

UFRRJ

**INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO

**Nova Metodologia para a Produção de Termoplástico
Vulcanizado à base de NBR/PS através da
Polimerização *In Situ* do Estireno no Látex**

Skarlet Toledo Caetano

2012



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**NOVA METODOLOGIA PARA A PRODUÇÃO DE TERMOPLÁSTICO
VULCANIZADO À BASE DE NBR/PS ATRAVÉS DA POLIMERIZAÇÃO
IN SITU DO ESTIRENO NO LÁTEX**

SKARLLET TOLEDO CAETANO

Sob a Orientação do Professor
Paulo Jansen de Oliveira

e Co-orientação do Professor
André de Almeida

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Tecnologia Química.

Seropédica, RJ
Julho de 2012

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

SKARLLET TOLEDO CAETANO

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de Concentração em Tecnologia Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 12/07/2012

Paulo Jansen de Oliveira, D.Sc.; DEQ/UFRRJ
(Orientador)

Márcia Gomes de Oliveira, D.Sc.; INT

Luciana Portal da Silva, D.Sc.; UEZO

Cristina Russi Guimarães Furtado, D.Sc.; UERJ

**A Deus,
Aos meus pais e
aos meus irmãos.**

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado sabedoria e força para a realização deste trabalho.

Ao meu pai, José Carlos, pelas conversas, conselhos, pela amizade e pelo exemplo de ser humano.

A minha mãe, Maria do Carmo, que sempre me incentivou, me apoiou e acreditou em mim em todos os momentos.

A minha irmã Isabella, pelo carinho, amizade e compreensão.

Ao meu irmão José Carlos Júnior, pelo seu grande companheirismo, amizade e paciência.

Ao meu namorado Carlos, pelo amor, paciência, companheirismo, preocupação e por sempre ter me apoiado.

Aos meus familiares e amigos pelo carinho, força e amizade.

Ao Orientador e amigo Prof^o Paulo Jansen de Oliveira, pela confiança, orientação, incentivo, pela amizade e pelos conselhos de um verdadeiro “pai” que contribuíram para o meu crescimento pessoal e profissional.

Ao meu co-orientador, Prof^o André de Almeida, por suas contribuições e sugestões na discussão e realização deste trabalho.

A Prof^o Carolina Guedes Fioravante Rezende, por sua amizade, apoio, incentivo e por sua grande contribuição para a realização deste trabalho.

Aos amigos do laboratório, em especial, Thuany Pereira, Danielle Fernandes, Vanessa Francisco, Vivian Sepulveda, Sérgio Magalhães, que de forma direta ou indireta contribuíram grandemente para a realização deste trabalho.

Aos funcionários da Rural, em especial a Fabiane Predes, pela amizade e colaboração.

A Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

Parte deste trabalho foi publicado ou submetido para publicação nos seguintes periódicos:

- “Production of NBR/PS blends through in situ polymerization of styrene monomer into the NBR Latex”, CAETANO, S.T; REZENDE, C. G. F.; OLIVEIRA, P. J.; ALMEIDA. A.; OLIVEIRA, M.; **Polymer Engineering & Science**, 2012. – ARTIGO SUBMETIDO.
- “Production of XNBR/PMMA Through In Situ Polymerization”; REZENDE, C. G. F.; CAETANO, S.T; ALMEIDA. A.; OLIVEIRA, P. J.; **Macromolecular Symposia**, 2010.- ARTIGO ACEITO PARA PUBLICAÇÃO.

Parte deste trabalho foi apresentada nas seguintes reuniões científicas:

- 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, Campos do Jordão - SP, “Termoplástico Vulcanizado à base de NBR/PS obtido por Polimerização *In Situ* do Estireno no Látex”, CAETANO, S. T.; REZENDE, C. G. F.; OLIVEIRA, M. G.; ALMEIDA, A.; OLIVEIRA, P. J.. Publicado nos anais do Congresso, 2011.
- 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, Campos do Jordão - SP, “Estudo da Interação entre as Fases da Mistura XNBR/PMMA obtida por Polimerização *In Situ*: Propriedades Térmicas, Reológicas e Morfológicas”, REZENDE, C. G. F.; CAETANO, S. T.; OLIVEIRA, M. G.; OLIVEIRA, P. J.; ALMEIDA, A.. Publicado nos anais do Congresso, 2011.
- 1º Congresso Brasileiro de Reologia, Rio de Janeiro - RJ, “Avaliação das Propriedades Reológicas da Mistura XNBR/PMMA por Análise de Processamento de Borracha (RPA)”, CAETANO, S. T.; REZENDE, C. G. F.; OLIVEIRA, M. G.; ALMEIDA, A.; OLIVEIRA, P. J.. Publicado nos anais do Congresso, 2011.
- VI Fórum da Pós Graduação da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica - RJ; ”Obtenção da Mistura NBR/PS através da Polimerização *In Situ* do Estireno”, CAETANO, S. T.; OLIVEIRA, P. J. ; ALMEIDA, A.. Publicado nos anais do Fórum, 2011.
- XII Internacional Macromolecular Colloquium, Gramado – RS, “Preparation of XNBR/PS Through *In Situ* Polymerization”, REZENDE, C. G. F.; CAETANO, S. T.; ALMEIDA, A.; OLIVEIRA, P. J.. Publicado nos anais do Congresso, 2010.
- XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Foz do Iguaçu – PR, “Caracterização e Análise do Termoplástico Vulcanizado (TPV) XNBR/PMMA obtido pelo Processo de Polimerização *In Situ*”, REZENDE, C. G. F.; CAETANO, S. T.; SILVA, D. C. F.; ALMEIDA, A.; OLIVEIRA, P. J.. Publicado nos anais do Congresso, 2010.

- XIX Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Campos do Jordão - SP, “Caracterização e Análise Reológica da Mistura XNBR/PMMA, obtida por Polimerização *In Situ*”, REZENDE, C. G. F.; CAETANO, S. T.; OLIVEIRA, M. G.; ALMEIDA, A.; OLIVEIRA, P. J.. Publicado nos anais do Congresso, 2010.
- V Fórum da Pós Graduação da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica – RJ, “Produção de TPV a partir da Reação de Polimerização *In Situ* do Poliestireno em Matriz de Borracha Nitrílica Carboxilada”, CAETANO, S. T.; OLIVEIRA, P. J.; ALMEIDA, A.. Publicado nos anais do Fórum, 2010.
- X Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu – PR, “Desenvolvimento de Metodologia para Obtenção de Elastômero Termoplástico Vulcanizado (TPV) utilizando o Processo de Polimerização *In Situ*”, REZENDE, C. G. F.; CAETANO, S. T.; ALMEIDA, A.; OLIVEIRA, P. J.. Publicado nos anais do Congresso, 2009.
- VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Uberlândia - MG, “Estudo da Reação de Polimerização do Polimetacrilato de Metila e do Poliestireno *In Situ* em Matriz de Borracha Nitrílica para a Preparação de TPV”, CAETANO, S. T.; REZENDE, C. G. F.; ALMEIDA, A.; OLIVEIRA, P. J.. Publicado nos anais do Congresso, 2009.
- XIX Jornada de Iniciação Científica da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica – RJ, “Estudo do Inchamento da Borracha XNBR em Monômero Estireno e Metacrilato de Metila para Realização da Polimerização *In Situ*”, CAETANO, S. T.; REZENDE, C. G. F.; ALMEIDA, A.; OLIVEIRA, P. J.. Publicado nos anais do Evento, 2009.
- XIX Jornada de Iniciação Científica da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica – RJ, “Desenvolvimento Metodológico da Reação de Polimerização *In Situ* para a Produção de Elastômero Termoplástico Vulcanizado (TPV) XNBR/PMMA”, CAETANO, S. T.; REZENDE, C. G. F.; ALMEIDA, A.; OLIVEIRA, P. J.. Publicado nos anais do Evento, 2009.

RESUMO

CAETANO, Skarilet Toledo. **Nova Metodologia para a Produção de Termoplástico Vulcanizado à base de NBR/PS através da Polimerização *In Situ* do Estireno no Látex**, 2012, 67p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2012.

Esta dissertação teve como objetivo desenvolver um processo para obtenção da mistura borracha nitrílica/poliestireno (NBR/PS) a partir da polimerização do monômero estireno dentro do látex de borracha NBR. Neste processo, a polimerização do monômero estireno ocorre simultaneamente com a reticulação da borracha nitrílica (NBR), obtendo-se assim um material final com características de um termoplástico vulcanizado. Para isso, foi utilizado peróxido de benzoíla (BPO) como iniciador de polimerização e agente de reticulação. Para realização desse estudo foram avaliadas o efeito de duas condições de processo na reação de polimerização: a agitação e a quantidade de emulsificante. A estabilidade do sistema foi avaliada de forma visual identificando a precipitação da mistura durante a reação. A avaliação preliminar da reação de polimerização do poliestireno foi realizada através da técnica de espectroscopia na região do infravermelho FTIR que confirmou a presença de PS na mistura. Usando experimentos de extração com solvente foi possível identificar que, dentro das condições estudadas, os melhores resultados em termos da conversão da reação, polimerização do estireno, foram obtidos com baixa agitação e elevada quantidade de emulsificante (400 rpm e 0,896g de emulsificante). Analisando as temperaturas de transição vítrea (T_g), usando a técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC), foi possível mostrar que a mistura TPV-C contém a maior quantidade de poliestireno. O resultado de propriedade mecânica mostrou que a adição de 5 % de TPV-C na mistura NBR/PS diminuiu a resistência à tração na ruptura e aumentou a deformação. Os resultados de reometria utilizando analisador de processamento de borracha (RPA) mostraram que G' e G'' aumentaram com a frequência de varredura. Os valores mais elevados de G' e G'' foram observados para o TPV-C devido à maior quantidade de PS. O mesmo resultado foi observado analisando o comportamento de G' com a deformação. Análise da morfologia dos TPVs por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou a presença da fase PS, confirmando a reação de polimerização. Além disso, as micrografias revelaram que o poliestireno encontra-se predominantemente disperso na matriz NBR.

Palavras-chaves: Termoplástico Vulcanizado, Polimerização, Borracha Nitrílica, Poliestireno.

ABSTRACT

CAETANO, Skarllet Toledo. **New Methodology for the Production of Thermoplastic Vulcanized based on NBR/PS by *In Situ* Polymerization of Styrene in Latex**, 2012, 67p. Dissertation (Master in Chemical Engineering). Institute of Technology, Department of Chemical Engineering, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2012.

This thesis presents the main objective to develop a process to obtain the nitrile rubber/polystyrene blend (NBR/PS) by the polymerization of styrene monomer into the NBR rubber latex. In this process, the polymerization of styrene monomer occurs simultaneously with the crosslinking of the nitrile rubber (NBR), obtaining a blend with a thermoplastic vulcanizate characteristics. The benzoyl peroxide (BPO) was used as a polymerization initiator and also as crosslinking agent to NBR phase. To conduct this study, we evaluated the effect of the two conditions of processing on the polymerization reaction: stirring and amount of emulsifier. The stability of the reaction was evaluated by the visual identification of precipitation of polymers during processing. The preliminary evaluation of the polymerization reaction of the polystyrene was performed by the infrared spectroscopy (FTIR) which confirmed the presence of PS in the mixture. Using solvent extraction experiments, we found that, under the conditions studied, the best results in terms of reaction conversion, polymerization of styrene, were obtained with low stirring and high amount of emulsifier (400 rpm and 0.896g of emulsifier). Analyzing the glass transition temperature (T_g), using the differential scanning calorimetry technique (DSC), it was found TPV-C contains the highest amount of polystyrene. The mechanical property results showed a decreased the tensile strength and an increase the deformation at break with addition of 5% TPV-C in the NBR/PS blend. The results rheometry using a rubber processing analyzer (RPA) showed that G' and G'' increased with the sweep frequency. The highest values of G' and G'' were observed for TPV-C blend, due to the greater amount of PS. The same result was observed by analyzing the behavior of elastic modulus (G') with strain. Analysis of the micrographs of TPVs, using scanning electron microscopy (MEV), showed the presence of the PS phase, confirming the polymerization reaction. Furthermore, the micrograph also revealed that the polystyrene is dispersed in the NBR phase.

Keywords: Thermoplastic Vulcanizate, Polymerization, Nitrilic Rubber, Polystyrene.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Esquema da evolução da morfologia durante a vulcanização dinâmica (RADUSCH, 2005).	8
Figura 2	Relação de tensão vs. alongamento para o TPV (PP/EPDM) com diferentes tamanhos de partículas de borracha, utilizando enxofre como agente de reticulação (CORAN, 1980, 1988; KRESGE, 1991).	9
Figura 3	Efeito da densidade de ligações cruzadas sobre a tensão na ruptura e alongamento permanente à tração (CORAN, 1988).	10
Figura 4	Efeito da quantidade de NBR na resistência à tração e dureza shore A da mistura NBR/PP (GEORGE <i>et al.</i> , 1995).	11
Figura 5	Variação da temperatura e do torque em relação ao tempo de mistura em misturador <i>Brabender Plasticorder</i> (GEORGE <i>et al.</i> , 1995).	12
Figura 6	Microscopia óptica da mistura NR/PS preparada por solvente a) CHCl ₃ b) CCl ₄ c) C ₆ H ₆ (x 680); onde: (1) NR/PS (30/70); (2) NR/PS (50/50); (3) NR/PS (70/30) (ASALETHA <i>et al.</i> , 1999).	13
Figura 7	Microscopia óptica da mistura NR/PS preparada por mistura mecânica: a) 30/70 b) 40/60 c) 50/50 (NR extraída com éter de petróleo) d) 60/40 e) 70/30 (PS extraído com etil metil cetona) (x 200) (ASALETHA <i>et al.</i> , 1999).	13
Figura 8	Variação da resistência ao rasgamento com a porcentagem em peso de NR (ASALETHA <i>et al.</i> , 1999) (figura adaptada).	14
Figura 9	MEV da mistura NR/PS vulcanizada dinamicamente a) enxofre b) misto c) peróxido (ASALETHA <i>et al.</i> , 1999).	15
Figura 10	Modelo ilustrativo das possíveis morfologias da mistura 50/50 de HDPE/NBR vulcanizadas e não vulcanizadas (GEORGE <i>et al.</i> , 2000).	17
Figura 11	Evolução da morfologia do TPV (EPDM/PP) durante a mistura em extrusora de dupla rosca, utilizando resina fenólica como agente de reticulação (SENGUPTA, 2004).	20
Figura 12	Teor de gel do TPV produzido em misturador interno e extrusora de dupla rosca (SENGUPTA, 2004).	21
Figura 13	Propriedade mecânica do TPV produzido em misturador interno vs produzido em extrusora de dupla rosca (SENGUPTA, 2004).	21

Figura 14	Módulo Elástico vs. fração volumétrica de elastômero para sistema: não vulcanizado (♦) e vulcanizado dinamicamente (□) com concentração de enxofre [S] 1 phr (PRUT <i>et al.</i> , 2006).	22
Figura 15	Módulo Elástico vs concentração de enxofre [S] na cura do elastômero com fração volumétrica: (1) 0,25, (2) 0,45, (3) 0,60 e (4) 0,75 (PRUT <i>et al.</i> , 2006).	23
Figura 16	Efeito da quantidade de iniciador na resistência à tração da mistura NR/PS na proporção 60/40, 5 g de emulsificante e à 60°C (figura adaptada de NAMPITCH <i>et al.</i> , 2006).	24
Figura 17	Efeito da quantidade de emulsificante na resistência à tração da mistura NR/PS na proporção 60/40, 5 g de emulsificante e à 60°C (figura adaptada de NAMPITCH <i>et al.</i> , 2006).	24
Figura 18	Termograma do PVC, da NBR, das misturas PVC/NBR vulcanizadas <i>in situ</i> (BV) e das misturas convencionais PVC/NBR (não vulcanizadas) (BC) (PASSADOR <i>et al.</i> , 2007).	25
Figura 19	Micrografia MEV da mistura PP/EPDM (80/20) em diferentes teores de gel da fase EPDM g_{EPDM} . (a) mistura não reticulada, $g_{EPDM} = 0$. (b) Mistura 1 $g_{EPDM} = 0,7$. (c) Mistura 2, $g_{EPDM} = 0,896$ (d) Mistura 3 $g_{EPDM} = 0,962$. (e) Mistura 4 $g_{EPDM} = 0,989$. (f) Mistura 5 $g_{EPDM} = 0,998$. (g) Mistura vulcanizada dinamicamente, $g_{EPDM} = 1$ (MARTIN <i>et.al</i> , 2009).	26
Figura 20	Fotomicrografia de MEV da borracha XNBR (A) e da mistura XNBR/PMMA com 1h de reação (B) (REZENDE, 2010).	27
Figura 21	Esquema proposto da polimerização do monômero estireno dentro das partículas de látex da NBR para a produção de TPV NBR/PS.	29
Figura 22	Reator de Polimerização.	32
Figura 23	TPV - A (NBR/PS) 0,448g de emulsificante LSS e 400 rpm de agitação.	36
Figura 24	TPV - B (NBR/PS), 0,448g de emulsificante LSS e 450 rpm de agitação.	36
Figura 25	TPV - C (NBR/PS) 0,896g de emulsificante LSS e 400 rpm de agitação.	37
Figura 26	TPV - D (NBR/PS) 0,896g de emulsificante LSS e 620 rpm de agitação.	37
Figura 27	Espectro FTIR da mistura NBR/PS (TPV - A) e do PS.	38
Figura 28	Relação entre o Teor de Gel da borracha NBR e o tempo de reação.	39

Figura 29	Curvas de TGA: (a) PS puro, (b) TPV - C, (c) TPV - A, (d) TPV - B, (e) TPV - D, (f) NBR pura reticulada.	41
Figura 30	Relação entre a Tg e o Teor de gel para os TPV - A, TPV - B, TPV - C, TPV- D.	42
Figura 31	Tg do PS em função da composição da mistura PS/PE.	43
Figura 32	Variação do módulo elástico (G') vs Frequência (Hz): (—) TPV-A, (—) TPV-B, (—) TPV-C, (—) TPV-D.	44
Figura 33	Variação do módulo viscoso (G'') vs Frequência (Hz): (—) TPV-A, (—) TPV-B,(—) TPV-C, (—) TPV-D.	44
Figura 34	Tan δ vs Frequência (Hz): (—) TPV-A, (—) TPV-B, (—) TPV-C, (—) TPV-D.	45
Figura 35	Variação de G' com a deformação (%).	46
Figura 36	Variação de G' e G'' com a deformação (%).	47
Figura 37	Variação do torque elástico (S') com a deformação (%).	48
Figura 38	Deformação na ruptura para as misturas NBR/PS com e sem TPV-C.	50
Figura 39	Efeito da adição de 7,5 % (p/p) de compatibilizante na deformação na ruptura para várias composições da mistura PS/PP (NASIR, 2002).	51
Figura 40	Resistência à tração para as misturas NBR/PS com e sem TPV-C.	53
Figura 41	Efeito da adição de 7,5% (p/p) de compatibilizantes na variação da resistência à tração para várias composições da mistura de PS/PP (NASIR, 2002).	54
Figura 42	Morfologia da mistura NBR/PS produzida pela polimerização dentro do látex da NBR: (a) TPV-A sem extração; amostras extraídas: (b) TPV-D; (c) TPV-B; (d) TPV-A; (e) TPV-C.	56
Figura 43	Relação entre a Tg, Teor de gel e MEVs para os TPV - A, TPV - B, TPV - C, TPV - D.	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Evolução da produção de TPEs (BROWMICK, 2008 <i>apud</i> REZENDE, 2010).	4
Tabela 2	Comparação das propriedades da mistura EPDM/PP obtidas por vulcanização estática e por vulcanização dinâmica (RADER, 1988, p.86 <i>apud</i> DROBNY, 2007).	8
Tabela 3	Propriedades Mecânicas das misturas NR/PS vulcanizadas dinamicamente e não vulcanizadas (ASALETHA <i>et al.</i> , 1999).	16
Tabela 4	Propriedades Mecânicas da mistura PS/NBR compatibilizada com o copolímero SAN; preparada pela mistura em solução (<i>solution-casted blends</i>) (figura adaptada de MATHEW <i>et al.</i> , 2003).	18
Tabela 5	Propriedades Mecânicas da mistura PS/NBR compatibilizada com o copolímero SAN; preparada pela mistura mecânica no estado fundido (<i>melt mixed blends</i>) (figura adaptada de MATHEW <i>et al.</i> , 2003).	19
Tabela 6	Composição química e condições das reações de preparação dos TPVs.	33
Tabela 7	Teor de gel da NBR e dos TPVs NBR/PS – 5 horas de reação.	39
Tabela 8	Propriedades Mecânicas para a Mistura NBR/PS sem o TPV-C.	49
Tabela 9	Propriedades Mecânicas para a Mistura NBR/PS com o TPV-C.	49

LISTA DE ABREVIACOES, SIGLAS OU SÍMBOLOS

BPO	Peróxido de Benzoíla
CCl ₄	Tetracloroeto de Carbono
C ₆ H ₆	Benzeno
CHCl ₃	Clorofórmio
CIIR	Borracha Clorobutlica
DSC	Calorímetro Diferencial Exploratrrio
DMTA	Analizador Dinâmico Mecânico
EPDM	Termopolmero de Etileno - Propileno - Dieno
FTIR	Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier
G'	Módulo Elástico
G''	Módulo Viscoso
HDPE	Polietileno de Alta Densidade
IPN	Polímero Interpenetrante
LSS	Lauril Sulfato de Sódio
MEK	Metil - Etil- Cetona
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MMA	Monômero Metacrilato de Metila
NBR	Copolímero de Butadieno - Acrilonitrila
NR	Borracha Natural
NR-g-PMMA	Borracha Natural Graftizada com poli (metacrilato de metila)
PE	Polietileno
PMMA	Poli (metacrilato de metila)
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PU	Poliuretano
PVC	Poli (Cloroeto de Vinilideno)
RPA	Analizador de Processamento de Borracha
S'	Torque Elástico (dNm)
SAN	Copolímero (acrilonitrila - co- estireno)
SEBS	Copolímero de estireno-etileno/butileno-estireno
Tan δ	Tangente delta (diferença entre o módulo viscoso e o módulo elástico)
Tg	Temperatura de Transio Vítrea
TGA	Análise Termogravimétrica
TPE	Termoplástico Elastomrico
TPO	Termoplástico Olefnico
TPV	Termoplástico Vulcanizado
XNBR	Copolímero de Butadieno-Acrilonitrila Carboxilado

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Termoplásticos Elastoméricos (TPEs)	3
2.2 Termoplásticos Vulcanizados (TPVs).....	6
2.3 Aplicação e Importância das Técnicas de Preparação de TPEs e TPVs	9
3 OBJETIVOS.....	28
4. HIPÓTESE CIENTÍFICA	29
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
5.1 Materiais	30
5.2 Equipamentos Utilizados.....	30
5.3. Metodologia.....	32
5.3.1 Reação de Polimerização.....	32
5.3.2 Análise do Teor de Gel das Amostras NBR/PS	33
5.3.3 Caracterização das Amostras.....	34
5.3.3.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR).....	34
5.3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	34
5.3.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA)	34
5.3.3.4 Caracterização por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	34
5.3.3.5 Determinação dos Parâmetros Reológicos por Analisador de Processamento de borracha (RPA).....	34
5.3.3.6 Preparação das Misturas NBR/PS com e sem TPV-C.....	35
5.3.3.7 Elaboração dos Corpos de Prova.....	35
5.3.3.8 Resistência à Tração e Deformação na Ruptura.....	35
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
6.1 Estudo da Composição Química e das Condições das Reações de Preparação dos TPVs.....	36
6.2 Caracterização dos TPVs.....	37
6.2.1 Espectrometria de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR).....	37
6.2.2 Análise do Teor de Gel.....	38
6.2.3 Estudo da Análise Termogravimétrica (TGA)	40
6.2.4 Estudo da Relação entre Tg e o Teor de Gel dos TPVs: Caracterização por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	42
6.2.5 Propriedades Reológicas dos TPVs: Estudo utilizando Analisador de Processamento de Borracha (RPA)	43
6.2.6 Propriedades Mecânicas de Tração na Ruptura e de Deformação na Ruptura das Misturas NBR/PS com e sem 5% de TPV-C.....	48
6.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	55

7 CONCLUSÃO.....	58
8 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	59
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60

1. INTRODUÇÃO

A busca por novos materiais e produtos com propriedades físico-mecânicas cada vez mais variadas têm sido objeto de estudo em vários centros de pesquisa e indústrias em todo o mundo. Nesse cenário destacam-se as misturas entre termoplásticos (plásticos) e os elastômeros (borrachas), conhecidas como termoplásticos elastoméricos (TPEs). A grande vantagem econômica desses materiais é a possibilidade de combinar num único material duas ou mais propriedades, sem a necessidade de novos investimentos em processos de síntese (DEDECKER, 1998).

Os Termoplásticos Vulcanizados (TPVs) formam uma classe dos TPES em que a fase elastomérica encontra-se reticulada, e dispersa numa matriz termoplástica. A principal característica dos TPVs é que esses materiais podem ser processados como termoplástico e apresentam notável recuperação elástica após a deformação mecânica (CORAN & PATEL, 1996).

Os Termoplásticos Vulcanizados (TPVs) são materiais de engenharia que apresentam vantajosas aplicações principalmente na confecção de peças automotivas, tais como: pára-choques, frisos, cabos isolantes, adesivos, gaxetas, etc.

As propriedades físicas finais desses materiais dependem das propriedades de cada polímero constituinte da mistura, do grau de miscibilidade entre as fases, das propriedades na interface, da proporção de cada polímero na mistura e do processamento da mistura (CORAN, 1987). Vários trabalhos da literatura descrevem que a manutenção das propriedades físicas de misturas poliméricas está relacionada com o tipo e característica morfológica dessas misturas (CORAN, 1987).

Entre os processos usualmente empregados para preparação dos TPVs destacam-se o uso de misturadores internos, seguida de uma vulcanização estática ou por vulcanização dinâmica. A literatura registra vários tipos de composições de TPVs, preparadas por vulcanização estática e dinâmica, dentre as quais, destacam-se: EPDM/PP (CORAN, 1987; CORAN & PATEL, 1985), NR/PP (THOMAS, 2000; HALE, 1999), NR/PE (QUIN, 1989; CORAN, 1983), NBR/PP (CORAN, 1985; CORAN, 1980) e NBR/NYLON (CORAN, 1985; ELLUL, 1997).

Embora esses métodos de preparação de misturas tenham contribuído para melhorar o desempenho físico-mecânico de algumas misturas de TPVs, ainda existe um grande número de misturas que, apesar de já extensamente estudadas, ainda não apresentam aplicações tecnológicas economicamente viáveis, pois os processos de preparação existentes não são capazes de propiciar um grau de mistura suficientemente íntima de modo a aumentar a miscibilidade entre os pares poliméricos envolvidos na mistura (MARK, 2005).

Isso ocorre porque durante a preparação das misturas, são utilizadas elevadas temperaturas associadas ao elevado cisalhamento. Nos processos mecânicos as misturas são submetidas a elevadas temperaturas para alcançar seu estágio de processamento e, por outras vezes, para promover a incorporação de cargas e aditivos à mistura. Trabalhos da literatura registram que a associação dessas duas variáveis de processamento – temperatura e cisalhamento – pode acarretar uma quebra prematura das cadeias poliméricas dos polímeros constituintes da mistura, principalmente quando os mesmos apresentam temperatura de processamento relativamente distinta. Esse fato pode acarretar a perda de propriedade do polímero e consequentemente a perda da propriedade final da mistura (NASKAR, 2004).

Estudos revelam que a utilização de um perfeito ajuste dos parâmetros de processamento tais como: o tempo, velocidade de mistura, fração dos componentes e temperatura é necessário para garantir uma boa dispersão dos componentes e a pré-vulcanização do elastômero (CORAN, 1987).

Recentemente, Rezende e colaboradores (2010) apresentaram uma nova metodologia para produção de TPV a base de borracha nitrílica e poli(metacrilato de metila). Nessa metodologia, a borracha nitrílica carboxilada previamente reticulada (XNBR) foi inchada com monômero metacrilato de metila (MMA) e, em seguida, ocorreu a polimerização do monômero dentro das partículas de XNBR.

Desta forma, esta dissertação apresenta-se como um trabalho que busca uma nova rota de obtenção de misturas entre termoplásticos e elastômeros, que possa ser aplicada a outros pares poliméricos e que supere as dificuldades encontradas pelos métodos convencionais de mistura. Para isso desenvolveu-se uma metodologia para preparação de termoplástico vulcanizado à base de NBR/PS a partir da polimerização do monômero estireno dentro das partículas de látex da NBR. Nesta metodologia, a polimerização do estireno e a reticulação da fase NBR são realizadas simultaneamente dentro da emulsão e o produto final é obtido na forma de pellets.

Entre os principais aspectos da metodologia proposta destaca-se a ausência de cisalhamento e elevadas temperaturas de processamento. O leitor perceberá que a dispersão e a adesão entre as fases poderão ser alcançadas sem o uso de aditivos, cargas, agentes de processamento ou de agentes compatibilizantes, uma vez que o termoplástico é formado *in situ*.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Termoplásticos Elastoméricos (TPEs):

Termoplásticos Elastoméricos são definidos pela ASTM D 1566 como uma família de materiais semelhantes à borracha que, ao contrario da borracha termorrígida convencional, podem ser processados e reciclados como materiais termoplásticos (PAYNE, 1993).

O desenvolvimento dos materiais termoplásticos com características elásticas começou em 1930 com a invenção da plastificação do PVC pela Empresa B. F. Goodrich (SEMON, 1933 *apud* DROBNY, 2007). Esta invenção despertou um interesse maior em plásticos com características flexíveis, o que levou ao desenvolvimento da mistura PVC/NBR. A mistura PVC/NBR, quando adequadamente formulada, dá origem a um material com propriedades físico-mecânicas híbridas, entre o PVC plastificado e a NBR vulcanizada. A mistura PVC/NBR é considerada como uma das precursoras dos elastômeros termoplásticos (HENDERSON, 1943 *apud* DROBNY, 2007, p. 9; WOLFE, 1987 *apud* DROBNY, 2007).

Um grande avanço ocorreu com a descoberta da reação de poliadição do diisocianato em 1937 (BAYER, 1937 *apud* DROBNY, 2007), que foi aplicada pela primeira vez para produzir fibras de poliuretano e, em seguida, para o desenvolvimento de alguns poliuretanos elastoméricos pela *DuPont* e ICI (CHRIST & HANFORD, 1940 *apud* DROBNY, 2007; HANFORD, & HOLMES, 1942 *apud* DROBNY, 2007). O trabalho realizado pela *DuPont* foi focado na produção de fibras elásticas, o que levou a invenção do fio elástico de um poliéster linear (SNYDER, 1952). Este elastômero sintético apresentou maior resistência que a borracha natural vulcanizada e exibiu uma rápida recuperação elástica. Em 1954, a *Du Pont* apresentou a produção de uma fibra de poliuretano PU com excelentes propriedades elásticas (DU PONT, 1954 *apud* DROBNY, 2007). O desenvolvimento de poliuretanos termoplásticos continuou até os anos 1950 e 1960. Em 1960, a fibra elástica de poliuretano comercial foi introduzida no mercado pelas empresas B.F. Goodrich, Mobay e Upjohn nos Estados Unidos, e A.G. Bayer e Elastogran na Europa (SCHOLLENBERGER, 1959, 1962 *apud* DROBNY, 2007).

Em 1965, a *Shell* produziu um novo tipo de TPE, o copolímero em bloco de estireno butadieno, comercialmente conhecido como *Kraton*®. Já o elastômero copoliéster *Hytrel*® da empresa *Du Pont* e as misturas PP/EPDM da *Uniroyal* despontaram na década de 70.

Pesquisas realizadas pela companhia *Monsanto* durante as décadas de 70 e 80 levaram a uma nova classe de TPE, os elastômeros termoplásticos vulcanizados (TPV) (CORAN & PATEL, 1978, 1980, 1981, 1982, 1983 *apud* DROBNY, 2007; CORAN *et al.*, 1985, 1987 *apud* DROBNY, 2007).

O primeiro TPV comercial foi à mistura entre EPDM/PP conhecida como *Santoprene*, introduzida em 1981. Outro importante produto conhecido como *Geolast*, mistura de NBR/PP, foi produzido em 1985 (RADER, 1988 *apud* DROBNY, 2007).

A Tabela 1 mostra a evolução na produção de termoplásticos elastoméricos:

Tabela 1 Evolução da produção de TPEs (BROWMICK, 2008 *apud* REZENDE, 2010).

Pioneirismo no estudo dos TPEs	
1933	Semon: PVC flexível, patente da Goodrich
1940	Henderson: mistura PVC/NBR, patente da Goodrich
1947	Misturas PVC/NBR comerciais, Goodrich
1952	Snyder: fio elástico de copoliéster linear, patente da Du Pont
1954	Fibra PU Spandex, patente da Du Pont
1955-57	Schollenberger: TPE tipo poliuretano, artigo e patente da Goodrich
1957	Bateman, Merrett: NR-g-PMMA, BRPRA
1ª Década de Desenvolvimento dos TPEs	
1958-59	Sugestão de Tobolsky de copolímeros de poliolefinas amorfas e cristalinas
1959	Fibra elástica de poliuretano comercial, Du Pont. Lycra®
1960	TPE tipo poliuretano comercial
1961	TPE tipo ionômero, Du Pont (Surlyn)
1962	Kontos: pesquisa de TPEs de α -olefinas, Uniroyal
1962	Gessler: patente sobre mistura PP/CIIR vulcanizadas dinamicamente
1965	TPE tipo tribloco comerciais, Shell (Kraton)
1967	Simpósio sobre a teoria dos TPEs, Califórnia Institute of Technology e ACS
1967	Pesquisas Acadêmicas
2ª Década de Desenvolvimento dos TPEs	
1968	Copolímeros em bloco estirênicos radiais, Phillips (Solprene)
1972	Misturas de poliolefinas, Uniroyal (TPOs)
1972	TPE tipo copoliéster, Du Pont (Hytrel)
1972	TPEs tipo copolímeros S-EB-S, Shell (Kraton G)
1968-77	Pesquisas Acadêmicas
3ª Década de Desenvolvimento dos TPEs	
1978	Pesquisa de A.Y. Coran em vulcanização dinâmica em misturas de elastômeros e termoplásticos
1981	Misturas PP/EPDM dinamicamente vulcanizadas comerciais, Monsanto (Santoprene)
1982	TPE tipo poliamida, Atochem (Pebax)
1985	Misturas NBR/PP vulcanizadas dinamicamente comerciais, Monsanto (Geolast)
1988	TPEs estirênicos hidrogenados funcionalizados, Shell (Kraton FG)
1978-87	Difusão das pesquisas acadêmicas pelo mundo
4ª Década de Desenvolvimento dos TPEs	
1988-95	Misturas de TPEs com polímeros existentes para melhoria de propriedades.
1995-Atual	Pesquisas Acadêmicas de TPEs em várias áreas

A literatura registra que os TPEs podem ser divididos em 6 classes: Copolímeros em bloco de poliestireno (GOBBI, 2001), copolímero de poliuretano (SANCHEZ *et al.*, 2000), poliéster (SCHRODER, 1999) e poliamidas (JUDAS *et al.*, 1998), misturas entre poliolefinas e borrachas (TPO) (PRUT *et al.*, 2006) e as misturas entre termoplástico/borracha vulcanizada (TPV) (FISHER, 1973; CORAN & PATEL, 1978).

Em cada uma dessas classes, a natureza das duas fases, combinadas com a estrutura química dos polímeros resultam no desempenho e na característica do TPE (KEAR, 2003).

Considerando que o trabalho realizado nessa dissertação versa sobre a mistura entre elastômero e termoplástico, em que a fase elastômérica encontra-se reticulada, a classe dos TPVs será abordada com mais detalhes.

2.2 Termoplásticos Vulcanizados (TPVs):

Os termoplásticos vulcanizados, TPVs, são materiais resultantes de uma extensa pesquisa realizada pela empresa Monsanto durante os anos 80. O primeiro produto comercial, conhecido como Santoprene, foi resultado da mistura de EPDM e polipropileno (EPDM/PP), introduzida em 1981. Em 1985 outra mistura importante, NBR/PP, foi lançada comercialmente com o nome de Geolast (RADER, 1988 *apud* DROBNY, 2007). Outros produtos comerciais deste tipo foram surgindo, cerca de 60 produtos por ano entre 1980 e 1985 (CORAN & PATEL, 1996; KRESGE, 1978).

Os Termoplásticos Vulcanizados (TPVs) são misturas poliméricas em que a fase elastomérica encontra-se reticulada, e dispersa numa matriz termoplástica. A principal característica dos TPVs é que esses materiais podem ser processados como termoplástico e apresentam notável recuperação elástica após a deformação mecânica (CORAN & PATEL, 1996).

Os TPVs reúnem num único material a processabilidade dos termoplásticos com a elasticidade dos elastômeros. São materiais altamente promissores devido às suas características de multi-aplicabilidade e reprocessabilidade. Possuem as características necessárias para substituir outros tipos de materiais em várias aplicações industriais (GOMES, 2009; MEHRABZADEH, 2000; NICOLINI, 2007).

Os TPVs podem apresentar características como: flexibilidade; resistência à tração e ao rasgamento; dureza; resistência ao impacto; resistência ao ozônio; resistência térmica; resistência a óleos e gorduras entre outras (WALKER & RADER, 1988). Devido as mais variadas combinações de propriedades, os TPVs são encontrados em diversas áreas: automotiva, arquitetura e construção civil, eletroeletrônicos e medicina, para fabricação de embalagem de alimentos, cabos, mangueiras, tubos entre outras (WALKER & RADER, 1988).

Os TPVs passaram a ser amplamente consumidos devido as suas múltiplas propriedades. Em 2004, a produção anual estimada foi de 162.000 toneladas, e as projeções apontam que para o ano de 2014, a produção atinja 332.000 t. (WORLD THERMOPLASTIC ELASTOMERS, Report, 2005, *apud* DROBNY, 2007).

As propriedades finais dos TPVs dependem das propriedades de cada polímero constituinte da mistura, do grau de miscibilidade entre as fases, das propriedades na interface, da proporção de cada polímero na mistura, do processamento da mistura e do tipo e do grau de reticulação presente na mistura (CORAN, 1987, RADER, 1988).

TPVs a base de PP e EPDM constituem o exemplo comercialmente mais importante, pois o EPDM, por possuir a cadeia principal saturada, exibe excelente estabilidade ao aquecimento e ao ozônio e o PP, por possuir alto ponto de fusão e cristalinidade, exibe boa resistência a óleos e ao aquecimento (VAN DUIN, 2005; VAN DUIN, 2006). Além disso, os dois polímeros são compatíveis por apresentarem semelhanças na estrutura química (VAN DUIN, 2005).

A produção de misturas entre termoplásticos e borrachas é possível. No entanto, somente um número limitado de suas combinações apresenta aplicações tecnológicas. Pesquisadores como Coran e Patel estudando diversas misturas de elastômeros e termoplásticos, mostraram algumas exigências para obtenção de um TPV com boas propriedades, tais como: polímeros com energias superficiais próximas, tamanho das cadeias baixo e cristalinidade de 15%, boa dispersão entre os polímeros (CORAN e PATEL, 1983 *apud* BHOWMICK, 2001). Além disso, os autores perceberam que os métodos usuais de preparação de misturas: mistura de soluções, mistura de látex e mistura mecânica, muitas vezes não são eficientes para garantir uma boa dispersão entre as fases. Para tentar contornar essas limitações, Gessler e Haslett (1962), Fisher (1973), Coran e

Patel (1980-1982) (*apud* DROBNY, 2007) desenvolveram uma nova metodologia para a produção de TPVs conhecida como vulcanização dinâmica.

A vulcanização dinâmica foi primeiramente descrita por Gessler e Haslett em 1962 com a mistura do termoplástico polipropileno com o copolímero poli(1,4-cis-isopreno-co-isobutileno) (IIR/PP) (GESSLER & HASLETT, 1962).

A vulcanização dinâmica consiste em misturar os polímeros no estado fundido e realizar o processo de vulcanização ainda durante o processo de mistura (ZHANG, 2000). Em se tratando de misturas envolvendo termoplásticos e elastômeros, esta metodologia é bastante vantajosa quando a mistura é rica em termoplástico. Neste caso, a melhora nas propriedades físicas da mistura é atribuída à presença de domínios reticulados dispersos na mistura (CORAN, 1990; CORAN, 1996).

Na vulcanização dinâmica a fase elastomérica é reticulada durante o processamento da mistura. A vulcanização e a dispersão ocorrem simultaneamente. Na primeira parte do processo ocorre a fusão e mistura mecânica do termoplástico com o elastômero, o que pode ser feito utilizando-se uma extrusora ou uma combinação de processamento, misturadores e extrusoras. Durante o processo são adicionados os agentes de reticulação (peróxidos, resinas fenólicas ou enxofre). O processamento da mistura ocorre com elevado cisalhamento e acima da temperatura de fusão do termoplástico. A temperatura deve ser rigorosamente controlada para completar o processo de vulcanização sem que haja a degradação do termoplástico. Após o processamento, a mistura TPV é normalmente cortada ou peletizada para comercialização (DROBNY, 2007).

Entre 1973 e 1975, Fisher deu continuidade a essa pesquisa com a publicação de outras patentes (FISHER *apud* DROBNY, 2007, p.189) No entanto, foram Coran e Patel (1980, 1982) os responsáveis pelos resultados mais expressivos a respeito da vulcanização dinâmica. Ambos são responsáveis por grande parte das informações referente à relação entre o processamento na vulcanização dinâmica e a morfologia desenvolvida pelas misturas.

A característica principal do processo de vulcanização dinâmica é a possibilidade de promover uma distribuição fina e uniforme das partículas de elastômero na matriz termoplástica, o que aumenta a adesão entre as fases. A presença das ligações cruzadas evita que as partículas elastoméricas sofram coalescência, resultando assim em uma morfologia estável, mesmo depois do processamento (MATHEW, 2000).

A morfologia de um TPV é definida durante o processo de mistura e vulcanização. A Figura 1 ilustra um esquema da evolução da morfologia durante a obtenção de um TPV. No estado inicial tem-se a mistura do termoplástico fundido e da borracha não reticulada. Morfologicamente apresentam-se na forma de fases co-contínuas. Com a adição do agente de reticulação a viscosidade da mistura aumenta e a fase contínua de borracha vai se alongando até atingir um estado altamente deformado. Com o avanço da mistura a fase alongada e estirada de borracha vai se quebrando em pequenos fragmentos. Este processo é chamado de inversão de fase. A fase termoplástica torna-se a única fase contínua, mesmo estando em menor proporção. A viscosidade da mistura diminui até atingir um estado final, caracterizado morfologicamente por domínios de borracha reticulada dispersos numa matriz termoplástica contínua (GONÇALVES, 2004; KITJIMA, 1999).

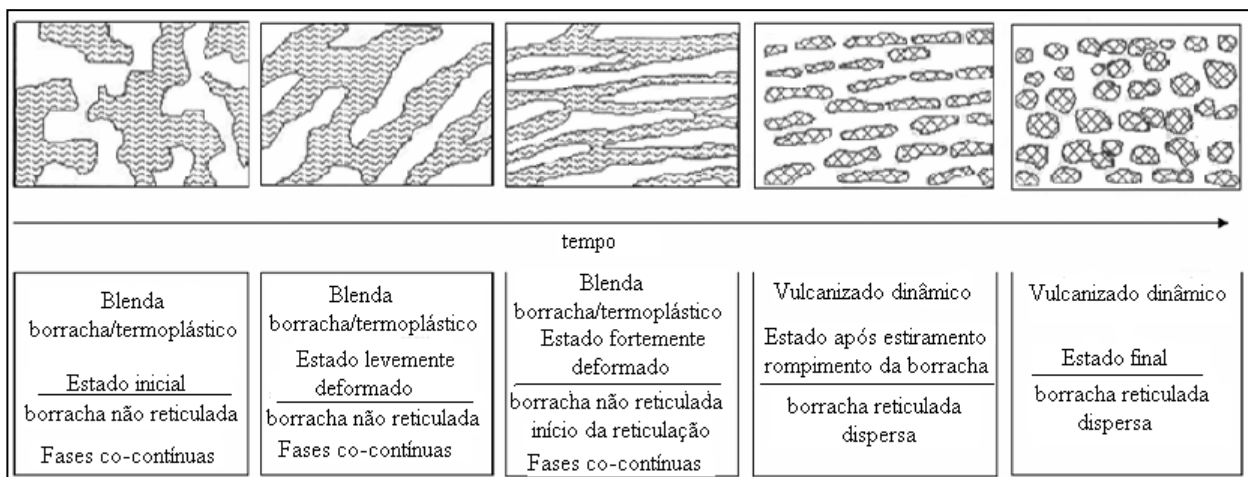


Figura 1: Esquema da evolução da morfologia durante a vulcanização dinâmica (RADUSCH, 2005).

O principal efeito da vulcanização dinâmica nas misturas plástico-borracha é produzir composições que apresentam melhores propriedades finais, resistência à fadiga, resistência a óleos em temperaturas altas (ABDOU-SABET, 1995; CORAN, 1987; CORAN, 1994; MARINOVIC, 1998).

Para exemplificar a eficiência da vulcanização dinâmica, a Tabela 2 compara algumas propriedades da mistura EPDM/PP preparadas por dois processos distintos: vulcanização dinâmica e vulcanização estática (RADER, 1988, p.86 *apud* DROBNY, 2007).

Tabela 2: Comparação das propriedades da mistura EPDM/PP obtidas por vulcanização estática e por vulcanização dinâmica (RADER, 1988, p.86 *apud* DROBNY, 2007).

Propriedades	Mistura EPDM/PP*	
	Estática	Dinâmica
Dureza (Shore A)	81	84
Resistência à tração, psi (MPa)	583	1905
Alongamento na ruptura (%)	412	725
Inchamento na ASTM N°3 óleo	163	52

* composição em massa: EPDM 91.2; PP 54.4; óleo extensor 36.4; negro de fumo 36.4

Agente de reticulação: peróxido

Os resultados apresentados nesse trabalho evidenciaram a importância do processamento para obtenção das propriedades finais do material. Na Tabela 2, o melhor resultado de resistência à tração associado à deformação foi obtido no material processado por vulcanização dinâmica. Os autores mostram que a vulcanização dinâmica proporciona uma melhor dispersão entre as fases, resultando num aumento das propriedades mecânicas.

2.3 Aplicação e Importância das Técnicas de Preparação de TPEs e TPVs:

Ao longo dos anos, muitos trabalhos foram desenvolvidos revelando a importância das técnicas de preparação de TPEs e TPVs e mostrando, como essas técnicas influenciam o comportamento das misturas, a morfologia, as propriedades mecânicas, etc.

Coran (1980, 1988) e Kresge (1991) citados por Rezende (2010), mostraram a relação existente entre o tamanho das partículas elastoméricas dispersas na matriz termoplástica e a tensão na ruptura do material, Figura 2. Nota-se que a tensão necessária para ruptura do material é inversamente proporcional ao diâmetro das partículas dispersas; ou seja, quanto menor o tamanho das partículas de elastômero, maior será a adesão entre as fases e conseqüentemente maior a resistência do material.

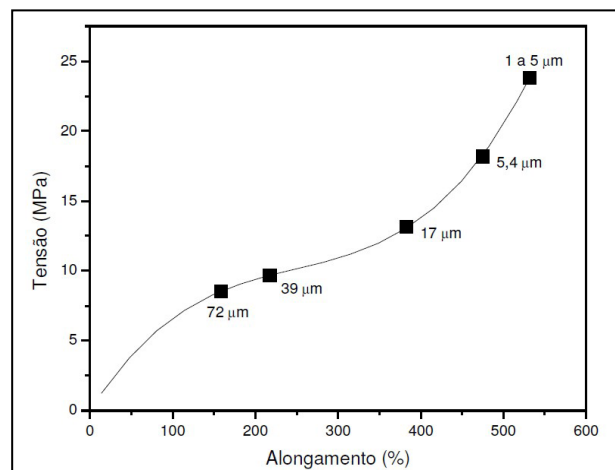


Figura 2: Relação de tensão vs. alongamento para o TPV (PP/EPDM) com diferentes tamanhos de partículas de borracha, utilizando enxofre como agente de reticulação (CORAN, 1980, 1988; KRESGE, 1991).

Outro trabalho importante realizado por Coran (1988) citado por Rezende (2010), apresenta a variação das propriedades da mistura EPDM/PP com o grau de reticulação da fase elastomérica, Figura 3. Nesse trabalho foi observada uma diminuição considerável da deformação permanente com o grau de reticulação. Coran relatou que a grande vantagem da vulcanização dinâmica está no fato de que à medida que a reticulação aumenta, a tensão na ruptura aumenta sem afetar as condições de processabilidade do material.

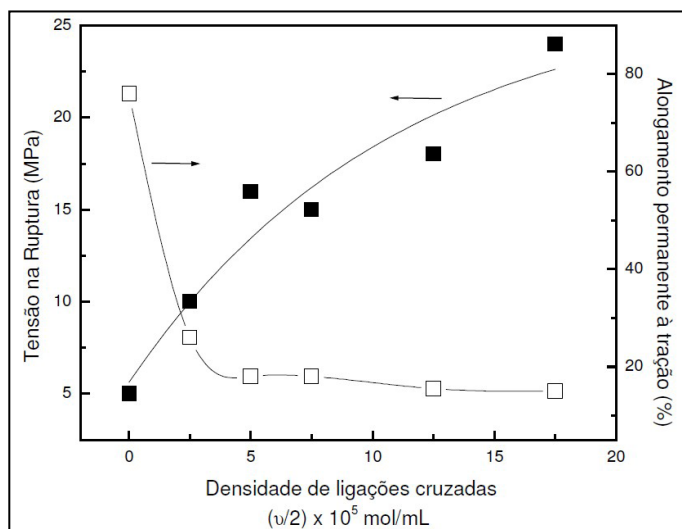


Figura 3: Efeito da densidade de ligações cruzadas sobre a tensão na ruptura e alongamento permanente a tração (CORAN, 1988).

George e colaboradores (1995) investigaram as características de processamento nas propriedades mecânicas da mistura PP/NBR. As misturas foram preparadas em um misturador do tipo *Brabender Plasticorder* à uma temperatura de 180°C.

A Figura 4, adaptada de George e colaboradores (1995), mostra os resultados de resistência à tração e de dureza das amostras variando a composição da mistura. Segundo os autores, a diminuição da resistência à tração e da dureza com o teor de NBR foi atribuída à característica não reticulada da fase NBR. Além disso, por se tratar de um polímero amorfo, o aumento da quantidade de NBR afeta a cristalinidade da fase PP, fato que contribui para uma diminuição da resistência à tração.

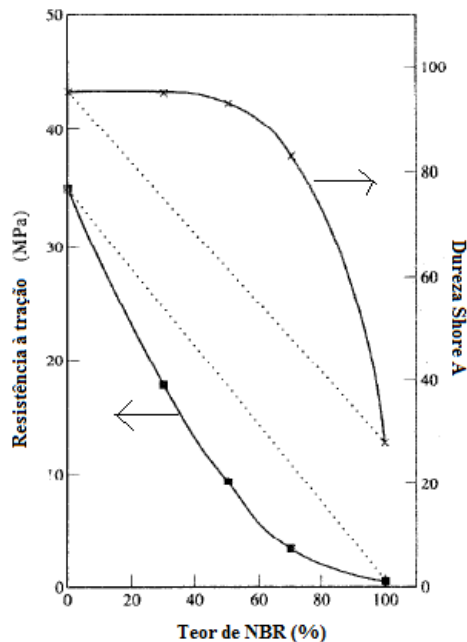


Figura 4: Efeito da quantidade de NBR na resistência à tração e dureza shore A da mistura NBR/PP (GEORGE *et al.*, 1995).

Segundo George e colaboradores, o comportamento da curva que descreve a variação da resistência à tração com o teor de NBR apresenta um desvio negativo em relação à regra da aditividade; em outras palavras suas propriedades são inferiores às propriedades esperadas considerando a regra da aditividade, representada no gráfico pela reta. Segundo os autores o PP é um polímero apolar enquanto a NBR é um polímero polar, o que resulta numa diminuição da adesão interfacial entre as fases NBR/PP, reduzindo as propriedades da mistura.

No mesmo trabalho George e colaboradores investigaram a processabilidade da mistura PP/NBR utilizando um misturador *Brabender Plasticorder*, conforme mostrado na Figura 5. Todas as misturas apresentam um torque maior do que o PP puro. Isso é devido ao fato da NBR possuir uma maior viscosidade que o PP. Os autores observaram que temperatura de processamento das misturas aumenta com o teor de NBR, devido à baixa interação entre as fases NBR/PP.

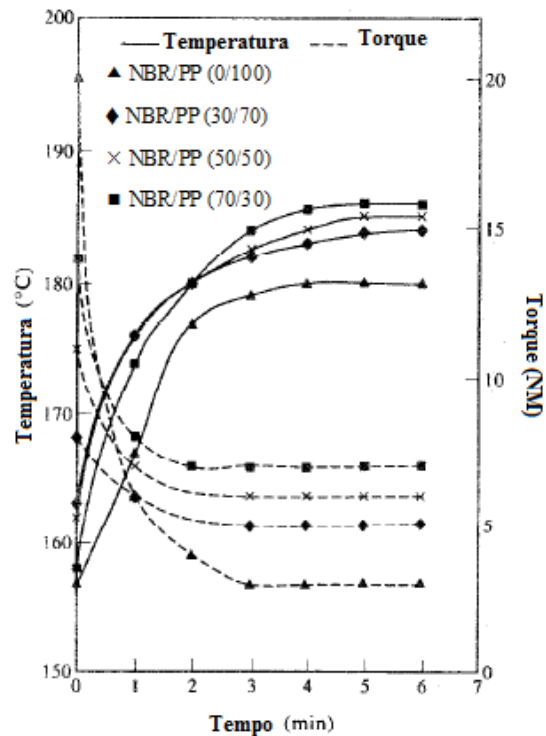


Figura 5: Variação da temperatura e do torque em relação ao tempo de mistura em misturador *Brabender Plasticorder* (GEORGE *et al.*, 1995).

Asaletha e colaboradores (1999) estudaram o efeito de duas técnicas de mistura: misturas preparadas por misturador mecânico (*melt mixing* - misturador do tipo *Brabender Plasticorder*) e misturas preparadas com solvente (*solution casting* - benzeno, clorofórmio e tetracloreto de carbono), na morfologia e nas propriedades mecânicas da borracha natural e poliestireno (NR/PS).

As Figuras 6 e 7 mostram a morfologia das misturas preparadas pela técnica com solvente e com mistura mecânica, respectivamente. De acordo com Asaletha e colaboradores, a morfologia das misturas indica a presença de duas fases. A mudança na morfologia das misturas preparadas com diferentes solventes está associada com os diferentes níveis de interação de cada componente da mistura com o solvente. Comparando as técnicas de preparação de misturas, a técnica com uso de solvente forneceu, em geral, as melhores propriedades mecânicas de resistência ao rasgamento, Figura 8. Segundo os autores, o resultado pode ser atribuído à ocorrência de degradação dos polímeros quando submetidos às altas temperaturas (160°C) e cisalhamento (80 rpm), condições empregadas durante a preparação da mistura mecânica.

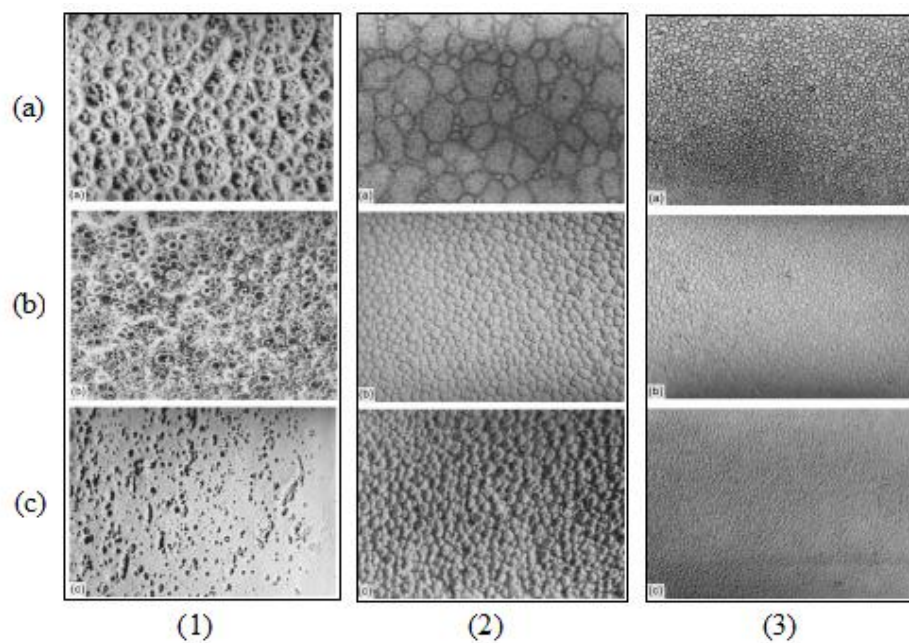


Figura 6: Microscopia óptica da mistura NR/PS preparada por solvente a) CHCl₃ b) CCl₄ c) C₆H₆ (x 680); onde: (1) NR/PS (30/70); (2) NR/PS (50/50); (3) NR/PS (70/30) (ASALETHA *et al.*, 1999).

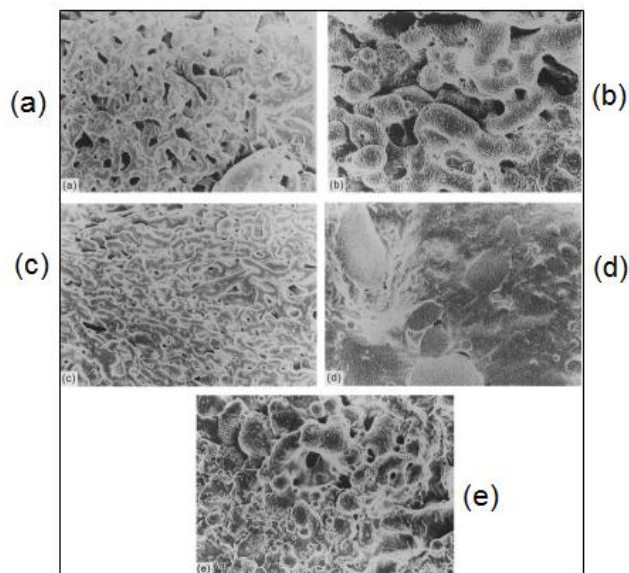


Figura 7: Microscopia óptica da mistura NR/PS preparada por mistura mecânica: a) 30/70 b) 40/60 c) 50/50 (NR extraída com éter de petróleo) d) 60/40 e) 70/30 (PS extraído com etil metil cetona) (x 200) (ASALETHA *et al.*, 1999).

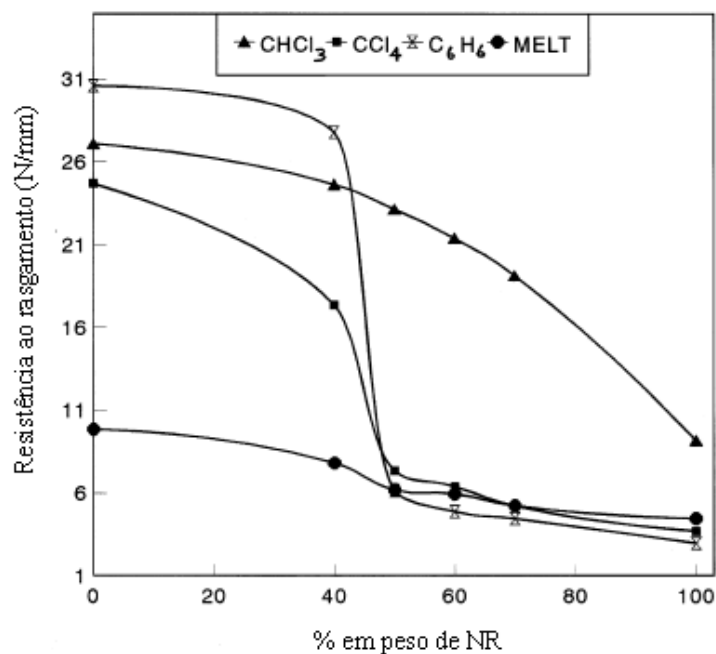


Figura 8: Variação da resistência ao rasgamento com a porcentagem em peso de NR (ASALETHA *et al.*, 1999) (figura adaptada).

Asaletha e colaboradores (1999) avaliaram também a vulcanização dinâmica da mistura NR/PS usando enxofre, peróxido e sistema misto (enxofre + peróxido) como agentes de reticulação. A vulcanização dinâmica foi realizada no misturador do tipo *Brabender Plasticorder*, onde os ingredientes para a vulcanização dinâmica foram adicionados após a mistura de NR e PS. Os autores avaliaram a influência desses três diferentes sistemas de vulcanização nas propriedades mecânicas das misturas. A Figura 9 apresenta a microscopia eletrônica de varredura da mistura NR/PS 30/70 vulcanizada pelos três diferentes sistemas. Esta Figura mostra a variação no tamanho da fase dispersa; onde o aumento do tamanho da partícula ocorre na seguinte ordem: DCP < misto < enxofre, sendo a NR a fase dispersa e o PS a fase contínua. Misturas curadas dinamicamente mostram um aumento nas propriedades mecânicas em relação às amostras não curadas. A Tabela 3 mostra as propriedades mecânicas das amostras vulcanizadas dinamicamente e as não vulcanizadas. Comparando os três sistemas, o sistema curado com peróxido mostra o valor máximo na resistência à tração, e isso é devido ao menor tamanho de partícula da fase dispersa e da alta densidade de ligações cruzadas. A mistura NR/PS 30/70 mostra o valor máximo do Módulo Young, enquanto a mistura NR/PS 50/50 mostra o valor mínimo, devido à diminuição da quantidade de PS da mistura 30/70 para 50/50. O comportamento dos diferentes sistemas de vulcanização em relação às propriedades mecânicas está relacionado à morfologia e a densidade das ligações cruzadas.

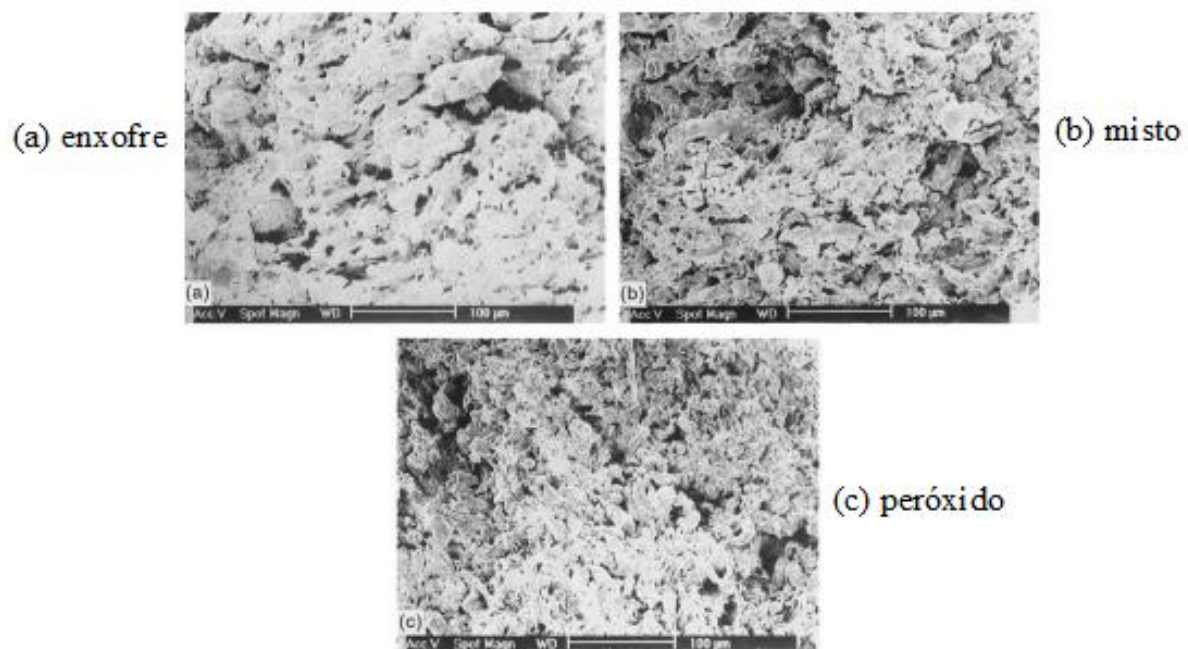


Figura 9: MEV da mistura NR/PS vulcanizada dinamicamente a) enxofre b) misto c) peróxido (ASALETHA *et al.*, 1999).

Tabela 3: Propriedades Mecânicas das misturas NR/PS vulcanizadas dinamicamente e não vulcanizadas (ASALETHA *et al.*, 1999).

Amostra	Resistência à tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo Young (MPa) (100%)
30/70 NR/PS	6,26	10,18	105
30/70 NR/PS/S	5,2	3,55	800
30/70 NR/PS/DCP	12,05	5,87	690
30/70 NR/PS/S/DCP	11,70	4,25	858
40/60 NR/PS	6,13	13,18	97
40/60 NR/PS/S	4,16	6,11	120
40/60 NR/PS/DCP	12,40	4,00	590
40/60 NR/PS/S/DCP	3,81	21,0	75
50/50 NR/PS	2,7	11,4	91
50/50 NR/PS/S	2,93	6,55	90
50/50 NR/PS/DCP	11,80	18,15	400
50/50 NR/PS/S/DCP	10,08	25	280

NBR/PS - mistura não vulcanizada;

NBR/PS/ S - mistura vulcanizada dinamicamente com enxofre;

NBR/PS/ DCP - mistura vulcanizada dinamicamente com peróxido;

NBR/PS/S/DCP - mistura vulcanizada dinamicamente com enxofre + peróxido (sistema misto).

George e colaboradores (2000) propuseram um modelo ilustrativo para avaliar a interação entre as fases através das mudanças morfológicas ocorridas durante o processo de extrusão, das misturas de HDPE e partículas de NBR vulcanizadas e não vulcanizadas, Figura 10. Os autores observaram que, a mistura de HDPE/NBR não vulcanizada, forma um sistema incompatível, com presença de partículas grandes de NBR na matriz do HDPE. Durante a extrusão, as partículas se rompem e se deformam devido ao elevado cisalhamento, o que pode acarretar perda das características estruturais do material. Assim, quando o material sai da extrusora sua fase dispersa muda drasticamente de forma, e esta mudança esta associada à energia interna do material, promovida pelo elevado cisalhamento, e a baixa interação interfacial. Para mistura vulcanizada, o tamanho da partícula e sua distribuição praticamente não se alteram com as etapas de processamento.

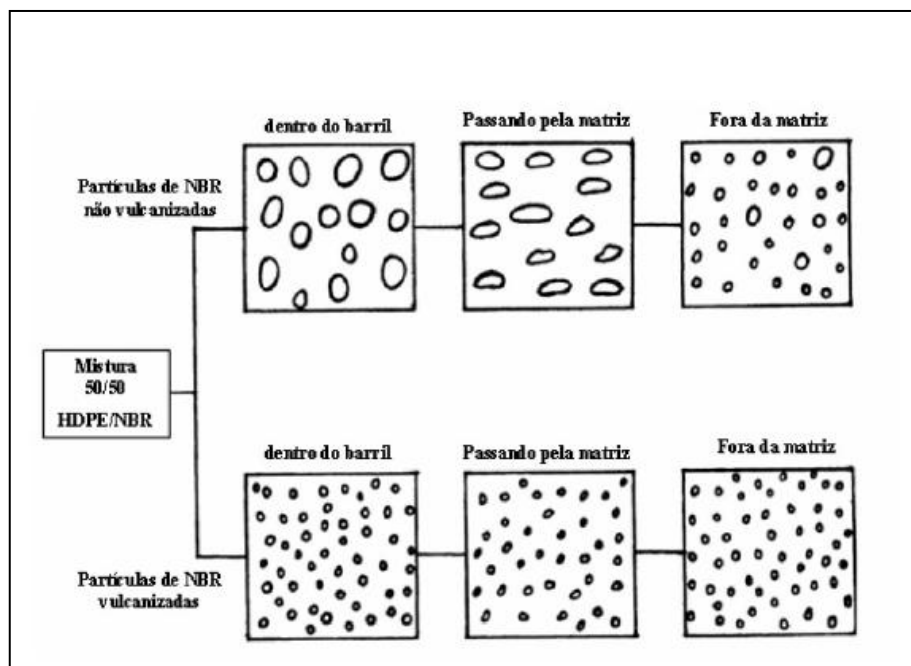


Figura 10: Modelo ilustrativo das possíveis morfologias da mistura (50/50) de HDPE/NBR vulcanizadas e não vulcanizadas (GEORGE *et al.*, 2000).

Outro trabalho interessante foi realizado por Mathew e colaboradores (2003) que investigaram o efeito do copolímero estireno-acrilonitrila - SAN - como compatibilizante para a mistura PS/NBR. Para isso, os autores utilizaram dois tipos de processamento: mistura com uso de solvente (*solution-casted blends*) utilizando clorofórmio e mistura mecânica (*melt-mixed blends*) utilizando misturador do tipo *Brabender Plasticorder*. Segundo os autores a adição do copolímero SAN leva à melhores propriedades mecânicas tanto para as misturas realizadas com uso de solvente (*solution-casted blends*) quanto as preparadas por mistura mecânica (*melt-mixed blends*), conforme mostram as Tabelas 4 e 5, respectivamente.

Tabela 4: Propriedades Mecânicas da mistura PS/NBR compatibilizada com o copolímero SAN; preparada pela mistura em solução (*solution-casted blends*) (figura adaptada de MATHEW *et al.*, 2003).

Amostra	Módulo Young (MPa)	Tensão na Ruptura (MPa)	Deformação na Ruptura (%)	Resistência ao rasgamento (N/mm)
PS ₃₀ S ₀	6,7 ± 2,3	3,5 ± 0,6	131 ± 11	13,9 ± 0,1
PS ₃₀ S ₁	7,3 ± 2,2	4,1 ± 0,5	135 ± 9,0	17,0 ± 0,2
PS ₃₀ S ₂	8,1 ± 1,6	5,9 ± 0,3	146 ± 2,6	21,3 ± 0,4
PS ₃₀ S ₅	8,2 ± 1,8	5,8 ± 0,4	146 ± 3,2	21,5 ± 0,3
PS ₃₀ S ₁₀	8,8 ± 1,3	5,9 ± 0,3	149 ± 2,2	21,8 ± 0,3
PS ₅₀ S ₀	80,6 ± 7,0	10,6 ± 0,6	40,5 ± 2,5	52,3 ± 0,2
PS ₅₀ S ₁	115 ± 15	11,5 ± 0,2	42,1 ± 1,6	56,3 ± 0,3
PS ₅₀ S ₂	140 ± 7,6	13,6 ± 0,1	44,5 ± 0,8	62,5 ± 0,2
PS ₅₀ S ₅	139 ± 8,2	13,6 ± 0,2	44,6 ± 0,5	62,9 ± 0,5
PS ₅₀ S ₁₀	141 ± 5,3	13,8 ± 0,1	45,8 ± 0,3	62,4 ± 0,8
PS ₇₀ S ₀	240 ± 10	19,2 ± 0,8	19,5 ± 0,5	74,3 ± 0,6
PS ₇₀ S ₁	313 ± 8,4	23,2 ± 0,8	23,2 ± 0,2	78,2 ± 0,2
PS ₇₀ S ₂	564 ± 8,4	23,6 ± 0,6	26,7 ± 0,2	83,4 ± 0,2
PS ₇₀ S ₅	576 ± 6,0	26,0 ± 0,4	26,8 ± 0,1	83,1 ± 0,4
PS ₇₀ S ₁₀	540 ± 13	25,8 ± 0,4	26,3 ± 0,1	84,1 ± 0,4

PS_n corresponde à porcentagem em peso de PS na mistura.

Sn corresponde à porcentagem em peso de SAN na mistura.

Tabela 5: Propriedades Mecânicas da mistura PS/NBR compatibilizada com o copolímero SAN; preparada pela mistura mecânica no estado fundido (*melt-mixed blends*) (figura adaptada de MATHEW *et al.*, 2003).

Amostra	Módulo Young (MPa)	Tensão na Ruptura (MPa)	Deformação na Ruptura (%)	Resistência ao rasgamento (N/mm)
PS ₃₀ S ₀	3,6 ± 1,6	1,3 ± 0,3	119 ± 11	7,9 ± 0,1
PS ₃₀ S ₁	4,8 ± 2,0	1,8 ± 0,5	119 ± 9,0	8,0 ± 0,2
PS ₃₀ S ₂	6,2 ± 1,4	2,1 ± 0,3	133 ± 2,6	8,9 ± 0,4
PS ₃₀ S ₅	6,4 ± 0,8	2,3 ± 0,4	127 ± 3,2	9,5 ± 0,3
PS ₃₀ S ₁₀	6,7 ± 1,2	1,9 ± 0,2	127 ± 2,2	9,8 ± 0,3
PS ₅₀ S ₀	50,6 ± 17	5,5 ± 0,6	21,8 ± 2,5	39,5 ± 0,2
PS ₅₀ S ₁	75,0 ± 15	6,1 ± 0,2	23,1 ± 1,6	40,0 ± 0,3
PS ₅₀ S ₂	109 ± 7,6	7,8 ± 0,3	27,0 ± 0,8	42,2 ± 0,2
PS ₅₀ S ₅	115 ± 8,2	6,9 ± 0,2	29,3 ± 0,5	47,9 ± 0,5
PS ₅₀ S ₁₀	110 ± 5,3	6,8 ± 0,1	29,9 ± 0,3	47,2 ± 0,8
PS ₇₀ S ₀	125 ± 10	14,2 ± 0,8	9,8 ± 0,5	56,3 ± 0,6
PS ₇₀ S ₁	340 ± 1,2	17,6 ± 0,8	15,4 ± 0,2	59,2 ± 0,2
PS ₇₀ S ₂	550 ± 6,1	20,9 ± 0,6	16,3 ± 0,2	63,6 ± 0,2
PS ₇₀ S ₅	570 ± 4,4	21,0 ± 0,4	16,1 ± 0,1	69,3 ± 0,4
PS ₇₀ S ₁₀	499 ± 20	20,5 ± 0,4	16,0 ± 0,1	68,3 ± 0,4

PS_n corresponde à porcentagem em peso de PS na mistura.

Sn corresponde à porcentagem em peso de SAN na mistura.

Sengupta (2004) estudou a evolução da morfologia do TPV (PP/EPDM) com o tempo de residência dentro da extrusora, utilizando extrusora do tipo dupla rosca. A Figura 11 mostra a evolução da morfologia ao longo do processamento, com referência a posição onde foram coletadas as amostras de TPV. A imagem obtida na posição **A** (próxima à alimentação) mostra uma fusão parcial dos grânulos de PP e EPDM, a micrografia mostra que as partículas de borracha estão mal distribuídas na matriz de PP. As imagens obtidas na posição **B** mostram domínios de EPDM mais alongados e menores que na posição A. O tamanho das partículas de EPDM diminui em seguida na posição **C**. Nesta posição, as partículas de EPDM estão mais dispersas na matriz termoplástica. Completando assim a inversão de fases. Nas posições **D**, **E**, **F**, e **G** não foram observadas mudanças significativas no tamanho das partículas. Estes resultados mostram que a morfologia dos TPVs, em extrusoras de dupla rosca, se desenvolve nos primeiros estágios do parafuso da extrusora (baixo tempo de residência), mantendo-se inalterada nos estágios seguintes da extrusora.

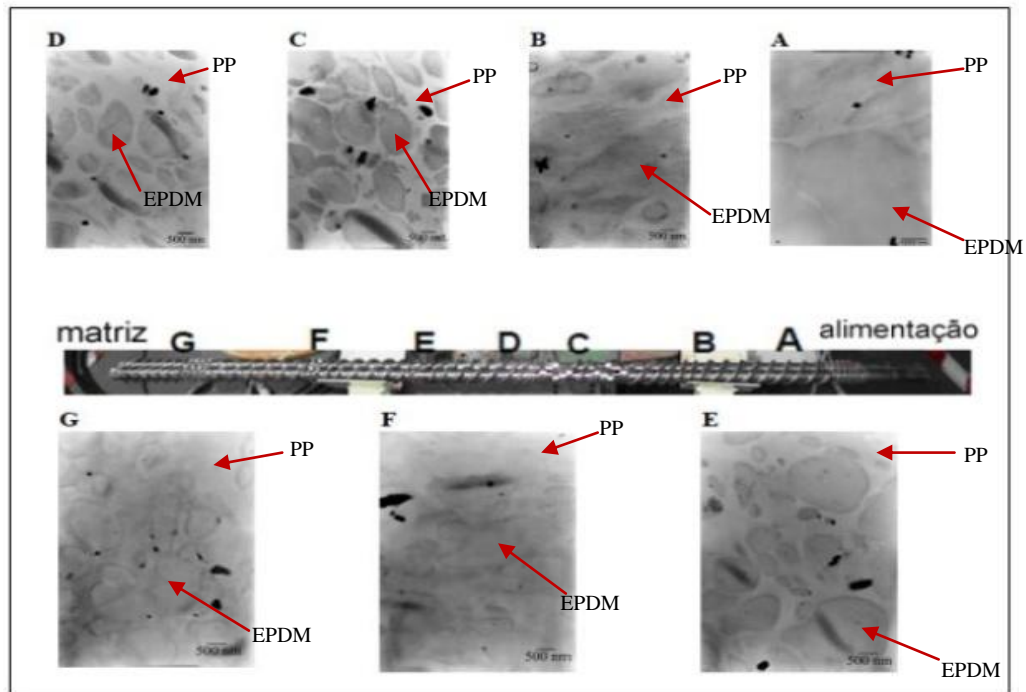


Figura 11: Evolução da morfologia do TPV (EPDM/PP) durante a mistura em extrusora de dupla rosca, utilizando resina fenólica como agente de reticulação (SENGUPTA, 2004).

Sengupta (2004) realizou a mistura EPDM/PP em várias composições de PP e comparou o grau de reticulação da fase EPDM da mistura obtida por extrusora com dupla rosca e por misturador interno. Foi utilizado resina fenólica como agente de reticulação. Em geral a mistura EPDM/PP apresentou teor de gel igual ou acima de 95%, Figura 12. Os autores obtiveram teor de gel para as misturas obtidas por extrusão maiores que aquelas obtidas por misturador interno. Isto sugere que a densidade de ligação cruzada da fase EPDM no TPV obtido por extrusão foi maior, contribuindo possivelmente para um maior módulo de elasticidade e maior resistência à tração. A influência dos diferentes equipamentos de mistura é observada também no valor do módulo elástico. O TPV produzido na extrusora de dupla rosca apresenta valores de módulo elástico um pouco maiores que o produzido no misturador interno. Isto pode ser devido à alta densidade de ligações cruzadas da fase EPDM no TPV produzido em extrusora de dupla rosca, como mostra a Figura 13.

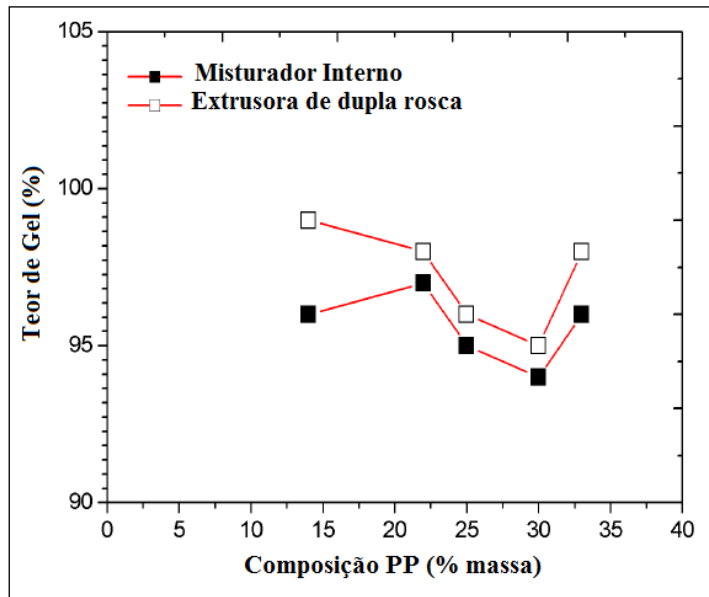


Figura 12: Teor de gel do TPV produzido em misturador interno e extrusora de dupla rosca (SENGUPTA, 2004).

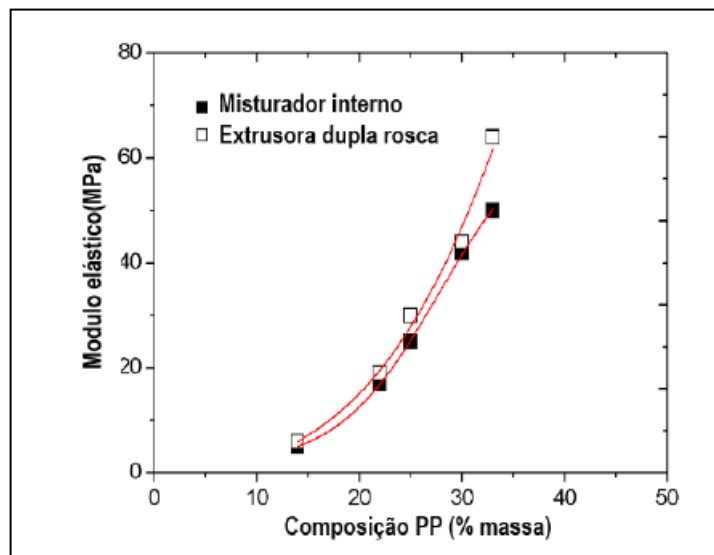


Figura13: Propriedade mecânica do TPV produzido em misturador interno vs produzido em extrusora de dupla rosca (SENGUPTA, 2004).

Prut e colaboradores (2006) estudaram o comportamento mecânico e reológico da mistura PP/EPDM não vulcanizada e vulcanizada dinamicamente. Neste caso, a mistura foi preparada utilizando um misturador interno do tipo *Brabender*. A vulcanização dinâmica foi realizada usando enxofre como agente de vulcanização. Os autores observaram que a vulcanização dinâmica da mistura PP/EPDM mudou o comportamento reológico e mecânico da mistura comparado com a mistura não vulcanizada. Os domínios elastoméricos não vulcanizados são expostos à uma deformação ilimitada na matriz termoplástica. Entretanto elastômeros vulcanizados dinamicamente têm sua deformação limitada pela presença das ligações cruzadas e apresentam-se mais elásticas que as misturas não vulcanizadas, Figura 14.

A Figura 15 apresenta as características mecânicas das amostras vulcanizadas em relação à concentração do agente de reticulação (enxofre). Como pode ser observado, as mudanças no módulo elástico, E , em relação à variação da concentração de enxofre, $[S]$, são controladas pela composição da mistura. Por exemplo, o módulo elástico, E , é independente da $[S]$ para as amostras com fração volumétrica de elastômero (Φ_{el}) na faixa de 0,4 - 0,6. Já para as amostras com $\Phi_{el} = 0,25$ o módulo elástico diminui com a concentração de enxofre. O módulo elástico aumenta ligeiramente para misturas com $\Phi_{el} \geq 0,75$; onde neste caso a matriz é representada pela fase da borracha. As ligações cruzadas formam uma estrutura de rede tridimensional que, dependendo de sua densidade também irá afetar as propriedades finais da mistura. O aumento da densidade de ligação cruzada na fase elastomérica aumenta a rigidez das partículas elastoméricas, e reduz a sua deformabilidade.

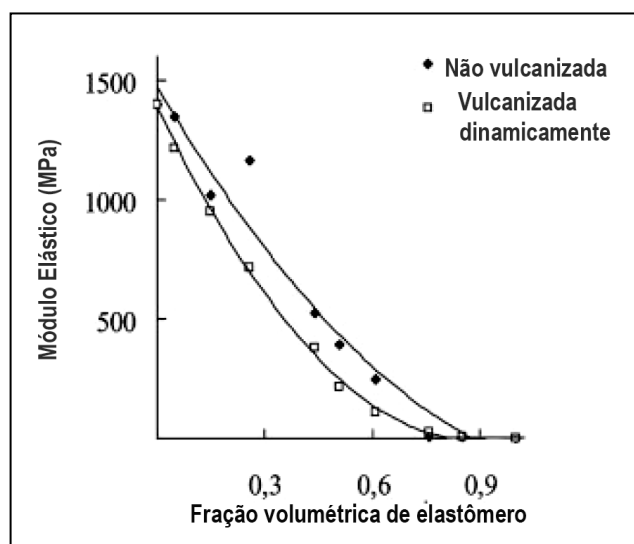


Figura 14: Módulo Elástico vs. fração volumétrica de elastômero para sistema: não vulcanizado (◆) e vulcanizado dinamicamente (□) com concentração de enxofre $[S]$ 1 phr (PRUT *et al.*, 2006).

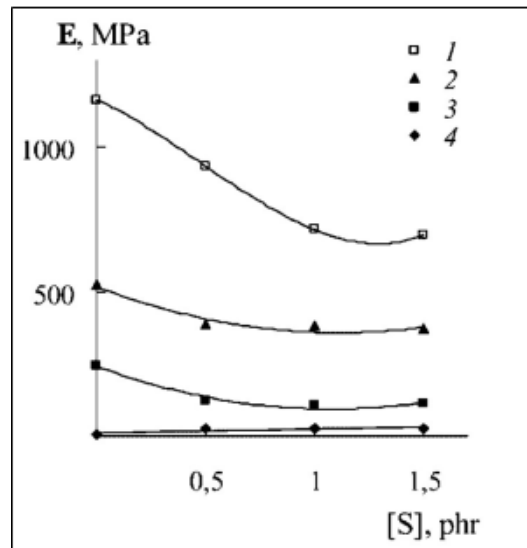


Figura 15: Módulo Elástico vs concentração de enxofre [S] na cura do elastômero com fração volumétrica: (1) 0,25 (2) 0,45 (3) 0,60 e (4) 0,75 (PRUT *et al.*, 2006).

Tarinee Nampitch e Polchit Buakaew (2006) investigaram o efeito de diferentes condições de processamento nas propriedades mecânicas da mistura NR/PS preparada por copolimerização em emulsão, utilizando persulfato de potássio como iniciador, conforme mostrado na Figura 16. Segundo os pesquisadores, o aumento da quantidade de iniciador produz mais radicais livres que podem ser transferidos tanto para a borracha quanto para monômero, criando assim macroradicaís que favorecem a polimerização do estireno e a copolimerização dele com a borracha, aumentando a resistência à tração. Ainda, segundo os pesquisadores, esse tipo de técnica favorece a gratitzação entre o PS e a NR, aumentando a adesão interfacial e consequentemente a resistência à tração.

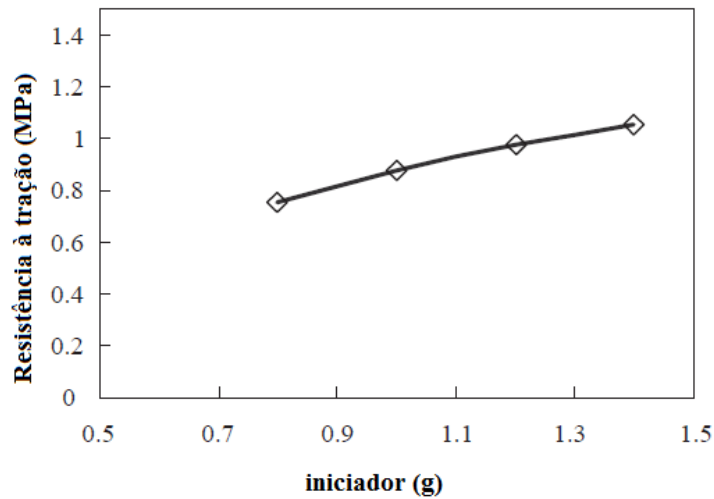


Figura 16: Efeito da quantidade de iniciador na resistência à tração da mistura NR/PS na proporção 60/40, 5 g de emulsificante, à 60°C (figura adaptada de NAMPITCH *et al.*, 2006).

No mesmo trabalho, Tarinee Nampitch e Polchit Buakaew investigaram o efeito da quantidade de emulsificante na preparação da mistura NR/PS e nas suas propriedades mecânicas, Figura 17.

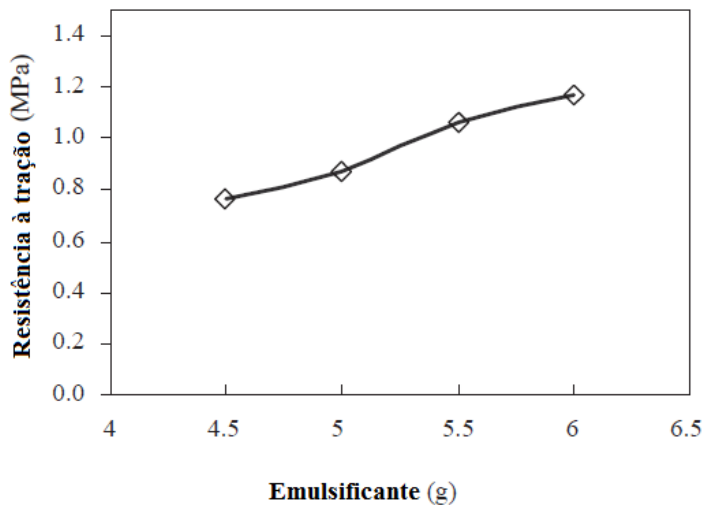


Figura 17: Efeito da quantidade de emulsificante na resistência a tração da mistura NR/PS na proporção 60/40, 5 g de emulsificante e à 60°C (figura adaptada de NAMPITCH *et al.*, 2006).

O aumento da resistência à tração com o aumento da quantidade de emulsificante foi atribuído ao aumento da formação do número de micelas que favorecem a formação de novas partículas de poliestireno. Neste caso, o aumento da quantidade de PS contribuiu para um aumento da resistência à tração.

Passador e colaboradores (2007) desenvolveram um novo tipo de termoplástico vulcanizado, obtido por vulcanização dinâmica *in situ* da mistura PVC/NBR. A proposta desse trabalho foi obter as misturas PVC/NBR nas proporções de 90/10, 80/20 e 70/30% em massa através de processamento reativo em reômetro de torque e promover a formação de ligações cruzadas *in situ* na NBR, utilizando sistemas de vulcanização à base de enxofre e combinação de aceleradores (2,2-ditiomercaptobenzotiazol (MBTS) e dissulfeto de tetrametiluram (TMTD)). Conforme pode ser visto na Figura 18, em todos os sistemas estudados os autores observaram que as misturas vulcanizadas apresentaram menor distância entre os valores de T_g , sendo um indicativo de que a formação de ligações cruzadas nestes sistemas auxilia na obtenção de misturas com maior grau de miscibilidade em comparação as misturas convencionais, não vulcanizadas.

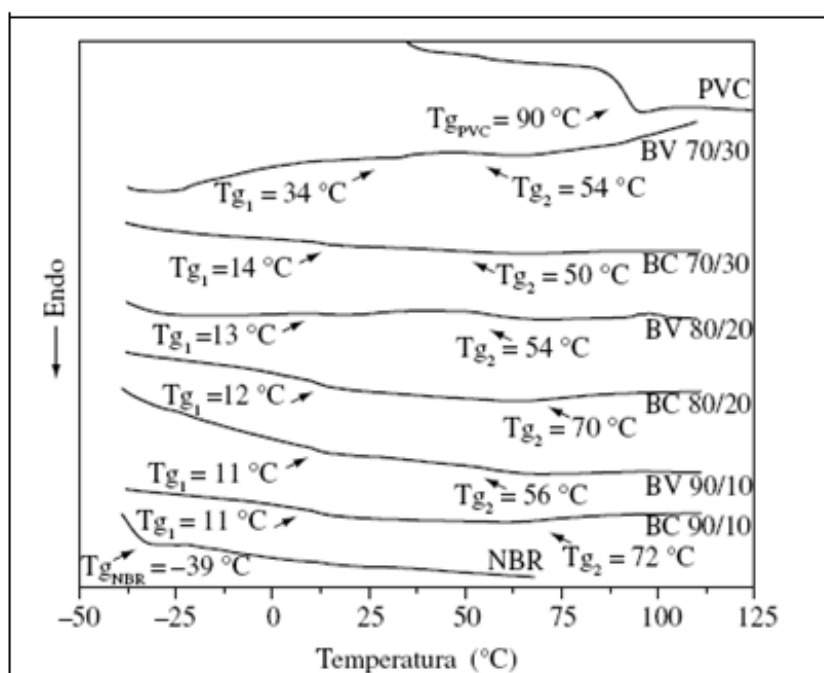


Figura 18: Termograma do PVC, da NBR, das misturas PVC/ NBR vulcanizadas *in situ* (BV) e das misturas convencionais PVC/ NBR (não vulcanizadas) (BC) (PASSADOR *et al.*, 2007).

Martin e colaboradores (2009) estudaram o efeito da reticulação na morfologia e na dispersão da mistura etileno-propileno-dieno (EPDM)/polipropileno(PP). A mistura foi processada em misturador interno e a morfologia foi analisada por microscopia eletrônica de varredura. A morfologia da mistura PP/EPDM com a mesma composição foi comparadas partir de 3 sistemas: EPDM não reticulado; EPDM pré-vulcanizado estaticamente e EPDM vulcanizado dinamicamente. A Figura 19 mostra as micrografias dos sistemas acima citados. É possível observar que o sistema EPDM/PP reticulado durante a mistura (vulcanizado dinamicamente) apresenta uma morfologia com dispersão mais homogênea, neste sistema, a estrutura do EPDM é mais complexa e tenaz. Na Figura 19 (d, e, f); misturas 3-5 ($g_{EPDM} = 0,962, 0,982$ e $0,998$, respectivamente), onde g_{EPDM} é o teor de gel, a morfologia das amostras é rugosa e muito heterogênea com o tamanho da fase pré-reticulado aproximadamente de 500 μm . Além disso,

observa-se que estas amostras não poderiam ser moldadas adequadamente, pois o aumento da densidade de ligação cruzada do EPDM forma fragmentos de EPDM reticulados com dimensão cada vez maior (MARTIN, 2009).

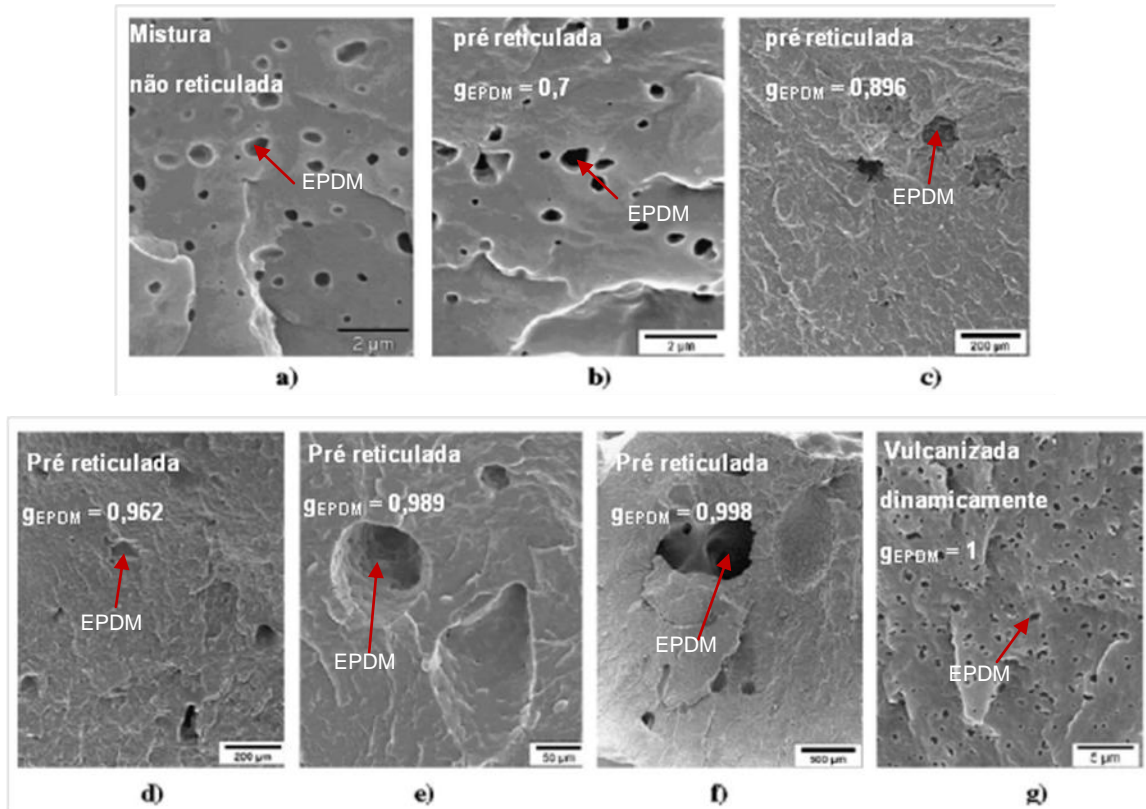


Figura 19: Micrografia MEV da mistura PP/EPDM (80/20) em diferentes teores de gel da fase EPDM g_{EPDM} . (a) mistura não reticulada, $g_{EPDM} = 0$. (b) Mistura 1 $g_{EPDM} = 0,7$. (c) Mistura 2, $g_{EPDM} = 0,896$ (d) Mistura 3 $g_{EPDM} = 0,962$. (e) Mistura 4 $g_{EPDM} = 0,989$. (f) Mistura 5 $g_{EPDM} = 0,998$. (g) Mistura vulcanizada dinamicamente, $g_{EPDM} = 1$ (MARTIN *et.al*, 2009).

Rezende (2010) desenvolveu uma nova metodologia para a preparação da mistura entre borracha nitrílica carboxilada e poli (metacrilato de metila) (XNBR/PMMA). Esta metodologia consistiu primeiramente na incorporação do monômero às partículas de XNBR e posteriormente na realização da polimerização do monômero metacrilato de metila (MMA) no interior da borracha XNBR reticulada utilizando o peróxido de benzoíla como iniciador. Foram realizadas três reações de polimerização nos tempos de 1h, 5h e 9h. A Figura 20 mostra a morfologia da mistura XNBR/PMMA. Nota-se a presença de duas fases distintas; nesse caso a mais escura referente à fase XNBR, enquanto a mais clara, caracteriza a presença do poli(metacrilato de metila). Esse resultado evidencia a ocorrência da reação de polimerização do PMMA e a obtenção do TPV.

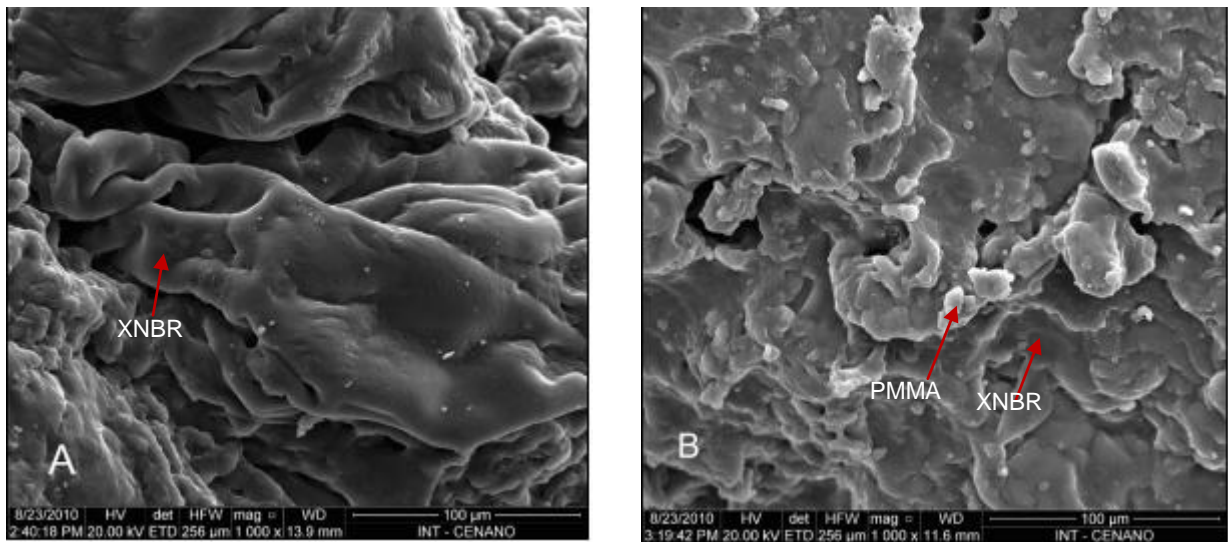


Figura 20: Fotomicrografia de MEV da borracha XNBR (A) e da mistura XNBR/PMMA com 1h de reação (B) (REZENDE, 2010).

Posto esse cenário observa-se que para a preparação de termoplásticos vulcanizados são utilizados, muitas vezes, misturadores internos e extrusoras, equipamentos que necessitam de elevadas temperaturas e cisalhamento. Assim, esta dissertação apresenta-se como um trabalho propositivo para o tratamento das questões associadas às limitações de preparação dos termoplásticos vulcanizados (TPVs). Nesse trabalho, o esforço se concentra em viabilizar uma rota alternativa para obtenção dos TPVs que possa ser estendida para outros pares poliméricos que não obtiveram sucesso quando preparados pelos métodos convencionais de mistura.

3 OBJETIVOS

Esta dissertação apresenta como objetivo principal desenvolver uma metodologia para a obtenção de termoplástico vulcanizado (TPV) à base de NBR/PS realizando a polimerização do monômero estireno diretamente dentro das partículas de látex da NBR. Além disso, se pretende avaliar as propriedades térmicas, reológicas e mecânicas do TPV (NBR/PS) e de suas misturas.

Misturas de borracha nitrílica (NBR) e poliestireno (PS) é uma interessante classe dos termoplásticos elastoméricos, pois combinam as propriedades de excelente resistência ao óleo da NBR e as ótimas características mecânicas e de processamento do PS. Compostos de NBR apresentam um grande interesse comercial devido a excelente resistência ao óleo, resistência à abrasão e propriedades elásticas que a NBR possui. No entanto, a NBR apresenta baixa resistência ao ozônio (FEGADE, 1993; HAY, 1955; KUMAR, 1996). O PS por sua vez, possui boas propriedades mecânicas, fácil processabilidade, excelente resistência ao ozônio. No entanto, misturas de NBR e PS formam misturas incompatíveis devido à baixa interação interfacial entre os componentes poliméricos (MATHEW, 1998). Diante disso, escolheu-se para o desenvolvimento desta metodologia o par polimérico NBR-PS.

4. HIPÓTESE CIENTÍFICA

A hipótese científica deste trabalho supõe que o monômero estireno por ser hidrofóbico, migrará para dentro das partículas de látex da NBR, e o iniciador peróxido de benzoíla por ser solúvel no estireno, também irá para dentro do látex, ocorrendo assim a polimerização do monômero estireno dentro das partículas de látex da NBR, como ilustrado na Figura 21.

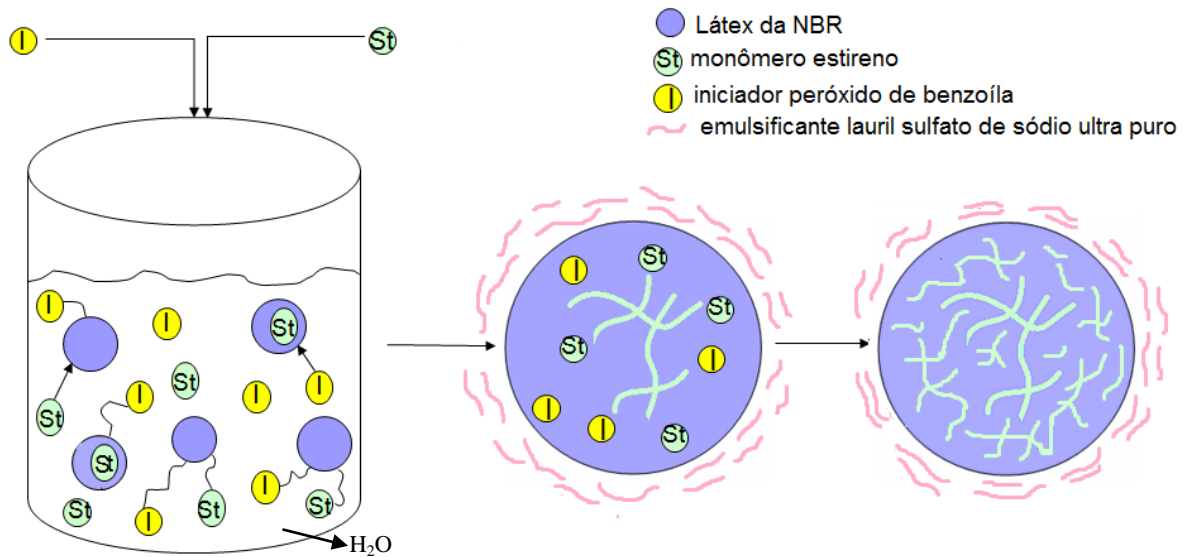


Figura 21: Esquema proposto da polimerização do monômero estireno dentro das partículas de látex da NBR para a produção do TPV NBR/PS.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Materiais:

Os produtos químicos utilizados na realização deste trabalho estão relacionados abaixo:

- Estireno, com pureza superior a 99,60% (Norma ASTM D5135), produzido e fornecido pela Companhia Brasileira de Estireno (CBE);
- Látex NBR 615 ou N 615 B, com teor de elastômero de 40%, teor de acrilonitrila de 33%, fornecido pela NITRIFLEX;
- Peróxido de Benzoíla BPO, grau de pureza 95%, fornecido pela VETEC Química Fina Ltda;
- Lauril Sulfato de Sódio Ultra Puro $C_{12}H_{25}NaO_4S$, produzido e fornecido pela VETEC Química Fina Ltda;
- Sulfato de alumínio $Al_2(SO_4)_3(14-18)H_2O$, produzido e fornecido pela VETEC Química Fina Ltda;
- Metil etil cetona (MEK) $CH_3COCH_2CH_3$, produzido e fornecido pela Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda (ISO FAR);
- Cicloexano C_6H_{12} , industrializado por VETEC Química Fina Ltda;
- Álcool Metílico, grau de pureza P.A., fornecido pela VETEC Química Fina Ltda, Rio de Janeiro, RJ, usado como recebido.

5.2 Equipamentos utilizados:

Além das vidrarias e aparatos básicos utilizados em laboratórios de pesquisa, foram utilizados também os seguintes aparelhos:

- Balança Mettler AE 50, sensibilidade de $0,0001g^{(a)}$;
- Estufa ^(a);
- Balão de três bocas de 2000 ml;
- Condensador;
- Banho de aquecimento;
- Agitador mecânico RW 20 Janke & Kunkell, IKA labortechnik;
- Espectroscópio de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) PERKIN ELMER FT-GO 1600^(a);
- Microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6490 LV Scanning Electron Microscope^(b);
- Analisador Termogravimétrico, Shimadzu, modelo TGA-50^(d);
- Calorímetro Exploratório Diferencial modelo DSC200F3 Maia (Netzsch-Alemanha)^(b);
- Analisador de processamento de borracha, RPA, modelo RPA 2000 da marca Alpha Technologies^(c);
- Misturador do tipo Haake PolyLab Q. C. Thermo Scientific^(a);
- Máquina Universal de Ensaio (EMIC), modelo DL 2000^(c).

Locais onde foram realizadas as análises:

- (a) UFRRJ - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ.
- (b) UEZO - Universidade Estadual da Zona Oeste, Campo Grande, RJ.
- (c) INT - Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro, RJ.
- (d) NITRIFLEX- Empresa Duque de Caxias, RJ

5.3. Metodologia:

5.3.1 Reação de Polimerização:

Em um reator de 2000 ml foram adicionados respectivamente, 30 ml de látex NBR, 900 ml de água destilada e 13 ml de monômero estireno à temperatura ambiente, sob atmosfera de nitrogênio. Em seguida, iniciou-se a agitação do sistema. Após 15 minutos de agitação foi adicionada uma solução, previamente preparada de 30 ml de água destilada, 0,448g ou 0,896g de emulsificante lauril sulfato de sódio (LSS) e 0,289g de iniciador peróxido de benzoíla (BPO). O sistema permaneceu sob agitação por mais 30 minutos e, em seguida a temperatura foi elevada para 80°C. Após atingir 80°C, foi adicionado 40 ml de uma solução 10 % (v/v) de sulfato de alumínio para a coagulação da borracha. Após a coagulação, o sistema permaneceu reagindo por mais 5 horas. Durante esse período de 5 horas, foi adicionado após 2 horas e meia, 0,289 g de BPO. No final da reação, as partículas de NBR/PS obtidas foram filtradas em funil de buchner, lavadas com água destilada e em seguida com metanol para remoção do monômero residual. A Figura 22 mostra o esquema do reator de polimerização utilizado nesta dissertação.



Figura 22: Reator de Polimerização.

Este processo de preparação do TPV (NBR/PS) investigou a estabilidade da emulsão, através da realização de reações de modo a avaliar duas variáveis de processo: a agitação e a quantidade de emulsificante, conforme apresentado na Tabela 6. Os valores de agitação e de quantidade de emulsificante utilizados neste estudo foram baseados no trabalho de CHERN & CHANG, 2003.

Tabela 6: Composição química e condições das reações de preparação dos TPVs.

Amostra NBR/PS	Iniciador (g)	Emulsificante (g)	Agitação (RPM)
NBR	0,289	0,448	400
TPV - A	0,578	0,448	400
TPV - B	0,578	0,448	450
TPV - C	0,578	0,896	400
TPV - D	0,578	0,896	620

5.3.2 Análise do Teor de Gel das Amostras NBR/PS:

O teor de gel das amostras foi determinado por extração, utilizando metil etil cetona (MEK) como solvente. Desta forma, um grama de cada TPV (NBR/PS) foi extraído com metil etil cetona, por 24 horas, em triplicata, obtendo-se o valor médio. O material insolúvel foi seco por uma hora, à 60°C, e então foi pesado. O teor de gel foi calculado utilizando a Equação 1 (OLIVEIRA & SOARES, 2002):

$$G = \left(\frac{mex}{mi} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

Onde:

G = teor de gel (%)

mi = massa inicial da amostra (g)

mex = massa após a extração (g)

5.3.3 Caracterização das Amostras:

5.3.3.1. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR):

A caracterização qualitativa da mistura NBR/PS foi feita por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, FTIR; Modelo Perkin Elmer FT – GO 1600, usando pastilhas de KBR.

5.3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):

A morfologia das misturas NBR/PS foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura, utilizando um JEOL JSM 6490 – LV Scanning Electron Microscope. As amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido, extraídas com cicloexano e metalizadas com ouro.

5.3.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA):

Foram realizadas análises termogravimétricas dos TPV-A, TPV-B, TPV-C, TPV-D, utilizando Analisador Termogravimétrico, Shimadzu, modelo TGA-50. Os TPVs analisados foram obtidos em diferentes condições de agitação e quantidade de emulsificante, conforme descrito na Tabela 6. A avaliação da degradação foi realizada sob as seguintes condições: faixa de temperatura de 25°C a 600°C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de N₂ (90mL/min).

5.3.3.4. Caracterização por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC):

A temperatura de transição vítrea (T_g) da mistura NBR/PS foi determinada em Calorímetro Exploratório Diferencial modelo DSC200F3 Maia com taxa de aquecimento de 10°C/min e atmosfera inerte de nitrogênio (N₂). A Faixa de temperatura avaliada foi de 30 à 200°C.

5.3.3.5 Determinação dos Parâmetros Reológicos por Analisador de Processamento de Borracha (RPA):

Os parâmetros reológicos de módulo elástico (G') e módulo viscoso (G'') dos TPVs preparados foram avaliados através dos ensaios reológicos realizados num analisador de processamento de borracha (RPA), à 160°C, arco de oscilação de 0,5° e 1 Hz de frequência.

Condições das análises:

-Varredura de frequência: (0,00 - 17,000 Hz) realizada na temperatura de 160°C e deformação de 6,98%.

-Varredura de deformação: (0 – 400 %) realizada na temperatura de 160°C e frequência de 1,00 Hz.

5.3.3.6 Preparação das misturas NBR/PS com e sem TPV-C:

As misturas NBR/PS foram preparadas num misturador do tipo Haake PolyLab Q. C. Thermo Scientific. As misturas foram processadas durante 15 minutos, aquecidas à 160 °C e submetidas à uma velocidade de 30 rpm . Com a finalidade de avaliar o efeito da presença do TPV de NBR/PS, nas propriedades mecânicas das misturas de NBR/PS pura, foram preparadas misturas NBR/PS contendo 5 % de TPV (para esse estudo foi escolhido o TPV - C) e misturas sem o TPV- C. A nomenclatura utilizada para designar a composição das misturas foram: (a) misturas sem TPV-C: PS₁₀₀, PS₈₀, PS₇₀, PS₆₀, PS₅₀, PS₄₀, PS₃₀, PS₂₀, PS₀. (b) misturas contendo 5% de TPV-C: PS_{T100}, PS_{T80}, PS_{T70}, PS_{T60}, PS_{T50}, PS_{T40}, PS_{T30}, PS_{T20}, PS_{T0}.

5.3.3.7 Elaboração dos Corpos de Prova:

Para obtenção dos corpos de prova para os ensaios mecânicos de tração, as amostras com dimensões correspondentes a 100 x 90 x 2 mm foram obtidas a partir de moldagem por compressão à temperatura de 160° C, sob força de 15000 libras, durante 20 minutos. Foram obtidos corpos de prova seguindo a norma ASTM D 638-10.

5.3.3.8 Resistência à Tração e Deformação na Ruptura:

Os valores de resistência à tração e deformação na ruptura, foram determinados seguindo a norma ASTM D 638, em Máquina Universal de Ensaio (EMIC), modelo DL 2000, com célula de carga de 1 kN e com velocidade de separação entre as garras de 5 mm/min e temperatura de 23° C. A incerteza das medidas da Máquina Universal de Ensaio (EMIC) é de 0,00001 u.m.a. de acordo com o extensômetro.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Estudos da Composição Química e das Condições das Reações de Preparação dos TPVs:

A fim de se obter um termoplástico vulcanizado (TPV) de NBR/PS, através da polimerização do monômero estireno dentro das partículas de látex da NBR, escolheu-se para esse sistema o meio aquoso, uma vez que o monômero estireno é hidrofóbico, ou seja, existe uma repulsão do estireno pela água, o que acaba favorecendo a entrada do mesmo no látex da borracha nitrílica. A água acaba pressionando a entrada do monômero para dentro das partículas de látex da NBR.

Foi escolhido também como iniciador de polimerização o peróxido de benzoíla, uma vez que esse iniciador é insolúvel em água e solúvel no monômero, sendo assim espera-se que o mesmo migre para dentro das partículas de látex da NBR que contem o monômero.

Desta forma, realizaram-se reações testando três velocidades de agitação: 400, 450 e 620 RPM, e duas quantidades de emulsificante: 0,448g e 0,896g, conforme descrito na Tabela 6, de modo a avaliar a influência dessas variáveis de processo na preparação dos TPVs. As Figuras 23, 24, 25 e 26 mostram as fotografias dos TPVs obtidos após o término das reações.



Figura 23: TPV - A (NBR/PS) 0,448g de emulsificante LSS e 400 rpm de agitação.



Figura 24: TPV - B (NBR/PS) 0,448g de emulsificante LSS e 450 rpm de agitação.



Figura 25: TPV - C (NBR/PS) 0,896g de emulsificante LSS e 400 rpm de agitação.



Figura 26: TPV - D (NBR/PS) 0,896g de emulsificante LSS e 620 rpm de agitação.

Na Figura 23, TPV-A, observa-se que as partículas estão menos coalescidas e ligadas numa espécie de formação de redes, contendo espaços vazios entre as partículas. Na Figura 24, TPV-B, com o aumento da agitação, observa-se que as partículas estão mais coalescidas, entretanto ainda não se verificou a formação de grumos, sugerindo que a formação de grumos pode não estar associada necessariamente a agitação do sistema. Na figura 25, TPV-C, observou-se a formação de duas constituições: a formação de grumos bastante duros e a formação de um filme consistente. Este resultado sugere que a coagulação das partículas, associadas ao crescimento da cadeia do poliestireno durante a polimerização, apresenta uma estreita relação com a quantidade de emulsificante adicionado antes da coagulação. No entanto, na Figura 26, TPV-D, observou-se a formação de grumos duros e um filme pegajoso (não mostrado). Esse resultado indica que a agitação e a quantidade de emulsificante influenciam na estabilização da emulsão e na coagulação do sistema.

6.2 Caracterizações dos TPVs:

6.2.1 Espectrometria de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR):

Para avaliar a ocorrência da reação de polimerização do estireno dentro das partículas de látex da borracha NBR, foi realizada uma caracterização qualitativa dos TPVs de NBR/PS por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, Figura 27.

A presença do Poliestireno na mistura foi evidenciada pela presença das bandas relativa à presença de seus grupos funcionais de absorção dos grupos vinil em 910 e 1025 cm^{-1} e pela presença do grupo aromático na região de 1492 cm^{-1} , mono substituição do anel aromático na região de $1720 - 1943\text{ cm}^{-1}$, e as absorções em 3023 e 3062 cm^{-1} correspondente ao estiramento C-H aromático. Enquanto que a presença da borracha nitrílica é confirmada pela presença da banda característica do grupo nitrila presente em $2237,5\text{ cm}^{-1}$. Este resultado sugere qualitativamente a ocorrência da polimerização do estireno dentro das partículas de látex da NBR.

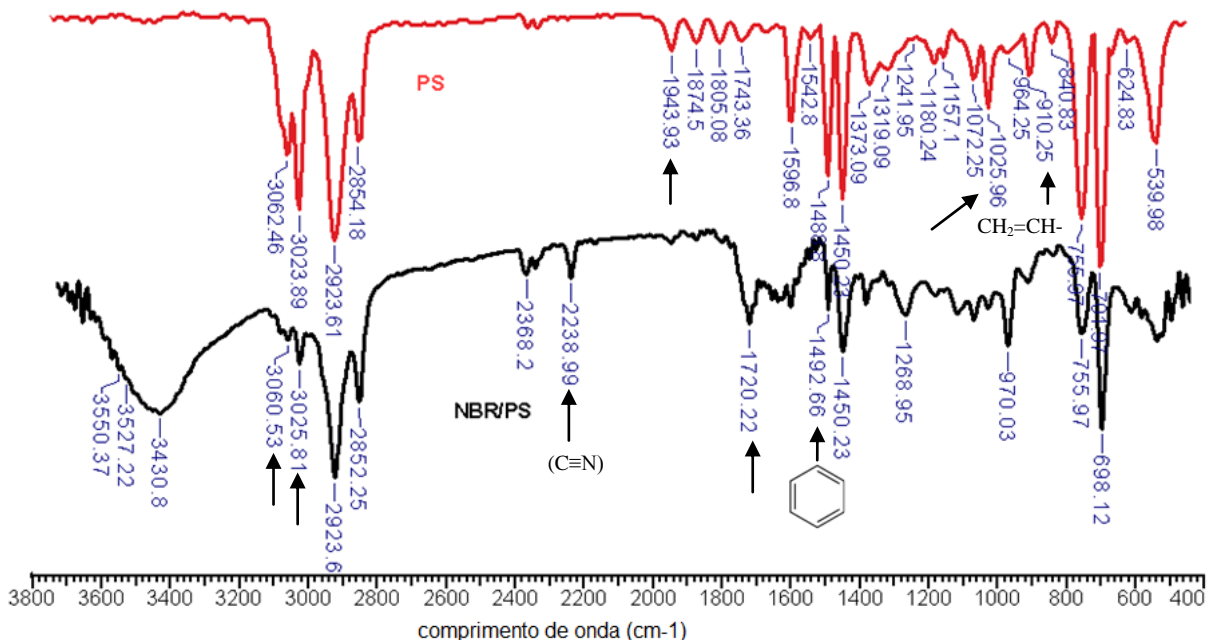


Figura 27: Espectro FTIR da mistura NBR/PS (TPV - A) e do PS.

6.2.2 Análise do Teor de Gel:

Para determinar o tempo necessário para a reticulação da borracha nitrílica e consequentemente o tempo de reação para produção do TPV (NBR/PS), realizou-se a reação descrita no item 5.3.1, utilizando uma agitação de 400 rpm e 0,448g de LSS, porém sem a utilização do monômero estireno, e em seguida fez-se a análise do teor de gel da borracha NBR. A Figura 28 mostra o gráfico que relaciona o teor de gel da borracha nitrílica em relação ao tempo de reação.

Analisando a Figura 28, verificou-se que até 3 horas de reação a borracha se encontra solúvel em MEK e, portanto, o teor de gel é igual à zero, a partir de 3 horas de reação começa a ocorrer a reticulação na borracha nitrílica e o teor de gel vai aumentando. Ao atingir 5 horas de reação, verificou-se que a borracha se encontra totalmente reticulada e, portanto com um teor de gel de 100%. Desta forma, definiu-se como 5 horas o tempo de reação utilizado na produção de TPV.

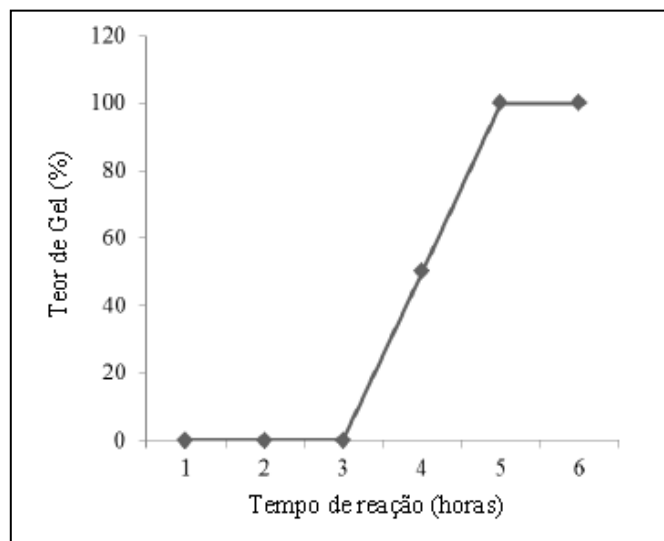


Figura 28: Relação entre o Teor de Gel da borracha NBR e o tempo de reação.

Sob essas condições experimentais, quantidade de iniciador, temperatura e agitação, o tempo de reação de polimerização do estireno, sozinho, é de cerca de 1 hora. Sendo assim, considerando que a reação de polimerização do estireno é muito mais rápida do que a reação de reticulação da borracha NBR, a adoção do tempo de 5 horas de reação garantirá, presumivelmente, que toda a borracha NBR seja reticulada durante a reação. Logo, espera-se que após o ensaio de extração do TPV, o material extraído seja somente poliestireno. Dessa forma, o efeito da agitação e da quantidade de emulsificante na reação de polimerização do poliestireno, para produção do TPV, pode ser avaliado qualitativamente através do teor de gel das amostras, conforme apresentado na Tabela 7, uma vez que o poliestireno será solúvel no solvente e a borracha nitrílica insolúvel. Sendo assim, para mesma quantidade de massa total de TPV, quanto maior a quantidade de poliestireno no TPV, menor será o teor de gel.

Tabela 7: Teor de gel da NBR e dos TPVs NBR/PS – 5 horas de reação.

Amostra NBR/PS	Iniciador (g)	Emulsificante (g)	Agitação (RPM)	Teor de Gel (%)
NBR	0,289	0,448	400	100,00 ± 0,1
TPV - A	0,578	0,448	400	80,73 ± 1,9
TPV - B	0,578	0,448	450	88,24 ± 2,8
TPV - C	0,578	0,896	400	68,72 ± 4,4
TPV - D	0,578	0,896	620	91,20 ± 0,4

Na Tabela 7, de uma maneira geral, observou-se que todos os TPVs apresentaram teor de gel inferior a 100%, ou seja, uma fração do material foi extraída, sugerindo assim que em todas as condições de agitação e emulsificante estudadas constata-se a presença de poliestireno na mistura. Observou-se um aumento no teor de gel de 80,73 para 88,24% com o aumento da agitação (TPV-A/TPV-B), sugerindo que o aumento da agitação concorre para uma diminuição da quantidade de poliestireno na amostra, ou seja, menor conversão da reação de polimerização do estireno. Este resultado pode ser atribuído a uma maior desestabilização da emulsão antes da coagulação, fazendo com que parte do monômero presente na emulsão não coagule e migre para fase aquosa, ou que parte dessa mistura comece a precipitar sobre as paredes do reator, diminuindo assim a conversão do poliestireno.

Para avaliar a estabilização da emulsão, foi preparado o TPV-C. É interessante observar que o aumento da quantidade de emulsificante reduziu significativamente o teor de gel, sugerindo uma maior quantidade de poliestireno na mistura. Este resultado mostra que a quantidade de emulsificante, previamente adicionado antes da coagulação, é um fator importante para estabilização do sistema, uma vez que a polimerização ocorre dentro do látex e durante a coagulação. Ao aumentar a agitação do sistema, TPV-D, observou-se que o teor de gel aumentou significativamente, 91,20%, sugerindo novamente que o aumento da agitação concorre para uma diminuição da quantidade de poliestireno na amostra, conforme observado no TPV-B.

6.2.3 Estudo da Análise Termogravimétrica:

De modo a avaliar qualitativamente o teor de poliestireno nas amostras de TPV produzidas nas reações de polimerização, foram realizadas análises termogravimétricas das amostras. A influência da agitação e da quantidade de emulsificante na conversão da reação também foi investigada através da análise termogravimétrica (TGA) dos TPVs (NBR/PS), Figura 29. Neste estudo, as curvas de degradação térmica do PS puro e da NBR pura foram comparadas com as curvas de degradação térmica dos TPVs produzidos através da polimerização *in situ* do estireno no látex.

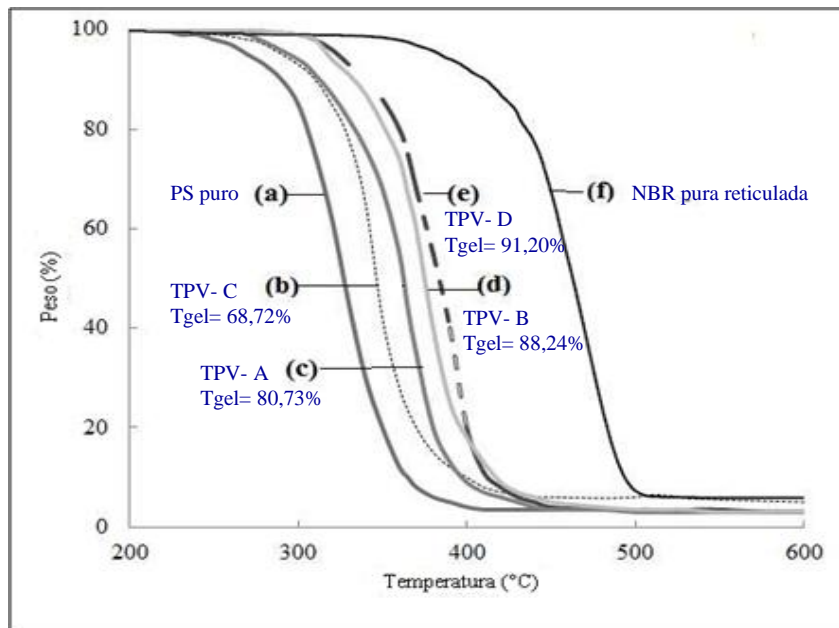


Figura 29: Curvas de TGA: (a) PS puro, (b) TPV - C, (c) TPV - A, (d) TPV - B, (e) TPV - D, (f) NBR pura reticulada.

Analisando as curvas de degradação térmica dos TPVs observa-se que as curvas deslocam-se para a região de mais alta temperatura na seguinte ordem: TPV - C < TPV - A < TPV - B < TPV - D. Os resultados da extração com solvente também mostraram que o teor de gel diminui seguindo a mesma ordem. Como mencionado anteriormente, a diminuição do teor de gel indica uma maior quantidade de PS no TPV.

Analisando as curvas de degradação das amostras, a curva de degradação do TPV - C é a que se localiza mais perto da curva do PS puro, sugerindo uma maior quantidade de PS na mistura, teor de gel de 68,72%. Enquanto que a curva de degradação térmica do TPV - D se localiza mais perto da curva da borracha NBR pura, sugerindo um menor teor de PS na mistura, teor de gel de 91,20%.

6.2.4 Estudo da Relação entre a Tg e o Teor de Gel dos TPVs: Caracterização por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

Devido a uma limitação momentânea do aparelho, para esse estudo foram avaliadas as transições vítreas das amostras de TPV somente na região da transição vítrea do PS. As transições vítreas são apresentadas na Figura 30.

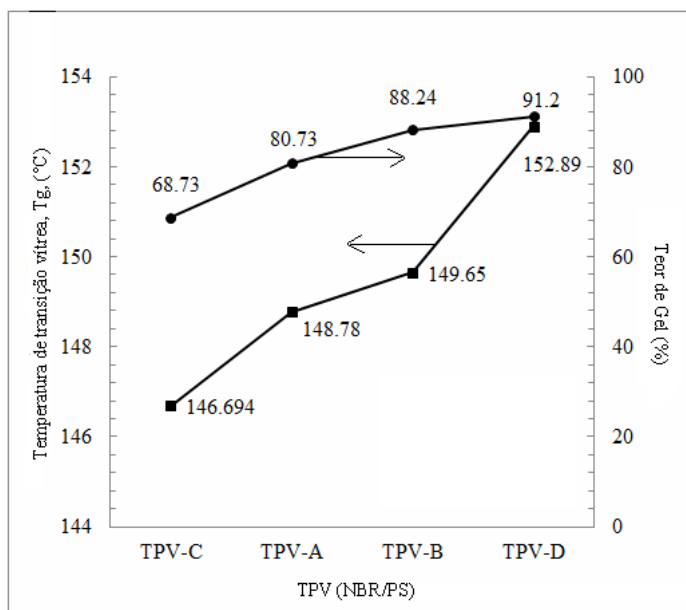


Figura 30: Relação entre a Tg e o Teor de gel para os TPV - A, TPV - B, TPV - C, TPV - D.

Analisando a Figura 30 pode-se observar que o aumento do teor de gel das amostras é acompanhado do aumento da temperatura de transição vítrea.

Conforme discutido anteriormente, o TPV-D, mistura que apresentou maior valor do teor de gel, 91,20%, seria a composição mais rica em NBR, ou seja, aquela que apresenta menor teor de PS. Uma vez que a fase NBR, encontra-se em maior quantidade e reticulada, suas cadeias apresentam menor mobilidade, reduzindo assim o espaço livre para mobilidade das cadeias de PS. A redução do volume livre e o aumento da pressão hidrostática da fase líquida do PS sobre as cadeias rígidas de NBR seriam, neste caso, responsáveis pelo aumento da Tg da fase PS. Por outro lado, o TPV-C foi aquele que apresentou menor valor de transição vítrea 146,67 °C e menor valor de teor de gel, 68,71%. Com base no exposto na análise do teor de gel, a amostra TPV-C é aquela que teoricamente apresentaria maior teor de PS em sua composição. O aumento do teor de PS dentro da fase NBR aumenta os espaços entre as cadeias, reduzindo a pressão hidrostática que a fase PS exerce sobre as cadeias reticuladas de NBR, reduzindo assim a Tg do PS.

Um trabalho interessante produzido por Nosker e colaboradores em 2006 procurou investigar a interação da mistura imiscível PE/PS através da avaliação da temperatura de transição vítrea para várias composições de suas misturas, Figura 31 (adaptada de NOSKER *et al.*, 2006). Os pesquisadores mostraram que a mistura PE/PS é imiscível em toda sua faixa de composição e que a temperatura vítrea da fase PS diminui com o aumento da quantidade de PS na mistura.

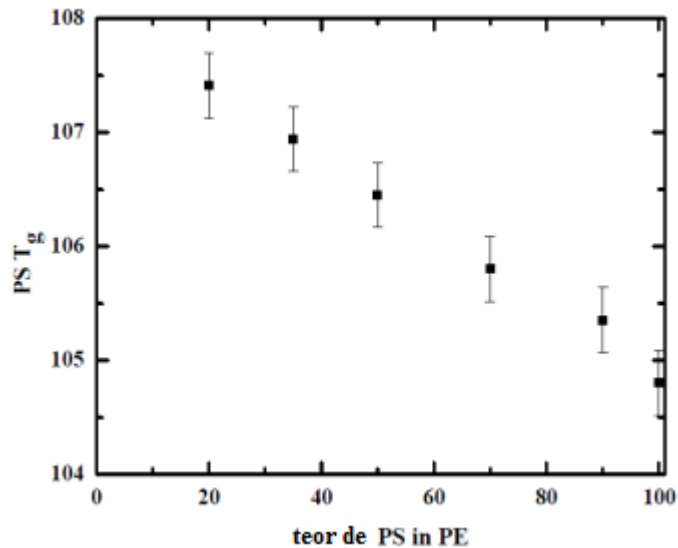


Figura 31: Tg do PS em função da composição da mistura PS/PE.

Além disso, os resultados mostraram a presença de elevados valores de Tg para o poliestireno, na mistura PS/PE contendo baixos teores de PS. Esse resultado foi interpretado considerando a dinâmica da fase durante o resfriamento a partir do estado fundido (*melt*). No caso do PE, o processo de cristalização, que ocorre em composições ricas em PE, causa uma redução do volume da fase PE, maior do que ocorre durante o resfriamento da fase amorfa do PS. Neste caso o PE cristaliza a 120°C, temperatura na qual o poliestireno ainda está líquido (*melt*), acima da Tg do PS. O encolhimento causado pela fase PE causa uma pressão isotrópica sobre a fase líquida PS que, por sua vez também aplica uma pressão hidrostática de igual força e de sentido contrário sobre a fase PE. Sendo assim, quando o resfriamento acontece observa-se uma temperatura de transição vítrea superior à observada para PS puro devido à dependência existente entre a pressão e a temperatura de transição vítrea (FERRY, 1980).

Com base nos resultados apresentados até o momento pode-se dizer que o TPV-C é a mistura que apresenta maior teor de PS. Enquanto que a o TPV-D é a composição com menor teor de PS, corroborando os resultados obtidos por TGA.

6.2.5 Propriedades Reológicas dos TPVs: Estudo utilizando Analisador de Processamento de Borracha (RPA):

O Analisador de Processamento de Borracha, RPA, é um aparelho de teste reológico mecânico dinâmico (DMRT) que foi projetado para medir as propriedades de polímeros crus, composições não curadas e curadas (LEBLANC, 2001; GUERRA, 2002).

O RPA também é usado na avaliação do desempenho e do processamento de diferentes composições, além de ser capaz de medir as alterações das propriedades dinâmicas de elastômeros crus ou de composições (DICK & PAWLOWSKI, 1992).

As Figuras 32 e 33 apresentam, respectivamente, a variação do módulo elástico (G') e a variação do módulo viscoso (G'') em função da frequência para a mistura NBR/PS obtida a partir

das diferentes condições de processamento: TPV-A, TPV-B, TPV-C, TPV-D. Observa-se que tanto a variação no módulo elástico (G'), quanto à variação no módulo viscoso (G'') apresentam o mesmo comportamento, ou seja, TPV-C > TPV-B > TPV-D > TPV-A.

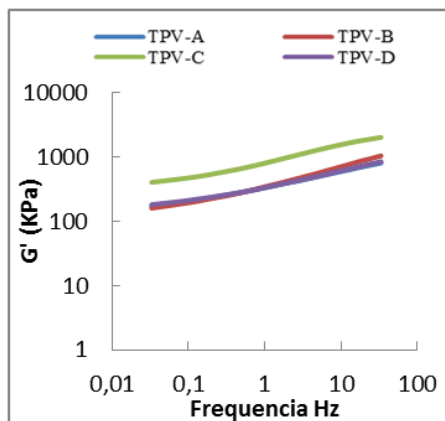


Figura 32: Variação do módulo elástico (G') vs Frequência (Hz): (—) TPV-A, (—) TPV-B, (—) TPV-C, (—) TPV-D.

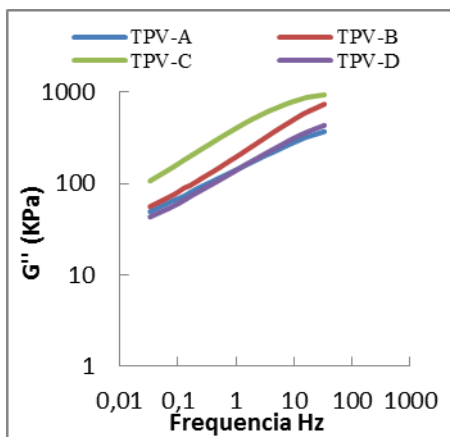


Figura 33: Variação do módulo viscoso (G'') vs Frequência (Hz): (—) TPV-A, (—) TPV-B, (—) TPV-C, (—) TPV-D.

Na Figura 32, observa-se que o módulo elástico aumenta com o aumento da frequência. O aumento de G' e G'' com a frequência pode ser atribuído pelo fato do poliestireno comportar-se como sólido em frequências mais baixas e também em frequências mais elevadas, uma vez que, teoricamente, o aumento da frequência corresponde a uma diminuição da temperatura, Figuras 32 e 33. As relações entre frequência e temperatura são discutidas por Ferry, (1984, 1986). Neste caso, um aumento da energia é necessário para manter a taxa de deformação e, como consequência há um aumento da dissipação viscosa e também maior será a energia armazenada, G' . A presença da NBR na mistura aumenta o entrelaçamento entre as cadeias poliméricas, atuando assim como ligações físicas temporárias que contribuem para aumento da elasticidade do

material. Por outro lado, as cadeias de PS aumentam o espaçamento entre as cadeias reticuladas de NBR aumentando a plasticidade da mistura, e sua contribuição viscosa. Quanto menor a quantidade de PS na mistura menor será o módulo elástico e viscoso.

A Figura 34 apresenta a variação da curva de $\tan \delta$ em função da frequência para os TPVs estudados: TPV-A, TPV-B, TPV-C e TPV-D. Observa-se que para o TPV-A, TPV-B, e TPV-D a curva de $\tan \delta$ se manteve constante em toda faixa de frequência e para o TPV-C a curva de $\tan \delta$ se manteve praticamente constante com um ligeiro decaimento na faixa de 10-35 Hz.

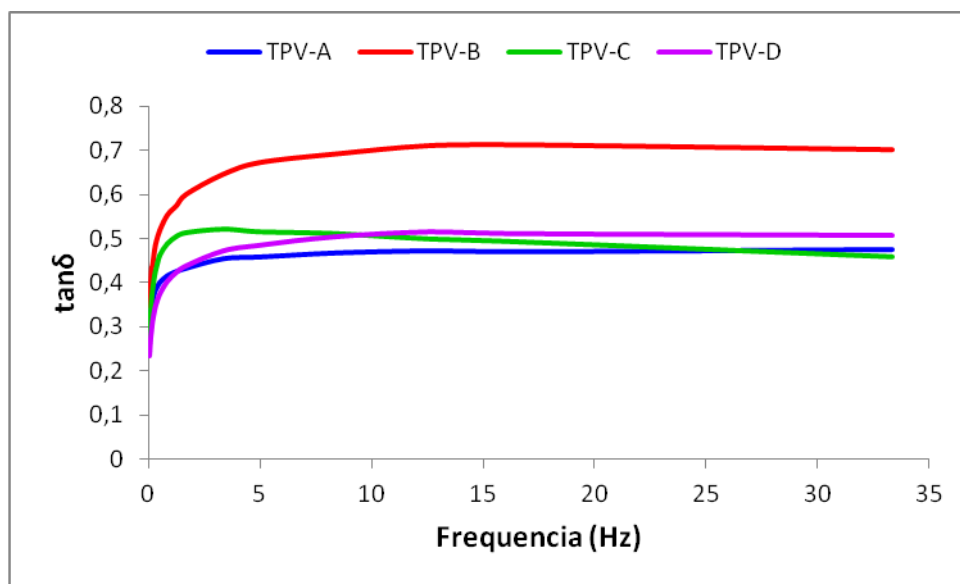


Figura 34: $\tan \delta$ vs Frequência (Hz): (—) TPV-A, (—) TPV-B, (—) TPV-C, (—) TPV-D.

Na mistura NBR/PS a fase PS está dentro da partícula de NBR e há um contato direto entre as duas fases que estão a 160°C , temperatura acima da T_g do PS ($\pm 100^{\circ}\text{C}$). À medida que a frequência aumenta espera-se que a fase PS escoe entre as cadeias reticuladas da NBR; isso irá ocorrer à medida que a interação entre as fases for menor. Estando as fases bem associadas, bom entrelaçamento entre as cadeias e boa interação interfacial, maior será a dificuldade do escoamento do PS entre as cadeias. Estando o PS mais aderido e aprisionado na fase NBR, a fase NBR exercerá um efeito oposto para aliviar essa tensão atuando na fase elástica da mistura. Esse balanço de forças justifica o fato de que a $\tan \delta$ permaneça constante por um determinado intervalo de frequência. Sob frequências mais elevadas, há um rompimento das interações entre as partículas devido ao escoamento da fase PS, logo, observa-se um decaimento do valor da $\tan \delta$.

As Figuras 35 e 36 mostram a variação do comportamento reológico nas regiões de viscoelasticidade linear e não linear para os TPVs estudados.

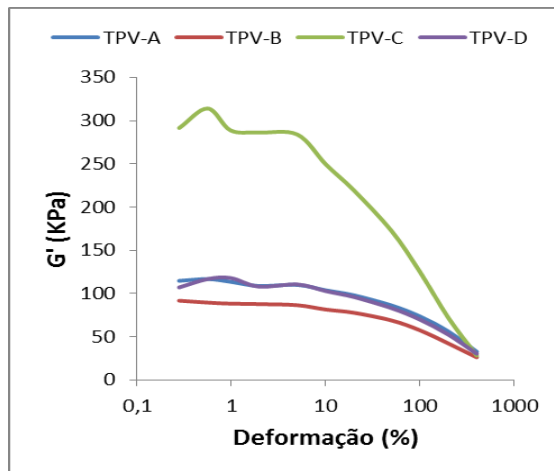


Figura 35: Variação de G' com a deformação (%).

O TPV-C apresentou uma pequena região de viscoelasticidade linear comparada com os outros TPVs. Nesta região as cadeias poliméricas deformam de maneira reversível e várias mudanças estruturais decorrentes do movimento molecular ocorrem. Este resultado pode ser atribuído a maior quantidade de poliestireno presente na mistura que altera a interação PS-PS e NBR-PS. Considerando que a fase NBR encontra-se totalmente reticulada, o aumento da quantidade de PS na mistura aumenta a resposta viscosa não linear. Resultados semelhantes são observados com a adição de negro de fumo em misturas com elastômeros SBR e NBR, em que o aumento da quantidade de carga reduz a resposta do comportamento de viscoelasticidade linear devido às interações entre os agregados (DICK, 1987).

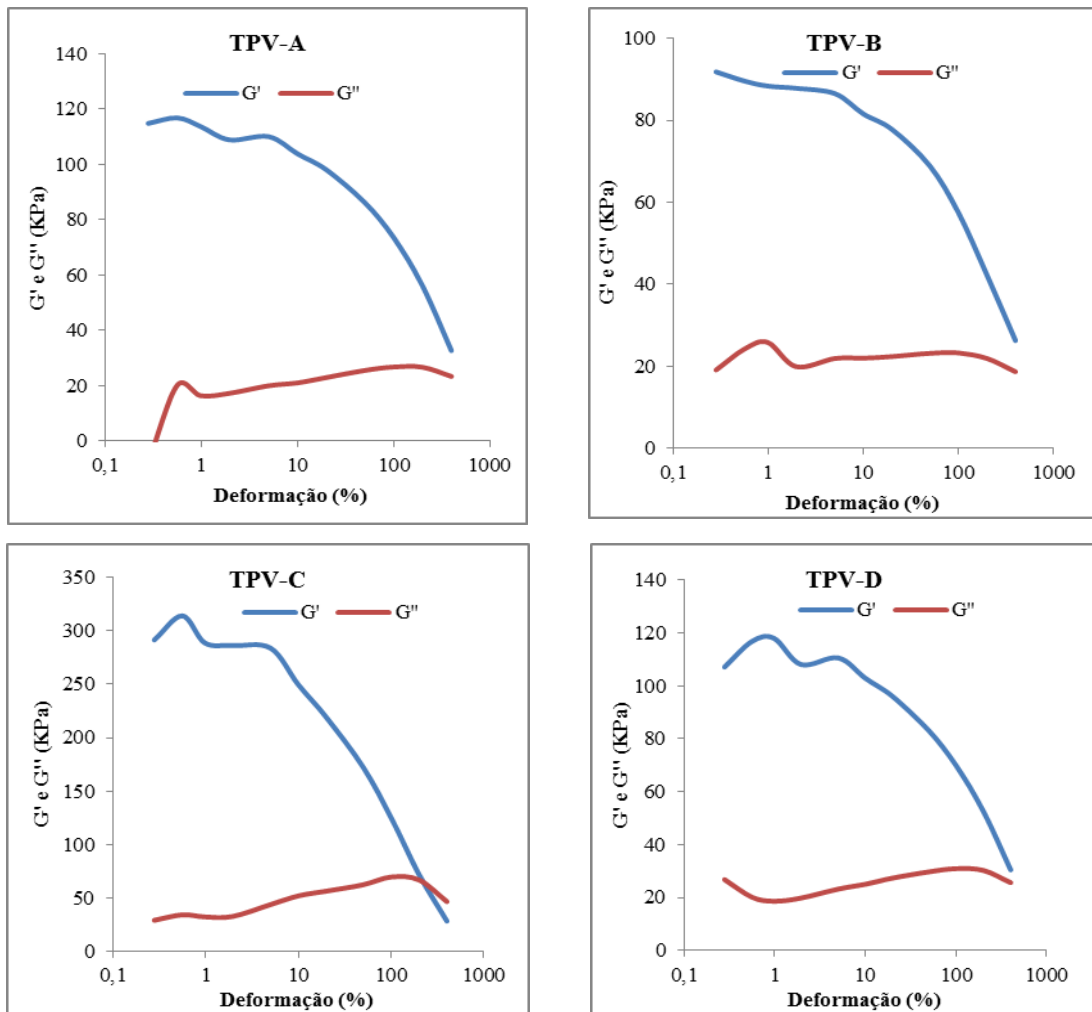


Figura 36: Variação de G' e G'' com a deformação (%).

A literatura tem mostrado que a processabilidade de materiais elastoméricos pode ser bem caracterizada na região de viscoelasticidade linear, embora as condições de processamento desses materiais sejam estabelecidas na região de viscoelasticidade não linear (BURHIN, 1992; CORAN, 1992; FERRY, 1986;).

A Figura 37 mostra a variação de torque elástico S' com a deformação. Para o TPV-C, S' passa por um máximo com o aumento da deformação.

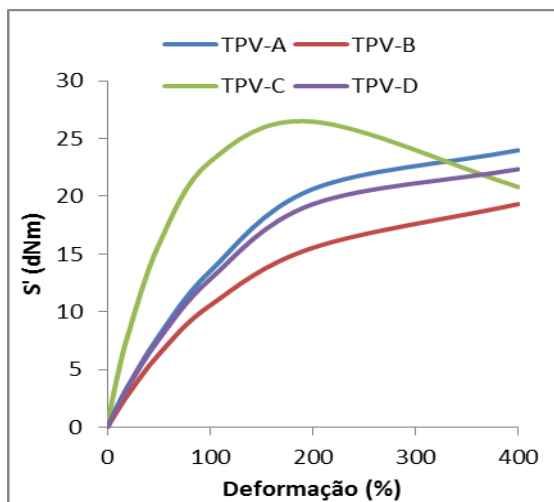


Figura 37: Variação do torque elástico (S') com a deformação (%).

Este resultado é observado também para alguns elastômeros e está associada à degradação do polímero ou distorções harmônicas associadas à cadeia polimérica. Para os TPV – A, B e D, S' aumenta com a deformação em elevadas deformações devido a maior predominância da fase NBR reticulada. Os resultados reológicos indicam que a amostra TPV-C é aquela que apresenta maior quantidade de poliestireno.

6.2.6 Propriedades Mecânicas de Tração na Ruptura e Deformação na Ruptura das Misturas NBR/PS com e sem 5% de TPV-C:

De modo a avaliar as propriedades mecânicas dos TPVs produzidos nas reações de polimerização, foi escolhido para esse trabalho o TPV-C, mistura que supostamente apresenta maior quantidade de poliestireno. Para esse trabalho foram preparadas misturas de NBR/PS contendo 5% de TPV-C e misturas de NBR/PS sem o TPV-C. As Tabelas 8 e 9 apresentam os resultados das propriedades de tração na ruptura e deformação na ruptura das misturas.

Tabela 8: Propriedades Mecânicas para a Mistura NBR/PS sem o TPV-C.

Teor de PS (%)	Deformação na ruptura (%)	Tração na Ruptura (MPa)
PS ₁₀₀	9,73 ± 0,05	39,05 ± 0,05
PS ₈₀	8,62 ± 0,05	23,07 ± 0,05
PS ₇₀	0,20 ± 0,05	12,57 ± 0,05
PS ₆₀	1,79 ± 0,05	11,23 ± 0,05
PS ₅₀	1,30 ± 0,05	3,95 ± 0,05
PS ₄₀	1,66 ± 0,05	2,15 ± 0,05
PS ₃₀	10,86 ± 0,05	2,58 ± 0,05
PS ₂₀	40,61 ± 0,05	1,21 ± 0,05
PS ₀	NR	NR

NR- ensaio não realizado

Tabela 9: Propriedades Mecânicas para a Mistura NBR/PS com o TPV-C.

Teor de PS (%)	Deformação na ruptura (%)	Tração na ruptura (MPa)
PS _{T100}	9,81 ± 0,05	34,23 ± 0,05
PS _{T80}	NR	NR
PS _{T70}	0,27 ± 0,05	14,90 ± 0,05
PS _{T60}	0,18 ± 0,05	9,66 ± 0,05
PS _{T50}	1,47 ± 0,05	4,02 ± 0,05
PS _{T40}	5,30 ± 0,05	2,58 ± 0,05
PS _{T30}	12,80 ± 0,05	1,31 ± 0,05
PS _{T20}	36,05 ± 0,05	0,81 ± 0,05
PS _{T0}	NR	NR

NR- ensaio não realizado.

A Figura 38 compara a propriedade de deformação na ruptura para as misturas NBR/PS com e sem o TPV-C.

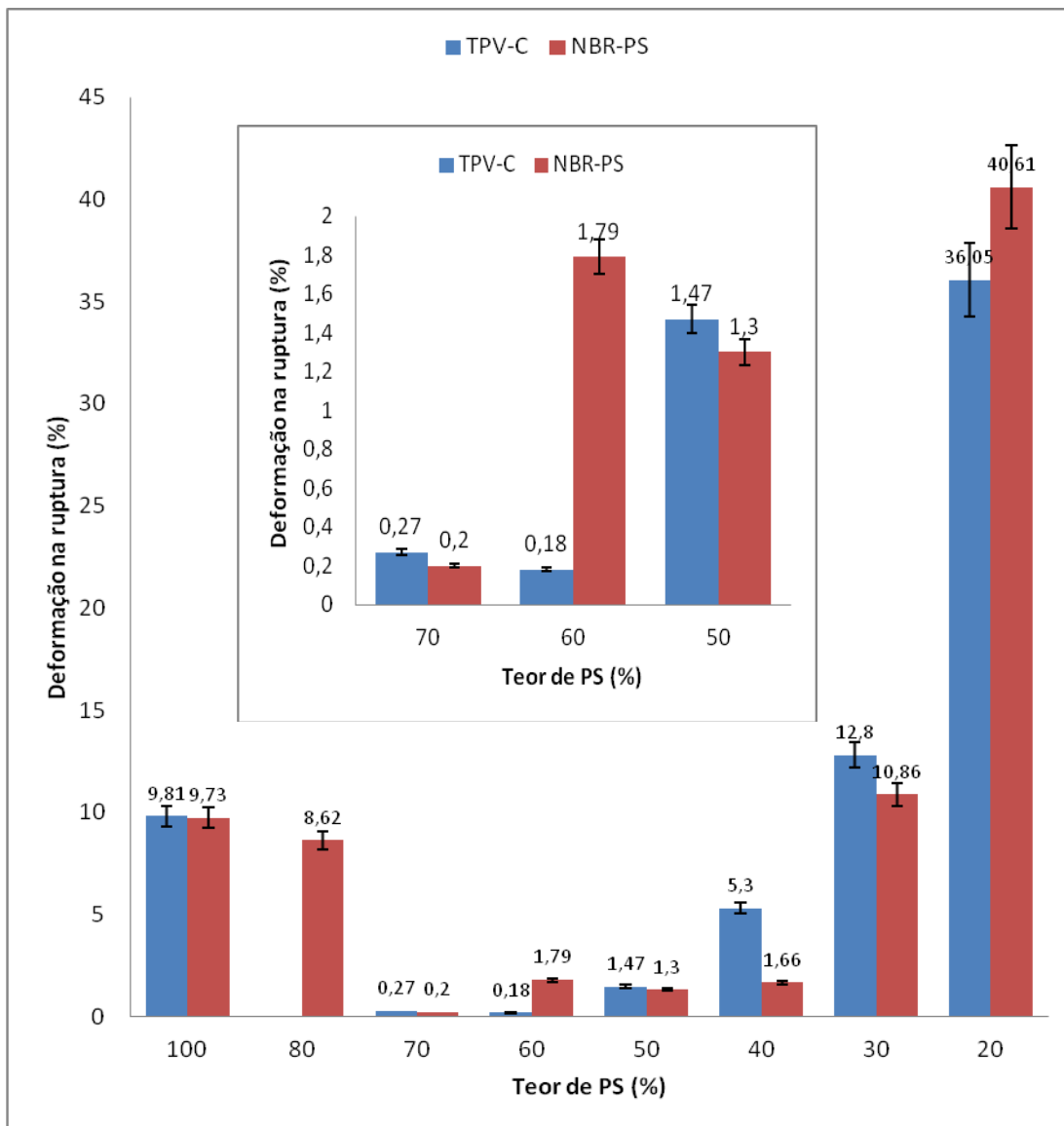


Figura 38: Deformação na ruptura para as misturas NBR/PS com e sem TPV-C.

Analisando a Figura 38 podemos observar que os valores de deformação na ruptura para as misturas de NBR/PS contendo o TPV-C, foram superiores, na maioria das composições estudadas quando comparada ao da mistura NBR/PS pura, exceto para as misturas contendo 60% PS. O aumento da deformação na ruptura está relacionado com a mudança na estrutura do material de quebradiço para dúctil. Por se tratar de uma mistura não reticulada, a mistura pura NBR/PS apresenta-se bastante quebradiça, pois essa mistura é imiscível, principalmente em misturas ricas em PS. Como o TPV-C é constituído de ambas as fases (NBR e PS), este poderá atuar como um copolímero em bloco, promovendo interações com ambas as fases da mistura. Entretanto, é importante lembrar que no TPV-C a fase NBR encontra-se totalmente reticulada o que reduz a dispersão dessa fase na mistura.

Um trabalho interessante produzido por Nasir e colaboradores em 2002, investigou o efeito de quatro compatibilizantes nas propriedades mecânicas da mistura PS/PP. Neste trabalho a

mistura PS/PP nas proporções 20/80, 50/50 e 80/20 (porcentagem em peso) foram preparadas através da mistura fundida em extrusora de rosca simples, com uma temperatura de mistura de 200°C e uma velocidade de 40 rpm. Quatro compatibilizantes com concentração de 7,5% (p/p) foram utilizados: SEBS (copolímero de estireno-etileno/butileno-estireno), Surlyn, EVA (etileno-vinil-acetato) e 4ssa,ssh (sal de sódio hidratado do ácido 4 estirenosulfônico). A Figura 39 mostra o efeito da composição da mistura PS/PP na deformação na ruptura com e sem os compatibilizantes.

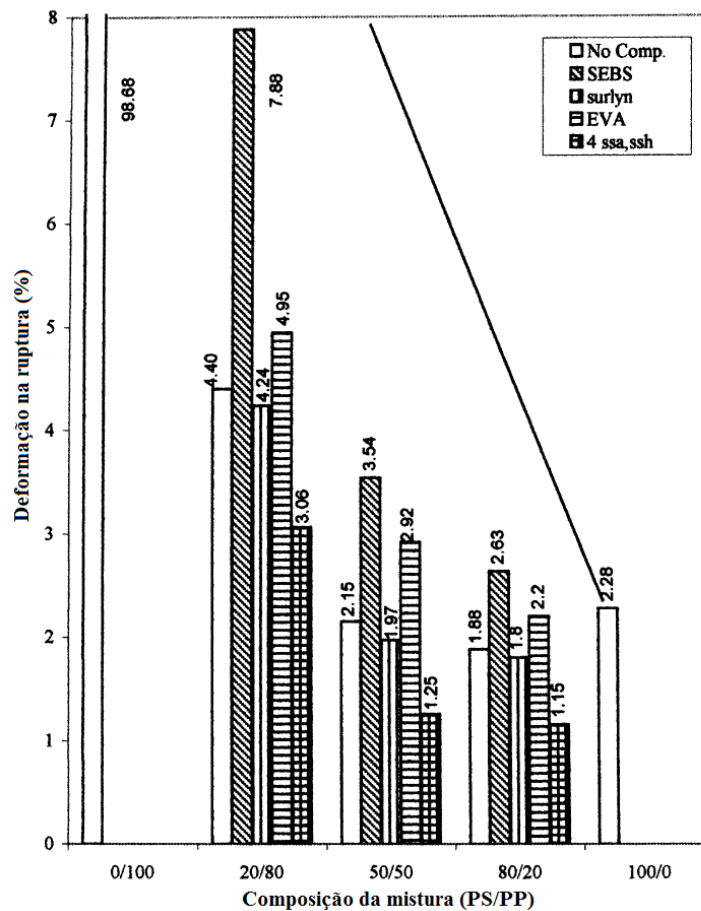


Figura 39: Efeito da adição de 7,5 % (p/p) de compatibilizante na deformação na ruptura para várias composições da mistura PS/PP (NASIR, 2002).

A Figura 39 mostra que para todas as composições estudadas, a deformação na ruptura para a mistura PS/PP com a adição SEBS foi maior em relação à mistura de PS/PP pura e maior em relação aos outros compatibilizantes utilizados. De acordo com Gupta e Purward, 1985, citados por Nasir, quando o SEBS é adicionado à mistura PS/PP, a adesão entre os dois polímeros incompatíveis é promovida e um deslizamento entre o PS e o PP é induzido mecanicamente devido ao contato com as cadeias do copolímero em bloco SEBS. Um efeito mais significativo na deformação na ruptura com a presença de SEBS pode ser observado para a composição rica em PP. Este resultado favorável com a utilização do SEBS deve-se ao fato do SEBS aderir a ambos

os componentes da mistura, devido à identidade dos blocos finais com o estireno e a afinidade do bloco intermediário EB (etileno-butileno) com o polipropileno.

A Figura 40 compara a propriedade de resistência à tração para as misturas de NBR/PS com e sem o TPV-C. Analisando a Figura 40 observa-se que a adição do TPV-C reduz a resistência à tração para a maioria das composições estudadas, exceto para as composições contendo (70%, 50% e 40% de PS).

Conforme comentado anteriormente, a presença da NBR reticulada na mistura NBR/PS diminui a sua miscibilidade com a matriz. No caso de composições ricas em PS, a presença de partículas reticuladas de NBR atua como defeitos reduzindo a resistência mecânica do material. Por outro lado, este mesmo efeito se verifica quando a composição é rica na fase NBR, pois a fase reticulada não se adere à fase NBR não reticulada. Para composições contendo 70 e 40% de PS observou-se uma pequena melhora da resistência à tração, enquanto as outras composições apresentaram um decréscimo dessa propriedade e a composição 50/50 não apresentou mudanças.

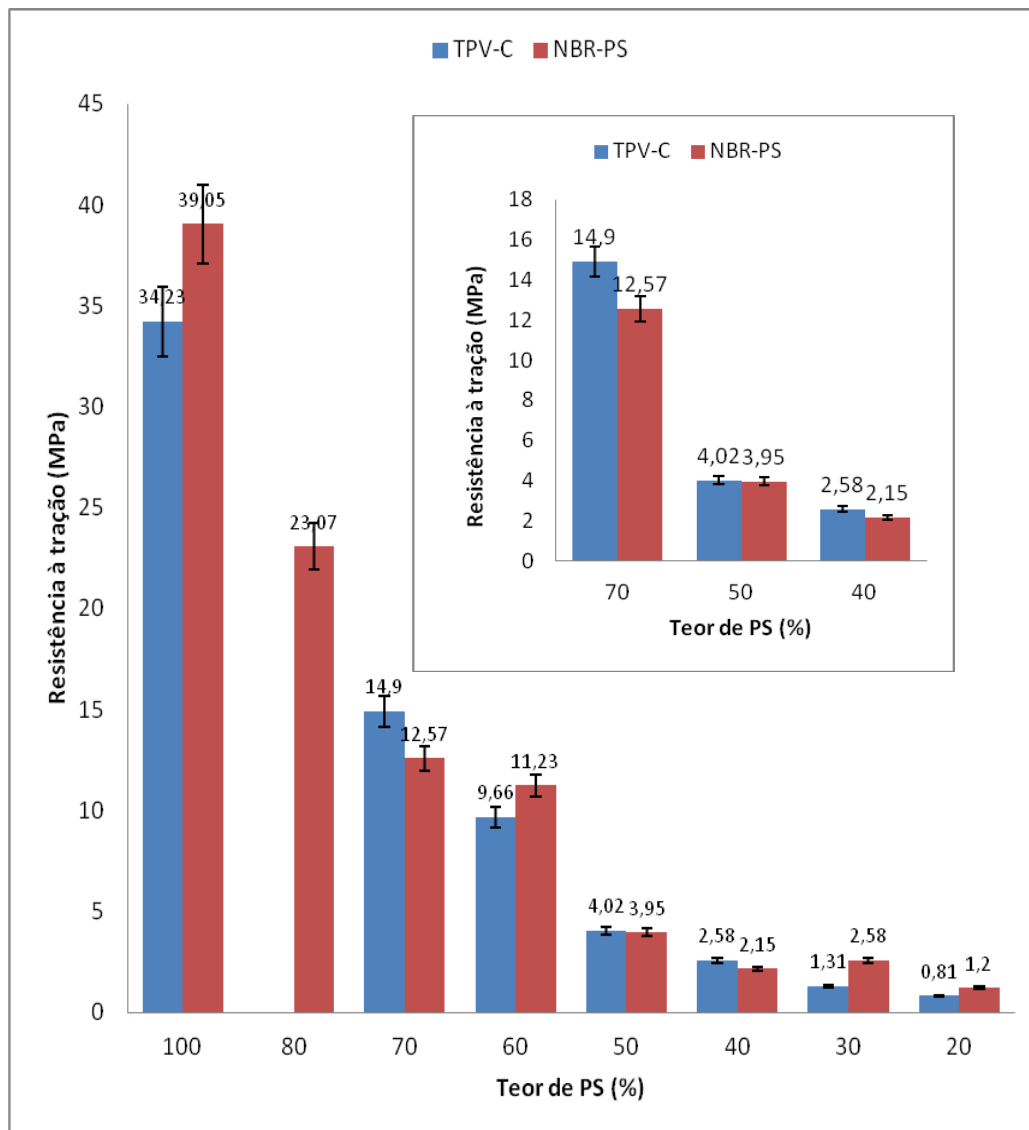


Figura 40: Resistência à tração para as misturas NBR/PS com e sem TPV-C.

No trabalho produzido por Nasir e colaboradores 2002, a presença de SEBS nas misturas de PS/PP também reduziu a resistência à tração para todas as composições estudadas como pode ser observado na Figura 41. Segundo os autores essa diminuição está de acordo com uma observação feita por Bartlett e colaboradores em 1981, que diz que uma vez que o SEBS é um elastômero termoplástico, a presença de tal copolímero poderá reduzir a resistência à tração da mistura, dependendo da sua interação com a mistura.

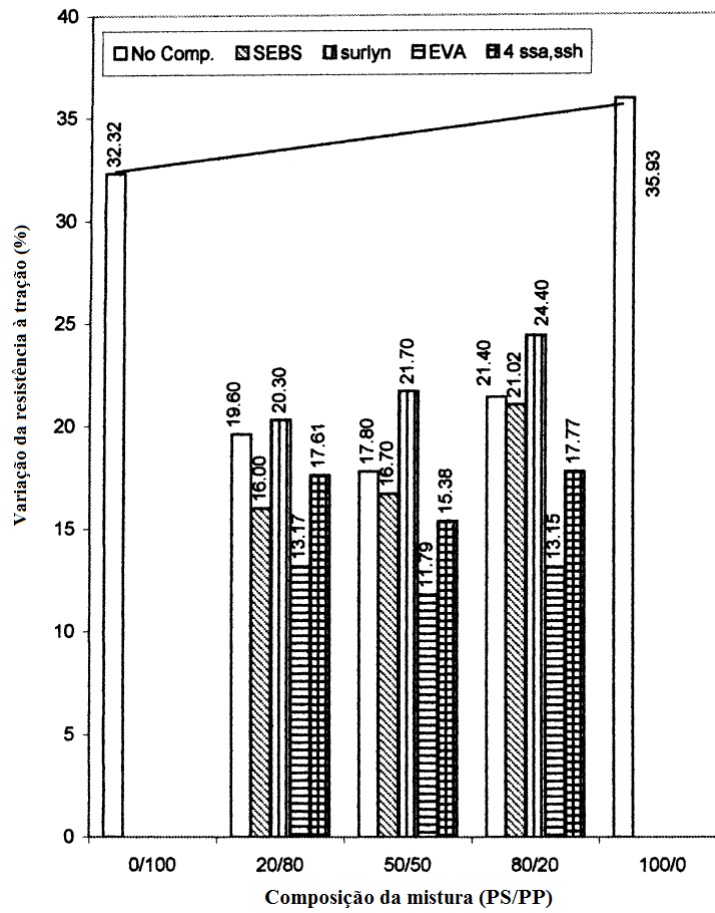


Figura 41: Efeito da adição de 7,5% (p/p) de compatibilizantes na variação da resistência à tração para várias composições da mistura de PS/PP (NASIR, 2002).

6.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):

Para avaliar a morfologia dos TPVs foi realizada uma análise de microscopia eletrônica de varredura das amostras. A Figura 42a ilustra a morfologia da mistura NBR/PS sem a extração. A fase lisa foi observada devido à ausência de contraste na distinção das fases.

A Figura 42b mostra a morfologia do TPV-D em que o PS está disperso na fase NBR com tamanho médio de 10 μm . Esta micrografia é caracterizada pela presença de muitos buracos indicando que a fase PS foi extraída.

Na micrografia ilustrada na Figura 42c, TPV- B, é possível observar que a quantidade de PS extraído é maior que na Figura 42b, TPV-D, sugerindo uma maior quantidade de PS nesta composição. Quando a conversão da reação aumenta, é esperada uma maior da quantidade de PS na mistura.

A alta tensão interfacial devido à imiscibilidade entre os polímeros aumenta a possibilidade de coalescência da fase PS, como pode ser visualizado na morfologia do TPV-A, Figura 42d.

A morfologia co-contínua é extensivamente estudada na literatura (MILES, 1988; GALLOWAY, 2004). As morfologias co-contínuas são encontradas ao longo de uma ampla faixa de composições de misturas, especialmente nas composições 60/40 e 50/50 (FOWLER, 1988). Para o TPV-C, Figura 42e, a morfologia de fases co-contínuas foi observada. Este resultado indica que o TPV-C tem a maior concentração de PS na mistura. Os resultados morfológicos são consistentes com os observados na análise do teor de gel, DSC e TGA.

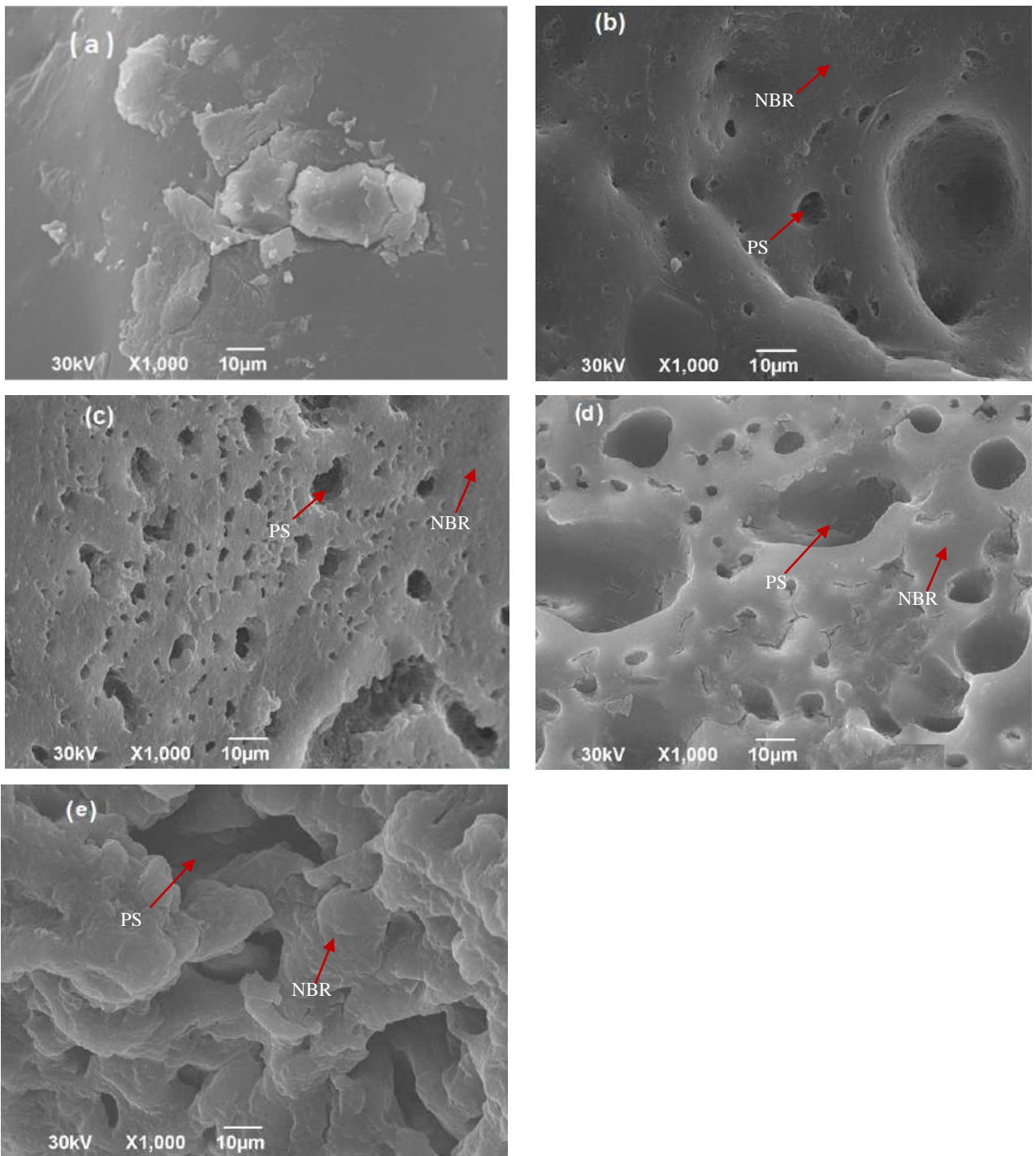


Figura 42: Morfologia da mistura NBR/PS produzida pela polimerização dentro do látex da NBR: (a) TPV-A sem extração; amostras extraídas: (b) TPV-D; (c) TPV-B; (d) TPV-A; (e) TPV-C.

Um resumo dos resultados está representado na Figura 43: o TPV-D foi aquele que apresentou maior teor de gel (91,2%), maior temperatura de transição vítrea (152,89°C), sugerindo uma menor quantidade de poliestireno na mistura; o que pode ser comprovado observando a sua morfologia, pois há a presença de alguns buracos indicando que a fase poliestireno foi extraída.

Analisando o TPV-B, pode-se observar que o mesmo apresenta um teor de gel (88,24%) e uma temperatura de transição vítrea (149,65°C) menores que o TPV-D, sugerindo que o TPV-B apresenta uma quantidade de poliestireno maior que o TPV-D. A análise da micrografia do TPV-B mostra que a quantidade de PS extraída é maior que no TPV-D.

O TPV-A, por sua vez, apresenta um teor de gel (80,73%) e uma temperatura de transição vítrea (148,78°C) menores que o TPV-B, mostrando um aumento da quantidade de poliestireno, o que pode ser observado através de sua micrografia onde houve a coalescência da fase PS.

Por fim, o TPV-C foi aquele que apresentou o menor teor de gel (68,73%), a menor temperatura de transição vítrea (146,69°C) e uma morfologia co-contínua. Este resultado indica que o TPV-C tem a maior concentração de PS na mistura.

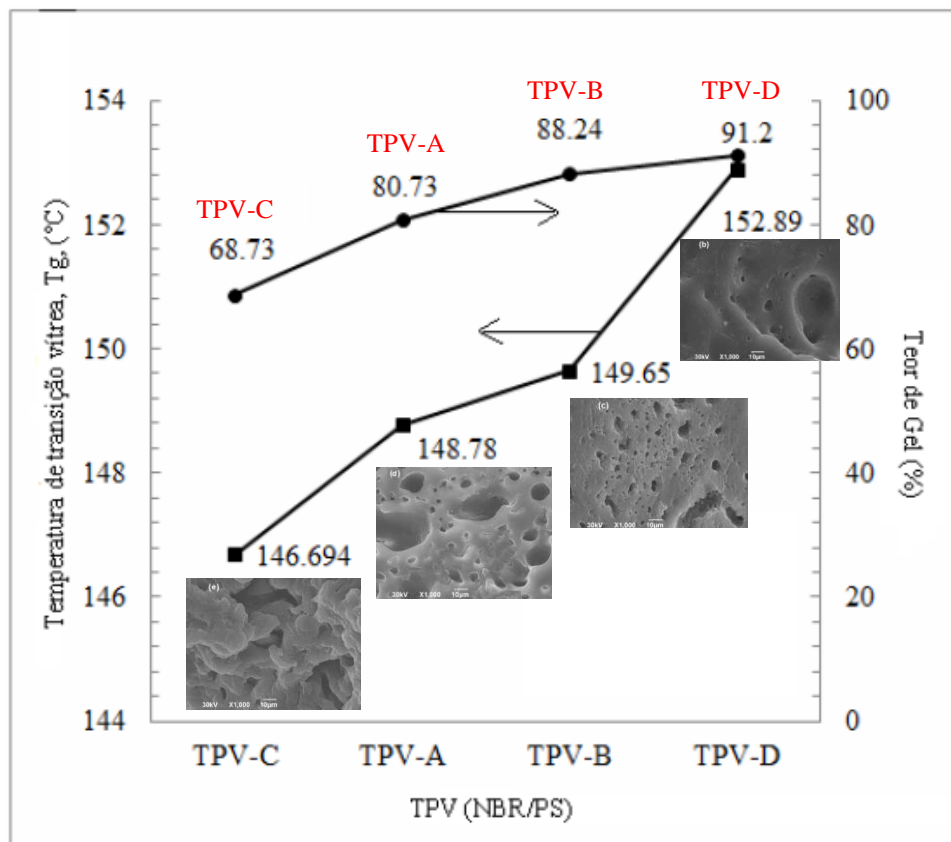


Figura 43: Relação entre Teor de gel, temperatura de transição vítrea e MEVs para os TPV-A, TPV-B, TPV-C e TPV-D.

7 CONCLUSÃO

Os resultados alcançados nessa dissertação permitiram extrair importantes conclusões no que tange a busca por um novo processo para obtenção de termoplásticos vulcanizados e misturas envolvendo termoplásticos e elastômeros.

Considera-se relevante a tentativa de desenvolver um termoplástico vulcanizado sem a necessidade de vários processos conhecidos como o de mistura mecânica, extrusão e prensagem, e a obtenção do produto final em forma de grânulos (pellets).

Para obtenção do termoplástico vulcanizado a base de NBR/PS, partiu-se então da ideia de polimerizar o monômero estireno dentro do látex de NBR. Considerando que a reação de polimerização do PS e a reação de reticulação da fase NBR apresentam cinéticas diferentes, com tempos de reações distintos, optou-se por fixar o tempo de reação com base na reação mais lenta, a reticulação da NBR, e estudar duas condições de processamento: a agitação e a quantidade de emulsificante. Os resultados mostraram que o aumento da agitação diminui a estabilidade do sistema reacional fazendo com que o polímero precipite e fique aderido nas paredes do reator, prejudicando também a obtenção do material na forma de pellets. Nesse estudo a melhor condição de agitação foi de 400 RPM, levando a um menor teor de gel e conseqüentemente a uma maior conversão de estireno. Outra variável de processo avaliada foi a quantidade de emulsificante adicionada. Uma vez que o látex já contém emulsificante, a adição de monômero estireno desestabiliza o látex, sendo necessária, uma quantidade adicional de emulsificante para estabilizar o monômero estireno dentro da partícula de látex que contém a NBR. Nesse estudo a melhor quantidade de emulsificante avaliada foi de 0,896 g. Dessa forma, foi possível realizar a coagulação da NBR e do monômero estireno, realizando assim a polimerização. Neste caso, a velocidade de adição do coagulante é uma variável importante para o controle do tamanho dos pellets obtidos.

Outro aspecto relevante dessa metodologia desenvolvida refere-se ao uso da temperatura. Nesse sistema reacional, a temperatura utilizada em todas as reações foi de 80°C, em atmosfera de nitrogênio. Nesta temperatura os polímeros envolvidos na reação não sofrem degradação térmica, seja por temperatura ou por cisalhamento, sendo assim, é possível obter uma mistura final com conservação de propriedades físico-mecânicas.

A ocorrência das reações de polimerização foi caracterizada por FTIR e TGA. A análise por DSC e a análise reológicas por RPA, das misturas TPV-A, TPV-B, TPV-C e TPV-D, sugerem que a mistura TPV-C contém a maior quantidade de poliestireno. Os resultados de propriedades mecânicas mostram que, de forma geral, a adição de 5% de TPV-C melhora as propriedades de deformação na ruptura e que o mesmo não ocorre na resistência à tração das misturas. Este resultado pode ser atribuído à vários fatores: a quantidade de TPV-C adicionada não é a ideal; as condições de preparação da mistura NBR/PS contendo o TPV-C não é a ideal, a fase NBR encontra-se totalmente reticulada o que impede sua dispersão na mistura; a mistura NBR/PS é reconhecidamente imiscível e incompatível. Além disso, não foram realizadas misturas com os TPV-A, TPV-B e TPV-D por uma questão de tempo e material sintetizado.

Os resultados de morfologia das misturas indicaram a presença de PS, confirmando a reação de polimerização, e que o PS encontra-se disperso na mistura.

Por fim, todas as técnicas utilizadas nesse trabalho mostraram ser possível a obtenção da mistura de NBR/PS, com a fase NBR reticulada, através da metodologia proposta nesse trabalho, e que esta metodologia pode ser estendida para produção de outras misturas.

8 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Considerando o caráter exploratório dessa dissertação, segue algumas sugestões importantes para continuação do trabalho.

- 1) Avaliação das condições de processo em duas agitações: 200 e 300 RPM;
- 2) Avaliar a cinética da reação em duas temperaturas: 85 e 90°C;
- 3) Avaliar a quantidade de emulsificante: 30, 50, 70 % (na dissertação foi utilizada 100% a mais);
- 4) Avaliar o efeito do tempo de reação: 1h, 2h, 3h e 4 horas;
- 5) Testar outros agentes de iniciação como por exemplo o persulfato de potássio;
- 6) Testar esse sistema com outros elastômeros, tais como XNBR, XSBR e SBR.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDOU-SABET, S.; PUYDAK R. C.; RADER, C. P. **Dynamically vulcanized thermoplastic elastomers.** Rubber Chem.Technol. v.69, p.476-494, 1995.

ASALETHA R., KUMARAN M. G., THOMAS S.; **Elastomers from blends of polystyrene and natural rubber: morphology and mechanical properties,** European Polymer Journal 35 (1999) 253 – 271.

ASTM D638 – 10 American Society for Testing and Materials; **“Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics”** - Current edition approved May 15, 2010. Published June 2010. Originally approved in 1941. Last previous edition approved in 2008 as D638 - 08. DOI:10.1520/D0638-10.

BARTLETT, D. W., PAUL, D. R., BARLOW, J. W., Mod. Plast. 58(1981) 60, *apud* NASIR, M. *et. al.*, **The effect of various compatibilizers on mechanical properties of polystyrene/polypropylene blend,** Polymer Testing 21 (2002) 163–170.

BAYER, O., *et al.*, German Patent 738,981, 1937 *apud* Drobny, J. G. **Handbook of Thermoplastic Elastomers.** New York: Plastics Design Library, 2007. cap.2, p. 9.

BHOWMICK, A. K., **Courent topics in elastomers research.** Broken Parkway NW: Ed Taylor & Francis Group.2008. cap. 5.

BHOWMICK, A.K.; Stephens, H.L **Handbook of Elastomers** New York, Ed. Marcel Dekker inc, 2001, Cap. 20.

BURHIN, H. G.; **Improved Techniques for Characterization of Polymer and Compounds, Before, During, and After Cure,** Presented at Brighton, UK, 1992, p. 6.

CHERN, C.-S.; CHANG, H.-T.; **A competitive particle nucleation mechanism in the polymerization of homogenized styrene emulsions,** European Polymer Journal, 39, 1421–1429, 2003.

CHRIST, A.E., and HANFORD, W.E., U.S. Patent 2,333,639,1940 *apud* Drobny, J. G. **Handbook of Thermoplastic Elastomers.** New York: Plastics Design Library, 2007. cap.2, p. 9. CORAN, A.Y.; Das, B.; PATEL, R.P. (to Monsanto Co); **U.S. Patent** 4,130,535, 1978.

CORAN, A.Y; PATEL, R.P., U.S. Patent 4,104,210 (1978, to Monsanto). *apud* Drobny, J. G. **Handbook of Thermoplastic Elastomers.** New York: Plastics Design Library, 2007. cap.2, p. 10.

CORAN, A.Y.; PATEL, R.P., Paper presented at the International Rubber Conference, Kiev, USSR, October 1978. *apud* Drobny, J. G. **Handbook of Thermoplastic Elastomers.** New York: Plastics Design Library, 2007. cap.2, p. 10.

CORAN, A.Y.; PATEL, R.P., U.S. Patent 4,130,534, 1978. *apud* Drobny, J. G. **Handbook of Thermoplastic Elastomers**. New York: Plastics Design Library, 2007. cap.2, p. 10.

CORAN, A.Y.; PATEL, R.P., U.S. Patent 4,130,535, 1978. *apud* Drobny, J. G. **Handbook of Thermoplastic Elastomers**. New York: Plastics Design Library, 2007. cap.2, p. 10.

CORAN, A.Y.; PATEL, R.P. Rubber- Thermoplastic Composition. Part I EPDM-Polypropylene Thermoplastic Vulcanizate. **Rubber Chem. Technol.**v 53, p. 141, 1980 *apud* Drobny, J. G. **Handbook of Thermoplastic Elastomers**. New York: Plastics Design Library, 2007. cap.2, p. 10.

CORAN, A.Y.; PATEL, R.P. Rubber- Thermoplastic Compositions. Part II. NBR- Nylon Thermoplastic Elastomeric Compositions. **Rubber Chem. Technol.**v.53, p. 781, 1980 *apud* Drobny, J. G. **Handbook of Thermoplastic Elastomers**. New York: Plastics Design Library, 2007. cap.2, p. 10.

CORAN, A.Y.; PATEL, R.P. Rubber-Thermoplastic Compositions Part III. Predicting Elastic Moduli of Melt Mixed Rubber- Plastic Blends. **Rubber Chem. Technol.**v.54, p. 91, 1981 *apud* Drobny, J. G. **Handbook of Thermoplastic Elastomers**. New York: Plastics Design Library, 2007. cap.2, p.10.

CORAN, A.Y.; PATEL, R.P. Rubber-Thermoplastic Compositions Part IV Thermoplastic Vulcanizates from various Rubber Plastic Combinations **Rubber Chem. Technol.**v.54, p. 892, 1981 *apud* Drobny, J. G. **Handbook of Thermoplastic Elastomers**. New York: Plastics Design Library, 2007. cap.2, p. 10.

CORAN, A.Y.; PATEL, R.P., Rubber-Thermoplastic Compositions Part V. Selecting Polymers for Thermoplastic Vulcanizates **Rubber Chem. Technol.** v. 55, p. 116, 1982; *apud* Drobny, J. G. **Handbook of Thermoplastic Elastomers**. New York: Plastics Design Library, 2007. cap.2, p. 10.

CORAN, A.Y.; PATEL, R.P., Rubber-Thermoplastic Compositions Part VI. The Swelling of Vulcanized Rubber- Plastic Compositions in Fluids. **Rubber Chem. Technol.**v. 55, p. 1063, 1982; *apud* Drobny, J. G. **Handbook of Thermoplastic Elastomers**. New York: Plastics Design Library, 2007. cap.2, p. 10.

CORAN, A.Y.; PATEL, R.P., Rubber-Thermoplastic Compositions Part VII.Chlorinated Polyethylene Rubber- Nylon Compositions.**Rubber Chem. Technol.** v.56, p. 210, 1983. . *apud* Drobny, J. G. **Handbook of Thermoplastic Elastomers**. New York: Plastics Design Library, 2007. cap.2, p. 10.

CORAN, A.Y.; PATEL, R.P., Rubber-Thermoplastic Compositions Part VIII. Nitrile Rubber Polyolefin Blends with Technological Compatibilization. **Rubber Chem. Technol.**v. 56, p. 1045, 1983. *apud* Drobny, J. G. **Handbook of Thermoplastic Elastomers**. New York: Plastics Design Library, 2007. cap.2, p. 10.

CORAN A. Y., PATEL R. Rubber-thermoplastic compositions. Part VIII. Nitrile rubber polyolefin blends with technological compatibilization. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 56, p. 1045–1060, 1983. apud Bhowmick, A.K.; Stephens, H.L **Handbook of Elastomers** New York, Ed. Marcel Dekker inc, 2001, Cap. 20.

CORAN, A.Y.; PATEL, R.P; WILLIAMS-HEADD, D., Rubber-Thermoplastic Compositions Part IX. Blends of Dissimilar Rubbers and Plastics with Technological Compatibilization. *Rubber Chem. Technol.* V. 58, p. 1014, 1985. apud Drobny, J. G. **Handbook of Thermoplastic Elastomers**. New York: Plastics Design Library, 2007. cap.2, p. 10.

CORAN, A.Y., in **Thermoplastic Elastomers—A Comprehensive Review**, chapter 14 (Legge, N.R., Holden, G., and Schroeder, H.E., Eds.), Hanser Publishers, Munich, 1987, p. 132; apud Drobny, J. G. **Handbook of Thermoplastic Elastomers**. New York: Plastics Design Library, 2007. cap.2, p. 10.

CORAN, A. Y.; **A Compressive Reviews In Thermoplastics Elastomers**, Legge, N. R.; Holden, G. and Shroeder, H. E., Ed. Hanser Publishers, Munich, 1987, cap.7, p. 483-501.

CORAN, A. Y. **Thermoplastic elastomers based on elastomer-thermoplastic blends dynamically vulcanized**. In: Holden, G.; Legge, N. R.; Quirk, R.; Schroeder, H. E. (Edt.).*Thermoplastic Elastomers*. Munich: Hanser Publishers, 1987, p. 133-147.

CORAN, A. Y. *in: Handbook of elastomers – new developments and technology*, Stephens H. L., (ed.), Dekker Inc, New York (1988).

CORAN, A. Y. **New elastomers by reactive processing. Part I. Vulcanizable processing Alloys from NBR and ACM**, *Rubber chemical and Techonology*, 63, 599-621, 1990.

CORAN, A. Y., DONNET, J. B.; **Rubber Chem. and Tech.**, vol 65, nº 5, 1992, p. 1037.

CORAN, A. Y. **Vulcanization: conventional and dynamic**. *Rubber Chem.Technol.* v. 68, p. 351-375, 1994.

CORAN, A. Y., R. P. PATEL.; **Thermoplastic elastomers based on dynamically vulcanized elastomer-thermoplastic blends** In: **Thermoplastic Elastomer**, Holden, G.; Legge, N.R.; Quirk, R. e Shroeder, H.E.,ed Hanser publishers, Ney York, 1996, cap7, p. 153-185.

DEDECKER, K.; *G. Groeninckx Polymer*, 1998, 39, 4993.

DICK, J. S. & PAWLOWSKI, H. A. – **Applications for the Rubber Process Analyser**, Apresentado na Reunião da Divisão de Borracha ACS, Tennessee, Novembro, 1992.

DICK, J. S., **Compound Materials for the Polymer Industries**, Noyes Publications, Park Ridge, NJ, 1987, p.145-147.

DROBNY, J. G.; **Handbook of Thermoplastic Elastomers**. New York: Plastics Design Library, 2007, p.180.

ELLUL, M. D.; **Rubber Chemical and Technology**, 1997, 71, 244 – 276.

FEGADE N. B., PHONDKE N. A., MILLNS W., **Proc Int Rubb Conf**, 93, New Delhi, 43, 1993.

FERRY, J. D., **Viscoelastic properties of polymers**, 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 1980.

FERRY, J. D., ISONO, Y.; **Stress Relaxation and Differential Dynamic Modulus of Carbon Black – Filled Styrene-Butadiene Rubber in Large Shearing Deformations**, Rubber Chem. and Tech., vol. 57, n° 5, 1984.

FERRY, J. D., ARAI, K.; **Temperature Dependence of Viscoelastic Properties of Carbon-Black-Filled Rubbers in Small Shearing Deformations**, Rubber Chem. and Tech., vol 59, n°4, 1986

FISHER, W.K.; **U.S. Patent** 3,758,643. 1973.

FOWLER, M. W., BAKER, W. E., **Poly. Eng. Sci.**, 21, 1427, 1988.

GALLOWAY, J. A.; MACOSKO, C. W.; **Poly. Eng. Sci.**, 44, 714, 2004.

GEORGE, S., JOSEPH, R., THOMAS, S.; **Blends of isotatic polypropylene and nitrile rubber, morphology, mechanical properties and compatibilization**; Polymer Vol. 36 No. 23, pp. 4405-4416, 1995.

GEORGE J., K.T. VARUGHESE1, S. THOMAS, **Dynamically vulcanised thermoplastic elastomer blends of polyethylene and nitrile rubber**, Polymer 41 (2000) 1507–1517.

GESSLER, A.M., AND HASLETT, W.H., U.S. Patent 3,307,954 (1962, to Esso). *Apud* Drobny 2007.

GOBBI C.; Present and Future Challenges for Hydrogenated SBS Thermoplastic Elastomers. In: MACPLAS INTERNATIONAL Sept.2001, p.132-4 *apud* Kear, K.E. **Developments in Thermoplastic Elastomers**. Rapra Review Reports, 2003; V 14, Number 10, p.4.

GOMES, A. C. O. *et al.* – **Comportamento sob Fluência em Elastômeros Termoplásticos Vulcanizados Baseados em Poliamida 6 e Borracha Nitrílica** Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 19, n° 3, p. 196-201, 2009.

GONÇALVES, M. C. In **Técnicas de Caracterização de Polímeros**; Canevarolo, S. V. (Ed.); Artliber: São Paulo, 2004, p 165.

GUERRA, B. B. – Borracha Atual, n°41, p.8, 2002.

GUPTA, A. K., PURWAR, S. N., J. Appl. Polym. Sci. 30(1985) 1799, *apud*, NASIR, M. *et. al.*, **The effect of various compatibilizers on mechanical properties of polystyrene/polypropylene blend**, Polymer Testing 21 (2002) 163–170.

HALE, W.; LEE, J. H.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R.; Polymer, 1999, nº 40, 3621-3629.

HANFORD, W.E., and HOLMES, D.F., U.S. Patent 2,284,896 (1942, to DuPont). *apud* Drobny, J. G. **Handbook of Thermoplastic Elastomers**. New York: Plastics Design Library, 2007. cap.2, p. 9.

HAY, D., PFISTERER, H. A., STOREY, E. B., **Rubb Age**; 94: 77–80, 1955.

HENDERSON, D.E., U.S. Patent 2,330,353, 1943. *apud* Drobny, J. G. **Handbook of Thermoplastic Elastomers**. New York: Plastics Design Library, 2007. cap.2, p. 9.

JUDAS, D.; FLAT, J. J.; DOUSSON, C.; Polyamide Based Thermoplastic Elastomers. In: IRC'98. CONFERENCE PROCEEDINGS. Paris, 12th-14th May 1998, p.147-8. *apud* Kear, K.E. **Developments in Thermoplastic Elastomers**. Rapra Review Reports, 2003; V 14, Number 10, p.4.

KEAR, K.E. **Developments in Thermoplastic Elastomers**. Rapra Review Reports, 2003; V 14, Number 10, p.4.

KRESGE, N.E.; **Rubber Thermoplastic blends**, Polymer Blends, Paul, D. R and Newman, S.; vol 2, p. 293, 1978.

KRESGE, E.N ; Polyolefin thermoplastic elastomer blends; **Rubber Chemistry and Technology** v. 64, p. 469-479, 1991.

KITJIMA, E. W.; LEITE, B. **Introdução à Microscopia Eletrônica de Varredura**; NAP/MEPA-ESALQ: São Paulo, 1999.

KUMAR C. R., GEORGE K. E., THOMAS, S. J., **Appl Polym Sci**; 61: 2383–96; 1996.

LEBLANC, J. L. & MONGRUEL, A.; **Progress in Rubber and Plastics Technol**, 17 (3), p162, 2001.

MARINOVIC, T.; SUSTERIC, Z.; DIMITRIEVSKI, I.; Veksli, Z. **Dynamic vulcanization of PP/EPDM blends: effect of crosslinking degree on properties of TPV**. Kautsch Gummi Kunstst. v. 51, n. 3, p. 189-193, 1998.

MARK, H. F., **Polymer Blends In Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, 3 ed. John Wiley & Sons, 2005.

MARTIN, G.; BARRES, C; SONNTAG, P.; GAROIS. N; CASSAGNAU, P. Morphology development in thermoplastic vulcanizates (TPV):Dispersion mechanisms of a pre-crosslinked EPDM phase. **European Polymer Journal**. v. 45 p. 3257–3268, 2009.

MATHEW, Monsy. **Thermoplastic Elastomers from Blends of Styrenic Plastics and Nitrile Rubber**. 2000. Tese de Doutorado, School of Chemical Sciences Mahatma Gandhi University, India.

MATHEW M.; THOMAS S.; **Compatibilisation of heterogeneous acrylonitrile–butadiene rubber/polystyrene blends by the addition of styrene–acrylonitrile copolymer: effect on morphology and mechanical properties**, *Polymer* 44 1295–1307, 2003.

MATHEW M., NINAN K. N., THOMAS, S., *Polymer*, 1998; 39: 6235–41.

MEHRABZADEH, M. & DELFAN, N. - *J. Appl. Polym. Sci*, ed.77, p.2057, 2000.

MILES, I. S.; ZUREK, A.; *Poly. Eng. Sci.*, 28, 796, 1988.

NAMPITCH, T., BUAKAEW, P., The Effect of Process Factors on the Mechanical Properties of Styrene-NR Elastomers Containing Natural Rubber-Graft-Polystyrene, **Kasetsart Journal, Natural Science**, volume 40 (Suppl.) 1 - 6, 2006.

NASIR, M. *et. al.*, **The effect of various compatibilizers on mechanical properties of polystyrene/polypropylene blend**, *Polymer Testing* 21 (2002) 163–170.

NASKAR, K.; KOKOT, D.; NOORDERMEER, J.W.M.; *Polym. Degras Stab* 2004, 85, 831.

NICOLINI, A.; **Desenvolvimento de Elastômeros Termoplásticos a partir de PP e EPDM**, dissertação de Mestrado em Química Industrial, Instituto de Química da UFRGS, Universidade Federal do Rio grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

NOSKER, T., THIRTHA, V., and LEHMAN, R.; Morphological effects on glass transition behavior in selected immiscible blends of amorphous and semicrystalline polymers, Submitted to **Polymer**, february 12, 2006.

OLIVEIRA, M. G.; SOARES, B. G.; **Uso de EVA Modificado com Grupos Mercaptana na Compatibilização de Misturas NBR/EPDM**, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 12, nº 4, p. 301-310, 2002.

PASSADOR, F. R. *et al.* - **Misturas PVC/NBR por processamento reativo** *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 17, nº 2, p. 80-84, 2007.

PAYNE. M. T.; RADER, C. P. **Thermoplastic Elastomers: a rising star**. In: CHEREMISINOFF, N.P. **Elastomer Technology Handbook**. Boca Raton: CRC Press, 1993, p. 557-595.

PRUT, E.; MEDINTSEVA, T.; DREVAL, V.; Mechanical and Rheological Behavior of Unvulcanized and Dynamically Vulcanized i-PP/EPDM Blends **Macromol. Symp.**,v. 233, p.78-85, 2006.

QIN C. YIN J.; HUANG, B., **Rubber Chemical and Technology**, 1989, 63, 77 – 91.

RADER, P. C; **Introduction**. In **Handbook of Thermoplastics Elastomers**, Benjamin, W. B. ed. Van Nostrand Reinhold Company, Second Edition, New York, 1988, cap1, p.3-10.

RADER, C. P., in WALKER, B.M.; RADER, C.P. **Handbook of Thermoplastic Elastomers**, 2nd Ed. Van Nostrand Reinhold, New York, 1988, chap. 7 p. 85, 86. *apud* Drobny, J. G. **Handbook of Thermoplastic Elastomers**. New York: Plastics Design Library, 2007. cap.2, p. 10.

RADER, C.P., in **Handbook of Thermoplastic Elastomers**, 2nd edition, chapter 4 (Walker, B.M., and Rader, C.P., Eds.), Van Nostrand Reinhold, New York, 1988. *apud* Drobny, 2007, p.9.

RADER, C.P. **Handbook of Thermoplastic Elastomers**, 2nd edition, chapter 4 (Walker, B. M., and Rader, C.P., Eds.), Van Nostrand Reinhold, New York, 1988, p. 110.

RADUSCH, H. J. In **Micro- and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems**; Harrats, C.; Thomas, S.; Groeninckx, G. (Edt); Taylor and Francis: Boca Raton, 2005, p 295.

REZENDE, C. G. F; **Desenvolvimento de uma Nova Metodologia para Preparação de Termoplástico Vulcanizado a Base de Borracha Nitrílica Carboxilada e Polimetacrilato de Metila (XNBR/PMMA)**; tese de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, Novembro de 2010.

SANCHEZ-ADSUAR, M.S.; PAPON, E.; VILLENAVE J. J.; 5 Influence of the Synthesis Conditions on the Properties of Thermoplastic Polyurethane Elastomers. **Journal of Applied Polymer Science**, 76, No.10, p.1590- 1595, 2000.

SCHOLLENBERGER, C.S., SCOTT, H., and MOORE, G.R., Paper at the Rubber Division Meeting, Sep 13, 1957; Rubber Chem. Technol. 35, p. 742 (1962). *apud* Drobny, J. G. **Handbook of Thermoplastic Elastomers**. New York: Plastics Design Library, 2007. cap.2, p. 9.

SCHOLLENBERGER, C.S., U.S. Patent 2,871,218, 1959 *apud* Drobny, J. G. **Handbook of Thermoplastic Elastomers**. New York: Plastics Design Library, 2007. cap.2, p. 10.

SCHRODER, C; VULIC, I.; BUNING, G. W.; Synthesis, Characterisation and Properties of Copolyethers Based on Polyethylene Naphthalate- co- ethylene 4-4` Biphenyldicarboxylate and Polytetramethylene. In POLYMER PREPRINTS; Boston March 1999. Volume 40. Number 1. p.623-4. 012. *apud* Kear, K.E. **Developments in Thermoplastic Elastomers**. Rapra Review Reports, 2003; V 14, Number 10, p.4.

SENGUPTA P, **Morphology of Olefinic Thermoplastic Elastomer Blends: A comparative study into the structure-property relationship of EPDM/PP/oil based TPVs and SEBS/PP/oil blends**, 2004 PhD thesis. Twenty University, Enschede, The Netherlands 2004.

SEMON, W.L., U.S. Patent 1,929,453, 1933; *apud* Drobny, J. G. **Handbook of Thermoplastic Elastomers**. New York: Plastics Design Library, 2007. cap.2, p. 9.

SNYDER, M.D., U.S. Patent 2,632,031, 1952 *apud* Drobny, J. G. **Handbook of Thermoplastic Elastomers**. New York: Plastics Design Library, 2007. cap.2, p. 9.

THOMAS S.; VARUGHESE K. T.; J. George Polymer, 2000, 1507-1517.

U.S. Patent 2,629,873 (1954, to DuPont); *apud* Drobny, J. G. **Handbook of Thermoplastic Elastomers**. New York: Plastics Design Library, 2007. cap.2, p. 9.

VAN DUIN, M.; Machado, A. V.; **Polym. Degrad. Stab**, 90, 340, 2005.

VAN DUIN, M.; **Macromol Symp** 233, 11, 2006.

ZHANG, X., ZHANG, Y., PENG, Z., SHANG, X., ZHANG, Y., **Dynamically vulcanized nitrile rubber/polyoxymethylene thermoplastic elastomer**, Journal of Applied Polymer Science, 77, 2641- 2645, 2000.

WALKER, B.M., AND RADER, C.P “**Handbook of Thermoplastic Elastomers**”, 2nd edition (Eds.), Van Nostrand Reinhold, New York, 1988, p. 131.

WOLFE Jr, J.R., IN LEGGE, N.R; HOLDEN, G; SCHROEDER, H.E. **Thermoplastic Elastomers: A Comprehensive Review**. (Legge, N.R., Holden, G., and Schroeder, H.E., Eds.) Munich: Hanser Publishers, 1987 cap. 6, p.117-131.

World Thermoplastic Elastomers, Report, November 2005, Freedonia Group, Cleveland, OH. *apud* Drobny, 2007.