UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS - PGMAT

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELASTÔMEROS RETICULADOS DINAMICAMENTE DE PA 6-12 /EVA

Fabrício Bondan

Caxias do Sul, maio de 2014

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS - PGMAT

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELASTÔMEROS RETICULADOS DINAMICAMENTE DE PA 6-12 /EVA

Fabrício Bondan

Dissertação de mestrado realizado sob a orientação do prof. Dr. Otávio Bianchi, apresentado ao Programa de Pós- Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Caxias do Sul, maio de 2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
UCS - BICE - Processamento Técnico

B711p Bondan, Fabrício
Preparação e caracterização de elastômeros reticulados dinamicamente de PA 6-12/ EVA / Fabrício Bondan. - 2014.
74 f. : il. ; 30 cm

Apresenta bibliografia.
Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais. 2014.
"Orientação: Prof. Dr. Otávio Bianchi"

1. Elastômeros. 2. Materiais poliméricos. 3. Ciências dos materiais. I. Título.

CDU 2.ed. : 678.074

Índice para o catálogo sistemático:

1. Elastômeros	678.074
2. Materiais poliméricos	678.078
3. Engenharia	62

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária
Carolina Machado Quadros – CRB 10/2236.

"Preparação e caracterização de elastômeros reticulados dinamicamente de PA6-12/EVA".

Fabrício Bondan

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento e Simulação de Materiais.

Caxias do Sul, 12 de maio de 2014.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Otávio Bianchi (orientador)
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr.Ricardo Vinicius Bof de Oliveira
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Rudinei Fiorio
Instituto Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr.Márcio Ronaldo Farias Soares
Universidade de Caxias do Sul

Profa. Dra. Janaina da Silva Crespo
Universidade de Caxias do Sul

Dedicatória

A minha família, em especial aos meus pais Lourdes (*in memoriam*) e Octavino, a Camila e aos meus colegas e amigos.

Agradecimento

Ao meu orientador Prof. Dr. Otávio Bianchi pelo apoio, orientação e acompanhamento indispensável na realização deste trabalho.

A Johnny De Nardi Martins pela disposição e colaboração para a realização deste trabalho.

Aos meus colegas em especial a Pedro Antonio Ourique e Fernando Echeverrigaray pela companhia nas disciplinas e pelos momentos de descontração.

A empresa MANTOVA Ind. de Tubos Plásticos Ltda, pela disponibilização do seu laboratório interno para realização dos ensaios mecânicos.

Ao colega Juliano Roberto Ernzen pela atenção e disponibilidade para a realização dos ensaios mecânicos.

A todos os professores e colegas que contribuíram para a realização deste trabalho.

Trabalhos publicados em Eventos

Bondan, F; Crespo, J. S; Bianchi, O; ‘‘Vulcanização Dinâmica de Misturas de Pa-12/EVA Utilizando Peróxido de Dicumila’’ In: XIII Simpósio Latino Americano de Polímeros 2012, Bogotá, Colômbia, 2012.

Bondan, F; Bianchi, O; ‘‘Influência da Adição Peróxido de Dicumila na Reticulação Dinâmica de Mistura de PA 6-12/EVA’’ In: 12° Congresso Brasileiro de Polímeros 2013, Florianópolis, Brasil 2013.

Ernzen, J. E; Bondan, F; Cruz, R. C. D; Bianchi, O; ‘‘Processamento reativo de poliamida 6 com óleo de soja malenizado’’ In: 12° Congresso Brasileiro de Polímeros 2013, Florianópolis, Brasil 201.

Artigo Publicado

Bondan, F; Bianchi, O; Soares, M. R. F; Effect of dynamic cross-linking on phase morphology and dynamic mechanical properties of polyamide 12/ethylene vinyl acetate copolymer blends. Polymer Bulletin, 2014. **71**: p. 15.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS VIII

LISTA DE TABELAS X

RESUMO XI

ABSTRACT XII

1. INTRODUÇÃO 1

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 3

2.1 Elastômeros Termoplásticos (TPEs) 3

2.2 Misturas Poliméricas 5

2.3 Produção de TPVs 8

2.4 Desenvolvimento Morfológico 10

2.5 Formação de ligações cruzadas 12

2.6 Propriedades Mecânicas dos TPVs 16

3. MATERIAIS 21

4. MÉTODOS 21

4.1 Processamento 21

4.2 Moldagem por Injeção 21

4.3 Conteúdo de Gel 22

4.4 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) 22

4.5 Determinação da região de continuidade 23

4.6 Espalhamento de Raio-X a Baixos Ângulos (SAXS) 23

4.7 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) 25

4.8 Análise Dinâmica-Mecânica Térmica (DMTA) 25

4.8.1 Propriedades Dinâmicas 25

4.9 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) 26

4.10 Propriedades Mecânicas 26

4.10.1 Tensão x deformação 26
4.10.2 Dureza 26
4.10.3 Fluência 27
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 28
5.1 Processamento em Reômetro de Torque 28
5.2 Teor de Gel 31
5.3 Morfologia das amostras de PA6-12/EVA 32
5.4 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA) 40
5.5 Espalhamento de Raio-X em Baixo Ângulo (SAXS) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) 47
5.6 Propriedades Mecânicas 55
6. CONCLUSÕES 60
7. REFERÊNCIAS 63
ANEXO I 72
ANEXO II 73
ANEXO III 74

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema representando a morfologia: (a) TPE (b) TPV, baseado em [7]. 4
Figura 2: Morfologia desenvolvida de uma mistura elastômero/termoplástico em função da composição e razão de viscosidade durante o processamento, baseado em [7]. 10
Figura 3: Desenvolvimento da morfologia de um TPV. 11
Figura 4: Comparação da escala durante o processamento de TPVs, baseado em [7]. .. 12
Figura 5: Ordem de labilidade do hidrogênio. 15
Figura 6: Mecanismo de reação para peróxidos orgânicos. 16
Figura 7: Mecanismo mostrando a deformação e recuperação em TPVs, baseado em [7]. 18
Figura 8: Efeito do tamanho de partícula vulcanizada/reticulada com o comportamento de tensão *vs*. deformação, baseado em [3]. 19
Figura 9: Misturas de PA 6-12/EVA 50/50 com diferentes quantidades de DCP (a) Torque *vs.* tempo (b) Temperatura *vs.* tempo. 29
Figura 10: Taxa de aumento de torque e torque estabilizado. 31
Figura 11: Teor de gel *vs.* concentração de DCP para os polímeros puros e misturas com e sem DCP. 32
Figura 12: Morfologia de fases da mistura polimérica PA6-12/EVA não reticulada: (a) 90/10 (b) 80/20 (c) 70/30 (d) 60/40 e (e) 50/50. 34
Figura 13: Efeito da composição na morfologia co-contínua da mistura de PA6-12/EVA. 36
Figura 14: Espectro de infravermelho para a mistura PA6-12/EVA. 39
Figura 15: Morfologia de fases da mistura polimérica PA6-12/EVA 50/50: (a) sem adição de DCP, (b) com adição de 1 phr de DCP, (c) com adição de 4 phr de DCP e (d) com adição de 8 phr de DCP. 40
Figura 16: Módulo de Armazenamento E' em função da temperatura (a) para os polímeros puros e mistura 50/50 sem peróxido (b) misturas com e sem peróxido a 1Hz. 42
Figura 17: Tan δ em função da temperatura para PA612, EVA e misturas 50/50 com e sem DCP a 1Hz. 42
Figura 18: Tan δ em função da temperatura para amostra PA6-12/EVA 50/50. 45

Figura 19: I(q) *vs.* q para PA6-12, EVA e misturas variando a concentração de peróxido a 200° C. 48
Figura 20: I(q) *vs.* q após subtração de background para misturas variando a concentração de peróxido a 200°C. 49
Figura 21: Espessura interfacial para a mistura PA6-12/EVA *vs.* a quantidade de DCP. 50
Figura 22: Cristalização da PA6-12/EVA 50/50 sem DCP. 51
Figura 23: Período longo lamelar da PA6-12, misturas de PA6-12 /EVA com e sem DCP. 52
Figura 24: Termogramas de DSC a 10ºC min^{-1}: a) segunda fusão e b) cristalização. 53
Figura 25: Representação esquemática do sistema PA6-12/EVA (PA6-12 linha contínua e EVA linha tracejada). 55
Figura 26: Curvas de tensão *vs.* deformação para amostras medianas. 56
Figura 27: Fluência para os polímeros puros e suas misturas com e sem DCP. 58
Figura 28: Curvas de torque *vs.* tempo com diferentes quantidades de DCP: (a) EVA (b) PA612. 72
Figura 29: Regressão linear para cálculo da energia de ativação para mobilidade molecular: (a) EVA (b) PA612. 73
Figura 30: Curvas de cristalização para (a) PA6-12 (b) EVA (c) mistura 50/50 com 1phr de DCP (d) mistura 50/50 com 4phr de DCP e (e) mistura 50/50 com 8 phr de DCP. .. 74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: O diâmetro médio numérico ($\overline{D_n}$), o diâmetro médio mássico ($\overline{D_w}$), o diâmetro médio volumétrico ($\overline{D_v}$) e a polidispersividade (PID) ($\overline{D_w}/\overline{D_n}$) da fase EVA dispersa em uma matriz de PA6-12. 35

Tabela 2: Dados de tensão superficial para os componentes da mistura a 20°C..... 37

Tabela 3: Transições vítreas, módulo de armazenamento médio (E') e Tan δ média para 23°C. 44

Tabela 4: Energias de ativação para os polímeros puros e para as misturas de PA6-12/EVA. 46

Tabela 5: Dados de fusão e cristalização para a PA6-12 e suas misturas com e sem DCP. 53

Tabela 6: Propriedades mecânicas dos polímeros puros e das amostras com e sem DCP. 56

Tabela 7: Recuperação elástica e deformação permanente dos polímeros puros e das amostras com e sem DCP. 59

RESUMO

Materiais poliméricos que possuam boas propriedades mecânicas aliadas à flexibilidade são requisitos para atender novas necessidades da indústria. Tais necessidades podem ser atingidas com a produção de elastômeros termoplásticos vulcanizados/reticulados dinamicamente (TPVs). Os TPVs são produzidos normalmente a partir de misturas imiscíveis entre polímeros. Neste trabalho, foi avaliada a produção de TPVs a partir da poliamida 6-12 (PA6-12) e o copolímero randômico de etileno e acetato de vinila (EVA) utilizando peróxido de dicumila (DCP) como agente reticulante (1, 4 e 8 phr na fase elastomérica) preparadas em misturador fechado. As misturas foram processadas utilizando a proporção mássica de PA6-12/EVA de 50/50 em reômetro de torque (120 rpm, 15 min e 200ºC). A adição de maiores quantidades de DCP nas amostras de PA6-12/EVA resultou no aumento de torque estabilizado, e taxa de aumento de torque em virtude da formação de ligações cruzadas, com teor de gel 2,6 a 17%. A mistura de PA 6-12/EVA 50/50 possui ~99% de fases interconectadas. Em menores proporções de EVA há formação de morfologia de fases dispersas com tamanhos de 0,64 a 1,57μm. Para o sistema reticulado dinamicamente, a morfologia mostrou ser dependente da adição de DCP, devido à redução da mobilidade da fase EVA. Este sistema possui uma morfologia com contornos bem definidos e uma espessura interfacial entre 7,3-7,7 nm. A ação das forças mecânicas durante o processamento resultou na fragmentação parcial da fase EVA. A imiscibilidade do sistema foi constatada através de análises de DMTA pela presença de duas transições vítreas, correspondentes aos polímeros puros e também por meio da variação de tensão interfacial do sistema, com valor de 4,62 mN/m. Quanto à cristalinidade, não há praticamente alteração neste índice, entretanto foi notado um aumento no período longo lamelar (L_p) que esta relacionado com o incremento de fração amorfa do sistema. Isso ocorrem em virtude das cadeias de EVA estarem localizadas junto com porção amorfa da PA 6-12 devido à presença de interações secundárias entre os grupos acetato e amida. A reticulação dinâmica do sistema PA6-12/EVA aumentou a dureza do sistema, no entanto não foi capaz de promover aumentos em propriedades mecânicas, assim como melhorias na recuperação elástica em virtude da formação de uma morfologia de fases com fragmentação parcial do EVA.

ABSTRACT

Polymeric materials having good mechanical properties combined with flexibility are requirements to meet changing needs of the industry. These requirements can be met with the production of dynamically vulcanized/crosslinked elastomers (TPVs). TPVs are generally produced from blends between immiscible polymers. In this study, was evaluated the production of TPVs from polyamide 6-12 (PA-612) and random copolymer of ethylene and vinyl acetate (EVA) using dicumyl peroxide (DCP) as crosslinking agent (1, 4 and 8 phr in relation to the elastomeric phase) prepared in a batch mixer. The polymer blends were processed using the PA6-12/EVA 50/50 wt. %/wt.% in a torque rheometer (120 rpm, 15 min and 200 °C). The addition of higher DCP contents in the blends results in increase of the stabilized torque values, torque rate due to the crosslink formation, which results in a gel contents from 2,6 to 17 wt.%. The blend PA 6-12/EVA 50/50 has ~99% of interconnected phase, for the blends with in smaller EVA contents are formed disperse phase morphology with sizes from 0.64 to 1.57 μm. For the polymers systems dynamically crosslinked, the morphology was dependent on DCP addition, due to reduced mobility of the EVA phase. This system has morphology with well-defined contours and an interfacial thickness of 7.3-7.6 nm. The mechanical forces action during melt processing resulted in partial fragmentation of the EVA phase. The PA6-12/EVA blends are immiscible, since the DMTA experiments two glass transitions were observed, characteristics of each pure polymer, and also by the interfacial tension value of the system (4.62 mN/m). The crystallinity index remains constant for blends, however, an increase was observed in the lamellar long period (L_p), this effect associated with the increase of the amorphous fraction of the system. This occurs because the EVA chains being located adjacent to the amorphous portion of PA 6-12 due to the presence of secondary interactions between amide and acetate groups. The dynamic crosslinking of the PA612/EVA system, results in increases of the stiffness, on the other hand not able to promote increases in mechanical properties as well as improvement in elastic recovery due to the formation of phase morphology with partial fragmentation of the EVA.

1. INTRODUÇÃO

Elastômeros termoplásticos (TPEs) são materiais elastoméricos com propriedades e desempenho similar a borrachas vulcanizadas e/ou reticuladas na temperatura ambiente, mas podem ser processadas como um termoplástico. Isso acontece, pois sua estrutura apresenta regiões macias que conferem comportamento elastomérico e regiões rígidas que em temperaturas acima da transição vítrea (Tg) apresentam processabilidade como um termoplástico [1, 2].

Dentre os TPEs uma classe que merece destaque são os termoplásticos vulcanizados/reticulados dinamicamente (TPVs) que são formados por uma fase elastomérica dispersa em uma matriz termoplástica. Esses materiais apresentam propriedades superiores quando comparados aos TPEs. Propriedades como menor deformação permanente, aumento das propriedades mecânicas, melhor resistência a fadiga, maior resistência a óleos e maior temperatura de trabalho além da possibilidade de reprocessamento [3].

A preparação de TPVs é realizada utilizando misturas miscíveis e imiscíveis. Misturas poliméricas emergem como uma alternativa viável quando se deseja obter polímeros com melhores propriedades mecânicas, em relação a seus constituintes puros. Tendo como vantagem menor custo quando comparados ao desenvolvimento de novos métodos de polimerização ou o desenvolvimento de novas técnicas de processamento. Misturas entre esses componentes poliméricos normalmente resultam em misturas imiscíveis, que apresentam duas fases distintas. Essa separação de fases é responsável por baixas propriedades mecânicas encontradas nesse tipo de mistura. As propriedades mecânicas de uma mistura polimérica está ligada intrinsecamente com a morfologia de fases dos seus constituintes e sua estabilidade.

Uma alternativa para melhorar a estabilidade morfológica de misturas com morfologia co-contínua é a reticulação dinâmica. O aumento de viscosidade na fase elastomérica reticulada resulta em um aumento de tensão de cisalhamento. As forças cisalhantes reduzem o tamanho desta fase resultando no surgimento de uma nova morfologia de fases dispersa, com a fase de elastômero imersa em uma matriz termoplástica, obtendo assim um termoplástico vulcanizado dinamicamente (TPV) [4]. TPVs a base de polipropileno (PP) e borracha de etileno-propileno dieno (EPDM)

encontram restrições em aplicações relacionadas ao setor automobilístico devido a baixa resistência a óleos [5] e, portanto há uma necessidade contínua de desenvolvimento de outros TPVs para suprir essas e outras aplicações.

Este trabalho busca relacionar as propriedades morfológicas, térmicas, mecânicas, viscoelásticas e a processabilidade da mistura polimérica de PA6-12/EVA com a formação de uma fase elastomérica reticulada durante o processamento, obtendo assim, um elastômero termoplástico vulcanizado dinamicamente (TPV).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Elastômeros Termoplásticos (TPEs)

As borrachas ou, alternativamente, os elastômeros são materiais macios, flexíveis e altamente elásticos que são aplicados em uma ampla gama de bens de consumo, tais como pneus, vedações, tubos, luvas e entre outros. As borrachas são compostas de moléculas com cadeias longas altamente flexíveis e têm uma temperatura de transição vítrea (Tg) abaixo da temperatura ambiente ou de uso da peça. Com o advento do processo de vulcanização descoberto por Charles Goodyear em 1839 a partir do aquecimento da borracha natural com enxofre, esse material tornou-se mais forte e o mais importante, não era mais sensível à temperatura. Em decorrência dessa descoberta estendeu-se significativamente a área de aplicação da borracha natural [6]. Impulsionado pela expansão da indústria automobilística em meados de 1920 a tecnologia da borracha foi difundida em todo planeta. A escassez de borracha natural durante a Primeira e a Segunda Guerras Mundiais resultou em um grande impulso para o desenvolvimento de borrachas sintéticas, tais como borrachas de poli(isopreno), poli(butadieno), copolímeros de estireno-butadieno (SBR) e etileno-propileno (EPM) e entre outros [2, 6].

A formação de ligações cruzadas covalentes entre as moléculas de cadeia impede o fluxo e consequentemente dificulta o reprocessamento das borrachas tradicionais, após reações de vulcanização/reticulação. No que diz respeito a tais características há uma desvantagem em relação aos termoplásticos. No geral, o processo de formação de ligações cruzadas das borrachas deve ser feito na forma de produto final, o que exige processos de múltiplas etapas, que resulta em maiores custos. Além disso, a reciclagem e reutilização limita que estes possam retornar a sua concepção de produto inicial [6].

Elastômeros termoplásticos (TPEs) são materiais que apresentam propriedades e desempenho semelhantes às dos elastômeros convencionais à temperatura ambiente, e podem ser processados como um termoplástico convencional. Os TPEs são classificados como materiais multifásicos, ou seja, consistem de uma fase termoplástica rígida e outra elastomérica macia, conforme a Figura 1 (a) [2].

Os TPEs comerciais são geralmente divididos em duas classes principais: os copolímeros em bloco e os baseados em mistura de polímeros. Os copolímeros em bloco consistem tipicamente em grandes blocos ligados quimicamente por ligações covalentes que apresentam separação de fases. Os copolímeros em bloco apresentam transições vítreas características de cada um dos blocos e uma transição de ordem-desordem. No geral são utilizados, blocos rígidos e flexíveis, como por exemplo: copolímero em bloco de poli(estireno-co-butadieno-co-estireno) (SBS), no qual a fase estireno representa a porção rígida e a flexível o butadieno. Na temperatura de uso, os blocos rígidos se agrupam de modo a formar pequenos domínios, os quais atuam como restrições ao escoamento, similar às ligações cruzadas. No entanto, em temperaturas acima da fusão ou transição vítrea da fase rígida estes apresentam escoamento, como os termoplásticos convencionais [1].

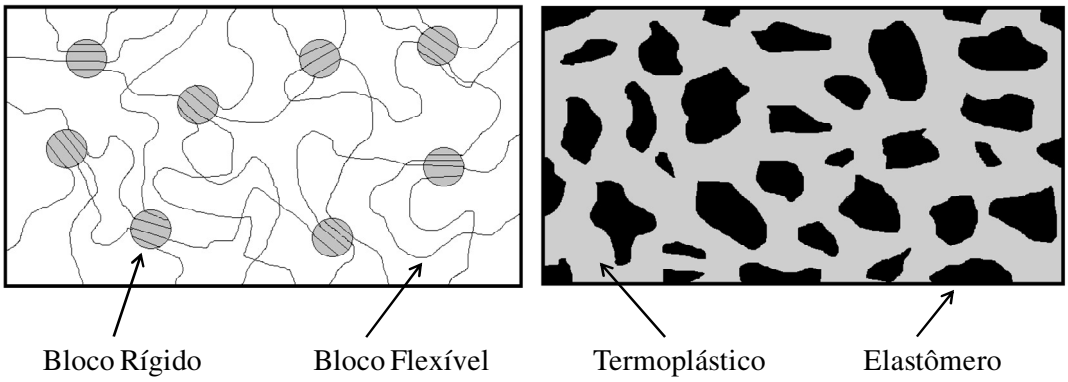

Figura 1: Esquema representando a morfologia: (a) TPE (b) TPV, baseado em [7].

Os TPEs com base em misturas de polímeros são materiais heterogêneos, que consistem em uma fase elastomérica dispersa em uma matriz termoplástica. As misturas entre polímeros são utilizadas quando é desejado combinar características de cada um dos componentes para obtenção de um novo material. Como exemplo cabe citar os elastômeros termoplásticos a base de poliolefinas (TPOs), que tipicamente contém quantidades menores que 40% de elastômero sem ligações cruzadas. O TPO comercial mais difundido é a mistura de polipropileno (PP) e a borracha de etileno-propileno-dieno (EPDM). Evidentemente que os elastômeros que não possuem ligações cruzadas apresentam propriedades inferiores aos que possuem este tipo de vínculo entre as cadeias. A presença de ligações cruzadas na fase elastomérica da mistura com o termoplástico leva a formação de um elastômero termoplástico vulcanizado (TPV) com

propriedades superiores aos correspondentes TPEs [1, 8]. Os TPVs comerciais consistem tipicamente em quantidades ≥ 50 % em massa de fase elastomérica reticulada/vulcanizada, com partículas dispersas na fase termoplástica, como mostrado na Figura 1 (b).

A dispersão de uma grande quantidade de elastômero com ligações cruzadas na matriz termoplástica resulta em produtos com boas características elásticas, enquanto que a fase contínua contribui para tornar o sistema processável no estado fundido [8]. O TPV comercial mais difundido é baseado em misturas heterogêneas de PP e EPDM sendo aplicado principalmente na indústria automotiva (tubulações, vedações e tampas de airbags) e consumo em geral em revestimentos de cabos de ferramentas [9].

Embora a utilização de TPEs como copolímeros em bloco ou mistura, resulte em elevados investimentos em matéria-prima, atualmente eles são aplicados como substitutos de artefatos que utilizam borrachas vulcanizadas. Esta substituição é impulsionada por processos de fabricação mais eficientes, como as técnicas de extrusão e injeção, comum aos termoplásticos. Dessa maneira, há uma necessidade constante da investigação de novas misturas de polímeros para suprir esses consumos.

2.2 Misturas Poliméricas

As misturas de dois diferentes tipos de polímeros normalmente resulta em uma mistura imiscível que apresenta duas ou mais fases; isso ocorre devido ao tipo de interação presente entre as cadeias poliméricas. A miscibilidade de misturas poliméricas é determinada por dois critérios. O primeiro critério para a miscibilidade de uma mistura entre polímeros pode ser determinada pela energia livre de Gibbs da mistura (ΔG_m) conforme definida pela Equação 1:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \qquad \textbf{Equação 1}$$

Sendo: ΔH_m é a variação de entalpia da mistura e T é a temperatura absoluta. ΔS_m é a variação de entropia da mistura, e está relacionada com a desordem do sistema (quanto mais efetiva a mistura maior será a entropia).

Para misturas que apresentam $\Delta G_m < 0$, as misturas poliméricas apresentam-se miscíveis. O valor de ΔH_m fornece uma noção da interação entre as moléculas, para interações com maior intensidade, resulta em $\Delta H_m < 0$. Dessa forma, ΔG_m também diminui. Entretanto, para interações repulsivas tem-se como resultado valores de $\Delta H_m > 0$, aumentando assim o ΔG_m e resultando em um sistema imiscível [10, 11].

A magnitude de mudança no valor de entropia ΔS_m para misturas poliméricas é geralmente muito pequeno devido à alta massa molecular das cadeias poliméricas. Esse fato, combinado com a entalpia de mistura ΔH_m, que é geralmente positiva para muitos sistemas poliméricos, faz com que a variação da energia de livre Gibbs assuma um valor positivo e a mistura apresente fases heterogêneas. Devido a esses aspectos termodinâmicos, o número de misturas poliméricas miscíveis é bastante limitado. A miscibilidade em uma escala molecular será atingida quando interações específicas forem envolvidas, resultando assim em um valor de ΔH_m negativo. Consequentemente, ΔG_m será negativo apesar de uma pequena variação na entropia. Essas interações podem ser fortes como as interações iônicas, ligações de hidrogênio, íon-dipolo, dipolo-dipolo e interações doador-receptor [12].

O segundo critério para a miscibilidade de um sistema polimérico trata da condição da separação das fases. A segunda derivada da energia livre da mistura ΔG_m em relação à fração volumétrica de um dos componentes deve ser positiva. Esse critério garante a estabilidade termodinâmica das fases em uma mistura polimérica, assim não havendo separação de fases conforme a Equação 2 [11].

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_i^2}\right)_{T,P} > 0 \qquad \textbf{Equação 2}$$

Onde ϕ é a fração volumétrica do componente i. Em misturas poliméricas imiscíveis, a energia livre de Gibbs é positiva. A entropia para grandes moléculas usualmente é baixa. Assim, muitos pares poliméricos são imiscíveis e estes usualmente formam sistemas em que o componente em menor fase será a fase dispersa na matriz.

Em uma mistura polimérica o tamanho, formato e distribuição da fase dispersa é determinado por complexas interações entre as viscosidades das fases, propriedades

superficiais, composição da mistura e condições de processamento [13]. Um passo fundamental para obtenção de uma fase dispersa é a deformação e dissolução das partículas pelo campo de fluxo aplicado durante o processamento. A deformação das partículas é promovida pela tensão de cisalhamento (τ) exercida sobre as partículas pelo campo de fluxo, mas é impedida pelo aumento concomitante da área interfacial. Como resultado da minimização de energia, há formação de partículas com formatos esféricos conforme a Equação 3. A razão entre as tensões de cisalhamento e interfacial é chamada de número capilar (C_a) [7, 14, 15]:

$$C_a = \frac{\tau R}{\Gamma} \qquad \textbf{Equação 3}$$

No qual Γ é a tensão interfacial e R o raio da partícula. Se C_a ultrapassa o valor do número de capilar crítico ($C_{acrít}$), a tensão de cisalhamento anula a tensão interfacial, o que leva a extensão da partícula e, finalmente, a quebra em partículas menores. Se $C_a < C_{acrít}$, a tensão de cisalhamento aplicada à partícula é insuficiente para vencer a tensão interfacial, o que leva a uma ligeira deformação da partícula, mas não sua quebra. O valor da $C_{acrít}$ depende principalmente do tipo de fluxo de cisalhamento e a razão de viscosidade matriz/fase dispersa (p). Geralmente, o fluxo elongacional é mais eficiente no processo de quebra das partículas que o fluxo de cisalhamento simples, especialmente em altos valores de p [14].

Além da deformação e redução de tamanho de morfologias com fases grosseiras durante o processamento, a formação deste tipo de morfologia também pode ocorrer devido à coalescência das partículas da fase dispersa. A morfologia final de uma mistura de polímeros será determinada pelo equilíbrio dinâmico entre a quebra das partículas e coalescência [16]. A compatibilização das misturas poliméricas pode ser uma via eficaz para diminuir as dimensões da fase dispersa para sistemas incompatíveis. Copolímeros em bloco ou enxertados são frequentemente usados como compatibilizantes [16], além da adição de um terceiro componente [17].

Para TPVs a coalescência das partículas da fase elastomérica é limitada pela mobilidade da fase em virtude das ligações cruzadas, portanto a morfologia final de um TPV é determinada principalmente pelo processo de redução do tamanho das partículas. Os tamanhos de partículas da fase elastomérica para TPVs são encontrados entre 1-10 μm; tamanhos de partículas da fase elastomérica submicrométricos, acabam sendo

suprimidos pela alta razão de viscosidade quando as novas ligações são formadas [5, 18-20].

Uma redução significativa do tamanho das partículas de TPVs baseado em misturas altamente incompatíveis de termoplástico e elastômero foi relatado por Zhou e colaboradores [21]. No entanto, a eficácia de compatibilização, a fim de preparar TPVs com tamanhos de partículas de elastômero com tamanhos de fase reduzidos geralmente é limitada. Vários estudos indicaram que a compatibilização de TPVs só é eficaz quando a fase elastomérica já está dispersa no início do processo de vulcanização/reticulação dinâmica, por exemplo, a altas razões de viscosidade ou quantidade de borracha relativamente baixa. O efeito de reticulação de uma fase elastomérica já em fase dispersa também foi notado por Bondan e colaboradores [22] em misturas de PA12 e EVA, no qual a fase dispersa fina de EVA só foi notada em situações de composição PA12/EVA 70/30, nas demais composições 60/40 e 50/50 foi notada a formação de uma morfologia de fases grosseira. Assim como ocorre inversão de fases, a compatibilização dificilmente contribui para o surgimento de uma morfologia de fases fina em um TPV, devido ao fato de que a quebra das partículas da fase elastomérica em vez da coalescência das mesmas é o fator limitante para obtenção de fases com tamanho mínimo possível.

2.3 Produção de TPVs

Os TPVs são caracterizados pela sua facilidade de processamento, pois a matriz nesse sistema polimérico bifásico é termoplástica. Os equipamentos mais utilizados na obtenção desses materiais consistem em extrusoras com alta razão de comprimento e diâmetro de rosca (L/D) e misturadores internos, como reômetros de torque, quando utilizados em escala laboratorial. Uma característica necessária do equipamento utilizado na preparação de um TPV é que elevadas taxas de tensão e deformação nos fluidos devem ser atingidas para que ocorra a fragmentação da fase elastomérica [23]. Por apresentarem processabilidade após a vulcanização/reticulação dinâmica, devido à presença da fase termoplástica, os TPVs podem ser processados via extrusão, sopro, moldagem por injeção, termoformagem e calandragem. A vulcanização/reticulação dinâmica é um processo caracterizado por ocorrer durante a região de escoamento ou comumente chamado de estado fundido. Durante essa etapa

reacional a morfologia de fases já esta definida. Após a estabilização morfológica o sistema polimérico de fases co-contínua (no geral) passa a apresentar uma fina dispersão da fase elastomérica em forma de fase dispersa. A formação da morfologia de fases dispersa ocorre através da deformação mecânica da fase elastomérica que possui elevada viscosidade em decorrência das reações de reticulação ou vulcanização. O termo vulcanização é adotado quando é utilizado enxofre para promover a reação de formação da rede tridimensional; já a reticulação trata de reações basicamente via radicais livres. O processo de formação da rede tridimensional via processamento dinâmico ocorre entre temperaturas de 140°C a 200°C durante o intervalo de processamento. Na vulcanização/reticulação estática as forças cisalhantes envolvidas são muito baixas em relação ao dinâmico, sendo assim não são capazes de promover a fragmentação da fase elastomérica [3]. Em comparação com os correspondentes TPEs, os TPVs apresentam acréscimo nas propriedades mecânicas. Tais propriedades como resistência à tração, melhorias na resistência a compressão e deformação na ruptura, baixo inchamento em óleos e hidrocarbonetos, maior resistência à fadiga e a abrasão, podendo ser utilizado em temperaturas elevadas [24].

A produção desses materiais ocorre a partir do processo de vulcanização dinâmica de misturas imiscíveis entre um termoplástico e um elastômero. A morfologia desenvolvida durante o processamento é dependente principalmente da composição e da razão de viscosidade dos constituintes. A Figura 2 mostra o desenvolvimento da morfologia dos TPVs durante a vulcanização/reticulação dinâmica. No início do processo de mistura, quando ambas as fases estão fundidas e misturadas estas apresentam uma razão de viscosidade que em geral é próxima a 1. Neste momento a fase termoplástica está dispersa em uma matriz elastomérica, uma vez que a fase dispersa de uma mistura deve ser o componente que apresente maior viscosidade ou o componente com menor fração volumétrica (a). Após a reticulação da fase elastomérica ocorre um aumento de viscosidade decorrente das novas ligações formadas entre as cadeias, e a fase termoplástica tende a formar a fase contínua, conduzindo a mistura a uma morfologia de fases co-contínua (b). Forças cisalhantes decorrentes do processo de mistura acabam deformando e reduzindo a fase reticulada em uma matriz termoplástica (c). Este processo é conhecido como inversão de fase, onde o elastômero reticulado para a se tornar a fase dispersa, mesmo quando esta é a maior concentração inicial da mistura. Elevadas concentrações de fase elastomérica levam ao processo de inversão de

fases incompleto (d), que tipicamente resulta em uma morfologia co-contínua (e) com propriedades mecânicas inferiores e menor temperatura de processabilidade.

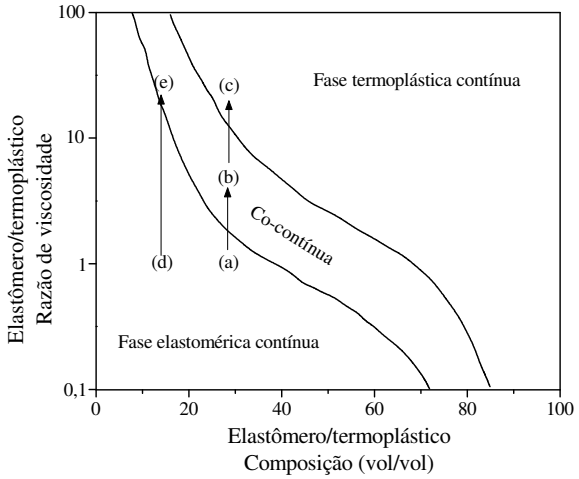

Figura 2: Morfologia desenvolvida de uma mistura elastômero/termoplástico em função da composição e razão de viscosidade durante o processamento, baseado em [7].

2.4 Desenvolvimento Morfológico

TPVs são produzidos por um processo conhecido como a vulcanização/reticulação dinâmica, em que a fase elastomérica reage quimicamente durante a mistura com o termoplástico. A morfologia dos TPVs começa a ser formada a partir da estabilização da morfologia na mistura que é deformada por tensões de cisalhamento. Este comportamento é observado até o início do processo de formação da rede tridimensional na fase elastomérica. Após o início de formação da rede tridimensional, começa a ocorrer o aumento da densidade de ligações cruzadas. As tensões de cisalhamento passam a deformar a fase elastomérica até atingir uma tensão crítica. Quando é atingida essa tensão crítica são formadas pequenas partículas de elastômero estáveis, com certo grau de insolubilidade em solventes orgânicos. A fase elastomérica fragmentada fica dispersa na matriz termoplástica, conforme observado na Figura 3 [4].

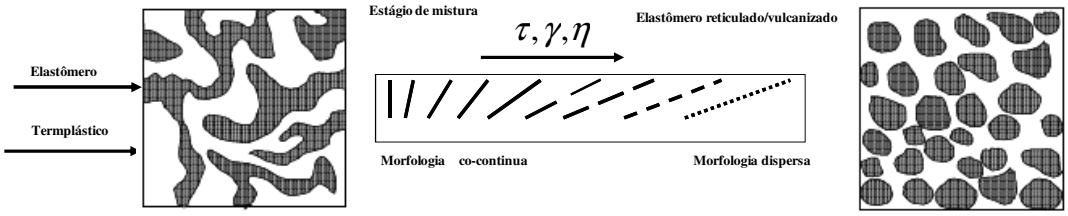

Figura 3: Desenvolvimento da morfologia de um TPV.

Com o decorrer do processo as duas fases apresentam-se no estado fundido, onde o termoplástico está presente em menor quantidade este é disperso na matriz elastomérica [19, 25]. Após a reticulação da fase elastomérica, ocorre uma mudança na morfologia da mistura. Uma morfologia até então co-contínua passa a apresentar uma morfologia com uma dispersão de partículas de elastômero reticulado em uma matriz termoplástica [4, 5, 18, 19, 22, 26].

A vulcanização/reticulação dinâmica de misturas poliméricas imiscíveis leva a tamanhos micrométricos da fase elastomérica para uma faixa de composições. Uma maneira para conseguir esse requisito é através de reações de separação de fase induzida (RSFI) de misturas miscíveis, entre um termoplástico semicristalino e um elastômero, em que a separação de fases é induzida pelo aumento da massa molar do elastômero através da formação de ligações cruzadas [27]. O mecanismo (RSFI) é utilizado para se obter morfologias sub-micrométricas durante o processo de separação de fases induzida em comparação com o processo de vulcanização dinâmica, onde tamanhos de fase dispersa são maiores, conforme mostrado na Figura 4.

No processo de vulcanização/reticulação dinâmica, os polímeros apresentam escala de tamanho na ordem de milímetros (mm). Durante o estágio inicial a fase termoplástica em forma de pellets parcialmente fundida é misturada com o elastômero e combinado com as forças cisalhantes e elongacionais que são responsáveis pela redução do tamanho da fase elastomérica vulcanizada/reticulada até uma faixa micrométrica (μm). O desenvolvimento do tamanho da morfologia durante o RSFI é essencialmente diferente. O sistema de partida é uma mistura miscível em escala molecular podendo ser descrita por uma escala de tamanho na ordem de angstroms (Å). A vulcanização/reticulação da fase elastomérica induz ao processo de separação de fases, que se inicia em uma escala nanométrica (nm) podendo avançar até um tamanho μm para a fase dispersa, conforme a Figura 4. Espera-se então que as forças aplicadas durante a vulcanização dinâmica e também a compatibilização do sistema não sejam

mais necessárias para obter uma boa dispersão da fase elastomérica. O processo de separação de fases agora é determinado pela dispersão e dimensão das partículas de fase elastomérica formadas.

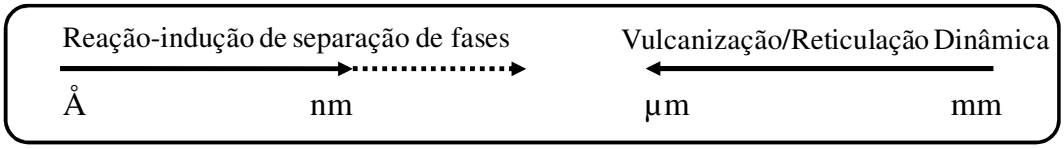

Figura 4: Comparação da escala durante o processamento de TPVs, baseado em [7].

Li et al [28] e Inoue [29] mostraram que TPVs podem ser preparadas por reticulação dinâmica de misturas miscíveis à base de poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) e borracha acrílica (ACM). Após o processo de reticulação dinâmica é observado claramente à formação de uma nova morfologia agora com a presença de fases separadas. A nova morfologia desenvolvida apresenta partículas de ACM com um diâmetro sub-micrométrico dispersas em uma matriz de PVDF, e lamelas de PVDF com algumas centenas de nanometros nas regiões de ACM.

No entanto, a aplicação de RSFI com base em misturas de polímeros para a preparação de TPVs é pequeno devido ao número limitado de misturas miscíveis entre termoplásticos e elastômeros, por esse motivo TPVs são produzidos a partir de um elastômero com baixa massa molecular. Além disso, o deslocamento concomitante de um ponto crítico e limites de fase no sentido de maior conteúdo de elastômero sugere que a dispersão de grandes quantidades de borracha reticulado em uma matriz termoplástica, sem a formação de uma estrutura de co-contínua, é facilitada.

2.5 Formação de ligações cruzadas

Nessa seção será dada ênfase ao processo de formação de ligações cruzadas via radicais livres que é o escopo deste trabalho. A mais importante característica dos peróxidos orgânicos é a sua eficiência (ε_o) de formar ligações entre as cadeias, e o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) para uma temperatura específica. A eficiência dos peróxidos é definida pelo número de mols formado dividido pelo número de mols reagidos. A eficiência de uma reação total de reticulação depende do tipo de peróxido utilizado (solubilidade) e do radical polimérico formado durante o processo de reticulação [2].

A vulcanização/reticulação consiste em um processo em que muitas propriedades de um elastômero são modificadas. Após essa reação química para a formação de uma rede tridimensional, a capacidade de recuperação elástica do material é modificada, também há a eliminação da sensibilidade ao calor, que resulta no aumento da estabilidade térmica do mesmo. A formação de uma rede tridimensional (vulcanização/reticulação) consiste em interligar as cadeias que formam o material, aumentando assim a sua massa molecular consideravelmente. Após muitas interligações de cadeia, há a formação de regiões como uma espécie de retículo que são insolúveis e infusíveis [2].

A vulcanização/reticulação pode ocorrer através de muitos agentes químicos; o mais conhecido dos agentes é o enxofre. Devido a isso, o termo vulcanização está atrelado ao uso de enxofre para promover ligações cruzadas. O enxofre é utilizado em elastômeros que contém insaturação em sua cadeia [30]. Outros agentes também podem utilizados para promover ligações, como resina fenólica [31], alcóxidos orgânicos [32] e peróxidos orgânicos [22] para promover a formação de ligações cruzadas em elastômeros que compõem misturas poliméricas.

A reticulação de elastômeros, utilizando peróxidos foi primeiramente realizada por Ostromyslenski, em 1915, utilizando o peróxido de benzoíla. Mas somente na década de 1950 o uso do peróxido na reticulação de elastômeros saturados passou a ser utilizado em escala industrial. Isso ocorreu a partir da introdução do peróxido de dicumila (DCP), em decorrência da necessidade de novas rotas a serem desenvolvidas para substituir a tradicional vulcanização com enxofre [6].

A eficiência da formação de ligações cruzadas é um importante parâmetro em reações radicalares. Normalmente para uma vulcanização com peróxido em alguns elastômeros altamente insaturados como SBR e BR, são obtidos valores de ε_o maiores que 10. Entretanto, para elastômeros saturados geralmente valores de ε_o menores que 1 são encontrados. Por exemplo, para a reação da borracha etileno proprileno (EPM) sem a presença de grupos dienos com peróxido, os valores de eficiências encontrados ficam entre 0,1 a 0,8 [2]. A maior eficiência da reação com peróxidos é resultante da eficiência de todas as etapas anteriores de reação. Vários tipos de reações podem também sofrer interferência no processo de formação de ligações cruzadas, seja o consumo do peróxido sem a geração de macroradical no polímero, seja com reações laterais que podem originar a formação de hidroperóxidos, ou ainda a ocorrência de degradação do polímero. A reação de formação de ligações cruzadas utilizando peróxidos depende

principalmente do tipo de peróxido utilizado e do macroradical polimérico (estabilidade) formado durante o processo. Em condições de processamento, o processo de vulcanização/reticulação pode ser monitorado pelo aumento do torque da mistura, ou seja, a energia requerida para o processo de mistura [4, 22, 33].

O mecanismo de reação para polímeros utilizando peróxidos orgânicos é dividido em três etapas [34]. A primeira etapa consiste na cisão homolítica do peróxido para gerar radicais livres. Nessa etapa, a temperatura envolvida durante o processamento está relacionada com tempo de meia vida do peróxido ($t_{1/2}$). O tempo de meia vida do peróxido é definido como o tempo necessário para que metade das moléculas iniciais de peróxido se decomponham, podendo ser calculado através da Equação 4:

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k_d} \qquad \textbf{Equação 4}$$

Onde k_d é a constante de dissociação do peróxido e é dependente da temperatura, conforme a Equação 5:

$$k_d = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \qquad \textbf{Equação 5}$$

Onde A é um fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação do peróxido, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura. Considerando um valor médio para o DCP as constantes são: A= 9,24x10^{15} e E_a = 152,7 kJ/mol [35].

A energia de ativação para o processo de reticulação de EVA com peróxido de dicumila (DCP) foi estimada por Bianchi e colaboradores [36]. Os valores de energia de ativação para essa reação variam de 91-107 kJ/mol. Nesse trabalho, os autores mostraram que há variação da energia de ativação para essa reação é dependente do grau de reticulação promovido. A reação de reticulação aumenta a massa molecular do polímero, e consequentemente a viscosidade do sistema, resultando no aumento da energia de ativação. Assim, o uso de uma maior quantidade de peróxido implicaria em uma maior energia de ativação para um certo grau de reação [36].

Em outro trabalho, os mesmos autores mostraram que não só a energia de ativação muda ao longo do processo, mas também o mecanismo de reação, sendo controlado pela difusão do DCP em frações de conversão acima de 0,5. Para a reticulação do EVA, com uma conversão de 0,1 a 0,5, a reticulação do sistema é controlada por uma cinética de reação homogênea. Para valores de conversão acima de 0,5 o sistema apresenta-se com heterogeneidade. Isto é devido à presença de uma fase já reticulada, dificultando assim a difusão do peróxido para formar novas reações radicalares [33].

A segunda etapa de reação consiste na abstração de um átomo de hidrogênio proveniente da cadeia principal do polímero, transferindo o radical presente proveniente do peróxido (ROH), gerando um macroradical no polímero. Para ocorrer à abstração de hidrogênio, deve ser considerada a ordem de labilidade do hidrogênio, conforme a Figura 5.

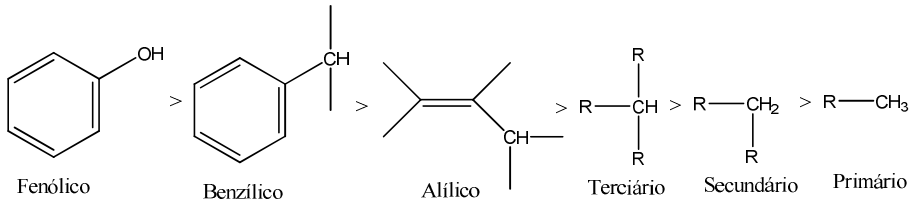

Figura 5: Ordem de labilidade do hidrogênio.

A ordem de labilidade do hidrogênio também deve ser considerada durante o processamento, já que o uso de alguns plastificantes podem consumir o peróxido. Assim a quantidade de ligações cruzadas formadas no elastômero é diretamente proporcional à quantidade de peróxido consumida na reação.

A terceira etapa consiste na recombinação de dois macroradicais poliméricos formando uma ligação covalente (C-C) entre as cadeias. Em alguns casos também podem acontecer reações de terminação por desproporcionamento ou também ocorre à reação de cisão de carbonos beta (β) da cadeia polimérica principal. A cisão de carbonos beta resulta na redução de massa molecular e deterioração de propriedades mecânicas do polímero, como comumente observado em polipropilenos [37]. Na Figura 6 é ilustrado um mecanismo de reação simplificado para reações de formação de ligações cruzadas com peróxido de dicumila.

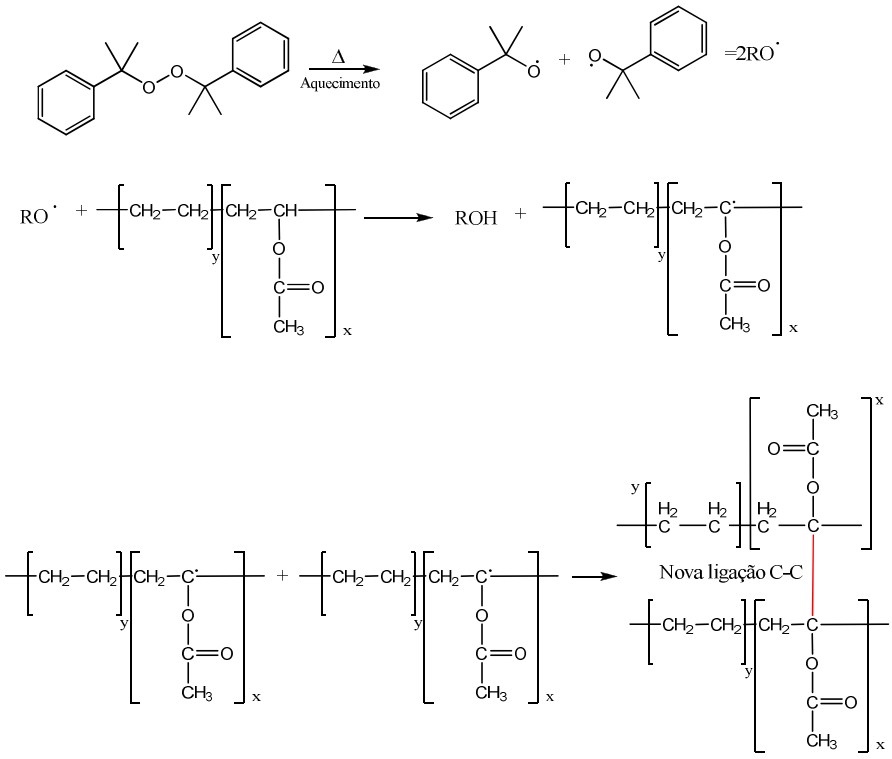

Figura 6: Mecanismo de reação para peróxidos orgânicos.

A formação de ligações cruzadas no EVA pode ocorrer através de reações de transesterificação utilizando alcóxidos orgânicos. Bianchi e colaboradores mostraram que silanos tetrafuncionais podem ser utilizados na formação de ligações cruzadas em EVA no estado fundido. Essas reações foram realizadas com auxílio de catalisadores organometálicos e resultaram na formação de fração de até 70% de polímero gelificado [32].

2.6 Propriedades Mecânicas dos TPVs

2.6.1 Recuperação Elástica

Em geral, TPVs apresentam boa recuperação elástica após serem submetidos a uma deformação, podendo esta ser de tensão ou compressão. Esta recuperação elástica é notável, uma vez que a fase de matriz é composta de um termoplástico semicristalino, onde é esperado que este deforme plasticamente. A deformação permanente reduz com o aumento da densidade de ligações cruzadas em virtude da maior estabilidade da fase reticulada [3]. Assim, a questão que surge é por que as propriedades dos TPVs não são

regidas pelo caráter dúctil da matriz, mas principalmente pelo caráter elástico da fase dispersa? A origem física da recuperação elástica de TPVs foi discutida pela primeira vez por Kikuchi e colaboradores [38], que modelou o comportamento de deformação de TPVs à base de PP/EPDM sob condições de tração. Os autores sugeriram que a deformação plástica fica concentrada em finas porções de PP na região equatorial da partícula da fase elastomérica. A porção de polímero termoplástico na direção perpendicular à tensão aplicada (região polar) permanece abaixo do limite de escoamento, mesmo em deformações maiores que 100 %. Como essa porção de polímero não é deformada esta é mantém uma tensão abaixo do limite de elasticidade (isto é, dentro do limite elástico), que funcionam como pontos de adesão entre as partículas de borracha, formando assim uma fase pseudo-elástica. As zonas mais grossas da matriz deformam progressivamente para aumentar a tensão global e, eventualmente, as regiões polares também excedem o grau de tensão e sofrerão deformação plástica. A validade deste modelo bidimensional foi suportada experimentalmente pela combinação de espectroscopia de infravermelho dicroica com testes de tração *in-situ* [39, 40]. A importância da presença dessas regiões finas termoplásticas entre a fase elastomérica foi ilustrada através da simulação do comportamento de deformação de TPVs por compressão, onde ocorreu o aumento da recuperação elástica com a diminuição da espessura das porções finas [41]. Após a descarga, o modelo micromecânico prevê que as forças elásticas das partículas de borracha deformadas causam alterações nos finos ligamentos via flambagem e flexão. Oderkerk et al. [40] mostrou que a presença dessas regiões de ligamentos na matriz termoplástica através de estudos de microscopia em TPVs deformados à base de PA6 e EPDM funcionalizado com anidrido maleico. Além dos ligamentos plasticamente deformados, as forças de recuperação que são exercidas pelas partículas elastoméricas tensionadas para ligamentos deformados podem ser grandes o suficiente para atingir a tensão de escoamento nos ligamentos termoplásticos, fazendo com que estes retornem parcialmente à sua forma original. O mecanismo de deformação e recuperação em TPVs é apresentado esquematicamente na Figura 7, que mostra (a) o estado não deformado, (B) o estado deformado em baixa tensão, (C) a estado deformado sob maior tensão e (D) a morfologia recuperado após a liberação da tensão.

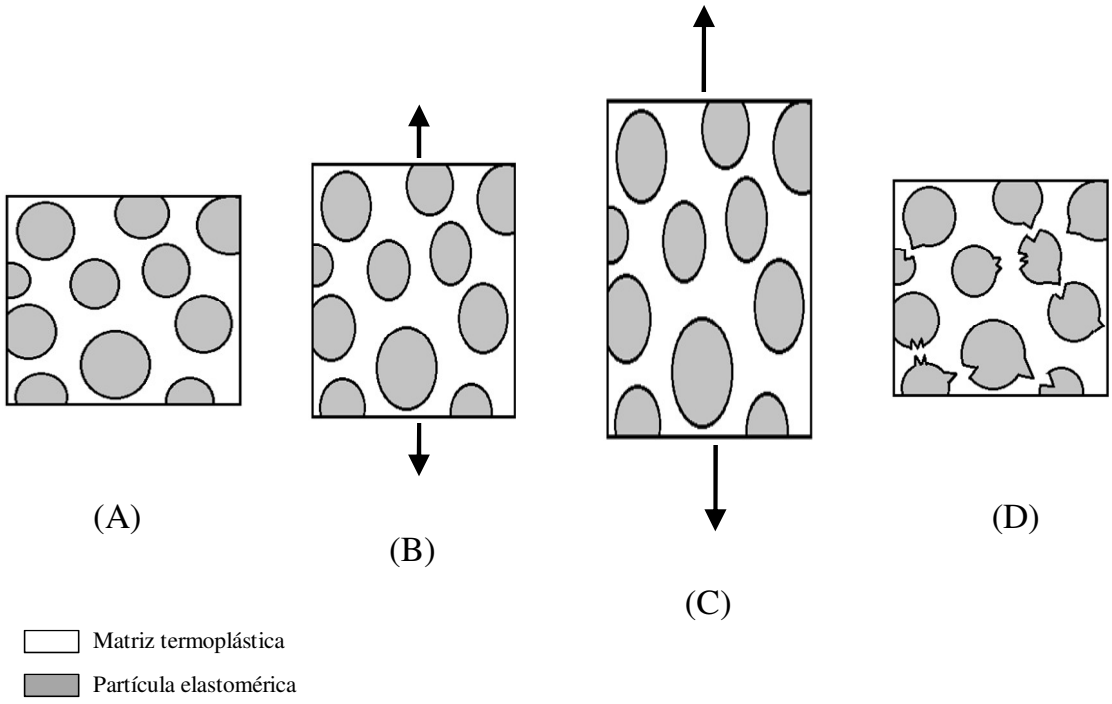

Figura 7: Mecanismo mostrando a deformação e recuperação em TPVs, baseado em [7].

É possível notar que, embora a fase elastomérica reticulada demonstre uma quase que instantânea recuperação depois da retirada do carregamento, a deformação da matriz semicristalina é governada por um componente viscoelástico. Portanto, o valor da recuperação elástica determinada experimentalmente em TPVs, por medidas de tensão ou compressão permanente, irá mostrar uma dependência significativa da deformação, tempo de recuperação, temperatura e densidade de ligações cruzadas.

A deformação permanente depende da capacidade das partículas da fase elastomérica em ser deformada, com isso ocorre à deformação na região termoplástica em volta da partícula. Essa região após cessar a deformação perde sua forma. Conforme comentado anteriormente, quanto mais finos os ligamentos da matriz ao redor das partículas de elastômero maior o grau de recuperação elástica, uma vez que menores forças de restauração são empregadas para o processo de frambagem. Uma vez que a espessura do ligamento da matriz aumenta linearmente com o tamanho das partículas de elastômero a recuperação elástica diminui com o aumento da partícula [42].

2.6.2 Propriedades de Tensão em TPVs

As propriedades de tração de TPVs dependem fortemente da composição da mistura, a densidade de ligações cruzadas, a dispersão e o tamanho da fase elastomérica [1]. O aumento na densidade de ligações cruzadas resulta no aumento da resistência à tração, devido ao maior impedimento de deformação da fase reticulada. Entretanto, quando a densidade de ligações cruzadas é aumentada até um limite, há formação de uma estrutura polimérica com defeitos que acaba por deteriorar algumas propriedades mecânicas [3]. O tamanho da fase elastomérica dispersa tem forte influência sobre as propriedades de tração como foi demonstrado por Coran et al. [43] e Araghi [44] para TPVs baseadas em PP e EPDM. A avaliação da variação no tamanho da fase elastomérica dispersa foi realizada usando EPDM moído pré-reticulado com partículas de diferentes tamanhos [43] através da vulcanização dinâmica de PP/EPDM combinado com diferentes velocidades de rosca [44]. Tanto a deformação na ruptura como a resistência à tração aumentou por um fator de cinco com a diminuição do tamanho da fase elastomérica de 70 para 1-2 μm. A Figura 8 mostra a relação de diminuição do tamanho de partículas com aumento de propriedades tênseis.

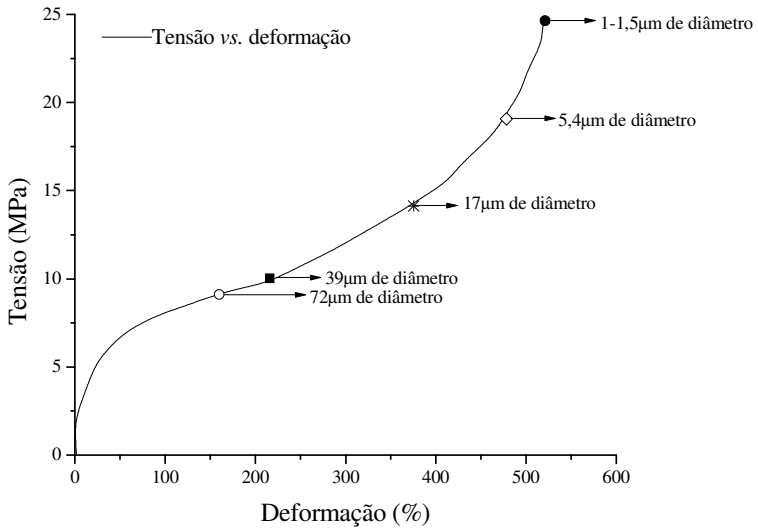

Figura 8: Efeito do tamanho de partícula vulcanizada/reticulada com o comportamento de tensão *vs*. deformação, baseado em [3].

Coran e colaboradores têm atribuído à melhoria das propriedades de tensão a uma diminuição no tamanho das falhas do material [43]. Eles assumiram que as partículas de elastômero atuam como defeitos e iniciam uma falha macroscópica na amostra. Araghi afirmou que o aumento das propriedades de tração em TPVs se origina a partir de um controle mais eficaz no desenvolvimento da microfisuras devido o maior número de pontos de concentração de tensão no material, com a diminuição do tamanho da partícula [44]. Embora os dados apresentados por Coran e Araghi são convincentes, nenhuma evidência experimental foi fornecida para aprimorar as suas explicações sobre o efeito do tamanho das partículas. Além disso, uma vez que o comportamento de deformação de TPVs foi pouco estudado, os mecanismos de deformação micromecânicos em TPVs em condições de tração são mal compreendidos.

3. MATERIAIS

Copolímero de etileno acetato vinila, EVA (8019 PE), proveniente da Braskem, contendo 27,5% em massa de acetato (conforme determinações termogravimétricas) e densidade de 0,95 g/cm³. Poliamida 6-12 proveniente da Ube Industries Ltda (7034B), com densidade de 1,11 g/cm³. O peróxido de dicumila (DCP) na forma de escamas (*flakes*) com pureza de 99%, densidade de 1,1 g/cm^3 e ponto de fusão de 39°C ± 1 foi doado pela Retilox Química Especial Ltda.

4. MÉTODOS

4.1 Processamento

As amostras foram preparadas no Laboratório de Polímeros Avançados da UFRGS, em um reômetro de torque Haake Rheocord, o qual foi acoplado uma câmara de mistura (Rheomix 600p) utilizando rotores do tipo *roller*. Os processamentos foram realizados utilizando uma velocidade de 120 rpm nos rotores e temperatura de 200°C, durante um período de 15 min. As amostras foram preparadas utilizando a proporção de PA6-12/EVA de 50/50 em massa. Estas também foram processadas com um agente de reticulante, DCP, nas porções de 1, 4 e 8 phr em relação à fração de EVA. Inicialmente os polímeros foram adicionados à câmara de mistura, após 5 min de processamento, já com as amostras fundidas foi adicionado o DCP ao sistema. Este foi misturado por mais 10 min para completar o tempo total de mistura (15 min). As amostras foram produzidas duas vezes posterior segmento do trabalho.

Para a determinação da região de co-continuidade misturas de PA6-12/EVA nas proporções de 90/10 a 50/50 foram processadas nas mesmas condições.

4.2 Moldagem por Injeção

Após o processamento no reômetro de torque, as amostras foram moldadas em uma injetora de pistão Mini-injet II da Hakke. Corpos de prova de forma retangular (40

x 12 x 3,2mm) foram moldados para o uso nas análises de MEV, DMTA, FTIR. Para as análises mecânicas, foram injetados corpos de prova segundo a norma ASTM D-638, do tipo V. Para injeção foi utilizada a temperatura de 220°C na câmara de amolecimento e 30°C para o molde. As pressões utilizadas foram de 400 bar por 8 segundos e 350 bar para o recalque durante 5 segundos.

4.3 Conteúdo de Gel

A quantidade de gel formado durante o processo de reticulação dinâmica das amostras de PA6-12/EVA foi determinada através da análise de conteúdo de gel. Os experimentos foram realizados com base na norma ASTM 2765. O teor de gel foi feito utilizando m-cresol em ebulição durante 8 horas. Depois de realizada a extração, as amostras foram secas durante 24 horas a uma temperatura de 100°C. O teor de gel das amostras foi determinado segundo a relação:

$$Gel(\%) = \frac{M_f}{M_i} 100 \qquad \textbf{Equação 6}$$

Onde M_f é a massa final de polímero após a secagem e M_i é a massa inicial.

4.4 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias das amostras de PA6-12/EVA foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu SSX-550. As amostras foram imersas em nitrogênio líquido e fraturadas criogenicamente na secção transversal das amostras sem que haja deformação plástica do material. Todas as amostras foram recobertas com ouro através da técnica de *sputter coater*. Para as análises microscópicas foi utilizada uma tensão de aceleração de 10kV.

Com o auxílio da técnica de MEV o diâmetro médio numérico ($\overline{D_n}$), o diâmetro médio mássico ($\overline{D_w}$), o diâmetro médio volumétrico ($\overline{D_v}$) e a

polidispersividade (PID) ($\overline{D_w}/\overline{D_n}$) da fase EVA podem ser estimados segundo as relações [17, 22]:

$$\overline{D}_n = \frac{\sum N_i D_i}{\sum N_i} \qquad \textbf{Equação 7}$$

$$\overline{D}_w = \frac{\sum N_i D_i^2}{\sum N_i D_i} \qquad \textbf{Equação 8}$$

$$\overline{D}_v = \frac{\sum N_i D_i^4}{\sum N_i D_i^3} \qquad \textbf{Equação 9}$$

No qual N_i é o número de domínios contendo diâmetro D_i. O tamanho de fases foi determinado através da análise das imagens digitais utilizando o software livre Image Tool versão 1.28 (CMEIAS-IT 1.28) [45].

4.5 Determinação da região de continuidade

Para determinar a região de continuidade do sistema de PA6-12/EVA, utilizou-se xileno que é um solvente adequado para solubilizar a fase EVA [46]. As misturas contendo fração mássica de 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 e 0,5 de EVA foram refluxadas em xileno por 8 horas. Após a extração estas foram secas em uma temperatura de 60°C por 24 horas. A continuidade da fase EVA pode ser determinada de acordo com a Equação 10.

$$Continuidade(\%) = \frac{M_i - M_f}{w_{PA} M_i}.100 \qquad \textbf{Equação 10}$$

Onde M_i é a massa inicial M_f é a massa final e w_{PA} é a fração de poliamida presente na mistura.

4.6 Espalhamento de Raio-X a Baixos Ângulos (SAXS)

Os experimentos de SAXS foram realizados na linha SAXS 1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). A radiação incidente nas amostras foi monitorada

através de uma fotomultiplicadora e detectada por um detector da dectris Platus (300 k, 84 mm x 107 mm) posicionado a 836 mm da amostra, produzindo um vetor de espalhamento de onda *q*, onde $q = 4\pi(\sin\theta)/\lambda$ variando de 0,13 nm^{-1} a 2,5 nm^{-1}, no qual λ é o comprimento de onda da radiação incidente (0,155 nm) e θ é o ângulo de espalhamento. As intensidades de *background* e parasitas foram determinadas separadas e posteriores subtrações foram realizadas nos espectros das amostras. As medidas para determinação do tamanho da região interfacial entre os constituintes foram realizadas a 200ºC utilizando um sistema de aquecimento Linkam DSC600. Inicialmente, as amostras em forma de discos com 7mm de diâmetro e 1mm de espessura foram aquecidas a 10ºC.min^{-1} até 220ºC e permaneceram por 10 min. Posteriormente foram resfriadas a 200ºC para realização das medidas. A determinação do tamanho da região interfacial foi realizada com base no contraste de espelhamento considerando um sistema de duas fases, conforme a literatura [47, 48]. De acordo com a lei de Porod, para uma amostra com contornos de fases grosseiros a intensidade de espalhamento ($I(q)$) de uma curva de SAXS decresce em uma proprção de q^{-4}. Materiais poliméricos exibem esse desvio da lei de Porod, uma vez que o produto $q^4 I(q)$ não resulta em um valor constante. Ruland [49] mostrou um método para analizar os desvios da lei de Porod, utilizando um modelo de duas fases conectadas por uma camada de transição. Para o caso de um sistema com duas fases ideais, não é possível determinar a espessura da interface. Na região onde a lei de Porod é satisfeita $I(q)$ diminui com uma função de q^4 na região de altos valores de q. A constante que descreve essa proporcionalidade entre a intensidade espalhada e o vetor de espalhamento elevado a quarta potência está relacionada à área total (S) das fronteiras entre as duas fases em um determinado volume de espalhamento por [48, 50]:

$$\lim_{q\to\infty}[I_{id}(q)] = \frac{2\pi(\Delta\rho)^2 S}{q^4} \qquad \textbf{Equação 11}$$

No qual $\Delta\rho$ é a diferença de densidade eletrônica entre as duas fases.

Medidas para monitoramento da evolução do tamanho da região lamelar da PA6-12 foram feitas de 200-80ºC utilizando uma razão de resfriamento de 10 ºC.min^{-1}.

4.7 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

As análises foram realizadas no Laboratório de Polímeros da UCS, em um equipamento modelo DSC 50, Shimadzu em uma faixa de temperatura de 25°C a 220°C (com isotermas de 3 min), com uma razão de aquecimento/resfriamento de 10°C.min^{-1}, sob um fluxo de nitrogênio de 50 mL.min^{-1} e uma massa de aproximadamente 10 mg para cada amostra. Para determinação do índice de cristalinidade da PA6-12 foi utilizada a seguinte relação:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^{\circ}.w_{PA}}.100 \qquad \textbf{Equação 12}$$

Onde X_c é o grau de cristalinidade da amostra, ΔH_f é a entalpia de fusão da amostra (J/g), ΔH_f° é a entalpia de fusão da PA6-12 para uma amostra hipoteticamente 100% cristalina (197 J/g) [51] e w_{PA} é a fração mássica de PA6-12 utilizada na mistura.

4.8 Análise Dinâmica-Mecânica Térmica (DMTA)

4.8.1 Propriedades Dinâmicas

As propriedades dinâmico-mecânicas das misturas de PA6-12/EVA com e sem adição de peróxido foram analisadas em um equipamento DMA 242C marca Netzsch no Instituto de Materiais Cerâmicos (IMC). O ensaio foi realizado utilizando uma geometria *single cantileiver*, na região de viscosidade linear (30μm) utilizando frequências de 1, 5, 10, 20 e 50 Hz e uma razão de aquecimento de 3°C.min^{-1}. Corpos de prova retangulares preparados por moldagem por injeção com dimensões de 16 x 10 x 3,2 mm foram utilizados para o ensaio.

4.9 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Em misturas de polímeros com certo nível de polaridade é comum que ocorra a formação de interações secundárias. Possíveis interações químicas entre os grupamentos acetato de vinila (VA) e amida (CONH) foram investigadas utilizando um espectrômetro de Infravermelho com transformada de Fourier fabricado pela Perkin Elemer (Impact 400) utilizando um acessório de refletância total atenuada (ATR), com janela de diamante. As leituras foram realizadas em um intervalo de comprimento de onda utilizado foi na faixa de 450 a 4000 cm^{-1} utilizando 32 varreduras e resolução de 1 cm^{-1}.

4.10 Propriedades Mecânicas

4.10.1 Tensão x deformação

Os experimentos de tensão *versus* deformação foram realizados em um equipamento Emic modelo DL-2000. Os ensaios foram conduzidos de acordo com a norma ASTM D 638, utilizando 5 corpos de prova do tipo V. Foi utilizada uma célula de carga de 20 kN e a velocidade de deslocamento entre as garras foi de 10 $mm.min^{-1}$. Esses experimentos foram realizados na Empresa Mantova.

4.10.2 Dureza

A dureza da mistura foi determinada utilizando a escala Shore D. Os experimentos foram realizados na empresa Mantova utilizando um durômetro Weltest, modelo SD 300. A média dos valores corresponde a 10 determinações.

4.10.3 Fluência

A recuperação elástica do material foi avaliada utilizando experimentos de fluência. Os experimentos foram realizados em um DMA 242C da Netzsch no Instituto de Materiais Cerâmicos (IMC). Para esse experimento foram utilizados amostras em forma de cubo com 2mm de aresta. O ensaio de fluência foi realizado a 70ºC aplicando uma força constante de 7 N durante um período de 30 min seguido de 30 min de recuperação [52]. A amostra de EVA foi ensaiada a 50ºC em virtude de sua temperatura de fusão.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Processamento em Reômetro de Torque

Quando os polímeros são introduzidos na câmara de mistura, o sólido granulado oferece resistência à livre rotação dos rotores, aumentando o torque. O qual é caracterizado por um pico na curva torque *vs.* tempo, também conhecido como sendo o período de carregamento. Após um determinado período a transferência de calor é suficiente para "amolecer" completamente o núcleo das partículas do polímero, este então funde e o torque diminui. A fase elastomérica presente na mistura funde antes que a termoplástica, devido a sua menor temperatura de fusão. A fase elastomérica forma então a fase contínua do sistema, envolvendo a fase termoplástica, que ainda encontra-se na forma de grânulos. Após alguns instantes, a fase termoplástica, atinge a fusão completa de seus grânulos. Nesse período, é observado um novo regime na mistura, onde o torque acaba diminuindo e apresentando um comportamento estável [53, 54].

Para determinar o tempo de dispersão de um componente em uma mistura é necessário conhecer o coeficiente de difusão da espécie. Para o DCP é possível determinar o tempo de dispersão a partir da Equação 13 [55, 56].

$$t_{disp} = \sqrt[3]{\frac{64L^2}{D_{12}\gamma^2}} \qquad \textbf{Equação 13}$$

Onde L é a espessura característica do misturador interno, D_{12} é o coeficiente de difusão do DCP na mistura e γ é a taxa de cisalhamento. O coeficiente de difusão do EVA para a mistura de PA6-12/EVA na temperatura de 200°C foi calculado a partir de Msakni e colaboradores [56]. A taxa de cisalhamento foi de 96 s^{-1} de acordo com a literatura [31]. O tempo de dispersão t_{disp} calculado para este sistema foi de ~ 3s.

Após o torque atingir um estágio estacionário ocorre à adição do DCP no tempo de 5 min de mistura. Em temperaturas acima de 120ºC, ocorre a homólise da ligação O-O do DCP e a formação de radicais primários cumilox e secundários metilas [57]. Devido ao processo de síntese do EVA, sua estrutura possui grande quantidade de carbonos terciários. Estes estão localizados preferencialmente no carbono em que está

ligado o grupamento acetato. Os carbonos terciários podem formar macroradicais após a reação de abstração de hidrogênio pelos radicais gerados termicamente no DCP. Em virtude da menor estabilidade, a abstração de hidrogênio acaba ocorrendo com maior facilidade nos carbonos terciários do que em carbonos primários e secundários [32, 33, 36].

O tempo de meia vida ($t_{1/2}$) foi estimado utilizando a Equação 4 e 5 descritas na revisão bibliográfica para a temperatura de processamento. O tempo de meia vida ($t_{1/2}$) do DCP foi de ~ 6s, que é maior que o tempo de mistura do DCP, mostrando que até o início de geração de radicais livres a partir do peróxido este já está homogeniezado no meio.

Com a formação de macroradicais no EVA, podem ocorrer reações de recombinação desses e o surgimento de uma nova ligação C-C que resulta em aumento de massa molecular, viscosidade e também o surgimento de regiões reticuladas insolúveis [33]. A Figura 9 (a) mostra as curvas de torque em função do tempo para as misturas com diferentes teores de DCP. A formação de macroradicais na fase elastomérica e recombinação destes resulta no aumento de torque, que nos fornece uma medida indireta do aumento de viscosidade do sistema [22].

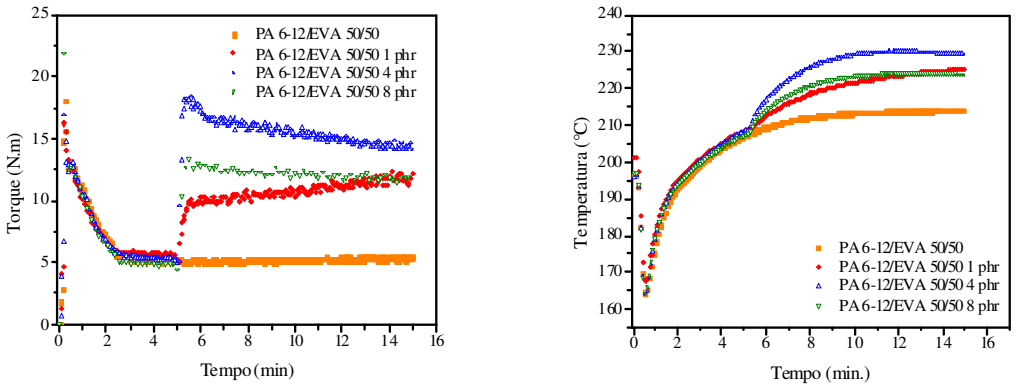

Figura 9: Misturas de PA 6-12/EVA 50/50 com diferentes quantidades de DCP (a) Torque *vs.* tempo (b) Temperatura *vs.* tempo.

Como observado para o torque da mistura, a temperatura também aumenta durante o processamento, como pode ser pode ser observado na Figura 9 (b). Isto é ocasionado pelo aumento de viscosidade resultante da formação de novas ligações C-C que acaba gerando maior calor viscoso na mistura. Para a amostra contendo 4 phr de

DCP, foi notado um maior aumento de temperatura, chegando a 230ºC no final do processamento. Comportamento similar de aumento do torque pela adição de agentes para formação de ligações cruzadas é comumente observado durante a reticulação dinâmica de outros elastômeros [4, 33, 58]. Devido ao processo de reticulação, as cadeias do EVA apresentam redução na mobilidade molecular. Essa redução ocasiona fragmentação da fase reticulada pela ação de forças mecânicas (cisalhante/enlogacional) presentes no misturador. Para as misturas estudadas foi observado maior torque estabilizado (torque determinado na região entre 13-15 min) nas amostras onde foi adicionado DCP. Para amostra com 8 phr de DCP, o valor de torque ao final do processamento apresentou valor menor que a amostra com 4 phr. Isto ocorre, pois parte do DCP acaba atuando como lubrificante do sistema [33, 36].

Os polímeros puros (Anexo I) sem adição de DCP, apresentaram valores de torque estabilizado na ordem de 4 e 11,5 N.m para o EVA e PA6-12 respectivamente. A adição de diferentes quantidades de DCP ao sistema ocasionou o aumento de torque estabilizado para o EVA, com valores de 20 e 32,2 N.m para as amostras contendo 4 e 8 phr de DCP,respectivamente nas amostras de PA6-12 a adição de DCP não ocasionou aumento de torque estabilizado significativo, passando de 12,1 para 13,4 N.m nas amostras com 4 e 8 phr de DCP, decorrente da baixa reatividade em sua estrutura (baixa quantidade de carbonos terciários). Esses resultados também foram observados por Bondan e colaboradores [22], onde misturas de PA12/EVA preparadas em um reômetro de torque mostraram que o DCP é um agente com maior seletividade na formação de ligações cruzadas na fase EVA, pois após a adição de DCP a poliamida 12 não apresentou aumento de torque estabilizado.

A taxa de aumento de torque é proporcional a taxa de formação de ligações cruzadas, conforme é mostrado na Figura 10. O aumento no valor da taxa de torque em função do teor de DCP adicionado a mistura é observado. Para a concentração com 8 phr menores valores são encontrados em comparação com 4 phr de DCP. Além do efeito lubrificante ocasionado pelo excesso de peróxido, também pode haver a recombinação dos radicais gerados inicialmente pelo DCP. Com isso, esses radicais em excesso tem pouca ação na formação de uma rede tridimensional na fase EVA [57].

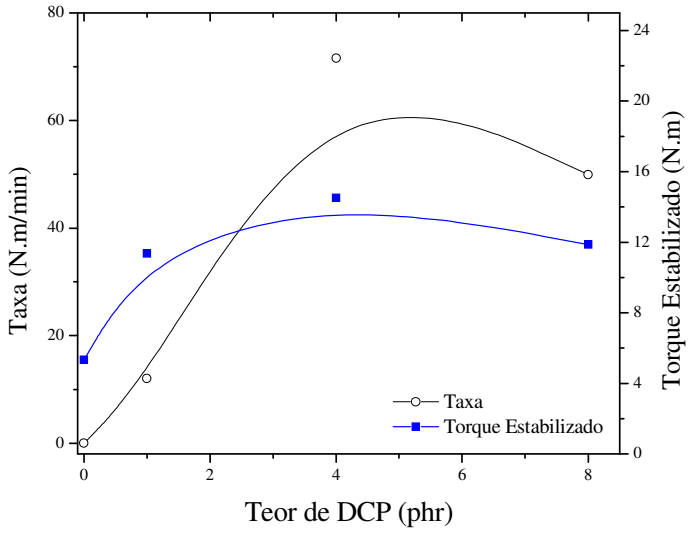

Figura 10: Taxa de aumento de torque e torque estabilizado.

5.2 Teor de Gel

O grau de reticulação das amostras reticuladas dinamicamente foi estimado pelo conteúdo de gel, ou fração insolúvel em um solvente orgânico em ebulição. A mistura PA6-12/EVA é solúvel em m-cresol em ebulição, devido à interação dos grupamentos polares entre o solvente e os polímeros [59]. Por esta razão, a fração reticulada ou teor de gel das amostras reticuladas dinamicamente pode ser determinada, como mostrado na Figura 11. À medida que é adicionado DCP ao EVA ocorre um aumento proporcional do teor de gel nas amostras. Para a PA6-12 a adição de DCP não resultou na formação de estruturas gelificadas. Resultados similares foram observados para PA12 [22].

Para a mistura sem a adição de DCP, como esperado, não foi observado à formação de uma rede reticulada. A adição de maiores quantidades de DCP resultou na maior formação de estruturas gelificadas, passando de 2,6% para amostra com 1phr de DCP e 17% na amostra com 4 phr de DCP. Esse comportamento é similar ao observado na curva de torque *vs.* tempo. Na amostra contendo 8 phr o teor de gel observado foi de 10,5%. Esse resultado é explicado devido ao excesso de DCP no sistema. Com o excesso de radicais cumilox e metilas gerados, estes podem apenas se recombinarem entre si, não tendo ação na formação de uma rede tridimensional na fase EVA [57].

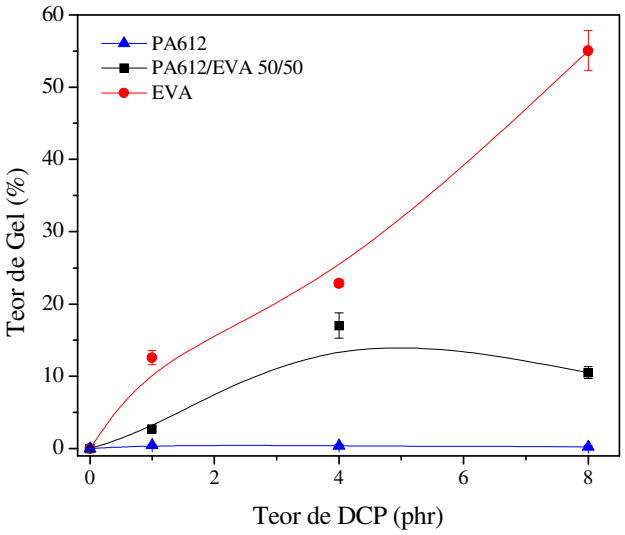

Figura 11: Teor de gel *vs.* concentração de DCP para os polímeros puros e misturas com e sem DCP.

Bianchi e colaboradores [60] mostraram que 2% de DCP já é suficiente para formar mais de 90% de gel no EVA. Durante o processamento dinâmico, parte do DCP é perdida, pois acaba se misturando a poliamida. Esta também pode reagir com o DCP, entretanto a abstração de hidrogênio para formar macroradicais ocorre preferencialmente em carbonos terciários. Em poliamidas como a PA12, por exemplo, pode haver a formação de estruturas reticuladas, entretanto, quando processada com EVA dinamicamente não foi observado à formação de géis [22]. A adição de grandes quantidades de DCP pode ocasionar o amarelamento da poliamida devido a reações degradativas [61]. Este amarelamento foi notado na amostra com 8 phr de DCP. O excesso de radicais formados na mistura ocasiona um efeito lubrificante, conforme comentado anteriormente.

5.3 Morfologia das amostras de PA6-12/EVA

A mistura de dois polímeros normalmente produz um sistema imiscível, devido à baixa compatibilidade entre seus constituintes, consequentemente, apresentando uma morfologia com duas fases distintas. A morfologia de um sistema imiscível apresenta dependência com a composição da mistura. Em misturas que apresentam baixas concentrações de um constituinte em relação ao outro é observada uma fase dispersa,

enquanto que concentrações com valores próximos a equivalência no geral apresentam uma morfologia co-contínua [19].

Inúmeras misturas de poliamidas com elastômeros apresentam imiscibilidade. Um bom exemplo é a mistura de PA12/EVA [22] que apesar da baixa tensão interfacial é imiscível (0,63mN/m). O mesmo vale para misturas de PA6/EVA [62]. A mistura polimérica PA6-12/EVA é imiscível, pois apresenta duas fases distinguíveis. O tamanho das fases está relacionado com a tensão interfacial das fases constituintes, com sua viscosidade e características viscoelásticas dos constituintes. De fato, uma inferência sobre a compatibilidade de misturas de polímeros também pode ser feita por meio do parâmetro de solubilidade. Quanto menor a diferença entre os parâmetros de solubilidade (~0,2) dos constituintes, menor será a tensão interfacial dos mesmos, consequentemente menor o tamanho da fase. Dessa maneira, quanto maior a compatibilidade dos componentes da mistura, menor será o tamanho da fase dispersa [63]. A relação de viscosidade dos constituintes também desempenha um papel importante. Quanto maior a diferença de viscosidade em um sistema de fase dispersa, menor será a o tamanho da fase [64, 65].

A extração seletiva de uma das fases pode ser uma maneira interessante para revelar o contorno das fases. Na Figura 12 são mostradas as micrografias das misturas de PA6-12/EVA não reticuladas após a extração com xileno. Na composição de PA6-12/EVA 50/50 é observado uma morfologia de fases totalmente co-contínua. À medida que a quantidade de poliamida aumenta ocorre um aumento na quantidade de fase dispersa. Conforme mostrado nas imagens de MEV, é possível observar que para a amostra com 90% em peso de PA6-12 a fase EVA encontra-se dispersa em uma matriz de poliamida, com um tamanho de fase numérico médio de 0,64 μm. Com o aumento da fase EVA na mistura, ocorre também um aumento do tamanho da fase de EVA.

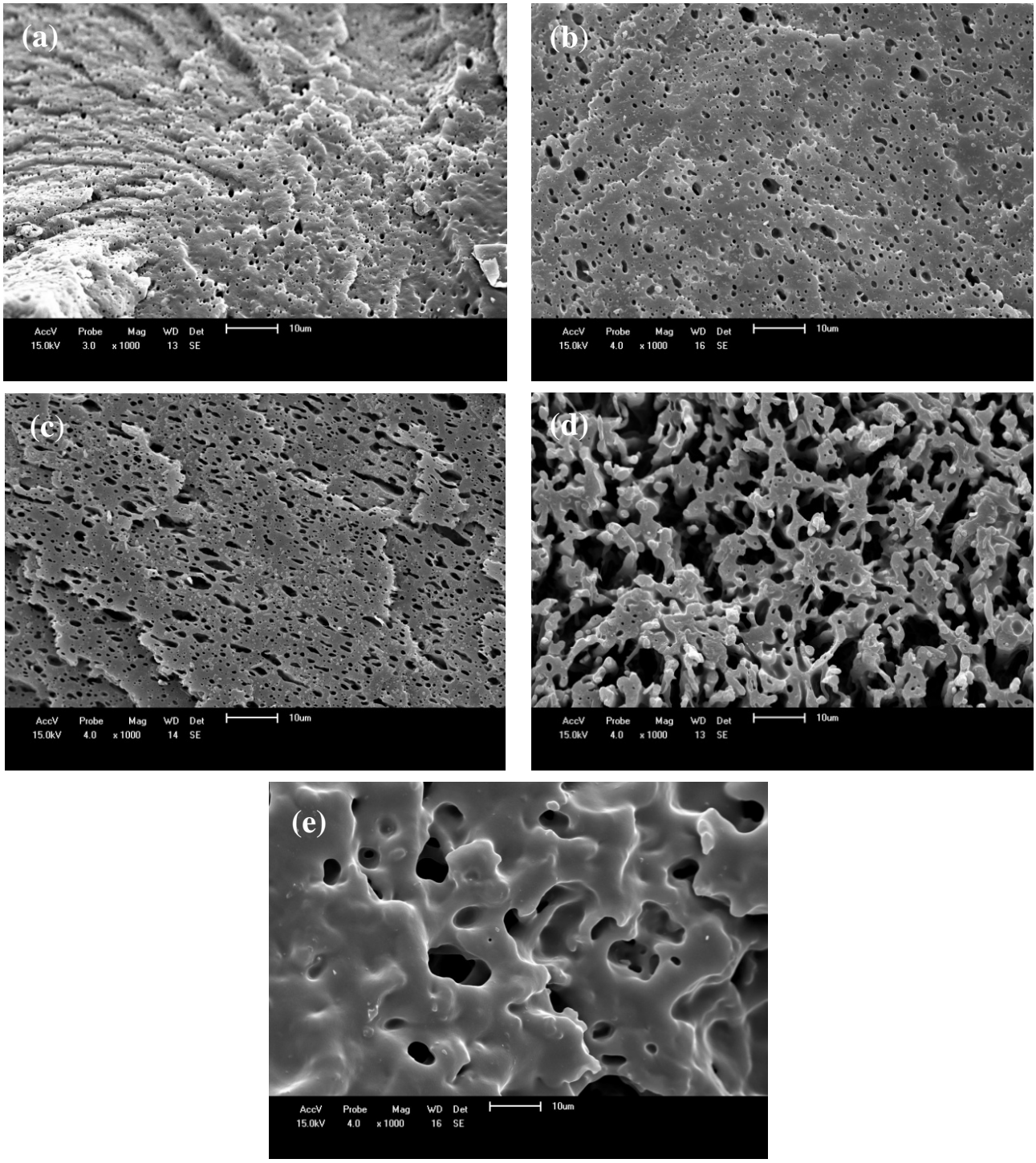

Figura 12: Morfologia de fases da mistura polimérica PA6-12/EVA não reticulada: (a) 90/10 (b) 80/20 (c) 70/30 (d) 60/40 e (e) 50/50.

As amostras com fração mássica de 0,2 e 0,3 de EVA possuem um tamanho de fase dispersa médio de 1,31 e 1,57 μm respectivamente. O diâmetro médio mássico e o diâmetro médio volumétrico também apresentaram tendência de aumento com a

quantidade de EVA, mostrado na Tabela 1. Os valores de polidispersão permaneceram os mesmos (1,11) para as amostras. A adição de DCP resultou no aumento do diâmetro médio numérico ($\overline{D_n}$), diâmetro médio mássico ($\overline{D_w}$) e diâmetro médio de volumétrico ($\overline{D_v}$) devido a reatividade do DCP com o EVA a 200ºC. Durante o processamento de misturas poliméricas, a fase que apresentar a menor elasticidade e viscosidade se tornará a fase dispersa, enquanto a outra fase formará a matriz do sistema. Essa fase será dispersa na matriz na forma de gotículas muito finas e uniformes. Devido a elevada elasticidade da fase dispersa esta pode estabilizar a forma de gota, enquanto a elasticidade da matriz tem um efeito oposto [65].

Tabela 1: O diâmetro médio numérico ($\overline{D_n}$), o diâmetro médio mássico ($\overline{D_w}$), o diâmetro médio volumétrico ($\overline{D_v}$) e a polidispersividade (PID) ($\overline{D_w}/\overline{D_n}$) da fase EVA dispersa em uma matriz de PA6-12.

PA6-12/EVA	$\overline{D_n}$ (μm)	$\overline{D_w}$ (μm)	$\overline{D_v}$ (μm)	$\overline{D_w}/\overline{D_n}$
90/10	0,64	0,69	0,80	1,08
80/20	1,31	1,46	1,78	1,11
70/30	1,57	1,75	2,08	1,11

Através da Equação 10 mostrada na seção experimental, é possível estimar o grau de continuidade de uma fase em uma mistura entre polímeros. A Figura 13 mostra os resultados da quantidade de fase co-contínua em função da fração mássica de EVA. Para as misturas com teores de até 20% de EVA a fase co-contínua presente foi de 7%, já para quantidade de 30% ocorre um aumento para 16% de fase co-contínua. Para a quantidade de 40% foi encontrado o valor de 46,5%, indicando que aproximadamente a metade dos constituintes encontra-se na forma co-contínua na mistura. No sistema PA6-12/EVA 50/50 a fração de fase interconectada é de ~99%. Resultados similares foram encontrados para o sistema PA12/EVA 50/50 [22], no qual o sistema também apresenta natureza imiscível e ~99% das fases estão interconectadas.

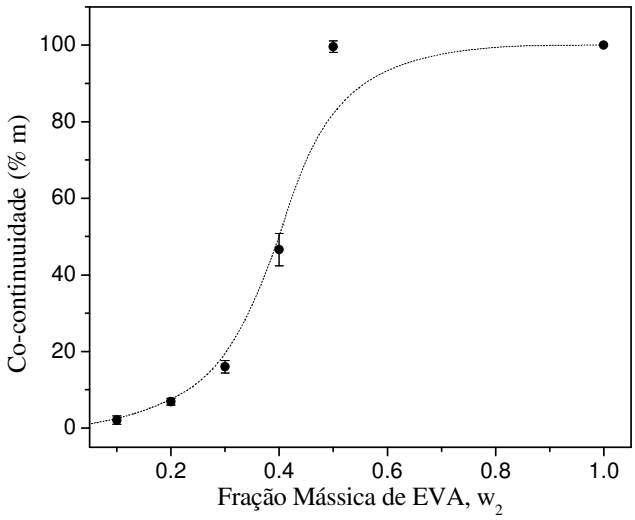

Figura 13: Efeito da composição na morfologia co-contínua da mistura de PA6-12/EVA.

Misturas entre polímeros podem desenvolver miscibilidade parcial em decorrência de interações específicas na interface dos mesmos, resultando em sistemas com baixa diferença de tensão interfacial, como PP/EPDM [18] (0,3 mN/m), PMMA/PC [66] (0,6 mN/m), PA12/EVA [22] (0,63 mN/m) e SEBS/HDPE [67] (1,0 mN/m). Para misturas poliméricas que possuem elevada diferença de tensão interfacial, PS/HDPE [68] (5,6 mN/m) há uma maior tendência de incompatibilidade entre as fases e um sistema com morfologia com duas ou mais fases em nível micrométrico. Os valores de tensão interfacial podem ser calculados a partir da tensão superficial dos seus componentes puros. A tensão interfacial para a mistura foi calculada utilizando o método geométrico. A equação de Owens e Wendt [69], Equação 14, pode ser utilizada pois esta é aplicável a materiais que apresentem baixa e alta variação de energia superficial.

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} - 2\sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p} \qquad \textbf{Equação 14}$$

No qual, os termos sobrescritos *d* e *p* referem à contribuição dispersiva e polar da PA6-12 (1) e EVA (2). A tensão superficial para os polímeros apresenta dependência com a temperatura. As misturas foram processadas utilizando uma temperatura de

200ºC. Assim, para estimar a tensão interfacial da mistura na temperatura empregada, utilizou-se a relação de Guggenheim [70] de acordo com a Equação 15.

$$\gamma = \gamma(0)\left(1-\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{11}{9}} \qquad \textbf{Equação 15}$$

Os valores de tensão superficial para a temperatura de 0K ($\gamma(0)$) e temperatura crítica imaginária (T_c) dos polímeros foram obtidas na literatura [5, 71]. De acordo com a equação acima, a tensão superficial diminui com o aumento da temperatura. Os valores para as contribuições dispersivas e polares podem ser encontrados na literatura para a temperatura de 20ºC [10, 72]. Assumindo que a dependência da temperatura de cada contribuição seguem as mesmas leis que para a tensão superficial então é possível utilizar a relação sugerida por Guggenheim para estimar as contribuições polares e dispersivas para uma mistura de polímeros a 200°C. Dados da literatura são mostrados na Tabela 2, para o cálculo da energia superficial do EVA os valores foram estimados usando uma regra aditiva baseada na proporção em peso de etileno e acetato de vinila do copolímero. Os valores de energia de superfície total dispersiva e componentes polares para a amostra de EVA foi semelhante ao encontrado na literatura [73].

Tabela 2: Dados de tensão superficial para os componentes da mistura a 20°C.

Amostra	Energia Superficial Total, γ ($mN.m^{-1}$)	Energia Superficial Dispersiva, γ^d ($mN.m^{-1}$)	Energia Superficial Polar, γ^p ($mN.m^{-1}$)	$\gamma(0)$ ($mN.m^{-1}$)	Coeficiente de Temperatura $d\gamma/dT$, (mN/m.K)	T_c (K)
PA 6-12	32,3	27,3	5,48	58,9	-0.065	1018,2
EVA	35.5	24.5	0.2	56.6	-0.067	926.1

Os valores de tensão interfacial para o par PA6-12/EVA utilizado neste trabalho utilizando a média geométrica é de 4,62 mN/m. Este resultado sugere que as misturas PA6-12/EVA são termodinamicamente incompatíveis. A fraca aderência entre as fases de polímeros pode resultar, por exemplo, em baixos valores de deformação na ruptura como observado em misturas de PA6/NBR [17]. Hwang e colaboradores [74]

também observaram resultados semelhantes em misturas PA6/H-NBR. Os autores relataram que a fraca adesão interfacial é evidente a partir dos espaços vazios deixados sobre a superfície fraturada, onde havia ocorrido à separação das fases foi evidenciado buracos com superfícies lisas.

A alta tensão interfacial entre os constituintes de uma mistura acabam gerando uma morfologia com partículas dispersas maiores, que resultam em propriedades mecânicas inferiores. A tensão interfacial entre os constituintes pode ser reduzida com o uso de compatibilizantes. Nesterov e Lebedev [59] mostraram que a tensão interfacial também pode ser reduzida pela presença de interações intermoleculares entre os polímeros.

Espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica bastante utilizada para identificar possíveis interações entre os grupamentos presentes em diversos sistemas poliméricos [75, 76]. A poliamida possui em sua estrutura grupos amida que possuem a habilidade de realizar ligações de hidrogênio entre si e com outros polímeros.

Na Figura 14 é ilustrado os espectros de FTIR para as misturas estudadas. As intensidades em 1735 e 1636 cm^{-1} são referentes às deformações da carbonila (C=O) do grupamento acetato do EVA e do grupamento amida (N-H) na poliamida. A intensidade referente ao pico de 3298 cm^{-1} se dá pela ligação de hidrogênio formada através da interação de parte dos grupos N-H da poliamida [76]. Quando os dois polímeros são misturados, as intensidades em 1735 e 1636 cm^{-1} mudam de posição em seus máximos. Essa pequena mudança é em decorrência da formação de novas interações entre a PA6-12 e EVA, os grupos acetato e amida. Esta interação foi evidenciada por Tsebrenko e Pakharenko [75], onde misturas de uma copoliamida com EVA foram produzidas com o objetivo de determinar o tipo de interação entre os grupos N-H e C=O. A natureza das interações específicas entre os polímeros de PA6/66 e EVA também foi observada por Földes e colaboradores [76], onde ocorreu um aumento nas propriedades mecânicas da mistura decorrente da forte interação específica entre os constituintes da mistura.

A presença de interações específicas contribui para estabilização da morfologia de fases. Sendo assim, o sistema PA6-12/EVA não necessita de compatibilizante para estabilizar sua morfologia durante o processo de reticulação dinâmica. Ainda na Figura 14 podemos observar que a reticulação dinâmica não alterou a posição dos máximos em relação ao sistema sem a adição de DCP.

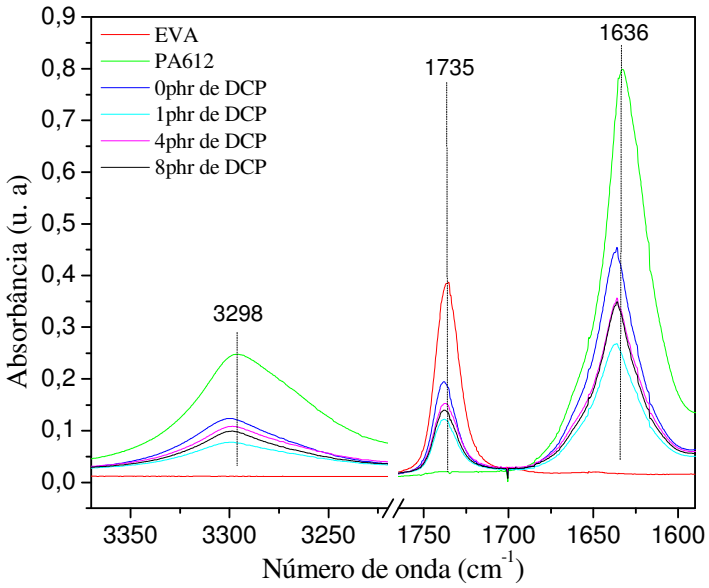

Figura 14: Espectro de infravermelho para a mistura PA6-12/EVA.

Na Figura 15 são mostradas as micrografias de MEV das amostras de PA6-12/EVA 50/50, sem e com diferentes quantidades de DCP (0, 1, 4 e 8 phr) adicionadas a mistura. As amostras de PA6-12/EVA apresentaram padrões de morfologia dependente da adição de DCP. Na Figura 15 (a) é possível observar a formação da morfologia co-contínua, com fases interconectadas para a amostra PA6-12/EVA sem a adição de DCP. A figura 15 (b) mostra a redução da mobilidade da fase EVA no sistema, devido à adição de DCP. A ação das forças mecânicas durante o processamento resultou na fragmentação parcial da fase EVA. Para a amostra com 4 phr de peróxido (Figura 15 (c)) é observado que a poliamida é a fase contínua e a fase EVA está parcialmente fragmentada na amostra analisada, devido a tensão mecânica aplicada pelos rotores do misturador. Para a amostra contendo 8 phr de peróxido (Figura 15 (d)) os fragmentos de EVA são maiores, isto é causado devido ao efeito lubrificante gerado pela maior quantidade de DCP [33, 36]. A ação lubrificante reduz a energia específica de mistura que por sua vez não é tão efetiva na fragmentação.

Os fragmentos gerados dependem das forças mecânicas envolvidas. Em misturadores fechados as taxas deformacionais envolvidas são menores que em sistemas mais intensivos como extrusoras de duplo fuso. Portanto, este sistema se processado em

condições de maior cisalhamento poderia apresentar uma morfologia mais fina de EVA distribuída em uma matriz de poliamida.

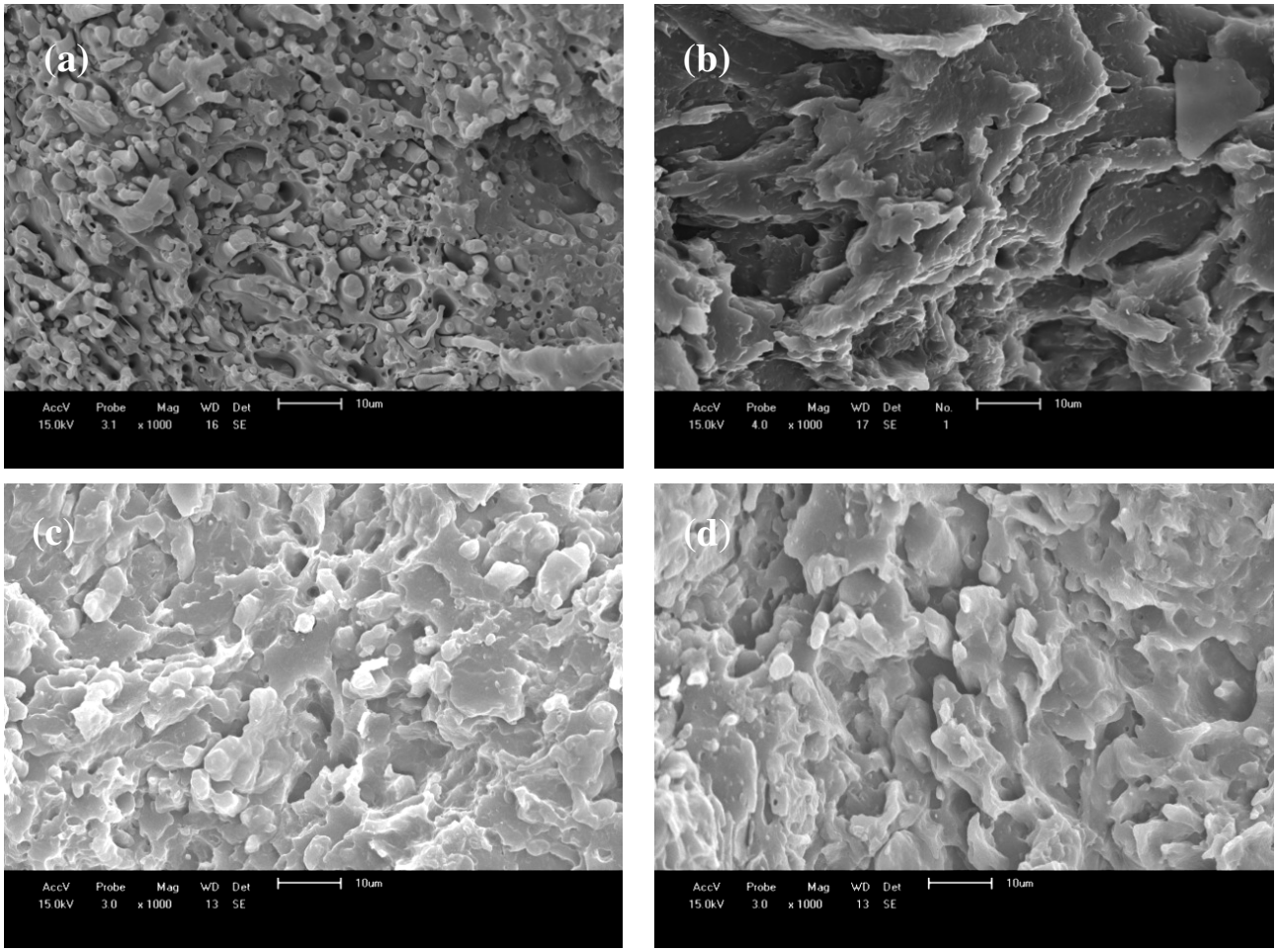

Figura 15: Morfologia de fases da mistura polimérica PA6-12/EVA 50/50: (a) sem adição de DCP, (b) com adição de 1 phr de DCP, (c) com adição de 4 phr de DCP e (d) com adição de 8 phr de DCP.

5.4 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

A análise térmica dinâmico-mecânica é uma técnica na qual permite avaliar a miscibilidade entre os polímeros em suas respectivas misturas, além de determinar as temperaturas de transição vítrea (Tg) com boa precisão. Esta técnica apresenta sensibilidade de aproximadamente três ordens de grandeza superior à técnicas de análise térmica convencional como, por exemplo, DSC, TMA, etc. [77]. Além disso, pode-se obter informações sobre o comportamento viscoelástico (módulo de armazenamento,

módulo de perda e damping (tanδ)) das amostras em função da temperatura, tempo e/ou frequência.

As propriedades dinâmicas como módulo de armazenamentos (E') e tan δ dos componentes puros e das misturas foram avaliadas na temperatura de -150 ºC até 100 ºC. A Figura 16 (a) mostra a variação de E' para os componentes puros e as misturas de PA6-12/EVA sem a adição de peróxido. O módulo de armazenamento do EVA é menor que da PA6-12, devido a maior presença de regiões amorfas presentes no copolímero, em decorrência dos grupamentos vinil acetato (VA) [78]. A mistura entre os polímeros apresentou comportamento intermediário a seus constituintes. O EVA possui módulo de armazenamento de ao menos 10^3 MPa até a temperatura de -25ºC, nessa região é caracterizada a região vítrea, onde basicamente ocorrem movimentos de vibração e algumas transições de cadeias laterais, com comportamento pseudo sólido-elástico. Acima dessa temperatura o módulo reduz para cerca de 30 MPa. A elevada mudança de módulo é devido ao grande aumento de volume que ocorre na estrutura com ocorrência de movimentos de translação e rotação das cadeias. Acima de 25ºC é notado o início do *plateau* elástico, no qual o material comporta-se semelhante a um elastômero reticulado. Para a PA6-12 também é observado às mesmas regiões viscoelásticas, entretanto a mudança para a região do *plateau* ocorre em temperaturas maiores que para o EVA. Para a mistura 50/50 é observado um comportamento intermediário entre os dois constituintes puros.

Na Figura 16 (b) é mostrado o módulo de armazenamento E' para as misturas sem e com a adição de peróxido. As misturas apresentaram comportamento semelhante independente da quantidade de peróxido adicionado ao sistema. Todas as amostras apresentam comportamento na região vítrea semelhante, assim como na região de transição e *plateau* elástico.

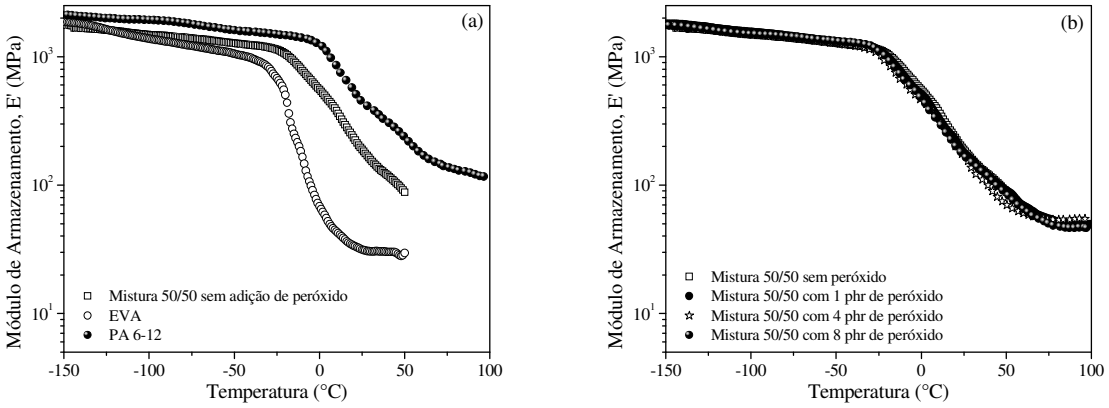

Figura 16: Módulo de Armazenamento E' em função da temperatura (a) para os polímeros puros e mistura 50/50 sem peróxido (b) misturas com e sem peróxido a 1Hz.

As curvas de damping ou Tanδ deslocadas por um fator arbitrário em função da temperatura para as amostras puras e misturas com e sem DCP são ilustradas na Figura 17.

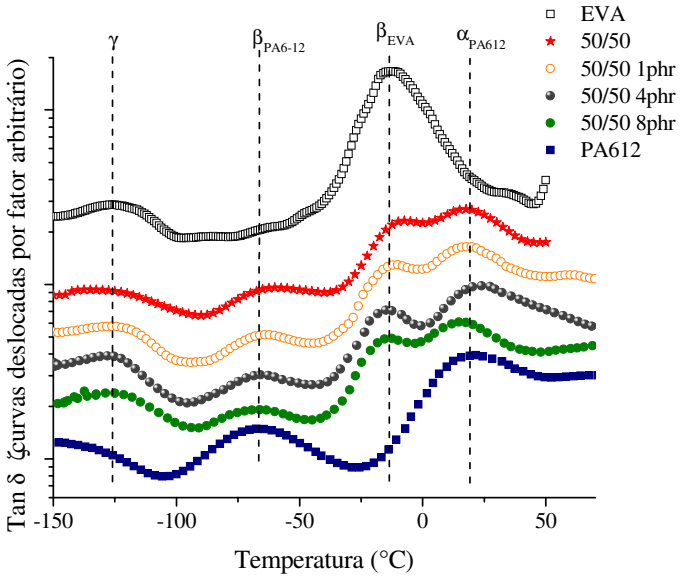

Figura 17: Tan δ em função da temperatura para PA612, EVA e misturas 50/50 com e sem DCP a 1Hz.

Nas poliamidas podemos observar frequentemente a presença de três picos referente as transições primária e secundárias [79]. A poliamida 6-12 apresenta três

picos de relaxação nas temperaturas de 20ºC, -67ºC e -146ºC que são referentes às transições α, β e γ. O pico de relaxação α está relacionado com a ruptura da ligação de hidrogênio entre as cadeias poliméricas (grupos CONH), que faz com que ocorra o movimento do segmento de cadeia na região amorfa do polímero. A essa relaxação é atribuída à temperatura de transição vítrea de PA6-12. O relaxamento β está relacionado com o movimento dos segmentos que envolvem os grupos amida que não possuem ligações de hidrogênio. A faixa de temperaturas utilizadas nas experiências do DMTA é iniciada a -150ºC, sendo muito estreita para descrever adequadamente o relaxamento γ, que é observada para todas as poliamidas em uma faixa de -150ºC a -105°C. O pico γ mostra o movimento de segmentos da cadeia de polímeros contendo cerca de 6-20 átomos da cadeia principal, também conhecido como "movimento de manivela" e é notada em todos os polímeros [22, 80].

O EVA também apresenta um efeito manivela em um pico de Tan δ na temperatura de -126 ºC [81]. A baixa cristalinidade causada pelo grupamento (VA) e o comportamento elastomérico, contribuem para que a transição β do EVA (que está relacionada com o movimento dos grupamentos metileno) seja observada em temperatura mais baixa e com maior intensidade quando comparados com a transição β de outros tipos de polietilenos [7]. A temperatura de transição β é mencionada como a Tg de um polímero, no caso do EVA. Para polímeros como os polietilenos é observada a presença de uma transição α_c que é associada a movimentos da lamela cristalina e não a transição vítrea do polímero [82].

Bondan e colaboradores [22] estudaram a reticulação dinâmica de misturas de PA12/EVA utilizando diferentes proporções entre os polímeros (70/30, 60/40 e 50/50) e quantidade de agente reticulante (1 e 4 phr de DCP). Os mesmos também observaram as transições vítreas dos polímeros puros, mostrando que o sistema é imiscível. O mesmo foi notado Bhattacharyya e colaboradores [83] para a mistura de PA6/EVA e PA6/EVA-g-MA preparada em uma extrusora dupla rosca. Através da análise de DSC foi observada a presença de duas transições vítreas correspondentes aos polímeros puros, mostrando sua imiscibilidade. Para misturas entre os dois polímeros ou a mistura compatibilizada, estes apresentam as transições dos dois constituintes puros, podendo inferir que o sistema é imiscível [84]. A observação das transições vítreas dos constituintes puros não significa que o par PA6-12/EVA não possua compatibilidade em virtude da formação de interações entre os grupos amida e acetato, conforme já

mostrados nos dados de FTIR. A Tabela 3 mostra as temperaturas de transição vítrea, determinado a 1Hz e módulo de armazenamento médio a 23ºC determinado em múltiplas frequências (1, 5, 10, 20 e 50Hz). Para todas as misturas, a transição vítrea relativa à fase PA6-12 foi encontrada entre 16-25ºC, já para o EVA as temperaturas da transição vítrea ficaram entre -13ºC a -7,5ºC. Esta diferença pode estar associada ao tipo de morfologia encontrada no sistema, uma vez que a resposta viscoelástica também é dependente do tipo de morfologia encontrada no sistema.

As misturas de PA6-12/EVA apresentaram redução do módulo de armazenamento médio a 23ºC, estas reduções não seguem uma regra aditiva de mistura em virtude do tipo de morfologia desenvolvida pelo sistema. Para as misturas que foram adicionadas DCP os módulos encontrados foram menores quando comparados com a amostra com 0 phr. O DCP possui predominância a reagir com o EVA, devido a suas características estruturais, entretanto não pode ser descartado que uma parcela acaba não reagindo e portanto pode atuar na degradação da PA6-12. Os valores de Tan δ médio foram obtidos em múltiplas frequências (1, 5, 10, 20 e 50Hz), estes mostram a tendência de um aumento dos valores obtidos de ~44% e ~55% para a amostra com 1phr e 4 phr de DCP. A amostra com 8 phr de DCP apresentou uma redução na Tan δ média para 33% em comparação com o EVA puro. Estes resultados indicam maior reticulação da fase EVA, conforme já determinado através do ensaio de teor de gel. Devido a maior reticulação do sistema, menor é a característica de damping (amortecimento) da mistura [85].

Tabela 3: Transições vítreas, módulo de armazenamento médio (E') e Tan δ média para 23°C.

PA6-12/EVA	DCP (Phr)	$T_{g\alpha PA6-12}$ (ºC)	$T_{g\beta EVA}$ (ºC)	$E'_{23ºC}$ (MPa)	Tan $\delta_{23°C}$
100/0		20	-	518,1	0,13
0/100	0	-	-13,5	32,7	0,09
50/50		16,7	-7,5	229,9	0,13
50/50	1	17,5	-11,1	212,1	0,13
50/50	4	24,4	-13,0	191,9	0,14
50/50	8	16,1	-13,0	200,3	0,12

Uma alternativa para elucidação da miscibilidade em misturas poliméricas é a realização de varreduras no DMTA em diferentes frequências [86]. A Figura 18 ilustra as curvas de DMTA para amostra PA6-12/EVA 50/50 sem DCP em diferentes

frequências. O aumento da frequência resulta em redução do tempo de resposta das amostras, por esta razão é que as transições acabam sendo deslocadas para temperaturas mais elevadas. Todas as amostras apresentaram comportamento similar no que diz respeito ao efeito da frequência, ou seja, de deslocamento de transições para temperaturas superiores.

A energia de ativação relacionada à mobilidade molecular e sua influência em relação as misturas, foi determinada a partir dos resultados das curvas de Tan δ em diferentes frequências. Levando em consideração que a transição delimita os fenômenos de mobilidade molecular relacionado à rotação e translação. Os picos de Tan δ podem ser relacionadas através de uma relação de Arrhenius, e dessa maneira determinada a energia de ativação para mobilidade molecular, através da equação 16 [86]:

$$\ln f = \ln C - \frac{E_a}{RT} \qquad \textbf{Equação 16}$$

Onde f é a frequência, C é uma constante, E_a é a energia de ativação de mobilidade, R representa a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta relacionada a transição (pico).

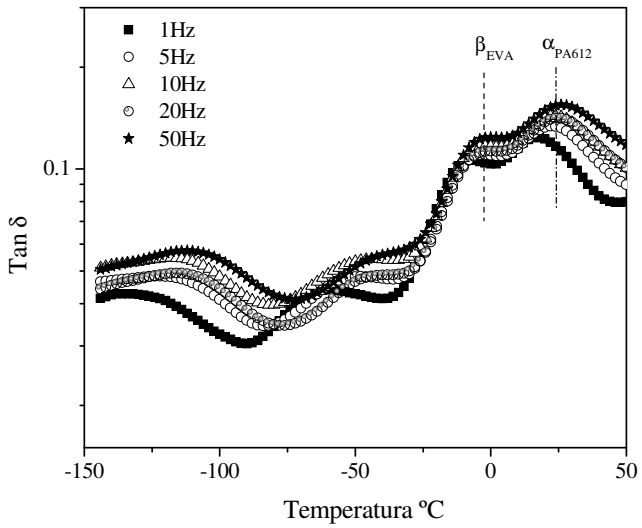

Figura 18: Tan δ em função da temperatura para amostra PA6-12/EVA 50/50.

A Tabela 4 mostra os resultados calculados a partir da Equação 16. Os coeficientes de correlação encontrados ficaram acima de 0,995, conforme os gráficos mostrados no Anexo II. Para a mistura de PA6-12/EVA sem adição de peróxido é observado uma energia de ativação maior para o pico referente à PA6-12. Para o pico referente ao EVA nota-se uma redução da energia de ativação,. Esse resultado pode ser relacionado com a morfologia co-contínua desenvolvida pelo sistema. Quando é adicionado peróxido ao sistema, uma nova morfologia com a fase EVA parcialmente fragmentada é observada, com isso menores valores de energia de ativação são obtidos devido a redução de cristalinidade na fase EVA e formação de uma fase com morfologia mais grosseira [87]. Maiores valores de energia foram obtidos para a mistura contendo 4 phr de peróxido. A adição de maiores quantidades de DCP reduziu a componente viscosa principalmente na região de transição β, devido à formação de novas ligações C-C, e aumentou o comportamento pseudo-sólido elástico do EVA [22]. Dessa maneira, quando a reticulação ocorre de modo efetivo, há necessidade de maior quantidade de energia para mobilidade. Estes dados podem ser corroborados nas análises de teor de gel, que mostra que a amostra com 4phr apresenta maior fração gelificada. Para a mistura contendo 8 phr de peróxido menores valores de energia de ativação foram obtidos devido a menor cristalinidade e possível degradação do sistema em função do excesso de DCP adicionado a mistura.

Tabela 4: Energias de ativação de mobilidade molecular para os polímeros puros e para as misturas de PA612/EVA.

	$E_{a\ PA\ 612}$ (kJ.mol^{-1})	$E_{a\ EVA}$ (kJ.mol^{-1})
PA 612	321,1	-
EVA	-	428,5
50/50	346,6	319,9
1 phr	294,5	315,5
4 phr	366,6	570,5
8 phr	349,8	251,5

5.5 Espalhamento de Raio-X em Baixo Ângulo (SAXS) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os experimentos de SAXS tratarão somente das amostras PA6-12/EVA com composição de 50/50 em massa. A Figura 19 mostra as curvas de intensidade espalhada em função do vetor de espalhamento para as amostras de PA6-12, EVA e suas misturas com e sem DCP a 200°C. Para determinação do tamanho da região interfacial, como comentado anteriormente os experimentos de SAXS foram realizados em condições que as duas amostras encontravam-se sem ordem a longo alcance. O estudo de SAXS para polímeros amorfos se difere um pouco dos polímeros semicristalinos. Nos polímeros amorfos a curva de intensidade de espalhamento ($I(q)$) em função do módulo do vetor de espalhamento (q) se assemelha ao comportamento encontrado para sólidos vítreos e líquidos sem ordenamento a longo alcance [88, 89]. No geral há duas maneiras de interpretar a curva de espalhamento para polímeros amorfos: uma que é baseada na densidade de flutuações de aglomerados ou estruturas presentes na amostra. A outra maneira determina a estrutura de uma cadeia individual comparada com as demais, porém, essa requer uma série de preparações para obter contraste da cadeia em relação às demais na macromolécula.

As amostras estudadas apresentaram perfis similares nas curvas de $I(q)$ *vs* q, com um rápido decaimento dos valores de $I(q)$ próximos a um, e aumento de intensidade em menores q, devido ao espalhamento causado pela flutuação de densidade eletrônica. Para amostra de PA6-12 é observado uma translação para as demais amostras e está relacionada com a contribuição eletrônica que o nitrogênio dá ao espalhamento líquido da amostra. Através do procedimento utilizado na literatura [47] foi determinada a intensidade de *background*, para posterior determinações dos desvios da lei de Porod, considerando um perfil de transição de fases sigmoidal. Assim, foi determinado o tamanho da interface entre a PA6-12 e o EVA utilizando diferentes quantidades de DCP.

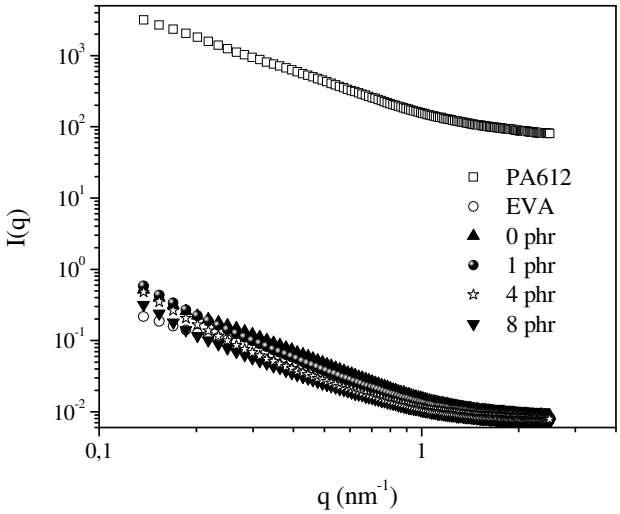

Figura 19: I(q) *vs.* q para PA6-12, EVA e misturas variando a concentração de peróxido a 200° C.

Em um material com fronteira de fases difusas a intensidade espalhada pode ser determinada conforme a Equação 17 [48, 90-92].

$$I(q) = I_{id}(q)e^{-\sigma^2 q^2} \qquad \textbf{Equação 17}$$

Onde σ representa o desvio padrão da função de suavização Gaussiana. Considerando um perfil de densidade eletrônica sigmoidal [93], t a espessura interfacial, que pode ser obtida a partir da Equação 18 [48, 94].

$$t = \sqrt{2\pi\sigma} \qquad \textbf{Equação 18}$$

Na Figura 20 são ilustradas as curvas de I(q) *vs.* q após a correção de background segundo o método de Vonk [47, 95] para as misturas de PA6-12/EVA com e sem DCP a 200°C. Os pontos representam os dados experimentais e as linhas o modelo de Porod. Os ajustes experimentais dos dados resultaram em coeficientes de determinação maiores que 0,99.

Os dados experimentais de SAXS (Figura 20) mostram uma variação de $I \sim q^{-4,3}$ para amostra sem DCP e $I \sim q^{-5,2}$ para 8 phr de DCP. As demais amostras apresentam valores intermediários. Para o comportamento de um material ideal o valor de $I \sim q^{-4}$

deve ser descrito pela lei de Porod. Desvios negativos da lei de Porod ($I \sim q^{-\alpha}$, com $\alpha > 4$) têm sido observados em misturas de polímero compatibilizadas [92, 96]. A adição de um copolímero na compatibilização das fases resulta no aumento da espessura interfacial do sistema [92]. Para sistemas onde há desvios positivos da lei de Porod com sistemas exibindo fractais de superfícies ($3 < \alpha < 4$) [97].

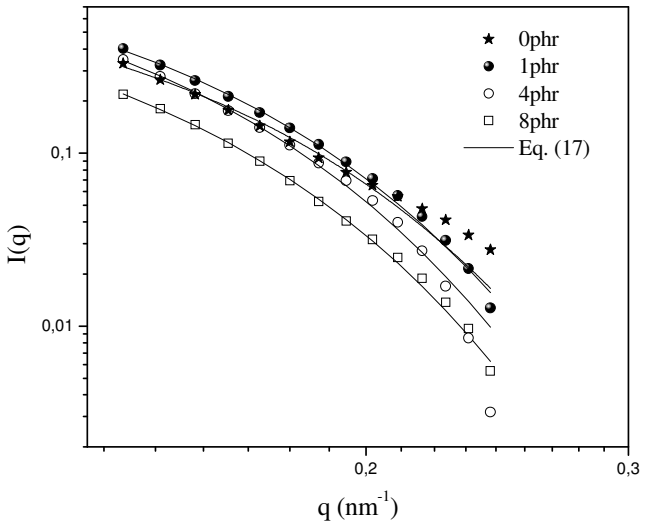

Figura 20: I(q) *vs.* q após subtração de background para misturas variando a concentração de peróxido a 200°C.

Conforma já mostrado, a PA6-12 possui interações com o EVA, sendo assim, este sistema apesar de não compatibilizado possui comportamento similar a misturas a qual foi adicionado compatibilizante. Na Figura 21 são mostrados os resultados do tamanho da espessura interfacial. Para a mistura entre a PA6-12/EVA a espessura interfacial mudou de 7,3nm para amostra com 0 phr de DCP para 7,7nm para amostra com 8phr. Contudo é possível inferir que o tamanho da região interfacial muda pouco com a adição de DCP. Este sistema de mistura polimérica, mesmo apresentando interações, ainda assim é de natureza imiscível, pois apresenta regiões bem definidas de contornos de fases. Pelo fato de haver um pequeno aumento nos valores de $I \sim q^{\alpha}$ à medida que é adicionado DCP, acredita-se que parte do DCP acabe gerando macroradicais na região interfacial (PA6-12 e EVA), e, portanto resulte em pequeno aumento na espessura interfacial, uma vez menores valores de α refletem uma maior magnitude do que o desvio negativo da lei de Porod.

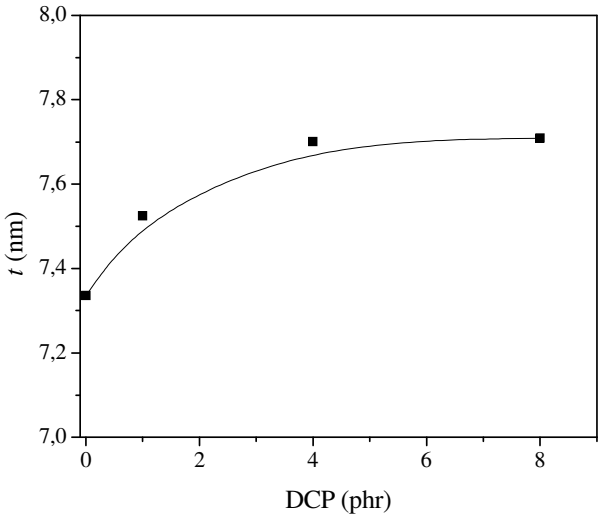

Figura 21: Espessura interfacial para a mistura PA6-12/EVA *vs.* a quantidade de DCP.

Na Figura 22, no vetor de espalhamento em função da temperatura para amostra PA6-12/EVA 50/50 sem DCP, conforme comentado anteriormente, a 200°C a PA6-12 comporta-se como um líquido. À medida que a amostra é resfriada observa-se a formação de um pico referente a uma estrutura organizada. Conforme a temperatura vai reduzindo, este máximo muda de posição. Esta mudança de posição está relacionada com o crescimento da estrutura lamelar da PA6-12. Nas curvas das misturas também é observado um máximo relacionado à organização da fase etilênica do EVA [62]. As curvas para as demais amostras são apresentadas no Anexo III.

Utilizando a relação de Bragg é possível estimar o período longo lamelar (L_p), conforme a Equação 19. O período longo lamelar, esta associado à formação de estruturas de longo alcance de ordenamento em polímeros. Este determinação leva em consideração o uso do valor do vetor de espalhamento no pico ($q_{máx}$) [89].

$$L_p = \frac{2\pi}{q_{máx}} \qquad \textbf{Equação 19}$$

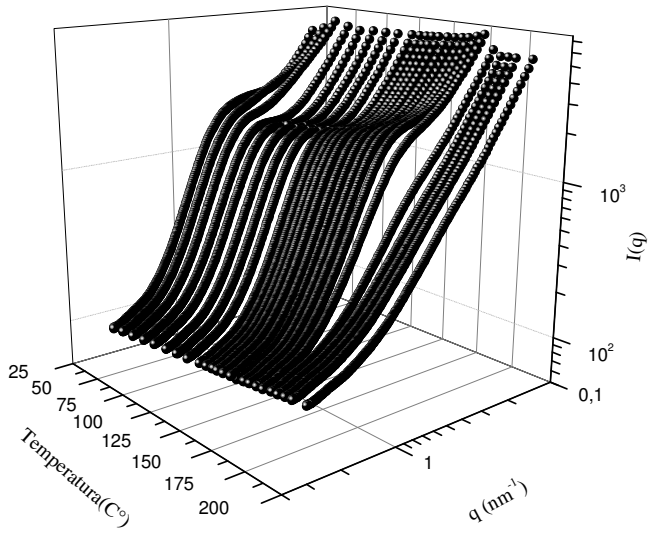

Figura 22: Cristalização da PA6-12/EVA 50/50 sem DCP.

Os resultados do período longo lamelar em função da temperatura para o máximo associado à fase PA6-12 são ilustrados na Figura 23. Todas as amostras iniciam a formação da estrutura lamelar em aproximadamente 160ºC. Quando é realizada a comparação entre as misturas e nota-se que para a PA6-12 pura o tamanho do período longo é menor em todas as faixas de temperatura. Quando pares de polímeros são misturados pode haver interações entre regiões amorfas. Dessa maneira, o tamanho da estrutura lamelar pode mudar em função da quantidade dos constituintes e tipo de processamento empregado sem que seja observadas mudanças nas temperaturas de fusão dos constituintes, conforme observado para misturas de HDPE/EVA [98]. Para mistura de PA6-12/EVA com 4 phr de DCP foi notado a formação de estruturas lamelares em 165ºC, isto pode estar associado a interface presente e minimização de energia livre para o processo de solidificação.

Bhattacharyya e colaboradores [62] utilizando uma extrusora dupla rosca na mistura entre PA6/EVA compatibilizada com anidrido maleico (MA), observaram um aumento no período longo da mistura para valores com até 30% de EVA, comparado com a PA6 pura. A adição de EVA ocasiona a redução dos valores da lamela cristalina e consequentemente aumento da lamela amorfa. Os mesmos observaram que nas misturas compatibilizadas foi observada uma pequena redução no valor do período longo das amostras devido à reação na interface dos polímeros entre o grupo amida da PA6 e o

grupo anidrido do MA. Para TPVs formados a partir de decomposição de fases de uma mistura de polímeros miscíveis o aumento da região amorfa também é observado [28].

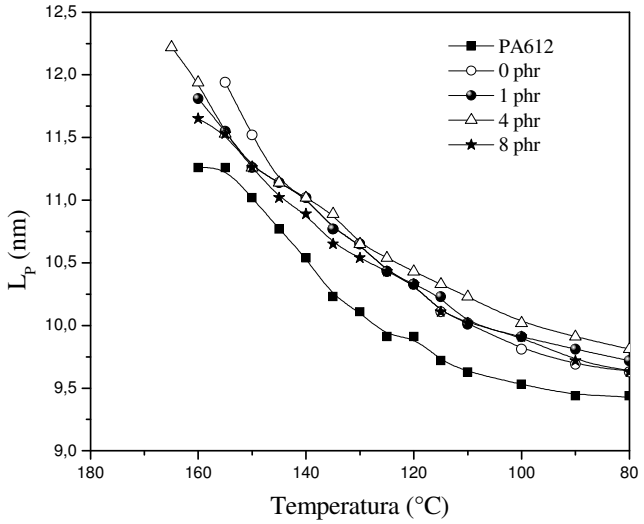

Figura 23: Período longo lamelar da PA6-12, misturas de PA6-12 /EVA com e sem DCP.

A Figura 24 (a) mostra os termogramas de DSC relativos à segunda fusão das amostras PA6-12/EVA, já na Figura 24 (b) são ilustrados os termogramas relativos a cristalização. Para o EVA é observado uma temperatura de fusão em aproximadamente 72ºC. Em todas as misturas de PA6-12/EVA foi observada a fusão da fase EVA em uma faixa de temperatura semelhante ao EVA puro. Para a PA6-12 pura a temperatura de fusão ocorreu em aproximadamente 200ºC, esta transição também foi observada em todas as misturas independe da quantidade de DCP. A Tabela 5 mostra os valores de temperatura de fusão (T_m) da PA6-12, entalpia de fusão (ΔH_f), índice de cristalinidade (X_c), temperatura de cristalização (T_c) e entalpia de cristalização (ΔH_c).

Ramesh [99], estudou o processo de fusão e cristalização para a poliamida 6-10 e 6-12 através da técnica de difração de raios-X. Durante o processo de cristalização a partir do fundido há formação de uma estrutura triclinica (fase α). Entretanto, o nylon 6-12 também pode apresentar uma estrutura hexagonal fase (γ), similar a poliamida 6,6 quando estes são cristalizados a uma temperatura de 190°C ou temperaturas menores. Jones e colaboradores [100], cristalizaram diversos tipos de poliamidas em 1,4 butanodiol e também observaram a existência de uma fase hexagonal juntamente com

uma fase triclínica na temperatura ambiente. Devido à presença destas fases os termogramas de DSC na Fig. 6(a) apresentam um pico largo de fusão.

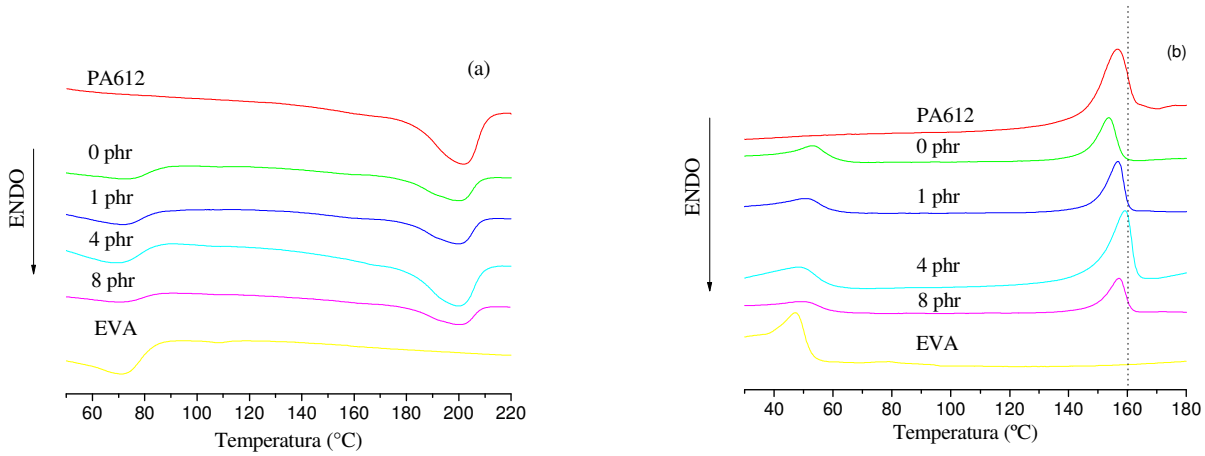

Figura 24: Termogramas de DSC a 10ºC min^{-1}: a) segunda fusão e b) cristalização.

Para o EVA é observado uma temperatura de cristalização em aproximadamente 47ºC. Em todas as misturas de PA6-12/EVA a temperatura de cristalização manteve-se a mesma. A cristalinidade do EVA é influenciada pela quantidade de acetato no copolímero de EVA, o aumento da quantidade de acetato de vinila, resulta em redução da temperatura de fusão, cristalinidade, assim como a estereoregularidade dos segmentos etilênicos do copolímero [101].

Para a PA6-12 pura a temperatura de cristalização ocorreu em aproximadamente 156ºC; esta transição também foi observada em todas as misturas independe da quantidade de DCP. Entretanto, assim como na curva de período longo lamelar, na amostra com 4 phr, esta transição exotérmica inicia em temperaturas mais elevada (~165ºC).

Tabela 5: Dados de fusão e cristalização para a PA6-12 e suas misturas com e sem DCP.

Amostra	ΔH_m	T_m (°C)	X_c (%)	T_c (°C)	ΔH_c
PA6-12	43,3	201,3	22	156,5	35,2
50/50	24,8	200,2	25	154,2	22,4
50/50 1phr	22,2	199,8	23	156,8	19,5
50/50 4phr	22,3	201,2	23	158,4	24,1
50/50 8phr	22,8	199,9	23	157,6	19,4

A adição de EVA e DCP resultou em valores de índice de cristalinidade semelhante (~22-23%). Em misturas entre polímero/polímero ou polímero/elastômero, a cristalização ocorre de forma mais complexa e depende da natureza e compatibilidade dos componentes. Composição, condições de processamento, condições de cristalização, viscosidade, tensão interfacial, natureza da dispersão, tendência de separação de fases e outros fatores influenciam o comportamento de cristalização da mistura [102]. Balamurugan e Maiti [103] estudaram a cinética de cristalização de misturas de poliamida 6 e copolímero de etileno-*co*-acrilato de butila (EBA). A inclusão de partículas elastoméricas de EBA pode dificultar ligeiramente o movimento das cadeias moleculares da PA6 ou alterar ligeiramente a extensão do crescimento dos cristais de PA6, durante a cristalização. A adição de EVA na PA6-12 também resulta em ligeiro alargamento da extensão do crescimento cristalino da PA6-12.

Para polímeros, quando a plastificação ocorre há redução da cristalinidade e taxa de cristalização [104, 105]. Para uma mistura de polímeros entre um componente semicristalino e amorfo que possui miscibilidade entre as fases amorfas, há alteração de temperaturas de fusão e cristalização e redução de cristalinidade [106]. Para que ocorra a organização da estrutura lamelar é necessária uma aproximação de cadeias, e de certo modo uma rejeição do componente não cristalizável para a região interesferulítica e amorfa [86].

O período longo lamelar é formado por uma porção amorfa mais cristalina, como não há praticamente alteração no índice de cristalinidade, é possível inferir que parte da fração amorfa do EVA esta originando o aumento da região amorfa da PA612 em virtude das interações secundárias entre os grupos acetato e amida, conforme já elucidado nesse trabalho. A Figura 25 ilustra uma representação esquemática da morfologia do sistema PA6-12/EVA.

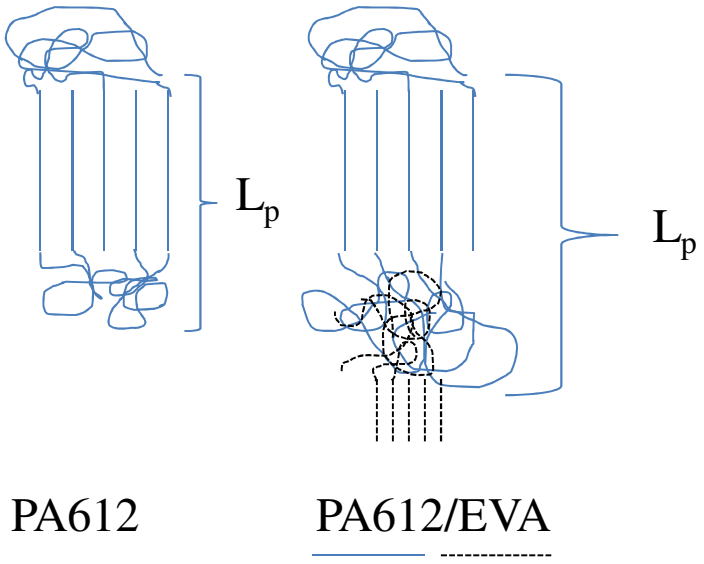

Figura 25: Representação esquemática do sistema PA6-12/EVA (PA6-12 linha contínua e EVA linha tracejada).

5.6 Propriedades Mecânicas

Na Figura 26 são apresentados às curvas de tensão em função da deformação para as amostras medianas dos polímeros puros e misturas com e sem a adição de DCP. A PA6-12 apresenta um perfil de curva típico para poliamidas [80] com um ponto de escoamento definido e aumento de tensão na região plástica causado pela orientação molecular. A curva de tensão *vs.* deformação para o EVA não apresenta ponto de escoamento bem definido, sendo esta uma curva típica de elastômeros termoplásticos [3]. As curvas de tensão em função da deformação das misturas possuem comportamento intermediário aos componentes puros. A adição de maiores quantidades de DCP resultou na redução dos valores de tensão e deformação na ruptura, conforme pode ser visto nos dados da Tabela 6.

Em relação à dureza, foi notado um pequeno aumento com a adição de DCP, isto está relacionado à formação de ligações cruzadas que enrijecem o material superficialmente. O excesso de ligações cruzadas muitas vezes deteriora as propriedades mecânicas. As propriedades mecânicas de misturas poliméricas são fortemente afetadas pela morfologia de fases e propriedades interfaciais. O comportamento mecânico de misturas poliméricas é um fenômeno complexo, uma vez que parâmetros reológicos como viscosidade e razão de viscoelasticidade durante a formação da morfologia tem uma influência muito forte nessas propriedades [82].

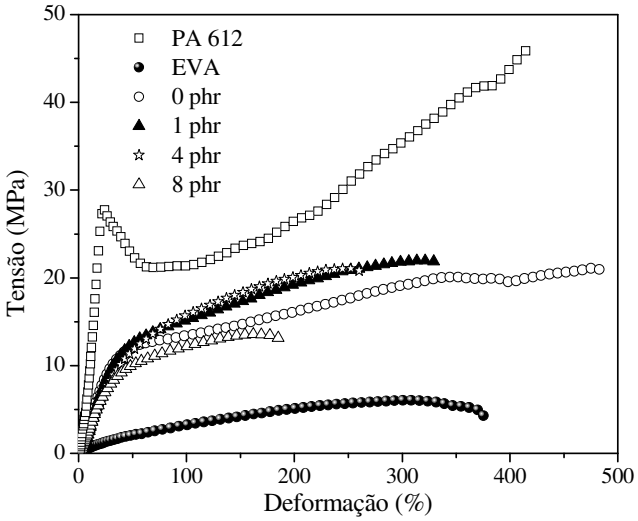

Figura 26: Curvas de tensão *vs.* deformação para amostras medianas.

Tabela 6: Propriedades mecânicas dos polímeros puros e das amostras com e sem DCP.

Amostra	Tensão na Ruptura (MPa)	Deformação na Ruptura (%)	Dureza (Shore D)
PA 612	43,7 ± 6,6	424,0 ± 50,4	59,4 ± 0,5
50/50	18,1 ± 3,4	484,7 ± 159,1	41,6 ± 0,5
50/50 1 phr	21,8 ± 2,7	321,1 ± 71,7	47,0 ± 1,0
50/50 4 phr	15,0 ± 0,9	271,2 ± 20,9	46,6 ± 0,5
50/50 8 phr	11,6 ± 1,1	196,5 ± 40,5	47,2 ± 0,8
EVA	4,5 ± 0,3	375,6 ± 162,0	28,4 ± 0,5

Em misturas poliméricas com composição de fase dispersa é comum observar um efeito sinérgico nas propriedades mecânicas. Entretanto, para composições com 50/50, ou seja, em região de fases interconectadas (co-contínua) é notado um desvio negativo de uma regra aditiva [82]. Para misturas com elevada tensão interfacial como PE/PS esse desvio negativo é notado nessa faixa de composição [107, 108]. Para mistura com certo grau de compatibilidade, o comportamento mecânico é influenciado pela composição. Elevados níveis de compatibilidade podem resultar em desvios sinérgicos de uma regra aditiva.

Farker e colaboradores observaram desvios negativos para misturas de PE/EVA com composição 50/50. Nota-se que misturas com morfologia de fases co-

contínuas apresentam comportamento *iso-strain* enquanto que mistura com morfologia de fases dispersa tem comportamento mais próximo ao *iso-stress* em experimentos de tensão-deformação. Para estas situações o comportamento mecânico é fortemente dependente para as propriedades da interface [82].

Para TPVs é esperado que a reticulação/vulcanização dinâmica resulte em aumento de propriedades mecânicas em virtude da inversão de fases e redução do tamanho da fase elastomérica [8]. No entanto, quando a fragmentação não se dá por completo pode haver redução nas propriedades mecânicas, conforme observado nas micrografias de MEV apresentadas nesse trabalho. A fragmentação parcial ocorre devido à baixa tensão de cisalhamento atingida durante o processamento.

Na Figura 27 são apresentadas as curvas de fluência para as amostras puras das misturas 50/50 com e sem adição de DCP. Como pode ser observado uma vez que a força inicial é aplicada, o corpo deforma-se pouco, mas a mobilidade iniciada pela compressão permite uma relaxação das moléculas. No momento quando a força é retirada (em 30 min de análise), a deformação inicial é recuperada, mas a relaxação resultante da memória do material se mantém. Durante o período de recuperação a amostra aumenta suas dimensões e recupera parte de seu tamanho. A mistura 50/50 sem a adição de peróxido apresentou maior recuperação comparada com as demais amostras. Esse comportamento é devido à presença do EVA não reticulado que confere maior comportamento elastomérico à mistura. Resultados semelhantes foram observados por Soares e colaboradores [109], onde nanocompósitos contendo borracha nitrílica (NBR) e argila montmorolonita foram processadas em um misturador interno com a adição de DCP/BMI, e mostraram que a adição de argila diminuiu o comportamento de creep da borracha nitrílica.

Para as amostras com adição de DCP foi observado redução no percentual de recuperação conforme visto na Tabela 7. O uso de DCP como agente de reticulação promove ligações cruzadas na fase EVA aumentando a viscosidade da mesma. Para a amostra com 4 phr de DCP foi observada a maior recuperação das amostras com a presença de DCP, chegando a um percentual de recuperação de 3,4%, devido a maior reticulação, conforme demonstrado no ensaio de teor de gel. Nas amostras em que foram adicionados 1 e 8 phr de DCP menores valores de recuperação foram encontrados.

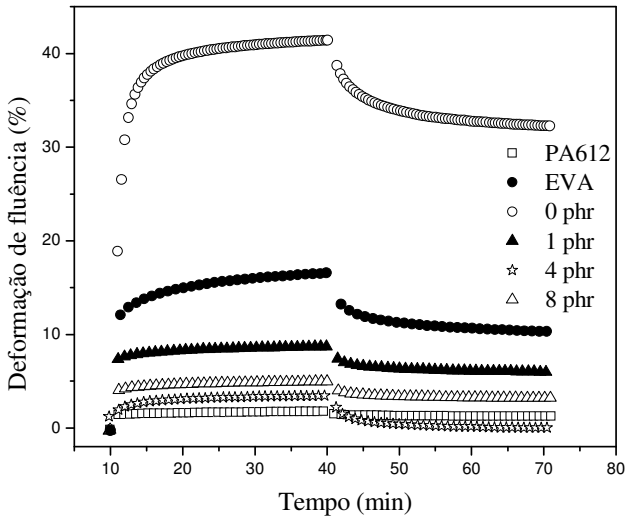

Figura 27: Fluência para os polímeros puros e suas misturas com e sem DCP.

Na amostra de PA6-12 foi observada baixa recuperação em fluência devido ao baixo valor da componente amorfa encontrada em polímeros semicristalinos. Gomes e colaboradores [110] estudaram misturas entre PA6 e borracha nitrílica (NBR) com uso de aditivos e agentes compatibilizantes em um misturador interno para melhorar o processamento da mistura e propriedades finais e também observaram baixa recuperação na PA6. O fenômeno de relaxação além de ser influenciado pela cristalinidade também sofre influência das ligações secundárias presentes no polímero [111]. A amostra de EVA apresenta maiores valores de fluência em razão desta ter sido ensaiada na temperatura de 50°C em virtude da temperatura do ensaio ser próxima a sua temperatura de fusão, conforme visto nos termogramas de DSC.

Nos polímeros puros, menores valores de deformação permanente foram obtidos para a PA6-12 devido à elevada cristalinidade da amostra. Para o EVA maiores valores tanto de deformação como de recuperação são observados em virtude do caráter elastomérico da amostra decorrente da presença de grupamentos VA .

A mistura sem adição de peróxido apresentou maior valor de deformação permanente e recuperação elástica do que as demais misturas. Esse valor tão elevado ocorre devido à ausência de ligações cruzadas na fase EVA e a grande mobilidade das cadeias de EVA na temperatura de 70°C (fusão). Nas demais misturas com adição de DCP menores valores de deformação e recuperação foi observada devido à presença de regiões reticuladas diminuindo a mobilidade molecular conforme obtido também nos

ensaios de DMTA. Na amostra com 4 phr de DCP observa-se uma deformação permanente de apenas 0,01% devido ao alto grau de reticulação mencionado anteriormente que restringe o movimento molecular; devido a rede reticulada é observado maior recuperação elástica da amostra comparada com as amostras que apresentam DCP.

Tabela 7: Recuperação elástica e deformação permanente dos polímeros puros e das amostras com e sem DCP.

Amostra	Deformação Permanente (%)	Recuperação Elástica (%)	Deformação Permanente Máxima (%)
PA612	1,29	0,48	1,68
50/50	32,23	9,20	41,41
50/ 50 1 phr	6,02	2,50	8,62
50/50 4 phr	0,01	3,40	3,5
50/50 8 phr	3,21	1,75	4,73
EVA	10,32	6,20	16,63

Contudo, em sistemas como o mostrado nesse trabalho, a morfologia de fases dos TPVs gerou partículas grandes. Sendo assim, a redução na recuperação elástica está associada ao aumento da região termoplástica ao redor da fase elastomérica, necessitando de maiores forças para o processo de flambagem [42].

6. CONCLUSÕES

Nesse trabalho a reticulação dinâmica de misturas de PA6-12/EVA com peróxido de dicumila foi feita em misturador fechado. A processabilidade do sistema, morfologia, propriedades térmicas e propriedades mecânicas foram avaliadas.

A adição de DCP resultou no aumento do torque das misturas em virtude da formação de ligações cruzadas, que foi constatado pelo ensaio de teor de gel. A adição de maiores quantidades de DCP resultou na maior formação de estruturas gelificadas, passando de 2,6% para amostra com 1phr de DCP e 17% na amostra com 4 phr de DCP. Na amostra contendo 8 phr o teor de gel observado foi de 10,5% devido ao excesso de DCP no sistema.

A mistura de PA6-12/EVA é imiscível e apresenta alta tensão interfacial de 4,62 mN/m, com contornos de fases bem definidos e espessura interfacial variando de 7,3 a 7,7 nm. Misturas contendo 30% de EVA possuem 16% de grau de co-continuidade, já a mistura 50/50 possui grau de conectividade de ~99%.

No DMTA as misturas apresentaram comportamento pseudo-sólido elástico independente da quantidade de peróxido adicionado ao sistema. Todas as amostras apresentam comportamento na região vítrea semelhante, assim como na região de transição e *plateau* elástico. Nos experimentos de DMTA também foi observada a presença de duas transições vítreas correspondentes aos polímeros puros, mostrando a imiscibilidade do sistema.

A energia de ativação relativa à mobilidade molecular das misturas foi determinada. Para o pico referente ao EVA nota-se a redução da energia de ativação, devido à morfologia co-contínua desenvolvida pelo sistema. Quando é adicionado peróxido ao sistema, uma nova morfologia é formada, com a fase EVA parcialmente fragmentada é observada, com isso menores valores de energia de ativação são obtidos em decorrência da menor cristalinidade na fase EVA. Maiores valores de energia foram obtidos para a mistura contendo 4 phr de peróxido. A adição de maiores quantidades de DCP reduziu a componente viscosa, devido à formação de novas ligações C-C, aumentando o comportamento pseudo-sólido elástico do EVA.

A cristalinidade das amostras mostraram valores semelhantes (~22-23%). Para a PA6-12 pura a temperatura de cristalização ocorreu em aproximadamente 156ºC, esta transição também foi observada em todas as misturas independe da quantidade de DCP.

Para mistura de PA6-12/EVA com 4 phr de DCP foi notado a formação de estruturas lamelares em 165ºC.

O período longo lamelar esta associado a uma porção amorfa mais cristalina, como não há praticamente alteração no índice de cristalinidade, é possível inferir que parte da fração amorfa do EVA esta originando um aumento da região amorfa da PA612, em virtude das interações secundárias entre os grupos acetato e amida.

As curvas de tensão em função da deformação das misturas possuem comportamento intermediário dos componentes puros. A adição de maiores quantidades de DCP resultou na redução dos valores de tensão e deformação na ruptura. Em relação à dureza, foi notado um pequeno aumento com a adição de DCP, isto esta relacionado à formação de ligações cruzadas que enrijece o material superficialmente.

A mistura 50/50 sem a adição de peróxido apresentou maior recuperação elástica em comparação com as demais amostras devido à presença de EVA não reticulado que confere maior elasticidade à mistura. O uso de DCP como agente reticulante promove ligações cruzadas na fase EVA aumentando a viscosidade da mesma. Para a amostra 50/50 com 4 phr de DCP foi observada a maior recuperação elástica das amostras com presença de DCP, chegando a um percentual de recuperação de 3,4%, decorrente do maior número de regiões gelificadas. Na amostra de PA6-12 foi observada baixa recuperação de fluência devido à baixa componente amorfa encontrada em polímeros semicristalinos.

A mistura 50/50 sem adição de peróxido apresentou maior valor de deformação permanente e recuperação elástica comparado com as demais misturas. Esse resultado ocorre devido à ausência de ligações cruzadas na fase EVA e a grande mobilidade das cadeias de EVA na temperatura de 70°C devido a sua fusão. Na amostra com 4 phr de DCP observa-se uma deformação permanente de apenas 0,01% devido ao alto grau de reticulação mencionado anteriormente que restringe o movimento molecular.

A reticulação dinâmica do sistema PA6-12/EVA pode ser obtida em misturador fechado, entretanto, uma fase com fragmentação parcial é obtida, devido à natureza das forças mecânicas envolvidas. Contudo, a formação de uma fase fragmentada de forma grosseira não é capaz de contribuir eficazmente para o aumento de propriedades mecânicas, assim como melhoria na recuperação elástica.

O sistema polimérico PA6-12/EVA pode ser utilizado na obtenção de TPVs, entretanto há necessidade de otimizar a morfologia de fases de modo a obter a fase EVA dispersa em finas partículas na matriz de poliamida. Para atingir tal morfologia é

necessário a utilização de outras composições, bem como o uso de misturadores mais intensivos.

7. REFERÊNCIAS

1. Legge, N.R., G. Holden, and H.E. Schroeder, *Thermoplastic elastomers: a comprehensive review*. 1987: Hanser Publishers.
2. De, S.K. and J.R. White, *Rubber Technologist's Handbook*. 2001: Rapra Technology Limited.
3. Drobny, J.G., *Handbook of Thermoplastic Elastomers*. 2007, Nova York.
4. Antunes, C.F., A.V. Machado, and M. van Duin, *Morphology development and phase inversion during dynamic vulcanisation of EPDM/PP blends.* European Polymer Journal, 2011. **47**(7): p. 1447-1459.
5. Mani, S., et al., *Morphology Development in Novel Composition of Thermoplastic Vulcanizates Based on PA12/PDMS Reactive Blends.* Macromolecular Materials and Engineering, 2011. **296**(10): p. 909-920.
6. Mark, J.E., B. Erman, and F.R. Eirich, *Science and Technology of Rubber*. 2005: Elsevier Academic Press.
7. l'Abee, R.M.A., *Thermoplastic vulcanizates: The rubber particle size to control the properties-processing balance*, in *Department of Chemical Engineering and Chemistry*. 2009, Eindhoven University of Technology: Eindhoven.
8. Abdou-Sabet, S. and S. Datta, *Thermoplastic Vulcanizates*, in *Polymer Blends: Performance*, D.R. Paul and C.B. Bucknall, Editors. 2000, John Wiley and Sons: New York. p. 517–555.
9. Mobil, C.E. 2013; Available from: http://www.exxonmobilchemical.com/Chem-English/productsservices/specialty-elastomers-applications.aspx.
10. Brandrup, J., E.H. Immergut, and E.A. Grulke, *Polymer Handbook*. 1999: Wiley.
11. Olabisi, O., L.M. Robeson, and M.T. Shaw, *Polymer - Polymer Miscibility*. 1979: Academic Press.
12. Arrighi, V. and J.M.G. Cowie, *Miscibility*, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. 2002, John Wiley & Sons, Inc.
13. Veenstra, H., J. Van Dam, and A. Posthuma de Boer, *On the coarsening of co-continuous morphologies in polymer blends: effect of interfacial tension, viscosity and physical cross-links.* Polymer, 2000. **41**(8): p. 3037-3045.

14. Everaert, V., L. Aerts, and G. Groeninckx, *Phase morphology development in immiscible PP/(PS/PPE) blends influence of the melt-viscosity ratio and blend composition.* Polymer, 1999. **40**(24): p. 6627-6644.
15. Sundararaj, U. and C.W. Macosko, *Drop Breakup and Coalescence in Polymer Blends: The Effects of Concentration and Compatibilization.* Macromolecules, 1995. **28**(8): p. 2647-2657.
16. Paul, D.R. and S. Newman, *Polymer blends*. 1978: Academic Press.
17. Kumar, C.R., et al., *Blends of nylon/acrylonitrile butadiene rubber: Effects of blend ratio, dynamic vulcanization and reactive compatibilization on rheology and extrudate morphology.* Polymer Engineering & Science, 2003. **43**(9): p. 1555-1565.
18. Bhadane, P.A., et al., *Continuity development in polymer blends of very low interfacial tension.* Polymer, 2006. **47**(8): p. 2760-2771.
19. Mekhilef, N. and H. Verhoogt, *Phase inversion and dual-phase continuity in polymer blends: theoretical predictions and experimental results.* Polymer, 1996. **37**(18): p. 4069-4077.
20. Sundararaj, U., C.W. Macosko, and C.-K. Shih, *Evidence for inversion of phase continuity during morphology development in polymer blending.* Polymer Engineering & Science, 1996. **36**(13): p. 1769-1781.
21. Zhou, Y., et al., *Effect of EPDM-g-MAH on the morphology and properties of PA6/EPDM/HDPE ternary blends.* Polymer Engineering & Science, 2013. **53**(9): p. 1845-1855.
22. Bondan, F.B., O.; Soares, M. R. F., *Effect of dynamic cross-linking on phase morphology and dynamic mechanical properties of polyamide 12/ethylene vinyl acetate copolymer blends.* Polymer Bulletin, 2014. **71**: p. 15.
23. White, J.R., S.K. De, and K. Naskar, *Rubber technologist's handbook: Vol. 2*. 2009: Smithers Rapra Technology.
24. Vennemann, N., K. Bökamp, and D. Bröker, *Crosslink Density of Peroxide Cured TPV.* Macromolecular Symposia, 2006. **245-246**(1): p. 641-650.
25. Avgeropoulos, G.N.W., F.C.; Biddison, P.H.; Böhm, G.G.A., *Heterogeneous blends of polymers: Rheology and morphology.* Rubber Chemistry and Technology, 1976. **49**: p. 11.
26. Veenstra, H., et al., *Co-continuous morphologies in polymer blends with SEBS block copolymers.* Polymer, 1999. **40**(24): p. 6661-6672.

27. Harrats, C., S. Thomas, and G. Groeninckx, *Micro- and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems: Phase Morphology and Interfaces*. 2005: Taylor & Francis.
28. Li, Y., et al., *A Novel Thermoplastic Elastomer by Reaction-Induced Phase Decomposition from a Miscible Polymer Blend.* Macromolecules, 2006. **39**(12): p. 4195-4201.
29. Inoue, T., *Reaction-induced phase decomposition in polymer blends.* Progress in Polymer Science, 1995. **20**(1): p. 119-153.
30. Nakason, C., P. Wannavilai, and A. Kaesaman, *Effect of vulcanization system on properties of thermoplastic vulcanizates based on epoxidized natural rubber/polypropylene blends.* Polymer Testing, 2006. **25**(1): p. 34-41.
31. Martin, G., et al., *Morphology development in thermoplastic vulcanizates (TPV): Dispersion mechanisms of a pre-crosslinked EPDM phase.* European Polymer Journal, 2009. **45**(11): p. 3257-3268.
32. Bianchi, O., A.J. Zattera, and L.B. Canto, *Dynamic Vulcanization of HDPE/EVA Blend Using Silane.* Journal of Elastomers and Plastics, 2010. **42**(6): p. 561-575.
33. Bianchi, O., et al., *Changes in activation energy and kinetic mechanism during EVA crosslinking.* Polymer Testing, 2011. **30**(6): p. 616-624.
34. Akiba, M. and A.S. Hashim, *Vulcanization and crosslinking in elastomers.* Progress in Polymer Science, 1997. **22**(3): p. 475-521.
35. Zhou, W. and S. Zhu, *ESR Study of Peroxide-Induced Cross-Linking of High Density Polyethylene.* Macromolecules, 1998. **31**(13): p. 4335-4341.
36. Bianchi, O., et al., *Assessment of Avrami, Ozawa and Avrami-Ozawa equations for determination of EVA crosslinking kinetics from DSC measurements.* Polymer Testing, 2008. **27**(6): p. 722-729.
37. Azizi, H. and I. Ghasemi, *Reactive extrusion of polypropylene: production of controlled-rheology polypropylene (CRPP) by peroxide-promoted degradation.* Polymer Testing, 2004. **23**(2): p. 137-143.
38. Kikuchi, Y., et al., *Elastic-plastic analysis of the deformation mechanism of PP-EPDM thermoplastic elastomer: Origin of rubber elasticity.* Polymer Engineering & Science, 1991. **31**(14): p. 1029-1032.
39. Huy, T.A., T. Luepke, and H.-J. Radusch, *Characterization of the deformation behavior of dynamic vulcanizates by FTIR spectroscopy.* Journal of Applied Polymer Science, 2001. **80**(2): p. 148-158.

40. Oderkerk, J., G. Groeninckx, and M. Soliman, *Investigation of the Deformation and Recovery Behavior of Nylon-6/Rubber Thermoplastic Vulcanizates on the Molecular Level by Infrared-Strain Recovery Measurements.* Macromolecules, 2002. **35**(10): p. 3946-3954.
41. C. Boyce, M., et al., *Micromechanisms of deformation and recovery in thermoplastic vulcanizates.* Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2001. **49**(6): p. 1323-1342.
42. Wu, S., *Phase structure and adhesion in polymer blends: A criterion for rubber toughening.* Polymer, 1985. **26**(12): p. 1855-1863.
43. Coran, A.Y. and R. Patel, *Rubber-Thermoplastic Compositions. Part I. EPDM-Polypropylene Thermoplastic Vulcanizates.* Rubber Chemistry and Technology, 1980. **53**(1): p. 141-150.
44. Araghi, H.H. *Proceedings of the International Rubber Conference*. 2001. Birmingham, United Kingdom.
45. Dove, S.B. 2002 [cited 2013; Available from: http://compdent.uthscsa.edu/dig/itdesc.html.
46. Pacheco, M.F.M., et al., *Thermal, Chemical, and Morphological Characterization of Microcellular Polyurethane Elastomers.* Journal of Elastomers and Plastics, 2009. **41**(4): p. 323-338.
47. Bianchi, O., et al., *Reactive melt blending of PS-POSS hybrid nanocomposites.* Journal of Applied Polymer Science, 2013. **128**(1): p. 811-827.
48. Yanagioka, M., M.F. Toney, and C.W. Frank, *Influence of Interfacial Layer Between Nanoparticles and Polymeric Matrix on Viscoelastic Properties of Hydrogel Nanocomposites.* Macromolecules, 2009. **42**(4): p. 1331-1343.
49. Ruland, W., *Small-angle scattering of two-phase systems: determination and significance of systematic deviations from Porod's law.* Journal of Applied Crystallography, 1971. **4**(1): p. 70-73.
50. Vonk, C., *The small-angle scattering of distorted lamellar structures.* Journal of Applied Crystallography, 1978. **11**(5): p. 541-546.
51. Elzein, T., M. Brogly, and J. Schultz, *Crystallinity measurements of polyamides adsorbed as thin films.* Polymer, 2002. **43**(17): p. 4811-4822.
52. Jaunich, M., W. Stark, and D. Wolff, *Comparison of low temperature properties of different elastomer materials investigated by a new method for compression set measurement.* Polymer Testing, 2012. **31**(8): p. 987-992.

53. Bousmina, M., A. Ait-Kadi, and J.B. Faisant, *Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data.* Journal of Rheology (1978-present), 1999. **43**(2): p. 415-433.
54. Naskar, K., *Dynamically vulcanized PP/EPDM thermoplastic elastomers: Exploring novel routes for crosslinking with peroxides.* 2004.
55. Tadmor, Z. and C.G. Gogos, *Principles of Polymer Processing*. 1979: Wiley.
56. Msakni, A.C., P.; Cassagnau, P., *Diffusion of the dicumyl peroxide in molten polymer probed by rheology.* Journal Rheologica Acta, 2007. **46**(7): p. 10.
57. Moad, G., *The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion.* Progress in Polymer Science, 1999. **24**(1): p. 81-142.
58. Narathichat, M., et al., *Thermoplastic natural rubber based on polyamide-12: Influence of blending technique and type of rubber on temperature scanning stress relaxation and other related properties.* Journal of Applied Polymer Science, 2011. **121**(2): p. 805-814.
59. Nesterov A E, L.E.V., *Modification of polymers by polymeric additives.* Russian Chemical Reviews, 1989. **58**: p. 1384.
60. Bianchi, O., et al., *Crosslinking Kinetics of Blends of Ethylene Vinyl Acetate and Ground Tire Rubber.* Journal of Elastomers and Plastics, 2009. **41**(2): p. 175-189.
61. Forsström, D. and B. Terselius, *Thermo oxidative stability of polyamide 6 films I. Mechanical and chemical characterisation.* Polymer Degradation and Stability, 2000. **67**(1): p. 69-78.
62. Bhattacharyya, A.R., A.K. Ghosh, and A. Misra, *Reactively compatibilised polymer blends: a case study on PA6/EVA blend system.* Polymer, 2001. **42**(21): p. 9143-9154.
63. Jha, A. and A.K. Bhowmick, *Influence of dynamic vulcanization and phase interaction on the swelling behavior of the thermoplastic elastomeric blends of nylon-6 and acrylate rubber in various solvents and oil.* Journal of Applied Polymer Science, 1998. **69**(12): p. 2331-2340.
64. Joubert, C., et al., *Influence of the processing conditions on a two-phase reactive blend system: EVA/PP thermoplastic vulcanizate.* Polymer Engineering & Science, 2002. **42**(11): p. 2222-2233.

65. Khonakdar, H.A., et al., *Rheology, Morphology and Estimation of Interfacial Tension of LDPE/EVA and HDPE/EVA Blends.* Polymer Bulletin, 2005. **54**(1): p. 75-84.

66. Marin, N. and B.D. Favis, *Co-continuous morphology development in partially miscible PMMA/PC blends.* Polymer, 2002. **43**(17): p. 4723-4731.

67. Li, J. and B.D. Favis, *Characterizing co-continuous high density polyethylene/polystyrene blends.* Polymer, 2001. **42**(11): p. 5047-5053.

68. Li, J., P.L. Ma, and B.D. Favis, *The Role of the Blend Interface Type on Morphology in Cocontinuous Polymer Blends.* Macromolecules, 2002. **35**(6): p. 2005-2016.

69. Owens, D.K. and R.C. Wendt, *Estimation of the surface free energy of polymers.* Journal of Applied Polymer Science, 1969. **13**(8): p. 1741-1747.

70. A., G.E., *The Principle of Corresponding States.* The Journal of Chemical Physics, 1945. **13**(7): p. 253-261.

71. Van Krevelen, D.W. and K.t. Nijenhuis, *Properties of polymers*. Fourth edition ed. 2009, Oxford: Elsevier.

72. Wu, S., *Polymer interface and adhesion*. 1982, New York: Marcel Dekker Inc.

73. Premphet, K. and P. Horanont, *Phase structure of ternary polypropylene/elastomer/filler composites: effect of elastomer polarity.* Polymer, 2000. **41**(26): p. 9283-9290.

74. Hwang, S.W., et al., *Physical properties of polyamide 6/H-NBR blends and the effects of dynamic vulcanization on them.* Journal of Applied Polymer Science, 2011. **119**(6): p. 3136-3144.

75. Tsebrenko, I.A. and V.A. Pakharenko, *Infrared spectroscopic study of the mechanism of interaction in polymer blends.* Fibre Chemistry, 1999. **31**(3): p. 197-200.

76. Földes, E. and B. Pukánszky, *Miscibility–structure–property correlation in blends of ethylene vinyl alcohol copolymer and polyamide 6/66.* Journal of Colloid and Interface Science, 2005. **283**(1): p. 79-86.

77. Canevarolo Jr, S.V., *Técnicas de caracterização de polímeros.* Artliber, São Paulo, 2004. **430**.

78. Sung, Y.T., et al., *Effects of crystallinity and crosslinking on the thermal and rheological properties of ethylene vinyl acetate copolymer.* Polymer, 2005. **46**(25): p. 11844-11848.

79. Serpe, G. and N. Chaupart, *Relaxation–structure relationship in bulk and plasticized polyamide 11.* Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1996. **34**(14): p. 2351-2365.
80. Kohan, M.I., *Nylon plastics handbook*. 1995, New York: Hanser.
81. Schatzki, T.F., *Statistical computation of distribution functions of dimensions of macromolecules.* Journal of Polymer Science, 1962. **57**(165): p. 337-356.
82. Faker, M., et al., *Rheology, morphology and mechanical properties of polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer (PE/EVA) blends.* European Polymer Journal, 2008. **44**(6): p. 1834-1842.
83. Bhattacharyya, A.R., S.N. Maiti, and A. Misra, *Mechanical properties and morphology of PA6/EVA blends.* Journal of Applied Polymer Science, 2002. **85**(8): p. 1593-1606.
84. Utracki, L.A., *Polymer Blends Handbook*. 2002: Kluwer Academic Pub.
85. Chatterjee T., W.S., Naskar K., Heinrich G., *Novel thermoplastic vulcanizates (TPVs) based on silicone rubber and polyamide exploring peroxide cross-linking.* Journal Express Polymer Letters, 2014. **8**(4): p. 220-231.
86. Gedde, U.W., *Polymer Physics*. 1995, Dordercht: Kluwer Academic Publisher.
87. Komalan C., G.K.E., Kumar P. A. S., Varughese K. T., Thomas S., *Dynamic mechanical analysis of binary and ternary polymer blends based on nylon copolymer/EPDM rubber and EPM grafted maleic anhydride compatibilizer.* eXPRESS Polymer Letters, 2007. **1**(10): p. 641.
88. Svergun D.I., L.A.F., *Structure Analysis by Small-Angle X-ray and Neutron Scattering*. 1987, New York: Plenun Press.
89. Glatter, O. and O. Kratky, *Small Angle X-ray Scattering*. 1982: Academic Press.
90. Hashimoto, T., M. Fujimura, and H. Kawai, *Domain-Boundary Structure of Styrene-Isoprene Block Copolymer Films Cast from Solutions. 5. Molecular-Weight Dependence of Spherical Microdomains.* Macromolecules, 1980. **13**(6): p. 1660-1669.
91. Hashimoto, T., M. Shibayama, and H. Kawai, *Domain-Boundary Structure of Styrene-Isoprene Block Copolymer Films Cast from Solution. 4. Molecular-Weight Dependence of Lamellar Microdomains.* Macromolecules, 1980. **13**(5): p. 1237-1247.

92. Perrin, P. and R.E. Prud'homme, *SAXS Measurements of Interfacial Thickness in Amorphous Polymer Blends Containing a Diblock Copolymer.* Macromolecules, 1994. **27**(7): p. 1852-1860.

93. Koberstein, J.T., B. Morra, and R.S. Stein, *The determination of diffuse-boundary thicknesses of polymers by small-angle X-ray scattering.* Journal of Applied Crystallography, 1980. **13**(1): p. 34-45.

94. Kim, J.-E., W.-C. Zin, and J.-H. Ahn, *Interfacial change on morphological transitions in styrene-isoprene diblock copolymer.* European Polymer Journal, 2009. **45**(8): p. 2450-2454.

95. Vonk, C., *A procedure for desmearing X-ray small-angle scattering curves.* Journal of Applied Crystallography, 1971. **4**(5): p. 340-342.

96. Li, L., D. Lambreva, and W.H. de Jeu, *Lamellar Ordering and Crystallization in a Symmetric Block Copolymer.* Journal of Macromolecular Science, Part B, 2005. **43**(1): p. 59-70.

97. Brinker, K.L., et al., *Porod scattering study of coarsening in immiscible polymer blends.* Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2005. **43**(23): p. 3413-3420.

98. Na, B., et al., *Crystal and phase morphology of dynamic-packing-injection-molded high-density polyethylene/ethylene vinyl acetate blends.* Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2004. **42**(10): p. 1831-1840.

99. Ramesh, C., *New Crystalline Transitions in Nylons 4,6, 6,10, and 6,12 Using High Temperature X-ray Diffraction Studies.* Macromolecules, 1999. **32**(11): p. 3721-3726.

100. Jones, N.A., et al., *Chain-folded lamellar crystals of aliphatic polyamides. Investigation of nylons 4 8, 4 10, 4 12, 6 10, 6 12, 6 18 and 8 12.* Polymer, 1997. **38**(11): p. 2689-2699.

101. Shi, X.M.Z.J.J., J.; Chen, S. J.:, *Non-isothermal crystallization and melting of ethylene-vinyl acetate copolymers with different vinyl acetate contents.* eXPRESS Polymer Letters, 2008. **2**(9): p. 623-629.

102. Martuscelli, E., *Influence of composition, crystallization conditions and melt phase structure on solid morphology, kinetics of crystallization and thermal behavior of binary polymer/polymer blends.* Polymer Engineering & Science, 1984. **24**(8): p. 563-586.

103. Balamurugan, G.P. and S.N. Maiti, *Nonisothermal crystallization kinetics of polyamide 6 and ethylene-co-butyl acrylate blends.* Journal of Applied Polymer Science, 2008. **107**(4): p. 2414-2435.

104. Courgneau, C., et al., *Nonisothermal crystallization kinetics of poly(lactide)—effect of plasticizers and nucleating agent.* Polymer Engineering & Science, 2013. **53**(5): p. 1085-1098.

105. Xiao, H., W. Lu, and J.-T. Yeh, *Effect of plasticizer on the crystallization behavior of poly(lactic acid).* Journal of Applied Polymer Science, 2009. **113**(1): p. 112-121.

106. Freire, E., et al., *Non-isothermal crystallization of PVDF/PMMA blends processed in low and high shear mixers.* Journal of Non-Crystalline Solids, 2012. **358**(18–19): p. 2674-2681.

107. Lovinger, A.J. and M.L. Williams, *Tensile properties and morphology of blends of polyethylene and polypropylene.* Journal of Applied Polymer Science, 1980. **25**(8): p. 1703-1713.

108. Robertson, R.E. and D.R. Paul, *Stress–strain behavior of polyolefin blends.* Journal of Applied Polymer Science, 1973. **17**(8): p. 2579-2595.

109. Soares, B.G., M.d. Oliveira, and S. Zaioncz, *Nitrile rubber - based nanocomposites prepared by melt mixing: effect of the mixing parameters on mechanical, dynamic-mechanical and creep behavior.* Polímeros, 2010. **20**: p. 371-376.

110. Gomes, A.C.O., et al., *Comportamento sob fluência em elastômeros termoplásticos vulcanizados baseados em poliamida 6 e borracha nitrílica.* Polímeros, 2009. **19**: p. 196-201.

111. El Fray, M. and V. Altstädt, *Fatigue behaviour of multiblock thermoplastic elastomers. 2. Dynamic creep of poly(aliphatic/aromatic-ester) copolymers.* Polymer, 2003. **44**(16): p. 4643-4650.

ANEXO I

Nesse anexo serão apresentadas as curvas de torque *vs.* tempo dos polímeros puros com diferentes quantidades de DCP. A Figura 28 mostra o comportamento do torque após a adição de DCP no tempo de 5 min.

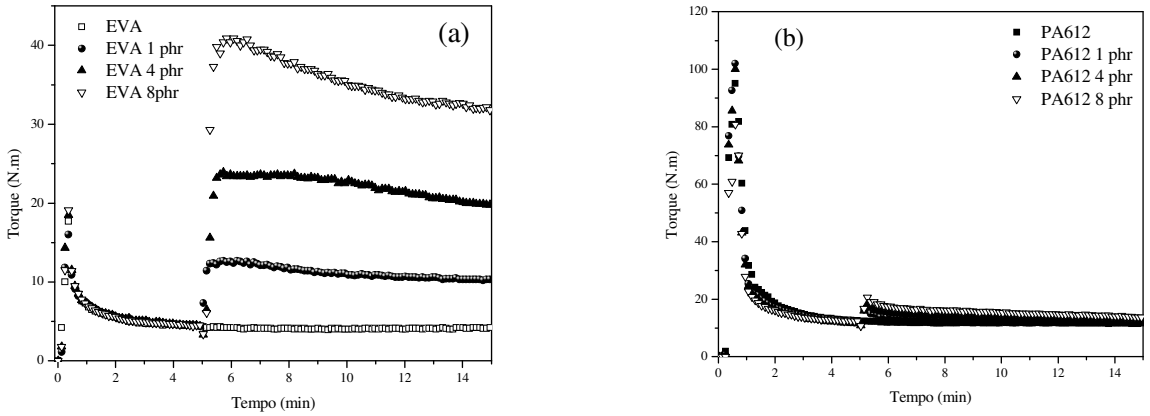

Figura 28: Curvas de torque *vs.* tempo com diferentes quantidades de DCP: (a) EVA (b) PA612.

ANEXO II

Neste anexo são mostradas as curvas de ajuste linear utilizadas na determinação da energia de ativação da mobilidade molecular referente ao pico de Tan δ para diferentes frequências. Os coeficientes de correlação ficaram acima de 0,995.

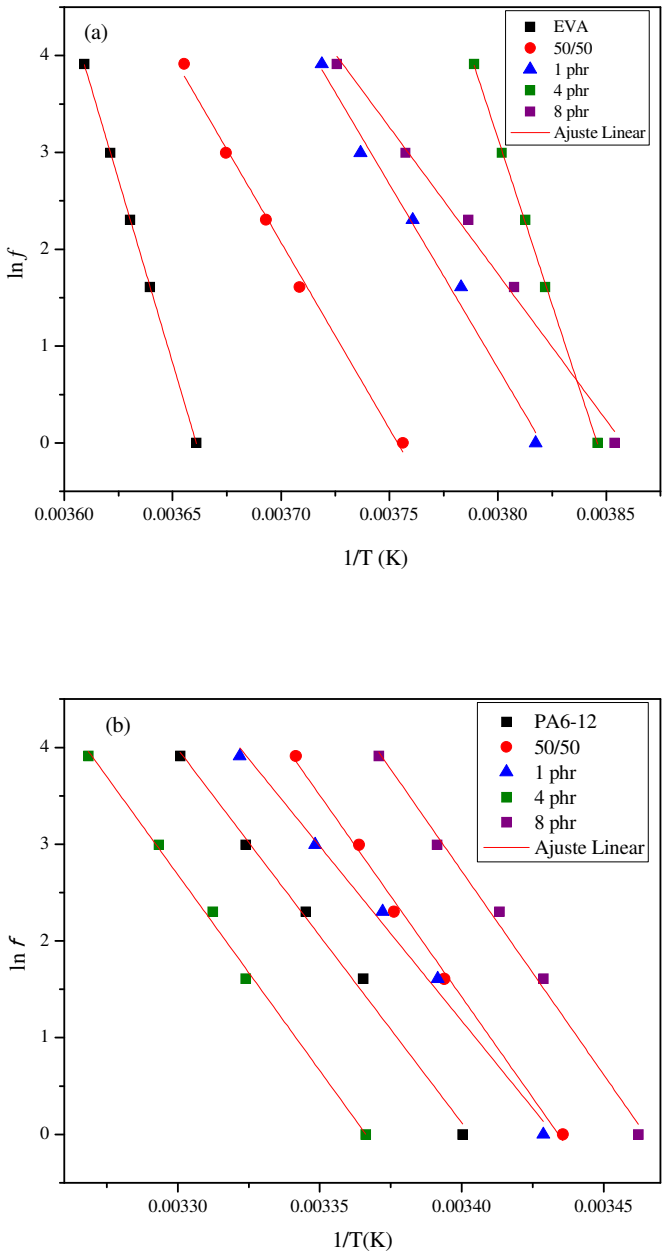

Figura 29: Regressão linear para cálculo da energia de ativação para mobilidade molecular: (a) EVA (b) PA612.

ANEXO III

Nesse anexo são apresentadas as curvas de SAXS referentes às curvas de cristalização para os polímeros puros e para as amostras com presença de DCP. A Figura 30 apresenta perfis de curvas de cristalização semelhantes após a adição de DCP.

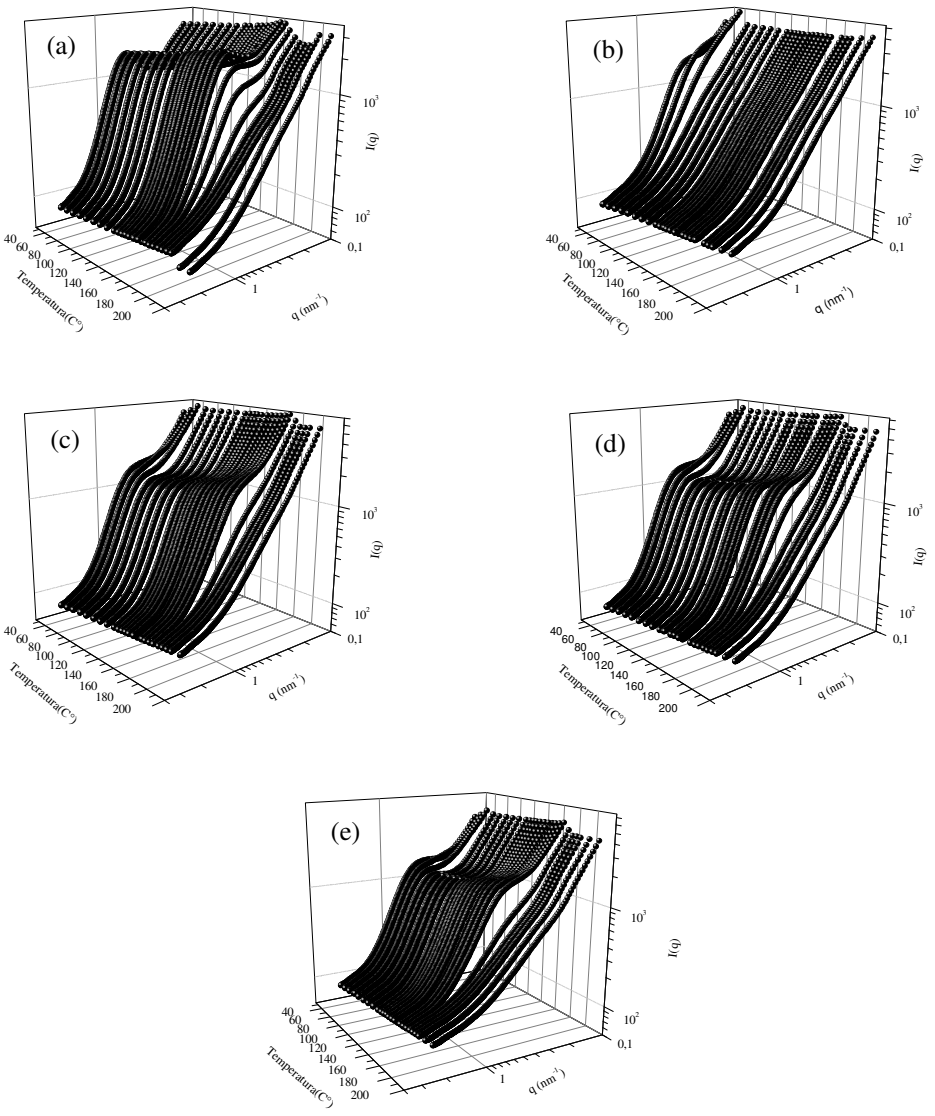

Figura 30: Curvas de cristalização para (a) PA6-12 (b) EVA (c) mistura 50/50 com 1phr de DCP (d) mistura 50/50 com 4phr de DCP e (e) mistura 50/50 com 8 phr de DCP.