

A capacidade de transformação dos TPVs por moldagem por sopro é um dos grandes diferenciais destes materiais em relação às borrachas vulcanizadas. O processo de extrusão-sopro é utilizado para fabricação de peças ocas. No processo de extrusão-sopro, um tubo fundido, chamado de *parison*, é extrudado para dentro da cavidade do molde e o *parison* é inflado com ar comprimido presente no sistema pneumático das sopradoras. O *parison* se expande, tomando como forma a cavidade do molde, produzindo um artefato oco.

Os TPVs, através da reticulação da fase elastomérica, durante o processamento no estado fundido sob alto cisalhamento, superam algumas limitações maiores encontrados nos TPOs. A morfologia definida pela vulcanização dinâmica das blendas normalmente é fixa, não sendo alterada por um processamento subsequente, desde que o processo de vulcanização dinâmica seja

eficiente. Uma das grandes vantagens dos TPVs sobre a borracha é que os TPVs podem ser reciclados, utilizando os mesmos equipamentos de transformação de termoplásticos sem alterações significativas nas propriedades.^{34,37,39,40}

Nos TPEs e TPVs, o processo de extrusão-sopro é muito utilizado para fabricação de componentes automotivos, como mangueiras, tubos, amortecedores, capas para velas de ignição, diafragmas para sistemas de freios, coifas para semieixos homocinéticos e mecanismos de direção e suspensão, entre outros.⁴³

3.2.3. Aplicações dos TPEs e TPVs

A ampla adoção industrial de TPEs e TPVs fundamenta-se na sua capacidade de mimetizar o comportamento elástico das borrachas vulcanizadas, permitindo a substituição de elastômeros termofixo tanto em aplicações consolidadas quanto no desenvolvimento de novos produtos. Essa transição tecnológica é motivada pela possibilidade de aliar propriedades de uso dos elastômeros à eficiência produtiva dos termoplásticos, especialmente em projetos onde a processabilidade simplificada e a reciclabilidade do material representam vantagens competitivas, sem que as exigências de desempenho excedam os limites operacionais das reticulações físicas desses sistemas.³⁹

Os TPEs tiveram uma taxa de crescimento anual composta de 8-9% no mercado, em contraste com a baixa taxa de crescimento das indústrias de borracha (0-2%) e plástico (3-6%). Embora os TPEs/TPVs sejam mais caros que as borrachas vulcanizadas em termo de custo por kg, eles se tornam competitivos no custo do produto acabado (até 20%) devido à imensa economia de custos de processamento de um material plástico.

Os principais segmentos de mercado onde os TPEs são utilizados é na indústria automotiva (sob o capô, interior, amortecimento), calçados, fios e cabos, bens mecânicos em geral, produtos elétricos e eletrônicos em geral, indústria de tubos e conexões, aplicações médicas, adesivos, selantes etc.

Existe uma gama de dispositivos médicos onde o uso de TPEs no lugar de borrachas vulcanizadas oferecem muitas vantagens para os usuários. TPEs/TPVs apresentam uma vantagem toxicológica distinta em relação à borracha vulcanizada nas aplicações que envolvem contato com alimentos, bebidas, preparações farmacêuticas e tecidos vivos. Também são aplicados em êmbolos de seringas, válvulas para aerossóis, kits farmacêuticos descartáveis e bandejas etc. A facilidade de fabricação de peças com paredes finas a partir de TPEs encoraja a economia de matéria prima e a substituição de antigos e pesados artefatos de borracha, como bolsas de pressão arterial, almofadas de cama e tubos reutilizáveis.³⁹

3.2.4. Influência dos parâmetros de processamento e do tamanho dos domínios elastoméricos vulcanizados nas propriedades finais dos TPVs

Como já descrito, os TPVs são produzidos pelo processo de vulcanização dinâmica, em que a fase elastomérica é seletivamente reticulada durante o processo de mistura no estado fundido com a fase termoplástica. A viscosidade da fase elastomérica aumenta durante o processo de reticulação, onde sob a ação do alto cisalhamento, a fase contínua borracha se desintegra, promovendo a inversão de fases, tornando o elastômero reticulado a fase dispersa, mesmo quando este componente está presente em maiores teores de massa do que a fase termoplástica.⁴⁴

Fatores como um baixo teor de elastômero ou uma reticulação insuficiente levam a uma inversão de fase incompleta, o que geralmente resulta em uma morfologia co-contínua. A boa dispersão da fase borracha na matriz termoplástica favorece a interação entre estas fases, resultando em um material que une as propriedades elásticas dos elastômeros com a processabilidade e reciclabilidade dos termoplásticos. Entretanto, as propriedades sinérgicas, não apenas pela interação entre as fases, também são definidas por um processamento adequado. Parâmetros de processo como o perfil de rosca, temperatura, tempo de residência, tipo e velocidade dos rotores e auxiliares de processo influenciam diretamente as propriedades finais destes materiais.^{44,45,46}

A diminuição do tamanho dos domínios elastoméricos vulcanizados nos TPVs também resulta em uma melhoria nas propriedades elásticas.^{47,48} O comportamento da deformação de blendas entre termoplásticos e elastômeros tem sido investigada extensivamente nas últimas décadas e os mecanismos de deformação micromecânica destas blendas já são bastante compreendidos. Embora as relações entre estrutura e propriedade dos TPVs não tenham sido ainda amplamente estudadas como no caso das blendas, espera-se que os principais mecanismos de deformação dos TPVs se assemelhem as blendas entre termoplásticos e elastômeros.

A melhoria da tenacidade em blendas poliméricas normalmente depende em grande parte das propriedades da matriz termoplástica. Para termoplásticos rígidos, ao adicionar-se partículas de borracha na mistura, estes domínios realocam a deformação atuando como concentradores de tensões, absorvendo grande parte das deformações em que o material é submetido.⁴⁹

Em seus estudos fundamentais sobre blendas de polipropileno e monômero de etileno-propileno-dieno (PP/EPDM), Coran e Patel investigaram a correlação entre morfologia da fase dispersa e o desempenho mecânico do sistema. Os autores demonstram que a redução do diâmetro médio dos domínios de EPDM reticulados resulta em um incremento expressivo na resistência à

tração e no alongamento na ruptura. Este comportamento é atribuído ao aumento da área interfacial entre as fases, o que favorece uma distribuição de tensões mais eficiente na matriz termoplástica e retarda os mecanismos de nucleação de trincas, evidenciando que o controle da dispersão elastomérica é o parâmetro governante para a tenacificação dessas blendas.⁵⁰

L’Abee et. al. estudaram o efeito da velocidade dos rotores e do tamanho dos domínios elastoméricos nas propriedades mecânicas e processabilidade em câmara de mistura, onde também observaram que a diminuição do tamanho médio dos domínios elastoméricos resultou em uma melhoria nas propriedades mecânicas destes TPVs.⁵¹

Wu et. al. avaliaram o efeito da reaglomeração das partículas de borracha durante a vulcanização dinâmica de TPVs de PP/EPDM, onde observaram que as amostras em que a morfologia, analisada por AFM, apresentava muitos domínios elastoméricos pequenos dispersos na matriz termoplástica conferiram as melhores propriedades mecânicas para estes TPVs.

Wu et. al. também observaram que durante a deformação destes TPVs, os domínios elastoméricos têm uma tendência a se orientarem no sentido da força aplicada, gerando um acréscimo nas propriedades finais. Um maior número de pequenos domínios elastoméricos vulcanizados dinamicamente faz com que estes absorvam mais energia quando submetidos a esforços e diminuem a presença de vazios e trincas durante o esforço, aumentando a propriedade de deformação na ruptura para estes TPVs.⁷⁰

Carvalho et. al. estudaram a influência da velocidade dos rotores e do tempo de mistura no estado fundido no processo de vulcanização dinâmica e nas propriedades finais de blendas de PP/NBR. Seus estudos mostraram que o aumento da velocidade dos rotores durante a etapa de mistura dos componentes e a redução da velocidade dos rotores durante a etapa de vulcanização dinâmica fornece a este sistema melhores valores para o torque elástico, melhor dispersão dos domínios de PP na matriz e maior estabilidade térmica para o TPV para blendas com teor superior a 50phr de NBR.⁴⁶

Hopmann et. al avaliaram a influência da moldagem por injeção nas propriedades finais de TPVs de PP/EPDM, onde observaram que as propriedades mecânicas, principalmente o alongamento máximo aumenta quando os TPVs são moldados por injeção devido a orientação dos domínios elastoméricos no sentido do fluxo do material no interior do molde de injeção. Os fatores como temperatura do canhão e a temperatura do molde tiveram influência direta nas propriedades e morfologia destes TPVs.⁵²

Teppinta et. al produziram TPVs de PP/EPDM em um misturador interno de alta velocidade, avaliando o impacto de variáveis como tempo e temperatura de mistura. Os resultados indicaram

que tais parâmetros exerceram influência limitada sobre as propriedades finais dos compostos. No entanto, quando a adição do peróxido ocorreu a 175°C, observou-se uma morfologia com maior homogeneidade de dispersão, apresentando domínios elastoméricos mais uniformemente distribuídos na fase termoplástica para esta condição específica de processo.⁵³

Rojas investigou o desenvolvimento de TPVs de PP/NR, avaliando a processabilidade e os métodos de obtenção em câmara de mistura por meio de duas rotas: a adição direta de todos os ingredientes (etapa única) e a utilização de um master de NR com aditivos e aceleradores preparado previamente em misturador aberto (duas etapas). O autor observou que o torque final da mistura para os sistemas processados em duas etapas foi superior ao do processo direto, o que indica uma maior probabilidade de formação de ligações cruzadas. Desta forma, os TPVs preparados em duas etapas, que compreenderam a pré-mistura da borracha em misturador aberto seguida de vulcanização dinâmica em câmara de mistura, apresentaram as melhores propriedades mecânicas.⁵⁴

Rojas avaliou a reciclabilidade dos TPVs utilizando-se dos métodos de Liu e Tanrattanakul^{55,56} submetendo as amostras a três ciclos de processamento. Efeitos distintos foram observados dependendo do sistema de cura utilizado. Para as amostras vulcanizadas com sistemas baseados em enxofre, as amostras apresentaram um decréscimo nas propriedades devido a possível degradação térmica do material.⁵⁴

Já os TPVs produzidos com resina fenólica como sistema de reticulação apresentaram melhora nas propriedades mecânicas conforme cada ciclo de processamento, indicando que este comportamento pode estar associado a reações de vulcanização adicionais que podem ter acontecido com o reproprocessamento dos TPVs.⁵⁴

Nakason et. al. avaliou a reciclabilidade de TPVs de PP/ENR, e não observaram diferenças significativas nas propriedades em função do número de ciclos de processamento.⁵⁷

Herrera desenvolveu em sua tese TPVs de PP/NBR. Em um dos tópicos de sua pesquisa foi avaliado a reproprocessabilidade destes TPVs submetendo-os a três ciclos de processamento. Herrera observou um leve decréscimo na tensão na ruptura e um leve aumento na deformação de ruptura a cada ciclo de processamento, variações que não comprometeram a reciclabilidade do material.⁵⁸

Reffai e Naskar estudaram a influência do teor de acrilonitrila em HNBR, em TPVs de PA12/HNBR. Constataram com HNBR que a morfologia final apresentou redução no tamanho dos domínios elastoméricos vulcanizados, aumento nas propriedades mecânicas e na estabilidade térmica para os TPVs com maior teor de ACN. Naskar também avaliou a reciclabilidade destes

TPVs, onde para todas as composições, foi observado um leve decréscimo nas propriedades mecânicas após um novo ciclo de processamento para este material, sem afetar a performance dele⁵⁹.

Além da avaliação da redução do tamanho médio dos domínios elastoméricos em TPVs e as propriedades finais, muitos pesquisadores também estudaram a evolução da morfologia durante o processamento. Ning et. al. avaliaram a morfologia e a densidade de reticulação de TPVs de PP/NBR. Foram retiradas duas alíquotas antes da adição dos agentes de cura em câmara de mistura e três alíquotas retiradas após a vulcanização dinâmica.⁶⁹

A densidade de reticulação se manteve estável para as três alíquotas obtidas após o processo de vulcanização dinâmica, indicando que as ligações cruzadas são formadas logo após a adição dos agentes de cura, não sendo influenciado pelo maior cisalhamento aplicado a este sistema. Em relação ao tamanho dos domínios elastoméricos, houve uma redução no tamanho médio conforme o avanço do tempo de processamento em câmara de mistura. As propriedades mecânicas também foram aprimoradas com o tempo de mistura. A inversão de fases ocorreu após a adição dos agentes de cura, como era esperado.⁶⁹

Bondan et. al. estudaram o efeito da vulcanização dinâmica na morfologia de fases de blendas de PA6,12/EVA (50/50) reticulados com diferentes teores de peróxido de dicumila. Os autores observaram que a morfologia apresentada foi co-contínua para todos os teores de peróxidos empregados e que para teores acima de 4phr, a fase EVA tende a coalescer.⁶⁰

Reffai e Naskar prepararam TPVs de poliamida 12 com elastômero etilênico-acrílico (AEM) em três diferentes proporções de mistura (70/30, 60/40, 50/50) e avaliaram a morfologia por microscopia de força atômica e a reciclabilidade destes TPVs, mantendo para todas as composições um teor fixo de agentes de cura. Os autores observaram que quanto maior o teor de elastômero presente no TPV, menor o tamanho médio dos domínios elastoméricos. Este comportamento refletiu nas propriedades finais do TPV de PA12/AEM (50/50), que teve o melhor desempenho entre as séries avaliadas.⁶⁰

Wu et. al. avaliaram o tamanho e a dispersão de domínios elastoméricos por microscopia de força atômica em diferentes tempos de mistura após o início da vulcanização dinâmica. Os autores verificaram que a inversão de fase ocorreu na primeira etapa da vulcanização dinâmica. Com o avanço do tempo de mistura, os domínios elastoméricos tiveram uma tendência de reaglomeração. O tamanho médio dos domínios passou de 0,7µm para a primeira alíquota atingindo 2,1µm na quarta alíquota retirada. Essa reaglomeração dos domínios elastoméricos levou a um decréscimo nas propriedades mecânicas destes TPVs.⁷⁰

Em outro estudo realizado por Wu et. al., os autores buscaram entender a evolução da morfologia de TPVs de PP/EPDM (40/60) durante o processo de vulcanização dinâmica. Como nos demais estudos apresentados neste texto, os autores retiraram diferentes alíquotas em diferentes tempos de vulcanização dinâmica. Nas duas primeiras alíquotas, o sistema apresentou uma morfologia co-contínua, devido estas amostras terem sido retiradas logo após a adição dos agentes de cura. Como no estudo anterior de Wu⁷⁰, os domínios elastoméricos se reaglomeraram com o cisalhamento aplicado neste TPV.⁶¹

Chatterjee e Naskar desenvolveram TPVs de poliamida 12 com silicone utilizando peróxido de dicumila como agente de cura. Os autores puderam observar a inversão de fase e a presença de domínios elastoméricos vulcanizados por MEV e AFM.⁶⁸

Martin et. al. também avaliaram a evolução da morfologia de TPVs de PP/EPDM. A grande diferença dos estudos de Martin é que foi avaliado a morfologia destes TPVs utilizando um EPDM pré-reticulado. Diferentes teores de EPDM foram avaliados para este sistema. Os TPVs preparados com EPDM pré-vulcanizado apresentaram uma morfologia co-contínua para todos os teores de EPDM, enquanto os mesmos TPVs preparados tradicionalmente por vulcanização dinâmica apresentaram em sua morfologia a fase elastomérica dispersa na fase termoplástica.⁶²

Ao contrário das abordagens exploradas e apresentadas nesta revisão bibliográfica, o presente trabalho propõe uma investigação sistemática e integrada para TPVs de PA 6/6.6 e NBR. A originalidade deste estudo reside na análise multivariável, que correlaciona o teor de acrilonitrila (33%, 38% e 45%) com a evolução da morfologia de fases sob diferentes regimes de processamento e métodos de conformação. Enquanto os estudos tradicionais focam em misturas simples, este trabalho aprofunda-se na comparação direta entre o processamento em câmara de mistura (batelada) e extrusão/injeção (contínuo), demonstrando como o maior cisalhamento e a orientação do fluxo impactam diretamente nos domínios elastoméricos e na tenacificação da matriz. Além disso, a tese avança ao investigar o comportamento sinérgico resultante da incorporação de nanocargas de argila e ao estabelecer parâmetros robustos para a reciclabilidade do sistema através de múltiplos ciclos de reprocessamento, preenchendo uma lacuna técnica sobre a viabilidade industrial desses TPVs de engenharia para aplicações de alto desempenho.

3.2.5. Utilização da microscopia de força atômica (AFM) para avaliação morfológica dos TPVs

A microscopia de força atômica (AFM) é uma técnica de alta resolução fundamental para a caracterização de materiais poliméricos, permitindo avaliações morfológicas, estruturais e

moleculares em escala nanométrica. Quando comparada ao MEV, a técnica de AFM apresenta vantagens significativas para o estudo de TPVs, como uma resolução superior na análise microestrutural, na capacidade de gerar imagens tridimensionais e a ausência de necessidade de processos de recobrimento ou metalização da amostra. Além disso, o equipamento possibilita a quantificação direta da rugosidade superficial através de parâmetros como Ra, Rq e Rz, ferramentas essenciais para correlacionar a morfologia de fases com o desempenho macroscópico do material.^{63,64}

O princípio do funcionamento do AFM baseia-se na detecção de forças de atração ou repulsão que ocorrem entre a superfície da amostra e uma ponteira extremamente fina, posicionada na extremidade de uma haste flexível chamada de cantiléver. Durante a varredura, um sistema piezoelétrico controla com precisão o deslocamento nos eixos X, Y e Z, enquanto a deflexão do cantiléver, causada pela interação com a topografia da superfície, é monitorada por um sistema ótico composto por um feixe de laser e um fotodetector. Esses dados de deflexão e movimentação são processados através de softwares que reconstroem a imagem a partir da área analisada.⁶⁵

Em relação aos modos de operação para sistemas poliméricos, destacam-se as modalidades de contato e não-contato. No modo contato, a ponteira varre a superfície mantendo-se na faixa das distâncias interatômicas sob o efeito de forças de repulsão. Embora seja eficiente para obtenção rápida de dados topográficos, o contato físico contínuo pode induzir a danos estruturais em materiais flexíveis, como no caso dos TPVs. Em contrapartida, no modo não-contato, o cantiléver oscila sobre a amostra sem que ocorra o toque direto da ponteira, utilizando forças de atração para registrar a amplitude de oscilação e convertê-la em dados de altura. A relação entre as forças que atuam entre a superfície da amostra e a ponteira em função da distância são apresentadas na Figura 4. Esse modo é o mais vantajoso para caracterização de TPVs de PA/NBR, pois permite identificar a separação de fases, o tamanho dos domínios elastoméricos e a ocorrência de inversão de fases sem comprometer a integridade da superfície.^{66,67}

Chatterjee e Naskar avaliaram a morfologia de TPVs de poliamida 12 com silicone utilizando peróxido de dicumila como agente de cura, identificando por microscopia o efeito do peróxido na vulcanização dinâmica e a presença de domínios elastoméricos vulcanizados dinamicamente.⁶⁸

Ning et. al. avaliaram a evolução da morfologia de TPVs de PP/NBR, retirando alíquotas em diferentes tempos de processamento, observando a inversão de fases e a diminuição do tamanho dos domínios elastoméricos⁶⁹. A avaliação por AFM da evolução da morfologia durante o processamento também foi realizada por outros autores.^{61,70}

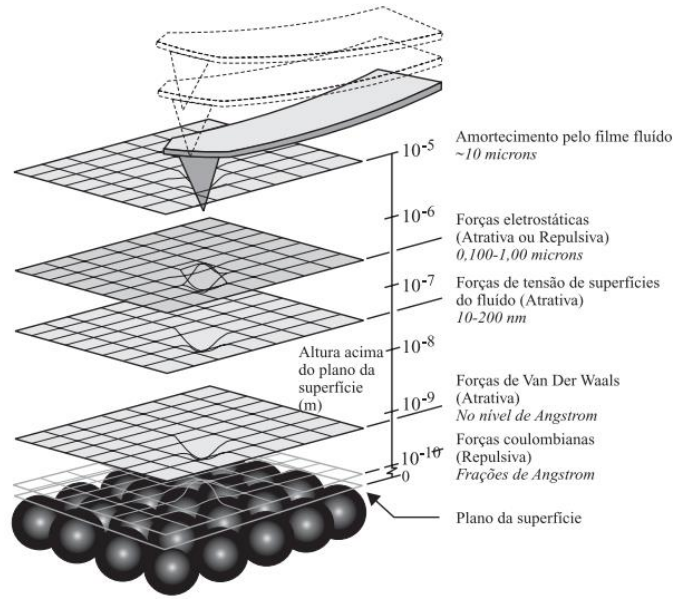


Figura 4 - Relação entre as forças que atuam entre a ponteira e a amostra em função da distância que as separa ⁶³

A quantificação da topografia via AFM baseia-se em parâmetros estatísticos que descrevem as variações de altura da amostra⁷¹. A média aritmética (R_a) representa o valor médio dos desvios absolutos do perfil de rugosidade $Z(x)$ em relação à linha média no comprimento de avaliação L , sendo calculada pela Equação 5.

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |Z(x)| dx$$

Equação 5 - Parâmetro de rugosidade R_a , definido como a média aritmética dos valores absolutos do perfil de rugosidade em relação à sua linha média no comprimento L

Apesar de sua ampla utilização, o R_a não distingue picos de vales, o que pode resultar em valores idênticos para perfis de superfícies com morfologias completamente distintas⁷². Para contornar essa limitação e obter informações mais sensíveis a desvios extremos, utiliza-se a raiz quadrada média (R_q), que considera o quadrado das amplitudes de altura, conforme apresentado na Equação 6. ⁷³

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L |Z^2(x)| dx}$$

Equação 6 - Parâmetro de rugosidade R_q , calculado como a raiz quadrada da média dos quadrados dos desvios do perfil de rugosidade ao longo do comprimento de avaliação

Complementarmente, o parâmetro Rz é utilizado para mapear a rugosidade média de dez pontos, calculado a partir da média entre os cinco picos mais elevados e os cinco vales mais profundos em relação ao plano principal. Essa abordagem permite uma caracterização mais robusta da superfície, especialmente em sistemas multifásicos como os TPVs, onde a distinção entre a matriz e os domínios elastoméricos é essencial para a análise da microestrutura.

3.2.6. Aplicação e uso de cargas de reforço em TPVs

Segundo a norma ISO 1382:1996⁷⁴, carga é um “ingrediente de composição sólida, normalmente adicionado, em quantidades relativas grandes, às composições de termoplásticos ou de elastômeros por razões técnicas ou econômicas”. As cargas destinam-se a melhorar as propriedades mecânicas (cargas de reforço) e baixar o preço do composto (cargas de enchimento).

As cargas de enchimento são utilizadas principalmente para redução de custo e densidade dos materiais, enquanto as cargas de reforço modificam as propriedades, gerando um produto final com propriedades superiores ao produto não reforçado.^{37,75,76} Comumente, para os elastômeros, as cargas mais utilizadas são: carbonato de cálcio e caulim como cargas de enchimento, e negro de fumo e sílica como cargas reforçantes.

Nas formulações de TPVs são adicionadas cargas como argila, carbonato de cálcio, fibra de vidro, negro de fumo e talco para melhorar a rigidez, a temperatura de deflexão térmica e a estabilidade dimensional, além de reduzir o custo. No entanto, estas cargas também aumentam a densidade dos TPVs, tornando-os menos atraentes para aplicações aeroespaciais, automotivas e marítimas. Por outro lado, este ganho de propriedades pode ser concedido sem o aumento da densidade quando se usa como reforço uma pequena quantidade de nanocargas.³⁸

De forma geral, o aumento das propriedades com a adição de cargas de reforço depende de muitos fatores, como a razão de aspecto das cargas, o grau de dispersão e orientação das cargas na matriz polimérica e a adesão destas cargas à interface da matriz.

A montmorilonita (MMT) é um argilomineral de grande relevância no desenvolvimento de nanocompósitos de alto desempenho, pertencendo à classe dos filossilicatos do grupo das esmectitas com estrutura lamelar do tipo 2:1^{77,78}. Essa configuração consiste em uma folha central octaédrica de alumina coordenada a duas folhas tetraédricas de sílica, apresentando a fórmula química geral $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$. A natureza nanométrica dessas lamelas, aliada a ocorrência de substituições isomórficas de íons de valência superior por outros de menor valência (como Al^{3+} por Mg^{2+}) no interior das camadas, gera um excesso de carga negativa compensado

por cátions intercambiáveis nos espaços interlamelares⁷⁹. Essa característica define a capacidade de troca catiônica da argila, parâmetro crítico para a sua modificação química via troca iônica com sais de amônio quaternário.^{76,80,81}

Esse processo de organofilização é essencial para converter a superfície originalmente hidrofílica em organofílica, reduzindo a energia de superfície e expandindo o espaçamento basal (d_{001}), o que favorece a difusão e o ancoramento das cadeias poliméricas hidrofóbicas⁸². Em sistemas complexos como os TPVs de PA/NBR, a eficácia do reforço é regida pela razão de aspecto das lamelas e pela sua localização seletiva em uma das fases ou na interface, influenciando diretamente a barreira contra gases e hidrocarbonetos⁸³.

Entretanto, a superação das forças de Van der Waals e eletrostáticas, que tendem a manter as lamelas aglomeradas em tactoides, exige a aplicação de elevadas taxas de cisalhamento durante a vulcanização dinâmica⁸⁴. Somente a sinergia entre o ajuste termodinâmico da carga e o esforço mecânico permite a obtenção de uma morfologia intercalada ou esfoliada, garantindo um aumento disruptivo nas propriedades mecânicas e na estabilidade térmica mesmo sob baixos teores em massa de carga.

Yang et. al. estudaram a reologia e a morfologia de fases de um sistema ternário baseado em um TPV de PP/EPDM reforçado com sílica. Os autores observaram que para um TPV com cargas de reforço apresente propriedades diferenciadas, faz-se necessário o controle da morfologia de fases e uma boa dispersão da carga durante o processamento.^{85,86}

Katbab et. al. incorporou negro de fumo e sílica em TPVs de PP/EPDM avaliando a morfologia e as propriedades deste material. Os autores reportaram que as cargas tendem a se alojar na fase elastomérica, resultando em um aumento do tamanho médio dos domínios elastoméricos em virtude do aumento da viscosidade da fase elastomérica pela presença das cargas.^{87,88}

Mishra et. al. desenvolveram um nanocompósito de TPV reforçado com argila organicamente modificada. Eles adicionaram a argila na matriz de Santoprene (TPV de PP/EPDM da ExxonMobil) no estado fundido. Neste estudo, foi verificado que a adição de 5 partes de OMMT Cloisite 20A resulta em propriedades superiores ao mesmo TPV reforçado com 20 partes de talco. Os nanocompósitos apresentaram uma estrutura intercalada e parcialmente esfoliada, detectada por difração de raios-X.⁸⁹

Thongpin et. al. avaliaram a incorporação de diferentes tipos de OMMT em TPVs de PLA/ENR. Nesta pesquisa, foi observado que a adição de 3 a 5phr de qualquer uma das OMMTs testadas resulta em um aumento na estabilidade térmica deste TPV. A OMMT Cloisite 30B foi a

que apresentou os maiores incrementos de propriedades mecânicas quando comparadas a matriz de TPV sem adição de nanocargas.⁹⁰

Já Honorato et. al. apresentaram o efeito da adição de OMMT em TPVs de PP/XNBR compatibilizadas com polipropileno graftizado com anidrido maleico. A incorporação da argila foi realizada pela técnica de intercalação em solução, onde a NBR estava solubilizada, formando um masterbatch que foi diluído em diferentes composições em câmara de mistura. O método proposto de preparação destes nanocompósitos dos autores resultou em uma intercalação das lamelas da argila na matriz polimérica, além de um aumento nas propriedades mecânicas avaliadas.⁹¹

Tsai et. al. avaliaram a adição de OMMT em TPVs de PP/EPDM vulcanizados dinamicamente utilizando-se um sistema baseado em resina fenol-formaldeído (SP 1045) onde observaram que a adição destas nanocargas não teve influência na densidade de reticulação destes TPVs. Por outro lado, as propriedades mecânicas destes compostos foram aprimoradas, enquanto a estabilidade térmica foi diminuída com a adição destas nanocargas nestes TPVs.⁹²

Moreira avaliou o uso e aplicação do caulim, silicato de alumínio hidratado, em TPVs de PP/EPDM vulcanizados dinamicamente em sistemas baseados em enxofre. A adição de caulim a matriz de PP/EPDM resultou em um aumento nas propriedades de tensão e deformação na ruptura.⁹³

Diante do potencial das cargas em otimizar o balanço de propriedades e a competitividade econômica dos elastômeros, este trabalho contempla a incorporação de nanocarga como parte de seu planejamento experimental. De forma específica, será avaliada a influência da argila montmorilonita (MMT), visando a obtenção de ganhos em rigidez, estabilidade térmica e resistência química sem comprometer a densidade final dos TPVs de PA/NBR.

Essa abordagem visa preencher lacunas sobre a interação interfacial entre a copoliamida e a borracha nitrílica na presença de silicatos lamelares, em conformidade com o objetivo de projetar melhorias substanciais nas propriedades mecânicas e de barreira do sistema base.

4. EXPERIMENTAL

4.1. MATERIAIS

4.1.1. Polímeros

Os polímeros e elastômeros utilizados durante o desenvolvimento deste trabalho e suas características são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Características dos polímeros utilizados neste trabalho

Polímeros	Fabricante	Densidade (g/cm ³)	Teor de acrilonitrila / Teor de PA6-PA6.6	Índice de Fluidez / Viscosidade Mooney (MU)
Copoliamida PA 6/6.6 UBE Nylon 5032B⁹⁴	Ube Group	1,13	85% PA6 15% PA6.6	11,26g/10min /5kg
Copolímero de butadieno-acrilonitrila - NBR KRYNAC 3345F⁹⁵	Lanxess	0,97	33%	45 +/- 5 MU
Copolímero de butadieno-acrilonitrila - NBR - NP2130 (NBR em pó)⁹⁶	Nitriflex	0,98	38% de ACN 12% de CaCO ₃	57 +/- 5 MU
Copolímero de butadieno-acrilonitrila - NBR KRYNAC 4560F⁹⁷	Lanxess	1,00	45%	60 +/- 5 MU

4.1.2. Cargas, auxiliares de processo e agentes de reticulação

A seleção do sistema de cura misto para obtenção dos TPVs de PA/NBR foi baseada nos estudos de Fagundes³, que demonstrou a superioridade da combinação entre bismaleimida, enxofre e peróxido de dicumila (DCP). A justificativa técnica para a escolha reside no sinergismo entre os componentes, onde enquanto o peróxido de dicumila atua como o iniciador radicalar da vulcanização dinâmica, a bismaleimida desempenha um papel crucial como coagente de reticulação e agente de compatibilização reativa, favorecendo a interação interfacial entre a matriz de poliamida e os domínios de borracha nitrílica.

O enxofre, por sua vez, complementa o sistema auxiliando na estabilização das ligações cruzadas e no controle da densidade de reticulação da fase elastomérica. Segundo os resultados de Fagundes³, esse arranjo complexo promove um refinamento morfológico superior, resultando em domínios elastoméricos menores e mais bem distribuídos, o que eleva significativamente as propriedades mecânicas finais do TPV em comparação aos sistemas de cura isolados.

Adicionalmente, a formulação base incluiu o antioxidante Ionol CP, para evitar possíveis processos de degradação termo oxidativa durante o processamento sob o alto cisalhamento e temperatura. As características detalhadas dos materiais encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4 - Materiais utilizados na formulação base dos TPVs de PA/NBR com o respectivo fornecedor, densidade, função e natureza química.

Componente	Fabricante	Densidade (g/cm³)	Função
Ionol CP	Evonik	0,93	Antioxidante
Enxofre duplamente ventilado	SGS Polímeros	2,15	Agente de vulcanização
Peróxido de Dicumila 40% (DCP 40)	Retilox	1,60	Agente de vulcanização
N,N'-m-fenileno dimaleimida Chemac HVA-2 (BMI)	Chemicon	1,44	Agente de reticulação
Argila Montmorilonita Sódica (Na⁺)	Southern Clay Products	2,86	Carga de reforço
Argila Montmorilonita Organicamente Modificada (30B)	Southern Clay Products	1,98	Carga de reforço

4.1.3. Solventes e Reagentes utilizados

- Tetrahidrofurano (THF);
- Gasolina Comum (Tipo C) Petrobras, com 27% de etanol anidro;
- Óleo de motor Ipiranga F1 Master 20W50;
- Etanol hidratado comum Petrobras, com graduação de etanol entre 92,5% e 95,4% em massa;

4.1.4. Equipamentos

- Calorímetro Exploratório de Varredura (DSC): TA Instruments Q100;
- Analisador Termogravimétrico (TGA): TA Instruments Q500
- Reômetro de Torque com Câmara de mistura: Haake Rheocord + Rheomix 600p;
- Extrusora monorosca Haake Rheomix 3000P;
- Extrusora dupla rosca Brabender TSE 20/40D;
- Injetora Arburg Allrounder 520S 1600-400/170;

- Máquina Universal de Ensaio: EMIC DL 5000/10000;
- Prensa Hidráulica Copé Lab-Press 250;
- Durômetro Teclock Shore D;
- Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com análise de raios-X (EDS): JEOL JSM-6010LA;
- Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) JEOL JSM 6060;
- Analisador de Processamento de Borrachas (RPA): Alpha Technologies, RPA 2000.
- Microscópio de Força Atômica (AFM) Park Systems XE-7;
- Ultracriomicrotomo Leica EM FC7;

4.2. MÉTODOS

4.2.1. Formulação base dos TPVs de PA/NBR

A formulação base dos TPVs de PA/NBR, utilizando um sistema misto de reticulação², é apresentada na Tabela 5. Para efeito de comparação, também foram preparadas blendas de PA/NBR reticuladas estaticamente e uma amostra de NBR vulcanizada com o sistema de cura misto³.

Tabela 5 - Materiais utilizados na formulação base dos TPVs de PA/NBR com o respectivo fornecedor, densidade, função e natureza química.

Componente	Quantidade (phr)	Fabricante	Densidade (g/cm ³)	Função
Ionol CP	1	Evonik	0,93	Antioxidante
Enxofre duplamente ventilado	0,7	SGS Polímeros	2,15	Agente de vulcanização
Peróxido de Dicumila 40% (DCP 40)	2,4	Retilox	1,60	Agente de vulcanização
N,N'-m-fenileno dimaleimida Chemac HVA-2 (BMI)	0,4	Chemicon	1,44	Agente de reticulação
Borracha Nitrílica (NBR)	60 ou 66 (NBR 38 em pó)	Lanxess/Nitriflex	0,98 a 1,00	Elastômero
Poliamida 6/6.6 (PA)	40	Ube Group	1,13	Termoplástico

Para os TPVs preparados com a NBR em pó são utilizados 6phr a mais do que os TPVs preparados com NBR na forma de fardo, visto a quantidade de carbonato de cálcio presente na NBR em pó. Um fluxograma com as rotas de desenvolvimento dos TPVs de PA/NBR é apresentado na Figura 5.

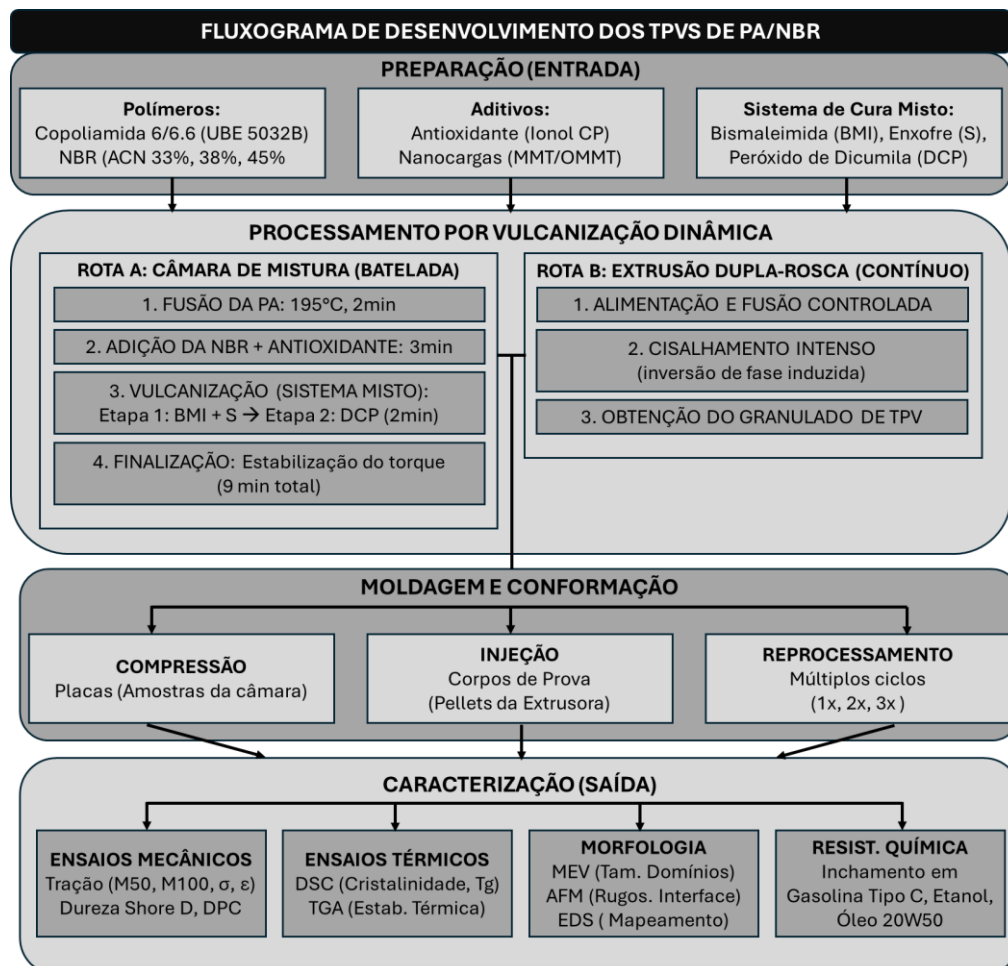


Figura 5 - Fluxograma de desenvolvimentos dos TPVs de PA/NBR

4.2.2. Condições de processamento em câmara de mistura para produção de TPVs de PA/NBR

Os TPVs de PA/NBR foram processados em reômetro de torque acoplado a uma câmara de mistura, modelo Haake Rheomix 600p, em três diferentes velocidades dos rotores (65, 80 e 90rpm), durante 9 minutos, a 195°C. Os parâmetros de processamento foram definidos a partir de estudos já existentes na literatura para o sistema PA/NBR.² A curva típica de evolução do torque em função do tempo de mistura para os TPVs de PA/NBR é apresentada na Figura 6, com a indicação dos tempos nos quais os componentes foram adicionados. Finalizado o tempo, as amostras foram removidas da câmara de mistura, e foram moldadas por compressão em uma prensa hidráulica Copé Lab-Press 250, a 195°C, com uma pressão inicial de 0,5 MPa para

conformação do TPV no molde, e após 5 minutos, foi aplicada uma pressão de 10 MPa por mais 5 minutos.

As alíquotas foram resfriadas sob pressão, utilizando-se uma taxa de resfriamento de 15°C/min, conforme norma ASTM D4703-10a, até temperatura de 90°C. Estes TPVs foram caracterizados por DSC, TGA, MEV, resistência a solventes e propriedades mecânicas. Também foram preparadas blendas de PA/NBR utilizando-se as mesmas condições de processamento em câmara de mistura, e vulcanizados estaticamente em prensa hidráulica.

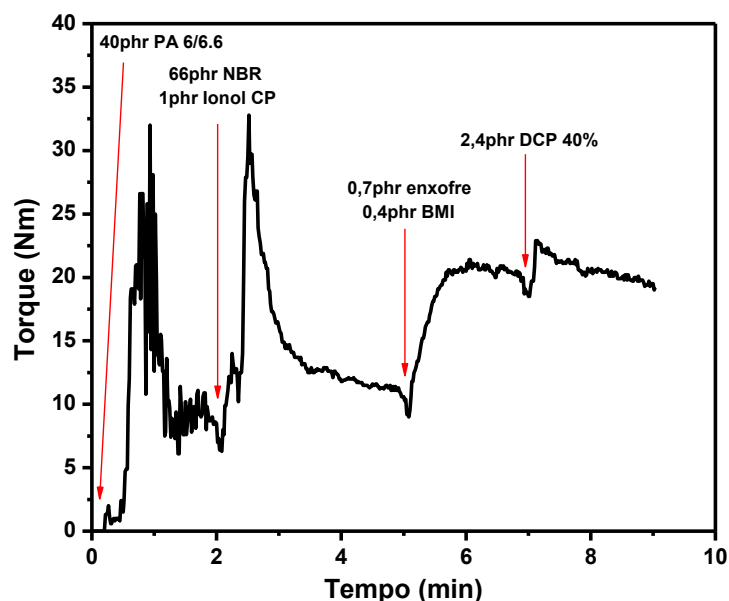


Figura 6 - Curva típica da evolução do torque em função do tempo para TPVs de PA/NBR

4.2.3. Estudo da evolução da morfologia de fases dos TPVs de PA/NBR

Para o estudo da evolução da morfologia dos TPVs de PA/NBR em função do tempo de processamento, a cada dois minutos de mistura, foram coletadas alíquotas dos TPVs. A velocidade dos rotores foi de 90rpm e a temperatura de processamento de 195°C. As amostras foram moldadas utilizando o procedimento descrito na seção 4.2.2 e foram caracterizadas por MEV. Para as amostras utilizadas para análise de AFM, foram confeccionados corpos de prova por compressão, com espessura padronizada de 0,2mm, de modo a garantir a planicidade necessária para precisão da varredura da ponteira sobre a superfície do material.

4.2.4. Avaliação do teor de acrilonitrila nas propriedades finais e morfologia dos TPVs de PA/NBR

Para avaliação da influência do teor de acrilonitrila nas propriedades finais e morfologia, foram preparados TPVs de PA/NBR utilizando-se de 3 diferentes tipos de borracha nitrílica, as quais se diferenciam pelo teor de acrilonitrila e viscosidade Mooney. Para este estudo, optou-se por escolher uma NBR com baixo teor de acrilonitrila (33%), médio teor de acrilonitrila (38%) e alto teor de acrilonitrila (45%). Estes TPVs foram processados em câmara de mistura, durante 9 minutos, a 195°C com velocidade dos rotores de 90rpm. As amostras foram moldadas utilizando o procedimento descrito na seção 4.2.2 e foram caracterizadas por DSC, TGA, MEV, resistência a solventes e propriedades mecânicas.

4.2.5. Investigação do número de ciclos de processamento nas propriedades finais e morfologia dos TPVs

Os TPVs foram processados em câmara de mistura, resfriados e reprocessados em até 3x, sendo que para cada ciclo de processamento, as amostras foram moldadas por compressão para avaliação das propriedades mecânicas, térmicas, resistência a solventes e morfologia dos TPVs.

4.2.6. Formulação de TPVs de PA/NBR em extrusora

Os TPVs foram processados em extrusora monorosca, Haake Rheomix 3000P, e em extrusora dupla rosca, modelo Brabender TSE 20/40D, ambas apresentando razão comprimento/diâmetro (L/D) igual a 40. A metodologia de extrusão para o desenvolvimento destes materiais seguiu os protocolos descritos por Naskar³⁹ para o processamento contínuo de elastômeros termoplásticos vulcanizados em escala industrial. O processamento ocorreu através de duas rotas distintas:

A primeira rota envolveu a adição de polímeros base e agentes de cura diretamente na extrusora dupla rosca para a realização da vulcanização dinâmica *in situ*, com velocidade da rosca entre 80 e 150rpm e perfil de temperatura variando de 205 a 220°C (funil-matriz).

A segunda rota constituiu na alimentação da extrusora monorosca com material previamente vulcanizado em câmara de mistura e granulado em moinho de facas, após um período de 24 horas de resfriamento em um ultrafreezer a -50°C, visando a homogeneização e peletização final das amostras para posteriores processos de moldagem.

4.2.7. Comparação de propriedades de TPVs obtidos por injeção e por compressão

Para avaliação do método de conformação nas propriedades finais dos TPVs, as amostras foram preparadas por injeção e por compressão. O material peletizado foi injetado em um equipamento Arburg Allrounder 520S 1600-400/170, operando com perfil de temperatura entre 205-220°C (funil-bico) e temperatura do molde de 80°C. Paralelamente, a moldagem por compressão foi realizada em uma prensa hidráulica a 220°C, utilizando um ciclo de 3 minutos de pré-aquecimento seguido de 5 minutos de compressão sob carga de 10 toneladas, com posterior resfriamento sob pressão em prensa refrigerada até atingir a temperatura ambiente. Em ambos os processos, foram obtidos corpos de prova ASTM D412 tipo D para a caracterização da resistência à tração e análise morfológica.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS TPVS

Os TPVs de PA/NBR, produzidos neste trabalho, independentemente do método de fabricação utilizado, foram caracterizados utilizando-se das técnicas descritas nos tópicos a seguir:

4.3.1. Calorimetria Diferencial de Varredura ou Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC foram conduzidas em um equipamento DSC Q100 TA Instruments sob atmosfera de nitrogênio, utilizando amostras de aproximadamente 10mg acondicionadas em cadinhos de alumínio hermeticamente selados e submetidas a uma taxa de 20°C/min, onde os parâmetros térmicos como a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de fusão cristalina (T_m) e a temperatura de cristalização (T_c) foram extraídos a partir do primeiro ciclo de aquecimento (da temperatura ambiente até 240°C) e do resfriamento subsequente (até -60°C) para capturar o estado real do material após o processamento. O grau de cristalinidade (X_c) da fase termoplástica foi calculado conforme a equação abaixo:

$$X_c(\%) = \left(\frac{\Delta H_m}{\Delta H_{100\%} \cdot f} \right) \cdot 100$$

Equação 7 - Grau de cristalinidade relativa (X_c)

Na equação, ΔH_m é a entalpia de fusão do primeiro aquecimento, f representa a fração mássica da poliamida na blenda e $\Delta H_{100\%}$ refere-se a entalpia de fusão teórica para o polímero 100% cristalino^{98,99}. Para a copoliamida 6/6.6, adotou-se o valor de 200,4J/g, estabelecido através

da média entre os valores teóricos da poliamida 6 e da poliamida 6.6, visto que os dados específicos referentes ao $\Delta H_{100\%}$ da copoliamida 6/6.6 não foram encontrados na literatura.

4.3.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises de TGA foram realizadas em um equipamento TGA Q500 TA Instruments com a finalidade de determinar o teor real de carga incorporado, a estabilidade térmica e temperatura de degradação das amostras. As amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente até 560°C, sob atmosfera de nitrogênio e uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Em seguida, as amostras foram resfriadas até 300°C, a atmosfera foi trocada para O₂ e foi realizado um novo aquecimento entre 300 e 800°C. Este procedimento segue a norma ASTM D6370.

A avaliação termogravimétrica das amostras reforçadas com argilas foi realizada no mesmo equipamento, em uma atmosfera inerte, sendo aquecidas da temperatura ambiente até 600°C a uma taxa de 10°C/min.

4.3.3. Resistência à Tração

Os corpos de prova foram cunhados com o auxílio de uma faca confeccionada segundo norma ASTM D412, utilizando-se o modelo de corpos de prova do tipo C. Os ensaios mecânicos de resistência à tração foram realizados em uma máquina universal de ensaios EMIC modelo DL5000/10000, a uma velocidade de 500 mm/min, a 23°C e uma célula de carga de 500N, segundo norma ASTM D412. A curva mediana de 5 corpos de prova ensaiados é apresentada como resultado. Os corpos de prova injetados são do tipo D da norma ASTM D 412.

4.3.4. Determinação do grau de Inchamento / Resistência a solventes

Para determinação do grau de inchamento ou intumescimento do polímero em solvente, os TPVs de PA/NBR foram submersos em THF, e acondicionados em estufa com circulação de ar a uma temperatura de 25°C, durante 72h, sendo cada amostragem composta por 05 corpos de prova, determinando-se o valor médio. Após 72h, as amostras são removidas do respectivo solvente, secando-se a superfície e transferindo-as para um frasco vazio com tampa, previamente pesado, para a partir da pesagem, determinar-se a massa do solvente incorporado, através da Equação 8.

Os TPVs de PA/NBR também foram imersos em solventes comuns a indústria automobilística, como óleo de motor 20W50, etanol hidratado e gasolina comum brasileira (com

27,5% de etanol). Estas amostras foram colocadas em uma estufa com temperatura controlada, a 70°C, durante 72h. Após este tempo, as amostras foram secas superficialmente, pesadas e determinadas à quantidade de solvente absorvido por grama de amostra.

$$Q = \left(\frac{\textit{massa de solvente absorvida}}{\textit{massa inicial do TPV}} \right)$$

Equação 8 - Grau de inchamento em equilíbrio (Q) para os TPVs de PA/NBR

4.3.5. Dureza

A dureza foi determinada em um durômetro Tecklock Shore D para os TPVs de PA/NBR, seguindo como referência a norma ASTM D2240, através do empilhamento de 03 corpos de prova do tipo gravata para obtenção da espessura exigida na norma. O tempo de pressionamento antes da leitura da dureza foi de 3 segundos.

4.3.6. Deformação Permanente à compressão (DPC)

Para o ensaio de deformação permanente a compressão, os TPVs de PA/NBR foram preparados na forma de batoques, na dimensão de $6,0 \pm 0,2$ mm, baseados na norma ASTM D395 (72h/70°C). Estes batoques foram deformados até 25% de sua altura original, usando-se espaçadores para a definição da deformação. Os batoques foram removidos do molde e após 30 minutos determinou-se a espessura final.

4.3.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS)

A caracterização morfológica foi realizada por MEV. As amostras foram fraturadas criogenicamente e submetidas a uma extração seletiva com ácido acético glacial a 100°C, durante 2 horas, para a remoção da fase poliamida superficial e consequente revelação dos domínios elastoméricos. Subsequentemente, as superfícies da fratura foram metalizadas com ouro para conferir a condutividade necessária para a amostra. As microscopias foram obtidas em um microscópio Jeol JSM-6010LA, operando com tensão de aceleração entre 10kV e 15kV e magnificação de 1000x. Microanálises químicas complementares por EDS também foram realizadas no mesmo equipamento. Para a avaliação específica das amostras reforçadas com argila, utilizou-se o microscópio JEOL JSM-6060.

4.3.8. Microscopia de Força Atômica (AFM)

As imagens de AFM foram obtidas em um microscópio de força atômica Park XE7, utilizando o modo não-contato, ponteira de nitreto de silício apresentando frequência de ressonância de 316kHz e constante da mola de 40N/m. As informações de rugosidade foram obtidas com auxílio do software XEI 1.80 da Park Instruments, próprio do equipamento de AFM.

4.3.9. Avaliação do Tamanho dos Domínios Elastoméricos para as Imagens Obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura

A partir das imagens de MEV dos TPVs de PA/NBR, utilizou-se o software ImageJ para mensuração do tamanho médio dos domínios elastoméricos da fase NBR após vulcanização dinâmica. O ImageJ é um software de domínio público desenvolvido pelo National Institute of Health dos Estados Unidos. O software analisa a informação da imagem pixel por pixel. Calibra-se a distância em pixels através de uma medida conhecida na imagem avaliada. Para o caso dos TPVs de PA/NBR, utilizou-se a barra de escala do MEV que possui 10 μm para calibração das distâncias em pixels. Após a calibração, obtêm-se o histograma da imagem, permitindo que o software faça a análise qualitativa e quantitativa dos domínios elastoméricos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. TPVS PA/NBR

5.1.1. Determinação da velocidade de processamento em câmara de mistura para produção de TPVs de PA/NBR

TPVs de PA/NBR foram produzidos em câmara de mistura, utilizando rotores do tipo roller e temperatura de processamento de 195°C. Foi utilizada uma NBR com 38% de acrilonitrila, 12% de CaCO₃ e viscosidade de 57 MU devido esta amostra estar na forma de pó e não na forma de fardo, como comumente os elastômeros são comercializados, facilitando a adição e dispersão da borracha na poliamida.

O processamento de composições elastoméricas em câmara de mistura acoplada a um reômetro de torque pode ser acompanhado pelo registro de evolução do torque e da temperatura em função do tempo. O reômetro de torque possui um alto poder de cisalhamento e neste trabalho ele foi utilizado para incorporação da carga e dos demais ingredientes. O comportamento do torque em função do tempo, reflete a processabilidade da amostra.

No início do processo de mistura, a poliamida seca (70°C/4h), em forma de pellets, é introduzida na câmara de mistura. Neste instante, observa-se um aumento abrupto no torque da mistura, em virtude de a poliamida estar sólida no momento da adição. Com a ação do cisalhamento e da temperatura, o material termoplástico funde, resultando em uma queda do torque de mistura.

Aos dois minutos de mistura, adiciona-se à câmara de mistura, a NBR e o antioxidante Ionol CP. A adição do elastômero faz com que ocorra um novo aumento de torque em virtude da alta viscosidade e elevado peso molecular da NBR⁴⁶. Com o avanço do tempo de processamento, ocorre uma estabilização do torque de mistura, indicando a dispersão do elastômero na matriz termoplástica. Nesta etapa, o torque de mistura cai aproximadamente 20Nm entre a adição da NBR e a adição dos agentes de cura.

Aos cinco minutos, são adicionados os agentes de cura BMI e o enxofre. Nesta etapa, inicia-se o processo de vulcanização dinâmica dos TPVs de PA/NBR. A adição destes dois agentes resulta em um aumento no torque de mistura, em virtude do processo de reticulação, formando ligações cruzadas entre as cadeias de NBR, a partir das unidades de butadieno, cujas ligações duplas reagem com o BMI e o enxofre. Após estabilização do torque, a formulação permanece por dois minutos para posterior adição do peróxido de dicumila a 40%. Este processo de cura com o

agente BMI, enxofre e peróxido foi otimizado em trabalho anterior realizado por este grupo de pesquisa.¹

Na adição do peróxido de dicumila (DCP 40%), ocorre um novo aumento no torque de mistura, decorrente das reações de reticulação que elevam a densidade de ligações cruzadas e, conseqüentemente, a viscosidade da fase NBR. À medida que a fase borracha se torna mais viscosa e elástica, ela perde a capacidade de escoar sob a tensão de cisalhamento exercida pelos rotores. Esse aumento na razão de viscosidade entre o elastômero vulcanizado e a matriz termoplástica fundida, aliado ao cisalhamento mecânico, promove a ruptura e a fragmentação da fase elastomérica em partículas micrométricas.

Essa etapa caracteriza o fenômeno de inversão de fase, quando a borracha, em função da sua fração em massa e massa molar, se apresentava com a fase contínua, se fragmenta formando domínios isolados dentro da matriz fundida de poliamida, constituindo-se na fase contínua do sistema. A estabilização final do torque, observada próximo aos 9 minutos de processamento, sinaliza a consolidação dessa morfologia, resultando na microestrutura típica de um TPV, que preserva a elasticidade da fase elastomérica dispersa reticulada e a processabilidade da matriz termoplástica.

Os parâmetros de processamento e o tipo de sistema de reticulação podem influenciar diretamente nas propriedades finais dos TPVs como as propriedades mecânicas, a densidade de reticulação e a morfologia. O BMI tem influência direta na cinética de vulcanização em elastômeros polidiênicos. A vulcanização estática, em sistemas de cura base enxofre, sempre são mais eficientes quando o enxofre é combinado com ativadores, como o ZnO ácido esteárico e aceleradores das famílias tiuram e sulfenamidas. Estudos de Coran e Patel mostraram que sistemas de vulcanização base enxofre também podem ser utilizados para vulcanização dinâmica de TPVs.

31,34

O uso de coagentes, como o BMI, aliados ao agente de cura enxofre podem resultar em melhoria de propriedades dos TPVs como melhores propriedades mecânicas após o envelhecimento acelerado, maior rigidez (módulo elástico), elevada resistência à tração e ao rasgamento, maior dureza, aumento na deformação permanente à compressão e aumento na resistência à abrasão destes materiais.⁴⁶

O mecanismo de reticulação por peróxido é menos complexo quando comparado ao sistema de cura por enxofre. O primeiro passo deste mecanismo é a decomposição homolítica do peróxido e a formação de radicais livres. Em seguida, ocorre a captura de átomos de hidrogênio da cadeia polimérica, resultando a formação de subprodutos e de radicais livres. Por fim, ocorre a

combinação de dois destes radicais livres, formando uma reticulação através de ligações C-C entre os segmentos de cadeia polimérica da matriz elastomérica.^{19,20,46}

O processamento de um TPV é determinado pelas características como a fluidez e temperatura de fusão da fase termoplástica, entretanto, suas propriedades são definidas pela fase elastomérica reticulada. A evolução do torque em função da temperatura para diferentes velocidades de processamento é apresentada na Figura 7. Analisando as curvas de torque em função do tempo de processamento, para as diferentes velocidades dos rotores, tanto nos momentos de adição das matérias-primas e dos curativos, não se observou diferenças significativas do torque.

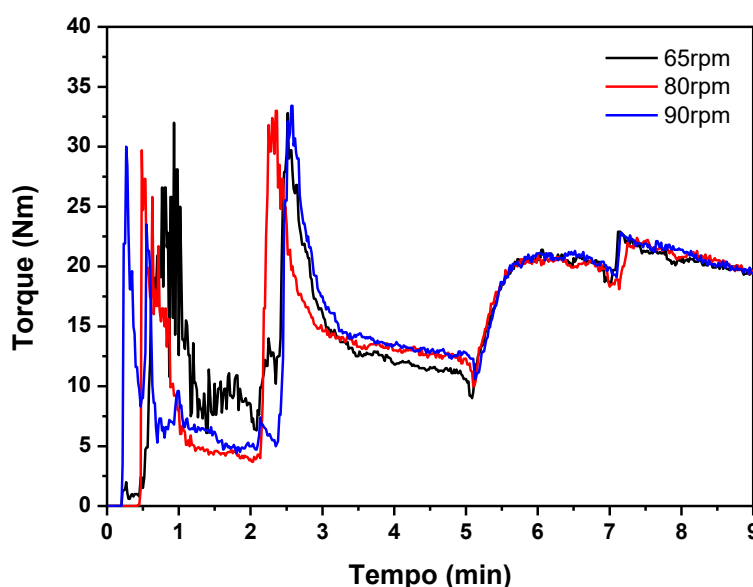


Figura 7 - Evolução do torque em função do tempo para TPVs de PA/NBR preparados em diferentes velocidades dos rotores em câmara de mistura

Os resultados das propriedades mecânicas sob tração para os TPVs de PA/NBR, processados em diferentes velocidades de rotação são apresentados na Tabela 6. Observa-se que o aumento de velocidade de 65rpm para 80 e 90rpm apresentaram aumentos próximos a 30 e 40% nos módulos a 50% e 100% de deformação, respectivamente, além de uma elevação de 20% a 25% na tensão de ruptura.

Esse desempenho superior é justificado pela maior intensidade das tensões de cisalhamento impostas durante a vulcanização dinâmica em velocidades mais elevadas. O cisalhamento acentuado promove uma redução no tamanho dos domínios elastoméricos, favorecendo uma maior homogeneização da microestrutura, e por consequência, uma melhoria na dispersão dos domínios de NBR na matriz de copoliamida.

Como resultado, ocorre um aumento da área interfacial entre as fases, o que favorece a distribuição das tensões de forma mais eficaz pela matriz de poliamida, retardando os mecanismos de propagação de trincas e falhas. Essa correlação entre a energia de processamento e a eficiência da dispersão da fase elastomérica está de acordo com os estudos de Patel e Shin, reafirmando que o controle da velocidade dos rotores é um parâmetro crítico para otimização da resistência e da rigidez neste sistema.¹⁰⁰

Tabela 6 - Propriedades Mecânicas dos TPVs de PA/NBR preparados em diferentes velocidades dos rotores em câmara de mistura

Amostra	M50 (MPa)	M100 (MPa)	Tensão na Ruptura (MPa)	Alongament o Máximo (%)	Dureza (Shore D)	DPC (%)
PA 6/6.6	-		55,7	24	75	100
Blenda PA/NBR	2,4	2,8	2,8	155	34	100
TPV PA/NBR 65rpm	4,3	6,0	8,0	180	42	77
TPV PA/NBR 80rpm	5,7	7,9	9,4	153	41	78
TPV PA/NBR 90rpm	5,9	8,4	10,1	149	37	76
NBR Reticulada	0,6	0,9	4,6	644	16	33

As curvas tensão x deformação para estas amostras são apresentados na Figura 8. Um comparativo destas propriedades é apresentado na Figura 9. Os valores de dureza e DPC não apresentaram variação significativa entre as amostras.

Os resultados obtidos nos ensaios de propriedades mecânicas são indicativos que os TPVs processados a 90rpm podem apresentar uma redução no tamanho dos domínios elastoméricos vulcanizados dinamicamente, uma melhor dispersão destes domínios na fase termoplástico em função do cisalhamento empregado nesta condição de mistura e uma melhor dispersão da carga CaCO₃ presente na NBR utilizada. Este comportamento foi observado por diferentes autores⁴⁶⁻⁵¹. Observou-se também um leve decréscimo na deformação permanente à compressão conforme o aumento da velocidade dos rotores. Menores valores de DPC indicam uma melhor performance para os TPVs.⁴⁶

Em relação aos valores de dureza, embora muito próximos, a amostra processada a 90rpm apresentou os menores valores para esta série de TPVs. Este resultado é indicativo de que para esta amostra, os domínios elastoméricos estão presentes em maior quantidade e mais bem dispersos na matriz termoplástica, fazendo com que durante a realização de ensaio, a chance do durômetro atingir uma partícula elastomérica, de menor dureza do que a fase termoplástica seja maior para este TPV.

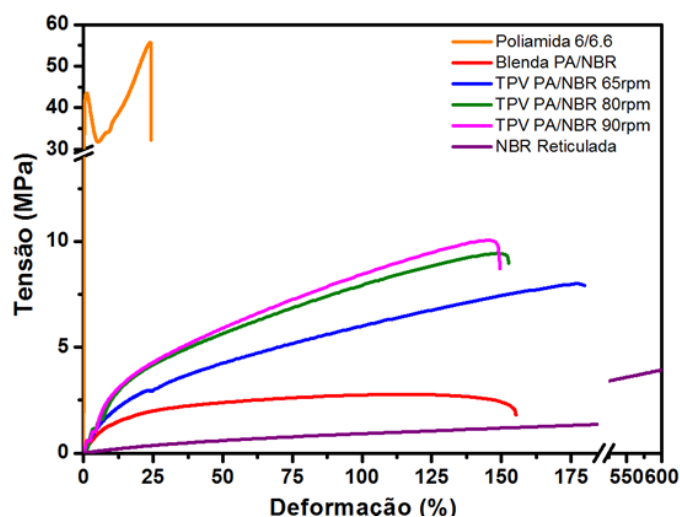


Figura 8 - Curvas tensão x deformação dos TPVs de PA/NBR preparados em diferentes velocidades dos rotores

O grau de inchamento (%) é uma técnica rápida e eficiente para avaliar a densidade de reticulação. Em borrachas reticuladas sem carga, a densidade de reticulação é inversamente proporcional ao grau de inchamento das amostras. A densidade de reticulação pode ser estimada através de testes de inchamento em bons solventes para o polímero não vulcanizado. O vulcanizado não mais se dissolve, mas incha e o seu grau de inchamento é proporcional ao grau de reticulação, ou seja, à dimensão da malha do reticulado. O grau de inchamento é uma forma indireta de se determinar a densidade de reticulação, inclusive da fase elastomérica dos TPVs.

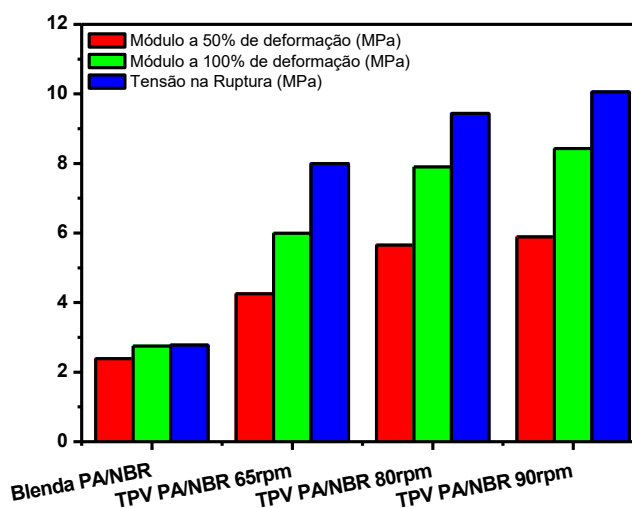


Figura 9 - Comparativo das propriedades mecânicas dos TPVs de PA/NBR preparados em diferentes velocidades dos rotores

Para os TPVs de PA/NBR, os ensaios de inchamento foram realizados utilizando-se como solvente o THF. O THF é solvente para a fase NBR, fazendo com que essa fração acabe sofrendo inchamento, visto que a NBR está reticulada, enquanto a fase PA permanece intacta. O grau de inchamento reduzido é a equivalência aos 60phr de NBR presentes na formulação dos TPVs a um

teor de 100phr de NBR, visto que o THF é solvente comum a NBR e não a poliamida. O grau de inchamento para esta série de amostras é apresentado na Figura 10.

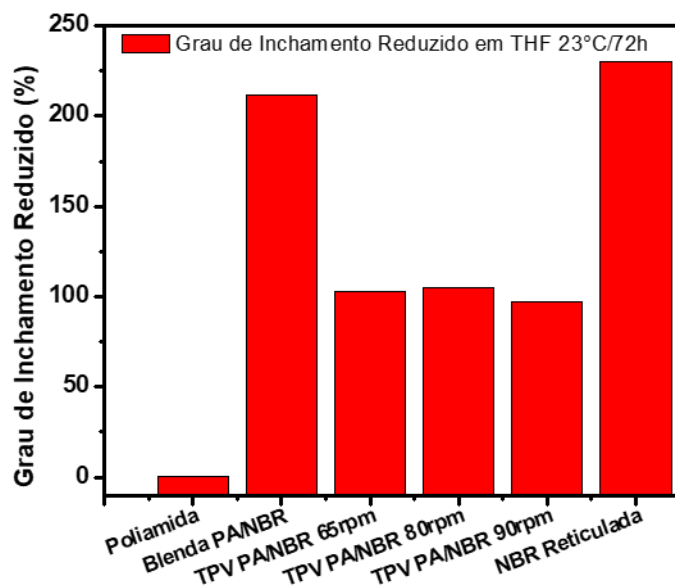


Figura 10 - Grau de inchamento em THF para os TPVs de PA/NBR preparados em diferentes velocidades dos rotores através de medidas de inchamento

Observa-se um decréscimo no grau de inchamento dos TPVs de PA/NBR quando comparados à blenda vulcanizada estaticamente de mesma composição e a NBR vulcanizada com o mesmo sistema de cura utilizado para os TPVs. Outro fator que pode estar colaborando com um menor valor de inchamento em THF é o fato de que parte da NBR possa estar encoberta pela fase poliamida. A poliamida é inerte ao solvente THF, ou seja, o grau de inchamento é zero.

Os valores observados para o grau de inchamento em THF para as três velocidades diferentes de processamento estão muito próximos (103% = 65rpm, 105% = 80rpm e 97% = 90rpm), praticamente dentro do grau de precisão do método. A amostra processada a 90rpm apresentou o menor grau de inchamento, resultado que corrobora os valores das propriedades mecânicas e pode ser um indicativo de uma morfologia diferenciada, domínios elastoméricos menores, e, portanto, em maior número. Este comportamento também foi observado nas propriedades mecânicas analisadas e está de acordo com sistemas similares descritos na literatura.^{42,58}

Um dos objetivos da utilização de TPVs de PA/NBR é a sua resistência, em potencial, a solventes orgânicos apolares, propriedades que foram aferidas através do inchamento em solventes comuns da indústria automobilística, como o óleo de motor 20W50, gasolina comum nacional, que contém 27,5% de etanol anidro e em etanol hidratado (automotivo). Os resultados são expressos na Figura 11.

Em todas as composições de TPVs de PA/NBR e na sua respectiva blenda, as amostras não apresentaram inchamento em óleo automotivo, indicando que estes materiais não possuem afinidade por compostos apolares e, portanto, são resistentes aos mesmos.

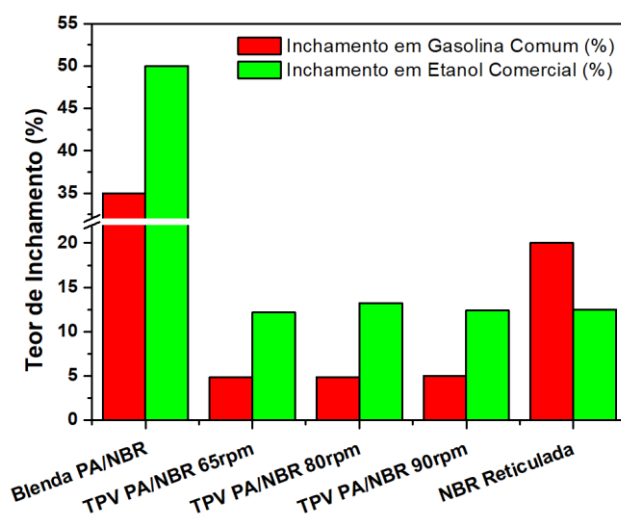


Figura 11 - Grau de inchamento em solventes para os TPVs de PA/NBR preparados em diferentes velocidades dos rotores

Os resultados de inchamento em gasolina comum obtidos para os TPVs de PA/NBR, situados na faixa de 5% em massa, demonstram a excelente estabilidade química deste sistema frente a hidrocarbonetos. Este desempenho é significativamente superior ao de TPVs comerciais de uso geral, como os sistemas PP/EPDM (ex: Santoprene), que costumam apresentar valores de inchamento superiores a 20% ou até 50% quando expostos a combustíveis apolares, devido à natureza olefinica de seus componentes. O baixo valor observado para estes TPVs é atribuído à alta resistência química da poliamida e à presença dos grupos polares acrilonitrila na fase elastomérica, que restringem a difusão de moléculas apolares para o interior da matriz.⁵⁹

Por outro lado, o inchamento em etanol hidratado, na faixa de 12%, reflete a maior afinidade termodinâmica entre os solventes polares e os constituintes do TPV. Esse comportamento está de acordo com os estudos de Fagundes e Naskar, onde demonstraram que tanto a borracha nitrílica quanto as poliamidas possuem parâmetros de solubilidade mais próximos aos de álcoois e água do que aos de hidrocarbonetos puros^{3,39}. O aumento percentual em relação à gasolina decorre da capacidade do etanol de interagir com as ligações de hidrogênio da matriz de poliamida e com a polaridade da NBR, promovendo uma expansão mais acentuada da rede polimérica. Entretanto, mesmo nestas condições, os valores permanecem dentro de limites aceitáveis para aplicações de engenharia que exigem contato intermitente com combustíveis oxigenados.

A superioridade da vulcanização dinâmica na promoção da estabilidade química é evidenciada ao comparar o desempenho dos TPVs com o da blenda. Enquanto os TPVs

apresentaram baixos índices de inchamento (5% em gasolina e 12% em etanol), a blenda apresentou valores significativamente superiores, atingindo 35 e 50% respectivamente. Esse comportamento demonstra que a reticulação da fase borracha e a inversão de fase com a formação dos domínios elastoméricos dispersos na fase termoplástica decorrente do processo de vulcanização dinâmica são fundamentais para restringir a difusão de solventes, conferindo ao material uma resistência superior tanto a hidrocarbonetos quanto a solventes polares, em comparação a blenda de mesma composição.

A cristalinidade dos TPVs de PA/NBR foi avaliada através de ensaios de DSC e os resultados são apresentados na Figura 12 e na Tabela 7. Tanto a copoliamida 6/6.6, quanto os TPVs de PA/NBR apresentaram duas temperaturas de fusão cristalina, onde cada pico de fusão é referente a cada um dos blocos (poliamida 6 e poliamida 6.6). A temperatura de cristalização dos TPVs de PA/NBR ficou levemente superior a copoliamida pura.

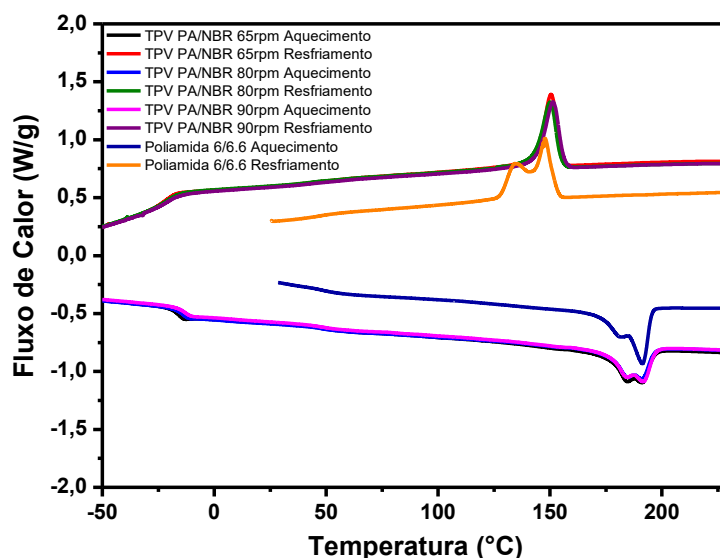


Figura 12 - Curvas de DSC para TPVs de PA/NBR preparados em diferentes velocidades dos rotores

Todas as varreduras de DSC, quanto para a moldagem das placas foi utilizada as mesmas taxas de aquecimento e resfriamento para minimizar os efeitos do processamento sobre a cristalinidade da fase poliamida. Quanto a cristalinidade, houve uma redução nos valores obtidos para os TPVs quando comparados a poliamida pura. Este comportamento pode ser indicativo de que os domínios elastoméricos vulcanizados dinamicamente presentes na estrutura dos TPVs estejam impedindo o crescimento de cristalitos da fase poliamida.

Ao igualar o grau de cristalinidade da poliamida pura com o teor de poliamida presente nos TPVs (40phr), observa-se que para a amostra preparada a 65 rpm, a cristalinidade é 3,5% inferior

à poliamida pura e para a amostra preparada a 90rpm a diferença no grau de cristalinidade entre a poliamida pura e este TPV é levemente superior a 1% (-1,1%);

Tabela 7 - Temperaturas de transição vítrea, cristalização, fusão cristalina e grau de cristalinidade para os TPVs de PA/NBR preparados em diferentes velocidades dos rotores

Amostra	Tg (°C)	Tm1 (°C)	Tm2 (°C)	Tc (°C)	% Cristalinidade*
PA 6/6.6	50	182	191	148	21,0
TPV PA/NBR 65rpm	-17	185	191	151	17,5
TPV PA/NBR 80rpm	-15	185	191	150	17,3
TPV PA/NBR 90rpm	-14	184	192	151	19,9
NBR Reticulada	-16				

* Cristalinidade reduzida ao teor de poliamida pura nas formulações dos TPVs

Em relação as temperaturas de transição vítrea dos TPVs, houve um aumento nas temperaturas conforme a velocidade dos rotores utilizados na formação dos TPVs de PA/NBR.

Este aumento, embora pequeno e dentro da margem de erro do equipamento ($\pm 4^\circ\text{C}$), pode ser indicativo de uma maior densidade de reticulação dos TPVs processados em velocidades superiores, visto que uma maior quantidade de ligações cruzadas presentes na estrutura polimérica faz com que seja necessário fornecer ao sistema maior quantidade de energia térmica para que os segmentos de cadeia da fase elastomérica tenham mobilidade. ³

A avaliação morfológica é importante para compreender e relacionar a microestrutura às propriedades macroscópicas do material. Sabe-se da literatura que quanto menor o tamanho dos domínios da fase elastomérica dispersa na matriz plástica, melhor é o desempenho mecânico do TPV. ^{39,47,50,51}

A morfologia é definida durante o processo da vulcanização dinâmica e depende da natureza química e compatibilidade dos componentes da mistura, da eficiência da reticulação e da metodologia do processo de mistura. Mesmo sendo a borracha a maior fração em massa, esta, ao ser reticulada dinamicamente, na presença do plástico fundido, torna-se a fase dispersa. As imagens de microscopia eletrônica de varredura são apresentadas na Figura 13.

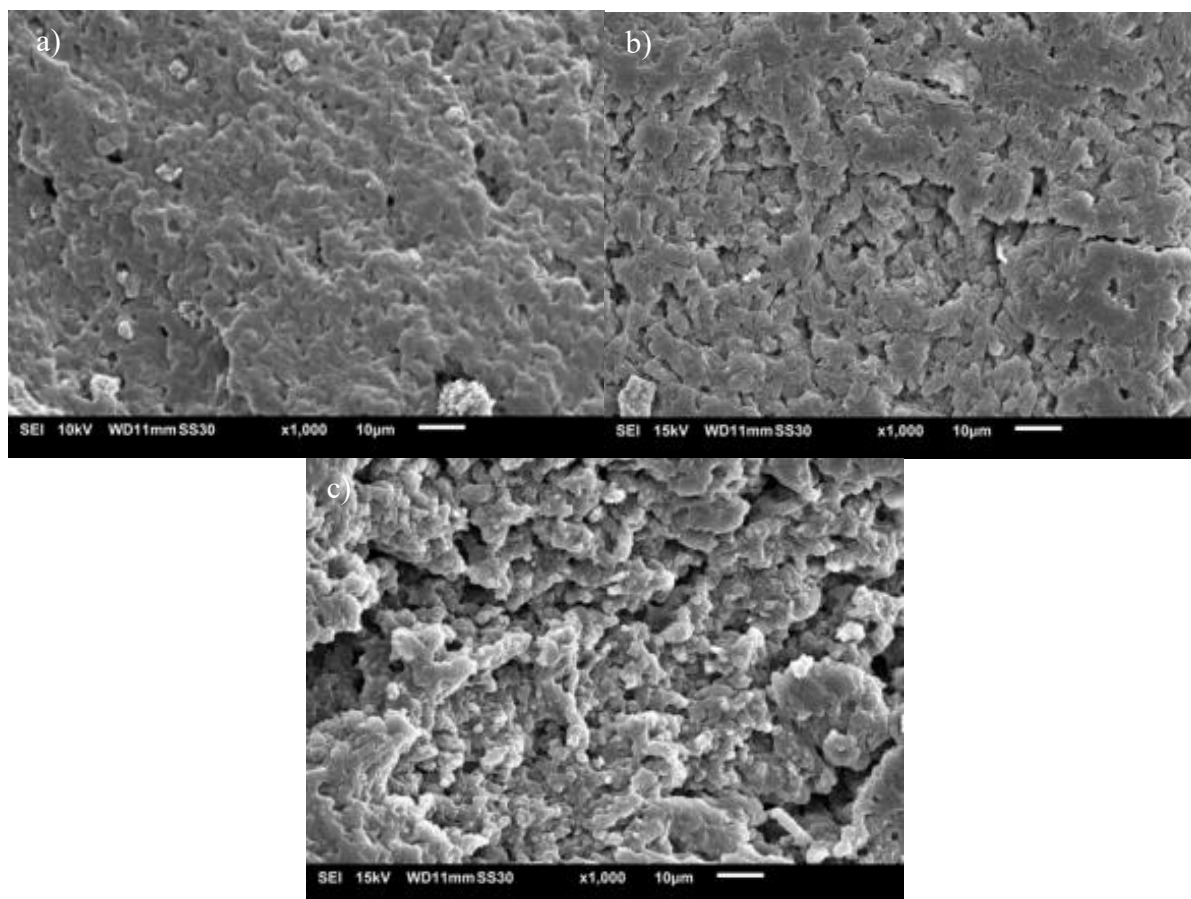


Figura 13 - Microscopias dos TPV PA/NBR preparados em diferentes velocidades dos rotores:
(a) 65 rpm; (b) 80 rpm; (c) 90 rpm

A análise qualitativa das imagens nos permite afirmar que os TPVs produzidos nesta etapa apresentam domínios de NBR bem definidos, aproximadamente esféricos, dispersos homogeneamente na matriz termoplástica. A presença de alguns vazios constatada nas imagens de MEV é decorrência de uma extração mais profunda da fase termoplástica pelo ácido acético.

A velocidade dos rotores durante a vulcanização dinâmica resultou numa diminuição do tamanho dos domínios elastoméricos como pode ser visto comparando às imagens dos TPVs processados a 65, 80 e 90rpm. Essas afirmações corroboram os valores obtidos nos ensaios mecânicos, indicando que os valores de tensão logrados são diretamente influenciados pelo tamanho da partícula de borracha.^{39,46,47,50,51,53,101}

O tamanho médio dos domínios elastoméricos foi medido com o auxílio do software ImageJ. Os histogramas são apresentados na Figura 14. A amostra TPV PA/NBR 65rpm apresentou uma frequência de diâmetros médios dos domínios elastoméricos entre 8 e 10µm.

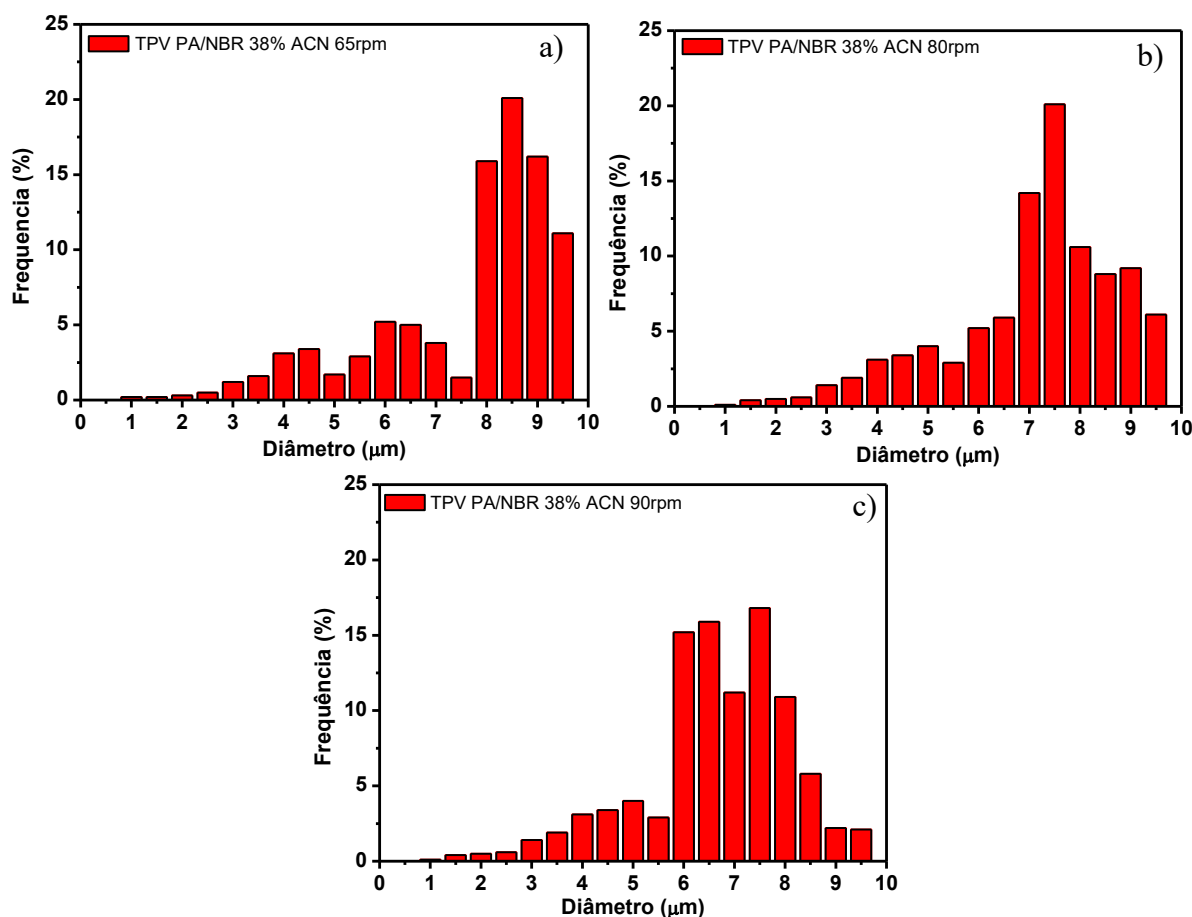


Figura 14 - Distribuição dos diâmetros dos domínios de NBR para os TPV PA/NBR preparados em diferentes velocidades dos rotores: (a) 65 rpm; (b) 80 rpm; (c) 90 rpm

A amostra processada a 80rpm apresentou uma frequência de diâmetro médio entre 7 e 9 μm , enquanto o TPV preparado com velocidade dos rotores de 90rpm apresentou diâmetro médio dos domínios elastoméricos entre 6 e 8 μm . Este comportamento é outro indicativo da diminuição do tamanho médio dos domínios elastoméricos em função do processamento, estando de acordo com os resultados obtidos nas propriedades mecânicas e morfologia verificada por MEV. 39,46,47,50,51,53,101

Com base nos resultados obtidos neste tópico, definiu-se a velocidade dos rotores de 90rpm para formação dos TPVs em câmara de mistura, visto que esta condição apresentou os melhores resultados mecânicos e uma morfologia mais bem definida. Os TPVs de PA/NBR apresentados nos próximos tópicos utilizarão esta velocidade dos rotores.

5.1.2. Estudo da evolução da morfologia de fases dos TPVs de PA/NBR

Definidos os parâmetros de processamento, como velocidade dos rotores, temperatura e tempo de mistura, investigou-se a evolução da morfologia destes TPVs de PA/NBR em função do

tempo de processamento. Para avaliação da morfologia, foram coletadas cinco alíquotas a cada dois minutos de processo em câmara de mistura dos TPVs de PA/NBR. As amostras assim que coletadas foram imersas em nitrogênio líquido, congelando-as e mantendo a sua morfologia inalterada. A composição de cada alíquota está apresentada na Tabela 8. Para esta avaliação, optou-se pela NBR com 38% de acrilonitrila.

Tabela 8 - Descrição de cada alíquota obtida para o estudo da morfologia em função do tempo de processamento em câmara de mistura

Tempo de coleta	Amostra	Adição e condições de processamento
2 minutos	Alíquota 01	0 minutos = adição da poliamida
4 minutos	Alíquota 02	2 minutos = adição NBR
6 minutos	Alíquota 03	-
8 minutos	Alíquota 04	6 minutos = adição BMI + S
10 minutos	Alíquota 05	8 minutos = adição DCP40

A evolução da morfologia dos TPVs é apresentada na Figura 15. A primeira alíquota, apresentado na Figura 15a, mostra uma morfologia de fase contínua, já que nesta coleta, temos presente no sistema apenas a poliamida. Na segunda alíquota, podemos observar na morfologia uma mistura física entre o termoplástico e a borracha, com regiões bem definidas para cada uma destas fases, conforme mostra a Figura 15b.

A morfologia da terceira alíquota é apresentado na Figura 15c. A morfologia nesta etapa de processamento é semelhante a apresentada na segunda alíquota, mas pode-se observar que a fase NBR começa a ser deformada com o cisalhamento. É importante lembrar que até este momento, nenhum agente de cura foi adicionado a câmara de mistura. As morfologias apresentadas estão de acordo com o que foi observado na literatura até esta etapa de processamento.^{69,70,59,61}

A adição dos agentes de cura acontece na quarta alíquota, obtida em 8 minutos de mistura. Nesta etapa, o BMI e o enxofre foram adicionados a blenda PA/NBR aos 6 minutos de processamento, dando início ao processo de vulcanização dinâmica. A morfologia para esse sistema é co-contínua, sendo apresentada na Figura 15d. A fase NBR foi fortemente estirada devido ao efeito provocado pelo início do processo de reticulação.

Por fim, a morfologia, no seu estado final do TPV de PA/NBR é apresentado na Figura 15e. Nesta alíquota, aos 8 minutos de processo é adicionado ao sistema o DCP40, agente de reticulação que promove ligações C-C, fazendo com que a viscosidade aumente após a sua adição, e que a fase NBR já estirada seja rompida pela ação do cisalhamento e do DCP40, formando pequenos

domínios elastoméricos dispersos na matriz termoplástica, apresentando uma morfologia típica de um TPV.^{47,48,50,51,60,62}

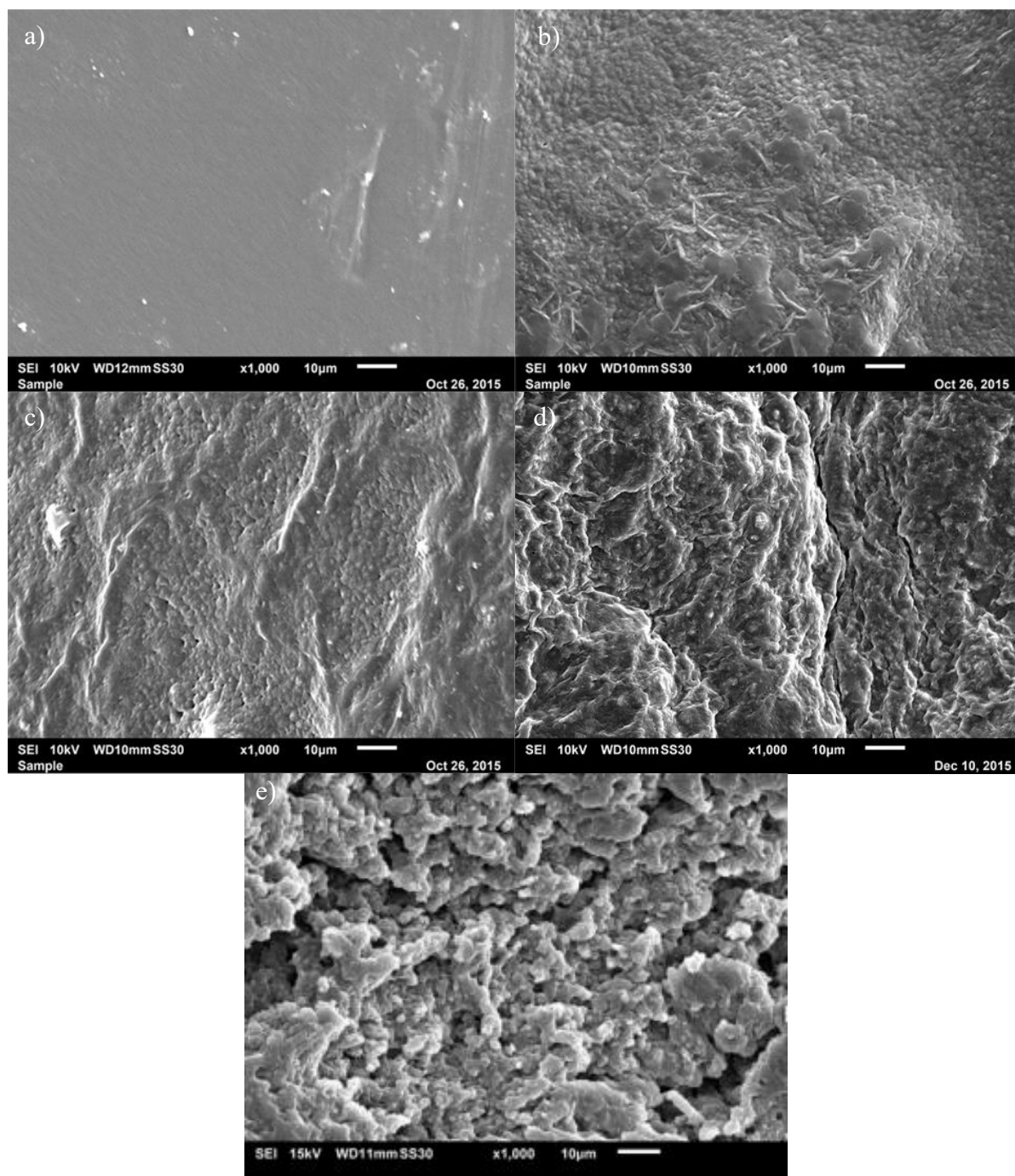


Figura 15 - Evolução da morfologia dos TPVs de PA/NBR a partir de alíquotas retiradas em diferentes tempos de processamento: (a) 2 minutos; (b) 4 minutos; (c) 6 minutos; (d) 8 minutos; (e) 10 minutos

As alíquotas retiradas em 4, 6, 8 e 10 minutos de processamento em câmara de mistura, além da poliamida pura, também tiveram a sua morfologia avaliada por microscopia de força atômica. Os parâmetros de rugosidade também foram avaliados e são apresentados na Tabela 9.

Para avaliação morfológica de polímeros por AFM, pode se utilizar o modo não contato, onde a ponteira varre a amostra na faixa das distâncias interatômicas, medindo-se as forças de atração e repulsão que são calculadas multiplicando-se a deflexão do *cantilever* pela sua constante da mola. Com auxílio do software XEI, da Park Equipaments, foi possível determinar a rugosidade das amostras avaliadas. Os valores de a, b e c apresentados na Tabela 9, representam os parâmetros de rugosidade da superfície inteira da imagem de AFM avaliada, e dos perfis traçados em vermelho e verde, respectivamente.

As imagens de AFM para a Poliamida são apresentadas na Figura 16. Os valores de Ra, Rz e Rq para esta amostra foram os menores encontrados, visto que esta amostra é monofásica, e, portanto, as diferenças de altura no perfil topográfico são menores do que no caso das blendas e TPVs.

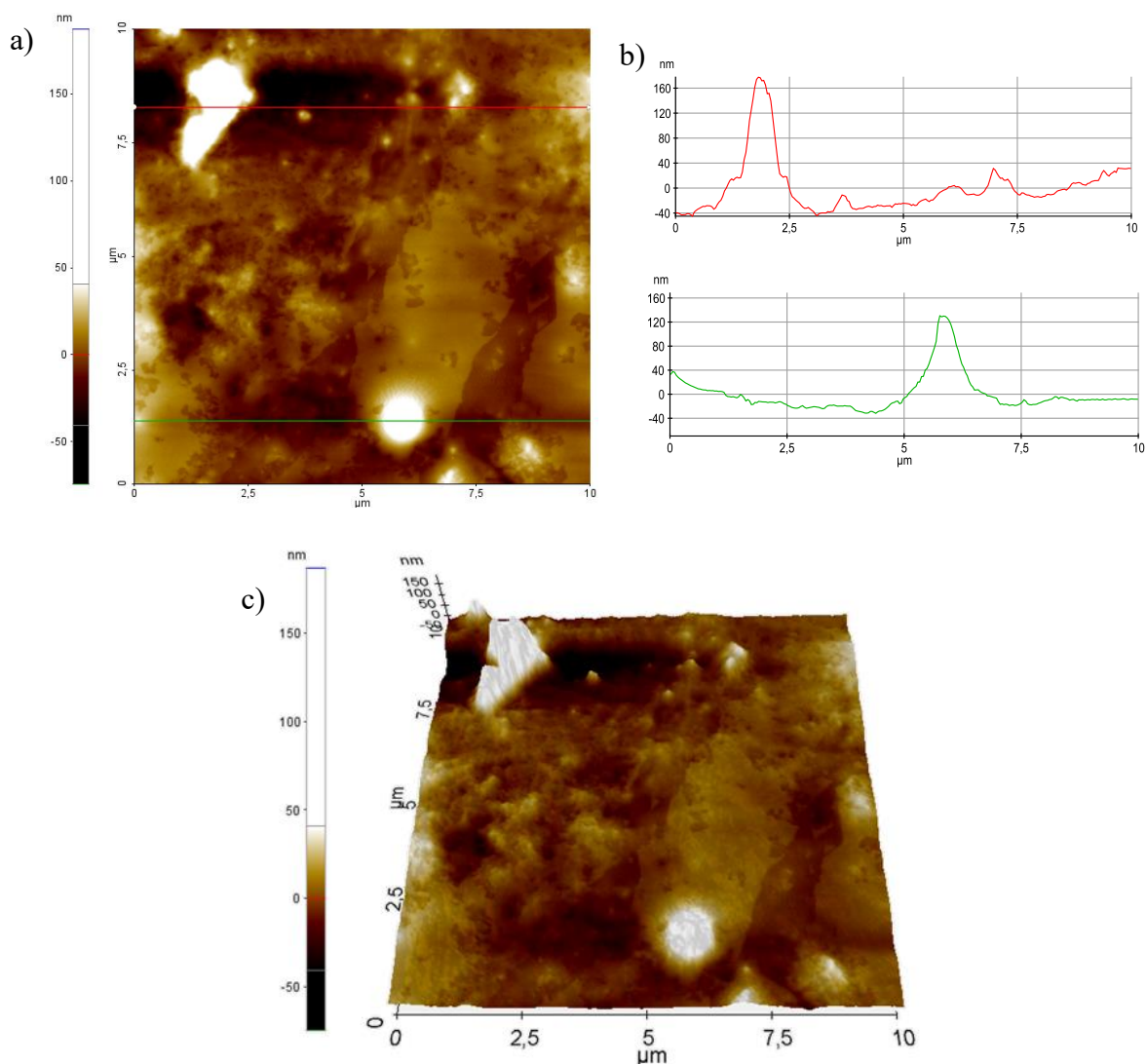


Figura 16 - AFM da amostra Poliamida pura: (a) Perfil topográfico; (b) Perfis traçados sobre a amostra; (c) Topografia em 3D

Para as alíquotas retiradas em 4 e 6 minutos, observa-se uma morfologia de fases não bem definidas, apresentando regiões co-contínuas na imagem topográfica, como mostram as Figuras 17 e 18^{54,58}. Até esta etapa, nenhum agente de cura foi adicionado. Houve um aumento nos valores de Ra, Rz e Rq para estas duas alíquotas, indicando um efeito direto na morfologia de fases da superfície da amostra analisada.

Outro indicativo de que estas amostras apresentam uma morfologia co-contínua é evidenciado nos perfis de altura traçados sobre a superfície da amostra, onde se considerarmos o plano médio para o perfil traçado em vermelho, observa-se picos e vales bem definidos, representando as fases termoplásticas e elastoméricas respectivamente.

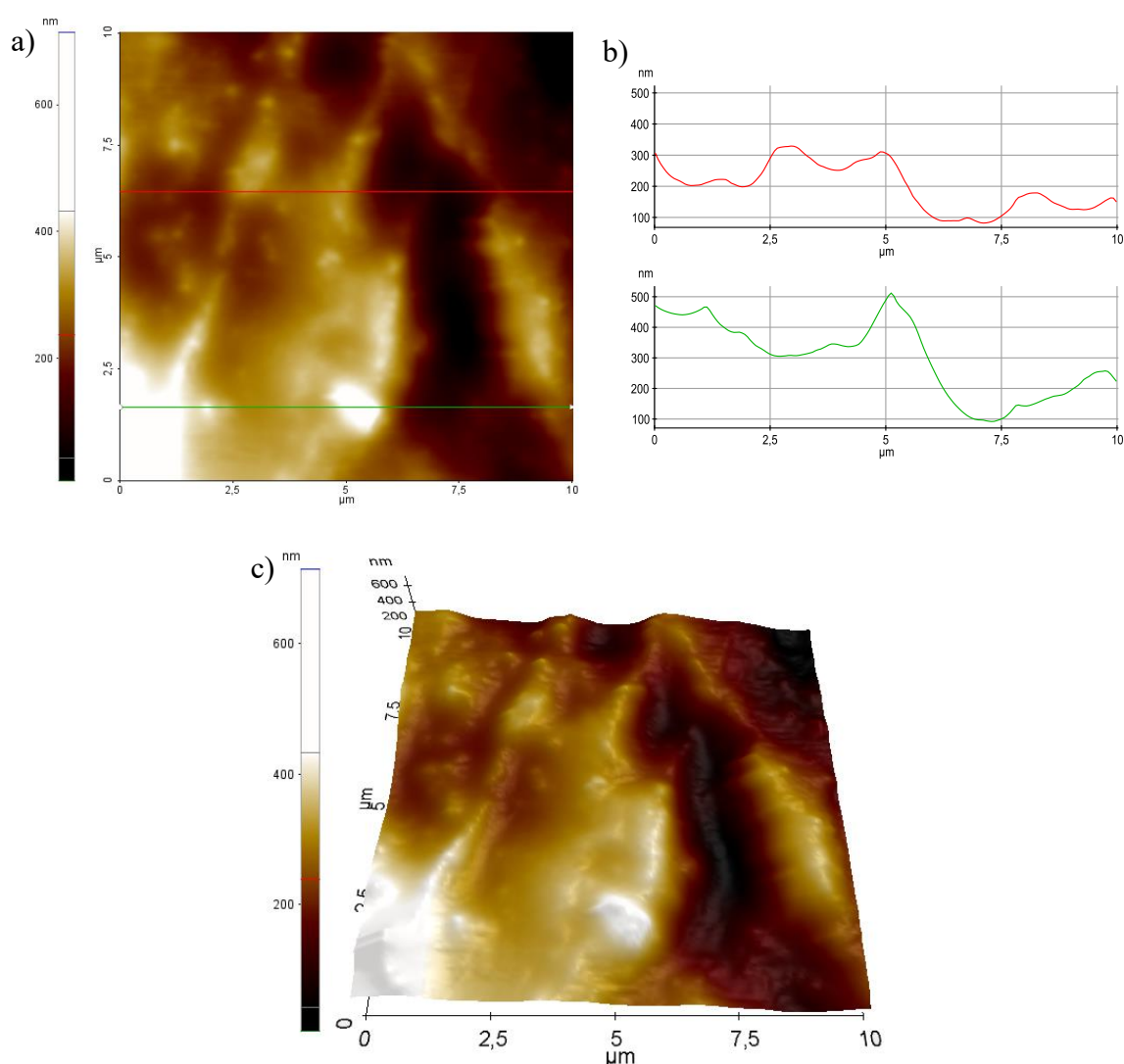


Figura 17 - AFM da amostra alíquota retirada em 4 minutos de processamento: (a) Perfil topográfico; (b) Perfis traçados sobre a amostra; (c) Topografia em 3D

Tabela 9 - Médias de rugosidade das superfícies das alíquotas avaliadas

Amostra	Rq (a b c) nm	Ra (a b c) nm	Rz (a b c) nm
Poliamida	20,783 43,538 31,735	11,982 28,276 20,701	259,422 155,216 89,104
4 minutos	99,827 74,433 121,426	78,447 64,222 104,406	692,687 145,926 166,476
6 minutos	95,645 116,415 59,343	73,02 101,313 50,208	537,896 240,051 129,562
8 minutos	68,488 69,713 98,415	55,446 62,334 79,049	496,738 171,962 224,168
10 minutos	39,188 44,412 45,658	27,091 26,952 34,731	381,298 112,225 164,016

(a) superfície inteira da amostra; (b) perfil traçado em vermelho; (c) perfil traçado em verde

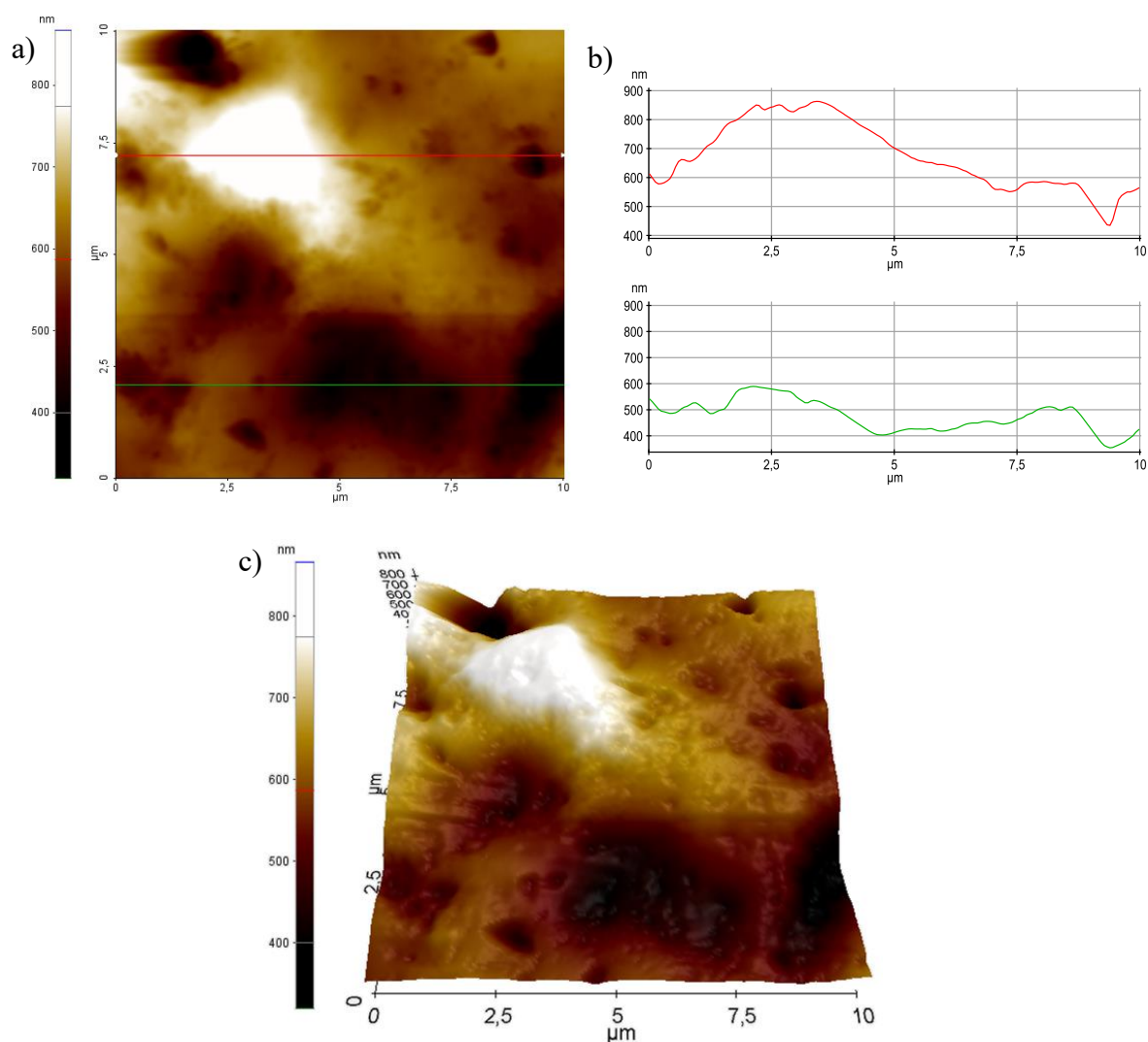


Figura 18 - AFM da amostra alíquota retirada em 6 minutos de processamento: (a) Perfil topográfico; (b) Perfis traçados sobre a amostra; (c) Topografia em 3D

As imagens de AFM para a alíquota retirada em 8 minutos são apresentadas na Figura 19. Nesta etapa foram adicionados os primeiros agentes de cura: enxofre e BMI. A morfologia

apresentada para esta alíquota é co-contínua. Os valores de rugosidade diminuíram em relação a alíquota retirada em 06 minutos de processamento.

Este comportamento é indicativo de que os domínios elastoméricos foram parcialmente vulcanizados, visto que menores valores de rugosidade são característicos dos TPVs, onde a diferença entre as alturas no perfil da amostra analisada é menor quando comparado a uma blenda ou a um TPE (alíquotas retiradas em 4 e 6 minutos).⁶⁸

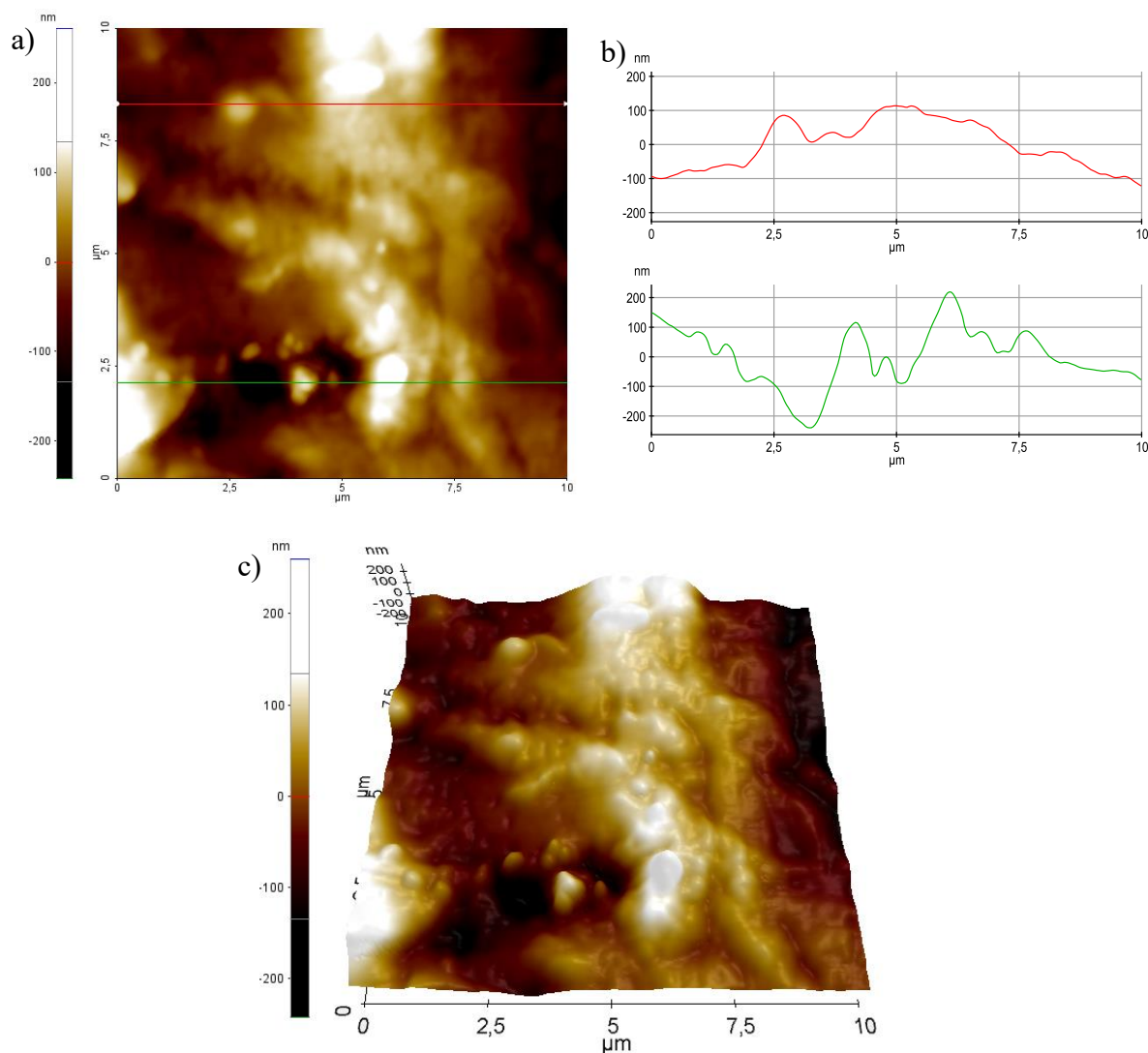


Figura 19 - AFM da amostra alíquota retirada em 8 minutos de processamento: (a) Perfil topográfico; (b) Perfis traçados sobre a amostra; (c) Topografia em 3D

A alíquota retirada em 10 minutos representa o TPV de PA/NBR em seu estado final, onde todos os agentes de cura foram adicionados e a mistura passou pelo cisalhamento necessário para que o processo de vulcanização dinâmica fosse eficiente. Esta alíquota apresenta uma morfologia mista, com regiões de fases co-contínuas e regiões de fase dispersa, apresentando domínios

elastoméricos vulcanizados como mostra a imagem de topografia apresentada na Figura 20. Esta morfologia está de acordo com que outros autores observaram em seus estudos.^{53,59,61,68,69,70}

Em relação aos valores de rugosidade, a adição de DCP 40 no sistema fez com que a amostra apresentasse menores diferenças de alturas entre toda a superfície analisada. Este comportamento é indicativo de que a vulcanização dinâmica foi satisfatória, aliado a redução do tamanho dos domínios elastoméricos e dispersão deles na matriz termoplástica, ocasionado pelo maior cisalhamento aplicado.

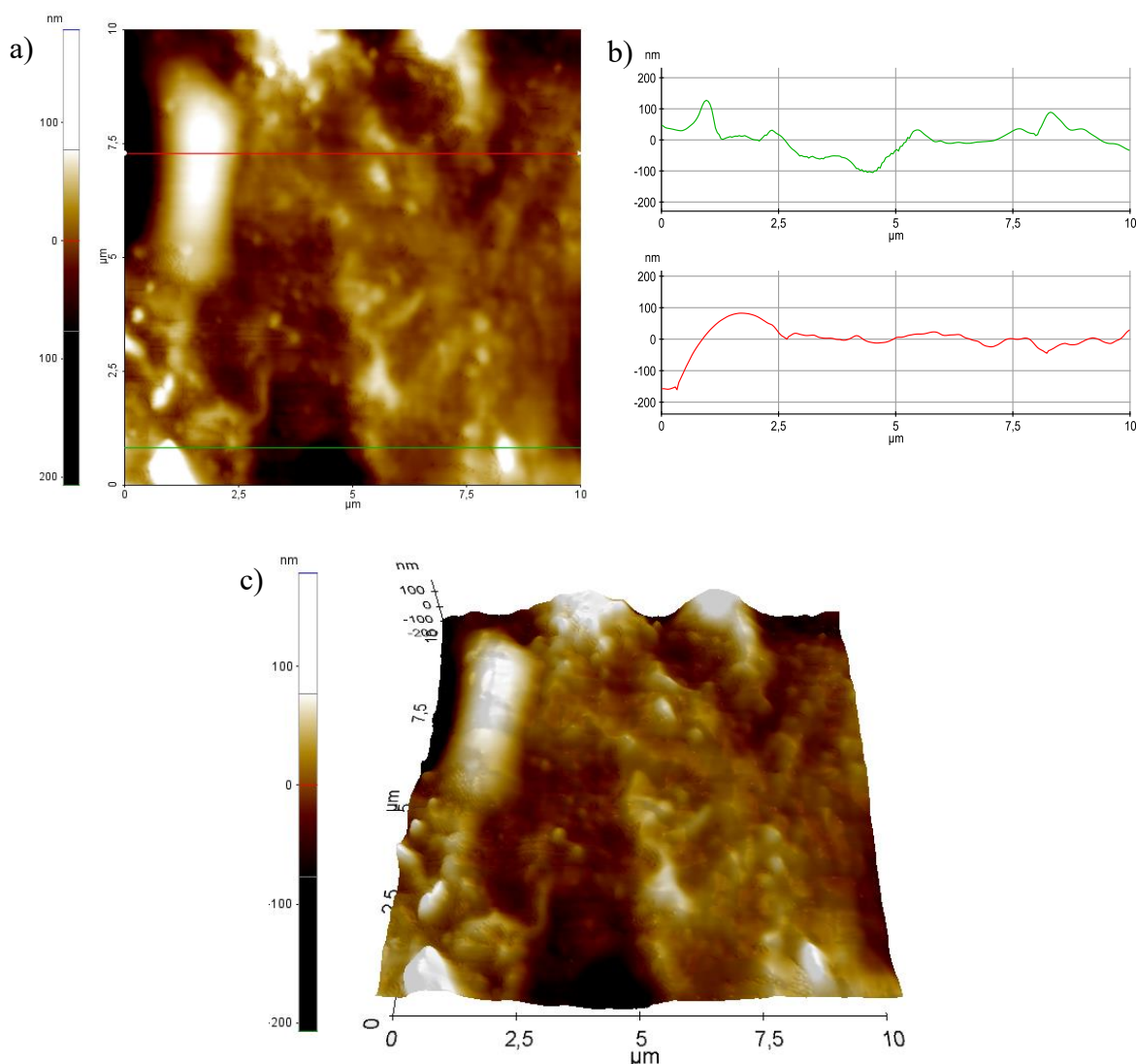


Figura 20 - AFM da amostra alíquota retirada em 10 minutos de processamento: (a) Perfil topográfico; (b) Perfis traçados sobre a amostra; (c) Topografia em 3D

Avaliando os valores de R_a , R_z e R_q , apresentados na Tabela 9, observa-se uma diminuição destes valores conforme a adição dos agentes de cura e maior tempo de mistura. A diminuição dos valores de R_a , R_z e R_q , entre as etapas de adição do BMI e enxofre e adição do DCP 40, indica

que durante o processo de mistura, os domínios elastoméricos tendem a se dispersar ao longo da matriz termoplástica.^{70,102}

5.1.3. Avaliação da influência do teor de acrilonitrila nas propriedades finais e morfologia dos TPVs de PA/NBR

Utilizando-se da formulação base dos TPVs, e com a velocidade dos rotores definida na etapa 5.1.1, foram preparadas formulações de TPVs de PA/NBR utilizando-se de 3 teores diferentes de acrilonitrila (33, 38 e 45%).

O objetivo desta avaliação é investigar a influência do teor de acrilonitrila na compatibilidade entre a fase termoplástica e a fase elastomérica, além do efeito do teor de acrilonitrila nas propriedades mecânicas e morfologia final destes TPVs. Também será investigado o efeito destes elastômeros na processabilidade destes TPVs em câmara de mistura, sendo este fator igualmente decisivo na escolha da melhor NBR para formulação destes TPVs de PA/NBR.

A evolução do torque de mistura em função do tempo de processamento para os TPVs de PA/NBR, variando o teor de acrilonitrila para cada NBR utilizado é apresentado na Figura 21. O torque final depende da viscosidade do fluido e da temperatura de mistura. Quanto maior o torque, maior a viscosidade da mistura.^{44,46,54,100}

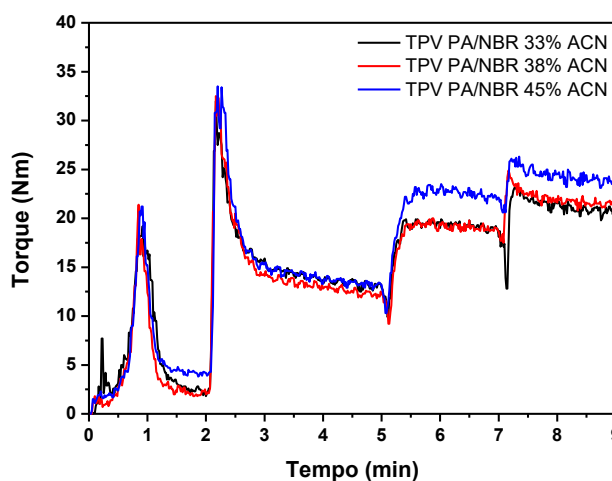


Figura 21 - Evolução do torque em função do tempo de mistura para os TPVs de PA/NBR, utilizando NBR com diferentes teores de acrilonitrila

Para esta série de TPVs, observa-se um aumento no torque de mistura para o TPV com NBR com 45% de acrilonitrila durante a adição dos agentes de cura e no torque final. Este maior torque apresentado para esta composição é função da NBR com 45% de acrilonitrila apresentar uma

viscosidade Mooney superior e maior temperatura de transição vítrea aos outros elastômeros utilizados.^{44,45}

Para determinação das propriedades mecânicas desta série, as amostras foram moldadas por compressão utilizando-se dos mesmos parâmetros de processo já definidos neste trabalho. Os valores médios dos módulos a 50 e 100% de deformação, bem como a tensão e a deformação na ruptura são apresentados na Tabela 10. As curvas tensão x deformação são apresentados na Figura 22.

Os melhores resultados nas propriedades mecânicas foram encontrados para o TPV preparado com a NBR com 38% de acrilonitrila. Este efeito pode estar associado com o estado físico da amostra NBR em pó, o que facilita a dispersão deste elastômero na matriz termoplástica, além desta amostra conter 12% de CaCO₃ na sua composição, fazendo com que esta carga além de evitar a reaglomeração das partículas de NBR antes do processamento, pode ter algum efeito de reforço que se manifesta nas propriedades, como constatado nos módulos e na tensão na ruptura destes TPVs.^{55,56,62}

Tabela 10 - Propriedades mecânicas dos TPVs de PA/NBR utilizando NBR com diferentes teores de ACN

Amostra	M50 (MPa)	M100 (MPa)	Tensão na Ruptura (MPa)	Alongamen to Máximo (%)	Dureza (Shore D)	DPC (%)
PA 6/6.6	-		55,7	248	75	100
Blenda PA/NBR	2,4	2,8	2,8	155	34	100
TPV PA/NBR 33% ACN	5,4	7,3	7,6	119	42	77
TPV PA/NBR 38% ACN	5,9	8,4	10,0	149	37	79
TPV PA/NBR 45% ACN	4,7	6,5	9,6	230	39	76
NBR Reticulada	0,6	0,9	4,3	644	16	33

Para efeito de comparação, o módulo a 50 e a 100% de deformação da NBR 38 é superior em 10 e 15%, respectivamente, quando comparado a NBR com 33% de acrilonitrila. A NBR com 45% de acrilonitrila também se destacou, apresentando os maiores valores no alongamento máximo, cerca de 70% superior a deformação encontrada para a blenda de PA/NBR. Este comportamento pode ser indicativo de uma melhor compatibilidade entre a fase poliamida e a NBR, em virtude do maior teor de acrilonitrila presente neste elastômero.⁵⁹ Ao comparar esta amostra com a NBR com 33% de acrilonitrila, os módulos obtidos para estes TPVs são inferiores. Um comparativo entre as propriedades, para facilitar o entendimento, é apresentado na Figura 23.

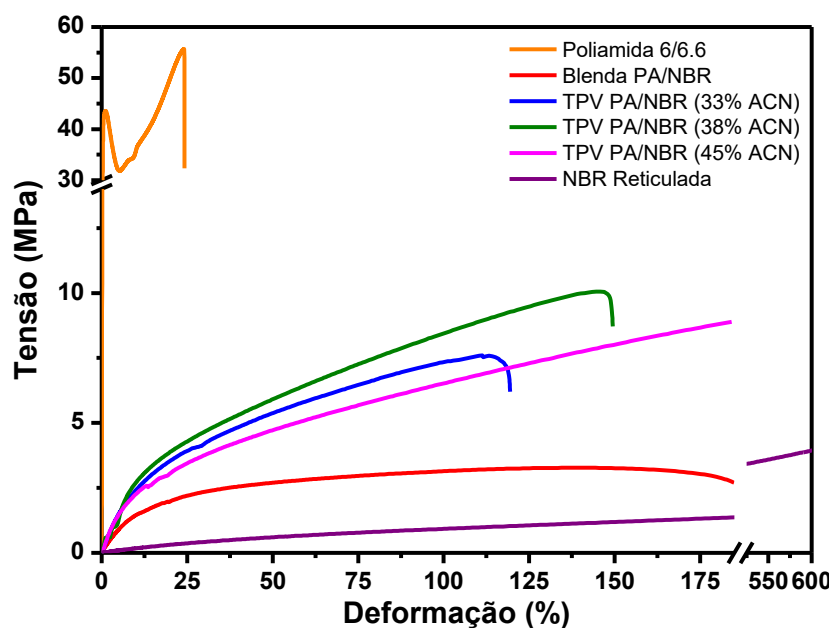


Figura 22 - Curvas tensão x deformação dos TPVs de PA/NBR utilizando NBR com diferentes teores de ACN

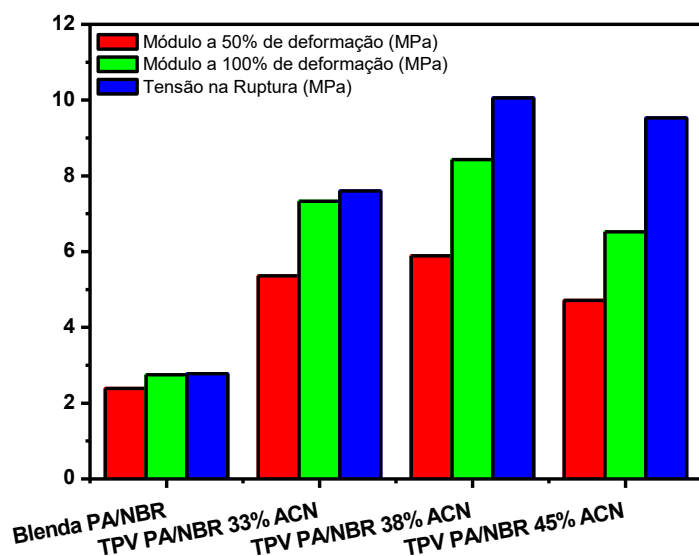


Figura 23 - Comparativo das propriedades mecânicas dos TPVs de PA/NBR preparados utilizando NBR com diferentes teores de ACN

O grau de inchamento para esta série de amostras é apresentado na Figura 24. Os valores estão muito próximos e praticamente, independentes do teor de acrilonitrila. Reffai e Naskar em seus estudos observaram uma redução no grau de inchamento com o aumento do teor de acrilonitrila. Entretanto, os autores mantiveram fixa a quantidade de agentes de cura para todas as composições, sem considerar o teor de acrilonitrila presente em cada HNBR estudada, o que deve ter resultado em maiores densidades de reticulação nas composições com maior teor de acrilonitrila. Neste trabalho, é um indicativo que o grau de cura é o mesmo.⁵⁹

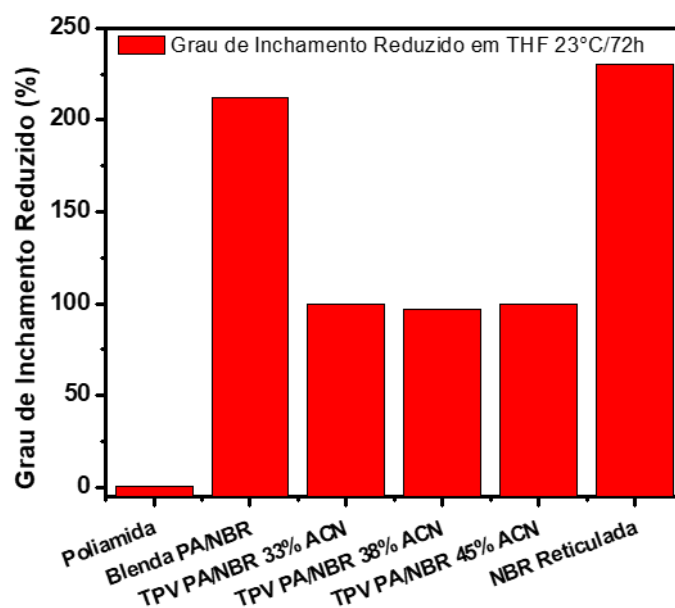


Figura 24 - Grau de inchamento em THF para os TPVs de PA/NBR utilizando NBR com diferentes teores de ACN

É importante esclarecer que o teor de agentes de cura adicionados na formulação dos TPVs de PA/NBR foi ajustado em função do percentual de butadieno presente em cada borracha nitrílica, para que cada composição recebesse a mesma quantidade de agentes de reticulação. Em outras palavras, a quantidade de agentes de reticulação adicionados foi calculada em função do teor de butadieno presente nos 60phr de NBR utilizados nas formulações dos TPVs.

A resistência a solventes polares e apolares foi determinada por medidas de inchamento. Novamente, independente do teor de acrilonitrila presente na NBR, os TPVs de PA/NBR apresentaram inchamento zero em óleo 20W50, garantindo a resistência destes materiais a este tipo de fluído. O inchamento em gasolina comum e etanol hidratado são apresentados na Figura 25.

Os resultados encontrados entre as amostras são muito próximos. Há uma tendência de queda nos valores de inchamento, tanto para gasolina comum, quanto para o etanol à medida que aumenta o teor de acrilonitrila na NBR. Há uma redução de 15% e de 9% no inchamento em gasolina comum e etanol hidratado, respectivamente, quando compara-se a NBR de 33% de acrilonitrila com NBR contendo 45% de acrilonitrila. Este resultado já era esperado visto que a resistência a solventes da borracha nitrílica aumenta conforme o teor de acrilonitrila presente. ^{36,47,59}

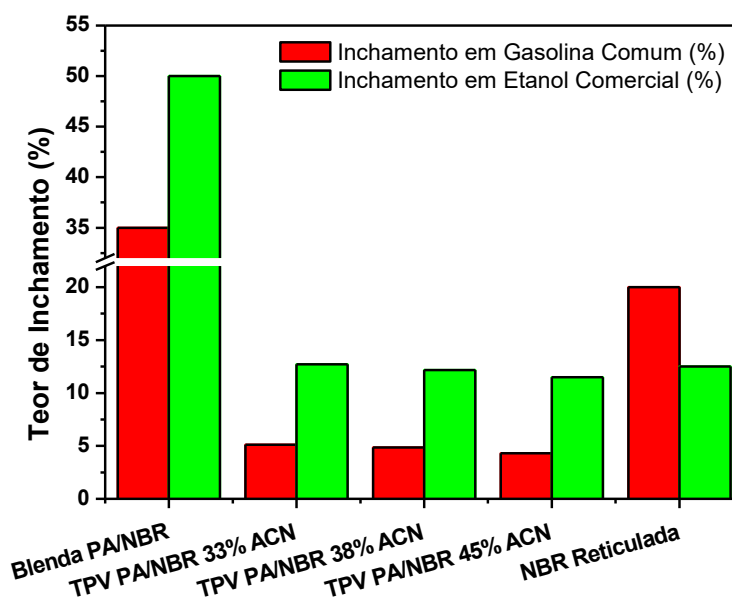


Figura 25 - Grau de inchamento para os TPVs de PA/NBR utilizando NBR com diferentes teores de ACN

A cristalinidade dos TPVs de PA/NBR com diferentes teores de acrilonitrila foi avaliada através de ensaios de DSC, e os resultados são apresentados na Figura 26 e na Tabela 11.

Tabela 11 - Temperaturas de transição vítrea, cristalização, fusão cristalina e grau de cristalinidade para os TPVs de PA/NBR preparados utilizando NBR com diferentes teores de ACN

Amostra	Tg (°C)	Tm1 (°C)	Tm2 (°C)	Tc (°C)	% Cristalinidade*
PA 6/6.6	50	182	191	148	21,0
TPV PA/NBR 33% ACN	-22	182	190	143	17,7
TPV PA/NBR 38% ACN	-14	184	192	151	19,9
TPV PA/NBR 45% ACN	-10	183	191	152	20,1
NBR Reticulada	-16				

* Cristalinidade reduzida ao teor de poliamida pura nas formulações dos TPVs

O grau de cristalinidade registrado foi reduzido ao teor de poliamida presente no TPV e é praticamente igual ao da poliamida pura, o que significa que a presença dos domínios da NBR na fase poliamida não impede a sua cristalização.

Em relação às temperaturas de transição da fase NBR nos TPVs, houve um aumento nas temperaturas de transição vítrea com o teor de acrilonitrila, o que já era esperado, visto que a acrilonitrila é mais rígida do que o butadieno. Quanto as temperaturas de fusão cristalina da fase poliamida nos TPVs, os valores obtidos estão muito próximos aos valores da poliamida pura. O TPV preparado com a NBR com 33% de acrilonitrila apresentou os menores valores para temperatura de cristalização, inclusive inferior a poliamida pura.⁵⁹

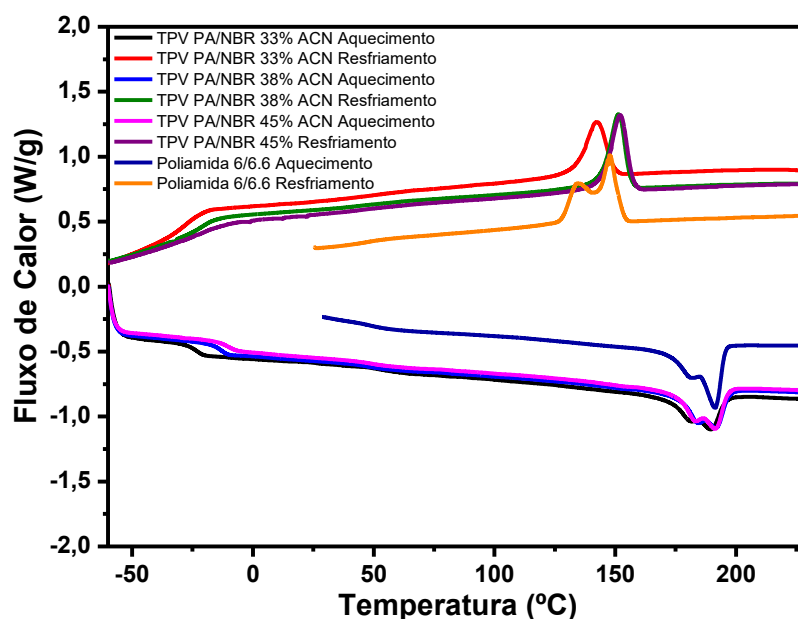


Figura 26 - Curvas de DSC para TPVs de PA/NBR preparados com NBR com diferentes teores de acrilonitrila

Ensaio termogravimétrico foram realizados com a finalidade de se avaliar a estabilidade térmica, resíduos e o teor de carga incorporado nos TPVs. Esse teor é calculado a partir do resíduo efetivo da amostra. Os termogramas para os TPVs são apresentados na Figura 27. Os valores nominais estão expressos na Tabela 12.

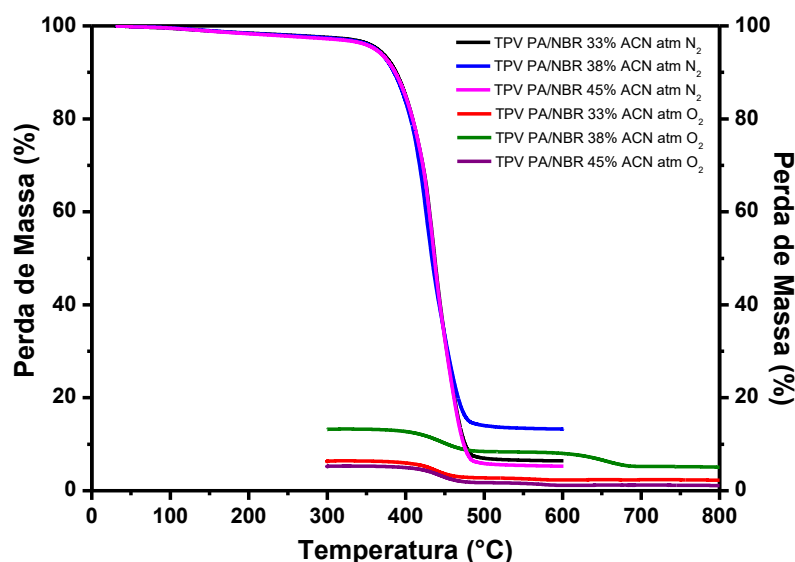


Figura 27 - Termograma dos TPVs de PA/NBR preparados com NBR com diferentes teores de acrilonitrila em atmosfera inerte e atmosfera oxidativa

A poliamida é um material higroscópico, onde antes de cada processamento deve-se fazer uma secagem do material por no mínimo 4 horas a 70°C ^{23,24,36}. A primeira perda de massa,

representada na Tabela 12 como voláteis refere-se ao teor de umidade presente em cada formulação dos TPVs de PA/NBR. O teor de umidade presente em cada formulação de TPV, independente da NBR utilizada foi o mesmo para as três composições.

A segunda perda de massa ocorre entre 300 e 550°C, sendo expresso na Tabela 12 como orgânicos. O TPV preparado com a NBR com 38% de acrilonitrila apresentou menor percentual de degradação de material orgânico quando comparado aos outros dois elastômeros devido a presença de carbonato de cálcio, um material inorgânico em sua formulação.

Os TPVs foram aquecidos até 600°C em atmosfera de N₂. Ao atingir 600°C, a amostra é resfriada até 300°C, a atmosfera inerte é trocada para atmosfera de O₂, e nesta atmosfera oxidativa a amostra é aquecida até 800°C. A troca de atmosfera faz-se necessário para determinação da quantidade de carbonato de cálcio que é decomposto em óxido de cálcio e CO₂ ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$).

Essa transição ocorre no intervalo de 550 a 600°C, dependendo da quantidade de material inorgânico na composição. A partir desta decomposição, por estequiometria, determina-se o teor de CaCO₃ efetivamente presente na amostra.

O TPV preparado com a NBR com 38% de acrilonitrila formou cerca de 4,9% de CaO e liberou cerca de 3,2% de O₂ durante a degradação do material em atmosfera oxidativa. Esta amostra em 800°C apresentou 5% de material inorgânico. Com base nestes resultados, a quantidade de CaCO₃ para esta amostra é de 7%. As demais composições apresentaram comportamento semelhante conforme resultados obtidos na análise termogravimétrica para estas amostras.

Tabela 12 - Resultados da análise termogravimétrica para os TPVs de PA/NBR preparados com NBR com diferentes teores de acrilonitrila em atmosfera inerte e atmosfera oxidativa

Amostra	Voláteis (%)	Orgânicos (%)	Mat. Deg. Atm O ₂ I (%)	Mat. Deg. Atm O ₂ II (%)	Inorgânicos (%)	CaCO ₃ (%)
TPV PA/NBR 33% ACN	2,8	91,1	4,1	-	2,3	-
TPV PA/NBR 38% ACN	2,6	84,2	4,9	3,2	5,1	7,0
TPV PA/NBR 45% ACN	2,8	92,0	4,1	-	1,1	-

As imagens de microscopia eletrônica de varredura para os TPVs de PA/NBR preparados com NBR com diferentes teores de acrilonitrila são apresentados na Figura 28. A amostra TPV

PA/NBR 33% (Figura 28a) apresentou regiões com domínios elastoméricos definidos e regiões com morfologia co-contínua. No caso do TPV PA/NBR com 45% de acrilonitrila (Figura 28c), pela imagem de microscopia, observa-se que a morfologia final não corresponde a uma morfologia típica de TPV, apresentando uma morfologia co-contínua, mesmo apresentando, teoricamente, uma maior compatibilidade entre a fase poliamida e a fase borracha nitrílica.⁶⁰⁻⁶²

Já o TPV PA/NBR com 38% de ACN (Figura 28b) foi a amostra que apresentou uma morfologia com domínios elastoméricos vulcanizados bem definidos, aproximadamente esféricos e dispersos homogeneamente na matriz termoplástica, quando comparado às demais amostras analisadas neste tópico. Os melhores resultados obtidos nas propriedades mecânicas para este TPV podem ser relacionados com esta morfologia mais bem definida em seu estado final de processamento. Este comportamento já foi verificado na literatura.^{51,54,59,60}

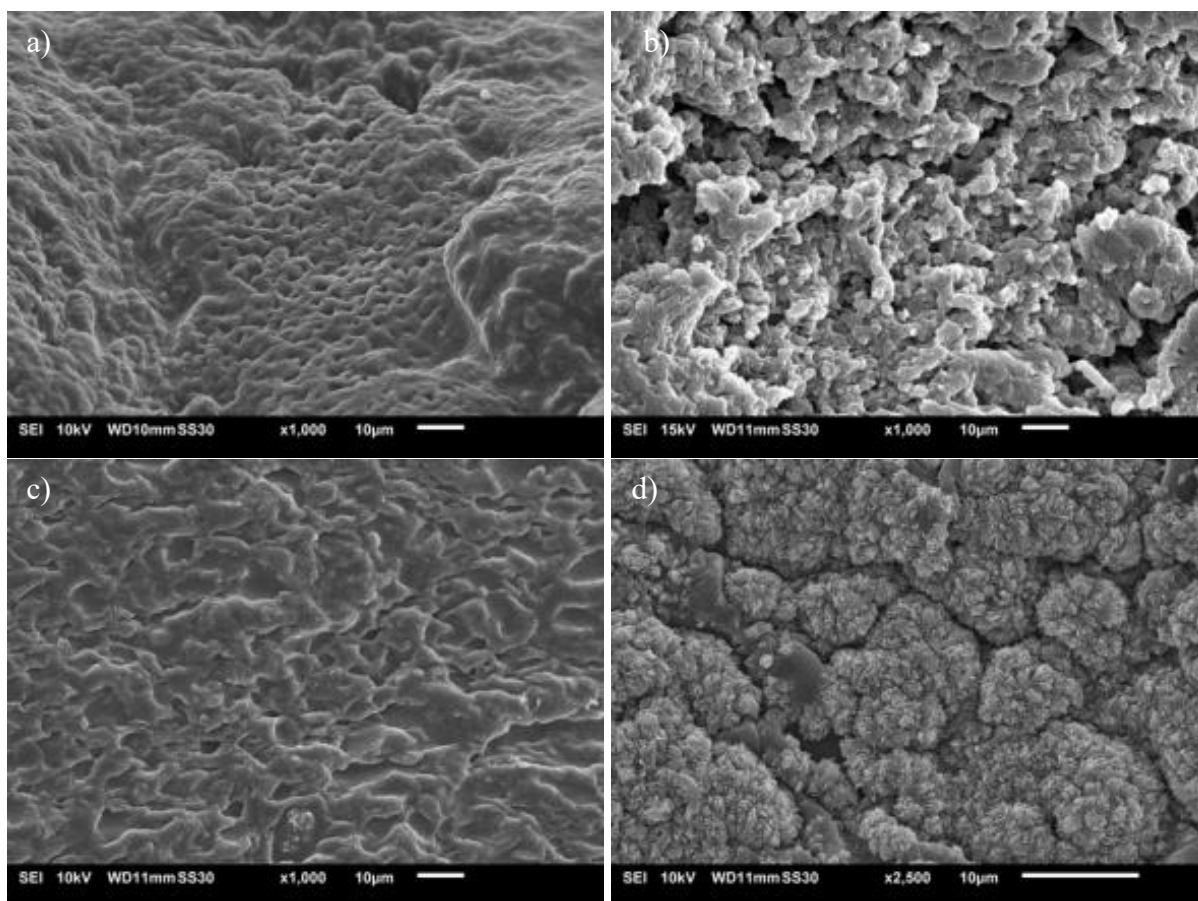


Figura 28 - Microscopias dos TPVs de PA/NBR preparados com NBR com diferentes teores de ACN: (a) 33% ACN; (b) 38% ACN; (c) 45% ACN; (d) Destaque dos cristais de CaCO_3 sobre os domínios elastoméricos para o TPV PA/NBR 38% ACN

O resultado desta morfologia também pode ser indicativo de um maior cisalhamento durante o processo de vulcanização dinâmica em câmara de mistura, devido à presença de CaCO_3 na formulação desta NBR, promovendo uma maior eficiência na transformação dos domínios

elastoméricos fortemente estirados pelo início do processo de vulcanização para domínios elastoméricos vulcanizados dinamicamente dispersos na matriz termoplástica. Mesmo com a preparação das amostras para microscopia pelo processo de extração da fase poliamida com ácido acético a 100°C, a Figura 28d mostra que o CaCO_3 tem maior afinidade à fase elastomérica, estando dispostos na superfície dos domínios elastoméricos. Este comportamento já foi observado por diferentes pesquisadores.⁸⁵⁻⁸⁸

O diâmetro médio dos domínios elastoméricos foi calculado utilizando-se do software ImageJ. Os histogramas são apresentados na Figura 29. O TPV preparado com NBR33 (Figura 29a) apresentou uma frequência de domínios elastoméricos com diâmetro entre 7 e 9 μm , enquanto que os TPVs preparados com NBR38 (Figura 29b) e NBR45 (Figura 29c) apresentaram tamanho médio dos domínios elastoméricos entre 6 e 8 μm . A amostra TPV PA/NBR 38% ACN apresenta uma distribuição mais heterogênea no tamanho dos domínios elastoméricos. Essa distribuição pode refletir nos resultados de propriedades mecânicas e na morfologia final destes TPVs.

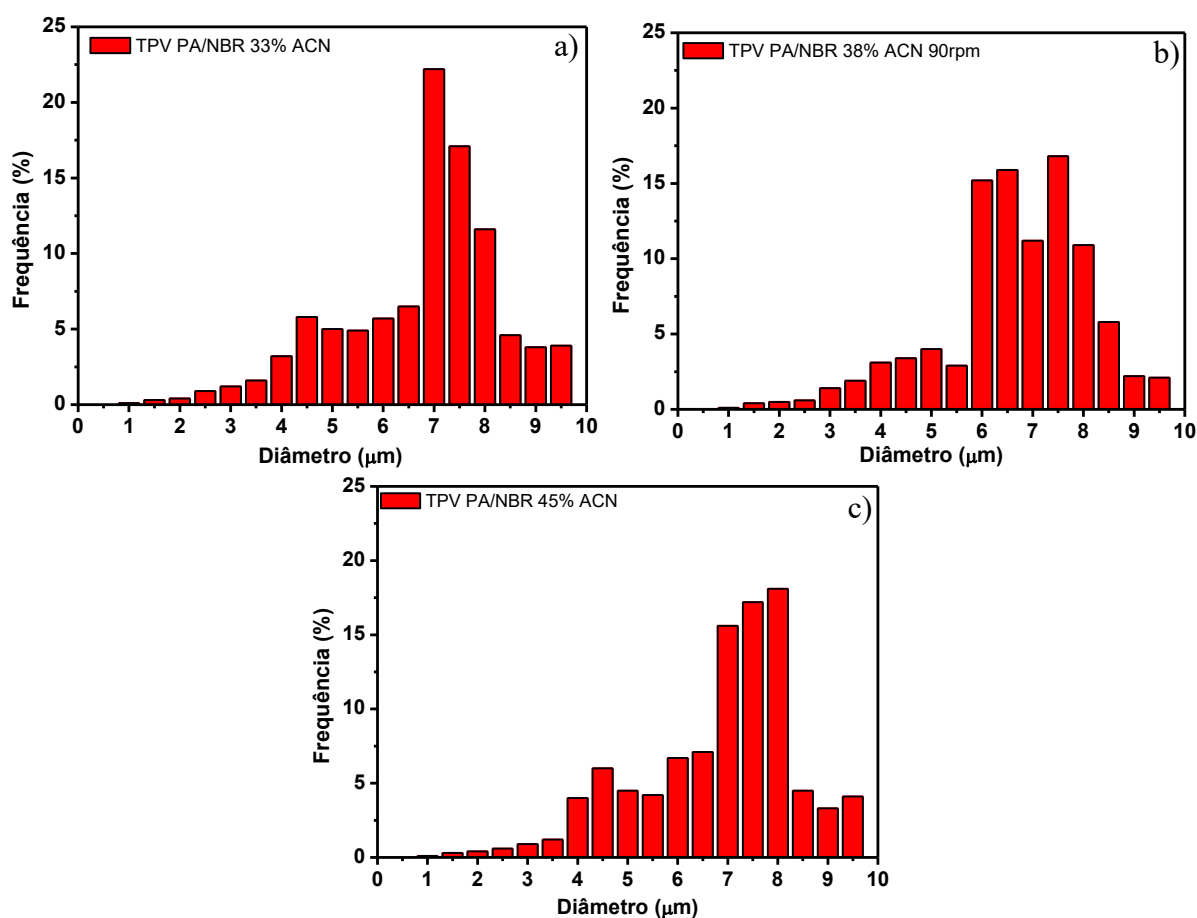


Figura 29 - Distribuição dos tamanho médio dos domínios da fase elastomérica para os TPV PA/NBR preparados com NBR com diferentes teores de ACN: (a) 33% ACN; (b) 38% ACN; (c) 45% ACN

Com base nos resultados apresentados neste tópico, tomando como base principalmente as propriedades mecânicas apresentadas para a escolha da NBR a ser utilizada ao longo desta tese, optou-se pela NBR com 38% de acrilonitrila, visto que este elastômero aliou as melhores propriedades mecânicas dos TPVs preparados com esta borracha, além de uma maior facilidade de incorporação da borracha durante o processamento, visto que esta amostra encontra-se na forma de pó e não na forma de fardo, como as outras NBR avaliadas.

5.1.4. Influência do número de ciclos de processamento na morfologia e propriedades finais dos TPVs

Como foi observado no primeiro tópico da discussão de resultados deste trabalho, os parâmetros de processamento têm efeito direto sobre a morfologia e nas propriedades dos TPVs de PA/NBR. Para este estudo, manteve-se a temperatura inicial de processamento em 195°C, a velocidade dos rotores em 90rpm no processamento de TPVs de PA/NBR com NBR com 38% de acrilonitrila.

O reprocessamento dos TPVs ocorreu da seguinte forma: primeiramente é preparado um TPV de PA/NBR nas condições ideais de processamento em câmara de mistura. Esta amostra é acondicionada em temperatura ambiente e umidade controlada por 48 horas, onde após este tempo, a amostra é novamente processada em câmara de mistura nas mesmas condições por 7 minutos. O TPV foi reprocessado em até três vezes. Para cada ciclo de reprocessamento, as amostras foram moldadas por compressão e caracterizadas utilizando-se dos procedimentos já descritos neste trabalho.

A evolução do torque em função do tempo de mistura é apresentada na Figura 30. Os perfis de torque para cada mistura são distintos entre si devido às características de cada amostra, onde os TPVs ao serem adicionados em câmara de mistura não apresentam um tamanho de partícula uniforme como para uma amostra peletizada ou moída, fazendo com que o tempo de adição dos TPVs em cada processamento sejam diferentes.

O TPV PA/NBR 1x apresentou o maior valor de torque final de mistura. O torque final de mistura encontrado para o segundo e terceiro processamento são similares. As propriedades mecânicas obtidas nos ensaios de tensão x deformação são apresentadas na Figura 31 e na Tabela 13.

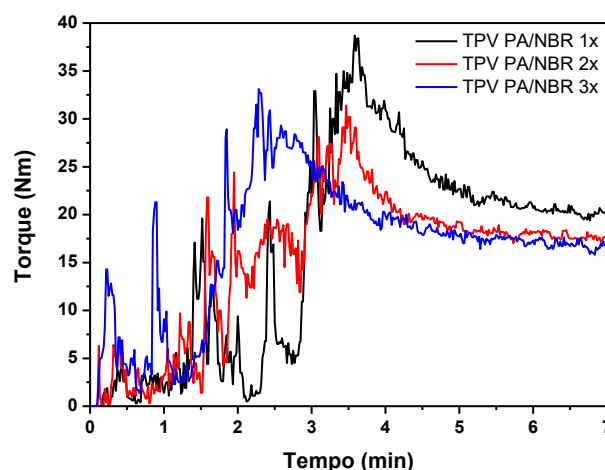


Figura 30 - Evolução do torque em função do tempo de mistura para os TPVs de PA/NBR submetidos a diferentes ciclos de processamento

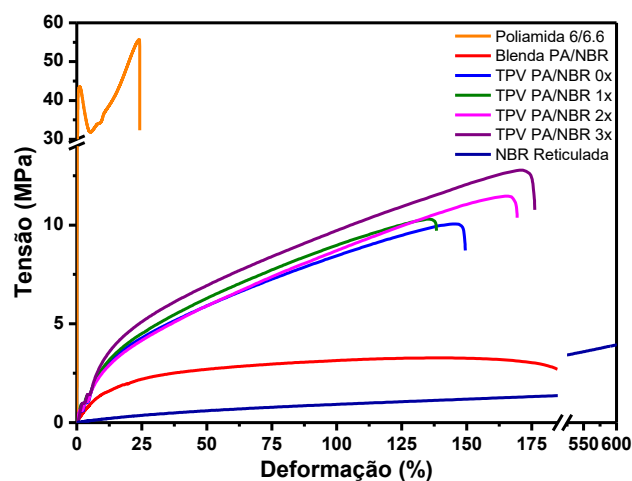


Figura 31 - Curvas Tensão deformação dose TPVs de PA/NBR com ciclos diferentes de processamento em câmara de mistura

O primeiro reproprocessamento do TPV de PA/NBR resultou em um aumento na ordem de 6% nos módulos a 50 e a 100% de deformação e um leve aumento de dois pontos na dureza. O segundo reproprocessamento resultou em propriedades muito semelhantes ao TPV de PA/NBR. Este comportamento pode ser indicativo de que este primeiro ciclo de processamento possa ter efeito direto na dispersão e diminuição do tamanho dos domínios elastoméricos.⁶⁹

Por fim, o último ciclo de reproprocessamento (3x) resultou em aumento de 15% nos módulos e na tensão na ruptura. O aumento na dureza para esta amostra pode ser indicativo de que o grau de reticulação desta amostra é maior do que os demais TPVs desta série. Este comportamento está de acordo com o que foi observado na literatura por diferentes autores^{45,54-59}. Um comparativo entre as propriedades é apresentado na Figura 32.

Tabela 13 - Propriedades mecânicas dos TPVs de PA/NBR preparados em diferentes ciclos de processamento

Amostra	M50 (MPa)	M100 (MPa)	Tensão na Ruptura (MPa)	Alongamento Máximo (%)	Dureza (Shore D)	DPC (%)
PA 6/6.6	-		55,7	24	75	100
Blenda PA/NBR	2,4	2,8	2,8	155	34	100
TPV PA/NBR 0x	5,9	8,4	10,1	149	37	79
TPV PA/NBR 1x	6,3	9,0	10,3	138	39	77
TPV PA/NBR 2x	5,9	8,7	11,5	169	41	81
TPV PA/NBR 3x	6,9	9,7	12,8	176	44	77
NBR Reticulada	0,6	0,9	4,3	644	16	33

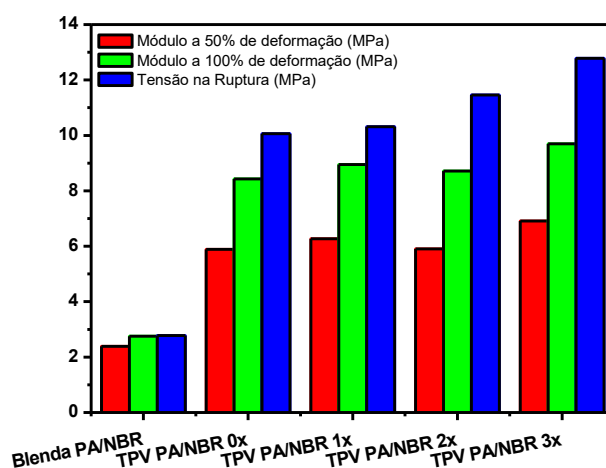


Figura 32 - Comparativo das propriedades mecânicas dos TPVs de PA/NBR preparados em diferentes ciclos de processamento

Os resultados do grau de inchamento em THF para estes TPVs estão expressos na Figura 33. Os valores de inchamento ficaram muito próximos para cada processamento (0x = 97%; 1x = 95%; 2x = 95%; 3x = 93%), destacando-se apenas o terceiro processamento que teve uma maior redução no grau de inchamento, indicando que este último ciclo de processamento pode ter resultado em um leve aumento na densidade de reticulação desta amostra, que foi observado também nos resultados de ensaios mecânicos. Reffai e Ning também observou que o reproprocessamento dos TPVs não tem efeito direto sobre a densidade de reticulação.^{59,69}

A resistência a solventes polares e apolares foram determinadas por medidas de inchamento. Os TPVs de PA/NBR desta série apresentaram inchamento zero em óleo 20W50, garantindo a resistência destes materiais a este tipo de fluido. O inchamento em gasolina comum e etanol

hidratado são apresentados na Figura 34. O grau de inchamento para estes TPVs em etanol hidratado e gasolina comum permaneceram iguais conforme cada ciclo de processamento.

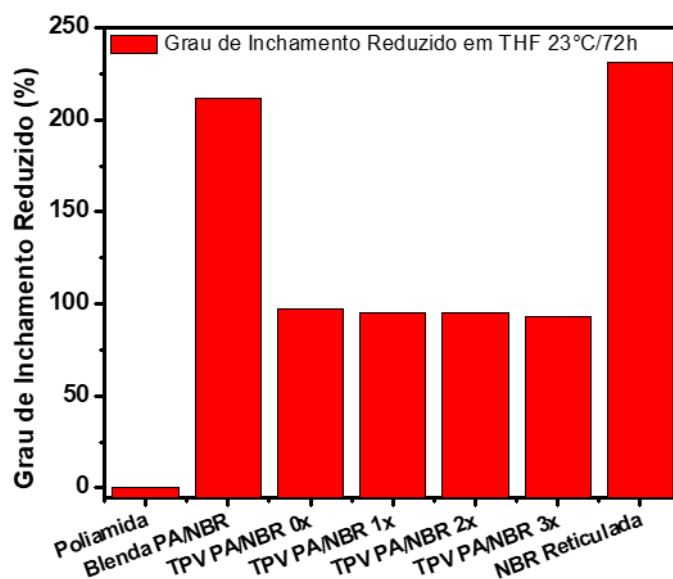


Figura 33 - Grau de inchamento para os TPVs de PA/NBR preparados em diferentes ciclos de processamento

O inchamento em gasolina comum para os TPVs de PA/NBR, independentemente do número de ciclos de processamento, está na faixa de 5% em massa e em etanol hidratado na faixa de 12%. Os valores encontrados neste inchamento seguem o mesmo comportamento que foi verificado nos estudos sobre a velocidade de processamento e teor de acrilonitrila nos TPVs de PA/NBR. Este comportamento é indicativo que os parâmetros de processamento não têm influência sobre a resistência a solventes dos TPVs de PA/NBR.

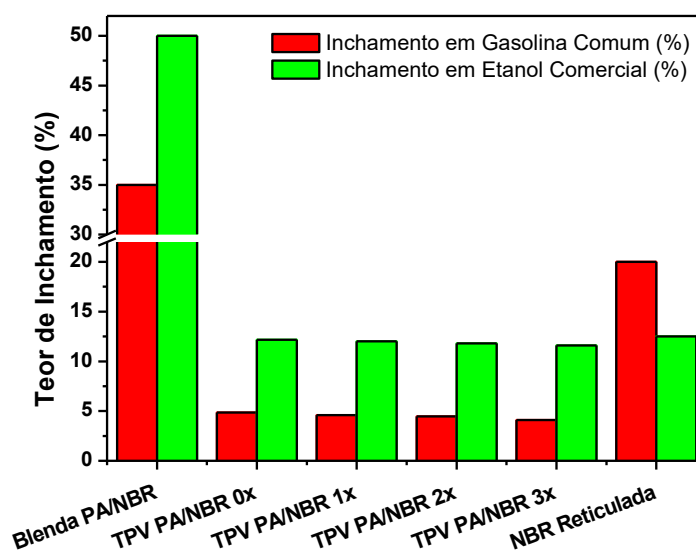


Figura 34 - Grau de inchamento para os TPVs de PA/NBR preparados em diferentes ciclos de processamento

A cristalinidade dos TPVs de PA/NBR preparados em diferentes ciclos de processamento foram avaliados através de ensaios de DSC, e os resultados são apresentados na Figura 35 e na Tabela 14.

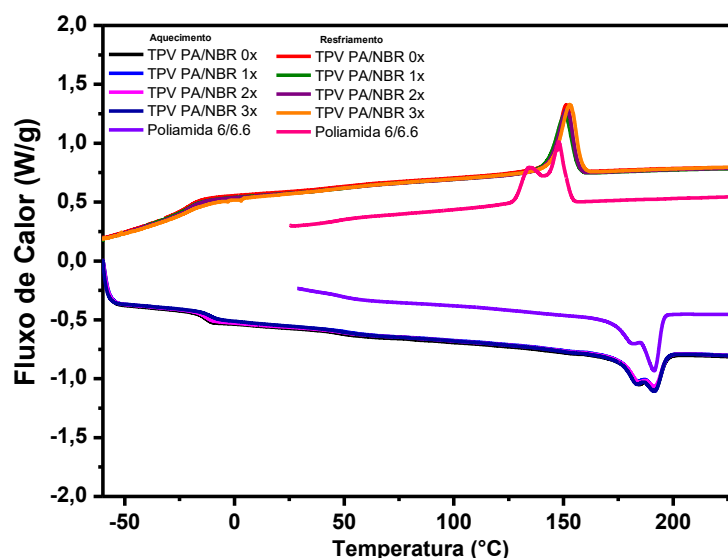


Figura 35 - Curvas de DSC para TPVs de PA/NBR preparados em diferentes ciclos de processamento

O grau de cristalinidade não se altera e repete os resultados encontrados nas amostras com diferentes teores de acrilonitrila. Igualando a cristalinidade conforme o teor de poliamida presente na formulação do TPV de PA/NBR, o grau de cristalinidade para as amostras 2x e 3x é praticamente o mesmo para a poliamida pura, como mostra a Tabela 14.

Tabela 14 - Temperaturas de transição vítrea, cristalização, fusão cristalina e grau de cristalinidade para os TPVs de PA/NBR preparados em diferentes ciclos de processamento

Amostra	Tg (°C)	Tm1 (°C)	Tm2 (°C)	Tc (°C)	% Cristalinidade
PA 6/6.6	50	182	191	148	21,0
TPV PA/NBR 0x	-14	184	192	151	19,9
TPV PA/NBR 1x	-14	184	192	150	19,3
TPV PA/NBR 2x	-13	185	191	151	20,9
TPV PA/NBR 3x	-12	184	191	153	20,6
NBR Reticulada	-16				

* Cristalinidade reduzida ao teor de poliamida pura nas formulações dos TPVs

Em relação às temperaturas de transição vítrea dos TPVs, houve um pequeno aumento nas temperaturas de transição vítrea conforme o número de ciclos de reprocessamento. Em relação as temperaturas de fusão cristalina e de cristalização, os valores estão próximos à poliamida pura. Os termogramas para estes TPVs são apresentados na Figura 36.

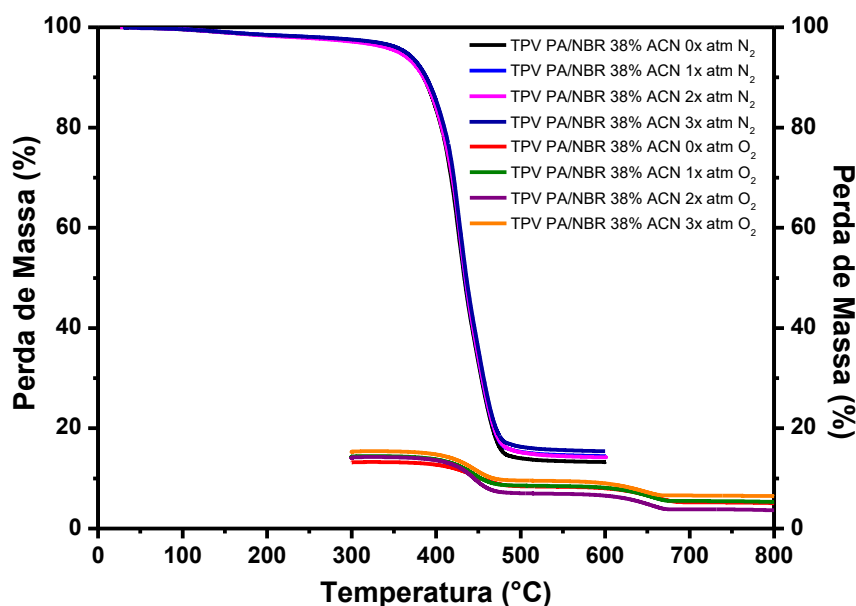


Figura 36 - Termograma dos TPVs de PA/NBR preparados com NBR em diferentes ciclos de processamento em atmosfera inerte e atmosfera oxidativa

As perdas de massa para estes TPVs estão expressas na Tabela 15. A perda de massa relativa aos voláteis, que ocorre em temperaturas de até 100°C permanece inalterada conforme cada ciclo de processamento. A segunda perda de massa refere-se a borracha nitrílica, representada por orgânicos, apresentou comportamento semelhante para todas as amostras. Por fim, ao se alterar a atmosfera de inerte para oxidativa, o teor efetivo de carbonato de cálcio permaneceu o mesmo para todas as amostras e a estabilidade térmica conforme os termogramas apresentados permaneceu inalterada conforme o número de ciclos de processamento.

Tabela 15 - Resultados da análise termogravimétrica para os TPVs de PA/NBR preparados com NBR em diferentes ciclos de processamento em atmosfera inerte e atmosfera oxidativa

Amostra	Voláteis (%)	Orgânicos (%)	Mat. Deg. Atm O ₂ I (%)	Mat. Deg. Atm O ₂ II (%)	Inorgânicos (%)	CaCO ₃ (%)
TPV PA/NBR 0x	2,6	84,2	4,9	3,2	5,1	7,0
TPV PA/NBR 1x	2,5	83,1	6,0	3,1	5,3	7,0
TPV PA/NBR 2x	2,7	83,0	7,4	3,2	3,7	7,0
TPV PA/NBR 3x	2,4	82,2	6,0	2,9	6,5	7,0

As imagens de microscopia eletrônica de varredura para os TPVs de PA/NBR preparados em diferentes ciclos de processamento são apresentados na Figura 37.

A amostra TPV PA/NBR 1x apresentou uma alteração na morfologia, onde na amostra 0x há uma predominância de domínios elastoméricos esféricos dispersos na matriz termoplástica, este

novo ciclo de processamento fez com que a morfologia para o TPV PA/NBR 1x apresentasse um predomínio na sua morfologia de fases de regiões co-contínuas, o que só pode ser explicado por uma reaglomeração dos domínios

A amostra TPV PA/NBR 2x apresentou uma redução no tamanho dos domínios elastoméricos vulcanizados, embora grande parte deles não apresentem a forma esférica como é desejado quando se avalia a morfologia de TPVs.

O terceiro e último ciclo de processamento nos TPVs de PA/NBR resultou em uma morfologia final bem definida, onde verifica-se a presença de domínios esféricos elastoméricos dispersos e uma redução no tamanho médio destes domínios quando comparados a amostra 0x. Esta morfologia apresentada pode estar diretamente relacionada com os melhores resultados obtidos para esta amostra nas propriedades mecânicas avaliadas.

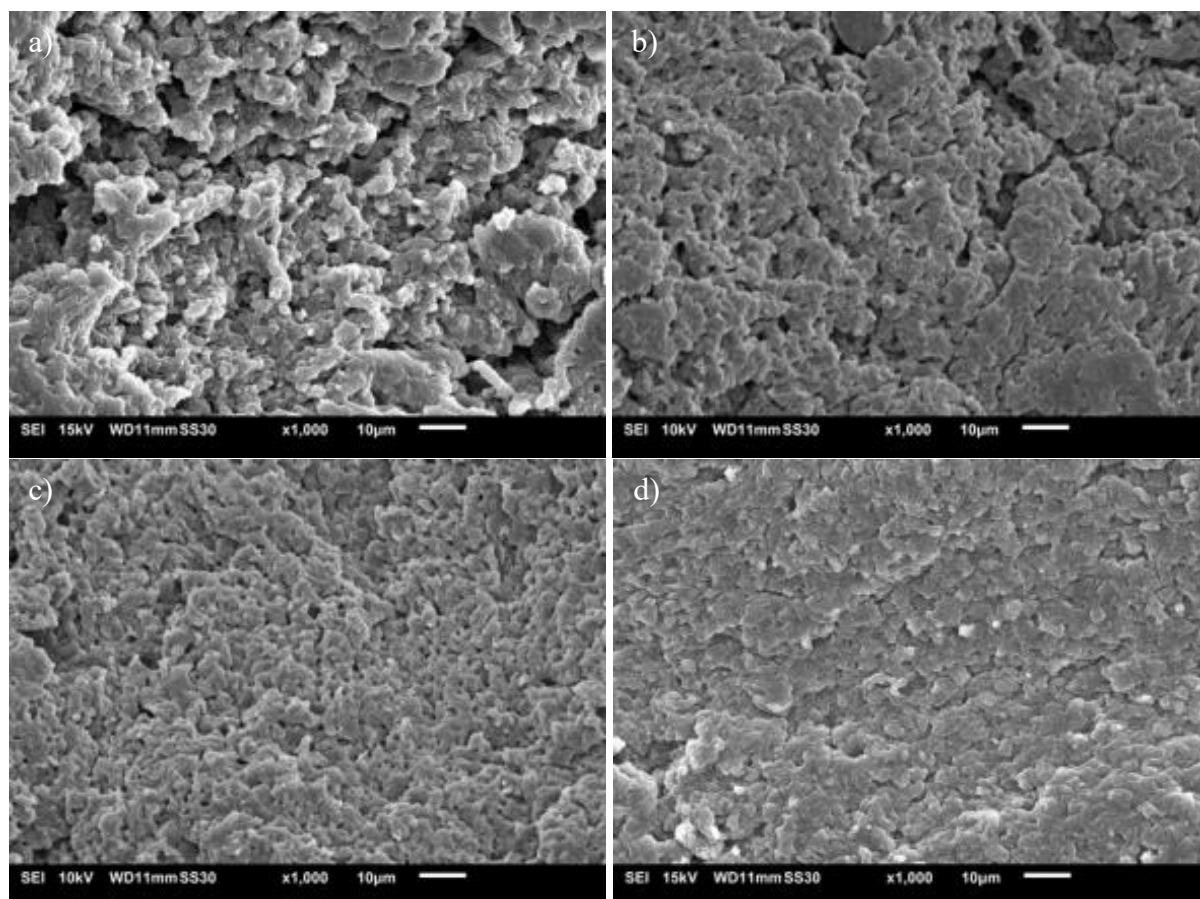


Figura 37 - Microscopias dos TPVs de PA/NBR preparados em diferentes ciclos de processamento: (a) 0x; (b) 1x; (c) 2x; (d) 3x

O tamanho médio dos domínios elastoméricos foi mensurado com o auxílio do software ImageJ. Os histogramas são apresentados na Figura 38. Para as quatro amostras avaliadas, observa-se uma frequência maior de tamanho médio dos domínios elastoméricos entre 6 e 8 μm .

Embora a frequência e a distribuição de mais de 70% dos domínios elastoméricos identificados e quantificados com auxílio do software ImageJ se apresentem no intervalo entre seis e oito microns, observa-se uma tendência de deslocamento da frequência de aparição destes domínios para tamanhos inferiores, conforme o número de ciclos de processamento em que estes TPVs foram submetidos. Essa tendência de redução do tamanho médio dos domínios elastoméricos, associada à morfologia apresentada nas imagens de MEV, são indicativos de que o reprocessamento tem ação direta no tamanho destes domínios, como também fora observado por outros autores.^{39,46,47,50,51,53,101}

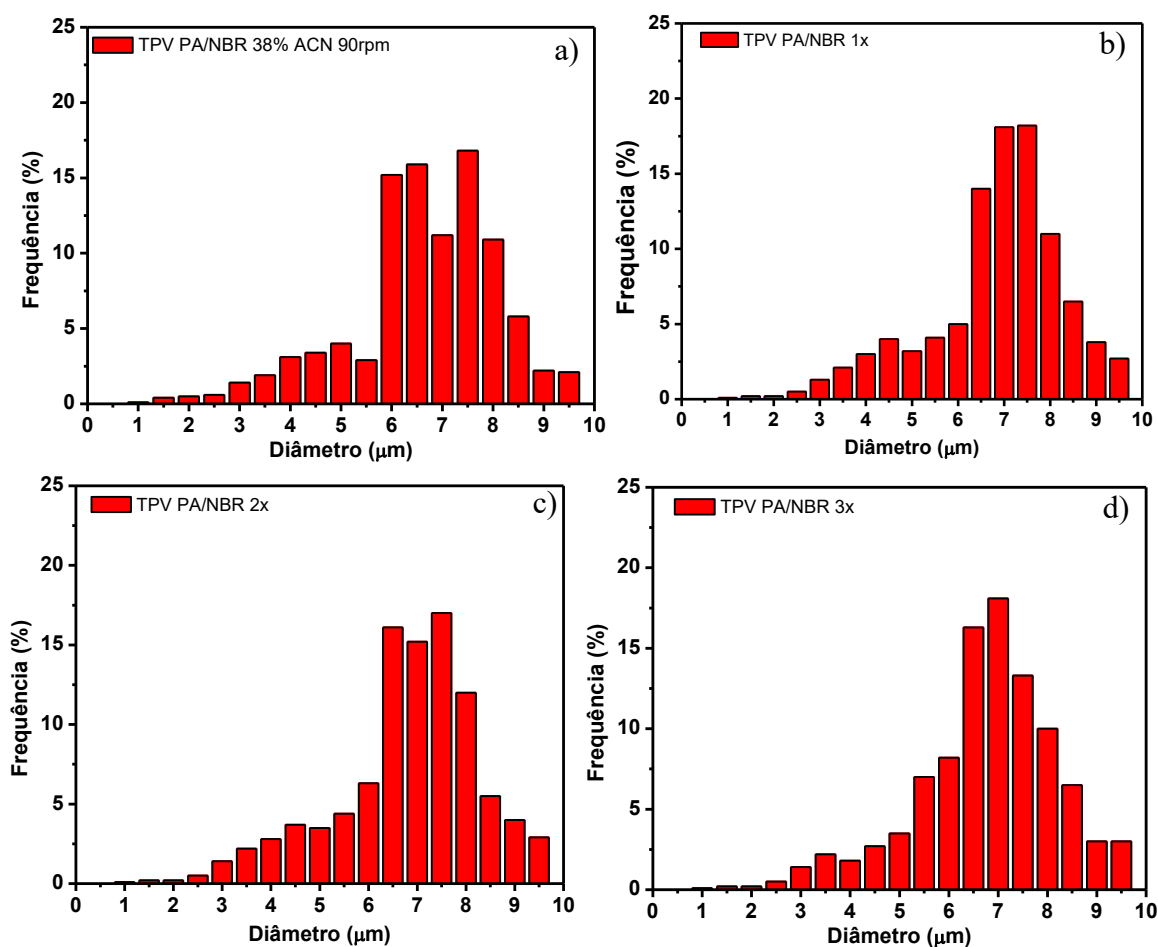


Figura 38 - Distribuição dos diâmetros dos domínios da fase elastomérica dos TPVs de PA/NBR preparados em diferentes ciclos de processamento: (a) 0x; (b) 1x; (c) 2x; (d) 3x

Neste tópico, observou-se a ação direta do cisalhamento sobre as propriedades finais e morfologia dos TPVs de PA/NBR vulcanizados dinamicamente com o sistema de cura misto, baseado em enxofre, bismaleimida e peróxido de dicumila.

O fato de as propriedades mecânicas permanecerem idênticas ou superiores, além da resistência a solventes ter permanecido inalterada, conforme o número de ciclos de processamento aplicados a estes TPVs, concede a este material a característica de reciclabilidade, sendo esta uma

grande vantagem, podendo-se reaproveitar dos rejeitos dos processos de transformação para produção de novos produtos, além da reciclagem de produtos acabados evitando a destinação destes materiais em aterros sanitários. Estes fatores quando aplicados a uma produção em grande escala deste TPV, o processo de produção se tornará bastante atrativo tecnicamente e economicamente.

Desta forma, a partir dos melhores resultados e condições de processo descritas nos tópicos anteriores deste texto, foi avaliado duas rotas para processamento destes TPVs em extrusora, e posterior moldagem destes por injeção para se ter um comparativo direto com os mesmos materiais preparados em câmara de mistura.

5.1.5. Formulação de TPVs de PA/NBR em extrusora

Os TPVs foram processados em extrusora, monorosca e dupla rosca, em duas formas diferentes:

A primeira rota de processamento envolve a adição dos polímeros base e agentes de cura diretamente em extrusora dupla rosca, onde a vulcanização dinâmica ocorrerá dentro do canhão da extrusora, com velocidade da rosca entre 80 e 150 rpm e perfil de temperatura entre 205 e 220°C (funil-matriz) e temperatura do molde de 80°C.

A segunda rota de processamento envolve a fabricação dos TPVs com vulcanização dinâmica em câmara de mistura, em seguida as amostras são congeladas em ultra freezer a -50°C por durante 24h para posterior granulação em moinho de facas. O material moído é alimentado à extrusora monorosca para melhoria da homogeneização e posterior peletização para injeção de corpos de prova.

Não foi possível obter TPVs de PA/NBR utilizando a primeira rota de processamento. Foi montado um perfil de rosca, apresentado na Figura 39, com a maioria de elementos de transporte e mesmo assim, na etapa de adição dos curativos, a viscosidade dos TPVs dentro do canhão da extrusora sobe ao ponto de atingir o torque máximo do equipamento, impedindo que o material chegasse a sair pela matriz.

O processamento da poliamida pura e de uma amostra comercial de TPV da ExxonMobil, grade Geolast™ 701-70, no perfil de rosca proposto foi satisfatório, chegando respectivamente a 35 e 65% do torque máximo do equipamento durante a extrusão. Cabe salientar que a maior facilidade do processamento da amostra de TPV comercial se dá ao fato desta já ter passado pelo processo de vulcanização dinâmica, não ocorrendo nenhuma reação química dentro do canhão da

Deste modo, os TPVs apresentados neste tópico foram preparados a partir da segunda rota de processamento. A amostra peletizada foi moldada por injeção utilizando perfil de temperaturas entre 205 e 220°C (funil-bico) e temperatura do molde de 80°C.

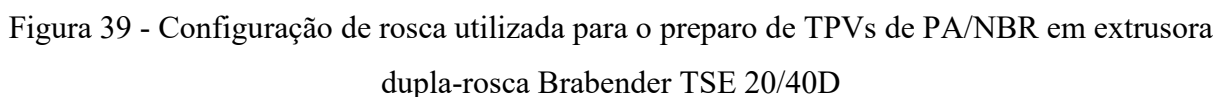


Tabela 16 - Propriedades mecânicas dos TPVs de PA/NBR preparados por extrusão

73

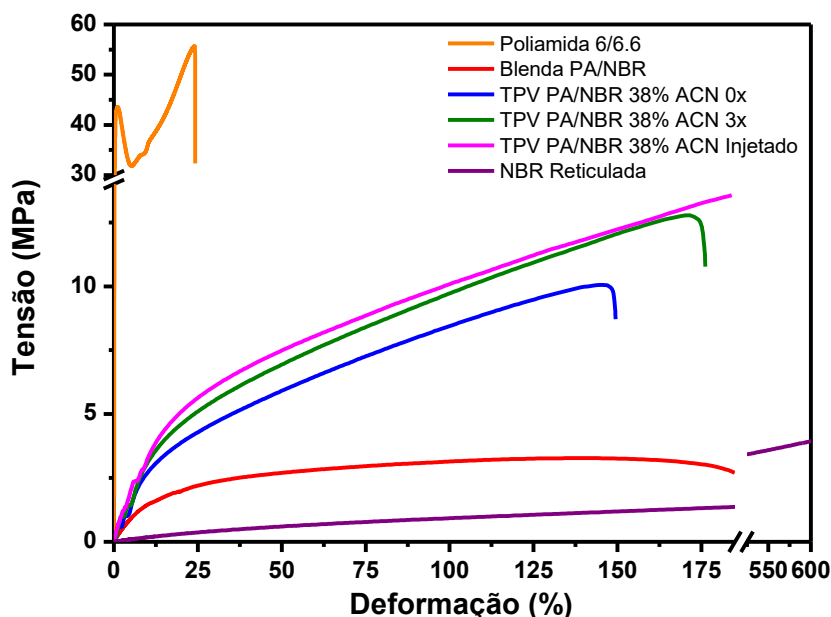


Figura 40 - Curvas tensão x deformação dos TPVs de PA/NBR preparados por extrusão e moldados por injeção

O processo de extrusão para os TPVs de PA/NBR preparados com NBR com 38% de acrilonitrila apresentaram os melhores resultados nas propriedades mecânicas. O aumento nos módulos a 50 e a 100% de deformação em comparação ao TPV de mesma composição preparado em câmara de mistura é de 26 e 20% respectivamente, além de aumento de 15% na tensão na ruptura e de mais de 80% na deformação máxima. Um comparativo das propriedades é apresentado na Figura 41.

Os processos de extrusão e injeção tiveram efeito considerável nas propriedades mecânicas para os TPVs de PA/NBR com 38% de acrilonitrila. Quando os TPVs são preparados em extrusora, eles são processados sob condições de cisalhamento elevados, gerando aumento da temperatura da massa, fazendo com que a dissipação viscosa tenha importância significativa no processo de vulcanização dinâmica. Essa ação do cisalhamento tem influência direta na dispersão dos domínios elastoméricos na matriz termoplástica⁵¹⁻⁵³.

O tempo de residência dos TPVs dentro do canhão da extrusora é outro parâmetro diretamente relacionado às propriedades finais do material. No caso da preparação de TPVs de PA/NBR por extrusão, o tempo de residência deve ser curto, para evitar o início dos processos de degradação térmica da borracha nitrílica sob efeito de temperatura e cisalhamento. O tempo de residência para extrusão do TPV de PA/NBR foi de 1 minuto e 30 segundos em uma extrusora com $L/D = 40$.

O processo de injeção de corpos de prova também contribuiu com o aumento das propriedades, visto que quando uma amostra é injetada, ela sofre orientação no sentido de injeção

e de fluxo do fundido no interior da cavidade do molde. Essa orientação e a compactação da amostra em molde fechado resultou em melhoria das propriedades mecânicas⁵². Para confirmar o efeito da extrusão e injeção sobre as propriedades, faz-se necessário a avaliação morfológica destas amostras.

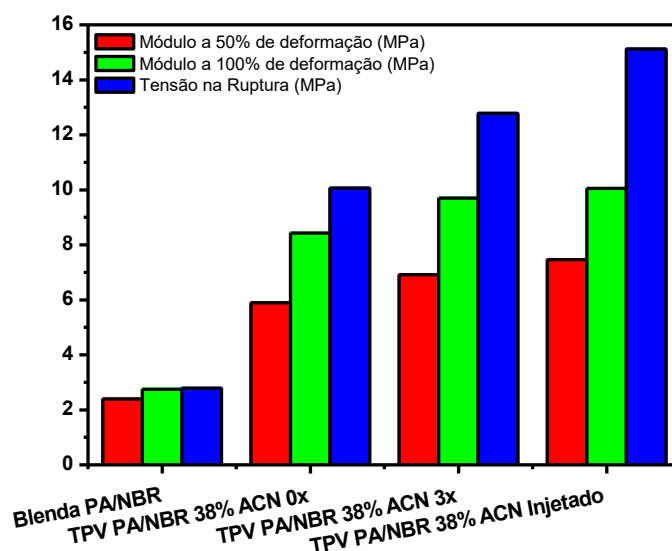


Figura 41 - Comparativo das propriedades de TPVs de PA/NBR preparados com NBR com 38% de ACN em câmara de mistura e por extrusão

O processo de extrusão dos TPVs não influenciou o grau de inchamento em THF, tão pouco a resistência a solventes como gasolina comum, álcool comercial, obtendo-se os mesmos valores encontrados para os TPVs de PA/NBR preparados em câmara de mistura. O material continuou inerte ao óleo 20W50, sendo indicativo que o inchamento e a resistência a solventes são propriedades que dependem dos polímeros que constituem os TPVs e do grau de reticulação da fase elastomérica.

A resistência a solventes polares e apolares foi determinada por medidas de inchamento. Novamente, todos os TPVs de PA/NBR analisados nesta série, o grau de inchamento em óleo 20W50 foi igual a zero, garantindo a resistência destes materiais a este tipo de fluido.

A cristalinidade e as temperaturas de transição dos TPVs de PA/NBR preparados em câmara de mistura e por extrusão, utilizando NBR com 38% de acrilonitrila, foram avaliados através de ensaios de DSC, e os resultados são apresentados na Figura 42 e na Tabela 17.

O TPVs de PA/NBR 38% ACN preparado em extrusora apresentaram um deslocamento nas temperaturas de cristalização e fusão cristalina para temperaturas mais elevadas, indicando que o processo de extrusão teve influência na cristalização da fase poliamida.^{24,51} O grau de cristalinidade encontrado para esta amostra é 4% superior ao grau de cristalinidade da poliamida

pura. Em relação as temperaturas de transição vítrea, não se observa diferenças significativas entre as amostras analisadas.

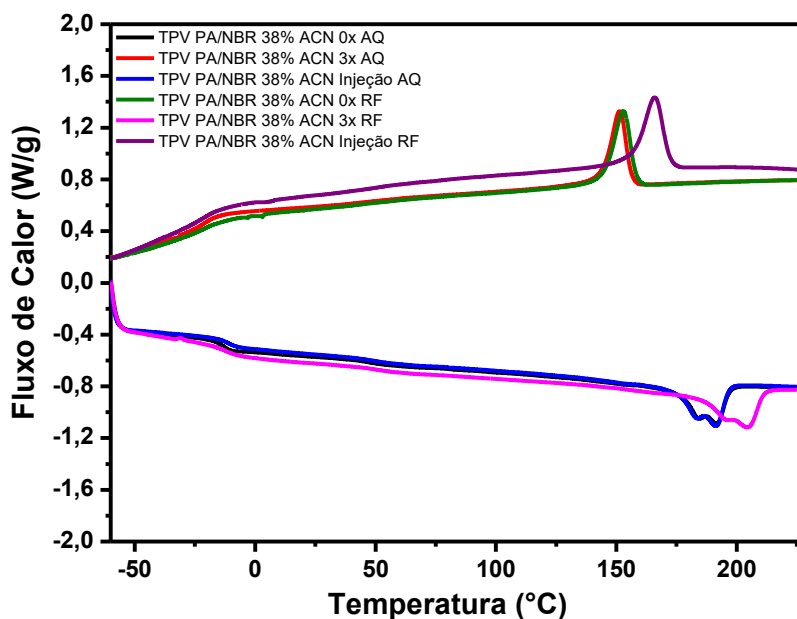


Figura 42 - Curvas de DSC para TPVs de PA/NBR preparados em câmara de mistura e em extrusora utilizando NBR com 38% de acrilonitrila

Tabela 17 - Temperaturas de transição vítrea, cristalização, fusão cristalina e grau de cristalinidade para os TPVs de PA/NBR preparados em câmara de mistura e em extrusora utilizando NBR com 38% de acrilonitrila

Amostra	T _g (°C)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	T _c (°C)	% Cristalinidade
TPV PA/NBR 38% ACN 0x	-14	184	192	151	19,9
TPV PA/NBR 38% ACN 3x	-12	184	191	153	20,6
TPV PA/NBR 38% ACN Injeção	-12	198	204	166	25,1

A análise termogravimétrica para esta série de TPVs teve por objetivo a avaliação do efeito do processamento em extrusora sobre a estabilidade térmica dos TPVs. Os termogramas estão apresentados na Figura 43 e os valores nominais para perda de massa estão expressos na Tabela 18.

Observa-se que mesmo tendo um ganho significativo nas temperaturas de fusão cristalina e cristalização para os TPVs preparados por extrusão, a estabilidade térmica destes materiais continuou inalterada, apresentando o mesmo comportamento apresentado para as amostras preparadas em câmara de mistura.

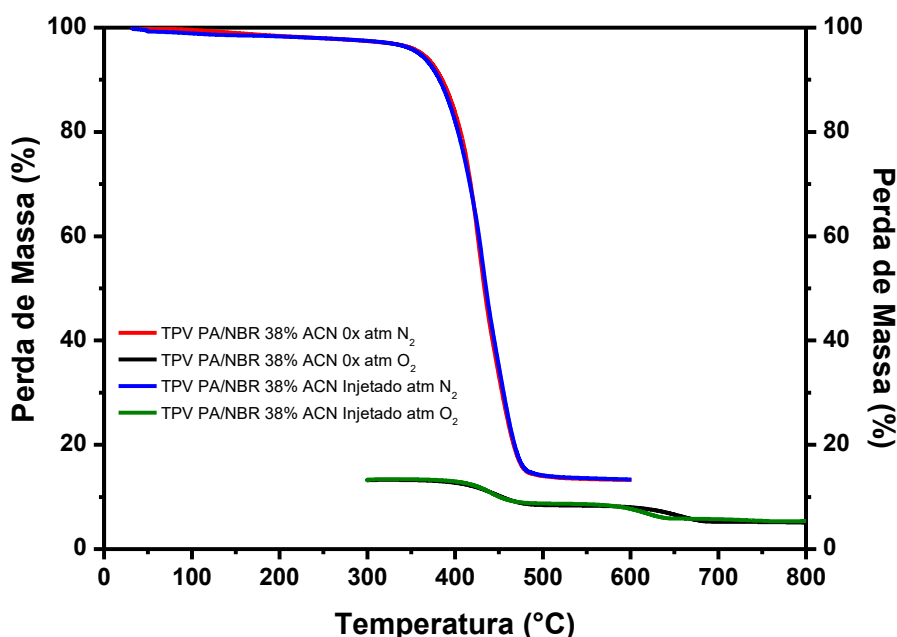


Figura 43 - Termograma dos TPVs de PA/NBR preparados com NBR em câmara de mistura e em extrusora, avaliados em atmosfera inerte e atmosfera oxidativa

As perdas de massa relativa a voláteis, fração de material orgânico, inorgânico e a quantidade de carbonato de cálcio efetivamente ligado à borracha nitrílica também não sofreram efeito da extrusão.

Tabela 18 - Resultados da análise termogravimétrica para os TPVs de PA/NBR preparados com NBR em câmara de mistura e em extrusora, avaliados em atmosfera inerte e atmosfera oxidativa

Amostra	Voláteis (%)	Orgânicos (%)	Mat. Deg. Atm O ₂ I (%)	Mat. Deg. Atm O ₂ II (%)	Inorgânicos (%)	CaCO ₃ (%)
TPV PA/NBR 38% ACN 0x	2,6	84,2	4,9	3,2	5,1	7,0
TPV PA/NBR 38% ACN Injeção	2,5	84,2	4,7	3,2	5,4	7,0

As imagens de microscopia eletrônica de varredura para os TPVs de PA/NBR 38% ACN preparados em câmara de misturas e por extrusão são apresentados na Figura 44.

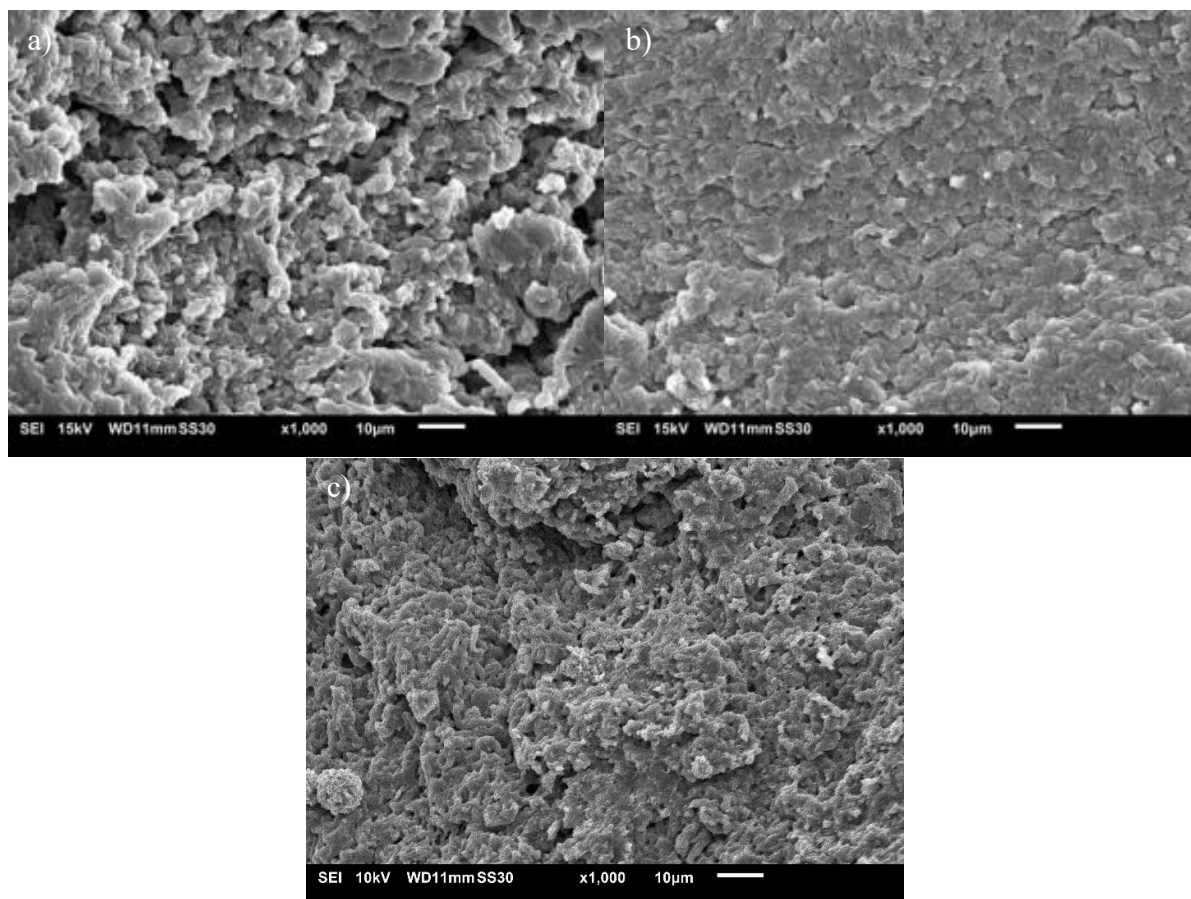


Figura 44 - Microscopias dos TPVs de PA/NBR preparados em diferentes métodos de processamento: (a) 0x; (b) 3x; (c) Injetado

A amostra TPV PA/NBR 38% ACN preparada por extrusão, apresentou uma redução no tamanho médio dos domínios elastoméricos dispersos na matriz termoplástica quando comparados ao mesmo TPV preparado em câmara de mistura. Este resultado é um indicativo que o cisalhamento provocado ao passar o material pela extrusora faz com que a morfologia final do TPV seja alterada.

O tamanho médio dos domínios elastoméricos foi mensurado com o auxílio do software ImageJ. Os histogramas são apresentados na Figura 45. A frequência média dos domínios elastoméricos para as três amostras está no intervalo entre 6 e 8 μm . O TPV de PA/NBR 38% ACN, preparado por extrusão, apresentou um deslocamento da frequência dos domínios elastoméricos para tamanhos inferiores, tendo a maior frequência de domínios com tamanho de 6 μm . Esta distribuição está de acordo com a morfologia apresentada por MEV e são indicativos de que o cisalhamento atua no tamanho final dos domínios elastoméricos vulcanizados dinamicamente, estando de acordo com a literatura.^{39,46,47,50,51,53,101}

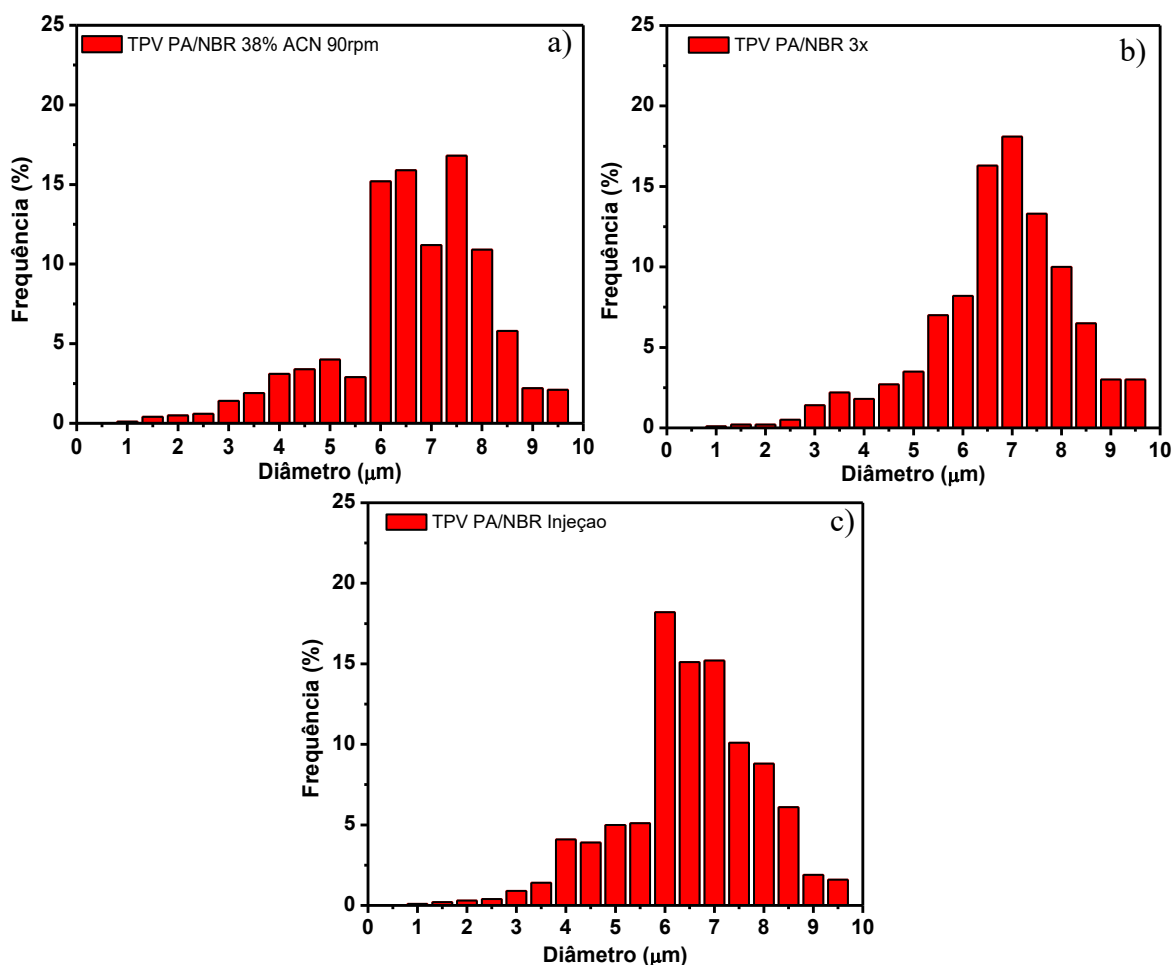
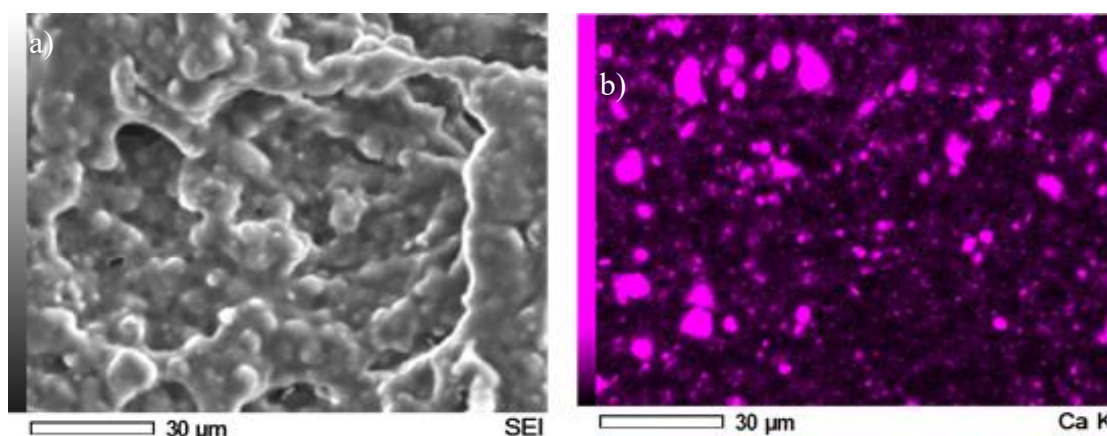


Figura 45 - Distribuição dos diâmetros dos domínios da fase elastomérica dos TPVs de PA/NBR preparados em diferentes métodos de processamento: (a) 0x; (b) 3x; (c) Injetado

Uma das formas de avaliação da dispersão de cargas na matriz polimérica é por EDS. O EDS é uma técnica que permite a realização de microanálises por espectroscopia de energia dispersiva que possibilita a identificação e mapeamento dos elementos químicos presentes no material. Esta série de amostras foram analisadas por EDS para avaliação da dispersão da carga CaCO_3 na superfície da amostra. Os mapeamentos e espectros são apresentados nas Figuras 46 a 48.



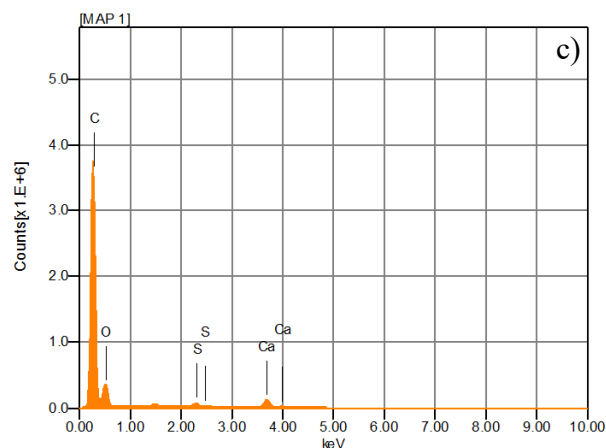


Figura 46 - EDS da amostra TPV PA/NBR 38% ACN 0x: (a) microscopia utilizada; (b) mapeamento da superfície da amostra por EDS (lilás = cálcio); (c) espectro de EDS

Avaliando-se a dispersão do carbonato de cálcio na superfície da amostra, observa-se no mapeamento do elemento cálcio para a amostra TPV PA/NBR 38% ACN 0x (Figura 46), uma maior aglomeração da carga em determinadas regiões da amostra. Estes aglomerados de carbonato na matriz deste TPV estão de acordo com o que foi observado para a morfologia e propriedades mecânicas para este TPV.

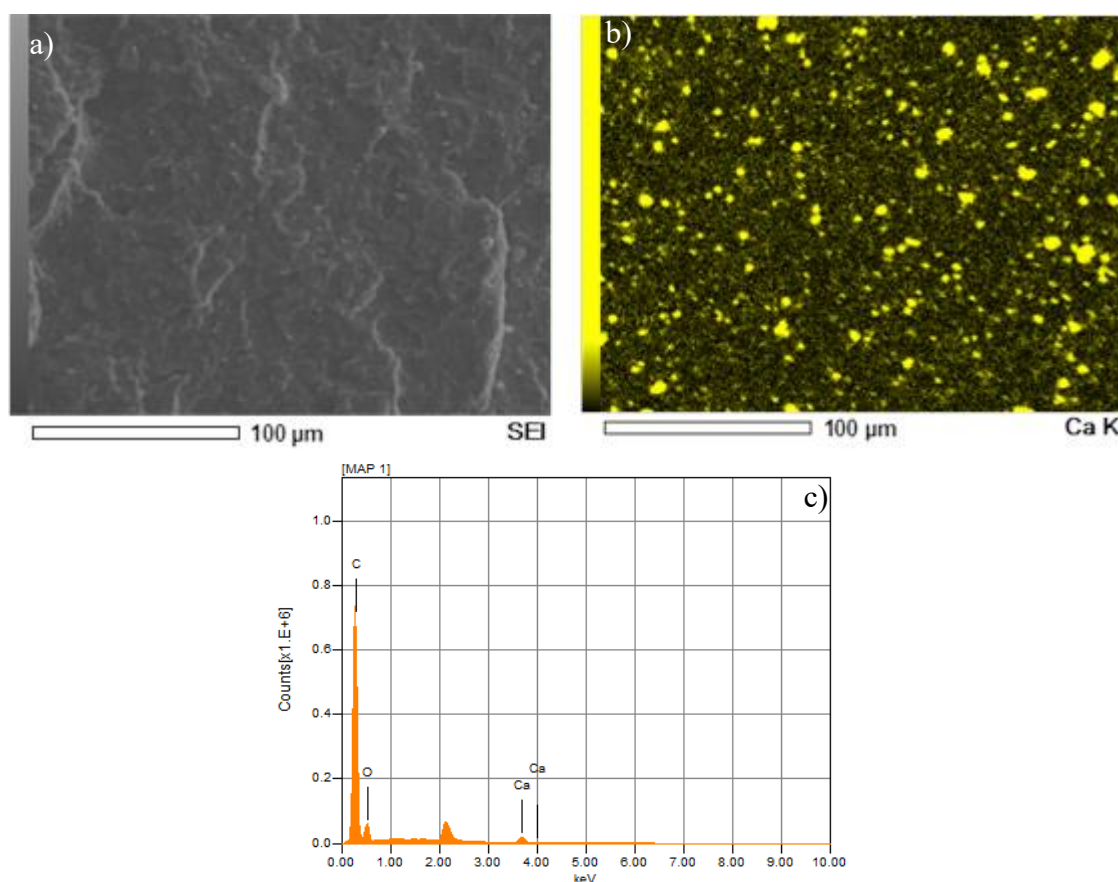


Figura 47 - EDS da amostra TPV PA/NBR 38% ACN 3x: (a) microscopia utilizada; (b) mapeamento da superfície da amostra por EDS (lilás = cálcio); (c) espectro de EDS

Para as amostras TPV PA/NBR 38% ACN 3x e TPV PA/NBR 38% ACN Injeção, estes ciclos de processamento auxiliaram na dispersão da carga na matriz, fazendo com que estas amostras apresentassem os melhores resultados de propriedades mecânicas obtidos neste trabalho. Os espectros de EDS apresentados nas Figuras 46c, 47c e 48c confirmam a presença de cálcio nas amostras analisadas.

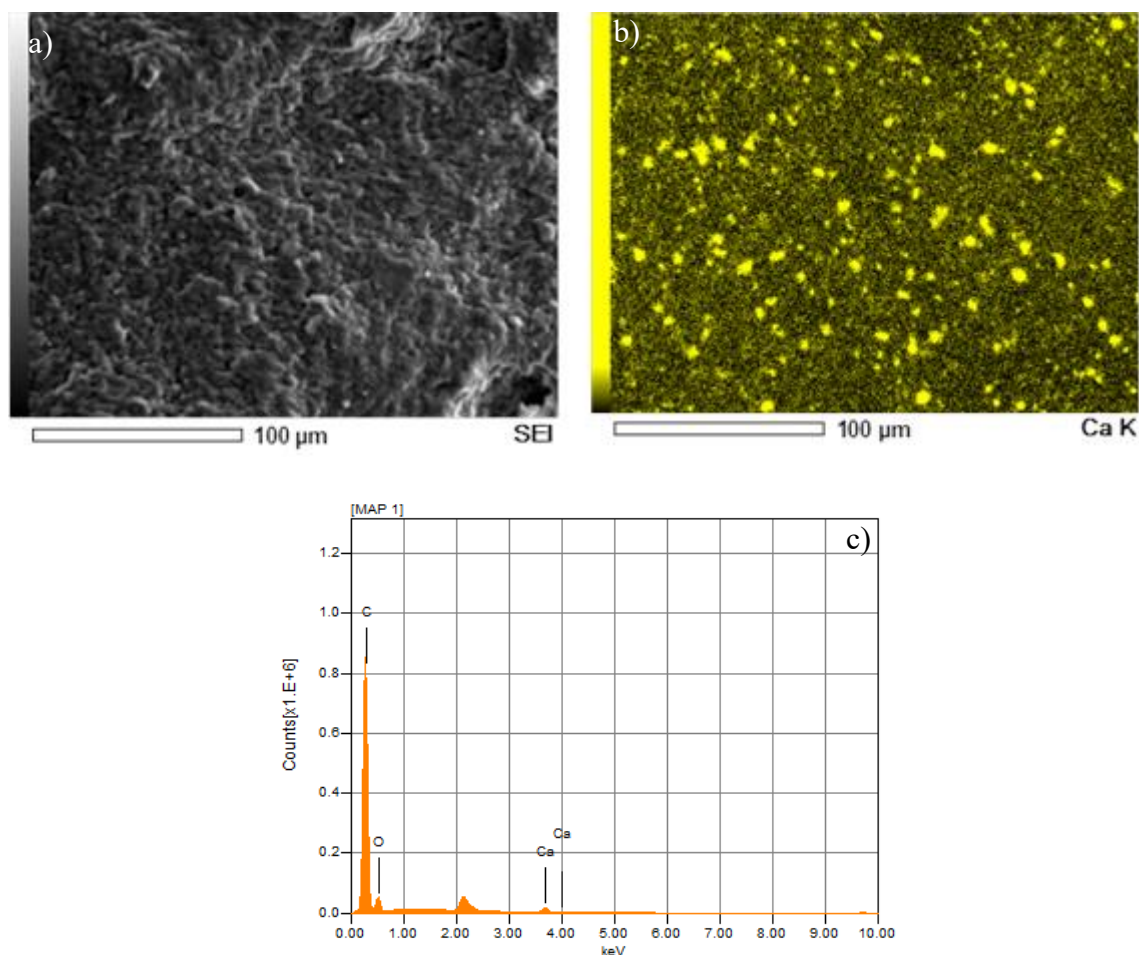


Figura 48 - EDS da amostra TPV PA/NBR 38% ACN Injeção: (a) microscopia utilizada; (b) mapeamento da superfície da amostra por EDS (lilás = cálcio); (c) espectro de EDS

Para confirmação da morfologia final dos TPVs, a amostra TPV PA/NBR 38% ACN preparada por extrusão e moldadas por injeção também foi avaliada por microscopia de força atômica. As imagens e os perfis obtidos por AFM para a amostra TPV PA/NBR 38% ACN Injeção é apresentado na Figura 49.

Analisando os perfis topográficos para a amostra TPV PA/NBR 38% ACN Injeção, observa-se regiões apresentando uma morfologia mista, com regiões co-contínua e regiões contínuas onde se observa a presença de domínios esféricos elastoméricos vulcanizados dinamicamente. Os parâmetros de rugosidade para esta amostra são apresentados na Tabela 19 e comparados com a poliamida pura e o TPV de mesma formulação preparado em câmara de mistura.

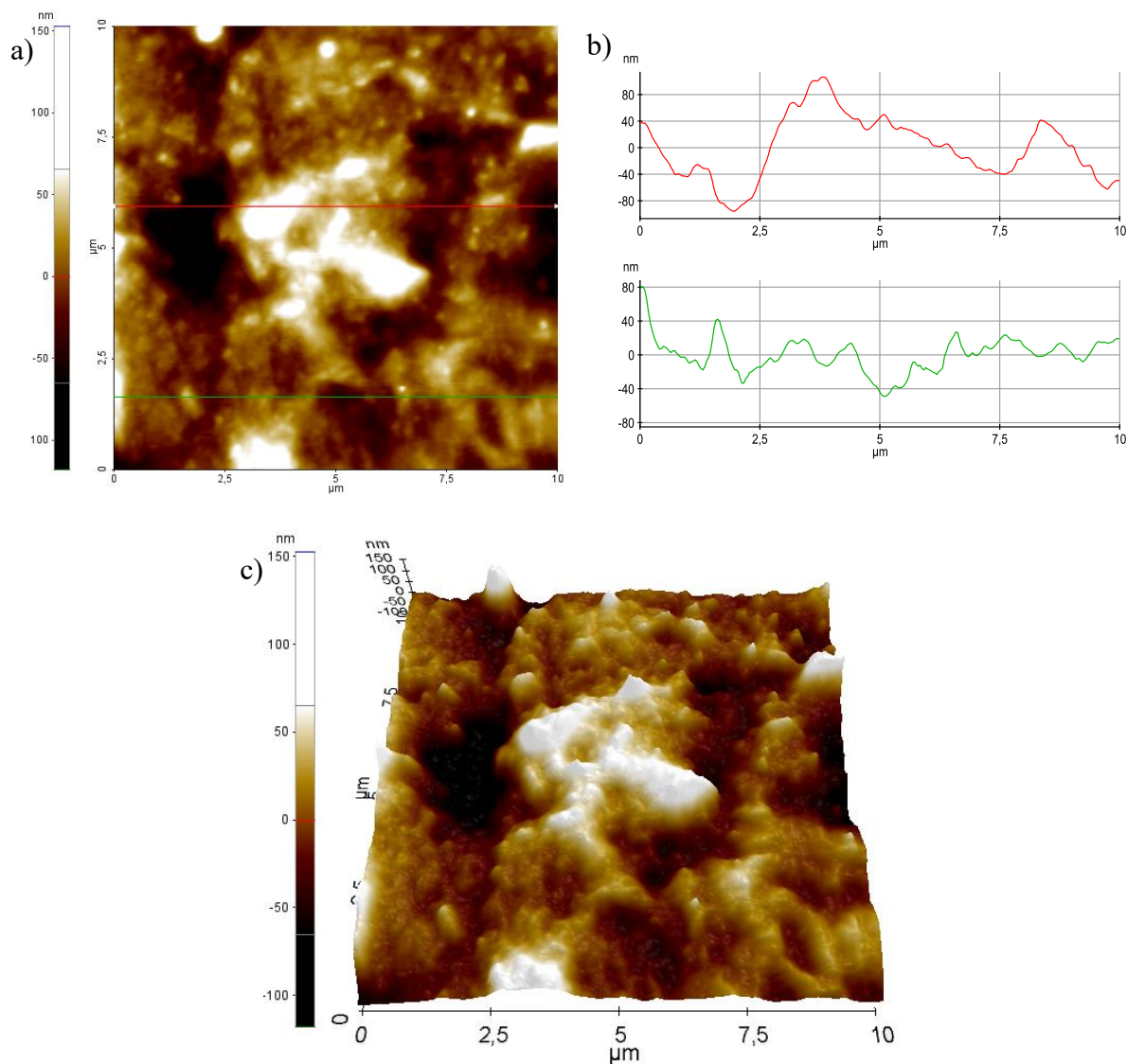


Figura 49 - AFM da amostra TPV PA/NBR 38% ACN Injeção: (a) Perfil topográfico; (b) Perfis traçados sobre a amostra; (c) Topografia em 3D

Avaliando os valores de R_a , R_z e R_q para este TPV preparado por injeção, observa-se uma diminuição destes valores ocasionados pelo maior cisalhamento aplicado para esta amostra. Observando os perfis traçados sobre a imagem, observa-se que os valores de R_q , R_a e R_z são inferiores aos valores obtidos para a amostra preparada em câmara de misturas. Esse comportamento é indicativo que o cisalhamento provocado pelo processo de extrusão, a orientação do fluxo do material promovido pelo processo de injeção e o resfriamento mais intenso do molde de injeção em comparação ao processo de compressão tem efeito direto sobre o tamanho e a dispersão destes domínios elastoméricos ao longo da matriz de poliamida. ^{24,52,53,70,103}

Tabela 19 - Médias de rugosidade das superfícies das amostras avaliadas

Amostra	Rq (a b c) nm	Ra (a b c) nm	Rz (a b c) nm
Poliamida	20,783 43,538 31,735	11,982 28,276 20,701	259,422 155,216 89,104
0x	39,188 44,412 45,658	27,091 26,952 34,731	381,298 112,225 164,016
Injeção	33,281 47,666 20,425	24,635 39,679 15,251	263,535 130,825 71,011

(a) superfície inteira da amostra; (b) perfil traçado em vermelho; (c) perfil traçado em verde

O índice de fluidez dos TPVs preparados por extrusão foi caracterizado segundo a norma ASTM D1238 - Procedimento A, à temperatura de 230°C, 10min de ensaio e 5kg de carga aplicada. O intuito deste ensaio foi determinar qual processo de transformação de polímeros este TPV de PA/NBR é mais adequado. Os resultados do índice de fluidez são apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 - Índice de Fluidez dos TPVs de PA/NBR

Amostra	MFI (g/10min a 230°C sob carga de 5kg)
Poliamida	11,26
TPV PA/NBR 38%ACN Injeção	1,84

Os resultados obtidos no ensaio de MFI indicam que estes materiais apresentam fluidez característica de materiais utilizados comercialmente para o processo de extrusão-sopro, onde normalmente, o índice de fluidez destes materiais são baixos (entre 0,5 e 2,0g/10min), visto que este processo de transformação exige materiais com uma viscosidade elevada e boa resistência do fundido. O processo de transformação por extrusão-sopro permite a fabricação rápida de peças ocas, com geometrias complexas. As propriedades apresentadas pelos TPVs de PA/NBR desenvolvidos neste trabalho indicam uma possível aplicação para fabricação de mangueiras e tubos para indústria automotiva. ^{16,18,37,51}

5.1.6. Nanocargas

Para avaliação do efeito de nanocargas sobre as propriedades finais de TPVs de PA/NBR, a adição das argilas MMT Na⁺ e OMMT 30B ocorreu diretamente na poliamida, preparando-se um masterbatch de PA/argila em extrusora dupla rosca. Este masterbatch foi diluído a poliamida pura para preparação dos TPVs em câmara de mistura, variando-se o teor de carga (0, 1, 3 e 5phr). Os corpos de prova destes TPVs foram obtidos por moldagem por compressão, utilizando-se dos

mesmos parâmetros de temperatura e velocidade já discutidos neste trabalho. As curvas de torque em função do tempo de processamento são apresentadas nas Figuras 50 a 52.

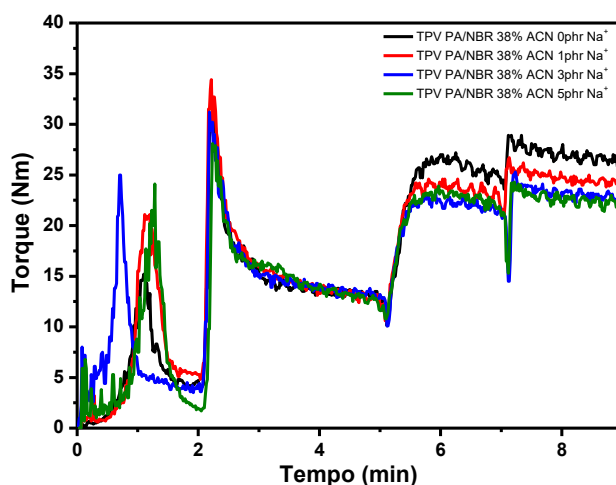


Figura 50 - Curvas de torque em função do tempo de processamento para os TPVs de PA/NBR reforçados com argila Na^+

Observa-se que tanto para os TPVs reforçados com MMT Na^+ , quanto aqueles reforçados com OMMT 30B, a adição destas nanocargas resultou em uma diminuição do torque final de mistura conforme o teor de argila adicionada ao sistema. O torque final está diretamente relacionado à viscosidade do fluido e da temperatura de processamento. Quanto maior o torque final, maior a viscosidade da mistura^{19,20,31,34,46}.

A adição destas nanocargas à matriz do TPV de PA/NBR pode ter influência direta na densidade de reticulação destas amostras, visto que o torque de mistura durante as etapas de adição dos curativos é inferior ao TPV sem adição da argila Na^+ ou 30B, assim como o torque final apresentado por estas misturas reforçadas também é inferior ao TPV sem carga. Este comportamento foi observado para os dois tipos de argilas incorporados.

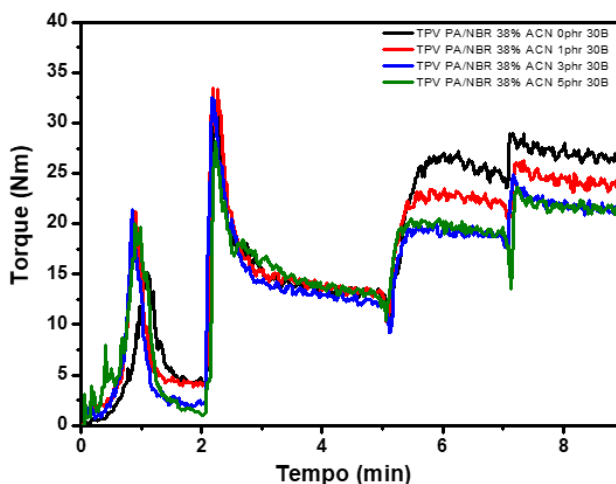


Figura 51 - Curvas de torque em função do tempo de processamento para os TPVs de PA/NBR reforçados com argila 30B

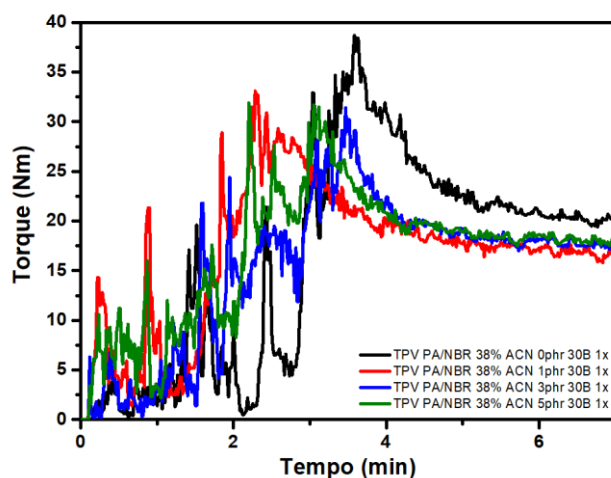


Figura 52 - Curvas de torque em função do tempo de processamento para os TPVs de PA/NBR reforçados com argila 30B reprocessadas 1x

O torque final das amostras reprocessadas apresentou o mesmo comportamento das amostras preparadas 1x em câmara de mistura. Novamente, a amostra sem carga foi a que apresentou maior torque final de mistura, indicando para este sistema, uma maior viscosidade para os TPVs de PA/NBR sem adição de nanocargas para reforço.^{19,20,46,61}

Uma das técnicas mais fundamentais para avaliação da estrutura de nanocompósitos é a técnica de difração de raios X, para identificação de estruturas intercaladas e/ou esfoliadas. No caso do DRX, essa identificação é feita através do monitoramento da posição (ângulo), forma e intensidade das reflexões basais da camada de silicato.

Embora a técnica de DRX possa indicar a presença de estruturas esfoliadas ou intercaladas, ela não pode ser utilizada como única evidência para identificar a estrutura de nanocompósitos. Fatores como a baixa concentração de argila, alargamento do pico e orientação preferencial podem levar a uma interpretação errada do padrão de difração de DRX. Por isso, a técnica sempre deve ser acompanhada de microscopia, para aferição dos resultados obtidos no DRX⁸². Os difratogramas de raios-X para as argilas e para os TPVS reforçados com argila são apresentados nas Figuras 53 e 54, onde são registrados os picos d_{001} em função do ângulo 2θ .

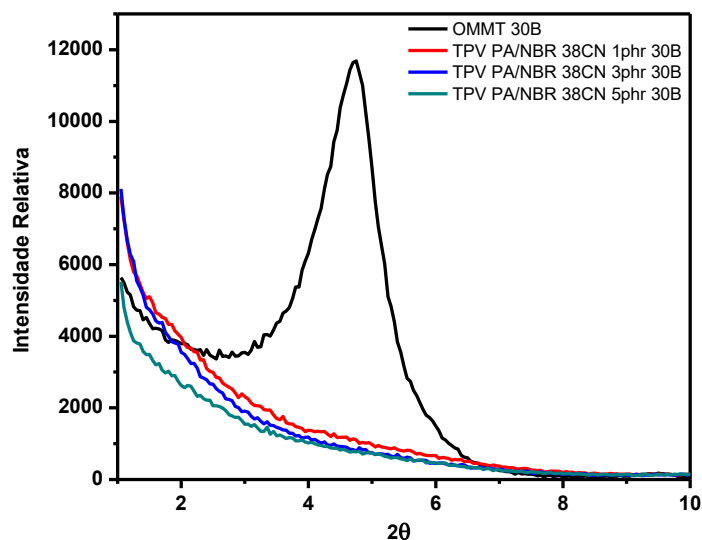


Figura 53 - Difratoograma de Raios-X para TPVs reforçados com OMMT 30B

A posição dos picos está relacionada com a distância interplanar das argilas, a qual está relacionada com a natureza das espécies interlamelares, enquanto a intensidade dos picos depende principalmente da espessura da amostra, e da orientação das placas da argila¹⁰³.

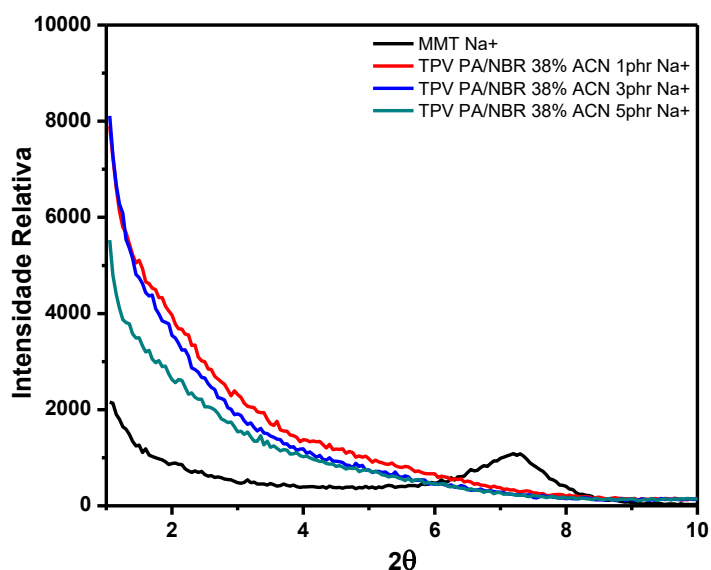


Figura 54 - Difratoograma de Raios-X para TPVs reforçados com MMT Na⁺

A ausência total de um pico de difração nas amostras processadas, é um indicativo da ausência de organização e, portanto, é um indicativo da esfoliação das partículas de argila. Na literatura, a completa esfoliação da carga é uma pré-condição para obtenção de propriedades superiores dos compostos, porém o que é encontrado pela maioria dos pesquisadores são estruturas intercaladas e/ou parcialmente esfoliadas. De fato, é necessário certo grau de dispersão e interação entre a matriz e a carga para se obter ganhos nas propriedades mecânicas.⁸⁰⁻⁸⁴

Como já discutido anteriormente, a avaliação das propriedades mecânicas de um material é importante porque elas estão relacionadas com a resistência mecânica do material, que por sua vez, vai determinar a sua aplicabilidade final. Neste estudo, todas as composições processadas foram avaliadas quanto à sua resistência à tração, uma vez que esta propriedade, principalmente no caso dos elastômeros com carga, depende do grau de reticulação da matriz, do teor de carga e da interação carga-matriz.

Para efeito de discussão, serão apresentadas as medianas das curvas de tensão x deformação e a partir das mesmas os módulos a 50 e 100% de deformação correspondendo, respectivamente, à tensão de 50 e 100% de deformação, a tensão e deformação na ruptura e o módulo de Young calculado a partir da região linear inicial das curvas tensão-deformação. O módulo de Young está diretamente relacionado com a densidade de reticulação, ou seja, o número de cadeias elasticamente efetivas por unidade de volume. Os resultados das propriedades mecânicas para os TPVS de PA/NBR 38% ACN reforçados com MMT Na⁺ são expressos na Tabela 21 e na Figura 55.

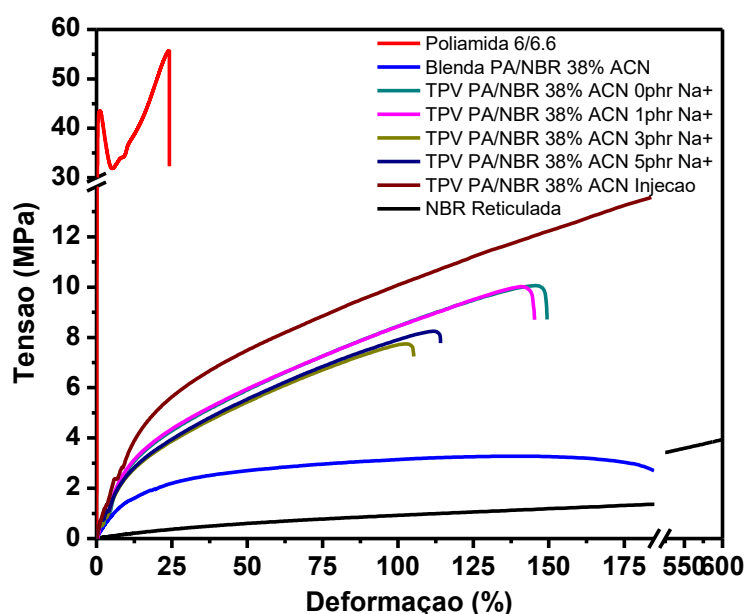


Figura 55 - Curvas tensão x deformação dos TPVs de PA/NBR 38% ACN reforçados com MMT Na⁺

Embora a MMT Na⁺ seja polar como as matrizes poliamida e NBR, o que seria esperado uma melhor compatibilidade entre estas fases, observa-se que a adição da argila MMT Na⁺ para os TPVs PA/NBR 38% ACN não resultou em um ganho nas propriedades mecânicas para este sistema.

Mesmo uma análise mais detalhada dos valores da tabela e das curvas, não nos permite estabelecer uma tendência para o efeito de reforço nas composições aqui descritas em função dos teores de argila. É sabido que uma melhor interação entre o polímero e a carga pode ser promovida por um aumento na distância interplanar da argila, além disso, a intercalação das cadeias poliméricas é o primeiro passo para obtenção de estruturas esfoliadas.

Tabela 21 - Propriedades mecânicas dos TPVs de PA/NBR reforçados com MMT Na⁺

Amostra	M50 (MPa)	M100 (MPa)	Tensão na Ruptura (MPa)	Alongamento Máximo (%)	Dureza (Shore D)	DPC (%)
PA 6/6.6	-		55,7	24	75	100
Blenda PA/NBR	2,4	2,8	2,8	155	34	100
TPV PA/NBR 38% ACN 0phr Na ⁺	5,9	8,4	10,0	149	37	79
TPV PA/NBR 38% ACN 1phr Na ⁺	5,9	8,4	10,0	145	41	77
TPV PA/NBR 38% ACN 3phr Na ⁺	5,4	7,7	7,7	105	41	77
TPV PA/NBR 38% ACN 5phr Na ⁺	5,5	7,9	8,3	114	40	77
TPV PA/NBR 38% ACN Injeção	7,5	10,0	15,1	236	43	75
NBR Reticulada	0,6	0,9	4,3	644	16	33

Os resultados das propriedades mecânicas para os TPVS de PA/NBR 38% ACN reforçados com OMMT 30B são expressos na Figura 56 e na Tabela 22. Assim como para os TPVs de PA/NBR 38% ACN reforçados com MMT Na⁺, a adição de OMMT 30B nesta matriz não resultou em ganho de propriedades para este sistema.

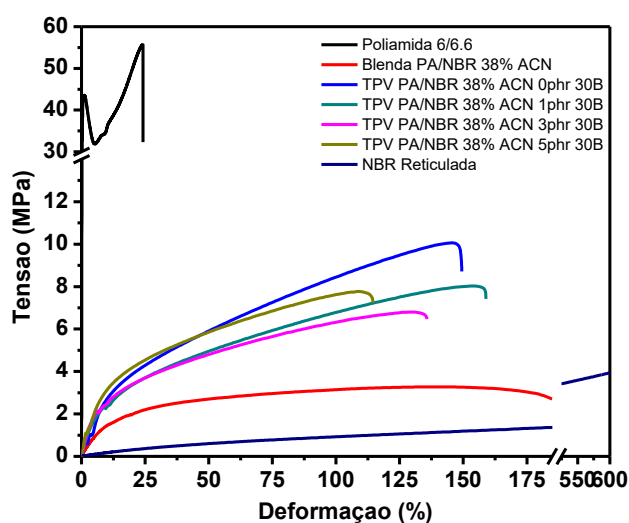


Figura 56 - Curvas tensão x deformação dos TPVs de PA/NBR 38% ACN reforçados com OMMT 30B

Como observado em um dos tópicos anteriores deste trabalho, o reprocessamento dos TPVs de PA/NBR pode resultar em um aumento nas propriedades mecânicas para estes compostos. Para avaliação deste efeito sobre os TPVs de PA/NBR reforçados com argila, a série reforçada com OMMT 30B foi submetida a mais um ciclo de processamento, visando obter melhores propriedades mecânicas para este sistema. A OMMT 30B foi escolhida para o reprocessamento em virtude de sua maior compatibilidade com a poliamida.

Tabela 22 - Propriedades mecânicas dos TPVs de PA/NBR reforçados com OMMT 30B

Amostra	M50 (MPa)	M100 (MPa)	Tensão na Ruptura (MPa)	Alongamento Máximo (%)	Dureza (Shore D)	DPC (%)
PA 6/6.6	-		55,7	24	75	100
Blenda PA/NBR	2,4	2,8	2,8	155	34	100
TPV PA/NBR 38% ACN 0phr 30B	5,9	8,4	10,1	149	37	79
TPV PA/NBR 38% ACN 1phr 30B	4,9	6,8	8,0	160	44	79
TPV PA/NBR 38% ACN 3phr 30B	4,8	6,3	6,8	138	41	80
TPV PA/NBR 38% ACN 5phr 30B	5,9	7,6	7,8	116	42	78
TPV PA/NBR 38% ACN Injeção	7,5	10,0	15,1	236	43	75
NBR Reticulada	0,6	0,9	4,3	644	16	33

As curvas tensão x deformação e os resultados das propriedades mecânicas são apresentados na Figura 57 e na Tabela 23.

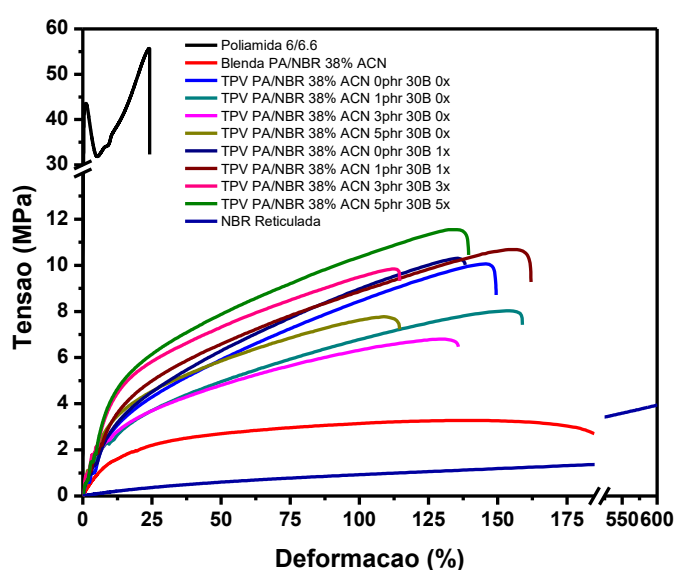


Figura 57 - Curvas tensão x deformação dos TPVs de PA/NBR 38% ACN reforçados com OMMT 30B reprocessados 1x

Observa-se que as propriedades mecânicas melhoraram para as amostras reprocessadas, podendo ser indicativo que o este novo ciclo de processamento pode ter ocasionado uma redução e melhor dispersão dos domínios elastoméricos, fato este que deve ser explorado através de inchamento em THF, em continuidade por MEV.

Em relação ao teor de OMMT, é observado o mesmo efeito da carga sobre a matriz, com 1 e 2phr de carga, com destaque para a amostra com 5phr de OMMT 30B reprocessada, que apresentou o maior módulo e um aumento significativo na elongação na ruptura, o que é um indicativo de uma mudança na sua morfologia. Fica evidente a influência do processamento sobre a dispersão e tamanho dos domínios elastoméricos quer resultam em aumento nas propriedades finais destes sistemas.

Tabela 23 - Propriedades mecânicas dos TPVs de PA/NBR reforçados com OMMT 30B reprocessados 1x

Amostra	M50 (MPa)	M100 (MPa)	Tensão na Ruptura (MPa)	Alongament o Máximo (%)	Dureza (Shore D)	DPC (%)
TPV PA/NBR 38% ACN 0phr 30B	5,9	8,4	10,1	149	37	79
TPV PA/NBR 38% ACN 1phr 30B	4,9	6,8	8,0	160	44	79
TPV PA/NBR 38% ACN 3phr 30B	4,8	6,3	6,8	138	41	80
TPV PA/NBR 38% ACN 5phr 30B	5,9	7,6	7,8	116	42	78
TPV PA/NBR 38% ACN 0phr 30B 1x	6,3	9,0	10,3	138,3	39	77
TPV PA/NBR 38% ACN 1phr 30B 1x	6,6	8,9	10,7	162,1	43	77
TPV PA/NBR 38% ACN 3phr 30B 1x	7,3	9,5	9,8	115,0	44	78
TPV PA/NBR 38% ACN 5phr 30B 1x	7,9	10,3	11,6	140,0	45	77

A morfologia destes TPVs reforçados com MMT e OMMT foi avaliada por MEV. As microscopias destes TPVs reforçados com MMT Na⁺ são apresentados na Figura 58. Observa-se que para os TPVs reforçados com 1 e 3 phr, não há domínios elastoméricos esféricos bem definidos, como espera-se para os TPVs.

Esse comportamento está de acordo com os resultados obtidos para as propriedades mecânicas, onde estas amostras apresentaram desempenho inferior ao TPV de mesma composição sem a adição de argilas. Já a amostra reforçada com 5phr de MMT Na⁺ apresenta domínios elastoméricos esféricos bem definidos. Mesmo assim, as propriedades mecânicas desta amostra são inferiores à amostra sem reforço. Este efeito pode ser indicativo que a argila pode estar afetando diretamente a vulcanização dinâmica destes compostos. É sabido que as argilas podem consumir parte dos aceleradores e agentes de cura durante o processamento em câmara de misturas.

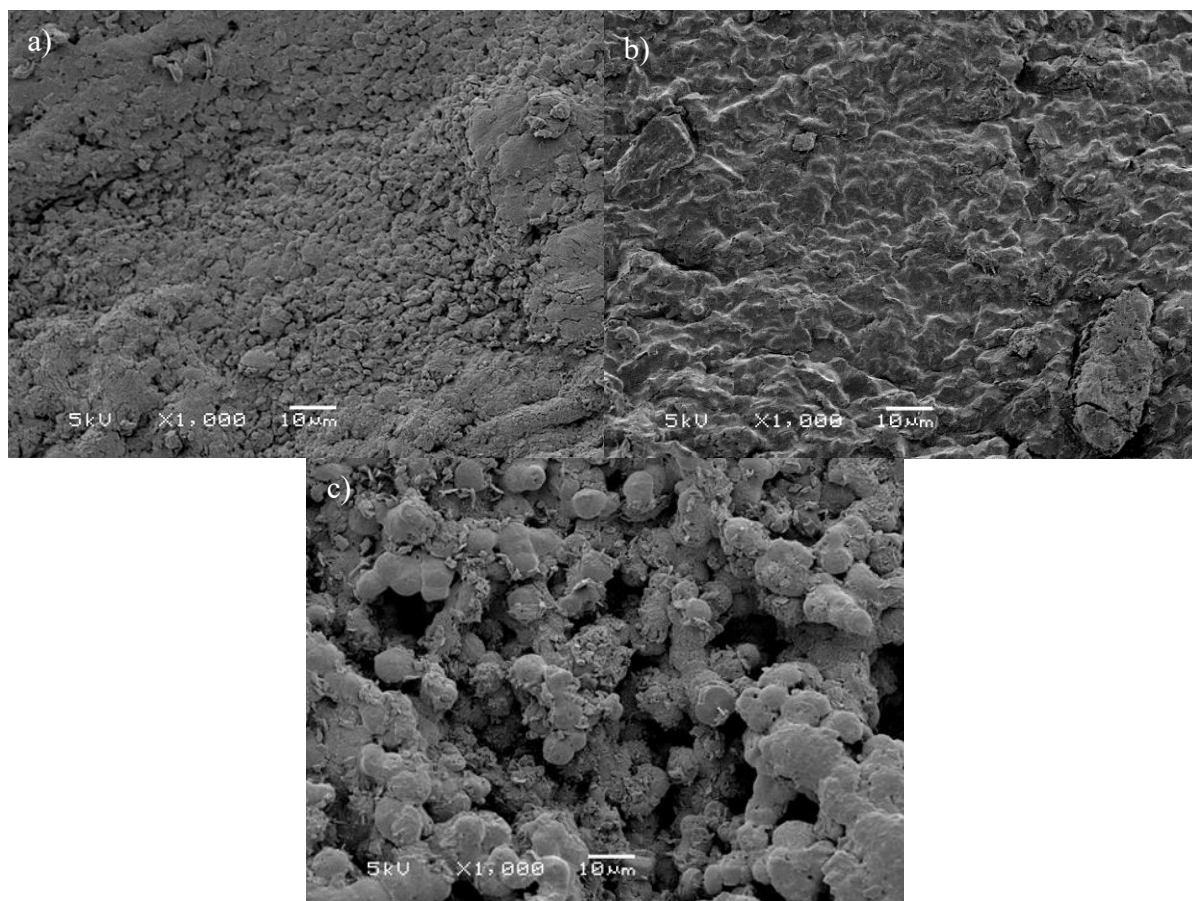


Figura 58 - Microscopias dos TPVs de PA/NBR reforçados com MMT Na⁺: (a) 1phr; (b) 3phr; (c) 5phr

As microscopias dos TPVs de PA/NBR reforçados com OMMT 30B são apresentados na Figura 59. Observa-se que para os três teores de OMMT 30B adicionado à matriz de TPV de PA/NBR, não há domínios elastoméricos esféricos bem definidos, como espera-se para os TPVs. Este comportamento está diretamente relacionado às propriedades mecânicas inferiores encontradas para as amostras reforçadas com este tipo de argila.

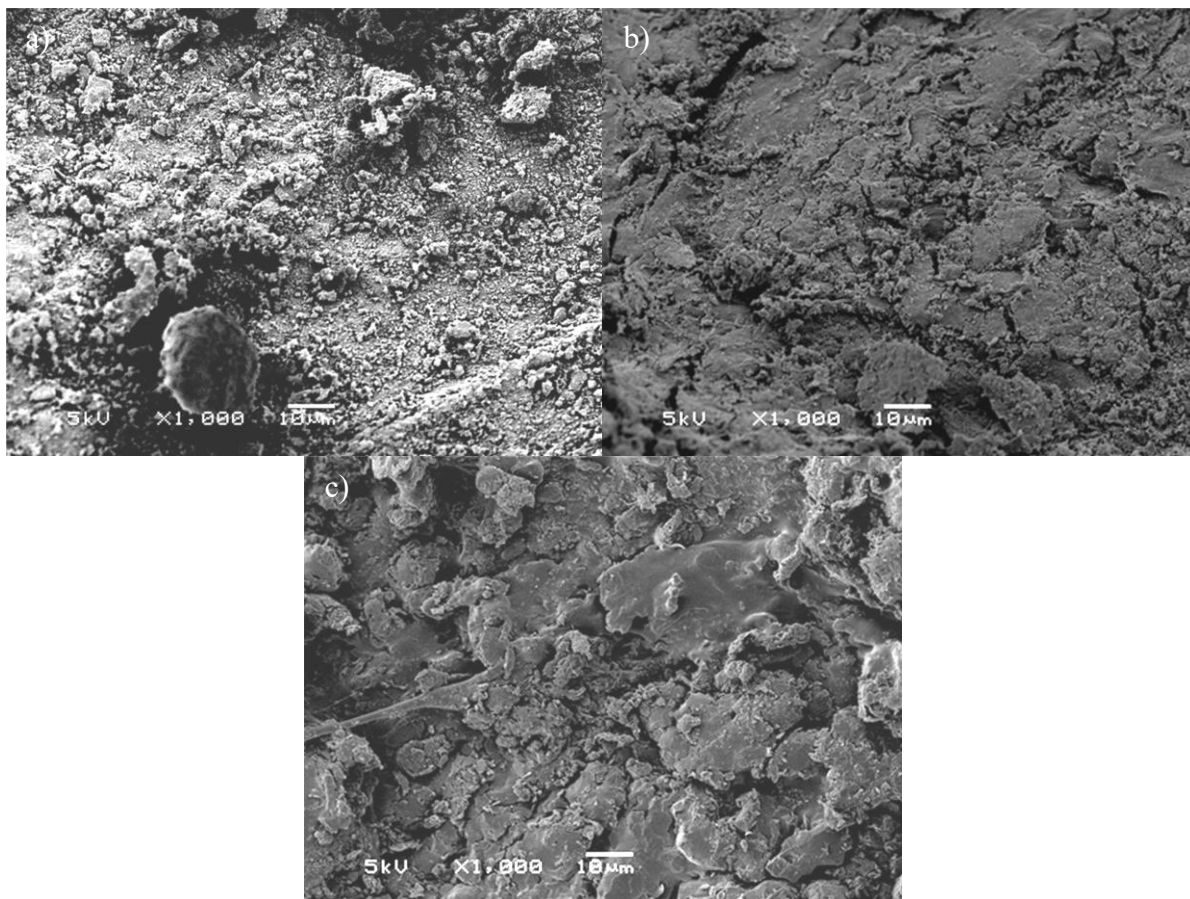


Figura 59 - Microscopias dos TPVs de PA/NBR reforçados com OMMT 30B: (a) 1phr; (b) 3phr; (c) 5phr

A morfologia dos TPVs de PA/NBR reforçados com OMMT 30B e reprocessadas 1x foram avaliadas por MEV e são apresentados na Figura 60. O reprocessamento desta série de amostras resultou em uma morfologia mais bem definida e de acordo com o que esperado para uma morfologia de um TPV, onde para 3 e 5phr de OMMT 30B, observa-se nas imagens a formação de domínios elastoméricos, embora não tão dispersos quanto o desejado.

Esse comportamento está de acordo com os resultados obtidos para as propriedades mecânicas, onde estas amostras reprocessadas apresentaram um desempenho superior aos TPVs de PA/NBR originais. Este novo ciclo de processamento pode ter influência direta na viscosidade, no tamanho dos domínios elastoméricos e na densidade de reticulação deste sistema.

O comportamento frente ao grau de inchamento em THF para esta série de amostras foi avaliada, seguindo o mesmo comportamento já descrito ao longo deste trabalho, indicando que o inchamento é sempre dependente dos componentes poliméricos. Mesmo efeito foi observado para gasolina comum e etanol hidratado. A argila não apresentou efeito de barreira para este TPV.

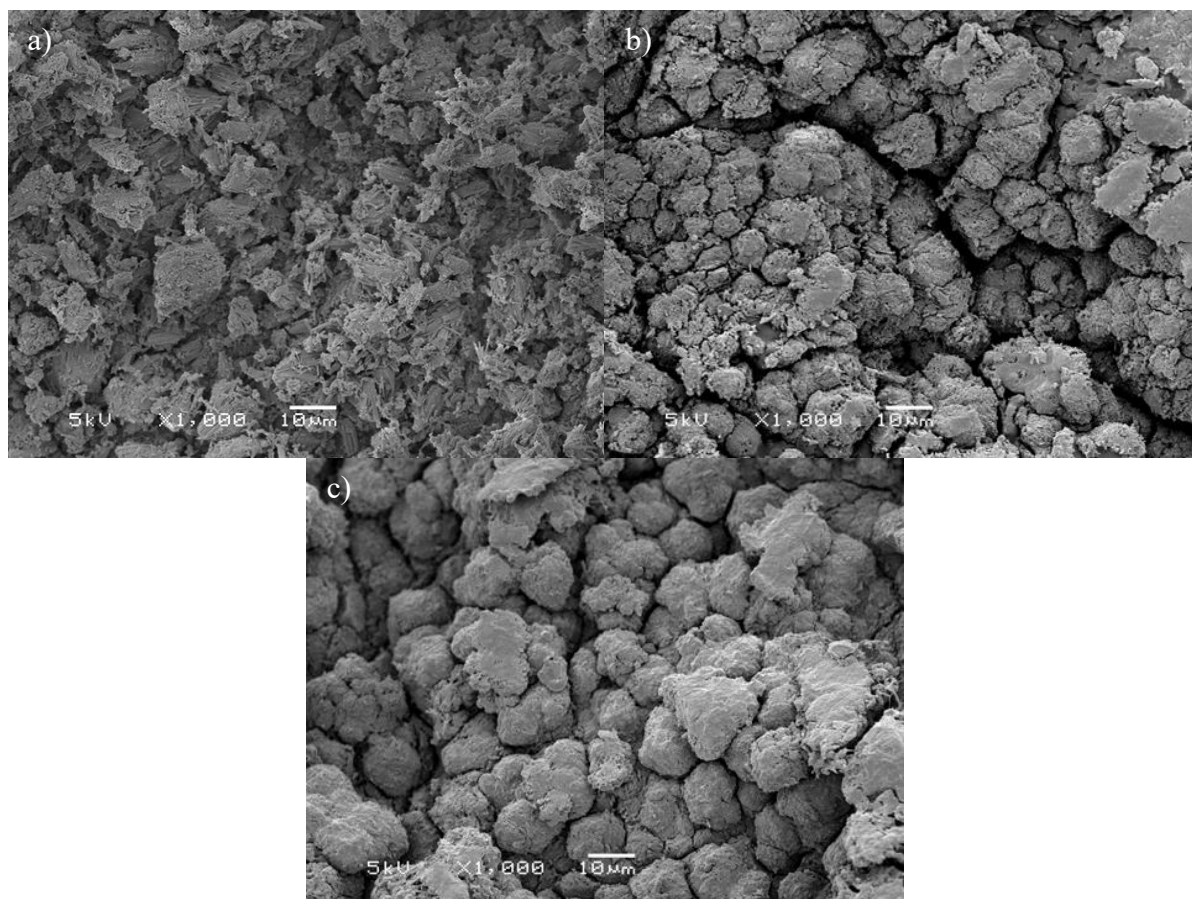


Figura 60 - Microscopias dos TPVs de PA/NBR reforçados com OMMT 30B reprocessados 1x:
(a) 1phr; (b) 3phr; (c) 5phr

Diferentes pesquisadores já mostraram em seus estudos que a adição de pequenas quantidades de argila na matriz de poliamida resulta em ganho das propriedades térmicas deste compósito⁸⁹⁻⁹². Os termogramas para as amostras reforçadas com argila são apresentados na Tabela 24 e seus valores são expressos na Figura 61.

Tabela 24 - Resultados da análise termogravimétrica para os TPVs de PA/NBR reforçados com argila

Amostra	Temp. inicial de Degradação (°C)	Temp. final de Degradação (°C)
TPV PA/NBR	373	501
TPV 1phr 30B	375	506
TPV 3phr 30B	375	504
TPV 5phr 30B	375	511
TPV 1phr Na+	378	502
TPV 3phr Na+	380	504
TPV 5phr Na+	380	509

A adição de MMT ou OMMT não resultou em aumento significativo sobre a estabilidade térmica das amostras. As amostras reforçadas com os maiores teores de MMT e OMMT apresentaram as maiores temperaturas finais de degradação. Nos termogramas, também foi possível observar uma perda de massa de aproximadamente 2% na faixa de 70 a 150°C, devido a presença de umidade na amostra.

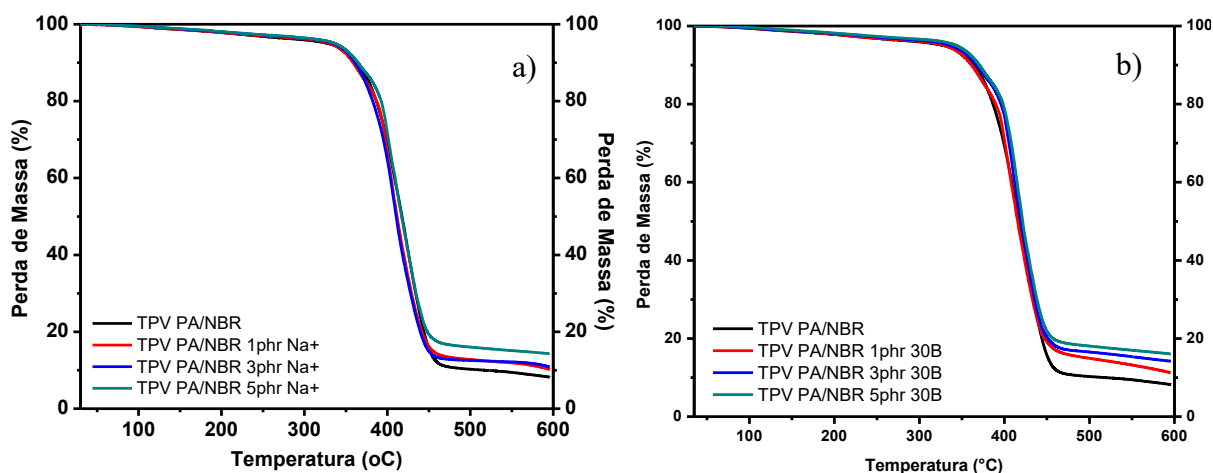


Figura 61 -Termogramas dos TPVs de PA/NBR reforçados com argila em atmosfera inerte: (a) MMT Na⁺ (b) OMMT 30B

A incorporação de argilas em TPVs de PA/NBR não resultou em aumentos significativos nas propriedades mecânicas e térmicas deste TPV no primeiro ciclo de processamento. O reprocessamento dos TPVs reforçados com 3 e 5phr OMMT 30B resultou em materiais com propriedades mecânicas semelhantes à amostra deste TPV não reforçada preparada por extrusão. Este reprocessamento também resultou em uma diminuição no tamanho dos domínios elastoméricos conforme visualizado nas microscopias. A resistência a solventes não foi alterada com a adição de argilas nos TPVs de PA/NBR.

6 CONCLUSÕES

Os parâmetros de processamento têm influência direta nas propriedades finais e morfologia em TPVs de PA/NBR, onde os TPVs preparados em câmara de mistura com velocidade dos rotores em 90rpm apresentaram as melhores propriedades mecânicas com uma morfologia de fases mais bem definida.

As propriedades finais dos TPVs de PA/NBR dependem do teor de acrilonitrila, aumentando a compatibilidade com a fase poliamida. O uso de NBR em pó apresenta ganhos significativos na etapa de pré-mistura, onde a borracha não precisa ser fracionada em pequenos pedaços como nas amostras na forma de fardo, além da presença de carbonato de cálcio, que atua como auxiliar de processamento e carga de reforço para os TPVs de PA/NBR, resultando em propriedades finais mecânicas superiores para este sistema.

O reprocessamento dos TPVs de PA/NBR com NBR com 38% de acrilonitrila resultou em um leve acréscimo nas propriedades mecânicas e uma redução no tamanho médio dos domínios elastoméricos destes TPVs. Este efeito indica que a morfologia otimizada para o sistema PA/NBR não foi atingida no primeiro ciclo de processamento e que o tamanho dos domínios elastoméricos pode ser diminuído quando submetidos a mais ciclos de processamento. Esse comportamento garante o caráter de reciclabilidade para este TPV.

Os TPVs preparados por extrusão e moldados por injeção apresentaram propriedades superiores aos mesmos TPVs preparados em câmara de mistura e moldados por compressão. Este comportamento é resultado do maior cisalhamento aplicado no processo de extrusão e da orientação do material no sentido do fluxo de injeção, que faz com que a dispersão dos domínios elastoméricos vulcanizados dinamicamente sejam mais eficientes para estes processos de transformação.

As propriedades mecânicas dos TPVs de PA/NBR reforçados com MMT ou OMMT não foram aprimoradas com o uso destas cargas de reforço. O reprocessamento dos TPVs reforçados com OMMT resultou em um material com propriedades diferenciadas, onde o módulo a 50 e 100% de deformação para as amostras reforçadas com 3phr e 5phr de OMMT apresentaram valores similares ao TPV de PA/NBR preparado por extrusão.

A resistência dos TPVs preparados por extrusão a gasolina comum e a óleo de motor, aliados ao índice de fluidez deste material torna-o adequado para o processo de extrusão-sopro, tendo potencial para ser aplicado na fabricação de mangueiras, tubos e demais produtos ociosos que estejam expostos a estes fluidos automotivos. O AFM pode ser utilizado como uma técnica complementar ao MEV para avaliação morfológica de TPVs de PA/NBR.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 FAGUNDES, E. C. M. Elastômero Termoplástico Vulcanizado a Base de PA/NBR. Porto Alegre. Tese de Doutorado, Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, UFRGS, 2011.
- 2 FAGUNDES, E. C. M., JACOBI, M. A. M. TPVs PA/NBR: sistema de reticulação e propriedades. *Polímeros*, v. 22, nº 2, p. 206-212, 2012.
- 3 FAGUNDES, E. C. M. Influence of a Crosslinked System on the Morphology and Properties of TPVs Based on PA/NBR. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 123, p. 3072 – 3080, 2012.
- 4 RYBINSKI, P. et al. Thermal properties and flammability of ethylene-vinyl acetate rubbers (EVM) and their cross-linked blends with nitrile rubber (NBR). *Thermochimica Acta*, v. 568, p. 104-114, 2013.
- 5 BIANCHI, O., ZATTERA, A.J., CANTO, L. B. Dynamic Vulcanization of HDPE/EVA Blend Using Silane. *Journal of Elastomers and Plastics*, v. 42, p. 561-575, 2010.
- 6 SOUZA JR., F. G. et al. / Preparation of a semi-conductive thermoplastic elastomer vulcanizate based on EVA and NBR blends with polyaniline. *Polymer Testing*, v. 26, p.692-697, 2007.
- 7 VARGHESE, H. et al. Tearing behavior and recyclability of nitrile rubber/poly (ethylene-co-vinyl acetate) blends. *Materials Letters*, v. 24, p. 333-339, 1995.
- 8 VARGHESE, H. et. al. Morphology, mechanical and viscoelastic behaviour of blends of nitrile rubber and ethylene-vinyl acetate copolymer. *European Polymer Journal*, V. 31, N. 10, p. 957-967, 1995.
- 9 LI, S. et al. NBR/EVA TPVs Compatibilized by CPE Elastomer. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, v. 52:1, p. 13-21, 2013.
- 10 WANG, Z. B. et al. Thermoplastic vulcanizates based on EVA/SBR blends. *Plastics, Rubber and Composites*, v. 40, n. 5, p. 229-233, 2011.
- 11 WANG, Z. et. al. Dynamically Vulcanized Styrene-Butadiene Rubber/Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer/High Impact Polystyrene Blends Compatibilized by Styrene-Butadiene-Styrene Block Copolymer, *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, v. 50:1, p. 51-61, 2010.
- 12 WANG, Z. et. al. Mechanical properties, Payne effect, and Mullins effect of thermoplastic vulcanizates based on high-impact polystyrene and styrene–butadiene rubber compatibilized by styrene–butadiene–styrene block copolymer. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, v. p. 1-19, 2013.

-
- 13 KALKORNSURAPRANEE, E. Development of High Performance Thermoplastic Vulcanizates (TPVs) Based on Blends of Natural Rubber (NR) and Thermoplastic Polyurethanes (TPU). DKT, 2012.
- 14 NITRILE Butadiene Rubber (NBR) Market Analysis by Product (Hoses, Belts, Cables, Molded, Seals & O-rings, Gloves), By Application (Automotive, Oil & Gas, Mining, Construction, Medical), And Segment Forecasts, 2018 - 2025. Market Research Report, [S. l.], p. 1-110, 30 nov. 2017.
- 15 PROPRIETARY Process Technology - NBR (Nitrile Butadiene Rubber Copolymers) - Eni/Versalis. San Donato Milanese, Itália: [s. n.], 2017.
- 16 O-RING Handbook. Bietigheim-Bissingen: Parker Hannifin GmbH, 2015.
- 17 PEREIRA, N. C. Estudo Comparativo da Aplicação da Carga Não Reforçante Carbonato de Cálcio, de Origem na Indústria Química, e de Conchas de Ostras, em Compostos de Borracha Nitrílica (NBR). [S. l.: s. n.], 2015.
- 18 CHANDRASEKARAN, .V C. Rubbers, Chemicals and Compounding for ‘O’ Rings and Seals. In: Rubber Seals for Fluid and Hydraulic Systems. 1. ed. Norwich, NY: Elsevier Inc, 2010. v. 1, cap. 6, p. 57-69. ISBN 978-0-8155-2075-7.
- 19 KRUŽELÁK, J. et al. Sulfur and peroxide curing of Rubber Compounds based on NR and NBR. Part I: cross-linking and physical-mechanical Properties. Kautschuk Gummi Kunststoffe, Hannover, 2017.
- 20 OSTAD-MOVAHED, S. et. al. Effect of various efficient vulcanization cure systems on the compression set of a nitrile rubber filled with different fillers. Journal of Applied Polymer Science, v. 132, 2015.
- 21 HARPER, C. Handbook of plastics, elastomers and composites. McGraw-Hill Handbooks, 2004, 848 p.
- 22 TROSSARELLI, L; BRUNELLA, V. Tra il 1930 ed il 1935 tre grandi scoperte: Neoprene, Nylon e Polietilene. In: XXI CONGRESSO NAZIONALE DELLA SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA, 21., 2003, Torino, Itália. XXI Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana. Nichelino, Itália: Geda Grafica & Stampa, 2003. p. 23 - 24.
- 23 REIMSCHUESSEL, H. K. Polyamides. In: BUSCHOW, K. H. J. et al. Encyclopedia of Materials: Science and Technology. 2. ed. [S. l.]: Pergamon, 2001. p. 7147 - 7149. ISBN 978-0-08-043152-9.

-
- 24 GALERA, V. V. et. al. Cristalização não isotérmica de poliamida 66: Determinação dos parâmetros da Equação de Nakamura via Método da Curva Mestre. *Revista Matéria*, v. 21, n. 2, p. 307-320, 2016.
- 25 POLYONE CORPORATION. What's the difference? Nylon 6 vs. Nylon 66. [S. l.: s. n.], 2016.
- 26 POLYAMIDES (Nylons). In: MCKEEN, L.. *The Effect of Creep and Other Time Related Factors on Plastics and Elastomers*. Delaware: William Andrew, 2009.
- 27 UTRACKI, L. A. *Comercial Polymer Blends*. 1. ed. Montreal: Springer-Science+Bussiness Media, B. V., 1998. 669 p. ISBN 978-0-412-81020-6.
- 28 ROBESON, Lloyd. Historical Perspective of Advances in the Science and Technology of Polymer Blends. *Polymers*, [S. l.], ano 2014, ed. 6, p. 1251-1265, 2014.
- 29 DA SILVA, D. F. et al. Blendas poliméricas: Conceitos, obtenção e aplicações. *Revista de Engenharia e Tecnologia*, ano 2016, v. 8, n. 1, p. 58-77, 2016.
- 30 LAOKIJCHAROEN, P., CORAN, A. Y. The Evolution of Morphology in NR/HDPE Blends. Part I. Microscopy for Unvulcanized Blends. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 71, n. 5, p. 966-974, 1998.
- 31 CHUNG, O., CORAN, A.Y. The Morphology of Rubber/Plastic Blends. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 70, n. 5, p. 781-797, 1997.
- 32 THOMAS, N. L. PVC / Nitrile Rubber. *Progress in Rubber and Plastics Technology*, v. 17, n. 1, p. 1-12, 24 jan. 2001.
- 33 WANG, X. P. et al. Novel blends of acrylonitrile butadiene rubber and polyurethane-silica hybrid networks. *eXPRESS Polymer Letters*, [S. l.], v. 6, n. 7, p. 588-600, 1 jan. 2012.
- 34 CORAN, A. Y. Thermoplastic Elastomeric Rubber - Plastic Blends. In: BHOWMICK, A. K., STHEPHENS, H. L. (Editor). *Handbook of Elastomers*, Nova Iorque: Marcel Dekker Inc., 2001, p. 265-320.
- 35 OOMMEN, Z. et al. Phase Morphology Development in Uncompatibilized and Reactively Compatibilized Nylon-6/Ethylene Propylene Rubber (EPR) Blends: Effect of Mixer Type on Morphology. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, [S. l.], v. 43, n. 5, p. 1025-1043, 24 ago. 2007.
- 36 RADHESH KUMAR, C. et al. Blends of Nylon 6/66 and Acrylonitrile-Butadiene Rubber: Effects of Blend Ratio and Dynamic Vulcanization on Morphology and Properties. *Progress in Rubber Plastics Recycling Technology*, [S. l.], v. 21, n. 4, p. 277-297, 1 nov. 2005.

-
- 37 DROBNY, J. G. Handbook of thermoplastic Elastomers. Norwich: Plastics Design Library; 2007. p. 215 - 234.
- 38 PAUKUNNEN, J. Foaming of Thermoplastic Elastomers. Tampere. Dissertação de Mestrado, Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade de Tecnologia de Tampere, 2012.
- 39 NASKAR, K. et. al. Thermoplastic Elastomers (TPEs) and Thermoplastic Vulcanizates (TPVs). In: KOBAYASHI, S., MULLEN, K. Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials, [S. l.], p. 1-7, 1 jun. 2014.
- 40 RADUSCH, H. J. Micro and Nanostructured Multiphase Polymer Blends Systems Phase Morphology and Interfaces. 2005, p. 295
- 41 JACOBI, M. M. et. al. Properties and Morphology of Thermoplastic Vulcanizates Based PP/SBR and PP/EPDM. Kautschuk Gummi Kunststoffe, v. 59, p. 49, 2006.
- 42 NICOLINI, A. et. al. Dynamically Vulcanized PP/EPDM Blends: Effect of Composition and Curing Agents. Journal of Elastomer and Plastics, v. 41, p. 433, 2009.
- 43 ADVANCED ELASTOMERS SYSTEMS. Guide for Extrusion Blow Molding: for Thermoplastic Rubbers and Thermoplastic Elastomers. [S. l.: s. n.], 2016. 51 p.
- 44 HOLDEN, G.; KRICHELDORF, H. R.; QUIRK, R. P. Thermoplastic Elastomers. 3. ed. Munich: Hanser Publishers, 2004. 540 p.
- 45 PEARSON, R. A.; SUE, H. J.; YEE, A. F. Toughening of Plastics: Advances in Modeling and Experiments. Michigan: American Chemical Society, 2010. 254 p. v. 759.
- 46 DE CARVALHO, A. P. A. et al. Effects of Rotor Speed on Peroxide/Bismaleimide Cured Polypropylene/Nitrile Rubber Thermoplastic Vulcanizates (TPVs). Materials Research, [S. l.], v. 21, n. 5, p. 1-10, 9 jul. 2018.
- 47 CORAN, A. Y. et. al. Rubber Thermoplastic Compositions. Part II. NBR-Nylon Thermoplastic Elastomeric Compositions. Rubber Chemistry and Technology, v. 53, 1980, p. 781.
- 48 CORAN, A. Y. et. al. Rubber Thermoplastic Compositions. Part IX. Blends of Dissimilar Rubbers and Plastics with Technological Compatibilization. Rubber Chemistry and Technology, v. 58, 1985, p. 1014.
- 49 ARGON, A. S.; COHEN, R. E. Toughenability of polymers. Polymer, Cambridge, v. 44, n. 19, p. 6013-6032, set. 2003.

-
- 50 CORAN, A. Y., PATEL, R. Rubber Thermoplastic Compositions: part I: EPDM-polypropylene thermoplastic vulcanizates. *Rubber Chemistry and Technology*, Akron, v. 53, n. 1, p. 141- 150, mar. 1980.
- 51 L' ABEE, R. M. A. Thermoplastic vulcanizates : the rubber particle size to control the properties-processing balance. 2009. 199 p. Tese (Doutorado) - Autor, Breda, 2009.
- 52 HOPMANN, C. et al. Influence of the Injection Molding Process on the Morphology of Thermoplastic Vulcanizates. *AIP Conference Proceedings*, [S. l.], v. 1779, p. 131-135, 31 out. 2016.
- 53 TEPPINTA, W. et al. Processing of Thermoplastic Vulcanizates Using High Speed Intermeshing-Typed Internal Mixer: Influence of Mixing Patterns. *Advanced Materials Research*, [S. l.], v. 844, p. 117-121, 15 nov. 2013.
- 54 ROJAS, G. J. A. Estudo de Elastômeros Termoplásticos Vulcanizados (TPVs) de Borracha Natural e Polipropileno. 2015. 170 p. Tese (Doutorado - Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais) - Autor, São Carlos - SP, 2015.
- 55 LIU, Y.; KONTOPOULOU, M. The structure and properties of polypropylene and thermoplastic olefin nanocomposites containing nanosílica. *Polymer*, v. 47, p. 7731-7739, 2006.
- 56 TANRATTANAKUL, V.; et al. Polypropylene/Natural Rubber Thermoplastic Elastomer: Effect of Phenolic Resin as a Vulcanizing Agent on Mechanical Properties and Morphology. *Journal of Applied Polymer Science*, vol.112, p. 3267–3275, 2009.
- 57 NAKASON, C; WORLEE, A.; SALAEH, S. Effect of vulcanization systems on properties and recyclability of dynamically cured epoxidized natural rubber/polypropylene blends. *Polymer Testing*, v. 27, p. 858-869, 2008.
- 58 HERRERA, J. C. A. Desenvolvimento de Borracha Termoplástica por Vulcanização Dinâmica. TPV-(PP+NBR). 2012. 141 p. Dissertação (Mestrado - Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais) - Autor, São Carlos, 2012.
- 59 REFFAI, S. I. S. M.; NASKAR, K. Preparation and Characterization of HNBR/PA12-Based Super TPVs with Enhanced Thermal Stability by Using Higher Acrylonitrile Content. *Rubber Chemistry and Technology*, [s. l.], ano 2018, v. 91, ed. 2, p. 357-374, 31 maio 2017.
- 60 BONDAN, F. et al. Effect of Dynamic Crosslinking on Phase Morphology and Mechanical Properties of Polyamide 6,12/Ethylene Vinyl Acetate Copolymer Blends. *Scientia Cum Industria*, [S. l.], v. 3, n. 1, p. 23-28, 1 jan. 2015.

-
- 61 WU, H. et al. New Understanding of Morphology Evolution of Thermoplastic Vulcanizate (TPV) during Dynamic Vulcanization. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, [S. l.], ano 2015, v. 3, p. 26-32, 19 nov. 2014.
- 62 MARTIN, G. et al. Morphology development in thermoplastic vulcanizates (TPV): Dispersion mechanisms of a pre-crosslinked EPDM phase. *European Polymer Journal*, [S. l.], ano 2009, n. 45, p. 3257-3268, 28 jul. 2009.
- 63 HERRMANN, P. S. P. et al. Microscopia de Varredura por Força: uma Ferramenta Poderosa no Estudo de Polímeros. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, [S. l.], v. out-dez, p. 51-61, 1 out. 2007.
- 64 YERINA, N. et al. Atomic Force Microscopy in Analysis of Rubber Materials. *Rubber Chemistry and Technology*, [S. l.], v. 76, p. 846-859, 1 fev. 2003.
- 65 HOFFMANN, D. Measuring the elastic modulus of polymers using the atomic force microscope. 2010. 44 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Autor, [S. l.], 2010.
- 66 BARBOSA, L. G. M. S. Análise de Nanocompósitos Poliméricos por Microscopia de Força Atômica. 2015. 104 p. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Autor, [S. l.], 2015.
- 67 SOUSA, F. D. B. The Use of Atomic Force Microscopy as an Important Technique to Analyze the Dispersion of Nanometric Fillers and Morphology in Nanocomposites and Polymer Blends Based on Elastomers. *Polímeros*, [S. l.], v. 24, n. 6, p. 661-672, 11 jun. 2014.
- 68 CHATERJEE, T. et al. Novel thermoplastic vulcanizates (TPVs) based on silicone rubber and polyamide exploring peroxide cross-linking. *EXPRESS Polymer Letters*, [S. l.], ano 2014, v. 8, n. 4, p. 220-231, 19 nov. 2013.
- 69 NING, N. et al. Unique microstructure of an oil-resistant nitrile butadiene rubber/polypropylene dynamically vulcanized thermoplastic elastomer. *RSC Advances*, [S. l.], ano 2017, v. 7, p. 5451-5458, 29 dez. 2016.
- 70 WU, H. et al. Effect of Rubber Nanoparticle Agglomeration on Properties of Thermoplastic Vulcanizates during Dynamic Vulcanization. *Polymers*, [S. l.], v. 8, n. 127, p. 1-12, 15 abr. 2016.
- 71 PARK SYSTEMS. Learning Center. In: PARK SYSTEMS. How AFM Works. [S. l.], Disponível em: <https://www.parksystems.com/medias/nano-academy/how-afm-works>. Acesso em: 2 mar. 2019.
- 72 DE OLIVEIRA, R. R. L. et. al. Measurement of the Nanoscale Roughness by Atomic Force Microscopy: Basic Principles and Applications, *Atomic Force Microscopy - Imaging, Measuring*

and Manipulating Surfaces at the Atomic Scale, BELLITTO, V. (Editor), InTech, 2012, Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/atomic-force-microscopy-imaging-measuring-and-manipulating-surfaces-at-the-atomic-scale/measurement-of-the-nanoscale-roughness-by-atomic-force-microscopy-basic-principles-and-applications>

73 GADELMAWLA, E.S., KOURA, M.M., MAKSOUD, T.M.A., ELEWA, I.M., SOLIMAN, H.H. Roughness Parameters, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 123, No 1, (abr. 2002), pp. 133-145, 0924-0135.

74 INTERNATIONAL STANDARD ISO 1382:1996, Rubber Vocabulary, 1996.

75 XANTHOS, M. Functional Fillers for Plastics. Stuttgart, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2010.

76 FINK, J. K. A Concise Introduction to Additives for Thermoplastic Polymers. Nova Jersey, John Wiley & Sons, 2010.

77 SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 3.2, p. 26-35, 2008.

78 SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Esmeclitas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 3.3, p. 1-11, 2008.

79 GALIMBERTI, M. Rubber-Clay Nanocomposites: Science, Technology, and Applications. Nova Jersey, John Wiley & Sons, 2011.

80 NANOCOR® TECHNICAL REPORT. Disponível em: <http://www.nanocor.com/nanocomposites.asp>. Acesso: 30 de junho de 2017.

81 SOUZA, M. A.; PESSAN, L. A.; RODOLFO, A. Nanocompósitos de poli(cloreto de vinila) (PVC)/argilas organofílicas. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 16, p. 257-262, 2006.

82 GIANNELIS, E. P. Polymer Layered Silicate Nanocomposites. Advanced Materials, v. 8, p. 29-35, 1996.

83 WANG, Y.; ZHANG, L.; TANG, C.; YU, D. Preparation and characterization of rubber-clay nanocomposites, Journal of Applied Polymer Science, v. 78, p. 1879-1883, 2000.

84 FISCHER, H. Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications. Materials Science and Engineering C, v. 23, p. 763-772, 2003.

-
- 85 YANG, Hong; LI, Bo; WANG, Ke; Sun, Tongchen; WANG, Xin; Zhang, Qin; FU, Qiang; DONG, Xia; HAN, Chalres C. Rheology and Phase Strucutre of PP/EPDM/SiO₂ Ternary Composites. *European Polymer Journal*, v. 44, n. 1, p. 113-123, jan. 2008.
- 86 YANG, Hong; ZHANG, Qin; GUO, Min; WANG, Cong; DU, Rogni; FU, Qiang. Study on the Phase Structures and Toughening Mechanism in PP/EPDM/SiO₂ Ternary Composites. *Polymer, Germany*, v. 47, n. 6, p. 2106-2115, mar. 2006.
- 87 KATBAB, A. A.; BAZGIR, S.; NAZOCKDAST, H. Carbon Black-Reinforced Dynamically Cured EPDM/PP Thermoplastic Elastomers: I: morphology, rheology, and dynamic mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science, Malden*, v. 75, n. 9, p. 1127-1137, fev. 2000.
- 88 KATBAB, A. A.; BAZGIR, S.; NAZOCKDAST, H. Silica-Reinforced Dynamically Vulcanized Ethylene–Propylene–Diene Monomer/Polypropylene Thermoplastic Elastomers: Morphology, Rheology, and Dynamic Mechanical Properties. *Journal of Applied Polymer Science, Malden*, v. 92, n. 3, p. 2000-2007, maio 2007.
- 89 MISHRA, J. K. et al. A New Thermoplastic Vulcanizate (TPV)/Organoclay Nanocomposite: Preparation, Characterization, and Properties. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, [S. l.], ano 2004, v. 42, p. 2900-2908, 1 ago. 2004.
- 90 THONGPIN, C. et al. Study of dynamic vulcanized PLA/ENR TPV filled with various organic modified MMT (OMMT). *Journal of Metals, Materials and Minerals*, [S. l.], ano 2012, v. 22, n. 2, p. 105-117, 4 ago. 2012.
- 91 11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 2011, Campos do Jordão - SP. Preparação de Termoplásticos Vulcanizados Dinamicamente (TPV) de NBR/PP com Nanocargas de Argila [...]. [S. l.: s. n.], 2011.
- 92 TSAI, Y. et al. Reinforcement of dynamically vulcanized EPDM/PP elastomers using organoclay fillers. *Science and Technology of Advanced Materials*, [S. l.], ano 2008, n. 9, p. 1-7, 24 nov. 2008.
- 93 MOREIRA, M. H. P. Elastômeros Termoplásticos de EPDM/PP - Uso de Enxofre e Caulim na Vulcanização Dinâmica. 2008. 86 p. Dissertação (Mestrado - Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais) - Autor, [S. l.], 2008.
- 94 UBE INDUSTRIES. Ube Nylon Technical Data: Properties of Ube Nylon Series. Ube Industries, LTD, 2018.
- 95 LANXESS DEUTSCHLAND GMBH. Krynac 3345F: Product Data Sheet. Lanxess 2010.

-
- 96 NITRIFLEX S.A. INDÚSTRIA E COMÉRCIO. NP-2130: Technical Data Sheet. Nitriflex, 2007.
- 97 LANXESS DEUTSCHLAND GMBH. Krynac 4560F: Product Data Sheet. Lanxess 2010.
- 98 BOSE, S.; BHATTACHARYYA, A.R.; KODGIRE, P.V.; MISRA, A. Fractionated crystallization in PA6/ABS blends: Influence of a reactive compatibilizer and multiwall carbon nanotubes. *Polymer*, v. 48, p. 356-362, 2007.
- 99 LU, H.; XU, X.; LI, X.; ZHANG, Z. Morphology, crystallization and dynamic mechanical properties of PA66/nano-SiO₂ composites. *Bulletin of Materials Science*, v. 29, p. 485-489, 2006.
- 100 PATEL, R. P.; SHIN, J. Compounding and Processing of Plastic/Rubber Blends. In: ISAYEV, A. I. *Encyclopedia of Polymer Blends*. [S. l.]: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2010. cap. 3, p. 109-162.
- 101 TRIFKOVIC, M. et. al. Experimental and Statistical Study of the Effects of Material Properties, Curing Agents and Process Variables on the Production of Thermoplastic Vulcanizates. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 118, 2010, p. 764.
- 102 SHAHBIKIAN, S. et al. Plasticization and Morphology Development in Dynamically Vulcanized Thermoplastic Elastomers. In: DAS, C. K. *Thermoplastic Elastomers: Synthesis and Applications*. [S. l.: s. n.], 2015.
- 103 MORGAN, A.B.; GILMAN, J. W. Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: A comparative study. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 87, p. 1329-1338, 2003