

I

**INTERAÇÃO ENTRE PROCESSOS  
DEGRADATIVOS NA BLENDAS DE  
POLIPROPILENO E POLIESTIRENO  
COMPATIBILIZADA COM SBS**

Aluno: Walter Ruggeri Waldman

Orientador: Marco-Aurelio De Paoli

Instituto de Química

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Campinas – 2006

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE  
QUÍMICA DA UNICAMP

W146i Waldman, Walter Ruggeri.  
Interação entre processos degradativos na blenda de polipropileno e poliestireno compatibilizada com SBS / Walter Ruggeri Waldman. -- Campinas, SP: [s.n] , 2006.

Orientador: Marco-Aurelio De Paoli.

Tese - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Degradação. 2. Polipropileno. 3. Poliestireno. 4. Blenda. I. De Paoli, Marco-Aurelio. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

**Título em inglês:** Interaction between degradative processes in the polypropylene and polystyrene blend compatibilized with SBS

**Palavras-chaves em inglês:** Degradation, Polypropylene, Polystyrene, Blend

**Área de concentração:** Química Inorgânica

**Titulação:** Doutor em Ciências

**Banca examinadora:** Marco-Aurelio De Paoli (orientador), Sonia Maria Malmonge, Sebastião Canevarolo, Edvaldo Sabadini, Maria Isabel Felisberti

**Data de defesa:** 09/08/2006

**DEDICATÓRIA / CITAÇÃO**

---

**Dedico esta tese, e tudo o que dela vier, à minha mãe. Por ser mãe, por mostrar a importância do carinho e pelas lasanhas...**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, Marco-Aurelio De Paoli, pela paciência, dedicação e apoio incondicional às minhas idas e vindas nas minhas tentativas profissionais que tanto tempo me tomaram do doutorado. Agradeço também por ele ser, involuntariamente, norte e estímulo para os desafios que virão.

Agradeço aos inúmeros amigos do laboratório pela ajuda no desenvolvimento da tese e pela lembrança dos bons momentos.

Agradeço à Cássia e à Renatinha pela ajuda nas análises térmicas, à Priscyla pela ajuda no MEV, à Márcia pelo apoio e idéias e à Sandra pela ajuda nas discussões teóricas.

Agradeço à minha namorada Cláudia que me apóia desde o início do meu retorno ao doutorado. Agradeço a ela também pela caricatura que ilustra esta página.

Agradeço à minha família pela companhia na longa caminhada.

Agradeço aos meus amigos que me acompanham desde o início da minha jornada, a Rita, a Raquel, o Sílvio, a Rosana, o Massami, a Ludmila, o Leo, o Gentil, a Carlinha, a Fabi e todo o resto da turma!!!

Agradeço aos amigos do AESC e da Cooperativa do DCE/Saber pela ajuda na minha formação e na percepção de mundo, de ciência e de ensino.

Agradeço à psicóloga Karol pelos questionamentos e ajuda no esclarecimento de muitas dúvidas.



## CURRÍCULUM VITAE

### **Walter Ruggeri Waldman**

Brasileiro naturalizado, nascido em 31/08/1969.

Filho de Irma Ruggeri e Hélio Waldman.

### **Formação acadêmica**

- Mestrado em química

Conclusão em agosto de 1997

- Graduação em química

Conclusão em novembro de 1994

### **Artigos publicados em periódicos**

1. Gazotti, W.A.; Freitas, P.S.; Waldman, W.R.; De Paoli, M.-A.; Using poly(o-methoxyaniline) as thermal stabilizer for polymers; *Synthetic Metals*, **102**, 1207-1208, 1999.
2. Waldman, W.R.; De Paoli, M.-A.; Thermo-mechanical degradation of polypropylene, low-density polyethylene and their 1:1 blend; *Polymer Degradation and Stability*, **60**, 301-308, 1998.

### **Trabalhos em eventos**

1. Waldman, W.R.; De Paoli, M.-A.; Influência do compatibilizante SBS na degradação termo-oxidativa da blenda PP/PS (85:15). In: VII Simposio Latino-Americano de Polímeros, 2000, Havana, Cuba. *Anales*, 2000.
2. Waldman, W.R.; De Paoli, M.-A.; Degradation and Stabilization of Blends: The interactive approach. In: I Polymer Modification Degradation and Stabilization, 2000, Palermo. *Annals*, 2000.

3. Waldman, W.R.; De Paoli, M.-A.; Degradação de polipropileno, poliestireno e suas blendas: efeitos de interação. In: V Congresso Brasileiro de Polímeros, 1999, Águas de Lindóia. Anais, 1999.
4. Gazotti, W.A.; Freitas, P.S.; Waldman, W.R.; De Paoli, M.-A.; Estabilização térmica de polímeros pela adição de poli(o-metoxianilina). In: XXI Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 1998, Poços de Caldas. Anais, 1998.
5. Waldman, W.R.; Spinace, M.A.S.; De Paoli, M.-A.; Determinação da estabilidade de poliestireno (PS) reprocessado. Parte II. In: XXI Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 1998, Poços de Caldas. Anais, 1998.
6. Waldman, W.R.; De Paoli, M.-A.; Degradação termo-oxidativa da blenda PPI/PSa. 1: interação entre seus componentes. In: VI Simposio Latino-Americano de Polímeros, 1998, Viña de Mar. Anais, 1998.
7. Faez, R.; Waldman, W.R.; De Paoli, M.-A.; Reciclagem secundária: extrusão de blenda heterogênea de plásticos pós-consumo. In: VI Simposio Latino-Americano de Polímeros, 1998, Viña Del Mar. Anais, 1998.
8. Waldman, W.R.; Spinace, M.A.S.; De Paoli, M.-A.; Determinação da estabilidade de poliestireno (PS) reprocessado. In: IV Congresso Brasileiro de Polímeros, 1997, Salvador. Anais, 1997.
9. Waldman, W.R.; De Paoli, M.-A.; Estudo da degradação térmica de polietileno de baixa densidade e polipropileno isotático. In: XIX Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 1996, Poços de Caldas. Resumos, 1996.
10. Rodrigues, F.A.; Waldman, W.R.; Joekes, I.; Propriedades físico-químicas de concreto - III: modificações causadas por sonificação. In: XXXV Congresso brasileiro de cerâmica, 1991, Belo Horizonte. Resumos, 1991. p. 117.

**Textos em jornais de notícias/revistas**

1. WALDMAN, W. R. Mistérios do dia-a-dia: o barulho do trem e o crescimento do bolo. Jornal da cidade, Jundiaí, p. 2, 28 jul. 2002.

**Atuação profissional****1. UNIVERSIDADE METODISTA DE PIRACICABA**

2002 (agosto-janeiro): professor de “Processos de transformação em polímeros”

2003 (agosto-janeiro): professor de “Processos de transformação em polímeros”

2004 (agosto-janeiro): professor de “Processos de transformação em polímeros”, “Química orgânica” e “Físico-química”

2005 (agosto-janeiro): professor de “Processos de transformação em polímeros”

**2. STARPLAST**

2005 (março-outubro): Supervisor de engenharia e desenvolvimento de produtos

**3. UNIVERSIDADE SÃO FRANCISCO**

2006 (fevereiro-junho): professor de “Química geral”

## RESUMO

A mistura de dois ou mais materiais poliméricos gera um produto, chamado blenda, com a possibilidade de uma ampla faixa de propriedades físicas, intermediárias à de seus componentes. Esta mistura pode ser otimizada com a adição de compatibilizantes que aumentam a interação entre dois componentes com baixa interação entre si. Neste trabalho estudou-se a degradação de uma blenda composta de polímeros com mecanismos distintos de degradação, o polipropileno e o poliestireno, compatibilizados pelo copolímero estireno-butadieno-estireno. A degradação apresentada pela blenda variou em função da proporção dos componentes da blenda, da quantidade de compatibilizante usada e do meio degradativo. Na degradação fotoquímica por exposição à radiação UV, com acompanhamento da evolução das carbonilas formadas, a blenda apresentou degradação mais acentuada que seus componentes (interação antagônica) e um efeito de transferência de energia de um domínio para outro, potencializando a formação de carbonilas. Este efeito apresentou forte dependência da morfologia das blendas. Na degradação termooxidativa a blenda apresentou degradação mais acentuada que seus componentes (interação antagônica), porém com menor cinética de evolução de voláteis. As blendas tiveram menor temperatura de início das reações exotérmicas de oxidação do que seus componentes isolados. Na degradação termomecânica a blenda processada na presença do compatibilizante apresentou degradação menos acentuada que seus componentes (interação sinérgica) enquanto que a blenda processada na ausência de compatibilizante apresentou comportamento semelhante ao de seus componentes quando processados em separado. Os processos degradativos de cada um dos componentes de uma blenda dificilmente ocorrem sem a participação dos



demais componentes e como resultado esta interação pode ser sinérgica, com degradação menos acentuada que nos componentes em separado, ou antagônica, com degradação mais acentuada que nos componentes em separado.

## ABSTRACTS

The mixture of two or more polymeric materials generates a product, called blend, with the possibility of a large range of physical properties, intermediate with respect to their components. This mixture can be optimized with the addition of compatibilizers, which increase the interaction among the components with low interaction between themselves. In this work the degradation of a polymer blend was studied with two components with distinct mechanisms of degradation, polypropylene and polystyrene, compatibilized by the styrene-butadiene-styrene copolymer. The degradation presented by the blend varied as a function of the blend components ratio, the amount of compatibilizer used and the degrading environment. In the photochemical degradation, with concurrent evolution of carboniles formed after exposition to the UV radiation, the blend presented higher degradation than its components (antagonistic interaction) and an effect of energy transfer from a domain to another one, favoring the formation of carbonyl groups. This effect presented strong dependence on the morphology of the blends. In thermooxidative degradation the blend presented larger degradation than its components (antagonistic interaction), however, with weaker kinetics of volatiles evolution. The blends had lower onset temperature for the exothermic oxidation reactions. In thermomechanical degradation the blend processed with the compatibilizer presented less degradation than its isolated components (sinergistic interaction) while the blend processed without compatibilizer presented behavior similar to its components. The degradative processes of each of the components of a blend hardly occur without the participation of the other components and, as a result, this interaction may be

sinergistic, with less degradation than its components separately, or antagonistic, with larger degradation than its components separately.

## ÍNDICE

LISTA DE ABREVIACÕES .....	XIX
LISTA DE TABELAS.....	XXI
LISTA DE FIGURAS.....	XXII
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1 Blendas.....	1
1.1.1 Definições.....	6
1.1.2 Classificações.....	7
Quanto à miscibilidade	7
Quanto à compatibilidade	9
1.2 Degradação .....	10
1.2.1 Tipos de degradação.....	11
Degradação termooxidativa	11
Degradação termomecânica	15
Degradação fotoquímica	19
1.2.2 Acompanhamento da degradação.....	23
Microscopia eletrônico de varredura (MEV)	23
Termogravimetria (TGA)	23
Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	24
Cromatografia de permeação em gel (GPC)	24
Tempo de indução oxidativa (OIT)	25
FTIR	26
1.3 Poliestireno.....	26
1.3.1 Degradação do poliestireno.....	27
1.4 Polipropileno.....	32
1.4.1 Degradação do polipropileno.....	33
1.5 Degradação de blendas .....	35
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>40</b>
<b>3 PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>40</b>
3.1 Materiais .....	40
3.2 Preparação das blendas.....	41
3.3 Caracterização .....	42
3.3.1 Espectroscopia no infra-vermelho .....	42
3.3.2 Termogravimetria .....	42
3.3.3 Calorimetria diferencial de varredura.....	43
3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura.....	44
3.4 Degradação .....	44
3.4.1 Degradação termomecânica .....	44
3.4.2 Degradação fotoquímica .....	46

3.4.3	Degradação termooxidativa.....	47
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>48</b>
4.1	Degradação fotoquímica .....	49
4.1.1	Caracterização morfológica dos filmes.....	49
4.1.2	Resultados da fotodegradação.....	57
4.1.3	Interação entre componentes da blenda .....	65
4.2	Degradação termo-oxidativa.....	69
4.2.1	Parâmetros .....	69
4.2.2	Limitações da termogravimetria.....	81
4.2.3	Parâmetro de estabilidade por OIT.....	88
4.3	Degradação termomecânica .....	91
4.3.1	Influência da concentração de SBS.....	99
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>103</b>
5.1.1	Conclusão geral.....	105
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA CONTINUAÇÃO DOS ESTUDOS .....</b>	<b>105</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>105</b>

## LISTA DE ABREVIACÕES

Em ordem alfabética de abreviações

Abreviação	Significado
$\Delta T$	Diferença entre $T_i$ e $T_{max}$
ABS	Poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno)
AP	Poliéster aromático
DMA	Análise dinâmico-mecânica ( <i>dynamic mechanical analysis</i> )
DSC	Calorimetria diferencial de varredura ( <i>differential scanning calorimetry</i> )
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier ( <i>Fourier transform infrared</i> )
LDPE	Poliétileno de baixa densidade ( <i>low density polyethylene</i> )
LLDPE	Poliétileno linear de baixa densidade ( <i>linear low density polyethylene</i> )
MEV	Microscopia eletrônico de varredura
MFI	Índice de fluidez do fundido ( <i>melt flow index</i> )
OIT	Tempo de indução ao oxigênio ( <i>oxygen induction time</i> )
PAR	Poliarilatos
PBT	Poli(tereftalato de butileno)
PC	Policarbonato
PET	Poli(tereftalato de etileno)
phr	Partes por cem de resina ( <i>parts of hundred of resin</i> )
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
PP	Polipropileno
PPO	Poli(2,6-dimetil-1,4-óxido de fenileno)
PS	Poliestireno
PSF	Polisulfona
PVAc	Poli(acetato de vinila)
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
rpm	Rotações por minuto
SBS	Poli(estireno-co-butadieno-co-estireno)
SIS	Poli(estireno-co-isopreno-co-estireno)

$T_g$	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica ( <i>thermogravimetric analysis</i> )
$T_i$	Temperatura de início de perda de massa
$T_m$	Temperatura de fusão
$T_{max}$	Temperatura de velocidade máxima de perda de massa
wt%	Porcentagem em massa

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Energia de fótons na faixa do ultravioleta e visível calculadas de acordo com a equação de Planck $E = \frac{hc}{\lambda}$ sendo h a constante de Planck ( $6,626 \cdot 10^{-34} \text{J.s}$ ), c a velocidade da luz ( $2,998 \cdot 10^8 \text{m.s}^{-1}$ ) e $\lambda$ o comprimento de onda em metros .....	21
Tabela 2: Energias de ligação para algumas moléculas poliatômicas .....	22
Tabela 3: Valores de $T_i$ (temperatura de início de perda de massa, com 2% de perda) e $T_{\text{max}}$ (temperatura de máxima velocidade de perda de massa). Todos os valores são médias de triplicatas. $\Delta T$ é a diferença entre os valores de $T_i$ e o primeiro processo de $T_{\text{max}}$ .....	73
Tabela 4: Valores de torque durante o início e fim do processamento em reômetro de torque e sua variação.....	95



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Frasco de polietileno de alta densidade (HDPE) com a propriedade de esguicho (1945) , à esquerda, triturador de carne de HDPE (1950) , ao centro, e mulher vestindo meia de nylon imediatamente após a compra (1945) , à direita.....	1
Figura 2: (a) Parachoque automobilístico feito de polipropileno (1978 ); (b) farol de carro feito em policarbonato ; (c) viseiras de capacete feitas em policarbonato .....	2
Figura 3: Evolução do total de artigos publicados com a palavra polymer* no item abstracts no período de 1980 a 2005 <sup>9</sup> .....	2
Figura 4: Evolução percentual de artigos com a palavra blend* nas revista “Polymer” e “Macromolecules” .....	3
Figura 5: Evolução percentual dos artigos com a palavra blend* no item abstracts com relação ao total de artigos da revista e evolução percentual dos artigos com a expressão “blend* and degrad*” no item abstracts com relação ao total de artigos da revista <sup>9</sup> .....	5
Figura 6: Evolução percentual de artigos com a palavra blend* no abstracts, na revista Polymer Degradation and Stability <sup>9</sup> .....	6
Figura 7: Componentes da blenda miscível PS/PPO.....	8
Figura 8: Representação da atuação de um compatibilizante interagindo com os componentes de uma blenda. ....	10
Figura 9: Esquema geral de degradação de poliolefinas, onde PH representa uma macromolécula. ....	12
Figura 10: Energias de ligação da ligação H-C em função do tipo de carbono . ....	13
Figura 11: Variação de energia da ligação H-C em função da proximidade com carbonilas . ....	13
Figura 12: Cisão homolítica de ligação C-C e C-N formando espécies radicalares. ....	14
Figura 13: Representação da reação do gás O <sub>2</sub> com radicais de carbono para formar radicais peroxila. ....	14
Figura 14: Representação da extração de hidrogênio pelo radical hidroperoxila com formação de outro radical e de um grupo hidroperóxido.....	15

Figura 15: Representação da cisão da ligação O-O de hidroperóxido por absorção de radiação. ....	15
Figura 16: Representação de quebra de ligações C-C com cisalhamento e energia. Exemplo do PP. ....	16
Figura 17: Representação de reações de desproporcionamento a partir de radicais alquila. Exemplo do PP. ....	16
Figura 18: Representação de reações de reticulação a partir de radicais alquila. Exemplo do PP. ....	17
Figura 19: Representação da degradação termooxidativa de radicais formados na degradação termomecânica. ....	17
Figura 20: Efeito do processamento de poliolefinas em misturador: (a) polipropileno a 180°C, misturador travado; (b) polietileno de baixa densidade a 150°C, misturador travado; (c) polipropileno (▲) e polietileno de baixa densidade (▼) em misturador travado e purgado com argônio .....	18
Figura 21: Espectro de radiação solar sobreposto ao espectro de absorção de alguns polímeros . ....	20
Figura 22: Estrutura 3D e 2D do poliestireno atático .....	26
Figura 23: Representação da fotodegradação de um grupo peróxido na estrutura do PS formando uma acetofenona. ....	28
Figura 24: Esquema de despolimerização do PS a partir de radicais terciários. ....	29
Figura 25: Esquema dos dois processos possíveis em competição na degradação do PS. ....	30
Figura 26: Representação da transferência radicalar 1,3 e 1,5 seguidas de despolimerização para formação de dímeros e trímeros. ....	30
Figura 27: Produtos da degradação termooxidativa a 255°C do PS em função da quantidade de ar .....	32
Figura 28: Estrutura 3D e 2D do polipropileno isotático. ....	33
Figura 29: Anotação no diário de laboratório de Giulio Natta no dia da primeira síntese bem-sucedida do polipropileno .....	33
Figura 30: Reação radicalar unimolecular. ....	35
Figura 31: Decomposição de hidroperóxidos adjacentes. ....	35

Figura 32: Esquema de degradação de blendas que degradam com interação entre os domínios (A) e com os dois domínios degradando independentemente (B). .....	36
Figura 33: Reprodução da mono-rosca, mono filete tipo Maddock Mixing Screw .....	42
Figura 34: Representação do formato dos pellets usados nas análises calorimétricas. ....	43
Figura 35: Fotografia da câmara de processamento aberta do reômetro de torque da HAAKE. ....	45
Figura 36: Estrutura química do estabilizante Irganox 1076, da Ciba-Geigy. ....	45
Figura 37: Representação esquemática do equipamento de degradação fotoquímica. ....	46
Figura 38: Fotografia do equipamento em funcionamento (esquerda) e do porta amostra sendo irradiado (direita). ....	47
Figura 39: Curvas de DSC do PP e PS e das blendas compatibilizadas com 3 phr de SBS. ....	49
Figura 40: Micrografias MEV de blendas PP/PS 85:15 (a), 70:30 (b) e 55:45 (c) sem SBS como compatibilizante. ....	50
Figura 41: Micrografias MEV de blendas PP/PS 85:15 com 0 (a), 1 (b) e 3 (c) phr de SBS como compatibilizante. ....	52
Figura 42: Micrografias MEV de blendas PP/PS 55:45 com 0 (a), 1 (b) e 3 (c) phr de SBS como compatibilizante. ....	54
Figura 43: Micrografias MEV de blendas PP/PS 55:45 com 1 phr de SBS como compatibilizante. ....	56
Figura 44: Micrografias MEV de blendas PP/PS 55:45 (a) e PP/PS 70:30 (b) e 3 phr de SBS como compatibilizante. ....	57
Figura 45: Espectros no modo transmissão de filmes na região do infravermelho para os homopolímeros PP e PS. ....	58
Figura 46: Espectros no modo transmissão de filmes na região do infravermelho das blendas com 15, 30 e 45 wt% de PS em PP e 3 phr de SBS. ....	59
Figura 47: Espectros das blendas na região onde se situam as bandas de referência. ....	60

Figura 48: Espectros de absorção dos homopolímeros PP (à esquerda) e PS (à direita), virgens e fotodegradados, evidenciando o máximo de absorção na região de $\nu_{C=O}$ .....	61
Figura 49: Variação dos espectros de FTIR, na região de 1500 a 1900 $\text{cm}^{-1}$ dos filmes dos homopolímeros e das blendas fotodegradados em função do tempo de irradiação à luz UV.....	62
Figura 50: Variação média de absorbância da banda $\nu_{C=O}$ em função do tempo de irradiação UV, nos estágios iniciais, para as blendas. Experimentos realizados em triplicata.....	63
Figura 51: Variação média da absorbância da banda a 1718 $\text{cm}^{-1}$ em função do tempo de irradiação UV para as blendas e homopolímeros. Experimentos realizados em triplicata.....	64
Figura 52: Espectro de absorção UV do polipropileno e do poliestireno. ....	66
Figura 53: Esquema da transferência de energia na degradação fotoquímica da blenda PP/PS. ....	67
Figura 54: Variação média (3 replicatas) de absorbância da banda $\nu_{C=O}$ durante a degradação fotoquímica da blenda PP/PS (85:15) sem SBS, com 1 phr de SBS e 3 phr de SBS.....	69
Figura 55: Exemplo dos valores de $T_i$ , $T_{\text{max}}$ e $\Delta T$ numa curva termogravimétrica de PS. ....	70
Figura 56: Fórmula usada para o cálculo da média ponderada usada para compor a curva calculada, onde $W_T$ é a perda de massa da curva calculada em uma dada temperatura, $W_{PP}$ é a perda de massa da curva experimental para o PP em uma dada temperatura, $W_{PS}$ é a perda de massa da curva experimental para o PS em uma dada temperatura e $X_{PP}$ e $X_{PS}$ são as frações em massa do PP e do PS, respectivamente. ....	71
Figura 57: Curvas termogravimétricas dos homopolímeros PP e PS e as curvas calculadas para blendas PP/PS com 15, 30 e 45 wt% de PS.....	71
Figura 58: Curvas de derivada primeira da porcentagem de perda de massa em função da temperatura para os homopolímeros PP e PS e as curvas calculadas para blendas PP/PS 85:15, 70:30 e 55:45.....	72
Figura 59: Comparação entre curva calculada para a blenda PP/PS (85:15) e as curvas experimentais para as blendas PP/PS com 3 phr, 1 phr e 0 phr de SBS. ....	74

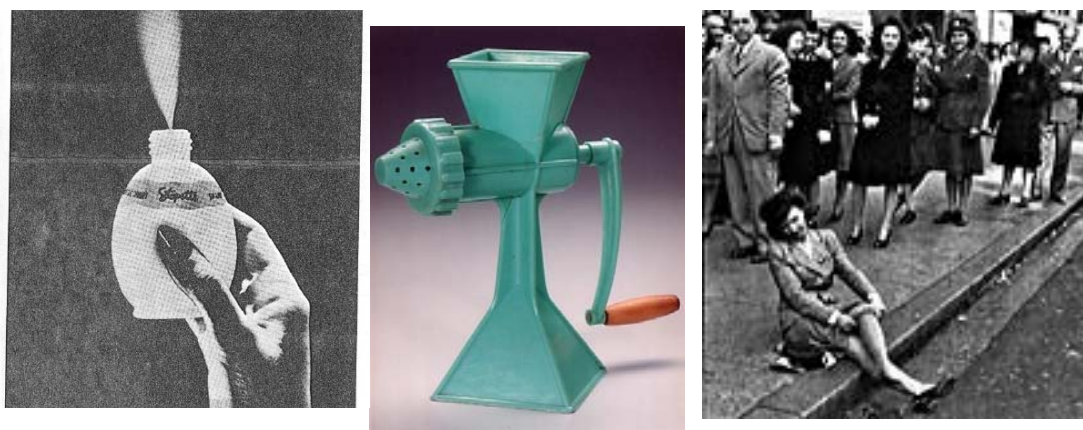
Figura 60: Comparação entre curva calculada para a blenda PP/PS (70:30) e as curvas experimentais para as blendas PP/PS (70:30) com 3 phr, 1 phr e 0 phr de SBS.....	75
Figura 61: Comparação entre curva calculada para a blenda PP/PS (55:45) e as curvas experimentais para as blendas PP/PS (55:45) com 3 phr, 1 phr e 0 phr de SBS.....	75
Figura 62: Comparação entre as derivadas da curva calculada para a blenda PP/PS (85:15) e as curvas experimentais para as blendas PP/PS (85:15) com 3 phr, 1 phr e 0 phr de SBS. ....	76
Figura 63: Comparação entre as derivadas da curva calculada para a blenda PP/PS (70:30) e as blendas PP/PS (70:30) com 3 phr, 1 phr e 0 phr de SBS. ....	77
Figura 64: Comparação entre as derivadas da curva calculada para a blenda PP/PS (55:45) e as curvas experimentais para as blendas PP/PS (55:45) com 3 phr, 1 phr e 0 phr de SBS. ....	78
Figura 65: Comparação entre as curvas de derivada primeira para a blenda PP/PS 85:15, 70:30 e 55:45 preparadas na ausência de compatibilizante. ....	79
Figura 66: Migração e interação entre espécies radicalares na interface dos domínios de PP e PS.....	80
Figura 67: Curvas de DSC em rampa de aquecimento para as blendas com 45, 30 e 15 wt% de PS e os homopolímeros PP e PS.....	82
Figura 68: Curvas de DSC em rampa de aquecimento para as blendas com 15 wt% de PS com SBS em massa de 3 phr, 1 phr e 0 phr e os homopolímeros PP e PS. Medidas feitas em triplicata. ....	84
Figura 69: Comparação entre curva termogravimétrica e DSC em condições semelhantes ao TGA para os homopolímeros PP e PS.....	86
Figura 70: Comparação entre curva termogravimétrica e DSC em condições semelhantes ao TGA para as blendas com 15, 30 e 45 wt% em PS com 3 phr do compatibilizante SBS. ....	87
Figura 71: Medidas de OIT em diferentes isotermas para o PP (A) e blenda com 15 wt% de PS (B). ....	88
Figura 72: Medidas de OIT em diferentes isotermas para o PP e blenda a 15 % de PS. Comparação entre diferentes temperaturas.....	90
Figura 73: Variação de torque em função do tempo de processamento em misturador interno acoplado a reômetro de torque para os homopolímeros e as blendas sem compatibilizante.....	93

Figura 74: Variação de torque em função do tempo de processamento em misturador interno acoplado a reômetro de torque dos homopolímeros e das blendas com 3 phr em massa de compatibilizante SBS.....	93
Figura 75: Variação de torque em função do tempo de processamento em misturador interno acoplado a reômetro de torque do homopolímero PS com e sem 3 phr de SBS. ....	95
Figura 76: Curvas de variação de torque em função do tempo para as blendas com e sem compatibilizante. ....	97
Figura 77: Curvas de variação de torque em função do tempo para os homopolímeros com e sem SBS.....	97
Figura 78: Variação do torque em função do tempo para blenda a 15 wt% de PS com SBS purificado e sem purificação. ....	98
Figura 79: Curvas de variação de torque em função do tempo para as blendas a 15, 30 e 45% de PS em PP com variação de concentração de SBS.....	100
Figura 80: Curvas de torque em função do tempo da blenda PP/PS 70:30 com SBS ou com estabilizantes (Irganox 1076 <sup>®</sup> ).....	101
Figura 81: Fotografia das amostras da blenda PP/PS (85:15) sem compatibilizante, à direita, e com 0,03 phr de compatibilizante, à esquerda. (Foto por Marco-Aurelio De Paoli, Camera Digital EPSON PC 750Z, resolução 1280x960 pixels).....	102

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 BLENIDAS

Os polímeros sintéticos começaram a fazer parte significativa nas atividades da sociedade um pouco depois da segunda guerra mundial quando começaram a se popularizar materiais como o nylon e os polietilenos de alta e de baixa densidade (Figura 1).

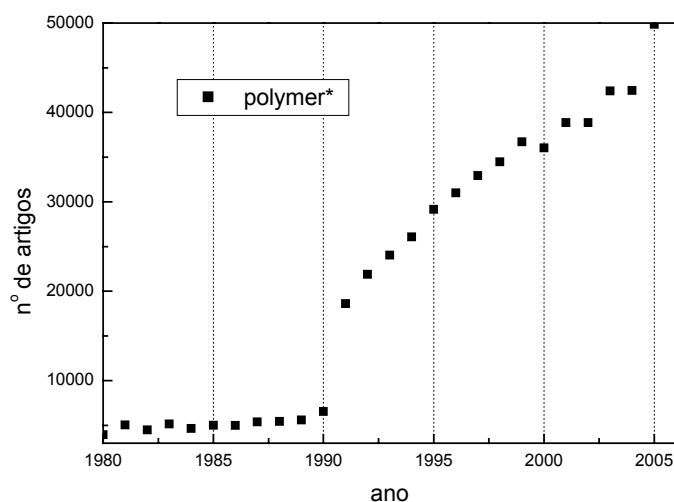


*Figura 1: Frasco de polietileno de alta densidade (HDPE) com a propriedade de esguicho (1945) <sup>1</sup>, à esquerda, triturador de carne de HDPE (1950) <sup>2</sup>, ao centro, e mulher vestindo meia de nylon imediatamente após a compra (1945) <sup>3</sup>, à direita.*

Com o passar do tempo, vários outros polímeros foram tomando lugar em aplicações antes destinadas a metais ou vidro. Como exemplo citamos o polipropileno em pára-choques e o policarbonato em faróis ou viseiras (Figura 2). Este fato pode ser comprovado pelo aumento no interesse por materiais poliméricos e seu reflexo no número de publicações a partir da década de 90, como se pode observar na Figura 3.



**Figura 2:** (a) Parachoque automobilístico feito de polipropileno (1978<sup>4</sup>); (b) farol de carro feito em policarbonato<sup>5</sup>; (c) viseiras de capacete feitas em policarbonato<sup>6</sup>.



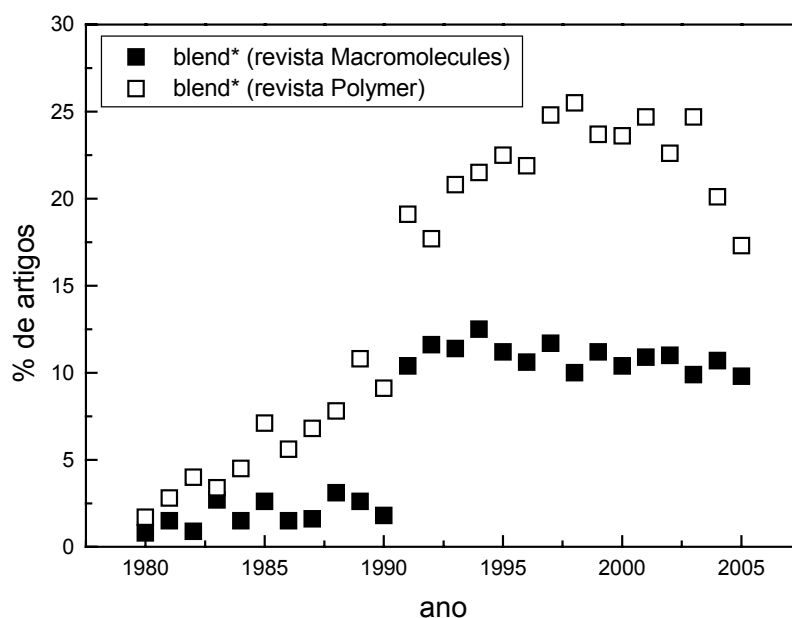
**Figura 3:** Evolução do total de artigos publicados com a palavra *polymer\** no item abstracts no período de 1980 a 2005<sup>2</sup>.

Pelas vantagens inerentes aos materiais poliméricos, como leveza e menor custo operacional, aumentou cada vez mais o interesse por características específicas, iniciando então uma corrida por investimentos na síntese de novos polímeros ou na tecnologia de mistura de polímeros para a formação de blendas.

A síntese de novos materiais poliméricos implica no desenvolvimento de novos monômeros comercialmente viáveis, além de novos processos e condições. Isto tem um custo muito alto. Por outro lado, o desenvolvimento de



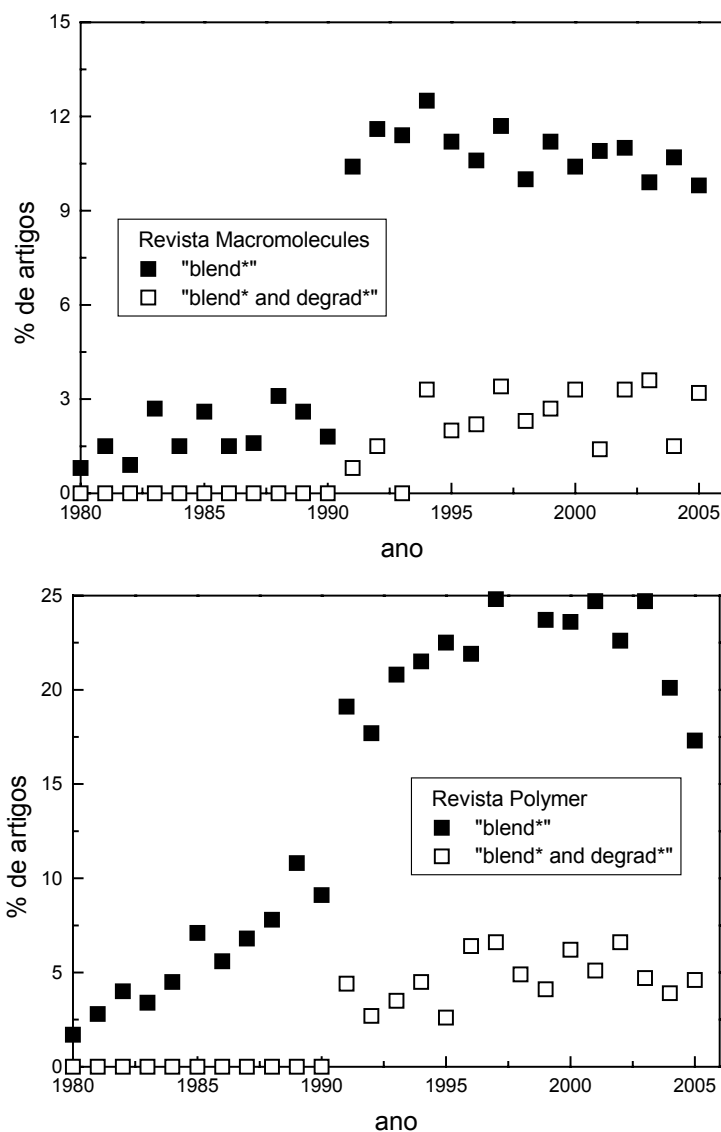
blendas demanda novas tecnologias de compatibilização e mistura, para controlar a morfologia e, dessa forma, adequar suas propriedades, principalmente as mecânicas. O desenvolvimento de novas blendas tem custo inferior ao desenvolvimento de um novo polímero sintético <sup>7-8</sup>. A vantagem para o desenvolvimento de blendas com novas propriedades se reflete no aumento percentual de artigos contendo palavras com o radical “blend” (Figura 4) em duas revistas de alto fator de impacto da área de polímeros, a *Polymer* e a *Macromolecules*.



**Figura 4: Evolução percentual de artigos com a palavra blend\* nas revista “Polymer” e “Macromolecules”<sup>2</sup>.**

A idéia de aumentar o desempenho de um material polimérico misturando-o a um segundo polímero é creditada a Thomas Hancock, que misturou borracha natural a Gutta-percha para melhor compor roupas de mergulho, gerando uma patente em 1846 <sup>10</sup>, aproximadamente 100 anos antes da primeira blenda comercial envolvendo termoplásticos <sup>11</sup>. A partir da década

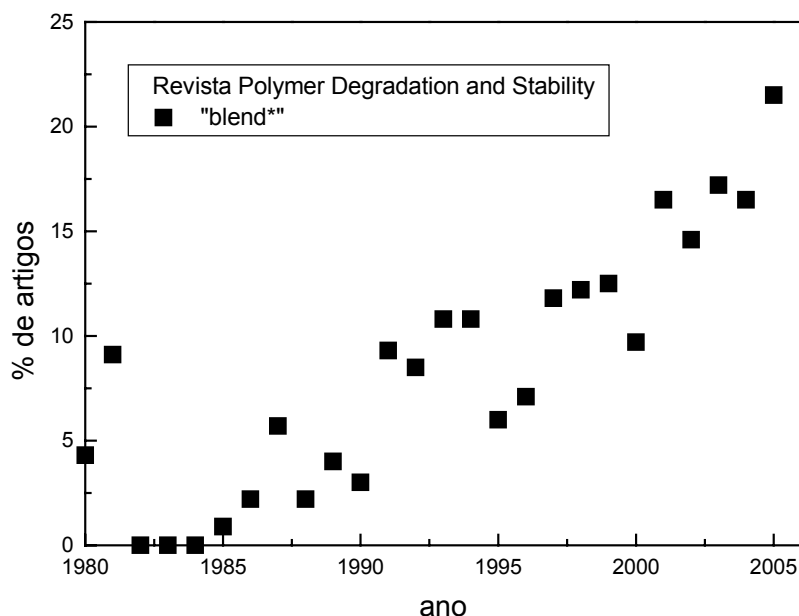
de 80, as blendas começaram a ganhar destaque com o avanço nas técnicas de compatibilização de polímeros. Nesta época a indústria de polímeros cresceu de 2 a 4% em contraste com o aumento da participação das blendas, da ordem de 10 a 15% <sup>11</sup>. Como consequência de seu aumento na participação de mercado, a preocupação com o aumento da vida útil das peças feitas a partir de blendas gerou um maior interesse em entender os mecanismos de sua degradação. Este interesse é constatado com o aumento percentual dos artigos contendo palavras derivadas dos radicais “blend” e “degrad”, das revistas *Polymer* e *Macromolecules*, a partir de 1990 (Figura 5), que evidencia que o aumento no estudo da degradação de blendas acompanhou o aumento no interesse em novas blendas.



**Figura 5:** *Evolução percentual dos artigos com a palavra blend\* no item abstracts com relação ao total de artigos da revista e evolução percentual dos artigos com a expressão “blend\* and degrad\*” no item abstracts com relação ao total de artigos da revista <sup>2</sup>.*

Em uma revista com temática voltada para o assunto abordado neste trabalho, a degradação e estabilização de materiais poliméricos, a evolução dos artigos que abordam de algum modo o conceito de blendas tem

apresentado um aumento na porcentagem do total de artigos publicados a partir da metade da década de 80 do século passado (Figura 6).



**Figura 6:** *Evolução percentual de artigos com a palavra blend\* no abstracts, na revista Polymer Degradation and Stability*<sup>2</sup>.

Estes dados indicam um aumento consistente no interesse em novos materiais pela tecnologia de preparação de blendas e que o estudo da degradação destes materiais tem recebido a atenção da comunidade científica.

### 1.1.1 DEFINIÇÕES

Segundo a IUPAC <sup>12</sup> uma blenda polimérica é “A macroscopically homogeneous mixture of two or more different species of polymer”, ou na tradução feita pelo autor desta tese, “Uma mistura macroscopicamente homogênea de duas ou mais espécies diferentes de polímeros”. Os processos para se realizar esta mistura são vários. Entre os principais estão a mistura de materiais poliméricos fundidos, método amplamente difundido na indústria,

ou a dissolução dos componentes de uma blenda em um mesmo solvente que será evaporado posteriormente, técnica bastante difundida em experimentos de menor escala.

### 1.1.2 CLASSIFICAÇÕES

---

#### QUANTO À MISCIBILIDADE

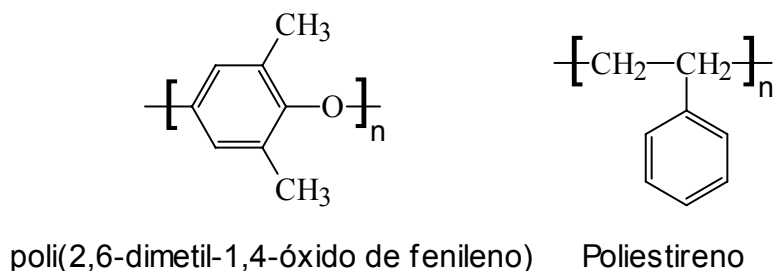
Segundo a IUPAC, miscibilidade é “Capability of a mixture to form a single phase over certain ranges of temperature, pressure, and composition.” ou na tradução feita pelo autor desta tese, “Capacidade de uma mistura formar uma única fase em certas faixas de temperatura, pressão e composição” <sup>13</sup>.

Para que uma blenda seja miscível, ou seja, formar apenas uma fase, é necessário que haja variação negativa da energia livre de Gibbs no processo de mistura,  $\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}$ . A variação de entropia de mistura pode ser determinada, segundo Flory e Huggins <sup>14</sup>, por  $\Delta S_m = -R(N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2)$ , onde R é a constante universal dos gases, N é o número de mols e  $\phi$  é a fração em volume. Como a massa molar de macromoléculas tende a valores muito altos, o valor de N tende a valores muito baixos fazendo com que o valor de variação de entropia  $\Delta S$  seja também baixo. Como não há variação significativa de entropia, para haver variação negativa na energia livre de Gibbs a mistura de dois ou mais polímeros deve ser significativamente exotérmica, o que não ocorre no caso de mistura de polímeros apolares, pois se trata de interações intermoleculares do tipo Van Der Waals, pouco intensas. A temperatura também influencia fortemente o processo de mistura de dois polímeros, devido ao segundo termo da equação  $\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}$  <sup>15,16</sup>. Uma vez que a variação de entalpia e de entropia são insignificantes, a mistura

de polímeros não ocorre. A ressalva para esta interpretação ocorre conforme se diminui o tamanho das macromoléculas fazendo com que o componente da variação de entropia atinja valores significativos possibilitando a mistura. Via de regra, a mistura de oligômeros é homogênea <sup>14</sup>.

As blendas podem ser divididas em:

1. Blendas completamente miscíveis <sup>17</sup>: nas quais há variação negativa de entalpia de mistura devido a interações intermoleculares entre os componentes da blenda e apresentam apenas uma temperatura de transição vítrea. Exemplos deste tipo de blenda são as misturas de poliestireno (PS) com poli(2,6-dimetil-1,4-óxido de fenileno) (PPO) <sup>18</sup> (Figura 7), poli(tereftalato de etileno) (PET) com poli(tereftalato de butileno) (PBT) <sup>19</sup> e polimetilmetacrilato (PMMA) e poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) <sup>20</sup>.



**Figura 7: Componentes da blenda miscível PS/PPO.**

2. Blendas parcialmente miscíveis: há solubilização parcial de um componente no outro e conseqüente formação de duas fases. A blenda parcialmente miscível apresenta duas temperaturas de transição vítrea, porém deslocadas para valores intermediários entre os valores de transição vítrea de seus componentes na forma pura. Um exemplo é a blenda de policarbonato (PC) com poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) (ABS) que possui boa

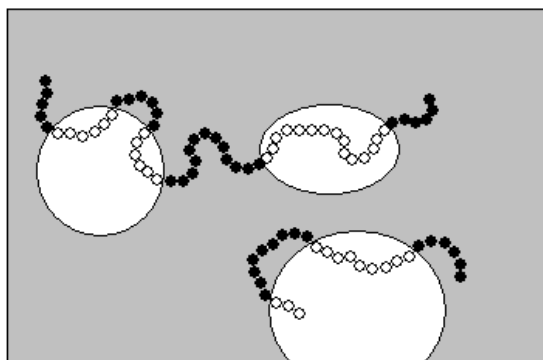
solubilidade entre a parte do copolímero estireno-acrilonitrila e o policarbonato resultando em uma blenda com interfaces difusas e boa adesão entre as fases <sup>15</sup>.

3. Blendas imiscíveis: Morfologia com grandes domínios de cada componente e uma interface bem definida entre os domínios. Os componentes apresentam temperaturas de transição vítrea igual a dos componentes quando puros <sup>15</sup>.

#### **QUANTO À COMPATIBILIDADE**

Segundo a IUPAC uma blenda compatível é “immiscible polymer blend that exhibits macroscopically uniform physical properties throughout its whole volume”<sup>13</sup> ou, na tradução feita pelo autor desta tese, uma blenda compatível é “blenda polimérica imiscível que exhibe propriedades físicas de modo macroscopicamente uniforme em toda a sua extensão”. Em termos práticos, o termo compatível é usado para designar uma blenda macroscopicamente homogênea, miscível ou não, que, após a mistura, tenha atingido uma propriedade física desejável para alguma aplicação <sup>11,14</sup>.

Quando a blenda não apresentar interação suficiente na interface entre as fases que permita ao material se comportar de modo homogêneo em toda sua extensão, pode-se usar um compatibilizante. Este é geralmente um copolímero em bloco, tendo cada um dos blocos afinidade com um dos componentes da blenda imiscível (Figura 8), aproximando as fases, diminuindo sua tensão interfacial e mantendo a morfologia estável.



*Figura 8: Representação da atuação de um compatibilizante interagindo com os componentes de uma blenda.*

## 1.2 DEGRADAÇÃO

A degradação de polímeros teve sua primeira citação em documentos históricos, no relato de exploradores que acompanharam Cristóvão Colombo. Após levar à Europa uma bola de borracha retirada de seringueiras eles perceberam que a mesma não pulava mais. Havia a percepção, influenciada pela teoria do vitalismo, de que a borracha pulava, pois estaria viva, já que havia sido retirada de uma árvore, e teria morrido durante a viagem. Esta visão animista deu origem a termos como “envelhecimento” e “fadiga”, usados até hoje na ciência que estuda os materiais <sup>21</sup>. Em 1861, Hoffman comprovou que o oxigênio estava envolvido na degradação da borracha, gerando o termo “antioxidante” para as substâncias que retardam a degradação da borracha <sup>21</sup>. Em 1917 foi exposta pela primeira vez na literatura científica a influência da luz na degradação de polímeros, com estudos da exposição de soluções de borracha natural à radiação UV <sup>22</sup>.

A definição de degradação de um material polimérico tem um caráter amplo, pois tem como parâmetro a propriedade de interesse. Toda mudança de estrutura química e/ou propriedades físicas devido a fatores químicos ou



físicos externos levando a uma diminuição nas propriedades de interesse é considerada degradação <sup>23</sup>. Existem vários tipos de degradação polimérica, divididos de acordo com os tipos de fatores externos mais presentes na vida útil de um polímero. Dificilmente eles acontecem isoladamente, sendo comum a soma de fatores externos na degradação de um material polimérico.

### 1.2.1 TIPOS DE DEGRADAÇÃO

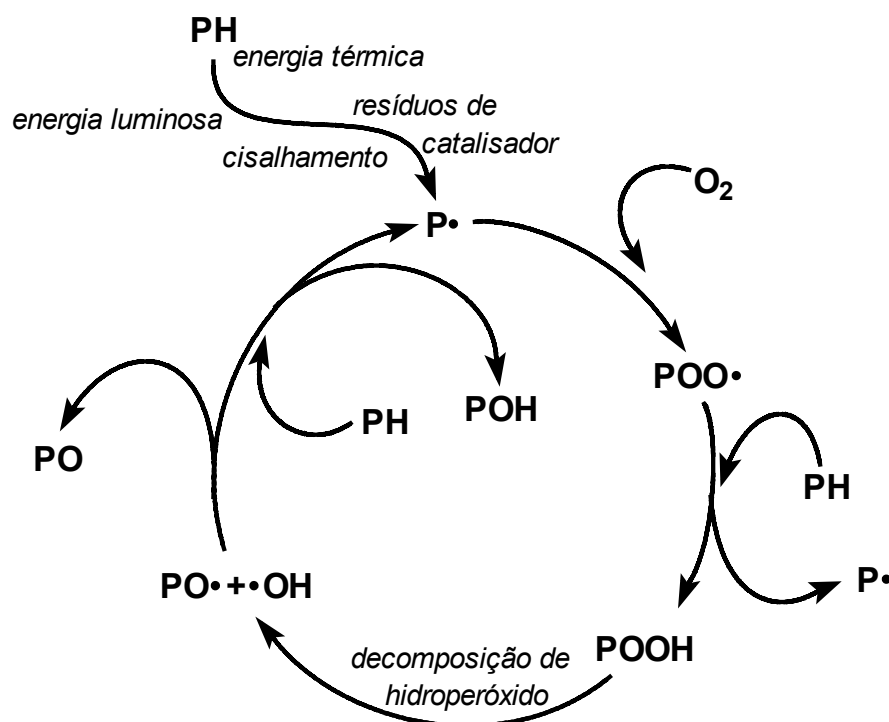
---

#### DEGRADAÇÃO TERMOOXIDATIVA

A degradação de poliolefinas possui um mecanismo geral de reação autocatalítica <sup>24, 25</sup>. Dependendo do tipo de ambiente degradativo ao qual o polímero está sendo submetido pode haver modificações, mas para a maioria dos casos o mecanismo geral é o exposto na Figura 9.

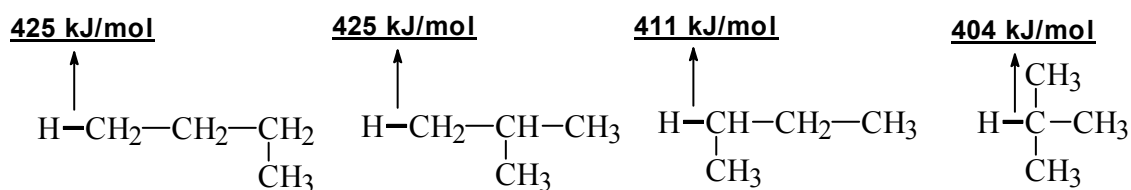
A primeira etapa do mecanismo consiste na formação de um macroradical alquila ( $P\bullet$ ) resultado da quebra homolítica da ligação entre carbonos próximos a insaturações ou da abstração de um hidrogênio, principalmente os ligados a carbono terciário ( $PH \rightarrow P\bullet + H\bullet$ ). O macroradical formado reage com o oxigênio difundido na matriz polimérica formando um radical peroxila ( $P\bullet + O_2 \rightarrow POO\bullet$ ). O radical peroxila propaga a reação de degradação abstraindo o átomo de hidrogênio de outra macromolécula ou de outro hidrogênio da mesma macromolécula formando um outro macroradical e um hidroperóxido ( $POO\bullet + PH \rightarrow P\bullet + POOH$ ). A decomposição do hidroperóxido gera um radical hidroxila ( $HO\bullet$ ) e um radical alcoxila ( $PO\bullet$ ) que pode passar por uma reação de desproporcionamento e formar carbonilas (grupos cromóforos, pois absorvem radiação UV). Conforme a reação ocorre, aumenta a concentração de radicais que podem se recombinar

formando espécies não radiculares, as chamadas reações de terminação, cessando os processos autocatalíticos.



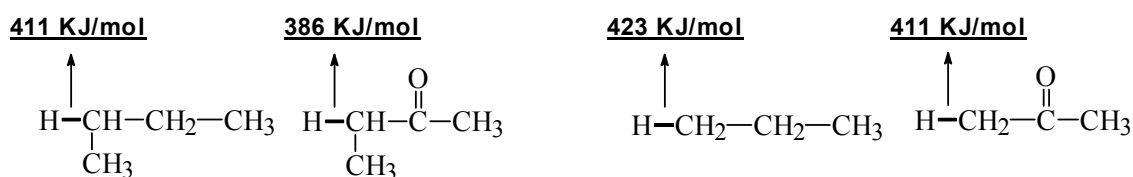
**Figura 9:** Esquema geral de degradação de poliolefinas, onde PH representa uma macromolécula.

Um dos fatores que influencia a quebra de uma ligação química é a energia da ligação. A formação de alguns grupos químicos, como a carbonila, ou a presença de ramificações pode influenciar na energia de algumas ligações. A ligação química H-C, por exemplo, tem a energia de ligação diminuída conforme o aumento de substituições do carbono (Figura 10). Quanto menor a energia de ligação H-C, maior a chance de ocorrer cisão homolítica gerando um macroradical e o radical hidrogênio.



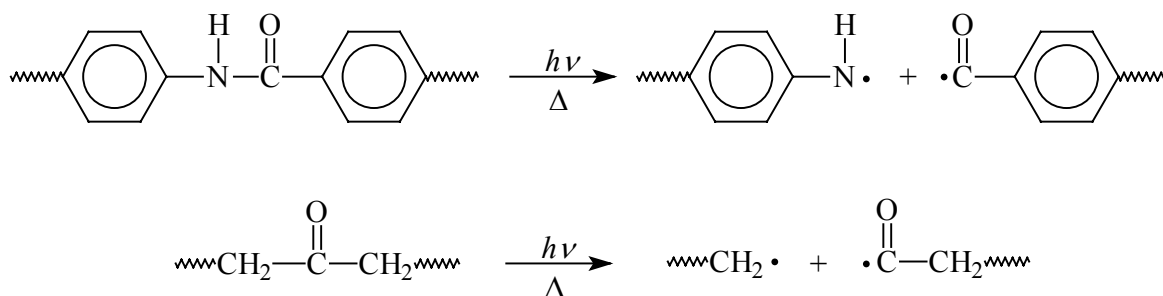
**Figura 10: Energias de ligação da ligação H-C em função do tipo de carbono <sup>26</sup>.**

Outro exemplo de variação da energia de ligação H-C em função de grupos vicinais à ligação é das carbonilas. Este grupo químico é comumente formado a partir da degradação oxidativa auto-catalítica dos polímeros, que na posição alfa às ligações H-C resulta na diminuição da energia de ligação (Figura 11).



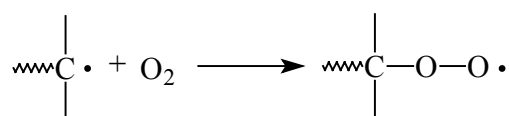
**Figura 11: Variação de energia da ligação H-C em função da proximidade com carbonilas <sup>26</sup>.**

Para as ligações na cadeia carbônica, a influência da vizinhança ocorre principalmente devido ao deslocamento para menores valores de energia de ligação em função da proximidade de insaturações e da ligação de carbono com heteroátomos (Figura 12) <sup>27,28</sup>.



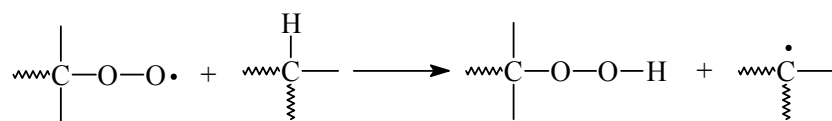
**Figura 12:** *Cisão homolítica de ligação C-C e C-N formando espécies radiculares.*

Após a formação do radical livre, seja pela quebra da ligação H-C ou pela quebra de ligações da cadeia carbônica, é possível haver reações de recombinação entre radicais livres, ou formação de radicais peroxila, após colisão com o gás oxigênio permeado na matriz polimérica (Figura 13).



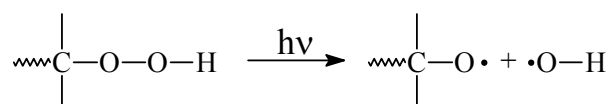
**Figura 13:** *Representação da reação do gás O<sub>2</sub> com radicais de carbono para formar radicais peroxila.*

O radical peroxila formado após reação com o oxigênio do ar tende a extrair um hidrogênio ligado a outro carbono para formar um grupo hidroperóxido e outro radical alquila (Figura 14). A extração de hidrogênio ligado a carbono terciário ocorre preferencialmente a hidrogênio ligado a carbono secundário que, por sua vez, é extraído preferencialmente a hidrogênio ligado a carbono primário <sup>27</sup>.



**Figura 14: Representação da extração de hidrogênio pelo radical hidroperoxila com formação de outro radical e de um grupo hidroperoxido.**

A ligação O-O do grupo hidroperoxido tem energia de dissociação mais baixa, aproximadamente  $209 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , em comparação com a energia da ligação C-C, aproximadamente  $344 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Ela pode ser rompida pela absorção de energia térmica ou radiação no comprimento de onda do visível, correspondendo à energia de  $170$  a  $290 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (Figura 15) <sup>29</sup>.



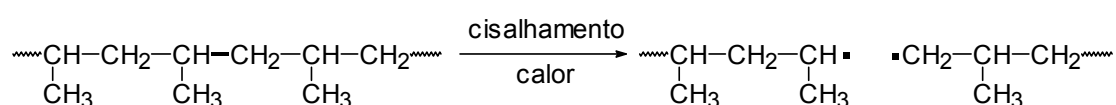
**Figura 15: Representação da cisão da ligação O-O de hidroperoxido por absorção de radiação.**

#### DEGRADAÇÃO TERMOMECÂNICA

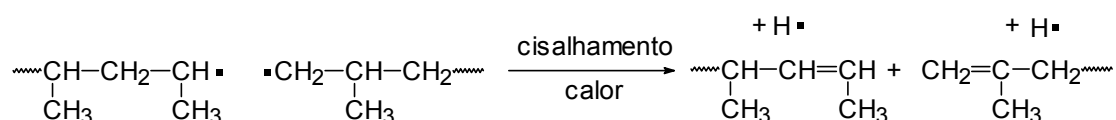
Durante o processamento um material polimérico é submetido a aquecimento até chegar à fluidez adequada para poder conformá-lo. O material polimérico é então submetido a uma força mecânica que deve ser dissipada pelos vários processos de relaxação comuns a polímeros. As ligações químicas podem ser rompidas quando um processo de relaxação é impedido de ocorrer, pela alta viscosidade do material submetido a forças mecânicas, pela existência de emaranhados de cadeia (*entanglements*) ou pela existência de reticulações. Quanto menor o tempo necessário para os processos de relaxamento ocorrerem, maior será a chance de haver processos de ruptura de cadeia no lugar dos processos de relaxamento <sup>30</sup>. Devido a isso,

a viscosidade do material pode influenciar de modo diretamente proporcional na quantidade de quebras de cadeia após aplicação de energia mecânica <sup>31</sup>. O catalisador usado na síntese do polímero pode influenciar na quantidade e tipo de insaturações na cadeia, que pode levar a diferentes tipos de degradação termomecânica <sup>32</sup>.

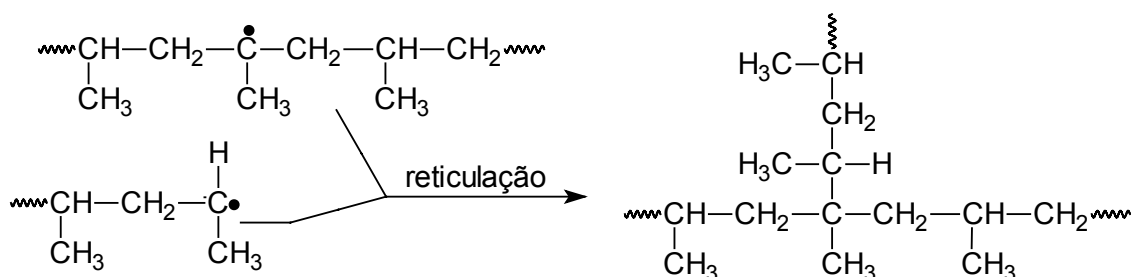
A degradação termomecânica inicia-se com a cisão homolítica da ligação C-C (Figura 16), seguida de uma reação de desproporcionamento que provoca cisão da cadeia, diminuindo a massa molar e aumentando a fluidez (Figura 17) e de reticulação que provoca aumento de massa molar e diminuição da fluidez (Figura 18). A competição entre os processos de desproporcionamento e reticulação resulta na diminuição ou aumento de massa molar do material polimérico após a degradação.



**Figura 16: Representação de quebra de ligações C-C com cisalhamento e energia. Exemplo do PP.**

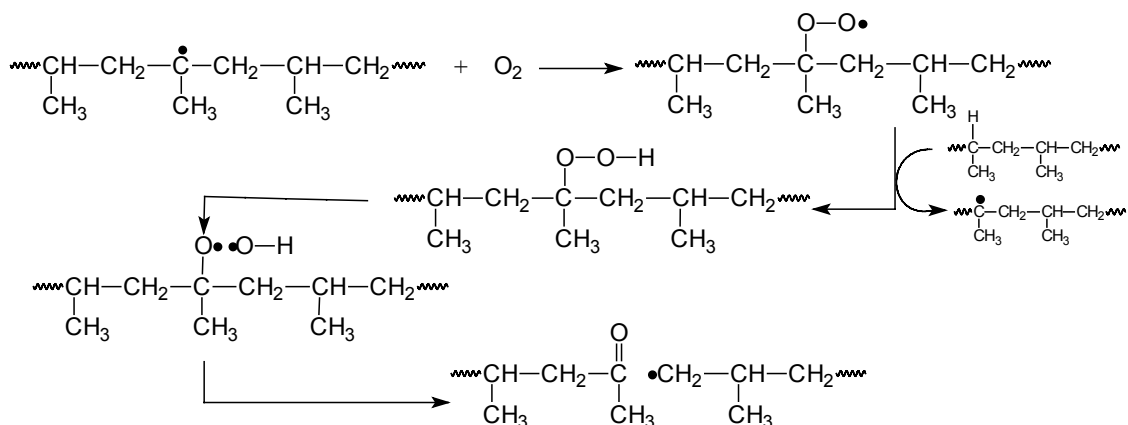


**Figura 17: Representação de reações de desproporcionamento a partir de radicais alquila. Exemplo do PP.**



**Figura 18:** Representação de reações de reticulação a partir de radicais alquila. Exemplo do PP.

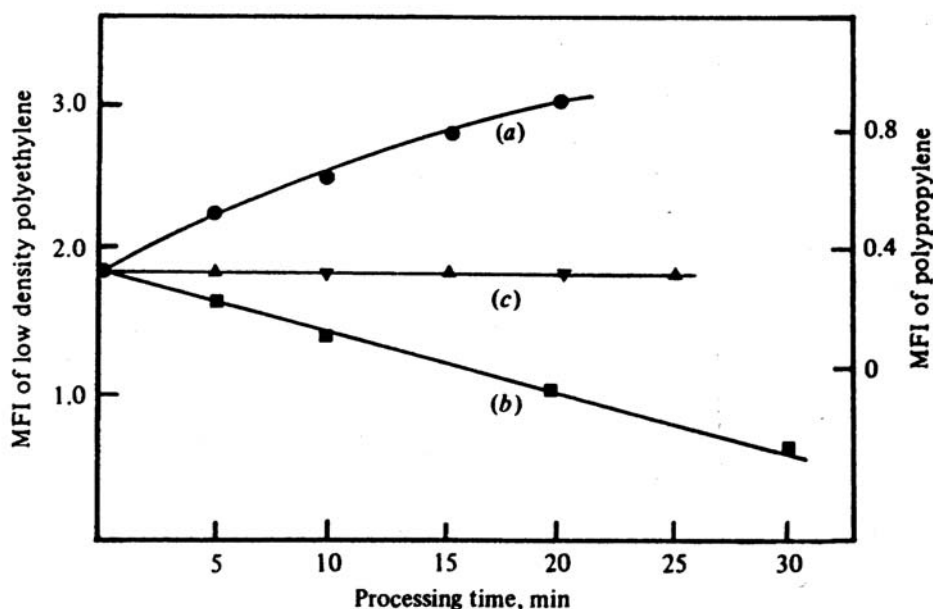
Outro fator que pode influenciar na degradação termomecânica é o oxigênio do ar, presente nos espaços entre os *pellets* e dentro dos equipamentos de processamento. Ele pode difundir pela massa polimérica e reagir com os radicais alquila, gerando radicais peroxila que possuem o mecanismo de propagação auto-catalítica mostrado na Figura 19.



**Figura 19:** Representação da degradação termooxidativa de radicais formados na degradação termomecânica.

A participação do oxigênio na degradação de materiais poliméricos em processamento foi evidenciada para o polipropileno (PP) e o polietileno de baixa densidade (PEBD) em experimentos de processamento em misturador interno acoplado a reômetro de torque com o oxigênio do ar presente no

volume livre da câmara ou com purga com argônio <sup>33</sup>. Neste experimento observou-se a manutenção do índice de fluidez do PP e do PEBD quando processados por até 30 minutos em atmosfera de argônio (Figura 20).



*Figura 20: Efeito do processamento de poliolefinas em misturador: (a) polipropileno a 180°C, misturador travado; (b) polietileno de baixa densidade a 150°C, misturador travado; (c) polipropileno (▲) e polietileno de baixa densidade (▼) em misturador travado e purgado com argônio <sup>33</sup>.*

Um dos parâmetros da avaliação da extensão de degradação termomecânica é a variação de torque em função do tempo em medidas de reômetro de torque equipado com misturador interno <sup>34-36</sup>. Em condições de temperatura e velocidade de rotação dos rotores constante a variação do torque é uma medida indireta da variação da massa molar e, após o carregamento do material polimérico, há três possibilidades de resposta do reômetro:

**1. Aumento do torque:** ocorrência de reações de reticulação e conseqüente aumento de massa molar e viscosidade, gerando maior resistência ao movimento dos rotores.



**2. Diminuição do torque:** ocorrência de reações de cisão de cadeia e conseqüente diminuição de massa molar e viscosidade, gerando menor resistência ao movimento dos rotores.

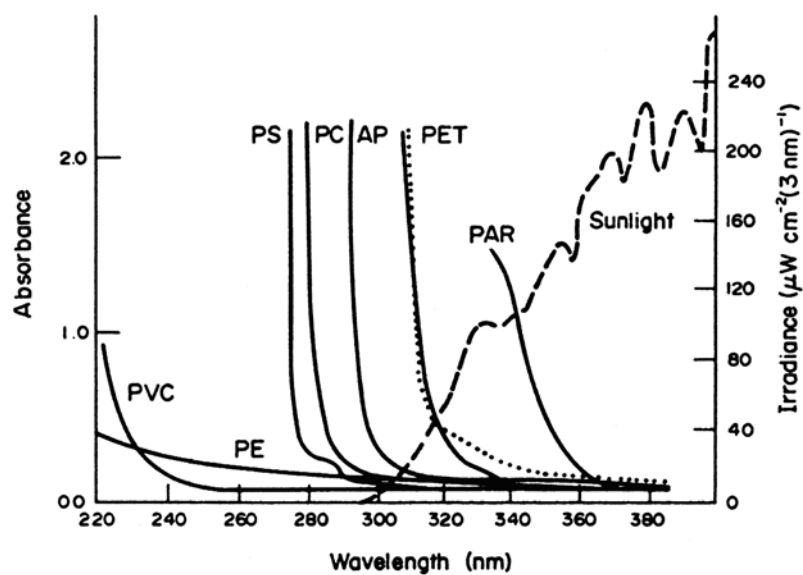
**3. Manutenção do torque:** ocorre em polímeros ou blendas quando há reações de cisão e reticulação simultâneas, mantendo o torque e a temperatura constantes <sup>37</sup>.

### DEGRADAÇÃO FOTOQUÍMICA

A exposição à luz do Sol, junto às demais intempéries, se mostrou um dos fatores mais importantes na degradação de polímeros, motivando o desenvolvimento de uma série de aditivos específicos para este tipo de ambiente degradativo.

Uma importante exceção a esta observação é o politetrafluoroetileno, conhecido também como *teflon*, com casos de exposição às intempéries de mais de 20 anos sem variação significativa de suas propriedades físicas <sup>38</sup>.

A luz do Sol, após ser filtrada pela atmosfera, chega à superfície do planeta Terra com uma faixa de comprimento de onda que vai do infravermelho ( $\lambda \geq 700$  nm) passando pelo espectro do visível ( $400 \leq \lambda \leq 700$  nm) até o ultravioleta ( $\lambda \leq 400$  nm), com menor quantidade de radiação com  $\lambda$  menor de 300 nm (Figura 21).



*Figura 21: Espectro de radiação solar sobreposto ao espectro de absorção de alguns polímeros <sup>39</sup>.*

A radiação que vem do Sol tem a energia variando de, aproximadamente, 600 a 300 kJ/mol, referente à faixa da radiação UV, e de 300 a 170 kJ/mol, referente à faixa da radiação de luz visível (Tabela 1).

**Tabela 1: Energia de fótons na faixa do ultravioleta e visível calculadas de acordo com a equação de Planck  $E = \frac{hc}{\lambda}$  sendo  $h$  a constante de Planck ( $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ ),  $c$  a velocidade da luz ( $2,998 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ ) e  $\lambda$  o comprimento de onda em metros<sup>40</sup>.**

Faixa do espectro eletromagnético	Comprimento de onda (nm)	Energia de fóton (kJ.mol <sup>-1</sup> )
UV	200	598
	250	478
	300	399
	350	342
	400	299
VISÍVEL	400	299
	450	266
	500	239
	550	217
	600	199
	650	184
	700	171

As energias de ligação de substâncias orgânicas, como os polímeros, (Tabela 2) e as energias dos fótons de luz recebidas pelo Sol (Tabela 1) são equivalentes e poderiam provocar a cisão destas ligações. Porém não basta haver incidência da luz solar sobre o material polimérico, é preciso que haja absorção da energia luminosa, primeira lei da fotoquímica (lei de Grotthus-Draper). Para que haja absorção da luz UV é necessária a presença de elétrons  $\pi$  que ocorre em grupos funcionais, chamados cromóforos, como a carbonila ou insaturações entre carbonos. Após a absorção de energia pelo grupo cromóforo, ocorre a geração de um estado excitado com posteriores transferências e conversões da energia absorvida, que podem gerar cisões de ligação química, preferencialmente as de menor energia de ligação<sup>40</sup>.

**Tabela 2: Energias de ligação para algumas moléculas poliatômicas <sup>26</sup>.**

Ligação química	Energia de ligação (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Comprimento de onda correspondente (nm)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> —COCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	273,6 ± 8,0	435,6
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	294,1 ± 4,0	405,3
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C—H	353,1 ± 6,3	337,5
CH <sub>3</sub> —CH <sub>3</sub>	376,0 ± 2,1	317,0
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> —H	404,3 ± 1,3	294,8
CH <sub>3</sub> —H	430,9 ± 0,4	276,6
O=CO	532,2 ± 0,4	224,0
CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	728,3 ± 6,0	163,7

Alguns materiais poliméricos como o polipropileno (PP) e o polietileno de alta e de baixa densidade (PEAD e PEBD) não deveriam, pela ausência de cromóforos em sua estrutura polimérica, ser afetados pela radiação UV proveniente do Sol. Porém não é isto que acontece com estes materiais quando expostos à intempérie. Ocorre que, durante o processamento para formação de *pellets*, a armazenagem e a transformação para o produto final, há a formação de carbonilas e hidroperóxidos que podem absorver a energia da radiação UV e atuar como iniciador dos processos fotodegradativos, posto que são grupos cromóforos. Estes grupos diminuem a estabilidade à degradação do material polimérico pelo abaixamento da energia de ligação vicinal às carbonilas, como os exemplos da Figura 11.

## 1.2.2 ACOMPANHAMENTO DA DEGRADAÇÃO

---

Para avaliar a evolução da degradação e a estabilidade dos materiais poliméricos são usadas algumas técnicas que permitem acompanhar a variação de alguma propriedade do material ou concentração de alguma espécie química em função do tempo de exposição à degradação. As técnicas mais utilizadas são microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC), tempo de indução à oxidação (OIT) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

### **MICROSCÓPIA ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV)**

Usado para estudar a morfologia da superfície de polímeros. Pode ser examinada a superfície do material ou interior, através da fratura da peça do polímero em nitrogênio líquido. Com o MEV pode-se acompanhar a evolução da morfologia em função da degradação, tais como formação de cavidades na morfologia interna <sup>41</sup> ou variações na morfologia da superfície <sup>42</sup>. No estudo de blendas o uso do MEV é importante para estudar a morfologia da blenda para assim estimar a interação entre os componentes da blenda pela distribuição dos domínios na matriz. É possível visualizar a interface entre os domínios e a mudança da interação entre os domínios de acordo com o ambiente ao qual a blenda é submetida <sup>43,44</sup>.

### **TERMOGRAVIMETRIA (TGA)**

TGA, do inglês *ThermoGravimetric Analysis*, é uma técnica que consiste em aquecimento de uma amostra de material em uma balança. Com o aumento da temperatura ocorrem reações que podem levar à perda ou ganho de massa, que é registrada pela balança, gerando um gráfico de variação

relativa da massa em função do tempo ou temperatura. A variação da velocidade de perda de massa (primeira derivada da perda de massa em função do tempo), a temperatura na qual a perda de massa começa a ocorrer ( $T_i$ ) e a temperatura na qual acontece a maior velocidade de perda de massa ( $T_{max}$ ) são parâmetros importantes para comparar a estabilidade de diferentes materiais ou avaliar o impacto da exposição de materiais a diferentes intempéries na estabilidade. Neste estudo o TGA foi utilizado para comparar estabilidades de diferentes materiais submetidos às mesmas condições e para avaliar a degradação à qual o material foi submetido, realizando a análise com o material antes e depois do processo degradativo.

#### **CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)**

DSC, do inglês *Differential Scanning Calorimetry*, é usada para verificar absorção ou liberação de calor nas transições típicas de um polímero, como fusão, cristalização e transição vítrea e nas reações de oxidação ou despolimerização que ocorrem, após determinadas temperaturas, em atmosfera oxidativa ou inerte. As variações no grau de cristalinidade de um material polimérico, resultado de quimicristalização <sup>45</sup>, ou variações na temperatura de fusão, resultado da variação da massa molar são parâmetros diretamente associados à variação da massa molar. Para alguns polímeros amorfos, como o ABS, podem ser feitas correlações entre a variação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e propriedades mecânicas, como resistência a impacto <sup>46</sup>.

#### **CROMATOGRAFIA DE PERMEÇÃO EM GEL (GPC)**

GPC, do inglês *gel permeation chromatography*, também conhecida como SEC, do inglês *size exclusion chromatography*, é uma técnica de cromatografia que possui uma coluna preenchida com anéis de material rígido

poroso. Os poros são de tamanho similar ao do volume hidrodinâmico das macromoléculas em solução. Com a entrada do eluente que dissolve a amostra de polímero, o tempo de passagem por estes anéis porosos depende do tamanho da macromolécula, quanto maior a cadeia, menor a probabilidade de entrar nos orifícios e menor será o tempo de retenção. Com isso é possível ter uma idéia do tamanho das cadeias e da sua polidispersidade. Esta técnica pode ser usada em estudos de degradação de materiais para acompanhar a variação de tamanho de cadeia em função da exposição a ambientes degradativos <sup>47-49</sup>.

#### **TEMPO DE INDUÇÃO OXIDATIVA (OIT)**

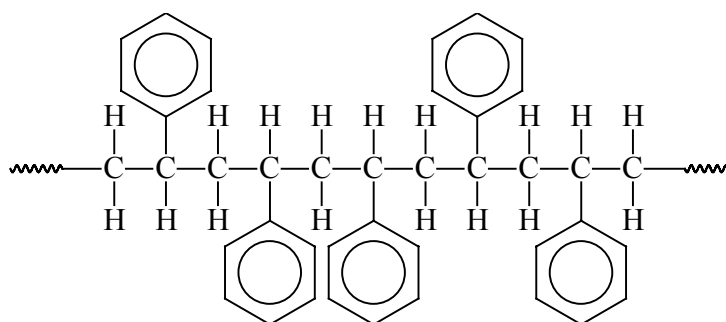
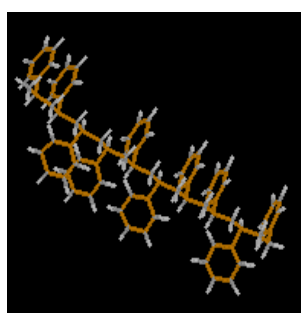
OIT, do inglês *Oxidative Induction Time* <sup>50</sup>, é usado para quantificar o tempo que o material, no estado fundido e sob atmosfera de oxigênio, leva para iniciar as reações exotérmicas de oxidação. Uma vez que o valor de OIT é função também da quantidade de estabilizantes adicionados à massa polimérica, ele pode ser usado para determinar cinética de consumo de estabilizantes, através da variação do valor de OIT em função do tempo de exposição a ambientes degradativos <sup>51,52</sup>. Pode-se avaliar também o estágio de degradação de amostras durante o processo degradativo pela análise da curva após o início das reações de degradação exotérmica <sup>53,54</sup>. A avaliação da vida útil de um material polimérico pode ser estimada a partir de um estudo com análises de OIT em várias temperaturas diferentes e determinação da sua energia de ativação pela equação de Arrhenius <sup>55</sup>. O OIT é uma técnica muito sensível à forma na qual o material é usado para análise, onde as variações de massa, de temperatura e de forma da amostra influenciam no resultado final <sup>56</sup>.

## FTIR

FTIR, do inglês *Fourier Transform of InfraRed* é usada para acompanhar a evolução das carbonilas e hidroxilas formadas durante a degradação, já que estes grupos funcionais possuem alto coeficiente de absorvidade molar e são facilmente detectáveis por esta técnica mesmo em baixa concentração. O cálculo do índice de carbonila ou hidroxila é bastante usado para minimizar os efeitos de variação de espessura dos filmes usados, escolhendo-se como referência uma banda de absorção que não varie em função do tempo de exposição à degradação para determinar a razão entre a banda de absorção da carbonila ou da hidroxila e a banda de referência. Outra possibilidade é identificar os vários tipos de carbonila formadas pelas reações de derivação com SF<sub>4</sub> e NH<sub>3</sub> <sup>57</sup>.

### 1.3 POLIESTIRENO

O poliestireno (Figura 22) é um polímero, comercial, linear e de grande aplicação na forma atática e, conseqüentemente, amorfa. Tem aplicação em embalagens e outras áreas onde suas propriedades ópticas, como transparência e clareza, sejam necessárias <sup>58</sup>.



**Figura 22: Estrutura 3D e 2D do poliestireno atático**



O estireno pode atuar tanto como doador como receptor de elétrons, o que torna possível o poliestireno ser sintetizado por mecanismos de propagação aniônico, catiônico ou de coordenação, além da polimerização radicalar <sup>59</sup>.

### 1.3.1 DEGRADAÇÃO DO POLIESTIRENO

---

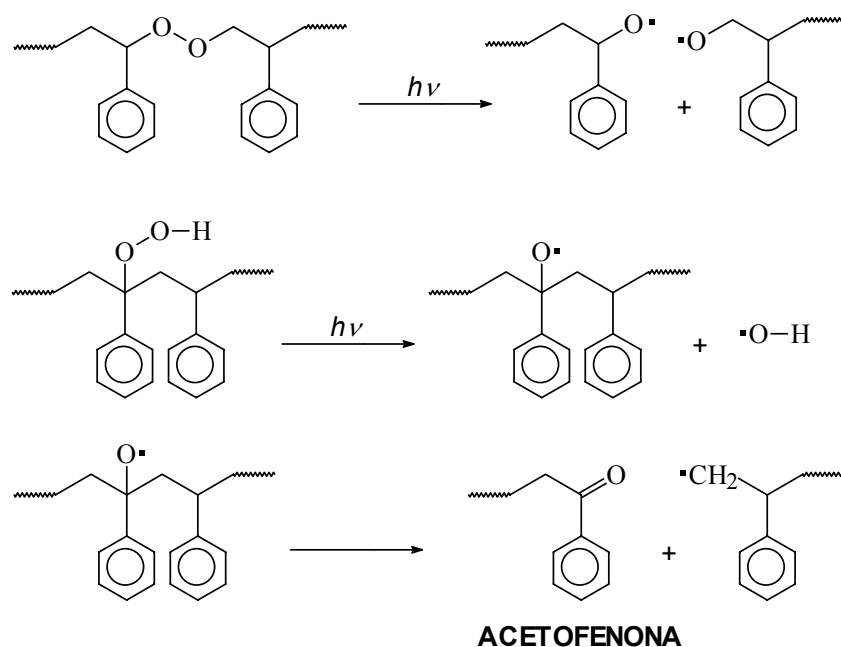
A degradação fotoquímica do poliestireno tem sido objeto de muitos estudos devido às suas aplicações que consistem de exposição às intempéries. Alguns estudos objetivam aumentar a estabilidade à fotodegradação, evitando o ciclo autocatalítico de degradação, enquanto outros estudos objetivam o aumento da degradação fotoquímica pela incorporação de fotossensibilizantes.

A degradação fotoquímica do poliestireno (PS) é iniciada pela absorção de radiação UV por parte do anel aromático que o PS possui em sua estrutura polimérica a cada unidade repetitiva. A energia absorvida pode ser usada para reações químicas ou transferida para peróxidos, hidroperóxidos ou carbonilas da própria cadeia favorecendo reações que levam à decomposição. Uma das reações favoráveis após a absorção da energia é a cisão da ligação C-H na posição  $\alpha$  ao anel aromático <sup>60</sup>.

Um dos produtos da fotodegradação do PS, após a decomposição dos hidroperóxidos e peróxidos, é a acetofenona (Figura 23), que é um cromóforo com forte absorção de radiação UV, que potencializa a fotodegradação do PS <sup>61</sup>.

Sikkema, Cross, Hanner e Priddy <sup>62</sup> estudaram a adição dos fotossensibilizadores benzofenona e a benzoína, semelhantes à benzofenona, a PS para acelerar a sua degradação no meio ambiente. Houve um aumento na

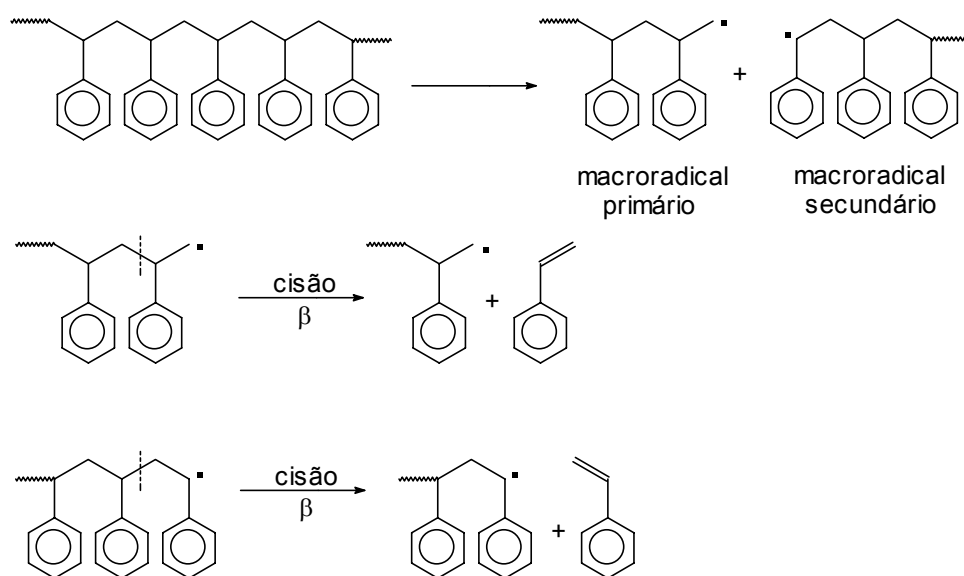
fotodegradação do PS devido à maior absorção de radiação UV, porém a benzofenona foi mais efetiva.



**Figura 23: Representação da fotodegradação de um grupo peróxido na estrutura do PS formando uma acetofenona.**

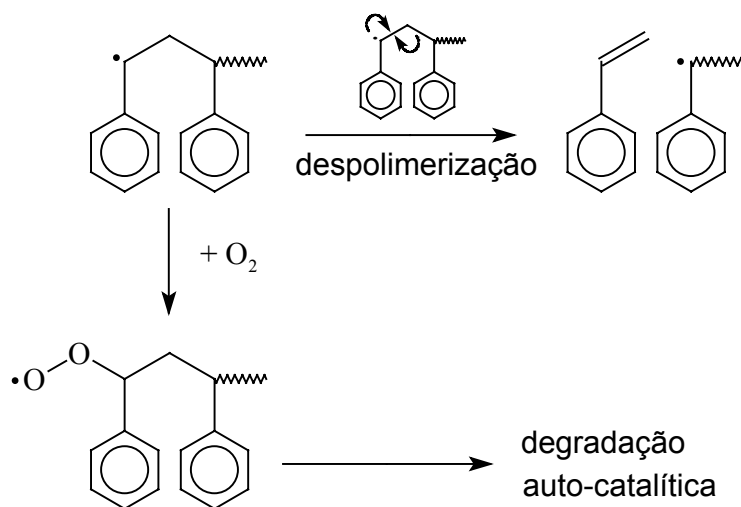
A degradação térmica do PS na ausência de  $O_2$  tem sido estudada objetivando o aproveitamento dos monômeros para reciclagem terciária, isto é, recuperação do monômero para nova reação de polimerização obtendo novamente material virgem para processamento. As reações termooxidativas tem tido pouco destaque na literatura.

Na degradação térmica do PS, em ausência de  $O_2$ , o mecanismo degradativo dominante é o de despolimerização. A reação de despolimerização é uma espécie de reação inversa da polimerização, sendo que o produto da reação de despolimerização é o monômero, contaminado por dímeros ou trímeros (Figura 24) <sup>63,64</sup>.



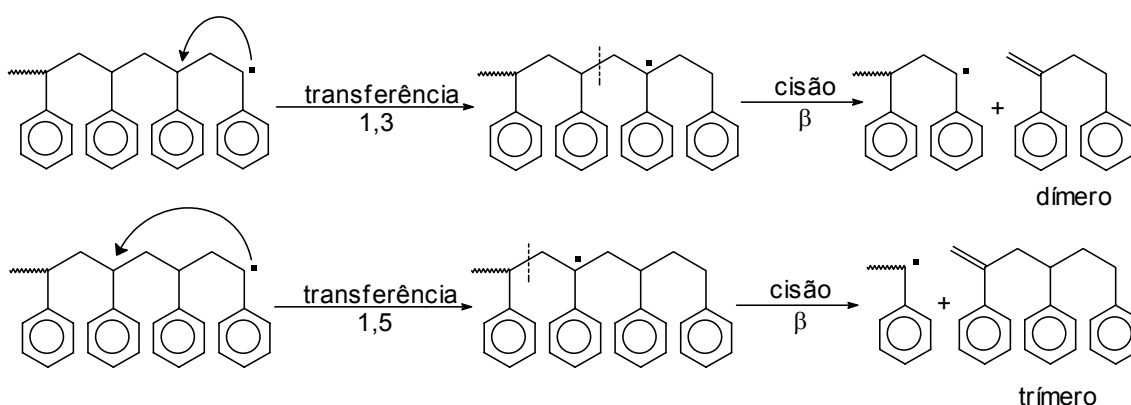
**Figura 24: Esquema de despolimerização do PS a partir de radicais terciários.**

Na degradação do PS, após a cisão da ligação C-C da cadeia principal, há uma diminuição da reatividade do radical formado devido à ressonância com o anel aromático. Este radical menos reativo permite que, com menor taxa de reação com o O<sub>2</sub>, haja a possibilidade de reação de despolimerização pela cisão β (Figura 25 e Figura 26).



**Figura 25:** Esquema dos dois processos possíveis em competição na degradação do PS.

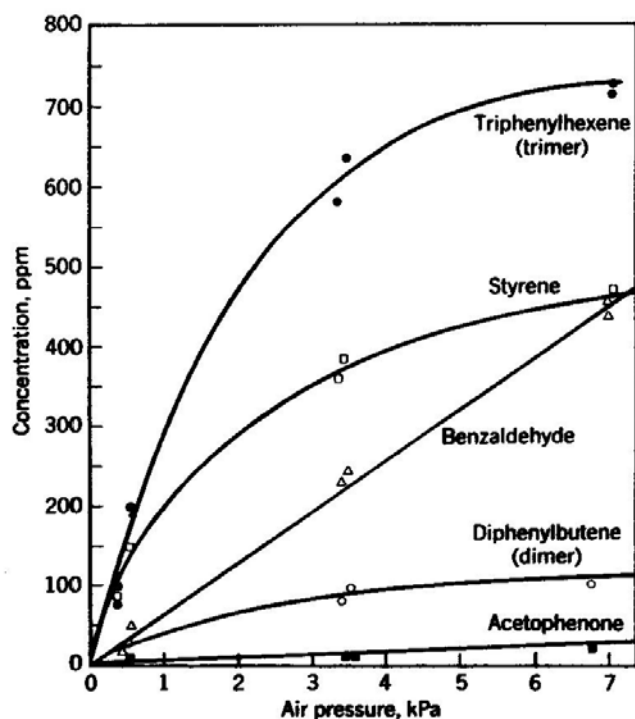
Na despolimerização, há formação do radical e a transferência intramolecular deste radical para o carbono 3 ou 5 e posterior formação de dímeros ou trímeros por cisão  $\beta$  (Figura 26) <sup>63,64</sup>. Esta característica é objeto de estudos de reciclagem química terciária de poliestireno para obtenção do monômero, que já possuem aplicação industrial <sup>65-66,67,68</sup>.



**Figura 26:** Representação da transferência radicalar 1,3 e 1,5 seguidas de despolimerização para formação de dímeros e trímeros.

A degradação térmica do PS na presença de catalisadores pode servir para a obtenção de outros produtos além do monômero. Zhu, Elomaa, Sundholm e Lochmuller<sup>69</sup> estudaram a degradação de PS na presença de sulfato de amônio e produziram o ácido poliestireno sulfônico. Carniti, Gervasini e Bernardelli<sup>70</sup> estudaram a influência de óxidos de magnésio, de titânio e de alumínio na degradação térmica do PS e chegaram a produtos semelhantes à degradação térmica sem catalisadores com abaixamento da energia de ativação.

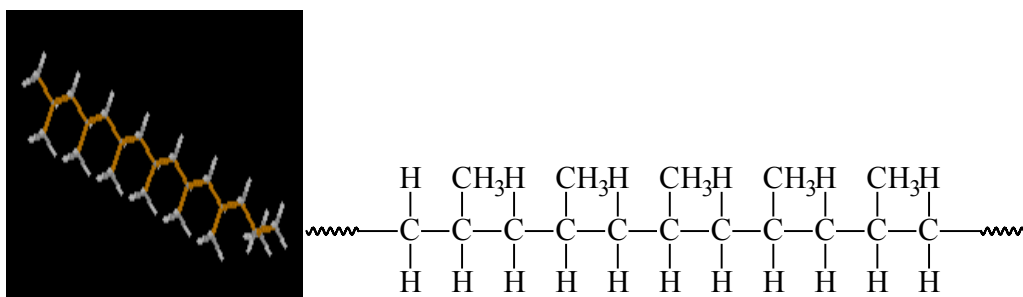
A degradação termo-oxidativa do PS difere da degradação térmica pela competição entre as reações de oxidação a partir de reações com o oxigênio do ar e as reações de degradação térmica (Figura 24 e Figura 26) gerando produtos como acetofenona e benzaldeído (Figura 27)<sup>71</sup>.



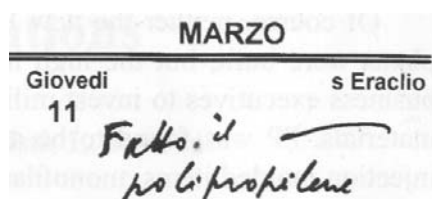
*Figura 27: Produtos da degradação termooxidativa a 255°C do PS em função da quantidade de ar <sup>72</sup>.*

## 1.4 POLIPROPILENO

O polipropileno isotático (Figura 28) é um polímero essencialmente linear, altamente cristalino e com grande interesse comercial. Sintetizado pela primeira vez em 1954 (Figura 29), já em 1996 era o terceiro termoplástico mais vendido do mundo (17 milhões de toneladas/ano no valor de US\$ 11 bilhões/ano). No Brasil o polipropileno é mais vendido que o PVC, perdendo em mercado apenas para o polietileno de baixa densidade (PEBD) <sup>73</sup>.



**Figura 28: Estrutura 3D e 2D do polipropileno isotático**



**Figura 29: Anotação no diário de laboratório de Giulio Natta no dia da primeira síntese bem-sucedida do polipropileno**

#### 1.4.1 DEGRADAÇÃO DO POLIPROPILENO

Uma das características da degradação fotoquímica do PP é a heterogeneidade devido à sua natureza semicristalina. A degradação que ocorre na parte amorfa segue o mecanismo geral de degradação proposto na Figura 9. A difusão de oxigênio pela massa polimérica ocorre somente na região amorfa fazendo com que a degradação do PP dependa também da sua história térmica, além dos defeitos de síntese (sítios preferenciais de início da degradação e cromóforos no caso da carbonila e insaturações entre carbonos) que não fazem parte da estrutura cristalina e são situados na região amorfa <sup>74,75</sup>.

Rabello e White <sup>76</sup> estudaram os fenômenos de recristalização e quimicristalização do PP a partir de amostras fotodegradadas. Quimicristalização ocorre quando há degradação com cisão de cadeia. O

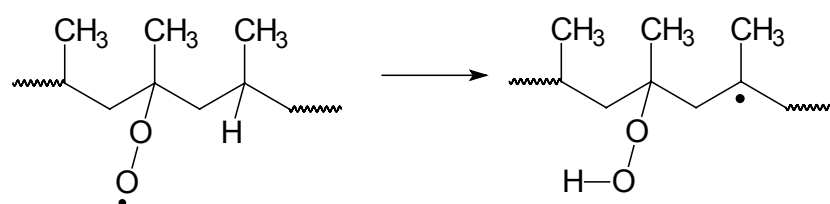
aumento de mobilidade das cadeias leva ao seu ordenamento e a cristalização secundária.

Rabello e White <sup>77</sup> estudaram também a degradação fotoquímica em corpos de prova injetados com linhas de solda (corpos de prova feitos em moldes com dupla alimentação de material) e sem linha de solda. Concluíram que há um aumento de 3 a 4 vezes no tempo de vida quando não há linhas de solda, pois nesta região há uma menor concentração de entrelaçamentos entre as cadeias já que é formada pelo encontro de dois deslocamentos de material polimérico fundido dentro do molde e pequena possibilidade de mistura.

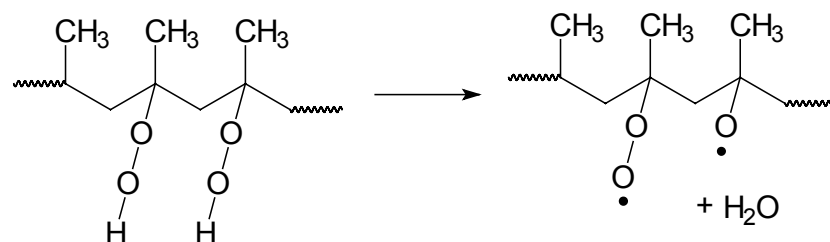
O PP é um dos polímeros mais afetados pela exposição à luz ultravioleta, apesar de não ter na cadeia polimérica nenhuma ligação química que absorva radiação UV. Isso ocorre devido à presença de hidroperóxidos e carbonilas gerados na síntese e processamento e de traços de metais e resíduos de catalisador <sup>78,79</sup>.

Gijsman, Kroon e Oorschot <sup>80</sup> estudaram a termooxidação do PP e a influência da temperatura na decomposição dos radicais hidroperoxila. Concluíram que a reação radicalar com um hidrogênio terciário tem menor energia de ativação quando ocorre com um hidrogênio vizinho ao radical (Figura 30). Esta reação causa a formação de hidroperóxidos adjacentes que podem se decompor facilmente (Figura 31). A energia de ativação de decomposição do hidroperóxido independe do quão degradado está o material e tem o valor aproximado de  $100 \text{ kJ.mol}^{-1}$  <sup>81</sup>.





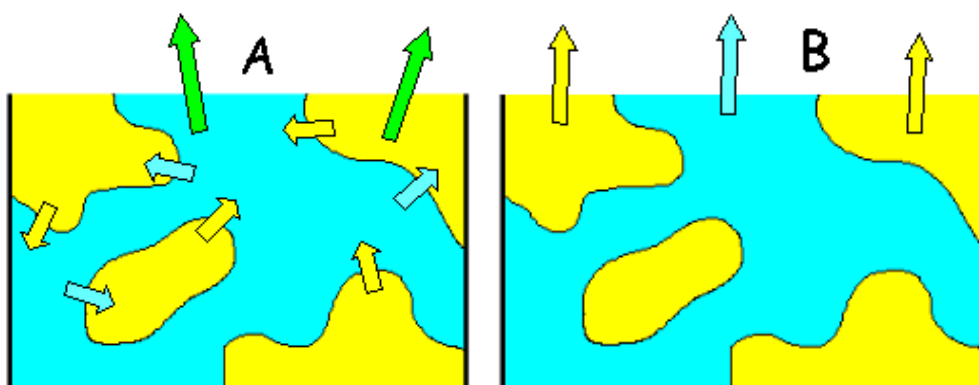
*Figura 30: Reação radicalar unimolecular.*



*Figura 31: Decomposição de hidroperóxidos adjacentes.*

## 1.5 DEGRADAÇÃO DE BLENIDAS

O estudo da degradação de blendas é um campo de vastas oportunidades de pesquisa devido à variedade de interações entre os componentes de uma blenda. Estas interações podem ocorrer de modo a gerar efeitos antagônicos ou sinérgicos, dependendo da composição <sup>82-85</sup>, do tipo de degradação estudado <sup>7</sup> ou da miscibilidade da blenda obtida <sup>8, 86-88</sup>. As interações entre os diferentes domínios de uma blenda podem ocorrer com diferentes combinações destes dois extremos: com difusão de pró-degradantes gerados em um domínio para outro domínio (Figura 32-A), com variação da cinética de degradação, e com os dois homopolímeros degradando independentemente (Figura 32-B) sem variação na média da cinética de degradação dos homopolímeros na blenda <sup>89</sup>.



**Figura 32: Esquema de degradação de blendas que degradam com interação entre os domínios (A) e com os dois domínios degradando independentemente (B).**

Também com relação à miscibilidade de blendas, Kaczmarek <sup>20</sup> observou por MEV a fotodegradação de blendas de PMMA/PS e PVAc/PS. Concluiu que na interface dos domínios a degradação ocorre em maior intensidade por ser a região de formação preferencial de *crackings*, consequência da formação de grupos polares e maior aproximação entre cadeias, e da perda de voláteis gerados pela fotodegradação da fase PMMA.

Kaczmarek <sup>21</sup> estudou a fotodegradação de blendas de PS/PVAc pela irradiação com lâmpada fluorescente. Os domínios desta blenda têm como característica o fato do PS ser mais suscetível a amarelecimento que o PVAc, que é menos estável à irradiação UV que o PS. Neste estudo constatou-se que ambas as propriedades foram acentuadas quando os polímeros foram misturados na forma de blenda e que a formação de carbonilas das blendas é maior que a prevista pela média ponderada dos dois homopolímeros.

Uma das peculiaridades de estabilização de blendas é a maior ou menor afinidade que um dos componentes da blenda pode ter com algum estabilizante. Em estudo realizado com blendas de LDPE/LLDPE observou-se

que as blendas com maiores concentrações de LLDPE eram mais estáveis à fotodegradação <sup>22</sup>. Este fenômeno deve à distribuição heterogênea do estabilizante tipo “HALS” \* devido à maior afinidade com o componente LLDPE.

Kaminska, Sanyal e Kaczmarek <sup>23,24</sup> estudaram a degradação térmica e fotoquímica das blendas de PS atático com PVC. Observaram que a reação entre as estruturas dos macrorradicais gerados na fotodegradação formava reticulações e havia diminuição da dehidrocloração do PVC. Na degradação térmica o efeito observado foi de aumento de estabilidade do PS quando adicionado de até 5% em massa de PVC. Para valores maiores que 5% há uma diminuição da estabilidade, evidenciando que a morfologia e o grau de mistura da blenda influenciam na sua estabilidade.

Osawa, Sunakami e Fukuda <sup>25</sup> estudaram a fotodegradação de blendas de PVC/PU e observaram que a blenda é mais estável que seus homopolímeros devido ao efeito de absorção da radiação UV pelo componente PU e pela menor difusão do gás O<sub>2</sub> pelo componente PVC. Osawa e Fukuda <sup>26</sup> também estudaram a blenda de PC/PMMA e observaram que a fotodegradação do PC ocorre na superfície, sem ser significativamente inibida pela adição de PMMA à matriz polimérica. O inverso, adição de PC à matriz polimérica de PMMA, inibe significativamente a fotodegradação do PC pela absorção de luz pelo PMMA.

---

\* HALS é a abreviação do inglês “*hindered amine light stabilizer*”, que significa “amina estericamente impedida estabilizante à luz”. São derivados do 2,2,6,6-tetrametil-piperidina e tem aplicação como estabilizantes à fotodegradação, atuando na decomposição dos produtos da degradação foto iniciada e desacelerando a degradação auto-catalítica.

Getlichermann, Daro e David <sup>27</sup> estudaram a fotodegradação de blendas de polietileno com vários copolímeros insaturados (SBS tribloco, SB dibloco, SBS copolímero estrela e SBS aleatório). Concluíram que há perda de estabilidade pela migração de fragmentos de cadeia do copolímero insaturado para o domínio do polietileno, acelerando o início dos processos autocatalíticos de degradação.

Getlichermann *et al* <sup>28</sup> estudaram a fotodegradação de polietileno misturado a carboxilatos de metais de transição e a copolímeros insaturados, no caso o copolímero de estireno-isopreno-estireno (SIS). Observaram que, após exposição às condições atmosféricas sob as mesmas condições, o LDPE misturado aos carboxilatos se fragmentou isotropicamente, o LDPE misturado ao SIS fragmentou em formato de fitas na direção do extrudado enquanto que o LDPE puro não sofreu sinal de fragmentação. Concluíram que a blenda, apesar de ser imiscível, apresenta migração dos pró-degradantes formados no domínio do SIS para o domínio do LDPE e que a morfologia do material extrudado é determinante para o resultado da fotodegradação. Em uma pesquisa complementar <sup>29</sup> observou-se a fotodegradação do LDPE com os copolímeros insaturados de estireno-butadieno-estireno (SBS) e estireno-isopreno-estireno (SIS). Nesta pesquisa observou-se que para haver uma eficiente iniciação da degradação da fase poliolefínica é necessário que o copolímero passe por processos de cisão (SIS) preferencialmente aos de reticulação (SBS), devido à maior facilidade de difusão de pró-degradantes.

Nocilla e La Mantia <sup>100</sup> estudaram a fotooxidação de blendas de LDPE e poliamida-6. Observaram que as blendas são menos estáveis que seus homopolímeros e que há formação de copolímeros pela reação entre os macrorradicais dos dois domínios. A fotooxidação da blenda, que diminui

propriedades mecânicas, ocorrendo ao mesmo tempo da formação de compatibilizantes, que melhora as propriedades mecânicas, gera um efeito de compensação que pode levar à conclusão, errônea, de ausência de degradação.

Manoj e De <sup>101</sup> estudaram a variação de massa molar e as interações entre os domínios da blenda PVC/borracha nitrílica a partir da degradação em misturador interno acoplado a reômetro. Eles concluíram que a interação entre as blendas pode levar tanto à reticulação como à cisão, dependendo do tempo de residência no misturador interno. Para esta blenda a interação entre os domínios pode também formar ligações de reticulação entre os dois diferentes homopolímeros, melhorando a sua compatibilidade.

Kaminska e Kaczmarek <sup>102</sup> estudaram a degradação térmica de blendas de PSa e polibutadieno e mostraram que variando a quantidade de polibutadieno na blenda pode-se obter efeitos de estabilização diminuindo a formação de grupos carbonila e alcoxila, para pequenas quantidades de polibutadieno, como também efeitos antagônicos de potencialização da degradação, para maiores quantidades de polibutadieno, mostrando como a miscibilidade e a proporção dos polímeros influencia nos processos térmicos das blendas.

Saron e Felisberti <sup>103</sup> estudaram a aplicação da técnica de análise dinâmico-mecânica (DMA) para acompanhamento da degradação térmica e fotoquímica da blenda miscível HIPS/PPO. A análise do impacto da degradação em função da profundidade nas amostras, para o caso estudado, mostrou que o DMA possui maior sensibilidade para detecção de mudanças que o FTIR. O DMA detectou variação nas amostras a uma profundidade de

800  $\mu\text{m}$ , enquanto o FTIR não apresentou mais variação significativa após 80  $\mu\text{m}$ .

## 2 OBJETIVOS

Estudar as interações entre processos degradativos de uma blenda de dois materiais termoplásticos de grande uso e processos de degradação distintos, como o polipropileno (PP) e poliestireno (PS), em ambientes de degradação termooxidativa, termooxidativa e fotoquímica.

Avaliar a validade de parâmetros de estabilidade determinados pelas técnicas de análise termogravimétrica (TGA) e tempo de indução ao oxigênio (OIT).

## 3 PARTE EXPERIMENTAL

### 3.1 MATERIAIS

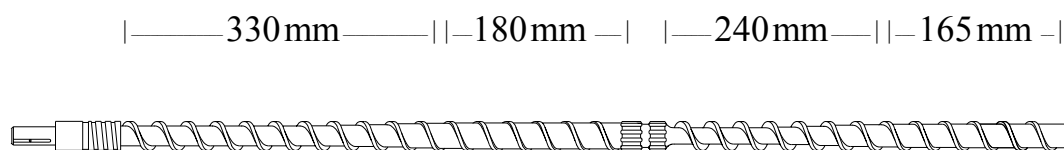
O polipropileno isotático (PP) usado foi o H503 (densidade 1,05  $\text{g}/\text{cm}^3$  e MFI de 3,4  $\text{g}/10$  min) na forma de *pellets*, como fornecido pela antiga OPP Petroquímica S.A., atual Braskem (Triunfo/RS). O poliestireno (PS) usado foi o PSPG EDN 88-G (densidade 0,91  $\text{g}/\text{cm}^3$  e MFI de 19,3  $\text{g}/10$  min) na forma de *pellets*, como fornecido pela EDN-Poliestireno do Sul Ltda (Camaçari/BA). O copolímero estireno-butadieno-estireno (SBS) usado foi o TR-1061 na forma de *pellets*, como fornecido pela Petroflex, Indústria e Comércio S/A (Triunfo/RS). Todos foram utilizados conforme recebidos, com o pacote de estabilização usual característico de cada material.

## 3.2 PREPARAÇÃO DAS BLENDA

Foram preparadas três composições da blenda PP/PS contendo 15, 30 e 45 wt% de poliestireno (PS). As três composições receberam o compatibilizante SBS na proporção de 3 phr (partes de SBS por 100 partes de resina à qual vai ser adicionado o SBS), segundo recomendação da Petroflex para a compatibilização deste tipo de blenda. A extrusão foi realizada em extrusora monorosca Wortex (L/D = 30 e D = 32 mm) com degasagem, 5 zonas de aquecimento (180, 200, 220, 230 e 230 °C, da alimentação para a matriz) e matriz para espaguete (três orifícios de saída de  $\varnothing = 3$  mm). A rosca usada era composta de zona de alimentação, compressão, mistura, descompressão e compressão, nessa ordem (Figura 33). Na saída da extrusora, os espaguetes obtidos eram puxados por um sistema picotador/puxador para dentro de uma calha de resfriamento com água à temperatura ambiente. A velocidade de rotação da rosca foi de 72 rpm (24Hz) e do picotador/puxador foi de 720 rpm (240 Hz). Os materiais foram extrudados apenas uma vez.

As concentrações foram escolhidas de acordo com critérios de processabilidade. À partir de 50 wt% de PS, o espaguete formado “desfiava” e formava “escamas”. A concentração de 45 wt% de PS foi a máxima para formação de espaguetes que pudessem ser peletizados sem compatibilizante. As concentrações de 30 e 15 wt% de PS foram escolhidas para manter intervalos constantes de concentração.

A mistura prévia dos *pellets* foi manual, durante 5 min em um recipiente de capacidade de 20 L, antes da colocação no funil de adição.



**Figura 33: Reprodução da mono-rosca, mono filete tipo Maddock Mixing Screw<sup>104</sup>.**

Os filmes das amostras de poliestireno (PS), polipropileno (PP) e das blendas foram obtidos por compressão a quente por 30 s a 200 °C e 0 MPa (placas somente encostadas) seguidos de 90 s a 200 °C e 200 MPa.

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO

#### 3.3.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRA-VERMELHO

As medidas de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas em equipamento FTIR BOMEN MD no modo reflexão.

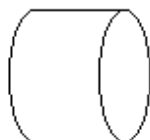
Para as medidas de FTIR selecionaram-se os filmes que apresentaram espessura média de  $30 \pm 2 \mu\text{m}$ . Foram feitas 32 varreduras, de 4000 a  $400 \text{ cm}^{-1}$  com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  de cada amostra. Os experimentos foram realizados em triplicata.

#### 3.3.2 TERMOGRAVIMETRIA

Foi realizada em equipamento TGA-2050 da TA Instruments em atmosfera de ar sintético ou argônio com taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , na faixa de temperatura de 30 a 600 °C. O fluxo do ar sintético para a cela de medida foi de  $50 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ . A massa média de amostra usada foi de  $7,0 \pm 0,1 \text{ mg}$ . Para garantia de mesmas condições de aquecimento da amostra durante todas as medidas, os *pellets* tiveram, após o picotamento da extrusora, suas extremidades cortadas longitudinalmente para homogeneidade de formato, que



garante mesmas condições para permeação dos gases da atmosfera na massa polimérica a temperaturas abaixo da fusão (Figura 34).



**Figura 34: Representação do formato dos pellets usados nas análises calorimétricas.**

### 3.3.3 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

---

Foi realizada em equipamento 910 Differential Scanning Calorimeter da Du Pont Instruments, em ar sintético, argônio e oxigênio. Usaram-se diferentes programações com diferentes finalidades:

Determinação de T<sub>g</sub>, fusão e cristalização: dois ciclos de aquecimento e um de resfriamento na taxa de 10 °C.min<sup>-1</sup> com isotermas de 5 minutos ao final de cada ciclo. Cada ciclo tinha como extremo inferior a temperatura de -50 °C e como extremo superior a temperatura de 210 °C. A massa média de amostra usada foi de 7,0 ± 0,1 mg e a amostra foi cortada do “espaguete” de saída da extrusora com cortes paralelos para garantir homogeneidade de formato.

Determinação de temperatura de oxidação em condições dinâmicas: taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> de 30 a 300 °C. Fluxo de ar sintético de 50 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>. A massa média de amostra usada foi de 7,0 ± 0,1 mg e a amostra foi cortada do “espaguete” de saída da extrusora com cortes paralelos para garantir homogeneidade de formato. O porta-amostra foi usado aberto para que a amostra fosse exposta à atmosfera de ar sintético.

Tempo de indução oxidativa: taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , em fluxo de argônio de  $50\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ , de  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  à temperatura de oxidação que variou de  $180$  a  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Depois de atingida a temperatura de oxidação, mudou-se a atmosfera de argônio para oxigênio, com o mesmo fluxo ( $50\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ ) e manteve-se a isoterma por 30 min. A massa média de amostra usada foi de  $7,0 \pm 0,1$  mg e a amostra foi cortada do “espaguete” de saída da extrusora com cortes paralelos para garantir homogeneidade de formato.

### **3.3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA**

---

A morfologia dos filmes obtidos por prensagem a quente, após fratura em nitrogênio líquido, foi analisada por microscópio eletrônico de varredura JEOL modelo JSM T-300. As amostras foram metalizadas utilizando-se o metalizador Baltec modelo MED 020. Os filmes foram fraturados em nitrogênio líquido após 60 segundos de imersão.

## **3.4 DEGRADAÇÃO**

---

### **3.4.1 DEGRADAÇÃO TERMOMECÂNICA**

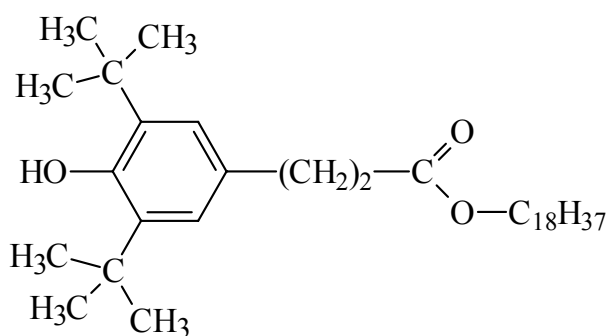
---

Realizada em misturador interno de dois rotores contra-rotatórios acoplado a reômetro de torque da HAAKE, Rheocord 90, a  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 40 rpm durante 90 min com o alimentador travado. Para alguns experimentos foi usado o compatibilizante SBS na faixa de 0,03 a 3,00 phr.



**Figura 35: Fotografia da câmara de processamento aberta do reômetro de torque da HAAKE.**

O estabilizante usado nos experimentos de degradação termomecânica para comparação de eficiência com o compatibilizante SBS (Figura 80) foi o Irganox 1076<sup>®</sup> (Figura 36), como fornecido pela Ciba Especialidades Químicas S.A.



**Figura 36: Estrutura química do estabilizante Irganox 1076, da Ciba-Geigy.**

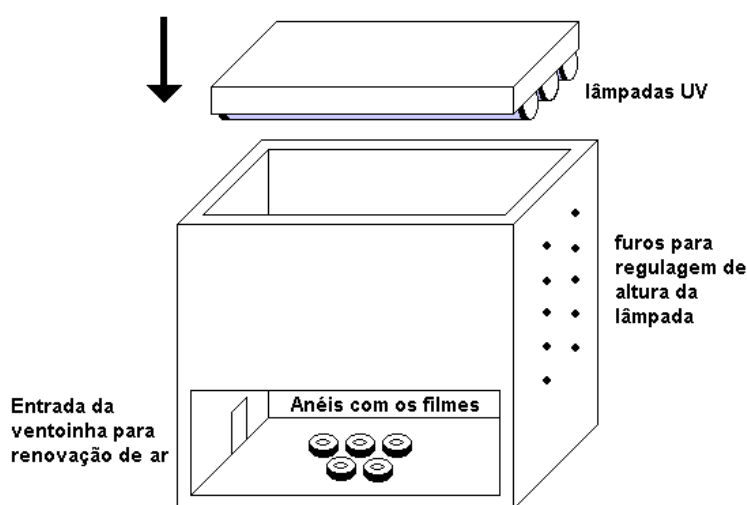
O preenchimento do volume da câmara de processamento (69 mL) foi de 80% (55,2 mL) e o processamento foi realizado com o alimentador travado. Os experimentos foram feitos em triplicata.

Para um dos experimentos de degradação termomecânica usou-se também o SBS purificado para avaliar possíveis efeitos de aditivos incorporados (Figura 78). A purificação foi por dissolução do SBS em THF (5 wt% de SBS em relação ao THF) e posterior coagulação em água na proporção de 1:20. Repetiu-se este procedimento 3 vezes.

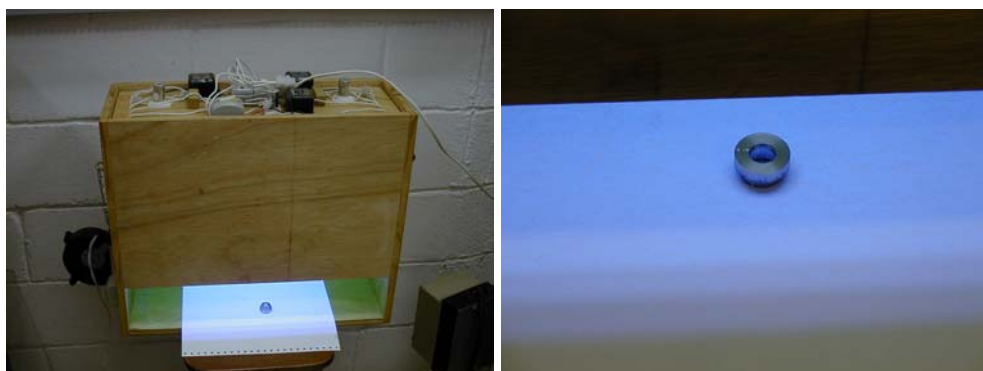
### 3.4.2 DEGRADAÇÃO FOTOQUÍMICA

---

A degradação foi realizada em equipamento como esquematizado na Figura 37 e na Figura 38. A ventoinha afixada na lateral garante o resfriamento e a expulsão do ozônio formado no interior do equipamento. A degradação foi monitorada por FTIR.



*Figura 37: Representação esquemática do equipamento de degradação fotoquímica.*



**Figura 38:** Fotografia do equipamento em funcionamento (esquerda) e do porta amostra sendo irradiado (direita).

Para o experimento de determinação de tempo de indução para a degradação fotoquímica foram feitas 16 varreduras de FTIR de cada amostra, para diminuir o tempo fora da exposição à luz UV necessário para acompanhamento da fotodegradação em tempo real. O tempo de interrupção da exposição, usado para a realização das medidas foi de 90 s no caso de 32 varreduras e de 50 s no caso de 16 varreduras.

Os filmes foram cortados de modo a encaixar em porta-amostras circulares (Figura 38) e expostos à fonte UV (lâmpadas *High-borax ultraviolet* TUV 15W / G15 T8 de 15W da Yaming). A energia incidente no local onde foi colocada a amostra era de  $4,0 \pm 0,1 \text{ mW.cm}^{-2}$  com máximo em 254 nm.

### **3.4.3 DEGRADAÇÃO TERMOOXIDATIVA**

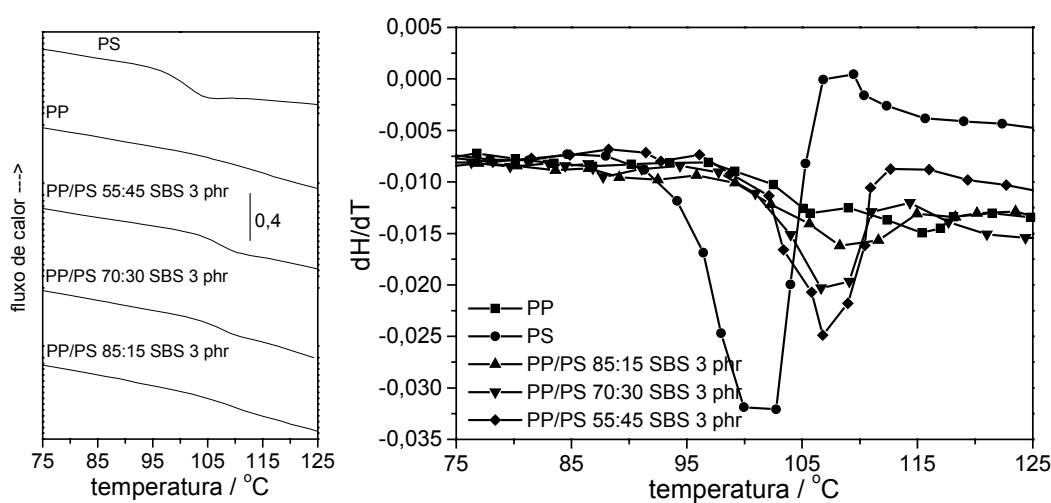
---

Para este estudo usou-se o equipamento TGA-2050 da TA Instruments em atmosfera de ar sintético, com taxa de aquecimento de  $10 \text{ °C.min}^{-1}$ , na faixa de temperatura de 30 a 600 °C. O fluxo do ar sintético para a cela de medida foi de  $50 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ . A massa média de amostra usada foi de  $7,0 \pm 0,1$  mg. Para garantia de mesmas condições de aquecimento da amostra durante

todas as medidas, os *pellets* tiveram, após o picotamento da extrusora, suas extremidades cortadas longitudinalmente para homogeneidade de formato (Figura 34).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A eficiência da compatibilização das blendas foi analisada por DSC e observou-se deslocamento da temperatura de transição vítrea do PS em relação ao polímero puro (Figura 39). Para que se observe a Tg em uma blenda é necessário que haja domínios de dimensão mínima da ordem de 2 nm, suficiente para haverem os movimentos colaborativos característicos desta transição. Em blendas miscíveis, por haver apenas um tipo de domínio, observa-se apenas uma Tg. A determinação da variação da Tg em uma blenda, portanto, passa a ser uma medida da dispersão dos domínios de uma fase em outra, quanto maior a variação da Tg da blenda em direção a valores intermediários às Tg de seus componentes, maior será a dispersão de uma fase em outra <sup>105</sup>.



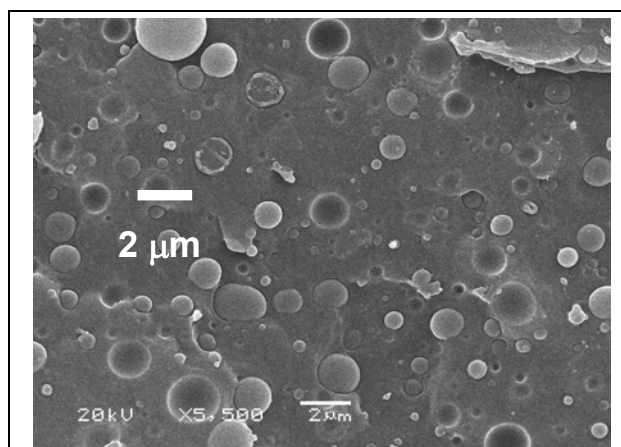
**Figura 39:** Curvas de DSC do PP e PS e das blendas compatibilizadas com 3 phr de SBS.

## 4.1 DEGRADAÇÃO FOTOQUÍMICA

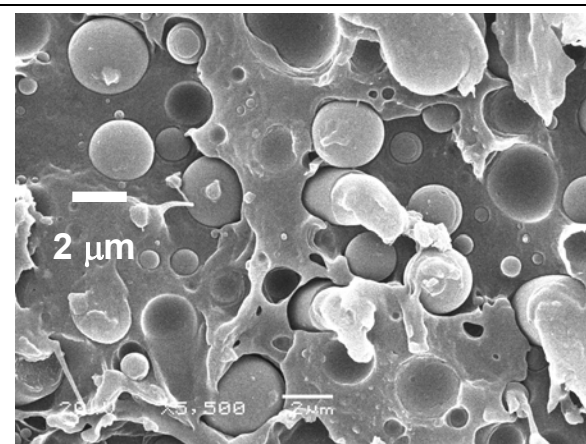
### 4.1.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DOS FILMES

A morfologia das blendas preparadas e expostas à degradação é um fator importante na cinética de degradação na blenda, pois pode influenciar na área entre domínios e na tensão interfacial <sup>7,43,44</sup>. Os filmes foram criofraturados sob nitrogênio líquido e a fratura foi examinada por microscopia eletrônica de varredura.

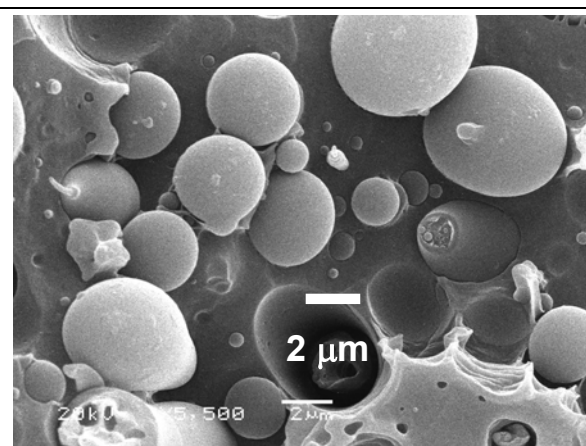
Para as blendas sem compatibilizante, nas proporções usadas neste trabalho, há uma variação na morfologia em função do teor de PS. Com o aumento do teor de PS há um aumento de tamanho dos domínios de PS pela coalescência da fase dispersa, evidenciando a pouca afinidade entre os homopolímeros PP e PS (Figura 40). Observa-se, pelo espaço entre as partículas na interface entre os domínios, pouca adesão das partículas dispersas de PS na matriz de PP.



**(a)** PP/PS 85:15 SBS 0 phr



**(b)** PP/PS 70:30 SBS 0 phr

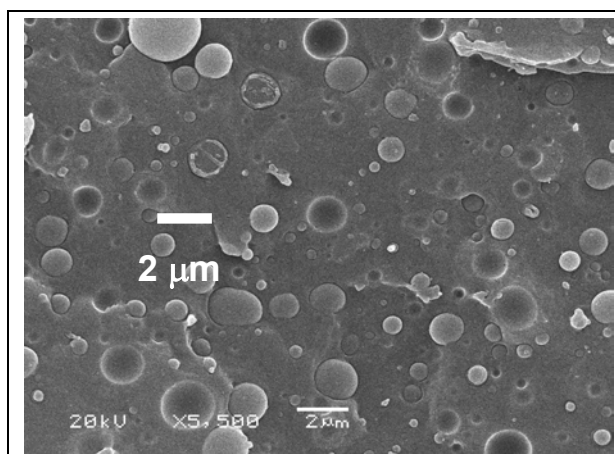


**(c)** PP/PS 55:45 SBS 0 phr

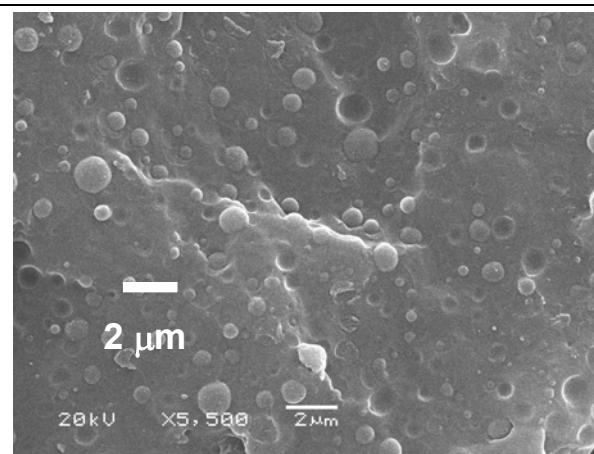
**Figura 40:** Micrografias MEV de blendas PP/PS 85:15 (a), 70:30 (b) e 55:45 (c) sem SBS como compatibilizante.



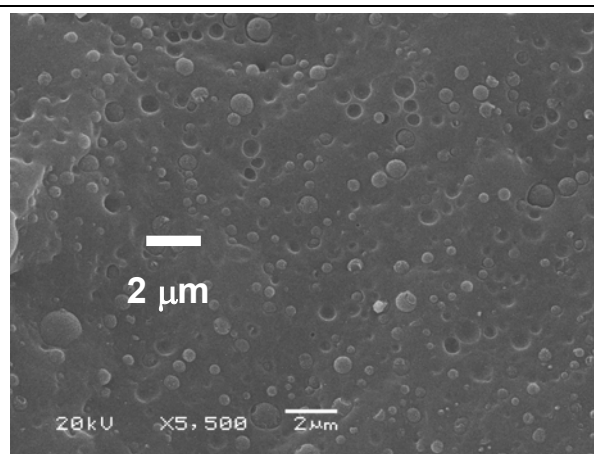
Quando se adiciona o compatibilizante SBS às blendas PP/PS 85:15, observa-se que, quanto maior a proporção de SBS menor é o tamanho dos domínios e mais distribuído é o domínio do PS na matriz de PP. Esta é uma evidência da eficiência do compatibilizante SBS na interação entre os homopolímeros PP e PS para a blenda com 15 wt% de PS (Figura 41).



**(a)** PP/PS 85:15 SBS 0 phr



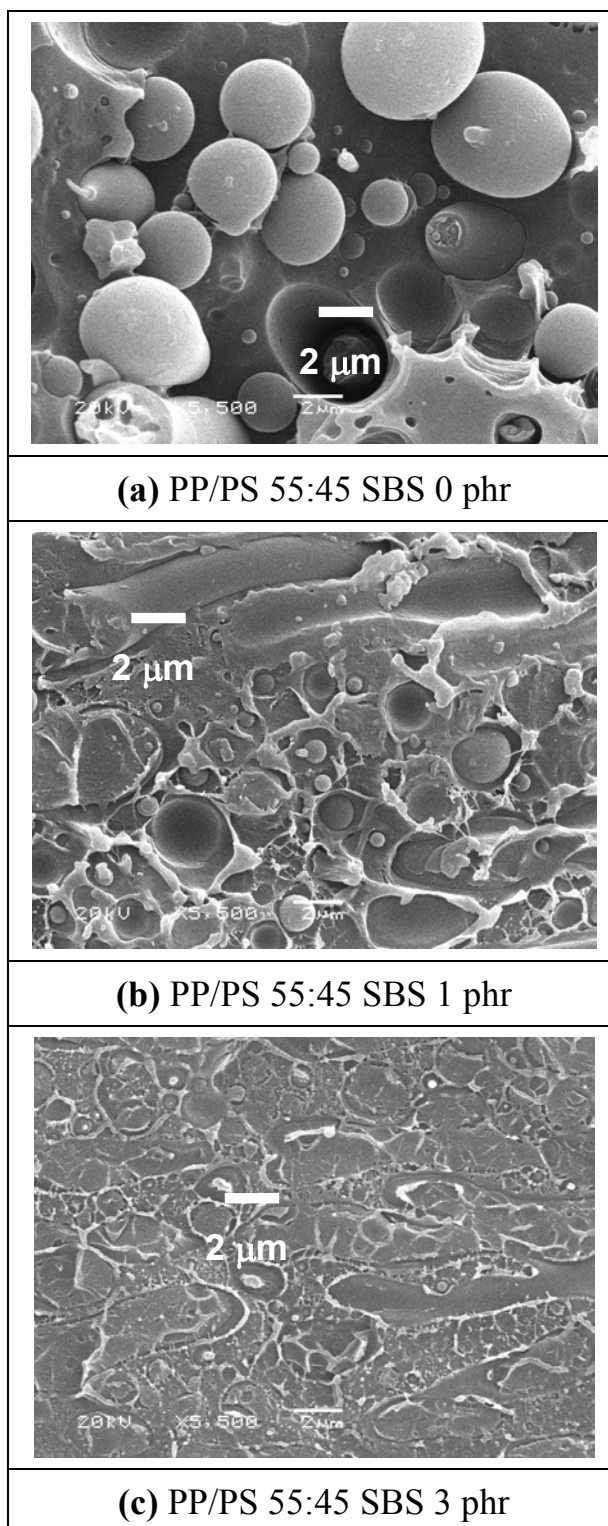
**(b)** PP/PS 85:15 SBS 1 phr



**(c)** PP/PS 85:15 SBS 3 phr

**Figura 41:** Micrografias MEV de blendas PP/PS 85:15 com 0 (a), 1 (b) e 3 (c) phr de SBS como compatibilizante.

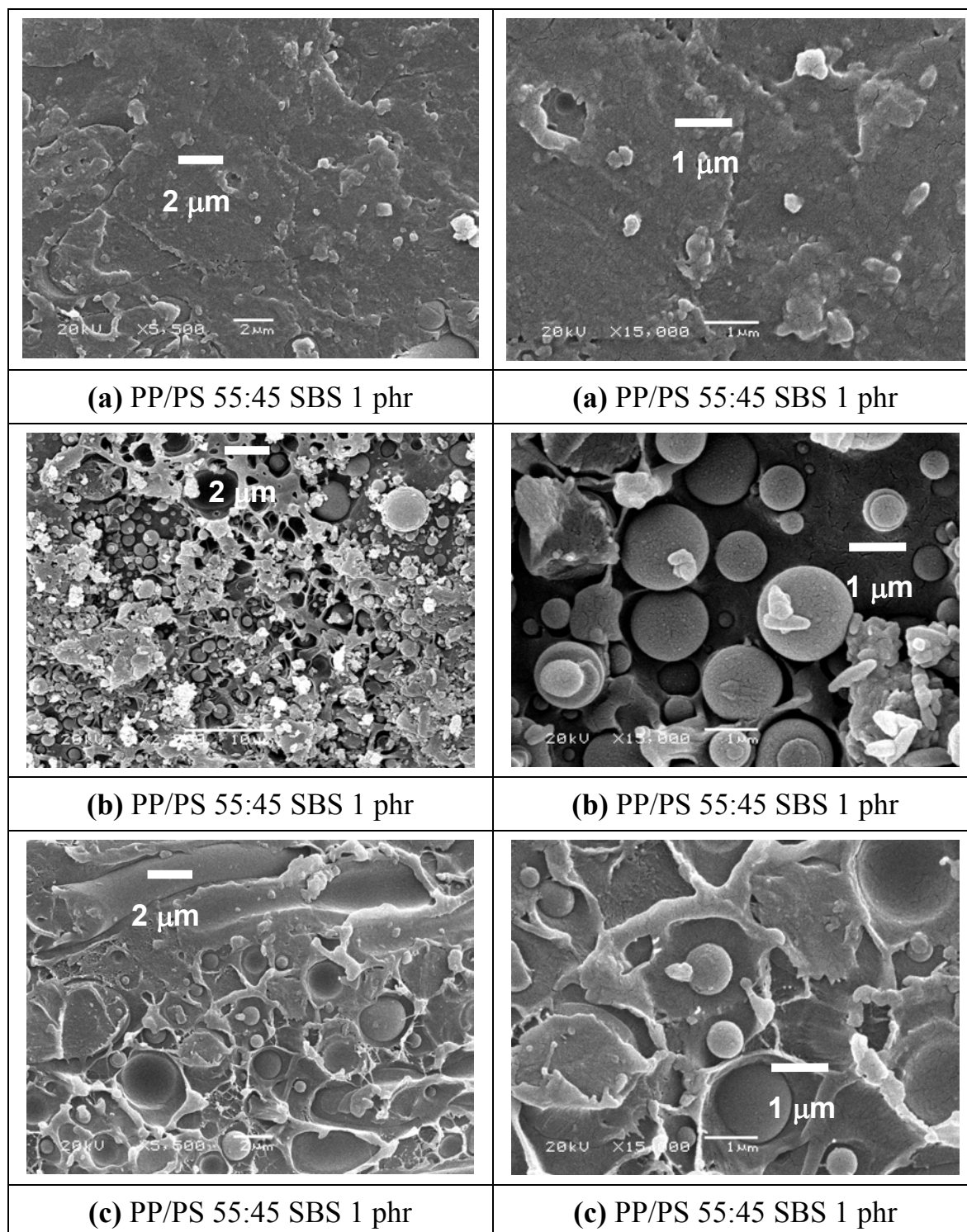
Para as blendas PP/PS 55:45 observa-se a formação de uma fase co-contínua com o aumento da concentração do compatibilizante SBS, mostrando que o compatibilizante tem a propriedade de promover a coalescência da fase PS (Figura 42).



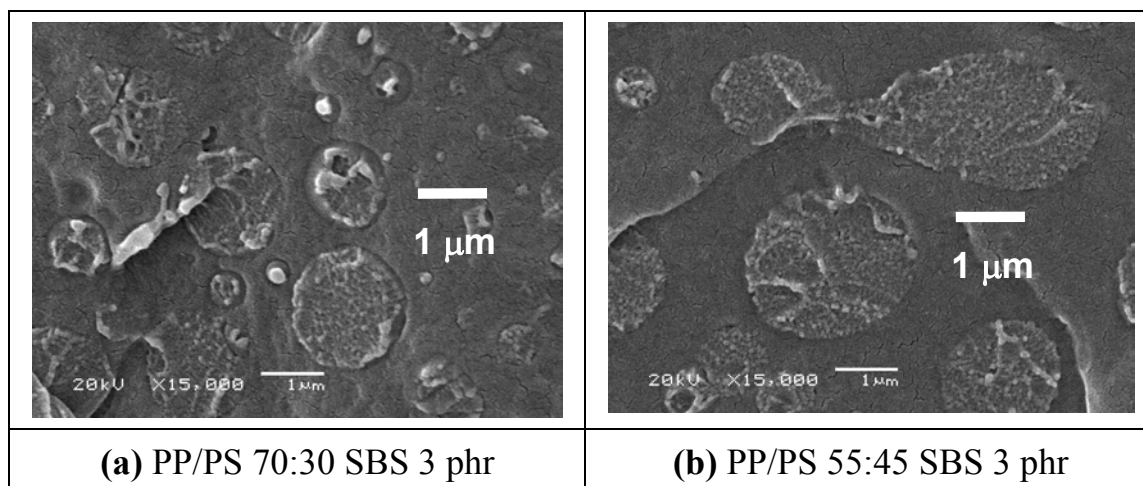
**Figura 42:** Micrografias MEV de blendas PP/PS 55:45 com 0 (a), 1 (b) e 3 (c) phr de SBS como compatibilizante.

As blendas de PP/PS 55:45 e PP/PS 70:30 com 1 e 3 phr de SBS, apresentam três tipos de morfologia: **a)** predominância da matriz PP com pouca presença do domínio do homopolímero PS (Figura 43-A), **b)** homopolímero PS disperso na matriz PP (Figura 43-B) e **c)** formação de fases co-contínuas (Figura 43-C). Estes três tipos de morfologias distintas ocorrem simultaneamente em toda a extensão da fratura.

A heterogeneidade na morfologia apresentada na Figura 43 pode ter origem na má dispersão entre as fases para as blendas 55/45 e 70/30 com SBS, devido à região de descompressão após o elemento “selo de fundido” (*melt seal*) explicitado na Figura 33. Na região de descompressão pode haver a coalescência da fase PS, devido à maior quantidade de PS, gerando a fase co-contínua e domínios com predominância de PP.



**Figura 43: Micrografias MEV de blendas PP/PS 55:45 com 1 phr de SBS como compatibilizante.**



**Figura 44: Micrografias MEV de blendas PP/PS 55:45 (a) e PP/PS 70:30 (b) e 3 phr de SBS como compatibilizante.**

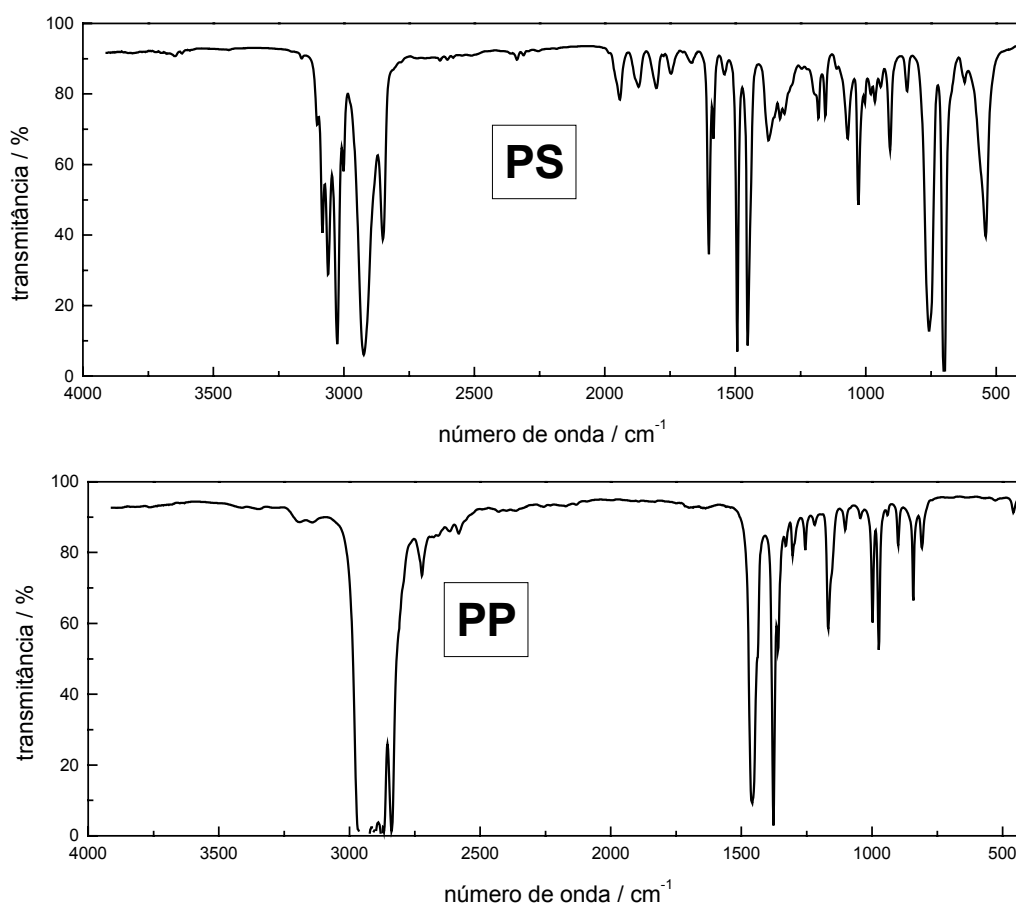
Nas blendas de PP/PS 55:45 e PP/PS 70:30 com 3 phr de compatibilizante SBS houve, com menor frequência, a formação de estruturas como as exibidas na Figura 44. Estas são evidências do aumento de adesão entre as fases, já que são partículas dispersas rompidas no plano da fratura sem rompimento da interface <sup>106</sup>.

#### 4.1.2 RESULTADOS DA FOTODEGRADAÇÃO

O índice de carbonila é um parâmetro de acompanhamento das reações de oxidação, amplamente utilizado nos estudos de degradação de polímeros <sup>21,37</sup>. Para obtê-lo divide-se a absorvância da banda de carbonila pela absorvância de uma banda de referência que não varie com a degradação. Este parâmetro corrige variações de espessura dos filmes na quantificação das carbonilas formadas. As bandas de absorção dos homopolímeros PP e PS (Figura 45) que seriam bandas de referência, sofrem variação da intensidade em função da proporção da blenda (Figura 46 e Figura 47) inviabilizando a determinação deste índice. Outro fator importante pela escolha do controle da

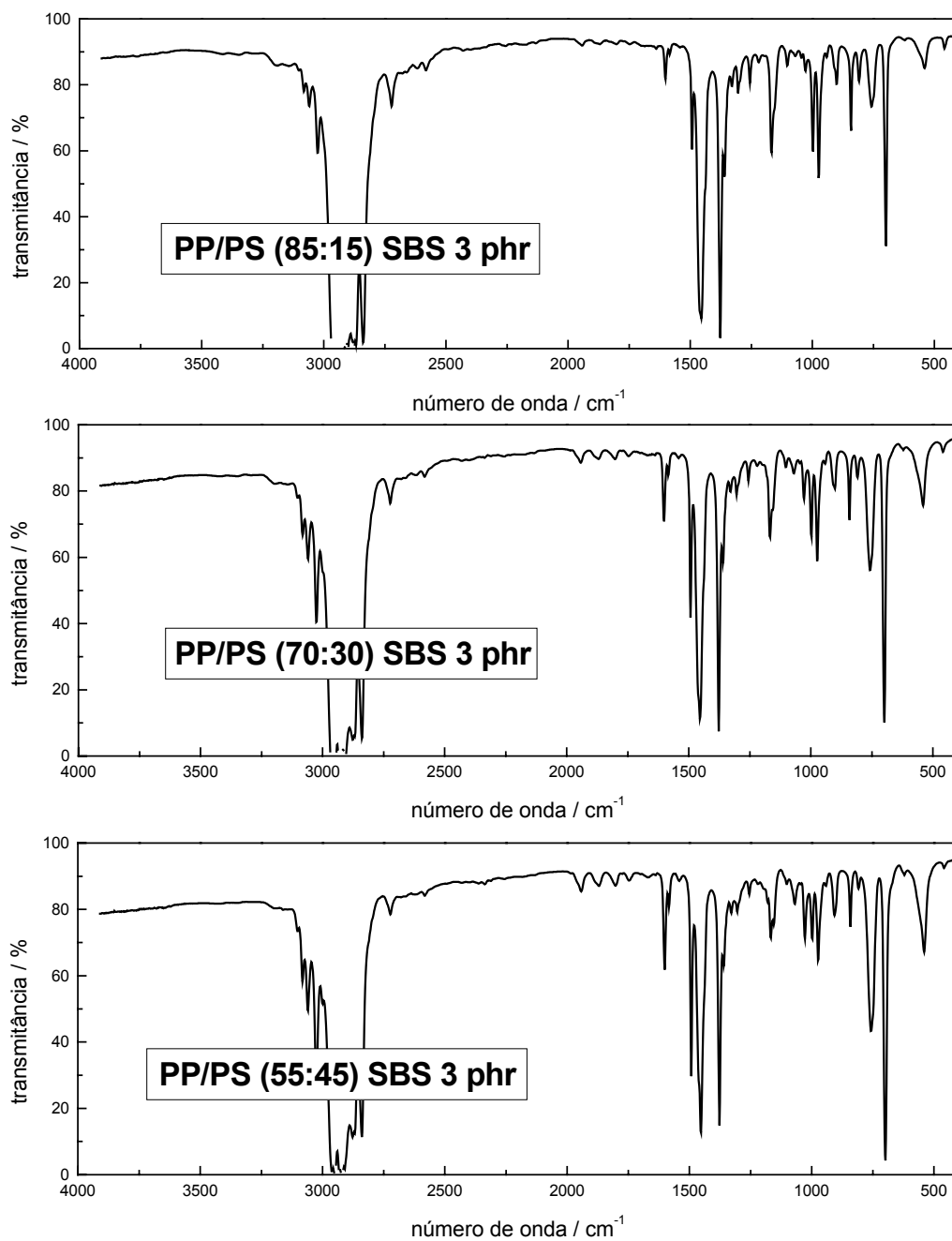
espessura dos filmes é o fato da degradação fotoquímica ser um fenômeno de superfície e o aumento na espessura dos filmes poderia ter um efeito na determinação da quantidade de carbonilas nas medidas de absorbância por FTIR.

Para haver parâmetros de comparação entre as carbonilas formadas pelos homopolímeros e blendas nas diferentes concentrações, controlou-se a espessura dos filmes em  $30 \pm 1 \mu\text{m}$  e mediu-se a absorbância.

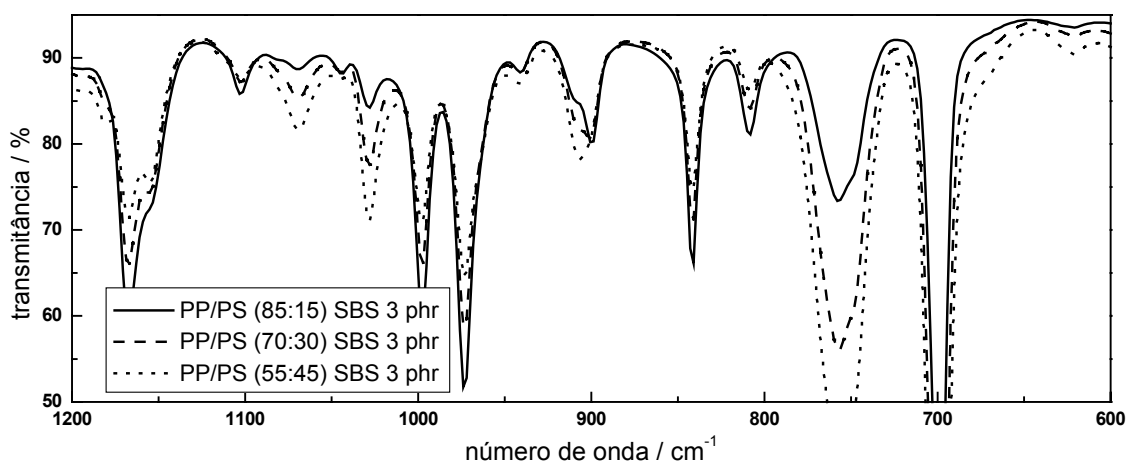


**Figura 45:** Espectros no modo transmissão de filmes na região do infravermelho para os homopolímeros PP e PS.



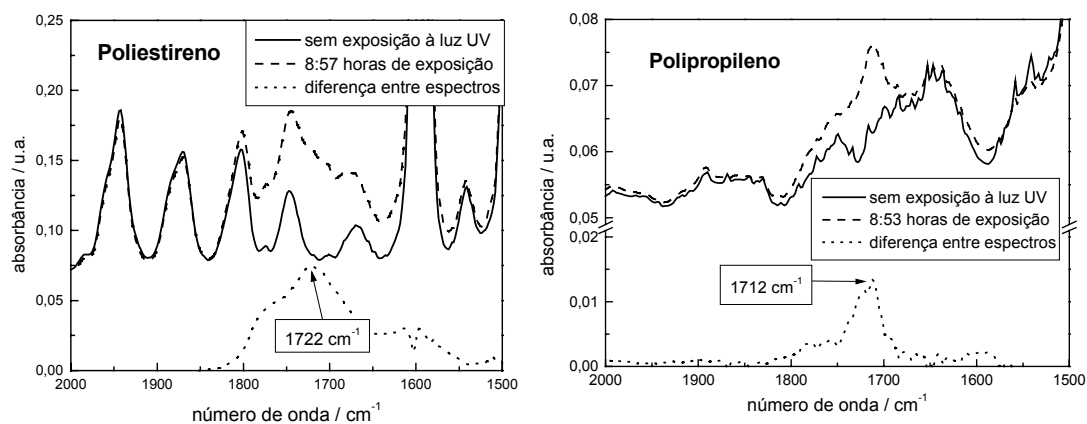


**Figura 46:** Espectros no modo transmissão de filmes na região do infravermelho das blendas com 15, 30 e 45 wt% de PS em PP e 3 phr de SBS.

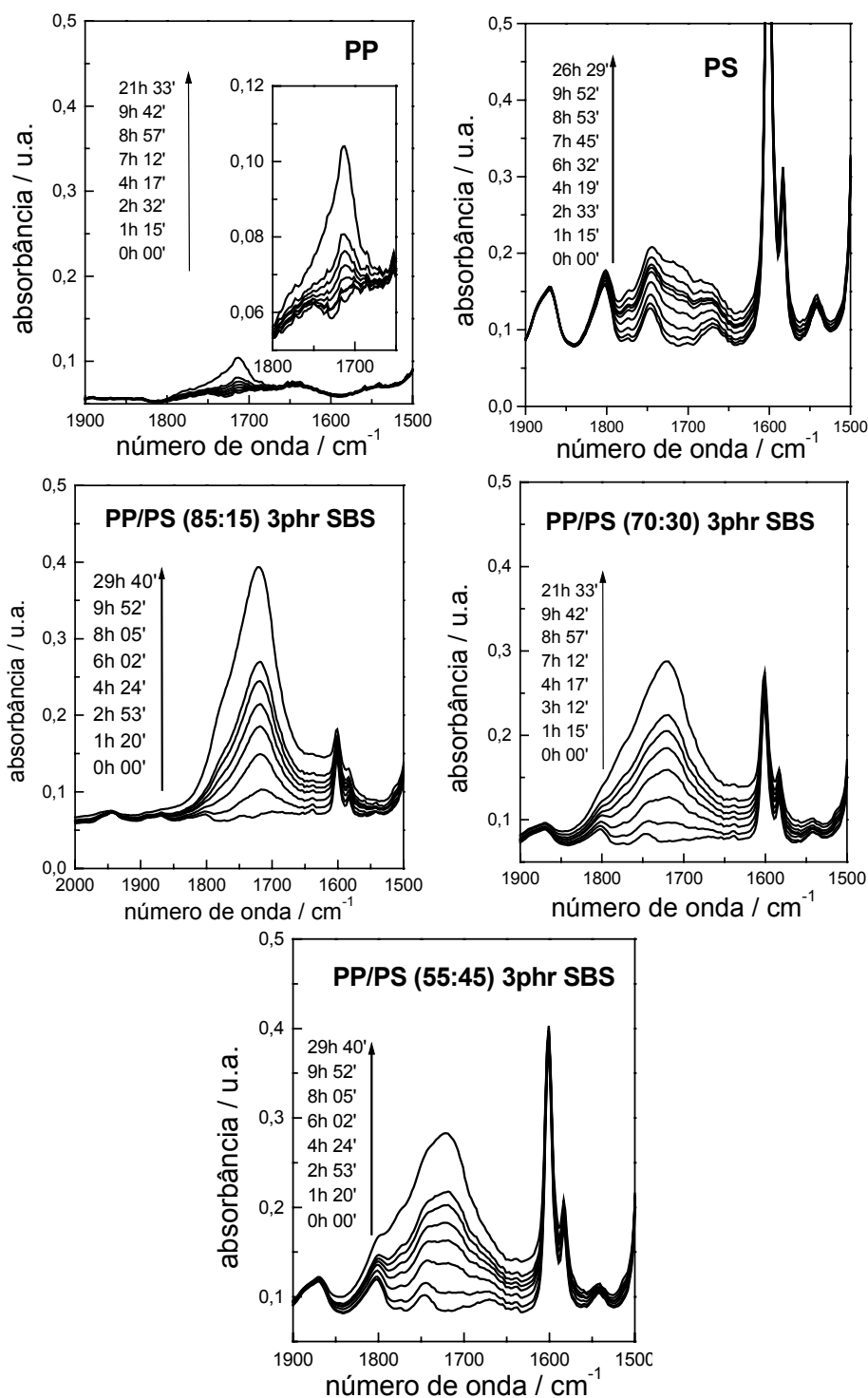


**Figura 47: Espectros das blendas na região onde se situam as bandas de referência.**

Para estudar a degradação fotoquímica da blenda os filmes de  $30 \pm 1 \mu\text{m}$  dos homopolímeros e das blendas nas três composições foram expostos à luz ultravioleta. Os materiais expostos apresentaram alteração nos espectros de FTIR em função do tempo, havendo evolução de absorção na região de carbonilas, próximo a  $1700 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 49) e na região das hidroxilas, de aproximadamente  $3600$  a  $3200 \text{ cm}^{-1}$ , tanto para os homopolímeros como para as blendas. Observaram-se diferentes valores de comprimento de onda para os máximos de absorção referente às carbonilas do PP e PS, respectivamente  $1712$  e  $1722 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 48). Nas blendas compatibilizadas o valor de comprimento de onda para a absorção máxima foi de  $1722 \text{ cm}^{-1}$ . A diferença de valores para o máximo de absorbância na região da carbonila se deve às diferentes interações presentes nos diferentes domínios ao redor do grupo carbonila. O valor de  $1722 \text{ cm}^{-1}$  para o máximo de absorbância na região da carbonila deve-se, provavelmente, ao fato de serem formadas na interface entre os domínios de PP e PS e interagirem fortemente com o domínio do PS.



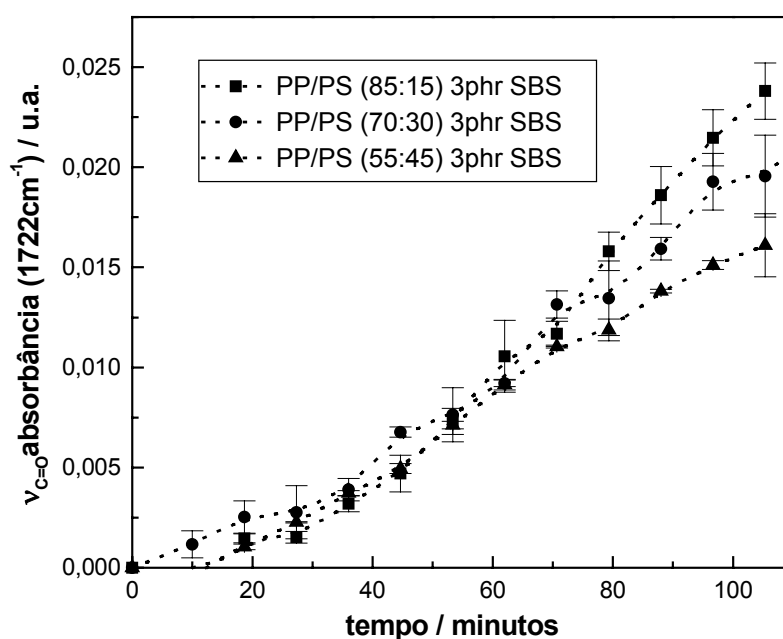
**Figura 48:** Espectros de absorção dos homopolímeros PP (à esquerda) e PS (à direita), virgens e fotodegradados, evidenciando o máximo de absorção na região de  $\nu_{C=O}$ .



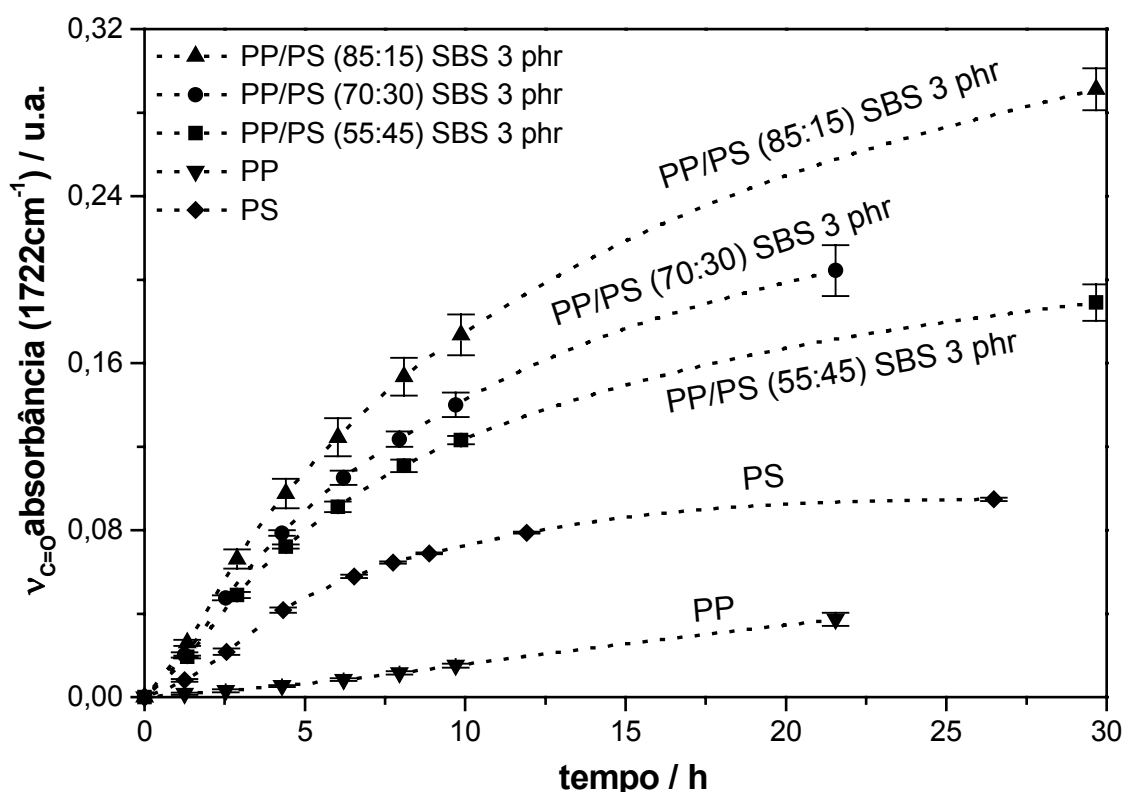
**Figura 49: Variação dos espectros de FTIR, na região de 1500 a 1900 cm<sup>-1</sup> dos filmes dos homopolímeros e das blends fotodegradados em função do tempo de irradiação à luz UV.**

A quantificação da absorção das carbonilas foi feita pela medida direta da absorbância da banda a  $1722\text{ cm}^{-1}$  em diferentes tempos de exposição com relação à absorção no mesmo comprimento de onda antes da irradiação.

No gráfico da evolução de carbonilas em função do tempo de exposição à radiação UV para as primeiras duas horas de exposição (Figura 50), observou-se formação de carbonilas desde o início da exposição, não havendo tempo de indução mensurável. Também não se nota diferença significativa de cinética de formação de carbonilas entre as formulações de blenda com 3 phr de compatibilizante SBS até aproximadamente 90 minutos de exposição (Figura 50).



**Figura 50:** *Varição média de absorbância da banda  $\nu_{C=O}$  em função do tempo de irradiação UV, nos estágios iniciais, para as blendas. Experimentos realizados em triplicata.*



**Figura 51:** *Variação média da absorbância da banda a  $1718\text{ cm}^{-1}$  em função do tempo de irradiação UV para as blends e homopolímeros. Experimentos realizados em triplicata.*

As bandas de absorção referentes à carbonila, características do envelhecimento de polímeros devido às reações radiculares com o oxigênio do ar, apresentaram evolução em função do tempo de exposição, como pode ser observado na Figura 50, para o início do experimento, e na Figura 51, para a totalidade do experimento. Houve um rápido aumento nas 12 horas iniciais. Após este tempo observou-se uma tendência à formação de um patamar. Esta característica pode ser devido à influência dos seguintes fatores durante o experimento:

**1. Quimicristalização <sup>107,45</sup>:** com o aumento da concentração de grupos polares formados durante a degradação fotooxidativa, há um aumento da

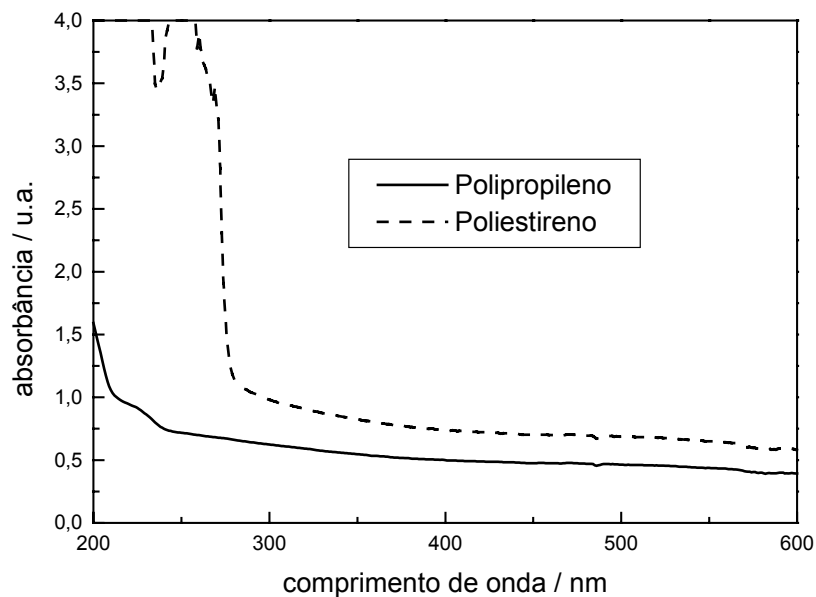
proximidade entre as cadeias formando regiões cristalinas. Esta diminuição da região amorfa diminui a difusão de O<sub>2</sub> pela massa polimérica, desacelerando as reações de degradação por diminuir a concentração de um dos seus reagentes iniciais.

**2. Opacidade:** com o decorrer do experimento os filmes vão se tornando opacos, provavelmente devido à formação de trincas e conseqüente espalhamento de luz e ao aumento da cristalinidade ocasionado pela quimicristalização. Estes fatores levam a uma menor absorção da radiação UV, diminuindo a formação de grupos carbonila.

#### **4.1.3 INTERAÇÃO ENTRE COMPONENTES DA BLENDA**

---

Tanto o PS como o PP tem um mecanismo de degradação que está de acordo com o mecanismo geral proposto na Figura 9. A peculiaridade da degradação do PP é que, por ser um material semi-cristalino, as reações de degradação estão restritas à sua região amorfa. O PS se diferencia do PP por não possuir região cristalina, por ter um radical terciário mais estável por ressonância com o anel aromático e pela sua etapa de formação de acetofenona que contribui para aumentar a absorção de radiação UV (Figura 23). No gráfico da Figura 51, observa-se que, entre os homopolímeros, o PS tem maior velocidade de formação de carbonilas que o PP. Isto ocorre devido à maior absorção de radiação UV pelo PS, que possui um anel aromático a cada unidade repetitiva e uma acetofenona como produto de degradação, que são grupos cromóforos, enquanto o PP praticamente não absorve radiação no comprimento de onda do ultravioleta (Figura 52).



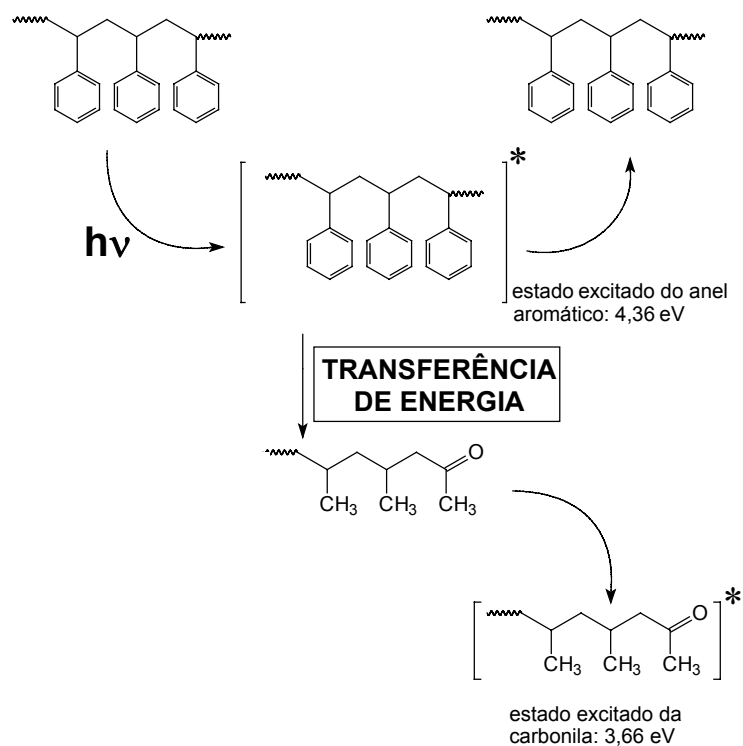
**Figura 52: Espectro de absorção UV do polipropileno e do poliestireno.**

**Pendência 1: Verificar se fase co-contínua possui maior ou menor área interfacial que dispersão de fases.**

Como o PS possui maior taxa de formação de carbonilas, seria esperado que as blendas com maior conteúdo de PS tivessem uma taxa maior de formação de carbonilas. Porém, para as blendas estudadas, observa-se comportamento contrário ao esperado, onde a taxa de formação de carbonila é inversamente proporcional à concentração de PS. Uma das possibilidades que pode explicar este fenômeno é a transferência de energia entre os domínios. Quando o PS e o PP estão misturados na forma de blenda compatibilizada pode ocorrer a transferência de energia do estado excitado singleto do anel aromático do PS,  $4,35 \text{ eV}$  <sup>108</sup>, para o estado excitado singleto da carbonila do PP,  $4,09 \text{ eV}$  <sup>109</sup> (Figura 53). O início da degradação na fase PP seria fotoquímico, porém o estado excitado é gerado pela transferência de energia do domínio do PS, e continuaria como explicitado na Figura 9. Um fato observável que corrobora a hipótese das carbonilas serem formadas



principalmente na fase do PP das blendas é que, quanto maior a quantidade de PP, maior é a quantidade de carbonilas formadas, evidenciando a evolução de carbonilas preferencialmente no domínio do PP.



**Figura 53:** Esquema da transferência de energia na degradação fotoquímica da blenda PP/PS.

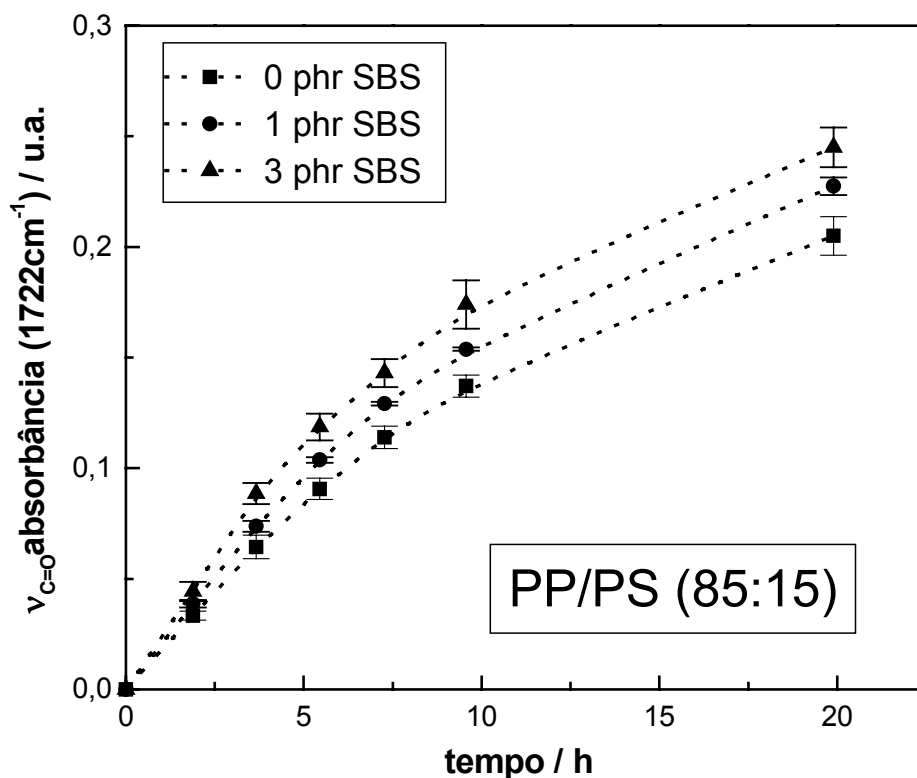
A transferência de energia pode aumentar o rendimento da formação de radicais no domínio do PP e, após reação com oxigênio e outras etapas da degradação fotoquímica, aumentar a formação de carbonilas na blenda. Na blenda, um domínio que absorve a energia da radiação UV (PS), porém com formação de radicais terciários estáveis interage com outro domínio que não absorve energia da radiação UV de modo significativo (PP), mas forma um radical terciário reativo. Esta transferência de energia do domínio do PS para o domínio do PP faz com que a interação entre os mecanismos de degradação

seja de aumento da degradação e a cinética seja inversamente proporcional ao teor de PS.

Outra causa para este fenômeno é a morfologia apresentada pelos filmes das blendas PP/PS com 30 e 45 wt% de PS na presença de compatibilizante SBS. Neste caso há mais de um tipo de morfologia, entre elas a formação de fases co-contínuas (Figura 42 e Figura 43) que possuem menor área interfacial entre os domínios do PP e do PS, diminuindo então a ocorrência do fenômeno de transferência de energia entre os domínios.

Para verificar a hipótese da transferência de energia entre os domínios variou-se a quantidade de compatibilizante da blenda PP/PS (85:15), pois foi a única composição que apresentou o mesmo tipo de morfologia nas três proporções de compatibilizante usada, e repetiu-se o experimento de fotodegradação. Observou-se que, com o aumento da quantidade de SBS, e conseqüente aumento de área interfacial entre os domínios (Figura 41), ocorre um aumento na taxa de formação de carbonilas (Figura 54). Este resultado fortalece a hipótese da transferência de energia entre os grupos excitados dos diferentes domínios (Figura 53).

Além do SBS atuar no aumento da interação entre os diferentes domínios, pode ter participação na iniciação das reações de degradação devido à presença de ligação dupla no co-monômero butadieno. Esta insaturação pode reagir com o oxigênio dando início ao ciclo auto-catalítico de degradação (Figura 9). No entanto, a concentração de ligações duplas C=C das unidades butadieno do compatibilizante na blenda é menor que 1 % em relação às outras unidades monoméricas.



*Figura 54: Variação média (3 replicatas) de absorbância da banda  $\nu_{C=O}$  durante a degradação fotoquímica da blenda PP/PS (85:15) sem SBS, com 1 phr de SBS e 3 phr de SBS.*

## 4.2 DEGRADAÇÃO TERMO-OXIDATIVA

### 4.2.1 PARÂMETROS

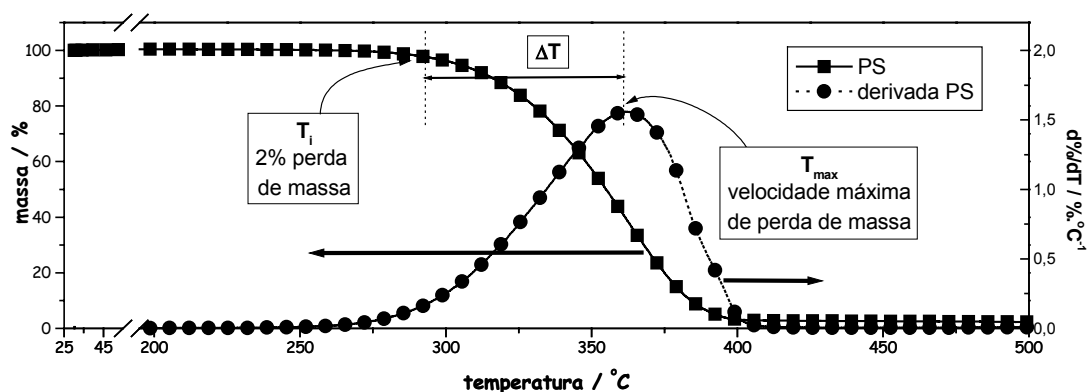
Os parâmetros usados neste trabalho para avaliar a degradação térmica são: a temperatura de início de perda de massa,  $T_i$ , a temperatura de velocidade máxima de perda de massa,  $T_{max}$ , e a diferença entre  $T_i$  e  $T_{max}$ ,  $\Delta T$  (Figura 55). Todos os valores medidos por TGA.

✓  $T_i$ : É a temperatura de registro do início da saída de voláteis formados na massa polimérica e depende de dois fatores, a formação de voláteis e a difusão destes voláteis na massa polimérica. Um maior valor de  $T_i$  pode ser

atribuído à formação de voláteis a temperaturas maiores ou à baixa difusão destes voláteis na massa polimérica. Existem vários métodos para determinar  $T_i$  e neste trabalho usou-se o parâmetro de perda de 2% da massa inicial.

✓  $T_{max}$ : É a temperatura na qual ocorre a máxima velocidade de perda de massa. É determinada pelo pico da derivada primeira da perda de massa em função da temperatura.

✓  $\Delta T$ : A diferença entre o valor de  $T_i$  e  $T_{max}$  é um parâmetro referente à cinética do processo degradativo de perda de massa. Fornece informação sobre a cinética de perda de massa desde o início da perda de massa ( $T_i$ ) até o instante em que a perda de massa ocorre em maior velocidade ( $T_{max}$ ). Quanto maior for o valor de  $\Delta T$ , mais lenta é a cinética de perda de massa.



**Figura 55:** Exemplo dos valores de  $T_i$ ,  $T_{max}$  e  $\Delta T$  numa curva termogravimétrica de PS.

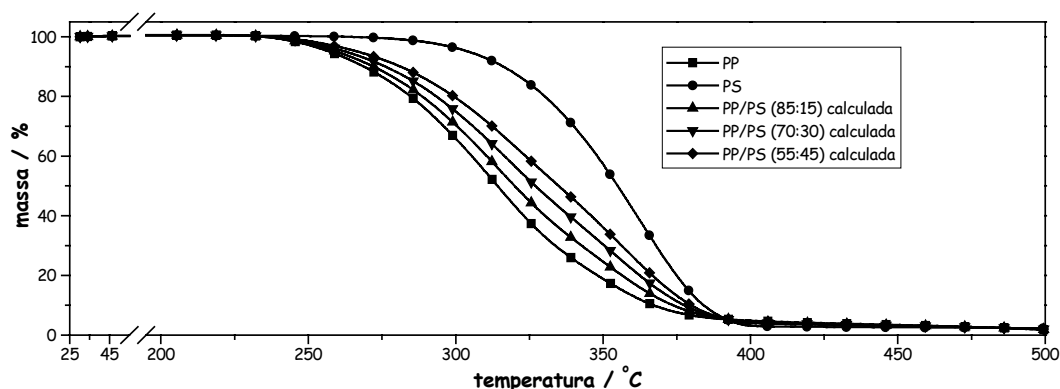
Outro parâmetro de estabilidade para blendas, usado neste estudo, é a comparação da curva de TGA calculada para a blenda (média ponderada das curvas de TGA dos homopolímeros, Esquema 1) com a curva obtida experimentalmente para a blenda <sup>37</sup>. As curvas calculadas são as curvas esperadas caso não haja interação entre os mecanismos de degradação dos

componentes das blendas. Quando a curva termogravimétrica obtida experimentalmente para a blenda estiver acima da curva calculada será uma evidência de interação sinérgica, com efeito estabilizante. Quando a curva calculada estiver abaixo da curva termogravimétrica obtida experimentalmente, a interação será antagonica, com efeito degradativo.

$$W_T = W_{PP} \cdot X_{PP} + W_{PS} \cdot X_{PS}$$

**Figura 56:** Fórmula usada para o cálculo da média ponderada usada para compor a curva calculada, onde  $W_T$  é a perda de massa da curva calculada em uma dada temperatura,  $W_{PP}$  é a perda de massa da curva experimental para o PP em uma dada temperatura,  $W_{PS}$  é a perda de massa da curva experimental para o PS em uma dada temperatura e  $X_{PP}$  e  $X_{PS}$  são as frações em massa do PP e do PS, respectivamente.

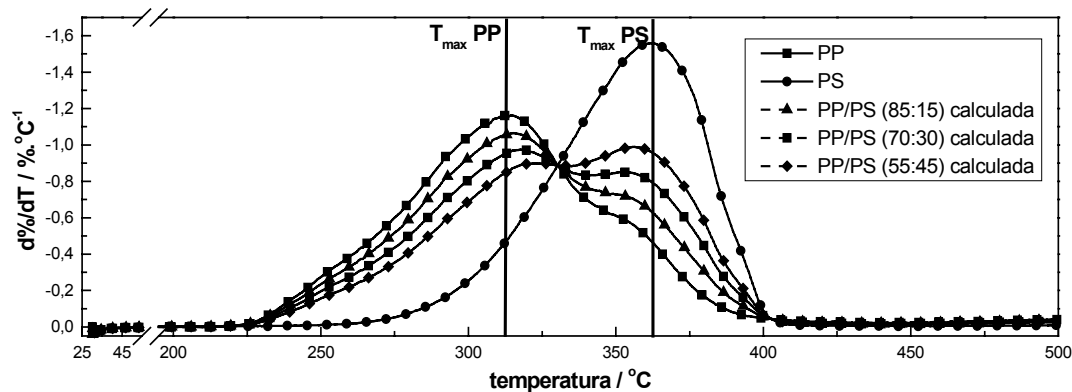
Na Figura 57 estão as curvas termogravimétricas dos homopolímeros PP e PS e as curvas calculadas para as blendas, caso não houvesse interação entre os mecanismos de degradação dos homopolímeros.



**Figura 57:** Curvas termogravimétricas dos homopolímeros PP e PS e as curvas calculadas para blendas PP/PS com 15, 30 e 45 wt% de PS.

Na Figura 58 estão as curvas de derivada primeira da curva de porcentagem de perda de massa em função da temperatura para os

homopolímeros PP e PS e das curvas calculadas, obtidas pela média ponderada das curvas de derivada primeira dos dois homopolímeros.



**Figura 58:** Curvas de derivada primeira da porcentagem de perda de massa em função da temperatura para os homopolímeros PP e PS e as curvas calculadas para blends PP/PS 85:15, 70:30 e 55:45.

Os valores obtidos nas análises termogravimétricas para os homopolímeros e para as blends estão reunidos na Tabela 3. Estes valores serão discutidos ao longo desta seção, juntamente com as respectivas curvas.

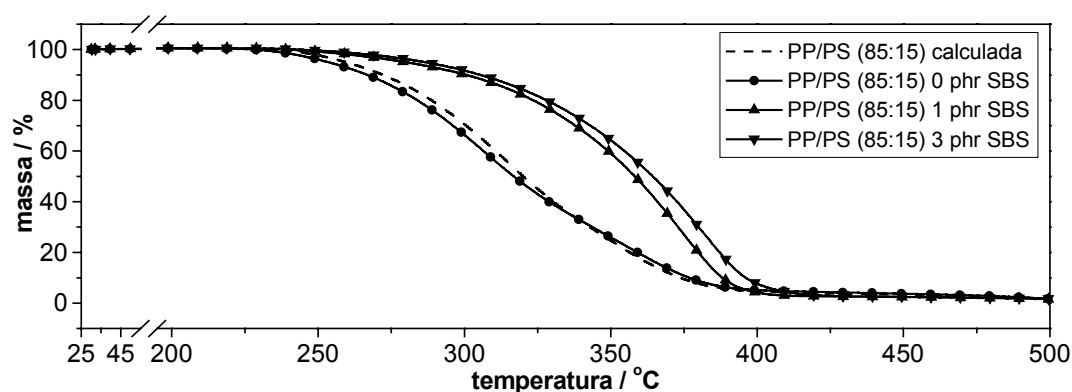
**Tabela 3: Valores de  $T_i$  (temperatura de início de perda de massa, com 2% de perda) e  $T_{max}$  (temperatura de máxima velocidade de perda de massa). Todos os valores são médias de triplicatas.  $\Delta T$  é a diferença entre os valores de  $T_i$  e o primeiro processo de  $T_{max}$**

material		$T_i / ^\circ\text{C}$		$T_{max} / ^\circ\text{C}$			$\Delta T / ^\circ\text{C}$	
		calculada	experimental	calculada	"banda" PP	calculada		"banda" PS
PP		-	$247 \pm 1$	-	315	-	-	68
PS		-	$291 \pm 2$	-	-	-	363	72
PP/PS 85:15	SBS 3 phr	249	$267 \pm 2$	315	suprimida	349	$382 \pm 2$	115
	SBS 1 phr		$261 \pm 2$		suprimida		$374 \pm 2$	113
	SBS 0 phr		$242 \pm 1$		$310 \pm 2$		$355 \pm 1$	68
PP/PS 70:30	SBS 3 phr	251	$256 \pm 1$	318	suprimida	352	$374 \pm 2$	118
	SBS 1 phr		$250 \pm 1$		suprimida		$374 \pm 3$	124
	SBS 0 phr		$238 \pm 1$		$294 \pm 2$		$356 \pm 3$	56
PP/PS 55:45	SBS 3 phr	254	$254 \pm 3$	321	suprimida	355	$388 \pm 4$	134
	SBS 1 phr		$247 \pm 1$		suprimida		$385 \pm 2$	138
	SBS 0 phr		$238 \pm 1$		$286 \pm 2$		$362 \pm 2$	48

Nas curvas termogravimétricas da blenda com 15 wt% de PS (Figura 59) observa-se que a curva obtida para a blenda sem compatibilizante é muito próxima à calculada, indicando ausência de interação entre os processos degradativos. Isto provavelmente ocorre devido à ausência de compatibilizante que reflete em uma menor interação entre as fases dificulta-se a interação entre os processos degradativos para provocar efeito estabilizante. As blendas compatibilizadas, posicionadas sobre as curvas calculadas, são mais estáveis que o esperado, provavelmente devido ao efeito de estabilização pelos radicais terciários mais estáveis pela ressonância com o anel aromático no domínio do PS (Figura 66).

Observa-se que quanto maior a quantidade de compatibilizante, maior a temperatura de perda de massa (Tabela 3). Esta afirmação pode ser feita,

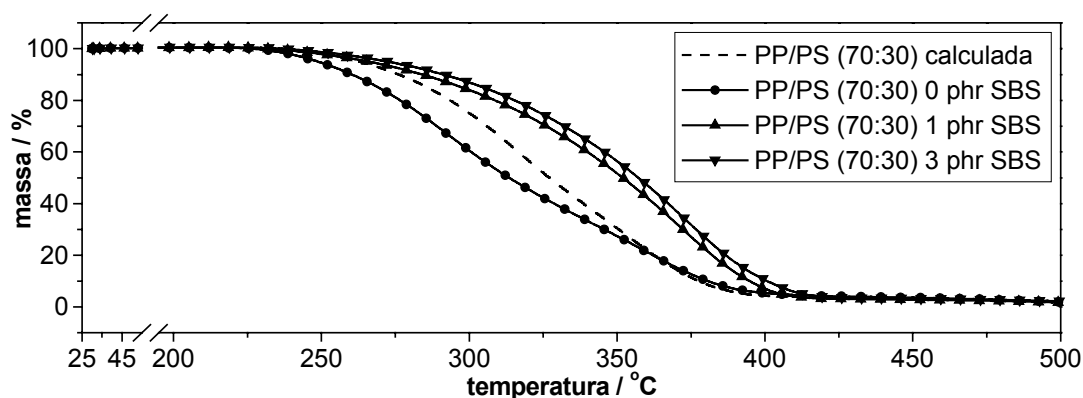
apesar da proximidade entre as curvas com 1 e 3 phr de compatibilizante, pois os experimentos foram feitos em triplicatas e confirmam esta tendência.



**Figura 59:** Comparação entre curva calculada para a blenda PP/PS (85:15) e as curvas experimentais para as blendas PP/PS com 3 phr, 1 phr e 0 phr de SBS.

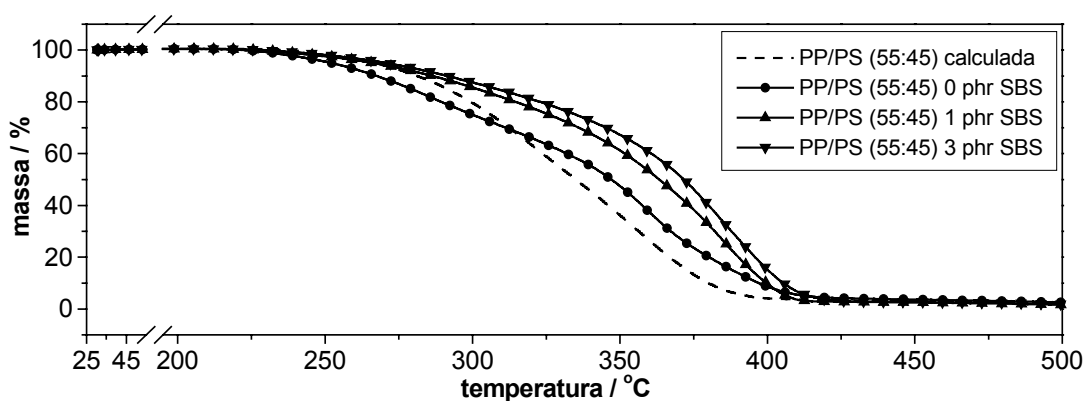
Com o aumento do teor de PS, de 15 para 30 wt% (Figura 60), observa-se que, diferentemente da blenda com 15 wt% em PS sem compatibilizantes, a blenda com 30 wt% em PS sem compatibilizantes apresenta um afastamento da curva calculada, que é uma evidência da interação entre domínios, devido à maior concentração de PS e conseqüente maior área interfacial entre domínios. Já as curvas de blendas compatibilizadas com 30 wt% apresenta o mesmo efeito de maior estabilização para as blendas compatibilizadas em relação à curva calculada.





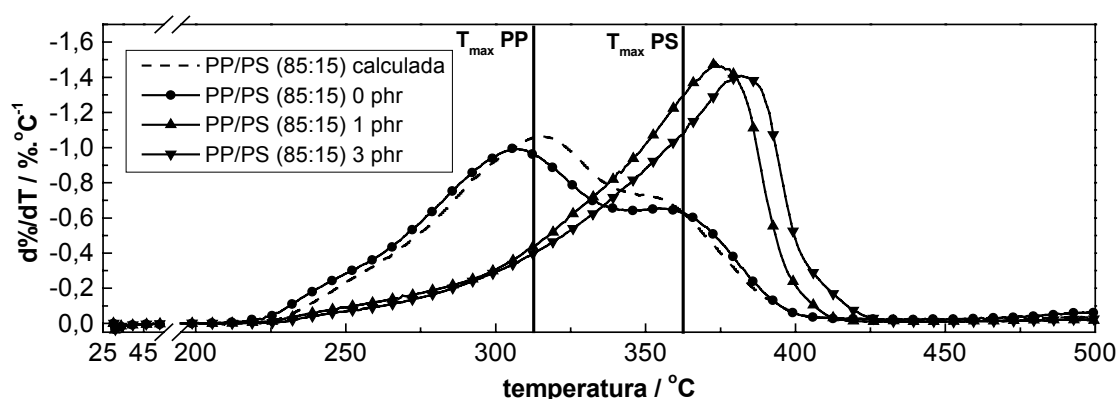
**Figura 60:** Comparação entre curva calculada para a blenda PP/PS (70:30) e as curvas experimentais para as blendas PP/PS (70:30) com 3 phr, 1 phr e 0 phr de SBS.

Para a blenda com 45 wt% de PS compatibilizada (Figura 61) o efeito de estabilização para as blendas é o mesmo observado para as blendas com 15 e 30 wt% de PS. A curva termogravimétrica da blenda com 45 wt% de PS sem compatibilizante apresenta comportamento distinto ao da curva calculada que pode ser mais bem compreendido com a análise das curvas de derivada primeira (Figura 64).



**Figura 61:** Comparação entre curva calculada para a blenda PP/PS (55:45) e as curvas experimentais para as blendas PP/PS (55:45) com 3 phr, 1 phr e 0 phr de SBS.

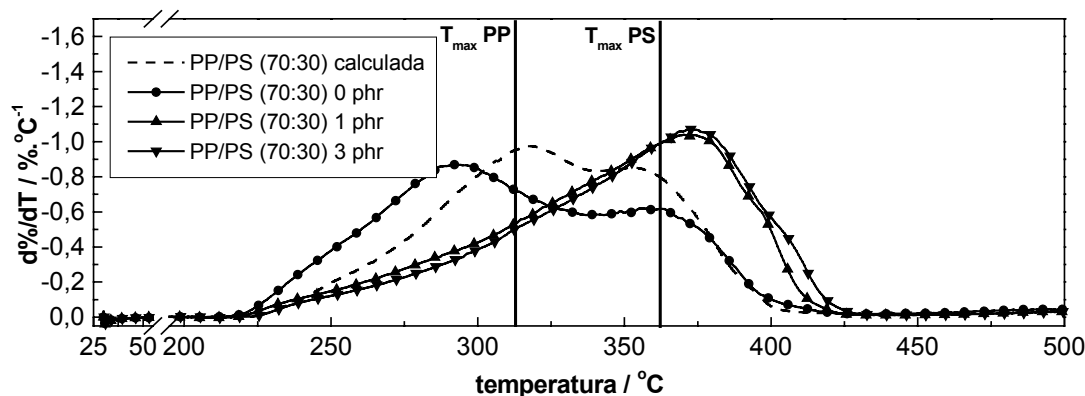
Nas curvas de derivada primeira das blendas com 15 wt% (Figura 62), com 30 wt% (Figura 63) e 45 wt% de PS (Figura 64) podemos observar dois processos de degradação para as curvas calculadas, um referente à velocidade máxima de perda de massa do PP (aproximadamente 315 °C) e outro referente à velocidade máxima de perda de massa do PS (aproximadamente 363 °C). Para a blenda com 15 wt% de PS (Figura 62), os processos referentes ao PP e ao PS para a blenda sem compatibilizante são praticamente sobrepostos, como já comentado para as curvas termogravimétricas (Figura 59). Porém a curva de derivada primeira para as blendas compatibilizadas com 15 wt% deixa de apresentar o processo referente à perda de massa do PP, sendo o único máximo de perda de massa a temperaturas superiores à velocidade máxima de perda de massa do PS.



**Figura 62:** Comparação entre as derivadas da curva calculada para a blenda PP/PS (85:15) e as curvas experimentais para as blendas PP/PS (85:15) com 3 phr, 1 phr e 0 phr de SBS.

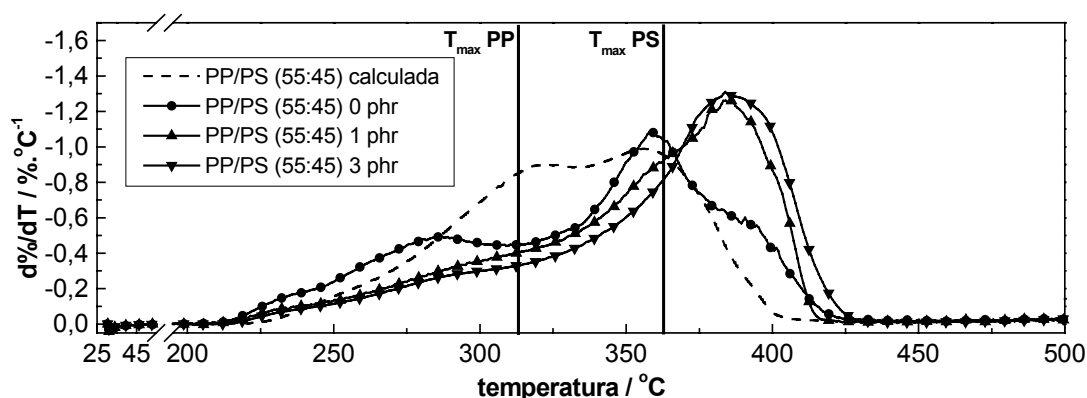
Para a blenda com 30 wt% de PS (Figura 63) a curva de derivada primeira das blendas compatibilizadas apresenta comportamento semelhante à da blenda com 15 wt% de PS, porém a blenda não compatibilizada apresenta

perda de estabilidade já que a temperatura da velocidade máxima de perda de massa para a blenda não compatibilizada é menor que a do PP.



**Figura 63:** Comparação entre as derivadas da curva calculada para a blenda PP/PS (70:30) e as blends PP/PS (70:30) com 3 phr, 1 phr e 0 phr de SBS.

Para a blenda com 45 wt% de PS (Figura 64) a curva de derivada primeira das blends compatibilizadas apresenta comportamento semelhante à da blenda com 15 e 30 wt% de PS, com apenas um processo de perda de massa com  $T_{\max}$  a temperaturas maiores que do PS. A blenda não compatibilizada apresenta menor estabilidade, com valor de  $T_{\max}$  menor que as duas outras blends. Esta é a evidência de que há maior interação entre processos degradativos com o aumento da concentração de PS, mesmo na ausência de compatibilizante.

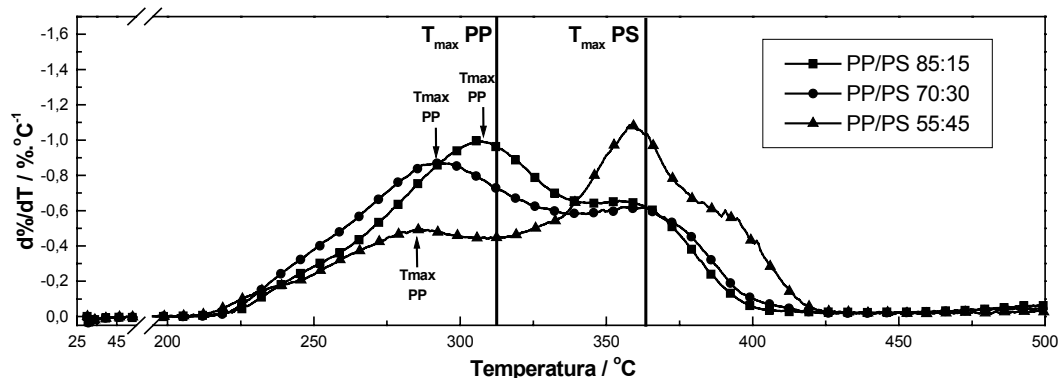


**Figura 64:** Comparação entre as derivadas da curva calculada para a blenda PP/PS (55:45) e as curvas experimentais para as blends PP/PS (55:45) com 3 phr, 1 phr e 0 phr de SBS.

Quanto maior a proporção de PS na blenda não compatibilizada, menor a intensidade do pico referente à velocidade de perda de massa do primeiro processo, associado ao PP, evidenciando que a blendagem leva à formação de voláteis a temperaturas menores. Uma das explicações possíveis para o abaixamento do valor de  $T_i$  nas blends é a diminuição de cristalinidade no domínio do PP que proporcionaria uma maior difusão do gás oxigênio pela massa polimérica durante os estágios anteriores à fusão, aumentando a cinética de degradação termooxidativa.

A degradação termooxidativa que ocorre durante a medida termogravimétrica possui caráter heterogêneo, pois se inicia a temperaturas menores que a fusão e prossegue após a fusão, com alteração de variáveis importantes para o processo, como: difusão de  $O_2$  e de voláteis formados e gradiente de temperatura. Quanto maior a quantidade de PS na blenda, piores são as condições para a cristalização no domínio do PP, aumentando a absorção de gás oxigênio a temperaturas inferiores à fusão, acelerando a degradação termooxidativa.

A temperatura relativa à velocidade máxima de perda de massa do PS permanece aproximadamente constante (Tabela 3).



**Figura 65:** Comparação entre as curvas de derivada primeira para a blenda PP/PS 85:15, 70:30 e 55:45 preparadas na ausência de compatibilizante.

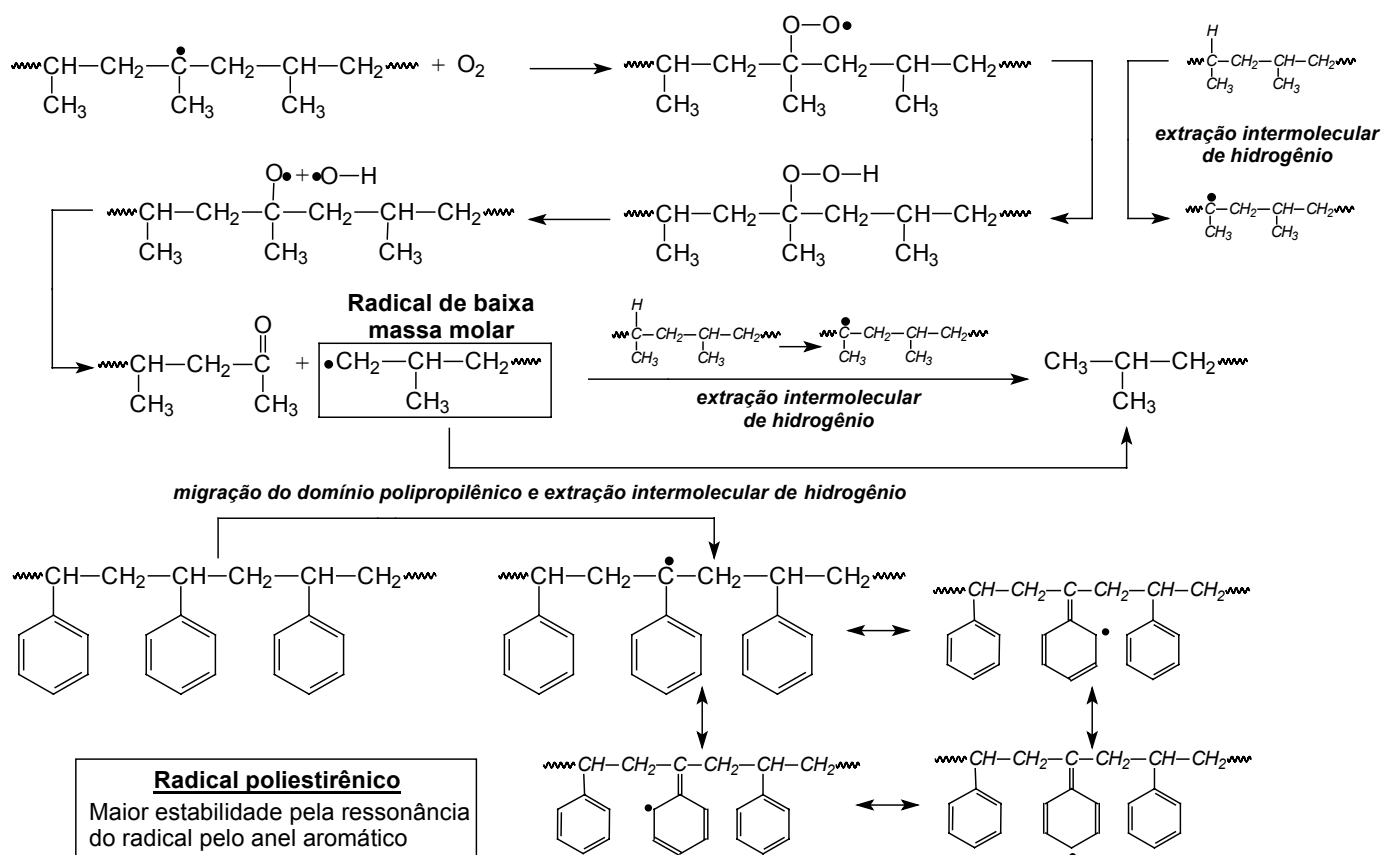
Como tendência geral para todas as composições de blendas estudadas observa-se que na presença de compatibilizantes há apenas um processo predominante de perda de massa enquanto que nas blendas não compatibilizadas há dois processos de perda de massa.

Apesar do aumento na proporção do PS diminuir a estabilidade das blendas, gerando voláteis a menores temperaturas (Tabela 3), os valores de  $\Delta T$  para as blendas compatibilizadas são, em média, 40°C maiores que para os homopolímeros. Isso evidencia uma cinética mais lenta de formação de voláteis durante o processo degradativo devido a, possivelmente, pelo menos um dos dois seguintes processos:

1) Migração de radicais de baixa massa molar do domínio do PP ao domínio do PS <sup>110</sup>, através da flutuação de volumes livres e movimentação pela reptação das cadeias, formando radicais terciários mais estáveis por

ressonância com o anel aromático <sup>111,112</sup> e retardando a formação de voláteis (Figura 66).

2) A maior viscosidade das blendas compatibilizadas faria com que os voláteis formados levassem mais tempo para migrar através da massa polimérica, o que aumentaria a diferença entre o valor de  $T_i$  e o valor de  $T_{max}$ , conforme observado nos gráficos e na Tabela 3.



**Figura 66: Migração e interação entre espécies radiculares na interface dos domínios de PP e PS.**

#### 4.2.2 LIMITAÇÕES DA TERMOGRAVIMETRIA

---

A técnica de análise termogravimétrica avalia a estabilidade térmica de materiais fundamentada na liberação de voláteis. No entanto a degradação do material e a perda de suas propriedades ocorrem antes da liberação de voláteis, já que a degradação do material polimérico possui várias etapas e ocorrem vários ciclos de degradação autocatalítica antes que haja formação de voláteis em quantidade significativa.

Para termos evidências da ocorrência de reações químicas antes da liberação de voláteis, usamos o equipamento de calorimetria diferencial de varredura (DSC) com algumas adaptações com relação ao uso comum desta técnica. Foi usada atmosfera de ar sintético, para simular as condições usadas no TGA, e o porta-amostra não foi selado, como costuma ser feito em experimentos de DSC, para que houvesse contato com a atmosfera de ar sintético. O experimento foi realizado até a temperatura onde se observou a liberação de voláteis no TGA para que não houvesse ataque do equipamento pelos gases liberados na degradação dos materiais estudados.

A comparação das duas técnicas, sobrepondo as curvas obtidas para os mesmos materiais, serve para observamos a diferença de temperatura entre o início de perda de massa, observado no TGA, e o início das reações de oxidação evidenciadas pela evolução de um pico exotérmico característico da degradação oxidativa de materiais poliméricos. Esta diferença é esperada, uma vez que as reações oxidativas acontecem antes de se formar uma quantidade significativa de voláteis que, além de se formarem após algumas etapas de reação, ainda migram pela massa polimérica até a superfície do material polimérico para que seja caracterizada a perda de massa.

A comparação entre as duas técnicas para complementaridade de informações apesar de não ser inédita, não é comumente utilizada em estudos de degradação de polímeros. Na literatura da área de degradação polimérica o DSC é utilizado principalmente para a determinação de parâmetros como  $T_g$ ,  $T_m$  e OIT enquanto o TGA é utilizado principalmente para a determinação de  $T_i$  e da energia de ativação aparente sendo pouco freqüente a utilização do das duas técnicas de maneira complementar.

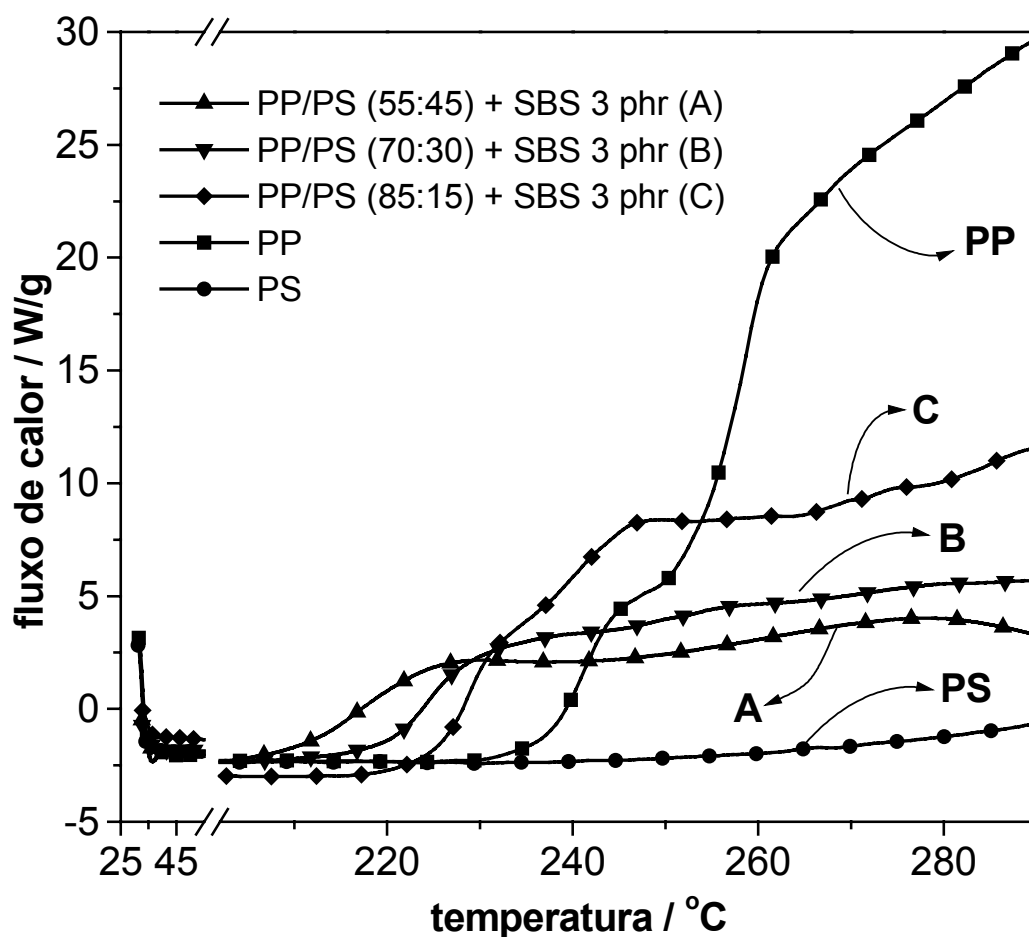


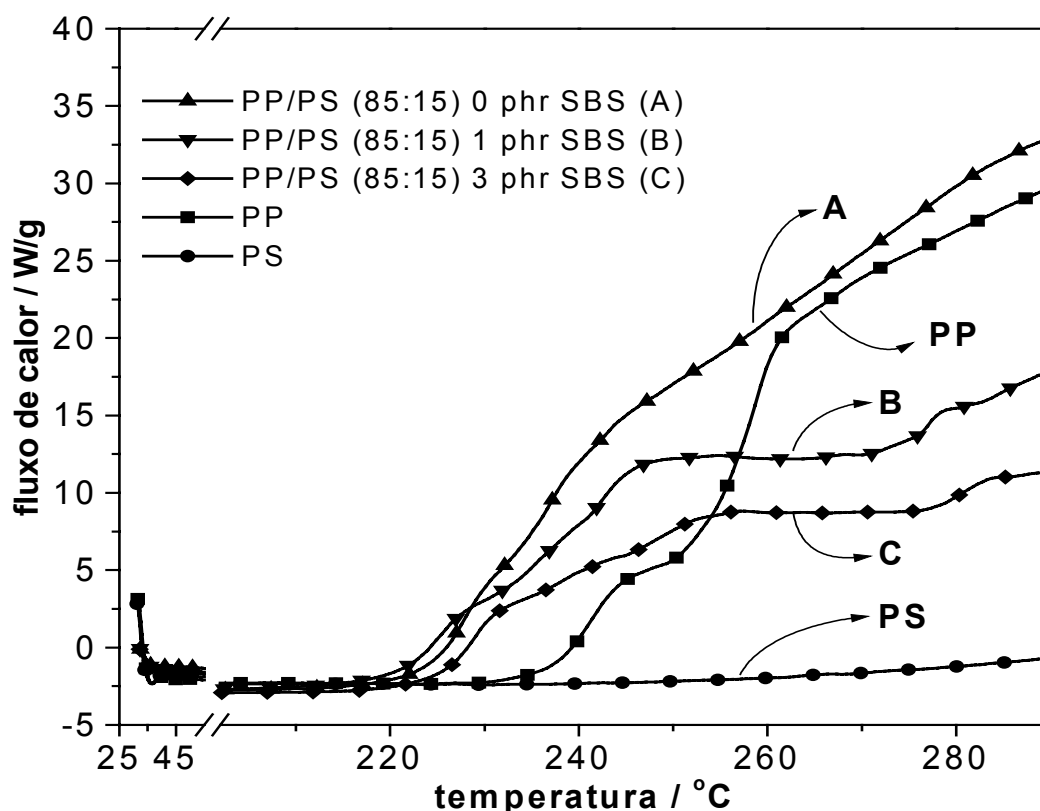
Figura 67: Curvas de DSC em rampa de aquecimento para as blendas com 45, 30 e 15 wt% de PS e os homopolímeros PP e PS.



Para as blendas observa-se que o início da liberação de calor ocorre a temperaturas menores que para os homopolímeros e que, quanto maior o teor de PS na blenda, menor a temperatura de início das reações exotérmicas de degradação oxidativa (Figura 67). Na mesma curva pode-se observar que os homopolímeros iniciam as reações exotérmicas de oxidação a temperaturas superiores. A degradação do PS é menos exotérmica que a do PP, provavelmente devido ao fato de que há uma competição entre os processos de oxidação (exotérmico) e de despolimerização (endotérmico) para o PS enquanto que no PP ocorrem apenas reações de oxidação. Devido a degradação oxidativa do PP ser mais exotérmica que a do PS, quanto maior o conteúdo de PP, maior a liberação de calor das reações de oxidação e formação de voláteis por grama de material colocado.

Para se estudar a influência da quantidade de compatibilizante SBS nas reações de degradação da blenda escolheu-se a blenda com 15 wt% em PS, pois foi a blenda com maior liberação de calor (Figura 67). Observou-se que blendas com maior teor de SBS liberam maior quantidade de calor nas reações de degradação oxidativa (Figura 68). Este fato se explica pela maior interação entre as fases e conseqüente maior migração de radicais de baixa massa molar do domínio do PP ao domínio do PS, que possui um radical terciário estabilizado por ressonância, diminuindo as reações de degradação e, conseqüentemente, a liberação de calor.

O SBS também pode ter participação ativa na evolução das reações de degradação por atuar como iniciante das reações de degradação pela presença da ligação dupla em cada unidade monomérica de butadieno, que reage com o oxigênio dando início ao ciclo auto-catalítico de degradação.

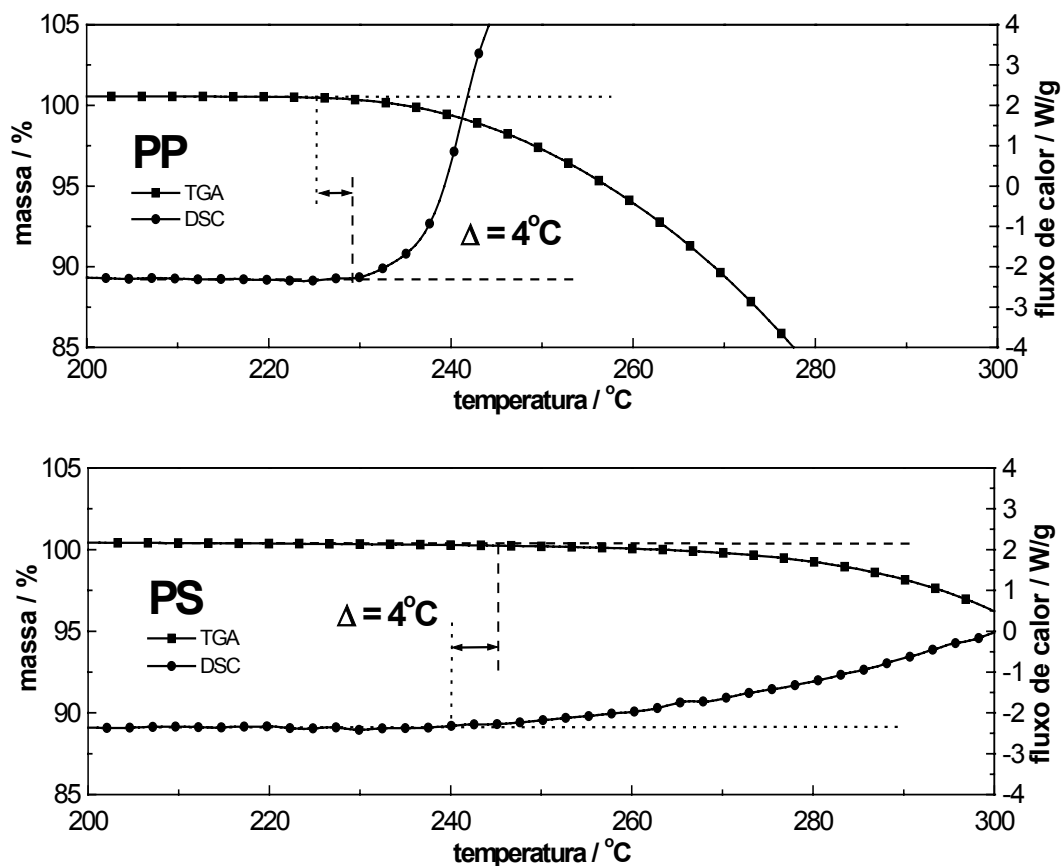


**Figura 68:** Curvas de DSC em rampa de aquecimento para as blendas com 15 wt% de PS com SBS em massa de 3 phr, 1 phr e 0 phr e os homopolímeros PP e PS. Medidas feitas em triplicata.

As reações de oxidação ocorrem a temperaturas menores que a liberação de voláteis já que a liberação de voláteis ocorre depois da formação dos mesmos, produtos das reações de oxidação. A diferença entre a temperatura de início de perda de massa,  $T_i$ , determinada pela análise de TGA, e o início da reação exotérmica, determinada pelo experimento de DSC, é um parâmetro do quanto os processos termooxidativos podem ser desenvolvidos sem serem detectados pela análise termogravimétrica. Podemos observar que, para os homopolímeros, essa diferença de temperatura é de aproximadamente 4°C (Figura 69) enquanto que para as blendas com 3 phr de SBS como compatibilizante essa diferença varia de 16 a 32°C (Figura 70). Isto evidencia

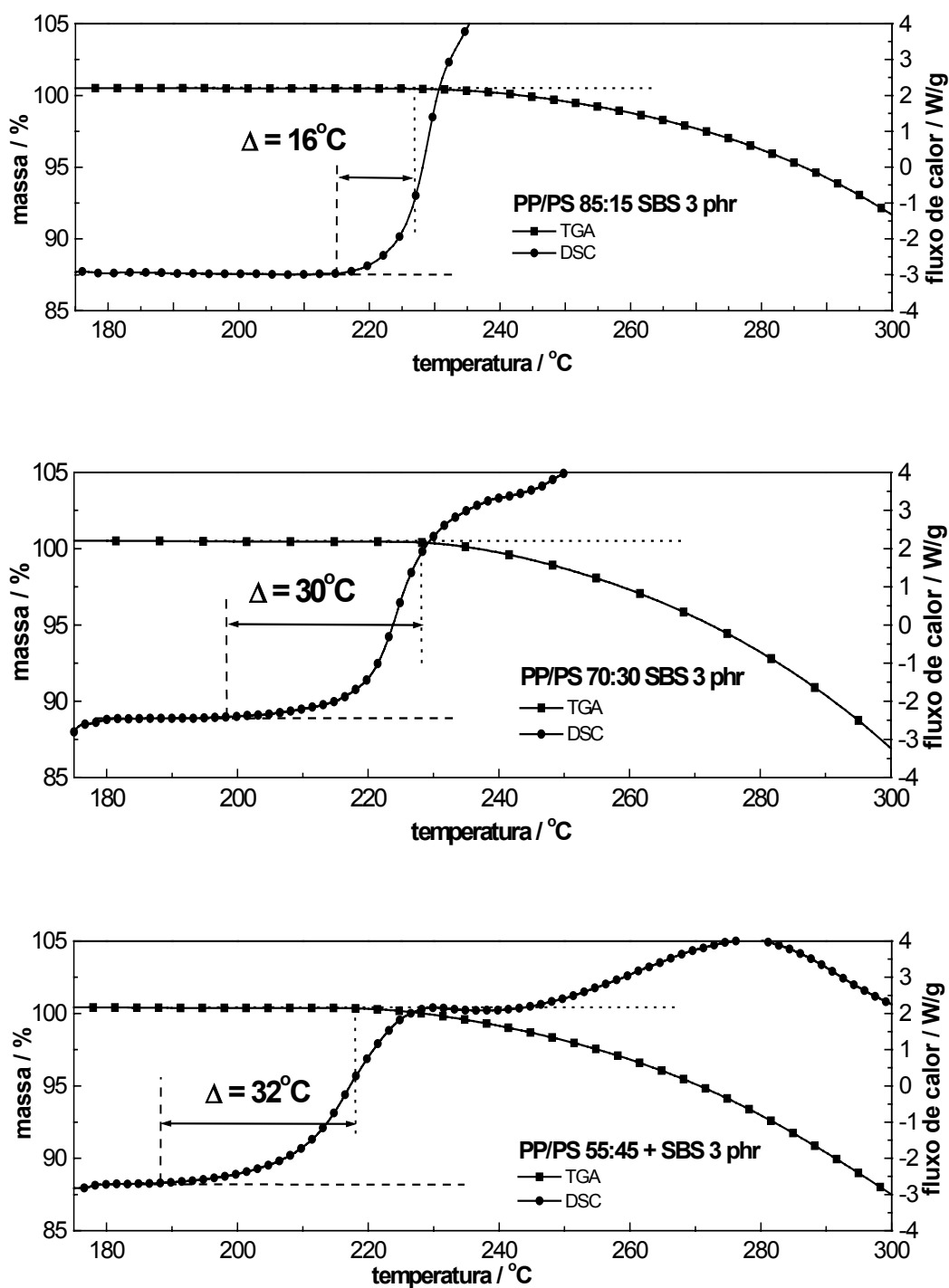
um mecanismo que diminui a estabilidade da blenda a processos termooxidativos, como mostrado pelo DSC (Figura 67), e que ao mesmo tempo facilita a liberação de voláteis a temperaturas maiores (Tabela 3), como mostrado pela evolução da curva de perda de massa (Figura 59 a Figura 61). Com relação à evolução dos voláteis, outro fator que pode influenciar a temperatura de início de perda de massa é a difusão destes voláteis pela massa polimérica até atingir a superfície. Na blenda pode estar havendo uma menor difusão devido à maior viscosidade das blendas compatibilizadas.

Outro fator que pode influenciar na avaliação por análise termogravimétrica da estabilidade termooxidativa para diferentes materiais é a capacidade calorífica diferenciada de cada material, influenciando no gradiente de temperatura, e conseqüentemente na exposição à energia térmica, durante o experimento.



**Figura 69:** Comparação entre curva termogravimétrica e DSC em condições semelhantes ao TGA para os homopolímeros PP e PS.

A constatação da diferença entre as temperaturas de início de perda de massa e de início de reações exotérmicas de degradação oxidativa para as blendas ( $16\text{-}32^\circ\text{C}$ ) ser maior que para os homopolímeros ( $\sim 4^\circ\text{C}$ ) é a evidência de que resultados da análise termogravimétrica podem mascarar processos degradativos. Para a avaliação da degradação de blendas a complementaridade entre os métodos de análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) para a avaliação da estabilidade oferece maior precisão na análise da degradação.



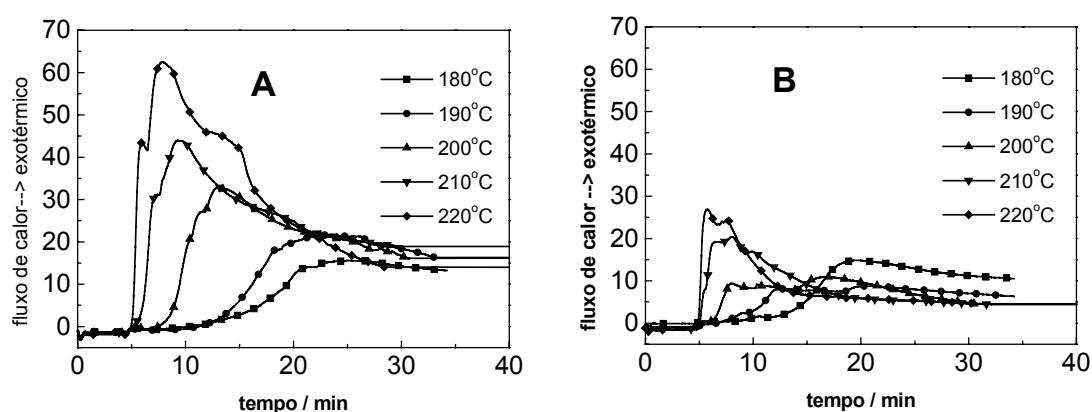
**Figura 70:** Comparação entre curva termogravimétrica e DSC em condições semelhantes ao TGA para as blends com 15, 30 e 45 wt% em PS com 3 phr do compatibilizante SBS.

#### 4.2.3 PARÂMETRO DE ESTABILIDADE POR OIT

Realizou-se um estudo para definir a validade de se usar o OIT como parâmetro de estabilidade, uma vez que, para o estudo de estabilidade de blendas, como vimos no tópico anterior, a técnica de análise termogravimétrica pode apresentar resultados pouco conclusivos.

Na norma ASTM para esta técnica <sup>50</sup>, recomenda-se a temperatura de 200 °C, permitindo-se uma faixa de 180 a 220 °C para amostras com maior ou menor estabilidade à degradação termooxidativa.

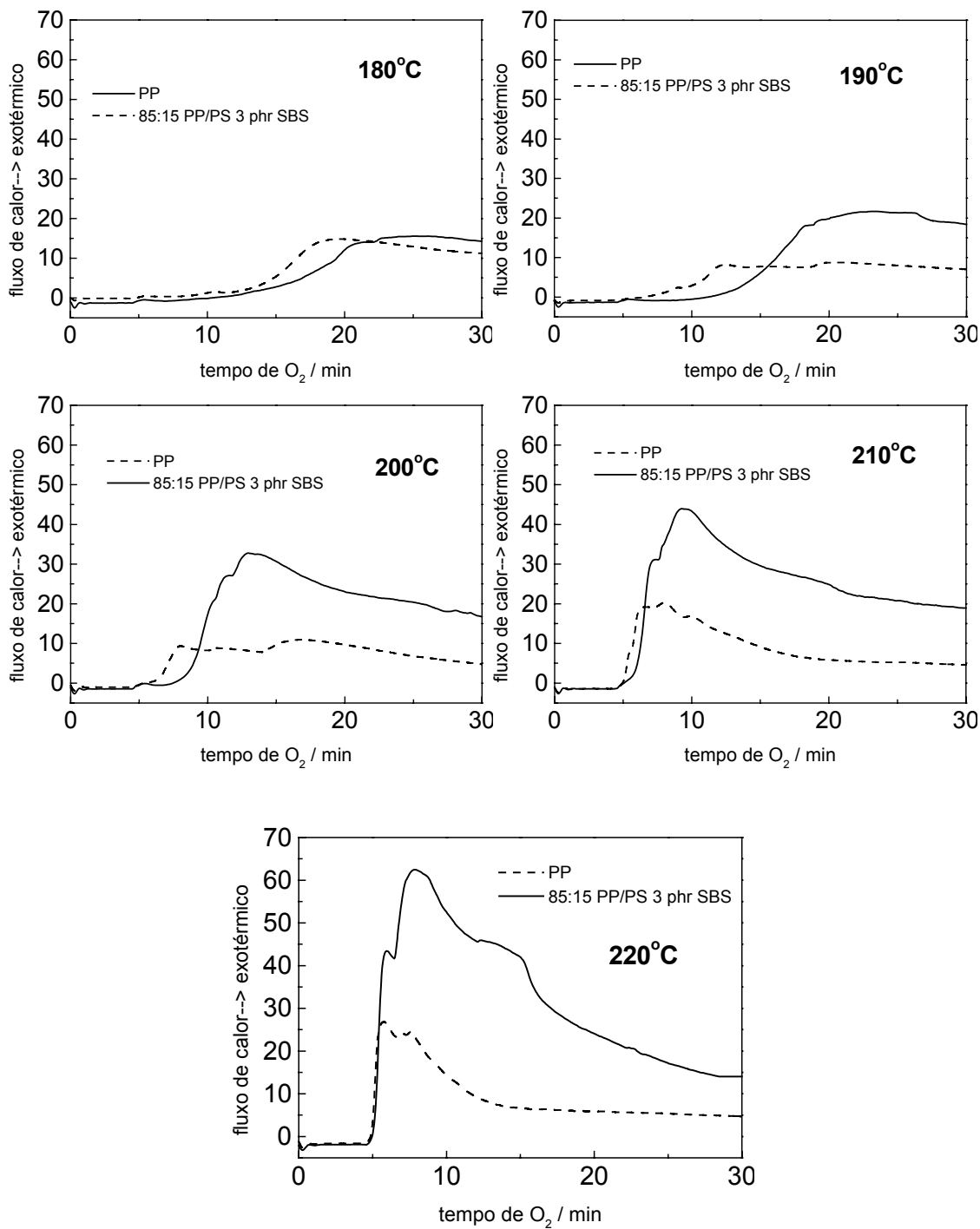
Realizamos um estudo apenas com o homopolímero PP e a blenda PP/PS 85:15 para comparar a influência da temperatura usada nos valores de OIT. Na Figura 71 podemos observar que, dentro da faixa de temperatura recomendada pela técnica de OIT, podemos encontrar vários valores de tempo de indução, uma vez que a cinética de oxidação é dependente da temperatura.



**Figura 71: Medidas de OIT em diferentes isotermas para o PP (A) e blenda com 15 wt% de PS (B).**

Para exemplificar melhor a variação da estabilidade relativa da blenda com o homopolímero, compararam-se as curvas do homopolímero e da blenda nas mesmas temperaturas (Figura 72). Como a temperatura afeta a cinética da

reação de degradação termooxidativa, porém com diferentes graus de influência para cada material, conforme aumenta a temperatura do experimento, a diferença de tempo de indução oxidativa da blenda e do PP fica cada vez menor até se igualarem os valores de OIT.



**Figura 72: Medidas de OIT em diferentes isothermas para o PP e blenda a 15 % de PS. Comparação entre diferentes temperaturas.**



A utilização do OIT para avaliação de eficiência de estabilizantes ou quantificação da influência de diferentes concentrações de aditivos ou efeito de algum ambiente degradativo sobre o material não apresenta problemas com a variação de cinética em função da temperatura. Porém apenas uma temperatura de análise de OIT para comparar a estabilidade de dois materiais diferentes pode levar a conclusões falsas sobre a diferença de estabilidade à degradação termooxidativa. Isto ocorre porque a diferença de tempo de indução à oxidação diminui com o aumento da temperatura, até que as duas amostras apresentam o mesmo valor de tempo de indução, a 220°C (Figura 72), mostrando a subjetividade desta técnica como parâmetro de estabilidade.

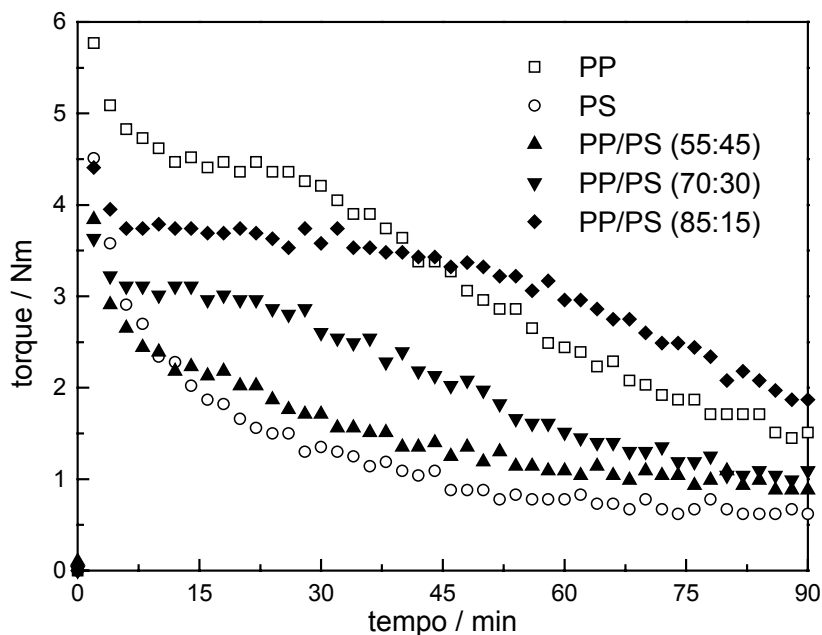
### 4.3 DEGRADAÇÃO TERMOMECÂNICA

O objetivo dos experimentos de observação de variação de torque em misturador acoplado a reômetro de torque com rotores contra-rotatórios é oferecer tempo prolongado o bastante para que haja degradação em nível suficiente a ponto de interferir na viscosidade e, portanto, ser detectado pelo reômetro de torque <sup>34-353637</sup>. Com este tipo de experimento pode-se levantar a tendência para a ramificação, indicado pelo aumento de torque, ou cisão de cadeia, indicado pela diminuição de torque.

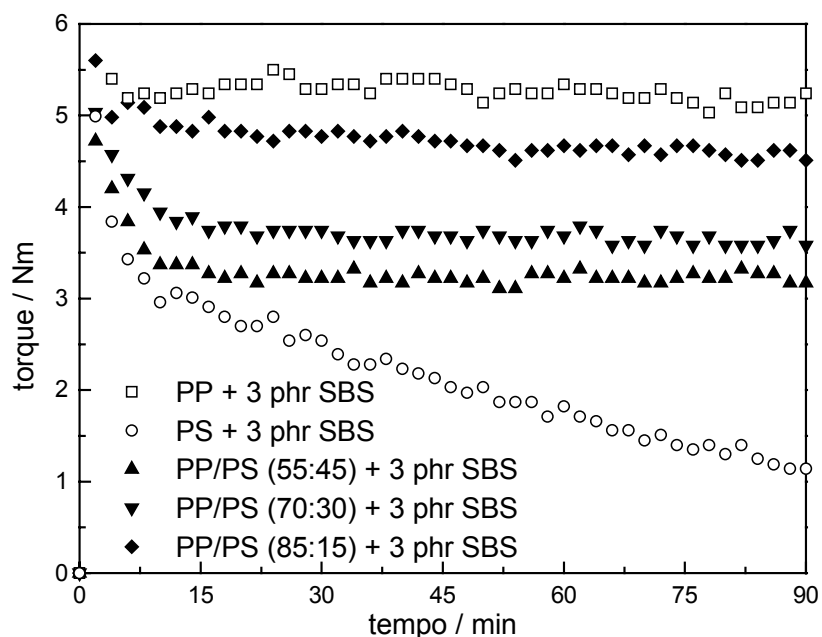
A comparação entre o valor absoluto de torque das blendas e homopolímeros não é possível, pois os preenchimentos do misturador após o carregamento (com ocorrência de fusão e amolecimento) são diferentes. Já as blendas de mesma composição, com e sem o compatibilizante SBS, podem ser comparadas, pois a variação do preenchimento após o carregamento não é significativa.

Na Figura 73 comparamos a variação do torque em função do tempo para os homopolímeros PP e PS e as blendas com proporção em massa de PS de 15, 30 e 45 wt%. Observa-se a diminuição do torque necessário para manter a rotação programada, uma medida indireta da diminuição da massa molar.

Na Figura 74 compara-se os homopolímeros e as blendas na presença de 3 phr em massa de compatibilizante SBS. Neste caso os homopolímeros também foram processados na presença de SBS para possibilitar a comparação. Na Figura 74 observa-se, em comparação com a Figura 73, uma menor variação do torque em função do tempo para todas as amostras, com exceção do PS (Tabela 4). O PS apresenta praticamente a mesma variação de torque, porém mais lenta que na ausência de compatibilizante, evidenciado pela comparação na Figura 75.



**Figura 73:** *Variação de torque em função do tempo de processamento em misturador interno acoplado a reômetro de torque para os homopolímeros e as blendas sem compatibilizante.*

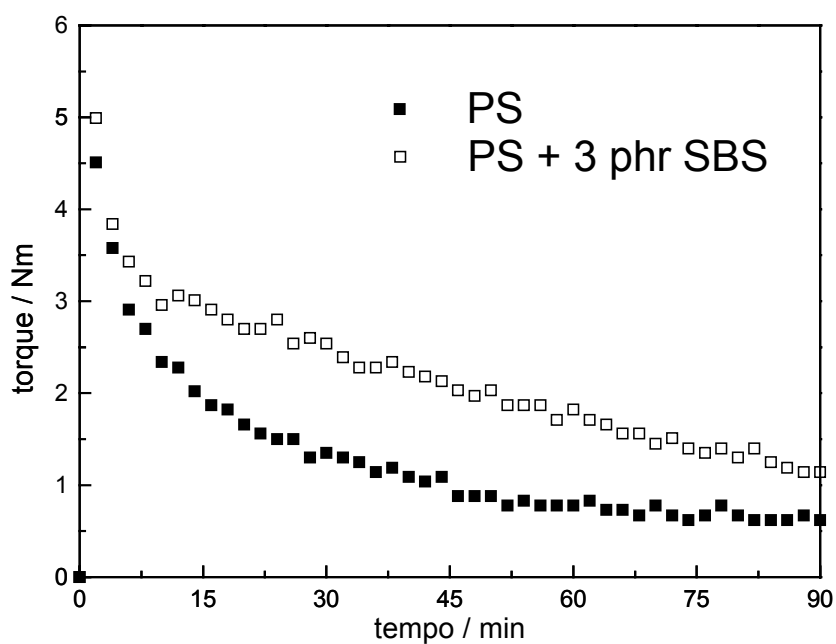


**Figura 74:** *Variação de torque em função do tempo de processamento em misturador interno acoplado a reômetro de torque dos homopolímeros e das blendas com 3 phr em massa de compatibilizante SBS.*

A diminuição do torque em função do tempo de processamento é uma evidência da diminuição da massa molar. Os valores de torque após estabilização do carregamento (10 minutos), os valores de torque após 90 minutos e a variação entre a estabilização após carregamento e 90 minutos de experimento estão na Tabela 4.

**Tabela 4: Valores de torque durante o início e fim do processamento em reômetro de torque e sua variação.**

Material	Torque após 10 minutos (N.m)	Torque após 90 minutos (N.m)	Variação percentual
PP	4,6	1,5	67,4 %
PP + SBS	5,2	5,2	0 %
PS	2,4	0,6	75,0 %
PS + SBS	3,0	1,1	63,3 %
PP/PS (85:15)	3,8	1,9	50,0 %
PP/PS (85:15) SBS 3 phr	4,9	4,5	8,2 %
PP/PS (70:30)	3,1	1,0	67,7 %
PP/PS (70:30) SBS 3 phr	3,9	3,6	7,7 %
PP/PS (55:45)	2,4	0,9	62,5 %
PP/PS (55:45) SBS 3 phr	3,4	3,2	5,9 %



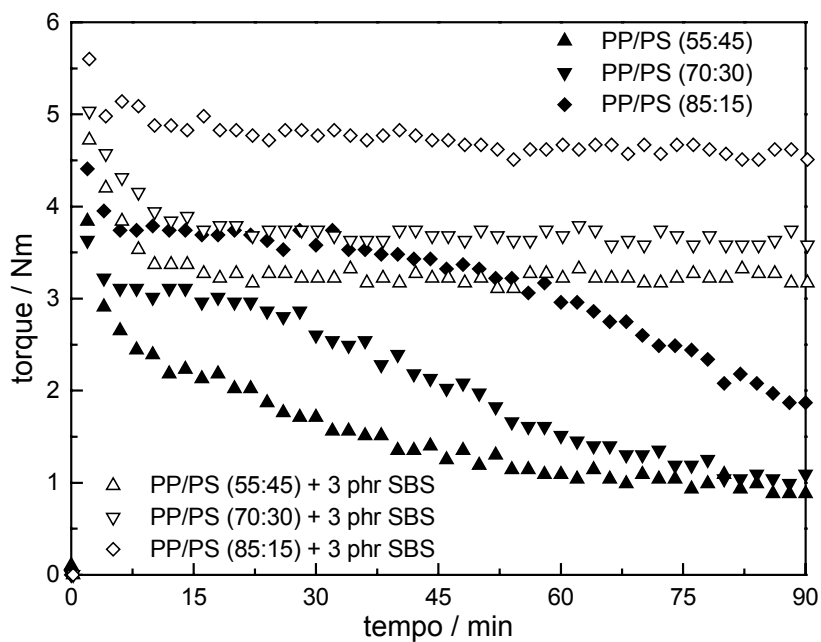
**Figura 75: Variação de torque em função do tempo de processamento em misturador interno acoplado a reômetro de torque do homopolímero PS com e sem 3 phr de SBS.**

Observa-se que o torque da blenda apresenta, após o carregamento, valores mais altos devido, provavelmente, à melhor interação entre os domínios de PP e PS que assim ofereceriam maior resistência aos rotores, aumentando o torque após o carregamento.

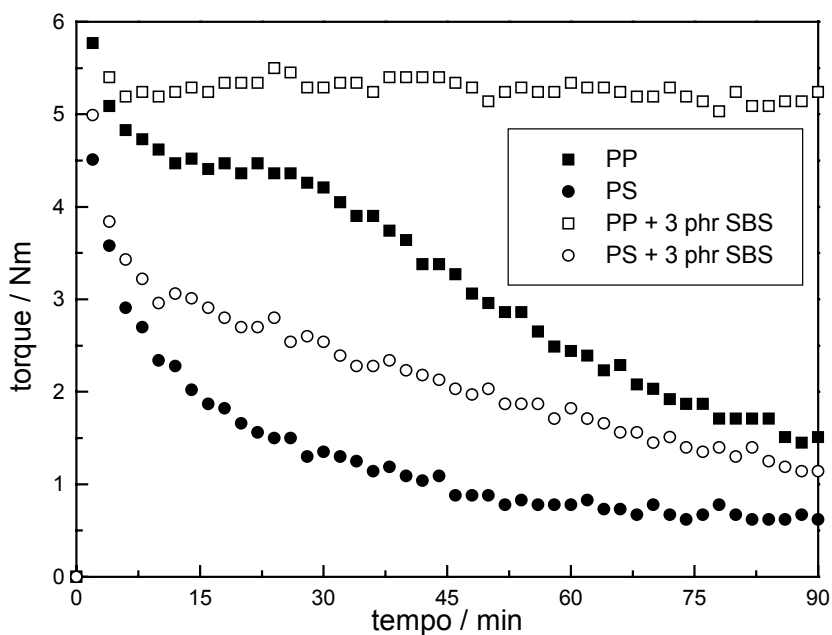
O homopolímero PP apresentou a maior variação de torque, 3,1 Nm até 90 minutos de processamento. O PS apresentou a mesma variação de torque durante o experimento com e sem SBS, aproximadamente 1,8 Nm, porém a adição de SBS torna a variação de torque mais lenta (Figura 75). A variação de torque para as blendas processadas com 3 phr de SBS foi reduzida a aproximadamente zero, em comparação com as blendas processadas sem SBS.

Na Figura 76 pode-se observar melhor a diferença entre o processamento com e sem o compatibilizante SBS. É evidente a diferença na variação de torque durante a realização do experimento, onde as blendas processadas na presença do compatibilizante SBS apresentaram variação de torque menor que as blendas degradadas na ausência de SBS.

Este comportamento pode ser explicado com o auxílio do esquema representado na Figura 66, onde se sugere que ocorre migração de radicais livres de baixa massa molar, e portanto com maior mobilidade, do domínio do PP para o domínio do PS. A migração dos radicais depende da área superficial entre os domínios e o compatibilizante tem como função aumentar a interação entre estes e, conseqüentemente, aumentar a área interfacial. Os radicais pró-degradantes de baixa massa molar formados no domínio do PP deixam de fomentar a cinética autocatalítica de degradação e passam por uma "desativação" uma vez que há transferência do radical ao poliestireno que possui uma espécie radicalar menos reativa.

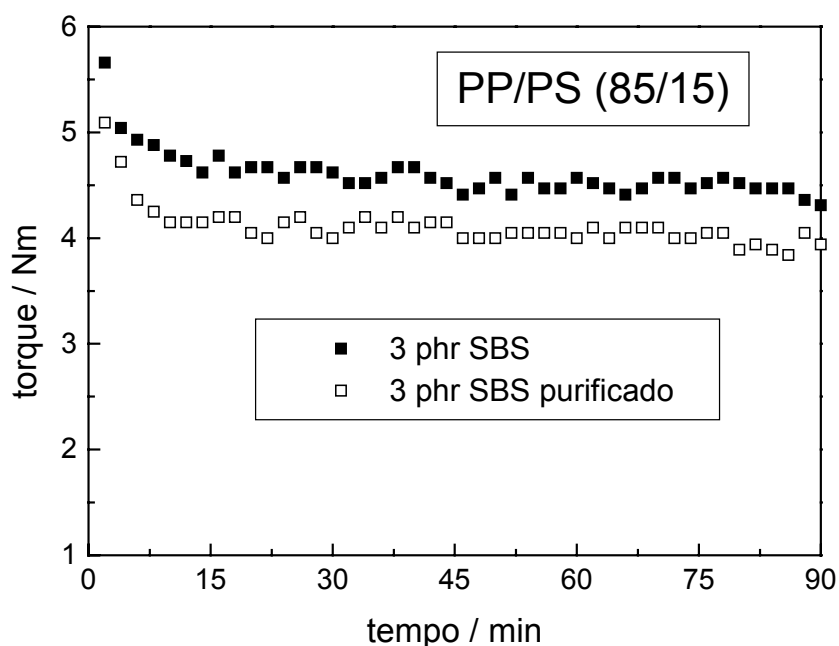


*Figura 76: Curvas de variação de torque em função do tempo para as blendas com e sem compatibilizante.*



*Figura 77: Curvas de variação de torque em função do tempo para os homopolímeros com e sem SBS.*

Para eliminar a hipótese de haver algum aditivo que interferisse nos processos degradativos durante o processamento, repetiu-se o experimento com o SBS purificado para a blenda PP/PS (85:15) (Figura 78). Observou-se que não houve alteração na variação do torque em função do tempo para a blenda com o SBS usado como recebido e com o SBS purificado sendo então descartada a hipótese de influência de aditivos presentes no SBS.



**Figura 78:** *Variação do torque em função do tempo para blenda a 15 wt% de PS com SBS purificado e sem purificação.*

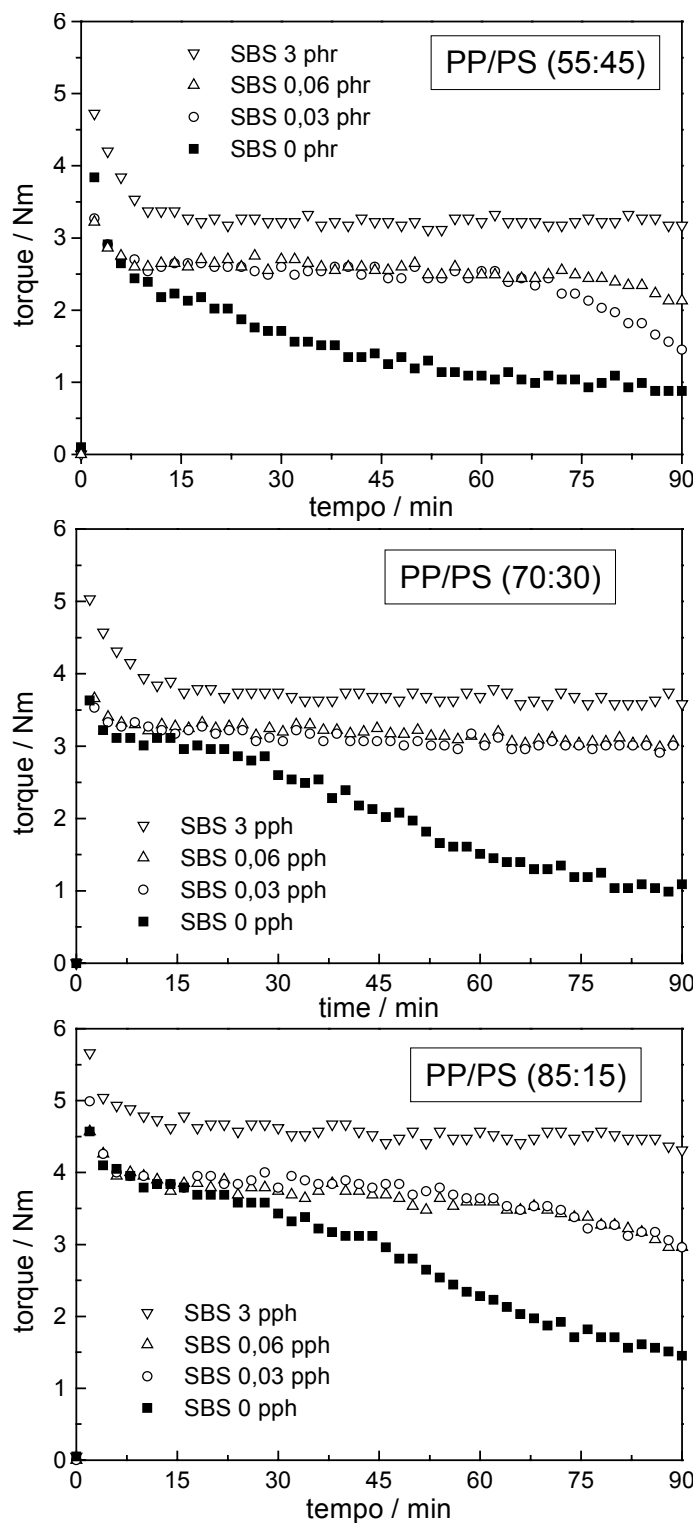
Uma hipótese que pode explicar a variação de comportamento dos homopolímeros no misturador é o efeito plastificante que o SBS pode exercer sobre os homopolímeros, aumentando o volume livre e minimizando assim os efeitos do cisalhamento na variação de massa molar (Figura 77).



#### 4.3.1 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE SBS

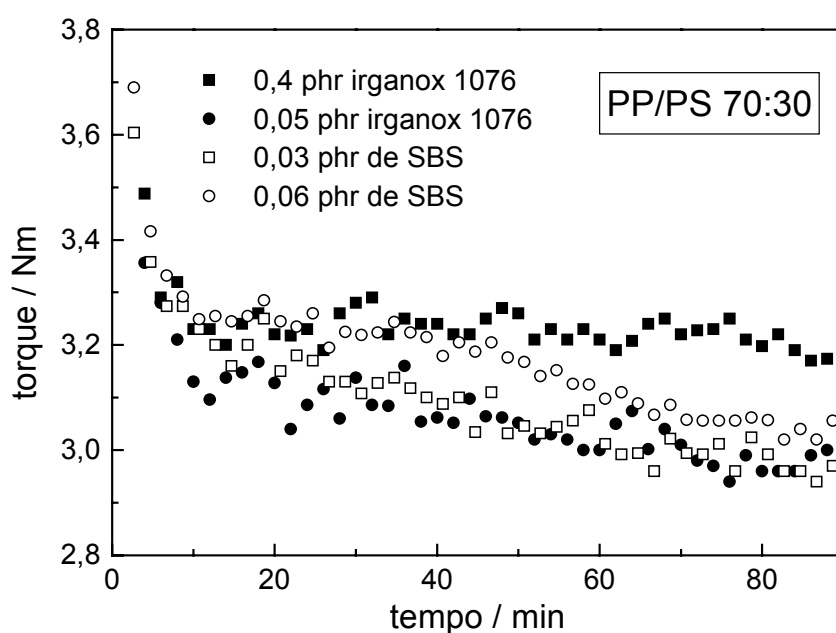
---

Estudou-se também o efeito da variação de concentração de SBS na blenda. Observou-se para as blendas processadas (*Figura 79*), sem SBS, que há uma variação de torque desde o início do experimento. Para as blendas com 15 e 45 wt% de PS, processadas com apenas 0,03 phr em massa de compatibilizante, observamos o início da variação de torque para tempos superiores a 65 min. Para a blenda com 30 wt% de PS não se observa variação de torque significativa nem mesmo com as menores concentrações de SBS. Podemos concluir que, para as três composições de blendas estudadas, o SBS, em todas as concentrações usadas, exerce um efeito estabilizador na variação do torque durante o processamento com relação às blendas processadas sem o SBS. É interessante atentar que, a menor concentração usada, 0,03 phr, é referente à massa de apenas meio *pellet* de SBS.



**Figura 79:** Curvas de variação de torque em função do tempo para as blendas a 15, 30 e 45% de PS em PP com variação de concentração de SBS.

Para comparar este efeito estabilizante do SBS, realizaram-se experimentos com o aditivo Irganox 1076<sup>®</sup> em proporção semelhante à usada industrialmente, 0,4 phr e 0,05 phr, variando com o tipo de aplicação do produto final. Este estabilizante diminui os efeitos do cisalhamento e temperatura, atuando nos efeitos degradativos do cisalhamento, temperatura e oxigênio. A eficácia deste estabilizante também pode ser aferida pela variação do torque em misturador acoplado em reômetro de torque, como os realizados para verificar a influência do compatibilizante SBS. Os resultados obtidos, com relação à variação de torque em função do tempo, para a concentração de 0,05 phr em massa de Irganox 1076 foram semelhantes aos obtidos com as menores concentrações de SBS, 0,03 e 0,06 phr (*Figura 80*).



**Figura 80:** Curvas de torque em função do tempo da blenda PP/PS 70:30 com SBS ou com estabilizantes (Irganox 1076<sup>®</sup>).



***Figura 81: Fotografia das amostras da blenda PP/PS (85:15) sem compatibilizante, à direita, e com 0,03 phr de compatibilizante, à esquerda. (Foto por Marco-Aurelio De Paoli, Camera Digital EPSON PC 750Z, resolução 1280x960 pixels)***

Outra evidência da estabilização provocada pelo compatibilizante é a coloração do material obtido após o processamento. Na Figura 81 podemos observar a coloração amarelada, indício de degradação, para a amostra degradada sem a presença de compatibilizante e coloração perolada para a amostra degradada na presença de 0,03 phr de SBS.

## 5 CONCLUSÃO

Blendas podem ter suas reações de degradação minimizadas ou potencializadas pela interação entre os seus diferentes domínios. A interação entre os processos degradativos dos componentes de uma blenda depende basicamente da quantidade de área interfacial entre os dois domínios e do tipo de ambiente degradativo.

Na degradação fotoquímica das blendas PP/PS, nas proporções estudadas nesta tese, a cinética de formação e teor de carbonilas é maior que nos homopolímeros. O domínio do poliestireno age como um captador de radiação UV para iniciar as reações de formação de carbonila no domínio do PP. A quantidade do compatibilizante SBS influencia na cinética de formação e no teor de carbonilas geradas durante a degradação das blendas, corroborando a hipótese de interação entre os domínios da blenda para a interação entre os processos degradativos.

A morfologia da blenda influenciou na disponibilidade da energia captada pelo poliestireno, devido à absorção de luz UV pelos anéis aromáticos, para migração ao domínio do poliestireno. A partir de uma determinada concentração de PS começa a haver formação de fases co-contínuas, diminuindo a área interfacial entre os domínios, causando uma menor cinética de formação de carbonilas.

Na degradação termooxidativa das blendas de PP/PS observamos que o comportamento da blenda é dependente da presença e da quantidade do compatibilizante SBS. As blendas sem compatibilizante apresentaram menor temperatura de perda de massa com relação às blendas compatibilizadas. O

distanciamento do comportamento esperado pelas curvas calculadas é maior com o aumento da proporção de PS na blenda, evidenciando interação entre domínios pelo aumento da área interfacial entre os domínios.

Todas as blendas estudadas, quando compatibilizadas, apresentaram maiores valores de  $T_i$  e  $T_{max}$ . A análise por DSC das mesmas amostras estudadas por TGA mostra que, apesar da maior temperatura de perda de massa das blendas, estas iniciam as reações exotérmicas de degradação oxidativa em temperaturas menores que os homopolímeros evidenciando menor estabilidade à degradação termooxidativa. As reações exotérmicas que ocorrem nas blendas, em experimentos de degradação oxidativa, mostram também a influência da compatibilização de uma blenda na quantidade de calor liberada. As blendas com maior quantidade de SBS, ou seja, com maior proximidade entre os domínios, liberam menos calor devido a efeitos sinérgicos de interação entre os processos degradativos.

A degradação termomecânica das blendas de PP/PS apresenta diminuição de torque em função do tempo de processamento, como seus componentes, PP e PS. O compatibilizante SBS teve efeito estabilizante nas blendas, diminuindo sensivelmente a variação de torque das blendas em função do tempo de processamento. A eficiência do compatibilizante em diminuir os efeitos degradativos do processamento nas blendas foi comparável à eficiência de estabilizantes comerciais. Novamente a concentração de SBS influenciou a degradação, sendo que o aumento da concentração de SBS provocou maior efeito de estabilização à degradação termomecânica.

### 5.1.1 CONCLUSÃO GERAL

---

A influência do compatibilizante SBS nos processos degradativos das blendas é basicamente de aproximação física entre os domínios e potencialização da interação entre os mesmos.

A estabilização de blendas precisa ser avaliada no âmbito da interação entre processos degradativos, pois há, dependendo do ambiente degradativo, efeitos sinérgicos ou antagônicos de degradação. Esta análise pode resultar em retorno financeiro e de qualidade com a otimização do uso dos estabilizantes de acordo com a real necessidade de uso da blenda.

## 6 SUGESTÕES PARA CONTINUAÇÃO DOS ESTUDOS

1. Estudo da fotodegradação das blendas compatibilizadas com SEBS, em substituição ao SBS, para esclarecer o papel da insaturação do SBS nas reações de iniciação.

2. Estudo detalhado dos processos fotoquímicos de degradação, usando supressores de estados excitados e *flash-photolysis*.

3. Estudo da variação de morfologia da superfície dos filmes expostos à radiação UV para avaliar formação de trincas e compreender melhor a evolução da opacidade durante o experimento.

4. Estudo da estabilidade termomecânica com o compatibilizante SEBS, em substituição ao SBS, para avaliar a influência da capacidade de reticulação do SBS na manutenção do torque da blenda.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 
- <sup>1</sup> Dubois, J.H.; “Plastics History U.S.A.”; Boston, Cahners Pub. Co.; 1972; 14,16
- <sup>2</sup> Site <http://museo.cannon.com/museonew/resultDescr.asp?oggettopass=59> consultado em 10/08/2006 às 12:30 horas
- <sup>3</sup> Site <http://www.chm.bris.ac.uk/webprojects2001/esser/history.html> consultado em 21/08/2006 às 10:00 horas
- <sup>4</sup> Site <http://museo.cannon.com/museonew/resultDescr.asp?oggettopass=44> consultado em 10/08/2006 às 12:30 horas
- <sup>5</sup> Site <http://nuova500.free.fr/immagini/500eco/Fanale.jpg> consultado em 21/08/2006 às 10:00 horas
- <sup>6</sup> Site <http://www.raceshop.pt/shop/images/Viseiras.jpg> consultado em 21/08/2006 às 10:00 horas
- <sup>7</sup> Pospíšil, J; Horak, Z.; Krulis, Z.; Nespurek, S.; Kuroda, S.; Polym. Degrad. Stab.; 65, 405-414, 1999
- <sup>8</sup> Chiantore, O.; Trossarelli, L.; Lazzari, M.; Polymer; **39**, 2777-2781, 1998
- <sup>9</sup> Site <http://isi3.newisiknowledge.com/portal.cgi> consultado em 27/02/2006 às 13:00 horas
- <sup>10</sup> T. Hancock; Patente inglesa nº 11.147 (1846)
- <sup>11</sup> Utracki, L.A.; “Polymer Alloys and Blends”; Munich; Hanser; 1989; 1-4
- <sup>12</sup> Site <http://www.iupac.org/goldbook/P04736.pdf> consultado em 23/03/2006 às 13:00 horas
- <sup>13</sup> Work, W.J.; Horie, K.; Hess, M.; Stepto, R.F.T.; Pure Appl. Chem.; **76**, 11, pg 1985-2007, 2004
- <sup>14</sup> In Walsh, D.J.; “Comprehensive Polymer Science”, Vol. 2, chapter 5: “Polymer Blends”, Pergamon Press, Oxford, 1992, pg 135-136
- <sup>15</sup> Koning, C; Van Duin, M.; Pagnoulle, C.; Jerome, R.; Prog. Polym. Sci.; **23**, 707-757 (1998)
- <sup>16</sup> Corish, P.J.; “Concise Encyclopedia of Polymer Processing & Applications”; Oxford; Pergamon Press; 1992; 505-509
- <sup>17</sup> Site <http://pslc.ws/mactest/blend.htm> consultado em 21/04/2006 às 19:00 horas



- 
- <sup>18</sup> Cai, H.; Ait-Kadi, A.; Brisson, J.; *Polymer*; **44**, 1481-1489, 2003
- <sup>19</sup> Maruhashi, Y.; Iida, S.; *Polym. Eng. Sci.*; **41**, 1987-1995, 2001
- <sup>20</sup> Wu, G.; Miura, T.; Asai, S.; Sumita, M.; *Polymer* **42**, 3271-3279, 2001
- <sup>21</sup> Grassie, N.; Scott, G.; "Polymer Degradation & Stabilisation"; Cambridge University Press; Cambridge; 1985; 1-16
- <sup>22</sup> *India Rubber J.*, **54**, 688, 1917 (C.A., **12**, 322, 1917)
- <sup>23</sup> La Mantia, F.P.; *Angew. Makromol. Chem.*; **216**, 45-65, 1994
- <sup>24</sup> Agnelli, J.A.M.; Chinelato, M.A.; *Polím.: Ciênc. e Tecnol.*, **3**, Jul/Set., 27-31, 1992
- <sup>25</sup> Allen, N.S.; "Degradation and Stabilisation of Polyolefins"; Applied Science Publishers; London; 1983, 214
- <sup>26</sup> Lide, D.R.; "CRC Handbook of Chemistry and Physics"; CRC Press; Boca Raton; 2004-2005; Section 9; 65-75
- <sup>27</sup> Kroschwitz, J.I.(organizador); Carlsson, D.J.; Wiles, D.M.; "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering"; John Wiley & Sons; New York; 1986; vol. 4, 632
- <sup>28</sup> Referência 21; pág 68
- <sup>29</sup> Rånby, B.; Rabek, J.A.; "Comprehensive Polymer Science", capítulo 12, "Photodegradation of polymer materials", Vol. First Supplement, Pergamon Press, Oxford, 1992, pg 255-256
- <sup>30</sup> Schnabel, W., "Polymer Degradation, Principles and Practical Applications", Hanser International, Munique, 1981; pg 64-71
- <sup>31</sup> LaMantia, F.P.; *Angew. Makromol. Chem.*; **216**, 45-66, 1994
- <sup>32</sup> Pinheiro, L.A.; Chinelatto, M.A.; Canevarolo, S.V.; *Polym. Degrad. Stab.*; **86**, 445-453, 2004
- <sup>33</sup> Scott, G.; Gilead, D.; "Developments in Polymer Stabilisation"; Applied Science Publishers; Londres; 1982; Vol. 5, Cap. 4, pg 80
- <sup>34</sup> Gugumus, F.; *Polym. Degrad. Stab.*; **66**, 161-172, 1999
- <sup>35</sup> Gugumus, F.; *Polym. Degrad. Stab.*; **67**, 35-47, 2000
- <sup>36</sup> Gugumus, F.; *Polym. Degrad. Stab.*; **68**, 21-33, 2000
- <sup>37</sup> Waldman, W.R.; De Paoli, M.-A.; *Polym. Degrad. Stab.*; **60**, 301-308, 1998

- 
- <sup>38</sup> Corish, P.J. (organizador); Klemchuk, P.P.; "Concise Encyclopedia of Polymer Processing & Applications"; Pergamon Press; Oxford; 1992; 167-176
- <sup>39</sup> Allen, Geoffrey; "Comprehensive Polymer Science: First Supplement"; Pergamon Press; Oxford; 1992; pg 253-280
- <sup>40</sup> Suppan, P.; "Principles of Photochemistry"; Bartholomew Press; London; 1972; pg 1-6
- <sup>41</sup> Cho, S.M.; Choi, W.Y.; J. Photochem. Photobiol. A - Chem.; **143**, 221-228, 2001
- <sup>42</sup> Kaczmarek, H.; Oldak, D.; Malanowski, P.; Chaberska, H.; Polym. Degrad. Stab.; **88**, 189-198, 2005
- <sup>43</sup> Kaczmarek, H.; Polymer, **37**, 189-194, 1996
- <sup>44</sup> Kaczmarek, H.; Polymer, **37**, 547-553, 1996
- <sup>45</sup> Rabello, M. S.; "Physical Aspects of Polypropylene Photodegradation", in: "Recent Research Development in Macromolecular Research"; S. G. Pandalai, Research Signpost, Trivandrum, 1998, Vol. 3, p.249-268
- <sup>46</sup> Blom, H.; Yeh, R.; Wojnarowski, R.; Ling, M.; Thermochim. Acta; **442**, 64-66, 2006
- <sup>47</sup> Spitalsky, Z.; Lacík, I.; Lathova, E.; Janigova, I.; Choda, I.; Polym. Degrad. Stab.; **91**, 856-861, 2006
- <sup>48</sup> Luengo, C.; Allen, N.S.; Edge, M.; Wilkinson, A.; Parellada, M.D.; Barrio, J.A.; Santa, V.R.; Polym. Degrad. Stab.; **91**, 947-956, 2006
- <sup>49</sup> Peña, J.; Corrales, T.; Izquierdo-Barba, I.; Doadrio, A.L.; Vallet-Regiá, M.; Polym. Degrad. Stab.; **91**, 1424-1432, 2006
- <sup>50</sup> ASTM D 3895-95 "Standard Test Method for Oxidative-Induction Time of Polyolefins by Differential Scanning Calorimetry"
- <sup>51</sup> Archodoulaki, V.M.; Luftl, S.; Seidler, S.; Polymer Testing **25**, 83-90, 2006
- <sup>52</sup> Bigg, D.M.; Heater, K.J.; Grunden, B.L.; Badowski, D.E.; Ricks, J.G.; Brasch, J.; Adv. Polym. Tech.; **24**, 215-225, 2005
- <sup>53</sup> Cruz, S.A.; Zanin, M.; Polym. Degrad. Stab.; **80**, 31-37, 2003
- <sup>54</sup> Dinoiu, V.; Gorghiu, L.M.; Jipa, S.; Zaharescu, T.; Setnescu, R.; Dumitrescu, C.; Polym. Degrad. Stab.; **85**, 615-622, 2004
- <sup>55</sup> Dobkowski Z.; Polimery, **50**, 213-215, 2005

- 
- <sup>56</sup> Mason, I.R.; Reynolds, A.B.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **66**, 1691-1702, 1997
- <sup>57</sup> Wilhelm, C.; Gardette, J.L.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **51**, 1411-1420, 1994
- <sup>58</sup> Billmeyer, F.W.; "Textbook of Polymer Science", John Wiley & Sons, Singapore, 1984, 383-386
- <sup>59</sup> Kroschwitz, J.I.(organizador); Meister, B.J.; Malanga, M.T.; "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering"; John Wiley & Sons, 1986, vol. 16, pg. 21
- <sup>60</sup> Kaczmarek, H.; *Eur. Polym. J.*; **31**, 1175-1184, 1995
- <sup>61</sup> Rånby, B.; Rabek, J.A.; "Comprehensive Polymer Science", chapter 12, "Photodegradation of Polymer Materials", Pergamon Press, Oxford, 1992, pg 272
- <sup>62</sup> Sikkema, K.; Cross, G.S.; Hanner, M.J.; Priddy, D.B.; *Polym. Degrad. Stab.*; **38**, 113-118, 1992
- <sup>63</sup> Ohtani, H.; Yuyama, T.; Tsuge, S.; Plage, B.; Schulten, H.R.; *Eur. Polym. J.*, **26**, 893-899, 1990
- <sup>64</sup> Swistek, M.; Nguyen, G.; Nicole, D.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **60**, 1637-1644, 1996
- <sup>65</sup> Zhang, Z.B.; Hirose, T.; Nishio, S.; Morioka, Y.; Azuma, N.; Ueno, A.; *Ind. Eng. Chem. Res.*; **34**, 4514-4519, 1995
- <sup>66</sup> Zhibo, Z.; Nishio, S.; Morioka, Y.; Ueno, A.; Ohkita, H.; Tochinaru, Y.; Mizushima, T.; Kakuta, N.; *Catalisys Today*; **29**, 303-308, 1996
- <sup>67</sup> Thomson, D.A.; *ACS Symposium Series*, **609**, 89-96, 1995
- <sup>68</sup> Lin, R.; White, R.L.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 1287-1298, 1997
- <sup>69</sup> Zhu, X.; Elomaa, M.; Sundholm, F.; Lochmuller, C.H.; *Polym. Degrad. Stab.*; **62**, 487-494, 1998
- <sup>70</sup> Carniti, P.; Gervasini, A.; Bernardelli, S.; *Polym. Degrad. Stab.*; **57**, 301-306, 1997
- <sup>71</sup> McNeill, I.C.; *Angew. Makromol. Chem.*; **247**, 179-195, 1997
- <sup>72</sup> Kroschwitz, J.I.(organizador); Maecker, N.L.; Armentrout, D.N.; "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering"; John Wiley & Sons, 1986, vol. 16, pg. 185

- 
- <sup>73</sup> Montenegro, R.S.P.; Zaposky, J; Ribeiro, M.S.M.; Melo, K.C.A.; Relatório da área de operações industriais do BNDES, outubro 1997, pg 1 (obtido em <http://www.bndes.gov.br/conhecimento/bnset/polipr2a.pdf>, às 23/03/2006 às 11:40 horas)
- <sup>74</sup> Agnelli, J.A.M.; Chinelatto, M.A.; *Polímeros: Ciênc. Tecnol.*; Jul/Set, **2**, 27-31, 1992
- <sup>75</sup> Ogier, L.; Rabello, M.S.; White, J.R.; *J. Mat. Sci.*; **30**, 2364-2376, 1995
- <sup>76</sup> Rabello, M.S.; White, J.R.; *Polymer*, **38**, 6389-6399, 1997
- <sup>77</sup> Rabello, M.S.; White, J.R.; *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications*, **25**, 237-248, 1996
- <sup>78</sup> Rabello, M.S.; *Recent Res. Devel. In Macromol. Res.*; **3**, 249, 1998
- <sup>79</sup> Allen, N.S., Edge; M. Corrales, T.; Shah, M. Holdsworth, D.; Catalina, F.; Peinado, C.; Collar, E.P.; *Polymer*, **37**, 2323-2333, 1996
- <sup>80</sup> Gijsman, P.; Kroon, M.; Oorschot, M.; *Polym. Degrad. Stab.*; **53**, 3-13, 1996
- <sup>81</sup> Achimsky, L.; Audoin, L.; Verdu, J.; *Polym. Degrad. Stab.*; **57**, 231-240, 1997
- <sup>82</sup> Kaczmarek, H.; *Eur. Polym. J.*; **31**, 1175-1184, 1995
- <sup>83</sup> Saha Deuri, A.; Adhikary, A.; Mukhopadhyay, R.; *Polym. Degrad. Stab.*; **41**, 53-57, 1993
- <sup>84</sup> Klaric, I.; Roje, U.; Bravar, M.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **61**, 1123-1129, 1996
- <sup>85</sup> Mohamed, N.A.; Sabaa, M.W.; *Eur. Polym. J.*; **35**, 1731-1737, 1999
- <sup>86</sup> Kaczmarek, H.; *Polymer*, **37**, 189-194, 1996
- <sup>87</sup> Lizymol, P.P.; Thomas, S.; *Polym. Degrad. Stab.*; **41**, 59-64, 1993
- <sup>88</sup> Rincon, A.; McNeill, I.C.; *Polym. Degrad. Stab.*; **40**, 343-348, 1993
- <sup>89</sup> David M. Bate; Roy S. Lehrle; *Polym. Degrad. Stab.*; **62**, 57-66, 1998
- <sup>90</sup> Kaczmarek, H.; *Polymer*, **37**, 547-553, 1996
- <sup>91</sup> Kaczmarek, H.; *Eur. Polym. J.*; **31**, n° 12, 1175-1184, 1995
- <sup>92</sup> La Mantia, F.P.; Gratani, F.; *Polym. Degrad. Stab.*; **30**, 257-264, 1990

- 
- <sup>93</sup> Kaminska, A., Sanyal, S., Kaczmarek, H., J. Therm. Anal., **35**, 781-789, 1989
- <sup>94</sup> Kaminska, A., Sanyal, S., Kaczmarek, H., J. Therm. Anal., **35**, 2135-2141, 1989
- <sup>95</sup> Osawa, Z.; Sunakami, T.; Fukuda, Y.; Polym. Degrad. Stab.; **43**, 61-66, 1994
- <sup>96</sup> Osawa, Z.; Fukuda, Y.; Polym. Degrad. Stab.; **32**, 1991, 285-297
- <sup>97</sup> Getlichermann, M.; Daro, A.; David, C.; Polym. Degrad. Stab.; **43**, 343-352, 1994
- <sup>98</sup> Getlichermann, M.; Trojan, M.; Daro, A.; David, C.; Polym. Degrad. Stab.; **39**, 55-68, 1993
- <sup>99</sup> Getlichermann, M.; Daro, A.; David, C.; Polym. Degrad. Stab.; **43**, 343-352, 1994
- <sup>100</sup> Nocilla, M.A.; La Mantia, F.P.; Polym. Degrad. Stab.; **29**, 331-339, 1990
- <sup>101</sup> Manoj, N.R., De, P.P.; Polymer, **39**, 733-741, 1998
- <sup>102</sup> Kaminska, A., Kaczmarek, H., J. Therm. Anal., **36**, 2261-2267, 1990
- <sup>103</sup> Saron, C.; Felisberti, M.I.; Mat. Sci. Eng.; **29**, 331-339, 2004
- <sup>104</sup> Griskey, R.G.; "Polymer Processes: Extrusion in Polymer Process Engineering", Chapman & Hall, p.278-310, 1995.
- <sup>105</sup> Referência 11, pg 93
- <sup>106</sup> Melo, T.J.A.; Carvalho, L.H.; Calumby, R.B.; Brito, K.G.Q.; D'Almeida, J.R.M.; Spieth, E.; Polímeros; **10**; Apr./June; 82-89; 2000
- <sup>107</sup> Rabello M.S.; White, J.R.; Polymer; **38**, 6389-6399, 1997
- <sup>108</sup> Referência 30, pg 95-130
- <sup>109</sup> Referência 30, pág. 121
- <sup>110</sup> Weir, N.A.; "Developments in Polymer Degradation – V. 7", Elsevier Applied Science, pg. 204, 1977
- <sup>111</sup> McNeill, I.C.; Razumovsky, P.; Goldberg, V.M.; Zaikov, G.E.; Polym. Degrad. Stab.; **45**, 47-55, 1994
- <sup>112</sup> Rivaton, A.; Gardette, J.L.; Angew. Makromol. Chemie; **261/262**, 173-188, 1998