



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS BLUMENAU
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIAS, PROCESSOS E
MATERIAIS AVANÇADOS

João Victor Mesquita Salustiano

**BLENDAS DE POLI (FLUORETO DE VINILIDENO)/ POLIURETANO
TERMOPLÁSTICO (TPU) MODIFICADO COM DIAMINA**

Blumenau

2023

João Victor Mesquita Salustiano

**BLENDAS POLI (FLUORETO DE VINILIDENO)/POLIURETANO
TERMOPLÁSTICO (TPU) MODIFICADO COM DIAMINA**

Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Nanociência, Processos e Materiais Avançados da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Nanociência, Processos e Materiais Avançados.

Orientador: Prof. Johnny de Nardi Martins Dr.

Blumenau

2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Salustiano, João Victor Mesquita
Blendas Poli (Fluoreto de Vinilideno)/Poliuretano
Termoplástico (TPU) Modificado com Diamina / João Victor
Mesquita Salustiano ; orientador, Johnny de Nardi Martins, 2023.
89 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Campus Blumenau, Programa de Pós-Graduação em
Nanociência, Processos e Materiais Avançados, Blumenau, 2023.

Inclui referências.

1. Nanociência, Processos e Materiais Avançados. 2. Blendas Poliméricas. 3. modificação química. 4. Poli (Fluoreto de Vinilideno). 5. Poliuretano Termoplástico. I. Martins, Johnny de Nardi. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Nanociência, Processos e Materiais Avançados. III. Título.

João Victor Mesquita Salustiano

Blendas Poli (Fluoreto de Vinilideno)/Poliuretano Termoplástico (TPU) Modificado
com Diamina

O presente trabalho ao nível de Mestrado foi avaliado e aprovado, em 26 de outubro de
2023, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Profa. Claudia Merlini, Dra.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Ismael Casagrande Bellettini, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Leonardo Bresciani Canto, Dr.
Universidade Federal de São Carlos

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi
julgado adequado para obtenção do título de Mestre em Nanociência, Processos e
Materiais Avançados

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. Johnny de Nardi Martins, Dr.
Orientador

Blumenau, 2023.

Este trabalho é dedicado à minha família, principalmente aos meus pais, Teresa e João, e aos meus colegas e amigos.

AGRADECIMENTOS

Os agradecimentos deste trabalho refletem muito minha caminhada na academia, sem grandes delongas gostaria de agradecer à Universidade Federal de Santa Catarina e a todo corpo docente da instituição que participaram do meu processo de formação no mestrado, bem como os professores a frentes dos laboratório que se mostraram tão prestativos em dividir conhecimento. Aos técnicos Henrique e Daniel pela atenção e gentileza em ajudar sempre que necessário.

Agradecer ao Prof. Dr. Claudio Poffo por sua ajuda com os experimentos de DSC. Agradecer também ao Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC Campus Florianópolis, e ao Laboratório de Polímero e Compósitos (POLICOM), pela recepção no espaço e por permitirem a realização dos principais experimentos. Assim como os colegas do POLICOM que em muito auxiliaram no início dos experimentos e análise do material, em especial a Danay Manzo Jaimes pela ajuda com o DMA.

Agradeço a empresa Mantoflex Tubos Flexíveis de Caxias do Sul - RS pela doação dos polímeros utilizados nesta pesquisa. Agradeço ao Prof. Dr. Otávio Bianchi do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pelo apoio e ajuda na concepção do trabalho.

Gostaria de agradecer meu orientador Prof. Dr. Johnny de Nardi Martins, pelo acompanhamento, orientação e parceria nessa pesquisa, o professor foi super receptivo e compreensivo muito das vezes, dividiu conhecimento e me ajudou entender o mundo dos materiais. O Prof. Johnny possui participação fundamental nesse trabalho pois além de grande ajuda, sempre me motivou muito nessa jornada e se tornou um amigo valioso.

A minha família por sempre me apoiar e acreditar em mim, por sempre estar ao meu lado mesmo com a distância e se fazer presente da forma mais verdadeira. O Sr. João, Sra. Teresa, A. Beatriz (Luigi), A. Caroline (Ravi e Flora) e Diogo, amo vocês e sou muito feliz em saber que posso contar com vocês. Sou grato por minha família, assim como grandes amigos, que também mesmo com a distância se fizeram presentes em minha jornada, em especial a Izabele, que sempre me apoia e vibra a cada conquista. Assim como os novos laços criados em Blumenau-Sc que me acolheram com tanto carinho.

Agradeço de todo coração aos envolvidos na minha caminhada até aqui, e que venha mais um ciclo na minha formação acadêmica.

RESUMO

Os polímeros desempenham funções diversas, fazendo-se presentes desde o cotidiano até a aplicações específicas em diversos ramos da indústria, fato que só é possível devido às suas diversas características. Dentro desse grupo de materiais, o Poli(Fluoreto de Vinilideno) (PVDF) se destaca em relação à excelente resistência mecânica, resistência química e propriedade de barreira. O Poliuretano Termoplástico (TPU) possui resistência à abrasão, ótimas propriedades mecânicas, como alongamento na ruptura e ductilidade, e facilidade de processamento. Inúmeras possibilidades podem surgir com a união e modificação desses materiais. Este trabalho de pesquisa aborda a produção e análise de blendas de Poli(fluoreto de Vinilideno) com Poliuretano Termoplástico (TPU) modificado com Hexametilendiamina. O objetivo principal desta pesquisa é entender como a modificação dinâmica do TPU com Hexametilendiamina afeta as propriedades de uma blenda com PVDF. Foi produzida uma blenda PVDF/TPU modificado com Hexametilendiamina em um misturador interno. Foram utilizadas as proporções de 60/40 massa dos polímeros em 60 g, com concentração de diamina de 0,1,2 e 4% em relação ao TPU. As propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas desses materiais foram avaliadas, assim como a eficácia da modificação do TPU. Os principais resultados encontrados foram que a adição de amina na blenda aumenta a rigidez do material, e que há diferenças significativas nas propriedades térmicas e mecânicas entre as blendas com diferentes concentrações de amina. Mudanças visíveis ocorreram no material, com os resultados obtidos foi possível observar a modificação efetiva da blenda e sua variação de características com a diferença em relação à concentração de amina. Estes resultados têm implicações significativas para a aplicação da blenda em vários segmentos, incluindo a fabricação de membranas para filtração, separação de gases, tratamento de água e purificação de produtos químicos, bem como aplicações médicas e industriais.

Palavras-chave: Blendas Poliméricas; PVDF; TPU; modificação química; Hexametilendiamina

ABSTRACT

Polymers perform many functions, being present from everyday life to specific applications in various fields of industry, a fact which is only possible due to its diverse characteristics. Regarding this group of materials, Poly(Vinylidene Fluoride) (PVDF) stands out for its excellent mechanical resistance, chemical resistance, and barrier property. Thermoplastic Polyurethane (TPU) has abrasion resistance, good mechanical properties, such as elongation at break and ductility, and ease of processing. Numerous possibilities can arise with the union and modification of these materials. This research work addresses the production and analysis of blends of Poly(vinylidene fluoride) with Thermoplastic Polyurethane (TPU) dynamically modified with Hexamethylenediamine. The main goal of this research is to understand how the dynamic modification of TPU with Hexamethylenediamine affects the properties of a blend with PVDF. A PVDF/TPU blend modified with Hexamethylenediamine was produced in an internal mixer. The mass proportions of 60/40 of the polymers were used, with a diamine concentration of 0.1, 2, and 4% in relation to the TPU. The mechanical, thermal, and morphological properties of these materials were evaluated, as well as the effectiveness of the TPU modification. The main results found were that the addition of amine in the blend increased the stiffness of the material, and there were significant differences in the thermal and mechanical properties among the blends with different amine concentrations. Visible changes occurred in the material, it was possible to observe the effective modification of the blend and its variation of characteristics with the difference regarding the amine concentration. These results had significant implications for the application of the blend in various segments, including the manufacture of membranes for filtration, gas separation, water treatment, and chemical product purification, as well as medical and industrial applications.

Keywords: Polymeric Blends; PVDF; TPU; Chemical Modification; Hexamethylenediamine

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ϕ_1 - Fração volumétrica do polímero na blenda (polímero em maior quantidade)

°C - Graus Celsius

DMF – Dimetilformamida

Fc - Fração de polímero cristalino

ϕ_2 - Fração volumétrica do polímero na blenda (polímero em menor quantidade)

g/cm³ – Grama por centímetro cúbico

g/mol – Grama por mol

l_{cs}t - temperaturas críticas inferior de solução

K_b - constante de Boltzmann

m²/s² - metro quadrado por segundo quadrado

mm – milímetro

mm² - milímetro quadrado

MPa – megapascal

N – Newton

P - Pressão

PA - Poliaminas

PBT - Polibutileno Tereftalato

% - Parts per Hundred (partes por cem)

PP - Polipropileno

PVDF - poli (fluoreto de vinilideno)

PVDF-g-MA - PVDF maleatado

SBS - poli(estireno)-poli(butadieno)-poli(estireno)

T - Temperatura

T_c – Temperatura de cristalização

T_g - Temperatura de transição vítrea

THF - Tetrahidrofurano

T_m – Temperatura de fusão

TPE - Elastômero termoplástico

TPU - poliuretano termoplástico)

TPV - termoplásticos vulcanizados

ucst - temperaturas críticas superior de solução

X12 - Parâmetro de interação Flory-Huggins entre os polímeros 1 e 2

X1-Grau de polimerização polímero 1

X2 - Grau de polimerização polímero 2

Xc - representa o grau de cristalinidade

ΔG_m - Variação energia livre de Gibbs da mistura

ΔH_f - entalpia de fusão

ΔH_f^+ - entalpia de fusão para o PVDF totalmente cristalino

ΔH_m - Variação de entalpia da mistura

ΔS_m - Variação de entropia da mistura

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	1
2.OBJETIVOS	3
2.1 OBJETIVO GERAL	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1 BLENDDAS POLIMÉRICAS	3
3.2 - MICRORREOLOGIA DE BLENDDAS POLIMÉRICAS	11
3.3 APLICAÇÃO TECNOLÓGICAS DE BLENDDAS POLIMÉRICAS.	13
3.4 ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS	15
3.5 POLIURETANO TERMOPLÁSTICO (TPU)	18
3.6 POLI(FLUORETO DE VINILIDENO) (PVDF)	25
3.7 BLENDDAS COM PVDF E TPU	28
4. EXPERIMENTAL	32
4.1 Materiais	32
4.2 PROCESSAMENTO	32
4.3 MOLDAGEM POR PRENSA A QUENTE	34
4.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	34
4.5 CONTEÚDO DE GEL	34
4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	35
4.7 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	35
4.8 ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA (DMA)	36
4.9 ENSAIO MECÂNICO	36
4.1.1 ENSAIO DE FLUÊNCIA	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
5.1 PROCESSAMENTO EM REÔMETRO DE TORQUE	37
5.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	45
5.3 TEOR DE GEL	48
5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	49
5.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	51
5.6 ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA (DMA)	55
5.7 RESISTÊNCIA À TRAÇÃO	58
5.8 ENSAIO DE FLUÊNCIA	61
6. CONCLUSÃO	63
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	65
8. REFERÊNCIAS	66

1.INTRODUÇÃO

O avanço da concepção de novos materiais aborda o estudo desses em seus níveis mais complexos, partindo do entendimento atômico até manufatura de novos produtos. Dentre as linhas de pesquisas na área de materiais, há um grande interesse em blendas poliméricas, por suas variabilidades de propriedades e aplicações. Mesmo com um longo histórico de pesquisas, as blendas poliméricas permanecem sendo estudadas devido ao seu baixo custo de produção e grande relevância tecnológica em materiais ^[1]; ^{2]}. A utilização destas varia de área e necessidades, desde utensílios domésticos, como copos descartáveis até a indústria aeroespacial.

Blendas poliméricas surgem como uma opção para a obtenção de materiais com propriedades superiores, quando em comparação aos seus constituintes independentes. Sendo então essa a grande vantagem, além de um menor custo em comparação a síntese de um novo polímero, no qual necessitaria possivelmente de novos métodos de polimerização. Por muitas vezes pode ocorrer a incompatibilidade entre os polímeros constituintes da blenda, assim, alguns estudos são necessários para validar as ideias acerca dos métodos utilizados para preparação desta.

Blendas poliméricas possuem dois ou mais polímeros em sua composição, proporcionando uma ampla variedade de morfologias e propriedades distintas através do ajuste da natureza e da quantidade de polímeros na mistura ^[3]. Esse material pode ser obtido por meio de uma mistura física dos constituintes, sem reação química intencional entre os componentes, podendo assim serem moldadas por solução ou por mistura mecânica no estado fundido ^[4]. Um dos métodos de obtenção de blendas é o de solução, porém esse método torna-se inviável em termos financeiros para a indústria e para a economia em geral. Esse método produz resíduo gerando poluentes ao meio ambiente pelo uso de solventes, os quais podem ser tóxicos e/ou inflamáveis.

O poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) é um polímero semicristalino hidrofóbico, atóxico com alta resistência térmica e química, sendo tolerante a ácidos, porém com uso limitado a pH abaixo de 11. Também apresenta resistência mecânica elevada, quando comparado a polímeros de uso comum, além de elevada rigidez^[5].

O poliuretano termoplástico (TPU), é um copolímero que apresenta estrutura em blocos, com cadeias não-reticuladas que possuem na sua estrutura micro fases separadas, possuindo segmentos rígidos e flexíveis, considerados segmentos

incompatíveis. São utilizados em larga escala como elastômero de alto desempenho e em uma ampla variedade de aplicações que requerem elevada resistência ao impacto, abrasão, óleos e solvente^[6]. O TPU possui decomposição térmica dos grupos uretanos, a qual ocorre, em uma faixa de temperatura, entre 150 °C a 200 °C, passando por uma dissociação e reassociação, tornando a degradação reversível após a diminuição da temperatura. Durante este processo o isocianato pode reagir com diamina formando ureia. Esta reação é satisfatória, já que pode formar um poliuretano com grupos uretano-ureia.

A blenda de PVDF/TPU já foi estudada na literatura e apresentou uma morfologia de fases cocontínua em proporções mássicas entre de 40-75% de TPU^[6]. Este material não apresentou propriedades mecânicas satisfatórias devido à incompatibilidade da blenda. A maior parte dos estudos voltados às blendas de PVDF/TPU estão focados em diminuir a separação de fases do sistema e aumentar consequentemente a compatibilidade dos polímeros. Neste contexto, a modificação química da fase TPU surge como uma alternativa para aumentar a compatibilidade das fases.

A modificação química do TPU pode ser uma alternativa visando a estabilização da morfologia de fases de uma blenda imiscível com este polímero. Neste sentido, a modificação deste com um grupo de diamina durante a preparação da blenda no estado fundido pode ser uma abordagem interessante ^[7]. Esses grupos possuem baixa massa molar e reagem bem com o isocianato levando a formação de ligações do tipo ureia. Com isso, a estrutura do poliuretano é modificada formando um material com ligações uretano-ureia, uma vez que parte do poliálcool será substituído pela diamina. Após essa reação, o grau de interações de hidrogênio aumenta, afetando o polímero em relação à dureza, resistência ao rasgo e resistência a solventes.

Neste trabalho foram preparadas blendas poliméricas a partir da modificação química do poliuretano termoplástico (TPU), utilizando hexametileno diamina, durante o processamento no estado fundido em mistura com poli(fluoreto de vinilideno)(PVDF). O efeito desta modificação na morfologia, propriedades mecânicas, propriedades térmicas, bem como o estudo da reação foram investigadas e analisadas neste trabalho.

2.OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o efeito da reação química do poliuretano termoplástico com diamina na morfologia e propriedades macroscópicas de uma blenda com poli(fluoreto de vinilideno).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar os efeitos da modificação química da fase TPU com diamina durante processamento estado fundido em mistura com PVDF;
- Estudar as mudanças morfológicas na blenda PVDF/TPU após a modificação do TPU;
- Avaliar o efeito da modificação do TPU com amina nas propriedades mecânicas da blenda com PVDF;
- Avaliar a eficácia da reação de modificação do TPU em mistura com PVDF;
- Avaliar a influência da modificação química do TPU nas transições térmicas da blenda com PVDF;

3.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BLENDA POLIMÉRICAS

Uma alternativa para se obter polímeros mais eficientes com propriedades distintas dos materiais primários sem haver a necessidade de investir em novos processos de polimerização que encarecem o produto, são as blendas poliméricas. A produção de um novo polímero e a utilização de todos os métodos necessários para o mesmo, possuiria um custo bem mais elevado do que o necessário para desenvolver uma blenda. Por conta desses fatos, as blendas poliméricas tornam-se extremamente atrativas para a indústria ^[8].

Uma das grandes vantagens e o porquê desses materiais poliméricos serem alvos de tantas pesquisas é o fato que as características das blendas, consideradas novas, são, na verdade, uma combinação dos polímeros puros ^[9;10]. Os métodos mais comuns para a produção de blendas são a mistura dos materiais poliméricos em sua forma líquida viscosa ou a dissociação dos componentes primários em um mesmo solvente. A primeira técnica é mais utilizada industrialmente, devido ao seu custo/benefício, e o segundo é mais utilizado de modo experimental e em menor escala ^[8; 10].

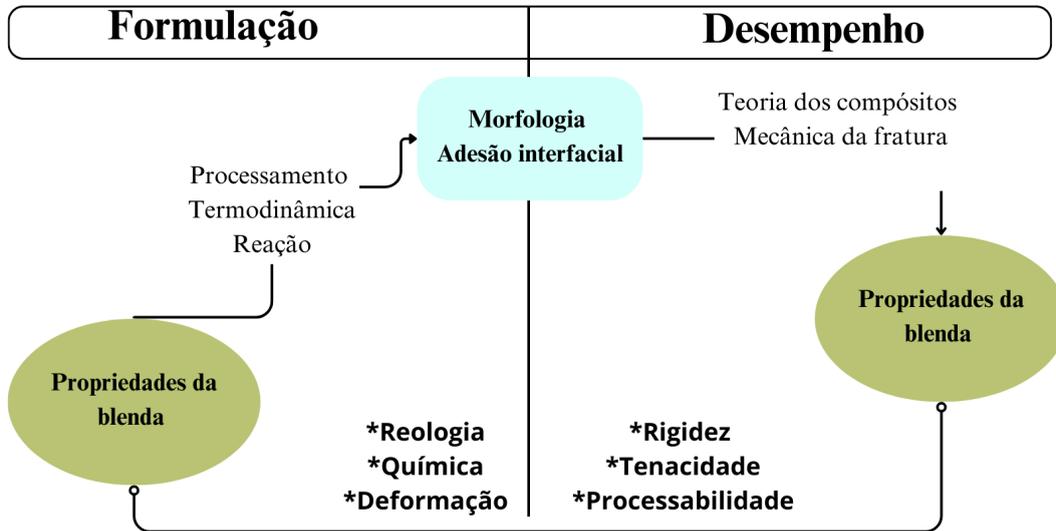
Levando em consideração a mistura mecânica, as blendas obtidas por esse método podem ser produzidas por meio de extrusão ou misturadores intermitentes. A mistura mecânica utiliza o aquecimento e alto cisalhamento, por razões econômicas, é o método mais utilizado industrialmente, pois permite a mistura de polímeros em grande escala ^[11]. Já a preparação por solução ocorre pela dissolução dos polímeros puros separadamente na fração em massa desejada e em seguida é feita a mistura das soluções, esse é um processo que não altera as propriedades químicas do polímero ^[12].

Blendas poliméricas são a mistura física de dois ou mais polímeros e/ou até mesmo copolímeros, para a obtenção de um novo material com propriedades desejadas por meio de um sinergismo entre os polímeros constituintes. Para ser considerada uma blenda propriamente dita, os materiais obtidos após a mistura física, devem ter concentração acima de 2% em massa do segundo componente utilizado ^[13].

É importante ressaltar o papel desempenhado pela morfologia e a adesão interfacial na formação de blendas poliméricas, o qual estabelece uma ligação vital entre a formulação e o desempenho da blenda. Uma série de fatores influencia na interação de fases. Entre estes fatores a composição da blenda é muito importante, fator que determina a proporção dos polímeros presentes, e as características reológicas e físicas dos componentes ^[13;9]. As propriedades reológicas, como a viscosidade e a elasticidade, podem alterar a forma e a facilidade com que os polímeros se misturam, bem como promover mudanças na estabilidade da blenda resultante ^[13]. As propriedades físicas, como a rigidez e a tenacidade, podem influenciar a resistência e a durabilidade da blenda. A processabilidade, ou a facilidade com que a blenda pode ser moldada e formada em produtos finais, também é um fator importante. Além disso, a compatibilidade do sistema — a capacidade dos polímeros de se misturarem sem separação — é crucial para a formação de uma blenda estável ^[9]. Finalmente, a natureza e a intensidade das interações termodinâmicas entre os componentes podem afetar a miscibilidade dos polímeros e a morfologia final da blenda. Logo, é possível observar as

possíveis mudanças no comportamento mecânico final da blenda polimérica durante seu desenvolvimento, em resumo no fluxograma a seguir:

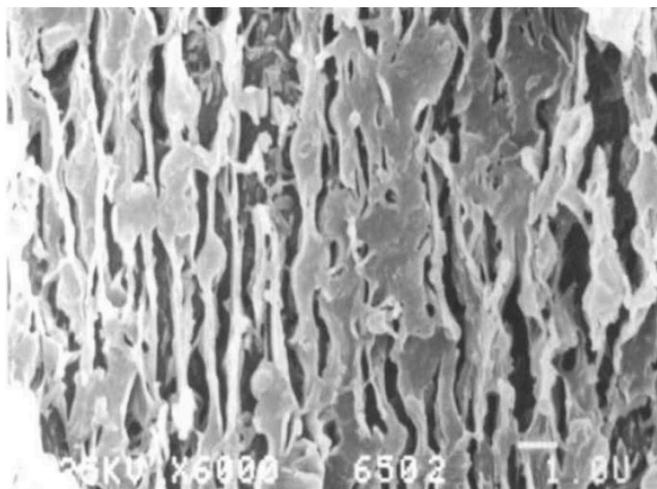
Figura 1-Fluxograma ilustrando as etapas para o desenvolvimento de blendas poliméricas.



Fonte: Adaptado de Paul e Bucknall ^[14]

Em relação à formação de fases, as blendas poliméricas podem apresentar três possíveis estruturas morfológicas, as quais são: estratificadas, dispersas e co-contínuas. Quando a blenda possui morfologia estratificada, também conhecida como fibrosa, possui orientação das cadeias dos polímeros nos moldes de injeção ^[14]. Devido a essa característica, esta possui aplicação quando se deseja propriedade de barreira, é possível observar sua morfologia na Figura 2.

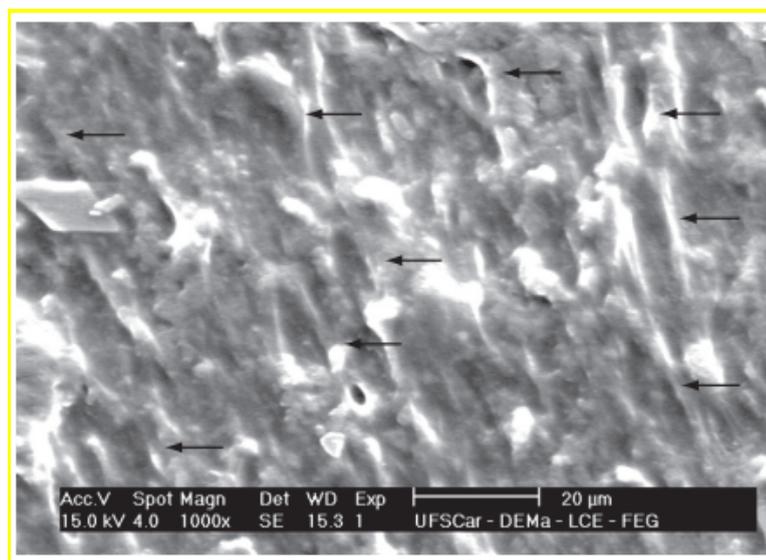
Figura 2-Blenda Policarbonato - PC/Acrilonitrilo-butadieno-estireno - ABS (90/10) com morfologia estratificada



Fonte: LEE, M.P. ^[15].

Em sua forma dispersa, o componente que apresenta menor quantidade, forma domínios esféricos ou forma levemente alongada em sua matriz, sendo esse o tipo mais comum encontrado ^[16]. Esta morfologia pode ser observada na Figura 3.

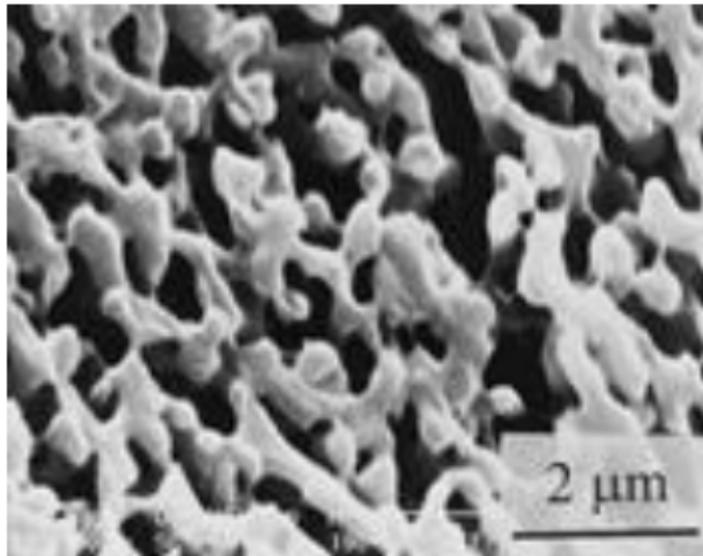
Figura 3. Morfologia de blenda, setas indicam os domínios alongados, formado na blenda de Policloreto de Vinila - PVC/Borracha de Acrilonitrilo Butadieno - NBR(90/10)



Fonte: PASSADOR ^[16].

A Figura 4 ilustra a morfologia co-contínua, a qual possui uma composição equivalente entre os componentes iniciais e apresenta uma estrutura de duas possíveis formas, alongadas e estáveis, onde seus domínios não sofrem quebra e nem retração ^[17].

Figura 4. Morfologia de uma blenda poliestireno-bloco-poli-(etileno-ran-butileno)-bloco-poliestireno - SEBS/Polipropileno - PP (60/40)



Fonte: ROBENSON ^[18].

No estudo de blendas poliméricas, a miscibilidade é um fator importante que depende diretamente da natureza química dos polímeros iniciais formadores da blenda. Polímeros que exibem afinidade química entre si tendem a formar blendas homogêneas^[15]. Blendas homogêneas podem ser caracterizadas por uma única fase na qual os componentes estão distribuídos uniformemente ao nível molecular. Em contrapartida, os polímeros que possuem pouca ou nenhuma afinidade química resultam em blendas heterogêneas^[15]. Blendas tipicamente bifásicas, ou seja, cada componente forma uma fase distinta, se encaminhando a uma tendência de separação de fases. A miscibilidade é definida pela IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) como a “capacidade de uma mistura formar uma única fase em certas faixas de temperatura, pressão e composição” ^[8].

A maioria das blendas poliméricas é imiscível devido a fatores termodinâmicos, apresentando incompatibilidade, resultante da baixa dispersão de uma das fases na matriz e da baixa adesão entre estas ^[19]. Já a miscibilidade está relacionada com a capacidade dos polímeros interagirem em nível molecular, tendo assim uma mistura homogênea. Para uma avaliação mais aprofundada sobre a miscibilidade de blendas poliméricas, são utilizados alguns métodos analíticos. Um desses métodos é a análise da temperatura de transição vítrea (Tg) do material, com ele é possível obter valiosos dados sobre proporções envolvidas, dando um panorama da interação entre os

componentes da blenda. Além disso, a caracterização óptica, como o índice de refração e a transparência ou translucidez da mistura, pode fornecer informações adicionais sobre a homogeneidade da blenda. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é frequentemente utilizada para visualizar a morfologia da blenda em escala nanométrica, permitindo a identificação de possíveis separações de fase. Possuindo grande importância, por fornecer uma imagem de alta resolução em formato tridimensional (3D), sendo utilizado nesse tipo de estudo para caracterização morfológica da amostra por meio da análise de sua superfície, fornecendo assim uma imagem mais consistente das misturas de polímeros e morfologia dos materiais^[20].

Para uma blenda ser classificada como miscível é necessário que a energia livre de Gibbs, seja negativa, como pode ser interpretada pela Equação a seguir:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \cdot \Delta S_M < 0, T, P = \text{constantes} \quad \text{Equação 01}$$

Considerando que a temperatura absoluta (T), a pressão (P) e variação na energia livre (ΔG_M), entalpia (ΔH_M), entropia da mistura (ΔS_M). As blendas miscíveis apresentarão apenas uma transição vítrea (T_g)^[7]. Quando $\Delta G > 0$ a mistura apresentará caráter imiscível. Logo, para que seja considerada uma mistura com homogeneidade ou miscibilidade, conforme a termodinâmica, a energia livre de Gibbs da mistura deve ser menor que zero^[21]. A morfologia das blendas imiscíveis possui grandes domínios de cada componente, assim como uma interface bem definida entre os domínios que pode ser claramente observada microscopicamente. As temperaturas de transição vítrea, para essas blendas, são iguais aos dos componentes puros^[8;22]. Logo pode-se afirmar que a morfologia final de uma mistura de polímeros será determinada pelo equilíbrio dinâmico entre a quebra das partículas e coalescência^[23]. A compatibilização das misturas poliméricas pode ser uma via eficaz para diminuir as dimensões da fase dispersa em sistemas incompatíveis. Copolímeros em bloco ou enxertados são frequentemente usados como compatibilizantes^[24], além da adição de um terceiro componente^[25].

Paul e Barlow^[14] desenvolveram um estudo para avaliar a efetividade de interação da blenda em relação à miscibilidade, onde fazem o uso do modelo de interações binárias, cujo mesmo descreve a energia de interação de Flory-Huggins no

estudo para blendas, cujo objetivo de obter a “janela” ou “mapa”, onde ocorrerá a interação do sistema em relação a miscibilidade. O modelo de Flory e Huggins proposto com base na combinação com a expressão da entalpia da mistura desenvolvida por Hildebrand, Scharchard e Van Laar, de maneira a descreverem modelos específicos para os termos ^[25]. A entropia dessa combinação, ou propriamente a mistura do sistema, pode ser representada pela equação a seguir, chegando a uma aproximação:

$$\Delta S_m = -R(V_A + V_B) \left[\frac{\phi_A \ln \phi_A}{V_A} + \frac{\phi_B \ln \phi_B}{V_B} \right]$$

Equação 02

Devido à alta massa molar das misturas poliméricas, a entropia desempenha pequena contribuição em relação à miscibilidade, sendo a maior contribuição da entalpia. O calor envolvido nessa mistura é caracterizado na expressão de Hildebrand, Scharchard e Van Laar. Onde B é a energia da interação e está relacionada ao parâmetro de interação de Flory-Huggins:

$$\Delta H_m = (V_A + V_B) B \phi_A \phi_B$$

Equação 03

Quando se trabalha com misturas poliméricas, e considerando sua alta massa molar, a entropia tende a zero, justificando sua baixa contribuição e fundamentando a dependência do sistema para a entalpia à qual dependerá da energia de interação (B). A condição de miscibilidade ocorre quando este parâmetro se apresenta negativo, levando assim a mistura efetiva dos polímeros ^[25].

A energia de interação de Flory-Huggins para blendas em relação a um copolímero com um homopolímero é a seguinte:

$$B = B_{13} \phi_1' + B_{23} \phi_2' - B_{12} \phi_1' \phi_2'$$

Equação 04

Quando se trata de misturas de dois copolímeros, a energia B na Equação 05 e ϕ é a fração volumétrica de cada componente.

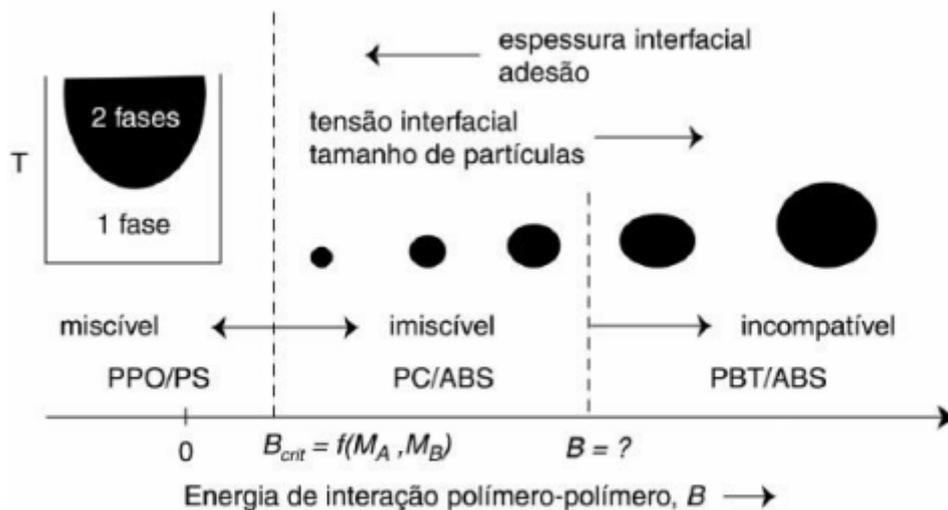
$$B = \sum \sum B_{ij} (\phi_i'' - \phi_i') (\phi_j'' - \phi_j')$$

Equação 05

Considerando a energia de interação (B) sendo positiva e logo maior que B_{crit} , observa-se a formação de um sistema imiscível, assim possuindo duas situações, onde: se B não é muito maior que B_{crit} a tensão interfacial existente é pequena, ocorrendo assim a formação de uma blenda compatível, possuindo uma morfologia simples e com uma dispersão fina, além de uma interface forte, como representado na Figura 5.

Figura 5 - Ilustração da energia de interação polímero-polímero na formação das blendas.

Adaptado de Paul e Bucknall



Fonte: PAUL [25].

$$\frac{G_m}{V} = RT \left[\frac{\rho_A \phi_A}{M_A} \ln \phi_A + \frac{\rho_B \phi_B}{M_B} \ln \phi_B \right] + B \phi_A \phi_B$$

Equação 06

Porém, se o B for muito maior que B_{crit} , ocorrerá o aumento da tensão interfacial e o tamanho das partículas, originando assim uma blenda incompatível com

propriedades bem inferiores em relação aos componentes separados. Caso ocorra incompatibilidade da blenda, é possível compatibilizá-la utilizando um agente (outro copolímero, pode ser um exemplo) capaz de melhorar a compatibilidade entre os componentes da mistura, de modo que reduz a tensão interfacial e suprime a coalescência da fase dispersa ^[18,13]. Esse agente atua na melhoria da adesão interfacial das fases, estabiliza a morfologia e promove um refinamento da fase dispersa na matriz. Logo, possibilita a melhoria das tensões nas fases das blends e melhora as propriedades desejadas ^[25].

3.2 - MICRORREOLOGIA DE BLENDS POLIMÉRICAS

A microrreologia estuda a relação existente entre a reologia e a morfologia de fases blends poliméricas imiscíveis. Esta relação é compreendida através do estudo do fluxo durante o processamento o qual a blenda é submetida. Os princípios da microrreologia são baseados nas relações existentes entre fluxo de suspensões/emulsões avaliadas em fluxo cisalhante e/ou elongacional. Portanto, para um possível controle da morfologia é necessário entender o comportamento das fases durante estes dois tipos de fluxo.

Em blends poliméricas imiscíveis com morfologia de fases dispersas, o tamanho desta fase em qualquer estágio do processo de mistura no estado viscoso é resultado de uma competição entre coalescência e quebra da fase dispersa ^[26]. Neste processamento ocorre o estiramento de gotas, quebra de fibras em gotas menores e coalescência da fase dispersa, gerando gotas maiores. Muitas teorias referentes a esta questão da quebra e coalescência de fases dispersas em blends imiscíveis têm sido descritas por meio de modelos considerando fluxos completamente desenvolvidos.

Taylor^[26], foi o primeiro a verificar que o comportamento da fase dispersa está relacionado com a razão de viscosidades e com o número de capilaridade. O autor estudou uma situação modelo em que um fluxo cisalhante atua sobre uma gota de um fluido newtoniano dispersa em uma fase contínua. A deformação desta fase dispersa depende da intensidade relativa da tensão de cisalhamento e da tensão interfacial entre as fases, pois esta dificulta a deformação da gota. A relação proposta por Taylor foi:

$$Ca = \frac{\text{tensão cisalhante}}{\text{tensão interfacial} l} = \frac{\eta_m \cdot \dot{\gamma}}{2\Gamma / d} > Ca_{crit}$$

Equação 07

Onde Ca é o número de capilaridade, $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento, η_m é a viscosidade da matriz, Γ é a tensão interfacial e d é o diâmetro da fase dispersa. Com isso, Taylor verificou que o tamanho da fase dispersa é o resultado da competição entre fatores termomecânicos e fatores termodinâmicos. Acima de um valor crítico de Ca somente ocorre a quebra das fibras em gotas em fluxo extensional, ou seja, para fluxos cisalhantes, há um tamanho máximo da gota dispersa que a deixa estável. O estudo de Taylor concluiu não haver quebra da gota da fase dispersa em fluxo cisalhante, mas esta ocorre em fluxo elongacional.

O estudo conduzido por Grace^[27], verificou esta condição ao impor estes dois tipos de fluxo em fluidos newtonianos com razões de viscosidade diferentes. Este estudo mostrou que sob fluxos cisalhantes só ocorre quebra das gotas quando a razão de viscosidade é inferior a 3,7. Já em fluxo elongacional a quebra ocorre em razões de viscosidade de até 100, a qual foi a maior razão estudada pelo autor.

Polímeros no estado viscoso tem um comportamento reológico diferente de fluidos newtonianos, e isto implica em uma maior complexidade no estudo e na determinação da morfologia de fases destes^[28]. Wu^[29], foi o primeiro autor a estudar a formação da fase dispersa em blendas poliméricas imiscíveis, mostrando em seus estudos uma semelhança na equação de tamanho máximo da fase dispersa apresentada por Taylor. Wu demonstrou que quanto menor o tamanho da fase dispersa menor será a tensão interfacial e menor é o valor da razão de viscosidade, se aproximando de 1.

Serpe^[30], estendeu o modelo de Wu e estudou a formação da morfologia de fases dispersas em blendas poliméricas com diferentes composições preparadas em um misturador interno. O autor estendeu o modelo de Wu considerando a fração volumétrica da fase dispersa no cálculo do diâmetro da mesma.

Os estudos citados até aqui mostraram que apenas as tensões de cisalhamento não foram suficientes para promover a quebra das gotas da fase dispersa e apenas tensões interfaciais não são suficientes para evitar a quebra das mesmas para alguns materiais viscoelásticos. A deformação e posterior quebra da gota ocorre devido às tensões de cisalhamento juntamente com a tensão normal da matriz. Já o fator que evita a quebra das gotas é composto pela tensão interfacial mais a tensão normal da gota.

O tamanho da gota da fase dispersa em sistemas viscoelásticos, ou seja, polímeros no estado viscoso, é maior do que em sistemas newtonianos, ou seja, fases dispersas em blendas poliméricas são mais estáveis a deformação e a quebra quando comparadas a gotas em sistemas newtonianos. O mecanismo de quebra da fase dispersa em blendas poliméricas é dependente da temperatura de processamento, do tipo de processamento (campo de fluxo), tamanho das gotas, viscoelasticidade dos polímeros, razão de viscosidade, composição da blenda, entre outros. Devido a estes fatores, prever a morfologia final de uma blenda imiscível não é uma tarefa trivial.

3.3 APLICAÇÃO TECNOLÓGICAS DE BLENDA POLIMÉRICAS.

Estudos mais recentes, como o de WANG e colaboradores^[2], mostram a evolução no desenvolvimento de blendas poliméricas, como já abordado neste trabalho, proporcionando melhores propriedades aos materiais além de uma variabilidade de aplicações que possibilitam melhorias para a sociedade. Dentro dessa visão pode-se acompanhar a aplicação das blendas em diversos ramos da ciência e da indústria.

Na área da saúde, como por exemplo, por conta de problemáticas em relação a sua constituição que pode interagir de forma negativa com o organismo formando coágulos, a substituição de *stents* - malhas no formato de cilindro utilizados para suprir doenças arteriais – foi uma alternativa mais saudável para os pacientes. Logo, foi desenvolvido um material com revestimento polimérico biocompatível para assim melhorar a hemocompatibilidade do dispositivo ^[31]. Dando sequência a esse trabalho, algumas blendas foram produzidas a fim de melhorar a eficácia do sistema, se apoiando em estudos em relação à adição de quitosana, a fim de melhorar a estabilidade térmica e propriedades mecânicas do híbrido ^[32]. Blendas de quitosana e agarana como exemplo efetivo, mostram hemocompatibilidade efetiva devido à sulfatação da quitosana ^[33].

Em relação aos avanços em materiais, é importante destacar os chamados polímeros de engenharia. Estes materiais exibem propriedades superiores em comparação aos polímeros convencionais. Como exemplos pode-se incluir as poliamidas e o copolímero de etileno e álcool vinílico. Polímeros os quais são amplamente empregados em aplicações de embalagens, devido à sua capacidade de barreira ao oxigênio ^[34]. Esta propriedade possui grande importância para preservar a qualidade e a integridade dos produtos embalados, demonstrando o valor desses polímeros de engenharia na indústria de embalagens. Com a evolução das pesquisas, as

bombonas agroquímicas e tanques de combustíveis tiveram melhorias com o passar dos tempos. A melhoria destes e de outros recipientes, era feito com ligas de chumbo e estanho, que com o tempo passaram a ser substituídas por materiais poliméricos. Estas substituições agregaram vantagens em relação aos materiais utilizados anteriormente, tais como baixo custo de produção, leveza, resistência a explosões e impactos, entre outros ^[35]. Visando ainda mais eficiência e com base no estudo de blendas, experimentos sobre aprimoramento dos recipientes com base na mistura de polietileno de alta densidade (PEAD) com um polímero que tenha propriedade de barreira, tais como copolímero de etileno e álcool vinílico, pode possibilitar a diminuição com o problema de permeabilidade de solventes orgânicos em recipientes de plásticos^[35;36].

Porém, com esse avanço tecnológico e social grandes cargas de resíduos são gerados ao meio ambiente, e um exemplo disso dá-se na indústria alimentícia, pois a maioria dos materiais utilizados nas embalagens dos produtos é fabricado com polímeros sintéticos a base de petróleo, por não possuírem fácil decomposição, tornam-se um grave problema ambiental^[37]. Considerando a geração de resíduos e o manejo dos alimentos, a substituição de polímeros sintéticos por polímeros biodegradáveis poderia reduzir perdas e o impacto ambiental ^[38]. Pensando nessa alternativa, blendas poliméricas ganham mais uma vez destaque por proporcionarem melhorias físicas, químicas e mecânicas, além de aumentar a taxa de biodegradação, e reduzir o custo do material produzido. Assim, a mistura de dois ou mais polímeros naturais podem formar um material com propriedades de superfície aprimoradas e biocompatibilidade quando comparado às do único componente ^[39].

Como citado nos exemplos anteriores, materiais podem ser recriados com base em estruturas já existentes, gerando novos estudos sobre diversas possibilidades em relação a essas combinações. Porém, alguns estudos visam conhecer de forma mais aprofundada blendas já disseminadas no mercado, como exemplo o polipropileno (PP) com poliamida 6 (PA6). Então, em estudo recente, Nascimento e colaboradores ^[40] fazem um apanhado dos resultados já obtidos sobre essa blenda e aplicam novos compatibilizantes para determinar a possibilidade de melhorias mecânicas, reológicas e morfológicas das blendas binárias e ternárias formuladas. Com seu estudo e melhoria no campo da pesquisa em relação aos equipamentos de análise, Nascimento e colaboradores^[40] relatam em seus experimentos o aumento das propriedades mecânicas e resistência ao impacto, por meio da análise morfológica do material, comprovando então a eficácia da adição dos agentes compatibilizantes anidrido maleico e ácido

acrílico. Assim seu estudo abre margem para as infinitas possibilidades de combinações possíveis em relação a essa blenda polimérica, demonstrando as várias possibilidades de pesquisa na área e sua efetiva aplicação no mercado.

Blendas com elastômero termoplástico (TPE) possuem características dos plásticos e dos elastômeros, possibilitando facilidade de processamento dos termoplásticos com a elasticidade e a resistência dos elastômeros. Com pesquisas mais aprofundadas é possível ajustar a composição e a morfologia dessas blendas, permitindo a criação de materiais com uma ampla gama de propriedades, desde a alta resistência à tração até a excelente resistência ao impacto e à abrasão.

Devido às suas propriedades, as blendas de TPE podem ser aplicadas de diversas formas. Um exemplo seria na indústria automotiva, são utilizadas em componentes internos e externos de veículos, como vedações de portas e janelas, por conta de sua durabilidade e resistência às condições climáticas adversas. Na medicina, as blendas de TPE estão presentes em dispositivos como cateteres e luvas cirúrgicas, aproveitando sua flexibilidade e biocompatibilidade. Está presente na indústria de embalagens, devido a sua capacidade de formar selos herméticos e sua resistência à perfuração. As blendas de TPE devido a sua versatilidade, mostra-se como uma ferramenta valiosa na engenharia de materiais, precisando de estudos mais aprofundados para validação de suas inúmeras aplicações.

3.4 ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS

Material muito utilizado e conhecido, as borrachas ou elastômeros, são aplicados corriqueiramente na constituição de diversos materiais. Esse insumo teve maior visibilidade com a descoberta feita por Charles Goodyear sobre o processo de vulcanização em 1839, que consistia no aquecimento da borracha natural com enxofre, tornando-se mais forte e o mais importante, não era mais sensível à temperatura ^[11]. Devido à alta procura e demanda da borracha natural, seu preço teve uma elevação exponencial, onde seu maior pico foi em 1910 ^[11]. Esse fator fez com que os alemães fizessem pesquisas com o intuito de produzir tal material de forma sintética, como por exemplo, copolímeros de estireno-butadieno (SBR), etileno-propileno (EPM), entre outros ^[41].

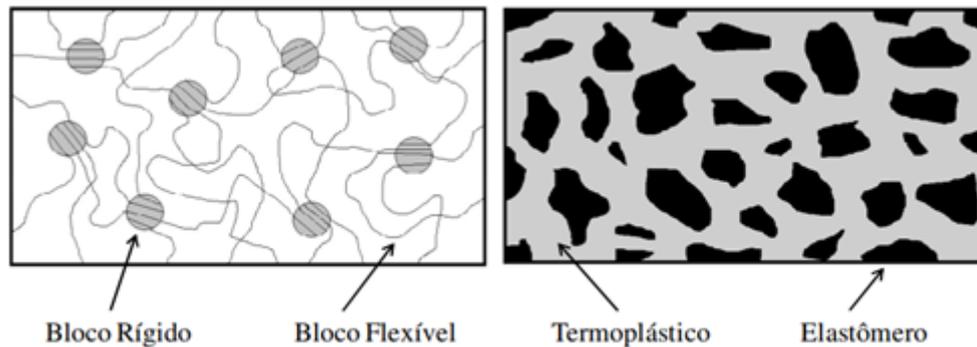
Os elastômeros são polímeros que possuem grandes capacidades em sofrer deformação, apresentando logo em seguida, rápida e total recuperação do seu estado

inicial ^[42]. Essas deformações características desse grupo, só são possíveis graças a sua estrutura molecular, composta de cadeias flexíveis e lineares que possibilitam a aplicação de um esforço mecânico sem danos à estrutura. As ligações cruzadas nas cadeias poliméricas que são formadas durante o processo de vulcanização do material, permitem que este retorne ao seu estado inicial após a aplicação dessa força, assim como garante a conservação de suas propriedades mecânicas mesmo que em altas temperaturas ^[43].

Termoplásticos Elastômeros (TPEs) são uma classe de polímeros que combinam a rigidez de termoplásticos como PP, PBT ou PA com a flexibilidade de um material adicional, o qual pode ser enriquecido com um aditivo como óleo e/ou alguns tipos de cargas, a depender de sua estrutura química. Esses materiais apresentam propriedades semelhantes às da borracha vulcanizada tradicional, mas com a vantagem adicional de poderem ser processados como termoplásticos, utilizando técnicas como extrusão e injeção^[44]. Assim, os elastômeros termoplásticos e os termoplásticos modificados com borracha, são sistemas poliméricos com várias fases compostos por domínios que variam entre rígidos e flexíveis, os quais podem ser copolímeros ou blends ^[45].

Elastômeros Termoplásticos (TPEs) possuem uma estrutura bifásica como característica, a qual combina as propriedades de termoplásticos e elastômeros. Esta estrutura bifásica é formada por duas fases, uma flexível e outra rígida. A fase rígida, geralmente, é formada por um segmento rígido - que pode ser um termoplástico - , dando característica de resistência mecânica ao material. A fase flexível, formada por grupos flexíveis, é responsável por conferir as propriedades elastoméricas ao material no estado sólido. A combinação de propriedades resulta em um material com a resistência dos termoplásticos e a flexibilidade dos elastômeros, representada na Figura 6.

Figura 6 – Esboço representativo da morfologia, a esquerda a representação do TPE e a direita o Termoplástico Vulcanizado (TPV).



Fonte: ABEE [46]

Os TPEs disponibilizados comercialmente são por vezes divididos em duas classes principais: os copolímeros em bloco (CB) e os baseados em mistura de polímeros. A primeira classe, os CB, são constituídos por grandes blocos unidos por ligações covalentes que apresentam separação de fases, onde os que possuem dois ou mais blocos rígidos por macromolécula conseguem apresentar comportamento elastomérico e termoplástico de forma simultânea [44]. De modo 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. É importante ressaltar que os copolímeros em bloco apresentam transições vítreas características de cada um dos blocos e uma transição de ordem-desordem [47].

A presença de ligações cruzadas na fase elastomérica da mistura com o termoplástico leva à formação de um elastômero termoplástico vulcanizado (TPV) com propriedades superiores aos correspondentes TPEs [45, 46]. Os TPVs comerciais consistem tipicamente em quantidades $\geq 50\%$ em massa de fase elastomérica reticulada/vulcanizada, com partículas dispersas na fase termoplástica, como mostrado na Figura 6 [46].

As propriedades dos termoplásticos, assim como seu desempenho, estão relacionadas diretamente com a morfologia formada. Os mecanismos de formação da morfologia dos materiais e os fatores que influenciam essa morfologia vêm sendo largamente estudados por pesquisadores do mundo inteiro [48].

Os Elastômeros termoplásticos vulcanizados (“thermoplastic elastomers vulcanized” - TPV) são materiais altamente promissores devido às suas características

de multi-aplicabilidade e reprocessabilidade^[49;4]. Possuem em sua produção o processo de vulcanização, considerando materiais mais tradicionais, que podem variar de dois tipos: vulcanização por enxofre e vulcanização com peróxido.

O processo de vulcanização consiste na união das cadeias poliméricas individuais por meio das ligações cruzadas, para assim obter uma rede tridimensional elástica que irá constituir as propriedades elastoméricas desejadas no produto ^[50;51]. Uma das formas de se obter os TPVs é por meio da mistura mecânica. Inicialmente os polímeros puros são adicionados a um misturador físico em alta temperatura, e assim é realizada a mistura desses componentes por fusão em condições de altas temperaturas e cisalhamento. Neste início de pré-mistura a fase elastomérica forma a fase contínua a se termoplástica forma a fase dispersa, dependendo da composição e viscosidade dos polímeros utilizados ^[52]. Em seguida é adicionado o agente reticulante na mistura, sob as mesmas condições da mistura inicial para que assim ocorra a reação de reticulação da fase elastomérica. Durante o processo de formação das ligações cruzadas, como aqui já explanado, ocorre a inversão de fases em relação à morfologia do sistema, onde esse mesmo passa a apresentar uma matriz termoplástica com uma fase dispersa elastomérica ^[48].

TPVs são utilizados em várias aplicações devido à sua combinação única de propriedades de termoplásticos e elastômeros. Como, por exemplo, setor automotivo, os TPVs encontram uso extensivo. São empregados em vários tipos de componentes de veículos, incluindo vedação de portas e janelas, mangueiras, correias, buchas e revestimentos de cabos. Com sua característica de resistência à abrasão, ao calor e aos produtos químicos dos TPVs, juntamente com sua flexibilidade e durabilidade, os torna ideais para essas aplicações. Outro fator que chama a atenção para possíveis pesquisas é sua possibilidade de reciclabilidade, que pode ser aumentada, bem como melhoria em suas propriedades mecânicas com o uso de borrachas naturais modificadas^[53].

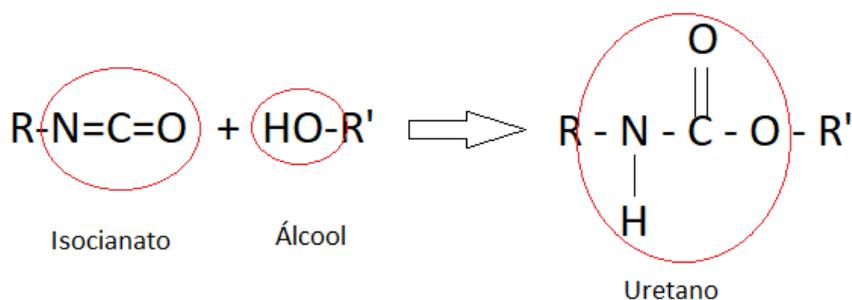
3.5 POLIURETANO TERMOPLÁSTICO (TPU)

Na classe de polímeros, os poliuretanos (PU) possuem participação em várias áreas por sua versatilidade, sendo aplicado da área da saúde à indústria automotiva ^[54]. Em suas aplicações, possui maior demanda em produção de espumas, sendo um valor aproximado de 2% a 3% do valor total de produção do polímero em quantidade mundial ^[55].

Com base na história do desenvolvimento do Poliuretano (PU) os relatos sobre sua possível síntese datam de 1849, que ocorreu por meio de uma reação de isocianato com uma substância que possuísse grupos hidroxilas(-OH) em sua estrutura, com base nesse estudo, o material vem sendo cada vez mais desenvolvido com o passar dos tempos ^[54]. Dentre os reagentes utilizados em sua síntese, pode-se destacar os polióis, que podem ser retirados de óleos essenciais, que mostram efetividade quando comparados aos polióis de origem com base no petróleo.

A formação do grupo uretano (NH-COO) ocorre por meio de alguns métodos, como a variação do número de substituições e espaçamento de hidroxilas e outros. Todavia, o método mais importante é a da reação de isocianato com um álcool observável na Figura 7, o qual esse álcool efetua um ataque nucleofílico sobre a ligação carbono-nitrogênio do isocianato ^[56;57].

Figura 7 – Reação para a formação do grupo uretano.



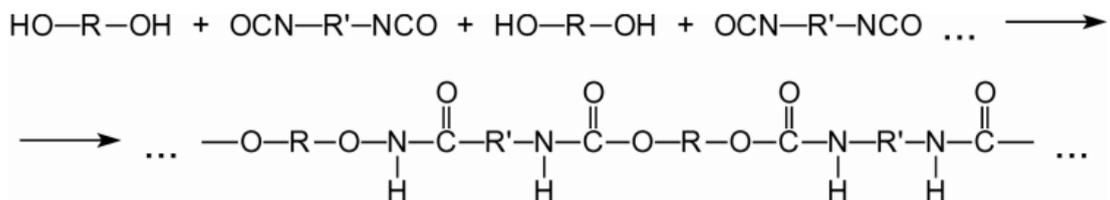
Fonte: Autor.

Para a reação de formação do poliuretano são necessários isocianatos com dois ou mais grupos isocianato (NCO) que geralmente são o diisocianato, aromático ou alifático e o polioliol, os quais funcionam como agentes principais no processo. Sendo assim possuem semelhança com a formação de poliésteres e poliamidas, não é uma reação de condensação, todavia envolve a transferência de átomos de hidrogênio, podendo assim ser comparada a uma reação de polimerização reversa ^[58].

Como pode ser observado na Figura 8, a reação de dióis com diisocianatos possibilita a formação de poliuretanos lineares, caso seja utilizado na reação triol ou polioliol, ou até mesmo um triisocianato ou poliisocianato na reação, ocorre a formação de ramificações na estrutura do polímero ^[59]. Ainda sobre os dióis ou diaminas, podem ser

utilizados como extensores de cadeias, como por exemplo o 1,4 butanodiol um extensor de cadeia rígida que possui a função de aumentar o conteúdo uretano no polímero, ou quando ocorre a reação com aminas que proporciona um aumento na massa molar do polímero.

Figura 8 – Reação de formação de poliuretano

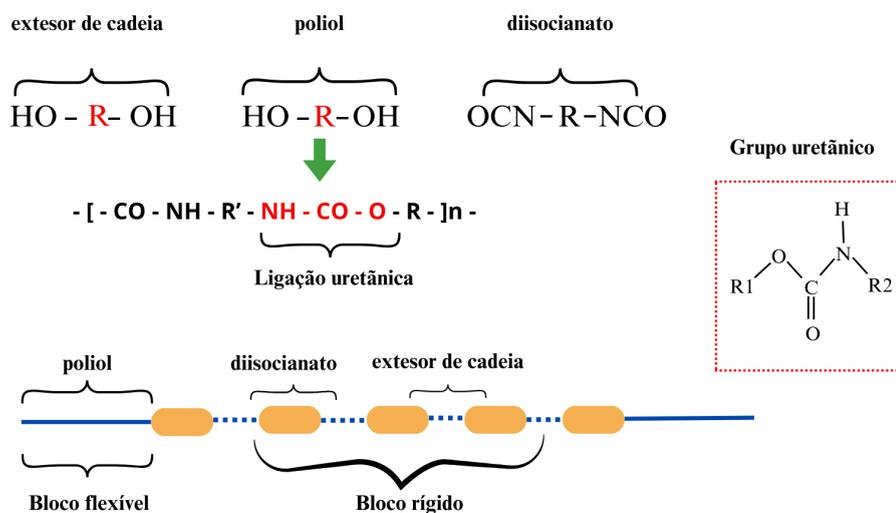


Fonte: OERTEL^[60].

É importante ressaltar que quando é utilizado uma diamina nesse tipo de reação a ligação formada é do tipo ureia. Esses grupos possuem baixa massa molar e reagem bem com o isocianato, afetando o polímero em relação à dureza e resistência ao rasgo, além de determinar a temperatura máxima de sua capacidade em permanecer associado quando exposto a elevadas temperaturas^[61].

Outro fator nessa formação é a quantidade de matéria-prima utilizada que possui funcionalidade, que determina diretamente a quantidade de reticulação do material. Na Figura 9 pode ser observada a reação que ocorre entre um polioliol de cadeia longa, um extensor de cadeia e um diisocianato para a formação da ligação uretânica.

Figura 9 –Estrutura ilustrativa do TPU.



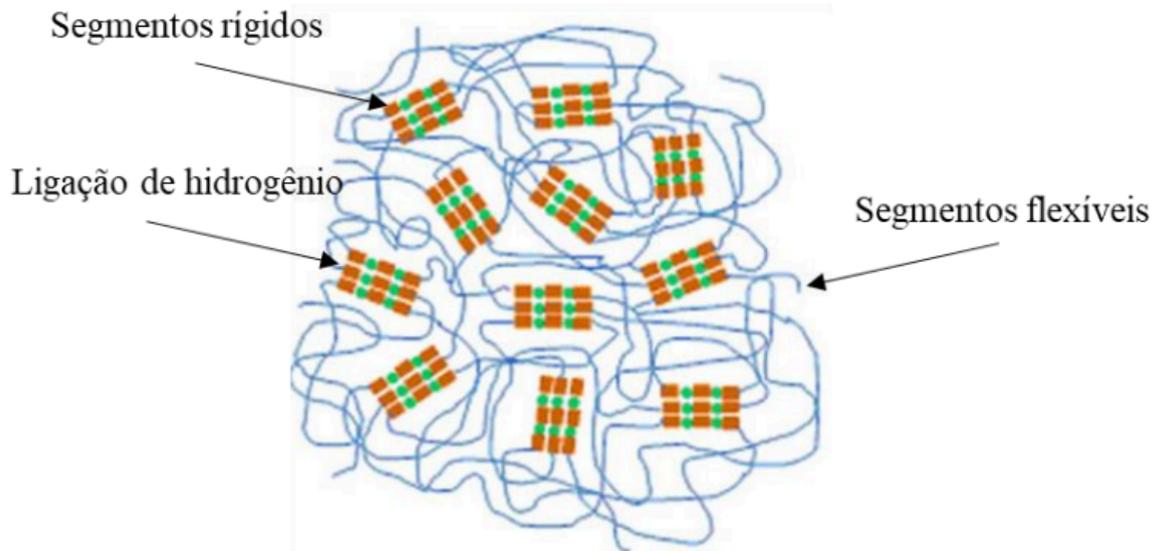
Fonte: Modificado de: HUNTSMAN CORPORATION. A guide to thermoplastic polyurethanes (TPU)^[62].

Em meados de 1950 foram descritos os elastômeros de poliuretano, onde esses possuíam características termoplásticas ^[60]. O poliuretano termoplástico (TPU), é um copolímero que apresenta estrutura linear e em blocos, com cadeias não-reticuladas que possuem na sua estrutura micro fases separadas, possuindo segmentos rígidos e flexíveis, considerados segmentos incompatíveis. São utilizados em larga escala como elastômero de alto desempenho e termoplásticos resistentes em uma ampla variedade de aplicações que requerem elevada resistência ao impacto, abrasão, óleos e solvente, possuem possibilidade de receber pintura, adesão, entre outras ^[59]. Os estudos para sua melhoria transformaram os poliuretanos como o grupo mais versátil dentro dos polímeros, e por sempre apresentarem em sua cadeia principal o uretano ou carbamato (NHCO-O), ganham seu nome devido a essa condição. Porém, também são conhecidos/classificados como elastômeros termoplásticos (TPE) ^[60].

Com base na Figura 10 é possível observar a morfologia do material e os domínios formados pelos segmentos rígidos e flexíveis, onde o segmento rígido é representado pelos retângulos laranjas e pelos pontos verdes que são o isocianato e o extensor de cadeia respectivamente. Já os segmentos flexíveis são representados por linhas azuis, as quais não possuem uma ramificação bem definida. As ligações de hidrogênio encontradas no segmento rígido, é o responsável principal para formar as

microfases rígidas, assim como a cristalinidade, é possível avaliar melhor a estrutura na Figura 10 .

Figura 10 – Representação da morfologia de fases do TPU



Fonte: LEE,M.P [15]

Esses blocos rígidos possuem a função parecidas com as ligações cruzadas, sendo termicamente reversível. O resfriamento possibilita que os domínios rígidos se restabeleçam e o copolímero mais uma vez se comporta como um elastômero reticulado [61].

Com base nos TPUs mais utilizados, poliéster e poliéter, observam-se algumas características desse material, dentre as quais destacam-se: a grande faixa de dureza disponível, permitindo uma variedade de aplicações; a tensão na ruptura, que possuem valores próximos a termoplásticos porém, diferente desses, possuem altos valores de alongamento incomum para outros materiais similares. Dentro dessas características, um ponto bastante chamativo é sua característica de apresentar valores de Tg abaixo da temperatura ambiente, mostrando assim que não existem muitas barreiras para possíveis aplicações em baixas temperaturas. Tais propriedades podem ser verificadas no Quadro 1:

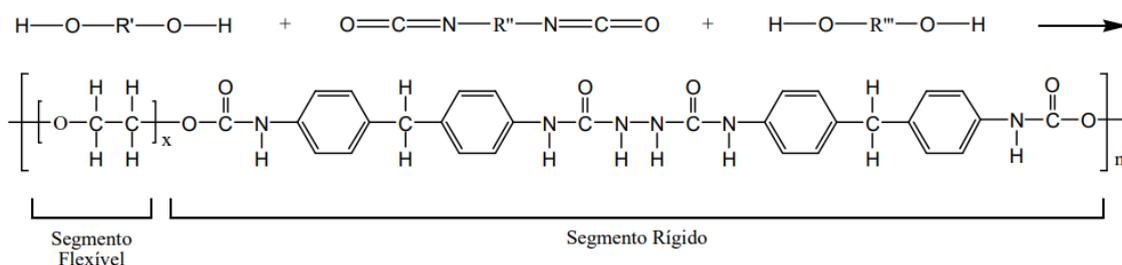
Quadro 1 – Propriedades típicas do TPU poliéster e poliéter

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

Fonte:ULPROSPECTOR [63/64]

O TPU é basicamente formado por Polioliol (as quais são as cadeias longas), glicol (cadeias curtas) e o diisocianato, sendo esses três componentes responsáveis para produzir as condições apropriadas para a formação do copolímero em bloco, como pode ser acompanhado na Figura 10.

Figura 11 – Mecanismo de formação do TPU. R' representa o polioliol; R'' anel aromático e R''' glicol

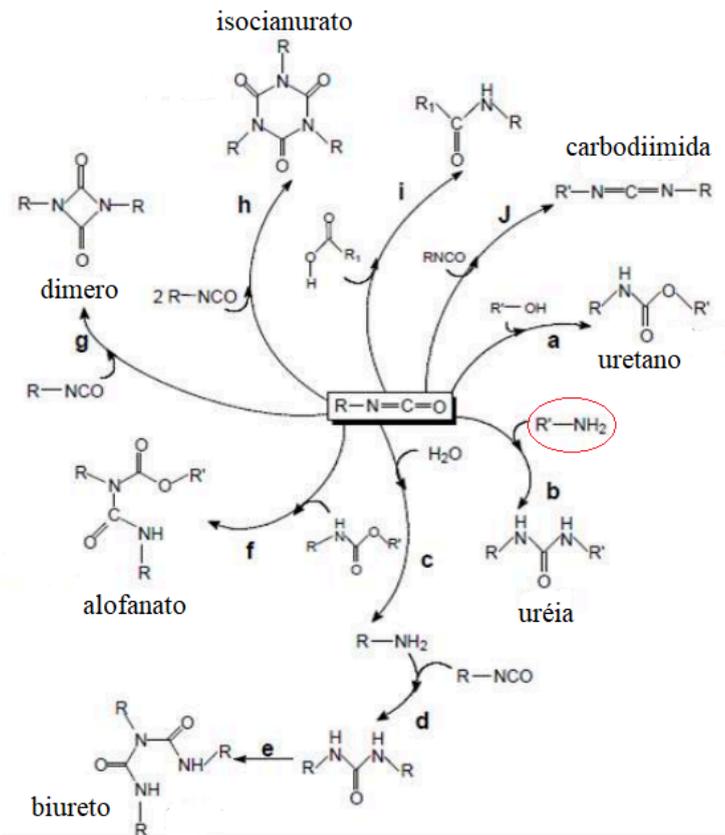


Fonte: ULPROSPECTOR [64]

Com base na Figura 11 é possível observar que os segmentos com propriedades flexíveis são formados de cadeias longas e lineares cujas mesmas são flexíveis e fracamente polares, com baixas variáveis de temperatura de fusão, formada por dióis ou polióis. Contudo, o seguimento rígido é formado na reação onde o diisocianato e um

diol de cadeia curta se aglomeram ou agregam-se dentro dos segmentos rígidos ordenados, mesmo local onde os segmentos rígidos formam domínios amorfos. Ao serem submetidos a temperaturas que se aproximam da temperatura de fusão dos segmentos rígidos, é possível observar uma redução considerável em sua viscosidade, fato decorrente da dissociação das ligações uretanos, por possuírem instabilidade térmica, causando a redução da massa molar do polímero. O TPU possui decomposição térmicas dos grupos uretanos que ocorre em uma faixa de temperatura entre 150 °C a 200 °C, passando por uma dissociação e reassociação, tornando a degradação reversível após a diminuição da temperatura, esse processo é conhecido como “transuretanização” [65]. Como observado na Figura 12, os isocianatos são altamente reativos quimicamente, essas substâncias quando reagem com outras que possuem grupos funcionais OH e NH, criam diversos grupos químicos distintos.

Figura 12 – Reações de isocianato com reagentes diversos



Fonte: CHATTOPADHYAY, D.K [66]

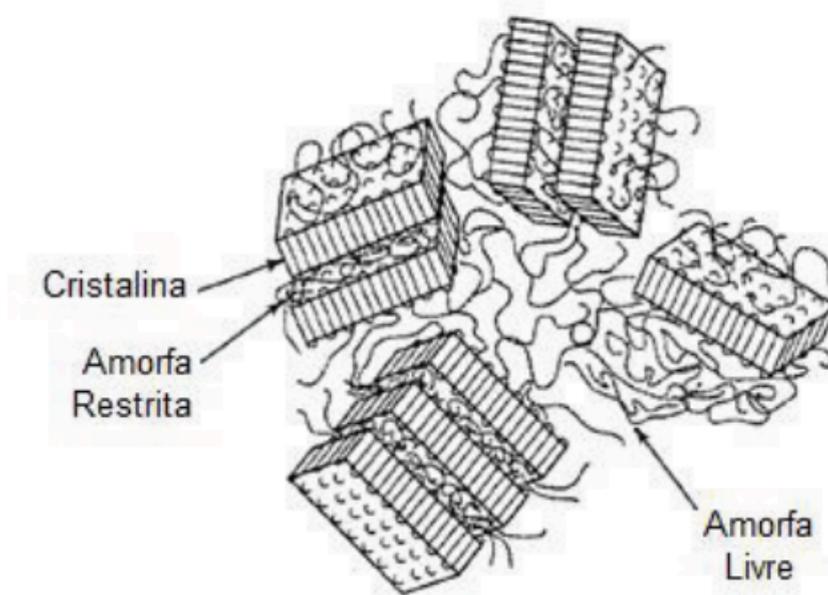
Tal propriedade só é possível devido ao caráter positivo do carbono na cadeia principal e suas ligações duplas, N=C e C=O. Na reação “b” o isocianato reage com amina formando ureia, grupo que pode apresentar nucleófilos que podem reagir por colisão com outra molécula de isocianato produzindo biureto. Tal reação é satisfatória já que para formar o grupo poliuretano são necessários isocianatos com dois ou mais grupos NCO por molécula ^[66].

3.6 POLI(FLUORETO DE VINILIDENO) (PVDF)

O poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) é um polímero semicristalino contendo fase amorfa e fase cristalina, característica muito importante para a preparação de membranas assimétricas, pois a fase cristalina tem grande influência na formação da estrutura da membrana e a amorfa na porosidade ^[67]. Essa característica deve-se ao fato que as fases cristalinas possuem regiões mais ordenadas e possuem maior rigidez, permitindo que a membrana mantenha estabilidade em condições variadas. Por outro lado, a fase amorfa é desordenada e possui uma estrutura mais flexível, permitindo a criação de espaços vazios e poros, dando característica de um fluxo seletivo na membrana. Devido às suas propriedades hidrofóbicas, atóxico e sua alta resistência térmica e química, o PVDF é tolerante a ácidos, porém seu uso é limitado a pH abaixo de 11. Todavia, sua maior vantagem é a alta tolerância ao cloro ^[68].

É possível avaliar melhor a estrutura do PVDF na Figura 13. Dentre suas características, se apresenta como semi-cristalino. Possui um comportamento mecânico com base no resultado dos processos de deformação de cada um de seus constituintes, fase cristalina e amorfa, além de suas interações.

Figura 13 – Estrutura do PVDF: alternância de fases amorfa e cristalina



Fonte: MARK, J. E ^[68]

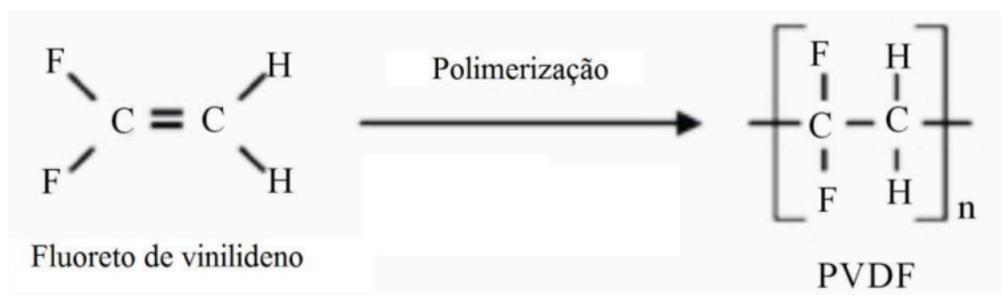
Quando analisada a fase cristalina do material, sendo próximo de 50% em relação ao PVDF, pode haver uma variação de 35% a 70%, fator que dependerá do método de polimerização e do seu histórico termomecânico ^[69]. O restante do material compreende à fase amorfa, que é constituída de um emaranhado de redes e dobras com duas subdivisões que se diferenciam conforme a proximidade da fase cristalina, sendo elas amorfa livre e amorfa restrita ^[70]. Quando analisadas é possível perceber que a região amorfa restrita se encontra entre as lamelas cristalinas, fato que dificulta sua movimentação, já na região amorfa livre, como o nome propõe, é constituída de cadeias livres.

Tais características fazem com que o material possua algumas peculiaridades em relação a sua transição vítrea (T_g). É importante citar que o PVDF possui uma temperatura de fusão próxima a 170 °C e uma viscosidade de fusão adequada para ocorrer o processamento em fusão sem a necessidade de estabilizadores ^[71]. Porém, quando se fala de T_g , é necessário lembrar da existência de suas duas fases amorfas, fator que faz com que o polímero apresente duas temperaturas de T_g muito diferentes. A fase amorfa livre corresponde a T_g inferior, onde está abaixo da temperatura ambiente (-40 °C), fator que torna o material bastante flexível e prontamente deformável a

temperatura ambiente. A fase amorfo-cristalina, é responsável pela Tg superior, que está entre 30 °C a 60 °C. [72].

O PVDF é mais comumente sintetizado através da polimerização do monômero fluorovinilileno ($\text{CH}_2=\text{CF}_2$) por radical livre do 1,1-difluoretileno ou 1,1-difluoroetano em uma polimerização por emulsão, o meio para síntese é geralmente água [73]. O processo de polimerização do PVDF ocorre por meio de uma reação de adição onde o radical livre, substância formadora, é adicionada e por meio de ligações químicas covalentes formam longas cadeias poliméricas, com alta massa molecular média ($M_w \sim 10^5 \text{g/mol}$), o que corresponde a aproximadamente 2000 unidades de repetição [74]. Processo pode ser observado na Figura 14:

Figura 14 – Reação de polimerização do Fluoreto de Vinilideno



Fonte: HARTONO,R.A [75]

Mesmo aparentemente possuindo uma estrutura simples, o PVDF possui uma cadeia normalmente estruturada com unidades monoméricas na configuração “cabeça-cauda”, onde a “cabeça” é representada pelo grupamento $-\text{CF}_2$ e a “cauda” pelo grupo $-\text{CH}_2$ [76]. Nesse processo de estruturação da ligação podem ocorrer interações do tipo “cabeça-a-cabeça” assim como “cauda-a-cauda”, podendo resultar na formação de uma irregularidade que pode afetar de modo significativo a estabilidade da estrutura cristalina [77].

O PVDF ou PVF_2 , por suas características, tem sido alvo de muitos estudos principalmente por suas atrativas propriedades piro e piezelétrica, bem como por sua flexibilidade, excelente processabilidade, estabilidade química e resistência mecânica. Esse polímero pode cristalizar-se em pelo menos 4 distintas fases cristalinas, conhecidas como α , β , γ e δ . A estrutura cristalina e a conformação molecular dessas fases estão

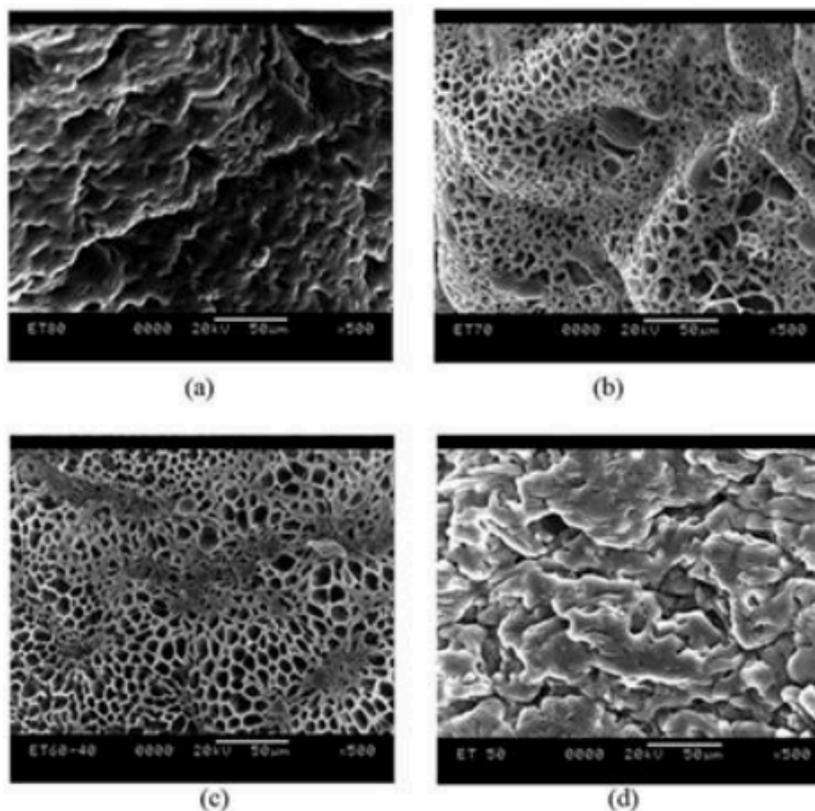
bem descritas na literatura, onde a estrutura molecular α possuem cadeias representadas por linhas sólidas e pontilhadas, já a β é formada pelo estiramento mecânico em algumas condições específicas de temperatura, possuindo uma formação de cadeia em zigue-zague^[24]. Dentre todas, a mais comum é a α , porém a mais utilizada é a β devido suas atividades piro e piezoelétrica.

3.7 BLENDA COM PVDF E TPU

Em suas pesquisas Dutta e Naskar estudaram algumas propriedades mecânicas e morfológicas de blendas formadas com base de TPU e copolímero de etileno acetato de vinila (EVA), em diferente proporção de material, como um dos resultados encontrados, é possível observar por meio do microscópio eletrônico de varredura (MEV) as formas distintas da morfologia formada nas superfícies fraturadas e obtidas com o Tetraidrofurano (THF).

É possível observar na Figura 15, as diferentes formas nas superfícies das blendas formadas com suas diferentes composições, com base nas massas dos polímeros envolvidos na blenda TPU/EVA, apresentando assim fases dispersas, onde as partículas de TPU se apresentam em formato de gota em forma dispersa na matriz de EVA.

Figura 15 – imagem do MEV de fraturas sendo a) 80%/20% b) 70%/30%, c) 60%/40% e d)50%/50% em massa o teor de EVA e TPU



fonte: Pesquisa Dutta e Naskar [78]

É notável o aumento no tamanho médio de partícula em uma relação em que o teor de TPU tem um aumento. Dentro de seu estudo, Dutta e Naskar observam a queda na tensão na ruptura de 17,6 MPa na blenda de 20% de TPU para 10,4 MPa na blenda com 40%, mostrando então efetividade no material [78]. Nesse contexto, a redução da tensão na ruptura observada no ensaio de 17,6 MPa para 10,4 MPa, mostra que ao aumentar a proporção de TPU de 20% para 40%, ocorreu uma melhoria na ductilidade do material, assim aumentando a ductilidade do material ele suporta uma maior deformação antes de atingir sua ruptura.

Porém, como já abordado nesse trabalho, as blendas podem ser imiscíveis, BOLADOS e colaboradores abordam tal propriedade no estudo da blenda de TPU e Estireno-Etileno-Butadieno-Estireno(SEBS), avaliando principalmente a relação de suas propriedades mecânicas. Com base no MEV os autores mostraram que não ocorreu miscibilidade entre as fases da blenda, logo nas micrografias foi possível observar domínios de TPU de forma heterogênea dispersos na matriz de SEBS [79]. Porém, nos estudos de Anagha e Naskar[80] sobre a blenda de TPU e SEBS, mostram

comportamento diferente com base na adição de compatibilizante, onde a utilização do compatibilizante SEBS com anidrido maleico (SEBS-g-MA) mostram efeitos positivos na blenda. Foi possível constatar, com a adição do compatibilizante, que a morfologia passou de heterogênea para morfologia com domínios uniformes de TPU em matriz SEBS .

Em um estudo sobre blendas de PVDF, Cáo^[81] fez o preparo de membranas a partir de PVDF com Lignina carboximetilada para aplicação em água residual na produção de petróleo, em seu comparativo entre as membranas puras de PVDF e membranas com base de blenda PVDF/lignina, foi possível observar uma mudança morfológica em relação à formação dos poros, fazendo diferentes fluxos de permeação no processo de filtração e maior porosidade superficial do material, o mesmo não ocorreu na membrana simples. Logo esse estudo promove uma melhor aplicação do material e eficiência morfológica quando comparado ao seu componente PVDF de forma unitária, permitindo o emprego do material eficientemente.

Na relação PVDF/TPU, Ma e Yang^[82] observaram em seus experimentos a incompatibilidade em todas as composições da blenda, fator que também foi alterado devido à adição de compatibilizante, PVDF grafitizado com anidrido maleico (PVDF-g-MA), onde foi possível verificar a mudança em relação à viscosidade das amostras, a viscosidade era menor quando comparada às amostras com a adição . Em trabalhos mais recentes, Cheng e colaboradores^[83] estudaram os benefícios da blenda de PVDF/TPU, para assim obter a melhoria da tenacidade do material. Observaram então que a blenda referente a 25% do TPU, apresentou fase dispersa enquanto o PVDF apresenta com fase contínua, com o aumento do teor de TPU nos estudos, foi possível notar o PVDF mais evidente como fase dispersa em matriz de TPU. Porém, ao adicionar 75% de TPU na mistura, observou-se um aumento de 614% de alongamento de ruptura quando comparado a essa propriedade do PVDF puro, confirmando o aumento da tenacidade do material.

É possível observar em algumas publicações sobre blendas de PVDF/TPU a relação de imiscibilidade dos componentes de formação do material, gerando assim a incompatibilidade em relação à blenda. Bera e colaboradores ^[84], abordam em seu trabalho que a maior parte das pesquisas voltadas às blendas de PVDF/PTU são focadas em diminuir a separação de fases da mistura e aumentar conseqüentemente a compatibilidade dos polímeros. Neste contexto, o uso de um agente reticulante na fase

TPU surge como uma alternativa para estabilizar e mudar a morfologia de fases da blenda.

Alguns estudos sobre a reticulação em blendas, como exemplo a blenda SEBS/TPU já citada neste trabalho, tem como princípio as ligações covalentes agindo para manter partes de várias cadeias de polímeros unidas^[85]. Essa reticulação pode resultar em uma rede tridimensional aleatória de cadeias interconectadas, podendo alterar de forma significativa as propriedades físicas e mecânicas da blenda. Outro estudo mostrou que a densidade de reticulação causou mudanças na força de recuperação de forma, que está relacionada com a capacidade de armazenamento de energia dos polímeros de memória de forma^[86].

Considerando a melhoria da estabilidade das blendas com o uso da reticulação, por meio do seu impacto significativo nas propriedades e no desempenho das blendas de polímeros. Estudos mais aprofundados e pesquisas mostram grande potencial, sendo realizados para entender melhor esses efeitos.

Como já tratado nesse trabalho, o PVDF e o TPU se mostram incompatíveis em relação à formação de uma blenda, mas apresentam potencial para um material com boas características mecânicas e térmicas. Um estudo focado em blendas PVDF/TPU modificadas com Hexametileno diamina pode resultar em avanços na área de materiais poliméricos. Alguns estudos em relação à blenda PVDF/TPU já existem, porém sua modificação com diamina é um aspecto que não foi explorado em profundidade por pesquisadores da área. Por ser uma molécula com dois grupos amina, a diamina pode atuar como um agente modificador na blenda, resultando em alterações nas propriedades desta de forma considerável. Essa modificação com diamina, pode afetar a morfologia, propriedades térmicas, mecânicas e possivelmente a reologia do material. Outro aspecto que também pode sofrer alteração com a adição de diamina na blenda seria a interação de fases entre o PVDF e o TPU, logo o trabalho também terá como foco a observação de uma possível distribuição de fases mais uniforme do material ou uma mudança na morfologia de fases do sistema.

4. EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

Poli(fluoreto de vinilideno)(PVDF) (Kynar®, densidade 1,78 g/cm³, índice de fluidez 1,90 cm³ /10 min) foi gentilmente doado pela empresa Matoflex Indústria de Plásticos. O poliuretano termoplástico elastômero (TPU) (densidade 1,20 g/cm³, índice de fluidez 5,04 g/10 min) também é gentilmente doado pela empresa Matoflex Indústria de Plásticos. Hexametilenodiamina 98% marca Aldrich, (MM 116,20 g/mol, densidade 0,89 cm³, tensão superficial 71.5 mN/m em 1g/L em 20 °C), foi comercialmente adquirida neste trabalho. Tetrahydrofurano (THF) e Dimetilformamida (os dois reagentes são da marca Dinâmica Química Contemporânea Ltda.) foram usadas como solventes e também foram adquiridas comercialmente.

4.2 PROCESSAMENTO

As misturas foram realizadas em um misturador interno (Reômetro de Torque Haake Rheomix), localizado no Laboratório de Polímeros e Compósitos do Departamento de Engenharia Mecânica na Universidade Federal de Santa Catarina – Campus Florianópolis.

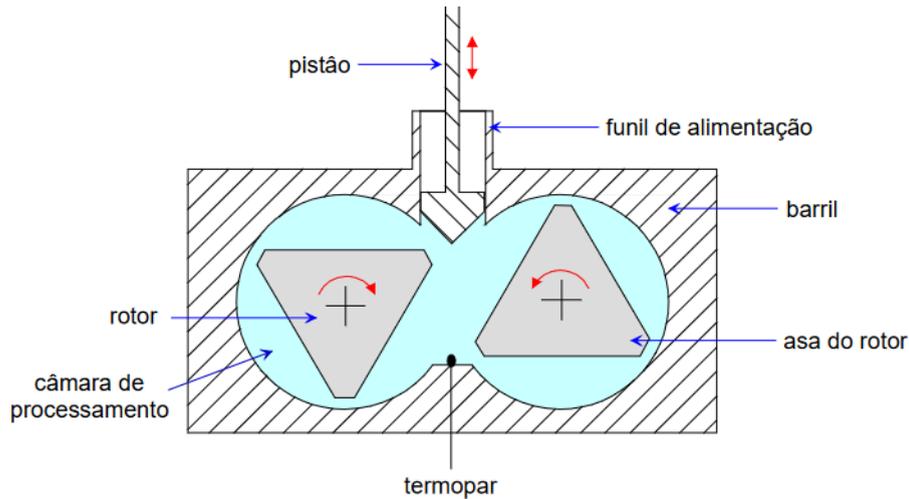
Figura 16 - Reômetro de Torque Haake Rheomix.



fonte: autor

Os misturadores internos oferecem apenas três variáveis que são o tempo, temperatura e *torque*. O *torque* $Z(t)$ é medido por um torquímetro de precisão na caixa de engrenagem do equipamento, que tem como base o funcionamento dos rotores durante o processamento^[87]. O mecanismo de rotores pode ser observado na figura a seguir.

Figura 17 - Seção transversal de um misturador interno de laboratório com rotores tipo roller.



Fonte: adaptado CANEDO^[87].

Para esse trabalho foram preparadas misturas de PVDF e TPU sem a adição da Hexametilenodiamina, na proporção de 60/40 de PVDF/TPU, onde 100 equivalem a 60 g, a uma temperatura de 200°C, e rotação dos rotores a 80 rpm durante 14 minutos. Os materiais foram inseridos no misturador interno em três etapas, ainda em estado sólido granulado foi adicionado primeiramente o TPU, a uma temperatura de 200 °C com rotação de 100 rpm até que fosse observado no gráfico temperatura x tempo que o material atingisse 200 °C o que levou cerca de 4 min. Logo após foi adicionado a amina nas mesmas condições e após 2 min foi adicionado o PVDF no mesmo processo de mistura durante 6 min. A blenda PVDF/TPU que foi escolhida para a reticulação da fase TPU foi a de 60/40, a escolha foi baseada em estudos prévios da literatura ^[2].

4.3 MOLDAGEM POR PRENSA A QUENTE

Após o processamento foi possível moldar os materiais por compressão no formato de corpos de prova para ensaio de tração segundo a norma ASTM D638-10 em uma prensa hidráulica a 180 °C e uma força de 3000 kgf.

4.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

As blendas passaram por análise em um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) da marca Nicolet Magna IR 550 series II, com resolução de 4,0 cm, divisor de feixe de KBr, detector DTGS-KBr e número de varreduras de 64, com purga de nitrogênio. O espectro foi obtido utilizando-se o programa OMNIC e para obtenção das bandas de absorção e intensidade dos picos utilizou-se a função “find peaks”.(dados do laboratório)

4.5 CONTEÚDO DE GEL

A quantidade de gel formado no processo de reticulação das amostras de PVDF/TPU foram obtidas com base na análise de conteúdo de gel. Os ensaios foram realizados com base na norma ASTM 2765. O teor de gel foi feito com Dimetilformamida (DMF) em ebulição durante 8 horas, as amostras foram colocadas em uma “gaiola” de malha de aço (representadas na Figura 17) . Após realizar a extração, as amostras foram secas durante 24 horas a uma temperatura de 80 °C em uma estufa, assim o teor de gel das amostras foi obtido com base na relação:

$$Gel(\%) = \frac{M_f}{M_i} 100 \quad \text{Equação 08}$$

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

Figura 18 - Gaiolas de aço para experimento de teor de gel.



Fonte: autor

4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi efetuada em um equipamento de marca Jeol, modelo JSM-6390LV, com fonte de elétrons de tungstênio e detector de elétrons secundários, localizado na Universidade Federal de Santa Catarina no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica.

Antes do experimento foi efetuada a moldagem do material e posteriormente à fratura criogênica usando nitrogênio líquido das amostras para a investigação da morfologia das blendas. Após a fratura efetuou-se um ataque químico para extração seletiva da fase TPU nas blendas não modificadas com diamina. Esta foi conduzida com o solvente tetrahidrofurano (THF) à temperatura ambiente, onde as amostras foram imersas no solvente por um período de 24 horas.

4.7 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A análise de DSC foi realizada em um DSC modelo 2010 Differential Scanning Calorimeter da fabricante TA Instruments® localizado no Laboratório de Análises Térmicas da Universidade Federal de Santa Catarina – Campus Blumenau. Efetuaram três “corridas” nas quais: dois aquecimentos lentos e um resfriamento lento. O primeiro aquecimento foi de 25^oC a 200^oC com uma taxa de aquecimento igual a 10^oC/min, mantendo uma isoterma por 5 min e em seguida um resfriamento a mesma taxa até temperatura de 30^oC, para iniciar um último aquecimento até os 200^oC com os mesmos parâmetros iniciais.

O DSC foi utilizado para determinação das transições térmicas existentes no material, para obtenção da temperatura vítrea (Tg) , temp. de fusão (Tm) e temp. de cristalização das blendas. O segundo aquecimento foi feito nas mesmas condições do primeiro. As corridas ocorreram em uma atmosfera inerte de nitrogênio com vazão de 50 ml/min.

O grau de cristalinidade foi calculado através do método total de entalpia conforme a seguinte equação:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f+} \cdot F_c} 100 \quad \text{Equação 09}$$

Onde Xc é o grau de cristalinidade, ΔHf é a entalpia de fusão e ΔHf+ é a entalpia de fusão para o PVDF 100% cristalino. O valor de para o PVDF 100% cristalino e 104,6 J/g [88;89].

4.8 ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA (DMA)

A análise de DMA foi realizada em um equipamento Netzch, modelo DMA 242 da NETZSCH, disponível no Laboratório de Polímeros e Compósitos do Departamento de Engenharia Mecânica na Universidade Federal de Santa Catarina - Campus Florianópolis.

A operação ocorreu por flexão a três pontos onde a amostra é suportada nas duas extremidades enquanto um terceiro ponto central aplica uma força de cima para baixo. Adotaram-se as seguintes condições de experimentação: frequência de oscilação de 1 Hz, faixa de varredura de temperatura de -80 a 150 °C com uma taxa de aquecimento de 2 °C.min-1 em uma atmosfera inerte de nitrogênio.

4.9 ENSAIO MECÂNICO

O comportamento mecânico dos materiais foi avaliado mediante ensaios de resistência a tração realizados em uma máquina de ensaios universal da marca Instron localizada no Laboratório de Ensaios Mecânicos da UFSC Campus Blumenau. Os ensaios foram conduzidos baseados na norma ASTM D638. A velocidade de ensaio foi de 5 mm/min, com célula de carga de 500 kN.

4.1.1 ENSAIO DE FLUÊNCIA

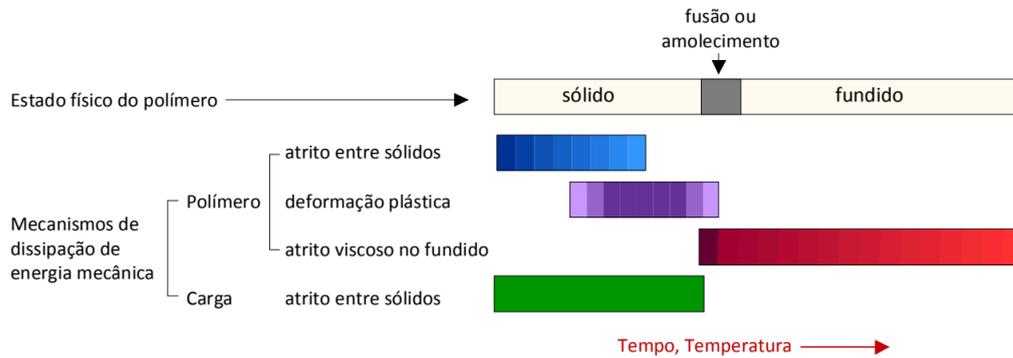
Os ensaios de fluência do material foram conduzidos em uma máquina de ensaios universal da marca Instron localizada no Laboratório de Ensaios Mecânicos da UFSC Campus Blumenau. Os ensaios foram realizados baseados na norma ASTM D638. O tempo de fluência foi mantido em 30 minutos e a força constante em 20 N.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 PROCESSAMENTO EM REÔMETRO DE TORQUE

A Figura 20 apresenta as curvas de torque vs tempo para os polímeros puros. Inicialmente há um aumento do torque para ambos os materiais até atingirem o máximo de aproximadamente 60 N.m. Após isso o torque caiu devido à diminuição da resistência dos rotores a movimentação, pois o material estava passando do estado sólido para o estado plástico, como representado na figura 19. Após aproximadamente cinco minutos o torque referente ao PVDF puro estabilizou, pois este já estava no estado totalmente plastificado. Em relação ao TPU o torque apresentou uma leve queda até o fim do processamento. Isto se deve ao fato da reação de dissociação do grupo uretano em alta temperatura ^[90]. O PVDF apresentou valores mais elevados de torque estabilizado quando comparado ao TPU. Uma vez que, no misturador interno, o torque é proporcional a viscosidade ^[90], o PVDF possui uma viscosidade maior que o TPU no estado plastificado.

Figura 19 - Estado físico do polímero e mecanismos ativos de dissipação de energia mecânica como funções da temperatura.



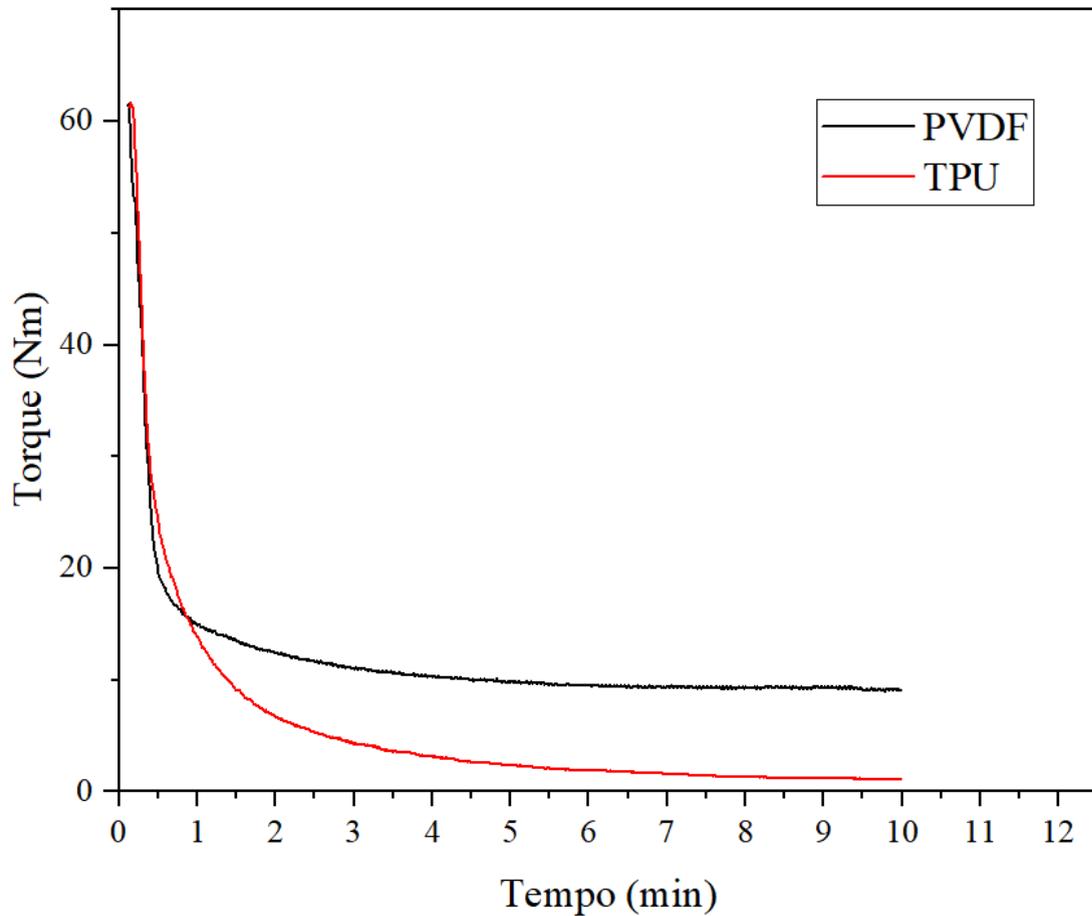
Fonte: ASTM ^[91].

Na segunda etapa do processamento foram efetuados experimentos visando observar a reação do TPU com amina e quais proporções seriam efetivas nesse processo, então o material foi produzido com 60 g de TPU e proporções de 1,2 e 4% em massa de diamina em relação ao TPU. Foi possível observar que o material deixa de apresentar uma característica elástica passando a apresentar uma característica mais rígida proporcionalmente ao aumento da concentração de amina.

Nesse experimento pode-se afirmar que a reação de modificação ocorreu de modo efetivo quando adicionada amina no TPU e que quando aumentado a concentração de amina a reação pode ter alcançado um grau elevado, o que resultou em um material mais rígido. Em seu trabalho, Winne e colaboradores, observaram que a amina em reação com o TPU formam ligações termodinamicamente estáveis nas ligações uretano derivadas de isocianato, formando assim ligações ureias^[92]. Tal fato reforça que nesse caso quanto maior a concentração de amina, maior o grau de reação do material e sua rigidez.

Por meio do estudo dos polímeros que compõe o material, avaliou o comportamento do PVDF e TPU, para observar as mudanças nas características do material. O gráfico de torque vs tempo pode ser observado na Figura 20.

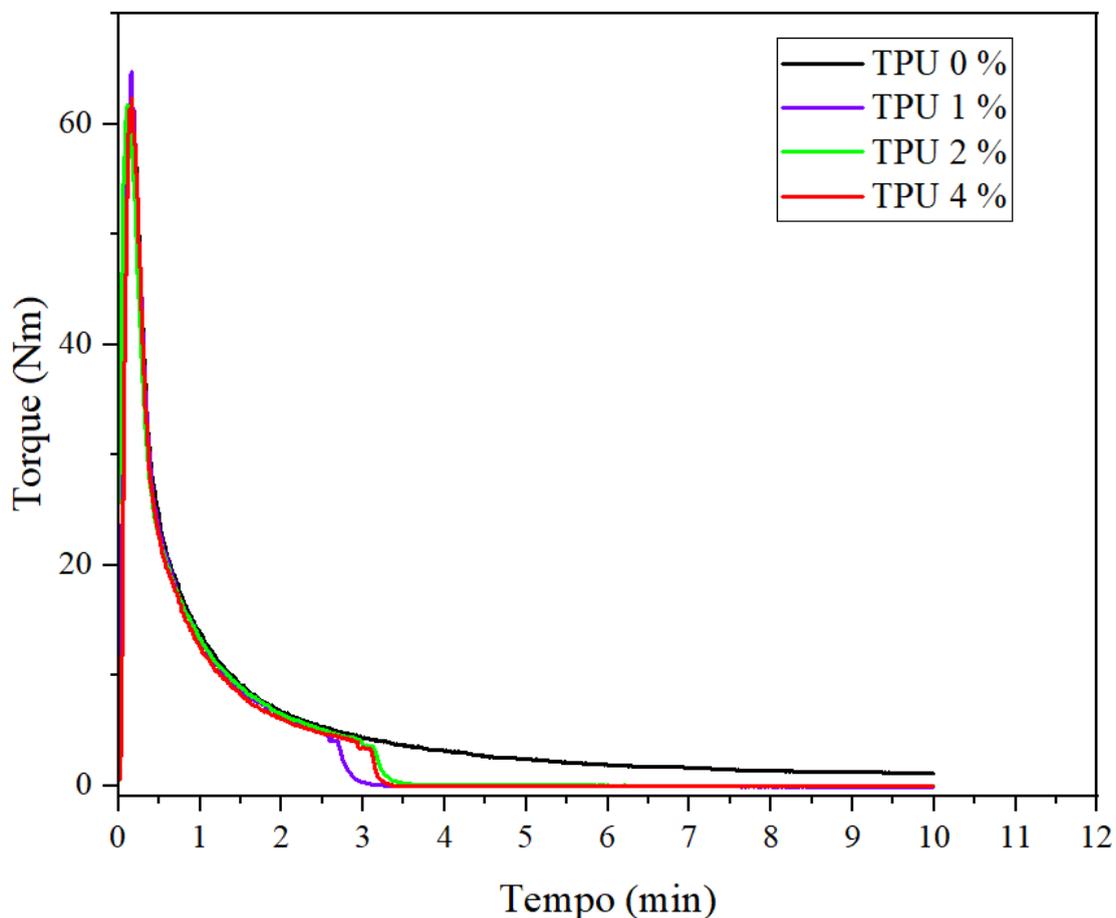
Figura 20 - Variação do torque com o tempo dos polímeros puros PVDF e TPU .



Fonte: autor.

Os primeiros processamentos envolveram o TPU com amina nas concentrações de 0, 1, 2 e 4%. Com esse primeiro experimento foi possível observar que ocorreu uma reação com o TPU. Com base nas curvas da Figura 21, formadas com os dados do misturador, foi possível fazer um comparativo entre as curvas, o TPU sem amina o torque cai à medida que o material entra no seu estado fundido e depois permanece constante. Porém, com a adição de amina nas proporções 1, 2 e 4 o material se comporta de maneira diferente do TPU puro, fato esperado, pois a hexametilenodiamina possui uma afinidade de reação com o grupo isocianato.

Figura 21- Variação do torque com o tempo no processamento de TPU com amina em proporção 0,1,2 e 4%.



Fonte: autor.

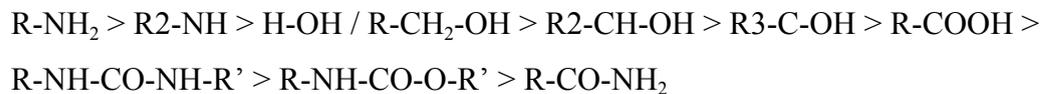
Para considerar uma reação de reticulação, ou seja, uma formação de rede no polímero são necessários alguns parâmetros, um deles com base no torque. O torque do material tende a subir à medida que aumenta a quantidade de reticulante, isso ocorre devido ao aumento da viscosidade do material que influencia na resistência à rotação no misturador. Mas esse comportamento não é observado no TPU com hexametilenodiamina na Figura 21. Neste estudo foi observado a queda do torque, sugerindo que ocorreu algo diferente do esperado.

Dentre as possibilidades que podem ter causado a queda do torque, uma delas é que a hexametilenodiamina pode ter atuado como um agente plastificante, causando uma redução na viscosidade do TPU, assim diminuindo o torque do material. Levando

isto em consideração, o hexametilendiamina pode ter aumentado a plasticidade e/ou fluidez do TPU. Uma segunda possibilidade é que a hexametilendiamina reagiu com os grupos isocianato no TPU de uma maneira que não resultou em reticulação. O que pode ter tido como resultado uma reação de aminólise, na qual a hexametilendiamina reage com os grupos isocianato para formar ureia. Essas ligações podem ocasionar a redução da estrutura tridimensional do TPU, diminuindo assim sua viscosidade quando analisado no misturador, modificando suas propriedades reológicas. Outro fato importante a ser considerado é que, as ligações de ureia podem ser mais sensíveis à luz e ao calor do que as ligações simples entre os monômeros do TPU.

A Figura 21 mostra claramente que ao adicionar a amina o torque estabiliza de forma mais rápida. Quando se analisa o TPU puro, o torque é estabilizado após o minuto 8, o que acontece de forma diferente com a adição de amina que estabiliza o torque antes do minuto 4. A estabilização do torque no sistema pode ser interpretado de duas formas, o material atingiu o ponto de fusão ou houve quebra na estrutura do material^[93].

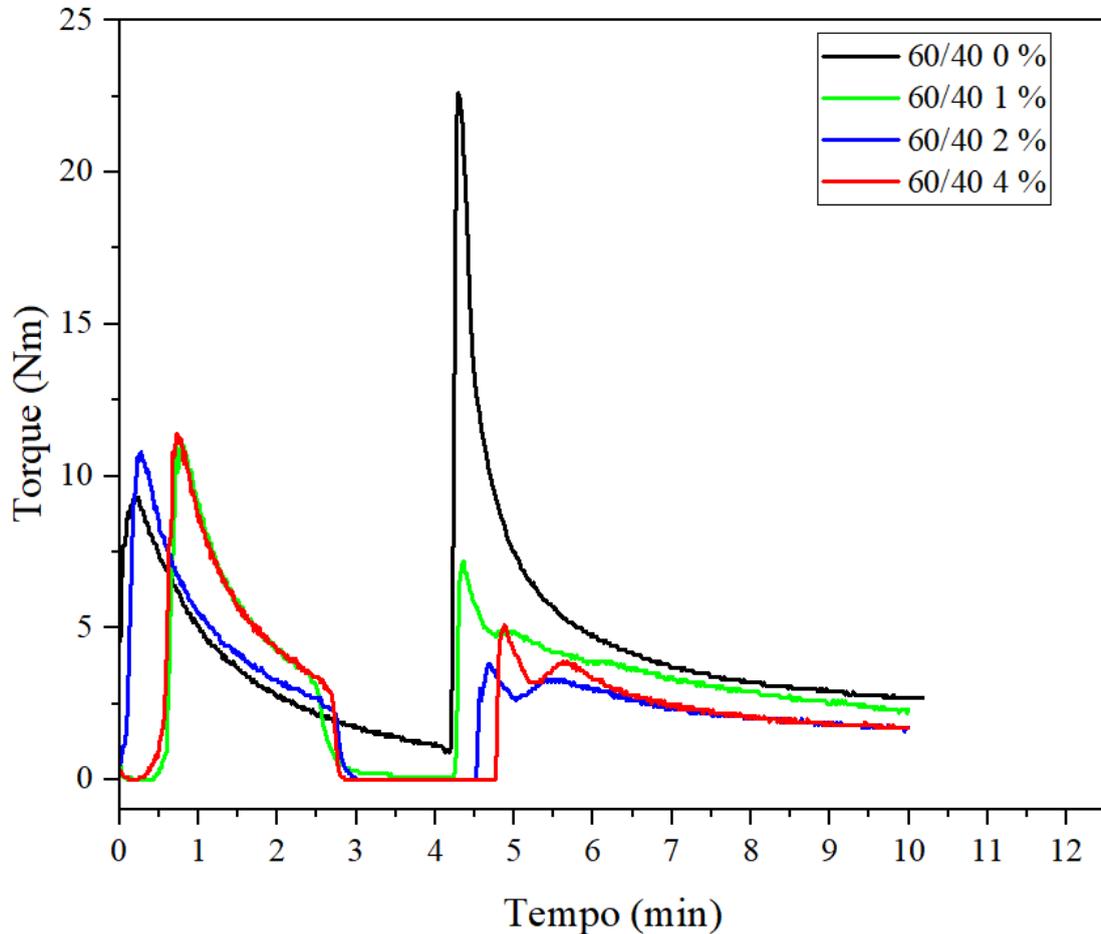
É importante destacar que o grupo isocianato reage com moléculas que possuem hidrogênio ativo, seguindo a escala abaixo:



Entre eles, grupos que possuem hidroxila primária, reagem duas vezes mais rápido que os de grupo de hidroxila secundários^[94]. Quando o TPU puro é comparado aos demais, houve um maior tempo em relação à estabilização do torque, a queda tão acentuada dos valores pode ser causada pela reação dos grupos amina com o uretano.

A blenda polimérica de PVDF/TPU modificada dinamicamente com amina, foco de estudo deste trabalho, foi processada sob as mesmas condições do TPU. Analisando a Figura 22, foi possível avaliar pequenas semelhanças de parâmetros entre as curvas de torque vs tempo com a Figura 21.

Figura 22 - Variação do torque com o tempo no processamento da blenda PVDF/TPU com amina em proporções 0,1,2 e 4%.



Fonte: autor.

Na blenda 60/40 sem adição de amina foi possível observar uma diferença no pico de torque em relação aos demais sistemas pois a metodologia utilizada durante o processamento foi a mesma em relação ao TPU em diferentes proporções de amina. Essa metodologia foi utilizada visando uma melhor reação entre o TPU e a amina, fazendo com que o TPU em seu estado viscoso reagisse com a amina, possibilitando uma melhor reação final do material PVDF/TPU. Quando observadas as demais curvas na Figura 22 foi possível analisar um padrão similar para as três blendas. A blenda com 1% de amina apresentou uma estabilização de torque inicial em um menor tempo, já sinalizando uma eficiência em relação à reação no material.

Ao avaliar as blendas com 1 , 2 e 4% de hexametilenodiamina, foi observada uma diminuição do torque. A adição de amina no TPU pode afetar propriedades do

material, como o aumento proporcional em sua rigidez e resistência^[95].

O desvio do torque observado na Figura 22 em relação à adição de PVDF entre os tempos de 4 e 5 minutos, pode ser um efeito da reação da amina com o isocianato do material, aumentando a quantidade de amina e os picos foram deslocados em um tempo posterior ao com menor quantidade. Essa ocorrência pode estar atrelada a eficiência da reação de amina com o TPU na blenda, a menor quantidade de amina pode possibilitar uma interação mais efetiva do PVDF/TPU, enquanto o aumento da concentração faz com que o TPU tenha uma mudança em suas propriedades gerais. Mesmo com a utilização de métodos diferentes em relação o processamento do material — i) PVDF/TPU são inseridos justos no misturador; ii) Primeiro o TPU e a amina, e por fim o PVDF — é possível observar comparando as concentrações de amina 2 e 4% de amina, possuem picos menores do que a de 1%.

A Figura 22 também mostrou que as blendas com 2 e 4% de amina possuem uma modificação pouco significativa em relação ao torque final e a temperatura, fato que também pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1 - Valores de torque e temperatura do processamento da blenda de PVDF/TPU com e sem amina.

Amostra	Torque final (N.m)	Temperatura final (°C)
60/40 0% amina	2,9 ± 1	210
60/40% amina	2,3 ± 1	208
60/40 2% amina	1,7 ± 1	207
60/40 4% amina	1,7 ± 1	207

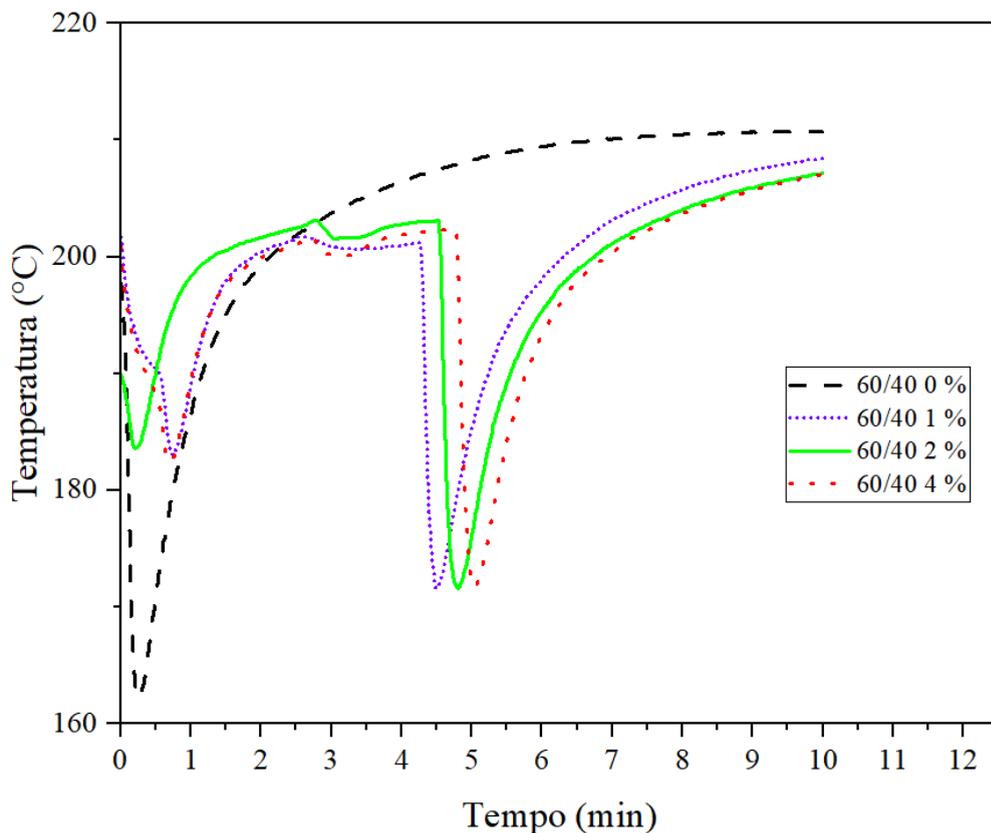
Fonte: autor.

Como pôde ser observado na Tabela 1, a temperatura final do processamento das blendas apresentou uma variação ± 2 °C quando comparada a blenda com 1% e a blenda sem amina. Para as blendas com 2 e 4% a diferença sobe para 3 °C. Essa queda na temperatura de fusão evidenciou que a adição de amina afetou as propriedades térmicas da blenda, mostrando uma diminuição na resistência térmica da blenda com amina. Isso pode ter ocorrido devido à formação de novas ligações entre os grupos amina e o isocianato, formando a ligação uretano-ureia, afetando a mobilidade do poliuretano e

como consequência a temperatura de fusão.

Como avaliado no torque da mistura, a temperatura também diminuiu no decorrer do processo. Como apresentado anteriormente no tópico 3.4, a temperatura de fusão do TPU apresenta-se acima de 150 °C, já a temperatura de degradação do material ocorre em duas fases, a primeira temperatura de degradação ocorre entre 250 e 350°C, a qual é atribuído à fase rígida (degradação das ligações uretanas), a segunda ocorre entre 350 e 500 °C, e está associado à fase flexível (poliol)^[96]. O PVDF possui uma temperatura de fusão próxima a 170 °C, já apresentada no tópico 3.5, possui temperatura de degradação entre 500 e 700 °C^[97]. É possível observar esse comportamento no gráfico na Figura 23.

Figura 23 -Variação de temperatura com o tempo no processamento da blenda PVDF/TPU com amina em proporções 1,2 e 4%.



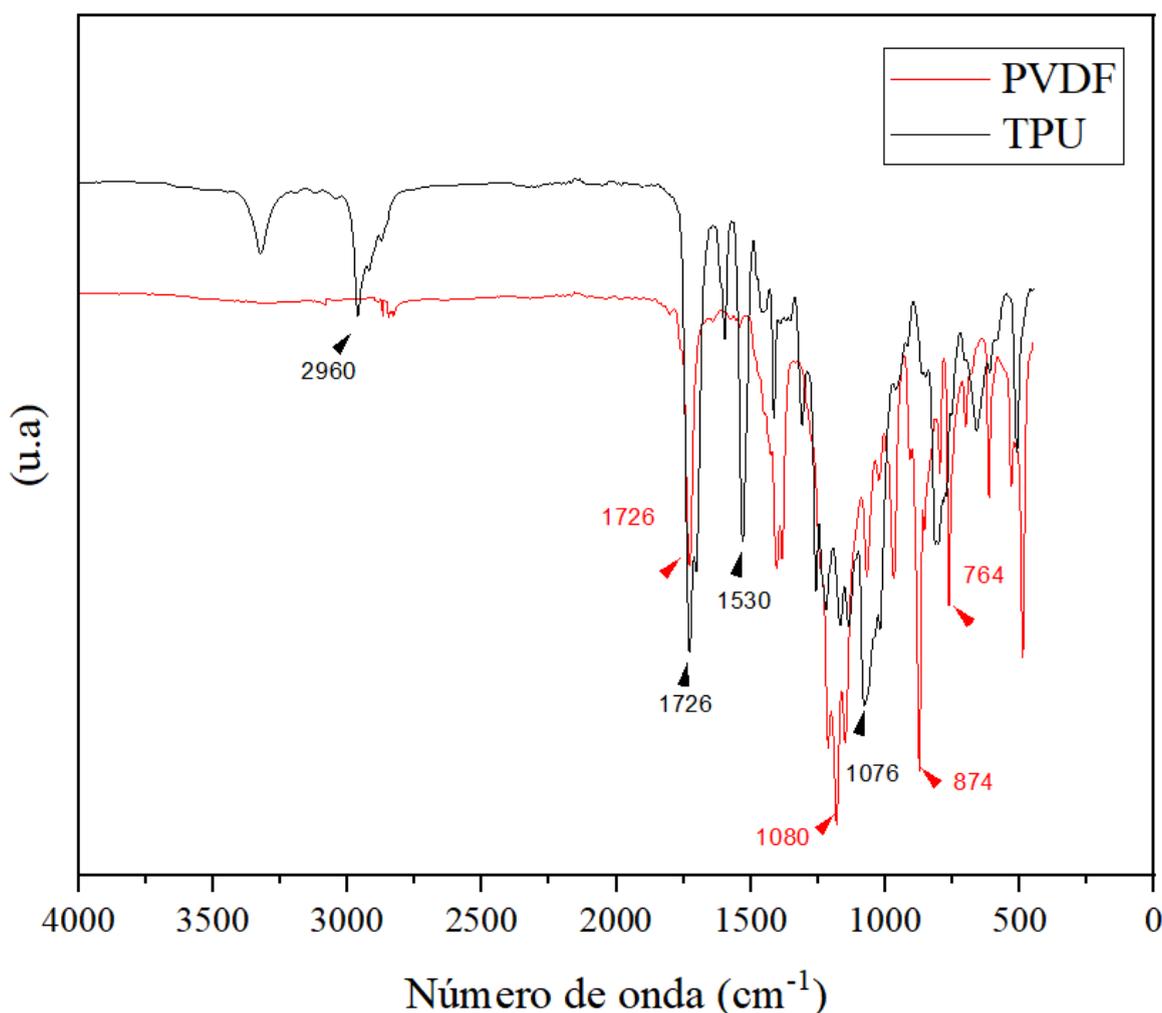
Fonte: autor.

Com a adição de amina no sistema, Figura 23, também é possível que tenha alguma influência na compatibilidade do sistema, caso a amina tenha interagido para reduzir as forças intermoleculares entre PVDF/TPU, poderá resultar em uma diminuição na temperatura de fusão ou até mesmo na temperatura de Tg do material.

5.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A Figura 24 ilustra o espectro FTIR da amostra contendo PVDF e TPU puro em um comparativo, onde é possível observar os principais picos referente aos respectivos materiais.

Figura 24 - FTIR de amostra dos polímeros PVDF/TPU.



Fonte: autor.

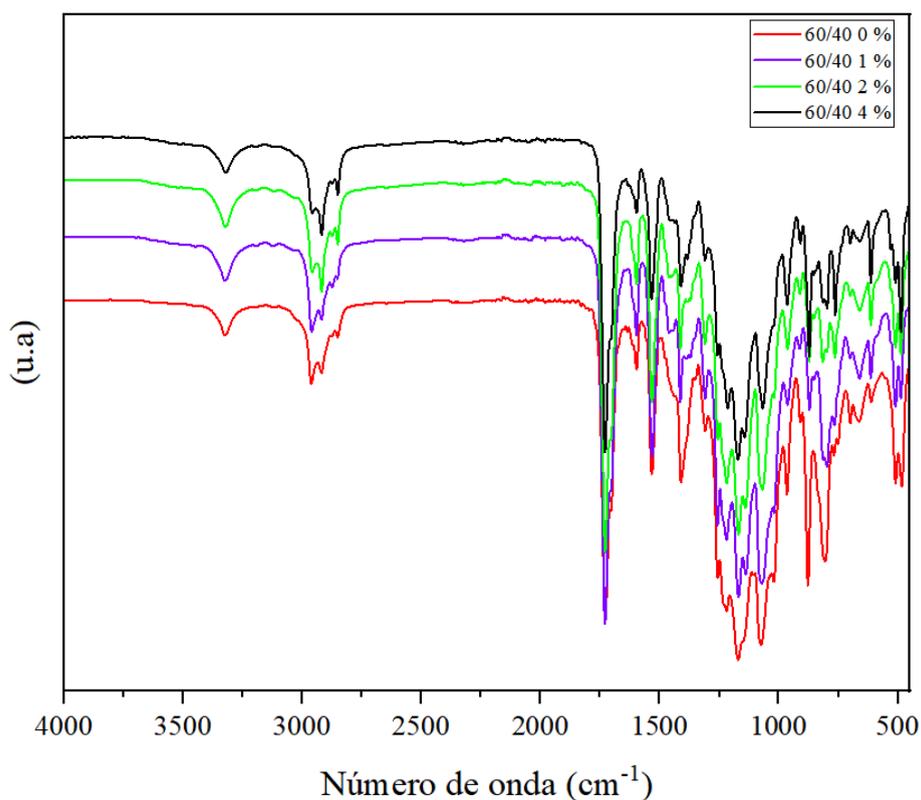
O PVDF apresenta bandas de absorção conhecidas e bem definidas em 613, 761, 854, 974, 1178, 1208, 1381 cm^{-1} [98]. As bandas encontradas na amostra de PVDF na Figura 23 são em 764 cm^{-1} referente a deformação angular do CF_2 , em 874 cm^{-1} associado à deformação angular do grupo CF_2 na fase β , 1080 cm^{-1} vibração de

deformação do grupo CF_2 e em 1726 cm^{-1} associado à deformação angular do grupo $\text{C}=\text{O}$.

O espectro referente ao TPU apresentou sua absorção em três regiões distintas, à absorção do estiramento N-H ($3500\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$), à absorção do estiramento CH_2 ($2900\text{-}2700 \text{ cm}^{-1}$) e pôr fim às vibrações da carbonila ($1750\text{-}1650 \text{ cm}^{-1}$) [99, 100]. O TPU também apresentou picos em 1076 cm^{-1} associado à deformação angular do grupo C-O-C , em 1530 cm^{-1} vibração N-H na deformação do grupo uretano, 1726 cm^{-1} associado à deformação angular do grupo $\text{C}=\text{O}$, em 2960 cm^{-1} à deformação angular do grupo CH em grupos alifáticos do TPU e em 3330 cm^{-1} estiramento do grupo NH , corroborando com a literatura.

Analisando o espectro da Figura 25, foi possível observar as variações e mudanças em relação às bandas com o aumento da concentração de amina.

Figura 25- FTIR de amostra das blendas poliméricas de PVDF/TPU com concentrações de amina de 0,1,2 e 4% de amina



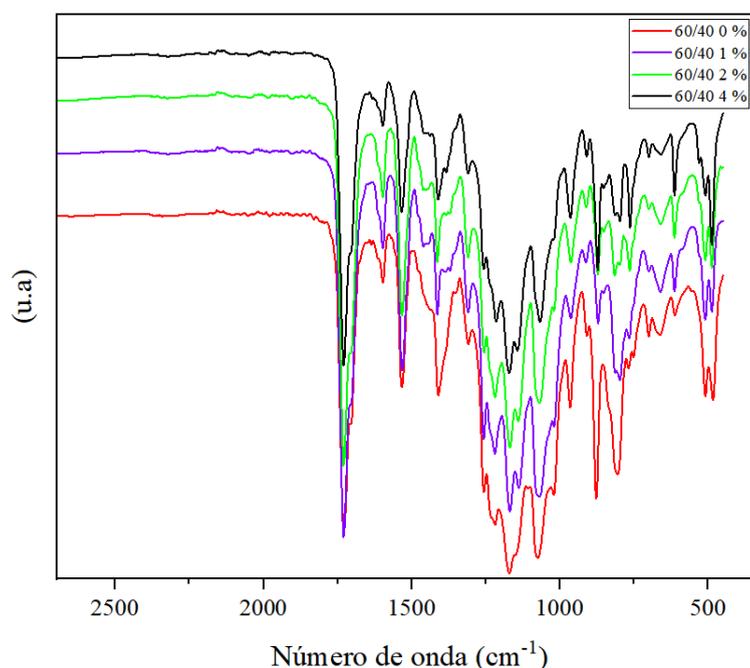
Fonte: autor.

As variações das bandas em destaque na Figura 25 mostram dados importantes nessa análise. Um aumento na banda pode ser observado na faixa de 1728 cm^{-1}

associado às ligações carbonila (C=O) que podem indicar a formação de novas ligações amina com isocianato, esse efeito fica mais visível na da blenda com 1% de amina comparada à sem amina. Esse aumento observado da intensidade das bandas de absorção de estiramentos dos grupos C=O e N-H na região de 1740, 1570 e 1520 cm^{-1} , indicam a formação da ligação uretana^[101,102]. É possível observar um aumento no estiramento na faixa próximo à 3326 cm^{-1} , referente às ligações de nitrogênio-hidrogênio (N-H) podendo ser indicativo da formação de grupos de amida, resultantes da reação do material com a amina. Bandas importantes também foram observadas entre 2854 e 2948 cm^{-1} , associadas a um possível estiramento dos grupos CH_2 do TPU.

É importante citar que a sobreposição de sinais pode ocorrer em espectros de FTIR de polímeros. O aumento de amina no sistema resultou em uma diminuição da intensidade de algumas bandas características do PVDF (pode ser acompanhado na Figura 26), fator que pode ter sido causado por alguma reação física entre os polímeros durante a reticulação, como a diferença de densidade entre os polímeros^[83].

Figura 26- FTIR de amostra das blends poliméricas de PVDF/TPU com concentrações de amina de 0,1,2 e 4%.



Fonte: autor.

Algumas bandas importantes para a identificação do PVDF e sua fase estão presentes na blenda sem amina e com 1% de amina, com picos entre 890 e 802,

sinalizando a possibilidade do PVDF possuir as fases β e γ [83].

5.3 TEOR DE GEL

Para uma melhor análise sobre a reação de modificação do TPU com amina durante o processamento da blenda foi utilizada a técnica de teor de gel, que determina o conteúdo de gel, ou fração insolúvel em um solvente orgânico presente nas amostras. Para esse experimento foram avaliadas as amostras puras dos polímeros e a blenda PVDF/TPU, com e sem adição de amina, com o intuito de comparação em relação ao teor de gel. O conteúdo de gel das três primeiras amostras da Tabela 2, apresentaram valores muito pequenos de conteúdo de gel, o qual obedece um padrão quando comparados os valores em relação aos polímeros puros e a blenda sem a adição de amina.

Tabela 2 - Teor de gel dos polímeros PVDF;TPU e da blenda de PVDF/TPU com concentrações de 0,1,2 e 4% de amina.

Material	Conteúdo de gel (%)
PVDF	0,6
TPU	9
PVDF/TPU 0 Amina	9
PVDF/TPU - 1% Amina	25
PVDF/TPU - 2% Amina	30
PVDF/TPU - 4% Amina	51

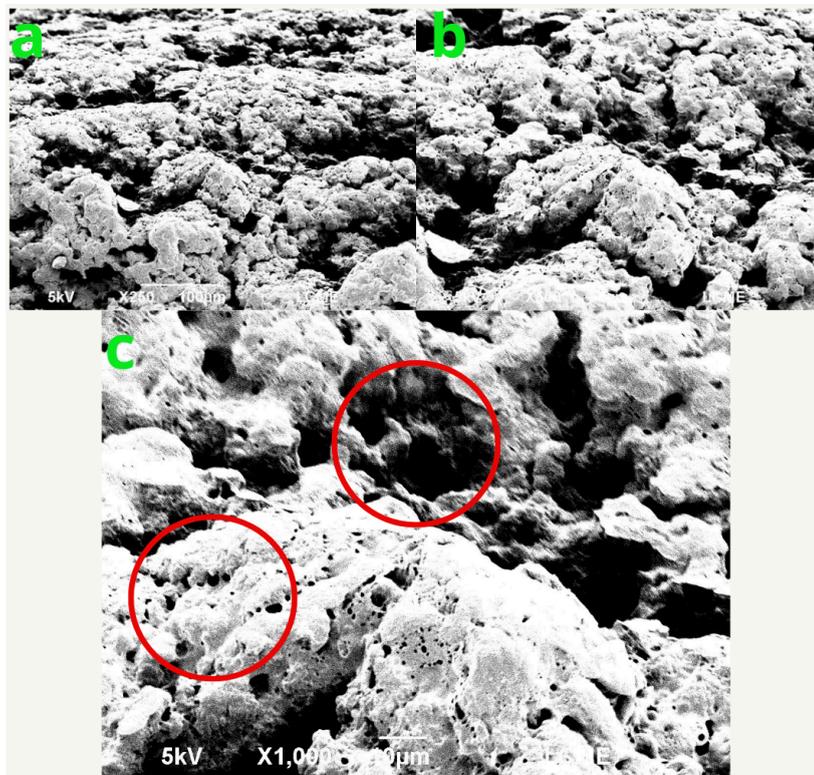
Fonte: autor

Para as blendas com 1, 2 e 4% de hexametilenodiamina na Tabela 2 , foi possível observar que a medida que a amina é adicionada no sistema ocorre o aumento proporcional em relação ao teor de gel das amostras. Esse resultado mostra que o aumento do teor de gel ocorre em função da concentração de amina na mistura. Foi demonstrado então que houve formação de novas ligações na estrutura do TPU devido à reação de um grupo amina com o isocianato, formando ligações uretano-ureia. Este grupo reativo foi formado em temperatura mais elevada, durante o processamento por fusão, devido ao equilíbrio de dissociação do TPU[103].

5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Os trabalhos encontrados afirmam que as blendas de PVDF/TPU podem ser imiscíveis ou parcialmente miscíveis^[84,104]. Para observar melhor a superfície do material, Figura 27, a blenda tratada com tetrahidrofurano (THF), para que o TPU fosse retirado da matriz PVDF, para assim analisar o contorno das fases, essa técnica é chamada de extração seletiva.

Figura 27- Morfologia da fase da blenda polimérica de PVDF/TPU após a extração seletiva do TPU em MEV de aproximações em (a)x 250,(b) x 500 e (c) x 1000 vezes.



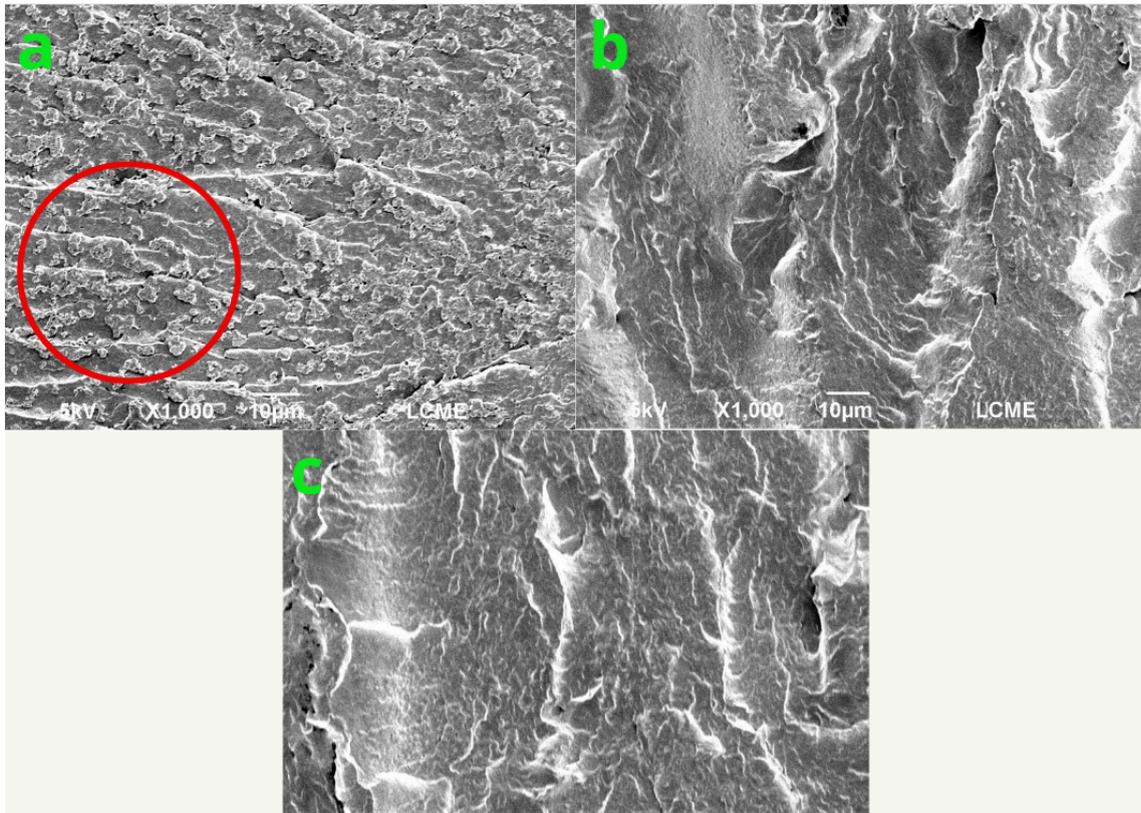
fonte: autor.

Na Figura 27c observou-se que não existe um padrão para a fase dispersa do material, levando a entender que essa blenda possui pouca miscibilidade. Os microdomínios de tamanhos variados ficaram evidenciados com a retirada do TPU. Quando as blendas foram avaliadas, foi possível observar diferenças nos padrões de cada MEV. A Figura 27 apresenta uma morfologia co-contínua onde não foi possível distinguir qual fase é matriz e qual está dispersa.

Na Figura 27, em destaque na 27a, foi possível observar domínios de TPU na

matriz do PVDF em uma boa dispersão do material nesta em proporções e tamanhos distintos. Em relação à variação de tamanho da disposição do material, reforça que, para esta blenda, o cisalhamento imposto pelo processamento foi suficiente para fragmentar os domínios de TPU modificados com hexametilenodiamina. Estes foram homogeneamente dispersos na matriz de PVDF.

Figura 28 - Morfologia da fase das blendas poliméricas de PVDF/TPU 1, 2 e 4% em MEV de aproximações em x 100(a)1% ,(b) 2% e (c) 4%.



fonte: autor.

Quando as blendas com maior concentração de amina foram analisadas morfologicamente, como na Figura 28, apresentaram um padrão muito parecido em relação à organização. As blendas de 2 e 4% de amina demonstraram um padrão muito diferente da blenda de 1%, pois em suas superfícies não foi possível observar nenhum parâmetro de diferença tão significante entre a matriz polimérica do PVDF e o TPU.

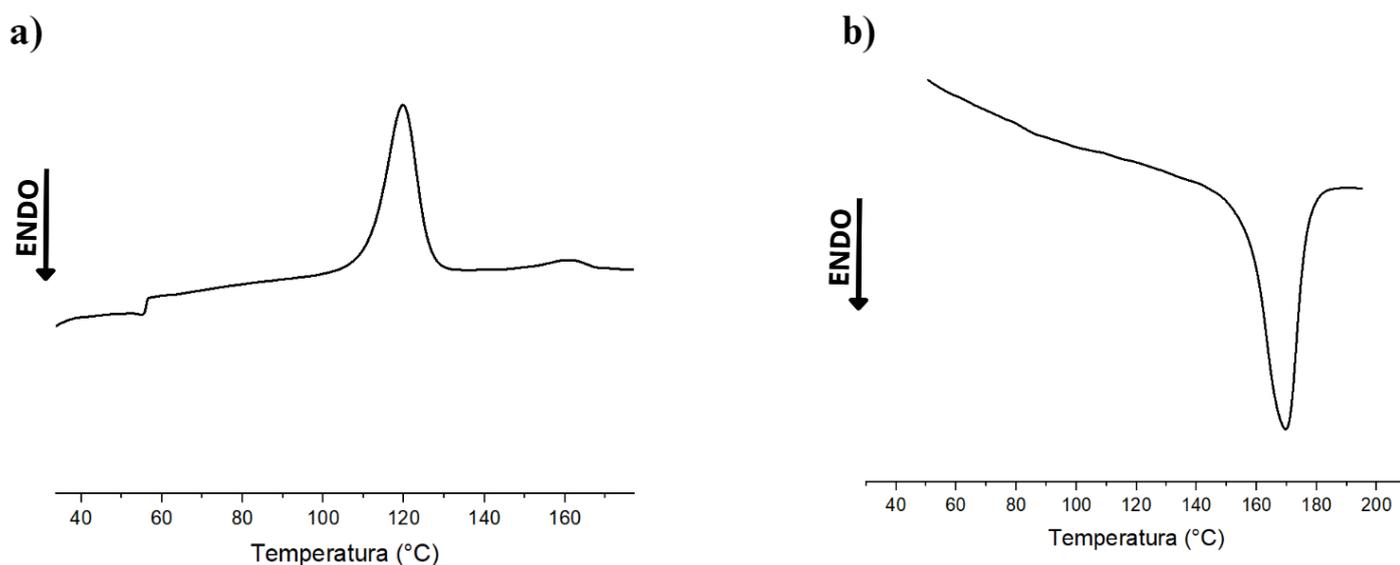
Observando as amostras que passaram pela extração seletiva na Figura 27, foi possível notar os domínios deixados pelo TPU quando o mesmo foi removido com THF, mostrando que houve a separação de fases no material. Com a blenda 60/40 de 1% mostradas nas Figuras 28b e 28c, nota-se dois materiais coexistindo de uma forma similar à fase dispersa. Nas blendas com 2 e 4% de amina o cisalhamento imposto ao

sistema não foi suficiente para quebrar a fase reticulada como ocorreu na blenda com 1%.

5.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

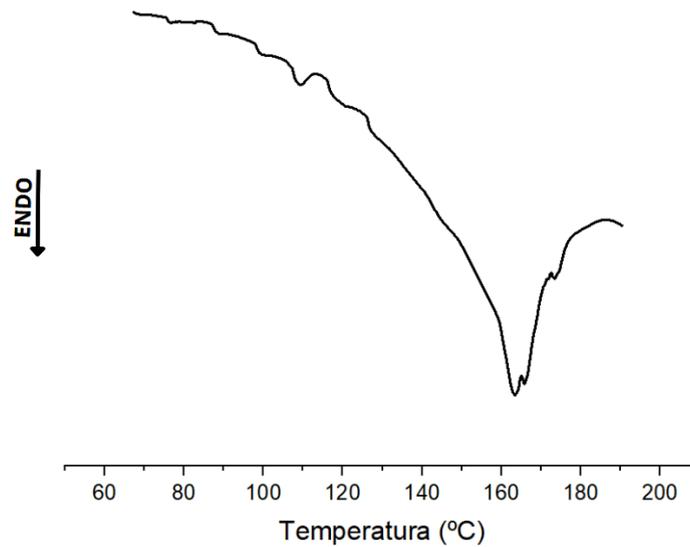
Com o intuito de remover a história térmica dos materiais, todas as amostras passaram um uma primeira corrida, onde foram aquecidas até os 200 °C e mantidas por 5 min até iniciar o resfriamento das amostras. Ao nível de observação e comparação, foram feitos estudos dos polímeros processados que constituem a blenda de PVDF/TPU como pode ser observado nas Figuras 29 e 30. As transições térmicas para os polímeros puros estão apresentadas no Quadro 3.

Figura 29- Termogramas de DSC da amostra de PVDF a 10 °C min⁻¹: a) cristalização e b) segunda fusão.



Fonte: autor.

Figura 30- Termogramas de DSC da amostra de TPU a 10° C min⁻¹,segunda fusão.



fonte: autor.

Quadro 3 – Transições Térmicas para o PVDF e TPU puro

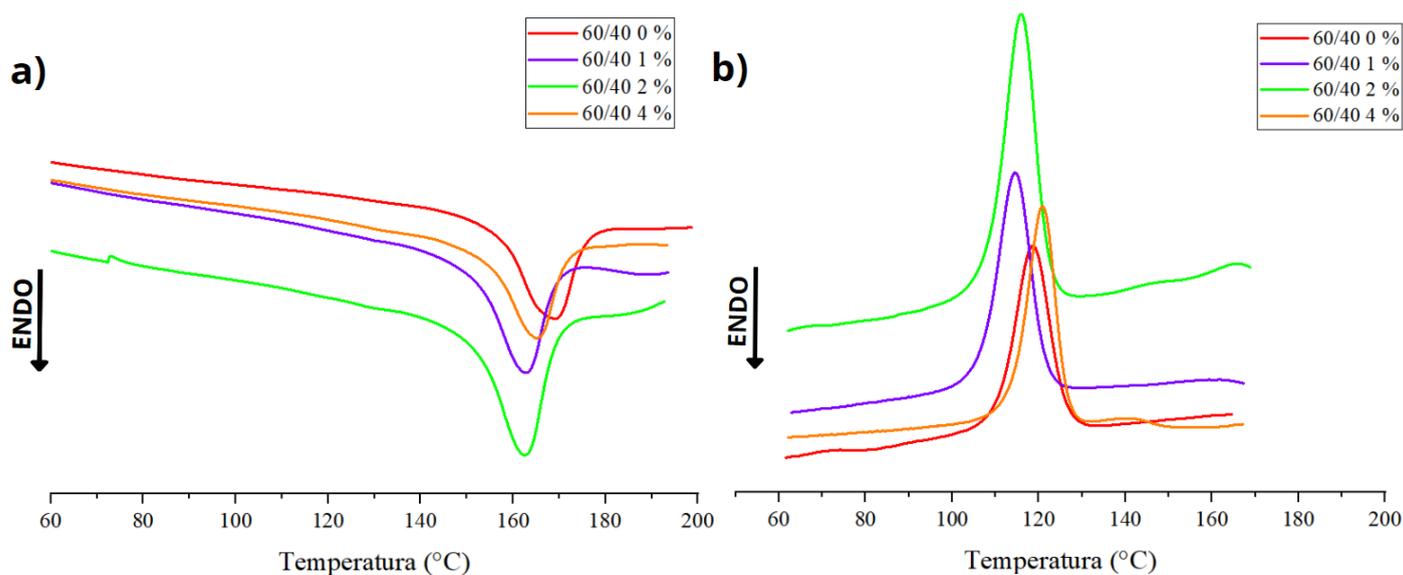
	Amostra	T _m (°C)	ΔH _f (J/g)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	X _c (%)
Aquecimento	PVDF	169,66	42,45		41,74	
	TPU	163,49	3,23			
Resfriamento	PVDF		41,47	119,78		66,51

fonte: autor.

Os dados obtidos no DSC mostraram uma temperatura de fusão (T_m) do PVDF em 169,66 °C corroborando de forma efetiva com as informações do tópico 3.5, assim como a T_m do TPU em 163,49 °C conforme o quadro 1.

As blendas com 0,1,2 e 4% de hexametilenodiamina apresentaram variações em relação às transições analisadas, a T_m, T_c e grau de cristalinidade (calculado com base na Equação 08). Na Figura 31 é possível observar as curvas de DSC das blendas:

Figura 31-Termogramas de DSC a 10°C min⁻¹: a) segunda fusão b) cristalização.



fonte: autor.

Quadro 4 - Dados de fusão e cristalização para a blenda de PVDF/TPU com e sem amina.

Amostra	T _m (°C)	ΔH _f (J/g)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	X _c (%)
60/40 0%	169,3	16,6	118,7	17,1	26,45
60/40 1%	163,6	8,6	114,5	12,6	13,7
60/40 2%	162,5	10,5	115,8	20,01	16,73
60/40 4%	170,51	2,9	117,67	13,12	4,62

fonte: autor.

Analisando os dados obtidos, foi possível observar que a temperatura de fusão da blenda de Poli(fluoreto de vinilideno)/poliuretano termoplástico foi influenciada pela quantidade de amina presente na amostra. No Quadro 4 os dados dos materiais apresentam uma variação em suas temperaturas, onde a blenda 60/40 sem amina apresentou uma temperatura de fusão de 169,3 °C. Com a adição de amina no sistema ocorreu uma visível diminuição de temperatura de fusão do material, a blenda contendo 1% de amina apresentou uma temperatura de fusão de 163,6 °C, a amostra com 2% de amina apresentando uma temperatura de fusão de 162,5 °C e a última amostra apresentando uma temperatura de fusão de 170,51 °C. Algumas pesquisas, como a de Wang e colaboradores^[82], abordam que a miscibilidade de blendas contendo polímeros

semi-cristalinos interagindo com polímeros amorfos podem afetar de forma significativa as propriedades térmicas do material, logo a temperatura de fusão do sistema, de modo a diminuir quando comparado ao polímero inicial.

Outra mudança que a presença de amina pode causar seria em relação à cristalinidade do material, o que também pode influenciar a temperatura de fusão final da blenda. A análise da cristalinidade das amostras forneceu informações adicionais sobre as propriedades da blenda. A blenda sem amina apresentou um grau de cristalinidade de 26,45%, enquanto a com 1% de amina apresentou um grau de cristalinidade de 13,7%. A blenda com 2% de amina apresentou um grau de cristalinidade de 16,73% e a amostra com 4% de amina apresentou um grau de cristalinidade de 4,62%.

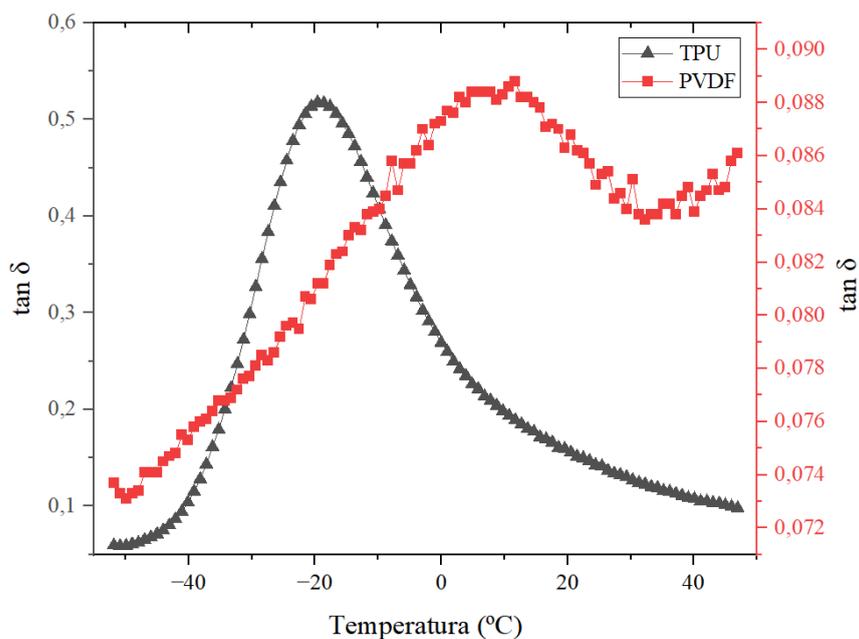
A diminuição da temperatura de fusão com o aumento do teor de amina pode ser explicada pelo fato de que a amina atua formando novas ligações uretano-ureia no TPU. Estas novas ligações formadas no material em substituição parcial das ligações puramente uretânicas são menos flexíveis que as formadas pela reação do isocianato com os grupos hidroxila. Este fato levou a novas interações moleculares, explicando a diminuição da temperatura de fusão nas blendas e a uma redução da mobilidade das cadeias do TPU. A blenda com 4% de amina apresentou um leve acréscimo na temperatura de fusão quando comparada com as blendas com menores teores desta. Isto se deve ao fato de que com uma quantidade maior de amina no sistema a formação de ligações uretano-ureia foi favorecida. Estas ligações favorecem uma maior interação de hidrogênio entre o TPU e o PVDF, o que explica este aumento na temperatura de fusão. A mobilidade reduzida do material também foi responsável pela diminuição do grau de cristalinidade das blendas, tendo em vista que afeta a reorganização das macromoléculas depois do aquecimento, impactando diretamente na cristalinidade final da blenda.

Os resultados obtidos sugerem que a adição de amina pode ser uma estratégia eficaz para controlar as propriedades térmicas e de cristalinidade de blendas de poliuretano termoplástico e poli(fluoreto de vinilideno). Porém, é importante destacar que a quantidade ideal de amina pode variar dependendo das propriedades desejadas para o material e suas propriedades finais.

5.6 ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA (DMA)

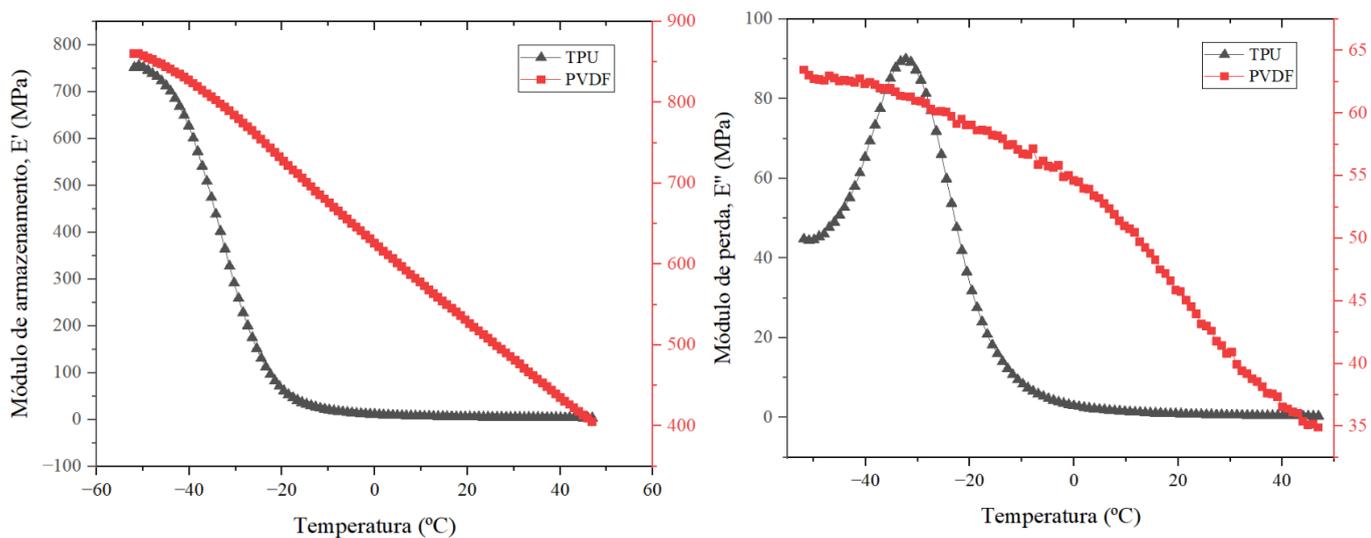
O DMA foi realizado primeiramente com o PVDF e com o TPU puro, visando observar seu comportamento e assim fazer um parâmetro com as blendas desse estudo. Os resultados estão apresentados nas Figuras 32 e 33a seguir.

Figura 32- Tan δ em função da temperatura para o PVDF e TPU puro.



Fonte: autor.

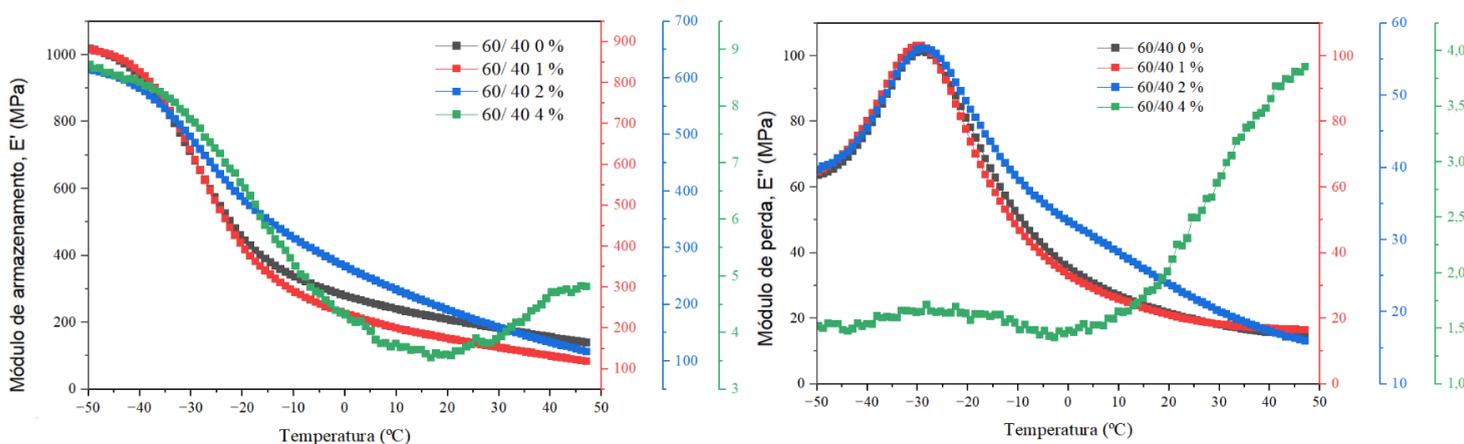
Figura 33 – Módulo de Armazenamento (E') e Módulo de perda (E'') em função da temperatura para o PVDF e TPU puro.



Fonte: autor.

Os materiais apresentaram dois picos significativos em regiões distintas quando analisado o $\tan \delta$ na Figura 31. O pico de maior intensidade do TPU refere-se a transição vítrea do segmento flexível próximo a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. O pico referente ao PVDF surpreende e vai contra o que se é esperado conforme a literatura, mostrando um pico em $\tan \delta$ com temperatura bem acima do esperado, pois deveria apresentar pico de temperatura entre -40 a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ [100]. Para a blenda de 60/40 com as concentrações de 0,1,2 e 4% de amina as curvas de DMA estão apresentadas na Figura 34.

Figura 34- Módulo de Armazenamento (E') e Módulo de perda (E'') em função da temperatura para o 60/40 0,1,2 e 4%.

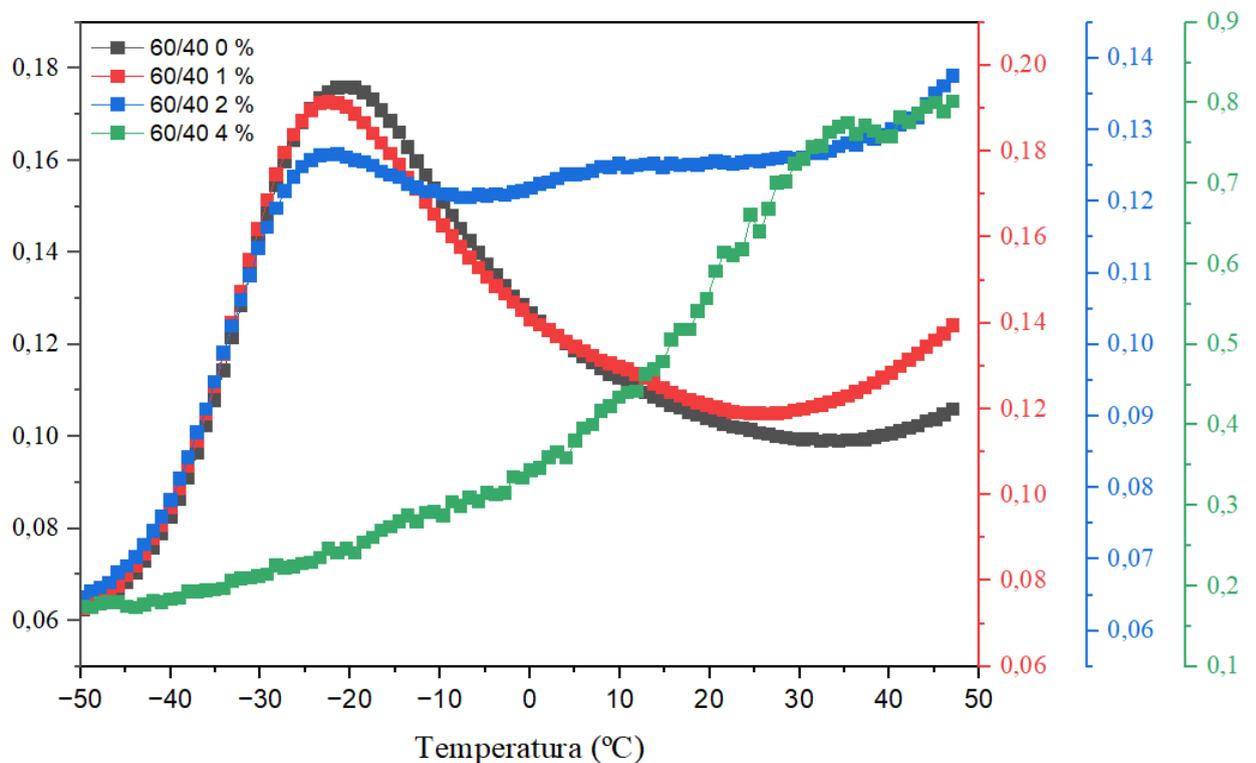


fonte: autor.

Pelas curvas apresentadas na Figura 34 foi possível observar que na temperatura próxima aos $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ houve uma queda nos módulos de armazenamento das blendas de 0, 1 e 2% de amina, enquanto próxima aos $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ocorreu com a blenda com 4%. Esse aumento na diferença dos picos pode ter sido causada pelo aumento da incompatibilidade do sistema [106]. Esse comportamento ocorreu devido à formação das novas ligações uretano-ureia no material à medida que a concentração de amina aumenta no sistema. Foi possível observar que com base no módulo de armazenamento, as blendas com 1 e 4% de amina se mostraram mais flexíveis, enquanto a de 2% apresentou um comportamento pouco mais rígido, devido a valores maiores de módulo de armazenamento entre as temperaturas de -25 e $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. A blenda com 4% de amina apresentou um comportamento anômalo, visto que a partir da temperatura de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ houve um aumento do módulo. Este comportamento pode ser explicado pela possível formação de uma maior quantidade de ligações uretano-ureia no TPU presente na blenda, o que levou a modificação do comportamento mecânico da mesma.

Em relação ao módulo de perda, as blendas com 0, 1 e 2% de amina apresentaram o mesmo valor do pico, referente a Tg do material, em temperatura de aproximadamente -20°C , que conforme comentado anteriormente esta transição refere-se a Tg do TPU na blenda. O material com 2% de amina apresentou um pico um pouco mais largo quando comparado às demais. Este comportamento pode estar relacionado com a presença de mais heterogeneidades no sistema, uma vez que o TPU apresenta ligações uretano-ureia mais rígidas coexistindo com a fase flexível. A blenda com 4% de amina apresentou, assim como em relação ao E' , um comportamento anômalo quando comparado às outras blendas. Não foi observada nenhuma transição até a temperatura aproximada de 10°C quando o módulo de perda apresentou um aumento até a temperatura final do ensaio. Este fato mostra que esta blenda mudou completamente o seu comportamento viscoelástico quando comparada às demais. Isto ocorreu devido ao fato deste material apresentar uma maior quantidade de ligações uretano-ureia no TPU, diminuindo assim a quantidade de fase flexível no material. Os valores de $\tan \delta$ para as blendas sem e com amina, podem ser observados na Figura 35:

Figura 35 - $\tan \delta$ em função da temperatura para o 60/40 0,1,2 e 4%.



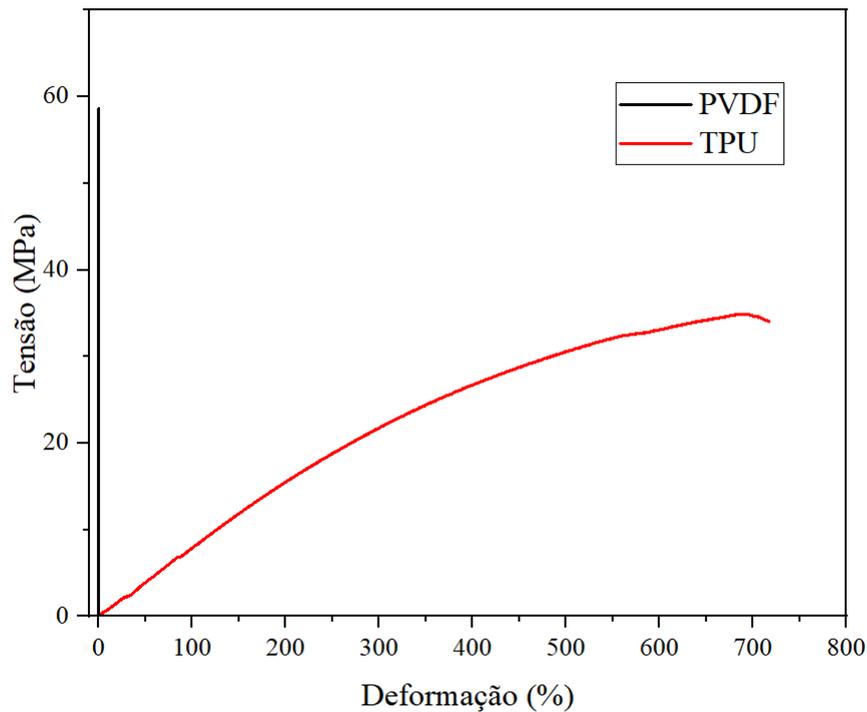
Fonte: autor.

Os valores das temperaturas de transição vítrea (T_g) das blendas, obtidos através do pico da $\tan \delta$ mostrados na Figura 35 tiveram diferentes variações de intensidade com a incorporação da amina na blenda. A blenda sem amina apresentou uma T_g com uma temperatura próxima a -20°C com uma maior intensidade em relação ao pico, enquanto as blendas de 1 e 2% de amina diminuíram a sua intensidade proporcionalmente à adição de amina. A blenda com 4% de amina teve um comportamento totalmente distinto das demais. Este fato está relacionado com o aumento do teor de ligações ureia no sistema. Com isso o material passou a apresentar um comportamento viscoelástico diferente. Foi possível observar um pico em aproximadamente 30°C , podendo estar associado a uma nova T_g do TPU na blenda. Esta foi deslocada para temperatura maior devido ao aumento da rigidez do material após a formação de um maior número de ligações ureia da fase TPU.

5.7 RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

As propriedades mecânicas dos materiais estão mostradas na Tabela 5 e Figuras 36 e 37. A Figura 36 ilustra a resistência à tração dos polímeros puros. O TPU apresenta uma deformação em torno de 700% , confirmando o seu comportamento elastomérico. O PVDF apresentou uma deformação na ruptura muito menor quando comparado ao TPU, no entanto, o PVDF apresentou uma resistência à tração na ruptura maior, o que já era esperado.

Figura 36- Curva Tensão vs Deformação média das amostras dos polímeros puros PVDF e TPU.

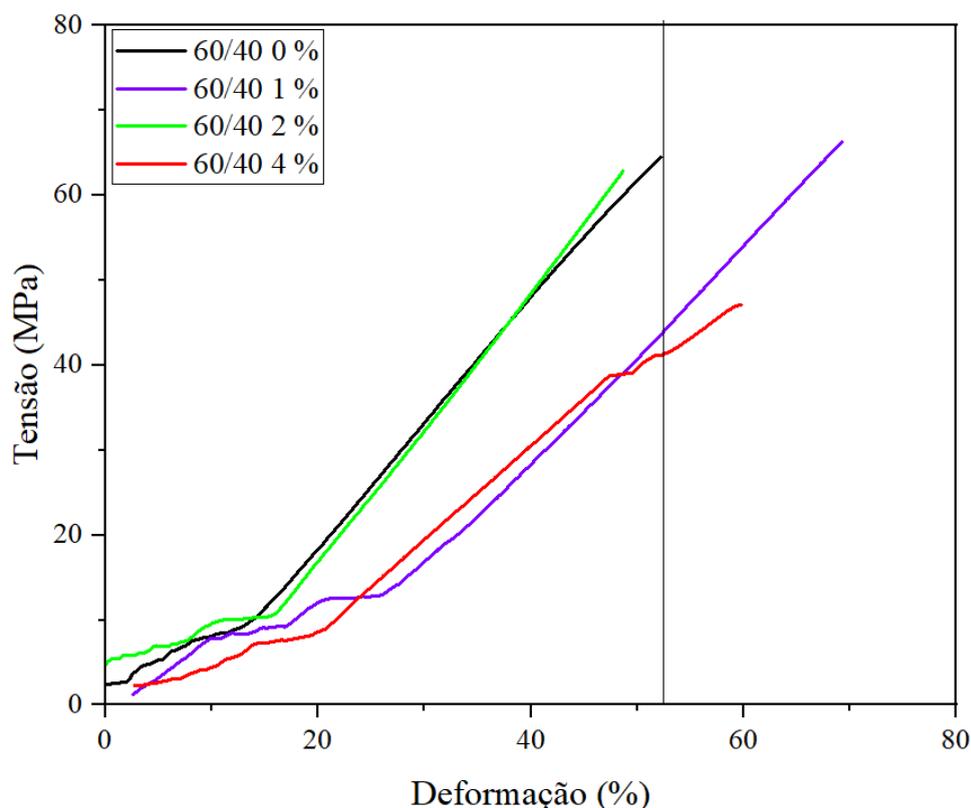


fonte: autor.

Considerando um cálculo simples em relação ao alongamento da ruptura entre as blendas de 0 e 1%, onde diferença em percentual = $[(\text{Valor da Amostra } 1\% - \text{Valor da Amostra } 0\%) / \text{Valor da Amostra } 0\%] \times 100$, apresentou uma melhoria de aproximadamente 30%. Logo, a amostra de 1% apresentou um ótimo resultado quando comparada com a amostra sem adição de amina, mostrando que consegue suportar uma maior deformação antes de sua ruptura, benefício em aplicações onde a ductilidade e capacidade de deformação são importantes. Porém, o fato se repete em menores proporções nos demais materiais.

Com base na Figura 37 foi visível verificar um pequeno aumento na resistência à tração na ruptura do material com a adição de amina, corroborando com os dados obtidos e demonstrados no Quadro 5 mostrado em sequência.

Figura 37 - Curva Tensão vs Deformação média das amostras sem adição de hexametilenodiamina e com 0, 1, 2 e 4%.



fonte: autor.

As blendas com adição de amina apresentaram diferentes resultados quando comparada a blenda sem adição da amina, sendo possível verificar em uma das blendas um aumento na resistência à tração em comparação aos da blenda sem amina como pode ser observado na Figura 37. Esta tendência indicou um possível efeito sinérgico na mistura. Os dados ficam um pouco mais aparente quando observadas as medidas das amostras dispostas no Quadro 5. Pode-se observar que a blenda com 1% de amina se mostrou com uma maior resistência à tração quando comparada às demais blendas. A de 2% de amina apresentou uma menor resistência à tração na ruptura quando comparados a blenda com fase TPU não reagida com a amina. Porém, a blenda com 4% de amina exibiu o menor valor.

Quadro 5 - Comportamento mecânico do PVDF, TPU e da blenda 60/40 com adição de amina.

Material	Resistência à tração na ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura(%)	Módulo de Young (MPa)
PVDF	59 ± 1,2	42 ± 3,2	178
TPU	45 ± 1,8	700 ± 8,9	2,8
PVDF/TPU 0 Amina	64 ± 1,3	52 ± 3,6	145
PVDF/TPU - 1% Amina	66 ± 0,6	69 ± 1,4	126
PVDF/TPU - 2% Amina	66 ± 1,5	54 ± 3,4	159
PVDF/TPU - 4% Amina	47 ± 1,7	59 ± 4,2	111

fonte: autor.

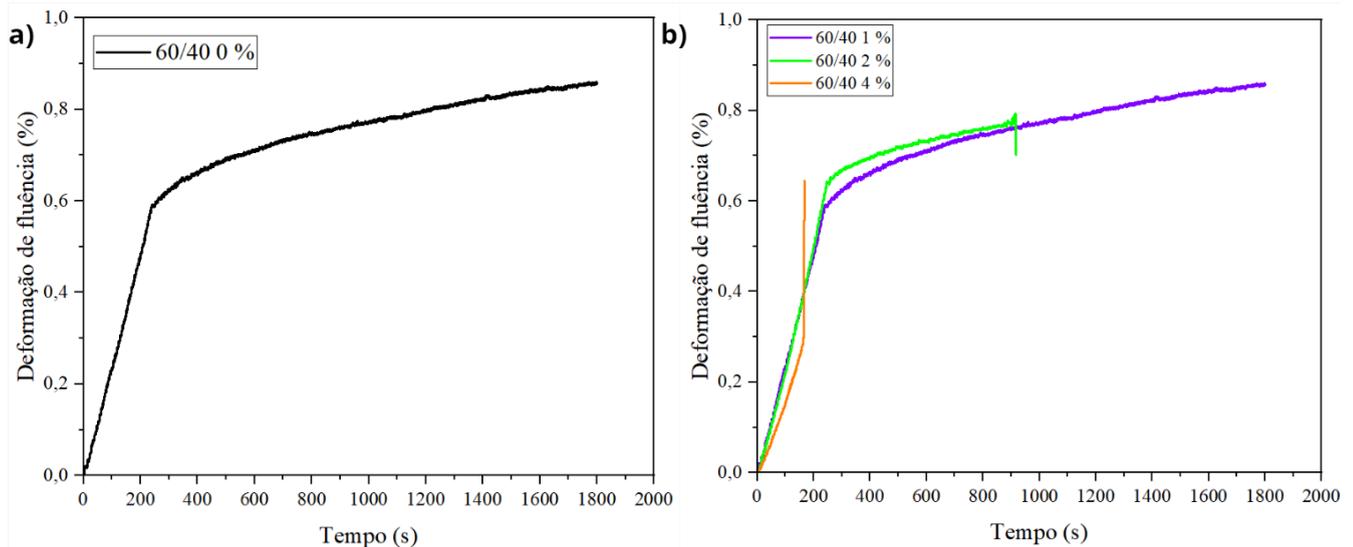
Este comportamento pode estar associado ao fato de uma maior quantidade de ligações ureias formadas, deixando a fase TPU mais rígida^[107]. Outro fator que pode ter influenciado no resultado da blenda de 4 é à imiscibilidade termodinâmica entre a fase rígida e flexível do material ter se elevado devido a sua alta quantidade de novas ligações ureia, formando assim ainda microfases unidas por ligações covalentes^[108]. O que converge com os dados obtidos dos experimentos de DSC. Os alongamentos na ruptura foram menores para a blenda com 4% de amina, principalmente devido à maior densidade de novas ligações mais rígidas, restringindo os movimentos macromoleculares. A mesma tendência não pôde ser observada nas demais blendas.

5.8 ENSAIO DE FLUÊNCIA

Visando entender o efeito da formação de novas ligações uretano-ureia na fase TPU na deformação dos materiais, estes foram avaliados por meio dos ensaios de fluência. Como é possível observar na Figura 38, as curvas foram dispostas de forma separados, pois a blenda sem adição de amina (60/40) se mostrou muito elástica, apresentando uma deformação muito elevada, o que não se repete nas demais blendas. Foi possível fazer uma leitura na Figura 37b, para as blendas de 0,1 e 2%, que quando a força inicial é aplicada no material, este sofre uma pequena deformação, e após aproximadamente 500 segundos o material segue uma pequena constância até que

ocorra a fratura da amostra. A deformação e o tempo de fluência diminuíram proporcionalmente a concentração de amina na fase TPU. A blenda com 4% de amina se mostrou bem diferente, antes de 250 s ela apresentou um estado de fluência secundária e um estado quase “fluido”, apresentando a menor deformação e rompendo no menor tempo.

Figura 38- Fluência das mistura de PVDF/TPU com as concentrações de amina de 0,1,2 e 4% .



fonte: autor.

Como base na Figura 38 foi possível avaliar os materiais em diferentes parâmetros, com base na deformação da amostra com 0% de amina, o material apresentou-se flexível e tenaz, assim como as blendas com 1 e 2%, com algumas diferenças. Já o material com 4% de amina, se apresentou mais rígido, com uma deformação bem inferior às demais blendas. Pode-se observar que quanto maior o teor de ligações ureia, ou seja, maior a substituição da fração flexível de poliálcool pela hexametilenodiamina no TPU, menor foi a deformação das blendas devido à restrição de movimentos moleculares imposto por essas novas ligações no TPU.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho a blenda de Poli(fluoreto de Vinilideno) com Poliuretano Termoplástico modificado dinamicamente com Hexametilenodiamina, foi produzida em um misturador interno fechado. Para um melhor entendimento sobre o material e suas propriedades foi avaliada a processabilidade do sistema, morfologia, propriedades térmicas e propriedades mecânicas.

O processamento do material gerou dados importantes, sendo possível observar o aumento do torque com o aumento de amina no sistema. À medida que a reação de modificação do TPU foi efetiva na blenda, a viscosidade, propriedade de maior peso do TPU, foi diminuindo no sistema. No estudo de conteúdo de gel a reação fez com que este nas amostras com amina fosse maior do que quando comparadas a amostras sem amina e os polímeros constituintes da blenda.

Os espectros de FTIR das amostras de PVDF, TPU e suas blends modificadas com amina apresentaram as bandas características do PVDF em 613, 761, 854, 974, 1178, 1208 e 1381 cm^{-1} corroborando com dados da literatura. Os espectros de TPU exibiram absorções distintas nas regiões de estiramento N-H, estiramento CH_2 e vibrações da carbonila, corroborando com a literatura. No entanto, ao analisar as blends modificadas com amina, houve variações significativas nas bandas, indicando mudanças na estrutura dos materiais.

Notavelmente, o aumento da concentração de amina resultou em aumentos nas intensidades das bandas em 1728 cm^{-1} (associado às ligações carbonila) e 3326 cm^{-1} (estiramento das ligações N-H), sugerindo a formação de ligações ureia e grupos de amida ou uretânicos decorrentes da reação com a amina. Além disso, a diminuição da intensidade de algumas bandas características do PVDF nas blends indica a possibilidade de reações físicas entre os polímeros após a modificação. Essas observações destacam a complexidade das interações nas blends poliméricas e apontam para o potencial de modificações controladas nas propriedades desses materiais.

Os resultados obtidos com o MEV mostram resultados sobre a morfologia e a estrutura das blends poliméricas de PVDF e TPU. Essa variação de tamanho das fases reforça os domínios identificados nesta análise, evidenciando uma morfologia dispersa na blenda após a adição de amina e uma possível modificação química do TPU durante o processamento com PVDF. Notavelmente, as blends com maior concentração de

amina exibiram padrões de organização semelhantes, com uma maior uniformidade do material em comparação com as blendas com 1% desta.

Com o ensaio de fluência, foi possível ver a corroboração entre os dados da pesquisa em relação ao comportamento da blenda. À medida que é adicionada amina na blenda, a mesma se torna mais rígida em comparação às de menor concentração de amina. O material se comportou de forma muito distintas ao comparar a blenda com 1% de amina e a de 4% de amina, com propriedades térmicas e mecânicas diferentes entre elas.

Para aplicação da blenda produzida e com base nos dados observados neste trabalho, seria possível utilizá-la nos seguintes segmentos embasado na literatura e estudos na área. Devido à combinação de propriedades do PVDF, como resistência química e térmica, com a flexibilidade do TPU, essa blenda poderia ser usada na fabricação de membranas para filtração, separação de gases, tratamento de água e purificação de produtos químicos. As propriedades biocompatíveis do TPU e a resistência química do PVDF tornam essa blenda adequada para aplicações médicas, como cateteres, tubos de infusão, bolsas de sangue e dispositivos de diagnóstico^[109]. A resistência química do PVDF torna essa blenda adequada para aplicações em que é necessário manusear produtos químicos corrosivos, como tubulações, revestimentos e equipamentos de processo^[83]. A resistência térmica e química do PVDF torna essa blenda adequada para aplicações na indústria de energia, como revestimento de tubos e equipamentos em usinas químicas^[83].

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aprimorar os métodos de processamento da blenda de PVDF/TPU reticulado com amina, para verificar possíveis mudanças em sua eficiência.
- Utilizar diferentes agentes reticulantes, de preferência amina, tendo em vista sua eficiente compatibilização com a blenda.
- Trabalhar a eletrofiação da blenda para um possível aproveitamento de sua propriedade piezoelétrica.

8. REFERÊNCIAS

1. HUNG, C. J.; CHUANG, H. Y. & CHANG, F. C. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, p.831 (2007).
2. WANG, D.; LI, Y.; XIE, X-M. & GUO, B-H.; *Polymer*, 52, p.191 (2011). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2010.11.019>. Acesso em 12 de janeiro de 2022.
3. PENG, J., WEI, G., ZHANG, Y.; **Studies on mechanical and rheological properties of poly(vinyl chloride) modified with elastomers and rigid organic particles** *J. of Appl. Polym. Sci.* 88, p.2478- 2483, (2003).
4. CAVALCANTE M.P.; TOLEDO A.L.M.M.; RODRIGUES E.J.R.; NETO R.P.C.; TAVARES M.I.B.; **Correlation between traditional techniques and TD-NMR to determine the morphology of PHB/PCL blends.** *Polym Test.* 2017;58:159–65
5. SCHWARTZ, M. **Encyclopedia of Smart Materials.** Vol.1 e 2, p. 807-826. New York, USA: Wiley-Interscience Publication, 2002.
6. XU, J. et al. **A high-performance gel polymer electrolyte based on poly(vinylidene fluoride)/thermoplastic polyurethane/poly(propylene carbonate) for lithium-ion batteries**¹. *Journal of Chemical Sciences*, v. 131, n. 49, p. 1-10, 201923. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12039-019-1627-4> . Acesso em: 05 de janeiro 2022.
7. DROBNY, J. G.; **Handbook of Thermoplastic Elastomers.** New York: Plastics Design Library, p.180, 2007.
8. DE PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros.** São Paulo: Artliber Editora, 2008.

9. HARRATS, C.; THOMAS, S.; GROENINCKX, G. **Micro-and nanostructured multiphase polymer blend systems: phase morphology and interfaces**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2006.
10. SIONKOWSKA, A. **Current research on the blends of natural and synthetic polymers s new biomaterials: review**. *Progress in Polymer Science*, v. 36, p. 1254-1276, 2011.
11. MANO, E.B.; MENDES, L.C.; **Introdução a polímeros**; 1999.
12. CABRAL, D.S. **Estudos da miscibilidade de blendas poli(hidroxibutirato)/poli(álcool vinílico) obtidos por mistura mecânica**. 2017. 86p. Dissertação(mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.
13. CANTO, L.B.; MANTOVANI, G.L.; COVAS, J.A.; HAGE, E. AND PESSAN, L.A.; **Phase morphology development during processing of compatibilized and uncompatibilized PBT/ABS blends**. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 104, p. 102-10, 2007.
14. PAUL, D.R.; BUCKNALL, C.B. **Polymer blends: Volume 1: Formulation**. New York: Wiley, 2000.
15. LEE, M.P.; HILTNER, A., BAER E.; **Polymer**, 1992,33,685-697.
16. Li, J.-X.; C.-M. Chan; **Polymer**, 2001 42, 6833-6839.
17. PASSADOR, F.; PESSAN, L.; RODOLFO JR, A.; **Influência do tipo de agente de partição da borracha nitrílica na obtenção de blendas PVC/NBR**. *Polímeros*. 18. 193-200. 10.1590/S0104-14282008000300003, (2008).
18. ROBENSON, L.M. **Polymer blends: A comprehensive review**. Munich: Hanser Publishers, 2007.

19. GAN, P. P.; PAUL, D. R.; **Phase Behavior of Blends of Styrene/Maleic Anhydride Copolymers**. *Journal of Applied Polymer Science*, v. **54**, n. 3, p. 315-339, 1994.
20. SENGUPTA, P.; NOORDERMEER, J.W.M. ; **Journal of Elastomers and plastics**, 2004, 36, 307-331.
21. PRADO, N. S.; **Estudo da reticulação de blendas de goma de linhaça/ágar utilizando nanocristais de celulose como reforço**. 2017. 108 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.
22. LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C.; **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e a análise térmica**. *Rio de Janeiro: E-papers*, 2001.
23. PAUL, D.R.; NEWMAN, S.; **Polymer blends**. 1978: Academic Press.
24. 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.
25. PAUL, D.R.; BARLOW, J.W.; **A binary interaction model for miscibility of copolymers in blends**. *Polymer*, v. **25**, p. 487-94, 1984.
26. TAYLOR, G. I. **The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid**. *Proc. R. Soc. London Ser. A*, v. 138, p. 41-48, 1932.
27. GRACE, H. P. **Dispersion Phenomena in High Viscosity Immiscible Fluid Systems and Application of Static Mixers as Dispersion Devices in Such Systems**. *Chem. Eng. Commun.*, v. 14, p. 225-277, 1982.

28. CANTO, L. B. **On the coarsening of the phase morphology of PP/EVA blends during compounding in a twin screw extruder.** *Polymer Testing*, v. 34, p. 175-182, 2014.
29. WU, S. **Formation of Dispersed Phase in Incompatible Polymer Blends: Interfacial and Rheological Effects.** *Polym Eng Sci*, v. 27, n. 5, p. 335-343, 1987.
30. SERPE, G. et al. **Morphology-Processing Relationships in Polyethylene-Polyamide Blends.** *Polym Eng Sci*, v. 30, n. 9, p. 553-565, 1990.
31. REBELO, R.; FERNANDES, M.; FANGUEIRO, R.; **Biopolymers in Medical Implants: A Brief Review.** *Procedia Engineering*, [s.l.], v. 200, p.236-243, 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2017.07.034>.
32. MUJTABA, M. et al. **Current advancements in chitosan-based film production for food technology; A review.** *International Journal Of Biological Macromolecules*, [s.l.], v. 121, p.889-904, jan. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.109>.
33. MORAES, A. F.; **Quitosana Sulfatada: Caracterização E Estudo Da Hemocompatibilidade.** 94 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.
34. CRIPPA, A.; **Estudo do desempenho de filmes multicamadas em embalagens termoformadas.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2006.
35. RODRIGUES, R. M. **Efeitos da permeabilidade à gasolina em polímeros utilizados para aplicação de tanques de combustível de veículos automotivos.** Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais – Universidade São Francisco. Itatiba, 2008.

36. PAKDAMAN, A. S.; MORSHEDIAN, J.; JAHANI, Y. **Effect of organoclay and silane grafting of polyethylene on morphology, barrierity, and rheological properties of HDPE/PA6 blends.** Journal Applied Polymer Science. 2012, DOI: 10.1002
37. BOM, R. P. **Caracterização de resíduos plásticos procedentes da reciclagem de papel.** Estudos Tecnológicos, v. 5, n. 2, p. 147-156, 2009. DOI: 10.4013/ete.2009.52.03
38. LUCHESE, C. L.; FRICK, J. M.; PATZER, V. L.; SPADA, J. C.; TESSARO, I. C. **Synthesis and characterization of biofilms using native and modified pinhão starch.** Food Hydrocolloids, v. 45, p. 203–210, 2015.
39. LEWANDOWSKA, K.; SIONKOWSKA, A.; GRABSKA, S. **Chitosan blends containing hyaluronic acid and collagen .** Compatibility behaviour. Journal of Molecular Liquids, v. 212, p. 879–884, 2015.
40. DO NACIMENTO, W. A.; DA SILVA, H.P.; AGRAWAL, P.; LIMA, J.C.C.; DE MELO, T. J.A.; LIRA, H. L.; **Correlação entre propriedades mecânicas, reológicas e morfológicas de blendas PP/PA6 com adição de compatibilizantes.** Rev. Iberoam. Polímeros. Propriedades mecânicas y reológicas. V. 21 (4), p. 144-154, 2020.
41. DE, S.K., WHITE, J.R., **Rubber Technologist's Handbook.** 2001: Rapra Technology Limited.
42. CANEVAROLO JR., SEBASTIÃO V., **Ciência dos Polímeros.** 3 ed., São Paulo, Artliber, 2013.
43. YOUNG, R. J., LOVELL, P. A.; **Introduction to Polymers.** 2 ed., *Springer Science+Business Media B.V*, 1991.
44. HOLDEN, G.; **Thermoplastic elastomers;** H.R.K.R.P. Quirk: Ohio, 1996
Ohlsson, B., H. Hassande and b. Tornell; Polymer engineering & Science.

45. ELLUL, M. D .; PATEL, J.; TINKER, A . J.; **Cross-link desities and phase morphologies in dynamically vulcanized TPES.** *Rubber Chemistry and Technology*, v.68, p.573-584,1995.
46. 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.
47. LEGGE, N.R., HOLDEN, G.; SHROEDER, H.E.; **Thermoplastic elastomers: a comprehensive review.** 1987: Hanser Publishers.
48. NING, N.; LI, S.; WU, H.; TIAN, H.; YAO, P.; HU, G.; TIAN, M.; ZHANG, L.; **Preparation, microstructure, and microstructurepropertiesrelationship of thermoplastic vulcanizates (TPVs): A review.** *Progress In Polymer Science.* [s. L.], p. 61-97. abr. 2018.
49. MEHRABZADEH, M.; BUFORD, R. P. - *J. Appl. Polym. Sci.*, 64, p.1605 (1996).
50. ISO 1382. **Organização internacional de normalização.** *ISSO 1382*, p. 73, 2002.
51. GUERRA, B.B.; FURTADO, C.R.G; COUTINHO, F.M.B. **Avaliação reológica de elastômeros e suas composições.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.14, p.289-294,2004.
52. NASKAR, K.; **Dynamically vulcanized PP/EPDM thermoplastic elastomers: exploring novel routes for crosslinking with peroxides.** *Elastomer Technology And Engineering*, Enschede, jun. 2004.
53. SAENGDEE, L.; DANIEL, P.; AMORNSAKCHAI, T. et al. **Vulcanizates termoplásticos derivados de borrachas naturais modificadas e**

- polipropileno.** *Irã Polym J*, v. 31, p. 287-299, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13726-021-00998-7>. Acesso em: 15 de julho 2022.
54. CLEMENTE, M. et al. **Desenvolvimento de tecnologia de pré-polímeros na síntese de poliuretanos empregados em combustíveis sólidos.** *Química Nova*, v. 37, n. 6, p. 982-988, 2014.
55. NAKAJIMA-KAMBE,T.; SHIGENO-AKUTSU, Y.; ONUMA, F.; NAKAHARA,T.; *Appl. Microbiol. Biotechnol.*199,51,134.
56. BRYDSON, J. A. **Plastics Materials.** 7. Ed. Oxford: Butterworth, 1999.
57. ODIAN, G.. **Principles of Polymerization.** 4. ed. New York: Marcel Dekker, 2004.
58. PEACOCK, A.; CALHOUN, A.. **Polymer Chemistry: Properties and Applications**, 1. ed. Cincinnati: Harser Gardner, 2006.
59. Lu, Q. W.; Hernadez-Hernandez, M.E.; Macosko, C.W.; **Polymer** 2003, 44, 3309.
60. OERTEL, G.; **Polyurethane handbook: chemistry, raw materials, processing application, properties;** Hanser: New York, 1994.
61. MANSON, J.. A.; SPERLING, L. H.. **Polymer Blends and Composites**, 1. ed. New York: Plenum Press, 1976.
62. HUNTSMAN CORPORATION. A guide to thermoplastic polyurethanes (TPU). Disponível em: https://www.huntsman.com/docs/Documents/PU_Elastomers_Guide_to_TPU.pdf. Acesso em: 12 dez. 2021.
63. ULPROSPECTOR. **Thermoplastic Polyurethane (TPU) Typical Properties Generic TPU-Polyester.** Disponível em: <https://plastics.ulprospector.com/generics/54/c/t/thermoplastic-polyurethane-tpup-properties-processing/sp/8> >. Acesso em: 02 dez. 2021

64. ULPROSPECTOR. **Thermoplastic Polyurethane (TPU) Typical Properties Generic TPU-Polyether.** Disponível em: <
<https://plastics.ulprospector.com/generics/54/c/t/thermoplastic-polyurethane-tpu-properties-processing/sp/10> >. Acesso em: 02 dez. 2021.

65. BASF. **Elastollan. Literature.** Literatura sobre TPU. Disponível em:
<http://www.elastollan.com/>. Acesso em: 04 de março de 2022.

66. CHATTOPADHYAY, D.K.; RAJU, K. V. S. N.; **Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications.** Progress in Polymer Science, 32, 352, 2007.

67. Bottino, A.; Capannelli, G.; Monticelli, O. & Piaggio, P. - J. Membr. **Polymer Sci.**, 166, p.23 (2000).

68. Mark, J. E. - "**Polymer Data Handbook**", Oxford University Press, New York (1999).

69. SCHWARTZ M., **Encyclopedia of Smart Materials**, 1a ed. New York, John Wiley and Sons, Inc., 2002.

70. CASTAGNET, S.; GIRAULT, S.; **Cavitation in strained polyvinylidene fluoride: Mechanical and X-ray experimental studies.** Polymer, v. 41, n. 20, p. 7523–7530, 2000.

71. DARGAVILLE, T.R.T; CELINA, M.C. **Characterization, performance and optimization of PVDF as a piezoelectric film for advanced space mirror concepts.** Optimization, November, 2005

72. MOHAJIR, B.-E. EL; HEYMANS, N.; **Changes in structural and mechanical behaviour of PVDF with processing or thermal treatment.: 2. Evolution of mechanical behaviour.** Polymer, v. 42, n. 16, p. 7017–7023, 2001.

73. D., **Manufacturing of Poly(vinylidene fluoride) and Evaluation of its Mechanical Properties**, M.Sc. dissertation, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, USA, 2002.
74. FRADEN, J. **Handbook of Modern Sensors: Physics, Design and Applications**. Fourth edition, Springer, 2010
75. HARTONO, R.A.; SATIRA, S.; M.; DJAMAL, M.; **Effect of Mechanical Treatment Temperature and Layer Thickness on Piezoelectric Properties PVDF Film**. Proceedings of APS, v. 3, March, p. 71–76, 2012.
76. ESTERLY D., **Manufacturing of Poly(vinylidene fluoride) and Evaluation of its Mechanical Properties**, M.Sc. dissertation, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, USA, 2002
77. NALWA, H.S. **Ferroelectric Polymers: Chemistry, Physics, and Applications**. M. Dekker, Inc, 1995.
78. DUTTA, J.; NASKAR, K.; **Investigation of morphology, mechanical, dynamic mechanical and thermal behaviour of blends based on ethylene vinyl acetate (EVA) and thermoplastic polyurethane (TPU)**. RSC Advances, v. 4, p. 60831–60841, 2014.
79. BOLADOS, H. A. et al. **Electro-mechanical actuation performance of SEBS/PU blends**. Polymer, v. 171, p. 25–33, 2019.
80. GOPALAN, A. M.; NASKAR, K.; **Ultra-high molecular weight styrenic block copolymer/TPU blends for automotive applications: Influence of various compatibilizers**. Polymers for Advanced Technologies, v. 30, n. 3, p. 608–619, 2019.
81. CAO, V.M.; **Preparação de blendas de PVDF/lignina kraft para aplicação em água de produção de petróleo**. Tese (Mestrado em Química) – Programa

de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2018.

82. MA, H.; YANG, Y.; **Rheology, morphology and mechanical properties of compatibilized poly(vinylidene fluoride) (PVDF)/thermoplastic polyurethane (TPU) blends.** *Polymer Testing*, v. 27, p. 441–446, 2008.
83. CHENG, J.; WANG, S.; CHEN, S.; ZHANG, J.; WANG, X.; **Properties and crystallization behavior of poly (vinylidene fluoride) (PVDF)/thermoplastic polyurethane elastomer (TPU) blends,** *Desalination and Water Treatment*, 34:1-3, 184-189, 2011.
84. BERA, M.; SAHA, U.; BHARDWAJ, A.; MAJI, P. K., **Reduced graphene oxide (RGO)-induced compatibilization and reinforcement of poly(vinylidene fluoride) (PVDF)–thermoplastic polyurethane (TPU) binary polymer blend.** *J. Appl. Polym. Sci.*; 136, 47010. doi: 10.1002/app.47010, 2019.
85. LU, F.; LIU, Y.; GAO, Sx. et al. **SEBS-b-TPU e nanoargila: compatibilizantes eficazes para promoção da adesão interfacial e propriedades de blendas imiscíveis de SEBS/TPU.** *Pólipo. Touro.*, v. 78, p. 3293-3310, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03272-7>. Acesso em: 27 de novembro de 2023.
86. OLIVEIRA, A.; OLIVEIRA, J.; RIBEIRO, M. **Influências da Cristalinidade e da Densidade de Reticulação na Força de Recuperação de Forma em Blendas Poli(ε-Caprolactona) de Polímeros com Memória de Forma.** *Polímeros*, v. 14, p. 4740, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym14214740>. Acesso em: [data de acesso].
87. CANEDO, Eduardo. **Processamento de Polímeros no Misturador Interno de Laboratório** 2E. 2017. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/327102116_Processamento_de_Polimeros_no_Misturador_Interno_de_Laboratorio_2E. Acesso em: 21 de abril de 2023.

88. Wang, Q.; Jiang, S.; Zhang, Y.; Zhang, G.; Xiong, L., **Microstructure and morphology in the PVDF films doped with BiCl₃**. *Polym. Bull*, v. 66, pp 821-830, 2011.
89. TEYSSEDE, G., BERNES, A., LACABANNE, C., **Influence of the crystalline Phase on the molecular mobility of PVDF**. *J. Polym. Sci.*, v. 31, pp 2027-2034, 1993.
90. BOUSMINA, M.; AIT-KADI, A.; FAISANT, J. B. **Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data**. *Journal of Rheology*, v. 43, p. 415-433, 1999.
91. ASTM INTERNATIONAL. ASTM D3418 -2105: **“Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry”**. *West Conshohocken, PA*, 2015.
92. WINNE, Johan M.; LEIBLER, Ludwik; DU PREZ, Filip E. **Dynamic covalent chemistry in polymer networks: a mechanistic perspective**. *Ghent University, Ghent, Belgium; ESPCI Paris, Paris, France*, 2019.
93. NASCIMENTO, C. R.; DIAS, M. L. **Polyethylene terephthalate) Recycling with Organic Phosphates-I. Increase in Molecular Weight**. *J. Polym. Eng.*, v. 20, n. 2, p. 143-158, 2000.
94. SAUNDERS, J. H.; FRISH, K. C. **Polyurethanes: chemistry and technology**. New York: John Wiley, 1962. part I. 368 p.
95. CIVIERO, Ederson. **Obtenção e avaliação das propriedades elétricas de misturas físicas de poliuretano termoplástico com aditivos semicondutores**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa da Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis , 2010.
96. HERRERA, M.; MATUSCHEK, G.; KETTRUP, A. **Polymer Degradation and Stability**. v. 78, p. 323, 2002.

97. SILVA, A. J. de J.; CONTRERAS, M. M.; NASCIMENTO, C. R.; COSTA, M. F. da. **Kinetics of thermal degradation and lifetime study of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) subjected to bioethanol fuel accelerated aging.** Heliyon, v. 6, n. 7, 2020. ISSN 2405-8440. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04573>. Acesso em: 20 de maio de 2023.
98. R. Gregorio Jr. **Determinação das fases cristalinas β , γ e δ de filmes de poli(fluoreto de vinilideno) preparados em diferentes condições,** J. Appl. Polim. Ciência, 100 (2006) 3272–3279.
99. Pattanayak, A.; Jana, S. C. **Properties of bulk-polymerized thermoplastic polyurethane nanocomposites.** Polymer, v. 46, p. 3394-3406 (2005).
100. Pattanayak, A.; Jana, S. C. **Thermoplastic polyurethane nanocomposites of reactive silicate clays: effects of soft segments on properties.** Polymer, v. 46, p. 5183-5193 (2005).
101. MORENO, M., HERNÁNDEZ, R., LÓPEZ, D., 2010, **Crosslinking of poly(vinyl alcohol) using functionalized gold nanoparticles,** European Poly-mer Journal, v. 46, n. 11, pp. 20992104.
102. CLARO NETO, S. **Caracterização físico-química de um poliuretano derivado do óleo de mamona utilizado para implantes ósseos.** 1996. 127 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996.
103. Rodrigues, P.C., Ackelrud, L. **Networks and Blends of Polyaniline And Polyurethane: Correlations Between Composition and Thermal, Dynamic Mechanical and Electrical Properties.** Polymer. v.44, p. 6891 - 6899, 2003.
104. LE, Bao; OMRAN, Nada; HASSANIN, Ahmed H.; KANDAS, Ishac; GAMAL, Mohammed; SHEHATA, Nader; SHYHA, Islam. **Flexible piezoelectric PVDF/TPU nanofibrous membranes produced by solution blow spinning.** Journal of Materials Research and Technology, [S.l.], v. 24, p. 5032-5041, 2023. Disponível

em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2238785423007457>

.Acesso em: 02 de agosto de 2023.

105. LI, Nana; XIAO, Changfa; AN, Shulin; HU, Xiaoyu. **Preparation and properties of PVDF/PVA hollow fiber membranes**. Desalination, v. 250, p. 530-537, 2010.
106. WU, Jy h-horng et al. **Thermal resistance and dynamic damping properties of poly(styrene–butadiene–styrene)/ thermoplastic polyurethane composites elastomermaterial**. Composites Science and Technology, v. 70, p. 1258–1264, 2010.
107. Qi, X.; Yang, W.; Yu, L.; Wang, W.; Lu, H.; Wu, Y.; Zhu, S.; Zhu, Y.; Liu, X.; Dong, Y.; Fu, Y. **Design of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer Fiber with Two-Way Shape Memory Effect**. Polymers (Basel), 30 de setembro de 2019, v. 11, n. 10, p. 1599. DOI: 10.3390/polym11101599. PMID: 31574960; PMCID: PMC6835960.
108. Chattopadhyay, D. K.; Raju, K. V. S. N.; **Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications**, Progress in Polymer Science 2007, 32, 352.
109. Dernowsek, Janaina. **THE FABRICATION OF ADVANCED PATIENT SPECIFIC AURICULAR PROSTHESES WITH ENHANCED BIOCOMPATIBILITY FOR TREATMENT MICROTIA USING HYBRID 3D PRINTING AND ELECTROSPINNING TECHNOLOGY**. Academia.edu. Disponível em: https://www.academia.edu/18370540/THE_FABRICATION_OF_ADVANCED_PATIENT_SPECIFIC_AURICULAR_PROSTHESES_WITH_ENHANCED_BIOCOMPATIBILITY_FOR_TREATMENT_MICROTIA_USING_HYBRID_3D_PRINTING_AND_ELECTROSPINNING_TECHNOLOGY . Acesso em: 18 agosto de 2023.