

Propriedades Mecânicas de Blendas de Nylon-6/Acrilonitrila-EPDM-Estireno (AES) Compatibilizadas com Copolímero Acrílico Reativo (MMA-MA)

Adriane Bassani, Luiz A. Pessan, Elias Hage Júnior
Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar

Resumo: Foram estudadas blendas de nylon-6 com copolímero de acrilonitrila/EPDM/estireno (AES) utilizando, como agentes compatibilizantes, uma série de copolímeros reativos de metacrilato de metila-anidrido maleico (MMA-MA). As unidades anidrido maleico (MA), destes copolímeros, podem reagir com os grupos finais de cadeia do nylon-6. Como verificado através de reometria de torque, os copolímeros MMA-MA podem gerar copolímeros *in situ* na interface das blendas durante o processamento. O principal enfoque deste trabalho foi estudar os efeitos da funcionalidade e concentração dos grupos anidrido maleico do compatibilizante sobre as propriedades mecânicas das blendas. Os resultados mostraram que a incorporação dos copolímeros MMA-MA melhorou significativamente a resistência ao impacto sob entalhe das blendas nylon-6/AES. As blendas contendo copolímero MMA-MA com 1,3% em peso de MA podem ser classificadas como supertenazes e mantêm sua tenacidade em temperaturas abaixo de zero.

Palavras-chave: Nylon-6, tenacificação, compatibilização, copolímero reativo.

Mechanical Properties of Nylon-6/Acrylonitrile-EPDM-Styrene (AES) Blends Compatibilized with Reactive Acrylic Copolymer (MMA-MA)

Abstract: Blends of nylon-6 with acrylonitrile/EPDM/styrene (AES) using a series of methyl methacrylate-maleic anhydride (MMA-MA) copolymers as compatibilizing agents were prepared. The maleic anhydride (MA) units in the copolymers are capable to react with the nylon-6 end groups. The MMA-MA copolymer has a potencial to form *in situ* copolymers at the blend interface during melt processing as indicated by torque rheometry tests. This study focuses on the effects of functionality and concentration of the reactive maleic anhydride units of the compatibilizer on the mechanical properties of these blends. The results show that incorporation of the MMA-MA copolymer significantly improves the impact strength of nylon-6/AES blends. The blend containing 1.3wt% of MA in the copolymer is supertough at room temperature, and remains tough at subzero temperatures.

Keywords: Nylon-6, toughening, compatibilization, reactive copolymer.

Introdução

As poliamidas ou nylons pertencem a uma classe de polímeros atraente para aplicações em engenharia devido à combinação de propriedades como: estabilidade dimensional, boa resistência ao impacto sem entalhe e excelente resistência química. Por outro lado, as

poliamidas são altamente higroscópicas e sensíveis ao entalhe, isto é, são dúcteis quando não entalhados, mas fraturam de maneira frágil quando entalhados, devido a sua baixa resistência à propagação da trinca^[1].

Um método eficaz de modificação da poliamida é através de blendas com elastômeros. Por este método a tenacidade pode ser aumentada, enquanto a resistên-

Autor para correspondência: Luiz A. Pessan, Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar, Caixa Postal 676, CEP: 13565-905, São Carlos, SP.
E-mail: pessan@power.ufscar.br

cia à tração e o módulo diminuem proporcionalmente à concentração de borracha^[2].

Alguns dos requisitos para se alcançar a tenacificação é a existência de uma faixa apropriada de tamanho e distribuição das partículas de borracha na matriz de poliamida e um certo nível de adesão interfacial entre as fases.

Blendas de poliamidas com ABS são bastante atrativas, principalmente devido à redução na absorção de umidade, porém blendas binárias necessitam de compatibilização devido às interações da fase SAN do ABS com a poliamida serem insuficientes para se atingir adequada dispersão dos componentes^[3-6].

A inerente funcionalidade química da poliamida (grupos finais reativos ácidos e aminas) a torna forte candidata a modificações reativas *in situ*. Várias tentativas têm sido levadas adiante para minimizar suas limitações reagindo um polímero com uma apropriada funcionalidade química com os grupos finais ácidos ou aminas durante o processamento, um exemplo disto são os elastômeros funcionalizados com anidrido maleico^[4-7], oxazolona^[8], polímeros acrílicos^[4, 5, 9-11], etc.

A maior limitação do uso de elastômeros baseados em butadieno (ABS) como agente tenacificador é a sua propensão a degradação termooxidativa, típica de materiais com alto grau de insaturação. Em especial para materiais que requerem altas temperaturas de processamento. Deste modo, existe uma grande tendência de se utilizar elastômeros saturados, como o disponível comercialmente copolímero de acrilonitrila-EPDM-estireno (AES). Este material é efetivo para tenacificar polímeros tais como SAN, PC, blendas de poliésteres e policarbonatos, PVC^[12].

Guidoni^[13] estudou o sistema nylon-6/AES compatibilizado com o copolímero de poli(estireno-co-anidrido maleico) (SMA), o qual é miscível com a fase SAN do AES e também capaz de reagir com o nylon-6, para formar copolímero graft *in situ*, através dos grupos funcionais anidrido maleico.

Neste trabalho verificamos a eficiência do AES como agente tenacificador para o nylon-6 e também os efeitos da adição do compatibilizante reativo metacrilato de metila-anidrido maleico (MMA-MA). Em princípio o MMA-MA pode ser utilizado com este objetivo devido à reatividade do anidrido maleico com os grupos finais da poliamida e da miscibilidade com a fase SAN do AES.

Experimental

Materiais

Foi utilizado o nylon-6 ULTRAMID B3, na forma de grânulos, fornecido pela BASF.

O elastômero utilizado foi o copolímero de acrilonitrila-EPDM-estireno (AES), contendo 50% de EPDM e 50% de SAN^[12], fornecido pela Uniroyal Chemical Company.

O compatibilizante reativo utilizado foi o copolímero metacrilato de metila - anidrido maleico (MMA-MA) sintetizado em nossos laboratórios. A polimerização foi realizada a temperatura de 70°C; em solução utilizando o DMSO como solvente; o AIBN como iniciador e o metanol como agente de precipitação^[14]. Os teores de anidrido maleico adicionados foram 3, 5, 10 e 20% em peso. A quantidade de anidrido maleico incorporada nos copolímeros foi obtida por meio de titulação condutivimétrica utilizando uma solução de NaOH 1N. O ponto de equivalência ou ponto de inflexão foi determinado graficamente através das curvas de titulação, e a quantidade dos grupos anidrido maleico foi calculada.

Preparação das Blendas

Uma extrusora de rosca dupla co-rotacional interpenetrante (B & P Process Equipment and Systems - modelo MP2019 - L/D=25) foi utilizada para a preparação das blendas.

O conteúdo do copolímero AES foi de 30 e 50 % em peso na blenda nylon-6/AES.

Para os sistemas compatibilizados foi adicionado 5% em peso de copolímero MMA-MA nas blendas, sempre mantendo fixa a proporção nylon-6/AES, variando os teores de anidrido maleico no copolímero (1,3; 2,4; 4,1 e 6,5% em peso de MA).

As condições de processamento foram: perfil de temperatura de (220, 240, 240, 240, 250°C) da zona de alimentação à matriz e rotação da rosca de 170 rpm.

Caracterização Mecânica

Foram moldados corpos de prova por injeção (Arburg Allrounder 270 V) para os ensaios de resistência mecânica ao impacto IZOD e à tração de acordo com as normas ASTM D-256 e D-638, respectivamente. A faixa de temperatura de injeção foi de 220-255°C, temperatura do molde de 60°C e tempo de resfriamento de 30s. Anterior a moldagem por inje-

ção, as misturas foram secas a vácuo a 80°C por um período de 24 horas.

Os ensaios de tração foram realizados a temperatura ambiente em um equipamento de ensaio universal Instron, a uma velocidade de 5 mm/min utilizando um extensômetro com abertura máxima de 25 mm.

Os ensaios de resistência ao impacto IZOD foram realizados em amostras entalhas em um equipamento CEAST modelo resil 25. Para cada composição, foram ensaiados em média dez corpos de prova na faixa de temperatura de -95 a 125°C para a determinação da temperatura de transição dúctil-frágil (TTDF).

Os corpos de prova foram condicionados no mesmo ambiente onde foram realizados os ensaios mecânicos a uma temperatura de 23°C e umidade relativa de 50% por 48 horas.

Caracterização da reatividade dos copolímeros reativos

A fim de verificar a reatividade “*in situ*” do compatibilizante MMA-MA com o nylon-6 e o AES foi feito um estudo em reômetro de torque Haake das misturas nylon-6/MMA-MA e AES/MMA-MA. Foi utilizada a condição de 220°C, 60 rpm e 15 minutos de mistura. O compatibilizante utilizado foi o MMA-MA contendo 1,3% em peso de anidrido maleico incorporado, variando-se a proporção entre o nylon-6 e o compatibilizante.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta os resultados da caracterização dos copolímeros MMA-MA. Observa-se que a quantidade de anidrido maleico incorporada no polímero, determinada por titulação condutivimétrica, foi muito baixa, aproximadamente metade na quantidade carregada inicialmente. Isto se deve a baixa reatividade do anidrido maleico frente à reatividade do metacrilato de metila, para o sistema metacrilato de metila-anidrido maleico, as razões de reatividade são bem diferentes $r_{\text{MMA}}/r_{\text{MA}}$ é igual a 385.

Tabela 1. Resultados obtidos da composição dos copolímeros MMA-MA

MMA-MA	MA adicionado (% peso)	MA incorporado (% peso)	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)
97/3	3	1,3 ± 0,1	40.000	18.800
95/5	5	2,4 ± 0,1	32.000	12.300
90/10	10	4,1 ± 0,2	19.900	9.300
80/20	20	6,5 ± 0,1	12.300	4.700

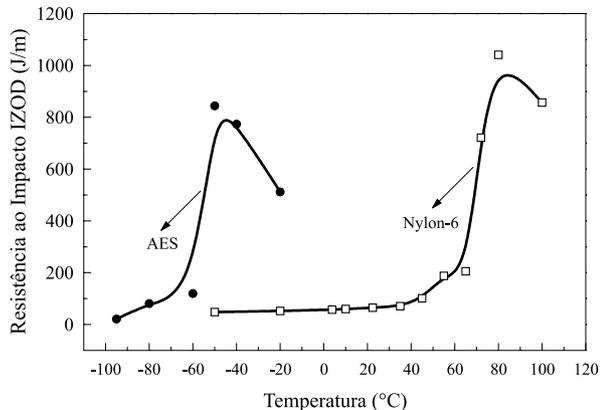


Figura 1. Efeito da temperatura sobre a resistência ao impacto para o AES e nylon-6 puros.

A Figura 1 apresenta as temperaturas para determinação das transições dúctil-frágil (TTDF) para os materiais puros, sendo que o nylon-6 possui uma TTDF de aproximadamente 70°C e o AES de -60°C.

A Tabela 2 apresenta os valores das propriedades mecânicas para as blendas binárias nylon-6/AES (70/30) e (50/50), bem como para as blendas compatibilizadas com 5% em peso de copolímero MMA-MA com diferentes teores de anidrido maleico (MA).

As Figuras 2 e 3 apresentam o comportamento da resistência ao impacto a várias temperaturas, obtidas para as blendas acima citadas.

Embora o AES possua elevada resistência ao impacto, aproximadamente 330 J/m, devido à existência da fase borrachosa em sua estrutura, a incorporação deste ao nylon-6 não resultou em melhoras no comportamento mecânico.

As blendas sem compatibilização não apresentaram melhoras nas propriedades mecânicas, sendo observado que a resistência ao impacto das blendas na temperatura ambiente foram bem próximas à resistência ao impacto do nylon-6 puro e as temperaturas de transição dúctil-frágil (TTDF) apresentaram um certo aumento, sendo este comportamento independente do teor de AES adicionado à blenda (30 e 50% em peso). Isto pode indicar a incompatibilidade do sistema nylon-6/AES.

Para as blendas compatibilizadas as propriedades mecânicas apresentaram excelente comportamento. Observa-se que a adição de somente 5% em peso de copolímero à blenda é suficiente para tenacificá-la, e que, 3% em peso de anidrido maleico adicionado, ou seja, 1,3% em peso de anidrido maleico incorporado já torna a blenda tenaz. Portanto, não é necessário adicionar-se grandes quantidades de anidrido maleico para tornar as blendas nylon-6/AES tenazes.

Tabela 2 – Resultados das propriedades mecânicas para as blendas nylon-6/AES e nylon-6/AES/MMA-MA

Blendas	Resistência ao Impacto IZOD (J/m)	TTDF (°C)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Tensão no Escoamento (MPa)	Deformação na Ruptura (%)
Nylon-6/AES					
70/30	59 ± 5	80,0	1.813 ± 52	38,0 ± 0,1	22 ± 2
50/50	65 ± 5	78,2	1.410 ± 38	28,0 ± 0,2	11 ± 0,5
Nylon-6/AES/MMA-MA3					
66,5/28,5/5	853 ± 40	11,4	1.983 ± 40	46,6 ± 1,0	111 ± 18
47,5/47,5/5	1.042 ± 18	-3,6	1.517 ± 34	33,9 ± 0,6	71 ± 10
Nylon-6/AES/MMA-MA5					
66,5/28,5/5	823 ± 19	22,3	2.026 ± 55	48,9 ± 2,3	152 ± 10
47,5/47,5/5	1.007 ± 21	2,0	1.543 ± 23	34,7 ± 0,6	88 ± 2
Nylon-6/AES/MMA-MA10					
66,5/28,5/5	191 ± 18	37,0	2.070 ± 36	51,4 ± 0,8	144 ± 6
47,5/47,5/5	929 ± 28	16,4	1.452 ± 42	32,8 ± 0,2	46 ± 3
Nylon-6/AES/MMA-MA20					
66,5/28,5/5	130 ± 11	46,4	1.840 ± 36	41,2 ± 0,4	59 ± 8
47,5/47,5/5	162 ± 2	31,8	1.381 ± 42	30,3 ± 0,2	21 ± 3

Pode-se verificar na Figura 2, que o copolímero MMA-MA contendo um teor de 1,3% em pesos de anidrido maleico incorporado, proporcionou uma maior redução na TTDF. A temperatura ambiente a blenda nylon-6/AES/MMA-MA1,3 (66,5/28,5/5) atingiu valores de resistência ao impacto de aproximadamente 850 J/m, ou seja, uma blenda super tenaz, e manteve sua tenacidade a temperaturas próximas a 11°C.

Comportamento semelhante de resistência ao impacto foi apresentado pelas blendas utilizando o copolímero MMA-MA2,5, ou seja, contendo 2,5% em peso de MA incorporado, em relação às blendas com o copolímero MMA-MA1,3; porém com TTDF próximo a temperatura ambiente.

Por outro lado, a adição dos copolímeros com teores de 4,1 e 6,5% em peso de anidrido maleico incorporado levou a baixa tenacidade e a elevadas TTDF. Para teores mais elevados de MA no copolímero a resistência ao impacto foi superior a blenda sem compatibilização, porém em nível muito inferior as blendas com o MMA-MA1,3 e MMA-MA2,5.

A mesma tendência foi observada para as blendas

nylon-6/AES/MMA-MA na proporção de (47,5/47,5/5), como apresentado na Figura 3. Entretanto, para estes sistemas foram observados valores de resistência ao impacto mais elevados e menores TTDF em comparação a proporção de (66,5/28,5/5). A blenda na proporção de (47,5/47,5/5) utilizando o copolímero MMA-MA1,3 (1,3% em peso de MA) apresentou valores de resistência ao impacto superior a 1000 J/m a temperatura ambiente e TTDF de aproximadamente -4°C. A TTDF para esta blenda foi reduzida em 82°C em relação à blenda nylon-6/AES (50/50) sem compatibilização.

As temperaturas de transição dúctil-frágil para as blendas nylon-6/AES/MMA-MA com teores de 66,5/28,5/5 são maiores comparadas às blendas com teores 47,5/47,5/5. Isto provavelmente é devido a maior quantidade de nylon-6 na blenda, o qual é frágil a temperatura ambiente e se torna dúctil em temperatura próxima a 70°C. Por isso, quanto mais elevado for o teor de nylon-6 na blenda, maiores serão os valores das temperaturas de transição dúctil-frágil nas blendas.

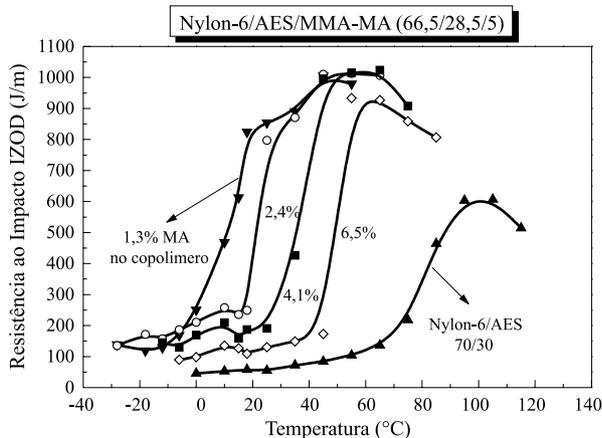


Figura 2 – Efeito da temperatura sobre a resistência ao impacto para a blenda nylon-6/AES (70/30) e blends nylon-6/AES/MMA-MA (66,5/28,5/5) contendo vários teores de MA incorporado no copolímero.

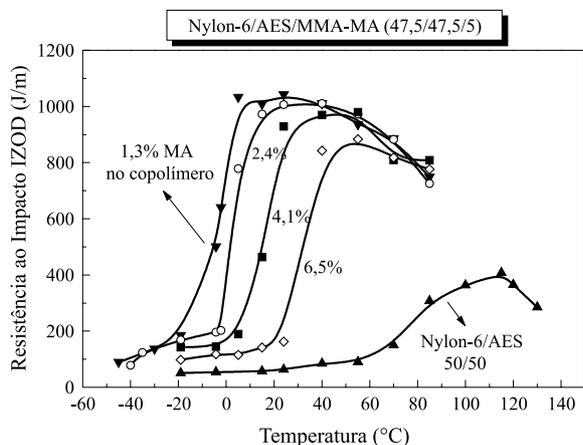


Figura 3 – Efeito da temperatura sobre a resistência ao impacto para a blenda nylon-6/AES (50/50) e blends nylon-6/AES/MMA-MA (47,5/47,5/5) contendo vários teores de MA incorporado no copolímero.

O excelente desempenho mecânico para as blends compatibilizadas com MMA-MA, pode estar relacionado à ocorrência de reações químicas entre os grupos finais de cadeia da poliamida e os grupos anidrido maleico do copolímero. Um método simples e confiável de se avaliar a ocorrência de reações químicas durante o processamento, tais como a formação de copolímeros *in situ* na interface entre os componentes, é a observação dos valores de torque em um misturador interno. O aumento do torque com o tempo de mistura revela a elevação da viscosidade da mistura com a formação de copolímeros *in situ*, devido às reações químicas.

As curvas de torque para as misturas nylon-6/MMA-MA, contendo 1,3% em peso de MA, estão apresentadas na Figura 4. Observa-se que o nylon-6 e o compatibilizante MMA-MA1,3 puros apresen-

tam baixos valores de torque, ou seja, baixa viscosidade após algum tempo de fluxo. A adição de 5 e 20% em peso do compatibilizante ao nylon-6 levou a um aumento crescente nos valores de torque, evidenciando que a viscosidade aumenta devido à incorporação do compatibilizante. Este resultado indica a ocorrência de reações químicas entre o anidrido maleico do copolímero e os grupos finais amina da poliamida durante a mistura. Porém para teor muito elevado de compatibilizante, ou seja, 35% em peso, o valor no torque diminuiu, provavelmente o copolímero não reagido passa a atuar como diluente ao sistema, fazendo com que a viscosidade caia, conseqüentemente diminuindo o valor no torque.

O estudo da reatividade do AES com o copolímero MMA-MA, contendo 1,3% em peso de MA, foi realizado para se certificar de que as reações estão ocorrendo somente com os grupos reativos amina do nylon-6, e o anidrido maleico do copolímero MMA-MA e não com o AES.

Em estudos com o sistema nylon-6/ABS^[15] e PBT/ABS^[16], foram verificados aumentos nos valores de torque quando o ABS foi misturado com o copolímero metacrilato de metila-metacrilato de glicidila (MMA-GMA). Portanto, há indícios de que o ABS é capaz de reagir com este copolímero. Estas reações podem ocorrer devido à existência de resíduos de catalisadores e outros aditivos resultantes da síntese do ABS.

Para os sistemas AES/MMA-MA1,3 o comportamento reológico foi diferente do sistema nylon-6/MMA-MA1,3. As curvas obtidas para estas misturas estão apresentadas na Figura 5. A adição crescente do copolímero MMA-MA1,3 levou a uma diminuição nos valores de torque, devido a menor viscosidade do copolímero em relação ao AES. Portanto, provavelmente não há ocorrência de reações químicas entre o copolímero MMA-MA1,3 e o copolímero AES.

As diferenças nos valores de resistência ao impacto com os teores de anidrido maleico no copolímero, podem estar relacionada a uma certa miscibilidade deste copolímero com a fase SAN do AES, o que está de acordo ao observado por Guidoni^[13], onde o compatibilizante de estireno-anidrido maleico (SMA) mais miscível com o SAN, mesmo não sendo o mais reativo com o nylon-6, é o mais eficiente.

Em um estudo recente^[15] foram observados que

os copolímeros MMA-MA com baixos teores de anidrido maleico apresentam-se miscíveis com o SAN com teor de 25% em peso de acrilonitrila. Para os copolímeros com teores de anidrido maleico incorporado superiores a 4% em peso, as blendas com SAN apresentaram duas transições, confirmando a imiscibilidade destas blendas.

Portanto, o melhor desempenho mecânico apresentado pelas blendas compatibilizadas com MMA-MA1,3 e MMA-MA2,5 em relação às blendas com MMA-MA4,1 e MMA-MA6,5 está relacionado a miscibilidade dos copolímeros com a fase SAN do AES, além da reatividade com os grupos terminais amina do nylon-6.

Já a eficiência do compatibilizante acrílico imidizado (IA) para o sistema nylon-6/AES não foi constatado, sendo isto relacionado à morfologia do

AES, onde o EPDM forma a fase matriz e o SAN a fase dispersa. Portanto, em sistemas compatibilizados, além das reações químicas efetivas entre os componentes, a miscibilidade entre as fases também é de grande importância^[17].

Estudos sobre a morfologia do AES serão apresentados em trabalhos futuros.

As Figuras 6 e 7 apresentam o módulo de elasticidade e a tensão no escoamento, respectivamente, para as blendas estudadas. As blendas nylon-6/AES sem compatibilização têm menor módulo de elasticidade e tensão no escoamento que o nylon-6 puro, devido à presença do componente borrachoso, como pode ser observado nas Figuras 6 e 7. Podemos observar também comportamentos distintos entre as blendas devido aos diferentes teores de AES. Sendo que teores mais elevados de AES, ou seja, blendas na proporção (47,5/47,5/5) proporcionam menores valores tanto em módulo como em tensão no escoamento. Um aumento na massa molar, devido às reações químicas entre os componentes da blenda, pode proporcionar aumentos em ambas as propriedades, porém a adição dos compatibilizantes MMA-MA não levou a variações significativas nestes valores, como pode ser observado nas Figuras 6 e 7.

A Figura 8 apresenta a deformação na ruptura para as blendas estudadas. A deformação na ruptura da blenda sem compatibilizante é menor que do nylon-6 puro, sugerindo pobre compatibilização da fase dispersa com a matriz. Adicionando-se os compatibilizantes MMA-MA, houve um aumento significativo na deformação na ruptura, chegando a atingir uma deformação de aproximadamente 150% para a blenda com o copolímero MMA-MA contendo 2,5% em peso de MA incorporado. Os valores da deformação na ruptura para estas blendas estão apresentados na Tabela 2.

Pode-se dizer, portanto através das propriedades mecânicas que os copolímeros MMA-MA são compatibilizantes efetivos para o sistema nylon-6/AES. Espera-se com isso, que a dispersão dos domínios de AES seja otimizada através das reações químicas e conseqüentemente formação de copolímeros na interface. As blendas sem compatibilizante, independente do teor de AES (30 ou 50% em peso), não são tenazes, isto provavelmente devido a pobre dispersão do AES na matriz de nylon-6. Estudos, sobre a morfologia do sistema binário nylon-6/AES e dos sistemas compatibilizados, estão em andamento.

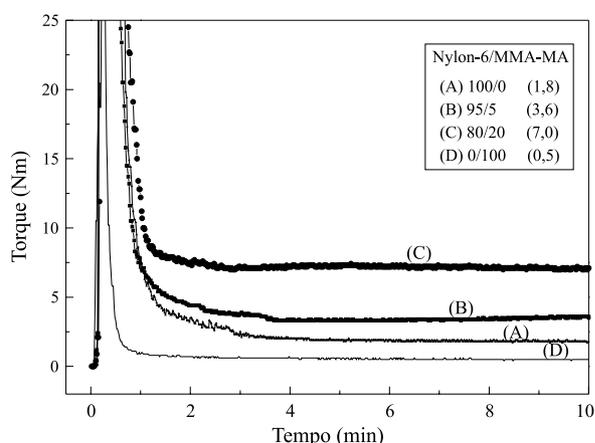


Figura 4. Curvas de torques obtidos (220°C e 60 rpm) para misturas de nylon-6/MMA-MA com 1,3% peso de MA. Valores de torque para 10 minutos de mistura apresentados entre parênteses

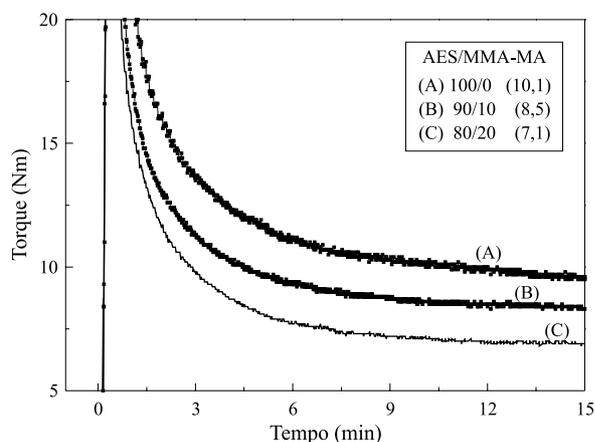


Figura 5. Curvas de torques obtidos (220°C e 60 rpm) para misturas de AES/MMA-MA com 1,3% peso de MA. Valores de torque para 15 minutos de mistura apresentados entre parênteses.

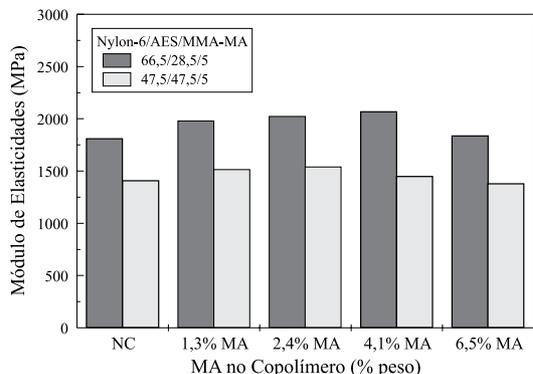


Figura 6. Módulo de elasticidade para as blendas nylon-6/AES não compatibilizadas (NC) e blendas compatibilizadas (nylon-6/AES/MMA-MA) com vários teores de MA incorporado no copolímero (% em peso).

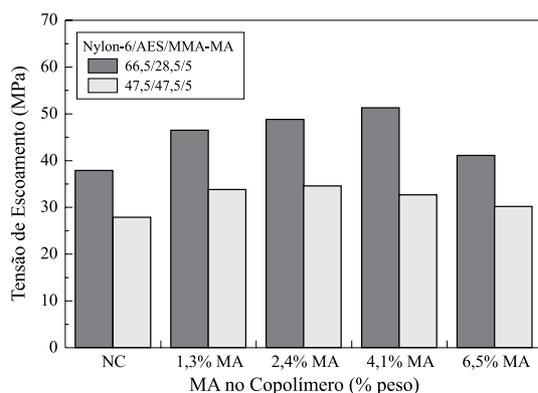


Figura 7. Tensão no escoamento para as blendas nylon-6/AES não compatibilizadas (NC) e blendas compatibilizadas (nylon-6/AES/MMA-MA) com vários teores de MA incorporado no copolímero (% em peso).

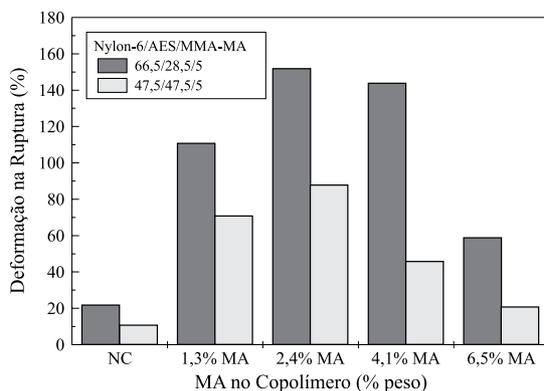


Figura 8. Deformação na ruptura para as blendas nylon-6/AES não compatibilizadas (NC) e blendas compatibilizadas (nylon-6/AES/MMA-MA) com vários teores de MA incorporado no copolímero (% em peso).

Conclusões

A compatibilização do sistema nylon-6/AES pode ser efetiva utilizando o copolímero reativo MMA-MA. A melhor propriedade mecânica foi atingida utilizando um copolímero com 1,3% em peso de MA incorporado. Excelente valor de resistência ao impacto Izod de

1042 J/m foi obtido para a blenda nylon-6/AES/MMA-MA1,3 (47,5/47,5/5), bem como baixa temperatura de transição dúctil-frágil aproximadamente -4°C .

Agradecimentos

Agradecimentos a BASF, e a Uniroyal Chemical pelo fornecimento de matéria-prima e a FAPESP e FINEP/PRONEX pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- Kohan, M. I. - *Nylon Plastics*. John Wiley & Sons, New York, 1973.
- Gaymans, R. J. - in *Rubber Toughened Engineering Plastics*, A. A. Collyer, Ed.; Chapman & Hall, London, Vol. 7, 211-242 (1994).
- Kudva, R. A.; Keskkula, H.; Paul, D. R. - *Polymer*, 39, 2447 (1998).
- Majundar, B.; Keskkula, H.; Paul, D. R. - *Polymer*, 35, 5453 (1994).
- Majundar, B.; Keskkula, H.; Paul, D. R. - *Polymer*, 35, 5468 (1994).
- Kudva, R. A.; Keskkula, H.; Paul, D. R. - *Polymer*, 41, 225 (2000).
- Oshinski, A. J.; Keskkula, H.; Paul, D. R. - *Polymer*, 33, 268 (1992).
- Triacca, V. J.; Ziaee, S.; Barlow, J. W.; Keskkula, H.; Paul, D. R. - *Polymer*, 32, 1401 (1991).
- Kudva, R. A.; Keskkula, H.; Paul, D. R. - *Polymer*, 39, 2447 (1998).
- Kudva, R. A.; Keskkula, H.; Paul, D. R. - *Polymer*, 41, 239 (2000).
- Kudva, R. A.; Keskkula, H.; Paul, D. R. - *Polymer*, 41, 335 (2000).
- Royaltuf modified EPDM for tougher engineering thermoplastics and other rubber and plastics application, Uniroyal Chemical, (1992).
- Guidoni, D.; Fasulo, C.; Cecchele, D.; Merlotti, M.; Sterzi, G.; Nocchi, R. - *J. Mat. Sci.* 28, 4119 (1993).
- Spridon, D.; Panaitescu, L.; Ursu, D.; Uglea, C. V.; Popa, I.; Ottenbrite, R. M. - *Polymer international*, 43, 175 (1997).
- Araújo, E. M. - *Tese de doutoramento*. UFSCar, (2001).
- Mantovani, G.; Canto, L. B.; Hage E.; Pessan L. A. *Macromol. Symp.*, 176, 167-180 (2001).
- Lu, M.; Keskkula, H.; Paul, D. R. - *J. Appl. Pol. Sci.*, 58, 1175 (1995).

Recebido: 15/08/01
Aprovado: 06/04/02