

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

DISSERTAÇÃO

Preparação da mistura Poliestireno/Borracha Natural através da incorporação do látex de Borracha Natural durante a reação de polimerização em emulsão do estireno.

Jéssica Balthazar de Lima

2018



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

**PREPARAÇÃO DA MISTURA POLIESTIRENO/BORRACHA
NATURAL ATRAVÉS DA INCORPORAÇÃO DO LÁTEX DE
BORRACHA NATURAL DURANTE A REAÇÃO DE
POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO DO ESTIRENO**

JÉSSICA BALTHAZAR DE LIMA

Sob a Orientação do Professor

Paulo Jansen de Oliveira

e

Co-orientação do Professor

Carolina Guedes Fioravante Rezende

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

Seropédica, RJ
Janeiro de 2018

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

JÉSSICA BALTHAZAR DE LIMA

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

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 09 de janeiro de 2018

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

Danieli Martins do Carmo . D.Sc.; DEQ/UFRRJ

Márcia Gomes de Oliveira, D.Sc., INT

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

L732p Lima, Jéssica Balthazar , 23/02/1992-
Preparação da mistura Poliestireno/Borracha Natural
através da incorporação do látex de Borracha Natural
durante a reação de polimerização em emulsão do
estireno. / Jéssica Balthazar Lima. - 2018.
60 f.: il.

Orientador: Paulo Jasen de Oliveira .
Coorientadora: Carolina Guedes Fioravante Rezende.
Dissertação(Mestrado). -- Universidade Federal
Rural do Rio de Janeiro, Engenharia Química, 2018.

1. Incorporação in situ. 2. Polimerização em
emulsão. 3. Poliestireno. 4. Borracha natural. 5.
Agente compatibilizante. I. Oliveira , Paulo Jasen
de, 1975-, orient. II. Rezende, Carolina Guedes
Fioravante , 1986-, coorient. III Universidade
Federal Rural do Rio de Janeiro. Engenharia Química.
IV. Título.

**A Deus.
Aos meus pais e minhas irmãs**

AGRADECIMENTOS

Ao aceitar o desafio de iniciar o mestrado, estava certa de que a partir daquele momento, muitos desafios, conhecimentos e alegrias estavam por vir. Porém aceitei o desafio e mergulhei de cabeça a fim de buscar dar o melhor de mim e contribuir para o crescimento da pesquisa no país para isso foi extremamente necessário o suporte e a colaboração pessoas importantes na minha vida e grandes amigos, uns mais antigos e outros que ganhei nessa caminhada. O meu mais profundo agradecimento a todos.

Primeiramente a Deus, por sua infinita graça, ter me dado força e sabedoria para a conclusão deste trabalho;

A minha mãe, Sueli Balthazar de Lima e ao meu pai, Davi Rodrigues de Lima, por toda sabedoria, nos momentos mais conturbados, e orações. Por todo incentivo e apoio durante toda minha vida e todo período acadêmico. Sem vocês, com toda certeza, o caminho seria muito mais árduo e hoje, não seria o ser humano que sou;

As minhas irmãs, Renata Balthazar de Lima e Helen Balthazar de Lima, por todo companheirismo, suporte, carinho e conselhos;

Aos meus queridos familiares e amigos pela preocupação, oração e torcida;

Ao meu orientador e amigo, prof^o Dr^o Paulo Jansen de Oliveira por acreditar no meu potencial e me incentivar a alcançar voos mais altos;

A minha co-orientadora, prof^a Dr^a Carolina Guedes Fioravante Rezende pela sua valiosa contribuição nas discussões deste trabalho além do total apoio durante todo o desenvolvimento do mesmo;

Aos amigos da Rural e companheiros de laboratório por todo apoio, pelos momentos inesquecíveis que passamos juntos;

A prof^a Dr^a Danieli Martins do Carmo por todo suporte e ajuda durante o desenvolvimento desse trabalho;

A Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, a equipe do Laboratório de Escoamento de Fluidos (LEF) a qual me proporcionou a realização dos testes reológicos; ao técnico Maurício e a professora Rosane Nora do departamento de química pelo suporte e realização dos testes qualitativos;

Ao programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro pela oportunidade de realização deste trabalho, aos professores do Departamento de Engenharia Química que contribuíram para a minha formação.

Parte desse trabalho foi apresentada na seguinte reunião científica

IV Congresso Brasileiro de Reologia, Rio de Janeiro, RJ. “ Avaliação reológica da reação de preparação da mistura PS/NR”.LIMA, J.B.; ALMEIDA, A.; REZENDE, C.G.F.; OLIVEIRA, P.J. 2017.

RESUMO

LIMA, Jéssica Balthazar. **Preparação da mistura Poliestireno/Borracha Natural através da incorporação do látex de Borracha Natural durante a reação de polimerização em emulsão do estireno.** 2018, 57. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2018.

Esta dissertação teve como objetivo desenvolver uma nova metodologia para a preparação da mistura entre poliestireno e borracha Natural (PS/NR) visando evitar a presença de reticulação na borracha natural a fim de solucionar problemas, anteriormente, encontrados pelo grupo de pesquisa. A estratégia desse processo se baseou na polimerização em sistema emulsificado do monômero estireno e a incorporação da borracha natural durante o processo de polimerização, obtendo um material característico de um elastômero termoplástico (TPE). Nesse processo, foi utilizado o persulfato de potássio como iniciador de polimerização de modo a evitar reticulação ou grafitização do material. Na realização desse estudo foram preparadas misturas entre PS/NR contendo diferentes quantidades de borracha natural. Além disso, foram preparadas misturas mecânicas de PS/NR contendo a mistura sintetizada. As misturas de PS/NR sintetizadas foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e ressonância magnética nuclear de Próton (RMN ^1H). Os resultados indicaram a presença de ambos os polímeros na mistura. As análises reológicas das soluções contendo as misturas sintetizadas mostraram que os materiais possuem comportamento muito parecido com as misturas preparadas por misturador mecânico. O estudo do processamento da mistura mostrou que a adição de 5 wt% de PS/NR (sintetizada) reduz a energia de processamento, melhorando a processabilidade da mistura. A análise morfológica realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelou a presença de uma morfologia característica de uma mistura dispersa. As análises termogravimétricas das misturas mostraram que a adição de 5% wt da mistura sintetizada PS/NR melhora a resistência térmica do material a elevadas temperaturas.

Palavras-chaves: Poliestireno, Borracha natural, incorporação *In Situ*.

ABSTRACT

LIMA, Jéssica Balthazar. **Preparation of the Polystyrene/Natural Rubber mixture through the incorporation of Natural Rubber Latex during the styrene emulsion polymerization reaction.** 2018, 57p. Dissertation (Master in Chemical Engineering). Institute of Technology, Department of Chemical Engineering, University Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2018.

This dissertation aimed to develop a new methodology for the preparation of the blend between polystyrene and natural rubber (PS / NR) in order to avoid the presence of crosslinking in natural rubber in order to solve problems previously encountered by the research group. The strategy of this process was based on the polymerization in emulsified system of the styrene monomer and the incorporation of the natural rubber during the polymerization process, obtaining a material characteristic of a thermoplastic elastomer (TPE). In this process, the potassium persulphate was used as a polymerization initiator in order to avoid crosslinking or graphitization of the material. In this study, mixtures between PS / NR containing different amounts of natural rubber were prepared. In addition, mechanical blends of PS / NR containing the synthesized mixture were prepared. The synthesized PS / NR blends were characterized by infrared spectroscopy (FTIR) and Proton nuclear magnetic resonance (^1H NMR). The results indicated the presence of both polymers in the blend. The rheological analyzes of the solutions containing the synthesized mixtures showed that the materials have very similar behavior to the mixtures prepared by mechanical mixer. The study of the blending processing showed that the addition of 5 wt% PS / NR (synthesized) reduces the processing energy, improving processability of the blend. The morphological analysis performed by scanning electron microscopy (SEM) revealed the presence of a characteristic morphology of a dispersed mixture. The thermogravimetric analyzes of the blends showed that the addition of 5% wt of the PS / NR blend improves the thermal resistance of the material at elevated temperatures

Keywords: Polystyrene, Natural rubber, In situ incorporation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Microscopia óptica da mistura PS/NR preparada por solvente: a) CHCl ₃ b) CCl ₄ c) C ₆ H ₆ (x680); onde (1) PS/NR (30/70); (2) PS/NR (50/50) (3) PS/NR (70/30) (ASALETHA <i>et al.</i> , 1999).....	5
Figura 2: Mev dos filme NR/PS (70/30) compatibilizados com a mistura NR/PS (80/20) obtida por polimerização em emulsão: (a) 0 phr; (b) 5 phr; (c) 15 phr; (d) 25 phr (CHUAYJULJIT <i>et.al.</i> , 2004.)	6
Figura 3: Propriedades do TPV produzido em misturador interno e extrusora de dupla rosca (a) teor de gel do TPV; (b) módulo elástico (SENGUPTA, 2004)	7
Figura 4:MEV da mistura NBR/PS obtida via mistura mecânica (50% de OS) contendo (a) 0% SAN (b) 2 % de SAN (c) 5% de SAN (d) 10% de SAN. (Mag: 800 X) (MATHEW and THOMAS (2003)	8
Figura 5: Variação da resistência ao rasgamenti com a porcentagem em peso de NR (ASALETHA <i>et al.</i> , 1999).....	8
Figura 6: Curvas de torque em função do tempo (a) blendas binárias (b) blendas ternárias com diferentes granulometrias, respectivamente (LUNA <i>et.al.</i> , 2017).....	9
Figura 7: Efeito da densidade de ligação cruzadas sobre a tensão na ruptura e alongamento permanente à tração (CORAN, 1988)	10
Figura 8: MEV das blendas (a) 60:40 EVA – NR; (b) 50:50 EVA – NR; (c) 40:60 EVA – NR (d) 30:70 EVA – NR (KOSHY <i>et. al.</i> , 1993).....	10
Figura 9: Módulo elástico vs fração volumétrica do elastômero para sistemas não vulcanizados e vulcanizados dinamicamente com concentração de enxofre, 1phr (PRUT <i>et al.</i> , (2006)	11
Figura 10: Módulo elástico vs concentração de enxofre na cura do elastômero com fração volumétrica: (1) 0,25; (2) 0,45; (3) 0,60; (4) 0,75 (PRUT <i>et al.</i> , (2006)	11
Figura 11: FTIR da mistura XNBR/PMMA e PMMA puro (REZENDE,2010).....	13
Figura 12: Microscopia eletrônica de varredura (a) borracha XNBR (b) XNBR/PMMA com 1 h de reação (REZENDE, 2010).....	13
Figura 13: Análise termogravimétrica das amostras obtidas com diferentes tempos de reação do homopolímero PMMA e da borracha XNBR (REZENDE, 2010).....	14
Figura 14: FTIR da mistura NBR/PS e PS (CAETANO, 2012)	15
Figura 15: Morfologia da mistura NBR/PS produzida pela polimerização dentro do látex da NBR (a) 0,448g de emulsificante LSS e 450 rpm de agitação (b) 0,896g de emulsificante LSS e 620 rpm de agitação (CAETANO, 2012)	15
Figura 16: Curva de tensão e deformação dos compósitos variando a concentração de 1-octeno (a) 0 mol/L (b) 0,064 mol/L e (c) 0,32 mol/L (WANG <i>et. al.</i> , 2017).....	16
Figura 17: Estrutura do monômero e do poliestireno (LIMA, 1996)	17
Figura 18: Propriedades físico-químicas do monômero estireno (SOUZA, 2011)	17

Figura 19: (a) Estrutura molecular do monômero isopreno (b) configuração cis do 1,4-poliisopreno (c) configuração trans do 1,4-poliisopreno (TSUJIMOTO, 2014)	18
Figura 20: Esquema proposto para a incorporação <i>in situ</i> da borracha natural na polimerização do monômero estireno para a produção da mistura PS/NR	20
Figura 21: Misturas PS/NR obtidas <i>in situ</i> (a) A ₁ (b) A ₂ (c) A ₃ (d) A ₄ (e) A ₅	25
Figura 22: Misturas obtidas no misturador HAAKE (a) 90/5/5 (PS/NR/A ₄) (b) 90/10 (PS/NR) ..	26
Figura 23: Processamento mecânico das misturas	27
Figura 24: Estudo da variação da energia no processamento das misturas	27
Figura 25: Estudo da variação da temperatura no processo das misturas	28
Figura 26: Teste de solubilidade (a) A ₁ (b) A ₅	29
Figura 27: Espectro FTIR das misturas <i>in situ</i> PS/NR e dos componentes puros	29
Figura 28: Espectros de RMN ¹ H das misturas obtidas <i>in situ</i>	31
Figura 29: Espectro FTIR do poliisopreno (CHIANTORE, 1995)	31
Figura 30: Microscopia eletrônica de varredura das misturas obtidas <i>in situ</i> (a) A ₁ (b) A ₂ (c) A ₄ (d) A ₅	33
Figura 31: Curva de fluxo das amostras obtidas <i>in situ</i> em função da taxa de cisalhamento e da concentração de borracha natural nas misturas	34
Figura 32: Curva de viscosidade das misturas em função da taxa de cisalhamento e da concentração de borracha natural nas misturas	34
Figura 33: Curva de fluxo das amostras processadas no HAAKE e da mistura obtida <i>in situ</i> (A ₄) em função da taxa de cisalhamento	35
Figura 34: Curva de viscosidade das amostras processadas no HAAKE e da mistura obtida <i>in situ</i> (A ₄) em função da taxa de cisalhamento	36
Figura 35: Análise termogravimétrica das misturas processadas no HAAKE, dos componentes puros comerciais e da mistura obtida <i>in situ</i>	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Quantidade de látex adicionado durante as reações para formação <i>in situ</i> das misturas PS/NR.....	.22
Tabela 2: Quantidade obtida no final das misturas no final da reação de polimerização.....	.26
Tabela 3: Valores de referência encontrados na literatura para o 1,4-cis-poli-isopreno (SILVERSTAIN, 2006).....	30
Tabela 4: Valores de referência encontrados na literatura para o poliestireno (SILVERSTAIN, 2006).....	30
Tabela 5: Valores de referência dos prótons característicos do poliestireno e da borracha natural (SILVERSTAIN, 2006).....	32
Tabela 6: Perda de massa das misturas obtidas <i>in situ</i>	36

LISTA DE ABREVIACOES, SIGLAS OU SÍMBOLOS

CMC	Concentração micelar crítica
EPDM	Borracha de etileno-propileno-dieno
FTIR	Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier
HIPS	Poliestireno de alto impacto
IPN	Polímero Interpenetrante
LSS	Lauril Sulfato de Sódio
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NR	Borracha Natural
PS	Poliestireno
PP	Polipropileno
SBS	Copolímero em bloco de poli estireno-co-butadieno-co-estireno
Tf	Temperatura de fusão
Tg	Temperatura de Transição Vítrea
TPE	Termoplástico Elastomrico
TPV	Termoplástico Elastomrico vulcanizado

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Mistura entre termoplásticos e elastômeros.....	3
2.2.Preparação por evaporação de solvente - <i>Casting</i>	4
2.3 Mistura mecânica.....	6
2.4 Reticulação da fase elastomérica.....	9
2.5 Polimerização em emulsão	11
2.6 Incorporação <i>in situ</i>	12
2.7. Poliestireno	16
2.8.Borracha natural	18
3 OBJETIVOS.....	19
4.HIPÓTESE CIENTÍFICA	20
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
5.1. Materiais	21
5.2. Equipamentos utilizados.....	21
5.3. Metodologia.....	22
5.3.1 Preparação das amostras.....	22
a. Preparação das misturas PS/NR.....	22
b. Preparação das mistura PS/NR no misturador HAAKE.....	23
5.3.2 Caracterização das misturas <i>in situ</i>	23
a. Teste de solubilidade	23
b. FTIR	24
c. RMN ¹ H.....	24
d. MEV	24
5.3.3 Ensaio reológico	24
5.3.4 Análise termogravimétrica (TGA).....	24
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
6.1. Preparação da mistura PS/NR.....	25
6.2. Estudo da processabilidade da mistura PS/NR em misturador HAAKE.....	26
6.3. Caracterização da mistura <i>in situ</i>	28
a. Teste de solubilidade	28
b. FTIR	29
c. RMN ¹ H.....	30
d. MEV	32
6.4 Ensaio reológico	33
6.5. Análise Termogravimétrica (TGA)	36
7 CONCLUSÃO.....	38
8. PROPOSTA PARA ESTUDOS FUTUROS.....	39
9 REFERÊNCIAS	40

1. INTRODUÇÃO

O aumento da demanda de bens de consumo e de novos produtos pela sociedade vem exigindo novos investimentos e pesquisas na busca por novas tecnologias e produtos com propriedades cada vez mais diversificadas, seja nas áreas automobilística, aeronáutica e náutica, equipamentos eletrônicos, biotecnológicas, farmacêuticas e médica. A fim de atender essa demanda surgiram as misturas poliméricas envolvendo termoplástico e elastômero de forma a contornar problemas diversos como a síntese de novos monômeros para obtenção de novos materiais poliméricos. Esses produtos além de toda funcionalidade e aplicabilidade destacam-se devido a seu baixo custo, quando se comparado a alguns outros materiais, como metais e cerâmicas, processabilidade e síntese de novos monômeros.

As propriedades finais das misturas poliméricas dependem não somente dos tipos de materiais envolvidos como também do tipo de preparação e das condições de processamento como temperatura e cisalhamento. Essas misturas podem ser preparadas tradicionalmente por misturadores mecânicos como de cilindro, internos e extrusoras, por solução e por reticulados poliméricos interpenetrantes (IPN).

Em conjunto à uma sucessão de vantagens alguns desafios surgiram junto com essas misturas dos quais se destaca a incompatibilidade de alguns materiais decorrente da baixa adesão interfacial entre o termoplásticos e o elastômero envolvido na mistura produzindo um produto final com propriedades mecânicas, físicas e químicas nada favorável para aplicação tecnológica (MARK, 2005). A baixa adesão interfacial acarreta uma significativa separação de fases entre os componentes da mistura, resultando na falta de sinergismo das propriedades desejadas (REZENDE, 2010). Na tentativa de melhorar a interação entre elastômeros e termoplásticos algumas mudanças na metodologia, na técnica e no processamento foram propostas dentre as quais podem ser citadas: o estudo dos componentes utilizados e da ordem de adição, estudos da proporção estequiométrica entre as fases, uso de agentes compatibilizantes, alteração na velocidade e temperatura. (LOPEZ-MANCHADO, 2001)

Trabalhos na literatura relacionam o efeito das variáveis: pressão, temperatura e cisalhamento, na preparação dos termoplásticos elastoméricos. Estudos mostraram que a utilização de altas temperaturas e cisalhamento pode acarretar uma prematura degradação da estrutura molecular dos polímeros, principalmente quando os componentes possuem temperatura de processamento significativamente distintas. Para contornar esse problema, vem sendo estudado a inserção de agentes antioxidantes na mistura. Além disso, as misturas poliméricas caracterizam-se, em sua grande maioria, por apresentarem alta tensão interfacial resultando na incompatibilidade entre as fases. A fim minimizar esses efeitos agentes compatibilizantes são adicionados à mistura para que a interação entre as fases seja melhorada, estabilizando o sistema, melhorando o processamento e as propriedades finais do material. (SIRQUEIRA, 2000; SCHADLER, 2004; NASKAR, 2004).

Nesse contexto, novos processos de preparação de misturas poliméricas que possam suprir as limitações apresentadas pelos métodos convencionais e que ao mesmo tempo possam melhorar a interação, a adesão ou a dispersão entre as fases, tem sido buscado para que a demanda atual possa ser suprida.

O grupo de polímeros da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro apresentou uma metodologia alternativa para preparação da mistura entre a borracha nitrílica carboxilada e poli(metacrilato de metila) (XNBR/PMMA), via polimerização *in situ*, em 2010. Rezende e colaboradores mostraram que, nesse processo, a estratégia de melhorar a interação e a dispersão entre as fases foi realizada através produção do poli(metacrilato de metila) dentro das partículas de borracha nitrílica carboxilada, previamente reticulada. Em 2012 o grupo continuou a explorar a polimerização *in situ* para preparação da mistura NBR/PS. Caetano e

colaboradores mostraram ser possível a preparação dessa mistura NBR/PS. Entretanto, as misturas finais obtidas pelo grupo apresentaram a fase elastomérica com presença de reticulações o que dificulta a processabilidade do material.

Diante do cenário exposto e tomando como base os trabalhos anteriores realizados por este grupo de pesquisa, o qual relataram problemas de processabilidade das misturas, esta dissertação propõe-se a desenvolver uma nova metodologia para a incorporação do elastômero durante a obtenção do termoplástico, via polimerização em emulsão, com o intuito de melhorar as propriedades e evitar a presença de reticulações na mistura PS/NR a fim de utiliza-la para melhorar o processamento mecânico da mistura PS/NR. Para tal, esse trabalho se propôs a desenvolver uma nova metodologia utilizando a técnica de polimerização em emulsão do monômero estireno incorporando durante a polimerização a borracha natural para a obtenção da mistura e a utilização desse material como melhorador de processamento mecânico.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

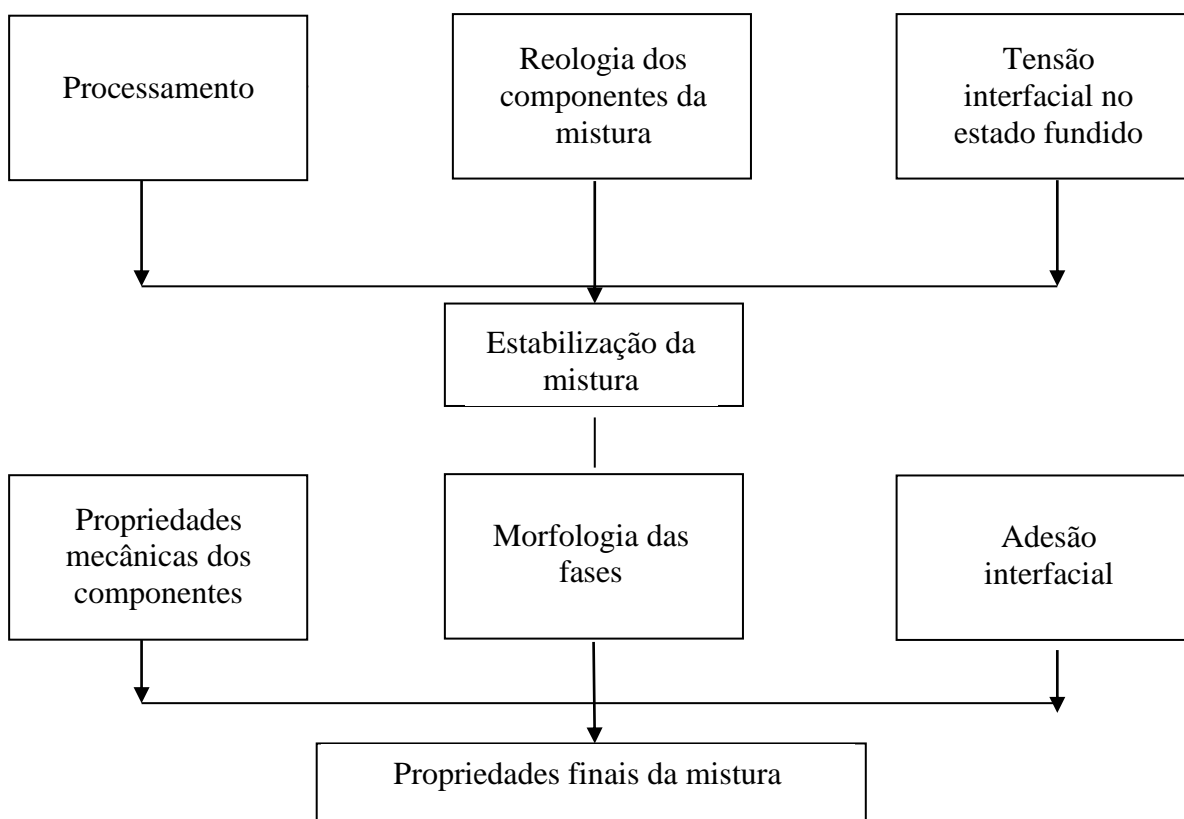
2.1. Misturas entre Termoplásticos e Elastômeros

A estratégia de se produzir novos produtos industriais utilizando misturas envolvendo termoplásticos e elastômeros tem sido objeto de pesquisa em vários centros de pesquisas e indústrias no mundo. As vantagens se estendem deste a possibilidade de se combinar em um único produto duas ou mais propriedades físico-mecânicas, bem como a possibilidade de utilizar equipamentos convencionais já usados nos processamentos de polímeros (REZENDE, 2010).

Entretanto, é conhecido da literatura que nem todo par polimérico resulta em uma mistura final com propriedades físico-mecânicas desejadas para uma ou mais determinada aplicação tecnológica; essa limitação tem sido atribuída a diversos fatores dentre dos quais são destacados a incompatibilidade entre os pares poliméricos, a elevada tensão interfacial, a razão de viscosidade e os métodos de preparação. Tais limitações acarretam na separação de fase do material e na falta de sinergismo das propriedades (MARK, 2005).

As propriedades finais da mistura é resultado de uma mistura de fatores os quais podem ser destacados: morfologia, tamanho, forma e distribuição dos componentes da mistura além das condições de processamento. O diagrama abaixo destaca os fatores físico-químicos que influenciam as propriedades finais das misturas durante a sua manufatura (ABREU, 2004).

Diagrama 1: Fatores físico-químicos que influenciam as propriedades finais das misturas.



Fonte: ABREU, 2004

Tradicionalmente, misturas poliméricas podem ser preparadas por: Evaporação de solvente “*casting*”, misturadores mecânicos, polimerização em emulsão e mais recentemente polimerização ou incorporação *in situ*. Os processos e estratégias escolhidas para preparação de misturas poliméricas são responsáveis pela forma na qual as cadeias poliméricas estarão intimamente associadas ou ligadas entre si, produzindo diferentes tipos e níveis interação que podem ser identificadas através da análise da morfologia desses materiais e de suas propriedades físico-mecânicas (COSTA, 2009).

Considerando que essa dissertação teve como propósito investigar um novo método para preparação de mistura envolvendo um termoplástico e um elastômero, buscando incorporar a borracha natural durante a polimerização em emulsão do poliestireno e a utilização desse material no processamento de misturas obtidas no HAAKE, trabalhos voltados aos métodos consagrados na literatura para preparação de misturas poliméricas serão destacados.

2.2. Preparação por evaporação de solvente - “*casting*”

Bastante conhecida na literatura, esse método tem como principal ponto para preparação das misturas a escolha de um solvente compatível para os polímeros. A literatura mostra que as qualidades dos filmes obtidos dependem diretamente dos parâmetros como temperatura, taxa de aquecimento, concentração da solução e do tipo de solvente utilizado (BIANCHI,2002).

Asaletha e colaboradores (1999) a fim de verificar a influência de diferentes tipos de solventes e da concentração de borracha prepararam misturas de PS/NR utilizando como solvente benzeno, clorofórmio e tetracloreto de carbono. Os autores verificaram que os domínios dispersos aumentam em todos os sistemas de solventes a medida que a quantidade de borracha natural aumenta até o momento em que ocorre a inversão de fase e o poliestireno passa a ser a fase dispersa. Asaletha verificou também que as amostras preparadas com clorofórmio possuem melhor dispersão e as preparadas com benzeno menor dispersão, conforme observado na Figura 1. As propriedades mecânicas também foram influenciadas pelos diferentes solventes, a resistência a tração e ao rasgamento das amostras preparadas com tetracloreto de carbono e benzeno são inferiores as das amostras preparadas com clorofórmio. Esses resultados foram atribuídas à diferentes níveis de interação polímero-solvente.

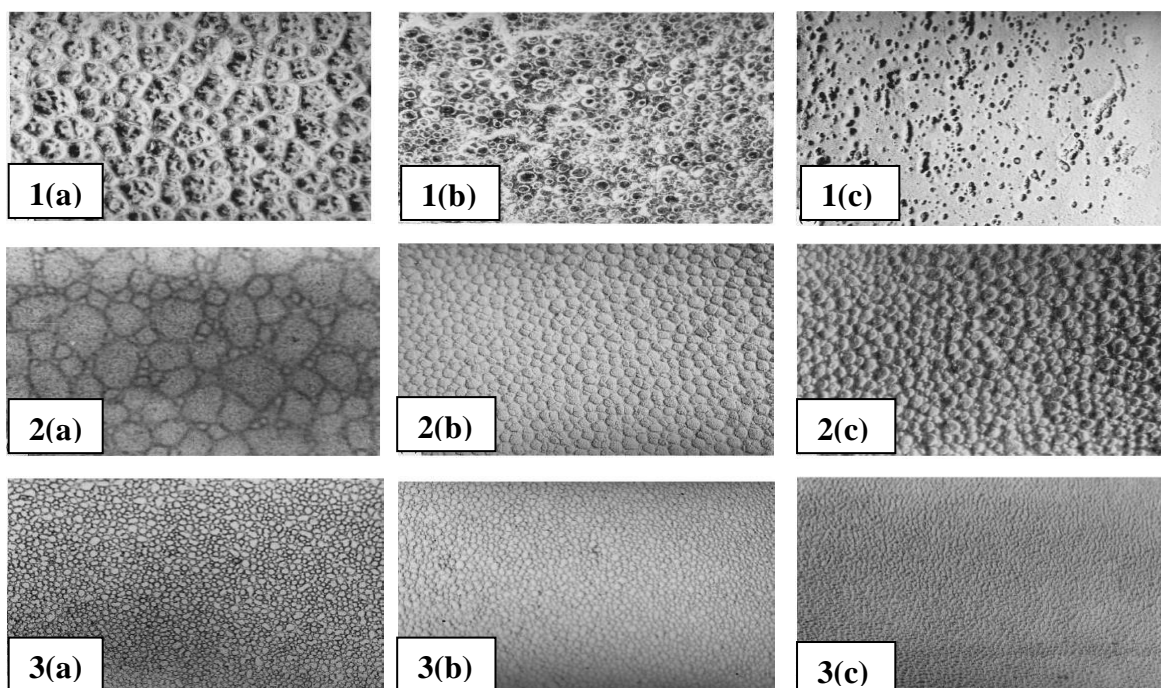


Figura 1: Microscopia óptica da mistura PS/NR preparada por solvente: a) CHCl_3 b) CCl_4 c) C_6H_6 (x 680); onde: (1) PS/NR (30/70); (2) PS/NR (50/50); (3) PS/NR (70/30) Fonte Adaptada: ASALETHA *et al.*, 1999.

Chuayjuljit e colaboradores (2004) obtiveram via polimerização em emulsão misturas de NR/PS nas seguintes proporções molares: 90/10, 80/20 e 70/30. Essas misturas foram utilizadas na preparação de filmes de NR/PS via *casting* utilizando o tolueno como solvente. Os filmes de NR/PS foram preparados por *casting* na proporção de 70/30, 60/40 e 50/50 e adicionado 0,5, 10, 15, 20, 25 e 30 phr da mistura obtida via polimerização em emulsão. A formação da mistura NR/PS via polimerização em emulsão foi confirmada por FTIR e DSC. Os filmes sem o compatibilizador (blenda obtida via polimerização em emulsão) apresentaram tamanho de domínios da fase dispersa maior do que os filmes com o compatibilizador, conforme a Figura 2. Segundo os autores os resultados morfológicos corroboraram com os observados nas análises mecânicas e térmicas.

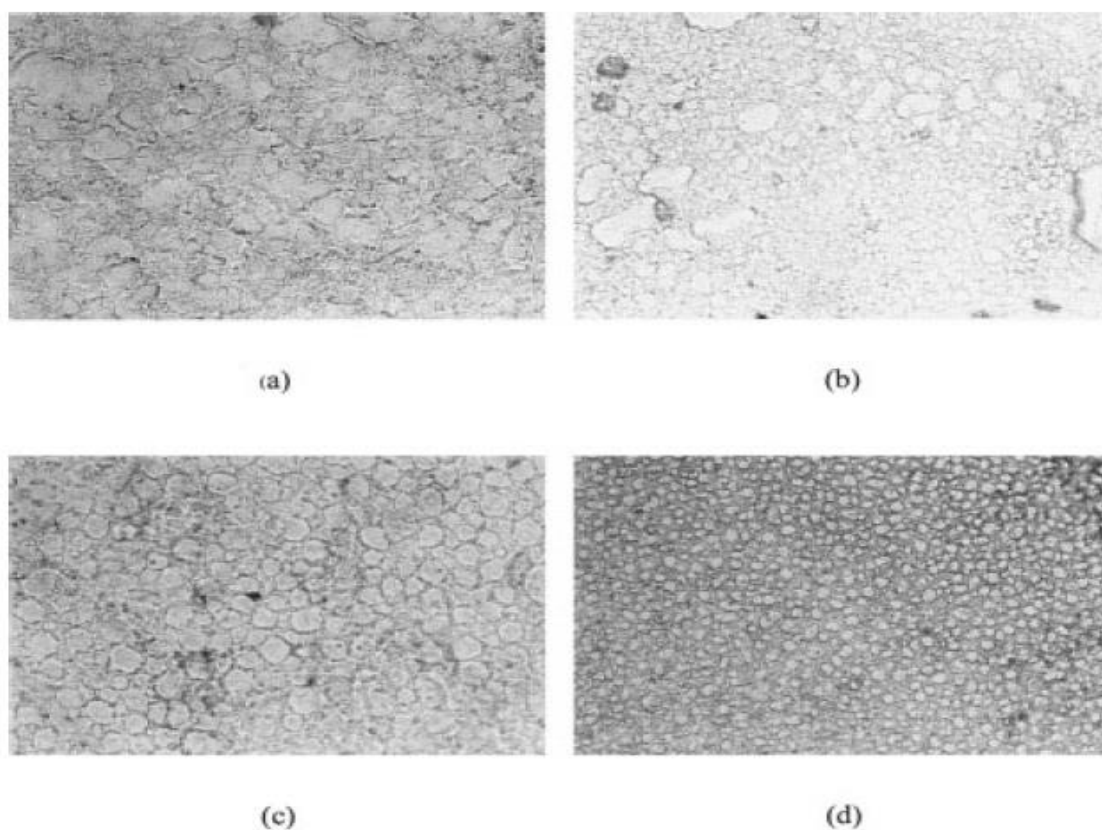


Figura 2: MEV dos filmes de NR/PS (70/30) compatibilizados com a mistura obtida por polimerização em emulsão NR/PS (80/20) (a) 0 phr; (b) 5 phr; (c) 15 phr e (d) 25 phr.

Fonte: CHUAYJULJIT *et al.*, 2004.

Lopes (2016) produziu filmes de poli (3-hidroxi-butirato) (PHB) pela técnica de *casting* utilizando como solvente o clorofórmio. O autor preparou quatro filmes distintos com diferentes composições de polietileno glicol (PEG) e alginato de sódio esterificado (Alg-e) e observou que o filme de PHB puro apresenta uma superfície mais lisa quando comparada as dos filmes que possuem aditivos. A medida que são adicionados aditivos os filmes apresentam uma textura rugosa que se torna mais evidente e aberta.

O método de *casting* apesar de ser vantajoso por apresentar misturas com boas características mecânicas apresenta algumas desvantagens, como a dificuldade de incorporação de materiais de naturezas muito distintas, baixo rendimento, a utilização de solventes que comumente exigem maiores cuidados devido a toxicidade e inflamabilidade além da dificuldade de purificação do material (READDY *et al.*, 2013).

2.3. Misturas mecânicas

As misturas processadas mecanicamente são as mais utilizadas em escala industrial, pois nesse método de preparação é mais facilmente aplicável a produção em larga escala, porém agregada a essa vantagem os materiais podem sofrer quebras prematuras de sua estrutura macromolecular devido ao alto cisalhamento e altas temperaturas, normalmente requeridas no processo. Com isso, é encontrado na literatura trabalhos que estudam como esses fatores podem influenciar nas misturas de modo a evitar a degradação do material.

Ha (1989) avaliou o efeito da intensidade da taxa de cisalhamento na morfologia das misturas ternárias EPDM/PP/HDPE durante seu processamento no misturador mecânico. O autor relata que quando a velocidade de mistura aumenta os domínios da fase dispersa de HPDE diminuem, e mudanças nas propriedades mecânicas são observadas.

A influência das condições de processamento nas propriedades das misturas de polipropileno isotático / polietileno de alta densidade foi estudada por La Mantia e colaboradores (1985). Foram realizadas misturas em duas temperaturas diferentes e variando o rotor de 25 a 200 rpm. Os resultados mostraram que EM alta temperatura e velocidade de mistura, todas as amostras foram degradadas além das amostras ricas em polipropileno sofreram degradação em baixas temperaturas também. A viscosidade das misturas sofreu um decréscimo exceto nas misturas ricas de polietileno de alta densidade sugerindo uma ligeira reticulação.

Tochaček e colaboradores (2008) avaliaram o efeito do processamento por meio de extrusões múltiplas sobre a estrutura molecular do copolímero de impacto de polipropileno (ICPP) para isso os autores compararam com o homopolímero de polipropileno (PP). As múltiplas extrusões provocaram uma diminuição da massa molecular do polímero resultando na redução da estabilidade termooxidativa. A resistência ao impacto do material foi influenciada com o aumento do número de extrusões, os valores da análise foram reduzindo significativamente sugerindo que a perda de massa do material influencia nas propriedades termomecânica dos materiais.

A fim de avaliar a influência do modo de processamento, Sengupta (2004) preparou na extrusora de dupla rosca e no misturador interno diferentes misturas EPDM/PP variando a composição de Polipropileno. O teor de gel das misturas obtidas por extrusão foi maior do que das misturas obtidas por misturador interno, sugerindo que o grau de reticulação da fase elastomérica na obtida por extrusão foi maior. A quantidade de reticulação afeta na processabilidade do material. Em decorrência desse resultado, foi observado, para os materiais processados na extrusora, um aumento no módulo de elasticidade e na resistência à tração, conforme observado na Figura 3.

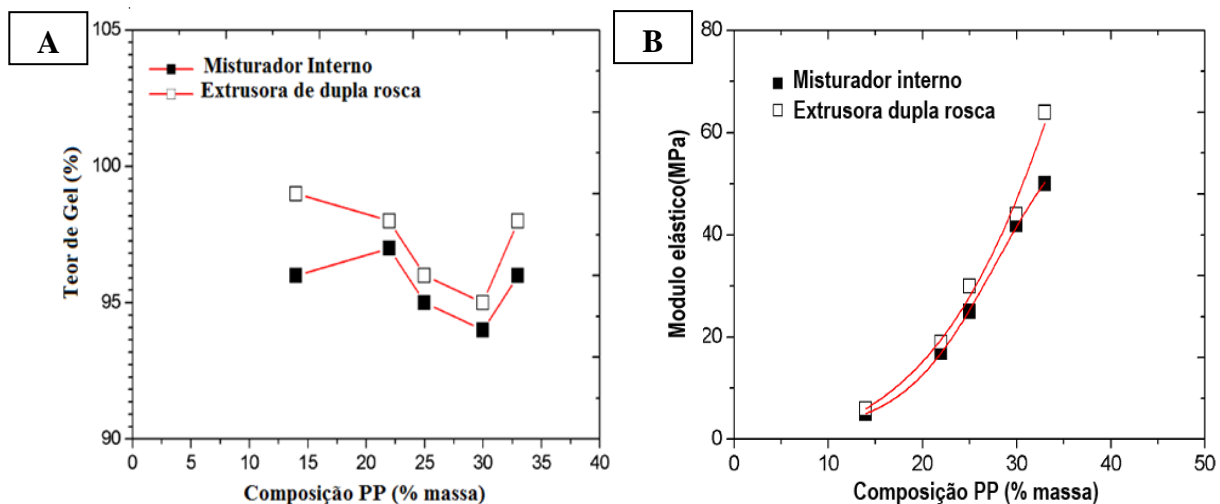


Figura 3: Propriedades do TPV produzido em misturador interno e extrusora de dupla rosca (a) Teor de gel do TPV (b) módulo elástico

Fonte: SENGUPTA, 2004.

A fim de comparar os métodos de preparação por *casting* e mecânico, Mathew e Thomas (2003) investigaram a influência do copolímero estireno-acrilonitrila (SAN) na mistura NBR/PS. De acordo com os autores, a adição do agente compatibilizante melhora as propriedades mecânicas dos materiais preparados com o uso de solvente (*casting*) como os

preparados por mistura mecânica (*melt-mixed blends*), conforme observado na Figura 4 onde a adição do agente compatibilizante melhora a homogeneidade das fases. Nessas misturas os orifícios presentes representam o poliestireno que foi extraído com ciclo-hexano para a melhor visualização.

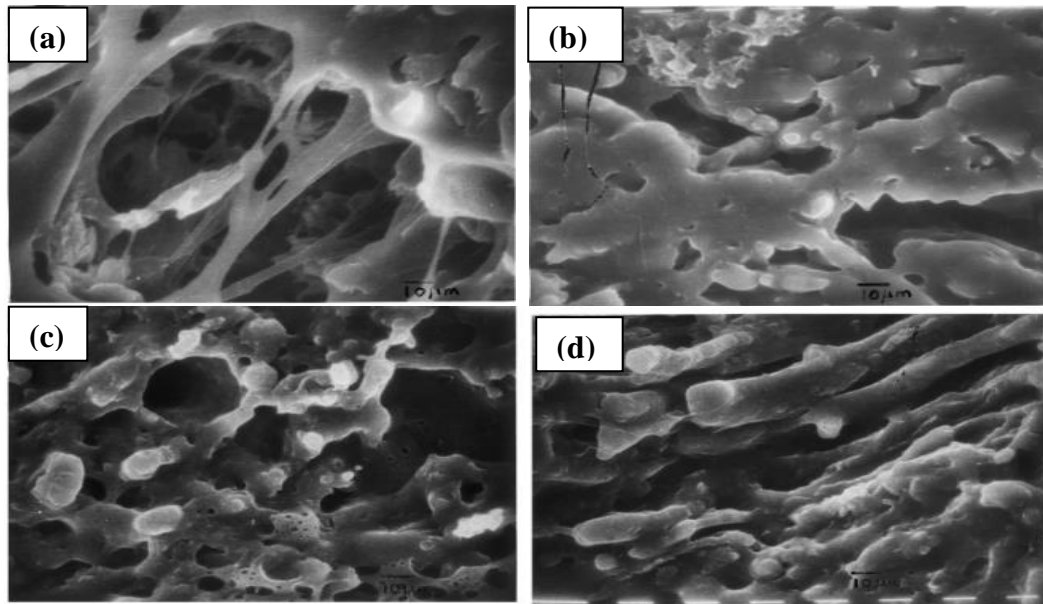


Figura 4: MEV da mistura NBR/PS obtidas via mistura mecânica (50% de PS) contendo (a) 0% SAN e (b) 2% de SAN (c) 5% de SAN (d) 10% de SAN. (Mag: 800X)

Fonte: MATHEW *et al.*, 2003.

Ainda comparando o método mecânico e o de *casting*, Asaletha *et al.* (1999) verificou que o método utilizando solvente forneceu, em geral, as melhores propriedades mecânicas de resistência ao rasgamento quando se comparado ao mecânico, Figura 5. Os autores atribuem essa melhora a uma possível degradação dos componentes da mistura quando submetidos às altas temperaturas e cisalhamento.

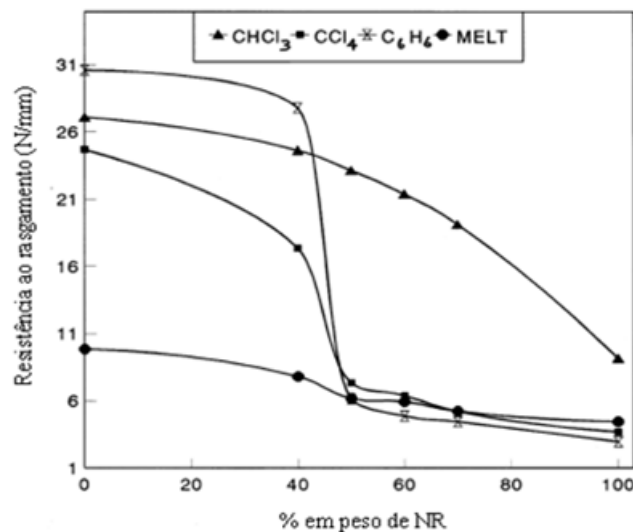


Figura 5: Variação da resistência ao rasgamento com a porcentagem em peso de NR. Fonte adaptada: ASALETHA *et al.*, 1999.

Luna *et.al.*(2017) utilizando o método de preparação mecânica, prepararam misturas na câmara interna de mistura RHEOMIX 600, a fim de avaliar o efeito do copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS) no desenvolvimento de blendas de poliestireno/resíduo de borracha da indústria de calçado(SBR), com diferentes granulometrias,para obter um material com propriedades superiores ao poliestireno. Foram preparadas blendas binárias (PS/SBR) e ternárias (PS/SBR/SBS). As blendas ternárias com SBR de menor granulometria apresentaram torque maior quando comparadas com as blendas binárias, Figura 6. A viscosidade do poliestireno puro é menor do que das blendas binárias e ternárias, pois apresenta menor torque e em consequência menor consumo de energia no processamento.

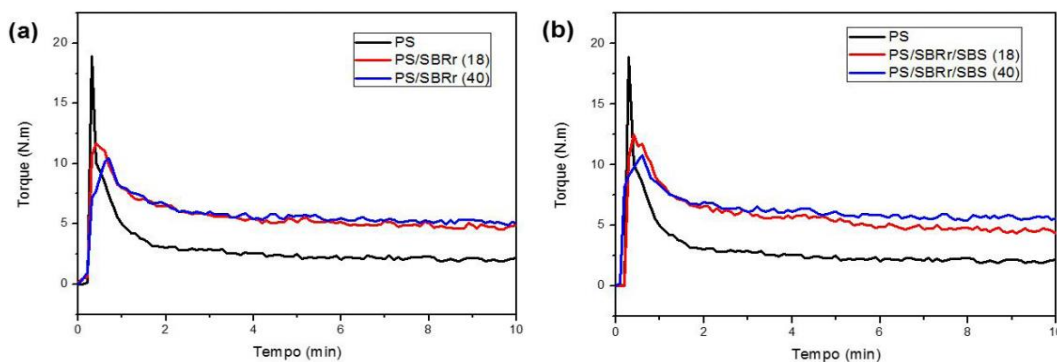


Figura 6: Curvas de torque em função do tempo (a) blendas binárias (b) blendas ternárias com diferentes granulometrias, respectivamente.

Fonte: LUNA *et.al.*, 2017.

2.4. Reticulação da fase elastomérica.

O processo de reticulação da fase elastomérica é definido como sendo a conversão da macromolécula da borracha em um retículo tridimensional através da formação de ligações cruzadas promovidas por um agente reticulante, como por exemplo: enxofre e peróxidos de benzoíla (BPO). Com a formação dessas ligações cruzadas a estrutura formada melhora a resistência a tração e reduz a sensibilidade aos fatores inteperes como: calor, frio e solventes (SANTOS, 2014). Os materiais que possuem reticulações são dificilmente processáveis dificultando sua reciclagem e aplicabilidade como agentes compatibilizantes.

A utilização de diversos agentes reticulantes é conhecida na literatura, o mais utilizado é o enxofre devido a sua eficiência de formação de ligações cruzadas dentro de um pequeno intervalo de tempo. Os peróxidos também são bastantes conhecidos, apresentam as seguintes vantagens: rápida reticulação a altas temperaturas com possibilidade de não reversão, bom balanço entre propriedades de processo e densidade de reticulação e boa estabilidade a altas temperaturas (LINDE, 2005; RAJAN *et. al.*, 2012).

Coran (1978) apresenta como as propriedades da mistura EPDM/PP variam de acordo com o grau de reticulação da fase elastomérica, Figura 7. Nesse trabalho foi observada que com o aumento do grau de reticulação há uma diminuição considerável da deformação permanente do material. O autor 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.

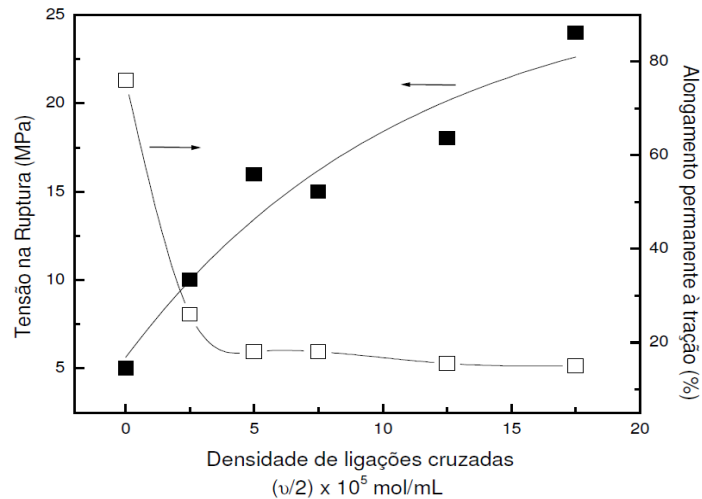


Figura 7: Efeito da densidade de ligações cruzadas sobre a tensão na ruptura e alongamento permanente à tração

Fonte: CORAN, 1978 apud REZENDE, 2010, p.8.

Koshy e colaboradores (1993) prepararam diferentes blendas EVA-NR variando a porcentagem em massa de EVA a fim de estudar a influencia da concentração do termoplástico na morfologia das blendas. A Figura 8 apresenta as micrografias obtidas pelo autor, os vazios são referentes a fase elastomérica a qual foi extraída com benzeno para melhor avaliação. O autor verificou que nas blendas 40:60 e 50:50 EVA-NR ambas as fases são contínuas e na blenda 60:40 EVA-NR a fase elastomérica encontra-se dispersa na fase contínua (EVA) e quando a porcentagem de EVA é inferior a 40% há inversão de fase. O autor realizou outro estudo para observar a influencia da reticulação na fase elastomérica, utilizando enxofre, peróxido e um sistema de cura. Koshy observou que as blendas reticuladas apresentaram maiores valores de Tg da NR quando comparadas com as não reticuladas, indicando que as blendas reticuladas apresentam melhor compatibilização frente as não reticuladas.

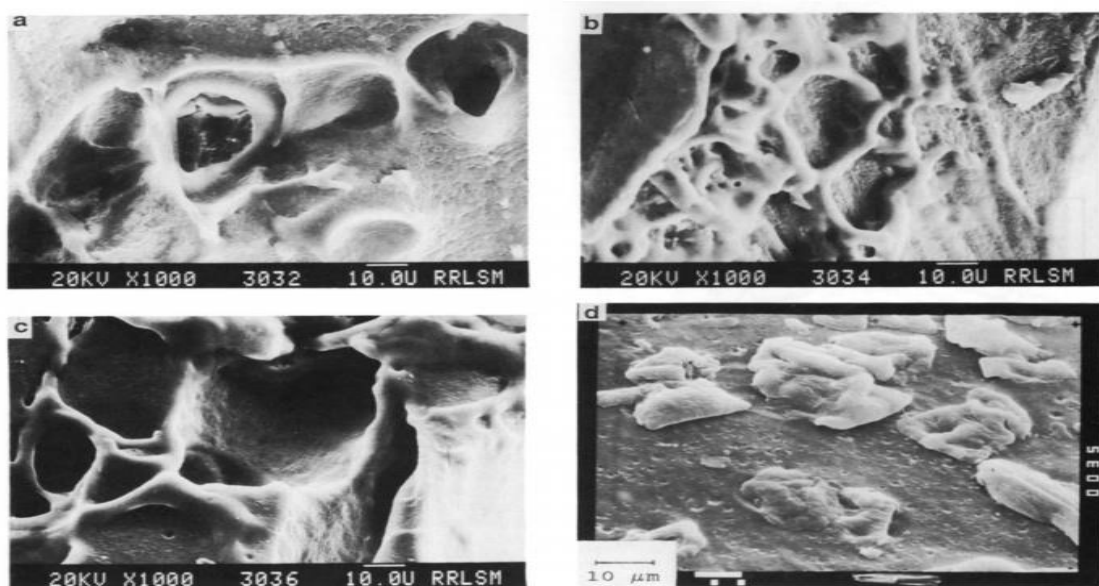


Figura 8: MEV das blendas (a) 60:40 EVA-NR; (b) 50:50 EVA-NR; (c) 40:60 EVA-NR e (d) 30:70 EVA-NR.

Fonte: KOSHY *et.al.*, 1992

Prut e colaboradores (2006) estudaram o comportamento mecânico e reológico da mistura PP/EPDM não vulcanizadas e vulcanizadas dinamicamente. Neste caso, a mistura foi preparada utilizando um misturador interno do tipo Brabender. A vulcanização dinâmica foi realizada usando enxofre como agente reticulante. Segundo os autores, a vulcanização dinâmica da mistura PP/EPDM mudou o comportamento reológico e mecânico da mistura quando comparado com a mistura não vulcanizada. Os domínios elastoméricos não vulcanizados são expostos a 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 9. Uma estrutura de rede tridimensional é formada pelas ligações cruzadas que, dependendo de sua densidade também afeta, 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 10.

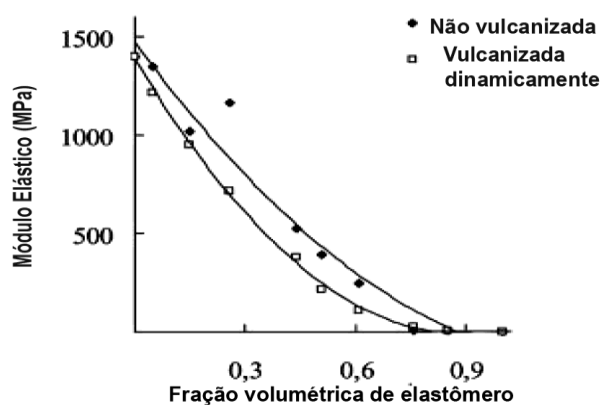


Figura 9: Módulo Elástico vs. fração volumétrica de elastômero para sistema: não vulcanizado (♦) e vulcanizado dinamicamente (□) com concentração de enxofre 1 phr. Fonte: PRUT *et al.*, 2006

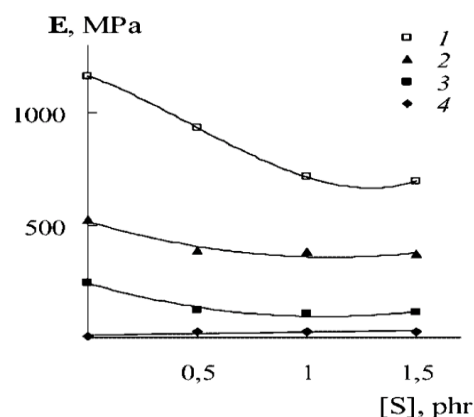


Figura 10: Módulo Elástico vs concentração de enxofre na cura do elastômero com fração volumétrica: (1) 0,25 , (2) 0,45, (3) 0,60 e (4) 0,75. Fonte: PRUT *et al.*, 2006

2.5. Polimerização em emulsão

A técnica de polimerização em emulsão é empregada comumente, em âmbito industrial na produção de resinas, tintas e adesivos de metacrilatos, acrilatos e acetatos. Trata-se de uma polimerização em cadeia, na qual o monômero é polimerizado em uma solução aquosa que contém emulsificantes, originando uma dispersão de partículas com tamanhos entre 50-500 nm, denominada de látex sintético (SANTOS *et al.*, 2006; ARORA *et al.*, 2007; CUNNINGHAM, 2005). É caracterizada por um sistema o qual os monômeros, encontram-se dispersos em um meio contínuo na presença de um emulsificante, que deve estar em concentração acima da concentração micelar crítica, e um iniciador hidrossolúvel (SOUZA, 2011).

A escolha dos componentes da polimerização é primordial devido a função que cada um exerce para o êxito do processo. Souza (2011) relata que o monômero com a agitação do sistema divide-se em três partes: na fase contínua, devido a concentração de saturação; nas micelas, quando a concentração do emulsificante esta acima da cmc e na grande gota de monômero (diâmetro maior que 1 μ m) adsorvida na interface. Besteti (2009) destaca a

importância dos emulsificantes por formar micelas que influenciam na manutenção da estabilidade coloidal das partículas formadas e gotas de monômero, no início do processo e o controle da nucleação das partículas poliméricas. Segundo Cunningham (2008) a polimerização tem início pela liberação de espécies ativas provenientes da decomposição do iniciador, hidrossolúvel.

Segundo Odian (1991) além da polimerização em emulsão clássica, descrita por Harkins e Smith-Ewart, existem alguns outros sistemas de emulsão importantes, como a miniemulsão, a emulsão livre de surfactante e a emulsão inversa. A emulsão inversa é caracterizada pelo monômero ser hidrossolúvel e a fase contínua possuir caráter apolar, normalmente composta de solvente orgânico. As miniemulsões são sistemas em que a nucleação de partículas ocorre predominantemente nas gotas de monômero. Na emulsão livre de emulsificante, o iniciador empregado possui além da função de iniciar a polimerização possui também a função de estabilizar as partículas de polímero formadas.

Os sistemas em emulsão como a miniemulsão e microemulsão são comumente empregados na obtenção de partículas com morfologia casca-núcleo, onde o núcleo é composto por um determinado material e a casca por outro. Em 1991 Rios e colaboradores prepararam misturas entre PS e copolímero de polimetacrilato de metila (PMMA) /poliacrilato de butila (PBA), sendo o núcleo formado de poliestireno e a casca de copolímero de polimetacrilato de metila (PMMA) /poliacrilato de butila (PBA). A razão de PMMA/PBA foi variada. Segundo os autores a quantidade de monômero metacrilato na formação da casca é o principal fator que influencia na morfologia das partículas e a irregularidade das partículas aumentavam em função do tempo de reação

Os laboratórios da Rohm & Hass descrevem um processo que dá forma as partículas ocas com látex sintetizado por polimerização em emulsão em múltiplos estágios. A partícula com morfologia *core-shell* apresenta o núcleo contendo ácido carboxílico que é ionizado de forma que o polímero da casca atinja a temperatura de transição vítrea a fim de permitir que a base, adicionada na ionização, migre para o núcleo da partícula inchando-a. Esse desenvolvimento gerado foi patentado, E.U.A 4.427.836 (LUCIANO, 2007 apud KOWALSKI *et al.*, 2006).

A fim de obter poliacrilatos funcionalizados com flúor e sílica CUI e colaboradores (2007) utilizou a técnica de emulsão livre de emulsificante na forma alimentada. As propriedades de aderência óptica e química foram melhoradas com a funcionalização. A hidrofobicidade do polímero final aumentou consideravelmente assim como a estabilidade térmica devido a sílica deixar a estrutura da casca mais compacta. O flúor melhorou as propriedades térmicas do material.

A polimerização em emulsão apresenta como vantagens: facilidade do controle reacional devido a baixa viscosidade do meio; podem ser obtidos bons rendimentos; o produto final pode ser utilizado diretamente, e são conhecidos como látex sintéticos. Como desvantagens pode-se citar a dificuldade de purificação do produto final, uma vez que é utilizado emulsificante no meio; quando comparada com a polimerização em suspensão possui um custo mais elevado (LENZI, 2002).

2.6. Incorporação *in situ*

A polimerização *in situ* destaca-se frente a outras técnicas por ser híbrida e por apresentar uma boa dispersão e adesão entre as fases poliméricas sem o uso de aditivos, cargas, agentes de processamento ou de agentes compatibilizantes. Tradicionalmente, pode ser dividida em duas etapas onde a primeira etapa consiste na solubilização do segundo polímero no primeiro monômero e a segunda etapa consiste na polimerização do primeiro monômero na presença do segundo polímero. Um exemplo conhecido industrialmente é o

HIPS, blenda de poliestireno tenacificada pela borracha de polibutadieno (PB) (COCCO, 2011).

O investimento em pesquisa no que tange a polimerização *in situ* vem crescendo mundialmente. Em 2010, Rezende juntamente com o grupo de polímeros da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro desenvolveu uma nova metodologia para a preparação da mistura entre borracha nitrílica carboxilada e poli(metacrilato de metila) (XNBR/PMMA). A nova metodologia consiste em previamente reticular as partículas de borracha nitrílica com peróxido de benzoíla, iniciador com baixa solubilidade em água e, em seguida incha-las com o monômero metacrilado de metila (MMA) assim, a polimerização do metacrilato de metila acontece após o inchamento da borracha, ocorrendo no interior da mesma.

A fim de comprovar a presença de PMMA e XNBR na mistura a autora caracterizou o material por espectroscopia na região do infravermelho, Figura 11. A presença da banda característica dos ésteres foi encontrada na região próxima à 1735 cm^{-1} referente ao polimetacrilato de metila e característica das nitrilas na região próxima à 2237 cm^{-1} referente a borracha XNBR, indicando o sucesso da polimerização *in situ*.

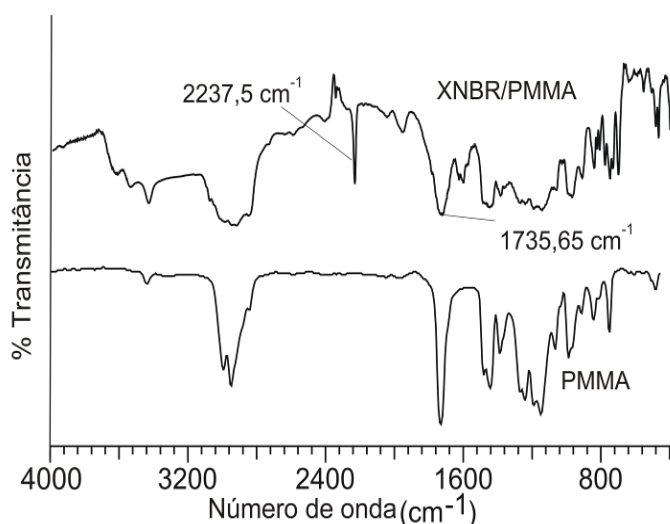


Figura 11: FTIR da mistura XNBR/PMMA e PMMA puro
Fonte: REZENDE, 2010.

A morfologia do material obtido por Rezende (2010) está apresentada na Figura 12. O material apresentou duas fases distintas onde a mais escura é atribuída à fase XNBR, enquanto a mais clara, à presença do poli (metacrilato de metila).

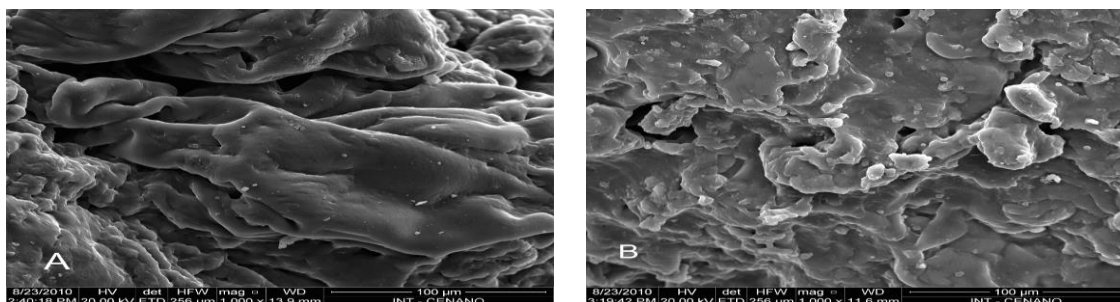


Figura 12: Microscopia eletrônica de varredura: (A): XNBR (B) XNBR/PMMA com 1h de reação.

Fonte: REZENDE, 2010.

Os resultados obtidos na análise termogravimétrica por Rezende (2010), apresentados na Figura 13, mostraram boa interação entre as fases da mistura, o resultado obtido é semelhante aos observados em estudos envolvendo misturas compatíveis ou com uso de compatibilizantes. As curvas de degradação térmica mostraram também que o aumento da quantidade de PMMA dentro das partículas de XNBR afeta a degradação térmica do material uma vez que as curvas de degradação térmica das misturas se encontram intermediárias as curvas de degradação dos polímeros puros.

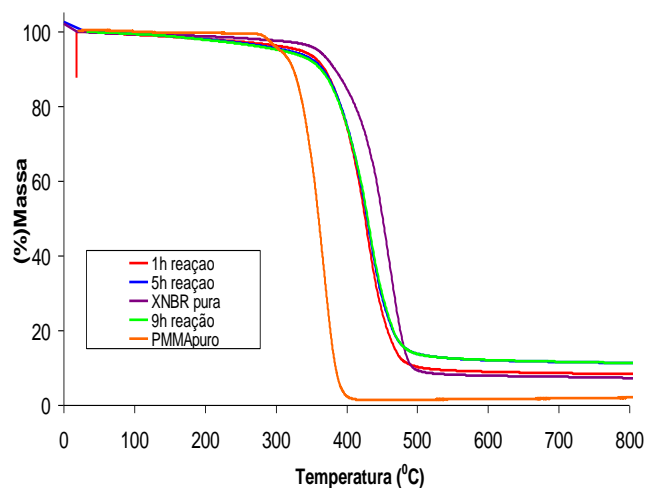


Figura 13: Análise Termogravimétrica das amostras obtidas com diferentes tempos de reação, do homopolímero PMMA e da borracha XNBR.

Fonte: REZENDE, 2010.

Dando continuidade aos estudos do grupo, Caetano (2012) propôs a preparação da mistura NBR/PS eliminando a etapa de reticulação da borracha, etapa inicial, da metodologia proposta por Rezende. A autora apresentou uma metodologia em que o monômero estireno fosse polimerizado no interior das gotas de látex de NBR, utilizando como iniciador o peróxido de benzoíla, e como emulsificante lauril sulfato de sódio.

A estabilidade da emulsão no sistema e a influência da agitação e concentração de emulsificante foram investigadas por Caetano (2012) que observou que uma das grandes vantagens desse processo é a obtenção de misturas já em forma de péletes. Os resultados obtidos mostraram que a agitação e a quantidade de emulsificante influenciam diretamente na estabilização da emulsão, na coagulação e formação dos tamanhos dos péletes.

A Figura 14 mostra o espectro obtido por espectroscopia na região do infravermelho, para caracterizar a mistura. Segundo a autora, a presença das bandas características do poliestireno relativo aos grupos vinilícos foram observadas na região entre 910 e 1025 cm^{-1} . A presença do grupo aromático foi comprovada nas regiões de 1492 cm^{-1} e 3062 cm^{-1} . A borracha nitrílica foi confirmada pela presença da banda das nitrilas presente próximo a 2237 cm^{-1} . Os resultados obtidos pela a autora sugerem o sucesso da polimerização.

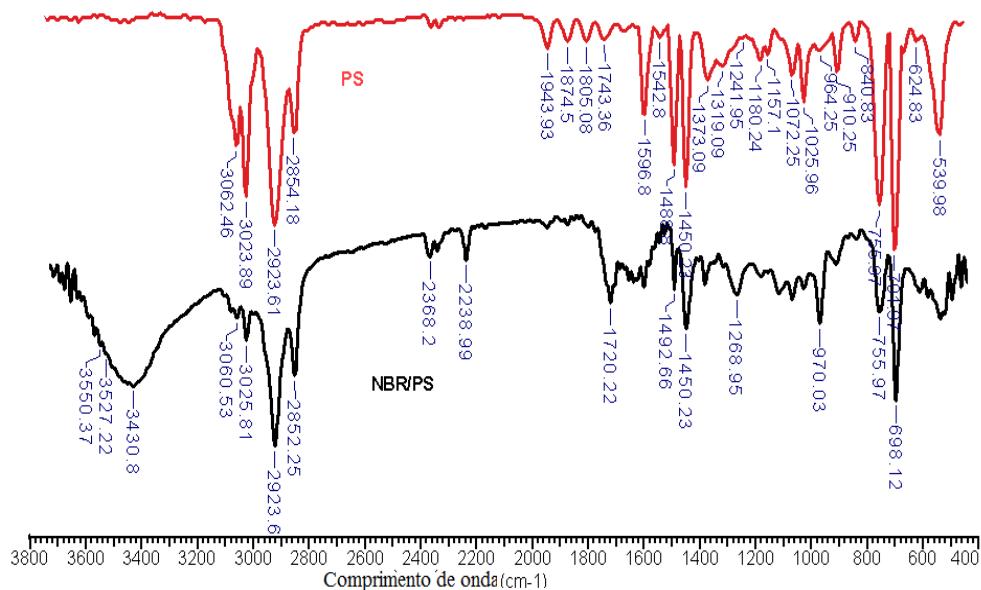


Figura 14: FTIR da mistura NBR/PS e do PS puro.

Fonte: CAETANO, 2012.

A mistura sintetizada por Caetano em 2012 foi submetida à extração por solvente para que fosse facilitada a visualização das fases da mistura. Os vazios observados na Figura 15 são decorrentes da extração do poliestireno. Na Figura 15 (A) a quantidade de PS extraído é maior que na Figura 15 (B) o que, segundo a autora, sugere uma maior concentração de poliestireno na mistura com menor quantidade de emulsificante e agitação.

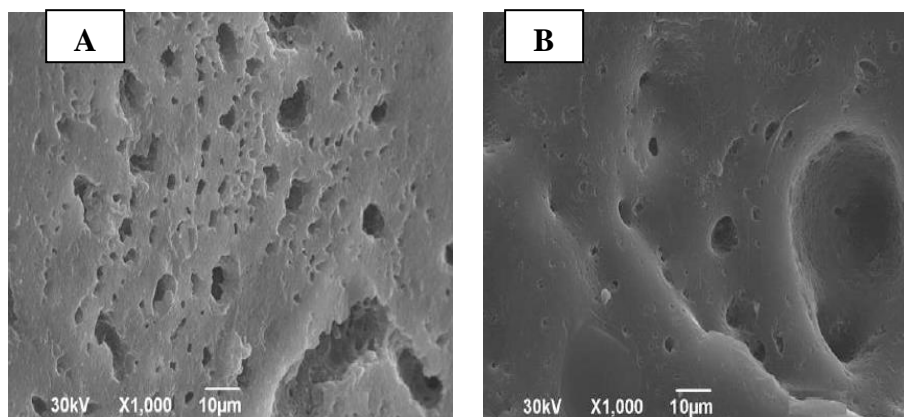


Figura 15: Morfologia da mistura NBR/PS produzida pela polimerização dentro do látex da NBR: (A) 0,448g de emulsificante LSS e 450 rpm de agitação; (B) 0,896g de emulsificante LSS e 620 rpm de agitação .

Fonte: CAETANO, 2012.

Complementando os trabalhos do grupo, Alves (2017) monitorou em tempo real a preparação das misturas NR/PMMA e NBR/PMMA. A metodologia de preparação das misturas utilizada por Alves (2017) foi a mesma utilizada por Caetano (2012). Para o monitoramento foi utilizado uma sonda óptica de Medição com Feixe de Refletância Focalizado (FBRM) a fim de esclarecer e explorar os fatores que controlam a esse processo. Foi investigado os seguintes fatores: formação e a estabilidade das micelas de látex na presença do monômero MMA, transferência de massa do monômero MMA para dentro da gota de látex, efeito da temperatura e da agitação no processo de polimerização in situ dentro da gota de látex e o efeito da polaridade de borracha no processo de polimerização.

Wang (2017) et.al., pesquisadores fora do grupo de pesquisa da UFRRJ, prepararam compósitos utilizando a polimerização *in situ* visando melhorar as propriedades mecânicas do termoplástico polipropileno. Foram preparados três compósitos um contendo apenas polipropileno e dois contendo propileno, etileno e 1-octeno. Na preparação dos dois compósitos contendo 1 octeno a concentração do propileno e etileno foi mantida fixa e apenas a concentração do 1-octeno foi variada, respectivamente, 0,064mol/L e 0,32 mol/L. A Figura 16, segundo o autor, mostra que a dureza do polipropileno é afetada com o aumento da concentração de 1-octeno ou seja, o material se torna mais flexível e podem ser utilizados como elastômeros com boas propriedades mecânicas garantindo a eficiência da polimerização *in situ*.

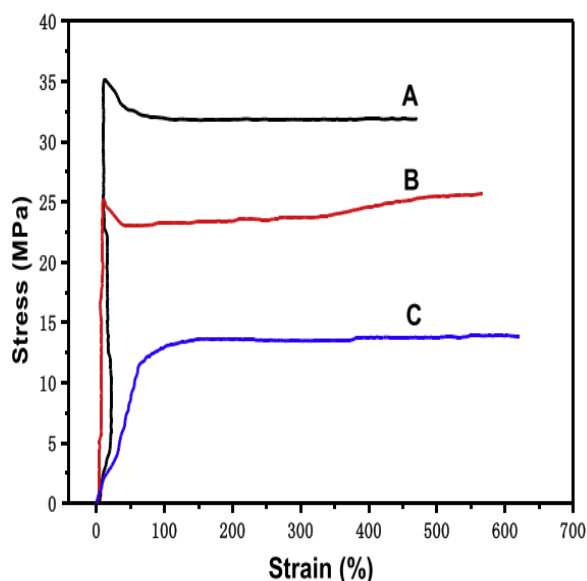


Figura 16: Curva de tensão e deformação dos compósitos variando a concentração de 1-octeno, (A) 0 mol/L; (B) 0,064 mol/L e (C) 0,32 mol/L.

Fonte: WANG *et.al.* 2017.

O trabalho realizado nesta dissertação visa preparar a mistura PS/NR incorporando *in situ* a borracha natural em um sistema de polimerização emulsificado. Portanto, para melhor elucidação dos componentes da mistura, serão apresentados alguns aspectos relevantes do poliestireno e borracha natural.

2.7. Poliestireno

Os materiais que compõem a família dos estirenos são de grande importância econômica, não somente o poliestireno cristal como também os poliestirenos modificados, HIPS por exemplo. Para fins comerciais o número de unidades repetitivas (n), do estireno, deve ser maior de 1000 assim, o poliestireno cristal possui alta massa molecular variando de 130.000 g/mol a 300.000 g/mol. Industrialmente, o poliestireno começou a ganhar espaço no início da segunda guerra mundial e na década de 90 teve um grande crescimento em sua comercialização (LIMA,1996).

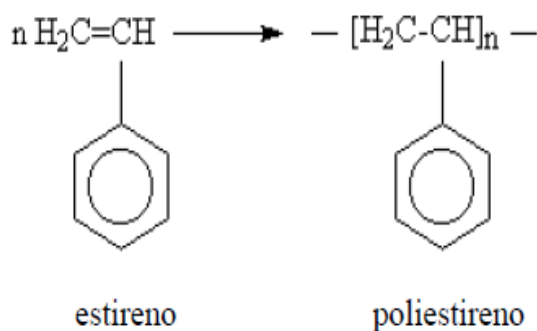


Figura 17: Estrutura do monômero e do poliestireno
 Fonte: LIMA, 1996

A temperatura de transição vítrea, T_g , do poliestireno, representado na Figura 18, é próximo de 100 °C e devido a isso são materiais quebradiços, rígidos e duros, porém extremamente leves. A temperatura de fusão, T_m , é próxima de 235°C. Na temperatura ambiente, apresentam baixos valores de resistência à tração e ao alongamento e um alto módulo elástico. Estas propriedades permanecem inalteradas em baixas temperaturas (CHARLESBY, 1960).


Monômero	
Propriedades	Estireno (S)
Fórmula	
Massa molar	104,14
Densidade a 20°C (g.cm ⁻³)	0,904
Ponto de ebulição (°C)	145
Solubilidade em H ₂ O a 25°C (g.L ⁻¹)	0,13
Homopolímero	
Densidade a 20°C (g cm ⁻³)	1,044
T_g (°C)	100

Figura 18: Propriedades físico-químicas do monômero estireno
 Fonte: SOUZA, 2011.

A aplicabilidade do poliestireno é vasta estando presente em diversos tipos de artigos industriais como: peças para máquinas industriais, automóveis, eletrodomésticos além de aplicações em embalagens, brinquedos, artigos domésticos e utensílios descartáveis como seringas. As características específicas como alto poder de isolamento elétrico, baixa absorção de umidade, transparência, baixo custo, estabilidade térmica, facilidade de pigmentação e de processamento além de ser resistente a alguns ácidos fortes e aos álcalis e ser insolúvel em hidrocarbonetos alifáticos faz com que o poliestireno tenha grande utilização comercial(CORAZZA,1995; VERONESE,2003).

2.5. Borracha natural

A borracha natural é um material sólido obtido pela coagulação de látex da *Hevea Brasiliensis* popularmente conhecida como seringueira. É responsável por 40% do consumo mundial de borracha devido a sua aplicabilidade tecnológica. O látex extraído é composto de borracha, partículas que não são borracha como soro citoplasmático, organelas, proteínas e lipídios (LANGE, 2015; D'AUZAC *et.al.* 1989).

A vasta aplicabilidade da borracha natural pode ser atribuída por a mesma apresentar propriedades características importantes para a aplicação tecnológica como: resiliência, elasticidade, flexibilidade, resistência à abrasão, resistência ao impacto, resistência a corrosão, isolantes, impermeabilidade a líquidos e gases, maleabilidade a baixas temperaturas e capacidade de dispersar calor. Além das propriedades características, a borracha natural quando comparada com as borrachas sintéticas, possui uma boa relação de preço e desempenho além de ser ecologicamente mais favorável por ser de fonte natural (RIPPEL, 2009)

O monômero isopreno, representado na Figura 19(a) é a unidade de repetição para a formação do polímero encontrado no látex da borracha natural. O cis-1,4-poliisopreno, Figura 19(b) possui configuração química bastante regular favorecendo o empacotamento das cadeias poliméricas cristalizando lentamente a temperatura ambiente conferindo ao polímero baixa dureza e resistência a tração além de apresentar propriedades elastoméricas. O trans-1,4-poliisopreno, Figura 19 (c), cristaliza mais facilmente a temperatura ambiente devido ao aumento das ligações secundárias, conferindo assim menor flexibilidade ao material quando se comparado ao cis-1,4-poliisopreno (TSUJIMOTO, 2014).

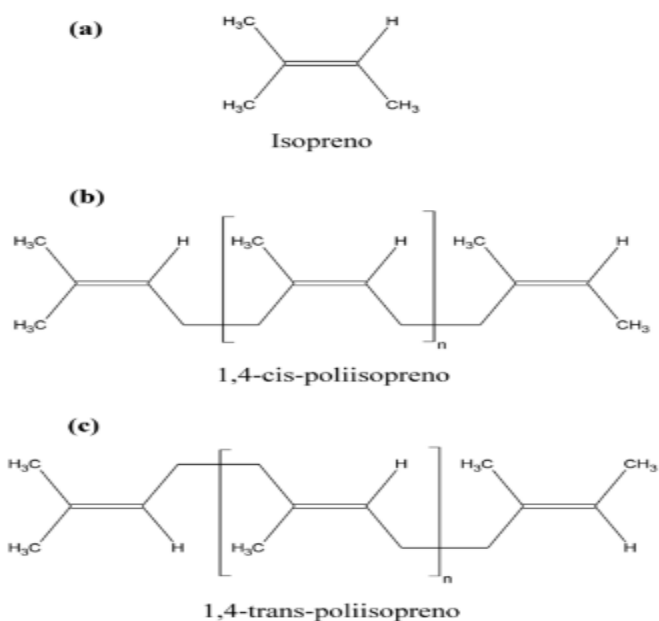


Figura 19: (a) Estrutura molecular do monômero isopreno (b) configuração cis do 1,4-poliisopreno (c) configuração trans do 1,4-poliisopreno.

Fonte: TSUJIMOTO, 2014

3. OBJETIVO

O objetivo principal dessa dissertação é desenvolver uma metodologia para a obtenção da mistura PS/NR incorporando *in situ* a borracha natural através da polimerização do estireno em um sistema emulsificado e evitar a reticulação da borracha natural a fim de solucionar problemas de processabilidade das misturas, anteriormente, desenvolvidas pelo grupo, uma vez que nos trabalhos anteriores foram preparados materiais onde a borracha encontrava-se reticulada.

3.1 Objetivos Específicos

- a) Obter misturas PS/NR contendo diferentes quantidades de NR.
- b) Preparar misturas sem a presença de reticulação ou grafitização
- c) Avaliar o efeito da quantidade de látex NR na mistura PS/NR através de ensaios reológicos das misturas;
- d) Estudar a influência da mistura PS/NR preparada por síntese na processabilidade das preparadas por misturador mecânicos;

4. HIPÓTESE CIENTÍFICA

A hipótese científica deste trabalho parte do pressuposto que ao adicionar látex ao sistema, após um determinado tempo de reação de polimerização em emulsão do monômero, as partículas de borracha supostamente, irão para dentro do polímero a fim de se obter uma morfologia casca-núcleo, como mostrado no esquema da Figura 17.

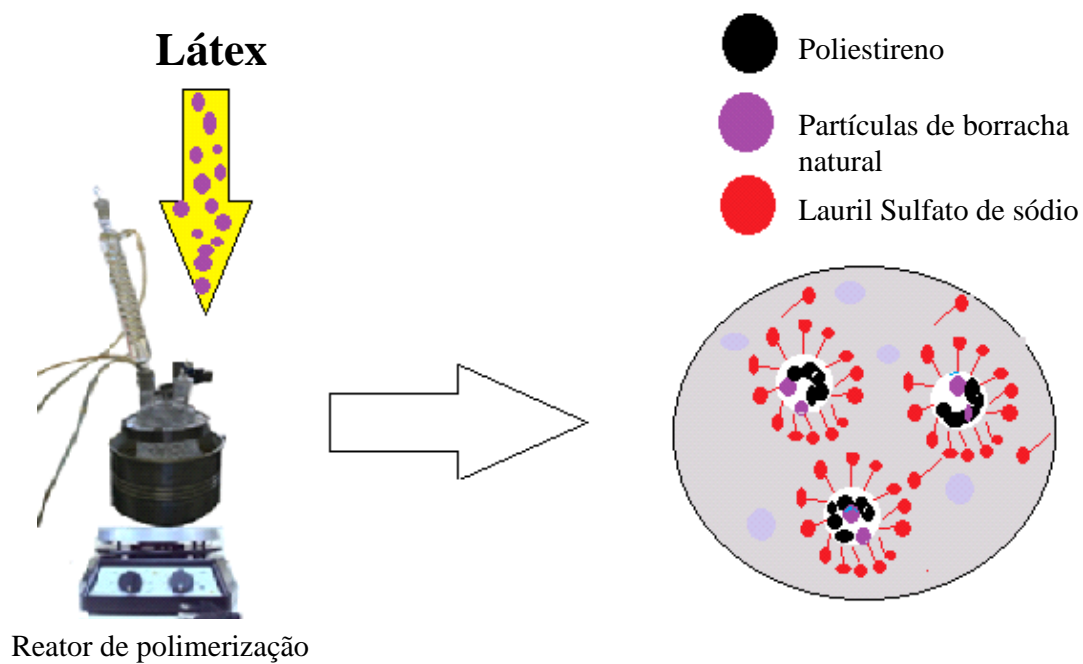


Figura 20: Esquema proposto para incorporação *in situ* da borracha natural na polimerização emulsificada do estireno para a produção da mistura PS/NR.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Materiais

Os produtos químicos utilizados na elaboração desse trabalho estão relacionados abaixo:

- Estireno, fornecidos pela Aldrich S.A, grau de pureza 99%;
- Lauril sulfato de sódio, fornecido pela VETEC Química Fina Ltda, ultra puro;
- Persulfato de potássio, fornecido pela Aldrich S.A, grau de pureza 99%;
- Cloreto de sódio, fornecido B'Herzog, grau de pureza P.A., usado como recebido;
- Nitrogênio, fornecido pela Air Liquid, Ultra puro - 99,999%
- Álcool Metílico, Vetec Química Fina Ltda, Rio de Janeiro, RJ, grau de pureza P.A., usado como recebido;
- Látex de NR, fornecido pela NITRIFLEX
- Poliestireno, M.W. Ca 100,000, fornecido pela Research Chemicals Ltd.
- Borracha natural – em fardo fornecido pela Ciaflex, Brasil.
- Tolueno, fornecidos pela Aldrich S.A, grau de pureza 99,5%;

5.2. Equipamentos utilizados

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

- Balança Mettler AE 50, sensibilidade de 0,0001g^(a);
- Reator de semi batelada 500 mL;
- Condensador;
- Placa de aquecimento com a agitação magnética, FISATOM^(a)
- Banho de aquecimento;
- Misturador interno de laboratório Haake Rheomix – Rotor Banbury^(a);
- Reômetro Thermo Scientific, modelo: Haake Rheostress 1^(a)
- Espectroscópio de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) PERKIN ELMER FT-GO 1600^(a)
- Microscópio eletrônico de varredura Quanta 200 FEI, operando no modo de detecção de elétrons secundários, com aceleração de 20 KeV^(b).
- Espectrômetro de ressonância magnética nuclear Bruker, modelo AVANCE – 400 MHz^(a)

Locais onde foram realizadas as análises:

(a) UFRRJ – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

(b) UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro

5.3. Metodologia

5.3.1. Preparação das amostras

a. Preparação da mistura PS/NR

A reação de polimerização em emulsão do estireno foi realizada em um reator de batelada de quatro bocas, em atmosfera de nitrogênio e agitação magnética constante. No reator, foram adicionados, sequentemente, 25 mL de água destilada e 0,3542 g de lauril sulfato de sódio, a solução foi homogeneizada durante 1 minuto. Após 1 minuto do sistema em agitação foi adicionado 2,4978 g de persulfato de potássio, a solução foi homogeneizada durante 1 minuto. Por fim, foi adicionado 8 ml do monômero estireno, após o sistema foi aquecido à 60 °C e mantido sob agitação magnética constante.

Após 30 minutos da adição do monômero, foi adicionado látex de borracha natural de forma controlada por gotejamento utilizando pipeta graduada. A adição durou 5 minutos. Ao término da adição do látex de NR, o sistema reacional permaneceu por mais três horas e trinta minutos, a fim de permitir a eficácia do processo, sob agitação constante a 60°C. Durante toda adição do látex o sistema foi mantido à temperatura 60°C e agitação magnética constante. A quantidade de látex adicionada em cada reação foi variada e está descrita na tabela 1 abaixo.

Após as 4 horas em que o sistema permaneceu reagindo foi adicionada uma solução 10% m/v de cloreto de sódio P.A. A mistura foi filtrada a vácuo e purificada com metanol e água destilada para garantir a eliminação do monômero estireno residual e possíveis impurezas. Por fim, a mistura foi seca, em dessecador, até peso constante à temperatura ambiente.

Identificação das misturas (PS/NR)	Quantidade de látex adicionado (mL)
A ₁	2,0
A ₂	4,0
A ₃	6,0
A ₄	8,0
A ₅	10,0

Tabela 1: Quantidade de látex adicionada durante as reações para a formação *in situ* das misturas PS/NR.

Para que a quantidade de borracha natural presente no látex fosse estimada foi preparada, em um becher de 25 mL, 10 mL de uma solução (10% m/v) de sulfato de alumínio e 15 g de látex foi pesada, em um becher de 50mL. A solução de sulfato de alumínio foi vertida no becher contendo o látex de borracha natural. O material coagulado foi lavado com água destilada e seco em dessecador durante 7 dias. O material seco foi pesado, 9,1763 g. O resultado de material seco encontrado no látex utilizado foi próximo 60%, conforme a equação abaixo.

$$\% = \frac{\text{Massa coagulada seca}}{\text{Massa de látex}}$$

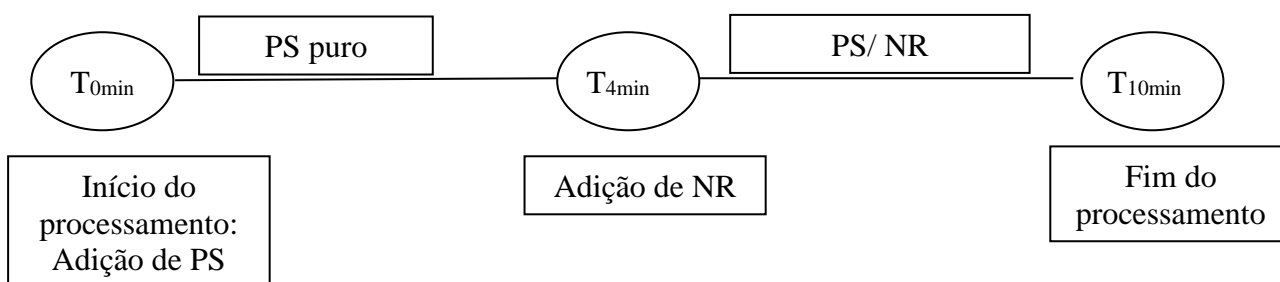
Equação 1: Cálculo da quantidade de peso seco no látex coagulado de NR

b. Preparação das misturas PS/NR no misturador mecânico.

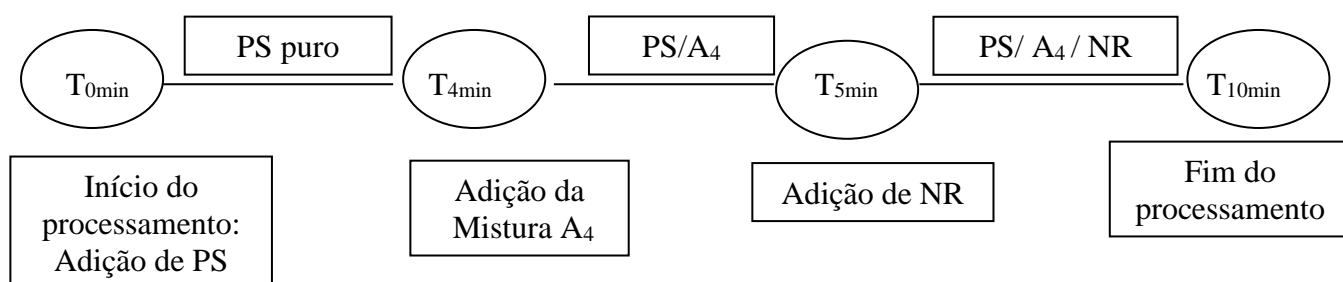
As misturas foram preparadas em um misturador do tipo Haake, usando rotor bambury, a 180°C, 50 RPM, por 10 minutos. Para comparar o efeito da presença da mistura PS/NR preparada pela metodologia descrita no item (a). Foram preparadas duas misturas: a primeira contendo PS/NR (polímeros comerciais) na composição (90/10 wt%) e a segunda uma mistura PS/NR/A₄. (90/5/5) contendo 5% da mistura produzida no item (a). A mistura obtida no item A escolhida foi a A₄ devido a mesma ter sido obtida em maior quantidade.

Os fluxogramas abaixo descrevem a ordem de adição dos componentes das misturas.

- ✓ Processamento da mistura: PS/NR (90/10)



- ✓ Processamento da mistura: PS/NR/A₄ (90/5/5)



5.3.2. Caracterização das misturas obtidas *in situ*

a. Teste de solubilidade

Para avaliar a presença de graftização ou reticulação na mistura (PS/NR) foi realizado teste de solubilização das misturas preparadas. Para realização desse teste, 0,0269g da

mistura PS/NR foram solubilizadas em 30 mL de tolueno, a temperatura ambiente, durante 3 dias.

b. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Para avaliar a ocorrência da reação de polimerização do poliestireno e da incorporação da borracha natural, foram realizadas análises de caracterização qualitativa das misturas de PS/NR por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier. Faixa de 0 a 4000 cm^{-1} .

c. Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^1H)

As misturas PS/NR foram caracterizadas por análise de espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de Próton (^1H). Os espectros de RMN ^1H foram obtidos em um espectrômetro Bruker Avance, operando na frequência de hidrogênio 1 a 400 MHz. As amostras foram dissolvidas em clorofórmio deuterado, utilizando DMSO como marcador interno e condicionadas em tubos de RMN de 5 mm.

d. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise da morfologia das misturas PS/NR foi realizada utilizando um microscópio eletrônico de varredura modelo Quanta 200 FEI, operando no modo de detecção de elétrons secundários, com aceleração de 20 keV. As amostras foram submetidas a um pré-tratamento por recobrimento com aproximadamente 300 Å de ouro (sistema de recobrimento Jeol JFC 1500).

5.3.3. Ensaios reológicos

A reologia das misturas PS/NR foi estudada através do reômetro de disco oscilatório Haake – usando geometria de cilindros coaxiais DG43 – Ti, unidade de banho Fenix P1, a temperatura de 25° C com precisão de 0,1°C. Foi realizada rampa de cisalhamento com taxa controlada de 0 a 1021 s^{-1} , a temperatura de 25 °C.

5.3.4. Análise termogravimétrica (TGA)

Foram realizadas análises termogravimétricas das misturas obtidas no misturador mecânico, dos componentes puros (Comercial) e da mistura obtida via polimerização A₄ utilizando o TGA 50/50H Shimadzu instrument. As amostras foram aquecidas a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min., faixa de temperatura de 0°C a 800°C, sob atmosfera de nitrogênio em um fluxo de 50l/min.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Preparação das misturas PS/NR

As misturas PS/NR *in situ* foram obtidas utilizando água como meio dispersante, lauril sulfato de sódio como surfactante e o persulfato de potássio como iniciador. O surfactante utilizado é responsável pela formação das micelas permanecendo adsorvido nas gotas de monômero e nas partículas de polímeros que estão sendo formadas, estabilizando o sistema. Com o decorrer da reação, as gotas inicialmente dispersas de estireno migram para o interior das micelas, por meio de difusão de massa, dando continuidade a reação até que outra espécie ativa se desloque para o interior das micelas dando fim ao crescimento da cadeia polimérica. A borracha natural, por ter caráter hidrofóbico, migra para as partículas poliméricas formando as misturas PS/NR.

A Figura 21 mostra as misturas PS/NR obtidas após a reação de polimerização em meio emulsificado e incorporação do látex de NR. É possível observar que as misturas possuem diferentes aspectos físicos. As misturas A₁, A₂ e A₃ apresentam aspecto de coloração mais clara quando comparadas as A₄ e A₅ que apresentam coloração mais amarelada, atribuído a presença de uma maior quantidade de látex NR na mistura.

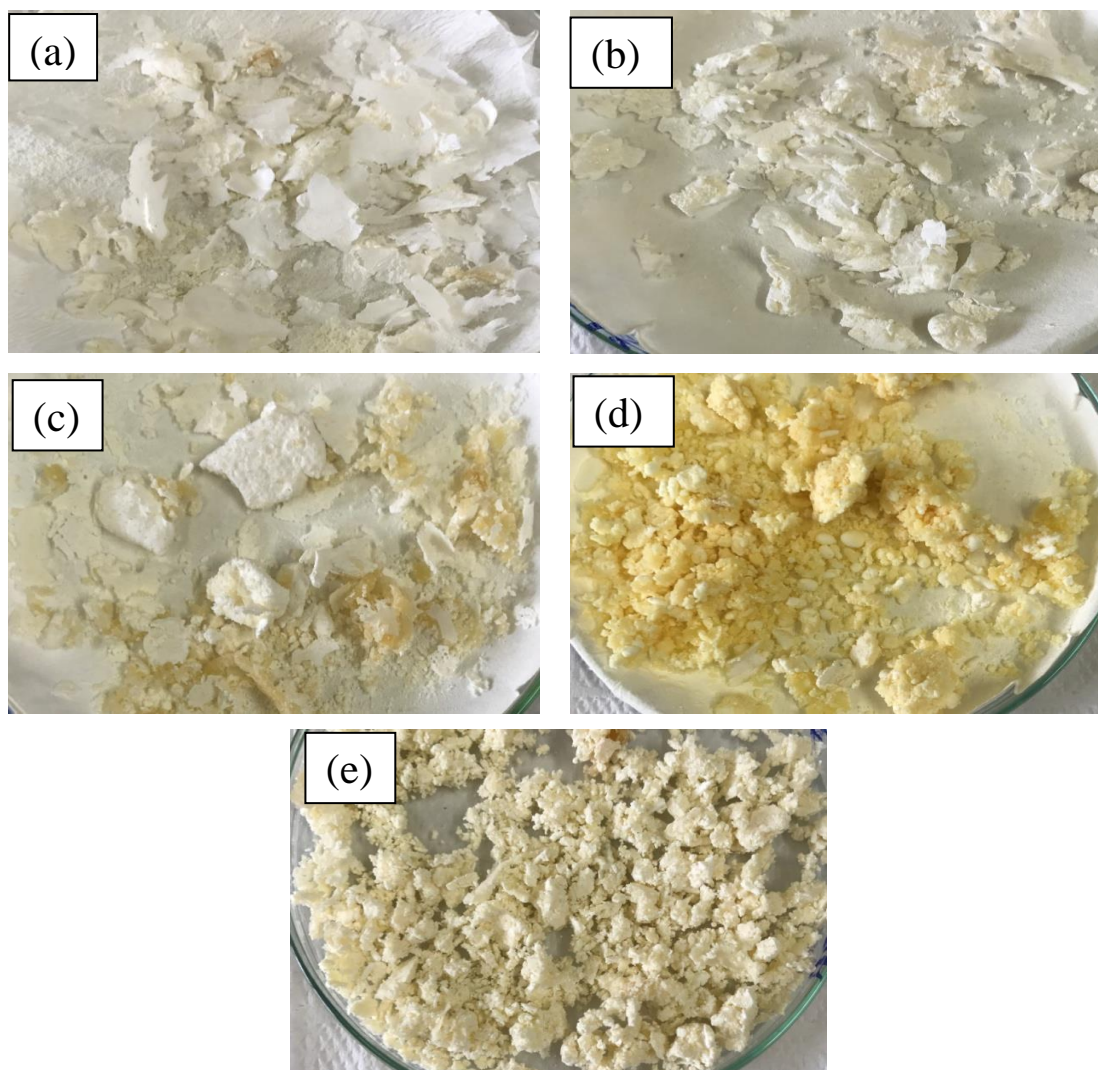


Figura 21: Misturas PS/NR obtidas *in situ*: (a) A₁; (b) A₂; (c) A₃; (d) A₄; (e) A₅.

Quantitativamente, também foi verificada diferença entre os produtos obtidos nas reações, conforme observado na tabela 2. A diferença observada nos valores é atribuída a quantidade de borracha natural presente nas misturas.

Identificação das misturas (PS/NR)	Quantidade de massa final (g)
A ₁	1,3552
A ₂	1,4076
A ₃	3,0630
A ₄	8,7552
A ₅	7,4740

Tabela 2: Quantidade obtida das misturas no final da reação de polimerização

Por outro lado, as misturas PS/NR obtidas no misturador mecânico apresentou aspecto diferente das obtidas na Figura 21 além de serem diferentes entre elas. A mistura PS/NR/A₄ (contendo 5% wt de PS/NR) apresentou aspecto mais escuro do que a mistura PS/NR pura (b) conforme pode se observar na Figura 22.

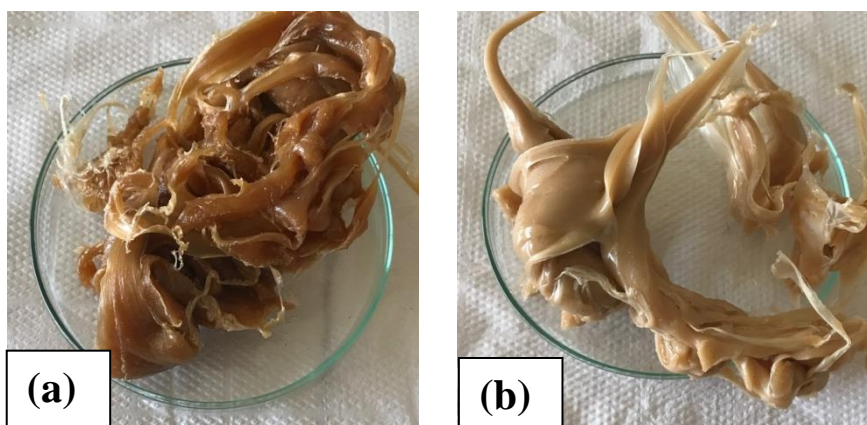


Figura 22: Misturas obtidas no misturador HAAKE:
(a) 90/5/5 (PS/NR/A₄) (b)90/10 (PS/NR)

6.2. Estudo da processabilidade da mistura PS/NR em misturador HAAKE.

A Figura 23 apresenta o resultado da processabilidade da mistura PS/NR pura e a contendo 5% wt da mistura PS/NR-*in situ*. Os primeiros 4 minutos de processamento são característicos do processamento do PS puro. Para mistura PS/NR pura, a adição da borracha natural (NR) provoca um aumento no valor torque como resultado do processo de mistura entre as fases. Entretanto quando 5% wt de (PS/NR) são adicionados à mistura, observa-se uma diminuição no valor do torque o que pode ter sido acarretado pela facilitação da

processabilidade do material sugerindo que a mistura obtida *in situ* esta agindo como agente compatibilizante, melhorando a interface dos polímeros envolvidos no processamento.

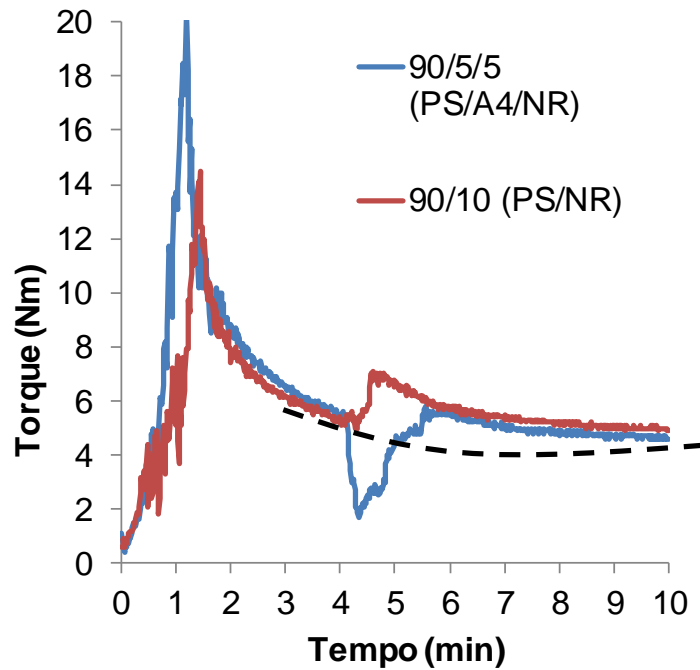


Figura 23: Processamento mecânico das misturas.

A variação de energia envolvida durante o processamento das misturas é apresentada na Figura 24. Observa-se que a presença de 5% wt de A₄ influencia na energia envolvida no processamento, diminuindo-a, corroborando com o comportamento observado na Figura 23.

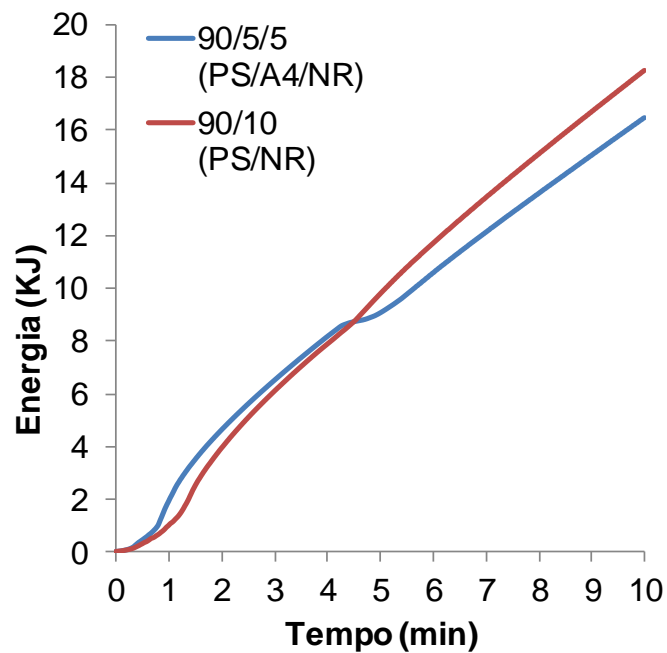


Figura 24: Estudo da variação da energia no processamento das misturas.

Analisando a evolução da temperatura durante o processamento das misturas, Figura 25, é evidente que a mistura contendo 5% wt A₄ apresenta uma temperatura de processamento inferior a da mistura PS/NR pura durante a evolução do processamento (aumento do torque) na faixa de 2 a 4 minutos de processamento. A adição de A₄ juntamente com a NR, reduz a temperatura de processamento da mistura na faixa de 4 a 6 minutos. Esse resultado pode ser justificado devido a menor energia para incorporar a NR na fase PS devido a presença de uma “pré-mistura”, atuando como um “masterbath” ou um auxiliar de processamento. Ainda na Figura 25, é interessante notar que a temperatura de processamento das misturas, a partir de 6 minutos, são iguais. Entretanto, os valores de energia envolvidos são distintos, como pode ser observado na Figura 24. Esse resultado reafirma a ideia de que a adição de 5% de PS/NR-*in situ* melhora a processabilidade, aumentando a dispersão sem gerar calor.

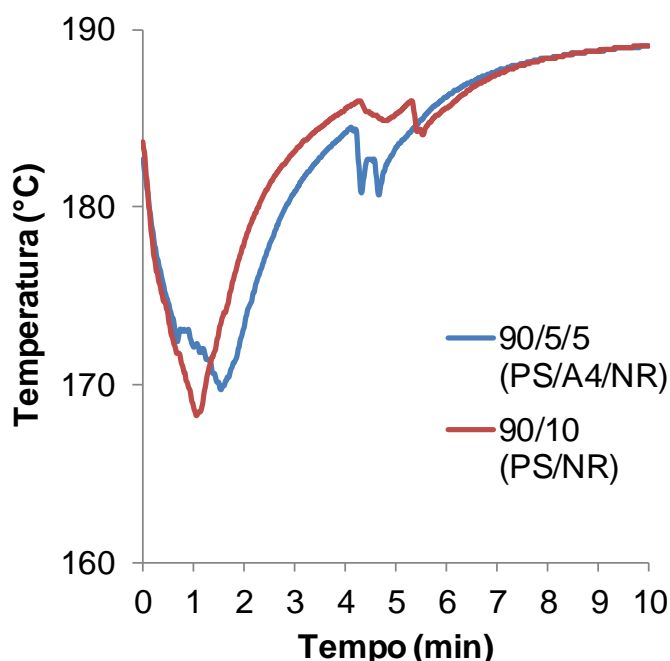


Figura 25: Estudo da variação da temperatura no processamento das misturas.

6.3. Caracterização das misturas *in situ*

a. Teste de solubilidade

Para verificar a presença de reticulação entre as cadeias poliméricas, as misturas foram solubilizadas em tolueno, conforme descrito no tópico 5.3.2 (a). O tolueno foi escolhido para a realização da análise por ser vastamente encontrado na literatura como solvente para a borracha natural.

Os resultados de extração das amostras apontaram que todas as misturas estudadas foram solubilizadas, sugerindo a ausência de reticulação. Esse resultado é interessante em termos de aplicação tecnológica uma vez que se vislumbra utilizar essas misturas como “masterbath” em processos de extrusão assim, a presença de um material não reticulado facilita o processamento. A Figura 26 mostra, em destaque, o balão onde foi realizado o teste com as misturas A₁ e A₅, respectivamente. Essas misturas foram escolhidas, devido durante o preparo ter sido adicionado a quantidade mínima e máxima de látex NR, respectivamente. O resultado das demais misturas pode ser visualizado no anexo I.

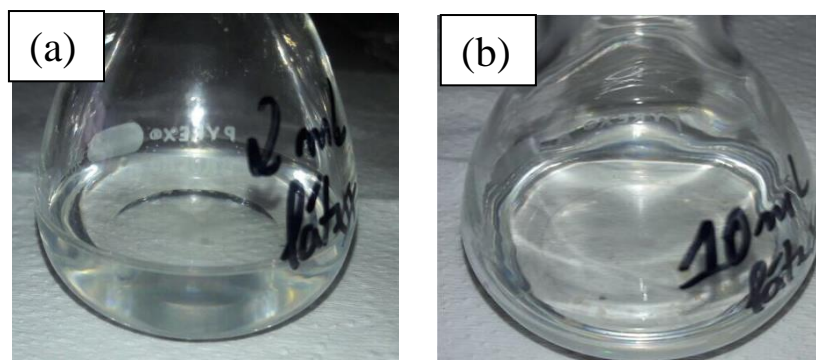


Figura 26: Teste de solubilidade: (a) A₁ (b) A₅

b. Espectrometria de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)

Para avaliar a ocorrência da reação de polimerização do poliestireno e a incorporação do látex de borracha natural, as misturas PS/NR foram caracterizadas por FTIR. A Figura 27 mostra os espectros das misturas e de seus componentes puros.

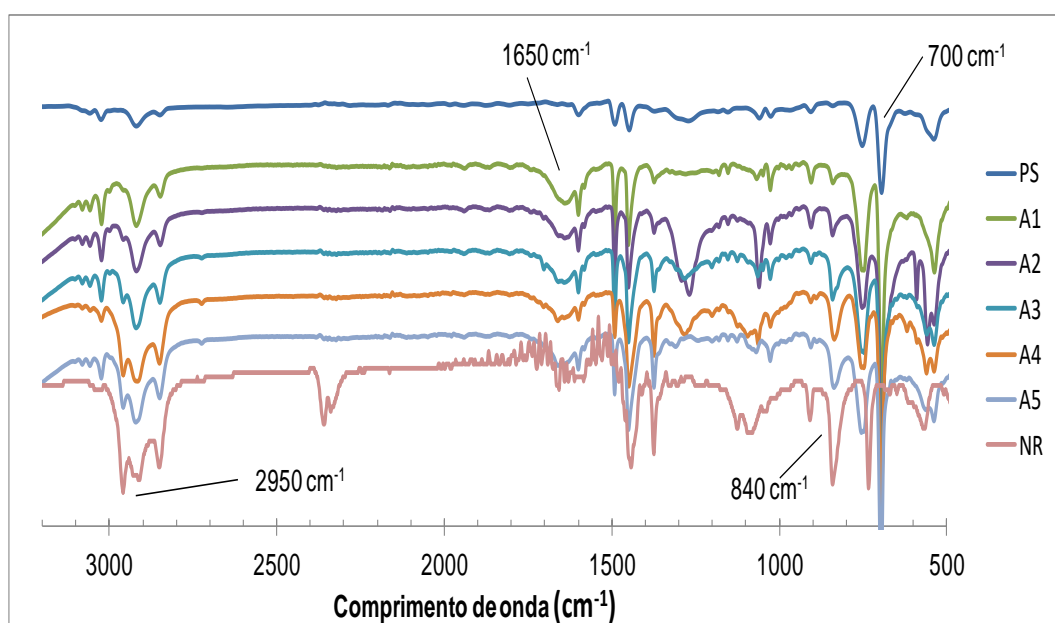


Figura 27: Espectro FTIR das misturas *in situ* PS/NR e dos componentes puros.

A presença da borracha natural, presente no látex, é evidenciada pela presença das bandas de absorção em 1650 cm^{-1} , relativa ao estiramento da dupla ligação não conjugada do carbono vinílico enquanto que, as bandas presentes na região de 840 cm^{-1} caracteriza a deformação da ligação C-H presentes em olefinas tri-substituída típica do poli-cis-1,4-isopreno.

A presença do poliestireno é destacada pela presença da banda em $700\text{-}690\text{ cm}^{-1}$ característica da deformação da ligação carbono-hidrogênio do anel aromático com cinco hidrogênios vizinhos, que sofrem um pequeno deslocamento devido à ressonância entre os elétrons do anel aromático.

Além das bandas destacadas acima, a literatura registra que a estrutura do poliestireno é composta de grupamentos CH_2 e a da borracha natural de grupamentos CH_3 e CH_2 , portanto as bandas características desses grupamentos também podem ser destacadas (GALIANI,2007; LIMA,1996). As bandas presentes em 2970 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} , são atribuídas ao estiramento

assimétrico do CH₃ e do CH₂, e simétrico do CH₂, respectivamente. As bandas de absorção em 1460 cm⁻¹ e 1380 cm⁻¹ é atribuída à deformação assimétrica do CH₃ e CH₂ e simétrica do grupo metila, respectivamente.

A tabela 3 e a tabela 4 destacam todas as bandas que comprovam a presença do da borracha natural e do poliestireno, respectivamente.

Atribuição das bandas características da Borracha natural	Comprimento de onda (cm⁻¹)
Estiramento simétrico (C=C)	1675 - 1665
Deformação (=C-H)	840 - 790
Estiramento (=C-H)	3040 - 3010
Estiramento assimétrico CH ₃ e CH ₂	2960 - 2900
Deformação assimétrica CH ₃ e CH ₂	1470 - 1430
Deformação simétrica CH ₃	1380 - 1370

Tabela 3: Valores de referência encontrados na literatura para o 1,4-cis poli-isopreno
Fonte: SILVERSTAIN, 2006.

Atribuição das bandas características do poliestireno	Comprimento de onda (cm⁻¹)
Estiramento (=C-H)	3040 - 3010
Deformação (=C-H) – Sistema aromático com cinco Hidrogênios vizinhos	710 – 690
Estiramento assimétrico CH ₃ e CH ₂	2960 - 2900
Deformação assimétrica CH ₃ e CH ₂	1470 - 1430

Tabela 4: Valores de referência encontrados na literatura para o poliestireno
Fonte: SILVERSTAIN, 2006.

c. Caracterização por RMN ¹H

Diversos trabalhos são encontrados na literatura os quais utilizam a ressonância magnética nuclear de ¹H para caracterização de misturas poliméricas. Nesse trabalho, a técnica de RMN ¹H foi utilizada para identificar a presença dos componentes da mistura PS/NR. Os espectros de RMN ¹H das misturas, obtidas via incorporação *in situ*, são apresentados na Figura 28. Observam-se os sinais de ressonância inerentes aos prótons vinílicos, metílicos, metilênicos e aromáticos relativos aos componentes da mistura PS/NR. O deslocamento químico dos prótons pertencentes às moléculas residuais do clorofórmio deuterado é encontrado em 7,3 ppm (NETO, 2008).

Os valores de deslocamento químico referentes aos prótons, presentes na estrutura do cis-1,4-poliisopreno, podem ser visto na faixa de 2,1- 2,0 ppm, relativo aos prótons metilênicos e ainda em 1,7 ppm relativo aos prótons metílicos. Para os prótons vinílicos o deslocamento encontra-se na faixa de 5,3 a 5,1ppm. Os sinais apresentados anteriormente confirmam a presença da borracha natural nas misturas. Os prótons do anel benzênico com cinco hidrogênios vizinhos, presente na estrutura do poliestireno, é verificado na faixa de 6,5 a 8,0 ppm.

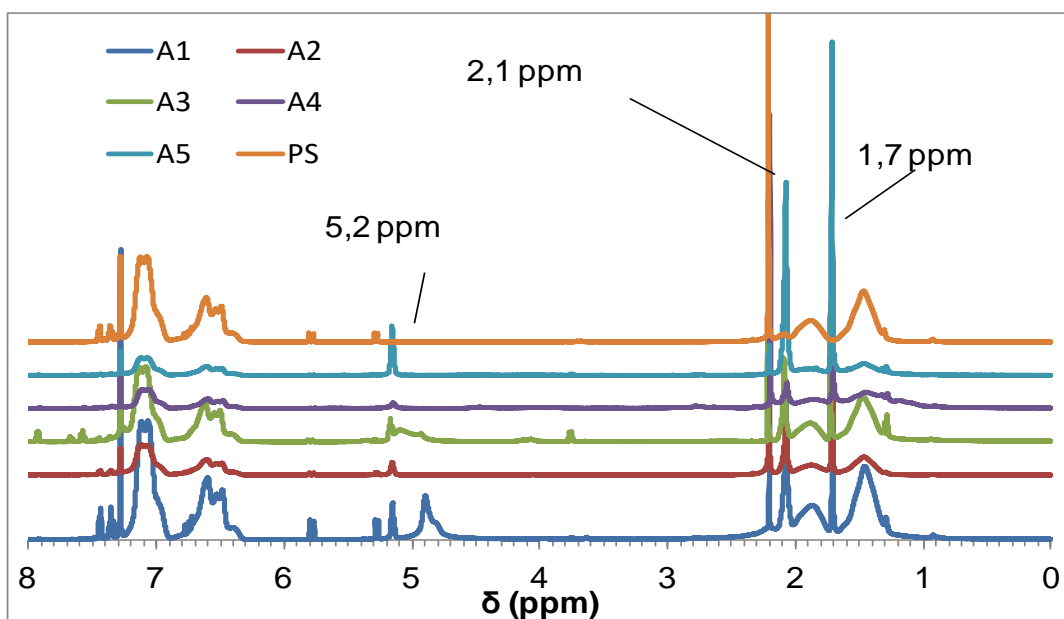


Figura 28: Espectros de RMN ^1H das misturas obtidas *in situ*.

Chiantore *et al.* (1995) verificou experimentalmente os prótons característicos do poliisopreno, conforme mostra a Figura 29. Os sinais encontrados nos espectros de RMN ^1H das misturas obtidas *in situ* corroboram com os resultados encontrados na literatura, figura 29 e tabela 5, confirmando a formação da mistura polimérica.

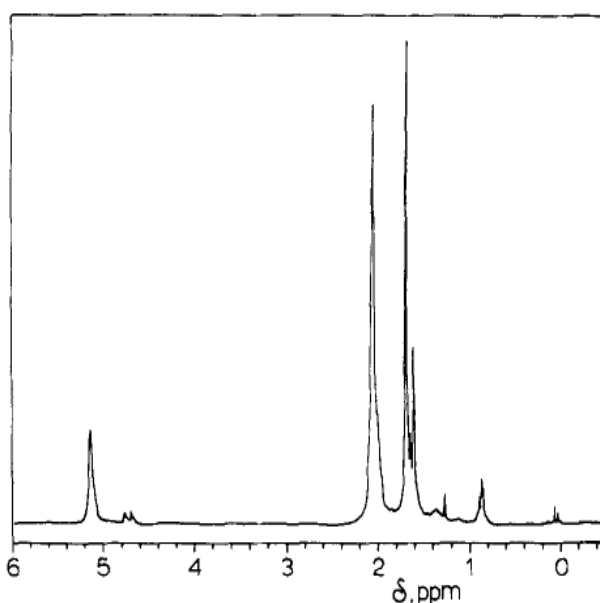


Figura 29: Espectro RMN ^1H do poliisopreno
Fonte: CHIANTORE, 1995.

Próton	δ(ppm)
-C=C- H	5,14
-CH ₂	2,0 – 2,1
-CH ₃ Cis	1,7
- C ₆ H ₅ (aromático)	6,5 – 8,5

Tabela 5: Valores de referência dos prótons característicos do poliestireno e da borracha natural

Fonte: SILVERSTAIN, 2006.

d. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise da morfologia das misturas foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), Figura 30. O aspecto visual das micrografias apresentadas sugere a presença da borracha natural dispersa na fase PS. Considerando que as amostras não são reticuladas, a extração de uma das fases para identificação de domínios predominantes ficou prejudicada uma vez que não foi encontrado na literatura nenhum solvente seletivo para uma das fases. Entretanto, considerando a quantidade de borracha adicionada, tabela 2, as diferenças encontradas nas micrografias são muito delicadas e difíceis de distinguir. Observa-se a presença pequenos grãos, domínios de aspecto circular, na superfície das amostras. Na figura 30 (a) e (b) a presença de pequenas partículas de borracha NR se faz notória assim sugerindo que as partículas de borra encontram-se bem envolvidas na fase estirênica. Na figura 30 (c) e (d) a distribuição de partículas se diferencia da (a) e (b). Na figura (c) as partículas de NR estão na forma circular mais bem definida o que pode ser justificado pela migração da borracha natural para dentro da gota de emulsão onde a polimerização do estireno ocorre. Com o aumento da quantidade de borracha natural no sistema há um aumento na quantidade de partículas de NR, Figura 30 (d), o que acarreta na aglomeração das mesmas sugerindo o início de uma fase contínua. Nesse caso, nenhum aspecto de morfologia do tipo cocontínuas foi observada. Esse tipo de morfologia geralmente é encontrado em mistura de composição de 60 a 40 wt% (REZENDE,2010).

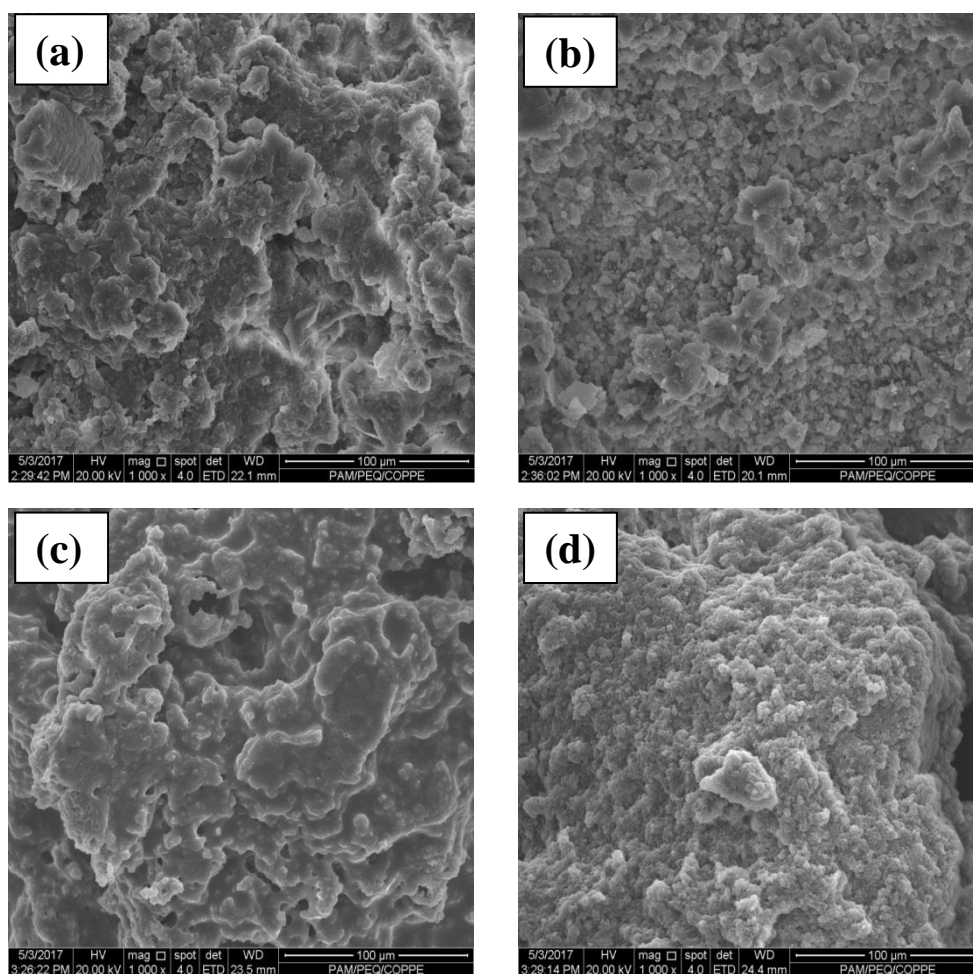


Figura 30: Microscopia eletrônica de varredura das misturas obtidas *in situ*: (a)A₁; (b) A₂; (c)A₄; (d) A₅.

6.4. Ensaio Reológico das misturas obtidas *in situ* e processadas no HAAKE

Conforme descrito na parte experimental item 5.3.3. o estudo reológico das misturas foi realizado para verificar o comportamento da mistura quando a quantidade de látex é variada.

Os resultados obtidos das curvas de fluxo das amostras obtidas *in situ* são apresentados na Figura 31. Todas as curvas obtidas mostraram que as misturas apresentam comportamento típico de fluido não newtoniano. É interessante observar que as misturas PS/NR apresentaram comportamento reológico muito próximo do comportamento do poliestireno (PS), e valores de tensão inferiores ao da borracha natural. O que pode ser justificado considerando que nas misturas foram preparadas adicionando uma quantidade pequena de látex, conforme a tabela 1, quando comparado a quantidade de monômero adicionado. Portanto esses resultados sugerem que as misturas são ricas em PS.

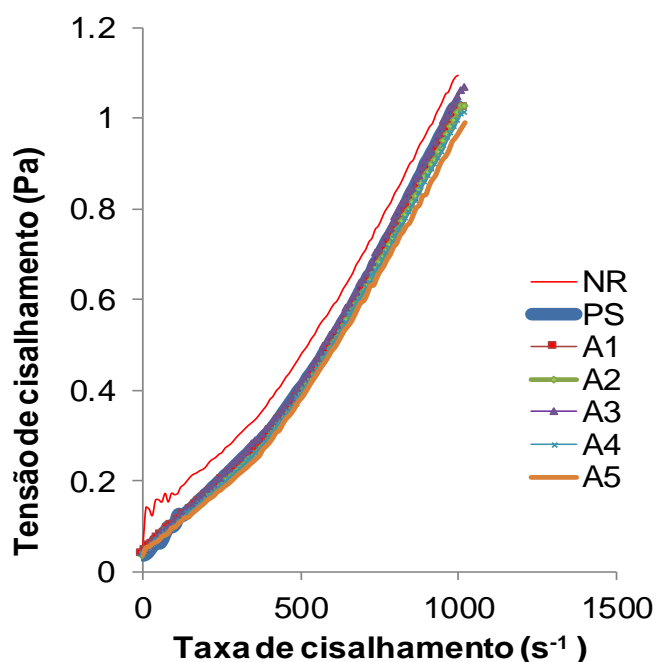


Figura 31: Curva de fluxo das amostras obtidas *in situ* em função da taxa de cisalhamento e da concentração de borracha natural nas misturas.

A viscosidade das misturas obtidas *in situ* pode ser visto na Figura 32. Observa-se que os valores de viscosidade das misturas são similares aos encontrados para o poliestireno corroborando com os resultados obtidos na figura 31, os quais sugerem que as misturas são ricas em poliestireno. Importante notar que a viscosidade das amostras e dos componentes puros, diminui com o aumento da taxa de cisalhamento (“*shear-thinning*”).

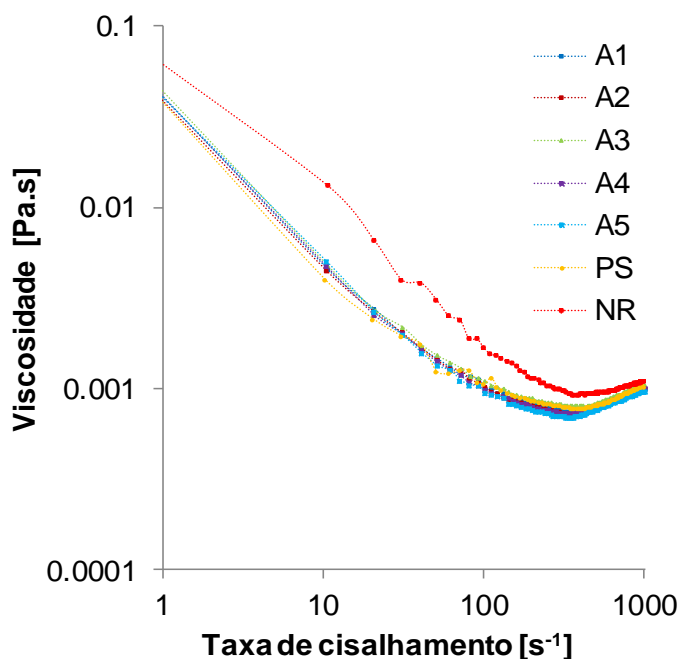


Figura 32: Curva de viscosidade das misturas em função da taxa de cisalhamento e da concentração de borracha natural nas misturas.

Com objetivo de avaliar a influência da adição de 5% wt de PS/NR (obtida *in situ*) na viscosidade da mistura PS/NR (comercial) foi realizado ensaio de fluxo das misturas de composição 90/10 (PS/NR) e 90/5/5 (PS/NR/A₄), conforme descrito no item 5.3.3. Os resultados obtidos das curvas de fluxo das misturas obtidas no HAAKE podem ser visto na Figura 33. Em baixas taxas de cisalhamento, a adição de 5% wt de A₄ praticamente não afeta o comportamento reológico da mistura processada mecanicamente. Entretanto, quando a taxa de cisalhamento é superior a 250 s⁻¹, a mistura contendo 5% de A₄ apresenta uma tensão superior a da mistura pura.

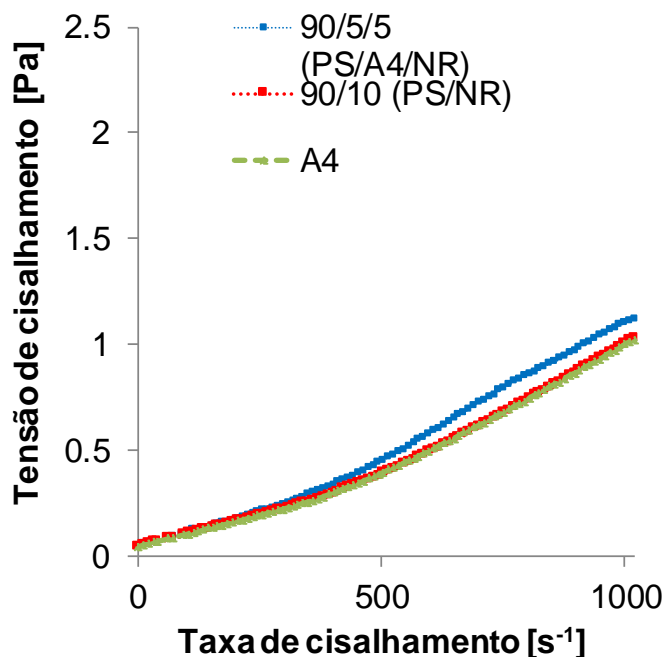


Figura 33: Curva de fluxo das amostras processadas no HAAKE e da mistura obtida *in situ* (A₄) em função da taxa de cisalhamento.

A adição de 5 wt% de A₄ resulta num aumento da viscosidade da solução conforme mostrado na Figura 34. É importante destacar que para realização desse ensaio as misturas foram diluídas num solvente (tolueno), ou seja, considera-se que as misturas estejam totalmente diluídas em solução. A viscosidade de uma solução polimérica depende da solubilidade do polímero em solução e no caso de misturas envolvendo dois ou mais polímeros, a viscosidade depende da composição, da razão de viscosidade dos componentes e da interação polímero-polímero e polímero-solvente (EBEWELE, 2000). Reportando ao estudo do processamento das misturas, item 5.3.3, observou-se a adição de 5wt% de PS/NR-*in situ* à mistura resultou numa menor energia de processamento. Esse resultado foi atribuído a melhor interação entre as fases, Poliestireno e borracha natural, promovida pela presença de 5% de A₄. Voltando a discussão das soluções, considerando que A₄ promove uma maior interação entre as fases; numa solução diluída, isso pode significar uma melhor dispersão da mistura em solução, justificando assim, o maior valor de viscosidade encontrado para essa mistura.

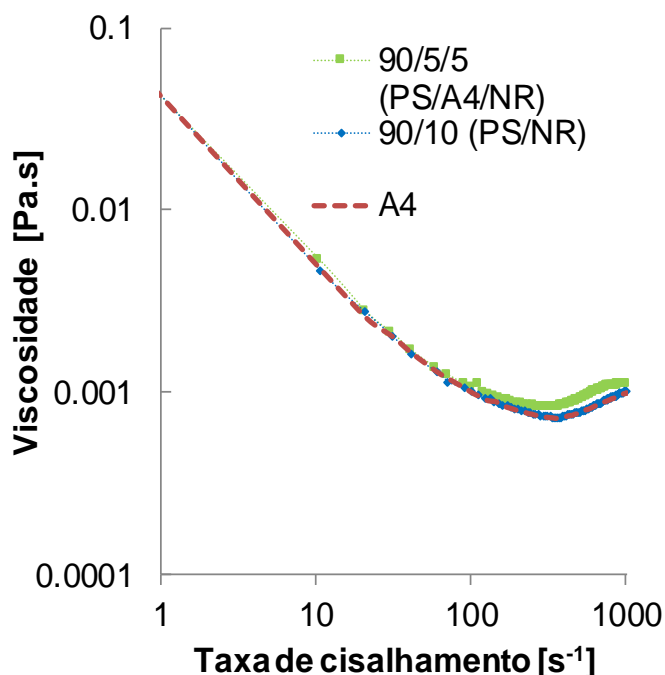


Figura 34: Curva de viscosidade das amostras processadas no Haake e da mistura obtida *in situ* (A₄) em função da taxa de cisalhamento.

6.5. Análise Termogravimétrica (TGA)

A tabela 6 mostra a perda de peso das diferentes misturas obtidas *in situ*. A perda de peso foi calculada na temperatura máxima de degradação para cada mistura. Ao analisar os resultados da tabela 6 é interessante notar que as misturas possuem menor perda de massa do que os polímeros puros e, além disso, a perda diminui com o aumento da borracha natural. Os resultados observados indicam que a estabilidade das misturas aumenta com a quantidade de borracha conferindo um aumento na resistência térmica. Segundo Thomas *et al.*, a borracha natural possui dois estágios de degradação, o primeiro próximo a 250°C e o segundo na faixa de 460° a 600°C. A temperatura de degradação do poliestireno vem sendo extensivamente estudado na literatura.

Amostra	Temperatura DTG (°C)	Perda de massa (%)
PS	463	84,98
A ₁	434	81,83
A ₂	435	80,63
A ₄	427	54,40
NR	440	90,25

Tabela 6: Perda de massa das misturas obtidas *in situ*

Foram comparadas as curvas de degradação térmica do PS e da NR comerciais, das misturas processadas no HAAKE e a mistura obtida *in situ* (A₄) a fim de verificar a influência do material polimerizado via emulsão, Figura 35. Quando comparada a curva de degradação térmica da mistura PS/NR/A₄ com a mistura pura PS/NR e os componentes puros comerciais observa-se que o primeiro estágio de degradação ocorre em uma temperatura mais elevada. Esse resultado sugere que a adição 5% do material sintetizado *in situ* aumenta a resistência térmica do material, o que é atribuído a melhor interação entre as fases, promovida pela

adição do material, sugerindo que o material está agindo como agente compatibilizante. Estudos envolvendo sistemas de misturas sugerem que a boa interação entre as fases é obtida com o uso de um agente interfacial. (REZENDE, 2010)

É interessante notar que o termograma da mistura A₄ mostra duas perdas de massa; a primeira na faixa de 150°C a 400°C, e uma segunda na faixa de 450°C a 600°C, com um ombro superior ao poliestireno. Essas primeiras transições podem ser atribuídas à presença de enzimas e outras matérias orgânicas presentes no látex. Enquanto que a segunda pode ser atribuída às interações remanescentes entre as fases PS e NR.

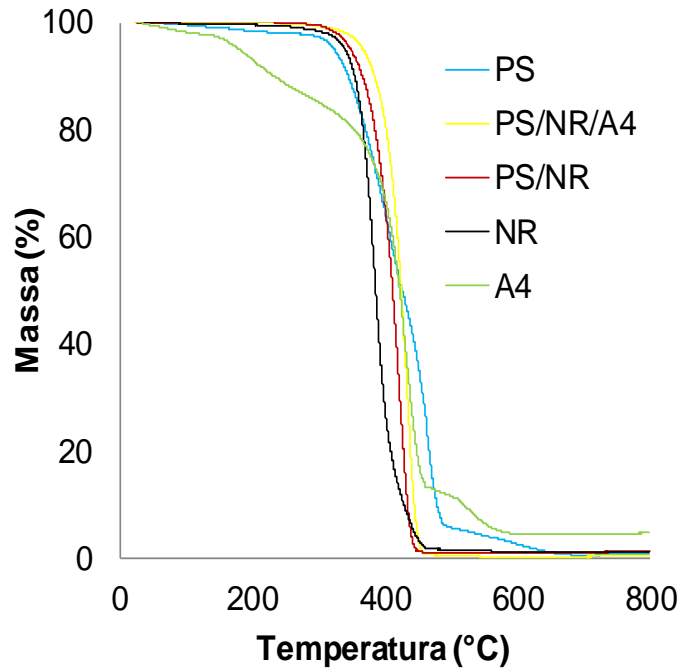


Figura 35: Análise Termogravimétrica das misturas processadas no HAAKE, dos componentes puros comerciais e da mistura obtida *in situ*.

7. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos nessa dissertação permitiram extrair importantes conclusões a respeito do processo de preparação da mistura PS/NR através da polimerização em emulsão do estireno e incorporação simultânea do látex de NR. Por se tratar de um processo de polimerização em emulsão com gotejamento controlado de látex NR, ou seja, um sistema em semi-batelada, o látex deve ser adicionado cuidadosamente ao processo de modo a evitar a desestabilização da emulsão e, conseqüentemente a ocorrência de polimerização (homopolímero) em solução; ou até mesmo a não ocorrência da reação.

Na metodologia proposta à mistura é facilmente obtida e purificada, uma vez que se utiliza água como solvente. A utilização de baixas temperaturas e baixo cisalhamento é outro aspecto relevante desse processo, pois evita qualquer chance de ocorrer degradação prematura dos componentes da mistura. A presença da fase NR incorporada à fase PS foi caracterizada através da técnica de FTIR que mostrou a presença das bandas características da deformação da ligação C-H presentes em olefinas tri-substituída típica do poli-cis-1,4-isopropeno próxima a região de 840 cm^{-1} , a banda na região de 1650 cm^{-1} faz referência ao estiramento da dupla ligação não conjugada do carbono vinílico presente na borracha natural. O poliestireno foi confirmado pela banda na faixa de $700 - 690\text{ cm}^{-1}$ característica da deformação da ligação carbono-hidrogênio do anel aromático com cinco hidrogênios vizinhos.

A técnica de RNM ^1H também foi utilizada para confirmar a presença do poliestireno e da borracha natural nas misturas, uma vez que foi possível detectar os sinais relativos aos prótons metínico (CH_3), 1,7 ppm, metilénico (CH_2), 2,1 ppm e vinílico ($-\text{C}=\text{CH}$), 5,2 ppm típicos da borracha natural e do poliestireno.

A análise reológica das misturas constatou que a adição de 5 wt% da mistura obtida *in situ*, no caso estudado A₄, pode atuar como agente compatibilizante das misturas comerciais envolvendo PS/NR devido a redução no valor de energia de processamento, temperatura e torque. Confrontando esses resultados com os resultados obtidos na reologia das soluções, é possível sugerir que a adição de 5 wt% de A₄ melhora a interação entre as fases PS e NR, o que resulta num melhor processamento; entretanto nenhuma alteração significativa no valor da viscosidade das misturas mecânicas, bem como um aumento do valor da temperatura de degradação do material foi verificada.

A morfologia das misturas estudadas apresenta aspectos que sugerem a presença de fases dispersas. Os resultados das análises termogravimétricas indicaram que a adição de 5% wt da mistura sintetizada (A₄) e que o aumento da quantidade de borracha natural melhora a resistência a degradação térmica da mistura PS/NR comercial e das obtidas *in situ*, respectivamente.

Por fim, os resultados obtidos nesses estudos contribuem para o desenvolvimento de uma nova metodologia para produção de misturas envolvendo termoplástico e elastômero o qual pode ser utilizado no processamento de misturas mecânicas uma vez que na metodologia proposta não houve formação de reticulação, a qual pode ser estendida para outras misturas ainda não testadas.

8. PROPOSTAS PARA ESTUDOS FUTUROS

- i. Realizar estudo de resistência a tração das misturas PS/NR preparadas por essa metodologia e comparar com as obtidas através de misturas mecânicas;
- ii. Avaliar o efeito do tempo de reação na composição da mistura PS/NR via análise térmica DSC.

9. Referências

- ABREU, F.O.M.S. *Blendas de polipropileno com elastômeros termoplásticos tipo SBS e SEBS*. 2004. Dissertação de mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS. 2004.
- ALVES, P.A.M. *Monitoramento em tempo real da preparação das misturas de NR/PMMA e NBR/PMMA em um reator de batelada*. 2017. Dissertação de mestrado – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. RJ. 2009.
- ARORA, S., GESTHUISEN, R., ENGELL, S. Model Based Operation Of Emulsion Polymerization Reactors With Evaporative Cooling: Application to Vinyl Acetate Homopolymerization, *Computers and Chemical Engineering*, v. 31, pp. 552-564, 2007.
- ASALETHA R., KUMARAN M. G., THOMAS S - Elastomers from blends of polystyrene and natural rubber: morphology and mechanical propertie - *European Polymer Journal* 35 – 1999 – p:253 – 271.
- BESTETI, M.D. *Produção e caracterização de partículas casca-núcleo obtidas pela polimerização simultânea em suspensão e emulsão*. 2009. Dissertação de mestrado – Universidade Federal do Rio de Janeiro. RJ. 2009.
- BIANCHI, R.F. *Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes de dispositivos poliméricos*. 2002. Tese de doutorado – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, SP. 2002.
- CAETANO, S. T.; REZENDE, C. G. F.; OLIVEIRA, M. G.; ALMEIDA, A.; OLIVEIRA, P. J. Termoplástico Vulcanizado a Base NBR/PS Obtido por Polimerização in situ do Estireno no Látex. *Anais do 11º Congresso Brasileiro de Polímeros – Campos do Jordão, SP, 2011*.
- CHARLESBY, A. *Atomic radiation and polymer*. New York, Pergamon Press LTD, 1960. cap. 15.
- CHIANTORE, O *et.al.*, Thermal degradation of model linear and star-shaped polyisoprene molecules. *Polym Degradation and Stability*, 49, 385-392, 1995
- CHUAYJULJIT, S; MOOLSIN, S; POTIYARAJ, P. “Use of Natural Rubber-g-Polystyrene as a Compatibilizer in Casting Natural Rubber/Polystyrene Blend Films”. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 95, 826–831, 2005.
- COCCO, D.R. *Blendas de poli(metacrilato de metila) e elastômero ASA obtidas por polimerização in situ*. 2011. Dissertação de mestrado – Universidade estadual de Campinas. Campinas, SP. 2011
- CORAN, A.Y.; DAS, B.; PATEL, R.P. (to Monsanto Co); U.S. Patent 4,130,535, 1978
- CORAZZA, F.E.C. *Termoplásticos: Os materiais e suas transformações*. 4.ed. SP, s.n, 1995.

COSTA,N.R. *Desenvolvimento e caracterização em blendas formadas por copolímero de etileno-propileno e pANI dopada*. Dissertação de mestrado – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP. 2009.

CUNNINGHAM, M. F. “Controlled/Living Radical Polymerization in Aqueous Dispersed Systems”, *Progress in Polymer Science*, v. 33, pp. 365-398, 2005.

D'AUZAC, J.; JACOB, J. L.; CHRESTIN, H. The composition of latex from *Hevea brasiliensis* as laticiferous cytoplasm. in: J. d'Auzac, J.L. Jacob (Eds.), *Physiology of the Rubber Tree Latex*, CRC Press, Boca Raton, Florida, p. 59-96, 1989. Florida: CRC Press LLC, 2000.

EBEWELE, R.O. *Polymer Science and technology*. 1 ed.

GALIANI, P.D et.,al. Compósitos de borracha natural com polianilina. *Polímeros: ciência e tecnologia*. Vol. 17, n 2, 93 – 97.2007.

HA.CS.J.Appl. polym. Sci.1989;37:317.

KOSHY, A.T; KOSE, B.K; THOMAS, S; VARGHESE,S. Studies on the effect of blend ratio and crosslinking system on thermal, X-ray and dynamic mechanical properties of blends of natural rubber and ethylene-vinyl acetate copolymer. V. 34. n 16. 3428 – 3436. 1993.

KOWALSKI, E. L. *Estudo da borracha natural por meio de técnicas de caracterização de dielétricos*. Tese de doutorado – Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR. 2006

LA MANTIA,F.P.; VALENZA,A.;ACIERNO,D. *Thermomechanical Degradation of Blends of Isotactic Polypropylene and High Density Polyethylene*. Elsevier Applied Science Publishers, England, 1985. 0141-3910

LANGE, B. M. The evolution of plant secretory structures and emergence of terpenoid chemical diversity. *Ann. Rev. Plant Biol.* 66, p.139-159, 2015.

LENZI, M. K., *Modelagem da Polimerização Simultânea de Estireno em Suspensão e Emulsão*. 2002. Dissertação de mestrado – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2002.

LEWINSOHN, T. M. The geographical distribution of plant latex. *Chemoecology* 2, p. 64–68, 1991.

LIMA,I.S. *Efeitos da radiação gama na estrutura e nas propriedades do poliestireno*. 1996. Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Pernambuco. Recife, PE. 1996.

LINDE, D.R.; “CRC Handbook of Chemistry and Physics”; CRC Press; Boca Raton, Section 9; p. 65 a 75, 2004-2005

LOPES, J.R. *Produção e caracterização de filmes de poli (3-hidroxibutirato) (PHB) com Alginato de sódio esterificado e poli (etileno glicol) (PEG)*. Tese de doutorado – Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão, SE. 2016.

LOPEZ-MANCHADO, M.A; ARROYO, M., New developments in dynamically cured PP-EPDM blends, *Rubber Chemistry and Technology*, 2001; 74 : 211-220.

LU, J.Z; WU, Q.E; NEGULESCU II., “Wood-fiber/high-density-polyethylene composites: compounding process”. *J Appl polym. Sci*, vol 93, n 6, pp 2570 – 2578, 2004.

LUNA, C. B. B; SILVA, D. F; ARAÚJO, E. M., *et al.*, *Estudo do comportamento mecânico, termomecânico e morfológico de misturas de poliestireno/composto de borracha reciclada (SBR)*, *Revista Matéria*, v. 20, n. 2, pp. 322-334, 2017.

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

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.

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

NETO, J.S.L. CONSTITUINTES QUÍMICOS DOS FRUTOS DE *Copaifera langsdorffii* Desf. *Quim. Nova*, Vol. 31, No. 5, 1078-1080, 2008

ODIAN,G.;*Principles of polymerization*, 3º ed. John Wiley & sons, 1991.

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.

RAJAN, Rejitha; VARGHESE, Siby; GEORGE, K. E. Kinetics of Peroxide Vulcanization of Natural Rubber. *Progress in rubber, plastics and recycling technology*, v. 28, n. 4, p. 201-219, 2012.

REDDY, M. M. et al. Progress in polymer Science Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities. *Progress in Polymer Science*, v 38, n10-11, p. 1653-1689, 2013.

REZENDE,C.G.F. *Nova Metodologia para Preparação de Termoplástico Vulcanizado a Base de Borracha Nitrílica Carboxilada e Poli(metacrilato de metila) (XNBR/PMMA)*.2010. Dissertação de mestrado – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica,RJ. 2010.

RIPPEL,M.M; BRAGANÇA, F.C. Borracha natural e nanocompósitos com argila. *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 3, 818-826, 2009

SANTOS, J. G. F. JR, PEIXOTO, L. S., NELE, M., *et al.*, Theoretical and Experimental Investigation of the Production of PMMA-Based Bone Cement”, *Macromolecules Symposia*, v. 243, pp. 1-12, 2006.

SANTOS, R.J. *Obtenção de compósitos de borracha natural com resíduo industrial de couro reticulados com diferentes peróxidos*. 2014. Tese de doutorado – Universidade Estadual Paulista. Presidente Prudente, SP. 2014.

SCHADLER, L.S., Polymer-based and polymer-filled nanocomposites, in nanocomposite science and technology. 2004, Wiley-VCH Verlag GMBH e Co. KGaA. P 77-153.

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 - Twente University, Enschede, The Netherlands 2004.

SILVERSTEIN, Robert et al. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*: 7 ed. LTC, 2006.

SOUZA, F.C.T. *Síntese de lattices híbridos de poliestireno e argila montmorilonita pelo mecanismo de polimerização via radical livre em emulsão e miniemulsão*. 2011. Tese de doutorado – Universidade de SP. Lorena, SP. 2011.

TOCHAČEK, J. *et.al.*, Degradation of polypropylene impact-copolymer during processing. Elsevier Ltd. All rights reserved. Czech Republic, 2008. 770-775

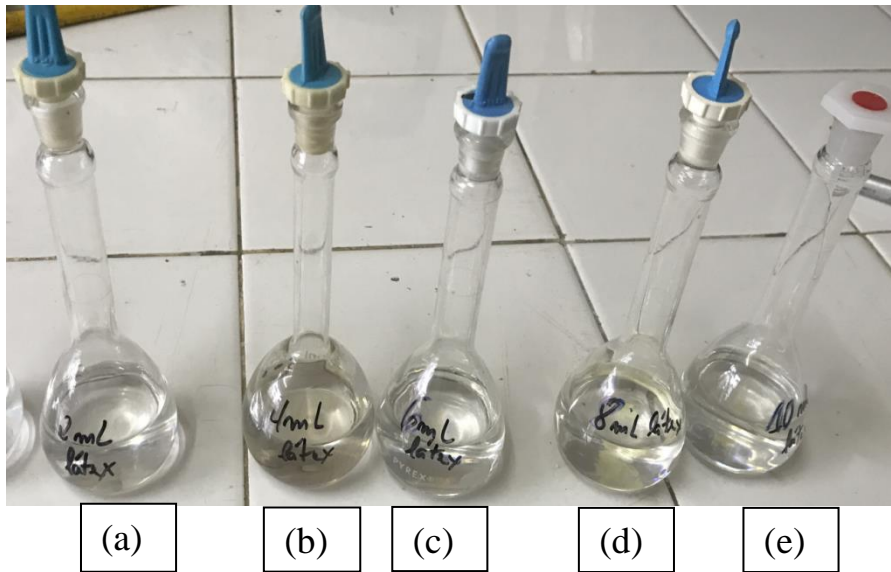
TSUJIMOTO, T. Maleated trans-1,4-polyisoprene from *Eucommia ulmoides* Oliver with dynamic network structure and its shape memory property. *Polymer* 55, p. 6488-6493, 2014.

VERONESE, V.B. *Desenvolvimento e avaliação de propriedades de mistura de poliestireno (PS) e copolímero em bloco estireno-butadieno-estireno (SBS)*. 2003. Dissertação de mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS. 2003.

WANG, F *et.al.*, Preparation and characterization of nano-scaled composites of elastomeric ter-polypropylene blended with IPP through in-situ polymerization strategy *Materials Letters*, 209, 64–67. 2017.

Anexo I

Teste de solubilidades das misturas obtidas *in situ*



Teste de solubilidade das misturas (a) A₁; (b) A₂; (c) A₃; (d) A₄; (e) A₅