

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

DISSERTAÇÃO

**Nova Metodologia para Preparação de Termoplástico
Vulcanizado a Base de Borracha Nitrílica Carboxilada
e Poli(metacrilato de metila) (XNBR/PMMA)**

Carolina Guedes Fioravante Rezende

2010



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

**NOVA METODOLOGIA PARA PREPARAÇÃO DE TERMOPLÁSTICO
VULCANIZADO A BASE DE BORRACHA NITRÍLICA CARBOXILADA E
POLI(METACRILATO DE METILA) (XNBR/PMMA)**

CAROLINA GUEDES FIORAVANTE REZENDE

Sob a Orientação do Professor
Paulo Jansen de Oliveira

e Co-orientação do Professor
André de Almeida

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

Seropédica, RJ
Novembro de 2010

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

CAROLINA GUEDES FIORAVANTE REZENDE

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

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 10/11/2010

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

Alex da Silva Sirqueira, D.Sc.; UEZO

Márcia Gomes de Oliveira, D.Sc., INT

Dilma Alves Costa, D.Sc., DEQ/UFRRJ

**A Deus.
Aos meus pais e
ao meu irmão**

AGRADECIMENTOS

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

A minha mãe Angela, que com sua sabedoria inspirada por Deus, soube me guiar pelos caminhos corretos;

Ao meu pai, Jairo Fioravante, por todo o incentivo e conselhos dados durante a minha formação;

Ao meu irmão, Jairo Guedes, por todo companheirismo, carinho e compreensão;

Aos meus queridos familiares e amigos pela preocupação e torcida;

Ao meu orientador e amigo, prof^o Paulo Jansen de Oliveira por acreditar no meu potencial e me dar condições de desenvolver o meu talento;

Ao meu co-orientador, prof^o André de Almeida pela sua valiosa contribuição nas discussões deste trabalho;

Aos amigos da Rural e companheiros de laboratório pelos momentos inesquecíveis que passamos juntos;

A Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

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

- "Production of XNBR / PMMA Through In Situ Polymerization"; REZENDE, C. G. F.; CAETANO, S.T; ALMEIDA. A.; OLIVEIRA, P. J.; **Macromolecular Symposia**, 2010.- ARTIGO ACEITO PARA PUBLICAÇÃO
- "Characterization and Rheological Analysis of a XNBR/PMMA Blends Obtained by In Situ Polymerization", REZENDE, C. G. F.; CAETANO, S. T.; OLIVEIRA, M.G.; ALMEIDA, A; OLIVEIRA, P. J.; **Material Research**, Setembro de 2010 – ARTIGO SUBMETIDO.

Parte deste trabalho foi apresentada nas seguintes reuniões científicas:

- XII International Macromolecular Colloquium, Gramado- RS, “Preparation of XNBR/PS Through *In Situ* Polymerization” REZENDE, C. G. F. ; Caetano, S.T ; Almeida. A. de ; OLIVEIRA, P. J.; publicado nos anais do congresso, 2010.
- XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Foz do Iguaçu- PR. “Caracterização e Análise do Termoplástico Vulcanizado (TPV) XNBR/PMMA Obtido pelo Processo de Polimerização *in situ*” C. G. F. REZENDE, S. T. CAETANO; D. C. F. da SILVA; A de ALMEIDA e P. J. OLIVEIRA
- X Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu-PR. “ Desenvolvimento de Metodologia para Obtenção de Elastômero Termoplástico Vulcanizado (TPV) utilizando o Processo de Polimerização *in situ*” REZENDE, C. G. F. ; CAETANO, S.T ; ALMEIDA. A. de ; OLIVEIRA, P. J.; publicado nos anais do congresso, 2009.
- VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Uberlândia, MG; “Estudo da Reação de Polimerização do Polimetacrilato de Metila e do Poliestireno *in situ* em Matriz de Borracha Nitrílica para a preparação de TPV”. CAETANO, S.T ; REZENDE, C. G. F. ; ALMEIDA. A. DE ; OLIVEIRA, P. J.Publicado nos anais, 2009
- IV Forum de Pós Graduação da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica,RJ. “Desenvolvimento de Rota Metodológica Para a Produção de Elastômero Termoplástico Vulcanizado (TPV) através da Polimerização *in situ*,”- REZENDE, C.G.F; OLIVEIRA, P.J. Publicado nos anais do Fórum, 2009
- XIX Jornada de Iniciação Científica, 2009, Seropédica, RJ. ”Estudo do Inchamento da borracha XNBR em Monômeros Estireno e Metacrilato de Metila para Realização da Polimerização *in situ*”- .CAETANO, S.T; REZENDE, C. G. F. ; ALMEIDA. A. DE ; OLIVEIRA, P. J. . . Publicado nos anais do evento, 2009.

- XIX Jornada de Iniciação Científica, 2009, Seropédica, RJ. "Desenvolvimento Metodológico da Reação de Polimerização in situ para Produção de Elastômero Termoplástico Vulcanizado (TPV) XNBR/PMMA"- .CAETANO, S.T ;REZENDE, C. G. F. ; ALMEIDA. A. DE ; OLIVEIRA, P. J. Publicado nos anais do evento, 2009.

RESUMO

REZENDE, Carolina Guedes Fioravante. **Nova Metodologia para a Preparação de Termoplástico Vulcanizado a Base de Borracha Nitrílica Carboxilada e Poli(metacrilato de metila) (XNBR/PMMA)** 2010, 54p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2010.

Este trabalho teve como proposta desenvolver uma nova metodologia para a preparação da mistura entre borracha nitrílica carboxilada e poli (metacrilato de metila) (XNBR/PMMA). Esta metodologia consistiu na realização da polimerização monômero metacrilato de metila (MMA) no interior da borracha XNBR reticulada. Primeiramente, o monômero foi incorporado às partículas de XNBR e o peróxido de benzoíla foi usado como iniciador da polimerização. A mistura XNBR/PMMA foi caracterizada 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. A análise termogravimétrica (TGA) indicou a presença de 10% de PMMA na mistura. O efeito do tempo de reação nas propriedades reológicas foi avaliado por RPA. Para misturas com tempos de 1h, 5h e 9h de reação foi observado uma diminuição do módulo viscoso, indicando um aumento da massa molecular do PMMA. A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra revelou a presença do PMMA na fase elastomérica, indicando a eficiência da polimerização *in situ*. Os aspectos morfológicos das misturas obtidas com diferentes tempos de reação também foram estudados e revelaram a presença de microdomínios, indicando a microheterogeneidade da misturas.

Palavras-chaves: Termoplástico Vulcanizado, Borracha, PMMA .

ABSTRACT

REZENDE, Carolina Guedes Fioravante. **New Methodology for the Preparation of Carboxylated Nitrile Rubber and poly (methyl methacrylate) (XNBR / PMMA)**. 2010, 54p. Dissertation (Master in Chemical Engineering). Institute of Technology, Department of Chemical Engineering, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2010.

This work proposed the development of a new methodology for preparation of carboxylated nitrilic rubber and poly(methyl methacrylate) (XNBR / PMMA) blends. This methodology consisted in the polymerization of methyl methacrylate monomer (MMA) inside the XNBR rubber. First, the monomer was incorporated into XNBR particles and the benzoyl peroxide was used as initiator for this polymerization. The XNBR/PMMA blends were characterized by infrared spectroscopy (FTIR) and Proton Nuclear Magnetic Resonance (^1H NMR). The results indicated the presence of both polymers in the blends. Thermogravimetric analysis (TGA) indicated the presence of 10% of PMMA in the blends. The effect of reaction time on rheological properties was evaluated by RPA. For blends obtained with 1h, 5h and 9h an increased of molecular weight of PMMA was observed, due to the decrease of viscous modulus. The scanning electron microscopy (SEM) of these samples revealed the presence of PMMA in the elastomeric phase, indicating the efficiency of in situ polymerization. The morphology of the blends revealed the presence of microdomains, indicating the microheterogeneity of the mixture.

Keywords: Thermoplastic Vulcanized, Rubber, PMMA

LISTA DE FIGURAS

Figura1: Morfologia esquemática do TPV (a) antes e (b) depois da vulcanização dinâmica (MATHEW, 2000).....	6
Figura2: Relação de tensão vs. alongamento para o TPV PP/EPDM com diferentes tamanhos de partículas de borracha: indica o ponto de ruptura (Coran,1980, 1988,1995; Kresge, 1991).....	7
Figura 3: Efeito da densidade de ligações cruzadas sobre a tensão na ruptura e alongamento permanente à tração (Coran,1988;).....	8
Figura 4: Modelo ilustrativo das possíveis morfologias da mistura 50/50 de HDPE/NBR vulcanizadas e não vulcanizadas (GEORGE et al., 2000).....	9
Figura 5: Módulo de perda dinâmico vs. Frequência da XNBR e dos IPNs XN/PMMA16/24 e XNBR/PMMA 51/49.....	10
Figura 6: Evolução da morfologia no TPV EPDM/PP durante a mistura em extrusora de rosca dupla (SENGUPTA, 2004).....	11
Figura7: Propriedade mecânica do TPV produzido em misturador interno vs produzido em extrusora dupla rosca	12
Figura 8: Módulo Elástico vs. fração volumétrica de elastômero para sistema: não vulcanizado (♦) e vulcanizado dinamicamente (□), com concentração de enxofre [S] 1 phr.....	13
Figura 9: Módulo Elástico vs concentração de enxofre [S] na cura do elastômero com fração volumétrica: (1) 0.25 , (2) 0.45, (3) 0.60 e (4) 0.75.....	13
Figura 10: Micrografia MEV da mistura PP/EPDM (80/20) em diferentes teores de gel da fase EPDM g_{EPDM} . (a) mistura não reticulada, $g_{EPDM} = 0$. (b) Mistura 1 $g_{EPDM} = 0,7$. (c) Mistura 2, $g_{EPDM} = 0.896$ (d) Mistura 3 $g_{EPDM} = 0,962$. (e) Mistura 4 $g_{EPDM} = 0.989$. (f) Mistura 5 $g_{EPDM} = 0.998$. (g) Mistura vulcanizada dinamicamente, $g_{EPDM} = 1$. (Martin, 2009).....	14
Figura 11: Micrografia do TPV PS/NBR 50/50 (a) não compatibilizada; (b) compatibilizada com 5% de SAN (MATHEW, 2000).....	16
Figura 12: Estrutura Molecular da XNBR (IBARRA, 2009).....	16
Figura 13 - Representação da ligação iônica zinco-carboxila e das ligações cruzadas	17
com enxofre como agente de vulcanização (imagem disponível em: www.zeon.com.br).....	17
Figura 14: Unidade de repetição do PMMA.....	18
Figura 15. Estrutura do PMMA-H (NSINGI, 2007).....	19
Figura 16. Estrutura do PMMA-HH (NSINGI, 2007).....	19
Figura 17. Estrutura do PMMA (NSINGI, 2007).....	19
Figura 18: Esquema proposto da polimerização <i>in situ</i> para a produção do TPV de XNBR/PMMA.....	21
Figura 19: (A) Borracha XNBR pura; (B) Processo de Inchamento em agitador de bandejas; (C) Borracha em solução de monômero; (D) Borracha inchada.....	25

Figura 20: Reator de polimerização	26
Figura 21 - Viscosímetro modelo Cannon-Fenske	28
Figura 22: Grau de inchamento da XNBR: massa(g) de MMA/1g de XNBR; ● = inchamento com monômero puro (Metacrilato); ■ = inchamento com monômero em meio aquoso.....	30
Figura 23: Efeito do tamanho da partícula XNBR no grau de inchamento ● = diâmetro entre 1,42 e 4,76 mm; ■= 7,93mm	31
Figura24: TPV XNBR/PMMA obtido na reação de polimerização <i>in situ</i>	32
Figura 25: Espectro FTIR da mistura XNBR/PMMA e PMMA puro.....	32
Figura 26 - RMN ¹ H do homopolímero PMMA, borracha XNBR e do TPV obtido XNBR/PMMA	33
Figura 27: Microscopia MEV da borracha XNBR (A) e da mistura XNBR/PMMA com 1h de reação (B).....	34
Figura 28 - Análise termogravimétrica (TGA) do PMMA puro (a) e da XNBR/PMMA obtido (b)	35
Figura 29: Variação do módulo viscoso (G'') vs Frequência.: (♦) borracha XNBR; (■)homopolímero PMMA; (●)TPV <i>in situ</i> XNBR/PMMA 1 h; (▲)TPV <i>in situ</i> XNBR/PMMA 5h	36
Figura 30: Variação do módulo elástico (G') vs Frequência. (♦) borracha XNBR; (▲)TPV <i>in situ</i> XNBR/PMMA 1h; (▲)TPV <i>in situ</i> XNBR/PMMA 5h; (■) homopolímero PMMA	37
Figura 31: Tan δ vs frequencia.: (▲) borracha XNBR; (●) PMMA puro; (♦)TPV <i>in situ</i> XNBR/PMMA 1 h; (■)TPV <i>in situ</i> XNBR/PMMA 5 h.....	37
Figura 32: Curva de viscosidade específica η_{sp}/c vs concentração de PMMA em solvente metil etil cetona MEK	39
Figura 33: Termograma das misturas: TPV 1h - XNBR/PMMA 1 h; TPV 5h- XNBR/PMMA 5 h e da borracha XNBR.....	40
Figura 34: Termograma.das misturas: TPV 1h - XNBR/PMMA 1 h; TPV 5h- XNBR/PMMA 5 h e do PMMA	41
Figura 35: Análise Termogravimétrica das amostras obtidas com diferentes tempos de reação, do homopolímero PMMA e da borracha XNBR.....	42
Figura 36: Microscopia eletrônica de varredura da borracha XNBR reticulada	43
Figura 37: Microscopia eletrônica de varredura da misturas XNBR/PMMA com tempo de reação de 1 h.....	44
Figura 38 Microscopia eletrônica de varredura da misturas XNBR/PMMA: tempo de reação de 5 horas.....	45
Figura 39 Microscopia eletrônica de varredura do PMMA.....	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Evolução da produção de TPEs (BROWMICK, 2008)	4
Tabela 2: Comparação das propriedades da mistura EPDM/PP não vulcanizada e altamente vulcanizada. (Rader, 1988, p.8686 apud DROBNY, 2007, p.180).....	7
Tabela 3: Propriedades mecânicas do TPV PS/NBR, vulcanizada dinamicamente na presença de compatibilizante copolimérico (SAN) (MATHEW, 2000).....	15
Tabela 4: Valores referentes à massa de metacrilato de metila inchada em 1g de XNBR.....	29

LISTA DE ABREVIACOES, SIGLAS OU SÍMBOLOS

a	Constante da Equação de Mark Houwink
AES	Elastômero constituído de uma matriz elastomérica, EPDM, com uma fase dispersa rica em SAN
BPO	Peróxido de benzoíla
C	Concentração mássica
DMTA	Analizador dinâmico mecânico
DSC	Calorímetro diferencial exploratório
EPDM	Terpolmero de Etileno – Propileno – Dieno
FTIR	Espectrometria de Infravermelho com transformada de Fourier
G'	Módulo Elástico
G''	Módulo Viscoso
HDPE	Polietileno de alta densidade
IPN	Polímero interpenetrante
K	Constante da Equação de Mark Houwink
M	Massa molecular viscosimétrico médio
MEK	Metil etil cetona
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MMA	Monômero Metacrilato de Metila
NBR	Copolímero de Butadieno-Acrilonitrila
NR-g-PMMA	Borracha natural grafitizada com poli(metacrilato de metila)
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PU	Poliuretano
PVC	Poli(cloreto de vinilideno)
RMN H1	Ressonância magnética nuclear de prótons
RPA	Analizador de processamento de borracha
SAN	Copolímero (acrilonitrila-co-estireno),
Tg	Temperatura de Transição vítrea
TGA	Análise Termogravimétrica
TPE	Termoplástico Elastomrico
TPV	Termoplástico Vulcanizado
XNBR	Copolímero de Butadieno-Acrilonitrila carboxilado
ΔG	Variação da energia livre de Gibbs
η	Viscosidade intrínseca
η_{sp}	Viscosidade específica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Termoplásticos Elastoméricos (TPEs)	3
2.2 Termoplásticos Vulcanizados TPVs	5
2.3 Vulcanização dinâmica	6
2.4. Utilização de Aditivos e agentes compatibilizantes	15
2.5. Borracha Nitrílica Carboxilada (XNBR)	16
2.6. Polimetacrilato de metila (PMMA)	18
3 OBJETIVOS	21
4. HIPÓTESE CIENTÍFICA	21
5. MATERIAIS E MÉTODOS	22
5.1) Materiais	22
5.2) Equipamentos utilizados	22
5.3. Metodologia	24
5.3.1 Processo de inchamento da XNBR	24
5.3.2 Reação de polimerização dentro das partículas de borracha (polimerização <i>in situ</i>)	25
5.3.3 Purificação do TPV obtido	26
5.3.4 Caracterização das amostras	26
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
6.1. Estudo do Inchamento com Monômero	29
6.2. Estudo da reação de preparação da mistura XNBR/PPMA	31
6.3. Estudo do Efeito do Tempo de Reação na Obtenção da Mistura XNBR/PMMA	35
6.3.1. Efeito do tempo de reação na composição da mistura XNBR/PMMA: Estudo utilizando analisador de processamento de borracha (RPA)	35
6.3.2. Avaliação do peso molecular viscosimétrico: viscosimetria capilar	38
6.3.3. Efeito do tempo de reação na composição da mistura XNBR/PMMA: Caracterização por calorimetria diferencial de varredura. (DSC)	39
6.3.4. Efeito do tempo de reação na composição da mistura XNBR/PMMA: Análise Termogravimétrica (TGA)	41
6.3.5. Efeito do tempo de reação na composição da mistura XNBR/PMMA: Caracterização por microscopia eletrônica de varredura. (MEV)	42
7 CONCLUSÃO	47
8. PROPOSTA PARA ESTUDOS FUTUROS	48
9 REFERÊNCIAS	49

1. INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos fazem parte do nosso cotidiano e estão presentes na constituição dos mais diferentes objetos. Os materiais poliméricos têm se destacado por suas diferentes aplicações tecnológicas que se estendem pela medicina, pelas indústrias automobilísticas, aeronáutica, náutica, eletrônica, cosméticos, química, engenharia dentre outras. Sua ampla aplicação tecnológica se deve às suas múltiplas propriedades físico-mecânicas aliadas à fácil processabilidade e baixo custo.

Após a segunda guerra mundial, o mundo experimentou um expressivo avanço tecnológico com o desenvolvimento de novas máquinas e novos produtos petroquímicos. Assim, as empresas diversificaram seus produtos e vários materiais que anteriormente eram feitos de cerâmica e metais passaram a ser feitos de polímeros.

Desde então, a procura por novos materiais têm sido uma demanda da indústria. Por muitos anos, vários compostos químicos descobertos e muitos outros sintetizados foram testados para produção de polímeros sem o sucesso esperado, pois muitos desses materiais não apresentaram as propriedades finais esperadas para aplicação tecnológica.

A necessidade de se desenvolver novos artefatos, especificamente aqueles com múltiplas propriedades físico-mecânicas, esbarrava na complexidade dessas formulações, no uso de matérias primas de elevado custo, bem como no difícil controle do processamento dessas formulações. Tais exigências tecnológicas levavam muitas vezes a um elevado investimento financeiro. A necessidade do desenvolvimento de máquinas cada vez mais sofisticadas tornava a produção de alguns produtos inviável do ponto de vista comercial e econômico. (KRESGE, 1978).

A solução encontrada para contornar esse problema foi o desenvolvimento de misturas poliméricas – produção de materiais a partir da combinação de dois ou mais polímeros diferentes. Essa estratégia possibilitou reunir, em um único material, várias propriedades físico-mecânicas, sem a necessidade do desenvolvimento de novos processos ou a realização de síntese de novos monômeros. (KRESGE, 1978; MARK, 2004, FERNANDES, 2005). Outro importante aspecto dessa metodologia é o fato dessas misturas serem preparadas utilizando-se os mesmos equipamentos usualmente utilizados na preparação de plásticos e borrachas, tais como misturadores internos, calandras e extrusoras, não havendo assim a necessidade de investimentos em novas tecnologias para maquinários.

O desenvolvimento desses materiais originou um novo e especial tipo de indústria, a indústria de termoplásticos elastoméricos (TPEs), como são chamados esses materiais. (MARSON, 1976).

Embora essa metodologia apresentasse vários aspectos vantajosos para a preparação dos TPEs, ela também trouxe consigo vários outros desafios. Entre os mais importantes destacam-se o fato de que nem todo par polimérico, utilizado para preparação de TPEs, utilizando a metodologia proposta, resultava numa mistura final com propriedades físico-mecânicas desejadas para uma aplicação tecnológica. Avanços nas pesquisas apontaram que essa limitação está associada ao fato de que muitas misturas entre termoplástico e elastômeros apresentam baixa adesão interfacial (WU, 1985; MARK, 2005).

A baixa adesão interfacial, ou interação interfacial, contribui para uma expressiva separação de fases, e estando as fases separadas e sem interação, o material resultante não reproduz o sinergismo de propriedades desejadas.

Para contornar esse problema e melhorar a adesão interfacial entre as fases termoplásticas e elastoméricas, várias técnicas e metodologias de processamento, utilizando misturadores internos, calandras e extrusoras foram testadas. Como exemplo dessas metodologias cita-se o estudo da ordem de adição, o estudo do efeito da proporção entre as fases, alterações na velocidade e temperatura de processamento, o uso de agentes auxiliares de processamento, uso de agentes compatibilizantes, dentre outros. (LOPEZ-MANCHADO, 2001; MATHEW, 2003, SENGUPTA, 2004; NASKAR, 2004). Todos os métodos de preparação citados contribuíram de alguma forma para melhoria da adesão interfacial de algumas misturas, em contrapartida, muitas vezes essas alternativas acarretaram numa relação custo-benefício elevada.

Outro aspecto relevante associado aos processos utilizados para preparação dos TPEs é o uso de elevadas temperaturas associada ao elevado cisalhamento. Nos processos mecânicos as misturas são submetidas a elevadas temperaturas para alcançar seu estágio de processamento e, por outras vezes, para promover a incorporação de cargas e aditivos à mistura. Trabalhos da literatura registram que a associação dessas duas variáveis de processamento – temperatura e cisalhamento – pode acarretar uma quebra prematura das cadeias poliméricas dos polímeros constituintes da mistura, principalmente quando os mesmos apresentam temperatura de processamento relativamente distinta. Esse fato pode acarretar a perda de propriedade do polímero e conseqüentemente a perda da propriedade final da mistura. A utilização de antioxidantes para evitar ou diminuir a degradação dos polímeros tem sido amplamente estudada, no entanto, particularmente no caso dos TPEs, o uso de antioxidante com sistemas de cura a base de peróxidos pode reduzir a eficiência da cura, pois alguns antioxidantes competem com os polímeros pelos radicais formados durante as reações de cura. (NASKAR, 2004)

Posto esse cenário, esta dissertação apresenta-se como um trabalho propositivo para o tratamento das questões associadas às limitações de preparação dos termoplásticos vulcanizados (TPVs) que são uma classe dos termoplásticos elastoméricos em que a fase elastomérica encontra-se reticulada. Nesse trabalho, o esforço se concentra em viabilizar uma rota alternativa para preparação dos TPVs que possa ser estendida para outros pares poliméricos que não obtiveram sucesso quando preparados pelos métodos convencionais de mistura.

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

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Termoplásticos Elastoméricos (TPEs)

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

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

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

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

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

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

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

Tabela1: Evolução da produção de TPEs (BROWMICK, 2008)

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

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

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

Considerando que essa dissertação versa sobre a mistura termoplástico/borracha, a seguir será abordada com maiores detalhes a classe dos TPVs.

2.2 Termoplásticos Vulcanizados TPVs

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

Os Elastômeros Termoplásticos Vulcanizados (TPVs) são misturas poliméricas em que a fase elastomérica encontra-se reticulada, e dispersa numa matriz termoplástica. A principal característica dos TPVs é que esses materiais podem ser processados como termoplástico e apresentam notável recuperação elástica após a deformação mecânica. (KAY & OUHADU, 1991)

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

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

A produção industrial de misturas entre termoplásticos e borrachas é possível. No entanto, somente um limitado número de suas combinações apresenta aplicações tecnológicas. Pesquisadores como Coran e Patel estudando diversas misturas de elastômeros e termoplásticos, mostraram algumas exigências para obtenção de um TPV com boas propriedades, tais como: polímeros com energias superficiais próximas, tamanho das cadeias baixo e cristalinidade de 15%, boa dispersão entre os polímeros. (CORAN e PATEL, 1983 *apud* BHOWMICK, 2001) Além disso, os autores perceberam que os métodos usuais de preparação de misturas: mistura de soluções, mistura de látex e mistura mecânica, muitas vezes não são eficientes para garantir uma boa dispersão entre as fases. Para contornar essas limitações, Gessler e Haslett (1962), Fisher (1973), Coran e Patel (1980-1982) (*apud*. DROBNY, 2007) desenvolveram uma nova metodologia para a produção de TPVs conhecida como vulcanização dinâmica.

2.3 Vulcanização dinâmica

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

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

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

A característica principal do processo de vulcanização dinâmica é a possibilidade de promover uma distribuição fina e uniforme das partículas de elastômero na matriz termoplástica, o que aumenta a adesão entre as fases, Figura 1. A presença das ligações cruzadas evita que as partículas elastoméricas sofram coalescência, resultando assim em uma morfologia estável, mesmo depois do processamento. (MATHEW, 2000).

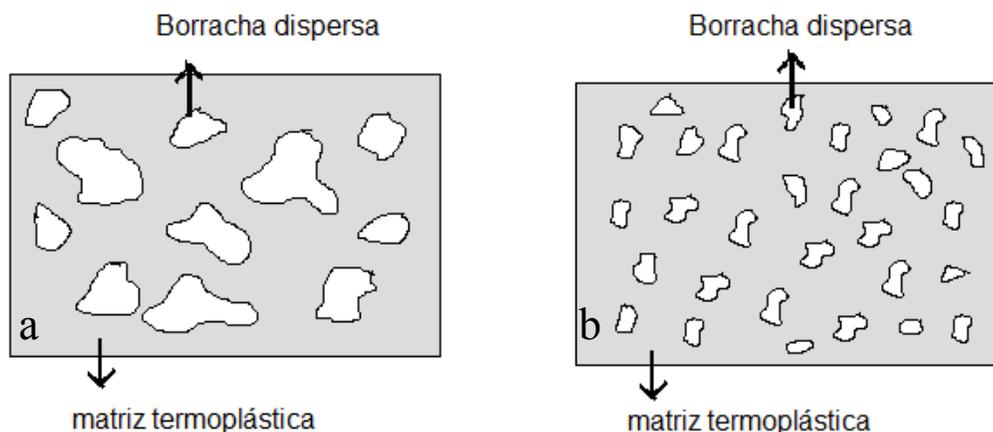


Figura 1: Morfologia esquemática do TPV (a) antes e (b) depois da vulcanização dinâmica (MATHEW, 2000)

Dentre as propriedades adquiridas com a mistura de termoplásticos e elastômeros vulcanizados (TPVs) por vulcanização dinâmica, destacam-se: baixa rigidez permanente; melhores propriedades mecânicas (resistência à tração, resistência à ruptura); melhor resistência à

fadiga; resistência a óleos; resistência térmica e maior estabilidade morfológica no estado fundido (CORAN & PATEL, 1996; KRESGE, 1978 apud DROBNY, 2007)

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

Tabela 2; Comparação das propriedades da mistura EPDM/PP obtidas por vulcanização estática e por vulcanização dinâmica. (Rader, 1988, p.8686 apud DROBNY, 2007)

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

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

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

Alguns trabalhos importantes desenvolvidos por Coran (1980, 1988, 1995) e Kresge (1991) mostraram a relação existente entre o tamanho das partículas elastoméricas dispersas na matriz termoplástica e a tensão na ruptura do material, Figura 2. Nota-se que a tensão necessária para ruptura do material é inversamente proporcional ao diâmetro das partículas dispersas. Ou seja, quanto menor o tamanho das partículas de elastômero, maior será a adesão entre as fases e consequentemente maior a resistência do material.

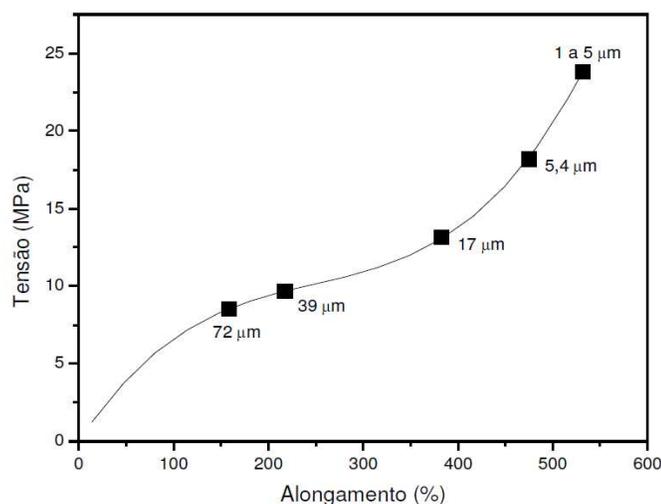


Figura2: Relação de tensão vs. alongamento para o TPV PP/EPDM com diferentes tamanhos de partículas de borracha: indica o ponto de ruptura (CORAN,1980, 1988,1995; KRESGE, 1991)

Outro trabalho importante realizado por Coran (1988) (apud DROBANY, 2000, p. 182), apresenta a variação das propriedades da mistura EPDM/PP com o grau de reticulação da fase elastomérica, Figura 3. Nesse trabalho foi observada uma diminuição considerável da deformação permanente com o grau de reticulação. Coran relatou que a grande vantagem da vulcanização dinâmica está no fato de que à medida que a reticulação aumenta, a tensão na ruptura aumenta sem afetar as condições de processabilidade do material

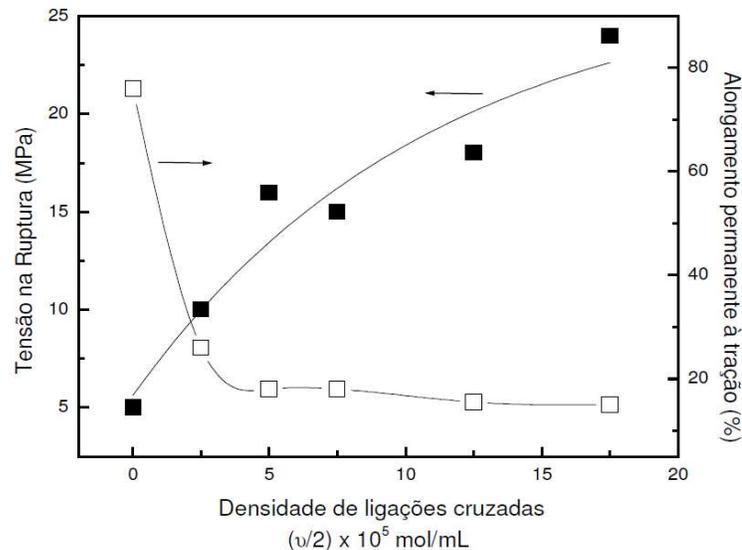


Figura 3: Efeito da densidade de ligações cruzadas sobre a tensão na ruptura e alongamento permanente à tração (CORAN,1988;)

George e colaboradores (2000) propuseram um modelo ilustrativo para avaliar a interação entre as fases através das mudanças morfológicas ocorridas durante o processo de extrusão, das misturas de HDPE e partículas de NBR vulcanizadas e não vulcanizadas, Figura 4. Os autores observaram que, a mistura de HDPE/NBR não vulcanizada, forma um sistema incompatível, com presença de partículas grandes de NBR na matriz do HDPE. Durante a extrusão, as partículas se rompem e se deformam devido ao elevado cisalhamento, o que pode acarretar perda das características estruturais do material. Assim, quando o material sai da extrusora sua fase dispersa muda drasticamente de forma, e esta mudança está associada à energia interna do material, promovida pelo elevado cisalhamento, e a baixa interação interfacial. Para mistura vulcanizada, o tamanho da partícula e sua distribuição praticamente não se alteram com as etapas de processamento.

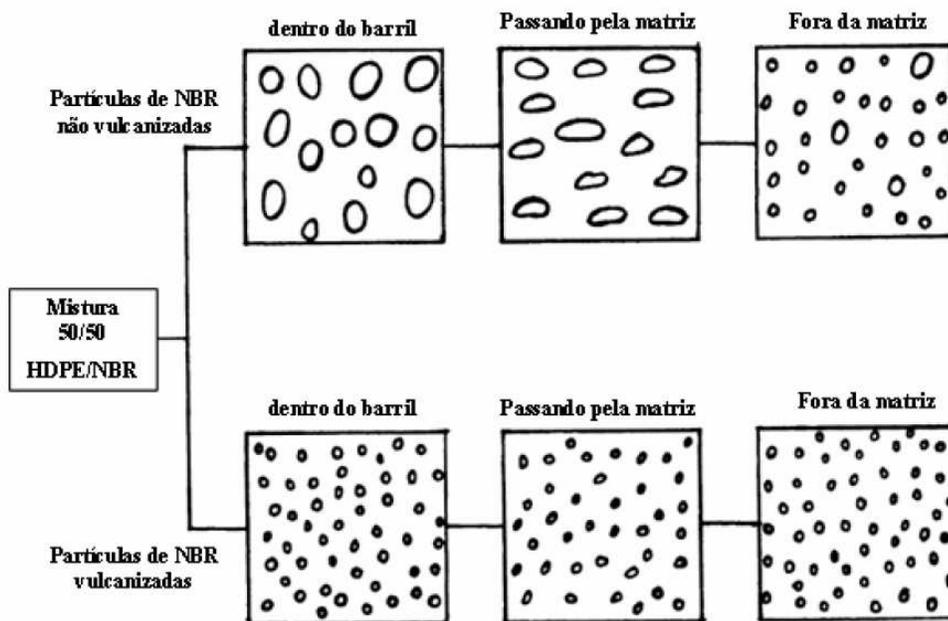


Figura 4: Modelo ilustrativo das possíveis morfologias da mistura 50/50 de HDPE/NBR vulcanizadas e não vulcanizadas (GEORGE et al., 2000)

Manoj *et al.* (2002) estudaram as propriedades da mistura XNBR/PMMA. Neste trabalho a XNBR é misturada com peróxido de dicumila (agente de reticulação) em misturador de rolos e em seguida, vulcanizada em molde sob compressão a 150°C por 20 minutos. A mistura, formada por redes interpenetrantes, é feita pelo inchamento do elastômero com o monômero metacrilato de metila (MMA) usando como agente de reticulação para o PMMA o dimetacrilato de tetraetilenoglicol (TEGDM). Em seguida, a borracha vulcanizada contendo o monômero é levada à polimerização a 60°C. Os resultados obtidos nesse trabalho mostraram que a mistura final, após caracterização por DMTA, apresentou uma única temperatura de transição vítrea (T_g), sugerindo ser uma mistura miscível e indicando que não há separação de fase. Além disso, os resultados de módulo de armazenamento mostraram que estes materiais apresentaram excelente propriedade de amortecimento de vibrações ou vibrações acústicas, Figura 5.

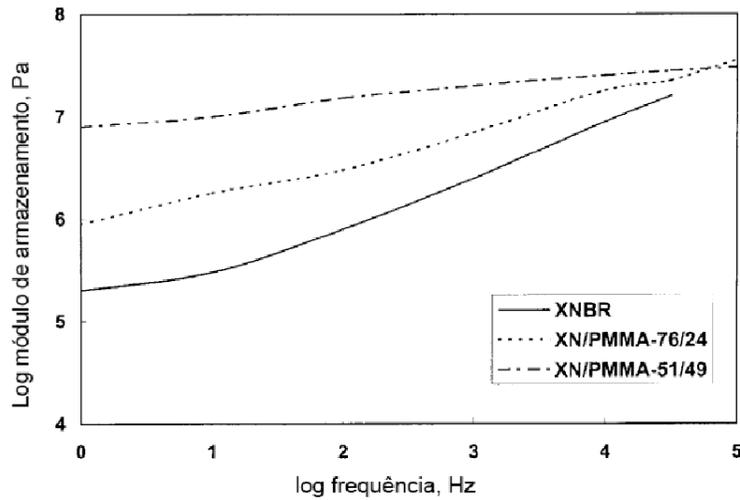


Figura 5: Módulo de perda dinâmico vs. Frequência da XNBR e dos IPNs XNBR/PMMA16/24 e XNBR/PMMA 51/49

Sengupta (2004) estudou a evolução da morfologia do TPV (PP/EPDM) com o tempo de residência dentro da extrusora, utilizando extrusora do tipo dupla rosca. A Figura 6 mostra a evolução da morfologia ao longo do processamento, com referência a posição onde foram coletadas as amostras de TPV. A imagem obtida na posição **A** (próxima à alimentação) mostra uma fusão parcial dos grânulos de PP e EPDM, a micrografia mostra que as partículas de borracha estão mal distribuídas na matriz de PP. As imagens obtidas na posição **B** mostram domínios de EPDM mais alongados e menores que na posição **A**. O tamanho das partículas de EPDM diminui em seguida na posição **C**. Nesta posição, as partículas de EPDM estão mais dispersas na matriz termoplástica. Completando assim a inversão de fases. Nas posições **D**, **E**, **F**, e **G** não foram observadas mudanças significativas no tamanho das partículas. Estes resultados mostram que a morfologia dos TPVs, em extrusoras de rosca dupla, se desenvolve nos primeiros estágios do parafuso da extrusora (baixo tempo de residência), mantendo-se inalterada nos estágios seguintes da extrusora.

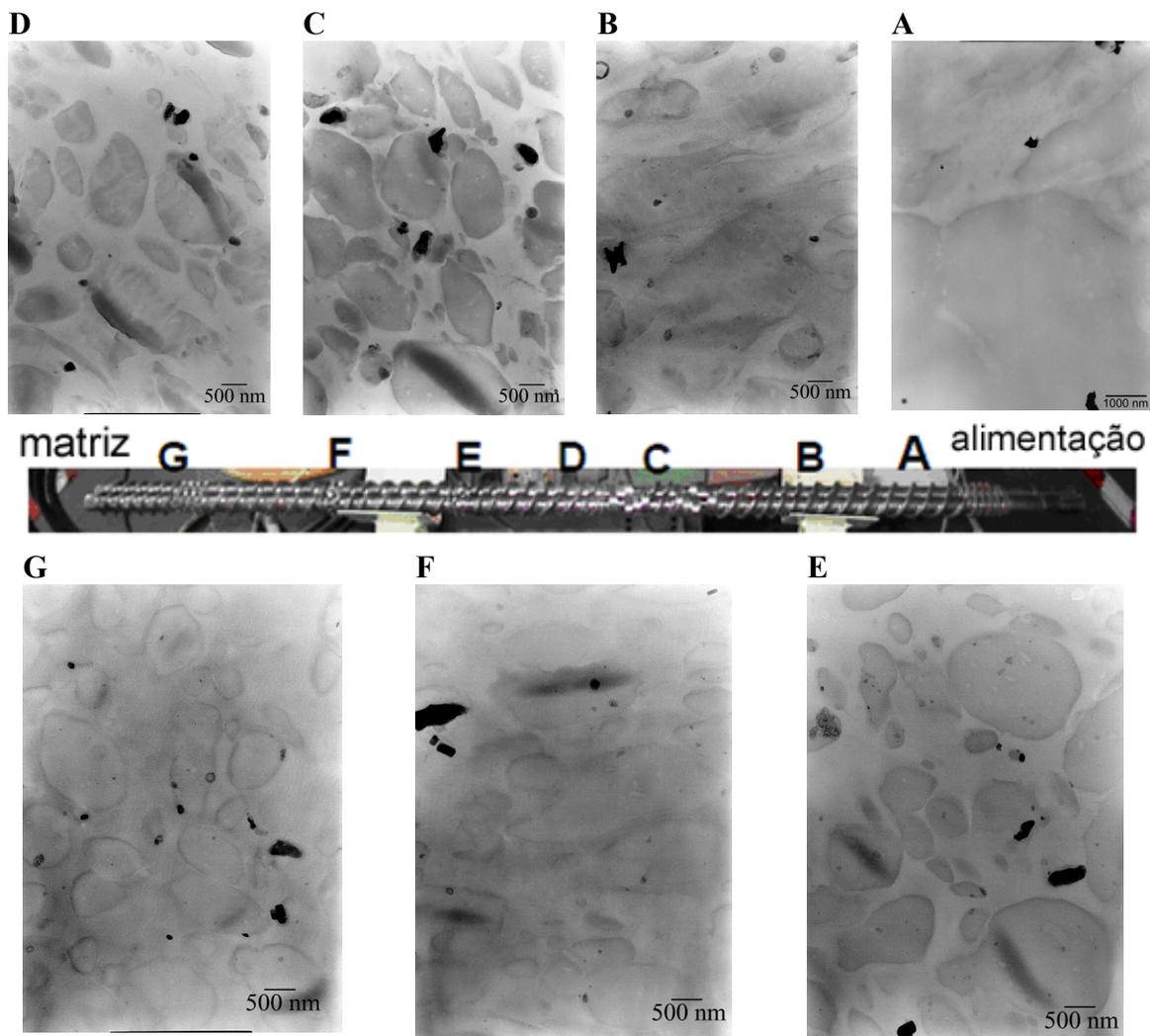


Figura 6: Evolução da morfologia no TPV EPDM/PP durante a mistura em extrusora de rosca dupla (SENGUPTA, 2004)

Sengupta, (2004) realizou a mistura EPDM/PP e várias composições de PP e comparou o grau de reticulação da fase EPDM da mistura obtida por extrusora com rosca dupla e por misturador interno. Em geral a mistura EPDM/PP apresentou teor de gel igual ou acima de 95%. Os autores obtiveram teor de gel para as misturas obtidas por extrusão maiores que aquelas obtidas por misturador interno. Isto sugere que a densidade de ligação cruzada da fase EPDM no TPV obtido por extrusão foi maior, contribuindo possivelmente para um maior módulo de elasticidade e maior resistência à tração. A influência dos diferentes equipamentos de mistura é observada também no valor do módulo elástico. O TPV produzido na extrusora dupla rosca apresenta valores de módulo elástico maiores que o produzido no misturador interno. Isto pode ser devido à alta densidade de ligação cruzada do da fase EPDM no TPV produzido na extrusora de dupla rosca, Figura 7.

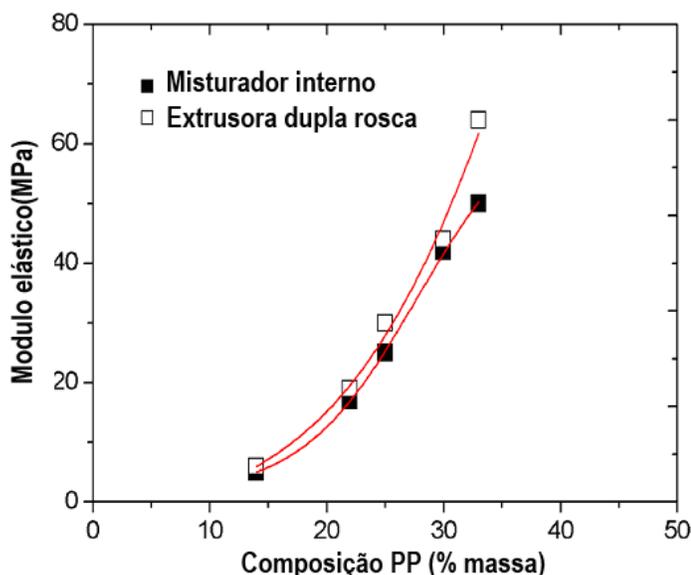


Figura7: Propriedade mecânica do TPV produzido em misturador interno vs produzido em extrusora dupla rosca

Machado e van Duin (2005) estudaram a vulcanização dinâmica da mistura EPDM/PE usando como sistema de reticulação resina Resol /SnCl₂ em extrusora. Os autores observaram que a fluidez do PE ocorre na primeira zona de aquecimento da extrusora e após total fusão do PE, a mistura atinge rapidamente a morfologia final. Eles concluíram também que a reticulação da fase EPDM acontece antes mesmo do total estado de fluidez do PE; com o aumento no teor de EPDM foi observada uma maior dissipação viscosa, maior temperatura de fluidez e conseqüentemente, maior taxa de reticulação. De acordo com os autores, este estudo mostrou que a vulcanização dinâmica na extrusora ocorre diferentemente em relação aos outros equipamentos de mistura, tais como a calandras, os quais apresentam as etapas de fluidez, mistura e reticulação em tempos distintos.

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 de vulcanização. Os autores observaram que a vulcanização dinâmica da mistura PP/EPDM mudou o comportamento reológico e mecânico da mistura comparado com a mistura não vulcanizada. Os domínios elastoméricos não vulcanizados são expostos 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 8.

As ligações cruzadas formam uma estrutura de rede tridimensional que, dependendo de sua densidade também irão afetar as propriedades finais da mistura. O aumento da densidade de ligação cruzada na fase elastomérica aumenta a rigidez das partículas elastoméricas, e reduz a sua deformabilidade, Figura 9.

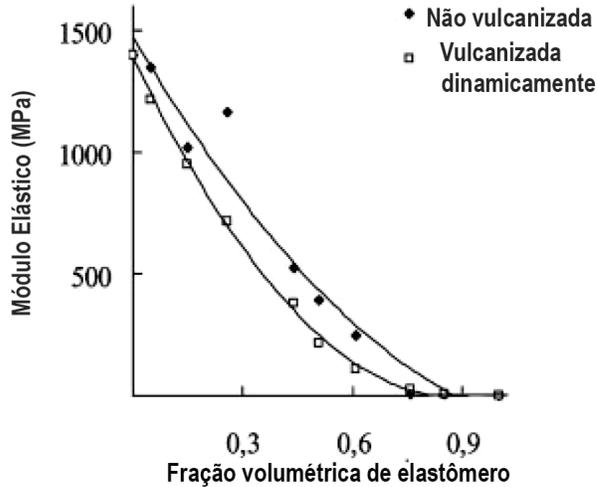


Figura 8: Módulo Elástico vs. fração volumétrica de elastômero para sistema: não vulcanizado (♦) e vulcanizado dinamicamente (□) em concentração de enxofre [S] 1 phr. (PRUT *et al.*, 2006)

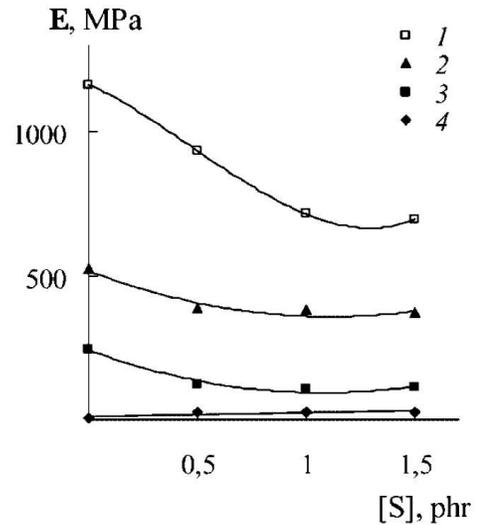


Figura 9: Módulo Elástico vs concentração de enxofre [S] na cura do elastômero com fração volumétrica: (1) 0.25 , (2) 0.45, (3) 0.60 e (4) 0.75. (PRUT *et al.*, 2006)

Martin e colaboradores (2009) estudaram o efeito da reticulação na morfologia e na dispersão da mistura etileno-propileno-dieno (EPDM)/polipropileno (PP). A mistura foi processada em misturador interno e a morfologia foi analisada por microscopia eletrônica de varredura. A morfologia da mistura PP/EPDM com a mesma composição foi comparadas partir de 3 sistemas: EPDM não reticulado; EPDM pré-vulcanizado estaticamente e EPDM vulcanizado dinamicamente. A Figura 10 mostra as micrografias dos sistemas acima citados. É possível observar que o sistema EPDM/PP reticulado durante a mistura (vulcanizado dinamicamente) apresenta uma morfologia com dispersão mais homogênea, neste sistema, a estrutura do EPDM é mais complexa e tenaz. Na Figura 10 (d, e, f); misturas 3-5 ($g_{EPDM} = 0,962, 0,982$ e $0,998$, respectivamente), onde g_{EPDM} é o teor de gel, a morfologia das amostras é áspera e muito heterogênea com o tamanho da fase pré-reticulado aproximadamente de $500 \mu\text{m}$. Além disso, observa-se que estas amostras não poderiam ser moldadas adequadamente, pois o aumento da densidade de ligação cruzada do EPDM forma fragmentos de EPDM reticulados com dimensão cada vez maior. (MARTIN, 2009)

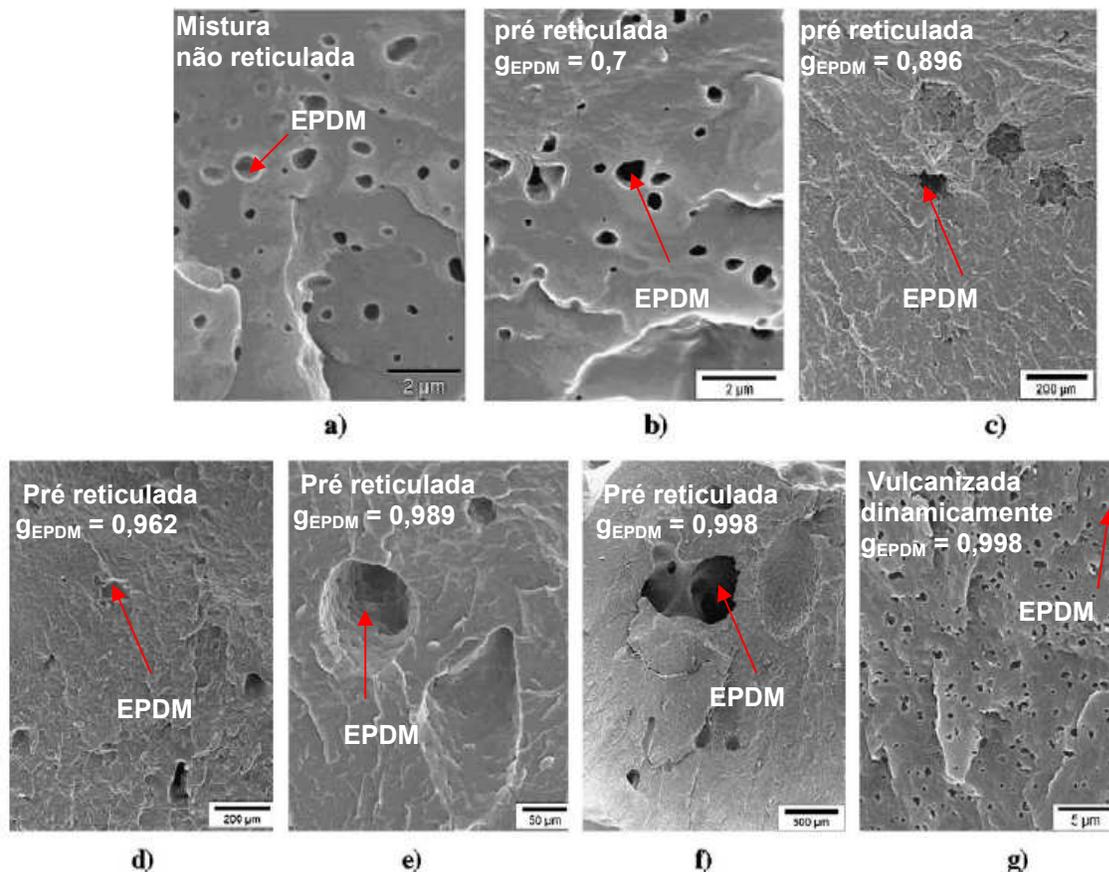


Figura 10: Micrografia MEV da mistura PP/EPDM (80/20) em diferentes teores de gel da fase EPDM g_{EPDM} . (a) mistura não reticulada, $g_{EPDM} = 0$. (b) Mistura 1 $g_{EPDM} = 0,7$. (c) Mistura 2, $g_{EPDM} = 0,896$ (d) Mistura 3 $g_{EPDM} = 0,962$. (e) Mistura 4 $g_{EPDM} = 0,989$. (f) Mistura 5 $g_{EPDM} = 0,998$. (g) Mistura vulcanizada dinamicamente, $g_{EPDM} = 1$. (MARTIN, 2009)

O leitor deve ter percebido que a maioria das misturas até aqui estudadas concentra-se na mistura EPDM/PP, produzidas por diferentes processos de mistura, misturador interno e extrusoras. Esse fato justifica-se uma vez que a mistura EPDM/PP é a que apresenta maior relevância em termos de boas propriedades físico-mecânicas e apresenta boa processabilidade em extrusora. Além disso, a mistura EPDM/PP, devido a sua característica estrutural, apresenta boa interação entre as fases o que facilita seu processamento em diferentes processos.

Essas mesmas vantagens não são apresentadas por outras misturas. Daí a dificuldade de encontrar na literatura estudos positivos com outros pares elastômeros/termoplásticos.

Para contornar esse problema vários pesquisadores lançaram mão da tecnologia de compatibilização de misturas poliméricas. Mesmos não sendo objeto de estudo desta dissertação, para efeito enriquecedor, será mostrado a seguir alguns exemplos do uso dessas tecnologias para obtenção de misturas elastômero/termoplástico com boas propriedades.

2.4. Utilização de Aditivos e agentes compatibilizantes

Copolímeros em bloco ou enxertados, polímeros funcionalizados ou substâncias reativas são geralmente usadas para a compatibilização. Nesse caso, o agente compatibilizante atua na interface aumentando a adesão interfacial entre as fases.

Mathew (2000) estudou a mistura PS/NBR compatibilizada com copolímero de estireno-acrilonitrila SAN (2-5% wt). A mistura foi realizada em um misturador do tipo *Brabender Plasticorder* e vulcanizadas com enxofre. A Tabela 3 mostra algumas propriedades da mistura preparada com e sem o agente compatibilizante SAN. É possível observar que a adição do compatibilizante SAN leva a melhores propriedades mecânicas.

Tabela 3: Propriedades mecânicas do TPV PS/NBR, vulcanizada dinamicamente na presença de compatibilizante copolimérico (SAN) (MATHEW, 2000)

Resistência à tração (MPa)		
Sistema	2% SAN	0% SAN
PS/NBR(30/70)	3,61	2,00
PS/NBR(50/50)	4,68	4,37
PS/NBR(70/30)	13,56	12,78
Resistência ao rasgamento(N mm)		
Sistema	2% SAN	0% SAN
PS/NBR(30/70)	17,66	15,73
PS/NBR(50/50)	41,36	39,69
PS/NBR(70/30)	49,61	45,40
Resistência ao impacto (J/m)		
Sistema	2% SAN	0% SAN
PS/NBR(30/70)	1012,3	1004,8
PS/NBR(50/50)	721,9	677,5
PS/NBR(70/30)	430,5	337,1

A presença do agente compatibilizante torna a morfologia da mistura como uma fina dispersão das partículas de borracha vulcanizada, diferentemente do observado na morfologia da mistura não compatibilizada, que se apresenta mais heterogênea com a presença de grandes cavidades, Figura 11.

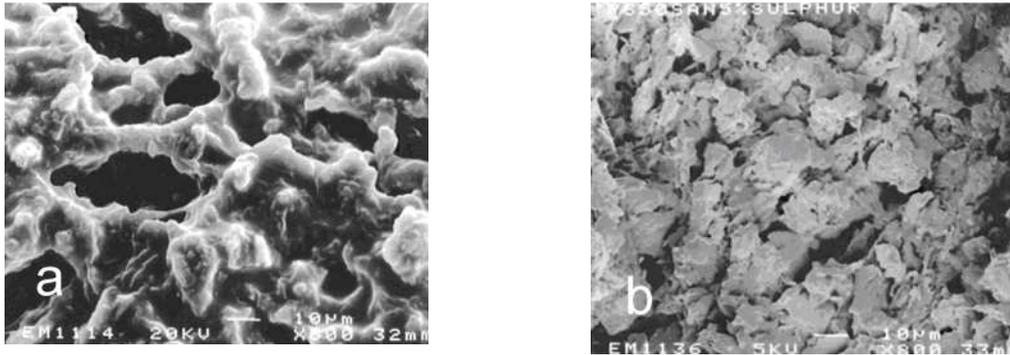


Figura 11: Micrografia do TPV PS/NBR 50/50 (a) não compatibilizada; (b) compatibilizada com 5% de SAN (MATHEW, 2000).

Conforme comentado inicialmente, esse trabalho tem o papel de propor e discutir uma nova metodologia para preparação de TPVs que possa ser estendida a outros pares poliméricos. Como base para esse estudo foi escolhida a mistura XNBR/PMMA. Para suportar a discussão desse trabalho, a seguir, serão apresentadas algumas características desses polímeros.

2.5. Borracha Nitrílica Carboxilada (XNBR)

A borracha nitrílica carboxilada (XNBR), um copolímero de butadieno e ácido acrílico, foi produzida e patenteada em 1933 por I. G. Farbenindustrie. A incorporação de grupos funcionais carboxílicos na cadeia do polímero foi destinada a alterar as propriedades da borracha. Devido à alta polaridade dos grupos carboxílicos, o polímero resultante ficou conhecido como borracha polar (DUNN, 2001). A estrutura química da XNBR é mostrada na Figura 12.

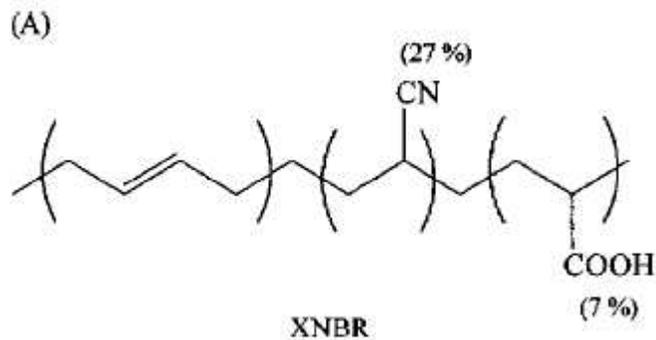


Figura 12: Estrutura Molecular da XNBR (IBARRA, 2009)

A borracha nitrílica carboxilada possui dois sítios ativos para reticulação. O primeiro sítio pode ser atacado pelo sistema convencional de reticulação, ou seja, por ação de agentes de reticulação como enxofre ou peróxidos que reagem com a cadeia butadiênica. O segundo são as reações ácido-base que podem ocorrer entre a carboxila e os óxidos metálicos formando assim uma rede de ligação cruzada iônica, elastômero iônico ou ionômero, Figura 13 (IBARRA & ALZORRIZ, 1999, 2000). Podem ocorrer também ligações cruzadas sem a presença de agente de cura, através da condensação bimolecular dos grupos carboxílicos formando anidridos. (IBARRA *et al.*, 2009)

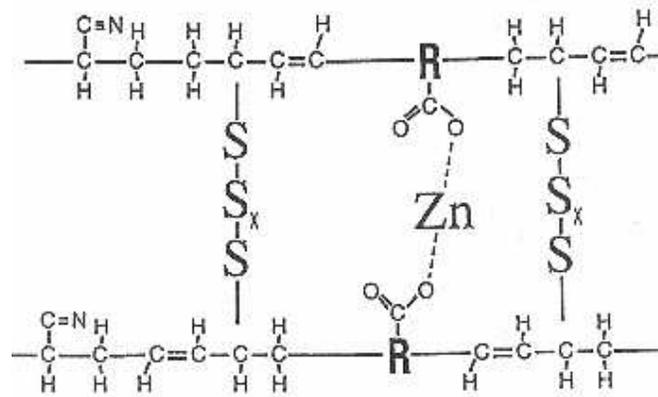


Figura 13: Representação da ligação iônica zinco-carboxila e das ligações cruzadas com enxofre como agente de vulcanização (imagem disponível em: www.zeon.com.br)

A adição de grupos de ácidos carboxílico na cadeia principal do elastômero NBR resulta em um aumento significativo de algumas propriedades comparado com a NBR regular ou com o terpolímero EPDM. Dentre essas propriedades destacam-se melhores propriedades de tração, maior temperatura de serviço contínuo e resistência química.

Devido a essas características, a borracha XNBR é usada em diversos setores, dentre os quais se destacam: indústria automotiva (selos, mangueiras e lonas rolamento); indústria de petróleo (estatores, selos de cabeça, e válvulas), setor elétrico (invólucro de cabo), setor de engenharia mecânica (cilindros e rodas); indústria de construção naval (juntas da tubulação e acoplamentos); indústria calçadista entre outros. (DUNN, 2001)

A mistura de XNBR com outros polímeros vem sendo estudada desde a década de 70. Coulthard e colaboradores (1976) examinaram a mistura de NBR com XNBR como uma rota para melhorar a resistência à tração e abrasão da mistura sem perder a resistência a óleos.

Schwarz (1980) realizou um estudo comparativo entre a mistura XNBR/PVC e NBR/PVC para avaliar o efeito da presença da carboxila nas propriedades mecânicas. Os resultados mostraram aumento na resistência à tração e ao rasgamento na misturas XNBR/PVC comparadas com a tradicional NBR/PVC.

Weir e Burkey (1981) (apud TULYAPITAK, 2006) compararam as propriedades da NBR regular e da NBR carboxilada (XNBR) vulcanizadas com enxofre. Os resultados mostraram que o índice de abrasão melhorou mais de 10 vezes quando a XNBR foi comparado com a NBR.

Coran e Patel (1983) incluíram a borracha nitrílica carboxilada em seu estudo sobre a compatibilização da NBR com poliolefinas, Os pesquisadores observaram que as misturas contendo XNBR apresentaram alta resistência à tração e elevada capacidade de alongamento final.

Shaheen e Grimm (1985) (apud TULYAPITAK, 2006) também compararam as propriedades da NBR com a XNBR vulcanizada com enxofre. Os autores verificaram que a presença da carboxila aumentou a resistência a tração de 18.2 para 25.5 MPa.

A presença de grupos funcionais quimicamente ativos (ie, ACOOH) na XNBR pode tornar mais fácil a interação da XNBR com outros polímeros ou cargas na produção de misturas (CHRONSKA & PRZEPIORKOWSKA, 2008; PRADHAN *et al.*, 2008).

2.6. Polimetacrilato de metila (PMMA)

O polimetacrilato de metila (PMMA), primeiro polímero acrílico, Figura 14, foi produzido industrialmente pela primeira vez por Röhm e Haas em 1927 na Alemanha. Foi vendido como uma solução do polímero em solvente orgânico, sob o nome de Acryloid e Plexigum, sendo utilizado principalmente em formulações de tintas (MILES & BRISTON, 1975)

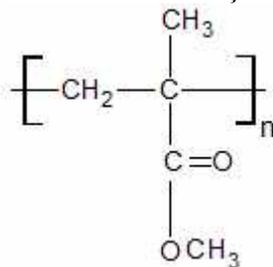


Figura 14: Unidade de repetição do PMMA

O polimetacrilato de metila, material mais importante do grupo de termoplásticos acrílicos, é um termoplástico duro, rígido e transparente, que tem boa resistência às condições ambientais e é mais resistente ao impacto do que o vidro. (ELIAS, 1993)

O PMMA comercial, dependendo do processo utilizado para sua preparação, pode apresentar os seguintes tipos de cadeias: cadeias saturadas como o PMMAH, cadeias saturadas caracterizadas por ligações cabeça-cabeça (PMMA-HH), ou ainda cadeias insaturadas tal como o PMMA com um grupo vinil (PMMA-CH=CH₂) ou metilil (PMMA-MA=) terminal. As Figuras 15, 16 e 17 mostram a estrutura das cadeias anteriormente mencionadas. (PAVLINEC *et al.*, 1997)

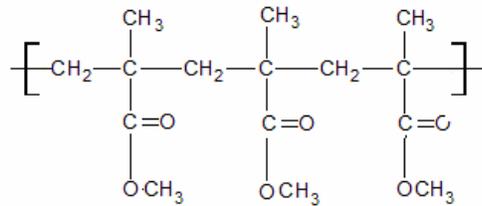


Figura 15. Estrutura do PMMA-H (NSINGI, 2007)

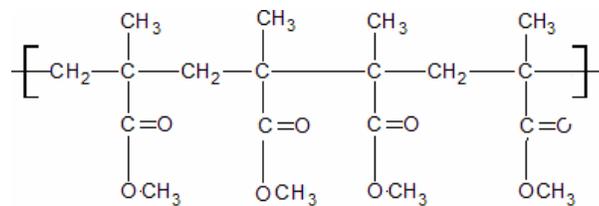


Figura 16: Estrutura do PMMA-HH (NSINGI, 2007)

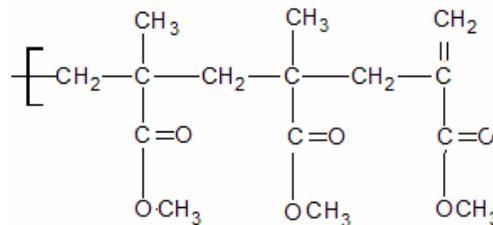


Figura 17: Estrutura do PMMA (NSINGI, 2007)

A ligação à cadeia principal de grupos metilo e metacrilato alternadamente, origina bloqueios espaciais consideráveis, tornando o PMMA rígido e relativamente resistente. A configuração aleatória dos átomos de carbono assimétricos origina uma estrutura completamente amorfa, que é muito transparente à luz visível. Devido a essas características, o PMMA, é um termoplástico de grande interesse, e amplamente usado nos mais variados setores.

Suas excelentes propriedades, tais como transparência e baixa densidade tornam esse material a matéria-prima ideal para resinas de revestimento de superfície, plásticos, resinas de troca de iônica e prótese dentária. A característica ótica do PMMA possibilita a utilização deste material em lentes de contato, vidraças, painéis, letreiros e principalmente em outdoors, pois sua resistência à radiação solar é de suprema importância. O PMMA É conhecido comercialmente como: Perspex, Lucite e Plexiglas. (POH,1984)

Apesar de suas numerosas propriedades positivas, o PMMA é um polímero muito quebradiço cuja deformação é acompanhada pela formação de fibrilas “crazes” necessitando de aditivos para as suas inúmeras aplicações. (DAS & GANGOPADHYAV, 1992). Esta fragilidade

do PMMA tornou necessária a obtenção de novos materiais a partir do PMMA na tentativa de se obter materiais com melhores propriedades físicas e mecânicas que sejam economicamente viáveis, dentre elas a mistura de PMMA com elastômeros. A fase elastomérica neste tipo de mistura torna o material tenacificado e a deformação passa a ocorrer por cavitação seguida de cisalhamento. (DOMPAS & GROENINCKX, 1994)

Turchette e Felisberti (2002) estudaram a mistura PMMA/AES. Neste trabalho, os autores observaram que a fase estireno-acrilonitrila do AES se mistura com o PMMA, ocorrendo à inversão de fases, resultando em um material com morfologia de fase elastomérica dispersa na matriz de PMMA. Como consequência, as misturas apresentam maior alongação na ruptura e maior resistência ao impacto. A mistura contendo 30 % de AES apresentou um aumento de 866 % da resistência ao impacto em relação ao PMMA.

3 OBJETIVOS

O objetivo principal desta dissertação é obter um TPV à base de borracha nitrílica carboxilada e poli(metacrilato de metila) (XNBR/PMMA), a partir da polimerização do monômero metacrilato de metila dentro das partículas de borracha XNBR reticuladas.

4. HIPÓTESE CIENTÍFICA

A hipótese científica deste trabalho supõe que as partículas de borracha nitrílica carboxilada e reticulada (XNBR) serão inchadas pelo monômero metacrilato de metila e, em seguida realizar-se-á a polimerização desse monômero supostamente dentro das partículas de borracha, como é mostrado no esquema da Figura 18.

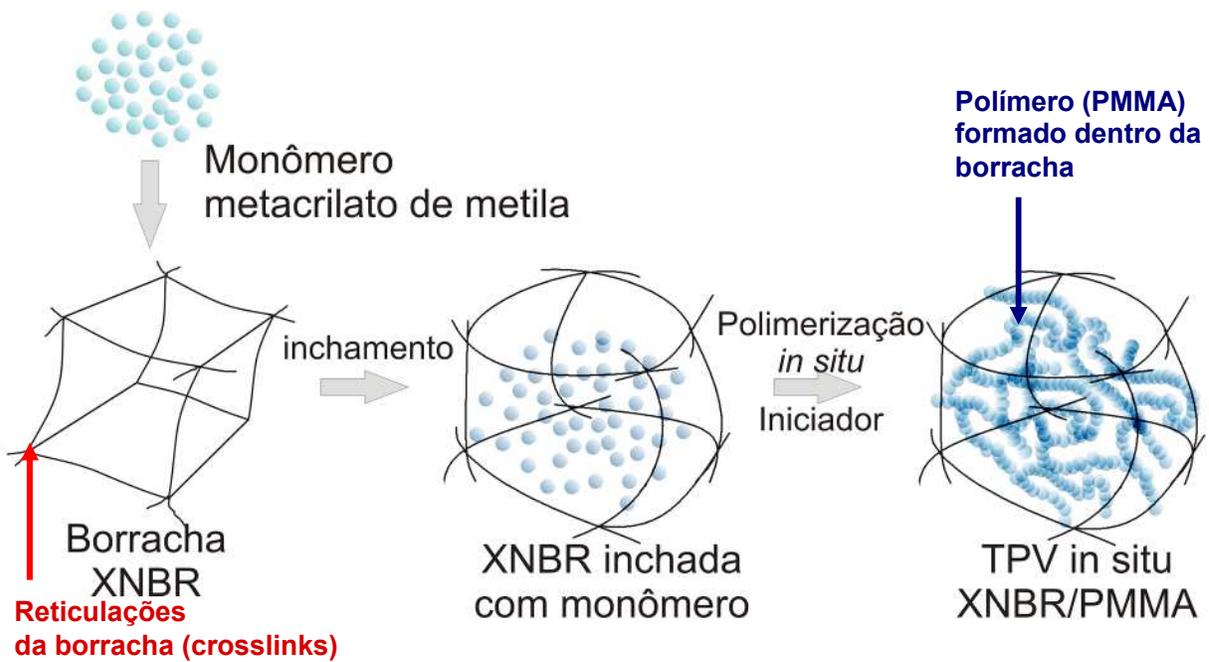


Figura 18: Esquema proposto da polimerização *in situ* para a produção do TPV de XNBR/PMMA.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1) Materiais

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

- Metacrilato de Metila, fornecidos pela Aldrich S.A, grau de pureza 99.5%;
- Borracha de butadieno acrilonitrila carboxilada reticulada (XNBR), tipo XNBR 571, teor de carboxila 6%, teor de acrilonitrila combinada 33%, procedência brasileira, em *pellets*, cedida gentilmente pela NITRIFLEX S.A;
- Peróxido de Benzoíla BPO, fornecido pela VETEC Química Fina Ltda , grau de pureza 95% ;
- Álcool Metílico, Vetec Química Fina Ltda, Rio de Janeiro, RJ, grau de pureza P.A., usado como recebido;
- Metil Etil Cetona (MEK), fornecido pela Aldrich S.A;
- Polímero PMMA de alto peso molecular fornecido pela Aldrich;

5.2) Equipamentos utilizados

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

- Balança Mettler AE 50, sensibilidade de 0,0001g ^(a);
- Estufa ^(a);
- Agitador de bandeja (modelo) ^(a);
- Extrator Soxhlet ^(a);
- Balão de três bocas de 1 L;
- Condensador;
- Agitador mecânico RW 20 Janke & Kunkell, IKA labortechnik;
- Placa de aquecimento com a agitação magnética, FALC ^(a);
- Moinho de facas; ^(a);
- Peneirador mecânico Retsh AS-2000 ^(a);
- Jogos de Peneiras ABNT ^(a);
- Viscosímetro da marca Shott ^(a);
- Capilar viscosimétrico modelo Cannon-Fenske ^(a);
- Espectroscópio de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) PERKIN ELMER FT-GO 1600; ^(a);
- Espectrômetro de ressonância magnética nuclear Bruker DRX 200 ^(a);
- Microscópio eletrônico de varredura FEI modelo Isnpects. ^(d)
- Analisador térmico TG Shimadzu TGA-50^(c);
- Analisador de processamento de borracha, RPA, modelo RPA 2000 da marca Alpha Technologies. ^(d)
- Calorímetro exploratório diferencial TA Instruments Q100 ^(d)

Locais onde foram realizadas as análises:

- (a) UFRRJ – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
- (b) Embrapa – Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias, Seropédica
- (c) NITRIFLEX- Empresa Duque de Caxias, RJ
- (d) INT – Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro, RJ

5.3. Metodologia

5.3.1 Processo de inchamento da XNBR

A primeira etapa da produção do TPV *in situ* foi o inchamento das partículas de XNBR com monômero. Para isso, foram avaliados dois sistemas de inchamento: No primeiro, a borracha XNBR (1g) foi dispersa em 10mL de H₂O contendo 10mL de MMA. No segundo sistema, as partículas de XNBR (1g) foram dispersas em 10 mL de monômero puro. Durante o processo de inchamento, as partículas de borracha foram mantidas em contato com a solução de monômero ou em monômero puro por um período de tempo pré-determinado. As amostras foram mantidas sob agitação em agitador de bandejas. (Figura 19) Após o tempo determinado, as partículas inchadas foram filtradas à vácuo, para retirar o excesso de monômero na superfície externa das partículas. A quantidade de monômero dentro das partículas de borracha foi medida gravimetricamente, pesando-se a amostra antes e depois do teste de inchamento.

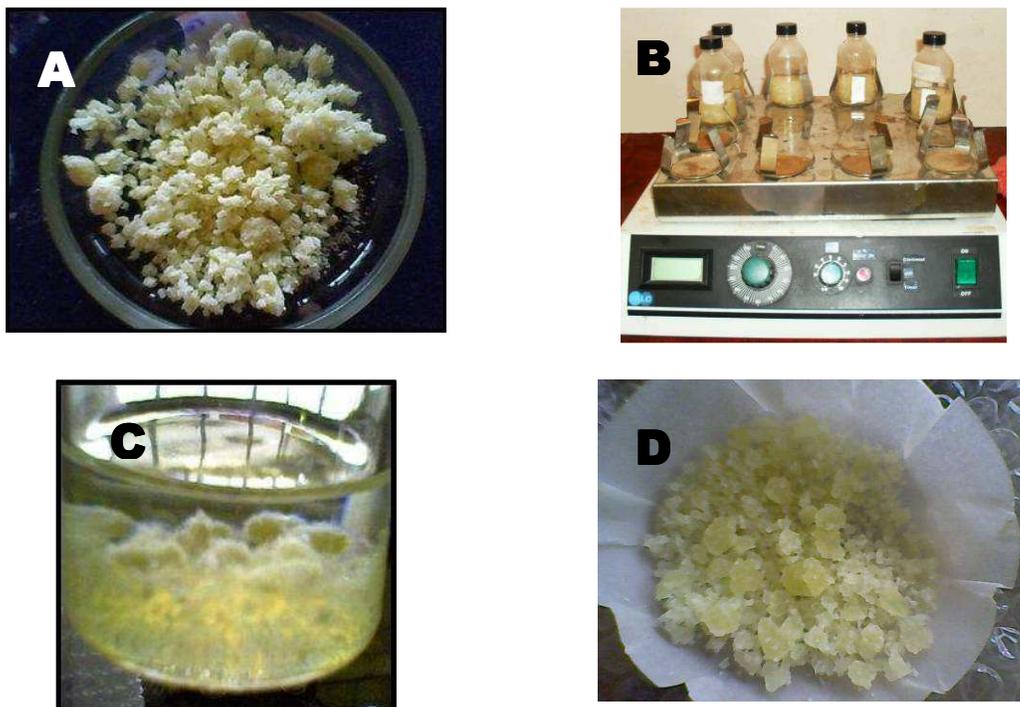


Figura 19: (A) Borracha XNBR pura; (B) Processo de Inchamento em agitador de bandejas; (C) Borracha em solução de monômero; (D) Borracha inchada.

A mesma metodologia descrita acima foi utilizada para avaliar a influência do tamanho da partícula de XNBR no inchamento com monômero; para isso, as partículas de borracha XNBR foram previamente moídas em moinho de facas e foram selecionadas duas faixas de diâmetros de partículas: de 1,41mm a 4,76mm e diâmetro superior ou igual a 7,93mm. Estes testes foram realizados em triplicata para cada tempo selecionado.

5.3.2 Reação de polimerização dentro das partículas de borracha (polimerização *in situ*)

Borracha XNBR reticulada (20 g) foi inchada em uma solução contendo 100 mL de monômero MMA e 100 mL de água destilada, sob agitação constante, por 2h. Em seguida as partículas foram filtradas a vácuo e lavadas com água destilada para remoção do monômero residual da superfície das partículas de XNBR. As partículas foram pesadas e imediatamente levadas para o reator contendo 400 mL de água destilada, sob atmosfera de nitrogênio e à temperatura de 25°C. Então o iniciador peróxido de benzoíla foi adicionado ao reator. O sistema reacional foi mantido sob agitação constante à temperatura ambiente por cerca de 1h e, em seguida, a temperatura foi elevada para 80°C. Figura 20. Foram realizadas três reações de polimerização nos tempos de 1h, 5h e 9h.



Figura 20: Reator de polimerização

5.3.3 Purificação do TPV obtido

Após cada reação, a mistura XNBR/PMMA obtida foi lavada com água destilada e metanol para remoção do monômero não reagido. Para garantir a eliminação do monômero MMA residual, a mistura XNBR/PMMA purificada, foi seca até peso constante à temperatura ambiente.

5.3.4 Caracterização das amostras

5.3.4.1. Espectrometria de absorção na Região do Infravermelho (FTIR)

A amostra obtida após as reações químicas foram caracterizadas qualitativamente por espectrometria na região do infravermelho, FTIR, modelo Perkin Elmer FT-GO 1600, usando pastilha de KBR, para avaliação da reação de polimerização in situ do PMMA.

5.3.4.2 Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN 1H)

Para caracterização do polímero PMMA na mistura foi realizada análise de espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de próton (^1H). Para realizar esta análise, o polímero PMMA foi extraído com clorofórmio das partículas de borracha e solubilizado em clorofórmio deuterado, utilizando DMSO como marcador interno.

5.3.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA) do TPV *in situ*

Foram realizadas análises termogravimétricas das misturas obtidas em diferentes tempos de reação, conforme descrito no item 5.3.2. A avaliação da degradação foi realizada sob as seguintes condições: faixa de temperatura de 0°C , a 800°C , com taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de N_2 ($90\text{mL}/\text{min}$).

5.3.4.4 Analisador de processamento de borracha RPA

As propriedades reológicas e dinâmicas de processamento das amostras nas reações de 1h e 5h foram feitas no analisador de processamento de borracha (RPA 2000), da marca Alpha Technologies. Os resultados foram comparados com os resultados obtidos com a borracha XNBR pura e com um polímero PMMA puro. A temperatura do ensaio foi de 180°C , com arco de 1° com varredura de Frequência de 0,1- 100 Hz.

5.3.4.5 Ensaio de Viscosidade: Viscosimetria capilar

Na tentativa de avaliar a massa molecular do polímero PMMA, formado dentro das partículas de borracha, foram realizados ensaios de viscosimetria do polímero produzido *in situ* durante a reação de polimerização de 9h. Solvente MEK foi utilizado para a extração do polímero PMMA de dentro da borracha e para a preparação das soluções a serem analisadas no viscosímetro. Para esse ensaio foi utilizado um viscosímetro da marca Shott e capilar modelo Cannon-Fenske, Figura 21

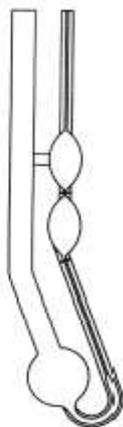


Figura 21 - Viscosímetro modelo Cannon-Fenske .

Para avaliação da massa molecular viscosimétrica foi adotado a equação Mark Houwink, Eq (1). Os parâmetros da equação extraídos da literatura são: $a=0,72$ e $K= 0,000068$.(WAGNER, 1987)

$$\eta = KM^a \quad (1)$$

5.3.4.6. Caracterização por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

A temperatura de transição vítrea (T_g) da mistura XNBR/PMMA foi determinada em calorímetro diferencial de varredura TA Instruments modelo Q100, com taxa de aquecimento de 10°C e atmosfera inerte de nitrogênio (N_2). A Faixa de temperatura avaliada foi de -80 a 40°C e de 40°C a 200°C .

As análises foram feitas comparando-se as amostras de homopolímero PMMA padrão Aldrich e borracha XNBR com as misturas obtidas com 1h, 5h e 9h de reação.

5.3.4.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A caracterização da morfologia do TPV *in situ* (XNBR/PMMA) foi realizado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando o detector de elétrons secundários (SEI).

Para esta análise, as partículas de TPV de XNBR/PMMA, obtidas foram metalizadas com ouro e, em seguida analisadas em um microscópio FEI modelo Inspects.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Estudo do Inchamento com Monômero

A primeira parte do processo de produção do TPV *in situ* consistiu na investigação da incorporação do monômero metacrilato de metila dentro das partículas de borracha XNBR reticulada.

A Tabela 4 apresenta de forma comparativa o inchamento da XNBR nos dois sistemas estudados: XNBR/metacrilato de metila (MMA) em água e XNBR/ metacrilato de metila(MMA) puro. Os resultados obtidos indicaram que a borracha sofre um maior inchamento no sistema formado por metacrilato de metila/água, Figura 22. Esse resultado pode ser atribuído a presença de dois fatores predominantes: à diferença de potencial químico entre a concentração de MMA disperso na fase aquosa e presente dentro da borracha XNBR e, a presença de uma força repulsiva das moléculas de água sobre o monômero, contribuindo adicionalmente com uma força motriz para transferência de massa do MMA para dentro da partícula. Esse resultado mostra um ponto importante, uma vez que a reação de polimerização ocorrerá em meio aquoso e deseja-se que todo o monômero esteja dentro da partícula de XNBR.

Tabela 4: Valores referentes à massa de metacrilato de metila inchada em 1g de XNBR

Tempo (min)	Sistema	
	MMA c/ água(g)	MMA puro(g)
0	0± 0,05	0± 0,05
64	3,5050± 0,05	3,1204± 0,05
136	3,5976± 0,05	3,2990± 0,05
184	3,8009± 0,05	3,3643± 0,05
240	3,9232± 0,05	3,3728± 0,05
402	4,0454± 0,05	3,4712± 0,05

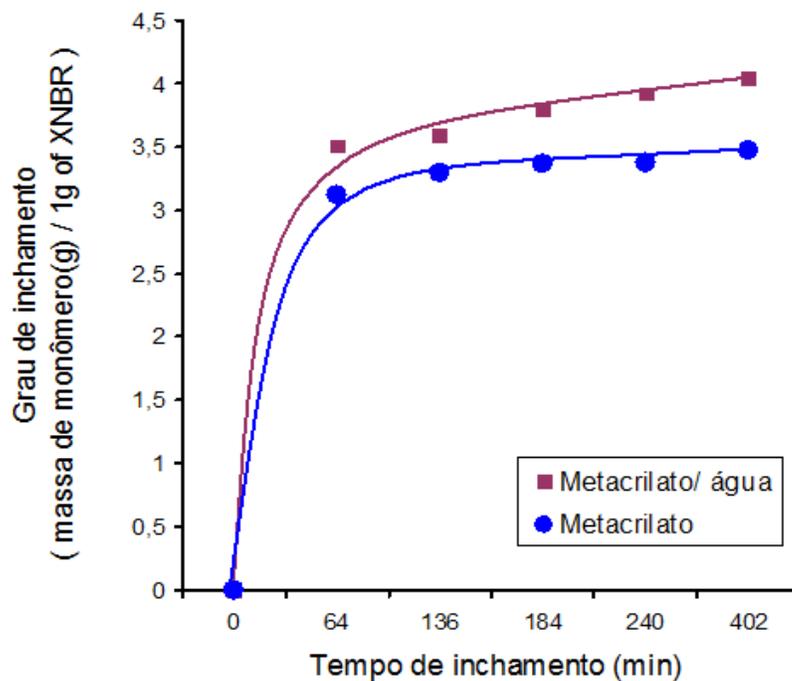


Figura 22: Grau de inchamento da XNBR: massa(g) de MMA/1g de XNBR; ● = inchamento com monômero puro (Metacrilato); ■ = inchamento com monômero em meio **aquoso**

Considerando que as partículas de XNBR, obtidas através da precipitação do látex, apresentam diferentes tamanhos e possivelmente formas, foi realizado um estudo para avaliar o efeito do tamanho da partícula no grau de inchamento. Para isso foi testada a XNBR com duas diferentes faixas granulométricas. Os resultados desses ensaios são apresentados na Figura 23. É interessante notar que as partículas de diâmetro menor, incharam mais rapidamente. Considerando as teorias referentes ao efeito do tamanho da área superficial, espera-se que quanto menor o tamanho da partícula mais elevada será sua área superficial; sendo assim partículas menores deveriam apresentar um maior grau de inchamento. No entanto, para tempos superiores há 150 minutos, observa-se que o grau de inchamento é o mesmo para ambas as amostras. Esse resultado mostra que no equilíbrio o grau de inchamento independe do tamanho da partícula.

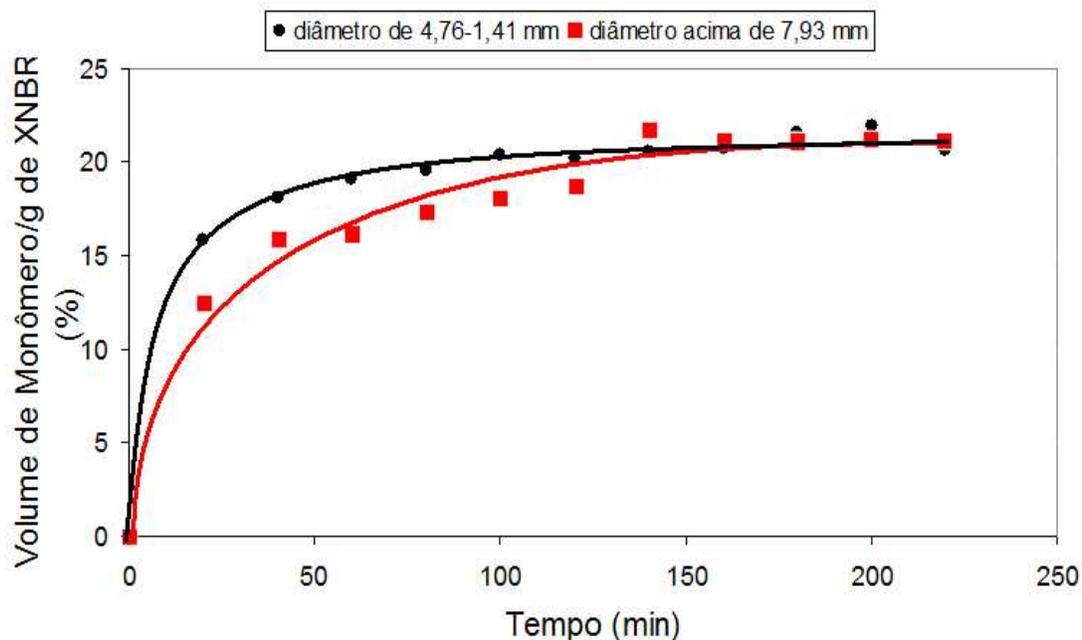


Figura 23: Efeito do tamanho da partícula XNBR no grau de inchamento ● = diâmetro entre 1,42 e 4,76 mm; ■ = 7,93mm

Essas informações levam a conclusão de que o diâmetro da partícula de XNBR influencia a taxa de inchamento. Entretanto, não afeta o grau de inchamento para tempos longos. Sendo assim, para todos os outros estudos realizados nesse trabalho foram utilizadas XNBR diretamente obtidas da precipitação do látex e para a reação de polimerização realizou-se um inchamento de 2h.

6.2. Estudo da reação de preparação da mistura XNBR/PPMA

Para reação de polimerização do MMA dentro da partícula de XNBR foi escolhido como iniciador de polimerização o peróxido de benzoíla, uma vez que esse iniciador é insolúvel em água e solúvel no monômero, sendo assim espera-se que o mesmo migre para dentro das partículas contendo o monômero. Para isso, após a adição do iniciador, o sistema reacional foi mantido a temperatura de 25°C por 1 hora, para garantir que o iniciador migre para XNBR e não se decomponha na solução.

Ao termino da reação, a mistura XNBR/PMMA foi lavada com metanol, para remoção do monômero não reagido, e seca sob vácuo por uma semana, Figura 24.



Figura24: TPV XNBR/PMMA obtido na reação de polimerização *in situ*

Para avaliar a ocorrência da reação de polimerização, a mistura obtida foi caracterizada por espectroscopia na região do infravermelho, Figura 25.

Na Figura 25 é possível identificar a presença da banda do agrupamento éster em 1735 cm^{-1} referente ao PMMA. A mesma banda é observada no espectro de FTIR da mistura XNBR/PMMA resultante da polimerização *in situ*. Além disso, identifica-se uma banda característica do grupamento nitrila (2237 cm^{-1}) da borracha XNBR. Esse resultado sugere a presença do polímero PMMA na fase XNBR.

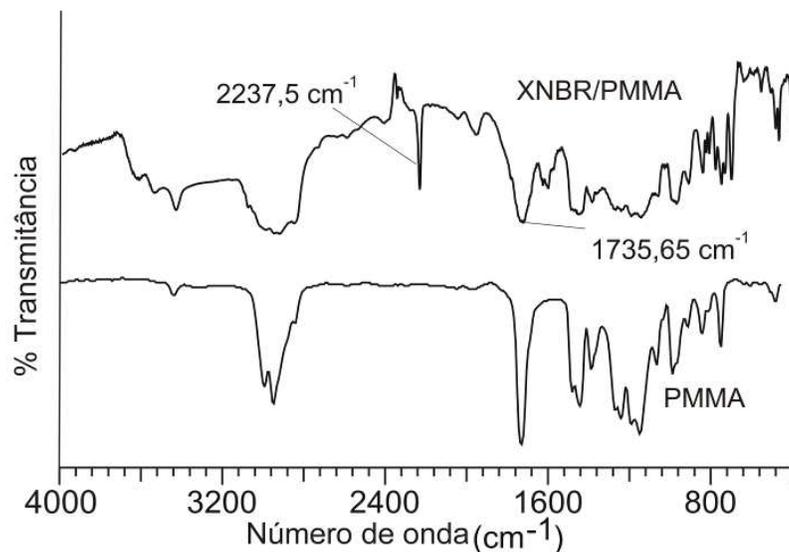


Figura 25: Espectro FTIR da mistura XNBR/PMMA e PMMA puro

Para melhor avaliar a presença do PMMA na mistura. Foram realizadas análises de ressonância magnética nuclear de ^1H na mistura obtida. Na Figura 26 observam-se os sinais de ressonância relativos aos prótons vinílicos, metínicos e metilênicos, referentes à estrutura do butadieno, na faixa entre 5,0 - 5,5 ppm. Esses sinais estão presentes também no espectro relativo à mistura XNBR/PMMA, bem como os sinais de 0.80-1,0 referente aos prótons metínicos, os sinais de 1,6 a 1,9 referentes aos prótons metilênicos e em 3,56 ppm referente ao grupo O-CH_3 todos eles referentes ao PMMA

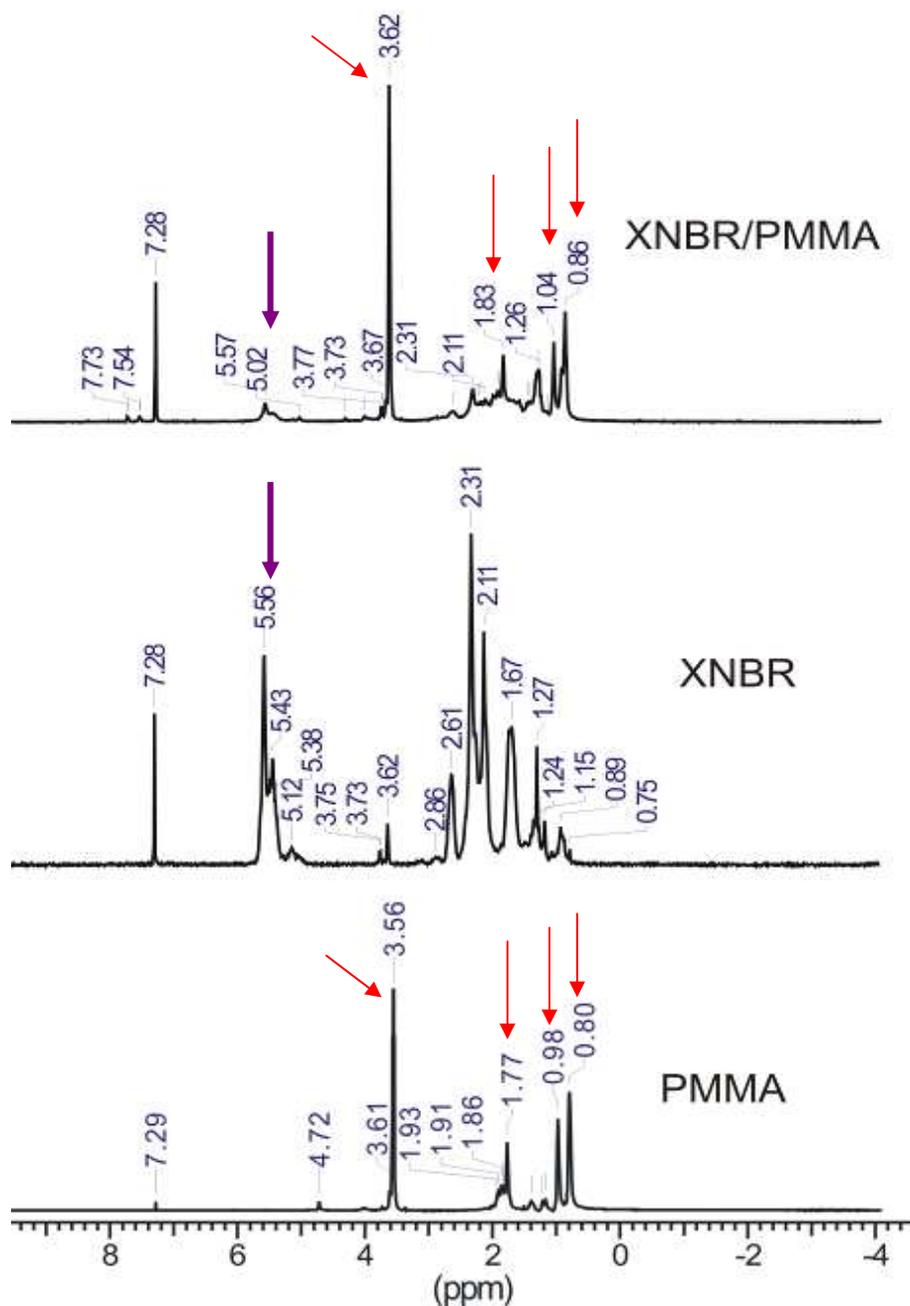


Figura 26: RMN¹H do homopolímero PMMA, borracha XNBR e do TPV obtido XNBR/PMMA

Para avaliar a morfologia dessa mistura foi realizada uma análise de microscopia eletrônica de varredura da amostra. Na metodologia proposta nesse estudo, a mistura XNBR/PMMA já é obtida em forma de peletos de tamanhos e formas irregulares. Sendo assim, a análise da morfologia da amostra foi realizada diretamente sobre as partículas. A Figura 27-b mostra a morfologia da mistura XNBR/PMMA. Nota-se a presença de duas fases distintas; nesse caso a mais escura referente à fase XNBR, enquanto a mais clara, caracteriza presença do

poli(metacrilato de metila). Esse resultado, associado aos resultados de FTIR e RMN 1H evidenciam a ocorrência da reação de polimerização do PMMA e a obtenção do TPV.

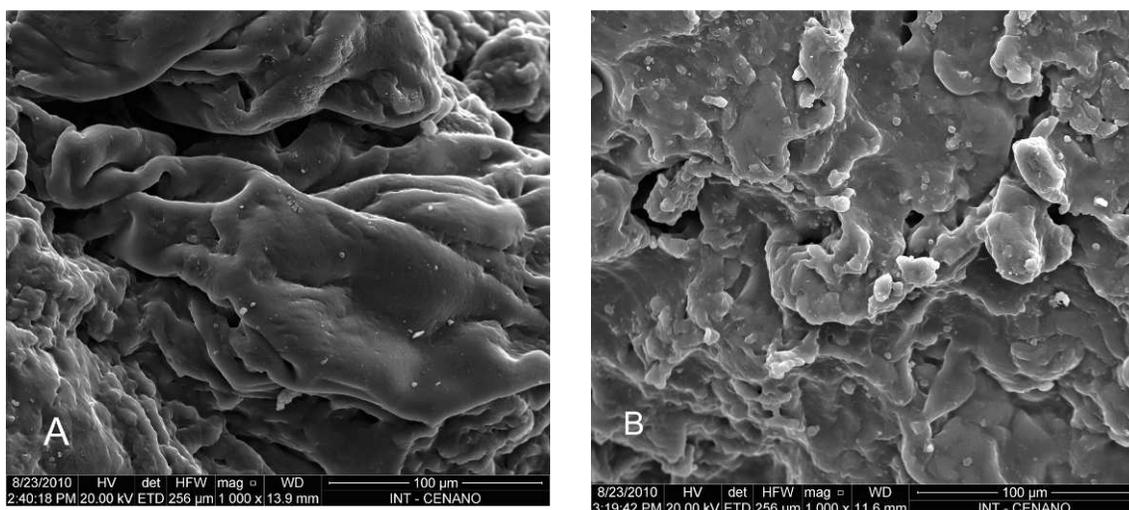


Figura 27: Microscopia MEV da borracha XNBR (A) e da mistura XNBR/PMMA com 1h de reação (B)

Como se trata de um estudo preliminar, vários outros pontos importantes como a composição da mistura XNBR/PMMA, a conversão do monômero, a massa molecular do PMMA, sua estrutura, distribuição e adesão com a fase XNBR ainda são objetos de investigação.

Na Figura 28 observa-se que a degradação da amostra se inicia em 130°C. A perda de massa nesse ponto é atribuída à decomposição do grupo acrilato do PMMA. A perda de massa nesse ponto foi de 6%. Esta porcentagem representa 10% de PMMA na mistura XNBR/PMMA, ou seja, caracteriza uma mistura 90/10 (XNBR/PMMA) em peso.

A segunda etapa de degradação se inicia em 350°C e foi atribuída a decomposição da cadeia principal de XNBR e PMMA. A presença de XNBR desloca a curva de degradação para temperaturas mais altas, indicando que a mistura XNBR/PMMA exibe uma melhor resistência a degradação térmica.

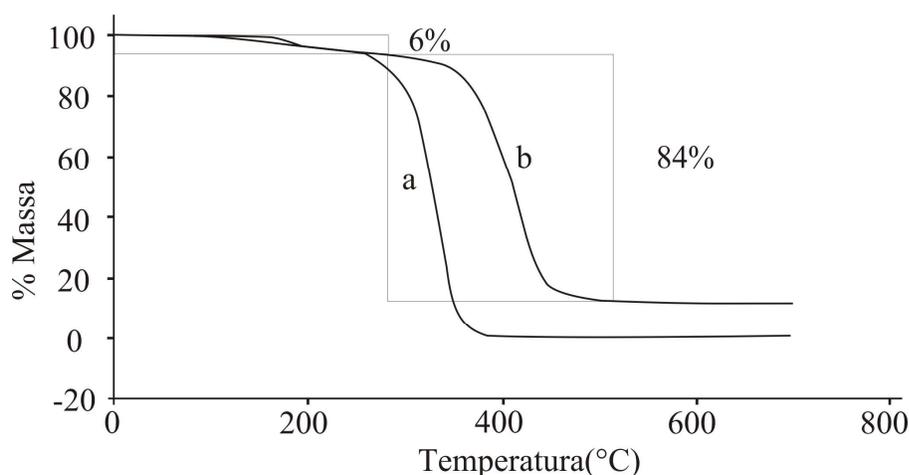


Figura 28: Análise termogravimétrica (TGA) do PMMA puro (a) e da XNBR/PMMA obtido (b)

6.3. Estudo do Efeito do Tempo de Reação na Obtenção da Mistura XNBR/PMMA.

Nessa fase deste trabalho são mostrados os resultados obtidos no estudo do tempo de reação de polimerização do PMMA dentro das partículas de borracha XNBR na obtenção da mistura XNBR/PMMA, bem como são expostas as dificuldades encontradas para o controle da reação química dentro da partícula de XNBR, como também a avaliação da massa molecular do PMMA, sua estrutura e a proporção em massa na mistura.

Para tentar encontrar uma metodologia capaz de responder a esses questionamentos, buscou-se numa primeira etapa o uso de técnicas indiretas para avaliação e caracterização da mistura.

6.3.1. Efeito do tempo de reação na composição da mistura XNBR/PMMA: Estudo utilizando analisador de processamento de borracha (RPA).

Os ensaios de RPA têm sido largamente utilizados para a caracterização das propriedades reológicas de processamento e vulcanização de borrachas (DICK & PAWLOWSKI, 1993).

A Figura 29 apresenta os resultados do ensaio reológico de processamento por RPA da mistura XNBR/PMMA obtida com diferentes tempos de reação de polimerização. É interessante observar que a variação do módulo viscoso (G''), para as misturas obtidas com 1h e 5h de reação, apresenta um comportamento intermediário aos módulos de perda do elastômero puro (XNBR) e do polímero PMMA puro padrão.

A magnitude e a natureza das mudanças do módulo viscoso e elástico são determinadas pelas interações inter e intramoleculares. No caso de misturas poliméricas, observa-se uma predominância dos efeitos das interações intermoleculares. Neste caso, qualquer alteração na energia intermolecular, ou seja, na adesão e/ou interação entre as fases, afetará o movimento

molecular das cadeias poliméricas, resultando em alterações nos padrões de resposta do comportamento viscoso e elástico do material.

Para a maioria dos elastômeros sintéticos, a região de viscoelasticidade linear manifesta-se a baixas deformações. Na Figura 29, observa-se que na região de baixas frequências, com o aumento do tempo de reação, os valores de G'' da mistura aproximam-se dos valores de G'' do polímero PMMA “homopolímero”, ou seja, o comportamento da mistura com 5h de reação se aproxima do comportamento do PMMA puro, sugerindo um aumento da massa molecular do PMMA dentro da borracha.

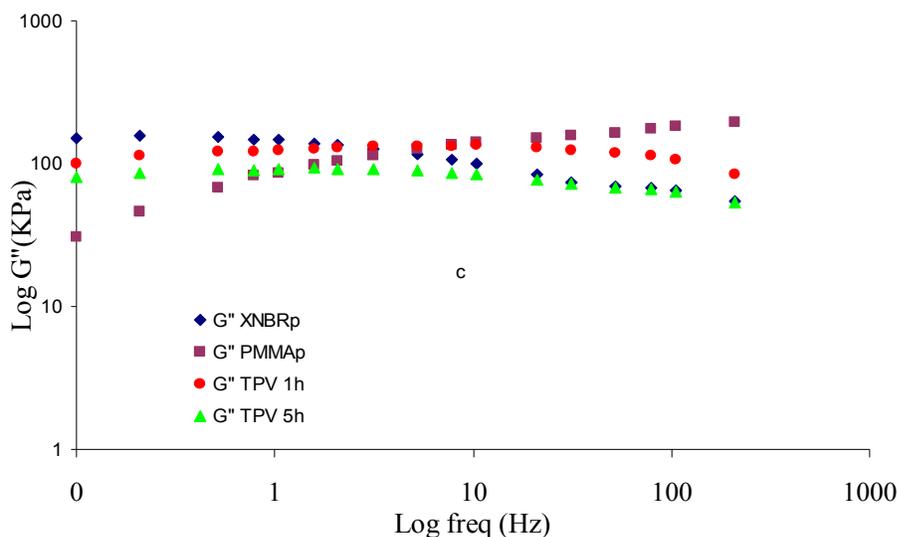


Figura 29: Variação do módulo viscoso (G'') vs Frequência.: (◆) borracha XNBR; (■)homopolímero PMMA; (●)TPV in situ XNBR/PMMA 1 h; (▲)TPV in situ XNBR/PMMA 5h

O módulo viscoso é influenciado pela presença do PMMA e pelo tempo de reação, supostamente devido ao aumento da quantidade de PMMA dentro das partículas de XNBR. Diferentemente do que ocorre com o módulo viscoso (G''), o módulo elástico (G') praticamente não se altera com a presença do PMMA, verificando-se um ligeiro aumento com a frequência, Figura 30. As curvas de módulo elástico (G') das misturas obtidas com 1h e 5h de reação coincidem com a curva do módulo Elástico da borracha XNBR. Esse comportamento se justifica, uma vez que na temperatura do ensaio (180°C), temperatura esta acima da T_g do PMMA (130°C); o PMMA encontra-se totalmente fluido e a XNBR conserva parte de sua estrutura pois encontra-se reticulada. Logo há uma predominância da elasticidade da fase XNBR.

A Figura 31 apresenta a variação da curva de $\tan \delta$ em função da frequência angular.

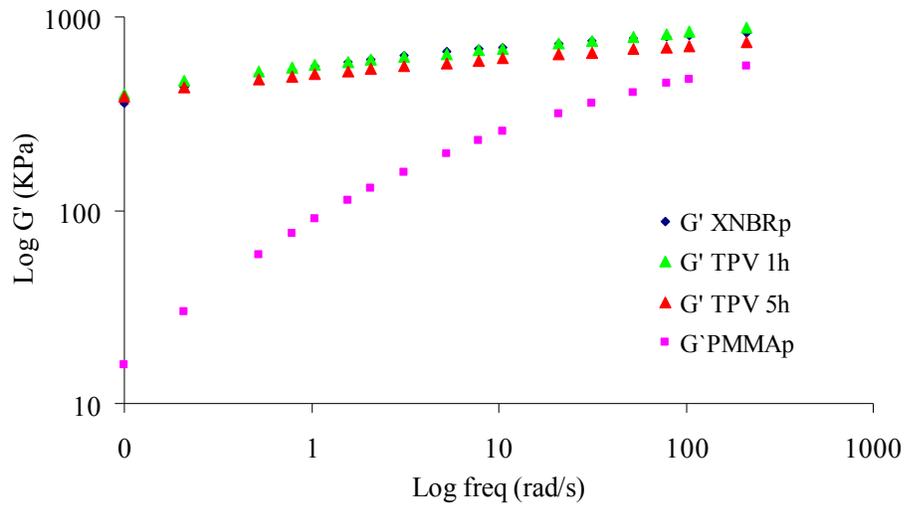


Figura 30: Variação do módulo elástico (G') vs Frequência. (◆) borracha XNBR; (▲)TPV *in situ* XNBR/PMMA 1h; (▲)TPV *in situ* XNBR/PMMA 5h; (■) homopolímero PMMA

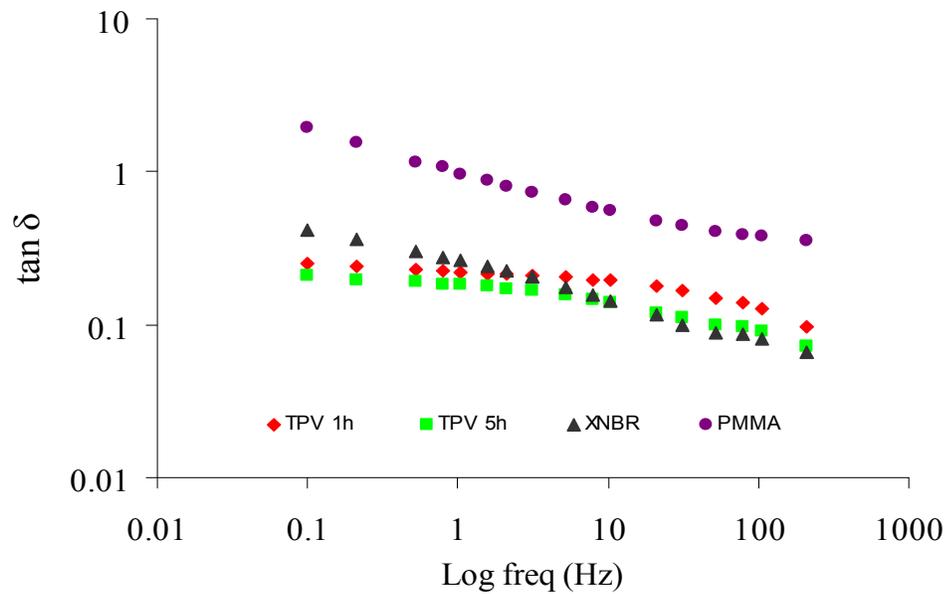


Figura 31: $\tan \delta$ vs frequência.: (▲) borracha XNBR; (●) PMMA puro; (◆)TPV *in situ* XNBR/PMMA 1 h; (■)TPV *in situ* XNBR/PMMA 5 h

Observa-se na Figura 31 que a $\tan \delta$ diminui com o aumento da frequência para as amostras XNBR e PMMA puros. No entanto o mesmo comportamento não foi observado para as mistura XNBR/PMMA com 1h e 5h de reação de polimerização.

Para o tempo de reação de 1h, a $\tan \delta$ da mistura manteve-se constante na faixa de 0,1 – 10 Hz, apresentando uma ligeira queda para valores superiores de frequência. Para mistura com tempo de reação de 5h, observa-se que a $\tan \delta$ se mantém constante numa faixa menor seguida de uma queda mais proporcional.

Na mistura XNBR/PMMA a fase PMMA está dentro da partícula de XNBR e há um contato direto entre as duas fases que estão a 180°C, temperatura acima da Tg do PMMA. À medida que a frequência aumenta espera-se que a fase PMMA escoe entre as cadeias reticuladas da XNBR; isso irá ocorrer à medida que a interação entre as fases for menor. Estando as fases bem associadas, bom entrelaçamento entre as cadeias e boa interação interfacial, maior será a dificuldade do escoamento do PMMA entre as cadeias. Estando o PMMA mais aderido e aprisionado na fase XNBR, a fase XNBR exercera um efeito oposto para aliviar essa tensão atuando na fase elástica da mistura. Esse balanço de forças justifica o fato de que a $\tan \delta$ permaneça constante por um determinado intervalo de frequência.

Sob frequências mais elevadas, assim como ocorre em amostras contendo agregados de negro de fumo (DICK & PAWLOWSKI, 1993) em que há um rompimento das interações entre as partículas a elevadas frequência observam-se um descaimento do valor da $\tan \delta$, devido ao escoamento da fase PMMA. À frequência mais elevada, esse comportamento é menor para amostra com 5 horas de reação, uma vez que a expectativa dessa mistura é possuir uma maior massa molecular. Cadeia polimérica maior significa que a fase PMMA está mais entrelaçada na fase XNBR menor $\tan \delta$. Logo, os resultados de RPA evidenciam o aumento da massa molecular do polímero na reação de 5h.

6.3.2. Avaliação do peso molecular viscosimétrico: viscosimetria capilar

Para avaliação da massa molar viscosimétrica do PMMA polimerizado dentro das partículas de XNBR, foram realizados ensaios de viscosimetria capilar. A Figura 31 apresenta os resultados de viscosimetria e utilizando a equação de Mark-Houwink, Eq (1), foi avaliado a massa molecular viscosimétrico médio (M).

$$\eta = KM^a \quad (1)$$

Onde **a** e **K** são as constantes da equação de Mark-Houwink, **M** é a massa molecular viscosimétrico médio e η é a viscosidade intrínseca. Para o polímero PMMA em solvente MEK foram utilizados os coeficientes $a=0,72$ e $K= 6,8 \times 10^{-5}$. (WAGNER, 1987) Na Figura 32, é possível a determinação da viscosidade intrínseca, η , para o PMMA extraído da mistura, a partir da extrapolação da reta para concentração zero. Sendo assim, o valor da viscosidade intrínseca obtida foi de $\eta = 0,3613$ (dL/g). Utilizando a equação de Mark-Houwink (Eq. 1) é possível encontrar o valor do peso molecular viscosimétrico médio, $M=149.317g/ gmol$.

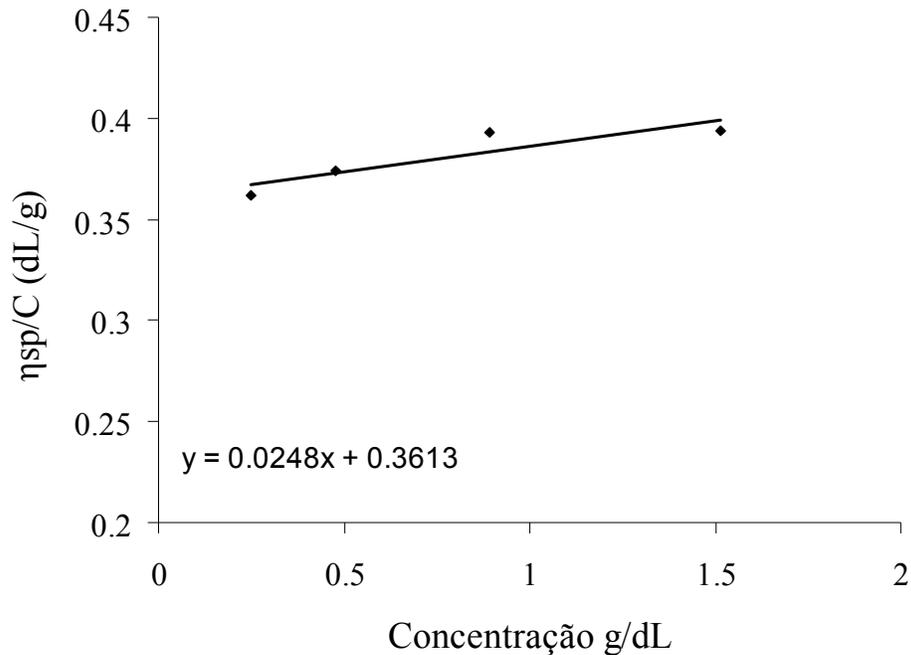


Figura 32: Curva de viscosidade específica η_{sp}/c vs concentração de PMMA em solvente metil etil cetona MEK

6.3.3. Efeito do tempo de reação na composição da mistura XNBR/PMMA: Caracterização por calorimetria diferencial de varredura. (DSC).

A Figura 33 mostra os termogramas da XNBR e da mistura XNBR/PMMA. De uma maneira geral observa-se uma clara diminuição na inclinação, ou “ombro” relativo à transição vítrea da fase XNBR que se encontra na temperatura de $-13,98^{\circ}\text{C}$. A T_g está associada diretamente ao movimento molecular da cadeia polimérica (movimento Browniano). A presença do PMMA na mistura, estando o polímero no estado vítreo nessa temperatura, afetará a mobilidade das cadeias de XNBR. Observou-se que no caso da reação de 1h, considerando que a massa molecular não é tão elevada, o PMMA atuará como um expansor externo, abrindo mais espaços entre as cadeias principalmente nos espaços vazios onde não ocorreram reações, tornando essas cadeias com maior mobilidade. Nessa situação observa-se uma diminuição do “ombro” da transição devido à redução da contribuição volumétrica da fase XNBR na transição, e por outro lado um ligeiro decréscimo da T_g ($-15,52^{\circ}\text{C}$) devido à maior flexibilidade de algumas cadeias.

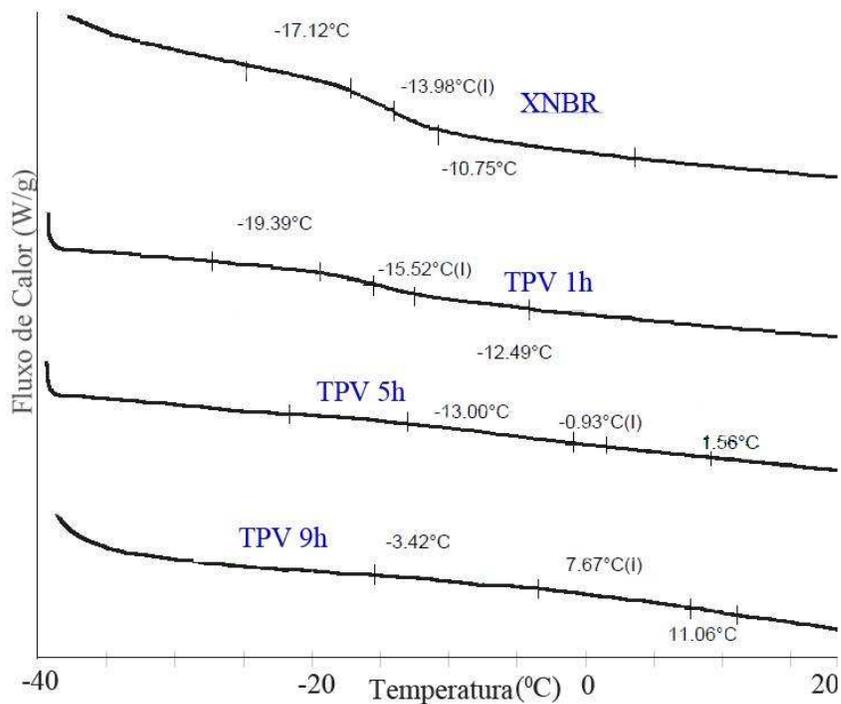


Figura 33: Termograma das misturas: TPV 1h - XNBR/PMMA 1 h; TPV 5h- XNBR/PMMA 5 h e da borracha XNBR

Quando a massa molecular do PMMA aumenta, observa-se um menor “ombro” e um deslocamento da Tg para elevadas temperaturas para ambas as reações 5h e 9h. O aumento da massa molecular aumenta a adesão entre as fases, conforme discutido e proposto no ensaio de RPA, reduzindo a participação da fase XNBR na transição e aumentando a rigidez do material.

A Figura 34 mostra os termogramas das misturas XNBR/PMMA e do PMMA puro. Conforme observado anteriormente verifica-se que a presença da fase XNBR afeta da transição vítrea da fase PMMA.

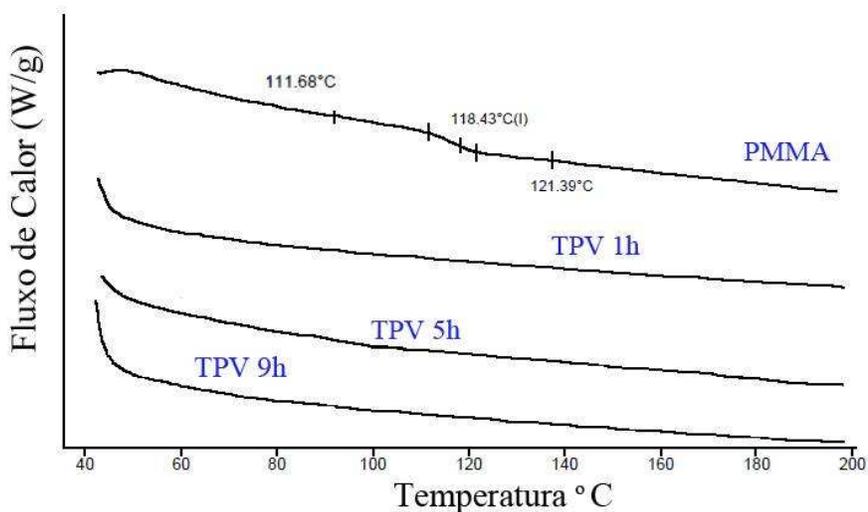


Figura 34: Termograma das misturas: TPV 1h - XNBR/PMMA 1 h; TPV 5h- XNBR/PMMA 5 h e do PMMA

Do ponto de vista termodinâmico, misturas poliméricas imiscíveis revelam a presença das Tgs de ambos os polímeros. Misturas parcialmente miscíveis, caracterizam-se pelo deslocamento das transições vítreas para valores intermediários aos observado para Tg relativa aos polímeros puros. E mistura miscível caracteriza-se pela presença de uma única Tg, geralmente localizada entre as Tg dos polímeros puros. Este último caso caracteriza-se como a energia livre de Gibbs de mistura menor do que zero ($\Delta G_{mist} < 0$).

Analisando os resultados apresentados nas Figuras 33 e 34 verifica-se, praticamente o desaparecimento das transições vítreas dos dois polímeros. Fato esse que não se enquadra em nenhuma das situações prevista pela termodinâmica. Neste caso, podemos supor que as transições vítreas, principalmente a da fase XNBR, está presente, mas não foram detectadas. Esse comportamento pode ser explicado considerando que, no sistema de mistura obtido, ocorre uma expressiva microheterogeneidade na mistura, onde as fases são muito pequenas e muito bem distribuídas. Esse tipo de distribuição entre as fases é factível uma vez que o PMMA é polimerizado e cresce entre as cadeias da XNBR. O PMMA poderá ocupar espaços muito pequenos entre as cadeias atuando diretamente no volume livre da mistura, o que reflete em alterações significativas nos valores da Tg.

6.3.4. Efeito do tempo de reação na composição da mistura XNBR/PMMA: Análise Termogravimétrica (TGA)

A influência tempo de reação de polimerização na composição da mistura XNBR/PMMA foi investigada também através da análise termogravimétrica (TGA), Figura 35. Neste estudo, as curvas de degradação térmica da XNBR pura e do PMMA puro foram comparadas com as curvas de degradação térmica dos TPV produzidos através da polimerização *in situ* com tempos de reação de 1h, 5h e 9 horas.

Os resultados desse ensaio mostram que as curvas de degradação térmica das misturas se encontram entre as curvas de degradação dos polímeros puros. Este resultado mostra que o aumento da quantidade de PMMA dentro das partículas de XNBR afeta a degradação térmica do material. A localização da curvas de degradação térmicas das misturas entre as dos polímeros puros sugere a boa interação entre as fases. Esse resultado é semelhante aos observados em estudos envolvendo sistemas de misturas compatíveis ou com uso de agentes compatibilizantes, em que a boa interação entre as fases é obtida com o uso de uma agente interfacial.

Uma vez que o PMMA pode apresentar estruturas moleculares distintas, como já foi dito na revisão bibliográfica, dependendo do tipo de estrutura do PMMA, a curva de degradação térmica pode sofrer alterações significativas devido ao mecanismo de degradação térmica do PMMA.

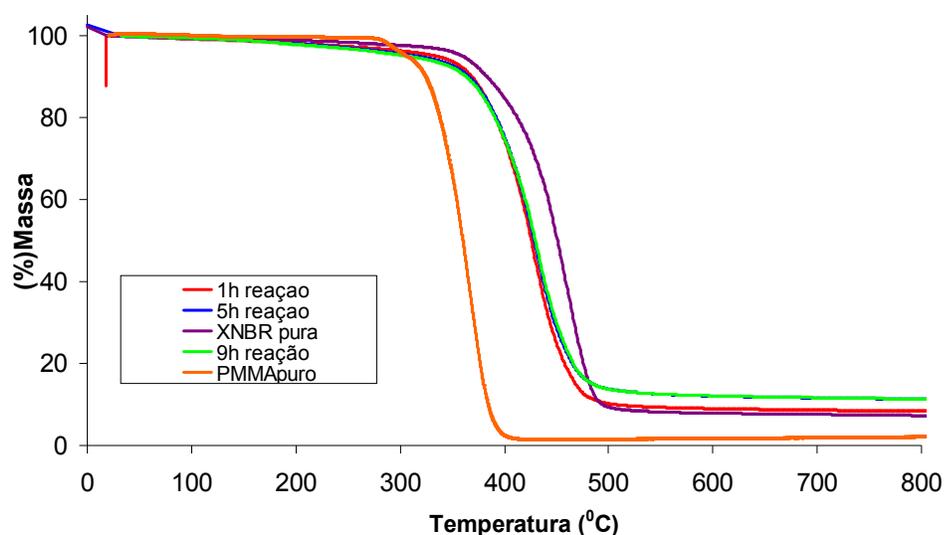


Figura 35: Análise Termogravimétrica das amostras obtidas com diferentes tempos de reação, do homopolímero PMMA e da borracha XNBR

6.3.5. Efeito do tempo de reação na composição da mistura XNBR/PMMA: Caracterização por microscopia eletrônica de varredura. (MEV).

As Figuras 36 (A-D) mostram a morfologia da borracha XNBR obtida diretamente da precipitação do látex, em diferentes ampliações. A micrografia ampliada 100X revela detalhes da superfície da borracha XNBR. Observa-se alguns resíduos de ZnO precipitado, uma vez que o ZnO é insolúvel em água. Nota-se que a fase XNBR encontra-se com um aspecto característico de uma estrutura reticulada.

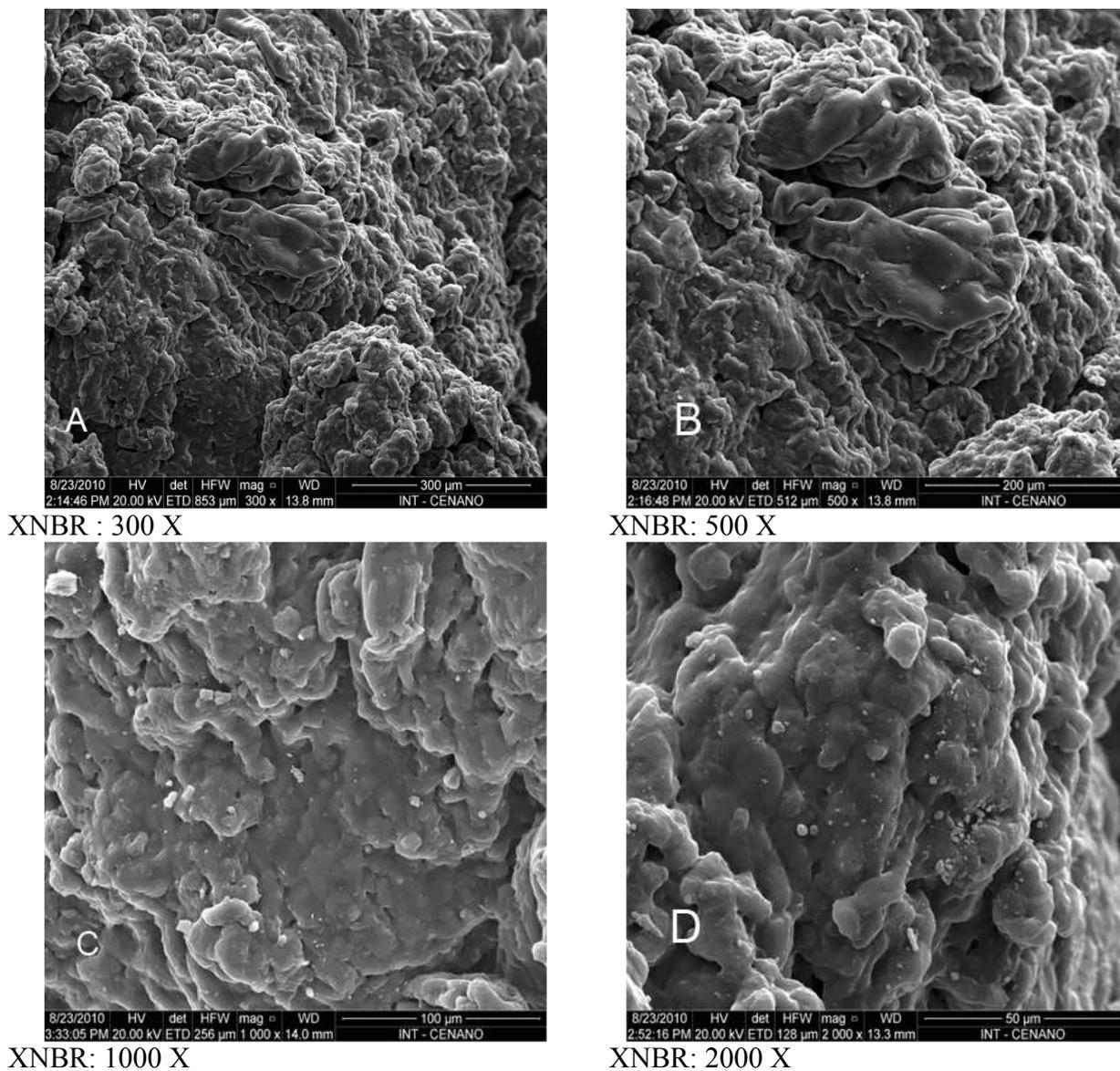


Figura 36: Microscopia eletrônica de varredura da borracha XNBR reticulada

A Figura 37 mostra a morfologia da mistura XNBR/PMMA obtida após 1 hora de reação. Conforme comentado nos ensaios de RPA e DSC, no tempo de reação de 1 hora a cadeia de PMMA ainda encontra-se em fase de propagação e a massa molar é supostamente pequena, baixa conversão. Sendo assim, apenas poucas modificações são observadas na micrografia dessas amostras.

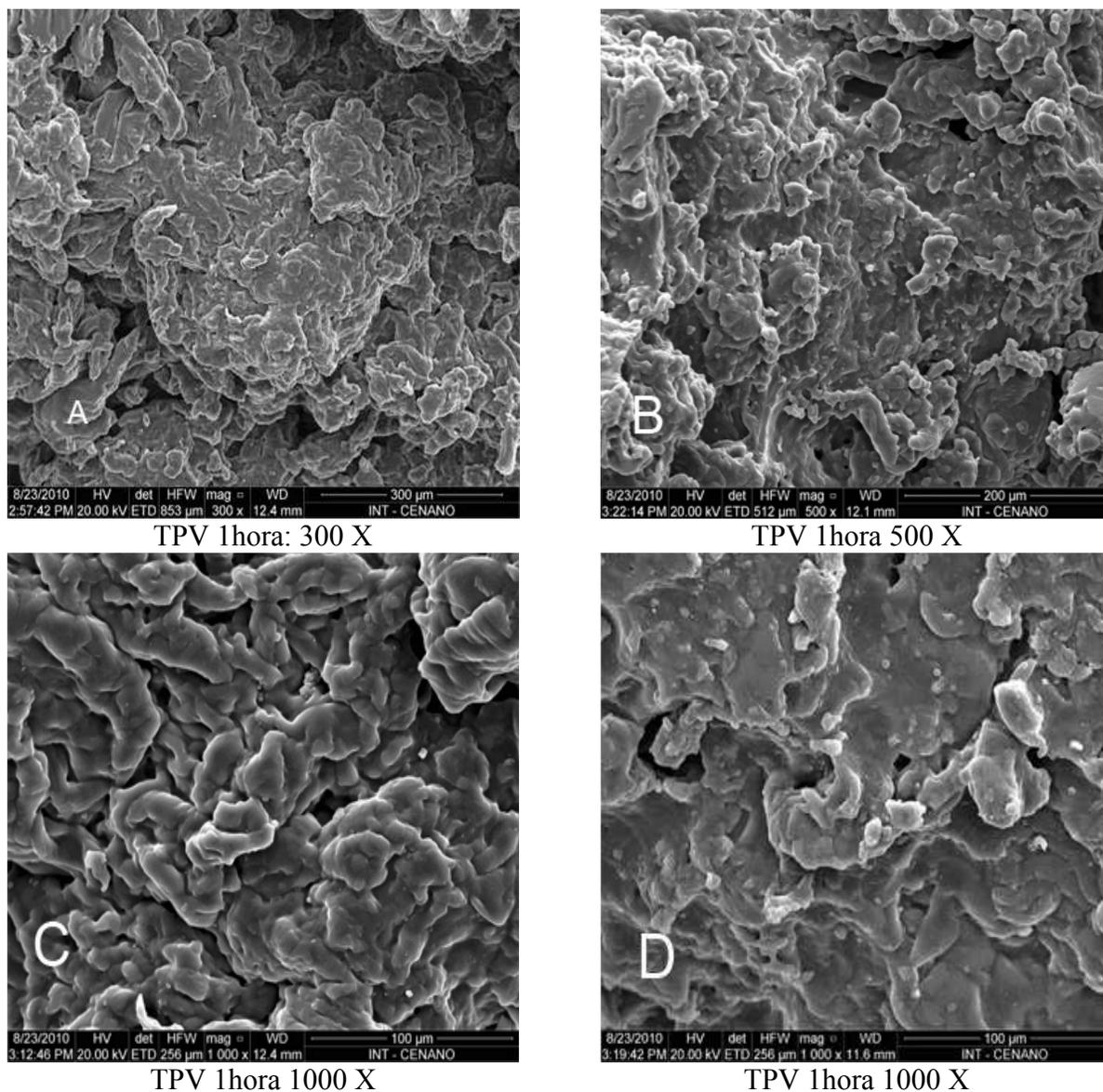


Figura 37: Microscopia eletrônica de varredura da misturas XNBR/PMMA com tempo de reação de 1 h

A Figura 37 c e d apresentam características morfológicas sutilmente distintas das observadas na figura 36. Este resultado sugere que o tempo de reação não foi suficiente para que a reação de polimerização ocorra em toda extensão da XNBR. Além disso, considerando que a massa molar é pequena para esse tempo, as cadeias de PMMA estão preferencialmente envolvidas para fase XNBR, o que justifica certa a predominância de imagens com características morfológicas da fase XNBR.

A morfologia da mistura XNBR/PMMA para reação de 5 horas pode ser visualizada na Figura 38. É interessante observar que para aumentos de 300 e 200 vezes todas as morfologias observadas nas Figuras 36 e 37 são semelhantes, ou seja, poucas conclusões podem ser tiradas nesse aumento. Entretanto, quando aproximamos a escala de 100 e 50 μm , observamos um aspecto morfológico muito diferente do observado para XNBR pura, Figura 36.

As morfologias observadas nas Figuras 38 C e D, são qualitativamente distintas da morfologia observada na figura 37 C, correspondente ao tempo de reação de 1 hora, e difere da morfologia observada para o PMMA puro, Figura 39. Tempos de reação mais longo, 5 horas, contribui para uma maior massa molar do polímero, maior conversão. Nesse sentido, maior será a distribuição da reação de polimerização do PMMA em toda borracha.

Infelizmente não há possibilidade de tecer considerações a respeito das distribuições entre as fases na mistura, devido a técnica empregada na resolução. Consideração sobre morfologia do tipo dispersa e cocontínuas são comuns quando tratamos de misturas. Geralmente, morfologias dispersas são formadas quando a quantidade em massa de um dos componentes é inferior a 15%. Morfologias cocontínuas são geralmente observadas na faixa de composição de 60 a 40 wt% de um dos componentes na mistura.

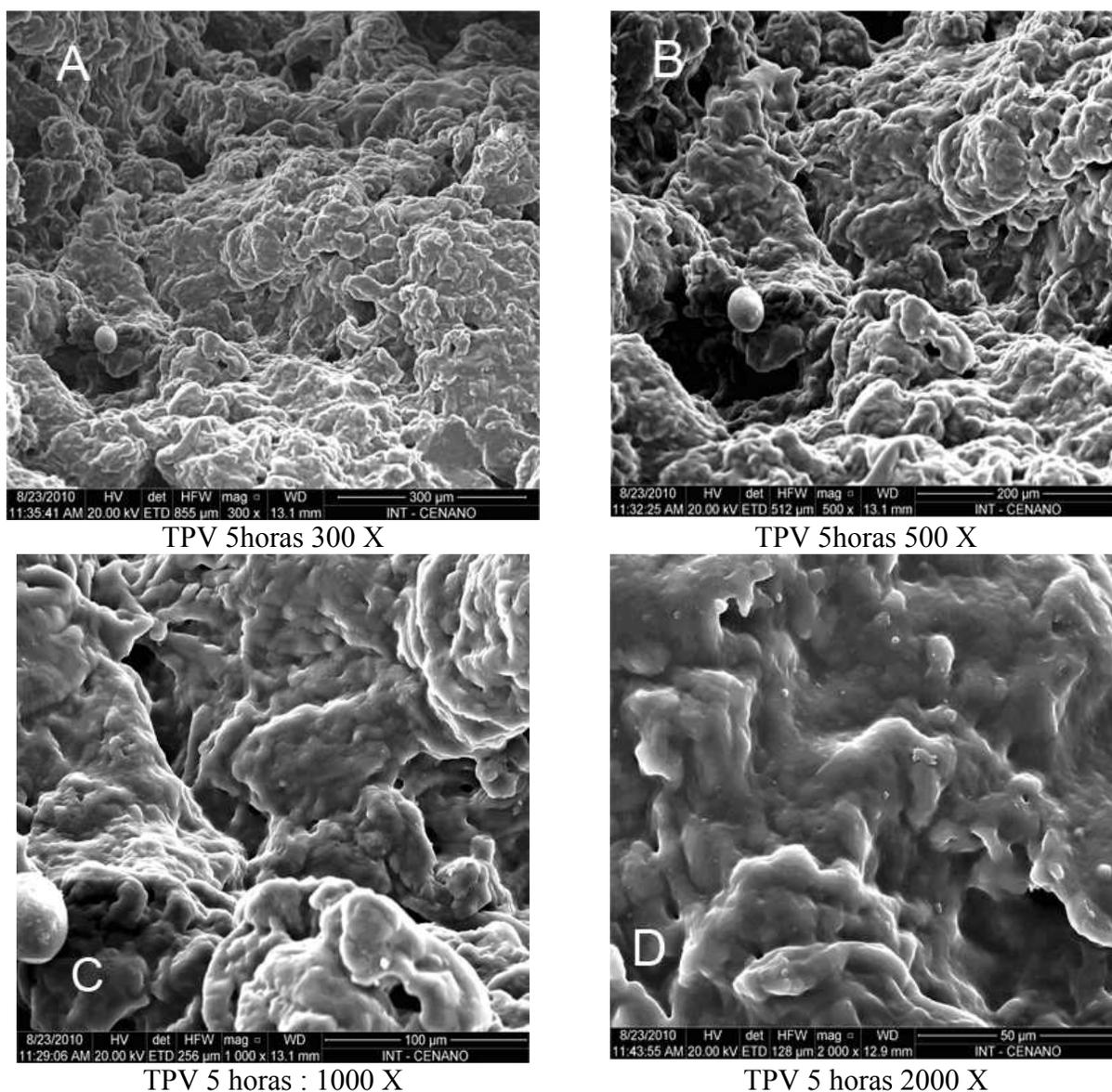
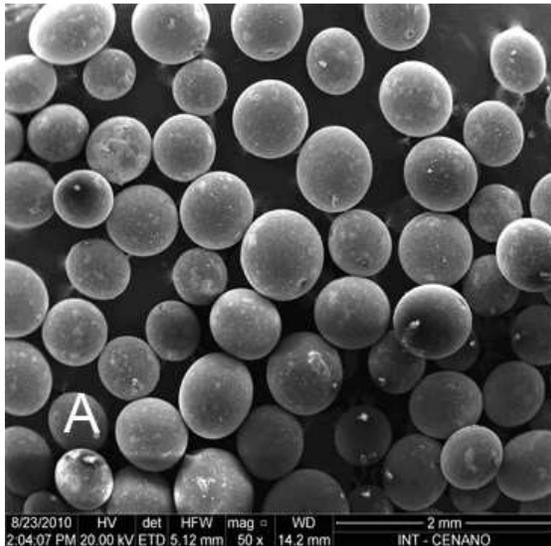
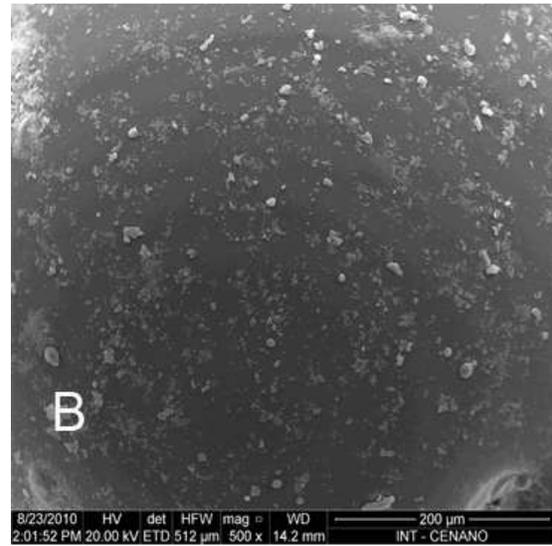


Figura 38 Microscopia eletrônica de varredura da misturas XNBR/PMMA: tempo de reação de 5 horas.

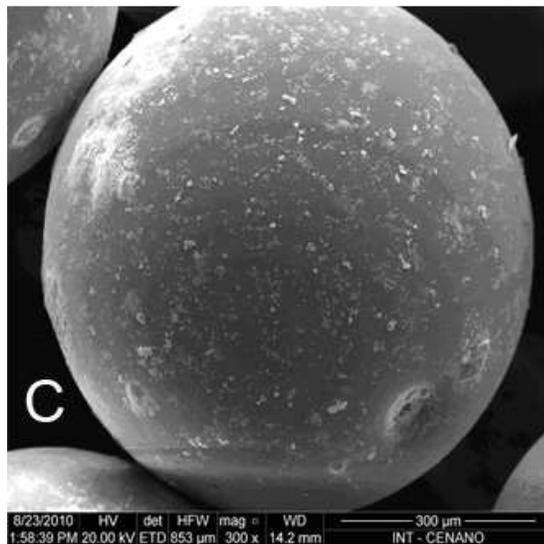
A obtenção dessas informações é gerada por técnicas de extração seletiva de uma das fases, seguidas ou não de marcação da fase borracha por OsO4. No caso da mistura XNBR/PMMA não há solvente seletivo, sendo assim, a técnica de extração por solvente ficou comprometida.



PMMA puro



PMMA puro



PMMA puro

Figura 39 Microscopia eletrônica de varredura do PMMA

7 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos nesse trabalho apontam para um grande desafio tecnológico para obtenção de uma nova metodologia de obtenção de TPV, sem uso de solvente orgânico e sem a utilização de processos de misturas compostos por elevadas temperatura e cisalhamento.

Os resultados iniciais mostraram a importância do sistema de inchamento no contexto do inchamento da borracha XNBR, em que os fenômenos de transferência de massa contribuem para um maior inchamento. Além disso, o uso de sistema aquoso favoreceu o inchamento.

Sem dúvida o controle da reação química e a avaliação da massa molar no PMMA após a reação colocaram-se como os pontos desafiadores desse trabalho. Nesse sentido, para caracterização da polimerização foi utilizada a técnica de FTIR que revelou, qualitativamente, a presença da fase PMMA na mistura. A mistura XNBR/PMMA também foi caracterizada por RNM 1H que mostrou a presença dos prótons metínico, metileno e vinílico, além dos sinais correspondentes aos hidrogêneos do grupamento carboxila.

Na busca para avaliação da massa molar do PMMA foram realizados ensaios de viscosimetria e de RPA. No entanto, nenhum desses ensaios conseguiu reproduzir fielmente a massa molar do PMMA. Os resultados de RPA sugeriram que tempo de reação impacta diretamente as propriedades reológicas da mistura, uma vez que a massa molar do PMMA aumenta.

Os resultados de DSC associados aos de MEV evidenciaram a presença de uma morfologia caracterizada pela microheterogeneidade de fases, ou seja, fases pequenas e bem distribuídas com elevada adesão interfacial.

Por fim, os resultados obtidos nesses estudos contribuem para o desenvolvimento de uma nova metodologia para produção de TPVs, a qual pode se estendida para outras misturas ainda não testadas. No entanto, essa dissertação deixa uma sinalização para o desafio futuro tanto no que tange ao controle da massa molecular do PMMA, como também no aperfeiçoamento das reações de polimerização.

8. PROPOSTA PARA ESTUDOS FUTUROS

- i) Estudo da reação química utilizando sistema de inchamento com monômero juntamente com o iniciador;

- ii) Desenvolver uma metodologia para avaliação da massa molar do polímero por RPA.

- iii) Reação de produção do TPV diretamente do Látex.

- iv) Produzir um homopolímero PMMA nas mesmas condições da polimerização *in situ* para realizar misturas mecânicas com a XNBR;

9 REFERÊNCIAS

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

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

CHRIST, A.E., AND HANFORD, W.E., U.S. Patent 2,333,639, *apud* Drobny, J. G. **Handbook of Thermoplastic Elastomers**. New York: Plastics Design Library, 2007. cap.2, p. 9

CHRONSKA, K.; PRZEPIORKOWSKA, A. J. **Hazard Mater** 2008, 51, 348.

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

CORAN, A.Y.; DAS, B.; PATEL, R.P. (to Monsanto Co); **U.S. Patent** 4,130,535, 1978

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

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

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

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

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

CORAN, A.Y.; PATEL, R.P., Rubber-Thermoplastic Compositions Part V. Selecting Polymers for Thermoplastic Vulcanizates **Rubber Chem.Technol.** v. 55, p. 116, 1982.

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

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

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

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

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

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

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

COULTHARD, D. C.; RITCHIE, K.; WALKER, J. Rubber Division Meeting, ACS, San Francisco, October, 1976 **Rubber chem. Technology.** v. 50, p. 434; *apud* BHOWMICK, A.K.; STEPHENS, H.L **Handbook of Elastomers** New York, Ed. Marcel Dekker inc, 2001, Cap. 20,

DAS, B E.; GANGOPADHYAY, T. **Eur. Polym.J.**, v. 28,8,867, 1992. In **Modificação do PMMA com poli(epicloridrina-co-óxido de etileno): cinética de polimerização e caracterização estrutural por análise dinâmico-mecânica, ensaios mecânicos e de intumescimento**; Sandra Maria Rocha; Tese de Doutorado; Universidade Estadual de Campinas, SP, 1998

DOMPAS. D, G. GROENINCKX, **Polym.** v.35, p. 4743, 1994 *R. Turchette, M.I. Felisberti* “**Blendas de PMMA com Elastômero AES**” in XV CBECIMAT.

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

DUNN, J. R. In BHOWMICK, A.K.; STEPHENS, H.L. **Handbook of Elastomers**. New York, Ed. Marcel Dekker inc, 2001, Cap. 20, p. 561.

- ELIAS, H.G. **An introduction to plastics**. 1. Ed Weinheim; New York, VCH, 1993. 349p
- FERNANDES, D.M., **Estudo da estabilidade térmica de misturas de poli(álcool vinílico)/lignina modificada**. 2005. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Maringá, Paraná.
- FISHER, W.K.; **U.S. Patent** 3,758,643. 1973
- GESSLER, A.M., AND HASLETT, W.H., U.S. Patent 3,307,954 (1962, to Esso). *apud* Drobny 2007
- GEORGE J., K.T. VARUGHESE1, S. THOMAS Dynamically vulcanised thermoplastic elastomer blends of polyethylene and nitrile rubber **Polymer** 41 (2000) 1507–1517
- GOBBI C.; Present and Future Challenges for Hydrogenated SBS Thermoplastic Elastomers. In: MACPLAS INTERNATIONAL Sept.2001, p.132-4 *apud* Kear, K.E. **Developments in Thermoplastic Elastomers**. Rapra Review Reports, 2003; V 14, Number 10, p.4.
- HANFORD, W.E., AND HOLMES, D.F., U.S. Patent 2,284,896 (1942, to DuPont). *apud* Drobny, J. G. **Handbook of Thermoplastic Elastomers**. New York: Plastics Design Library, 2007. cap.2, p. 9
- HENDERSON, D.E., U.S. Patent 2,330,353, 1943. *apud* Drobny, J. G. **Handbook of Thermoplastic Elastomers**. New York: Plastics Design Library, 2007. cap.2, p. 9
- IBARRA, L.; RODRIGUEZ, A.; MORA-BARRANTES, I. Crosslinking of carboxylated nitrile rubber (XNBR) induced by coordination with anhydrous copper sulphate. **Polymer International**.v. 58, p. 218–226, 2009
- IBARRA, L; ALZORRIZ, M. Vulcanization of carboxylated nitrile rubber (XNBR) by zinc peroxide. **Polymer International**. v.48, p. :580-586, 1999.
- IBARRA, L; ALZORRIZ, M. Vulcanization of carboxylated nitrile rubber (XNBR) by a mixed zinc peroxide–sulphur system **Polymer International**, v.49, p. 115-121, 2000.
- JUDAS, D.; FLAT, J. J.; DOUSSON, C.; Polyamide Based Thermoplastic Elastomers. In: IRC '98. CONFERENCE PROCEEDINGS. Paris, 12th-14th May 1998, p.147-8. *apud* Kear, K.E. **Developments in Thermoplastic Elastomers**. Rapra Review Reports, 2003; V 14, Number 10, p.4.
- KEAR, K.E. **Developments in Thermoplastic Elastomers**. Rapra Review Reports, 2003; V 14, Number 10, p.4.
- KRESGE, E.N ; Polyolefin thermoplastic elastomer blends; **Rubber Chemistry and Technology** v. 64, p. 469-479, 1991.
- LOPEZ-MANCHADO M.A., ARROYO M., New developments in dynamically cured PP-EPDM blends, **Rubber Chemistry and Technology**, 2001; 74 : 211-220.

MANOJ, N.R.; CHANDRASEKHAR, L.; PATRI, M.; CHAKRABORTY, B.C; DEB, P.C. Vibration Damping Material Based on Interpenetrating Polymer Network of Carboxylated nitrile rubber and Poly(methyl methacrylate). **Polymer for Advanced Technologies** v.13,p. 644-648, 2002.

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

MARSON, J.A. **Polymers Blends and composites**. New York: Plenum Press, 1976. 515p.

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

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

MILES, D.C., BRISTON, J.H. Tecnologia dos Polímeros, 1975, Editora Polígono *apud* NASKAR, K.; KOKOT, D.; NOORDERMEER, J.W.M.; **Polym. Degras** Stab 2004, 85, 831

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

NSINGI NGOMA ANTÓNIO ESTUDO DOS MECANISMOS DE DESPOLIMERIZAÇÃO TÉRMICA DO POLI(METACRILATO DE METILO) Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em **Engenharia Química SETEMBRO 2007. Instituto Superior Técnico- Universidade Técnica de Lisboa**

PAVILINEC,J; LAZAIR,M; CSOMOROVSI,K. Thermal degradation of multilayermethacrylate-acrylate particle-bead polymer powders and melts. **Polymer Degradation and Stability**, v.55,p. 65-71, 1997

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

POH, B.T.; ORG, B.T., **Eur. Polym. J.**, 20(10), (1984). In “**Modificação do PMMA com poli(epicloridrina-co-óxido de etileno): cinética de polimerização e caracterização estrutural por análise dinâmico-mecânica, ensaios mecânicos e de intumescimento**”; Sandra Maria Rocha; Tese de Doutorado; universidade Estadual de Campinas, SP, 1998

PRADHAN, S.; COSTA, F. R.; WAGENKNECHT, U.; JEHNICHEN, D.; BHOWMICK, A. K.; Heinrich, G. **Eur Polym J** 2008, 44, 3122

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

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.

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

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

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

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

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

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

SCHWARZ, H. F. **Elastomerics** ,112: 17, 1980A.. *apud* Handbook of elastomers cap 20.

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

SHAHEEN, F. G.; GRIMM, D. C. Carboxylated Nitrile Rubber, in **The Spring Meeting**

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

VAN DUIN M, MACHADO A.V. EPDM-based thermoplastic vulcanisates: Crosslinking chemistry and dynamic vulcanisation along the extruder axis. **Polymer Degradation and Stability**. v. 90 p.340-345, 2005.

WAGNER, H.L. The Mark-Houwink- Sakurada Relation for Poly(Methyl Methacrylate). **Journal Phys. Chem.** v.16, p. 165-173, 1987.

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

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

WEIR, R. J.; BURKEY, R. C. Compounding Carboxylated Nitrile Rubber, **Rubber and Plastics News**, February 16, 1981, p. 30. apud TULYAPITAK, T. Cure and Mechanical properties of Carboxylated Nitrile Rubber (XNBR) vulcanized by Alkaine earth Metal Compounds. 2006, Tese de Doutorado, University of Akron.

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

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

ZEON CHEMICALS Acesso em: 26 de Maio. de 2010. Disponível em: <<http://www.zeonchemicals.com/nbrnipol.aspx?cmsphid=75536533|2748311|4637326>>