

ANATOLI IVANOV JUNIOR

**AUMENTO DA RESISTÊNCIA TÉRMICA  
DA BORRACHA SIS ATRAVÉS DA  
ADIÇÃO DE POLI (ÓXIDO FENILENO)**

Dissertação de mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. João Sinézio de C. Campos.

CAMPINAS  
2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DA ÁREA  
DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

Iv14a	<p>Ivanov Junior, Anatoli</p> <p>Aumento da resistência térmica da borracha SIS através da adição de polioxidofenileno / Anatoli Ivanov Junior. --Campinas, SP: [s.n.], 2009.</p> <p>Orientador: João Sinézio de Carvalho Campos. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.</p> <p>1. Polimeros - Propriedades termicas. 2. Compositos polimericos. 3. Poliesteres. 4. Plastico reforçado. I. Campos, João Sinézio de Carvalho. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.</p>
-------	--

Título em Inglês: To increase of SIS rubber thermal resistance with polioxyde phenilene addition

Palavras-chave em Inglês: Polymers - Thermal properties, Polymeric composites, .Polyesters, Reinforced plastics

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Ronaldo Luiz Mincato, Leila Peres

Data da defesa: 24/04/2009

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

A handwritten signature in black ink, appearing to read "João Sinézio de C. Campos", is centered on the page.

**Professor Dr. João Sinézio de C. Campos**

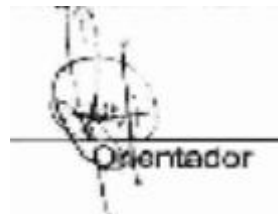
A handwritten signature in black ink, appearing to read "Ronaldo Luis Mincato", is centered on the page.

**Professor Dr. Ronaldo Luis Mincato**

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Leila Peres", is centered on the page.

**Professora Dra. Leila Peres**

Este exemplar corresponde a versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.



Orientador

# Agradecimentos

Aos meus pais, Joana e Anatoli, que com todos seus esforços proporcionaram -me alcançar mais um dos meus objetivos. Dedico carinhosamente este trabalho, como forma de retribuir todo carinho, amor e dedicação em que em toda minha vida recebi e continuo recebendo. Que Deus sempre os proteja.

No decorrer deste trabalho, várias pessoas me ajudaram muito, quer seja direta ou indiretamente. Sendo assim, gostaria de dividir toda a minha alegria, satisfação e mérito como todos os que de alguma forma foram importantíssimos na realização desta dissertação agradecendo-os do fundo de meu coração da forma mais sincera possível.

A Deus, pela minha saúde e força de vontade.

Aos meus pais Joana e Anatoli, por me ampararem e auxiliarem em todos os momentos difíceis encontrados.

A minha esposa Kelly que soube compreender o objetivo de me dedicar tanto a este trabalho.

A minha irmã Lucimara, por me aturar em momentos de ansiedade.

Ao meu orientador, Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho, pelas idéias e motivação a cada passo do trabalho.

Aos amigos Gislaine, Jener e Marcelo que colaboraram com a realização dos experimentos e testes.

A todos os amigos do DTP e da FEQ, que sempre me ajudaram e acolheram.

*“Quando eu era um jovem razoavelmente precoce, fiquei impressionado com a futilidade das esperanças e das ambições que acossam, incansavelmente, a maioria dos homens durante toda sua vida. Além disso, muito cedo percebi a crueldade desta busca que, naquele tempo, era muito, mais cuidadosamente disfarçada pela hipocrisia e por palavras brilhantes. Todos estavam condenados a participar dela, pela mera exigência de seus estômagos”.*

Albert Einstein

# Resumo

A utilização de borracha SIS (copolímero em bloco estireno/isopreno/estireno) em diversas aplicações tais como solados de sapatos, artefatos de vedação, adesivos com baixa resistência térmica (até 40° C). No entanto, neste trabalho apresentam -se os resultados obtidos com a incorporação de PPO (polioxidofenileno) a borracha SIS, o que resulta o aumento de resistência térmica da borracha, ampliando assim suas aplicações.

Neste trabalho estudou-se a melhor condição em massa dos materiais SIS e PPO. De acordo com análises físico-químicas encontrou-se a composição de 50% de cada material uma condição onde se tem um incremento na resistência térmica da borracha de até 70° C, o que então era de -51° C.

No sentido de apresentar uma aplicação, realizou -se a confecção de um laminado auto-adesivo com resistência térmica até 70° C.

# Abstract

The rubber use SIS (block copolymer) in several such applications as shoes, technical engines, stickers with low thermal resistance (up to 40° C). However, in this work they come the results obtained with the incorporation of PPO (polioxide phenilene) on rubber SIS, with results the increase of thermal resistance of the rubber, increase the applications.

In this work it was studied the best condition in mass of material SIS and PPO. In agreement with analyses it met the composition of 50% of each material a condition wh ere an increment is had in the thermal resistance of the rubber of up to 70° C, what then was of -50° C.

In the sense of presenting an application, it took place the adhesive laminated with thermal resistance up to 70° C.



## Lista de figuras

FIGURA 1: DISPOSIÇÃO DE CADEIAS POLIMÉRICAS (KRATON POLYMERS, 1989). (A) POLÍMERO LINEAR; (B) POLÍMERO COM LIGAÇÃO CRUZADA .....	5
FIGURA 2: PRINCÍPIOS DE PRODUÇÃO DE BORRACHA (KRATON POLYMERS, 1989) .....	9
FIGURA 3: TENDÊNCIA DE DESENVOLVIMENTO DE BORRACHAS SINTÉTICAS (KRATON POLYMERS, 1989). 14	
FIGURA 4: EXEMPLO DE DIAGRAMA DE CONTORNO .....	19
FIGURA 5: CONSUMO DE ADESIVOS POR REGIÕES (FURTADO, 2004) .....	22
FIGURA 6: CONSUMO DE ADESIVOS POR USO FINAL (FURTADO, 2004) .....	23
FIGURA 7: DIAGRAMA DE PERDA DE MASSA (3M DO BRASIL, 2006).....	25
FIGURA 8: REÔMETRO DE TORQUE (KRATON POLYMERS, 2006) .....	28
FIGURA 9: DEMONSTRATIVO DE CISALHAMENTO (3M,1996) .....	29
FIGURA 10: EQUAÇÕES PARA AVALIAÇÃO DE DEFORMAÇÃO .....	<b>ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.</b>
FIGURA 11: GRÁFICO DO COMPORTAMENTO OBSERVADO PARA FLUÍDOS NEWTONIANOS (HOFMANN,1989) 30	
FIGURA 12: GRÁFICO DO COMPORTAMENTO OBSERVADO PARA FLUÍDOS NÃO NEWTONIANOS (HOFMANN,1989).....	30
FIGURA 13: LEI DAS POTÊNCIAS (HOFMANN,1989) .....	<b>ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.</b>
FIGURA 14: GRÁFICO DO COMPORTAMENTO SEGUINDO A LEI DAS POTÊNCIAS (HOFMANN,1989) .....	31
FIGURA 15: ESPECTRO DE INFRAVERMELHO .....	36
FIGURA 16: ESPECTRO DE INFRAVERMELHO .....	36
FIGURA 17: ESPECTRO DE INFRAVERMELHO .....	37
FIGURA 18: ESPECTRO DE INFRAVERMELHO .....	37
FIGURA 19: ESPECTRO DE INFRAVERMELHO .....	38
FIGURA 20: ESPECTRO DE INFRAVERMELHO .....	39
FIGURA 21: ESPECTRO DE INFRAVERMELHO .....	39
FIGURA 22: TGA PARA AMOSTRAS PURAS DE PPO E KRATON. ....	42
FIGURA 23: TGA PARA AMOSTRAS DE MISTURAS ENTRE PPO E DE KRATON. ....	42
FIGURA 24: GRÁFICO DE REOMETRIA DE TORQUE .....	45
FIGURA 25: GRÁFICO DE REOMETRIA DE TORQUE. ....	46
FIGURA 26: AMOSTRA 100 % PPO .....	47
FIGURA 27: AMOSTRA 100 % KRATON SIS .....	48
FIGURA 28: AMOSTRA 50 % PPO E 50 % KRATON SIS .....	49
FIGURA 29: RESINA DE PPO REFORÇANDO PORÇÃO ESTIRÊNICA DO SIS .....	51

## Lista de tabelas

TABELA 1: TABELA COM OS TIPOS DE BORRACHAS SINTÉTICAS (KRATON POLYMERS, 1989) .....	10
TABELA 2: SOLVENTES UTILIZADOS PARA PROCESSO EM SOLUÇÃO COM RESPECTIVO PARÂMETRO DE SOLUBILIDADE (KRATON POLYMERS, 2004) .....	16
TABELA 3: PROPRIEDADES FÍSICAS DO SIS .....	23
TABELA 4: PROPRIEDADES FÍSICAS DO PPO.....	<b>ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.</b>
TABELA 5: PROPRIEDADES FÍSICAS DO TOLUENO.....	25
TABELA 6: FORMULAÇÕES EXPERIMENTAIS .....	33
TABELA 7: FORMULAÇÕES EXPERIMENTAIS .....	34
TABELA 8: FORMULAÇÕES EXPERIMENTAIS .....	34
TABELA 9: CONDIÇÕES DE ANÁLISE .....	43
TABELA 10: TABELA SEM LEGENDA .....	44

## Lista de abreviaturas e siglas e glossário de termos em inglês

“CROSSLINK” DA BORRACHA	- PROCESSO DE RETICULAÇÃO CADEIAS DIMINUINDO O MOVIMENTO.
“END BLOCK”	- TERMINAIS DE LIGAÇÃO DO POLÍMERO
DSC	- CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA
EPDM	- BORRACHA DE ETILENO-PROPILENO-DIENO
FTIR (IR)	- EQUIPAMENTO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER
HAAKE	- REÔMETRO DE TORQUE
“HEVEA BRASILIENSIS”	-NOME CIENTÍFICO DADO A BORRACHA NATURAL PROVENIENTE DO LATEX DA SERINGUEIRA
HDT	- TEMPERATURA DE DEFLEXÃO TÉRMICA
KRATON 1161	- BORRACHA TERMOPLÁSTICA COMPOSTA POR ESTIRENO, ISOPRENO EM BLOCOS
NR	- BORRACHA NATURAL
PE	- POLIETILENO
PET	- POLITEREFTALATO DE ETILENO
PHR	- PARTES POR CEM DE BORRACHA
PP	- POLIPROPILENO
PPO	- POLIOXIDO FENILENO
“PUSH”	- NOME EMPREGADO PARA ESPALHAMENTO DA MISTURA BORRACHA E RESINA SOBRE UM FILME
SBS	- BORRACHA TERMOPLÁSTICA COMPOSTA POR ESTIRENO, BUTADIENO EM BLOCOS
SIS	- BORRACHA TERMOPLÁSTICA COMPOSTA POR ESTIRENO, ISOPRENO EM BLOCOS
TGA	- ANÁLISE TERMO GRAVIMÉTRICA
VULCANIZAÇÃO	-PROCESSO PELO QUAL OCORRE A AMARRAÇÃO DAS CADEIAS DA BORRACHA

# Sumário

<b>AGRADECIMENTOS .....</b>	<b>IV</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>VII</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>VIII</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>IX</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>X</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....</b>	<b>XI</b>
<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>3</b>
2.1 PLÁSTICO/POLÍMEROS .....	3
2.2 BORRACHA .....	4
2.2.1 Borracha Natural .....	5
2.2.2 Borracha sintética .....	7
2.2.2.1 Principal rota de produção de borrachas .....	9
2.2.2.2 Principais tipos e aplicações de borrachas sintéticas .....	10
2.2.3 Borracha termoplástica SIS .....	10
2.2.4 Resina de Polióxido fenileno .....	11
2.2.4.1 Blendas com PPO .....	11
2.2.5 Elastômeros modificados / Resinas de engenharia .....	13
2.3 – FORMAS DE PROCESSAMENTO.....	15
2.3.1. Processo em solução .....	15
2.3.2. Processo “Hot Melt” (KRATON, 2004) .....	17
2.4 – DESENVOLVIMENTO DE UMA FORMULAÇÃO ADESIVA (KRATON, 2004).....	18
2.5 – APLICAÇÕES NO MERCADO .....	20
<b>CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>23</b>
3.1 SIS.....	23
3.2 PPO .....	24

3.3 TOLUENO.....	24
3.4 TGA (NIKKI SGRICCIA AND M.C. HAWLEY - <i>COMPOSITES SCIENCE AND TECHNOLOGY 2007</i> ) .....	25
3.4.1 Técnica .....	25
3.5 INFRA VERMELHO (IR) (M. SÁNCHEZ-SOTO, P. PAGÉS, T. LACORTE, K. BRICEÑO AND F. CARRASCO - <i>COMPOSITES SCIENCE AND TECHNOLOGY 2007</i> ) .....	26
3.5.1 Técnica .....	26
3.5.2 Utilização .....	27
3.6 REÔMETRO DE TORQUE (POLYMER, VOLUME 23, ISSUE 2, FEBRUARY 1982, PAGES 271-276 M. KRYSZEWSKI, J. JACHOWICZ, M. MALANGA AND O. VOGL).....	28
3.6.1 Técnica .....	28
3.6.1.1 Princípios teóricos: .....	29
3.6.2 Utilização .....	32
3.7 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC) (CANEVAROLO, S.V., TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS).....	32
3.7.1 Técnica .....	32
3.8 METODOLOGIA.....	32
3.8.1 Preparação das amostras para análises de IR e TGA .....	32
3.8.2 Preparação das amostras para análise reometria de torque .....	33
3.8.3 Preparação das amostras para análise de DSC .....	34
<b>CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSÕES.....</b>	<b>ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.</b>
4.1 INFRA VERMELHO (FTIR/ATR) .....	35
4.2 TGA.....	40
4.2.1 Resultados .....	41
4.3 REÔMETRO DE TORQUE .....	42
4.3.1 Resultados .....	43
4.4 DSC .....	47
4.4.1 Resultados .....	47
<b>CAPÍTULO 5 - CONCLUSÃO .....</b>	<b>50</b>
<b>CAPÍTULO 6 - TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>52</b>

# Capítulo 1 - Introdução

O objetivo deste estudo foi aumentar a resistência térmica do copolímero termoplástico em bloco tipo SIS, através de adição de resina de polióxido fenileno (PPO), onde a mistura destes materiais obteve uma maior resistência térmica, quando comparada a uma borracha tipo SIS (copolímero em bloco estireno-isopreno-estireno) padrão. Isto ocorre devido a ligação do PPO à parte estirênica do polímero SIS (“end block”).

Com esta modificação na borracha SIS, ampliam-se seu campo de utilização, até mesmo em áreas onde a resistência térmica de até 70° C, característica que somente borracha tipo SIS não possui. Poderão ser atendidas as áreas de solados e até adesivos para fitas com maior exigência de resistência térmica, onde atualmente são empregadas borrachas polisoprenicas (NR – borracha natural), as quais estão associadas a um processo denominado vulcanização (processo pelo qual ocorre a reticulação da borracha), que confere a resistência térmica ao material. A substituição da borracha natural por uma sintética modificada (termoplástica), trará vantagens com relação à reciclagem devido à facilidade de reprocessabilidade. Atualmente grandes empresas como a 3M, conhecida por sua característica de constante geração de novos produtos, tem a grande preocupação de estudar todo o ciclo de vida do novo produto, onde são escolhidos materiais que possuam maior probabilidade de serem reaproveitados, desta forma minimizando os impactos ao meio ambiente. Este programa é conhecido como LCM (life cycle management) e certamente é uma tendência que deve ser incorporada em toda nova pesquisa, inclusive acadêmica.

Em 1839, foi descoberto nos EUA, o processo de Vulcanização, inicialmente utilizado por Charles Goodyear para melhorar a qualidade dos pneus que sua empresa fabricava. Algumas indústrias de calçados começaram então a substituir os solados de couro dos calçados pelos de borracha natural (Taylor, 1999).

Produtos como fitas crepadas para reparação automotivas surgiram na década de XX com Richard G. Drews da Minnesota Mining and Manufacturing Company (3M), onde buscava-se uma combinação de borracha e resinas naturais, associadas a um papel crepado para utilização nas pinturas das grandes empresas automotivas. Drews conseguiu inserir resistência térmica, pela da adição de um doador de enxofre no processo de mistura com a borracha natural, aproveitando o princípio básico de processos de vulcanização (Taylor, 1999).

## Capítulo 2 - Revisão bibliográfica

Para melhor compreensão deste trabalho é importante ressaltar alguns conceitos de materiais.

### 2.1 Plástico/Polímeros

Temos por definição como: Plástico adj. 1. Relativo a plástica. 2. Que tem a propriedade de adquirir determinadas formas. 3. Diz-se de matéria sintética, dotada de grande maleabilidade e facilmente transformável mediante emprego de calor e pressão (AURÉLIO, Dicionário de Língua Portuguesa, p.394).

Já, quando defini-se polímeros tem-se um material orgânico ou inorgânico, natural ou sintético, de alto peso molecular, cuja estrutura molecular consiste na repetição de pequenas unidades, chamadas meros. Sua composição é baseada em um conjunto de cadeias poliméricas; cada cadeia polimérica é uma macromolécula constituída por união de moléculas simples ligadas por covalência.. Muitos polímeros possuem uma estrutura que se repete regularmente ao longo da cadeia. A estrutura de repetição é conhecida como unidade de repetição. Um homopolímero regular contém um único tipo de estrutura em um arranjo seqüencial único. Quando um polímero contém estruturas diferentes, distribuídas ao acaso ou segundo leis determinadas, é chamado copolímero. Devido ao seu tamanho avantajado, a molécula de um polímero é chamada macromolécula. A reação que produz o polímero é denominada reação de polimerização. A molécula inicial (monômero) vai, sucessivamente, se unindo a outras, formando o dímero, trímero, tetrâmero, até chegar ao polímero (HOFMANN, 1989).

Os polímeros são usados em grande escala na produção de embalagens, principalmente de produtos alimentícios, utensílios domésticos e eletros -domésticos, além



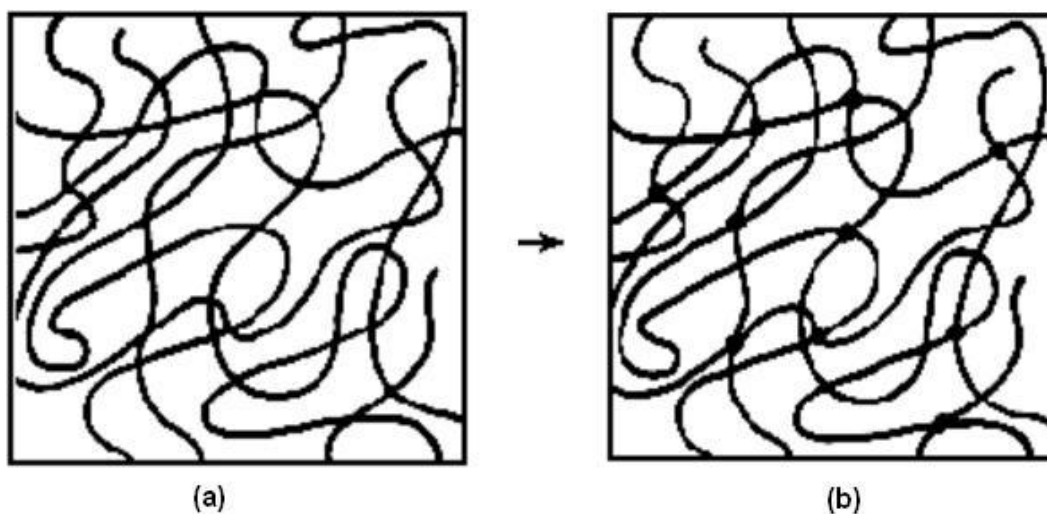
de suas aplicações científico-tecnológicas e em diversas áreas da indústria. A popularização dos plásticos se deve, basicamente, ao seu baixo custo de produção, peso reduzido, elevada resistência (mecânica /térmica) e à possibilidade de seu uso na fabricação de peças nas mais variadas formas, tamanhos e cores.

É comum observar que peças inicialmente produzidas com outros materiais, particularmente metal ou madeira, têm sido substituídas por outras baseadas em polímeros. Essas peças, quando devidamente projetadas, cumprem seu papel apresentando, na maioria das vezes, um desempenho superior ao do material antes utilizado (KRATON POLYMERS, 1989).

## 2.2 Borracha

Definição de Borracha ou elastômero: material capaz de sofrer uma deformação muito ampla, e depois retornar praticamente às suas dimensões originais. As borrachas são constituídas de cadeias poliméricas ou macromoléculas. As condições estruturais para que um polímero tenha características similares às borrachas são:

- As cadeias devem apresentar alto peso molecular e alta flexibilidade
- As cadeias poliméricas devem estar ligadas covalentemente umas às outras (reticuladas), formando uma estrutura tipo rede (figura 1b).
- A flexibilidade das cadeias depende também da intensidade de forças intermoleculares. Para que as moléculas possam mudar reversivelmente de uma conformação a outra, as interações entre as cadeias devem ser as mais fracas possíveis, do tipo Van der Waals, por exemplo. (MORTON,1995)



**Figura 1: Disposição de cadeias poliméricas (KRATON POLYMERS, 1989). (a) Polímeros lineares; (b) Polímero com ligação cruzada**

### 2.2.1 Borracha Natural

A borracha natural é o produto sólido obtido pela coagulação de látex de determinados vegetais, sendo o principal a “*Hevea brasiliensis*” (HOFMANN, 1989). Essa matéria-prima vegetal, proveniente da planta conhecida vulgarmente como seringueira, é nativa da Amazônia. Embora seja grande o número de espécies que por uma incisão na casca exudam secreção de aspecto semelhante ao látex, somente algumas produzem quantidade e qualidade suficientes para exploração em bases econômicas. A história da borracha natural no Brasil é um enredo que pouco fica a dever à corrida do ouro americana. Por quase cinquenta anos, da segunda metade do século XIX até a segunda década do século XX, a borracha natural sustentou um dos mais importantes ciclos de desenvolvimento do Brasil. Naquela época, a revolução industrial se expandia velozmente e o mundo vivia um período histórico de prosperidade e descobertas que se refletiam em todos os setores. Automóvel, bonde, telefone, luz elétrica e outras inovações mudavam a paisagem e os costumes nas cidades. Novos mercados se abriam. Era a “*belle époque*”, cujo esplendor a literatura e o cinema se encarregaram de retratar para as gerações seguintes (MORTON, 1995).

Devido a suas múltiplas aplicações, principalmente na indústria automobilística em expansão, a borracha obtida a partir do látex das seringueiras tornou-se produto mundialmente valorizado. E seringueiras não faltavam na Amazônia brasileira. Isso levou a região Norte do Brasil, uma das menos desenvolvidas do país, a experimentar período de

grande prosperidade. Interessadas na exploração dos seringais amazônicos, grandes empresas e bancos estrangeiros instalam-se nas cidades de Belém e Manaus. A capital amazonense tornou-se o centro econômico do país. Ganha sistemas de abastecimento d'água, luz elétrica, telefone, grandes construções, como o Teatro Amazonas, até hoje símbolo da riqueza advinda da borracha. Milhares de imigrantes, principalmente nordestinos fugidos da seca da década de 1870, invadem a floresta para recolher o látex e transformá-lo em borracha. A produção amazônica chega a 42 mil toneladas anuais e o Brasil domina o mercado mundial de borracha natural. Esse clima de euforia dura até 1910, quando a situação começa a mudar: a partir daquele ano entram no mercado as exportações de borracha a partir das colônias britânicas e o Brasil não suporta a feroz concorrência que lhe é imposta (MORTON, 1995).

Em 1876, os ingleses haviam levado sementes de “*hevea brasiliensis*” da Amazônia para o Jardim Botânico de Londres. Lá, por meio de enxertos, desenvolvem variedades mais resistentes, que posteriormente são enviadas para suas colônias na Ásia - Malásia, Ceilão e Cingapura - onde tem início uma exploração intensiva da borracha natural (MORTON, 1995).

A diferença técnica de plantio e extração do látex no Brasil e na Ásia foi determinante para os resultados da exploração como negócio. Enquanto a distância entre as seringueiras na Ásia era de apenas quatro metros, na Amazônia caminhava-se às vezes quilômetros entre uma árvore e outra, o que prejudicava e encarecia a coleta. Obviamente, a plantação racionalizada do extremo oriente proporcionou significativo aumento da produtividade e se tornou mais competitiva. No Brasil, o governo resistia a mudar os métodos. Acreditava que a exploração da maneira que era feita assegurava a presença de brasileiros e garantia a soberania nacional sobre a despovoada região amazônica. Privilegiava-se a geopolítica, representada pela ocupação, em detrimento da geoeconomia, que poderia render melhores frutos.

A relativa imobilidade trouxe muitas dificuldades para o país: as exportações brasileiras perderam mercado. Não suportaram a concorrência da borracha extraída na Ásia, muito mais barata. Como consequência, a produção nacional entrou em declínio. Ali chegava ao fim o período de prosperidade vivido pela extensa região Norte do Brasil. As empresas que haviam se instalado em Manaus e Belém saíram em busca de outras regiões mais produtivas. Os imigrantes voltaram para suas terras. Os grandes nomes das artes

mundiais já não se apresentavam no Teatro Amazonas. A opulência cristalizara-se em história. No final dos anos 20, o Brasil ainda tentaria uma reação com a ajuda de um parceiro inusitado: o industrial norte-americano Henry Ford, idealizador de uma nova forma de produzir que marcaria a indústria para sempre - a linha de montagem - e responsável, na época, por 50% da produção mundial de veículos (MORTON, 1995).

Com a intenção de acabar com o controle do mercado de borracha - a preciosa matéria prima dos pneus - pelas colônias inglesas do Sudeste Asiático, Ford plantou nada menos que 70 milhões de mudas de seringueira numa área de um milhão de hectares no Pará. O ambicioso projeto foi logo batizado pelos moradores da região como Fordlândia. Pretendia produzir 300 mil toneladas anuais de borracha natural, quantidade que representava a metade do consumo mundial. Mas Ford sucumbiu às adversidades e ao ambiente hostil da floresta amazônica. Abandonou tudo, amargando enorme prejuízo.

Neste contexto a Ásia dominou o suprimento mundial de borracha natural, com mais de 90% da produção. Mudanças importantes, no entanto, têm redistribuído a produção entre os principais concorrentes. A Malásia, que em 1985 respondia por 1/3 da produção mundial, reduziu sua participação. Isso decorreu da mudança no seu perfil de produção, que passou a dar ênfase em investimentos não-agrícolas. A Tailândia ocupou o lugar de maior produtor mundial de borracha natural (NR). A Indonésia - com vantagens de área e mão-de-obra disponíveis - tem mantido participação relevante na produção mundial desde a década de 80 (MORTON, 1995).

Outros países que vêm se valendo, com sucesso, do potencial de mão-de-obra barata e disponibilidade de terras para crescimento nesse setor são a Índia e a China. O consumo de borracha natural representou, em 2005, cerca de 30% do total de borrachas consumidas no mundo (International Rubber Study Group / Sinborsul, São Paulo - Brasil 2006).

### 2.2.2 Borracha sintética

A importância que ganhou a indústria da borracha desde seu surgimento e o papel decisivo que assumiu no descortinar da civilização moderna despertou o interesse pela descoberta da sua composição química e, depois, pela síntese. A indústria de pneumáticos via, nas pesquisas, a possibilidade não depender das plantações mundiais de borra cha

natural. O declínio da produção de borracha natural no Brasil coincide com o período da Primeira Guerra Mundial (1914-1918) e com a necessidade de se obter produto mais barato, com suprimento mais seguro para a fabricação de pneus. A pressão decorrente da tomada das plantações asiáticas pelos japoneses levou ao desenvolvimento de uma borracha que, embora de estrutura diferente da natural, satisfazia extraordinariamente a alta demanda requerida pelas tropas na época.

Foi assim que surgiram as primeiras borrachas sintéticas, cujo os tipos eram classificados de acordo com sua composição, SBR, um copolímero de estireno e butadieno. Foi o marco inicial do grande desenvolvimento da indústria de borrachas sintéticas.

O produto desenvolvido era facilmente vulcanizável e acabou se transformando no carro-chefe da indústria da borracha mundial, apesar de suas propriedades não corresponderem a todas as qualidades da natural. Mas o custo e as características principais foram determinantes para que se tornasse concorrente imbatível. Apesar da borracha sintética já ser conhecida desde 1875, sua produção até este momento era cara e inexpressiva. Episódio histórico importante, durante a Segunda Guerra Mundial, mudou o cenário desse mercado. Na manhã do dia 7 de dezembro de 1941 os Estados Unidos entraram na guerra. Três meses após o ataque a Pearl Harbor, os japoneses, desesperados para controlar a produção de borracha natural, assim como os aliados, tomaram a Malásia e as indias orientais holandesas. Assumiram o controle de 95% do suprimento mundial do produto e mergulharam os EUA numa crise.

Cada tanque Sherman continha 20 toneladas de aço e meia tonelada de borracha. Cada navio de guerra era constituído de 20 mil partes de borracha. A borracha era usada para recapar cada centímetro de fio em todas as fábricas, lares, escritórios e instalações militares na América. Não havia alternativa sintética. Levando -se em conta todas as fontes possíveis, e que a nação havia mantido os níveis normais de consumo, os estoques durariam cerca de um ano. Essa reserva tinha ainda de alimentar a maior e mais crítica indústria em fase de expansão da história mundial: a indústria bélica. A resposta de Washington foi rápida e dramática. Quatro dias depois de Pearl Harbor, o uso da borracha em qualquer produto não essencial para a guerra foi proibido. O limite de velocidade nas estradas americanas caiu para 56,33 quilômetros por hora, para diminuir o desgaste dos pneus em todo o país. As raspas de borracha eram vendidas a dois cents ou mais por quilograma em mais de 400 mil depósitos em todo o país.

Foi a maior campanha de reciclagem registrada na história e assegurou o êxito dos aliados até 1942. Nessas circunstâncias, foi emitida uma ordem a todos os químicos e engenheiros para que desenvolvessem uma indústria de borracha sintética. Em 1941, a produção total de borracha sintética era de pouco mais de 8 mil toneladas, principalmente produtos que não serviam para a fabricação de pneus.

A sobrevivência da nação dependia da sua capacidade de manufaturar mais de 800 mil toneladas de produtos que mal haviam começado a ser desenvolvidos. Não havia muitas instruções detalhadas de como as fábricas deveriam se organizar para produzir essa gigantesca quantidade.

Não havia sido construídas instalações nem sequer para produzir a matéria-prima necessária à produção de borracha. A indústria americana nunca havia sido convocada a assumir tarefa como essa. Conseguir tanto em tão pouco tempo. Os engenheiros tinham dois anos para alcançar a meta. Se o programa da borracha sintética não obtivesse êxito, a capacidade dos americanos para prosseguir na guerra estaria ameaçada. O esforço americano ajudaria a disseminar a borracha sintética nos mercados mundiais, inclusive no Brasil, que após a guerra tratava de consolidar o seu parque industrial.

Apesar de a borracha sintética ser obtida de diversas maneiras, a maior parte advém dos processos esquemáticos no item 2.2.2.1, na figura 2.

### 2.2.2.1 Principal rota de produção de borracha sintética

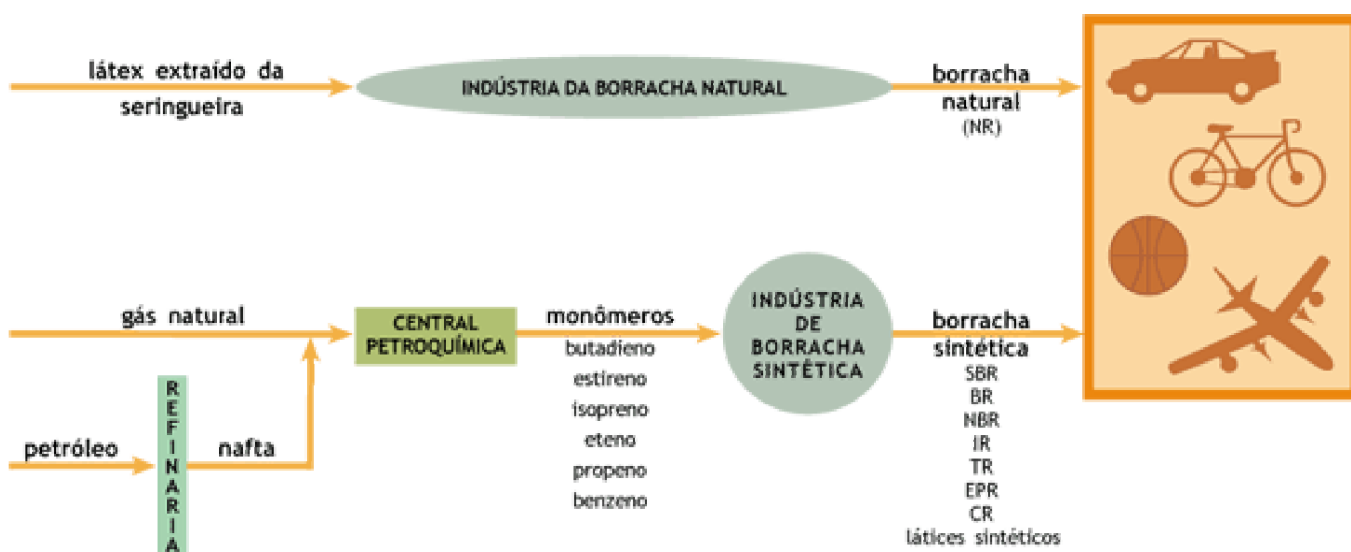


Figura 2: Princípios de produção de borracha (KRATON POLYMERS, 1989)

Uma variedade muito ampla de borrachas sintéticas foi desenvolvida desde a descoberta do produto como mostrado na figura 2. Como foram grandes os investimentos requeridos para o desenvolvimento das diversas variedades, a tecnologia para a produção foi bastante concentrada em tradicionais empresas de porte global, como DuPont, Bayer, Shell, Basf, Goodyear, Firestone, Michelin, EniChem, Dow, Exxon e Texas.

### 2.2.2.2 Principais tipos e aplicações de borrachas sintéticas

O emprego das borrachas sintéticas é muito amplo, pois as características e propriedades que os elastômeros reúnem fazem com que alcancem praticamente todos os setores da economia: automobilístico, calçadista, construção civil, plásticos, materiais hospitalares como detalhados na tabela 1.

**Tabela 1: Tabela com os tipos e uso de borrachas sintéticas (KRATON POLYMERS, 1989)**

Nomenclatura	Tipo de Borracha	Modificações de Asfalto	Calçados	Adesivos	Peças Técnicas
eSBR	Estireno-Butadieno em emulsão	-	X	X	X
sSBR	Estireno-Butadieno em Solução	X	X	X	X
BR	Polibutadieno	-	X	-	X
NBR	Nitrílica	-	X	-	X
EPDM	Eteno-Propeno	X	-	-	X
IIR	Butílica	-	-	X	X
CR	Policloropropeno	X	X	X	X
TR	Termoplásticas	X	X	X	-
Látex	Diversos tipos de látex	X	X	-	X

### 2.2.3 Borracha termoplástica SIS

Os polímeros de SIS (copolímero em bloco) são baseados no estireno/isopreno e possuem a dureza e a viscosidade mais baixas de todos os copolímeros sintéticos em bloco.

As borrachas termoplásticas tipo SIS (copolímero em bloco composto por estireno e isopreno) possuem alto coeficiente de cisalhamento combinado com a baixa viscosidade, que faz com que se torne um material de fácil processabilidade, através de fusão ou por

dissolução em hidrocarbonetos. São basicamente utilizados em formulações adesivas sensíveis da pressão, ou seja, adesivos que irão exercer sua função de fixação após receberem uma força no sentido de junção dos substratos unidos pelo adesivo, caso esta força não ocorra, esta classe de adesivo perde sua funcionalidade (KRATON POLYMERS, 1989).

## 2.2.4 Resina Polióxido de fenileno

O polióxido de fenileno (PPO) é um poliéster saturado desenvolvido pela General Electric Co. – USA, em 1964. Devido ao elevado custo e a dificuldade de processá-lo (elevada temperatura de transição vítrea e desconhecimento, na época, de técnicas de micronização de materiais) pelos métodos de moldagem convencionais, este polímero não adquiriu importância comercial.

Isto levou a divisão de polímeros da General Electric a ingressar no campo das blendas poliméricas para em 1966, lançar no mercado a primeira blenda polimérica de grande importância comercial, o PPO (polióxido de fenileno) modificado com PS (poliestireno) ou com nome comercial de resina NORYL®. A partir do ano de 2007, mais de 30 tipos de resina NORYL® estavam sendo comercializados (GE Plastics, informativo técnico 2007).

### 2.2.4.1 Blendas com PPO

Comparando o PPO com a blenda PPO/PS (polióxido fenileno / poliestireno), é possível perceber que o PPO é responsável por todas as propriedades relativas à resistência térmica da blenda, enquanto que o PS (poliestireno) melhora a processabilidade e o custo do conjunto. Entende-se que a adição de um componente semicristalino (poliamida, por exemplo) ao sistema contendo PPO, aumenta-se sua contração de moldagem e a absorção de água e também melhora a resistência térmica e a resistência química (GE Plastics, informativo técnico 2007).

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) da resina NORYL® (polióxido fenileno) mantém-se muito acima da temperatura ambiente, sendo superior à 100°C nos tipos comerciais. Por esta razão, suas propriedades mecânicas não variam significativamente em um amplo intervalo de temperatura. Além disso, sua baixa absorção de água e excepcional



resistência à hidrólise a tornam indicada para aplicações que exigem boas propriedades mecânicas em ambientes de elevada umidade. O comportamento sob carga por longos períodos de tempo é considerado ótimo (MORTON, 1995). Sendo um material amorfo, com baixa absorção de água e ótima resistência à fluência, o polióxido fenileno modificado e, em especial, os tipos modificados com poliestireno exibem excelente estabilidade dimensional sob baixa carga.

As propriedades térmicas do Polióxido de Fenileno modificado são realmente excelentes. A variação das propriedades mecânicas da resina NORYL® em função da temperatura (70° C) são relativamente baixas, o mesmo ocorrendo com o coeficiente de expansão térmica. Além disso, apresenta baixa variação da temperatura de deflexão ao calor sob diferentes cargas (HDT). O HDT do NORYL® varia, basicamente, em função da concentração de Polióxido de fenileno na blenda. Aumentando o seu teor, tem-se produto com maior HDT. Assim, resinas NORYL® são obtidas com HDT da ordem de 90° C a 155° C sob cargas de 1,82 N/mm<sup>2</sup>.

A incorporação de um polímero semicristalino, como as poliamidas na resina NORYL® GTX, aumenta a resistência ao calor e a sensibilidade do HDT sob a aplicação de cargas. Sendo um material ligeiramente polar, com elevada Tg e baixa absorção de água, as propriedades elétricas das resinas NORYL® praticamente não são afetadas pela variação de temperatura, frequência (até 106 Hz) e umidade, dentro de intervalos normais de trabalho.

Uma das propriedades que distinguem o PPO e suas blendas dos demais plásticos de engenharia é o seu comportamento em ambientes de elevada umidade. As resinas NORYL® apresentam excepcional estabilidade hidrolítica e a mais baixa absorção de água (0,07% a 23° C/24hs/50% UR) entre os termoplásticos de engenharia. Assim, por exemplo, o NORYL® pode ser utilizado diretamente em contato com a água quente sem prejuízo das propriedades mecânicas. Por outro lado, a modificação do PPO com poliamidas (NORYL® GTX) resulta em um material com maior absorção de umidade (0,45% à 23° C/24 hs/50% UR). Além disso, enquanto o NORYL® sem carga atinge o equilíbrio à 23° C com 0,14% UR, na resina NORYL® GTX o equilíbrio, nas mesmas condições, ocorre com a absorção de 3,50% de água (segundo normas ASTM D570). Esta característica contribui para que a resina NORYL® possua estabilidade dimensional superior a resina NORYL® GTX. A resistência à oxidação destes materiais é excelente e o ozônio é completamente

inofensivo ao PPO modificado. As resinas NORYL® apresentam boa resistência química aos agentes inorgânicos em geral, porém são atacadas e/ou dissolvidas por grande parte dos agentes orgânicos. Isto, por outro lado, torna a resina NORYL® facilmente colável e pintável usando-se estes produtos como solventes.

### 2.2.5 Elastômeros modificados / Resinas de engenharia

Já conhecido dos americanos e europeus, o copolímero em bloco de estireno - etileno-butileno-estireno (SEBS) da Kraton chega ao mercado sul americano como nova alternativa em modificador de impacto, com a promessa de revolucionar o segmento de compostos de plásticos de engenharia. Usado em pequenas proporções melhora propriedades do policarbonato (PC), das poliamidas (PA), do polibutileno tereftalato (PBT) e do polietileno tereftalato (PET). Além disso, também pode melhorar o desempenho do polipropileno copolímero. O SEBS deve concorrer com o EPDM, os elastômeros olefínicos (TPO's) e os poliacrilatos, garantindo custo mais baixo, pela potencial redução da concentração no composto, acredita a empresa Kraton fabricante do material (KRATON POLYMERS, 1989).

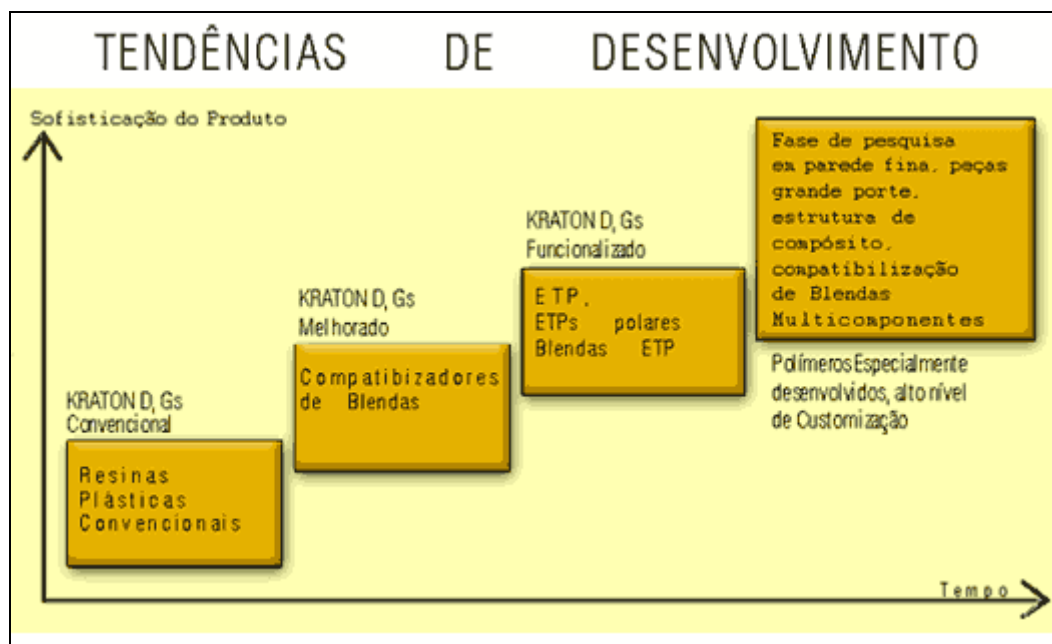
Segunda geração do estireno-butadieno-estireno (SBS), o SEBS foi desenvolvido nos anos 80 como elastômero termoplástico, mas só há cinco anos foi descoberto seu potencial como modificador de impacto para resinas de alto desempenho. Comparado ao SBS (indicado como modificador no caso dos commodities), o SEBS confere resistência superior a intempéries, maior estabilidade térmica durante o processamento, resistência ao impacto sob baixa temperatura (propriedade bem requisitada pela indústria automobilística) e resistência melhorada à oxidação.

Adicionado na proporção de 5% no composto de policarbonato, o SEBS promove alta resistência ao ataque químico, com destaque para acetona, tolueno e gasolina. Perdendo, porém, um pouco da transparência.

O benefício fica por conta da resistência ao impacto do policarbonato, mantida mesmo quando a peça moldada é exposta a alta temperatura (120° C) por períodos prolongados podendo substituir metais na indústria eletroeletrônica. O SEBS ainda melhora a resistência ao impacto de peças de policarbonato com maior espessura.

O fabricante do polímero (Kraton) garante ser a única a oferecer grade de SEBS para

modificar PBT, PET e PA, materiais polares incompatíveis com os modificadores de impacto tradicionais. De acordo com o gerente, o desenvolvimento de uma variedade grafitizada com anidrido maleico que promove excelente compatibilidade com PET, PA e PBT e mantém as propriedades mecânicas de impacto das resinas, sem provocar formação de duas fases. Além disso, proporciona ótimo balanço na melhora de impacto sem perda significativa de flexão (KRATON POLYMERS, 1989).



**Figura 3: Tendência de desenvolvimento de borrachas sintéticas (KRATON POLYMERS, 2007)**

No caso do PP copolímero, o modificador SEBS proporciona bom balanço de propriedades impacto/rigidez sem reduzir a temperatura de deflexão térmica (HDT), típica do efeito do copolímero no PP. Assim modificado, o PP pode ser usado em aplicações que requerem temperaturas mais elevadas, como é o caso da indústria automobilística. Sabemos que os modificadores de impacto em geral reduzem o índice de fluidez do polipropileno. Segundo o gerente da Kraton, o SEBS consegue manter alto o índice de fluidez do composto com dispersão homogênea mesmo em peças de parede fina, garantindo preenchimento completo da cavidade do molde. Como consequência, o modificador conquista maior produtividade. “Os principais beneficiados seriam as indústrias automobilística e de eletrodomésticos”, acredita. O SEBS pode ser fornecido com índice de fluidez de 22 g/10 min. para aplicação em PP. (KRATON POLYMERS, 1989).

Além disso, o SEBS modificado com anidrido maleico também facilita o desenvolvimento de blendas até agora difíceis de obter, melhorando a compatibilidade dos componentes de misturas como PBT/PP, PC/PP e PA/PC.

No caso do poliestireno e dos polietilenos, o SBS convencional, de custo menor, também pode melhorar propriedades. Adicionado na proporção de 15% ao poliestireno de alto impacto, o SBS confere aumento de 140% na resistência ao impacto sem perda do HDT, possibilitando sua entrada em segmentos no qual não atuava por falta de desempenho. Modificado, o PS passa a concorrer com o PETG (PET extrudado), o acrílico e até mesmo o policarbonato em algumas aplicações, exemplifica. Outro benefício do SBS no poliestireno fica por conta da compensação da perda de impacto provocada pelo aditivo retardante à chama, além de manter o índice de fluidez do composto. (KRATON POLYMERS, 1989).

## 2.3 – Formas de processamento

Para entendermos melhor as propriedades da mistura borracha sintética e PPO, inicialmente estudaremos suas formas de preparação (solução ou temperatura)

### 2.3.1. Processo em solução

Como o próprio nome já diz, a mistura de componentes em solução significa a presença de solvente como agente de processamento.

A borracha termoplástica e resina de polioxido de fenileno são solúveis em uma larga variedade de solventes e a escolha de solventes adequados pode ser realizada através do uso de parâmetros de solubilidade (medida da interação entre as moléculas da substância). Como regra geral materiais que apresentam o mesmo (ou similar) parâmetro de solubilidade são miscíveis entre si e formam misturas homogêneas, ao passo que quando os parâmetros de solubilidade são diferentes os materiais tendem a formar separação de fases porque eles são parcialmente ou completamente insolúveis entre si. No caso de nossos componentes a solubilidade ocorrerá naqueles solventes com valores dos parâmetros de solubilidade próximos ao da própria borracha/ resina (SATAS, 1989)

Desta forma, ele deve ter um parâmetro de solubilidade tão próximo do poliestireno ( $9,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) quanto ao da borracha, seja o polibutadieno ( $8,4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ), seja

o poliisopreno ( $8,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ ). Uma lista parcial dos solventes é dada na tabela 2 com seus respectivos parâmetros de solubilidade.

**Tabela 2: Solventes utilizados para processo em solução com respectivo parâmetro de solubilidade (KRATON POLYMERS, 2004)**

TABELA DE ALGUNS SOLVENTES PARA A BORRACHA TERMOPLÁSTICA.		
Poder de solvência	Solvente	Parâmetro de solubilidade a 23° C ( $\text{mol.dm}^{-3}$ )
Baixo	n-pentano	7,0
	n-hexano	7,3
	di-isopropil-éter	7,3
	n-heptano	7,4
	n-octano	7,6
Bom	di-etil-éter	7,4
	Ciclohexano	8,2
	metil-isobutil-cetona	8,4
	tetracloroeto de carbono	8,6
	m-ep-xilenos	8,8
	Tolueno	8,9
	o-xileno	9,0
	acetato de etila	9,1
	Benzeno	9,2
	metil-etil-cetona	9,3
	Clorofórmio	9,3
	1,1,2,2-tetracloroetano	9,7
	dissulfeto de carbono	10,0
	Bromobenzeno	10,0
Acetona	10,0	
Baixo	Acrilonitrila	10,5
	álcool isopropílico	11,5

Como pode-se notar, em linhas gerais os solventes mais adequados se situam no intervalo de 7,4 a 10,0.

O processo de fabricação desta mistura em solução é relativamente simples, pois consiste na pesagem de todas as matérias primas, mistura e adição do solvente, onde após um determinado tempo de agitação, tem-se o novo material disperso em solução.

A mistura em solução é a mais fácil de ser aplicada, pois não necessita de equipamentos caros ou avançados. Muitos investimentos são realizados com o objetivo de recuperação dos solventes, pois um dos grandes inconvenientes desse processo em solução é justamente o solvente, que acaba sendo muito prejudicial para quem está em contato direto com o equipamento e principalmente nocivo ao meio ambiente. Apesar desses investimentos, nota-se uma queda na fabricação de adesivos a base de solventes e os investimentos estão se voltando mais para a linha de adesivos que não contenham solventes, como por exemplo, os adesivos “hot melt”, que iremos abordar a seguir.

### 2.3.2. Processo “Hot Melt” (KRATON POLYMERS, 2004)

Uma propriedade das borrachas termoplásticas que é muito significativa para a indústria de adesivos é sua termoplasticidade. Isto resulta das atrações físicas, do tipo “Van der Waals”, nos domínios que, quando aquecidos a temperaturas acima de 100°C (temperatura de transição vítrea do poliestireno), perdem sua força e a borracha termoplástica começa a fluir sob cisalhamento.

A borracha termoplástica pode ser tratada como um líquido viscoso à temperaturas no intervalo de 150-200° C, mas como recupera sua coesão e demais propriedades ao ser resfriada, é ideal para sistemas “hot melt”. Nesse sistema, a característica mais importante a se considerar é a viscosidade. A borracha termoplástica exibe comportamento não-newtoniano no estado fundido, isto é, sua viscosidade aparente diminui com o aumento da taxa de cisalhamento. Viscosidades baixas são preferíveis em “hot melt”, logo se deve escolher polímeros que atendam tais necessidades. A escolha do polímero é também influenciada pelas propriedades do produto final. Enquanto um “SBS” confere maior força coesiva, um “SIS” resulta em um “pega” (“tack”) mais agressivo, que é especialmente valioso em formulações de adesivos sensíveis à pressão.

Quanto à estabilidade, o processamento de compostos “hot melt” a elevadas temperaturas requer maior resistência à degradação do que no caso de adesivos em solução. Neste caso, deve-se incorporar maiores proporções de antioxidantes / estabilizantes, para tornar o sistema mais resistente à degradação.

O processo de fabricação do adesivo “hot melt” requer um pouco mais de cuidado e equipamentos mais apropriados, pois da mesma forma que o adesivo em solução, pesam -

se as matérias primas e a mistura é feita em um equipamento onde se possa aquecer e processar o material a uma temperatura na faixa de 150 a 160°C e se possível em um ambiente fechado, com a adição do gás nitrogênio, que ajuda a evitar a degradação do polímero. O processamento normalmente é feito em misturadores tipo sigma (Z-blade) e planetários para processos em bateladas e em extrusoras para processos contínuos de produção. A aplicação desse tipo de adesivo também requer equipamentos específicos e conseqüentemente investimentos para que se possa trabalhar com o “hot melt”. Apesar disso, nota-se uma tendência acentuada para esse processo, onde um dos principais fatores é a eliminação do solvente, além de se atingir rapidamente as propriedades finais do adesivo, necessitando apenas de resfriamento para que o processo seja finalizado (SATAS, 1989).

## 2.4 – Desenvolvimento de uma formulação adesiva

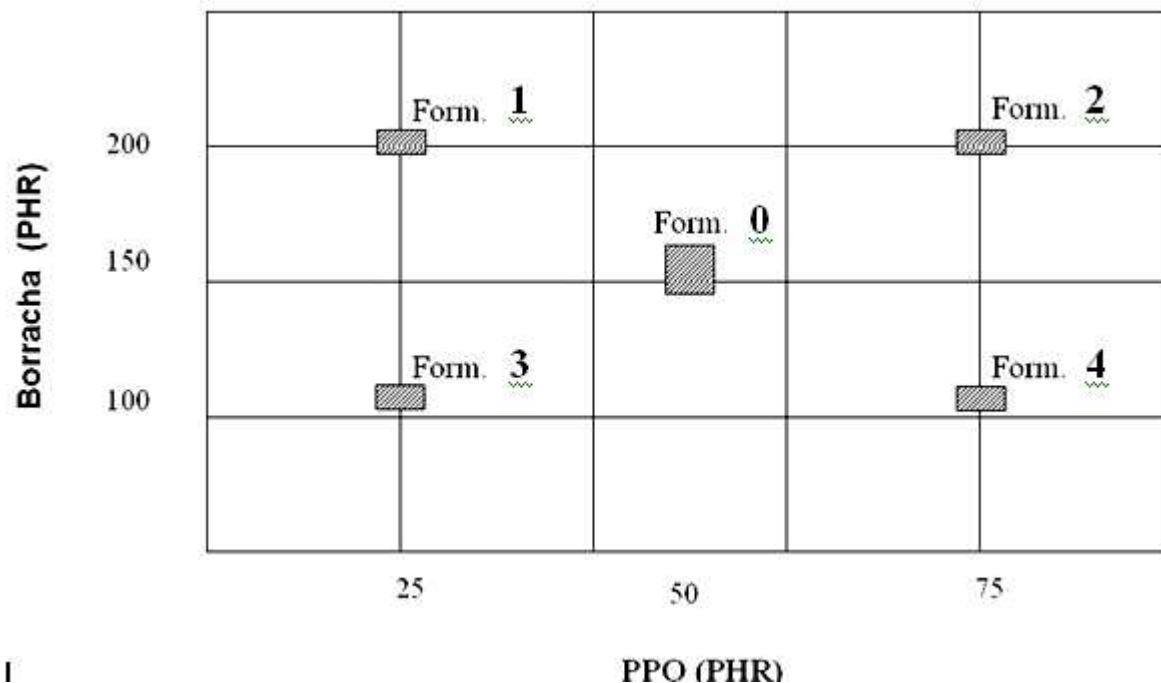
Uma formulação final desenvolvida para uso específico irá conter alguma combinação dos vários componentes já discutidos. Uma vez que as propriedades de resistência térmica dependem não somente dos tipos de componentes, mas também de suas concentrações e de sua interação mútua, encontrar a combinação própria para um novo material em particular pode ser uma tarefa difícil. A concentração utilizada para formulações é o phr (partes por cem partes de borracha), ou seja, todos os componentes da mistura serão sempre em função de cem partes de borracha. O uso de diagramas de contorno é sugerido como uma aproximação rápida e confiável para o desenvolvimento de uma formulação.

Um diagrama de contorno pode ser considerado como um mapa topográfico, onde os eixos x e y são as concentrações de dois dos componentes (geralmente aditivo e resina). Segue um exemplo prático da construção e uso de diagramas de contorno no desenvolvimento de uma formulação para um adesivo “hot melt” sensível à pressão.

As formulações são, então, preparadas em composições correspondentes aos pontos selecionados no diagrama de contorno, cobrindo o intervalo de interesse presumido. Neste exemplo (figura 4), diversas formulações foram preparadas contendo borracha em concentrações de 100, 150 e 200 phr e PPO contendo respectivamente 25, 50, e 75 phr.

Há muitas vantagens em se desenvolver formulações usando diagramas de contorno. Uma delas é identificar como as propriedades se comportam com a mudança na concentração dos componentes.

**Figura 4: Exemplo de diagrama de contorno (Kraton, 2004)**



Diagramas de contorno podem ser construídos usando dados obtidos em amostras preparadas pelo processo de solução, mesmo se o uso pretendido da mistura for “hot melt”. As propriedades do novo material também dependem das características do solvente a partir do qual a mistura foi preparada, contudo, se for um bom solvente para todos os ingredientes, as propriedades serão muito similares às do mesmo material preparado e aplicado em um sistema “hot melt”. Tomando como base a tabela 2 indica que o Tolueno PA é um bom solvente para polímeros SIS e PPO.



## 2.5 Aplicações no mercado de adesivos

Existem inúmeras aplicações de adesivos a base de borracha termoplástica em diversos segmentos do mercado. Por se tratar de um produto versátil de alto desempenho e principalmente desenvolvido para permitir, ao mesmo tempo, resistência e flexibilidade para as mais diversas aplicações e exigências, tais como em etiquetas, fitas (empacotamento, médicas, isolantes, etc), adesivos sensíveis à pressão para carpetes, alumínio, espumas, produtos higiênicos, adesivos de contato (madeira, vidro, aço, papelão, etc), selantes em geral e revestimentos acústicos como absorvedores de ruído, massa resistente à batida de pedra, etc. Nesta classe se incluem adesivos resistentes à temperatura, pois uma grande qualidade da borracha termoplástica é justamente conferir ao adesivo uma boa resistência à temperatura.

A linha SBS de borracha termoplástica é comumente utilizada em adesivos de contato, devido ao seu alto teor de estireno e à sua composição química, que resulta em um adesivo com uma grande força coesiva.

A linha SIS de borracha termoplástica possui um menor teor de estireno e uma maior facilidade em aumentar sua pegajosidade, sendo, portanto utilizada em adesivos sensíveis à pressão, com “tack” permanente.

- Existem inúmeras aplicações de mercado para adesivos, mas devemos dividi-las em dois grupos de adesivos: tato permanente e sensível à pressão.

- O grupo de adesivos classificado como tato permanente é mais utilizado em aplicações onde o objetivo é a junção de substratos (Madeira, Plástico, Vidro, Aço). Porém existem aplicações que somente se tornam possíveis com a utilização de adesivos sensíveis a pressão, estas aplicações podem ser encontradas em etiquetas, fitas de empacotamento, fitas decorativas, fitas médicas, adesivos para carpetes, etc.

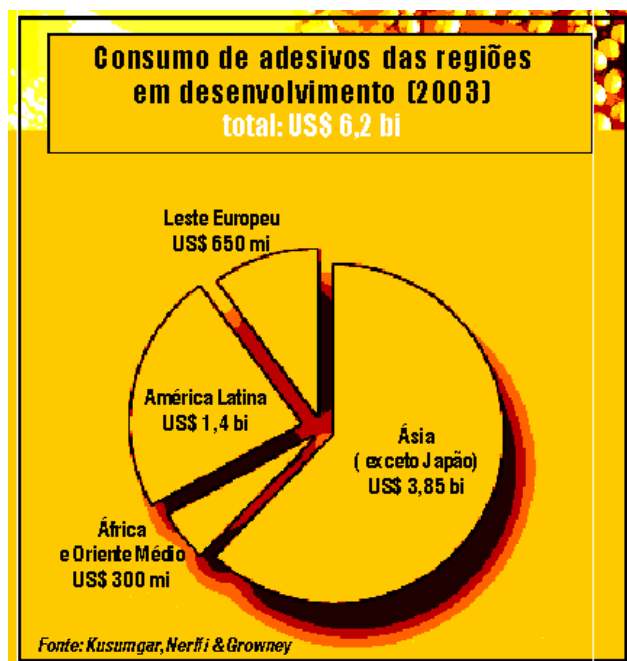
A borracha termoplástica possui uma variedade muito grande de aplicações no segmento de adesivo e, justamente por isso, i números desenvolvimentos são realizados para que se possam substituir borrachas convencionais, como por exemplo, borracha natural, pela borracha termoplástica. Atrelado a isso, grandes investimentos em novas plantas, próximas a polos petroquímicos, também estão sendo realizados, para que essa substituição seja possível.

Apesar de muitas vezes, os adesivos, sequer serem notados em função da pequena quantidade que representam em relação ao produto final, sua aplicação é cada vez mais pulverizada, atingindo segmentos que vão do lar à indústria, das embalagens aos veículos terrestres, aquáticos e aeronaves até metais, vidros, madeiras, papéis, fibras, borrachas, plástico, móveis, carpetes, livros, sapatos, roupas, fraldas descartáveis, etc. A consequência não podia ser outra: impacto na economia industrial, tanto em termos de variedade de usos como na economia resultante do seu emprego. Nos Estados Unidos, por exemplo, a indústria de adesivos cresceu nos últimos anos com taxas acima do PIB. No Brasil, embora não haja ainda dados suficientes para mensurar o tamanho do mercado ou seu índice de crescimento, estima-se que nos últimos 20 anos o consumo de adesivos tenha quintuplicado no país, com taxas de crescimento anual de 5 a 10% .(Mazzi, 2003)

Trata-se de um mercado bastante maduro, tanto em tecnologia quanto no aspecto comercial. O setor de adesivos e selantes têm conseguido nos últimos anos superar as intempéries macroeconômicas, mantendo taxas favoráveis de crescimento e se inovando com certa constância. Se o ritmo ainda não é o mesmo do verificado na China, cujo consumo de adesivos cresce em torno de 7% ao ano, a média brasileira também é respeitável. Dados da Associação Brasileira da Indústria Química revelam que a produção brasileira de adesivos registrou taxas de crescimento de 7,3 % ao ano, entre 2004 e 2007, sendo que no último ano a média foi de 8,0 % (Revista Abiquim 2008).

Esta escalada da produção nacional se explica principalmente pela modernização do consumo. Isso porque os tipos de adesivos com maiores níveis de crescimento, e, portanto os responsáveis pelo desempenho positivo global do setor, são aqueles cujas tecnologias costumam ser consideradas as mais avançadas e também mais limpas ambientalmente, ou seja, foi a demanda pelo novo que fez a produção de adesivos crescer .

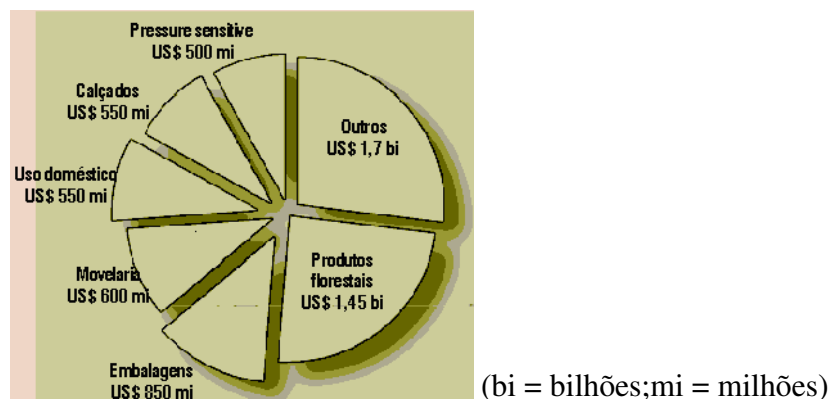
Neste caso, ganharam crescentes destaque os adesivos “*hot-melt*”, com crescimento médio anual de 12% entre 2004 e 2007, registrando nesse último ano um acréscimo relevante de 11,8% na sua produção. Muito versáteis 100% sólidos e termofundíveis, com alta produtividade e aplicações em vários setores, os “*hot-melts*”, com esse desempenho, provam substituir os adesivos base solvente, que por sinal registraram na pesquisa da Abiquim a menor taxa de crescimento, de apenas 3,7% ao ano nesse período, sendo que em 2007 houve até uma queda de 4,1% comparado com o ano anterior .



**Figura 5: Consumo anual de adesivos por regiões em dólares (Revista Abiquim, 2008)**

Também substituindo os adesivos a base de solvente, evitados em todo o mundo em razão dos problemas ocupacionais e ecológicos de algumas das formulações (com tolueno ou n-hexano), os adesivos aquosos demonstraram bom desempenho no Brasil. A taxa média de crescimento anual no período alcançou 4,1%, com destaque para o aumento de 8,4% na produção registrado em 2007. Uma outra família de adesivos cuja produção colaborou com o crescimento total foi a de especialidades, formada por adesivos como os cianoacrilatos, epóxis e poliuretanos. Este item, classificado na pesquisa da Abiquim como "outros", teve crescimento médio de 11,0% no período abordado (Revista Abiquim, 2008).

Estas famílias de adesivos são classificadas quimicamente, mas é por setor industrial que pode-se entender melhor seu emprego (figura 6).



**Figura 6: Consumo de Adesivos por uso final (revista Abiquim, 2008)**

## Capítulo 3 - Materiais e métodos

Foram escolhidas as matérias primas no mercado, como borracha termopástica (SIS – fabricado pela Kraton Polymers) e resina de polióxido fenileno (PPO – fabricado pela GE Plastic), tendo-se como objetivo neste trabalho incrementar a resistência térmica da borracha (SIS), através da sua mistura com polióxido fenileno assim como a caracterização desta nova propriedade, para isto utilizamos as técnicas de infra vermelho (FTIR), termo gravimetria (TGA), calorimetria exploratória de varredura (DSC) e Reometria de torque .

### 3.1 SIS

Os polímeros SIS (Kraton 1161) são baseados no estireno e isopreno, possuem a dureza e a viscosidade mais baixa de todos os copolímeros sintéticos em bloco, desta forma facilitando a sua mistura, e, portanto a formação de novos materiais. Além disso, a análise de suas propriedades (tabela3) é fundamental para ajustes de processo de confecção da amostra e durante o uso das técnicas de caracterização.

**Tabela 3: Propriedades físicas do SIS (Kraton,2004).**

Propriedade	Unidade	Limite Padrão	Norma
Índice de Fluidez - Peso 5 Kg a 200° C	g/10 min	14 - 19	ISO1113
Antioxidante	%m/m	0,08 - 0,21	KM 08
Voláteis	%m/m	0,3 máx.	KM 04
Cinzas	%m/m	0,5 máx.	ISO 247-B
TG (DSC)	°C	-50 máx.	ASTM D6370(8)
Viscosidade Brookfield (25% em tolueno) a 25° C	Pa.s	0,9 - 1,5	KM 06
Massa molecular	Kg/mol	207 - 237	KM 01

### 3.2 PPO

O Polióxido de Fenileno (PPO) é um poliéster saturado desenvolvido pela General Electric Co. - USA em 1964. Devido ao elevado custo e a dificuldade de processá-lo pelos métodos de moldagem convencionais, este polímero não adquiriu importância comercial mas possui características extremamente importantes (tabela 4) com relação a resistência a temperatura.

**Tabela 4: Propriedades físicas do PPO (GE Plastics, info. técnico 2007).**

Propriedade	Unidade	Limite(s) Padrão	Norma
Viscosidade do fundido a 260C	Pa.s	30 - 34	ASTM D3835
Tg (DSC)	° C	158 - 162	ASTM D6370[8]
Decomposição - TGA	° C	438 - 442	ASTM E 1641-94
Cor	Visual	âmbar	ASTM D1544

### 3.3 Tolueno

O tolueno ou metil benzeno é a matéria prima a partir da qual se obtém derivados do benzeno, caprolactama, sacarina, medicamentos, corantes, perfumes, TNT, e detergentes. O tolueno é um líquido incolor com um odor característico. Ocorre na forma natural no petróleo e na árvore tolú. Também é produzido durante a manufatura da gasolina e de outros combustíveis a partir do petróleo cru e na manufatura do coque a partir do carvão. Sua temperatura de destilação (tabela 5), foi um dos fatores decisivos par a sua escolha .

**Tabela 5: Propriedades físicas do Tolueno (Info. técnico Ypiranga 2008).**

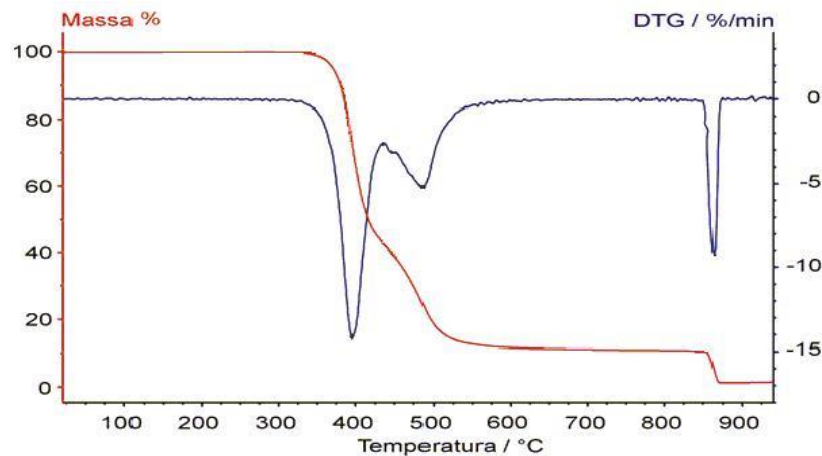
Propriedade	Unidade	Limite Padrão	Norma
Umidade	ppm	500 máx	ASTM D2247-02
Densidade	g/cm <sup>3</sup>	0,861 a 0,870	ASTM D792
Cor Pt-Co	-	20 máx	ASTM D-1364
Destilação Inicial	°C	105	ASTM D 86
Destilação Final	°C	112,7	ASTM D 86

## 3.4 TGA - Análise termo gravimétrica

### 3.4.1 Técnica

Termogravimetria (TG) é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada. O termo Análise Termogravimétrica (TGA) é comumente empregado, particularmente em polímeros, no lugar de TG por ser seu precedente histórico e para minimizar a confusão verbal com Tg, a abreviação da temperatura de transição vítrea. (Nikki Sgriccia, 2007)

Tipicamente curvas TGA e sua derivada DTG são apresentadas como no diagrama ilustrativo na figura 7.



**Figura 7: Termograma de perda de massa massa/temperatura (FONSECA. MM, 2003).**

A ordenada é apresentada usualmente em percentual de massa, ao invés da massa total, proporcionando assim uma fácil comparação entre várias curvas em uma base normalizada.

Ocasionalmente a massa e a temperatura serão exibidas em função do tempo. Isto permite a verificação aproximada da taxa de aquecimento, mas é menos conveniente para propósitos de comparação com outras curvas.

As curvas DTG aperfeiçoam a resolução e são mais facilmente comparadas a outras medidas. A diferenciação, entretanto, é um grande amplificador, sendo muitas vezes aplainada pelo *software* para gerar um gráfico da derivada. Tais curvas são também de interesse do estudo da cinética das reações, uma vez que ela apresenta a taxa efetiva da reação. A estequiometria, todavia, é mais legível na representação original (FONSECA, MM, 2003).

Dentre as inúmeras aplicações existentes da termogravimetria destacam -se:

- Corrosão de materiais em várias atmosferas;
- Degradação térmica oxidativa de substâncias poliméricas;
- Decomposição térmica ou pirólise de materiais orgânicos, inorgânicos e biológicos;
- Destilação e evaporação de líquidos;
- Determinação da pressão de vapor e entalpia de vaporização de aditivos voláteis;
- Propriedades magnéticas como temperatura Curie, suscetibilidade magnética.

## 3.5 Infra Vermelho (IR)

### 3.5.1 Técnica

A espectroscopia de infravermelho (espectroscopia IR) é um tipo de espectroscopia de absorção na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Como as demais técnicas espectroscópicas, ela pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra. Uma técnica essencialmente qualitativa.

A espectroscopia no infravermelho se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de níveis vibracionais). Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento vibrônico. Se a molécula receber luz com 'exatamente' a mesma energia de uma dessas vibrações, então a luz será absorvida desde que sejam atendidas as determinadas condições. Para que uma vibração apareça no espectro IV, a molécula precisa sofrer uma variação no seu momento dipolar durante essa vibração. Em particular, na aproximação de Born-Oppenheimer e aproximações harmônicas, isto é, quando o hamiltoniano molecular correspondente ao estado padrão eletrônico pode ser aproximado por um oscilador

harmônico quântico nas vizinhanças da geometria molecular de equilíbrio, as frequências vibracionais de ressonância são determinadas pelos modos normais correspondentes à superfície de energia potencial do estado eletrônico padrão. Não obstante, as frequências de ressonância podem ser em uma primeira aproximação relacionada ao comprimento da ligação e às massas dos átomos em cada ponta dela. As ligações podem vibrar de seis modos: estiramento simétrico, estiramento assimétrico, tesoura e rotação. A fim de se fazer medidas em uma amostra, um raio monocromático de luz infravermelha é passada pela amostra, e a quantidade de energia absorvida é registrada. Repetindo -se esta operação ao longo de uma faixa de comprimentos de onda de interesse (normalmente 4000 / 1400  $\text{cm}^{-1}$ ) um gráfico pode ser construído. Quando olhando para o gráfico de uma substância, um usuário experiente pode identificar informações dessa substância. Esta técnica trabalha quase que exclusivamente em ligações covalentes, e é de largo uso na química, especialmente na química orgânica. Gráficos bem resolvidos podem ser produzidos com amostras de uma única substância com elevada pureza. Contudo a técnica costuma ser usada para a identificação de misturas mais complexas (M. Sánchez-Soto, P. Pagés, T. Lacorte, K. Briceño and F. Carrasco, 2007).

### 3.5.2 Utilização

A espectroscopia no infravermelho é largamente usada tanto na indústria quanto na pesquisa científica pois ela é uma técnica rápida e confiável para medidas, controle de qualidade e análises dinâmicas. Os instrumentos agora são pequenos, e podem ser transportados, mesmo para medidas de campo. Com a crescente tecnologia em filtragem computacional e manipulação de resultados, agora as amostras em solução podem ser medidas com precisão (a água produz uma banda larga de absorbância na faixa de interesse, o que daria um espectro ilegível sem esse tratamento computacional). Algumas máquinas até mesmo informam automaticamente que substância está sendo analisada a partir de milhares de espectros de referência armazenados na memória.

Medindo-se a uma frequência específica ao longo do tempo, mudanças no caráter ou na quantidade de uma ligação em particular podem ser medidas, isso é especialmente útil na medida do grau de polimerização na manufatura de polímeros. As máquinas modernas podem obter medidas na faixa de interesse frequentemente, como 32 vezes por



segundo. Isso pode ser feito enquanto se fazem medidas simultâneas com outras técnicas. Isso faz com que as observações de reações químicas sejam processadas mais rapidamente, de forma mais precisa e mais exata. Para avaliação das amostras utilizamos a ponteira de Si, uma varredura de 64 *scans* e uma resolução de 4cm<sup>-1</sup>.

## 3.6 Reômetro de torque

### 3.6.1 Técnica

Reologia vem do grego - reo = escoar, consiste no estudo da deformação e escoamento da matéria. De forma mais abrangente: Estudo para relacionar a constituição da matéria (resposta interna do material) a observações físicas, quando a mesma é submetida a esforços externos.

Esta técnica permite determinar a curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento reproduzindo as condições de processamento de polímeros fundidos na indústria de manufaturados. Através da reologia pode-se também avaliar como aditivos e cargas alteram a viscosidade de polímeros fundidos. A viscosidade de um polímero está diretamente relacionada ao seu peso molecular. (Kryszewski, J. Jachowicz, M. Malanga and O. Vogl, 1982).

O equipamento empregado para este tipo de análise consiste em duas partes, sendo o corpo principal, responsável pela parte mecânica e de detecção do aparelho e a câmara de cisalhamento, onde os polímeros a serem analisados são acondicionados e posteriormente cisalhados. Estes componentes podem ser observados na figura 8.

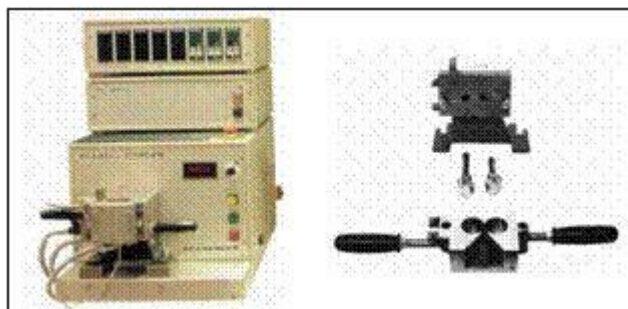


Figura 8: Reômetro de torque modelo Haake 900 (KRATON POLYMERS, 2006)

### 3.6.1.1 Princípios teóricos de suas análises:

Tipos de deformação:

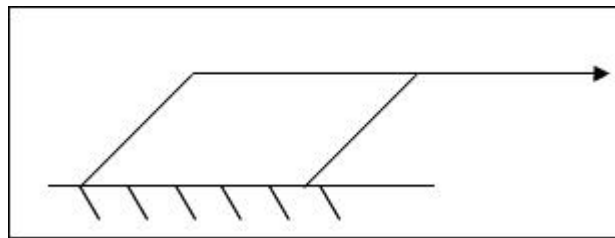
Elástica - espontaneamente reversível

Viscosa - irreversível contínua com o tempo.

Tensão x Deformação x Tempo :

A presença de tensão em um corpo produz deformação e esta descrita em termos de deslocamento entre pontos vizinhos, Com os tipos básicos de deformação podem ser citadas :

1. Cisalhamento simples, produzido por forças tangenciais a superfície do corpo (figura 9).
2. Extensão ou alongamento simples, produzido por forças normais à superfície do corpo.



**Figura 9: Demonstrativo de cisalhamento (3M,1996)**

Logo a deformação ocorre com escoamento, ou seja, sob tensões de cisalhamento são melhor compreendidas observando o gráfico da figura 9, onde notamos a tensão ( $\tau$ ) apresentando um comportamento linear com relação a deformação ( $\gamma$ ) e por definição teremos como resultado entre estes fatores, o módulo de rigidez.

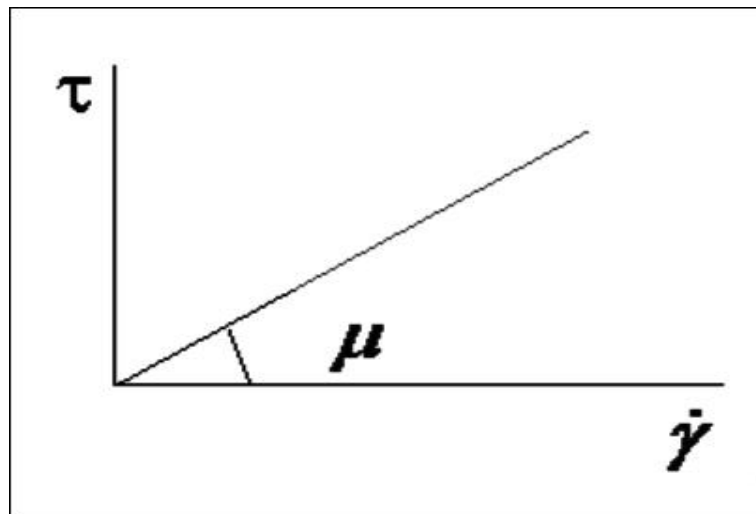


Figura 8: Gráfico do comportamento observado para fluidos Newtonianos (HOFMANN ,1989)

Existem também materiais que não seguem a linearidade de deformação, classificados como não newtoniano, comportamento característico das macromoléculas, conforme exemplificado na figura 10.

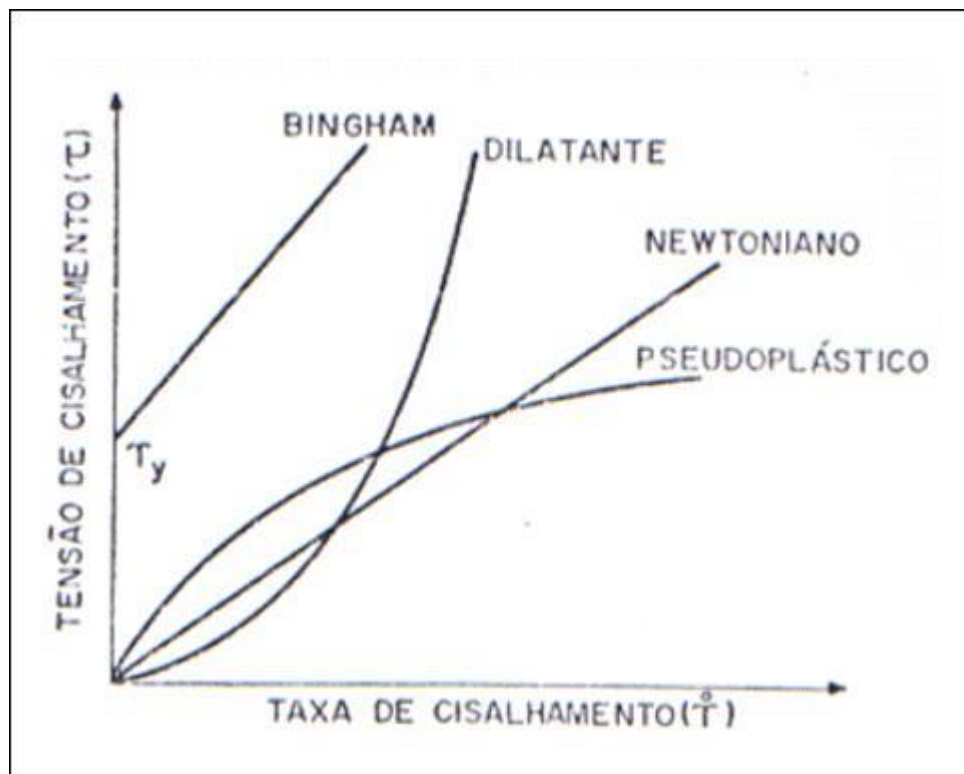


Figura 11: Gráfico do comportamento observado para fluidos não Newtonianos (HOFMANN,1989)

Para este tipo de material deveremos empregar a lei das potências, a qual consiste na relação funcional entre tensão e a taxa de cisalhamento não linear expresso pela equação abaixo.

$$\tau = \eta_a \dot{\gamma}^n$$

Figura 12 – Equação segundo lei das potencias

Para obter a tensão de cisalhamento, necessitamos da ( $\eta_a$ ) é a viscosidade não newtoniana ou aparente e  $n$  é o fator de potência, indicando quanto o corpo se afasta do comportamento newtoneano, além do ( $\dot{\gamma}$ ) que indica a deformação por cisalhamento.

Tanto os corpos pseudoplásticos quanto os dilatantes, pode seguir a lei das potências. Sendo assim, quando  $n > 1$  o corpo é dilatante,  $n < 1$  é pseudoplástico e quando  $n = 1$  é newtoneano.

Através destes cálculos e análises gráfica podemos definir o melhor ponto para incorporação de matérias (figura 13).

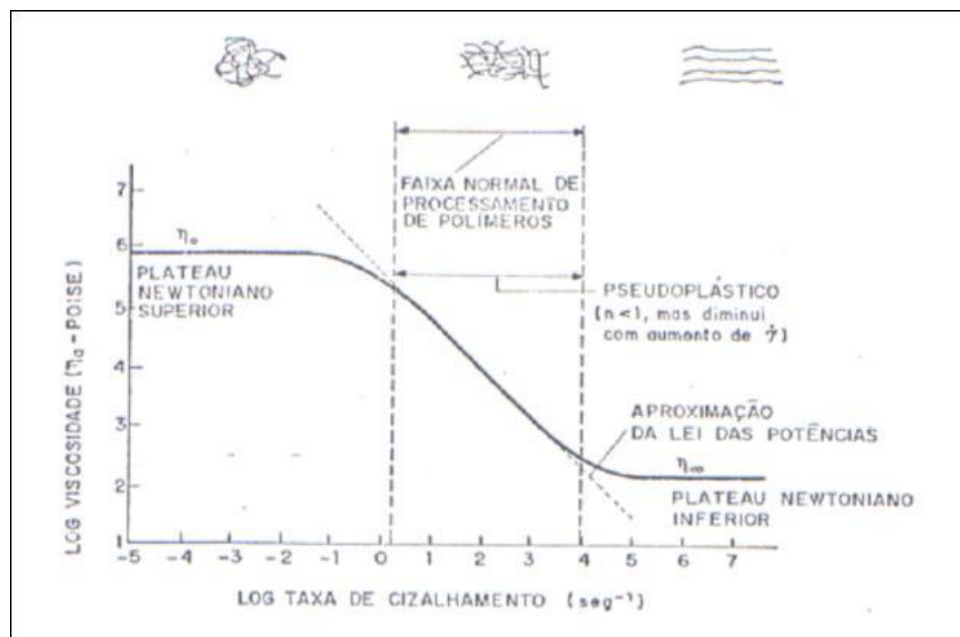


Figura 9: Gráfico do comportamento reológico segundo a lei das potências (HOFMANN, 1989)

### 3.6.2 Utilização

A técnica de reometria de torque permite utilizações como:

- Seleção de polímero mais adequado ao processo de transformação ou tipo de produto, conforme as condições de trabalho.
  - Detecção e entendimento de falhas de processamento e defeitos nos produtos, ajudando na identificação de soluções.
  - Determinação de características de processamento e de equipamento
  - Determinação de estrutura do polímero (apesar de às vezes limitado)
  - Avaliação de novo comportamento reológico de um material após aditivação.
- (HOFMANN,1989).

## 3.7 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

### 3.7.1 Técnica

A análise térmica consiste num grupo de técnicas nas quais as propriedades físicas de uma substância e/ou de seus produtos de reação são medidas em função da temperatura (e/ou tempo), enquanto a substância é submetida a um programa de temperatura controlada sob uma atmosfera gasosa definida.

A Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC é uma técnica de análise térmica na qual se mede a diferença de energia fornecida ou liberada por uma substância em relação a um material de referência, em função da temperatura, e quando ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura.

## 3.8 Metodologia

### 3.8.1 Preparação das amostras para análises de IR e TGA

Para a caracterização utilizando as técnicas de infravermelho e TGA, optou -se pelo processo em solução, anteriormente descrito, em função da quantidade de amostras disponíveis para testes. As amostras foram preparadas segundo concentrações citadas na tabela 6. (CANEVAROLO, S.V, 2007).

**Tabela 6: Formulações experimentais para o estudo**

<b>Testes</b>	<b>PPO (% / massa)</b>	<b>SIS (% / massa)</b>
Formulação 1	100	0
Formulação 2	10	90
Formulação 3	20	80
Formulação 4	50	50
Formulação 5	80	20
Formulação 6	90	10
Formulação 7	0	100

Para a realização destas formulações, foram pesados os componentes de cada formulação em frascos de vidro com tampa e colocados em um agitador mecânico para dissolução. Após a dissolução, iniciou-se a etapa de cobrimento da mistura. Com auxílio de um extensor de 20 microns, colocou-se o filme de polipropileno fixado em uma base plana, cobriu-se o filme com o material. Para evaporação do solvente, colocou-se o filme em uma estufa a 50 °C durante 15 minutos.

É importante ressaltar que as formulações foram preparadas considerando -se 30% em massa de teor de sólidos (borracha e resina) em tolueno. A aplicação destas formulações de deram sobre um filme de polipropileno (tensão superficial de 42 dynas/cm), com auxílio de um extensor (mayer bar) de 20 microns.

### 3.8.2 Preparação das amostras para análise de reometria de torqu e

Para esta caracterização por se tratar de uma informação complementar para estudos futuros. Utilizou-se SIS e PPO puros que estavam na forma sólida, e a geração da amostra se deu pela adição destes materiais a um sistema de mistura de sólidos durante 30 minutos. As amostras foram preparadas segundo concentrações citadas na tabela 7.

**Tabela 7: Formulações experimentais**

Testes	PPO (%)	Kraton 1161 (%)
Formulação 1	100	0
Formulação 2	10	90

### 3.8.3 Preparação das amostras para análise de DSC

Para a caracterização utilizando as técnicas DSC, optou-se pelo processo em solução, anteriormente descrito, em função da quantidade de amostras disponíveis para testes. As amostras foram preparadas segundo concentrações citadas na tabela 8.

**Tabela 8: Formulações experimentais**

Testes	PPO (%)	Kraton 1161 (%)
Formulação 1	100	0
Formulação 2	50	50
Formulação 3	0	100

Para a realização destas formulações, foram pesados os componentes de cada formulação em frascos de vidro com tampa e colocados em um agitador mecânico para dissolução. Após a dissolução, iniciou-se a etapa de cobrimento da mistura. Com auxílio de um extensor de 20 microns, colocou-se o filme de polipropileno fixado em uma base plana, cobriu-se o filme com o material. Para evaporação do solvente, colocou-se o filme em uma estufa.

## Capítulo 4 – Resultados e Discussões

### 4.1 Infravermelho (FTIR/ ATR)

*Equipamento:* FTIR Nexus 470 e Microscópio Óptico Contínuo

*Preparação da amostra:* As amostras das misturas, bem como do Kraton e do PPO puros que estavam na forma de “push” (deposição do material sobre um filme de polipropileno com uma camada aproximada de 25 microns) foram avaliadas através da técnica de FTIR-microscopia óptica por reflectância, utilizando-se para tal um acessório com ponteira de silício.

*Condições de operação do equipamento :*

Os espectros de FTIR das amostras foram realizados utilizando o acessório ponteira-Si.

Varredura: 64 scans

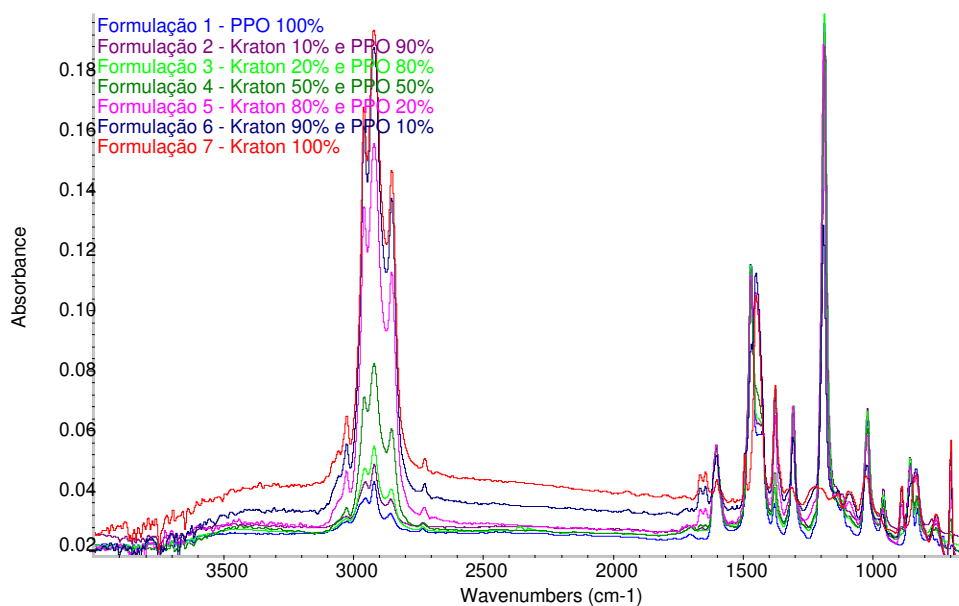
Resolução: 4 cm<sup>-1</sup>

#### 4.1.1 Resultados

Através, do conjunto de análises de IR (figura 14), as quais demonstram de forma clara os espectros obtidos para as amostras puras (figura15) de Kraton e PPO e para as suas respectivas misturas, é possível verificar o aumento de intensidade e o aparecimento de bandas conforme varia a composição das misturas. Conforme se aumenta a porcentagem de PPO, pode se perceber aumento nas bandas características de sua configuração molecular.

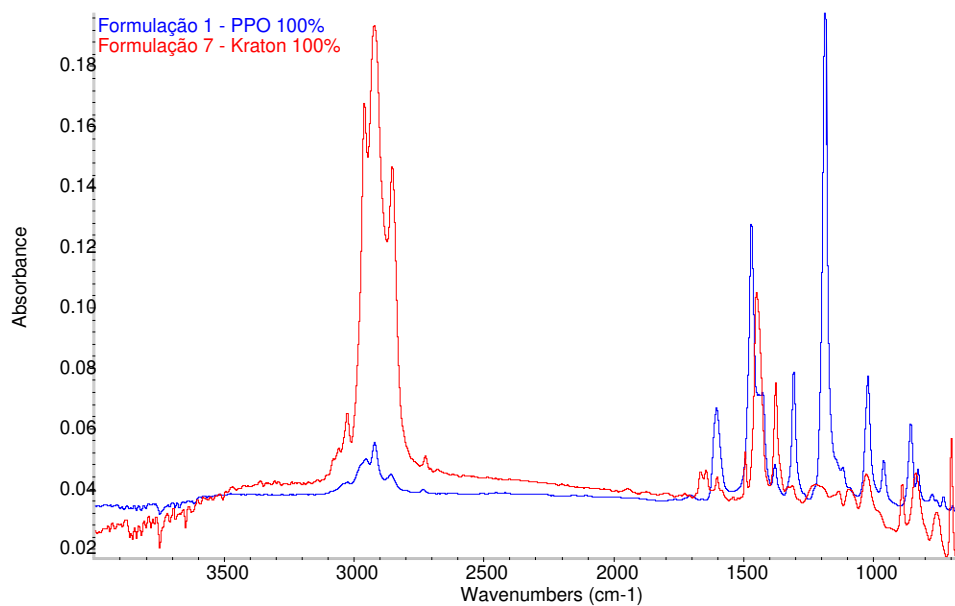
Pelo que pode ser observado, não ocorreu uma reação entre os SIS (Kraton) e o PPO e sim uma mistura entre eles.





**Figura 14: Análise de infravermelho formulações SIS/ PPO**

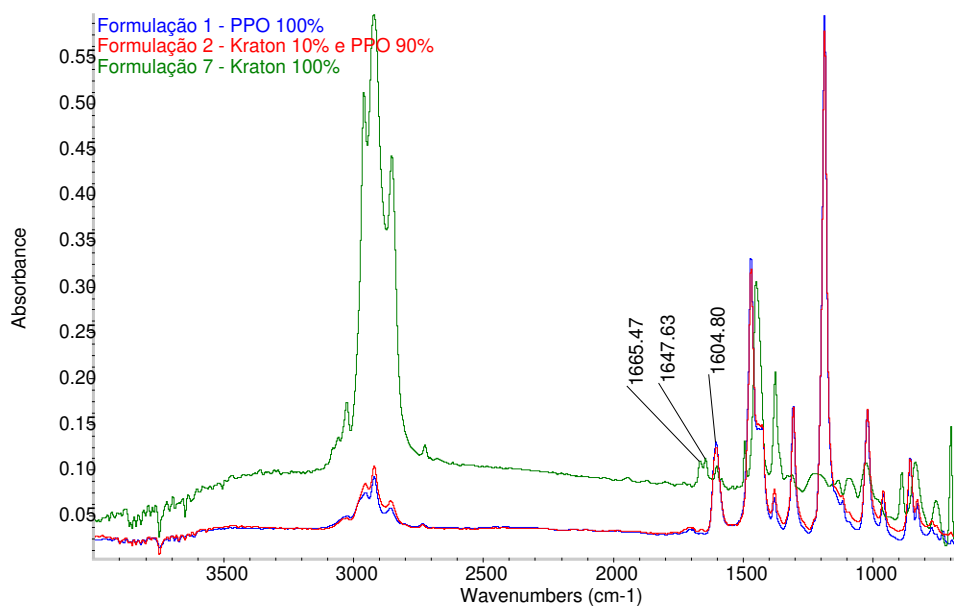
Este primeiro espectro mostra as amostras puras (figura 15). Observe que cada um apresenta um tipo de estrutura e poucas bandas são coincidentes.



**Figura 15: Análise de infravermelho PPO e SIS puros.**

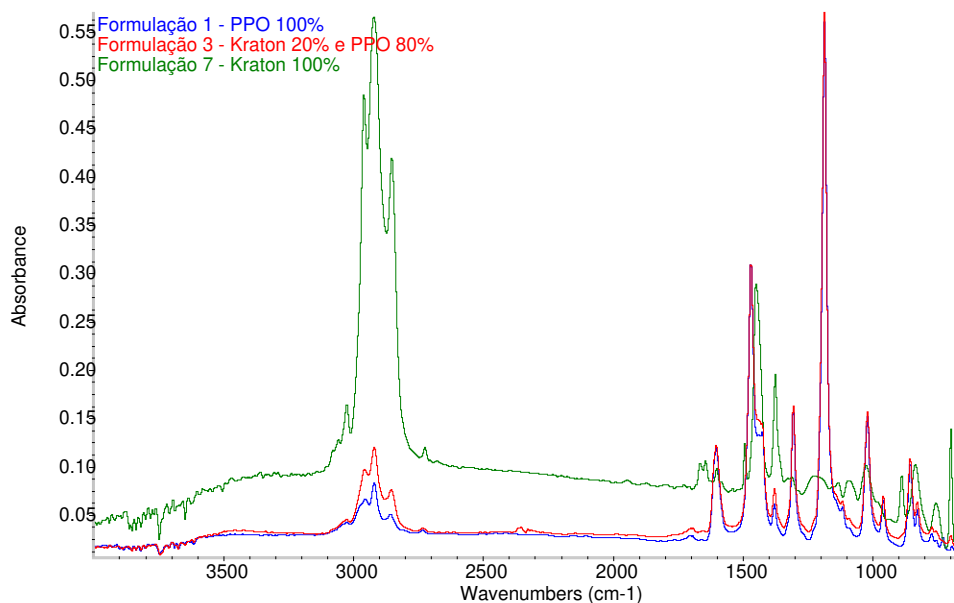
Na figura 16, tem-se além dos espectros dos materiais puros a mistura com 10% de Kraton e 90% de PPO. Observe que o perfil do espectro se assemelha muito mais ao PPO puro do que o Kraton, mas mesmo assim, verifica-se um início de aparecimento de bandas relacionadas ao Kraton.

Com relação ao possível reforço do PPO na parte estirênica do Kraton, nesta composição nada pode ser dito, pois a banda em torno de  $1600\text{ cm}^{-1}$  é referente à ligação C=C aromática do PPO e as bandas em torno de  $1665\text{ cm}^{-1}$  e  $1647\text{ cm}^{-1}$  são referentes à ligação C=C alifática do Kraton. Estas bandas não sofreram alterações.



**Figura 16: Análise de infravermelho materiais puros x mistura PPO/SIS**

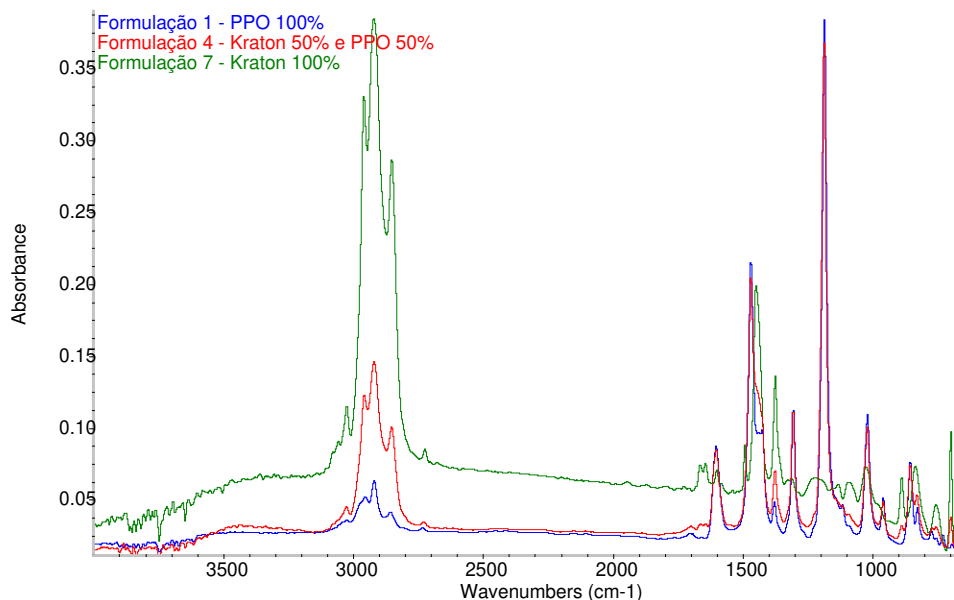
Na figura 17, a quantidade de Kraton já é um pouco maior e as bandas relacionadas ao Kraton já começam a ficar mais definidas. A banda em torno de  $1600\text{ cm}^{-1}$  não sofreu alteração.



**Figura 17: Análise de infravermelho materiais puros x mistura PPO/SIS**

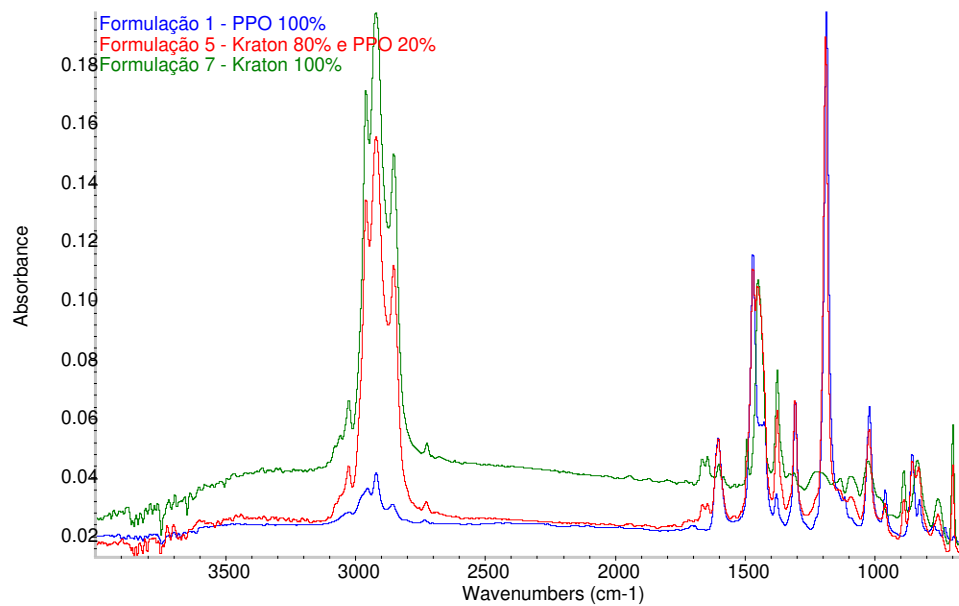
Na composição de 50% de Kraton e 50% de PPO (figura 18), as bandas relacionadas ao Kraton já estão bem evidentes. Conseqüentemente algumas bandas do PPO aparecem porém com uma menor definição. Muitos comparam o tamanho da banda com a concentração do polímero a ser analisado.

Novamente, a banda em torno de  $1600\text{ cm}^{-1}$  (C=C) não apresenta ou apresenta muito pouca alteração.



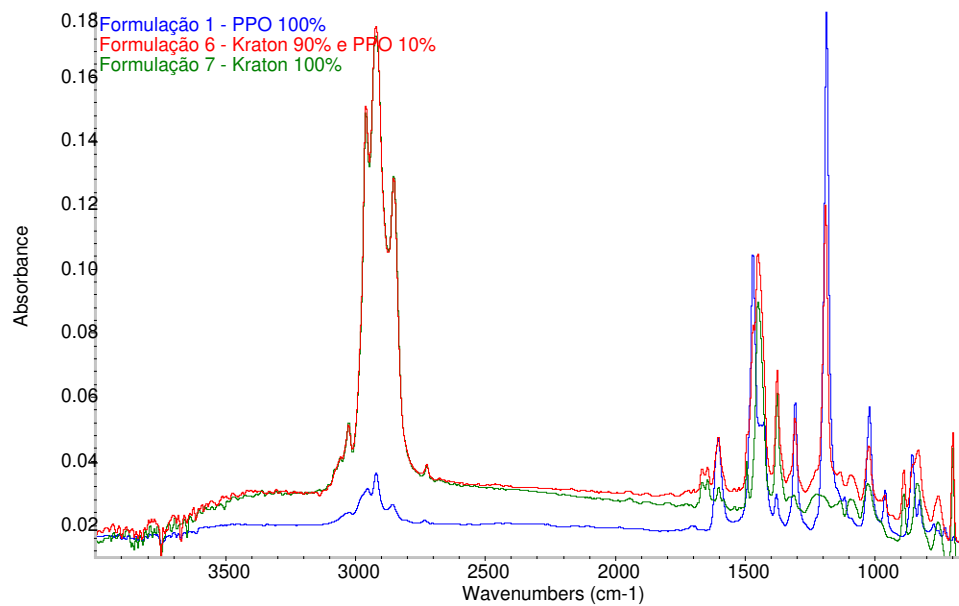
**Figura 18: Análise de infravermelho materiais puros x mistura PPO/SIS materiais puros x mistura PPO/SIS**

Para a composição de 80% de Kraton e 20% de PPO (figura19), o Kraton passa a predominar no espectro e as bandas referentes à ligação C=C alifática do Kraton já começam a aparecer (em torno de  $1665\text{ cm}^{-1}$  e  $1647\text{ cm}^{-1}$ ).



**Figura 19: Análise de infravermelho materiais puros x mistura PPO/SIS**

Um mesmo comportamento é observado com a composição 90% de Kraton e 10% de PPO (figura20).



**Figura 20: Análise de infravermelho materiais puros x mistura PPO/SIS**

Vale ressaltar que as ligações predominantes C=C no PPO são aromáticas e no Kraton são alifáticas (85%).

Por este motivo que não foi verificada nenhuma variação nas bandas relacionadas à parte estirênica ( $1600\text{ cm}^{-1}$ ).

Como complemento, segundo a literatura, o grupo aromático, confere ao polímero aumento da resistência a temperatura. Neste caso, pode se justificar que o PPO possui uma maior resistência a temperatura, ou melhor uma maior TG. Apenas olhando os gráficos acima, pode se imaginar que há um aumento da resistência a temperatura devido ao aumento na banda de  $1600\text{ cm}^{-1}$ , que representa a grupo aromático, porém esta afirmação ainda não é conclusiva pois não podemos afirmar que haja uma miscibilidade entre o PPO e o Kraton, reforçando assim o “end block”.

## 4.2 TGA

Equipamento: TGA Q 500

*Preparação da amostra:* As amostras das misturas, bem como do Kraton e PPO puros que estavam na forma semi-sólida foram pesadas e colocadas em um cadinho de platina.

Condições de operação do equipamento:

Método:

Rampa:  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $900^\circ\text{C}$

Cadinho: platina

Massa das amostras:

Formulação 1 - PPO 100%:	10,238 mg
Formulação 2 - Kraton (SIS) 90% e PPO 10%:	10,319 mg
Formulação 3 - Kraton (SIS) 80% e PPO 20%:	9,733 mg
Formulação 4 - Kraton (SIS) 50% e PPO 50%:	10,001 mg
Formulação 5 - Kraton (SIS) 20% e PPO 80%:	10,199 mg
Formulação 6 - Kraton (SIS) 10% e PPO 90%:	10,229 mg
Formulação 7 - Kraton (SIS) 100%:	10,453 mg

## 4.2.1 Resultados

Na figura 21, onde estão representadas as curvas de TGA para as amostras puras de PPO e Kraton (SIS), pode se observar apenas uma queda brusca de massa para cada uma das resinas. Esta é a temperatura onde se inicia a degradação da molécula polimérica. A degradação para o Kraton (SIS) se dá a 340° C, e para o PPO a 445° C.

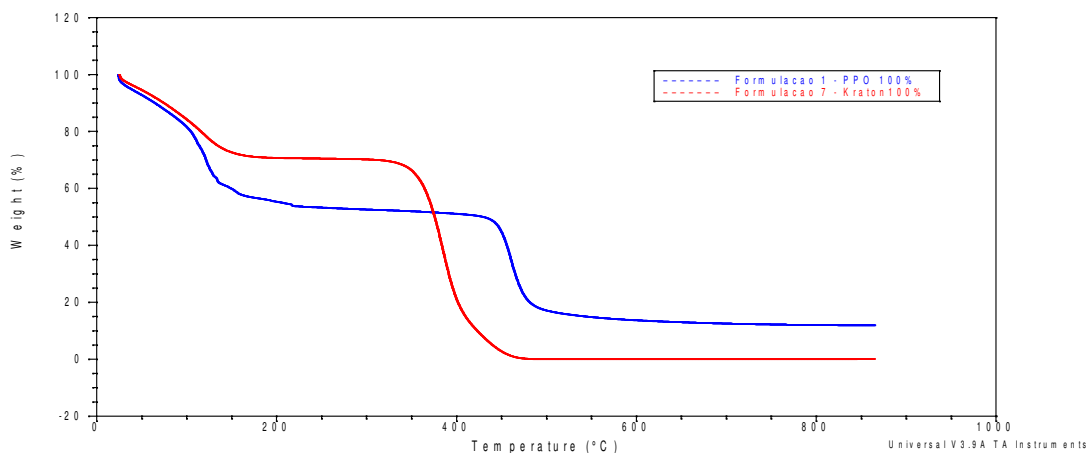
Na figura 22, tem-se a sobreposição das curvas termogravimétricas obtidas.

Observe que todas as composições apresentaram um comportamento térmico/degradativo intermediário àquele apresentado pelas amostras puras (curva azul para PPO 100% e curva vermelha para Kraton 100% na figura 21).

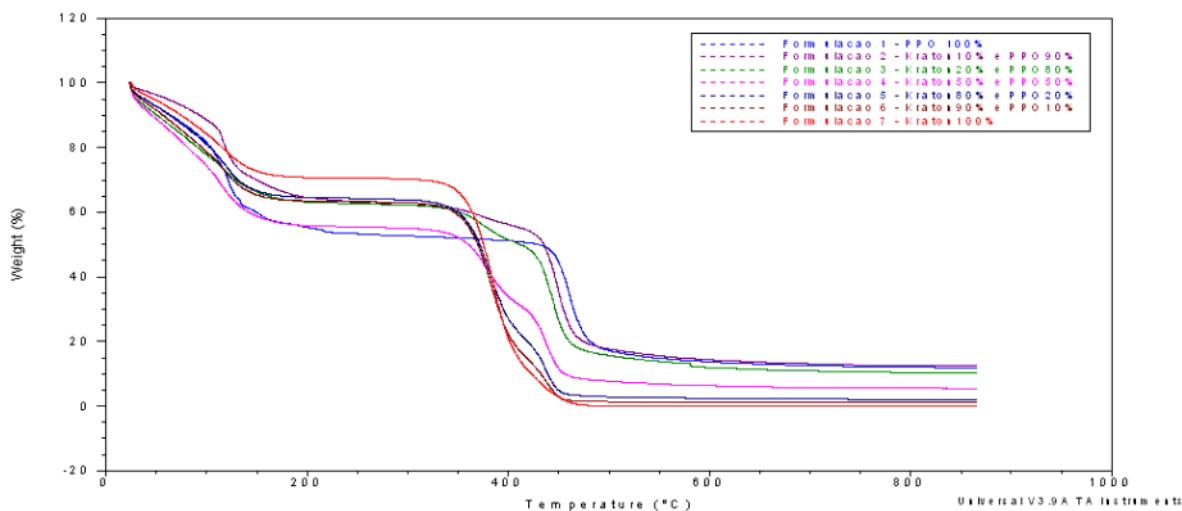
De acordo com a literatura a primeira queda nas curvas de TGA é referente à saída de solventes (tolueno), plastificantes, água estrutural da amostra.

Novamente, as curvas termogravimétricas (figura 21) para as amostras puras (Kraton 100% e PPO 100%) apresentaram uma única queda degradativa que se dá além daquela referente ao solvente no início do gráfico a temperaturas inferiores a 100° C.

As demais curvas apresentaram duas quedas distintas (figura 22): uma referente ao Kraton (SIS), que ocorre mais próxima à temperatura de 340° C e logo em seguida uma outra, referente ao PPO. Este comportamento é típico de misturas. Este resultado mostra que não há reação química entre o Kraton (SIS) e o PPO, formando nova molécula polimérica, reforçando o resultado obtido pelo FTIR, ou seja, cada formulação apresenta uma curva distinta de degradação, respeitando-se assim as porcentagens em massa de cada um dos polímeros da mistura. Pode se observar que a segunda temperatura de degradação que aparece para as misturas, parece iniciar cada vez mais cedo se referenciarmos a curva do PPO puro, isso provavelmente se dá devido a presença de grandes quantidades de radicais livres, oriundos da degradação do Kraton (SIS).



**Figura 21: TGA para amostras puras de PPO e Kraton.**



**Figura 22: TGA para amostras de misturas entre PPO e de Kraton.**

### 4.3 Reômetro de torque

Equipamento: HAAKE 900

Utilizou-se Kraton (SIS) e PPO puros que estavam na forma sólida, e a geração da amostra se deu pela adição destes materiais a um sistema de mistura de sólidos durante 30 minutos. As amostras foram preparadas segundo concentrações citadas na tabela 9. Estas amostras foram submetidas às condições indicadas na tabela 10.

**Tabela 9: Condições de análise em Haake para as amostras**

Composição	Temperatura (T1)	Temperatura (T2)	Temperatura (T3)
100 % Kraton 1161 BTZ	140° C	180° C	190° C
90 % Kraton 10% PPO	140° C	180° C	190° C

Condições de operação do equipamento:

O Haake foi calibrado com uma amostra de borracha Kraton (SIS) nas temperaturas de 140, 180 e 190° C.

### 4.3.1 Resultados

Notamos neste estudo que em uma temperatura de 140° C o PPO praticamente não foi incorporado ao Kraton (SIS), conforme podemos observar nas curvas visco elásticas apresentadas na figura 23 (gráficos 1 e 2), onde ambas apresentaram perfil semelhante. Além disso, notamos que a amostra removida do Haake após análise apresentava peletes de PPO.

Para temperatura de 180° C, nota-se que a mistura após os testes apresentou-se homogênea, não sendo mais visível a presença de peletes de PPO. Na análise da figura 24 (gráficos 3 e 4), também notamos esta incorporação, pois se observou a elevação da curva viscoelástica.

Em 190° C a amostra removida da HAAKE apresentou aspecto visual semelhante à amostra extraída após a mistura a 180° C. No entanto, nota -se que sua curva viscoelástica na figura 24 (gráficos 5 e 6), atingiu patamares superiores quando comparada à amostra ensaiada a temperatura de 180° C. Os patamares superiores mostram uma área mais definida do gráfico, ou seja, que a mistura entre o PPO e o Kraton se dá a uma velocidade maior.

Conclui-se que a incorporação do aditivo PPO ocorre nos primeiros minutos de cisalhamento/ aquecimento, além disso, esta incorporação só é visível no momento que a amostra atingiu temperaturas superiores a 170° C e quanto maior a temperatura de ensaio, o que simula o processamento, maior a velocidade de incorporação entre as resinas.



Nota-se que embora ocorra a incorporação do PPO a uma temperatura de 180° C, a eficiência de incorporação é superior a 190° C. Tal comportamento deve -se ao fato de que uma temperatura superior possibilite uma mistura entre as macromoléculas mais eficiente. Embora esta análise não esteja diretamente ligada ao reforço do Kraton (SIS) pelo PPO, ela é muito interessante para conhecermos as temperaturas de processamento em uma extrusora quando se tem o objetivo de misturar dois polímeros utilizando este sistema ao invés de misturas por dissolução em solventes conforme o estudo realizado até então.

**Tabela 10: Resultados da análise de reometria**

Tabela 2		1		2		3		4		5		6	
		140°C		140°C - ppo		180°C		180°C - ppo		190°C		190°C - ppo	
Rotação	Tempo	Torque	Temp.	Torque	Temp.	Torque	Temp.	Torque	Temp.	Torque	Temp.	Torque	Temp.
RPM	hh:mm:ss	Nm	°C	Nm	°C	Nm	°C	Nm	°C	Nm	°C	Nm	°C
0	00:00	0,08	129	0,08	126	0,3	162	0,01	158	0	172	0	170
40	01:00	16,89	126	16,66	123	8,53	156	11,05	149	6,45	165	7,83	162
40	02:00	13,66	135	14,82	133	6,53	167	7,07	163	4,84	175	5,61	175
40	03:00	13,05	138	13,82	136	5,61	170	6,29	168	4,3	179	6,37	179
40	04:00	12,44	140	12,98	139	5,07	173	5,68	171	4,07	181	6,99	183
40	05:00	12,05	142	12,36	140	4,91	174	5,45	172	3,92	183	7,07	184
40	06:00	11,67	142	11,9	141	4,61	175	5,61	174	3,84	184	6,76	186
40	07:00	11,52	143	11,59	142	4,45	175	5,68	175	3,68	185	6,37	187
40	08:00	11,36	143	11,29	143	4,3	176	5,76	176	3,54	185	6,07	187
40	09:00	11,21	144	11,13	143	4,15	176	5,99	177	3,46	185	5,84	187
40	10:00	11,05	144	10,98	144	4,15	176	5,99	177	3,3	186	5,76	187
40	11:00	11,05	144	10,9	144	3,99	176	5,99	178	3,3	186	5,53	187
40	12:00	10,98	144	10,75	144	3,84	176	5,91	178	3,3	186	5,3	187
40	13:00	10,75	144	10,59	145	3,76	176	5,83	178	3,15	185	5,22	187
40	14:00	10,83	145	10,59	145	3,68	177	5,83	178	3,15	186	5,14	188
40	15:00	10,83	145	10,37	144	3,61	177	5,61	179	3	185	4,99	188
40	16:00	10,75	144	10,37	145	3,61	177	5,53	179	3	185	4,84	187
40	17:00	10,67	145	10,21	144	3,53	177	5,3	180	2,92	185	4,76	187
40	18:00	10,52	145	10,13	145	3,61	177	5,14	179	3	186	4,68	187
40	19:00	10,59	145	10,05	145	3,38	176	5,07	179	2,84	185	4,61	187
40	20:00	10,44	144	9,91	145	3,22	177	4,91	179	2,84	186	4,53	187
40	21:00	10,52	145	9,75	144	3,3	176	4,84	179	2,76	185	4,38	187
40	22:00	10,44	145	9,59	145	3,22	176	4,68	179	2,76	185	4,38	188
40	23:00	10,29	144	9,67	145	3,07	177	4,61	179	2,69	185	4,22	187
40	24:00	10,21	145	9,52	144	3,07	176	4,53	179	2,69	185	4,15	187
40	25:00	10,13	145	9,45	144	3	176	4,38	179	2,61	185	4,07	187
40	26:00	10,05	144	9,37	144	3	176	4,3	179	2,61	185	4,07	187
40	27:00	9,98	144	9,37	144	2,92	176	4,15	178	2,54	185	3,92	187
40	28:00	9,98	144	9,21	144	2,84	176	4,07	179	2,46	185	3,84	187
40	29:00	10,05	145	9,21	144	2,76	176	4,07	179	2,46	185	3,84	187
40	30:00	9,91	145	9,06	144	2,76	176	3,99	179	2,46	185	3,68	187

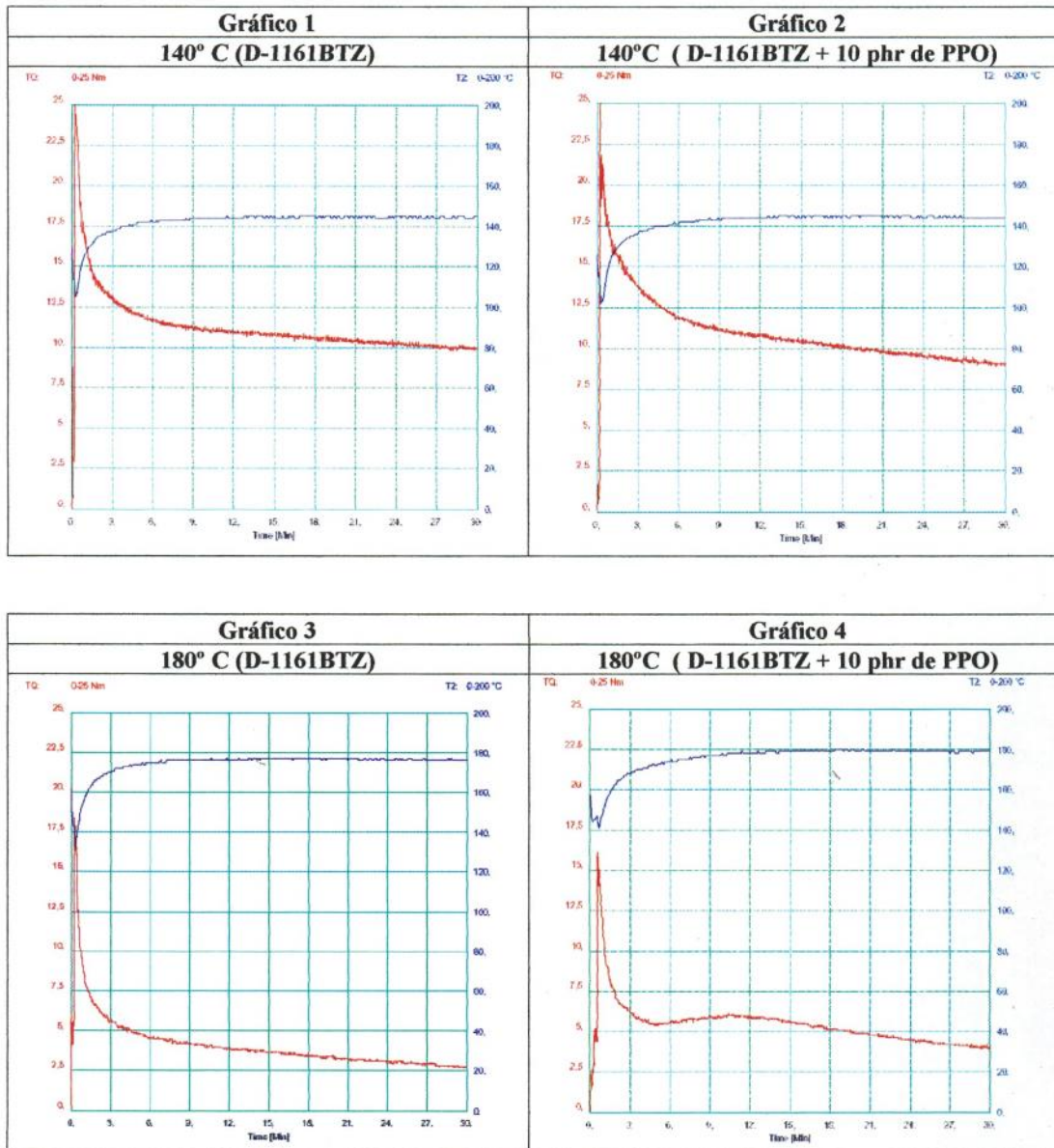
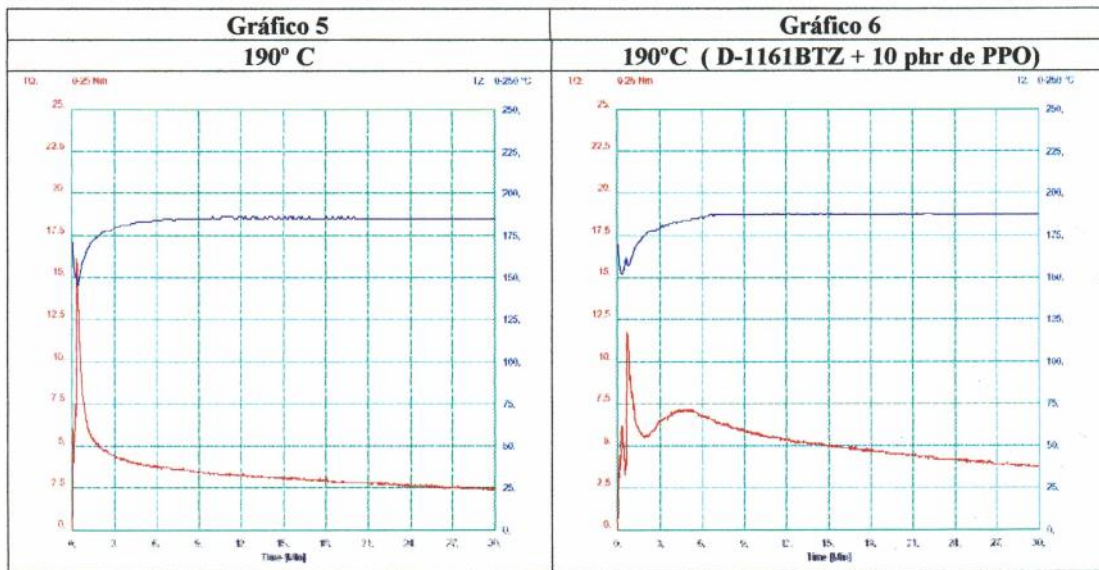


Figura 23: Curvas reológicas das amostras em estudo





Para efeito comparativo, os gráficos 4 e 6, nos quais notamos a incorporação do PPO, encontram-se abaixo.

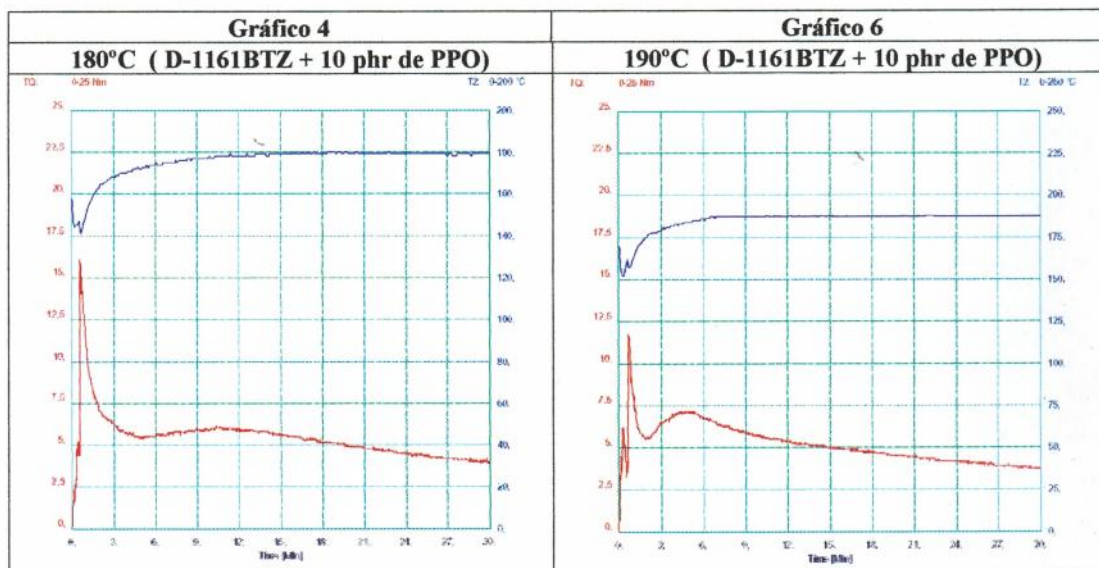


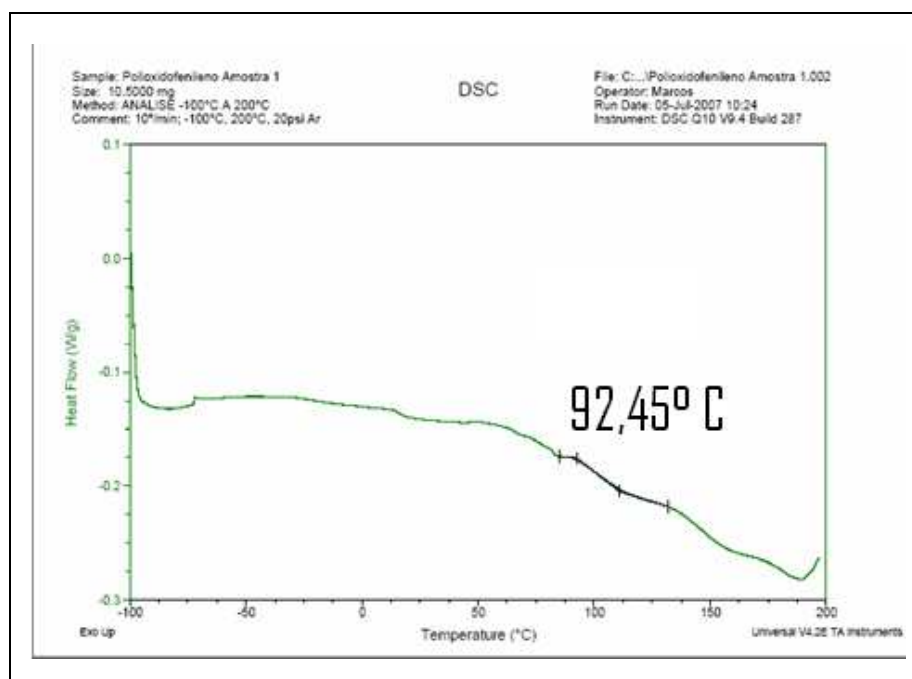
Figura 24: Curvas reológicas das amostras em estudo

## 4.4 DSC

As curvas DSC foram obtidas a partir da célula DSC -50 (Shimadzu, Japão), sob atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> (100 mL min<sup>-1</sup>), razão de aquecimento de 10° C min<sup>-1</sup> na faixa de temperatura de - 100 a 200° C, empregando cápsulas de alumínio parcialmente fechadas com aproximadamente 10 mg de amostra.

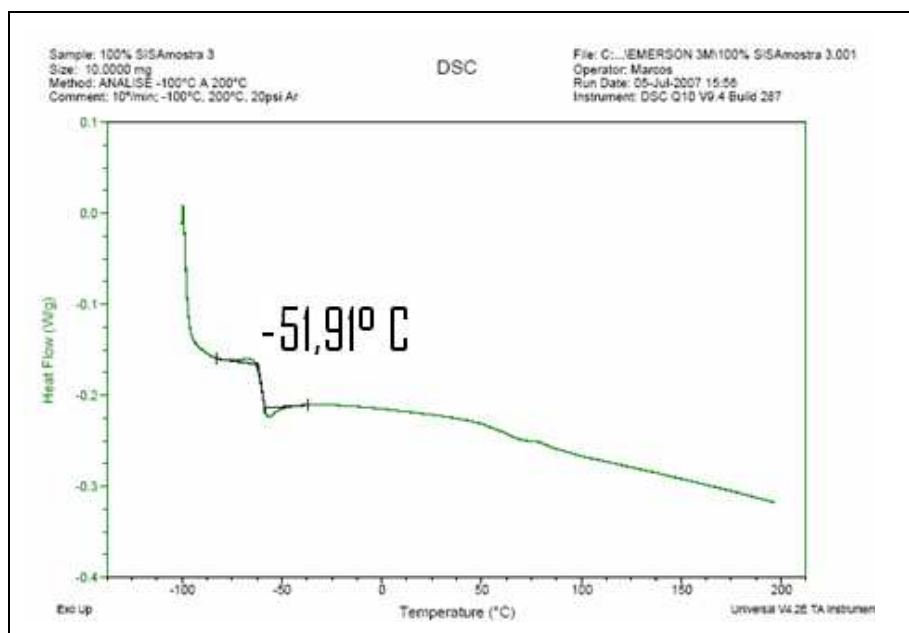
As concentrações dos materiais seguem tabela 8.

### 4.4.1 Resultados



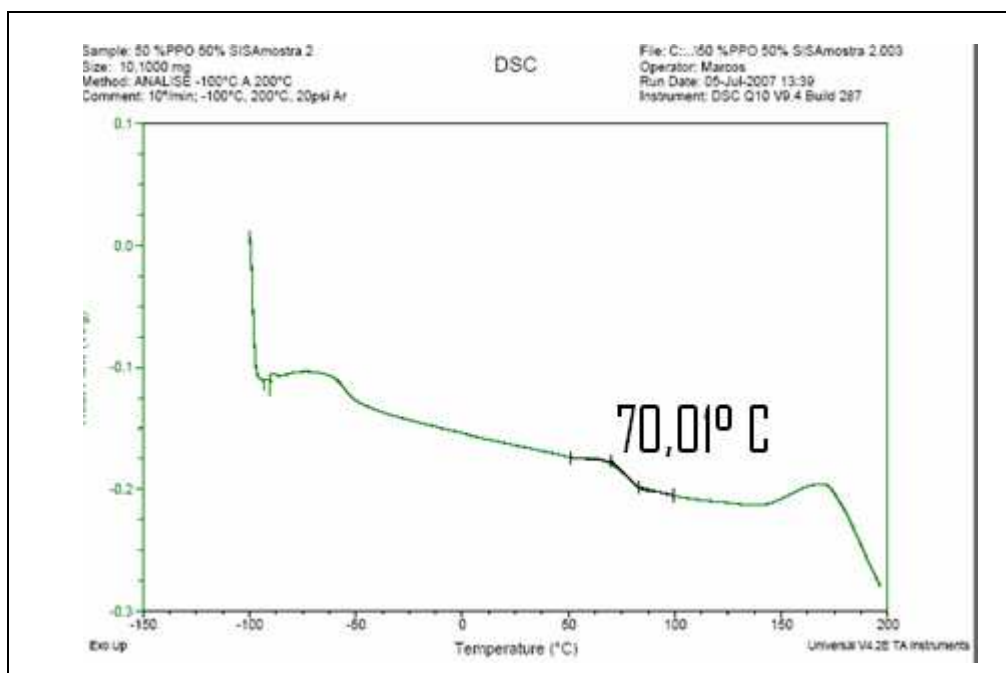
**Figura 25: DSC de Amostra 100 % PPO**

De acordo com a literatura (GE Plastics, info. técnico 2007) sabe-se que a resina com 100% PPO tem uma T<sub>g</sub> variando entre 158 e 162° C. Neste diagrama pode-se perceber variações energéticas da molécula entre 70 e 80° C, 90 e 110° C e entre 150 e 170° C.



**Figura 26: DSC de Amostra 100 % Kraton SIS**

A partir de dados teóricos sabe-se que a resina com 100% SIS tem uma Tg em torno de  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A temperatura ambiente o material ainda se mantém na forma sólida graças ao end block que neste caso é dado pelo poliestireno, assim a completa fusão do Kraton se dá apenas quando as moléculas de poliestireno atingem energia suficiente para iniciar esta mudança de estado físico. Neste diagrama pode-se perceber variações energéticas da molécula entre  $-65$  e  $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$  além de leves variações entre  $55$  e  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ . O primeiro ponto é considerado a Tg do material, pois é a transição vítrea do polipropileno, porém pode-se perceber alguma influência no gráfico na região de  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , que possivelmente se dá pela presença de poliestireno. O poliestireno na sua forma pura possui na teoria a Tg entre  $90$  a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , assim como o polipropileno possui na sua forma pura uma Tg de  $-67$  e  $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Nesta temperatura de  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , as moléculas de poliestireno podem estar iniciando movimentos vibratórios, aumentando o espaçamento livre entre as moléculas, podendo inclusive representar o início do ponto de amolecimento, isso é reforçado pois esta temperatura começa a se aproximar da Tg teórica do poliestireno que é de  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 27: Amostra 50 % PPO e 50 % Kraton SIS**

Na mistura de 50% de PPO e 50% Kraton SIS, pode-se observar através da figura 27, alguns pontos principais de variação energética, entre elas na temperatura de  $-50^{\circ}\text{C}$  que representa na figura 26 a temperatura vítrea do Kraton (SIS), e na uma larga e pronunciada variação energética entre as temperaturas de  $70$  a  $160^{\circ}\text{C}$ . A média desta faixa está a  $115^{\circ}\text{C}$ , o que possivelmente pode ser atribuído a influência do PPO atuando como reforço no *end block* (porção estirênica do kraton SIS). Com base comparativa, anteriormente na figura 27, havia apenas uma leve variação energética em  $70^{\circ}\text{C}$ , o que agora se acentua, mostrando para a mistura de SIS com PPO um novo ponto de variação energética, com média em  $115^{\circ}\text{C}$ .

Baseado em pesquisas bibliográficas, pode-se dizer que o PPO possui certa afinidade com o poliestireno, vários trabalhos identificam uma variação da  $T_g$  entre os dois compostos, que conforme se aumenta a concentração de PPO mais a curva de  $T_g$  aumenta para o produto em questão. Diante disso e da variação energética entre os pontos de  $70$  a  $160^{\circ}\text{C}$  pode-se atribuir pelo gráfico do DSC esta variação de energia ao reforço do domínio estirenico pelo polioxifenileno (PPO).

Diante dos resultados obtidos, pode-se perceber através das análises de FTIR, TGA e Reômetria de torque, que se pode obter uma mistura entre os polímeros Kraton e PPO,

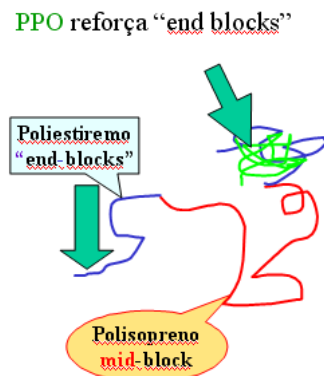
Esta mistura pode ser realizada através da dissolução dos polímeros através do uso de solventes ou ainda por processos de transformação por cisalhamento mecânico e fusão dos materiais em questão.

Na análise de IR é possível notar nitidamente as bandas características a cada um dos polímeros, e conforme se varia a percentagem de um dos componentes, podem se observar a variação na intensidade das bandas características de cada polímero. Nesta pode se perceber grandes bandas na faixa de  $1600\text{ cm}^{-1}$ , que se referem ao anel aromático do PPO, além da porção estirenica do Kraton. Sabe-se que os polímeros com anéis aromáticos em sua composição possuem maiores resistências a temperatura, visto ao reforço e dificuldade em locomoção destes grupamentos, porém ainda não é possível dizer que o PPO está dando reforço ao SIS, visto que não se pode observar através deste ensaio, nenhuma miscibilidade entre os dois componentes. A Curva de TGA e também a curva reométrica reforça a possibilidade e presença de uma mistura entre os dois polímeros. Através da análise de DSC, pode se observar uma variação de uma das temperaturas presentes na mistura de SIS e PPO. Antes, quando consideramos apenas o SIS puro, pode-se ver nitidamente uma transição a temperatura de  $-60^\circ\text{C}$  e uma pequena mudança na linha base a temperaturas inferiores a  $70^\circ\text{C}$ . Após a inclusão de PPO, a porcentagem de 50% pode se observar uma mudança grande a partir de  $70^\circ\text{C}$  até  $160^\circ\text{C}$ , isso aliado a pesquisa bibliográfica relacionada ao comportamento dos materiais em estudo, indicam que está ocorrendo uma mudança na resistência a temperatura da mistura, o que pode ser associado a mudança na temperatura de amolecimento do reforço estirênico, ou end block.

## Capítulo 5 – Conclusão

Através do FTIR observar-se que ocorre a formação de uma mistura relativamente homogênea, de acordo com o acréscimo da resina PPO e que não ocorre reações químicas entre as duas, pois não há formação de novas bandas, ou seja, não há indícios de formação de novas ligações o que caracterizariam um novo material. Este mesmo comportamento pode ser observado através da análise de TGA, pois as temperaturas de degradação das cadeias poliméricas respeitam as proporções das misturas realizadas. A análise de DSC nos permitiu a análise comparativa entre a borracha pura, mistura dos materiais (50% de cada

componente SIS/PPO) e PPO puro através da visualização do deslocamento da TG dos materiais em questão.



**Figura 28: Resina de PPO reforçando porção estirênica do SIS**

Verificou-se através deste novo comportamento, que a adição do PPO na borracha SIS aumentou o valor da TG (temperatura de transição vítrea), em relação a borracha pura desta forma confirma-se a teoria de reforço da porção estirênica do copolímero em bloco (SIS), conforme figura figura 28 (ST CLAIR, 1984).

Este comportamento amplia as aplicações deste tipo de borracha, que se encontrava limitado a aplicações onde o objetivo não envolvia a resistência térmica do material, com, por exemplo, em auto adesivos de baixo desempenho. Com este estudo será possível iniciar um novo trabalho envolvendo auto adesivos baseados em borracha tipo SIS e resina PPO, podendo gerar um novo adesivo capaz de resistir a cabine/ fornos de pintura, onde a temperatura média é de 75° C, sendo que atualmente só existem adesivos a base de borracha natural modificados, como os adesivos com "crosslink" (união de cadeias dos materiais), o qual na maioria dos casos são vulcanizados por doação de enxofre. O processo utilizando a nova mistura tem como vantagem a redução no consumo de energia necessário para gerar a temperatura para que o processo de vulcanização ocorra.

## Capítulo 6 – Trabalhos futuros

De acordo com todos os resultados obtidos neste trabalho, assim como análise patentes relacionadas a confecção de adesivos com esta base química, surgem frentes de trabalho além da área de fitas adesivas, também de selantes estruturais e solados de sapatos.



## REFERÊNCIAS\*

- ALLINGER, N. L. Química Orgânica. 2º ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara, Koogan S/A, 1987. p. 961.
- AUDETT, J. Douglas. Exxon Móbil. Patente no. WO 90/14396, 23 maio 1990.
- BLASS, A. Processamento de Polímeros. 2º edição. Editora da UFSC, 1988. chap. 1, p. 8 - 12.
- BLOW, C. M., Rubber Technology and manufacture. Second edition. Plastics and Rubber Institute publishers, 1985. chap. 2, p. 49-54.
- CANEVAROLO, S.V. Técnicas de Caracterização de Polímeros. São Paulo: Artliber Ed, 2003. v. 1.
- CHU, WK and RUCKEL, ER. Polyphenylene oxide delivery system for adhesive compositions. Arizona Chemical. Patente no. 5.910.526. 9 junho 1999.
- DE KAYZER, N. and MUYLDERMANS, X. Hydrogenated Styrenic Block Copolymer Offers Benefits for PSAs, Adhesives & Sealants Industry. March 2003.
- DE LISI thermodynamic study to evidence the  $\alpha,\omega$ -dichloroalkane/ block copolymer mixed aggregates formation: Effect of the copolymer architecture. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, vol. 300, Issue 1, p. 368-374.
- FERREIRA, F. G. C. Anuário da Indústria Química Brasileira, ABIQUIM. São Paulo: Hamburg Gráfica Editora Ltda, 1996.
- FERRO, S. Borracha Sintética Expande Produção e Retoma Mercado. Revista Plástico Moderno, 1997. edição Abril, p. 12-20.
- FONSECA, MM. Uso de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) no monitoramento da qualidade da gasolina, Novembro 2003, vol. 1, p. 80-94.
- FURTADO, M. Setor Continua a se Modernizar e Intensifica Exportações. Revista Química e Derivados, Abril 2004. vol. 425, p. 12-24.
- GE PLASTICS. Catálogos Técnicos Polímeros No ryl, 1998 e 2007. p. 1-20.
- HAGAN J. W. and STUEBEN, K. C. Pressure Sensitive Adhesives. New York: G. L. Scheneberger publisher, 1983. chap. 14.
-

HANSEN, DR. Adhesive composition containing a pre blended polyphenylene ether. Shell. Patente no. 4,104,323. 18 abril 1977.

HANSEN, DR. Adhesive composition containing a polyphenylene resin. Shell. Patente no. 4.141.876, 23 setembro 1977.

HIMES, G. R.. Achieving High Service Temperatures with Thermoplastic Elastomers. Adhesives Age Magazine, April 1997. p. 28 -32.

HOFMANN, W. Rubber Technology Handbook. Hanser publishers, 1989. chap. 7, p. 509 - 513.

KHAN, A. Temperature and concentration effects on supramolecular aggregation and phase behavior for poly(propylene oxide)-b-poly(ethylene oxide)- b-poly(propylene oxide) copolymers of different composition in aqueous mixtures, Journal of Colloid and Interface Science, 2004, vol. 279, Issue 2, p. 379-390.

KHULB, K.C Characterization of PPO [poly(phenylene oxide)] powder and membranes from it by ESR technique. Journal of Membrane Science, 1997, vol. 123, Issue 1, p. 9-15.

KRATON POLYMERS. Catálogo Técnico Polímeros KRATON, 2004. p. 1 -10.

KRYSZEWSKI, J. Jachowicz Blends of head-to-head polystyrene with poly(2,6-dimethyl-1,4-phenyleneoxide)  
Polymer, 1982, vol. 23, Issue 2, p. 271-276.

LAI, M.K.WANG, RCC. Synthesis and characterization of (star polystyrene)-block-(polyisoprene)-block-(star polystyrene) copolymers. Polymer, 2005, vol. 46, Issue 8, p. 2558-2566.

LANZONI, P. Atualidades - Avanço produtivo. Revista Química e Derivados, 1996. edição Novembro 1996, p. 36.

LEEGE, N. R. Thermoplastic Elastomers. Hanser publishers, 1987. chap. 13, p. 494 -496.

MAZZI, M. Novas aplicações para velhos conhecidos. Revista Latin Chemical, edição Fev/Mar 2003. p. 24-31.

MANO, E. B. Polímeros como materiais de engenharia, São Paulo: Edgar Blucher Ltda, 1991.

MORTON, M. Rubber Technology. Third edition. Ed. Chapman & Hall, 1995. p. 449.

RYU, DY. The aromatic hydrocarbon resins with various hydrogenation degrees Part 2. The adhesion and viscoelastic properties of the mixtures of resins and block copolymers. Polymer, 2000, vol. 41, Issue 14, p. 5207-5218.

SANCHES, Soto, FTIR study and mechanical characterization of glass bead filled trifunctional epoxy composites. Composites Science and Technology, 2007, vol. 67, Issue 9, p. 1974-1985.

- SATAS, D. Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology. Second edition, VNR publishers, 1989. chap. 13, p 316-373; chap. 20, p. 528-544.
- SCHLADEMAN, J. A. Tackifying Resins. In Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology. New York: D. Satas Publisher, 1982. chap. 16.
- SEVERINO, A. J. Metodologia do Trabalho Científico. 20ª edição revista e ampliada. Ed. Cortez, 1996. chap. 5, p 73-110.
- SGRICCIA, N Thermal, morphological, and electrical characterization of microwave processed natural fiber composites. Composites Science and Technology, 2007, vol. 67, Issue 9, p. 1986-1991.
- SHELL QUÍMICA. Catálogo Técnico Elastômeros Termoplásticos. 1998. p 4 -9.
- SOUM, A. Fontanille Synthesis and characterization of new block copolymers of butadiene and 2-isopropenylpyridine. Polymer, 1988, vol. 29, Issue 8, p. 1528-1534.
- OTHMAN, N. Ismail Effect of compatibilisers on mechanical and thermal properties of bentonite filled polypropylene composites. Polymer Degradation and Stability, 2006, vol. 91, no. 8, p. 1761-1774.
- ST CLAIR, D. and HOLDEN, G. Formulation of HM PSA Based on Thermoplastic Rubber. In TAPPI Hot Melt Symposium, 1984.
- TANCREDE, J. M. Synergistic Block Copolymers and Resin Tackifier Development II. Adhesives Age Magazine, December 1996. p 34-39.
- TAYLOR, J.S. et al. 1999 Yearbook of Dermatology and Dermatologic Surgery. Mosby: St Louis, 1999. p.1.
- ZHANG, S. Xu Synthesis and characterizations of novel, positively charged hybrid membranes from poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide). Journal of Membrane Science, 2006, vol. 269, Issues 1-2, 1, p. 142-151.

\* Baseadas na norma ISO 690-2: 1997.