



## ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DE NANOSÍLICA EM TERMOPLÁSTICOS VULCANIZADOS

*G.J. Rojas<sup>1</sup>, L. Aliane<sup>2</sup>, J.M. Marconcini<sup>3</sup>*

(1) Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Rodovia Washington Luís, km 235, SP-310,

São Carlos, 13565-905, galialzate@hotmail.com

(2) Escola de engenharia Denis Diderot, lynmai.aliane@orange.fr

(3) Embrapa Instrumentação, Rua Quinze de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP,

jose.marconcini@embrapa.br

**Resumo:** Elastômeros termoplásticos vulcanizado (TPV), com base em polipropileno (PP), de borracha natural (NR) e argilas foram preparados de um misturador de laboratório com proporção 30/70 em peso de borracha de NR / PP, com variação das quantidades de peso de nanosílica. Neste trabalho, foi estudado o efeito de nanosílica sobre as propriedades térmicas e morfológicas, e também sobre a estrutura cristalina.

**Palavras-chave:** Elastômeros termoplásticos, borracha, nanosílica, borracha natural, polipropileno.

### *STUDY OF INCORPORATION OF NANOSILICA IN THERMOPLASTIC VULCANIZATES*

**Abstract:** Thermoplastic rubber vulcanizate (TPV) based on polypropylene (PP), natural rubber (NR) and nanoclays were prepared in a laboratory mixer with 30/70 weight ratio of NR/PP, with variation of quantities of nanosilica weight. In this work were studied the effect of nanosilica on the thermal and morphological properties, and also on the crystalline structure. It was found that the maxim degradation temperatures (Tmax) and melting flow index (MFI) of TPVs increased with nanosilica loading, the variation of percentage of crystallinity of PP (Xc) in TPV with silica without and with treatment almost unaffected by addition of silica. The silica was located in natural rubber domains using SEM analysis. Nanosilica incorporation into TPVs also affect the hardness of NR phase indicating that location of nanosilica is in the NR phase.

**Keywords:** thermoplastic elastomers, rubber, nanosilica, natural rubber, polypropylene.

## 1. Introdução

Elastômero termoplástico (TPE) é definida como consistindo de um polímero ou polímeros que tem propriedades à sua temperatura de serviço semelhantes às da borracha vulcanizada, mas podem ser transformados ou reprocessados a temperatura elevada como um polímero termoplástico; e a borracha termoplástica vulcanizado (TPV) consistindo de uma mistura de um material termoplástico e uma borracha convencional em que a borracha foi reticulada por o processo de vulcanização dinâmica, durante o passo de mistura e misturando-[1].

A demanda global por elastômeros termoplásticos (TPE) deverá aumentar 5,5 por cento ao ano para 5,8 milhões de toneladas métricas em 2017, no valor de mais de US \$ 20 bilhões. Avanços será impulsionado pela inovação de produtos em curso por parte dos fabricantes de TPE, permitindo que estes materiais para continuar a deslocar elastômeros termoplásticos tradicionais e em uma variedade de aplicações. Fortes ganhos também estão previstos para vulcanizados termoplásticos (TPVs), que são penetrantes novas aplicações em veículos automóveis, consumidor, e os mercados de produtos médicos [2].

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1. Materiais

Borracha Natural (TSR5) foi gentilmente cedida por Fazenda Santa Augusta, São Paulo - Brasil. Polipropileno (PP H301), BRASKEM SA Brasil ter MFI de 11 g / 10 min (210 kg a 230 ° C), sílica amorfa Tixosil pela Rhodia Brasil Ltda.

### 2.2. Preparação de nanopartículas de sílica

Por ter as nanopartículas foi utilizada a técnica de fresagem Ball. Dentro do frasco foram colocados acima de 100g da sílica amorfa a Tixosil pela Rhodia Brasil Ltda, em seguida, foram adicionadas as bolas e fechou-se o frasco. O frasco foi então depositado sobre os rolos que giram a uma velocidade de 60 rpm durante 24 horas.

Para ter nanosílica de tamanho diferente o gel foi primeiramente tratado 2h (Si-2H), em segundo lugar, 12h (Si-12H) e em terceiro lugar 24h (Si-24H).

### 2.3. Preparação do composto de borracha natural e de TPVs

O composto de NR foi preparado em dois moinhos de rolos à temperatura ambiente. As misturas TPV - (NR + PP) -30/70, foram preparadas em um misturador interno (Torque Reômetro Polylab, RheoDrive 4 modelo Rheomix 600 / OS da Thermo Electron Corporation) operado a uma temperatura de 180 °C e a uma velocidade do rotor de 60 rpm, com tamanho de lote de 60g. Os TPVs foram preparados em 10 min: PP foi adicionado primeiro na câmara de mistura e misturou-se durante 2 min; em seguida, o composto NR e nanosílica foi adicionado e a mistura continua durante 8 minutos para completar o processo de vulcanização dinâmica. Os TPVs produzidos foram imediatamente removidos de câmara.

### 2.4. Análise térmica

A análise térmica foi realizada em um DSC modelo Q100 TA Instruments, todas as amostras foram pesadas (8 +/- 0,2 mg) e fechadas num porta-amostra de alumínio. Todas as amostras foram submetidas a este ciclo de: 1. equilibrar a 30 °C; 2. isotérmico para 1min; 3. armazenamento de dados abertos; 4. rampa de 10 °C / min até 220 °C; 5. isotérmica durante 5 min, rampa de 10 °C / min até 40 °C; 6. equilibrar a 40 °C, rampa de 10 °C / min até 220 °C.

### 2.5. Análise mecânica dinâmica:

As propriedades mecânicas dinâmicas dos TPVs foram medidas utilizando um analisador dinâmico mecânico (TA Instruments, modelo de DMA-Q-800). Módulo de armazenamento, e o módulo de perdas  $\tan \delta$  foram testados a frequência de 1 Hz e a temperatura de -90 °C a 130 °C a uma taxa de 3 °C / min. Foram utilizadas amostras moldadas por compressão de dimensões 11,5 x 2,0 x 40 +/- 0,2 milímetros para testes.

## 3. Resultados e Discussão

### 3.1. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A entalpia de fusão de TPVs com 5% de sílica, sem e com tratamento é mostrada na Figura 1. O valor é quase fixo para todas as composições a 163 °C. As nanopartículas de sílica não afetam o pico da temperatura de fusão ( $T_m$ ) de TPVs.

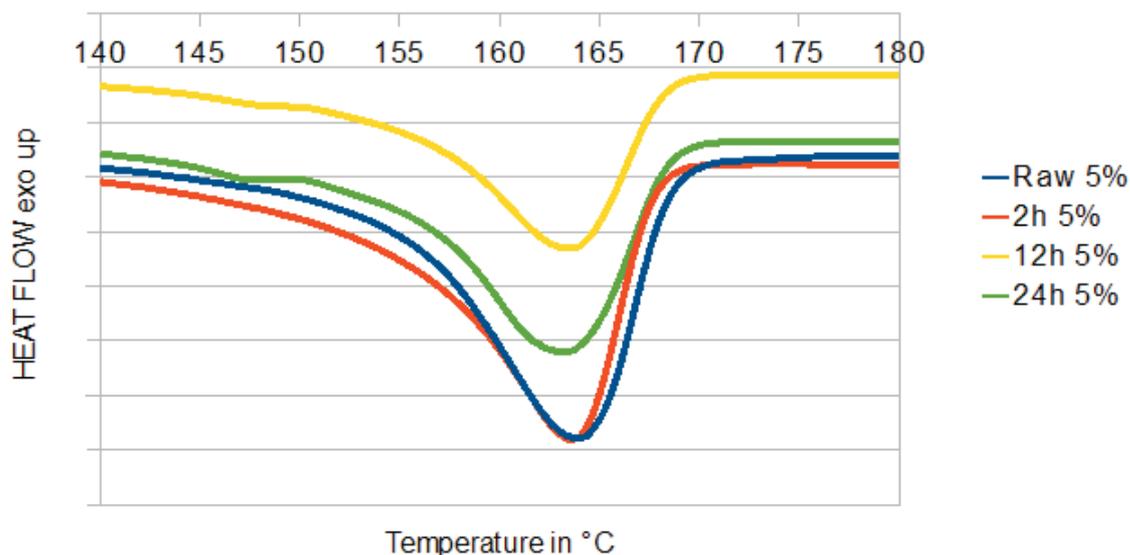


Figura 1. Termograma de Calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos TPVs com diferentes conteúdos de sílica

### 3.2. Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

A Figura 2 mostra  $\tan \delta$  como uma função da temperatura. É evidente que todos os TPVs mostram a presença de dois picos correspondentes à temperatura de transição vítrea de NR e PP.

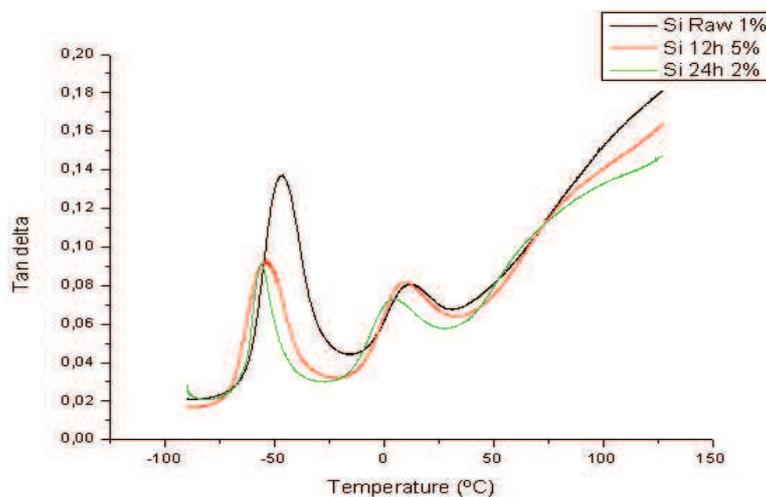


Figura 2. Termogramas de Análise Dinâmico Mecânica (DMA) de TPVs com diferentes conteúdos de sílica

### 4. Conclusões

O valor é quase fixo para todas as composições a 163 °C. As nanopartículas de sílica não afetam o pico da temperatura de fusão ( $T_m$ ) de TPVs.

Foi evidenciado que todos os TPVs mostram a presença de dois picos correspondentes à temperatura de transição vítrea de NR e PP.

### Agradecimentos

Agradecimentos a CAPES pela bolsa.

### Referências

- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 18064: Thermoplastic elastomers – Nomenclature and abbreviated terms. London, 2003.
- FREEDONIA. World thermoplastic elastomers: industry study with forecast for 2017 & 2022. Study 3051. Cleveland, Ohio: Freedonia Group, 2013. In: <<http://www.freedoniagroup.com/brochure/30xx/3051smwe.pdf>>. Access in 03 mar. 2014.
- PAUL, D.R.; BUCKNALL, C.B. (Ed.). Polymer blends: performance. New York: John Wiley & Sons, 2000. 2 v.
- Rodgers, B. Rubber Compounding, 1st ed. New York: Marcel Dekker. 2004
- Song, S.; Wu, P.; Feng, J.; Ye, M.; Yang, Y. Influence of pre-shearing on the crystallization of an impact-resistant polypropylene copolymer. *Polymer*, 2009, 50, 286-295.
- Chatterjee K, Naskar K. Study on Characterization and Properties of Nanosilica-Filled Thermoplastic Vulcanizates. *Polymer engineering and science*. 2008;48: 1077–1084.
- J. Patel, M. Maiti, K. Naskar, and A.K. Bhowmick, *Polym. Compos.*, 14, 515 (2006).

