

*Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química*

**Blendas de Poli(metacrilato de metila-co-metacrilato de glicidila) e
Poli(butadieno-co-acrilonitrila)**

Tese de Mestrado



Luís Eduardo Pais dos Santos

p/

Orientadora: Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti

1995

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Luís Eduardo Pais dos Santos".

*Esta corresponde a redação final da dissertação de
mestrado, realizada em 13 de março de 1995.*



UNIDADE IQ
Nº (E) A:
TUNICAMP
SA 596
24704
433/95
MED. R\$11,00
DATA 23/02/95

CM-00009754-6



*Os amantes e os loucos têm mentes tão febris
Tantas fantasias tão vividas que compreendem
Mais do que a razão fria jamais compreenderá.
O lunático, o amante e o poeta
Estão todos repletos de imaginação...*

William Shakespeare

*Viver, e não ter a vergonha de ser feliz.
Cantar e cantar, a beleza de ser um eterno aprendiz
Eu sei, que a vida devia ser bem melhor e será
mais isso não impede que eu repita,
é bonita, é bonita e é bonita.*

Gonzaguinha

A todos que de alguma forma deram carinho ao mundo.

*As pessoas mais amadas: Fá, Ju, Vi, pai e
mãe, mana, mano, primos, tios, avós e
a grande amiga Carol.*

A minha fonte inspiradora: Fá, te amo.

*Aos Deuses, pelas magníficas obras e
pela bondade para comigo.*

Agradecimentos:

Em especial para Bel, pela força, ajuda, guascas e oportunidades, seja feliz.

A Cássia, Renata e Helena, pela ajuda e bom humor, a Beth e Alexandre (Lab. Graduação).

Ao Vagner pela realização das micrografias.

Ao Valmir pelas ajudas no EMIC.

Ao Instituto de Química pela convivência.

A Beth pela revisão da dissertação.

Aos grandes amigos: Larginho (Luís Alberto), Batfer (Fernando só), Moisa (Moisés), Rodrigo e Maurício.

As grandes amigas: Maria (Vulga Carolina), Silvana, Maria Eugênia, Valéria, Beth, Sandra e Adriana.

Tema: Blendas de Poli(metacrilato de metila-co-metacrilato de glicidila) e Poli(butadieno-co-acrilonitrila)

Autor: Luís Eduardo Pais dos Santos
Orientadora: Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti

Resumo

Neste trabalho foram preparadas misturas de Poli(butadieno-co-acrilonitrila) (NBR) com Poli(metacrilato de metila-co-metacrilato de glicidila) P(MMA-co-GMA) objetivando a análise do comportamento de fases e a caracterização destes materiais através de suas propriedades estruturais, térmicas, mecânicas, termo-mecânicas e morfológicas em função da composição da NBR, da composição e da densidade de reticulação das misturas.

O copolímero P(MMA-co-GMA) foi obtido através de polimerização radicalar em solução. Utilizou-se NBR comercial (*Nitriflex*) contendo 16% (NBR-16), 29% (NBR-29) e 45% (NBR-45) em massa de acrilonitrila.

As misturas de NBR-16 e NBR-29 com P(MMA-co-GMA) foram obtidas através de liofilização de soluções em benzeno; já as formadas por NBR-45 foram obtidas por precipitação dos dois componentes nas devidas proporções, pois a NBR-45 não é totalmente solúvel em benzeno. As composições das misturas foram: 25, 50, 75 e 90% em massa do elastômero.

Foram preparadas duplicatas de cada mistura, sendo que em um conjunto a NBR foi vulcanizada e em outro, além de vulcanização, a fase metacrílica foi reticulada com p-fenilenodiamina (PFD).

As amostras foram caracterizadas através de análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC), ensaios de intumescimento e extração, análise dinâmico-mecânica (DMA), ensaios mecânicos de tração e microscopia eletrônica de varredura (SEM).

Através de DSC e DMA constatou-se a imiscibilidade para todas as composições estudadas.

Por TGA constatou-se que a estabilidade térmica em atmosfera inerte dos elastômeros não é alterada pela vulcanização ou pela presença do copolímero metacrílico. Já a estabilidade térmica do P(MMA-co-GMA) aumenta com a sua reticulação, ou seja, a depolimerização do copolímero é retardada.

Em ensaios de intumescimento observou-se que a fração sol para as misturas com uma ou ambas as fases reticuladas é fortemente dependente

da composição da NBR, das misturas e da reticulação da fase metacrílica. Foi constatado que a PFD altera o processo de vulcanização da fase elastomérica, diminuindo a densidade de reticulação da mesma. A dependência da fração sol com a composição das misturas e da NBR sugere para as misturas NBR-16/P(MMA-co-GMA) e NBR-45/P(MMA-co-GMA) uma morfologia em que ambas as fases são contínuas. Para as misturas NBR-29/P(MMA-co-GMA) a morfologia sugerida foi de fase metacrílica dispersa na matriz elastomérica. A morfologia proposta é sustentada por evidências dos ensaios de DMA e pelo comportamento mecânico das amostras.

Em ensaios mecânicos observou-se que as misturas apresentam um comportamento mecânico que varia de elastomérico a quebradiço com o aumento da concentração de P(MMA-co-GMA). A análise da influência da reticulação da fase metacrílica sobre as propriedades mecânicas das misturas foi decisiva para se obter informações sobre morfologia, as quais foram, em parte confirmadas por microscopia eletrônica de varredura.

A importância deste trabalho reside em três principais fatores, a seguir relatados.

- 1. Por ser um trabalho vasto quanto as técnicas utilizadas, serviu para a minha formação e especialização na área de polímeros.*
- 2. A redação desta dissertação é diferenciada da grande maioria, pois o enfoque dado as diversas técnicas, possibilitou-nos obter informações normalmente fornecidas pelas diferentes técnicas como também informações a respeito de características e propriedades que usualmente não são fornecidas pela técnica.*
- 3. O presente sistema não apresenta trabalhos em literatura, e portanto com publicações em periódicos especializados, possibilitara o estudo bem como a utilização destes artigos por outros pesquisadores.*

Blends of Poly(methyl methacrylate-co-glycidil methacrylate) and Poly(butadiene-co-acrylonitrile)

Abstract

Blends of poly(butadiene-co-acrylonitrile) (NBR) and poly(methyl methacrylate-co-glycidil methacrylate) P(MMA-co-GMA) were prepared aiming analysing its phase behavior and characterizing these materials by their structural, thermal, mechanical, thermo-mechanical and morphological properties as a function of NBR composition and crosslinking degree.

P(MMA-co-GMA) copolymer was obtained by radical chain polymerization in solution. Commercial NBR containing 16% (NBR-16), 29% (NBR-29) and 45% (NBR-45) weight/weight of acrylonitrile were used.

Blends of NBR-16 and NBR-29 with P(MMA-co-GMA) were obtained by freeze drying of solutions in benzene; while blends of NBR-45 were obtained by precipitation of solutions. The blends composition were 25, 50, 75 and 90% by weight of rubber.

In a group of samples of each composition, NBR was vulcanized and in another group the acrylic phase was cross-linked with p-phenylenediamine (PFD), besides vulcanization.

Samples were characterized by thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimeter (DSC), swelling and extraction measurements, dynamic-mechanical analysis (DMA), tensile properties and scanning electron microscopy (SEM).

No miscibility was verified by DSC and DMA for all compositions.

It was observed by TGA that thermal stability of P(MMA-co-GMA) increase with crosslinking.

It was observed by swelling measurements the sol fraction is strongly dependent on the composition of NBR (percentage of acrylonitrile), the blends composition (weight % of NBR) and the methacrylic phase crosslinking. This dependence suggests that the phases are co-continuous in blends NBR-16/P(MMA-co-GMA) and NBR-45/P(MMA-co-GMA). In the NBR-29/P(MMA-co-GMA) blend the methacrylic phase is dispersed in the rubber matrix. DMA tests and mechanical behavior confirm this hypothesis.

Finally, mechanical tests showed that their behavior depends on concentration of P(MMA-co-GMA).

The relationship between the methacrylic phase crosslinking degree and the mixtures mechanical properties gave information about morphology.

Glossário

- r - parâmetro de copolimerização.
- $K_{11(22)}$ - Constante de velocidade de adição de um monômero 1 (2), à uma cadeia terminada com o mesmo monômero.
- $K_{12(21)}$ - Constante de velocidade de adição de um monômero 1 (2), à uma cadeia terminada com outro monômero 2 (1).
- ΔG_m - variação da energia livre de Gibbs de mistura.
- ΔH_m - variação da entalpia molar de mistura.
- ΔS_m - variação de entropia de mistura.
- ϕ_i - fração molar do componente i .
- c_i - número de segmentos e uma cadeia polimérica.
- R - constante universal dos gases.
- T - temperatura.
- V - volume.
- χ_{ij} - parâmetro de interação de Flory para solvente/polímero ou polímero/polímero.
- δ_i - parâmetro de solubilidade de Hildebrand.
- DMA - análise dinâmico-mecânica.
- DSC - calorimetria diferencial de varredura.
- E' - módulo de armazenamento.
- E'' - módulo de perda
- $\tan\delta$ - E''/E' .
- ϵ - amplitude de deformação oscilatória.
- ω - frequência angular.
- t - tempo.
- σ - amplitude de tensão.
- δ - ângulo de defasagem.
- V_s - volume total para polímero intumescido.
- μ - potencial químico.
- ρ - densidade.
- m - massa de polímero
- ϕ - fração volumétrica.
- f - funcionalidade da rede.
- M_c - massa molar média entre nós de uma rede polimérica.
- TE - tensão de escoamento.
- TR - tensão na ruptura
- DE - deformação de escoamento.
- DR - deformação na ruptura.
- E - módulo de Young.

- W - tenacidade.
- MMA - unidade monomérica do metacrilato de metila.
- GMA - unidade monomérica do metacrilato de glicidila.
- P(MMA-co-GMA) - poli(metacrilato de metila-co- metacrilato de glicidila)
- NBR - borracha nitrílica ou poli(butadieno-co-acrilonitrila).
- THF - tetrahidrofurano.
- TMTD - dissulfeto de tetrametiltiurá $(\text{CH}_3)_2\text{-N-CS-S-S-CS-N-(CH}_3)_2$.
- PFD - parafenilenodiamina.
- Tg - temperatura de transição vítrea.
- Tm - temperatura de fusão.
- Mn - massa molar média.
- U - polidispersidade.
- t_0 - temperatura inicial de cura.
- ΔH_{VULC} - calor ou entalpia de cura.
- TGA - análise termogravimétrica.
- TDM - temperatura de decomposição máxima.
- T90%_m - temperatura em que a amostra apresenta 90% de sua massa inicial.
- %res - porcentagem de resíduos.
- q - parâmetro de intumescimento.
- Mint - massa do polímero intumescido.
- Msec - massa da fração gel seca.

Índice

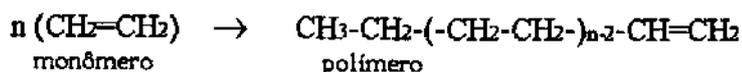
1 - Introdução	
1.1 - Introdução	01
1.2 - Modificação das Propriedades de Polímeros	02
1.2.1 - Reticulação de Elastômeros	02
1.2.2 - Copolimerização	04
1.2.3 - Blendas	05
1.3 - Termodinâmica de Soluções Poliméricas	07
1.4 - Métodos Experimentais para avaliar miscibilidade em blendas	08
1.4.1 - Análise Térmica	09
1.4.2 - Ensaio de Intumescimento	12
1.4.3 - Ensaio Mecânico	13
1.4.4 - Microscopia Eletrônica	14
1.5 - Introdução ao Sistema em estudo	14
2 - Parte Experimental	
2.1 - Síntese do Poli(metacrilato de metila-co-metacrilato de glicidila)	16
2.1.1 - Purificação dos Monômeros	16
2.1.2 - Polimerização	16
2.1.3 - Purificação e Secagem	17
2.2 - Poli(butadieno-co-acrilonitrila)	17
2.3 - Obtenção das Blendas	17
2.3.1 - Blendas de NBR-16 e NBR-29 com P(MMA-co-GMA)	17
2.3.2 - Blendas de NBR-45 com P(MMA-co-GMA)	17
2.4 - Reticulação das Blendas	18
2.5 - Condições de Ensaio e Caracterização	18
2.5.1 - Análise Elementar	19
2.5.2 - Espectroscopia no Infra-Vermelho	19
2.5.3 - Cromatografia por Permeação em Gel (GPC)	19
2.5.4 - Análise Termogravimétrica (TGA)	19
2.5.5 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	19
2.5.6 - Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	20
2.5.7 - Ensaio Mecânico de Tração	20
2.5.8 - Determinação da Composição do P(MMA-co-GMA)	20
2.5.9 - Ensaio de Intumescimento	20
2.5.10 - Microscopia Eletrônica de Varredura	20

2.6 - Estudo da Influência da p-fenilenodiamina na cura da NBR-29	21
3 - Resultados e Discussão	22
3.1 - Características dos Polímeros de Partida	22
3.2 - Influência da PFD na cura da NBR-29	24
3.3 - Caracterização das misturas de NBR e P(MMA-co-GMA)	29
3.3.1 - Análise Termogravimétrica (TGA)	29
3.3.2 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	35
3.3.3 - Análise Dinâmico-Mecânico (DMA)	43
3.3.4 - Ensaio de Intumescimento	51
3.3.5 - Ensaio Mecânico de Tração	59
3.3.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura	68
4 - Conclusão	74
5 - Bibliografia	75

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Introdução

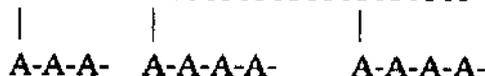
Polímeros são moléculas formadas por um grande número de pequenas unidades chamadas monômeros ligadas quimicamente, por reações de adição ou condensação [1,2].



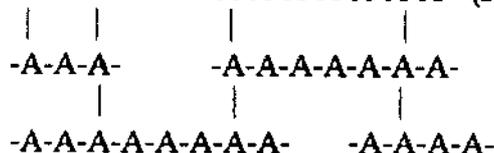
As macromoléculas, sinônimo comumente usado para designar polímeros ou ainda cadeias poliméricas, podem ser lineares, ramificadas ou reticuladas (estrutura tridimensional).

-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A- (LINEAR)

-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A- (RAMIFICADA)



-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A- (RETICULADA - estrutura tridimensional)



Muitas propriedades de macromoléculas provêm de suas conformações e das interações inter e intramoleculares. Entre estas propriedades podemos citar as usadas na caracterização de polímeros como a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de fusão (T_m), o grau de cristalinidade, a taticidade, a massa molar e sua distribuição, etc..

A figura 1, representa um diagrama de força intermolecular por temperatura e os diferentes estados em que os polímeros podem ser classificados [2].

Os termoplásticos são polímeros lineares ou ramificados que podem tornar-se flexíveis e adquirir novas formas, através da aplicação de calor e pressão. Como exemplos de termoplásticos temos o Polietileno (PE), o Poli(metacrilato de metila) (PMMA), o Polipropileno (PP) e o Poliestireno (PS) [1,2].

Os polímeros são classificados em elastômeros ou plásticos de acordo com a flexibilidade das cadeias [2]. A divisão é arbitrária, porém os elastômeros possuem maior flexibilidade à temperatura ambiente,

continuam amorfos após estiramento, ao contrário de alguns plásticos que adquirem cristalinidade quando estirados e também apresentam mobilidade restrita a mesmas temperaturas acima da Tg devido à cristalinidade [1,2].

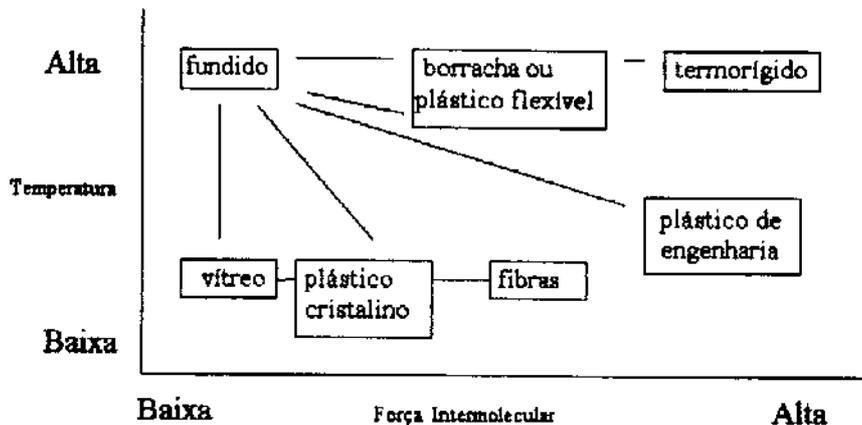


Figura 1 - Diagrama de força intermolecular em função da temperatura.

A maior parte dos elastômeros são artificiais, com exceção da borracha natural (formada por mais de 99% de unidades cis-1,4 Isopreno) [3].

1.2 - Modificação das Propriedades de Polímeros

Visando a obtenção de materiais com propriedades para um determinado emprego tecnológico, muitos pesquisadores estudam modificações em polímeros já existentes. Entre os possíveis modos de se obter materiais com melhores propriedades temos a reticulação, a combinação de diferentes polímeros na forma de copolímeros ou de blendas; a aditivação de polímeros objetivando amolecer, enrigecer, colorir, retardar chama, etc..

1.2.1 - Reticulação de elastômeros

A reticulação em elastômeros confere-lhes maior resistência à tração, à deformação, ao envelhecimento e à degradação entre outras propriedades [4].

A reticulação em elastômeros muda suas propriedades de plásticas para elásticas. A reticulação química consiste na ligação química em forma de ponte entre cadeias poliméricas diferentes ou entre segmentos de uma mesma cadeia.

Na figura 2 é apresentado um esquema de reticulação de um polímero.

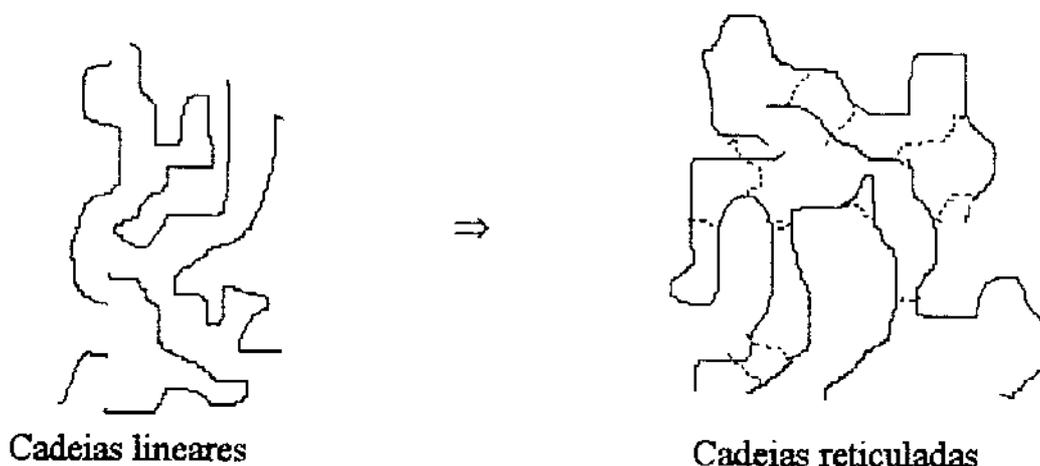


Figura 2 - Representação esquemática de cadeias lineares e reticuladas.

O modo mais conhecido de reticulação de borrachas envolve a adição de enxofre também chamada de vulcanização. Atualmente a vulcanização emprega o uso de ativadores, agentes e aceleradores de vulcanização. As formulações são variadas e dependem das propriedades a serem atingidas.

Na reticulação de elastômeros com enxofre, pode-se formar pontes de enxofre de tamanhos diferentes com dois ou mais átomos na ponte, esta distribuição no tamanho das pontes pode ser causada pela formulação empregada na reticulação bem como pela presença de aceleradores, superaceleradores e retardantes de vulcanização.

Em formulações de borrachas emprega-se a unidade *phr*, ou partes por cem. A quantidade de elastômero é tomada como sendo 100 partes, que pode ser, por exemplo, 100 gramas.

O sistema de ativação mais usado envolve a adição de óxido de Zinco (até 5 *phr*) e ácido esteárico (0,5 à 3 *phr*) ao elastômero.

A adição de aceleradores acarreta muitas vantagens durante o processo e nas propriedades do material final. Como exemplo de vantagem no processo, podemos citar a redução do tempo de vulcanização, e nas propriedades a melhoria das propriedades de envelhecimento, maior resistência à luz, à oxidação e diminuição da concentração de enxofre na superfície do elastômero, pois este produz ressecamento em sua superfície.

Entre os agentes de vulcanização ou de cura estão:

- O enxofre, usado na cura de elastômeros insaturados na concentração de 1 a 3 *phr*.

- Os doadores de enxofre, atuam como aceleradores, e se decompõem com a temperatura fornecendo S para a reticulação. Entre os quais podemos citar os tiurãs, os ditiocarbamatos, as tiuréias e os xantatos.
- Agentes não sulfurosos, que são peróxidos orgânicos, e promovem a reticulação de elastômeros saturados, como siliconas e borracha de Poli(etileno-co-propileno).

Outra forma de modificar as propriedades de borrachas, envolve a adição de cargas, que podem ser adicionadas para reforço ou para enchimento, visando abaixar custos e possibilitar melhores propriedades durante o processamento.

As cargas reforçantes mais comuns são o negro de fumo, a sílica e os silicatos sintéticos. Existem vários tipos de negros de fumo e as propriedades do elastômero reforçado irão depender da natureza (forma de obtenção), tamanho da partícula e da estrutura da carga.

Muitos elastômeros existentes no mercado, possuem propriedades que a borracha natural não tem, e por isso são usadas em aplicações especiais. Por exemplo, a borracha de Poli(etileno-co-propileno-co-dieno) (EPDM) possui excelente resistência à ozonólise; a borracha nitrílica (NBR) possui resistência a solventes como óleos; a silicona possui resistência à altas temperaturas.

1.2.2 - Copolimerização

A copolimerização assim como a mistura de polímeros para obtenção de blendas visa a melhoria ou a obtenção de novas propriedades [1,2].

Os copolímeros são classificados como:

- Aleatórios -A-A-B-A-B-B-B-A-B-A-A-B-

- Alternados -A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-

- Blocos -A...A-B...B-

- Enxertados -A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-
 | |
 B-B-B-B-B- B-B-B-B-

(A e B são diferentes unidades monoméricas).

A obtenção dos diferentes tipos de copolímeros depende da rota sintética e da reatividade dos monômeros.

Em 1936, Dostal começou a elucidar o mecanismo de copolimerização assumindo que o crescimento da cadeia polimérica depende somente da natureza do grupo terminal da mesma [2].

A distribuição dos comonômeros na cadeia polimérica depende da reatividade relativa destes. Esta reatividade pode ser expressa pelo parâmetro de copolimerização r , o qual é definido como a razão entre as constantes de velocidade de incorporação dos diferentes monômeros à cadeia em crescimento [1,2]:

$$r_1 = k_{11}/k_{12} \quad e \quad r_2 = k_{22}/k_{21} \quad (1)$$

onde, a constante de velocidade para a adição do monômero M_1 a uma cadeia polimérica com grupo radicalar final M_1 é expressa por k_{11} e k_{12} é a constante de velocidade para a adição do monômero M_2 na mesma cadeia. De maneira análoga define-se r_2 . [2].

Assim, por exemplo, se $r_1 \gg 1$ e $r_2 \gg 1$, o monômero M_1 tem preferência a ser incorporado à cadeia polimérica terminada com uma unidade monomérica M_1 em relação a M_2 , e vice-versa, favorecendo a formação de blocos. No caso dos monômeros de metacrilato de metila (M_1) e estireno (M_2), onde r_1 é 0,52 e r_2 é 0,46 ocorre copolimerização alternada. A adição do monômero M_1 à cadeia com grupo terminal $MMA\bullet$ ocorre à velocidade duas vezes menor que a entrada do monômero M_2 , o mesmo ocorre se o grupo terminal for $S\bullet$, entrando o monômero M_1 [2]. Para evitar esta alternância pode-se trabalhar com composições ricas em um ou outro comonômero.

1.2.3 - Blendas

O termo blenda é utilizado para definir a mistura física de pelo menos dois polímeros. Recentemente este termo também tem sido empregado em sistemas em que há uma pequena fração de ligações químicas entre os diferentes componentes, também chamadas de blendas reativas.

A mistura de polímeros na forma de blendas constitui-se em um dos métodos mais utilizados e importantes para se combinar diferentes polímeros.

Entre os métodos mais empregados na obtenção de blendas estão a mistura mecânica no estado fundido, a solubilização dos polímeros em solvente comum seguida da sua evaporação e a polimerização *in situ* [5].

Alguns polímeros como o Poli(metacrilato de metila), o Poliestireno e as Resinas Epóxi, são extremamente quebradiços, o que impede o seu emprego em larga escala. Para solucionar este problema, foram desenvolvidas blendas constituídas por uma fina dispersão de elastômero na matriz vítrea e quebradiça. Esta classe de materiais é

conhecida como polímeros de alto-impacto e nestes a fase elastomérica impede a quebra do material, pois durante o impacto, a trinca atinge um núcleo elastomérico e a energia que causaria a fratura é absorvida e convertida em calor pelo núcleo elastomérico [6-21].

As propriedades dos polímeros de alto-impacto são fortemente dependentes da morfologia, da composição e do tamanho da fase elastomérica dispersa na matriz vítrea.

Termorígidos podem ter suas propriedades alteradas pela adição de elastômeros e termoplásticos.

McPherson e colaboradores [19] estudaram o sistema formado por resina epóxi (DGEBA) e borracha nitrílica líquida terminada com grupos carboxílicos (CTBN). Neste estudo variou-se a concentração de acrilonitrila na CTBN, o tempo e a temperatura de cura do DGEBA. A CTBN mostrou-se mais solúvel na DGEBA quando a concentração de acrilonitrila no elastômero era maior, evidenciado pelo menor tamanho da fase elastomérica dispersa. A fração volumétrica e o número de domínios da fase elastomérica, diminuem com o aumento da temperatura de cura, pois a altas temperaturas (150°C), a velocidade de cura é alta, não dando tempo para que haja uma efetiva separação entre a CTBN e a matriz vítrea. Observou-se através de ensaios dinâmico-mecânico e microscopia eletrônica de varredura (SEM), a correlação entre a área do pico da curva de módulo de perda em função da temperatura relativo à relaxação da fase CTBN com as dimensões da fase elastomérica: quanto maior a fase maior a área do pico.

Thomas e Oommen [22] estudaram blendas de borracha natural (NR) e PMMA, obtidas por dissolução em tolueno, seguida da remoção do solvente por aquecimento e vácuo. Por análise dinâmico-mecânica verificou-se que as misturas são imiscíveis. A adição do copolímero de enxertia de Poli(metacrilato de metila) em borracha natural (NR-g-PMMA), como compatibilizante, causou a diminuição do tamanho das fases. As melhores propriedades mecânicas foram obtidas para as blendas contendo 2,5% em massa do compatibilizante: nesta amostra a tensão foi máxima para 130% de alongação.

Yoon e colaboradores [23] estudaram blendas de NR e Polietileno de alta densidade (HDPE) usando como compatibilizante borracha natural líquida. A mistura foi obtida pela adição dos diferentes componentes ao HDPE fundido. Através de calorimetria diferencial de varredura e análise dinâmico-mecânica foi observada uma única transição vítrea a temperaturas intermediárias às das transições dos componentes puros, indicando a miscibilidade, e a fusão da fase HDPE a temperaturas superiores a 130°C. Em ensaios mecânicos observaram o

aumento da tensão de ruptura e a diminuição da deformação de ruptura com a diminuição da quantidade de elastômero (NR) na amostra, para uma mesma quantidade de compatibilizante (10% em massa). Observaram também o aumento da tensão de ruptura e o aumento da deformação de ruptura com o aumento da concentração de compatibilizante, sendo obtidos melhores resultados nas amostras contendo de 20 à 30% em massa de compatibilizante.

Kotaka e Adachi [24] pesquisaram um sistema a base de NBR contendo 29% em massa de acrilonitrila e PMMA. Obtiveram duas séries de IPN's onde somente a NBR foi reticulada e outra onde ambas as fase foram reticuladas. Através de ensaios dinâmico-mecânico constatou-se a imiscibilidade destes polímeros e que o grau de mistura aumenta com o aumento da densidade de reticulação da NBR e do PMMA. Em ensaios de tensão x deformação observou-se que as misturas tornam-se mais fortes e resistentes com o aumento da concentração do PMMA.

As blendas formadas por Poliestireno de alto impacto (HIPS) e 5 tipos de elastômeros foram estudadas por Vasileva e Trifonova [25]. Os elastômeros empregados na blendagem foram: Poliisopreno (PI), Poli(butadieno-co-estireno) (SBR), Poli(α -metilestireno), borracha butílica e borracha nitrílica. As misturas foram feitas em extrusora. As blenda HIPS/PI e as blendas HIPS/SBR apresentaram maior resistência ao impacto, sendo esta máxima para concentrações de 12,5 phr em elastômero. Isto porque estes elastômeros (PI e SBR), possuem temperaturas de transição vítrea (T_g) menores que as demais, apresentando, portanto, cadeias mais flexíveis favorecendo a absorção da energia mecânica no impacto. Embora a T_g da borracha butílica apresente transição vítrea à temperatura menor que a da SBR, não houve bons resultados na absorção do impacto, devido à baixa adesão entre as fases, mostrando a importância da adesão entre as fases para as propriedades de materiais de alto impacto.

1.3 - Termodinâmica de soluções Poliméricas

Blendas poliméricas miscíveis e imiscíveis são conhecidas e utilizadas comercialmente há bastante tempo [26].

A miscibilidade de dois polímeros quaisquer pode ser prevista pela expressão de energia livre de Gibbs da mistura (ΔG_m). [5,26]

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (2)$$

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

A miscibilidade ocorre quando:

$$\Delta G_m < 0 \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_i^2} \right)_{P,T} > 0 \quad (3)$$

onde: ϕ_i é a fração molar de um dos componentes.

A imiscibilidade em polímeros deve-se, em parte, à baixa entropia combinatorial de mistura. A miscibilidade pode ser esperada em 3 casos:

1. Em misturas de polímeros com baixa massa molar e com suficientemente alta entropia combinatorial de mistura:

$$\Delta S_m = -R[(\phi_1/c_1)\ln\phi_1 + (\phi_2/c_2)\ln\phi_2] \quad (4)$$

onde R é a constante universal dos gases, T é a temperatura em Kelvin e c é o número de segmentos das cadeias dos polímeros. Observa-se que o aumento no tamanho das cadeias moleculares (aumento em c), causa a diminuição da entropia de mistura deve-se levar em conta a composição do polímero com menor tamanho.

2. Em misturas de polímeros entre os quais ocorrem interações específicas, originando calores de mistura favoráveis (exotérmicos):

$$\Delta H_m = RT\chi_{12}\phi_1\phi_2 \quad (5)$$

onde: o parâmetro χ é uma medida da interação entre as cadeias poliméricas e pode ser determinado experimentalmente. O parâmetro χ pode ser expresso em função do parâmetro de solubilidade δ de cada componente na mistura.

$$\chi = (V/RT)(\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (6)$$

Se o parâmetro de solubilidade de Hildebrand, δ , for conhecido para os polímeros pode-se prever a miscibilidade ou não entre eles: quanto mais próximos os valores de δ maior a chance de obter miscibilidade entre os polímeros.

3. Sistemas de copolímeros aleatórios e homopolímeros que possuam fortes efeitos de repulsão [5,27].

1.4 - Métodos experimentais para avaliar miscibilidade em blendas

Em misturas poliméricas a miscibilidade pode ser evidenciada através de propriedades óticas, mecânicas, elétricas, morfológicas e termodinâmicas [5].

Misturas miscíveis apresentam clareza ótica, ou seja, a amostra apresenta-se translúcida, exceto para blendas contendo amostras cristalinas que são opacas. A separação de fases pode ser detectada em ensaios nos quais a temperatura da amostra é variada sendo monitorada a intensidade de luz transmitida. Na separação de fases ocorre a diminuição da intensidade da luz transmitida, pois as diferentes fases desviam o feixe de luz.

Entre outras formas de se verificar indiretamente a miscibilidade é através do cálculo do parâmetro de interação entre os dois polímeros. Entre os métodos empregados para este cálculo estão: medidas do calor de mistura, cromatografia gás inversa, absorção de vapores de solventes e medidas de viscosidade. Porém os métodos mais empregados são através de medidas das propriedades dinâmico-mecânico e calorimétricas, DMA e DSC ou DTA, respectivamente. Outro método usado é o de relaxação dielétrica.

Dentre os diversos métodos empregados descreveremos brevemente aqueles utilizados neste trabalho.

1.4.1 - Análise térmica

As propriedades de polímeros são dependentes da temperatura. Por exemplo, polímeros amorfos a temperaturas abaixo da T_g apresentam-se duros e quebradiços e a temperaturas acima da T_g possuem maior mobilidade, podendo ser moldados e deformados [28].

A temperatura de transição vítrea, a temperatura de cristalização, de fusão e de degradação de polímeros podem ser determinadas através de análise térmica. Entre as técnicas de análise térmica mais empregadas para estas determinações estão a calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise Dinâmico Mecânica (DMA). A estabilidade térmica de materiais pode ser avaliada através de termogravimetria (TGA).

Termogravimetria (TGA)

Esta técnica baseia-se na variação de massa de amostras sólidas ou líquidas, decorrentes de processos físicos (evaporação, sublimação, etc.) ou de processos químicos (reação de oxidação, etc.), em função da

temperatura (experimento dinâmico), ou do tempo a uma determinada temperatura (experimento isotérmico) [29].

Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura é uma técnica que permite o estudo de mudanças físicas ou químicas em um sistema, que são acompanhadas por troca de calor. A temperatura em que ocorre estas mudanças bem como o calor envolvido são determinados [29].

Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

Na técnica de análise dinâmico-mecânica, um material sólido ou líquido, deve ser submetido normalmente à deformação oscilatória (sinoidal), expressa por

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \text{ sen } \omega t \quad (7)$$

onde ε_0 é a amplitude de deformação, ω é a frequência angular da deformação oscilatória e t é o tempo. A medida da tensão resultante (σ), a qual está defasada de um ângulo δ em relação a primeira deformação, dada por:

$$\sigma = \sigma_0 \text{ sen } (\omega t + \delta) \quad (8)$$

onde σ_0 é a amplitude da tensão e δ é o ângulo de defasagem entre a deformação e a tensão máximas.

Na figura 3, é mostrado o comportamento da tensão (σ) de uma amostra frente à deformação oscilatória (ε).

Rearranjando-se a equação 8 tem-se:

$$\sigma = \sigma_0 \text{ sen } \omega t \cos \delta + \sigma_0 \cos \omega t \text{ sen } \delta \quad (9)$$

O termo $\sigma_0 \text{ sen } (\omega t) \cos \delta$ está em fase com a deformação e o termo $\sigma_0 \cos(\omega t) \text{ sen } \delta$ está fora de fase com a deformação.

Se os dois termos da equação 9 forem divididos e multiplicados pela deformação (ε_0), os módulos poderão ser separados em duas componentes: uma em fase (componente real - E') e outra fora de fase (componente imaginário - E''),

$$\sigma = \epsilon_0 E' \sin \omega t + \epsilon_0 E'' \cos \omega t \quad (10)$$

onde o módulo de armazenamento E' (em fase) é definido por:

$$E' = (\sigma_0 / \epsilon_0) \cos \delta \quad (11)$$

o módulo de perda E'' (fora de fase) é definido como

$$E'' = (\sigma_0 / \epsilon_0) \sin \delta \quad (12)$$

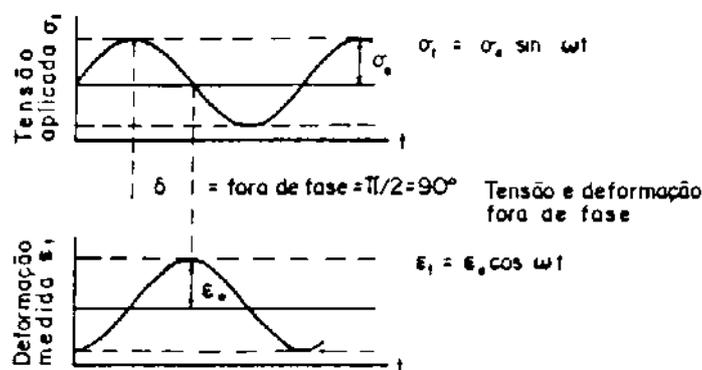


Figura 3 - Comportamento da tensão (σ) frente a deformação oscilatória (ϵ), em experimentos dinâmico-mecânico.

O módulo de armazenamento E' é proporcional à energia mecânica armazenada pela amostra na forma de energia elástica. O módulo de perda é proporcional à energia dissipada pelo material na forma de calor durante o ciclo de deformação. Desta forma o módulo de perda assume valores máximos nas regiões de temperatura ou frequência, dependendo das condições experimentais, onde ocorrem relaxações.

A razão entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento define $\tan \delta$ que é o fator de perda.

$$\tan \delta = E''/E' \quad (13)$$

Os experimentos de DMA podem ser conduzidos de duas formas principais:

- a frequência de oscilação é fixa, variando-se a temperatura. Neste arranjo pode-se determinar as temperaturas de transição vítrea, fusão e transições secundárias.

- a temperatura é mantida constante, variando-se a frequência. Neste arranjo pode-se obter informações a respeito da estrutura do polímero, da viscosidade dinâmica e sobre processos de relaxação das cadeias poliméricas [30].

A técnica de DMA é muito útil para o estudo de miscibilidade e compatibilidade em misturas poliméricas.

1.4.2 - Ensaio de Intumescimento

A densidade de eticulação e a fração de material solúvel podem ser determinadas por intermédio de ensaios de intumescimento [1,31].

A técnica baseia-se na interação de moléculas de solvente com as cadeias do polímero, a qual ocasiona o inchamento do polímero ou o intumescimento, que é o primeiro passo para a solubilização do polímero. O intumescimento depende do grau de interação entre as moléculas de solvente e do polímero, que pode ser correlacionado com o parâmetro χ (parâmetro de interação solvente/polímero).

O intumescimento é acompanhado por um aumento no volume do polímero. De acordo com a termodinâmica de soluções poliméricas, segundo a teoria de Flory-Huggins, o aumento do volume da amostra deve ocorrer sem que haja variação no volume total do sistema.

O volume total da amostra é dado por (V_s):

$$V_s = m_o/\rho_1 + (m_s . m_o) / \rho_2 \quad (14)$$

onde, m_o = massa do polímero seco, m_s = massa do polímero intumescido, ρ_1 e ρ_2 são as densidades do polímero e do solvente, respectivamente.

A fração volumétrica φ_2 , é dada pela razão entre o volume do polímero seco e do polímero intumescido.

$$\varphi_2 = (m_o/\rho_2) / V_s \quad (15)$$

A expressão para descrever a variação do potencial químico (μ) no processo de intumescimento polímero-solvente é:

$$\Delta\mu = RT[\ln (1-\varphi_2) + \varphi_2 + \chi\varphi_2^2 + (\rho_2 V_1) (\varphi_2^{1/3} - 2\varphi_2/f) / Mc] \quad (16)$$

onde, M_c é a massa molar média entre os nós da rede polimérica, V_1 é o volume molar parcial do solvente e f = funcionalidade da rede (para uma rede tetragonal $f = 4$).

O intumescimento causa diminuição do potencial químico do sistema. Porém, a acomodação das cadeias poliméricas à entrada do solvente, gera uma força elástica no sentido contrário e que aumenta o potencial químico. No equilíbrio estes dois fatores se anulam ($\Delta\mu = 0$), então a equação 16 passa a:

$$- [\ln (1-\varphi_2) + \varphi_2 + \chi\varphi_2^2] = (\rho_2 V_1) (\varphi_2^{1/3} - 2\varphi_2/f) / M_c \quad (17)$$

O primeiro termo representa a diminuição de μ , devido ao intumescimento e o segundo termo o aumento de μ devido à reação elástica da rede polimérica à entrada do solvente.

Rearranjando-se a equação 17, obtém-se o valor de M_c , que é a massa molar média entre duas ligações cruzadas ou nós da rede polimérica.

$$M_c = [(\rho_2 V_1) (\varphi_2^{1/3} - 2\varphi_2/f)] / - [\ln (1-\varphi_2) + \varphi_2 + \chi\varphi_2^2] \quad (18)$$

Em sistemas poliméricos multicomponentes a aplicação deste tipo de ensaio fornece informações a nível estrutural (M_c) e morfológico, como será discutido no item 3.3.

1.4.3 - Ensaio Mecânicos

As propriedades mecânicas de materiais, são largamente estudadas tendo em vista as aplicações tecnológicas destes. Muitos materiais usados nos mais diversos setores, devem possuir alta especificação quanto à suas propriedades mecânicas. Como exemplo, podemos citar plásticos de engenharia utilizados na indústria automobilística.

Grande parte dos ensaios mecânicos realizados, determinam o comportamento do material frente à tensão ou à deformação.

Através de ensaios mecânicos, pode-se tirar várias informações como pode ser visto na figura 4: módulo de Young (E), obtida pela inclinação da curva entre os pontos 0-1; Tensão na Ruptura (TR), que é a tensão ou a resistência que o corpo de prova apresenta à deformação quando este se rompe, representado pelo ponto 3; Deformação na Ruptura (DR), é a deformação sofrida pelo corpo de prova quando este se rompe, também representado pelo ponto 3; Tensão de Escoamento (TE), que é o valor da tensão quando a amostra escoar representado pelo

ponto 2; Deformação de Escoamento (DE), é a deformação sofrida pela amostra até que comece a escoar, representado pelo ponto 2 e a Tenacidade (W), que representa o trabalho mecânico que a amostra pode realizar, é a área sob a curva Tensão x Deformação.

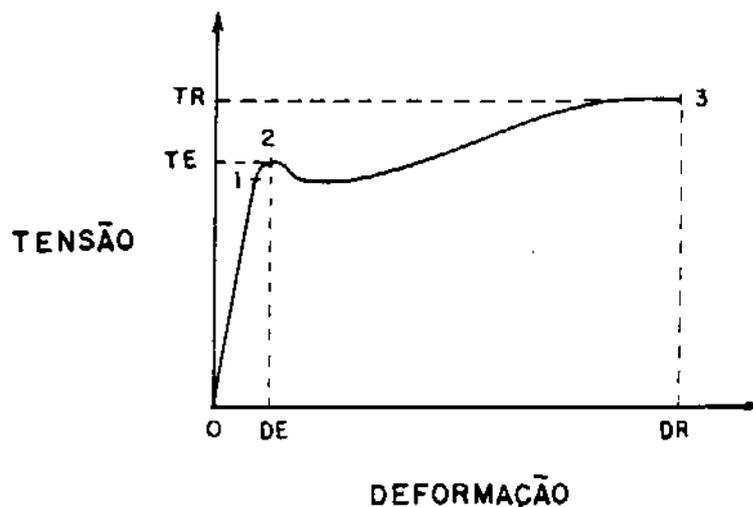


Figura 4 - Curva Tensão X Deformação.

1.4.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) foi utilizada para o estudo da morfologia das misturas de P(MMA-co-GMA) com as NBR's.

A análise consiste na formação da imagem da superfície da amostra, através da incidência de um feixe de elétrons. Na colisão dos elétrons do feixe com a superfície da amostra, detectores de elétrons secundários captam os elétrons retirados da superfície, estas informações são então processadas e convertidas na forma de imagem, que são posteriormente registradas na forma de micrografias.

Esta técnica é muito útil na caracterização morfológica de misturas poliméricas.

1.5 - Introdução ao Sistema em Estudo

O sistema estudado envolve a mistura de dois copolímeros, um termoplástico e um elastômero: o Poli(metacrilato de metila-co-

metacrilato de glicidila) P(MMA-co-GMA) e o Poli(butadieno-co-acrilonitrila) (NBR), respectivamente.

O P(MMA-co-GMA) é um termoplástico sintetizado via polimerização radicalar em solução, apresentando 5 mol% em unidades GMA, as quais possibilitam a reticulação do polímero através da abertura do anel epóxido. A reticulação pode ser feita adicionando-se agentes nucleofílicos, tais como aminas e anidridos [32].

Os parâmetros de copolimerização para unidades MMA e para as unidades GMA, são 0.80 e 1.05 respectivamente. Como os valores são próximos espera-se obter um copolímero aleatório [33].

O copolímero metacrílico apresenta-se incolor, duro e quebradiço. Sua fórmula estrutural é mostrada na figura 5.

A borracha nitrílica tem como principal característica a alta resistência a óleos e a produtos petrolíferos. É um copolímero amorfo que possui composição variada; comercialmente encontra-se borrachas contendo de 20 a 50% em mol de acrilonitrila [34].

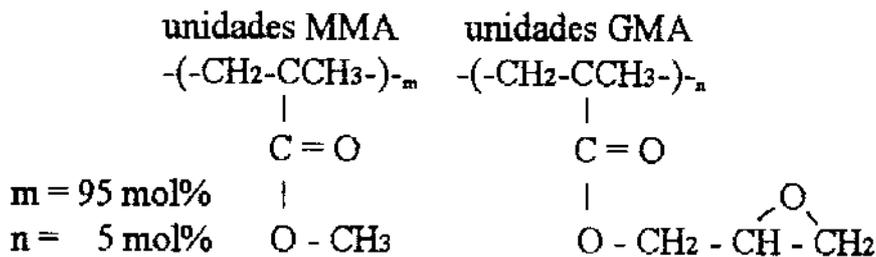


Figura 5 - Fórmula estrutural do P(MMA-co-GMA).

A NBR ou borracha nitrílica possui boa resistência a água, sais inorgânicos, hidrocarbonetos alifáticos, glicóis e produtos petrolíferos, porém são susceptíveis a ataques de ácidos e bases fortes e a ataque de oxigênio como todos os elastômeros insaturados. A estabilidade das cadeias diminuem com o aumento da temperatura, sendo o polímero estável até 120°C em presença de ar e 150°C na ausência do mesmo. Suas propriedades mecânicas são melhoradas com a reticulação e com a adição de cargas reforçantes. A temperatura de transição vítrea aumenta com o teor de acrilonitrila enquanto a permeação à gases diminui.

Na figura 6 é representada a fórmula estrutural química geral da NBR.

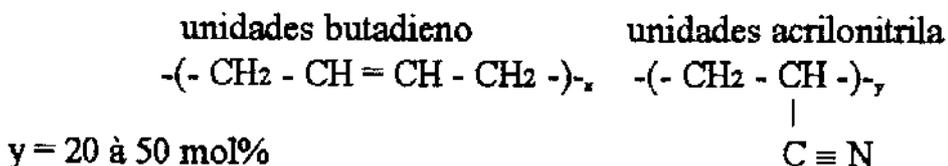


Figura 6 - Fórmula estrutural da NBR.

2 - PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Síntese do Poli(metacrilato de metila-co-metacrilato de glicidila)

2.1.1 - Purificação de Monômeros

Em um microdestilador adaptado para destilação a vácuo, os monômeros Metacrilato de Metila (MMA) e Metacrilato de Glicidila (GMA) da *Glassurit*, foram destilados. A temperatura de destilação dos monômeros foi de aproximadamente 80°C à pressão reduzida.

A destilação foi feita para a remoção de impurezas, inibidores de polimerização e oligômeros [35].

2.1.2 - Polimerização

O Poli(metacrilato de metila-co-metacrilato de glicidila) ou P(MMA-co-GMA) foi obtido via polimerização radicalar, sendo adotado o seguinte procedimento [36]:

A uma ampola de vidro contendo uma barra magnética, foram adicionados: 43,0 mL de monômero de MMA; 40,0 mL de xileno (P.A. Merck); 2,65 mL de monômero de GMA e 1,0 mol % de peróxido de benzoíla (em relação ao teor de monômeros total) dissolvido em 40,0 mL de metil etil cetona (P.A. Merck).

Esta solução foi deaerada para retirar o oxigênio, que atua como supressor de radicais livres [35]. O procedimento de deaeração consiste em congelar a solução com N₂ líquido, evacuar o sistema e então deixar a solução na ampola evacuada e fechada descongelar. Durante o descongelamento, os gases dissolvidos são desprendidos na forma de bolhas. Este procedimento foi repetido pelo menos três vezes ou até que não fosse mais observada a saída de gases.

A ampola foi previamente selada com maçarico e colocada em um banho térmico à temperatura de aproximadamente 80°C, com agitação. A solução foi deixada refluxando por aproximadamente 8 horas [35,36].

Após a polimerização a ampola foi aberta e a solução polimérica diluída com um volume de nove a dez vezes o inicial. A seguir o polímero foi precipitado em um volume de éter de petróleo (Chemco, 30-60°C) pelo menos quatro a cinco vezes maior que o volume total da solução polimérica. Este procedimento visa diminuir a polidispersidade e a eliminar monômeros residuais.

2.1.3 - Purificação e Secagem

O copolímero P(MMA-co-GMA) foi purificado através da dissolução em benzeno comercial e reprecipitação em éter de petróleo. A secagem foi feita em estufa a vácuo com aquecimento à temperatura de 60°C.

2.2 - Poli(butadieno-co-acrilonitrila) - NBR

Borrachas nitrílicas contendo 16, 29 e 45 % em massa de acrilonitrila foram gentilmente cedidos pela *Nitriflex*. Foram purificadas através da solubilização em THF seguida da coagulação em éter de petróleo. A secagem foi conduzida à temperatura ambiente sob vácuo.

2.3 - Obtenção das blendas

2.3.1 - Blendas de NBR 16 e NBR 29 com P(MMA -co-GMA)

As blendas foram obtidas via liofilização. As misturas de NBR 16 ou NBR 29 com o copolímero metacrílico foram dissolvidas em benzeno (Merck - PA) nas composições desejadas. As soluções foram congeladas com N₂ líquido e o benzeno sublimado sob vácuo. Após a retirada do solvente, as misturas foram secas a vácuo para retirada de solvente residual e posteriormente armazenadas em dessecador a vácuo por vários dias. Foram preparadas misturas com 25, 50, 75 e 90% em massa de NBR.

2.3.2 - Blendas de NBR 45 com P(MMA -co-GMA)

As misturas do copolímero metacrílico com NBR 45, foram obtidas através da solubilização dos mesmos em clorobenzeno (P.A. Merck) seguida da co-coagulação em éter de petróleo. O coágulo foi seco sob vácuo e armazenado em dessecador por vários dias. Também foram preparadas misturas contendo 25, 50, 75 e 90% em massa de NBR. Este procedimento foi adotado em lugar da liofilização, pois a NBR 45 apresentou baixa solubilidade em benzeno e o clorobenzeno não foi apropriado para a liofilização, pois no estado sólido apresenta baixa pressão de vapor, sendo necessário pressões muito reduzidas para a sua sublimação.

2.4 - Reticulação das blendas

Duas séries de amostras foram obtidas a partir das misturas:

- Amostras onde somente o elastômero foi reticulado.
- Amostras onde o elastômero e a fase metacrílica foram reticulados.

A reticulação do elastômero foi feita segundo formulação à base de enxofre.

A formulação empregada foi a seguinte:

1. - 100 phr de NBR.
2. - 3.0 phr de ZnO e 0.5 phr de ácido esteárico.
3. - 0.4 phr de Enxofre.
4. - 3.0 phr de dissulfeto de tetra metiltiurã - TMTD.

Os ingredientes foram adicionados nesta ordem aos elastômeros puros ou às misturas de NBR com P(MMA-co-GMA) em calandra a 60°C.

O ZnO e o ácido esteárico são ativadores de vulcanização e o TMTD funciona como acelerador de vulcanização. Este último não permite que o enxofre migre para as superfícies do elastômero ressecando-a [4].

Para a reticulação da fase P(MMA-co-GMA) usou-se p-fenilenodiamina (PFD) na proporção de meio equivalente por um equivalente de grupos epóxi presentes no copolímero metacrílico. A adição da PFD foi feita em calandra, após a adição de TMTD.

A cura das blendas foi realizada em uma prensa hidráulica (Schwling Siwa) à qual acoplou-se uma chapa de aquecimento/controlador de temperatura (Jasco, modelo HP-3) nas seguintes condições: temperatura de 140°C, tempo de prensagem 30 minutos e pressão de 4 Mpa.

2.5 - Condições de ensaios e caracterização

Os elastômeros e o copolímero metacrílico foram caracterizados por espectroscopia no IV, por métodos de análise térmica (calorimetria diferencial de varredura - DSC, análise termogravimétrica - TGA e análise dinâmico mecânica - DMA), ensaios mecânicos e por cromatografia por permeação em gel - GPC. O teor em acrilonitrila no elastômero foi determinado por Análise Elementar. A densidade de reticulação foi determinada por ensaio de intumescimento.

2.5.1 - Análise Elementar

As amostras de NBR foram submetidas à análise elementar de CHN utilizando o equipamento *Perkin Elmer CHN Analysis PE 2400*.

2.5.2 - Espectroscopia no Infravermelho

As análises no IV foram feitas na região entre 4000 e 450 cm^{-1} no equipamento *Perkin Elmer 1600 series FTIR*. Foram preparados filmes finos de NBR16, NBR 29 e NBR 45 pela evaporação de soluções em THF (Merck - PA) sobre janelas de NaCl e filmes finos de P(MMA-co-GMA), obtidos também por "casting".

2.5.3 - Cromatografia por Permeação em Gel (GPC)

A NBR 29, a NBR 45 e o P(MMA-co-GMA) tiveram suas massas molares determinadas através da técnica GPC. O aparelho usado foi o *Waters 150 CV - Gel Permeation Chromatograph*. As condições do ensaio foram :

Três colunas lineares com faixa de massa molar de 2.000 à 4.000.000 g/mol, Ultrastyrigel linear 7 μm ; 7,8 X 300 mm da Waters; detectores de índice de refração modelo 410 e U.V. modelo 486; volume de injeção de 100 μL ; temperatura da coluna e do detector de 45°C; fase móvel THF e padrões de Poliestireno com massa molar variando de 1.68x10³ à 4.27x10⁶ g/mol.

2.5.4 - Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica das amostras foi realizada no equipamento *Du Pont 9900 - Módulo 951 Thermogravimetric Analyser*, empregando-se taxa de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera de Argônio, no intervalo de temperatura de 25° à 1000°C.

2.5.5 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A análise das amostras no DSC foram feitas no *Thermal Analyst 2100 T.A. Instruments -DSC 2910 Differential Scanning Calorimeter T.A. Instruments*, na faixa de temperatura entre -100° à 170°C com taxa de aquecimento de 20°C/min, sob fluxo de N₂. Todas as amostras foram inicialmente aquecidas a temperaturas maiores que a T_g do copolímero

metacrílico para se eliminar a história térmica. Os resultados de DSC apresentados correspondem ao segundo aquecimento.

2.5.6 - Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

Os ensaios de DMA foram realizados no DMA 983 - T.A.Instruments, amostras com dimensões médias de 12 X 1 X 7 mm foram submetidas à deformação sinoidal de amplitude 0,1 ou 0,2 mm, à frequência de 1 Hz, sendo aquecidas a taxa de 2°C/min no intervalo de temperatura de -120 à 160°C, sob atmosfera de nitrogênio.

2.5.7 - Ensaios Mecânicos de tração

Todas as amostras foram submetidas a ensaios de tração em uma Máquina Universal de Ensaios EMIC - MEM 500, usando velocidade de deslocamento das barras de 50 mm/min, cela de carga de 500 N, de acordo com a Norma ASTM(D882-64T). Foram obtidas de 7 a 10 análises de cada amostra, sendo submetidos os conjuntos ao teste Q e posteriormente a estimativa do desvio padrão.

2.5.8 - Determinação da composição do P(MMA-co-GMA)

O teor de unidades GMA presentes no copolímero P(MMA-co-GMA) foi determinado segundo o método proposto por Hans Janh e Peter Goetzky[37]. Este método foi baseado na determinação de grupos epóxido da unidade GMA.

A uma massa do copolímero contendo aproximadamente 5×10^{-4} moles de anéis epóxido (cerca de 1,0 grama do copolímero sintetizado) foram adicionados 10,0 mL da solução de hidrocloreção (HCl em metil etil cetona) previamente padronizada com solução etanólica de NaOH. Após 30 minutos de agitação a solução foi titulada com a solução etanólica de NaOH padronizada com biftalato de potássio. Os dados obtidos são comparados com titulações em branco onde não foi adicionado o copolímero.

2.5.9 - Ensaios de Intumescimento

As amostras previamente pesadas foram colocadas em recipientes contendo benzeno (Merck - PA). A variação de massa sofrida pelas amostras foram medidas em função do tempo, utilizando-se uma balança

analítica. Após estabilização da massa, as amostras intumescidas foram secas a vácuo até massa constante.

2.5.10 - Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras foram metalizadas no Metalizador *Bal-Tec MED 020 Coating System*, por 100 segundos e com 11 mA de corrente, proporcionando aproximadamente 20 nm de filme de Ouro. As micrografias foram obtidas em ampliações variáveis e realizadas no Microscópio Eletrônico *Jeol JSM-T300 Scanning Microscope*.

2.6 - Influência da p-fenilenediamina (PFD) na cura da NBR 29

Foi feito o estudo da influência da PFD na cura da NBR-29. Às amostras do elastômero contendo os agentes de vulcanização, foram adicionadas diferentes massas de PFD: 0,3; 0,6; 1,3 e 2,0% em massa de PFD. Esta análise foi realizada visando a elucidação das mudanças nas propriedades mecânicas de amostras formadas por NBR-29, onde a fase metacrílica encontrava-se reticulada, pois estas apresentaram resultados não esperados.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Caracterização dos Polímeros de partida.

Os copolímeros puros foram caracterizados através da determinação de massa molar e sua distribuição por GPC, da determinação da Tg por DSC, da composição química através de análise elementar, da determinação do teor de grupos oxiranos e da espectroscopia na região do IV. Na tabela I são apresentadas algumas características dos polímeros de partida.

Tabela I - Propriedades dos Polímeros de partida.

<i>Polímero</i>	<i>Mn(g/mol)</i> (a)	<i>U</i> (a)	<i>Tg (°C)</i> (b)	<i>mol % GMA</i> (c)	<i>mol % ACN</i> (d)
P(MMA-co-GMA)	14.000	3	113	4.94	-
NBR-16	-	-	- 44	-	15.6
NBR-29	111.000	4	- 22	-	27.7
NBR-45	69.000	2	- 5	-	45.8

a - Massa molar média (*Mn*) e Polidispersidade (*U*). Dados obtidos por GPC.

b - Temperatura de transição Vítrea (*Tg*). Dados obtidos por DSC.

c - Composição do P(MMA-co-GMA). Dados obtidos por adaptação do método de Hans Janh and Peter Goetzky[37].

d - Composição da NBR. Dados obtidos por Análise Elementar CHN.

As amostras puras dos copolímeros foram analisadas através de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF).

Na figura 7, são apresentados os espectros no IV-TF para o P(MMA-co-GMA) e para o PMMA. O espectro do PMMA puro mostra a absorção referente ao estiramento da ligação C=O em 1731 cm⁻¹, discordando dos resultados obtidos por Roha e Wang [6], que observaram banda de estiramento em 1723cm⁻¹. Gal'braikh e colaboradores [38] relataram que a presença do grupo epóxido no Poli(metacrilato de glicidila) (PGMA) causa deslocamento na absorção referente a estiramento da ligação C = O para número de onda maior (1734 cm⁻¹). No caso do P(MMA-co-GMA) observamos o deslocamento desta banda para 1728 cm⁻¹ em relação ao homopolímero PMMA. Embora as amostras tenham sido exaustivamente secas a vácuo, ensaios de DSC e TGA mostraram ser muito difícil remover o resíduo de THF usado no preparo de filmes. O resíduo de THF bem como

a umidade podem ser a causa dos deslocamentos observados para a banda relativa à carbonila.

Os picos na região a $3400 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ devem-se a estiramentos de ligações OH provenientes dos anéis oxiranos abertos e também à umidade. Os espectros do P(MMA-co-GMA) e do PMMA puro são muito parecidos não sendo possível observar as absorções relativas ao grupo oxirano que segundo Gal'braikh e colaboradores deveriam ocorrer na região de $910 - 915 \text{ cm}^{-1}$. [38,39]

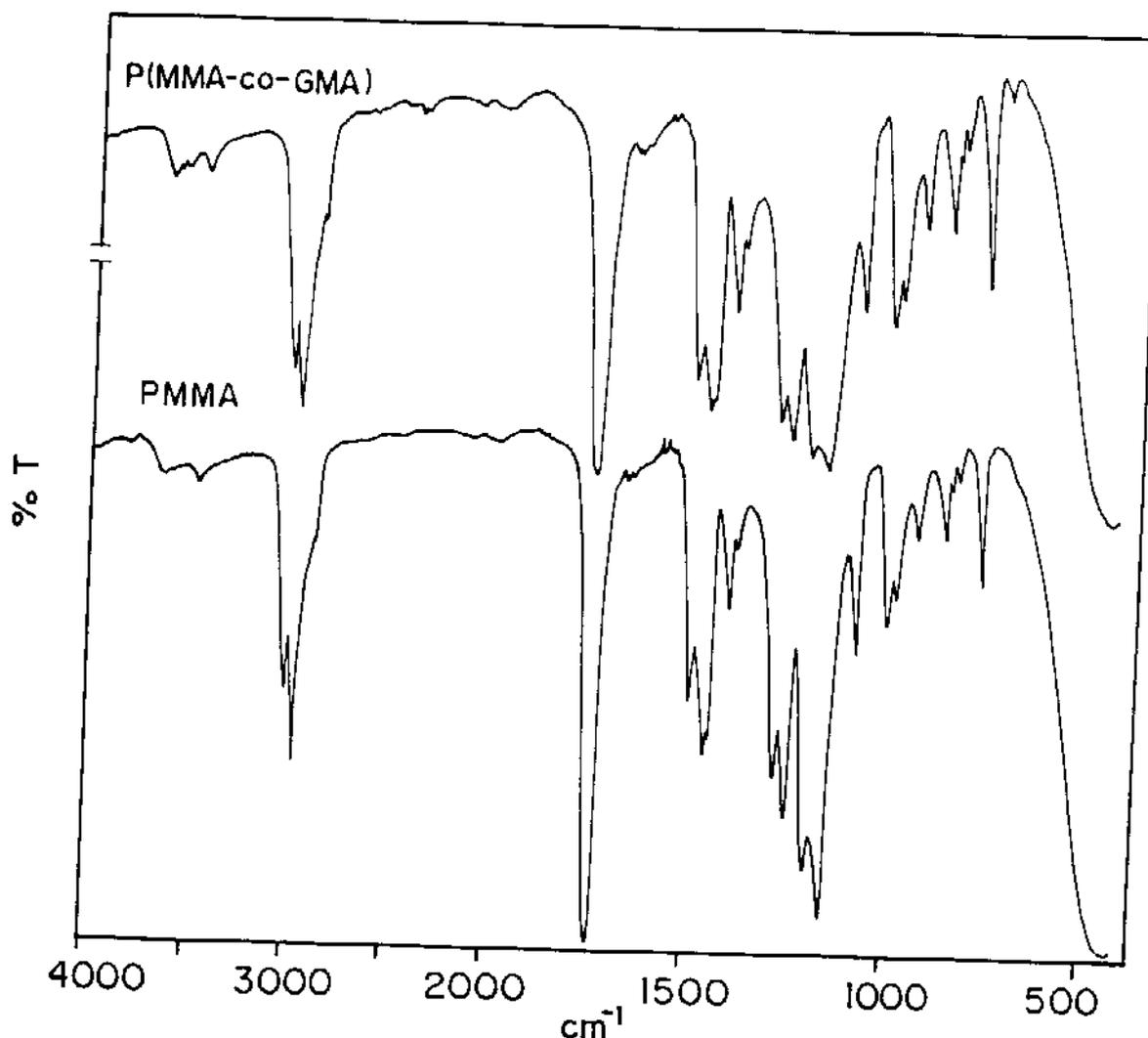


Figura 7 - Espectros no IV-TF do PMMA e do P(MMA-co-GMA).

Na figura 8, são apresentados os espectros da NBR-16, NBR-29 e NBR-45.

As absorções na região de $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ devem-se à ν de ligações C-H; a banda em 1640 cm^{-1} deve-se a ν C=C de alquenos não conjugados; em 1440 cm^{-1} ocorrem deformações $-\text{CH}_2-$. A absorção da grupo nitrila ocorre entre $2260 - 2240 \text{ cm}^{-1}$ [40]. Observa-se que a intensidade relativa da

absorção da $C\equiv N$ aumenta com o aumento da concentração de acrilonitrila no elastômero.

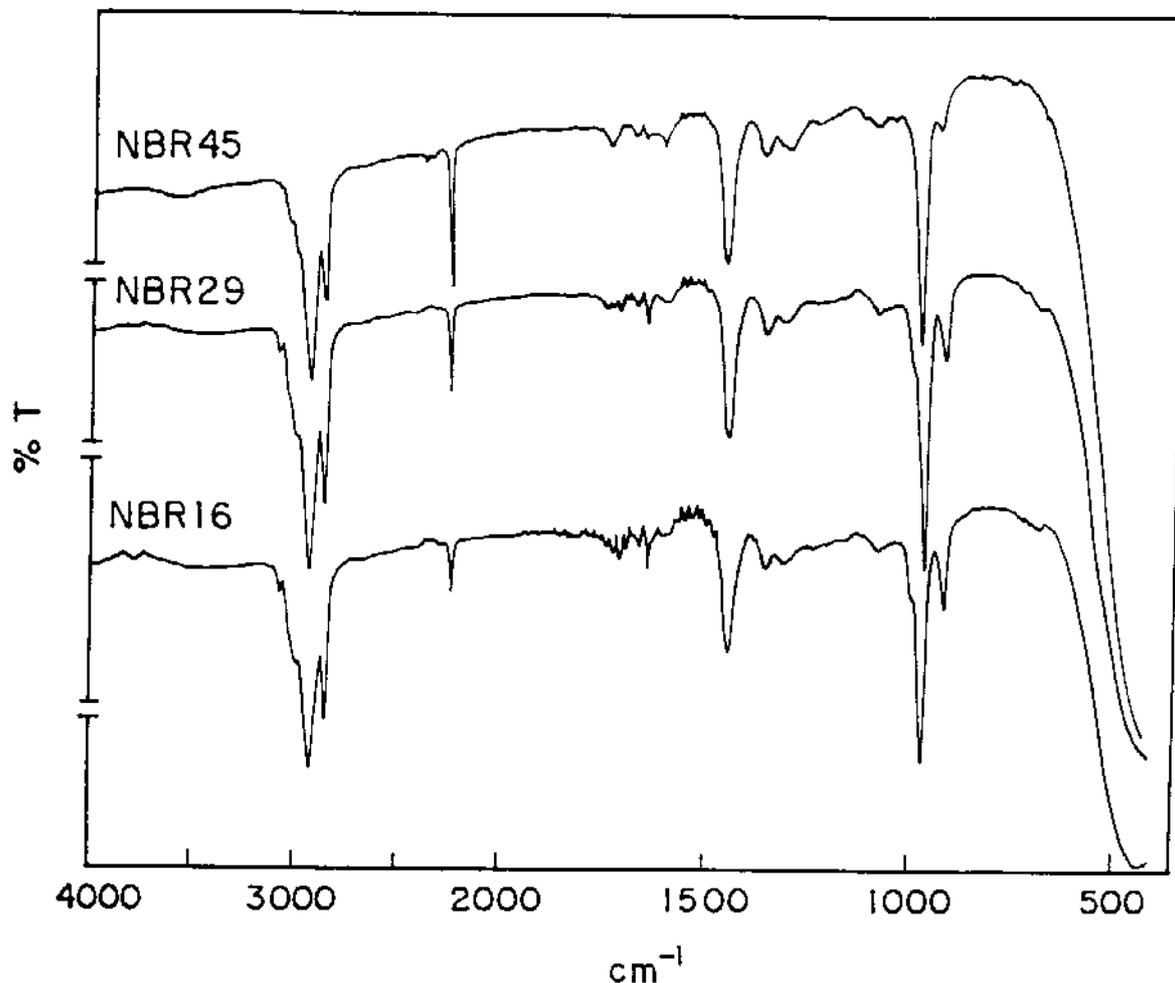


Figura 8 - Espectros no IV-TF da NBR-16, NBR 29 e NBR-45.

3.2 - Influência da *p*-fenilenodiamina (PFD) na cura da NBR-29

Ensaio mecânicos realizados com misturas de NBR-29 e P(MMA-co-GMA) (item 3.3.5) sugeriram que o agente reticulante da fase metacrílica, a *p*-fenilenodiamina, PFD, interfere na vulcanização do elastômero. Para verificar tal efeito foram preparadas amostras de NBR-29 contendo, além dos ingredientes para vulcanização (item 2.4), diferentes teores em PFD.

Na figura 9 são mostrados os resultados obtidos no ensaio de intumescimento, a massa molar média entre dois pontos de reticulação (M_c) e a fração sol da NBR-29 vulcanizada em função do teor de PFD.

A fração sol foi determinada a partir da diferença de massa entre as amostras secas antes e depois de atingido o equilíbrio de intumescimento.

O M_c foi calculado de acordo com a equação Flory-Rehner (equação 18). O M_c e a fração sol apresentam uma forte dependência em relação à uma faixa de concentração de PFD, o aumento da concentração de PFD causa o aumento no valor de M_c e na fração sol. Estes resultados indicam que a PFD interfere na reação de vulcanização.

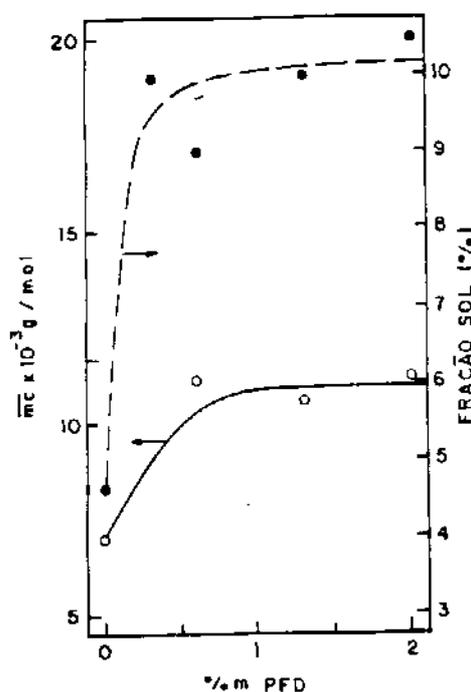


Figura 9 - Comportamento de M_c e da fração sol em função da concentração de PFD na NBR-29.

Através de ensaios de DSC pode-se acompanhar a extensão da reação de vulcanização em função da concentração de PFD. Na figura 10 são apresentadas as curvas de DSC para amostras de NBR-29 contendo diferentes concentrações em PFD.

A reação de vulcanização é endotérmica, sendo que o pico endotérmico diminui de intensidade e desloca-se para temperaturas mais baixas com o aumento da concentração de PFD. Das curvas de DSC foram obtidas informações sobre a temperatura de início de cura (t_0) e o calor de reação (ΔH_{vulc}). Estes valores são apresentados na tabela II e na figura 11. Como o calor de reação é proporcional à extensão da reação, a sua diminuição implica na perda de eficiência da reação de vulcanização com o aumento da concentração de PFD. Este resultado explica, portanto, o efeito

observado da adição da PFD no aumento nos valores de M_c e da fração sol, quando comparados a NBR-29 sem PFD. Entretanto, a diminuição no tempo de início da vulcanização não é óbvia, podendo, em parte, ser atribuída à sublimação da PFD.

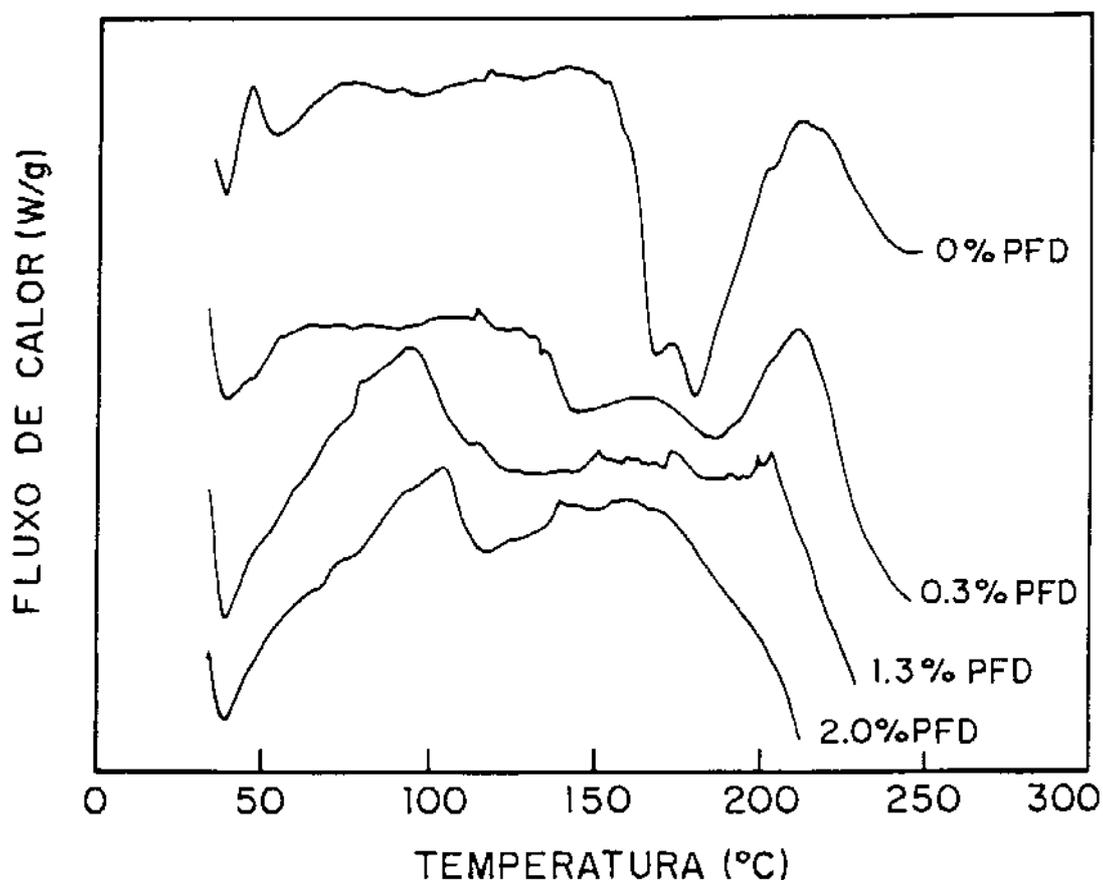


Figura 10 - Curvas de DSC obtidas em ensaios de vulcanização da NBR-29 contendo diferentes concentrações de PFD (taxa de aquecimento = $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

Tabela II - Temperatura de início de cura (t_0) e calor de reação (ΔH_{vulc}) obtidos de ensaios de DSC.

% m de PFD na NBR-29	t_0 ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_{vulc} (J/g)
0,0	159	6,6
0,3	132	3,3
1,3	95	3,6
2,0	105	1,3

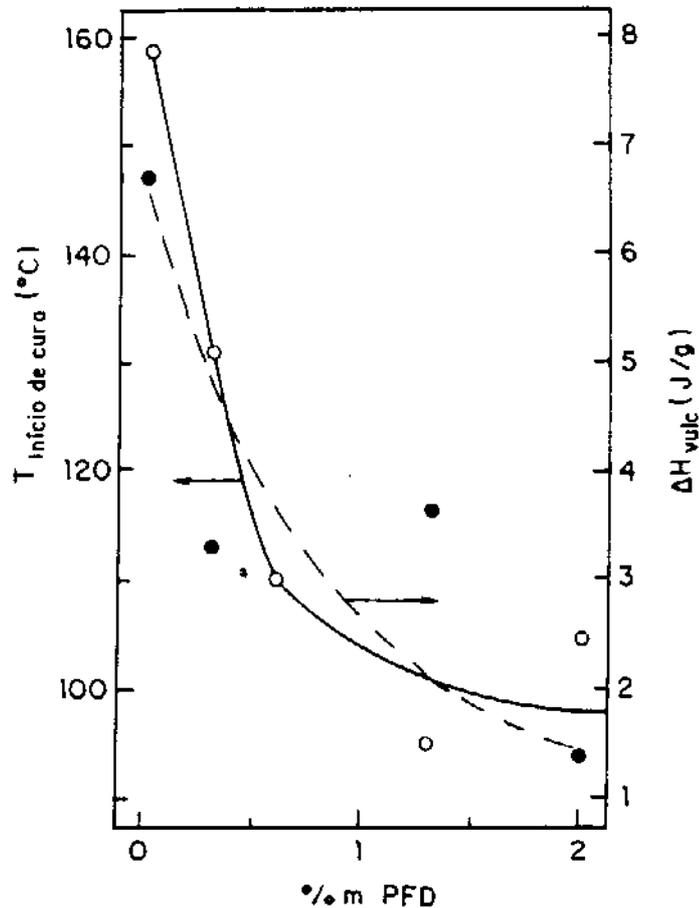


Figura 11 - Variação de ΔH_{vulc} e temperatura de início de cura em relação a concentração de PFD na NBR-29.

Na figura 12 é apresentada a dependência da tensão de ruptura (TR) e da deformação de ruptura (DR) em função da concentração da PFD. Tanto a TR quanto a DR aumentam com o aumento da concentração de PFD, em relação à NBR-29 reticulada sem a presença de PFD.

Como foi verificado através da determinação de M_c , a PFD diminui a densidade de reticulação, o que resulta no aumento da deformação na ruptura observado nos ensaios mecânicos. Por outro lado, normalmente a diminuição na densidade de reticulação deveria estar associada também a diminuição da tensão de ruptura, o que não é observado. Este efeito pode ser associado à estrutura da rede polimérica formada, ou seja, ao M_c e à sua distribuição. Se o material resultante apresenta uma distribuição de M_c muito larga, com a presença de micro-regiões com alta densidade de reticulação, estas atuam como pontos de tensão e portanto de ruptura, o que causaria um menor valor da tensão de ruptura em relação a redes poliméricas com distribuição mais homogêneas de M_c . Se a extensão da

reação de vulcanização é menor, a rede polimérica pode ser mais homogênea, de forma que estando o material sob esforço mecânico, a tensão distribui-se homogeneamente por ele.

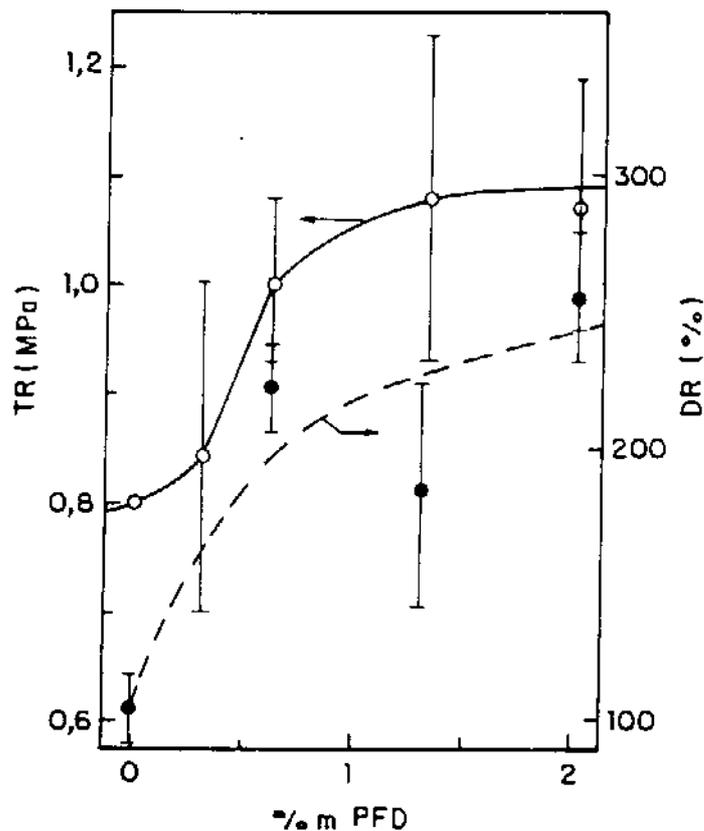


Figura 12 - Comportamento da Tensão de Ruptura (TR) e da Deformação de Ruptura (DR) em relação a concentração de PFD na NBR-29.

De forma geral, a adição de PFD interfere no processo de vulcanização, porém resulta em propriedades mecânicas interessantes, como aumento na deformação e tensão de ruptura.

3.3 - Caracterização das misturas de NBR e P(MMA-co-GMA)

As misturas de NBR com P(MMA-co-GMA) foram caracterizadas através de suas propriedades estruturais, térmicas, mecânicas, termomecânicas e morfológicas em função da composição da NBR, da composição e da densidade de reticulação das misturas.

3.3.1 - Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica de polímeros pode ser afetada por sua estrutura química, por sua massa molar, por ligações anormais (como cabeça-cabeça e cauda-cauda) e pela estrutura ou composição dos grupos finais das cadeias [44].

Nas figuras de 13 a 19 são apresentadas as curvas termogravimétricas para os elastômeros puros e vulcanizados, para o P(MMA-co-GMA) linear e reticulado e para suas misturas contendo 50% em massa dos diferentes elastômeros estudados. Nas mesmas figuras são apresentadas também as derivadas das curvas (% em massa \times t) ($dm\%/dt$) em função da temperatura. Os máximos das curvas ($dm\% \times t$) \times T indicam as temperaturas em que a velocidade de perda de massa é máxima.

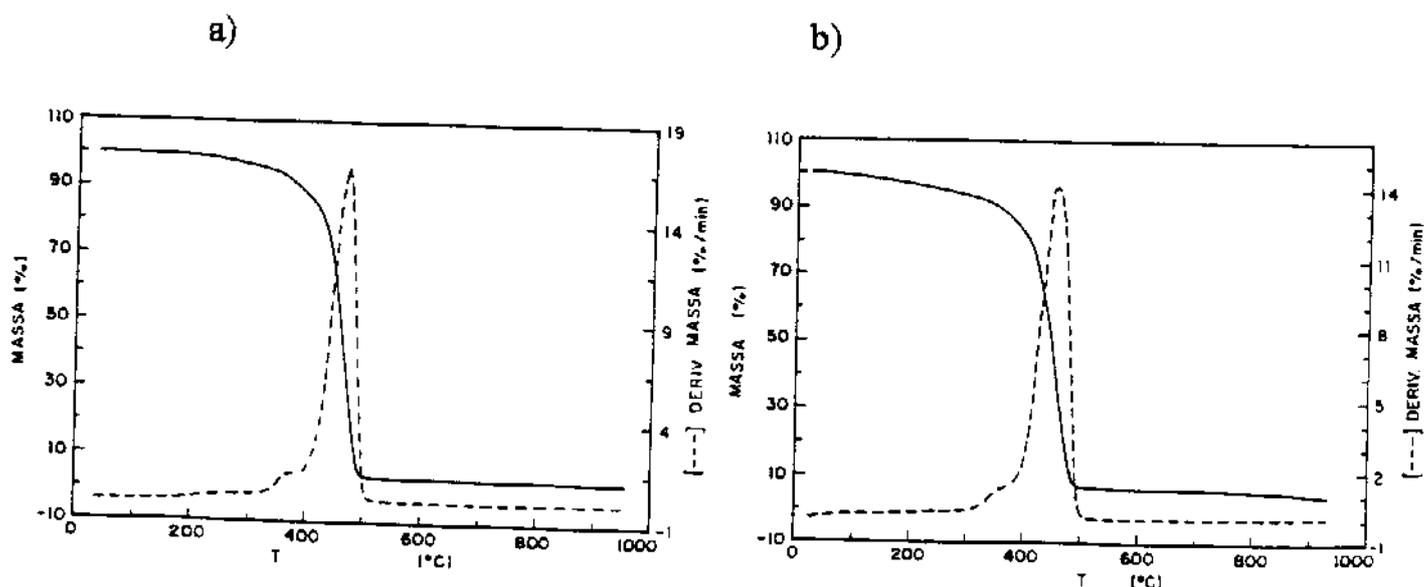


Figura 13 - Curvas termogravimétricas para a NBR-16: a) linear e b) reticulada. (Taxa de aquecimento: 10°C/min)

Na tabela III são apresentados os dados obtidos das curvas termogravimétricas, onde são mostrados os valores referentes à temperatura

(°C) em que a velocidade de degradação é máxima (TDM), a temperatura correspondente a 90% de sua massa inicial da amostra (T 90%_m) que é utilizada para padronização na comparação das temperaturas de degradação de diferentes amostras a porcentagem de resíduos à 900°C (% res).

Observa-se na tabela III que a temperatura correspondente à velocidade de decomposição máxima é de aproximadamente 450 °C para os elastômeros, sendo este processo de degradação atribuído à decomposição das unidades poliênicas do elastômero [45]. A estabilidade térmica dos elastômeros não varia significativamente em relação a concentração de acrilonitrila e também não é alterada pela vulcanização. A vulcanização altera apenas a porcentagem em resíduos a 900°C, onde as amostras vulcanizadas apresentam maior quantidade destes resíduos.(figuras 13, 14 e 15).

Tabela III - Dados obtidos da análise termogravimétrica.

Amostra	TDM (°C)	T 90% _m (°C)	% res
NBR-16	470	385	3
NBR-16 *	450	355	5
NBR-29	450	390	0
NBR-29 *	450	390	6
NBR-45	450	350	0
NBR-45 *	455	340	12
P(MMA-co-GMA)	270 - 365	225	5
P(MMA-co-GMA) *	290 - 415	290	10

* Amostras reticuladas.

A curva termogravimétrica do copolímero metacrílico linear diferencia-se muito quando a mesma amostra está reticulada (figura 16). O P(MMA-co-GMA) linear apresenta dois processos de decomposição, perdendo cerca de 45% em massa a cada processo. A reticulação diminui a perda de massa do primeiro processo, onde a perda é de cerca de 15% em massa. Verifica-se, então, que a reticulação da fase metacrílica aumenta a estabilidade térmica e a porcentagem de resíduos à 900°C, frente ao copolímero linear.

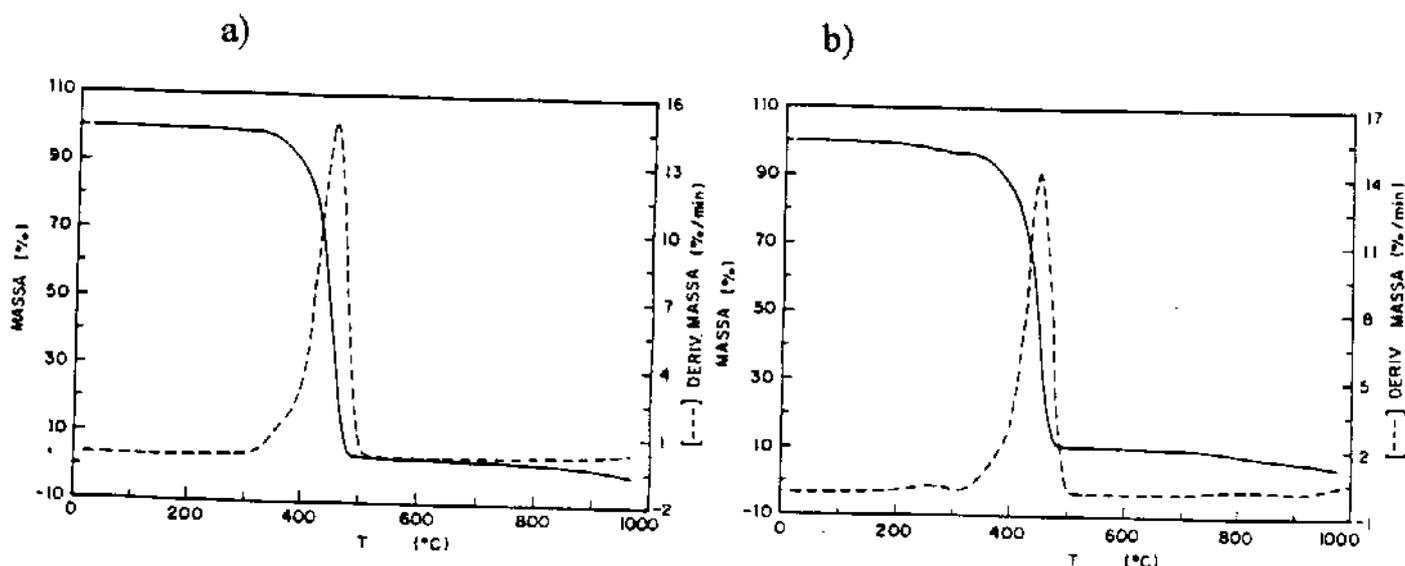
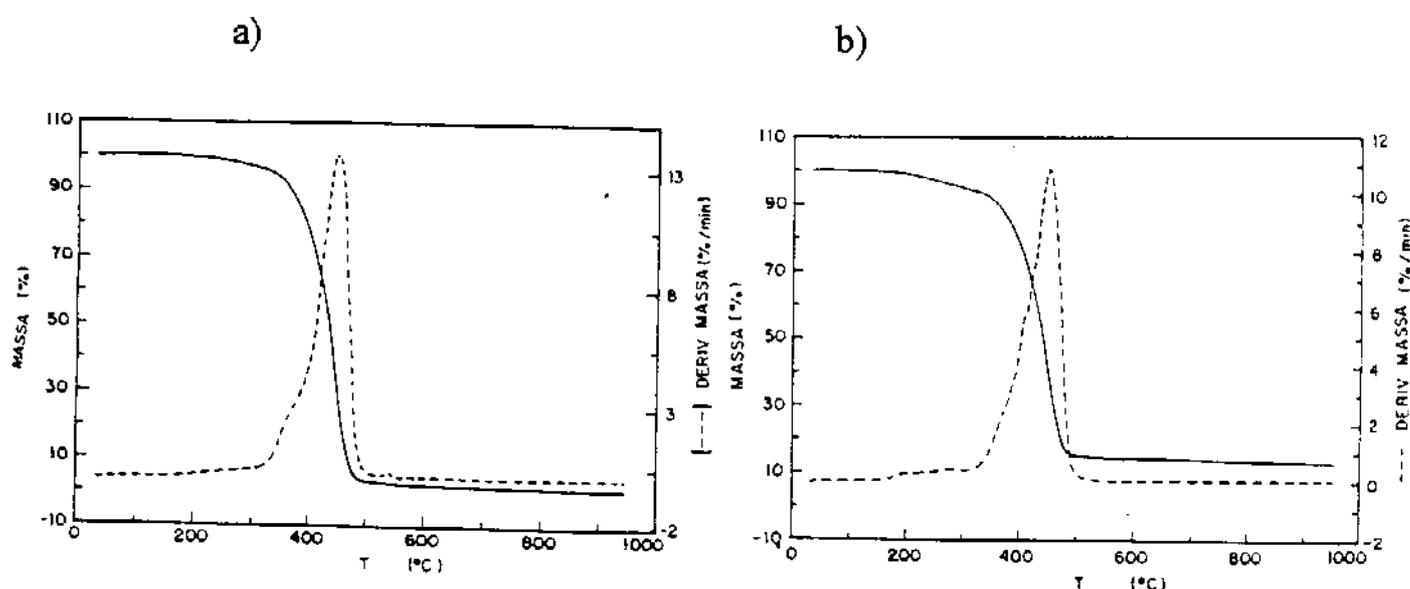


Figura 14 - Curvas termogravimétricas para a NBR-29: a) linear e b) reticulada. (Taxa de aquecimento: $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$).



Figuras 15 - Curvas termogravimétricas para a NBR-45: a) linear e b) reticulada. (Taxa de aquecimento: $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

Anderson e colaboradores [46] e Wolff e colaboradores [47] estudaram a decomposição térmica de PMMA. Observaram que a curva termogravimétrica do PMMA puro apresenta dois processos de decomposição à temperaturas de aproximadamente 290 e 350°C . O primeiro processo de perda de massa varia inversamente com a massa molar, pois origina-se da decomposição térmica das moléculas insaturadas em finais da cadeia polimérica. O segundo processo deve-se à quebra aleatória da cadeia

com a temperatura [46], ou seja, depolimerização e evaporação ocorrendo entre 290 e 350°C [47].

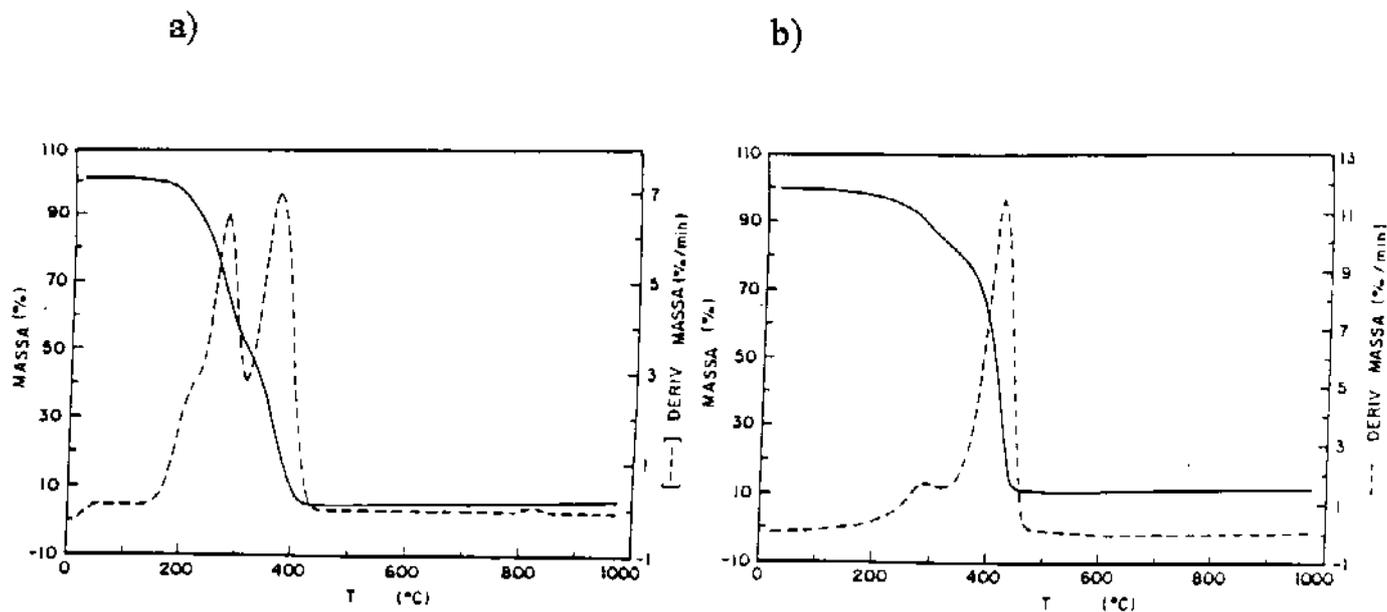


Figura 16 - Curvas termogravimétricas para o P(MMA-co-GMA): a) linear e b) reticulada. (Taxa de aquecimento: 10°C/min).

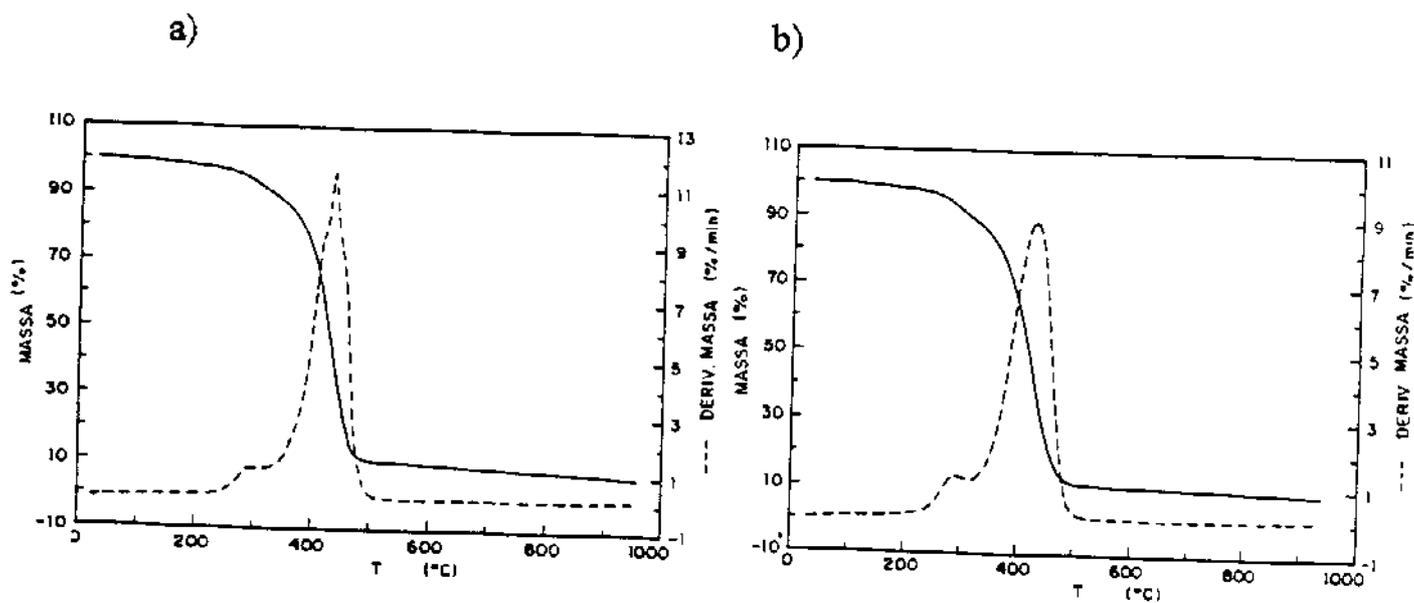


Figura 17 - Curvas termogravimétricas para a mistura contendo 50% em massa de NBR-16 e P(MMA-co-GMA): a) fase elastomérica reticulada e b) ambas as fases reticuladas. (Taxa de aquecimento: 10°C/min).

Comparando o comportamento térmico do PMMA, segundo as referências citadas, com o P(MMA-co-GMA) observa-se uma grande similaridade, mostrando que a adição de grupos GMA ao PMMA não altera a estabilidade térmica deste polímero.

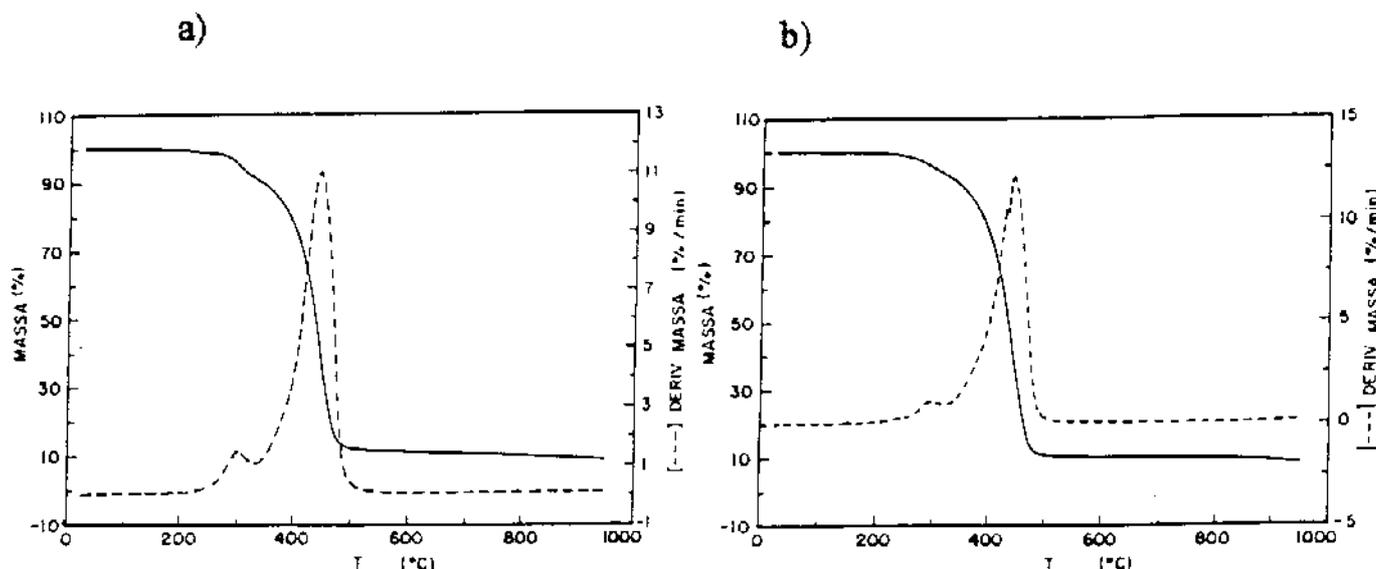


Figura 18 - Curvas termogravimétricas para a mistura contendo 50% em massa de NBR-29 e P(MMA-co-GMA): a) fase elastomérica reticulada e b) ambas as fases reticuladas. (Taxa de aquecimento: 10°C/min).

Tabela IV - Dados obtidos da análise termogravimétrica de misturas de NBR com P(MMA-co-GMA) contendo 50% em elastômero.

Elastômero	TDM (°C)	T 90% _{om} (°C)	% res
NBR-16	425	310	10
NBR-16*	435	320	7
NBR-29	440	340	8
NBR-29*	440	340	18
NBR-45	430	325	13
NBR-45*	430	360	12

* Amostras com ambas as fases reticuladas.

Na tabela IV são apresentados os dados obtidos de análise termogravimétrica das amostras de NBR e P(MMA-co-GMA) compostas por 50% em massa de NBR, com uma ou ambas as fases reticuladas. São mostrados os valores referentes à temperatura ($^{\circ}\text{C}$) em que a velocidade de degradação é máxima (TDM), à temperatura correspondente a 90% de sua massa inicial ($T_{90\%m}$) e à porcentagem de resíduos à 900°C (% res).

Observa-se para misturas contendo 50% em massa de NBR, com uma ou ambas as fases reticuladas, que não há variação na estabilidade térmica e no teor de resíduos à 900°C , comparativamente aos componentes puros. A reticulação da fase metacrílica também não influencia a estabilidade térmica das misturas.

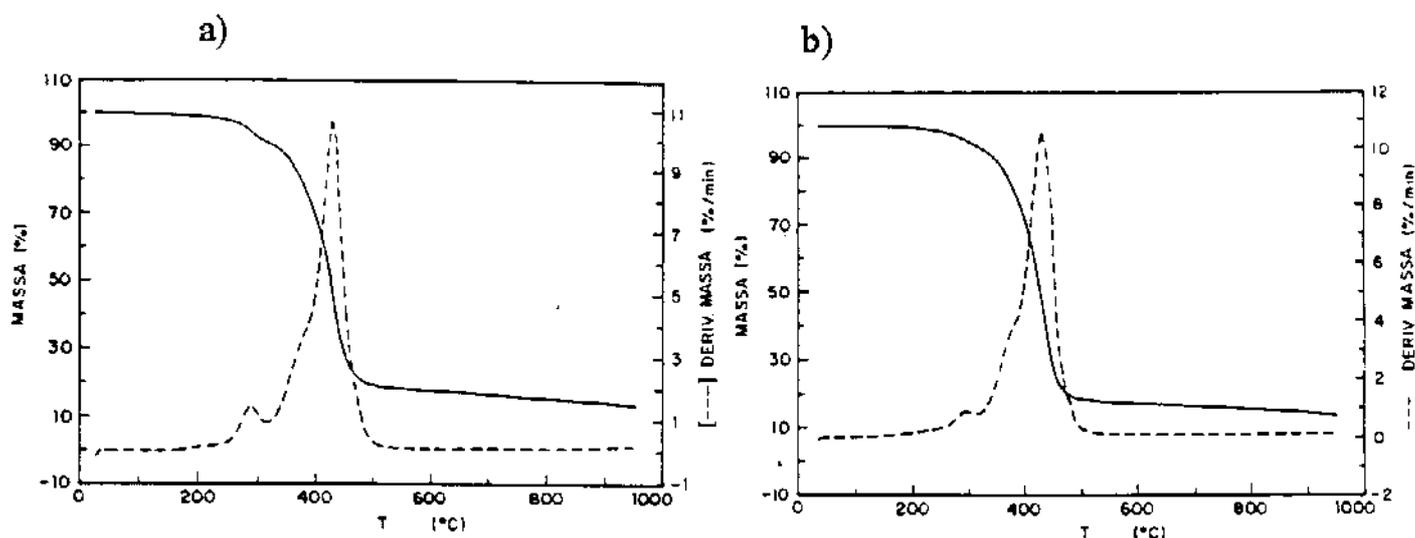


Figura 19 - Curvas termogravimétricas para a mistura contendo 50% em massa de NBR-45 e P(MMA-co-GMA): a) fase elastomérica reticulada e b) ambas as fases reticuladas. (Taxa de aquecimento: $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

3.3.2 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

→ A calorimetria diferencial de varredura é uma técnica que fornece muitas informações a respeito de um sistema polimérico. Entre as principais informações estão: a variação na capacidade calorífica de um sistema com a temperatura, resultando em informações quanto à transição vítrea (T_g), à cristalização e à fusão, bem como a variação na energia em tais processos. Pode-se também tirar informações quanto a miscibilidade do sistema. A análise por DSC das amostras objetivou o estudo do comportamento de fases das blendas.

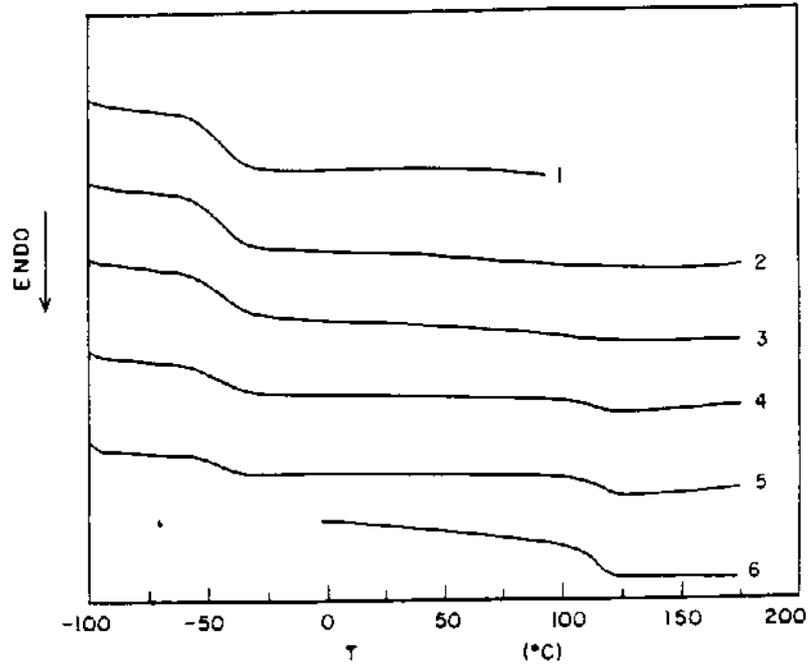
Quando se tem uma mistura de polímeros, seja na forma de copolímeros (blocos ou enxertados), blendas ou IPN's, em sistemas imiscíveis observa-se duas ou mais transições vítreas correspondentes a processos de relaxação das diferentes fases, à mesma temperatura dos componentes puros. Para sistemas parcialmente miscíveis, observa-se duas ou mais transições ocorrendo a temperaturas intermediárias às temperaturas de transição vítrea dos componentes puros e para sistemas miscíveis observa-se uma única transição à temperatura intermediária a dos componentes puros. ←

Na figura 20 são apresentadas as curvas de DSC para amostras formadas por NBR-16 e P(MMA-co-GMA), tendo uma (a fase elastomérica) ou ambas as fases reticuladas, respectivamente. Observa-se duas transições vítreas para as misturas, as quais ocorrem a temperaturas coincidentes ou próximas à T_g dos componentes puros, indicando a imiscibilidade do sistema. A tabela V fornece dados sobre a variação na capacidade calorífica (ΔC_p) relativa à transição vítrea de cada fase da amostra, bem como a temperatura de transição vítrea das fases, onde ΔC_{p1} e T_{g1} referem-se à fase elastomérica e ΔC_{p2} e T_{g2} referem-se à fase metacrílica. A reticulação da fase metacrílica não afeta a miscibilidade das misturas e não altera a T_g dos componentes da mistura.

O ΔC_p relativo a cada transição vítrea foi calculado tomando-se a fração em massa do correspondente componente na mistura.

As figuras 21 e 22 apresentam curvas de DSC do sistema P(MMA-co-GMA) com NBR-29 e com NBR-45, respectivamente, para uma ou ambas as fases reticuladas. Também para estas misturas são observadas transições vítreas relativas aos componentes puros. As tabelas VI e VII fornecem dados sobre a variação na capacidade calorífica (ΔC_p) relativa à transição vítrea de cada fase das amostras com a NBR-29 e com a NBR-45, respectivamente, bem como a temperatura de transição vítrea das fases, onde ΔC_{p1} e T_{g1} referem-se à fase elastomérica e ΔC_{p2} e T_{g2} referem-se à fase metacrílica.

a)



b)

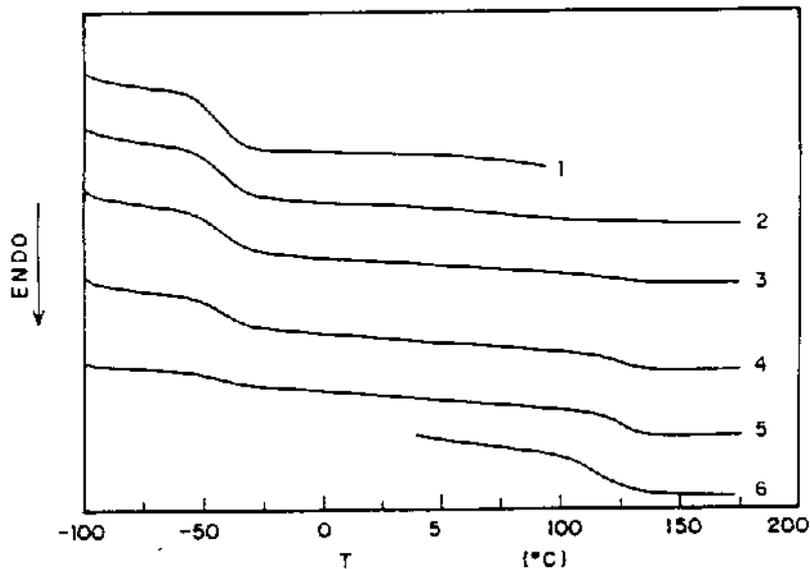
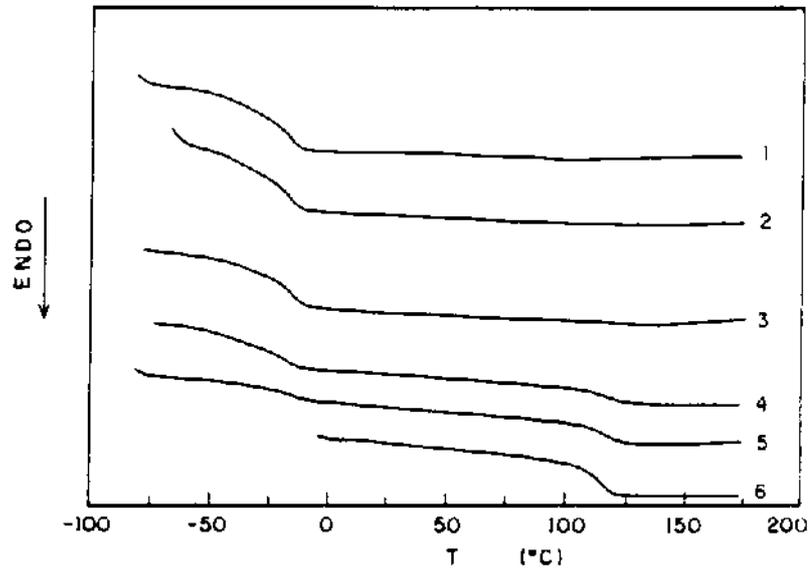


Figura 20 - Curvas de DSC de misturas: 1) 100%, 2) 90%, 3) 75%, 4) 50%, 5) 25% e 6) 0% em NBR-16. (a) amostras com a fase elastomérica reticulada e (b) amostras com ambas as fases reticuladas. (Taxa de aquecimento: 20°C/min).

a)



b)

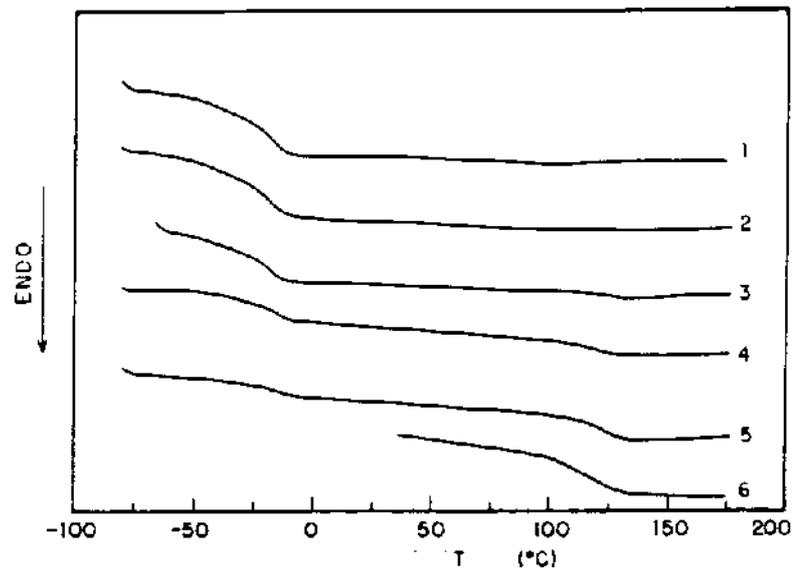
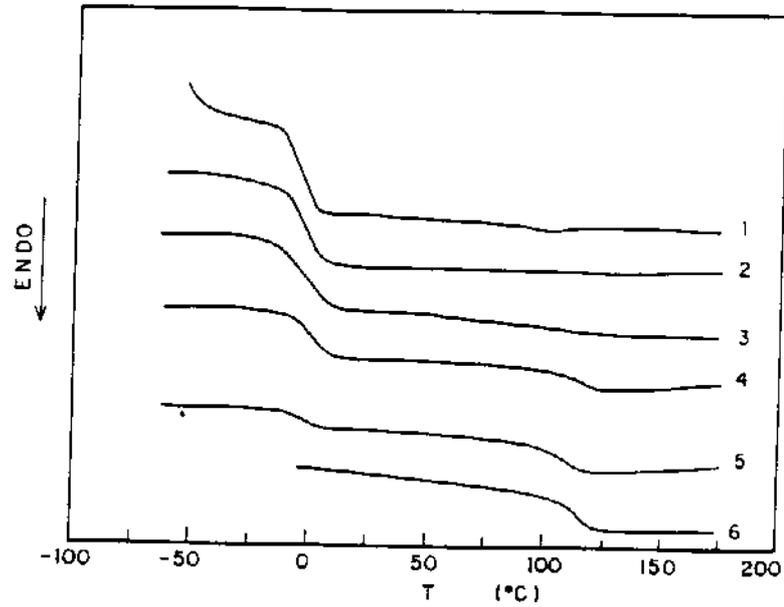


Figura 21 - Curvas de DSC de misturas: 1) 100%, 2) 90%, 3) 75%, 4) 50%, 5) 25% e 6) 0% em NBR-29. (a) amostras com a fase elastomérica reticulada e (b) amostras com ambas as fases reticuladas. (Taxa de aquecimento: 20°C/min).

a)



b)

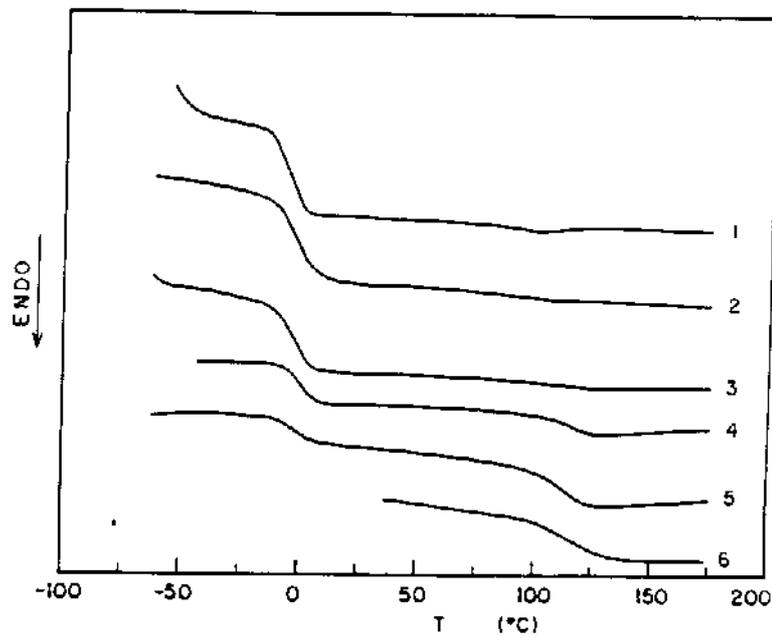


Figura 22- Curvas de DSC de misturas: 1) 100%, 2) 90%, 3) 75%, 4) 50%, 5) 25% e 6) 0% em NBR-45. (a) amostras com a fase elastomérica reticulada e (b) amostras com ambas as fases reticuladas. (Taxa de aquecimento: 20°C/min).

Tabela V - Valores de variação da capacidade calorífica (ΔC_p) e da transição vítrea (T_g) das amostras constituídas por NBR-16 e P(MMA-co-GMA) linear e reticulado. O índice 1 refere-se ao elastômero e o índice 2 refere-se ao metacrilato.

% m NBR-16	ΔC_{p1} (J/g°C)	T_{g1} (°C)	ΔC_{p2} (J/g°C)	T_{g2} (°C)
100	0,46	- 44	-	-
90	0,45	- 44	0,11	116**
90*	0,39	- 43	0,31	120**
75	0,42	- 44	0,36	115
75*	0,38	- 43	0,20	121
50	0,41	- 45	0,28	114
50*	0,40	- 42	0,25	125
25	0,60	- 44	0,23	116
25*	0,36	- 44	0,27	125
0	-	-	0,32	113
0*	-	-	0,30	115

* - amostras com ambas as fases reticuladas.

** - Temperaturas sujeitas a erro na determinação

Independentemente do teor de acrilonitrila na borracha de NBR, e da reticulação ou não da fase metacrílica, as misturas de P(MMA-co-GMA) com NBR são imiscíveis (figuras 20, 21 e 22).

→ O ΔC_p relativo às transições vítreas em sistemas multifásicos pode indicar a presença ou não de um certo grau de entrelaçamento entre as diferentes fases. O ΔC_p está relacionado com a mobilidade relativa das cadeias no estado elastomérico e vítreo. ◀

Como pode ser visto nas tabelas V, VI e VII, o ΔC_p para a NBR vulcanizada é praticamente independente do teor de acrilonitrila ($\Delta C_p \approx 0,45$ J/g°C). No entanto, há uma grande diferença em relação ao ΔC_p do P(MMA-co-GMA) ($\Delta C_p \approx 0,30$ J/g°C). Para as misturas o ΔC_p relativo a cada uma das transições tem um comportamento complexo. Nas figuras 23 a, b e c são apresentadas a dependência do ΔC_p com a composição das misturas de P(MMA-co-GMA) linear com NBR-16, NBR-29 e NBR-45, respectivamente.

Os resultados para misturas com a fase metacrílica reticulada não serão discutidos, porque a reticulação não altera o comportamento de fases, mas afeta a densidade de reticulação da fase elastomérica como já discutido no item 3.2. Assim, variações de ΔC_p para a fase elastomérica observadas com a reticulação do P(MMA-co-GMA) devem refletir apenas a interferência da PFD sobre a reação de vulcanização e não os microambientes nas misturas. Já para a fase metacrílica, a reticulação causa diminuição do ΔC_p independentemente da composição da mistura e da NBR, como já esperado, uma vez que a presença de ligações cruzadas diminui a mobilidade das cadeias.

Tabela VI - Valores de variação da capacidade calorífica (ΔC_p) e da transição vítrea (T_g) das amostras constituídas por NBR-16 e P(MMA-co-GMA) linear e reticulado. O índice 1 refere-se ao elastômero e o índice 2 refere-se ao metacrilato.

% m NBR-29	ΔC_{p1} (J/g°C)	T_{g1} (°C)	ΔC_{p2} (J/g°C)	T_{g2} (°C)
100	0,44	- 22	-	-
90	0,41	- 20	0,30	121**
90*	0,49	- 23	0,26	123**
75	0,46	- 19	0,34	125
75*	0,36	- 21	0,23	124
50	0,49	- 23	0,23	116
50*	0,51	- 22	0,20	118
25	0,49	- 19	0,26	116
25*	0,39	- 18	0,24	122
0	-	-	0,32	113
0*	-	-	0,30	115

* - amostras com ambas as fases reticuladas.

** - Temperaturas sujeitas a erro na determinação

Comparando-se o comportamento do ΔC_p relativo à transição vítrea da fase elastomérica para as misturas em que a fase metacrílica é linear, observa-se para baixos teores de P(MMA-co-GMA) a diminuição do ΔC_p , independentemente da composição da NBR. Isto pode ser uma indicação de interpenetração da fase elastomérica na fase metacrílica vítrea, que limita a

mobilidade das cadeias da NBR. A queda no valor de ΔC_p correspondente à transição vítrea da fase elastomérica está associada a uma variação no ΔC_p relativo à fase metacrílica. (figura 23 a, b e c)

→ Embora se observe uma dependência de ΔC_p com a composição das amostras a interpretação global dos resultados é complexa, sendo necessário o auxílio de outras técnicas, como análise dinâmico mecânica, para tirar mais informações sobre o grau de interpenetração entre as diferentes fases. ←

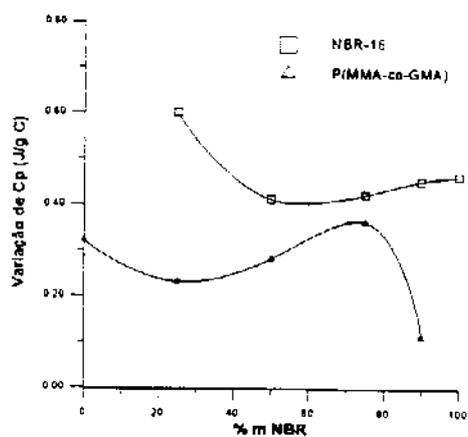
Tabela VI - Valores de variação da capacidade calorífica (ΔC_p) e da transição vítrea (T_g) das amostras constituídas por NBR-16 e P(MMA-co-GMA) linear e reticulado. O índice 1 refere-se ao elastômero e o índice 2 refere-se ao metacrilato.

% m NBR-45	ΔC_{p1} (J/g°C)	T_{g1} (°C)	ΔC_{p2} (J/g°C)	T_{g2} (°C)
100	0,47	- 5	-	-
90	0,47	- 1	0,23	105**
90*	0,42	- 2	0,23	104**
75	0,36	- 1	0,12	112
75*	0,53	- 2	0,12	110
50	0,49	1	0,24	115
50*	0,43	2	0,16	115
25	0,43	- 2	0,17	108
25*	0,48	- 2	0,27	113
0	-	-	0,32	113
0*	-	-	0,30	115

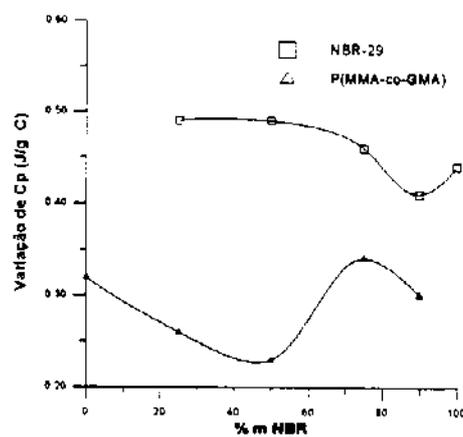
* - amostras com ambas as fases reticuladas.

** - Temperaturas sujeitas a erro na determinação

a)



b)



c)

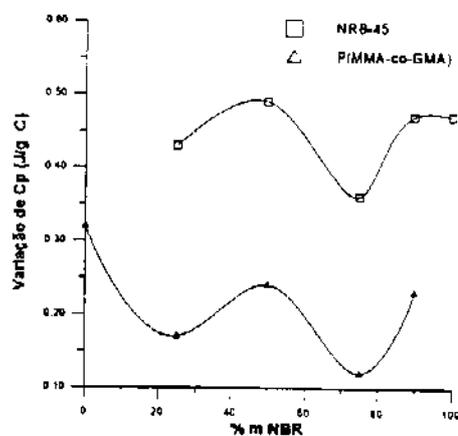


Figura 23 - ΔC_p em função da composição de misturas com: a) NBR-16; b) NBR-29 e c) NBR-45.

3.3.3 - Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica é uma das mais poderosas técnicas para o estudo de mudanças de estado e mudanças na estrutura do material ocasionadas por relaxações moleculares, mudanças de morfologia e de propriedades físicas.

Através da análise dinâmico-mecânica é possível determinar o comportamento de fases das misturas. As misturas de P(MMA-co-GMA) foram analisadas por DMA com o objetivo não só de estudar o comportamento de fases (já determinado por DSC - item 3.3.2), mas também para buscar informações sobre as possíveis diferenças morfológicas entre as diferentes amostras.

As curvas de módulo E' , E'' e $\tan\delta$ para misturas de NBR-29 e P(MMA-co-GMA), com somente a NBR reticulada e com ambas fases reticuladas são mostradas na figura 24 *a, b, c, d, e e f*, respectivamente.

A dependência do módulo E' , E'' e $\tan\delta$ para misturas de NBR-16 e P(MMA-co-GMA), com somente a NBR reticulada são mostradas nas figuras 25 *a, b e c*, respectivamente.

Para as misturas de NBR-45 e P(MMA-co-GMA), os mesmos parâmetros são mostradas nas figuras 26 *a, b e c*, respectivamente.

Nas curvas $\text{Log } E'' \times T$ e $\text{Log } \tan\delta \times T$, os picos observados referem-se às transições vítreas das diferentes fases que constituem a mistura. As temperaturas correspondentes aos máximos das curvas $\text{Log } E'' \times T$ são tomadas como as T_g s para os componentes das amostras. Como pode ser observado nas curvas $\text{Log } E' \times T$, $\text{Log } E'' \times T$ e $\text{Log } \tan\delta \times T$, nas figuras 24 à 26, todas as amostras estudadas apresentam relaxações características dos componentes puros, confirmando os resultados obtidos por DSC a respeito da imiscibilidade. Os mesmos resultados foram obtidos por Kotaka e Adachi [24]. Na tabela VIII são apresentados os valores de T_g para cada uma das fases em função da composição das misturas.

A vantagem da utilização da técnica de DMA sobre o DSC é que a primeira é muito mais sensível, detectando transições secundárias em polímeros e transições primárias de componentes em misturas que estejam em baixas concentrações. As amostras contendo 90% em massa de NBR mostram claramente 2 picos nas curvas $\text{Log } E'' \times T$ e $\text{Log } \tan\delta \times T$, correspondentes à T_g das fases elastomérica e metacrílica. Por DSC só se detectou com clareza a transição vítrea mais intensa, no caso relativo à componente em maior proporção, a NBR (figuras 21 a 23).

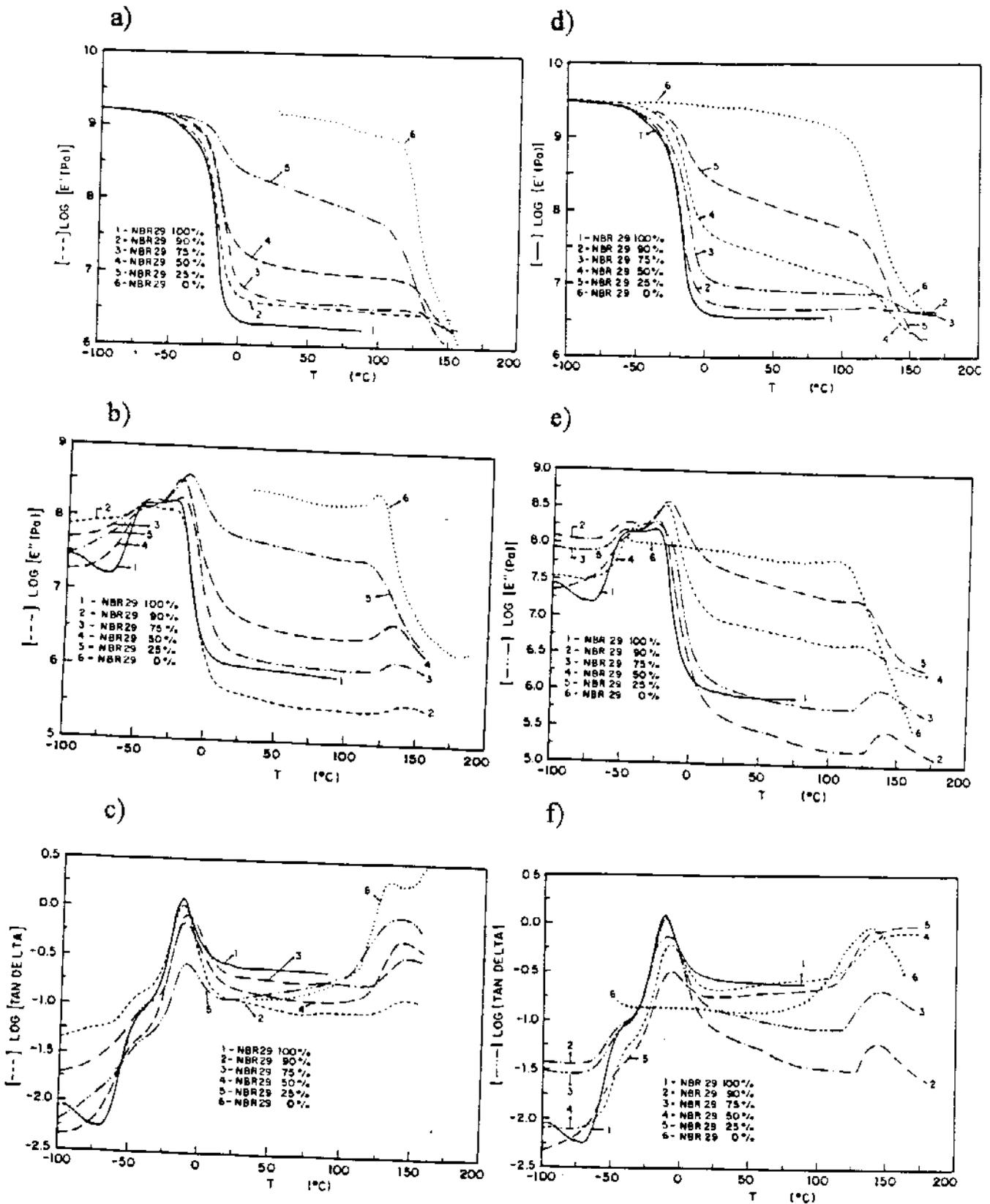


Figura 24 - Comportamento dinâmico-mecânico de misturas de P(MMA-co-GMA) e NBR-29. Amostras com a fase elastomérica reticulada: a) $\text{Log } E' \times T$, b) $\text{Log } E'' \times T$ e c) $\text{Log } \tan \delta \times T$. Amostras com ambas as fases reticuladas d) $\text{Log } E' \times T$; e) $\text{Log } E'' \times T$ e f) $\text{Log } \tan \delta \times T$.

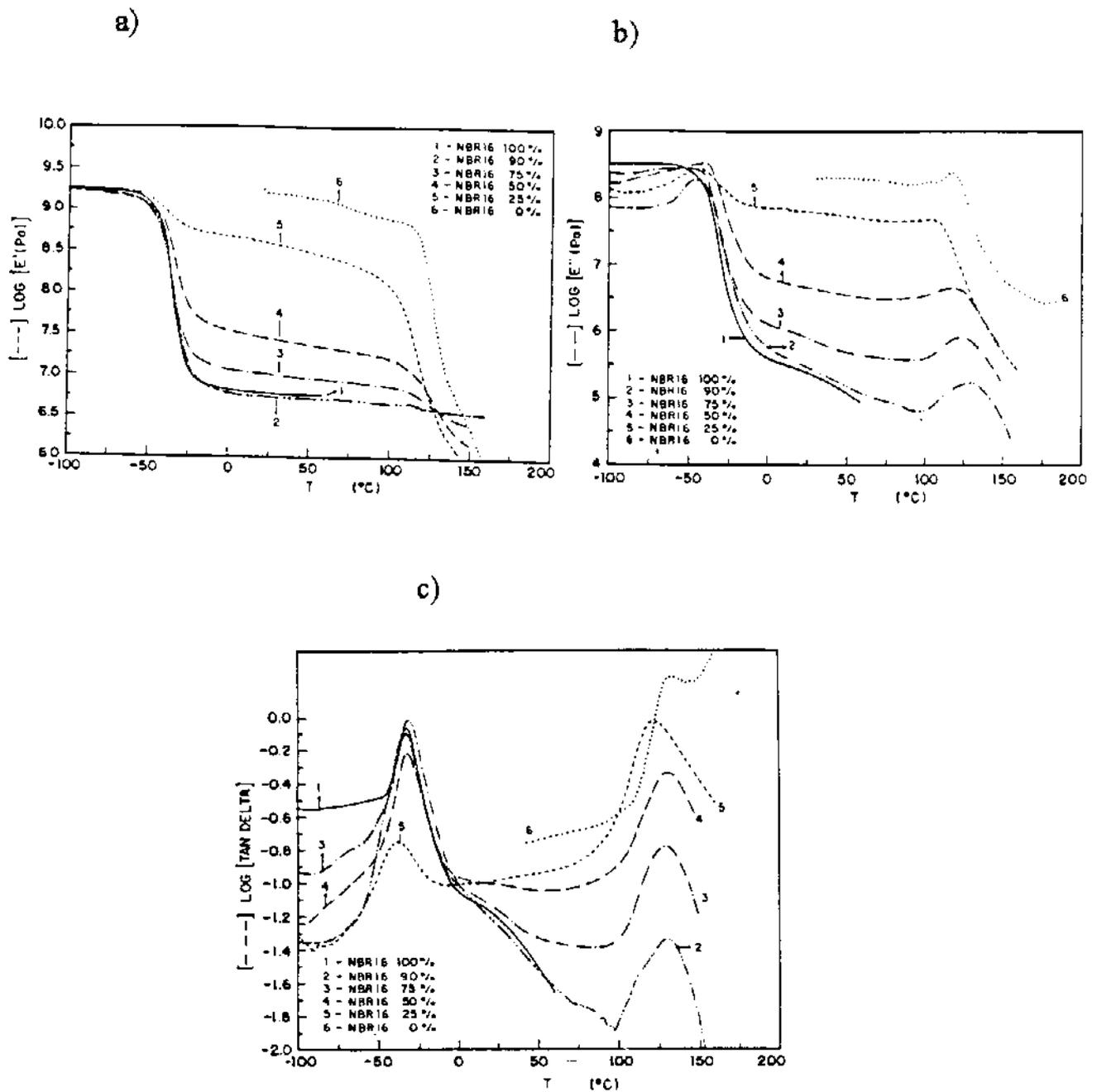


Figura 25- Comportamento dinâmico-mecânico de misturas de P(MMA-co-GMA) e NBR-16. Amostras com a fase elastomérica reticulada: a) $\text{Log } E' \times T$; b) $\text{Log } E'' \times T$ e c) $\text{Log } \tan \delta \times T$.

O aumento do teor de acrilonitrila nas NBR causa o deslocamento da T_g para valores maiores, como observado por DSC. No caso da NBR-29 as curvas $\text{Log } E'' \times T$ e $\text{Log } \tan \delta \times T$ apresentam dois picos, a -45 e -25°C , enquanto no DSC observa-se apenas uma transição larga (figura 21). A presença destes dois picos pode ter duas causas: ou significa que a NBR-29 foi obtida por uma mistura de NBR's com diferentes composições em

acrilonitrila, ou que na copolimerização as diferenças de reatividade dos comonômeros tenha resultado em distribuição heterogênea destes na cadeia polimérica.

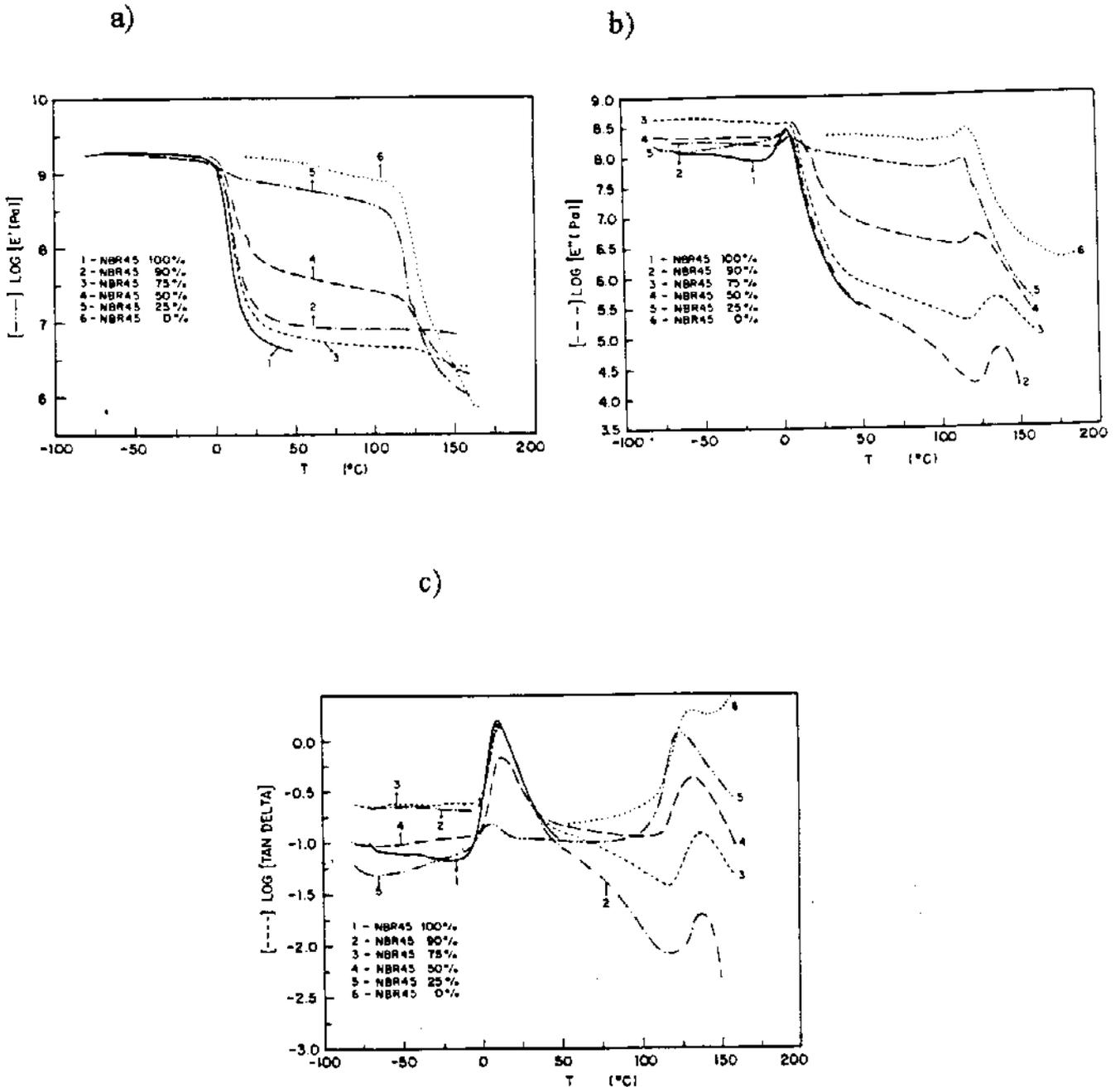


Figura 26 - Comportamento dinâmico mecânico de misturas de P(MMA-co-GMA) e NBR-45. Amostras com a fase elastomérica reticulada: a) $\text{Log } E' \times T$; b) $\text{Log } E'' \times T$ e c) $\text{Log } \tan \delta \times T$.

Admitindo-se que a T_g da NBR varia linearmente com a composição, para composições contendo entre 16 e 45% em massa de acrilonitrila, a T_g prvevista para a NBR-29 seria -39°C , como as relaxações obtidas através do

módulo de perda $\text{Log } E'' \times T$ para a NBR-29 ocorrem as temperaturas de -45 e -25°C , pode-se prever que a NBR-29 seria constituída por uma mistura de 78% de NBR-26 ($T_g -45^\circ\text{C}$) e 22% de NBR-35 ($T_g -25^\circ\text{C}$)

A miscibilidade em blendas constituídas por borrachas nitrílicas contendo diferentes teores em acrilonitrila tem sido relatada na literatura. Para misturas de NBR obtidas por polimerização em emulsão, contendo 20 e 35% em massa de acrilonitrila, duas transições vítreas foram observadas. Para concentrações maiores que 35% uma única T_g foi observada. Estes resultados da literatura sustentariam a hipótese de que a NBR-29 realmente fosse constituída por uma mistura de NBR's com diferentes composições [48].

Tabela VIII - T_g das misturas NBR/P(MMA-co-GMA).

% m NBR	NBR 16		NBR 29		NBR 45	
	T_{g1}	T_{g2}	T_{g1}^*	T_{g2}	T_{g1}	T_{g2}
100	- 69	-	- 45, - 25	-	3	-
90	- 48	119	- 37, - 23	140	5	136
75	- 48	125	- 45, - 27	142	4	135
50	- 40	118	- 48, - 22	131	7	124
25	- 44	106	- 43, - 16	112	2	118
0	-	119	-	119	-	119

T_{g1} - fase elastomérica e T_{g2} - fase metacrílica.

* A NBR-29 apresenta duas T_g 's na fase elastomérica.

No caso das misturas de NBR-29 com o P(MMA-co-GMA) observa-se que o máximo da curva $\text{log } E'' \times T$ relativo à fração mais rica em acrilonitrila desloca-se para temperaturas maiores e torna-se mais intenso com o aumento da concentração da fase metacrílica. Estes resultados sugerem que há um certo grau de interação entre a fase mais rica em acrilonitrila com a fase metacrílica, o que é confirmado pelo deslocamento da T_g da fase metacrílica para temperaturas maiores.

No entanto, se estes resultados sugerem que o aumento do teor de acrilonitrila no elastômero favorece a sua miscibilidade com o P(MMA-co-GMA), esperaria-se que as misturas com NBR-45 fossem mais miscíveis. Isto, porém, não se verificou, pois a imiscibilidade total também foi observada para este sistema (figura 26). Neste caso a hipótese de que a NBR-29 seja uma mistura física parece pouco provável. No entanto, existe a possibilidade da NBR-29 ser um copolímero com uma distribuição bastante

heterogênea dos comonômeros, havendo, portanto, pequenos blocos de acrilonitrila distribuídos pelas cadeias, podendo ser ocasionadas pela forma de polimerização por emulsão (tensoativo, concentração monomérica, etc.) ou por diferenças nas reatividades dos monômeros. Isto causaria uma concentração local alta de acrilonitrila que talvez favorecesse a interação com o P(MMA-co-GMA).

Na figura 24 *d, e e f* são mostradas as curvas de DMA obtidas para as misturas NBR-29 com P(MMA-co-GMA) com ambas as fases reticuladas. A reticulação da fase metacrílica não altera o comportamento de fases, por isso não foram realizados ensaios de DMA para as amostras constituídas por NBR-16 e NBR-45 com a fase metacrílica reticulada.

Nas curvas $\text{Log } E' \times T$ observa-se duas quedas no valor do módulo para todas as amostras, as quais estão associadas a relaxações que ocorrem à temperatura correspondente às transições vítreas dos componentes puros. A extensão da queda no valor do módulo a cada transição depende basicamente da concentração do componente que está sofrendo a relaxação e da morfologia das misturas. Desta forma os valores do módulo E' na faixa de temperatura intermediária às transições da fase metacrílica e elastomérica mudam em função destas duas variáveis.

Na tabela IX são apresentados os valores de módulo a 30°C para os polímeros puros e suas misturas. Na figura 27 é apresentada a dependência do módulo com a composição das misturas. A linha reta na figura representa o comportamento linear para a variação do módulo com a composição. Segundo o modelo de Takanayagi, a dependência linear do módulo com a composição reflete uma morfologia em que ambas as fases são contínuas [49].

Tabela IX - Valores de módulo E' a temperatura de 30°C.

W (%) NBR	NBR-16 M(Pa)	NBR-29 M(Pa)	NBR-45 M(Pa)
100	6,50	6,53	6,67
90	6,73	6,56	6,74
75	7,04	6,82	6,99
50	7,64	7,42	7,92
25	8,79	8,58	9,06
0	9,57	9,57	9,57

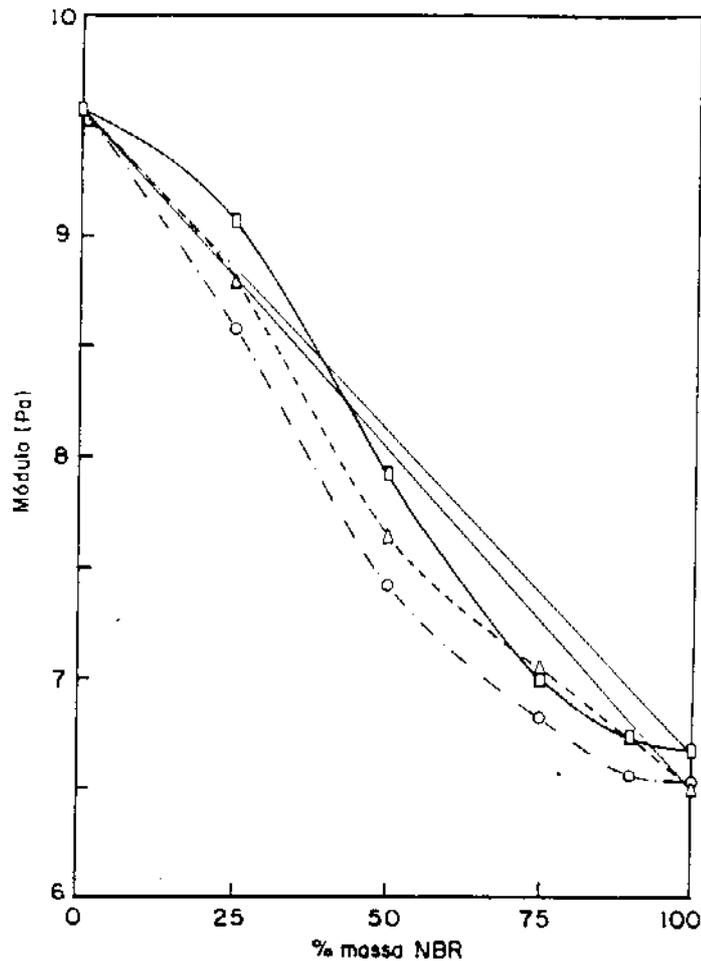


Figura 27 - Módulo E' à 30°C em função da composição das misturas. (Δ) NBR-16, (O) NBR-29 e (\square) NBR-45.

Todas as misturas com NBR-29 apresentam valores de módulo a 30°C inferior ao comportamento linear, conforme pode ser visto na figura 27. Isto indica que o componente flexível no caso a NBR tem maior influência no comportamento mecânico, sugerindo que as amostras apresentam morfologia em que a fase contínua é constituída preferencialmente pelo elastômero, com a fase metacrílica dispersa.

Nas amostras com NBR-45 os valores de módulo a 30°C em função da composição apresentam um desvio negativo da linearidade para teores de NBR maiores que 50% em massa. Neste caso a morfologia sugerida é que em composições ricas em NBR a morfologia é a de fase dispersa (fase metacrílica) em uma matriz (fase elastomérica). Para amostras contendo de 50% em massa ou mais de P(MMA-co-GMA) provavelmente os dois componentes constituam fases contínuas.

Para a NBR-16 o comportamento é similar às misturas com NBR-45, diferindo apenas na composição em que ocorre inversão de fases: em torno de 25 à 30% em massa de NBR.

A análise dos dados de DMA fornece apenas indícios sobre a morfologia, devendo esta ser confirmada por outras técnicas, como por exemplo, a microscopia eletrônica de varredura.

As diferenças morfológicas devem ser a causa do comportamento complexo observado para o ΔC_p em função da composição das misturas, item 3.3.2.

3.3.4 - Ensaio de Intumescimento

Os parâmetros comumente empregados para caracterizar uma rede polimérica são: o grau de intumescimento no equilíbrio (q), a fração de polímero solúvel (FS) e a massa molar entre os nós da rede (M_c). Para o sistema em estudo, estas variáveis se mostraram influenciadas pela composição das misturas, pela composição da NBR, pela morfologia e pela reticulação das fases.

→ A extração de um componente polimérico de uma mistura depende basicamente de dois fatores: do grau de intumescimento, que é determinado pela afinidade entre o polímero e o solvente e também pela densidade de reticulação em sistemas reticulados, e da morfologia da mistura.

Nas tabelas X, XI e XIII, são apresentados os valores dos parâmetros: q , FS (%) e M_c (g/mol), respectivamente, em função da composição das amostras obtidos em ensaios de intumescimento, usando-se benzeno como solvente.

Primeiramente foi escolhido um solvente com valor do parâmetro χ aproximadamente igual para os dois polímeros. O solvente escolhido foi o benzeno tomando-se como referência o par NBR-16/P(MMA-co-GMA) onde χ apresenta os valores de -0,390 e -0,408 para os pares benzeno-NBR-16 e benzeno-PMMA, respectivamente. Os valores de χ dos diferentes sistemas polímero-solvente são apresentados na tabela XII.

O valor de χ para benzeno-NBR-45 não foi encontrado na literatura, porém obteve-se o valor por extrapolação da reta obtida para valores de χ em função da composição da NBR. Para o copolímero P(MMA-co-GMA) assumiu-se que a baixa concentração do comonômero GMA tem pouca influência no χ em relação ao PMMA, sendo tomado o valor de χ para o par benzeno-PMMA.

O parâmetro (q) pode ser definido como a razão entre a massa do solvente na amostra intumescida pela massa da fração gel seca, ambos no equilíbrio [2]:

$$q = (M_{int} - M_{sec}) / M_{sec} \quad (19)$$

onde M_{int} é a massa do polímero intumescido e M_{sec} é a massa da fração gel seca.

As amostras com a fase metacrílica não reticulada apresentam valores de q superiores ao das amostras com ambas as fases reticuladas (Tabela X e figura 28), independentemente da composição da NBR e da mistura. Comparando-se amostras de mesma composição observa-se que as constituídas por NBR-16 apresentam valores de q maiores em relação às

amostras com NBR-29 e NBR-45. Este comportamento reflete não só a diferença de interação entre o solvente e a fase elastomérica, mas também pode refletir diferenças na densidade de reticulação.

→A capacidade do benzeno intumescer as amostras aliado ao longo período de extração (7 dias), certamente permitiria a extração total da fase metacrílica linear, se esta se constituísse de uma fase contínua. A extração total da fase metacrílica apontaria, então, para uma morfologia em que ambas as fases são contínuas. Para misturas constituídas por NBR-16 e NBR-45, foi extraído praticamente todo o copolímero metacrílico linear em misturas ricas em P(MMA-co-GMA) sugerindo uma morfologia de fases contínuas (figura 29). Somente a amostra contendo 75% em massa de NBR-16 apresenta cerca de 80% de fração sol, implicando que além de P(MMA-co-GMA) também foram extraídas cadeias lineares do elastômero. Neste caso a vulcanização da NBR-16 foi pouco eficiente (tabela XI e figura 29). Estas informações podem ser melhor compreendidas utilizando os resultados de Ma e Tang [41]. Que através de ensaios de extração em IPN's constituídas por Poli(acrilato de n-butila-co-dimetacrilato de butila)-PnBA e resina epóxi propuseram morfologias para as amostras para explicar as diferenças de comportamento observadas. Os resultados, obtidos utilizando solvente com alta afinidade para a fase PnBA, mostraram que nas misturas com alta concentração de resina epóxi o grau de intumescimento é baixo. Eles sugerem que a morfologia de tal sistema (figura 31) é a da fase PnBA dispersa na matriz de epóxi, onde a matriz contínua não permite o intumescimento da PnBA. Para concentrações entre 50 e 75% em massa de PnBA, ocorre inversão de fases e conseqüente aumento no grau de intumescimento das amostras. A morfologia sugerida, então, foi a de ambas as fases contínuas e para concentração de 90% em PnBA a morfologia sugerida foi a da fase epóxi dispersa na matriz de PnBA.

Para blendas onde a fase metacrílica encontra-se reticulada, observa-se uma queda bastante acentuada na fração sol para misturas com NBR-45, comparativamente a algumas amostras com NBR-16. A morfologia destas misturas não deve ser alterada pela reticulação da fase metacrílica, desta forma as diferenças observadas para amostras com NBR-16 e NBR-45 refletem a eficiência da vulcanização do elastômero e da reticulação da fase metacrílica. Esta idéia é reforçada pela alta capacidade de sorção de amostras constituídas por NBR-16 (tabela IX e figura 28). As amostras constituídas por NBR-45 devem apresentar uma densidade de reticulação maior comparativamente às amostras com NBR-16, embora as condições de vulcanização tenham sido as mesmas. Já para amostras com NBR-29 a fração sol é sempre baixa independentemente da composição da blenda e da

reticulação da fase metacrílica. A morfologia para este caso é a da fase metacrílica dispersa na matriz de NBR.

Tabela X - Grau de intumescimento (q) em função da composição das amostras.

% m NBR	(q) NBR - 16	(q) NBR -29	(q) NBR - 45
100	8,5	2,8	1,5
90	4,3	2,7	2,0
90*	5,5	2,6	1,5
75	15,9	2,7	3,7
75*	4,8	2,6	1,9
50	7,1	2,5	2,9
50*	4,2	3,4	2,7
25	12,6	2,7	5,0
25*	4,3	2,2	1,9
0	1,4	1,4	1,4

* Amostras com ambas as fases reticuladas.

Tabela XI - Fração sol em função da composição das amostras.

% m NBR	FS (%) NBR-16	FS (%) NBR-29	FS (%) NBR-45
100	18	5	8
90	10	6	7
90*	15	6	8
75	59	5	11
75*	23	9	8
50	52	7	49
50*	23	12	18
25	77	14	75
25*	43	11	5
0	12	12	12

* Amostras com ambas as fases reticuladas.

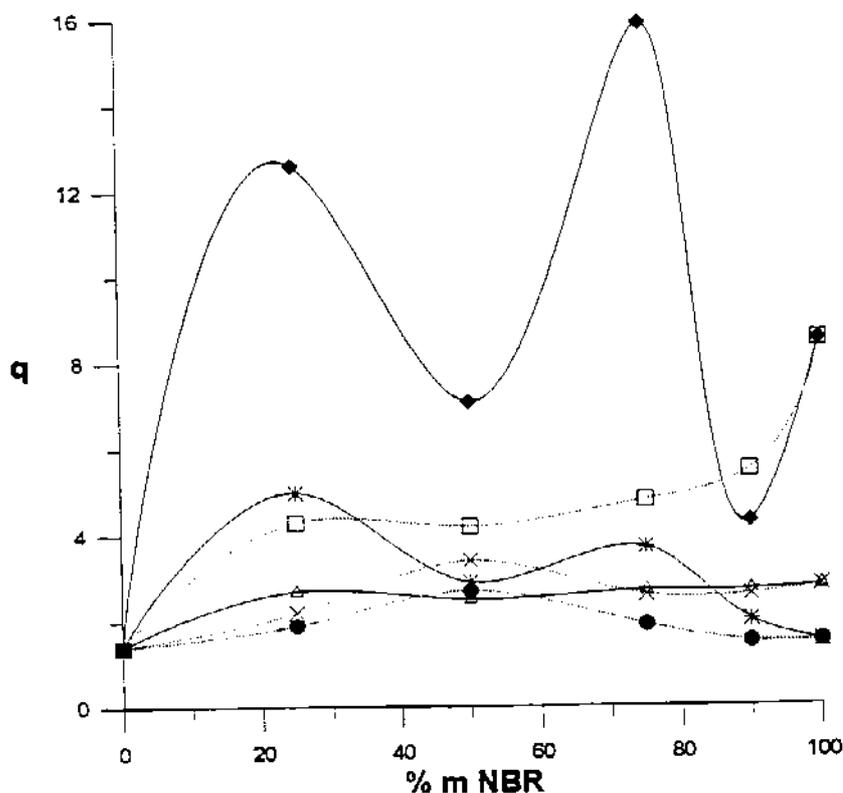


Figura 28 - Grau de intumescimento, q em função da composição de misturas de NBR e P(MMA-co-GMA). Amostras com somente a NBR reticulada (◆) NBR-16, (Δ) NBR-29 e (*) NBR-45) e amostras com ambas as fases reticuladas (□) NBR-16, (X) NBR-29 e (●) NBR-45).

Tabela XII - Valores de χ (Flory) para os pares solvente-polímero.

Solvente - Polímero	χ
Benzeno - NBR-16 [42]	-0,390
Benzeno - NBR-29 [42]	-0,486
Benzeno - NBR-45 [42]	-0,612 *
Benzeno - PMMA [42]	-0,408
THF - PMMA [43]	-0,447

* - Dado obtido por extrapolação de dados da literatura.

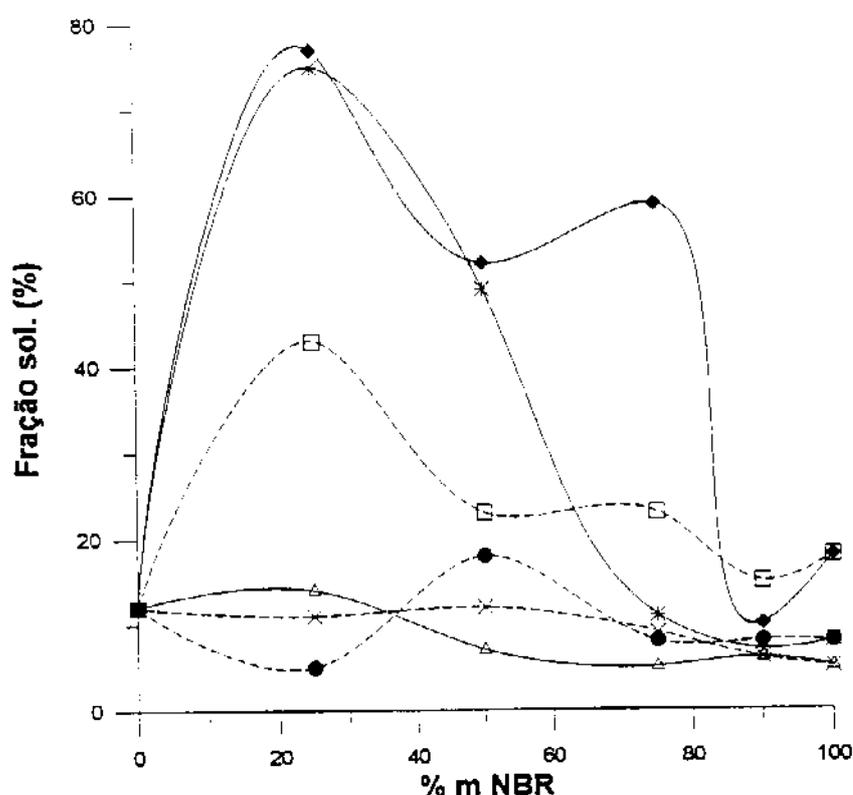


Figura 29 - Fração sol em função da composição de misturas de NBR e P(MMA-co-GMA). Amostras com somente a NBR reticulada (♦) NBR-16, (Δ) NBR-29 e (X) NBR-45) e amostras com ambas as fases reticuladas (□) NBR-16, (X) NBR-29 e (●) NBR-45).

Na determinação de M_c para as misturas NBR/P(MMA-co-GMA) foi utilizada a equação de Flory-Rehner (equação 18). Esta equação é válida para homopolímeros, entretanto, é possível utilizá-la para copolímeros e blendas se forem tomados alguns cuidados.

Devido a diferença existente entre os valores do parâmetro polímero-solvente, para as NBR contendo 29 e 45% em massa de acrilonitrila, os valores empregados de χ foram calculados em função da composição das amostras. Para sistemas onde somente o elastômero encontrava-se reticulado o valor de χ usado foi o do elastômero empregado, uma vez que se supõe que a fase metacrílica seja totalmente extraída. Esta suposição aplica-se razoavelmente bem para as misturas com NBR-16 e NBR-45 (Tabela XI), porém é bastante restrita no caso das misturas com NBR-29.

Para sistemas onde as duas fases encontravam-se reticuladas o valor de χ foi calculado em função da composição da mistura, fazendo-se uma média ponderada. Desta forma tentou-se minimizar "os efeitos da mistura" na equação de Flory-Rehner (equação 18 - item 1.4.2).

A tabela XIII apresenta os valores de M_c (g/mol) em função da composição das amostras, obtidos usando os valores de χ médios (Tabela XII). Na figura 30 é mostrada a dependência de M_c com a composição das misturas.

Em amostras formadas por NBR-16 e NBR-45 com P(MMA-co-GMA) os valores de M_c são sempre maiores para amostras com uma única fase reticulada.

Tabela XIII - Parâmetro M_c em função da composição das amostras e do tipo de elastômero.

% m NBR	M_c (g/mol) NBR-16	M_c (g/mol) NBR-29	M_c (g/mol) NBR-45
100	26700	7000	9800
90	17300	7100	66000
90*	15200	6200	6800
75	63200	6700	34000
75*	9400	16500	6300
50	19700	8100	41300
50*	8000	14000	13000
25	55300	15300	37600
25*	11700	4600	4600
0	500	500	500

* Amostras com ambas as fases reticuladas.

Os resultados observados para amostras contendo NBR-29 parecem conflitantes com os demais, pois alguns valores de M_c de amostras com ambas as fases reticuladas mostram-se superiores as amostras com uma única fase reticulada. A fração sol e os valores de q sugerem morfologia da fase metacrílica dispersa na NBR-29. Esta dispersão implica numa menor chance de extrair o P(MMA-co-GMA), como pode ser observado pela baixa fração de sol para todas as composições. Além disso, a presença de PFD interfere na vulcanização do elastômero, como já havia sido demonstrado em ensaios da influência da PFD na reticulação da NBR-29, diminuindo a

densidade de reticulação, e portanto, aumentando os valores de M_c . Provavelmente o fato da fase metacrílica encontrar-se dispersa na matriz de NBR-29 dificulta a introdução da PFD na fase metacrílica, o qual deve concentrar-se na fase elastomérica, interferindo de forma mais significativamente na vulcanização comparativamente às demais NBRs.

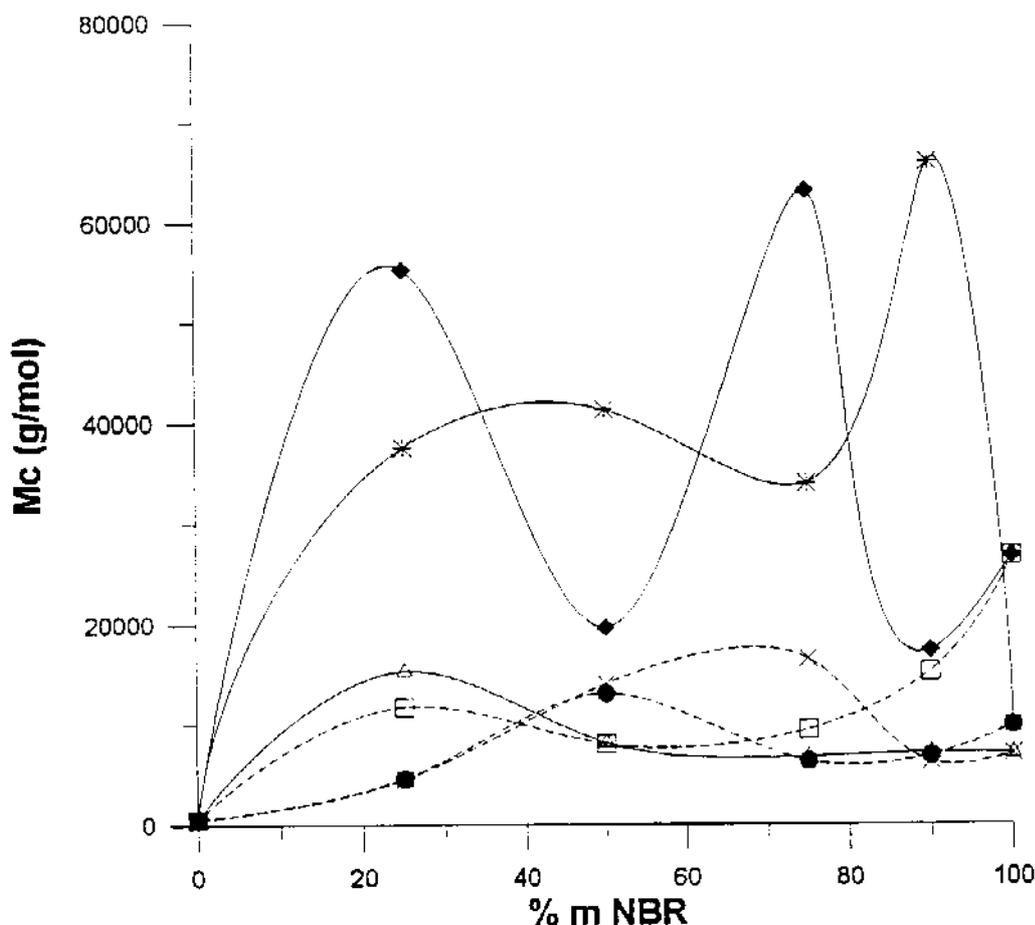


Figura 30 - M_c em função da composição de misturas de NBR e P(MMA-co-GMA). Amostras com somente a NBR reticulada (◆) NBR-16, (Δ) NBR-29 e (*) NBR-45) e amostras com ambas as fases reticuladas (□) NBR-16, (X) NBR-29 e (●) NBR-45).

Os ensaios de intumescimento forneceram vários indícios que possibilitaram prever a morfologia das misturas, a qual concorda com os resultados de DMA. Além disso possibilitou uma caracterização das misturas (M_c) e uma avaliação quantitativa (q e FS) da influência de parâmetros como composição da NBR, composição da mistura sobre a

eficiência das reações de vulcanização e reticulação das fases elastoméricas e metacrílicas, respectivamente. Os valores de M_c , embora obtidos a partir de aproximações e adaptações da equação de Flory-Rhener, propiciaram uma descrição pelo menos qualitativa destas misturas. Estes resultados são importantes para se compreender o comportamento mecânico destas misturas, que é discutido no item 3.3.5.

Na figura 31 são representadas esquematicamente as morfologias de fase dispersa e fase contínua.

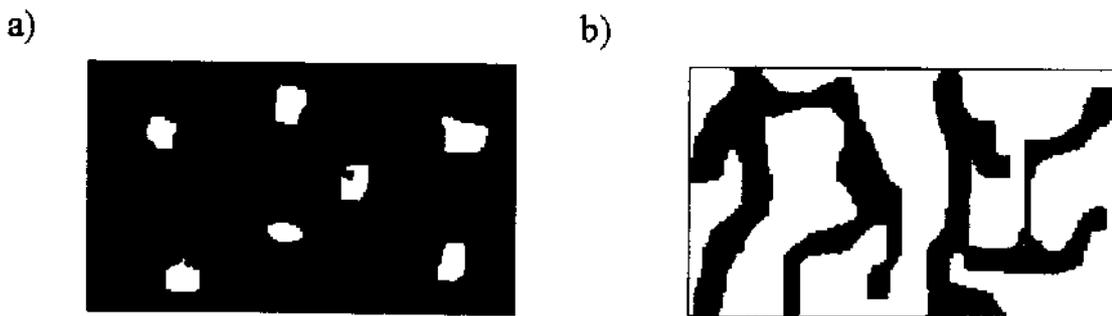
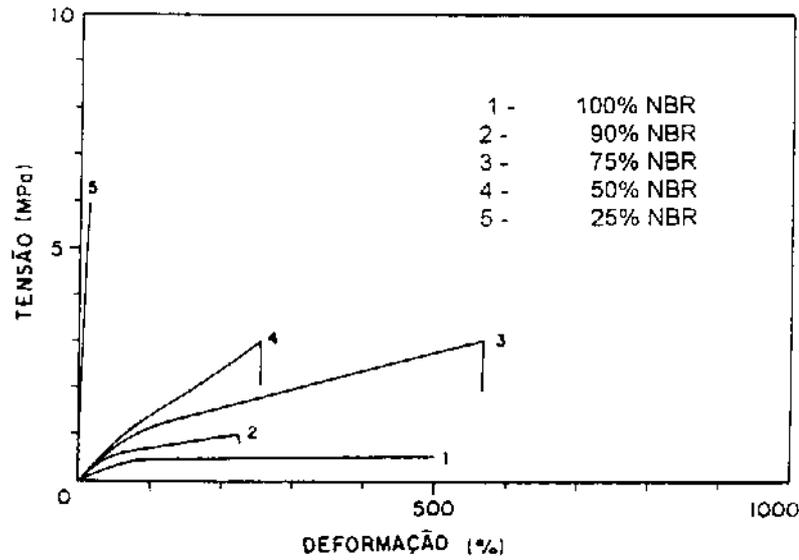


Figura 31 - Morfologia de sistemas bifásicos: a) fase dispersa e b) fase contínua.

3.3.5 - Ensaio Mecânicos de tração

Nas figuras 32, 33 e 34 são apresentadas as curvas de Tensão x Deformação (TxD) para misturas de P(MMA-co-GMA) com NBR-16, NBR-29 e NBR-45, respectivamente.

a)



b)

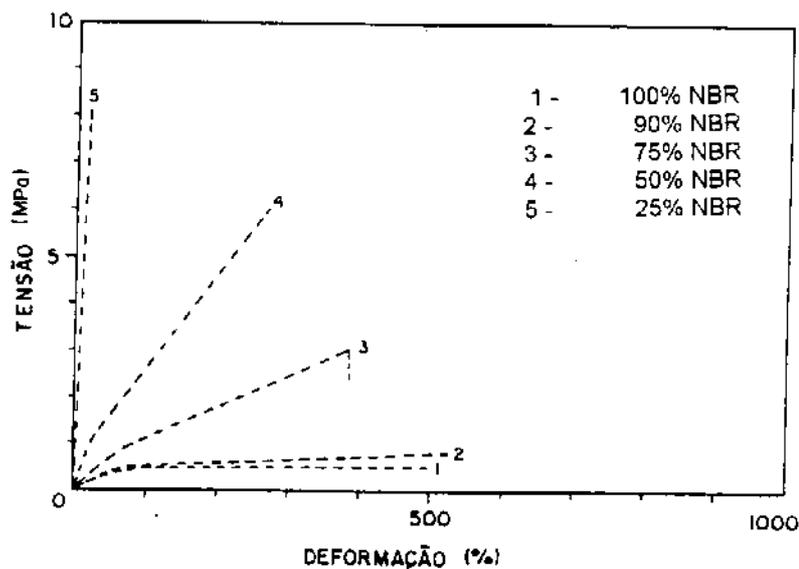
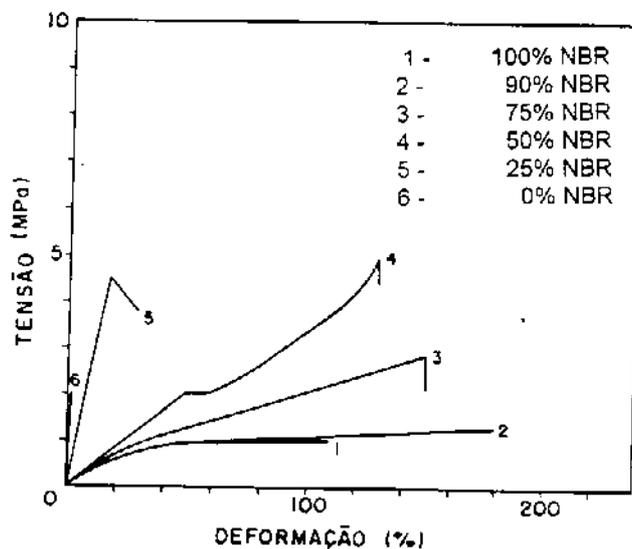


Figura 32 - Curvas Tensão x Deformação de misturas de NBR-16 e P(MMA-co-GMA). (a) NBR reticulada; (b) ambas fases reticuladas.

a)



b)

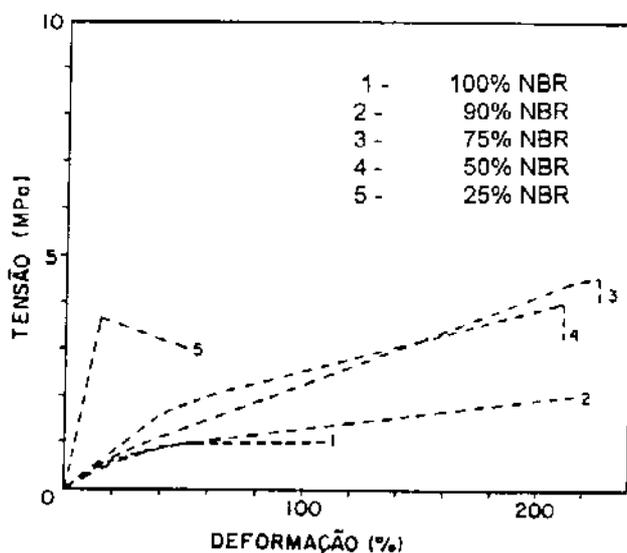
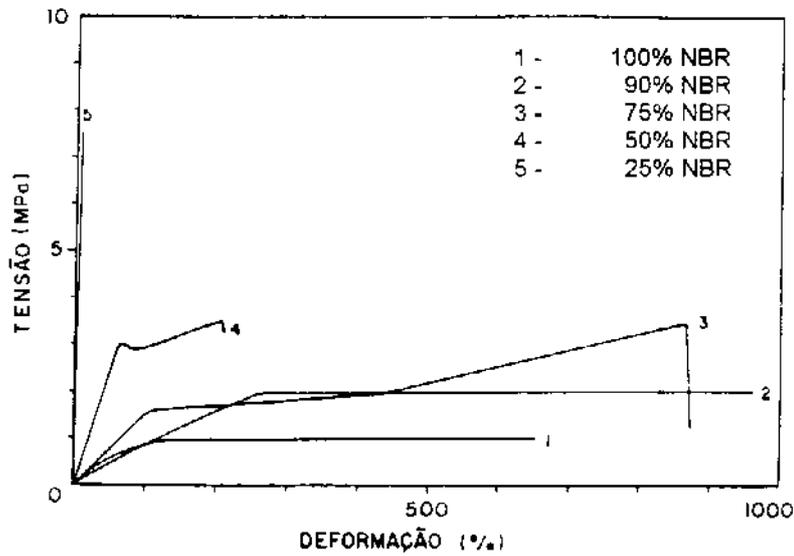


Figura 33 - Curvas Tensão x Deformação de misturas de NBR-29 e P(MMA-co-GMA). (a) NBR reticulada; (b) ambas fases reticuladas.

a)



b)

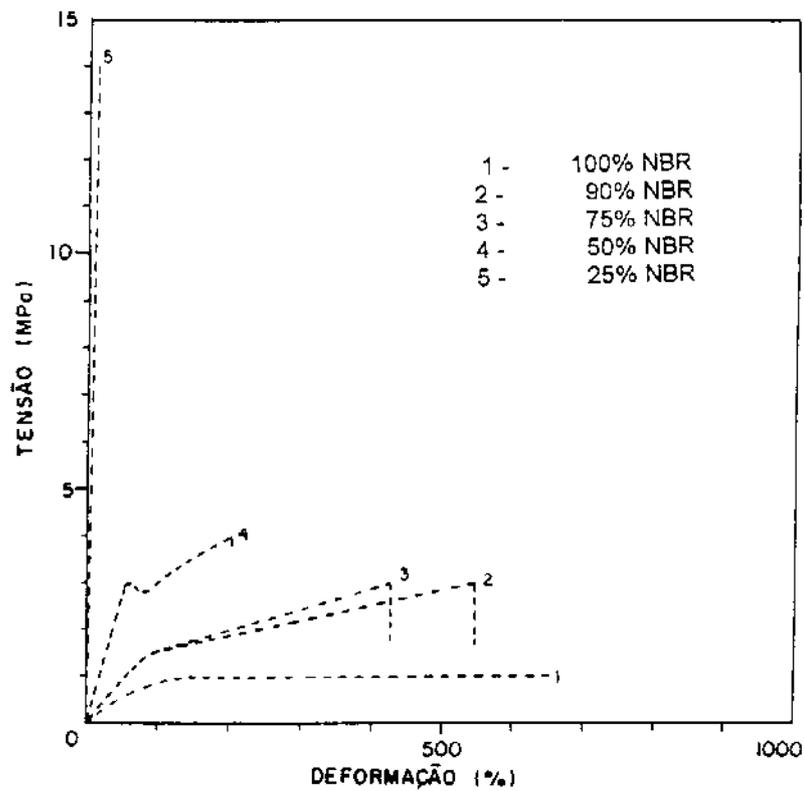


Figura 34 - Curvas Tensão x Deformação de misturas de NBR-45 e P(MMA-co-GMA). (a) NBR reticulada; (b) ambas fases reticuladas.

Nas tabelas XIV, XV e XVI são apresentados os parâmetros: Módulo de Young (E), Tensão de Ruptura (TR), Deformação de Ruptura (DR) e Tenacidade (W), para amostras formadas por P(MMA-co-GMA) com NBR-16, NBR-29 e NBR-45, respectivamente.

Comparando-se o comportamento mecânico das borrachas contendo diferentes teores em acrilonitrila, observa-se que a tensão de ruptura aumenta com o aumento do teor de acrilonitrila e que a deformação de ruptura passa por um mínimo para o elastômero contendo 29% em massa de acrilonitrila. O erro envolvido na determinação do módulo para o elastômero é grande, de forma que serão utilizados os valores obtidos por DMA, Tabela IX, para comparação.

Tabela XV - Propriedades Mecânicas e respectivas estimativas de desvio padrão para amostras formadas por NBR-16 e P(MMA-co-GMA).

% m NBR-16	E (MPa)	TR (MPa)	DR (%)	W (J)
100	$(13 \pm 5)10^{-3}$	0.5 ± 0.1	500 ± 56	1.5 ± 0.2
90	0.27 ± 0.05	0.74 ± 0.14	223 ± 32	0.89 ± 0.24
90*	0.11 ± 0.05	0.8 ± 0.2	526 ± 47	1.1 ± 0.4
75	0.4 ± 0.1	1.9 ± 0.4	564 ± 81	4.2 ± 1.0
75*	0.44 ± 0.03	2.5 ± 0.8	385 ± 146	1.6 ± 0.8
50	0.9 ± 0.2	1.0 ± 0.3	188 ± 45	0.5 ± 0.1
50*	3 ± 1	6.0 ± 0.4	260 ± 44	1.3 ± 0.2
25	200 ± 80	6 ± 1	8 ± 2	0.03 ± 0.01
25*	239 ± 44	8 ± 1	12 ± 4	0.14 ± 0.05
0	445 ± 217	1.9 ± 1.0	1.8 ± 0.7	$(7.7 \pm 3.3)10^{-3}$
0*	561 ± 229	1.7 ± 1.0	2.0 ± 0.05	0.02 ± 0.01

* Ambas as fases reticuladas.

O módulo, da mesma forma que a tensão de ruptura aumenta com o aumento da concentração de acrilonitrila. Este efeito se deve a maior rigidez imposta às cadeias poliméricas pela presença do comonômero de acrilonitrila. Se os elastômeros não estivessem reticulados o mesmo comportamento observado para o módulo e para a tensão de ruptura seria esperado. No entanto o comportamento da deformação de ruptura com a composição da NBR sugere diferenças na reticulação.

Para elastômeros a deformação de ruptura passa por um valor máximo com o aumento da densidade de reticulação, após este máximo a porcentagem de deformação diminui, pois o alto grau de reticulação impede o escoamento das cadeias [50]. As diferenças observadas para a deformação na ruptura para os três elastômeros em estudo podem estar associadas à diferenças nas densidades de reticulação, embora as formulações e condições de vulcanização tenham sido as mesmas. As diferenças nas densidades de reticulação são devidas a diminuição na reatividade do elastômero frente a reação de vulcanização, com o aumento da concentração de acrilonitrila, pois o número de ligações duplas diminuem [51]. Além da reatividade diferenciada das NBR's é necessário levar-se em consideração o fato de que as condições de vulcanização foram otimizadas para a NBR-29 [52] podendo não ser as melhores condições para os demais elastômeros. Esta hipótese é confirmada pelos valores de M_c , tabela XIII item 3.3.4. A NBR-29 apresenta uma densidade de reticulação superior às demais.

Tabela XV - Propriedades Mecânicas e respectivas estimativas de desvio padrão para amostras formadas por NBR-29 e P(MMA-co-GMA).

% m NBR-29	E (MPa)	TR (MPa)	DR (%)	W (J)
100	0.6 ± 0.3	0.8 ± 0.4	105 ± 14	0.40 ± 0.02
90	0.8 ± 0.2	1.2 ± 0.3	180 ± 21	0.73 ± 0.05
90*	0.6 ± 0.1	2.0 ± 0.5	217 ± 28	0.75 ± 0.08
75	1.3 ± 0.2	1.7 ± 0.3	150 ± 23	0.88 ± 0.19
75*	1.4 ± 0.2	3.3 ± 0.7	223 ± 18	0.95 ± 0.13
50	4.6 ± 0.2	4.0 ± 0.4	133 ± 16	1.10 ± 0.21
50*	3.4 ± 0.8	3.9 ± 1.6	217 ± 27	1.56 ± 0.31
25	43 ± 18	4.0 ± 1.5	34 ± 7	0.29 ± 0.10
25*	45 ± 12	3.4 ± 0.6	56 ± 15	0.32 ± 0.13
0	445 ± 217	1.9 ± 1.0	1.8 ± 0.7	$(7.7 \pm 3.3)10^{-3}$
0*	561 ± 229	1.7 ± 1.0	2.0 ± 0.05	0.02 ± 0.01

* Ambas as fases reticuladas.

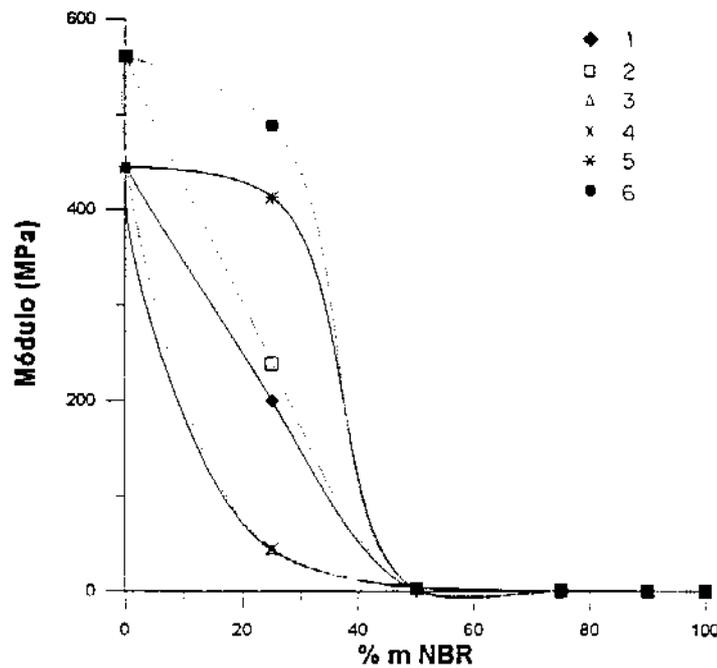


Figura 35 - Módulo de Young (E) em função da composição das misturas. 1) NBR-16, 3) NBR-29 e 5) NBR-45 - Fase elastomérica reticulada, 2) NBR-16, 4) NBR-29 e 6) NBR-45 - ambas as fases reticuladas.

Tabela XVI - Propriedades Mecânicas e respectivas estimativas de desvio padrão para amostras formadas por NBR-45 e P(MMA-co-GMA).

% m NBR-45	E (MPa)	TR (MPa)	DR (%)	W (J)
100	0.04 ± 0.01	1.0 ± 0.1	654 ± 56	2.8 ± 0.3
90	0.018 ± 0.004	1.8 ± 0.4	952 ± 116	2.4 ± 0.2
90*	0.12 ± 0.02	1.8 ± 0.3	429 ± 32	1.1 ± 0.1
75	0.15 ± 0.04	1.9 ± 0.3	874 ± 65	1.9 ± 0.1
75*	0.28 ± 0.02	1.9 ± 0.4	547 ± 36	1.4 ± 0.3
50	2.4 ± 1.0	3.4 ± 0.5	221 ± 58	1.9 ± 0.1
50*	2.6 ± 1.0	3.8 ± 0.4	204 ± 32	0.9 ± 0.1
25	413 ± 18	7.5 ± 3	6 ± 1	0.21 ± 0.05
25*	489 ± 26	14 ± 6	7 ± 2	0.05 ± 0.03
0	445 ± 217	1.9 ± 1.0	1.8 ± 0.7	(7.7 ± 3.3)10 ⁻³
0*	561 ± 229	1.7 ± 1.0	2.0 ± 0.05	0.02 ± 0.01

* Ambas as fases reticuladas.

Para todas as misturas analisadas observa-se que a adição do copolímero metacrílico, aumenta a resistência à deformação obtendo-se valores crescentes no módulo de Young (figura 35) com o aumento do teor do metacrilato.

A reticulação da fase metacrílica das misturas influencia as propriedades mecânicas das mesmas. Comparando-se amostras de mesma composição com uma e com ambas as fases reticuladas observa-se para o caso das misturas com NBR-16 o aumento no módulo (figura 35) e na tensão de ruptura (figura 36) para todas as composições analisadas. Porém a deformação de ruptura apresenta um comportamento mais complexo como pode ser visto na figura 37.

Para as misturas com NBR-45, a tensão de ruptura só aumenta para a amostra contendo 25% em massa de NBR-45, onde a fase metacrílica encontra-se reticulada (figura 36). A deformação de ruptura diminui para composições contendo mais de 50% em massa de P(MMA-co-GMA). Estes resultados sugerem para as misturas com NBR-45 e NBR-16 uma morfologia em que ambas as fases são contínuas. Esta morfologia foi proposta baseada no fato de que para amostras com ambas as fases contínuas a reticulação da fase mais quebradiça diminua a capacidade da amostra como um todo em alongar-se, fato este observado em amostras contendo NBR-16 e NBR-45. Já em amostras onde a fase quebradiça esteja dispersa não deve haver grandes mudanças nas propriedades mecânicas, como se observa para as amostras com NBR-29.

A tensão de ruptura para as amostras com NBR-29 praticamente não varia com a reticulação da fase metacrílica. Já a deformação na ruptura aumenta com a reticulação do P(MMA-co-GMA) o que reflete a influência tanto da p-fenilenodiamina como do P(MMA-co-GMA) (diluyente) sobre a vulcanização do elastômero.

É importante lembrar que estes dois efeitos também estão presentes nas misturas com NBR-16 e NBR-45. Entretanto, a reticulação da fase metacrílica para estas misturas influencia as suas propriedades mecânicas, aumentando, por exemplo, a tensão de ruptura e diminuindo a deformação de ruptura. Kotaka e Hadachi observaram que em IPN's sequenciais formadas por NBR contendo 29% em massa em acrilonitrila e PMMA, a adição do PMMA aumenta a tensão na ruptura e diminui a deformação até ruptura em comparação com a NBR pura. A reticulação da fase metacrílica, promove um aumento de DR em amostras formadas com 52 e 61% em massa de PMMA, quando comparadas com amostras de mesma composição com somente a fase elastomérica reticulada.

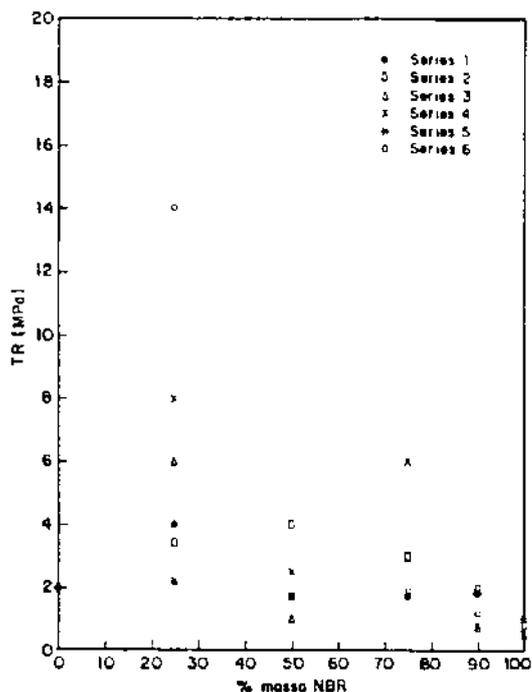


Figura 36 - Tensão de ruptura (TR) em função da composição das misturas. 1) NBR-16, 3) NBR-29 e 5) NBR-45 - Fase elastomérica reticulada, 2) NBR-16, 4) NBR-29 e 6) NBR-45 - ambas as fases reticuladas.

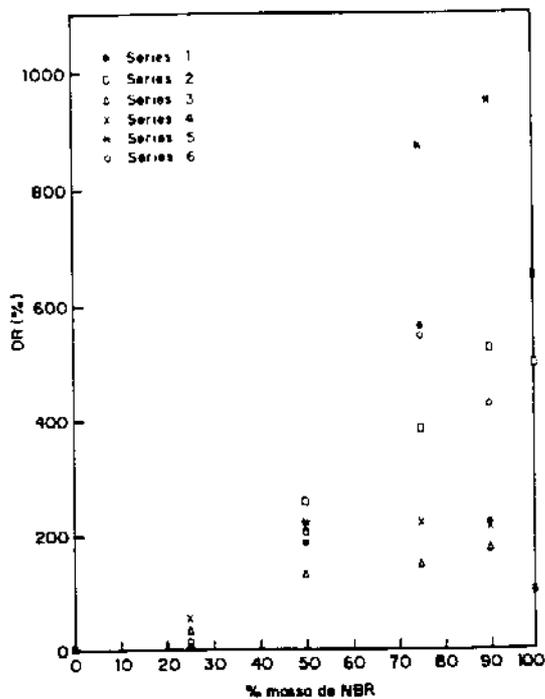


Figura 37 - Deformação de ruptura (DR) em função da composição das misturas. 1) NBR-16, 3) NBR-29 e 5) NBR-45 - Fase elastomérica reticulada, 2) NBR-16, 4) NBR-29 e 6) NBR-45 - ambas as fases reticuladas.

Comparando-se a DR de elastômeros, observa-se que a NBR-45 deforma mais que a NBR-16, que por sua vez deforma mais que a NBR-29. Este comportamento pode ser entendido em função da densidade de reticulação. Os valores de M_c da NBR-45 e da NBR-16 são superiores às da NBR-29 (Tabela XIII, XIV e XV item 3.3.4).

A análise do comportamento mecânico propiciou mais indícios sobre as diferenças de morfologia entre as amostras, e concordando em parte com análise dos resultados de intumescimento e do comportamento dinâmico-mecânico.

3.3.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura

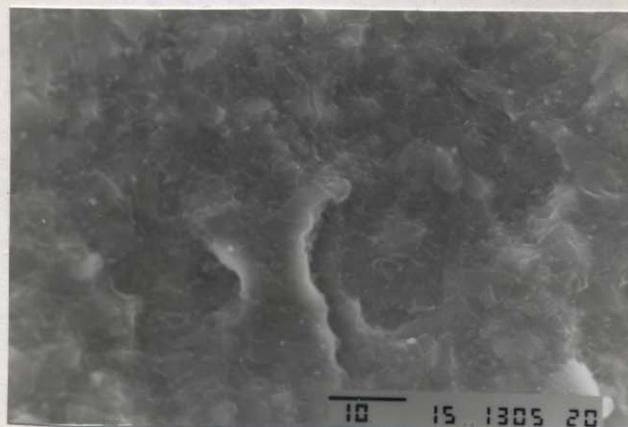
Os ensaios de intumescimento, os ensaios dinâmico-mecânico e os ensaios mecânicos revelaram diferenças na morfologia das amostras constituídas por P(MMA-co-GMA) com NBR-16, NBR-29 ou NBR-45.

Os resultados destes ensaios, revelaram a possível estrutura de fases co-contínuas para amostras compostas pelo copolímero metacrílico com NBR-16 e NBR-45. Em misturas formadas com NBR-29 e P(MMA-co-GMA) os mesmos ensaios sugerem morfologia na qual a fase metacrílica encontra-se dispersa na matriz elastomérica.

No intuito de confirmar estas indicações foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura (SEM).

Na figura 38 são apresentadas as micrografias de superfícies de fratura obtidas em nitrogênio líquido, de amostras formadas por 50% em massa de NBR-29, com uma e ambas as fases reticuladas respectivamente.

a)



b)

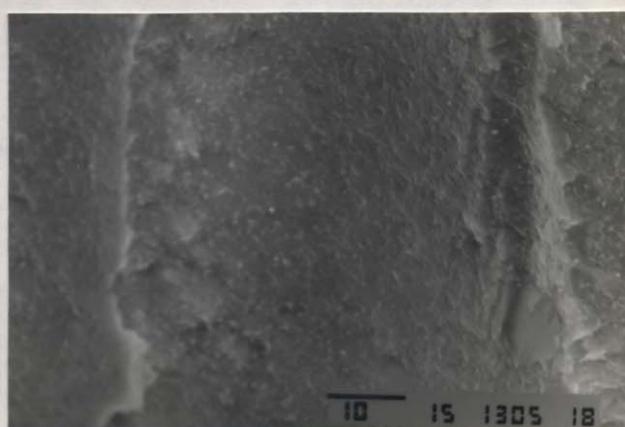


Figura 38 - Micrografias de misturas contendo 50% em massa de NBR-29: a) fase elastomérica reticulada, b) ambas as fases reticuladas, respectivamente. (Ampliação: 1000x).

Observa-se nas micrografias 38a e b que a superfície de fratura das amostras são diferenciadas. A superfície da amostra com somente a NBR reticulada (micrografia 38a) apresenta-se mais rugosa em relação a amostra em que ambas as fases encontram-se reticuladas (micrografia 38b). Este fato sugere que a reticulação da fase metacrílica diminui o tamanho das fases dispersas do metacrilato.

Na figura 39 são mostradas as micrografias de amostras contendo 75% em massa de NBR-45, onde somente a fase elastomérica encontra-se reticulada, que foram expostas por diferentes tempos ao feixe de elétrons no microscópio. A micrografia 39a foi realizada imediatamente após focalização da superfície, já a fratura observada na micrografia 39b foi exposta por três minutos ao feixe de elétrons para que ocorresse a degradação da fase metacrílica, objetivando o aumento do contraste entre as fases. Observa-se para a amostra exposta por 3 minutos ao feixe de elétrons uma resolução melhor entre as fases. Por isso adotou-se para as demais amostras o mesmo procedimento, de exposição por 3 minutos ao feixe de elétrons.

a)



b)

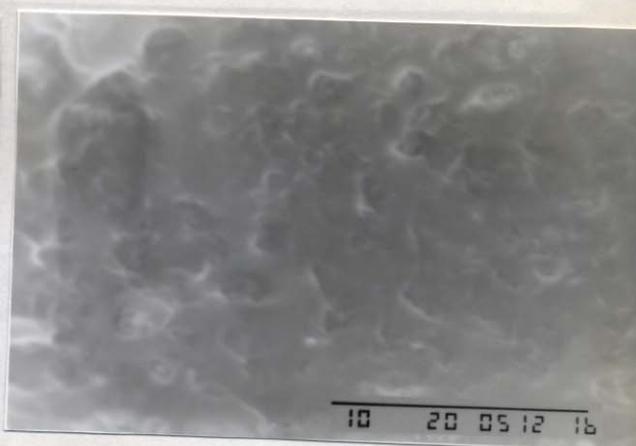


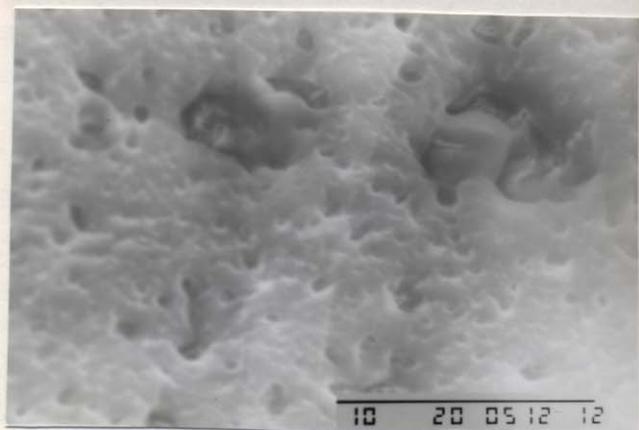
Figura 39 -Micrografias de misturas contendo 75% em massa em NBR-45 expostas a diferentes tempos ao feixe de elétrons: a) imediatamente após focagem b) 3 minutos de exposição. (Ampliação 5000x).

A figura 40 mostra as micrografias correspondentes às fraturas de superfícies de amostras compostas por NBR-16 e P(MMA-co-GMA) com 75, 50 e 25% em massa de NBR, respectivamente, onde somente a fase elastomérica encontra-se reticulada.

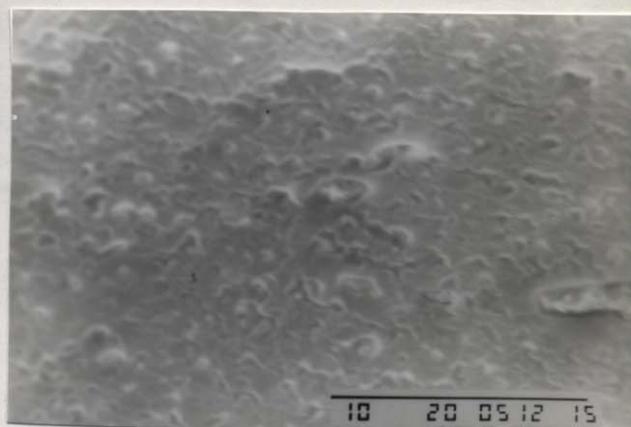
Nas micrografias 40b e 40c observa-se uma nítida separação entre as fases, onde os mosaicos formados na superfície sugerem morfologia onde ambas as fases encontram-se contínuas. Já a micrografia 40a sugere que a fase metacrílica encontra-se dispersa na matriz elastomérica. Estes dados confirmam as suposições feitas através dos resultados obtidos nos ensaios de intumescimento, onde foram extraídas grandes quantidades do

copolímero metacrílico e também concordam com os resultados dos ensaios de DMA, e de ensaios mecânicos.

a)



b)



c)

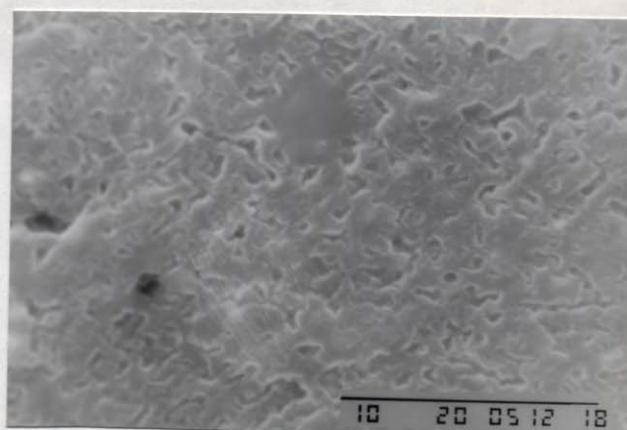


Figura 40 - Misturas de NBR-16 e P(MMA-co-GMA) com a fase elastomérica reticulada, com diferentes composições expressas em % em massa de NBR: a) 75; b) 50 e c) 25. (Ampliação 5000x).

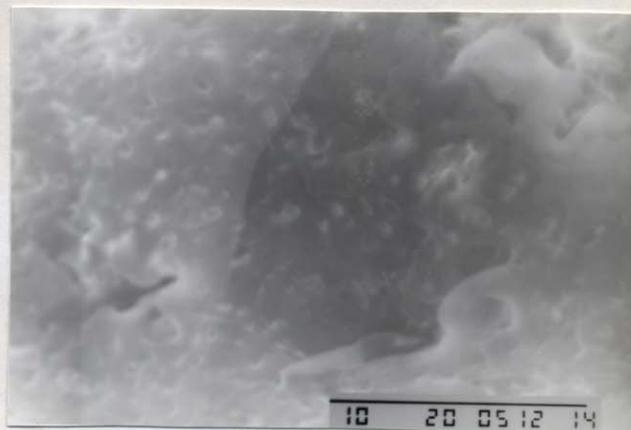
A figura 41 apresenta as micrografias de fraturas de superfície de amostras compostas por NBR-29 e P(MMA-co-GMA) com 75, 50 e 25% em massa de NBR, respectivamente e onde somente a fase elastomérica encontra-se reticulada. São observados pequenos orifícios de dimensões

compreendidas entre 1 e 2 μm nas três micrografias. No entanto, o contraste entre as fases não é evidenciado como nas amostras formadas com NBR-16.

a)



b)



c)



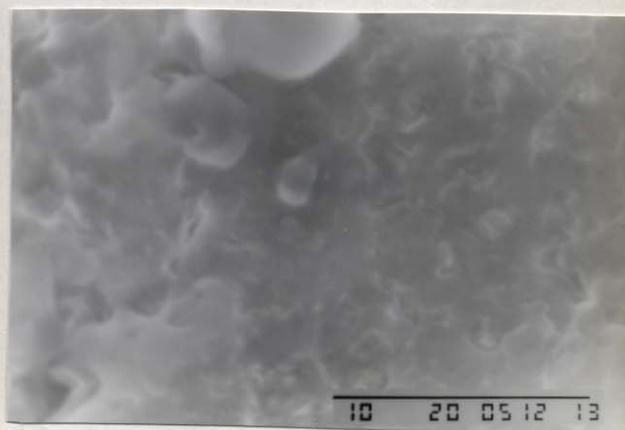
Figura 41 - Misturas de NBR-29 e P(MMA-co-GMA) com a fase elastomérica reticulada, com diferentes composições expressas em % em massa de NBR: a) 75; b) 50 e c) 25. (Ampliação 5000x).

As micrografias 42a, b e c apresentam fraturas de superfície de amostras compostas por NBR-45 e P(MMA-co-GMA) com 75, 50 e 25% em massa de NBR, respectivamente, onde somente a fase elastomérica encontra-se reticulada.

a)



b)



c)

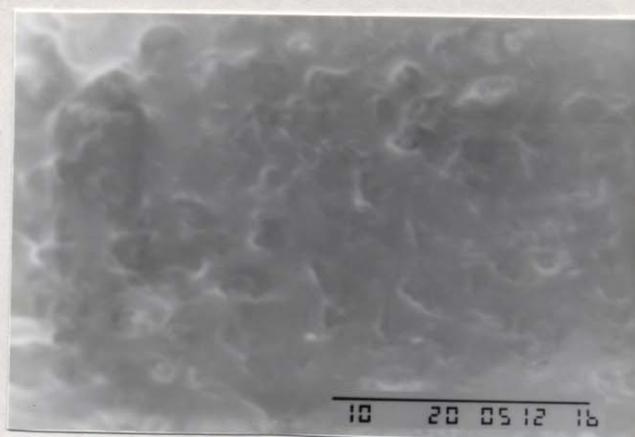


Figura 42- Misturas de NBR-45 e P(MMA-co-GMA) com a fase elastomérica reticulada, com diferentes composições expressas em % em massa de NBR: a) 75; b) 50 e c) 25. (Ampliação 5000x).

Para estas micrografias o contraste também não foi satisfatório, não sendo possível a observação de estruturas que esclarecessem a morfologia da mistura. Porém, se considerarmos as indicações dos outros experimentos de que a morfologia das misturas com NBR-45 é a de fases contínuas,

podemos observar que estas misturas apresentam uma morfologia com dimensões de fase maiores, comparativamente às misturas com NBR-16.

A microscopia eletrônica de transmissão seria mais recomendada para elucidar as diferenças morfológicas para estas misturas.

4 - CONCLUSÃO

Os ensaios de DSC e DMA mostraram que as misturas de NBR com P(MMA-co-GMA) são imiscíveis independentemente da composição da fase elastomérica. Esta imiscibilidade, consequência de interações pouco significativas entre os componentes, faz com que a estabilidade térmica em atmosfera inerte das misturas seja similar às dos componentes puros que a compõe.

Cada uma das técnicas usadas para a caracterização das misturas, DMA, ensaios de intumescimento e extração, ensaios mecânicos e microscopia forneceu informações sobre a morfologia. Isoladamente estas informações teriam pouco significado e deveriam ser analisadas com critério. No entanto, a concordância entre os resultados encontrados por estas técnicas permitiram concluir que as misturas de NBR-29 com P(MMA-co-GMA) a morfologia é de fase metacrílica dispersa na fase elastomérica. Já para as amostras com NBR-16 e NBR-45, ricas em P(MMA-co-GMA) a morfologia é de fases co-contínuas.

A possibilidade de reticular a fase metacrílica mostrou-se muito útil para elucidar a morfologia das misturas, apesar de interferir na vulcanização da fase elastomérica. A reticulação da fase metacrílica só é interessante em misturas onde verifica-se co-continuidade de fases. Caso contrário, as propriedades mecânicas, por exemplo, praticamente não são alteradas.

Sugestões para continuação

Realizar a análise por microscopia eletrônica de transmissão, para confirmar as informações quanto a morfologia.

Obter amostras por diferentes tipos de mistura, como por exemplo por mistura mecânica (calandra) ou por polimerização *in situ* do PMMA (IPN).

Estudar mais profundamente a interferência da PFD na vulcanização.

Estudar a termodinâmica do sistema, no intuito de explicar a decomposição de fases durante o aquecimento e da reticulação.

5 - BIBLIOGRAFIA

1. Tager, A.; Physical Chemistry of Polymers; Mir Publishers; Moscou; 1978.
2. Billmeyer, F.W.Jr.; Textbook of Polymer Science; John Wiley & Sons; NY; 1984.
3. McGrath, J.E.; em Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer eds; 3^a Ed.; John Wiley & Sons; N.Y.; Vol.8; p.450; 1979.
4. Esmeraldo, F.A.; Tecnologia de Elastômeros; IPT; São Paulo; Part. 1; 4^a Ed.; p.97-115; 1982.
5. Walsh, D.J. e Rostami, S.; *Advances in Polymer Science*, 70; 120; (1985).
6. Roha, M. e Wang, B.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 45; 1367; (1992). Idem; 45; 1383, (1992).
7. Martuscelli, E.; Ragosta, G.; Volpe, G.; Malinconico, M.; e Laurienzo, P.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 44; 1883; (1992).
8. Lovell, A.; McDonald, J.; Saunders, D.E. e Young, R.J.; *Polymer*; 34; 61; (1993).
9. Heim, Ph.; Wrotecki, C.; Avenel, M. e Gaillard, P., *Polymer*, 34, 1653, (1993).
10. Gloaguen, M.; e Lefebvre, J. M.; *Polymer*; 34; 443; (1993).
11. Kyu, T.; Kennedy, J. P. e Richard, G. C.; *Macromol.*; 26; 572; (1993).
12. Ruckenstein, E. e Li, H.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 52; 1949; (1994).
13. Clark, E. e Childers, C. W.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 22; 1081; (1978).
14. Kodergin, Y.S.; Kulik, T.A. e Grigorenko, T.I.; *Plasticheskie Massy*, 1; 58; (1993).
15. Fisum, V.; Zyuz', V. T.; Vashchenko, Y.N.; e Sokolova, G. A.; *Kauchuk i Rezina*; 1; 26; (1993).
16. Cardwell, J. e Yee, G. A.; *Polymer*; 34; 1695; (1993).
17. Sautereau, H.; Moschiar, S.M.; Riccard, C.C.; Williams, J.J.; Pascault, J.P. e Verchere, D.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 43; 293; (1991).
18. Huang, e Kinloch, A. J.; *J. Mater. Sci. Lett.*; 11; 484; (1992).
19. Manzione, T.; Gillhan, J. K. e McPherson, C. A.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 26; 889; (1981). Idem 26; 907; (1981).
20. Kim, S. e Kim, S. C.; *Polym. Adv. Technol.*; 4; 384; (1992).
21. Hourston, D.J.; Lane, S. e Zhang, H.X.; *Polymer*; 32; 12; (1991).
22. Oommen, Z. e Thomas, S.; *Polym. Bull.*; 31; 623; (1993)
23. Yoon, R. J.; *Appl. Polym. Sci.*; 51; 1357; (1994).
24. Adachi, H. e Kotaka, T.; *Polym. J.*; 15; 285; (1983).
25. Trifonova, D. e Vasileva, S.; *J. Mater. Sci.*; 27; 3657; (1992).

26. Ratzsch, M.; Haudel, G.; Pompe, G. and Meyer, E. *J. Macromol. Sci. - Chem A* 27, 1631, (1990).
27. Kressler, J.; Kammer, H. W. e Klostermann, K.; *Polym Bull*: 15:113, (1986).
28. Turi, E.A.; Thermal Characterization of Polymeric Materials; Academic Press; N.Y.; 1981.
29. Brown, M.E. Intoduction to thermal analysis - Techniques and applications, Chapman and Hall, Londres, 1988.
30. Murayama, T. em Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Kroschwitz, J.I., 2^a ed.; Vol.5; John Wiley & Sons; NY; 1986; p.299.
31. Billmeyer, F.W.Jr.; Bares, J.; Collins, E.A. Experiments in Polymer Science, Jonh Wiley & Sons, NY, 1974, p.305-6,481-5.
32. Schulz, D. e Tate, D.P.; Encyclopedia of Chemical Technology, 3^a Ed., vol.6; Jonh Willey & Sons, NY, 1979, p.798.
33. Iwakura, W.; Kurosaki, Y e Ariga, N. *Macromolekulare Chem.*, 97, 128, (1966).
34. Robinson, H.W.; Encyclopedia of Chemical Technology, ; Jonh Willey & Sons, NY, 3^a Ed; Vol.8, 1979; p.534-545.
35. Sandler, S.R. e Karo, W. Oganic Chemistry - A series of Monographs - Polymer Synthesis - Vol.I, Vol.29; Chapter 10, Academic Press, New York, 1974.
36. Sandler, S.R. e Karo, W. Oganic Chemistry - A series of Monographs - Polymer Synthesis - Vol.II, Vol.29; Chapter 3, Academic Press, New York, 1977.
37. Janh, H. e Goetsky, P. Epoxy Resins - Chemistry and Technology, 2^a Ed., Marcell Dekker Inc., New York, Cap 13; p.1049-87, 1988.
38. Gal'braikh, L.S.; Druzhinina, T. V.; Nazarina, L.A.; Mosina, N. Yu.; Zhibankov, R.G., Buslov, D.K. e Korlik, E.V. *Polym. Sci., Series A*, 36, 48, (1994).
39. Fedtke, M.; Strehmol, V. e Fryanf, K. *Polymer*, 34, 323, (1993).
40. Iseda, Y. e Furukawa, J. *J. Polym. Sci., B Polym. Letters*, 7, 47, (1969).
41. Tang, X. e Ma, S.; Interpenetrating Polymer Network-Advances in Chemistry Series 239, (Lempner, D.K., Sperling, L.H. e Utracki, L.A.); A. C. S. Publishers, N.Y., 1994, p.405-26.
42. Watson, W.F. e Bristow, G.M. *Trans. Faraday Soc.*, 54, 1731, (1958).
43. Kirste, R. e Schulls, Z. *Physik. Chem.*, 27, 301, (1961).
44. Kashiwagi, T.; Hatada, K.; Horii, H. e Kitayama, T. *Polym. Bull*, 4, 433, (1989).
45. De Paoli, M-A e Zoppi, R.A. *Polymer*, 33, 4611, (1992).

46. Anderson, P.; Straiton, T. e McNeill, I.C.; *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 18, 2085, (1980).
47. Wolff, A.; Trebacz, E.; Chrzaszcz, R. e Pielichowski, J. *The Thermochemica Acta*, 94, 367, (1985).
48. Takanayagi, M.; Harima e H.; Iwata, Y.; *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.*; 12, 389, (1963).
49. Chandler, L.A.; Collins, E.A. *Polym. Prep. Amer. Chem. Soc. Div. Polym.*, 9, 1416, (1968).
50. Nielsen, E.L., Mechanical Properties of Polymer and Composites, Marcel Dekker, Inc.; N.Y., Vol.1, 1974, p.278.
51. Brydson, J.A.; Rubbery Material and their compounds, Elsevier Applied Science, London, 1989, p.189.
52. Vallin, M.R., Tese de Mestrado, em andamento, IQ-Unicamp.