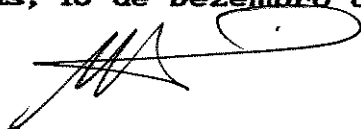


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, UNICAMP.

INSTITUTO DE QUÍMICA.

Este exemplar corresponde à redação final da Tese defendida por Nazmy Rodrigo Reyes Velásquez e aprovada pela Comissão Julgadora.

Campinas, 13 de Dezembro de 1993.


Prof. Marco-Aurelio De Paoli

**Síntese, estrutura-morfologia e relação com
Propriedades Macroscópicas do modificador de
Impacto poli(Metacrilato de Metila-co-
Butadieno-co-Estireno), MBS.**

Tese de Doutorado
Nazmy Rodrigo Reyes Velásquez. (t.)

Orientador: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli. (t.)

Campinas, Brasil. Outubro de 1993.

DEDICO ESTE TRABALHO A MINHA COMPANHEIRA
JEYSSE E NOSSO FILHO KEVIN.

AGRADECIMENTOS.

Ao Marco-Aurelio De Paoli por sua amizade e convívio durante todo meu período de pós-graduando.

À Nitriflex S.A. (Rio de Janeiro) pela oportunidade de desenvolver parte deste trabalho.

À IBM do Brasil pelas medidas de IV-FT com microscópio.

À Dow Corning do Brasil pelas de Espalhamento de Luz para determinação do Tamanho de Partículas.

À Profa. Isabel Felisberti e Valdir Mano pelas correções de português e discussões sobre o trabalho.

Ao Prof. Fernando Galembeck e Profa. Suzana Pereira Nunes pelas facilidades concedidas para a utilização de equipamentos.

A todos os colegas de grupo pelo convívio e amizade nestes últimos 7 anos.

RESUMO.

O polí(cloreto de vinila), PVC, é um dos termoplásticos mais utilizados devido ao espectro de propriedades que apresenta. Mas, sua resistência à fratura é um de seus pontos fracos e, para melhorar esta propriedade, são incorporados aditivos conhecidos como modificadores de impacto formando, em conjunto com outros aditivos, os conhecidos compostos de PVC.

Neste trabalho, a síntese, o efeito da estrutura e a morfologia do modificador de impacto poli(Metacrilato de Metila-co-Butadieno-co-Estireno), MBS, são estudadas e relacionadas ao aparecimento de heterogeneidades, *fish eyes*, em compostos de PVC.

A enxertia dos monômeros metacrilato de metila (MMA) e estireno (St) em sementes de poli(butadieno-co-estireno), SBR, para obter MBS, ocorre nas duplas ligações, vinílicas ou alifáticas, e nos prótons metino do SBR. Estes monômeros formam blocos de homopolímeros separando fases. A morfologia *core-shell* é a que melhor representa a estrutura das partículas sendo que a fase *core* é formada pelo componente elastomérico e a *shell* pelos polímeros vítreos MMA e St. Este tipo de morfologia é produto da polimerização interfacial dos monômeros MMA e St na semente de SBR. A geometria esférica das partículas é atribuída à habilidade emulsificante dos monômeros enxertados sendo que, na coagulação do MBS, se produzem grãos com tamanho uni ou bimodal com formato heterogêneo.

Termicamente o MBS é menos estável que o SBR, isto é atribuído aos monômeros vítreos MMA e St enxertados no SBR.

Pontos ou aglomerados de pontos (*fish eyes*) que aparecem em produtos obtidos com compostos de PVC foram identificados como MBS. Certas características no MBS como habilidade para tornar-se amorfo com a temperatura, tempo de fusão e distribuição dos grupos vítreos são mais importantes para não formar *fish eyes* que o teor dos grupos vítreos e o tamanho e o formato da partícula. Assim, MBS com partículas irregulares, bimodal em tamanho (duas famílias) e morfologia aleatória entre as fases Bu e polímeros vítreos produzem *fish eyes*.

ABSTRACTS.

Poly(vinyl Chloride), PVC, is an of thermoplastics more useful because exhibits many excellent properties, but impact resistance is not one of them. This properties can be improved with the mixture of impact modifiers in the PVC.

In this work was studied the synthesis of poly(methyl methacrylate-co-butadiene-co-styrene), MBS, and the effect of his structure and morphology on the appearing of fish eyes in products obtained with PVC compounds.

The grafting of methyl methacrylate (MMA) and Styrene (St) monomers in poly(butadiene-co-styrene), SBR, seeds is in the double bonds and methine protons, the polymerizations of those monomers produces homopolymers. The MBS particles have an core-shell morphology, core of butadiene and shell of MMA and St, this morphology is products of the interfacial polymerization of monomers in the seeds. The grafting of MMA and St reduce the thermal stability of SBR.

MBS with irregular particles, bimodal size (two families) and random morphology produces fish eyes. Parameters as well as the effect of temperature on the structure and distributions of vitreous group are more important that grade of vitreous groups, size and format of particle for not produces fish eyes.

ABREVIACOES E SMBOLOS.

- PVC = Poli(cloreto de vinila)
MBS = Poli(matacrilato de metila-co-butadieno-co-estireno)
MMA = Metacrilato de metila
St = Estireno
SBR = poli(butadieno-co-estireno)
Bu = Butadieno
MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura
MET = Microscopia Eletrônica de Transmissão
IV = Espectroscopia no Infravermelho
IV-FT = Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
TGA = Análise Termogravimétrica
DTG = Primeira derivada da curva TGA
DSC = Calorimtria Diferencial de Varredura
DMA = Análise Dinâmica-Mecânica
RMN-¹H = Ressonância Magnética Nuclear de Protons
WAXS = Espalhamento de Raios-X a grande ngulo
OsO₄ = Tetróxido de Osmio
RuO₄ = Tetróxido de Rutenio
THF = Tetrahidrofurano
BHT = 2,5-di-t-butil-p-hidroxitolueno
CDCl₃ = Cloroformo Deuterado
MEK = Metil-Etil-Cetona
 ΔG = Variao da energia livre
 ΔG_d = Energia livre para a formao de domínios
 ΔG_M = Energia livre de Mistura
 ΔG_s = Energia livre de superfície
 δ_s = Interfase obtida após tratamento térmico
 δ_1 = Interfase antes tratamento Térmico
 δ_o = Interfase para solubilidade segmental
 δ = deformao da ligao
 ν = estiramento da ligao

$\langle R \rangle$ = Separação ou distância intercadeia
HW = Diferença da distância interplanar
Cp = Capacidade Calorífica
CpH = Contribuição do volume livre
Cpo = vibração da rede
ch = densidade de energia coesiva
Nh = número de moles de volume livre
 σ = tensão
 ω = frequência
 γ = deformação
E' = módulo de armazenamento
E'' = módulo de perda
Tan δ = fator de perda
A = Absorbância
 ϵ = coeficiente de extinção molar
b = caminho óptico
c = concentração
CMC = Concentração Micelar Crítica
PSD = Distribuição do Tamanho de Partícula
Mn = Massa Molecular numérica-média
Mw = Massa Molar ponderada-média
I = magnitude do momento angular
 γ = radio magnetogérico do isótopo
T₁ e T₂ = Tempos de relaxamento
H₁ = constante

ÍNDICE.

Apresentação.....	01
Introdução.....	02
Bibliografia.....	03

Parte I.- Caracterização de Heterogeneidades ou *Fish eyes* presentes em Compostos de PVC.

Introdução.....	12
Parte Experimental.....	19
Resultados e Discussão.....	21
Conclusão.....	31
Bibliografia.....	32

Parte II.- Aspectos Básicos da Enxertia do SBR e caracterização do MBS.

Introdução.....	35
Parte Experimental.....	43
Resultados e Discussão.....	47
Conclusão.....	70
Bibliografia.....	71

Parte III.- Relação Estructura-Morfologia e Propriedades Macroscópicas.

Introdução.....	77
Parte Experimental.....	79
Resultados e Discussão.....	82
Conclusão.....	110
Bibliografia.....	111
Conclusão Final.....	114

Trabalhos desta Tese apresentados e publicados em anais de Congresso.

1.- Reyes, N.R. e De Paoli, M.A.; Efecto del Modificador de Impacto Metilmetacrilato-Butadieno-Estireno, MBS, en la formación de *fish eyes* en compuesto de PVC. Segundo Simposio Latino-Americano de Polimeros, SLAP'90, Guadalajara, México. Anais, pp.970-983 (1990).

2.- Reyes, N.R. e De Paoli, M.A.; Caracterização Microestrutural e Morfológica do Modificador de Impacto Metilmetacrilato-Butadieno-Estireno, MBS. Primeiro Congresso Brasileiro de Polimeros, São Paulo, Brasil. Anais, Vol. I, pp. 118-122 (1991).

3.- Reyes, N.R. e De Paoli, M.A.; Efecto de la Temperatura sobre el amorfismo en el terpolímero MBS. Simposio Iberoamericano de Polimeros, Vigo, Espanha. Livro de Resumo, pp. 545-546, C-185-II (1992).

4.- Reyes, N.R. e De Paoli, M.A.; Grafting of Methylnmethacrylate (MMA) and Styrene (St) in Butadiene-Styrene (SBR) seeds: Structure determination by $^4\text{H-NMR}$. V International Macromolecular Colloquium, Gramado, RS, Brasil. Livro de Abstracts, pp. 14 (1992).

5.- Reyes, N.R. e De Paoli, M.A.; Estructura do Metacrilato de Metila-Butadieno-Estireno, MBS. Parte I.- Efeito sobre as propriedades macroscópicas em composto de PVC. X Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, X CBECIMAT. Anais, Vol. II, pp. 1039-1042 (1992).

APRESENTAÇÃO.

Este trabalho, inicialmente, foi desenvolvido em conjunto com a Nitriflex S.A. fabricante do modificador de impacto Poli(metacrilato de metila-co-butadieno-co-estireno), MBS. Na fase inicial este projeto incluía a identificação, em termos de estrutura química, de pontos ou aglomerados de pontos (*fish eyes*) que aparecem em filmes obtidos a partir de um composto de PVC, que inclui entre outros aditivos o MBS. Os resultados desta etapa são apresentados na primeira parte da Tese.

Identificados estes pontos como MBS, certos aspectos da síntese, características estruturais e morfológicas bem, como o comportamento macroscópico do MBS foram analisados. Todos estes aspectos são apresentados e discutidos na segunda e terceira parte desta tese. Vários aspectos da síntese do MBS obtido a partir de sementes de SBR e por polimerização em emulsão são informação privilegiada, inclusive algumas desconhecidas de nós. Assim, certas relações importantes na compreensão dos diferentes processos que envolvem a síntese e características macroscópicas do MBS não são discutidas e/ou fornecidas.

Portanto, os aspectos discutidos nesta Tese em relação à síntese e à dualidade estrutura-propriedade são os que não envolvem as informações privilegiadas e as idéias apresentadas correspondem ao melhor de nosso conhecimento sendo que as mesmas, em alguns casos, foram obtidas de sistemas com alguma semelhança ao nosso.

INTRODUÇÃO GERAL.

O poli(cloreto de vinila), PVC, apresenta várias propriedades excelentes associadas a um baixo custo. Mas sua rigidez faz com que este polímero se fracture quando submetido ao impacto, pois o PVC é um polímero vítreo com $T_g=75$ a 80°C .

Para melhorar seu processamento e *performance* no uso final é preciso aditivá-lo,¹⁻⁵ obtendo-se desta maneira, uma grande variedade de compostos ou blendas de acordo com as modificações necessárias. O termo "composto" é usado genericamente neste trabalho para identificar o material que resulta da mistura de PVC com aditivos.

A tenacidade do PVC pode ser aumentada pela incorporação de certos aditivos conhecidos como *Modificadores de Impacto*. Esta prática é de grande importância comercial devido à versatilidade de aplicações do composto obtido⁶, seja para baixas temperaturas ou para condições ambientais.⁷⁻⁹

Entre os vários modificadores de impacto conhecidos¹⁰ o terpolímero poli(metacrilato de metila-co-butadieno-co-estireno), MBS, é um dos mais usados devido à sua inocuidade e baixa migração, transferindo pouco cheiro e sabor aos alimentos e produtos contidos em vasilhames ou embalagens de PVC que levem este modificador. Além disso, o PVC contendo este modificador apresenta boa transparência, superfície brilhante, resistência ao branqueamento e boa estabilidade térmica.¹¹⁻¹³

O MBS pode ser obtido pela enxertia dos monômeros metacrilato de metila (MMA) e estireno (St) num látex do copolímero estireno-butadieno (SBR) ou do poli(butadieno).¹⁴⁻¹⁶ Nestes modificadores a rigidez dos polímeros vítreos, St e MMA são combinadas com a elasticidade da borracha, sendo que as propriedades do terpolímero dependem tanto do teor dos monômeros enxertados¹⁷⁻¹⁸ como da micromorfologia.

De uma forma geral, estes terpolímeros são sistemas multicomponentes não correspondendo a misturas poliméricas reais e

sim a uma mistura heterogênea de fases separadas, onde coexistem domínios puros de cada monômero enxertado.¹⁹⁻²¹ Como resultado, as propriedades do sistema multicomponente são determinadas pela microestrutura (constituição, distribuição e estrutura química dos componentes individuais) e pela morfologia (tamanho e formato da partícula), características que podem ser controladas pelas condições de polimerização.²²

Para várias aplicações, a morfologia da partícula é fundamental²³⁻²⁶ e, nestes sistemas, pode variar desde "confetti" a "raspberry" contendo vazios.²⁷⁻³³ Na polimerização por emulsão, seja batelada ou semibatelada, aspectos cinéticos e termodinâmicos bem como o mecanismo de polimerização influenciam na morfologia final da partícula. O controle cinético da morfologia é obtido quando a mobilidade das cadeias é reduzida por fatores como: alta viscosidade no sítio de polimerização, alta massa molecular ou reticulação das cadeias poliméricas. Termodinamicamente o equilíbrio morfológico é fundamentado pelo princípio de menor energia livre, onde a hidrofiliçidade, o empacotamento e a natureza dos grupos extremos influenciam a tensão interfacial das interfases polímero/água e polímero/polímero. O tipo de processo de polimerização determina o sítio de formação das cadeias poliméricas e em alguma extensão o tamanho e o formato da partícula. Mas, um dos aspectos mais importantes a nível estrutural é a distribuição dos diferentes grupos enxertados, e diversos modelos têm sido desenvolvidos para explicar a distribuição dos diferentes grupos após a enxertia³⁴⁻³⁹ como por exemplo: *Core-Shell*, *Core-Shell* invertido, Hemisférico, etc.

No MBS a fração elastomérica, fase butadieno, deve ter a configuração *trans*, assim, a absorção de energia pela borracha permite mudanças para a configuração *cis* melhorando as propriedades mecânicas do polímero aditivado⁴⁰. A processabilidade e o índice de refração do MBS são controlados pelo teor de St enxertado, e a transparência do composto de PVC pelo teor de MMA no MBS.⁴¹ Os grupos MMA e St são ainda os responsáveis pela miscibilidade entre o modificador de impacto e o PVC.

A melhor resposta para o processo de aumento da tenacidade e resistência ao impacto é obtida quando o modificador forma uma rede contínua de borracha intumescida na matriz de PVC⁴²⁻⁴⁴, ou seja, a mistura dos materiais não é determinada a nível molecular, mas os modificadores permanecem como uma microfase dispersa na matriz de PVC. Portanto, é importante que o modificador apresente uma miscibilidade parcial com o PVC para se obter uma boa dispersão e adesão entre as fases.⁴⁵ Estas características dependem da morfologia do MBS e são uma consequência da composição e da estrutura do polímero⁴⁶, sendo ainda influenciadas pelo grau de polimerização.⁴⁷

A adesão entre polímeros é governada principalmente pela interdifusão das cadeias poliméricas através da interfase, provocando forte ancoramento e interação entre elas. Esta interação entre aditivos e matriz pode ser atribuída a interações do tipo doador-aceptor e/ou dipolo-dipolo.⁴⁸ No caso do MBS, podemos considerar o oxigênio da carbonila do MMA como um doador de elétrons e o hidrogênio do grupo -CHCl- do PVC como um acceptor de eletrons.⁴⁹ Este tipo de interação é responsável pela miscibilidade entre vários tipos de poliésteres⁵⁰, poliácridatos⁵¹ e copolímeros de acetato de vinila com PVC.⁵² Esta interação resulta numa entalpia de mistura exotérmica⁵³ e diminui a Tg do composto atuando como um pseudoplastificante⁵⁴ e determinando, ainda o tamanho da fase dispersa, o que favorece a compatibilidade do composto.⁵⁵

Temos que considerar que as propriedades mecânicas do composto dependem também de como a energia da força de impacto é dissipada por esta microfase e de sua interação com a matriz.⁵⁶ Assim, quando o polímero está sob algum tipo de esforço a energia mecânica associada é absorvida primeiramente pela matriz. Se a fratura é evitada, a energia pode ser transferida à fase elástica interagindo com o modificador. Neste caso, a energia se concentra na superfície do modificador que, por sua vez, atua como centro de esforço, deformando-se e posteriormente recuperando-se de forma elástica. Mesmo se a energia da força de impacto é suficiente para fragmentar as partículas de modificador, os fragmentos resultan-

tes podem ainda absorver a energia do impacto diminuindo seu efeito.

No caso em que a força de impacto leve à formação de crazes (cavidades parcialmente preenchidas com fibrilas poliméricas orientadas⁵⁷) ou fraturas no composto, o modificador pode deformar-se no craze e o efeito da tensão retarda o crescimento da fratura. Além disso, a rede de borracha pode nuclear a formação de várias microfissuras, produzindo uma maior superfície para a absorção de energia. De uma forma geral, parte da energia mecânica que propaga a fratura é dissipada como fricção molecular, mudanças configuracionais ou calor.⁵⁸⁻⁶¹

Os compostos de PVC são obtidos em misturadores de alta intensidade e a temperaturas elevadas. Tanto a ordem como a temperatura de mistura dos aditivos são importantes e dependem também do uso do composto. A etapa de mistura (pré-composto) é frequentemente seguida por uma etapa de mistura do fundido para produzir pellets. Assim, a descrição das propriedades, processamento e obtenção do composto de PVC são fundamentais devido à complexidade e alta tecnologia utilizada. Mas, isto pode ser solucionado com a compreensão da relação entre estrutura e propriedade.

Uma das principais dificuldades na obtenção de compostos de PVC é a dispersão dos aditivos. No caso do MBS, é conhecido o fato que, dependendo do teor de borracha e grau de enxertia este modificador se aglomera⁶² provocando problemas de bloqueio e entupimentos nas linhas de transporte. Ainda, na extrusão, a rede de borracha pode quebrar-se em partículas pequenas e irregulares prejudicando a resistência ao impacto do composto.⁶³ Estes dois fenômenos (grau de enxertia e quebra do MBS) provocam a presença de massas globulares visualizadas, a olho nu, como pontos ou aglomerados de pontos nos produtos obtidos a partir de PVC. Estas massas globulares são denominadas *fish eyes*. Várias técnicas têm sido desenvolvidas visando eliminar estes defeitos, como o controle do tamanho da partícula do SBR⁶⁴ e acompanhamento da cinética de polimerização para um melhor controle da fase elastomérica⁶⁵, a polimerização em multiestágio⁶⁶, enxerto de centros vítreos em partículas de borracha⁶⁷ ou ainda, adicionando

poli(etilacrilato) ao composto.⁶⁸

A presença destes pontos não está relacionada só ao MBS e a parâmetros morfológicos como porosidade e presença de partículas vítreas do PVC⁶⁹; mas também com: plastificantes⁷⁰ (no caso de PVC flexível), energia fornecida ao sistema durante o processamento, velocidade de extrusão, condição da mistura e formulação do composto de PVC.⁷¹

O principal problema da presença dos *fish eyes*, de aproximadamente 150 μm , é que estes não fundem em condições extremas de processamento⁷² afetando o aspecto visual do composto. Eles são identificados como manchas ou pontos de material sólido no produto final. Estas manchas alteram a qualidade de certos artigos nos quais a transparência e as propriedades ópticas são decisivas. A Figura 1 mostra um filme de PVC aditivado com MBS e que apresenta *fish eyes*. Este filme de PVC foi previamente contrastado à temperatura ambiente por três minutos, com ácido Clorosulfônico (Riedal-De Haen), posteriormente colocado, entre lamínulas e visualizado através de um microscópio óptico Olympus CBA-K.

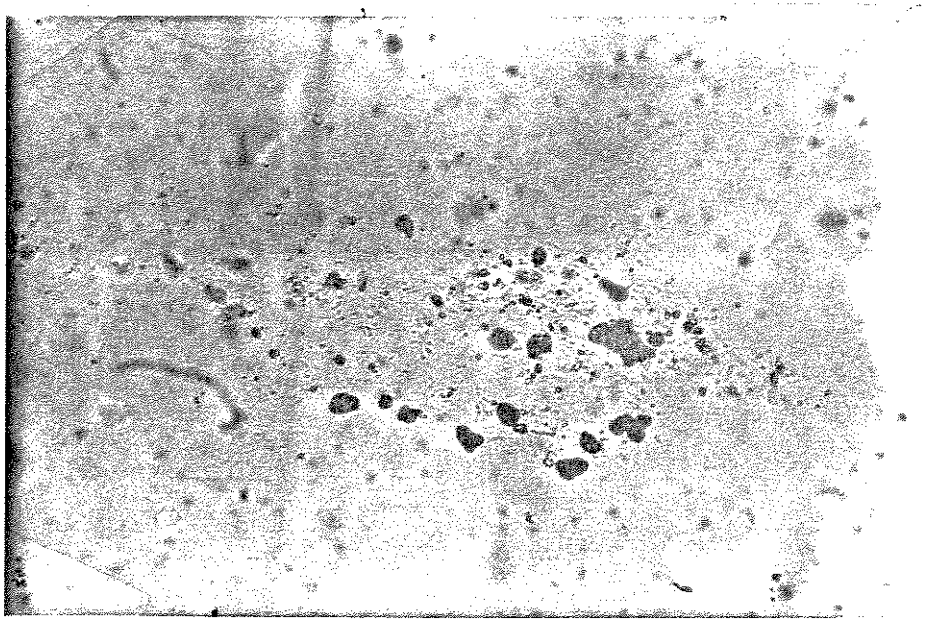


Figura 1.- Microscopia óptica de um filme de composto de PVC com *fish eyes*, contrastado com ácido Clorosulfônico. Aumento de 400 vezes.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- **Plastics Additives**, Gächter R. e Müller H. (Ed.), Hanser Publishers, Munich, 1987. Este livro oferece um aspecto geral de todos os possíveis aditivos que podem utilizar-se em diversos polímeros. No caso específico do PVC nas páginas 168-171, 193-245, 309-319, 341-359, 368-385, 441-447, 516-521 e 556 se encontram informações a respeito de tipos e aplicações de aditivos para determinados efeitos.
- 2.- Fouco T.H. em "Qualidade Exige mais aditivo" em **Plástico Moderno**. Fairbanks, E. (Ed.), 211, 12-20 Maio/1991.
- 3.- **Polymer Additives**, Jiri E. Kresta (Ed.) Plenum Press, New York (1984).
 - a) Guyot, A., Michel, A. e Hoang, T.V., Model Compounds Studies to establish the basic mechanism for tin stabilizers in PVC, 155-169.
 - b) Moore, F.W., Tsigdinios, G.A. e Weber, T.R., Molybdenum smoke suppressants in PVC, 215-235.
 - c) Collins, E.A., Faheh, T.E. e Hopfinger, A.J., The effect of lubricants on the extrusion characteristics of PVC, 351-370.
 - d) Mathur, K.K. e Vander Heiden, D.B., Precipitated Calcium Carbonates as Ultraviolet Stabilizers and Impact Modifiers in PVC siding and Profiles, 371-389
- 4.- Lutz, J.T. "Polymeric Additives for PVC" em **Plastics Compounding** 34-46 (Jan/Feb 1981).
- 5.- Flick, E. **Plastics Additives; An Industrial Guide**. Noyes Publication Park Ridge, 1986.
- 6.- Casey, W.J., em **Modern Plastics Encyclopedia 90**, Juran R. (Ed.), Mc Graw Hill, New York, 190 (1989).
- 7.- Hornibrook, W.J., **Pure & Appl. Chem.** 53, 501(1981).
- 8.- Kreisher, K., **Plast. Technol.** 33, 878-88 (1987).
- 9.- Tseng, A.A., Borrosky, M.A., O'Connor, S.M. e Knotts, J.J., **Adv. Polym. Technol.** 10, 205 (1990).
- 10.- Referência 1, pag. 361-385.
- 11.- a) Minsker, K.S., Kolesov, S.V., Neboikova, I.V., Ahmetkhanov, R.M., Berlin, Al. e Zaikov, G.E., **Inter. J. Polymeric Mat.** 13, 157 (1990).
 - b) Kolesov, S.V., Keboilkova, I.V., Akhmetkhanov, R.M., Ableev, R.I. e Minsker, K.S. **Inter. Polym. Sci. Technol.**, 16, 53 (1989).

- 12.- Brewer, H., Haaf, F. e Stabenow, J., J. Macromol. Sci., Phys. B14, 387 (1977).
- 13.- Technical Information on Kureha BTA (PVC impact modifier), Kureha Chemical Industrial Co., Ltd. Tokyo, Japan.
- 14.- Patente Europeia 66,382 B1 (1981), Rohm & Hass Company.
- 15.- Patente Japonesa, J.P. 78/43,694 (1978), Kureha Chem. Ind.
- 16.- Patente Japonesa J.P. 78/162,274 (1978), Kureha Chem. Ind.
- 17.- Sperling, L.H. e Friedman, D.W., J. Polym. Sci.; Polymer Phys. Ed., 7, 425 (1969).
- 18.- Jiang, M., Huang, X. e Yu, T. Polymer, 24, 1259 (1983).
- 19.- Morton, M., "Thermoplastics Elastomers" em Advanced Polymer Systems. Ambrose R.J. e Aggarwal, S.L. (Eds.) J. Polym. Sci.; Polymer Symposium 60, 1 (1977).
- 20.- Granger, A.T., Wang, B., Krause, S. e Fellers, L.J. "Glass Transitions of both blocks of Styrene-Butadiene block copolymers" em Advances in Chemistry Series (ACS 211), Paul D.R. e Sperling, L.H. (Eds.) Washington, Cap. 8, pág. 127 (1986).
- 21.- Echte, A., Angew. Makromol. Chem., 58/59, 175 (1977).
- 22.- Bradford, E.B. e Vanderhoff, J.W., J. Polym. Sci., C3, 41 (1960).
- 23.- Patente Americana 3,673,133 (1972). Schmidh, E.
- 24.- Patente Americana 3,397,165 (1968). Goodmen, D., Isgur, I.E., Wacoore, D.M.
- 25.- Patente Americana 3,673,282 (1972). Bauer, M.
- 26.- Patente Americana 3,983,296 (1976). Purvis, M.T., Grant, R.P.
- 27.- Okubo, M., Katsuka, Y. e Matsumoto, T., J. Polym. Sci.; Polym. Lett. Ed., 18, 481 (1980).
- 28.- Okubo, M., Yamada, A. e Matsumoto, T., J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed., 16, 3215 (1981).

- 29.- Okubo, M., Ando, M., Yamada, A., Katsuka, Y. e Matsumoto, T., J. Polym. Sci.; Polym. Lett. Ed., 19, 143 (1981).
- 30.- Okubo, M., Katsuka, Y. e Matsumoto, T., J. Polym. Sci.; Polym. Lett. Ed. 20, 45 (1982).
- 31.- Morgan, L.W., J. Appl. Polym. Sci., 27, 2033 (1982).
- 32.- Lee, D.I. e Ishikawa, T., J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed., 21, 147 (1980).
- 33.- Dimonie, V.L., El-Aasser, M.S. e Vanderhoff, J.W., Polym. Mat. Sci. Eng., 58, 821 (1988).
- 34.- a) Dimonie, V.L., El Aasser, M.S. e Vanderhoff, J.W., Polym. Mat. Sci. Eng. 58, 821 (1988).
b) Shen, S., El Aasser, M.S., Dimonie, V.L., Vanderhoff, J.M. e Dudol, E.D., J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed., 29, 857 (1991).
- 35.- Muroi, S., Hashimoto, H. e Kosol, R., J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed., 22, 1365 (1984).
- 36.- Lee, D.H. e Cho, I., J. Appl. Polym. Sci., 30, 1903 (1985).
- 37.- Lee, D.I. e Ishikawa, T., J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed., 21, 147 (1983).
- 38.- Berg, J., Sundberg, D. e Kronberg, B., Polym. Mat. Sci. Eng., 54, 367 (1981).
- 39.- Lee, S. e Rudin, A., Makromol. Chem. Rapid Commun., 10, 655 (1989).
- 40.- Seymour, R.B. e Carraher, G.E., "Structure-Property Relationship in Polymers". Plenum Press, New York, 7-10 (1984).
- 41.- Ohtsuka, S., Watanabe, H. e Anagi, Y., Soc. Plast. Eng. Annual Tech. Conf. Prepr. 13, 711 (1967).
- 42.- Trautvetter, W., Macromol. Chem., 101, 214 (1967).
- 43.- Matsuo, M., Ueda, A. e Kondo, Y., Polymer Eng. Sci., 10, 253 (1970).
- 44.- Fleicher, D., Scherer, H. e Brandrup, J., Angew. Macromol. Chem., 58/59, 121 (1977).

- 45.- Mc Murrer, M.C., "Update: Impact Modifiers for Rigid PVC" em *Plastics Compounding*, 77 (Nov/Dez 1983).
- 46.- Kaplan, D.S., *J. Appl. Polymer. Sci.*, 20, 2615 (1976).
- 47.- de Gennes, P.G., *J. Chem. Phys.* 55, 572 (1971).
- 48.- Luchs, O., *Kunststoffe*, 46, 547 (1956).
- 49.- a) Vorenkamp, E.P. e Challa, G., *Polymer*, 29, 86 (1988).
b) Olabisi, O., *Macromolecules*, 9, 316 (1975).
- 50.- Cruz, C.A., Barlow, J.W. e Paul, D.R., *Macromolecules*, 17, 315 (1984).
- 51.- Walsh, D.J. e Mc Keown, J.G., *Polymer*, 21, 1330 (1980)
- 52.- Adler, R. e Paul, K.P., *Kunststoffe*, 7, 70 (1980).
- 53.- Paul, D.R. e Barlow, J.W., *Polymer*, 25, 487 (1984).
- 54.- Titow, W.V., "PVC Technology", Elsevier Applied Science Publishers, Londres, 4^o Ed., (1984), pp.120.
- 55.- Terselius, B. e Rånby, B., *Pure & Appl. Chem.*, 53, 421 (1981).
- 56.- Bucknall, C.B., 1^o Seminário da ABPOL, São Paulo, Dezembro (1989).
- 57.- Kambour, R.P., *Nature (London)*, 195, 1299 (1962).
- 58.- Bucknall, C.B. e Smith, R.R., *Polymer*, 6, 437 (1965).
- 59.- Ryan, C.F. e Talbert, R.L. "Modifying Resins for Polyvinyl Chloride" em *Encyclopedia of PVC*, Vol. II, Nass, L.J. (Ed.), New York, Marcel Dekker, (1977), pp. 601-642.
- 60.- Bucknall, C.B. e Smith, R.R., *Polymer*, 6, 437 (1965).
- 61.- Sultan, J.N. e Mc Garry, F.J., *Polym. Eng. Sci.*, 13, 29 (1973).
- 62.- a) Patente Europeia submetida, EP 66382 A1 (1982), Rohm & Hass.
b) Patente Britânica, GB 2044779-A (1985), Kanegafushi Chem. Inc.

- 63.- Lukas, R., Tyrackova, V. e Kolinsky, J., J. Appl. Polym. Sci., 29, 901 (1984).
- 64.- Patente Japonesa 54/135889 (1979), Kureha Chem. Ind.
- 65.- Patente Japonesa 58/152039 A2 (1983), Kanegafushi Chem. Inc.
- 66.- Patente Europeia submetida, EP 68357 A1 (1983), Kureha Chem. Ind.
- 67.- a) Patente Holandesa submetida, NL 82/1149 A (1983), Kureha Chem. Ind.
b) Patente Europeia submetida, EP 50848 A2 (1982), Kureha Chem. Ind.
- 68.- Patente Americana 4,440,905 (1984), Rohm & Hass Company .
- 69.- a) Leuchs, O. Kunststoffe, 50, 227 (1983)
b) Lukas, R., Tyrackova, V. e Kolinsky, M., J. Appl. Polym. Sci., 29, 901 (1984).
- 70.- Pazur, A.S., J. Vinyl Technol., 5, 126 (1983).
- 71.- a) Delgado, A.E., Méndez, F. e Moreno, H. Influencia de los Parámetros Moleculares, condiciones de mezclado, procesamiento y los aditivos presentes en la formulación sobre el contenido de "Ojos de Pescado" en resinas de PVC tipo suspensión". Anais do Primeiro Simposio Latino-Americano de Polímeros, SLAP'88, 1213 (1988).
b) Haaf, F., Breuer, H. e Stabenov, J., Angew. Makromol. Chem. 58/59, 95 (1977).
c) "Fisheyes in PVC" publicação interna da Akzo Chemie Research, Center Derventer, 1986.
- 72.- International Organization for Standartization (ISO), ISO 472 (1979) "Plastics Vocabulary".

PARTE I.- CARACTERIZAÇÃO DE HETEROGENEIDADES OU "FISH EYES"
PRESENTES EM COMPOSTO DE PVC.

INTRODUÇÃO.

As propriedades físico-químicas e mecânicas dos polímeros podem ser melhoradas através da mistura de dois ou mais componentes, a saber: polímeros lineares, polímero linear com polímeros reticulados e/ou mistura de cargas ou aditivos.¹ Estes sistemas podem ser heterogêneos ou homogêneos dependendo, da miscibilidade termodinâmica. O sistema pode apresentar diferentes morfologias que dependem do mecanismo de separação de fases onde, ambos os componentes podem formar fases contínuas ou um dos componentes forma uma fase dispersa na matriz do segundo componente. Mas, a morfologia, propriedades, condições de processamento e até mesmo as aplicações dos materiais obtidos por estas técnicas, são reflexo da região interfacial² e da difusão molecular³ que por sua vez afeta a distribuição dos aditivos na matriz.

Nos sistemas poliméricos a difusão, tanto das cadeias poliméricas como dos constituintes de baixa massa molecular, é um processo complexo e fortemente dependente da temperatura, concentração, massa molecular e morfologia dos polímeros envolvidos. O parâmetro básico utilizado para descrever a transferência de massa é o coeficiente de difusão, como definido pela teoria de difusão clássica. Previsões deste parâmetro têm sido obtidas a partir de propriedades moleculares,⁴⁻⁵ mas não são muito úteis no caso de redes ou cadeias poliméricas. Um método para prever este coeficiente em sistemas poliméricos está fundamentado na fricção termodinâmica que ocorre entre uma cadeia polimérica não-perturbada e um solvente⁶. Este método descreve sistemas constituídos por polímeros de cadeias lineares e flexíveis na condição Theta, ou seja, o método é limitado a casos ideais, não descrevendo a maioria dos sistemas de utilidade comercial.

A única teoria que prevê as características difusionais

numa larga faixa de concentração fundamenta-se no conceito do volume-livre, que inicialmente foi utilizado para descrever difusão molecular em líquidos⁷. Nesta teoria, o volume de um líquido é considerado como sendo constituído pelo volume ocupado pelas moléculas mais um volume circunvizinho a elas que é definido como "volume livre". Este volume livre é continuamente redistribuído devido às flutuações térmicas aleatórias do fluido, podendo mudar de acordo com a temperatura, enquanto que o volume ocupado pela molécula não muda.

Se uma molécula migra no líquido, um "buraco" de volume livre de tamanho suficiente pode aparecer adjacente à molécula, propiciando a difusão molecular através do "pulo" de moléculas neste "buraco" de volume livre. Portanto, o coeficiente de difusão num líquido puro é relacionado com a probabilidade que um "buraco" de tamanho crítico possa ser formado pelas flutuações aleatórias do volume livre.

Várias modificações desta teoria⁸⁻¹⁰, têm sido feitas para explicar a difusão em sistemas poliméricos sendo que estas modificações consideram as variações na densidade local acima e abaixo da temperatura da transição vítrea. Portanto, é esperado que a teoria forneça uma descrição adequada do transporte em materiais vítreos. A teoria mais comunmente aceita assume que o volume específico ocupado por um material é definido como o volume específico de um líquido em equilíbrio a 0 K, e o volume livre é representado pelo volume-livre intersticial e um "buraco" de volume livre¹¹⁻¹³, ver Figura 1.1.

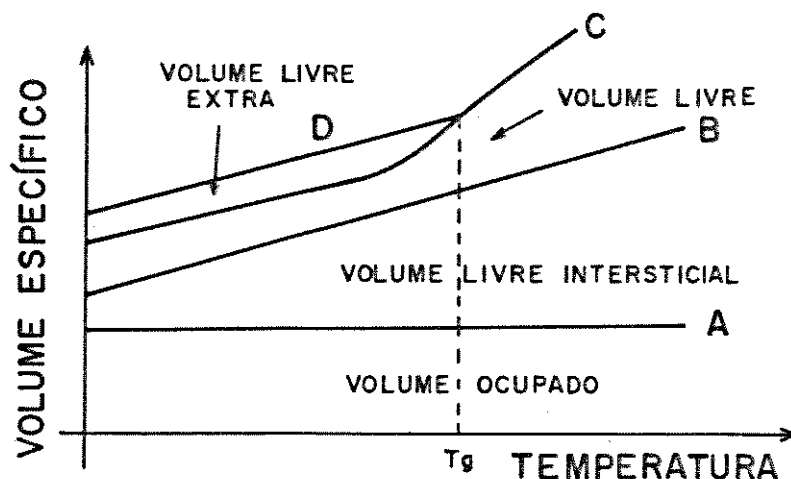


Figura 1.1.- Característica do Volume em função da temperatura para polímeros amorfos.

Na Figura 1.1 temos que "A" representa o volume ocupado pela molécula, "B" é o somatório do volume ocupado pela molécula mais o volume intersticial que é a parte do volume livre que se distribui uniformemente entre as diferentes moléculas e não tem nenhum papel importante nos processos de migração molecular. Já, a curva "C" representa o "buraco" de volume livre que é a porção do volume não ocupado no polímero capaz de redistribuir-se. Este volume é pequeno abaixo de T_g e a migração molecular depende da temperatura. A curva "D" representa o "buraco de volume livre extra" que está congelado no polímero. Os fenômenos de transporte abaixo da T_g dependem deste "buraco" de volume livre extra. Existem várias diferenças importantes entre os processos de transporte acima e abaixo da temperatura de transição vítrea. Em primeiro lugar, acima da T_g os polímeros possuem uma estrutura de um líquido em equilíbrio antes que a transferência de massa ou um experimento mecânico seja iniciado. Abaixo da T_g estes materiais possuem uma configuração como dos líquidos fora de equilíbrio, permanecendo sua configuração invariável durante o processo de difusão.

Assim, na medida que aumentamos a temperatura, a probabilidade das flutuações locais produzirem "buracos" de tamanho suficiente, para permitir o deslocamento de frações da cadeia macromolecular, curva "C" da figura 1.1. Portanto, na medida que aumentamos a temperatura a difusão aumenta. Como nesta teoria o polímero se difunde pela migração dos segmentos das cadeias poliméricas, um dos parâmetros chaves para difusão é o tamanho relativo que este "buraco" de volume livre deve ter para acomodar segmentos de cadeias.

A preparação de um composto, geralmente, é feita a temperaturas acima da T_g da matriz e praticamente no estado de fusão. Nestas condições a massa polimérica apresenta um volume menor. Para manter o estado de equilíbrio termodinâmico há um aumento do movimento das cadeias poliméricas e, portanto, da probabilidade de formação de buracos de volume livre. Como consequência, a migração das moléculas é maior, provocando a dissolução dos aditivos na matriz. Já, quando a temperatura da mistura polimérica é diminuída, tanto o volume da massa polimérica como o movimento aleatório das

cadeias diminuí e o material resultante será homogêneo ou heterogêneo dependendo da miscibilidade ou imiscibilidade termodinâmica entre os diferentes componentes da mistura. De uma forma geral, poucas blendas ou composto comerciais são totalmente miscíveis, portanto, a separação de fases neste tipo de materiais é a regra. Isto porque os aditivos e a matriz polimérica possuem diferenças estruturais, e tanto o caráter como a distribuição das fases dependem das características segmentais ou macromoleculares dos aditivos presentes.

Os modelos apropriados para explicar a morfologia nos sistemas que separam fases, na forma dispersa, possuem duas morfologias limites: estruturas regulares (por exemplo: esferas, elipsóides, cilindros ou estruturas em camadas) e sistemas completamente aleatórios. No caso de compostos ou blendas a morfologia pode variar desde sistemas regulares até altamente aleatórios e depende tanto da concentração dos componentes como da história térmica.

Polímeros ou aditivos, quimicamente diferentes, separam fases muito facilmente. Sua tendência à separação de fase é medida pela mudança na energia livre de mistura (ΔG_m) com sinal negativo¹⁴. Esta mudança pode suceder de acordo com os estados em que a blenda ou composto é produzido podendo-se considerar três estados. Num primeiro estado, tanto o polímero I (matriz) como o polímero II (aditivo) estão aleatoriamente distribuídos devido a sua característica de pó. Num segundo estado, na etapa de pre-mistura, feita geralmente a elevadas temperaturas, aumenta a difusão do aditivo provocando o intusmecimento da matriz. Já, num terceiro estado a elevadas temperaturas onde o composto é transformado podemos considerar a mistura como uma solução regular.

De uma forma geral, as fases podem interpenetrar-se em domínios quando sua formação é termodinamicamente favorecida. A formação destes domínios se inicia no segundo estado, especialmente quando acompanhado por uma variação na energia livre, ΔG_d , que é a variação de energia-livre para a formação de domínios, sendo diferente de ΔG_m . Este, ΔG_d é a soma da mudança da energia-livre do estado 1 para o estado 2 e do estado 2 para o estado 3.

$$\Delta G_d = \Delta G_{12} + \Delta G_{23}$$

A mudança na energia-livre do estado 1 para o estado 2 é igual à soma da energia-livre de mistura normal ΔG_M , e a mudança de energia-livre elástica da matriz que é uniformemente intumescida pelo aditivo, ΔG_{el} .

$$\Delta G_{12} = \Delta G_M + \Delta G_{el}$$

A mudança na energia-livre do estado 2 para o estado 3 é igual à soma da energia-livre de separação, ΔG_{dm} , e a energia livre de superfície útil para a formação de domínios, ΔG_s .

$$\Delta G_{23} = \Delta G_{dm} + \Delta G_s$$

Isto é válido desde que consideremos restrição à interação entre os diferentes segmentos poliméricos que se mantem nas fronteiras dos domínios, sendo favorecido para cadeias quimicamente diferente que estejam muito próximas e sem movimento. Em compostos obtidos a temperaturas elevadas e posteriormente mantidos a temperatura ambiente este tipo de análise é uma aproximação razoável. Na figura 1.2 se representa o que se mencionou anteriormente.¹⁵⁻¹⁶

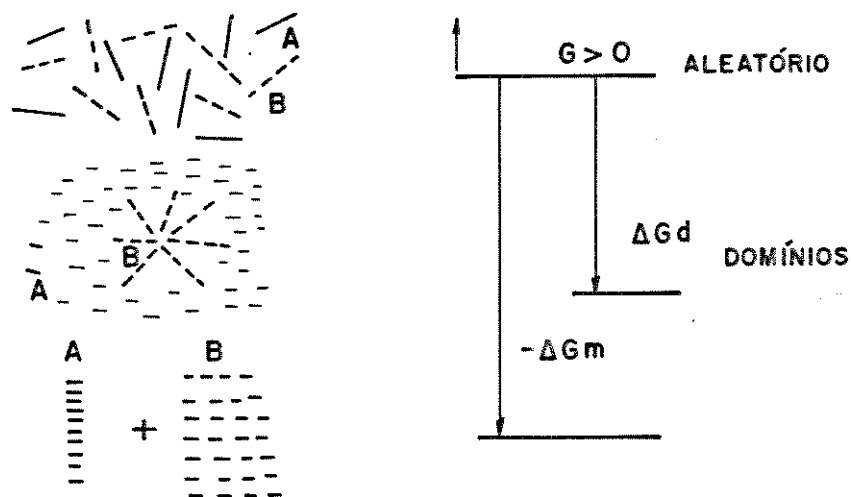


Figura 1.2.- Formação de domínios a partir de uma mistura polimérica aleatória de dois componentes.

Assim, um composto parcial ou imiscível, pode considerar-se como formado de três fases: a matriz, o aditivo, e uma terceira sendo uma área de imperfeição ao redor de cada partícula do aditivo e que é chamada de interfase.¹⁷ Esta interfase é de importância vital na *performance* de um composto porque a transferência de esforço no composto depende da eficiência da "interação" entre a matriz e o aditivo. Na figura 1.3 é mostrada a região interfacial num composto.

O fenômeno de interfase pode ser de natureza física (adsorção) ou química (interação). Dependendo das características físico-químicas dos aditivos, dois casos de fronteira de fases existem: a impermeável (ex: polímeros carregados com carga mineral) e a parcialmente permeável (ex: blends entre dois polímeros parcialmente miscíveis).

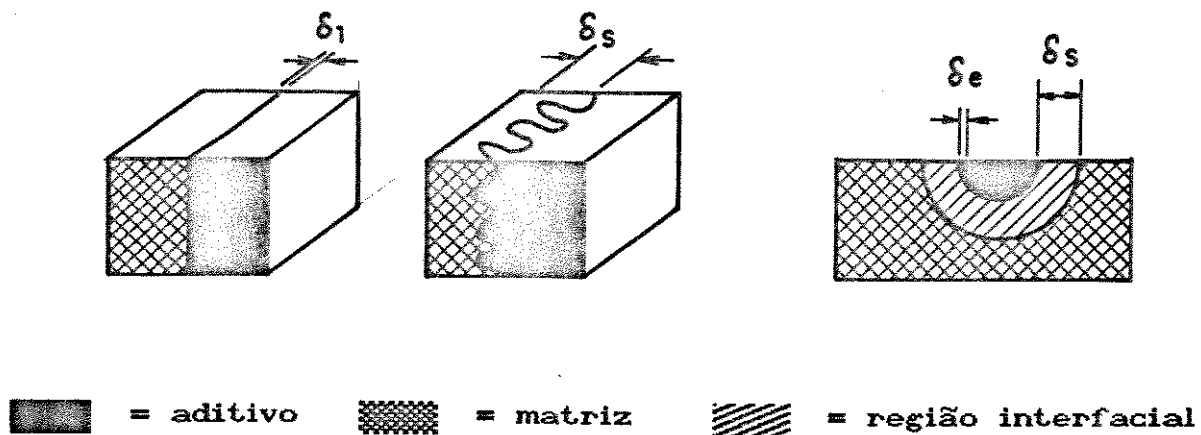


Figura 1.3.- Esquema da região interfacial: a) δ_i camada intermediária, região de contato numa mistura polimérica antes da transformação a quente, b) δ_s , camada obtida pela distorção resultante após tratamento térmico, c) δ_s igual ao caso b) e δ_e , camada intermediária para solubilidade segmental.

No caso de fronteira semi permeável, uma camada intermediária (δ_s), interfase, é formada entre as duas fases, Figura 1.3, onde ocorre tanto difusão local como solubilidade segmental dependendo tanto da natureza química dos aditivos como da matriz.¹⁸⁻¹⁹ A solubilidade segmental é determinada pelas condições de miscibilidade termodinâmica, sendo um dos fatores mais importantes na adesão entre os aditivos e a matriz polimérica. De modo geral,

assume-se que nestes sistemas além da segregação incompleta e interação entre fases existe ainda uma variação na densidade de empacotamento dos componentes individuais devido ao tratamento térmico e efeito do volume excluído. A estrutura e propriedades da interfase depende do teor dos componentes e sua espessura ou largura depende tanto do tamanho dos segmentos como da interação termodinâmica dos componentes, isto é um reflexo de difusão segmental local. Desta maneira a composição da matriz é diferente na região interfacial existindo várias imperfeições ou gradientes de esforços nesta região.²⁰⁻²¹

No caso do aumento da tenacidade de um polímero vítreo, induzida pela adição de um componente elastomérico²², o qual forma uma segunda fase, o material resultante é estruturalmente complexo, apresentando um grande número de possíveis permutações. Isto resulta em variações composicionais devido à distribuição de fases. Para controlar estas permutações é necessária a avaliação de algumas características. Tradicionalmente, o material é sujeito a uma série de testes físicos, entre eles ensaios mecânicos determinando: módulo de tensão e flexão, alongação, força de tensão, número Izod ou Gardner, etc. Estas propriedades mecânicas dependem em parte das características do aditivo elastomérico (geometria, tamanho e distribuição do tamanho do aditivo, fração em volume do aditivo presente no composto, posição relativa entre as partículas do aditivo na matriz, estado físico, etc.), e por outro lado das características físico-químicas da matriz (grau de polimerização, cristalinidade, grau de reticulação, etc).²³

A formação de uma interface relativamente permeável fornece um balanço útil entre rigidez e tenacidade em diversos tipos de compostos.²⁴⁻²⁶ No caso de compostos de PVC que são aditivados com elastômeros, é necessária boa adesão com a matriz para permitir a transferência dos crazes da matriz para o elastômero, melhorando assim, a resistência ao impacto do composto.²⁷

No caso de adicionar um elastômero ao PVC, o domínio elastomérico tende a segregar inibindo sua interdifusão na matriz devido à diminuição da entropia de mistura. Se enxertamos uma camada

na fase elastomérica que seja miscível com a matriz, a segregação não é favorecida e o domínio elastomérico se comporta como a matriz facilitando a incorporação do aditivo. Vários compostos ou blendas são opacos, devido à sua natureza de dupla fase. A transparência pode ser conseguida com a diminuição do tamanho de partícula a níveis menores que o comprimento de onda da luz visível. Entretanto o tamanho da partícula que reflete o tamanho da fase elastomérica influencia a tenacidade. Desta forma tem que haver um compromisso entre tenacidade e transparência do material. Uma alta transparência pode ser obtida também a partir da combinação de polímeros com índice de refração semelhante diferindo no máximo de 0,01 entre si.²⁸⁻²⁹ A enxertia de estireno no aditivo elastomérico aproxima suficientemente os índices de refração da matriz e do aditivo, de forma que independentemente do grau de segregação de fases e do tamanho das fases, o material será transparente.

PVC com tenacidade melhorada é obtido a partir da mistura da resina de PVC com MBS. Nestes compostos é comum observar a formação de heterogeneidades macroscópicas, *fish eyes*. Sua formação depende tanto da interação PVC/MBS como da facilidade de agregação do aditivo elastomérico, efeito que impede a difusão do MBS na matriz de PVC.

PARTE EXPERIMENTAL.

A formulação do composto de PVC estudado corresponde àquela normalmente utilizada na obtenção de garrafas e filmes transparentes, que tenham contato com alimentos, e que apresentem tenacidade melhorada. Uma formulação padrão com as características anteriormente indicadas será apresentada na terceira parte deste trabalho.

Fish eyes presentes em filmes obtidos a partir deste composto foram analisados por espectroscopia de Infra-vermelho (IV), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise Termogravimétrica (TGA). Frações solúveis obtidas por intusmecimento dos *fish eyes*

foram analisadas por IV.

Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier

As medidas espectroscópicas foram realizadas através de um microscópio acoplado a um Espectrofotômetro IV-FT Nicolet 720. Os *fish eyes*, presentes em filmes de PVC, foram visualizados através de microscópio realizando-se, posteriormente em média 15 varreduras. Os filmes de PVC antes da análise foram lavados com acetona e secos a vácuo por 24 h.

Análise Termogravimétrica, TGA.

As medidas termogravimétricas foram realizadas na cela Termogravimétrica 951 da DuPont Instruments e analisadas pelo sistema Analisador Térmico/Computador 9900 da DuPont Instruments mediante o programa Geral V2.2A. As medidas foram feitas a uma velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera de Nitrogênio 100 ml min^{-1} .

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

As micrografias, MEV, foram obtidas através do microscópio eletrônico JEOL JSM-35C. Filmes de PVC contendo *fish eyes* foram aderidos com prata coloidal à superfície de um porta amostra de bronze depositando-se posteriormente uma fina camada de ouro por *Sputtering*.

Extração dos *fish eyes*.

A extração das heterogeneidades ou *fish eyes* foi realizada mediante o intumescimento de filmes de PVC com tetrahidrofurano (THF). Neste processo foram tiradas amostras da fração solúvel a cada

2, 6 e 24 h para sua análise por IV. Estas amostras foram analisadas na forma de filme. A fração insolúvel foi secada à vácuo por 24 h e analisada na forma de gel por termogravimetria.

RESULTADOS E DISCUSSÃO.

Espectros IV-FT obtidos através da focalização do "centro" de diferentes *fish eyes* são mostrados na figura 1.4. O número e a intensidade das bandas no espectro, em geral é muito alta, devido tanto à espessura das amostras analisadas (a região central dos *fish eyes* têm uma espessura maior que a matriz) como ao grande número de componentes que fazem parte da matriz.

Estão presentes no espectro bandas correspondentes a determinados grupos como: Carbonila (absorção A) e duplas ligações C=C (absorções B e C). Deve ser ressaltado que a banda correspondente à carbonila [$\nu_{(C=O)}$ 1700 cm^{-1}] tem contribuições de vários grupos carbonílicos presentes nos diferentes aditivos que fazem parte do composto, como também de produtos resultantes de processos termo-oxidativos que acontecem durante o processamento do composto. Entre os diferentes aditivos que possuem grupos carbonílicos na sua estrutura temos o MBS e os diversos tipos de estearatos utilizados como estabilizantes térmicos e lubrificante externo.

A banda [$\nu_{(C=C)}$ 1640 cm^{-1}] corresponde às duplas ligações alílicas, e neste composto só o Bu presente no MBS possui este tipo de estrutura. Deve-se considerar que no processo degradativo as duplas ligações³⁰⁻³¹ podem formar-se na matriz de PVC. Devido ao uso de estabilizadores térmicos é pouco provável a sua formação.³²

A banda [$\nu_{(C=C)}$ 1600 cm^{-1}] pode ser atribuída às ligações arílicas presente no MBS. Mas, a presença de bandas na região de 2000 a 1800 cm^{-1} , região de frequências harmônicas, indica que o centro dos *fish eyes* possui estireno.

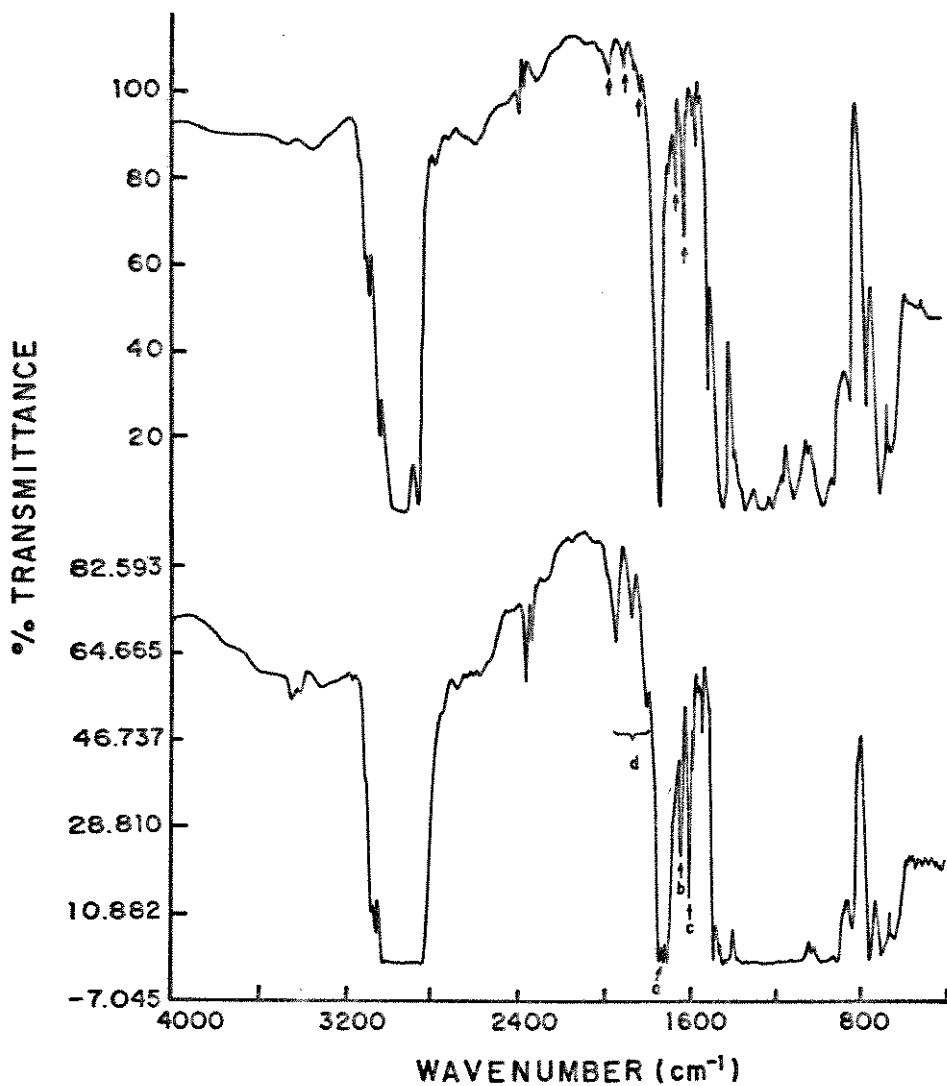


Figura 1.4.- IV-FT, para *fish eyes* visualizados através de microscópio.

Espectros obtidos na interface dos *fish eyes*, figura 1.5. indicam a presença de grupos carbonílicos e duplas ligações arílicas, absorções A e C, respectivamente. A ausência ou, baixa intensidade da banda a 1640 cm^{-1} , indica que a concentração de Bu na periferia do *fish eyes*, em relação à de St e MMA, é muito pequena se comparada com o espectro do centro do *fish eyes*. Isto sugere que os grupos St e MMA distribuem-se preferencialmente na periferia dos *fish eyes* e o Bu no centro, ficando ocluído em camadas de St e MMA.

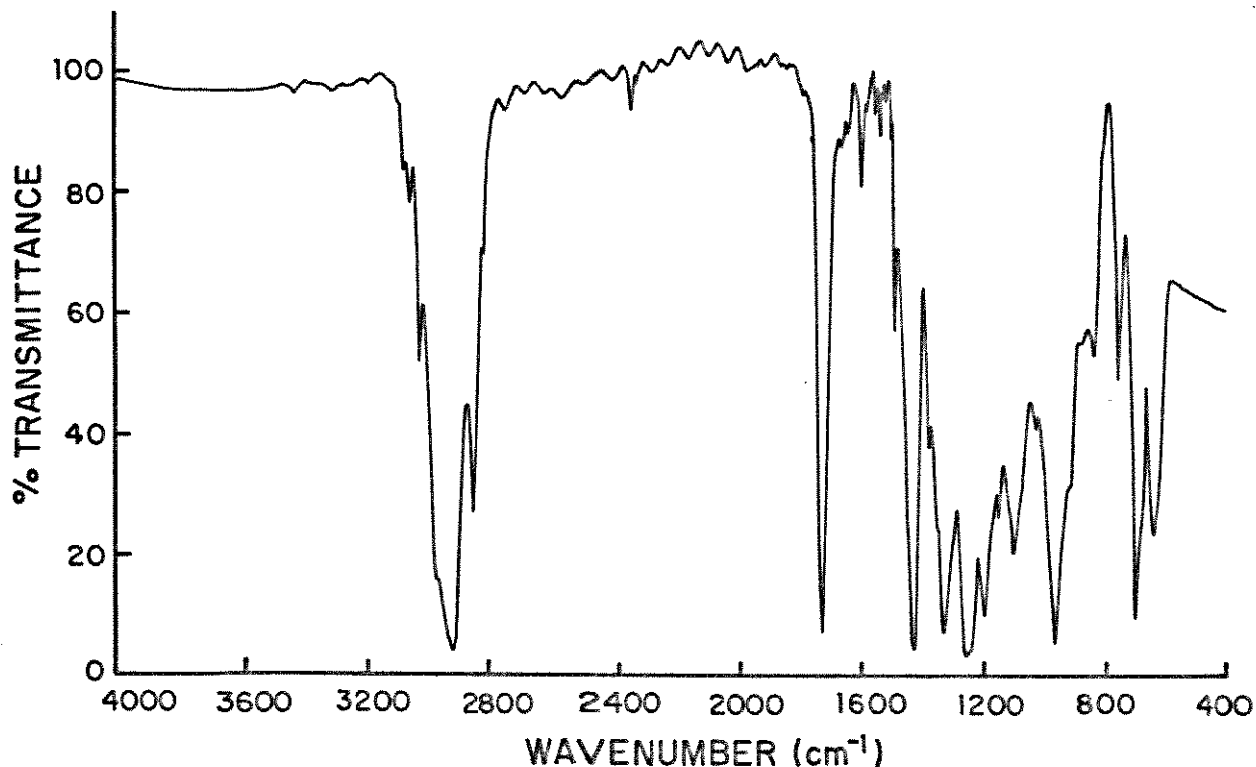


Figura 1.5.- Espectro IV-FT da interfase de um *fish eye*.

A prensagem a 90°C de filmes de PVC que continham *fish eyes*, provoca o desaparecimento dos mesmos indicando seu carácter fusível. Espectros IV da região onde haviam os *fish eyes*, Figura 1.6, não mostram diferenças apreciáveis com relação aos espectros dos filmes antes da prensagem (ver figura 1.5), sendo que a única diferença entre os espectros é a intensidade relativa das bandas, consequência da menor espessura do filme após a prensagem.

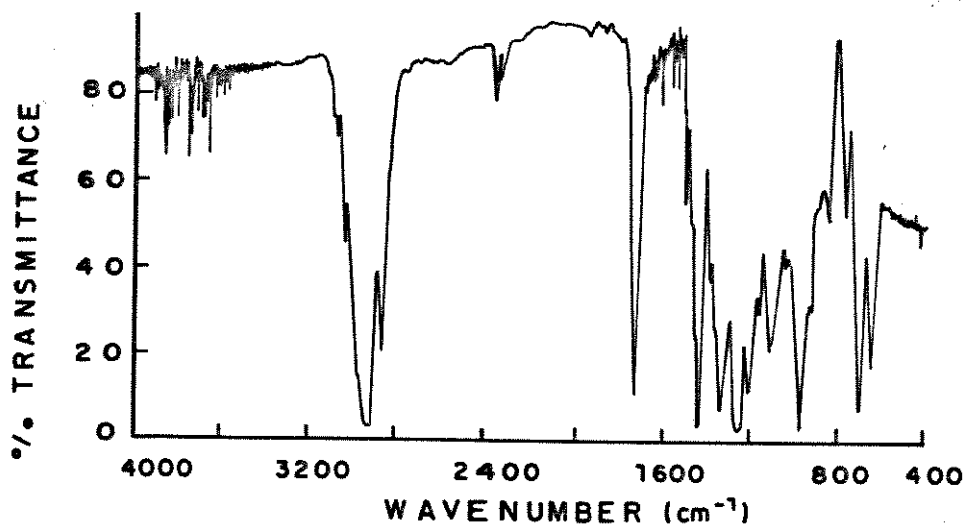


Figura 1.6.- IV-FT para *fish eyes* após prensagem.

De modo geral, a técnica de FT-IR se mostrou incapaz de identificar os *fish eyes* em termos de composição. Isto deve-se principalmente à baixa resolução das bandas, efeito atribuído ao grande número de produtos presentes nos filmes e à espessura dos mesmos. Contudo, esta técnica mostrou que o Bu não está orientado para a interface *fish eyes*/PVC. A presença das bandas $\nu(\text{C}=\text{C})$ arílica a 1600 cm^{-1} e $\nu(\text{C}=\text{O})$ a 1700 cm^{-1} indicam que os grupos vitreos do MBS estão orientados para a interface, região de interação entre o MBS e a matriz de PVC. Estas interações podem ser do tipo dipolo-induzido entre o anel aromático e a ligação C-Cl e ponte do hidrogênio entre a carbonila do grupo MMA e o proton da unidade CHCl do PVC, fato confirmado pela presença da banda $\nu(\text{C}-\text{Cl})$ a 700 cm^{-1} .

Para saber se o processo de formação dos *fish eyes* é de caráter homogêneo ou heterogêneo e se este é quimicamente constituído por MBS puro ou uma mistura com PVC ou outros aditivos, diversos *fish eyes* foram intumescidos com THF visando dissolver o PVC. Neste processo, duas frações foram obtidas: uma solúvel e outra insolúvel. A caracterização da fração solúvel foi realizada por espectroscopia de IV e a da fração insolúvel por análise termogravimétrica (TGA).

A Figura 1.7 apresenta espectros IV para filmes obtidos por *casting* das diversas frações solúveis obtidas por intumescimento dos *fish eyes* com THF.

Os espectros A, B e C da Figura 1.7 correspondem aos produtos extraídos após 2, 6 e 24 h de entumescimento da matriz de PVC com THF. Todos estes espectros apresentam bandas correspondentes ao THF, especialmente na região de 3400 e 850 cm^{-1} .

O número de bandas que os espectros A) e B) apresentam indica que os produtos extraídos pelo THF são numerosos e devem corresponder a oligoméros produzidos pela degradação térmica à qual o composto é submetido durante seu processamento e a certos aditivos solúveis em THF. De uma forma geral, compostos de PVC aditivados com MBS apresentam uma maior degradação termo-oxidativa, incluindo uma maior eliminação de HCl.⁹⁹

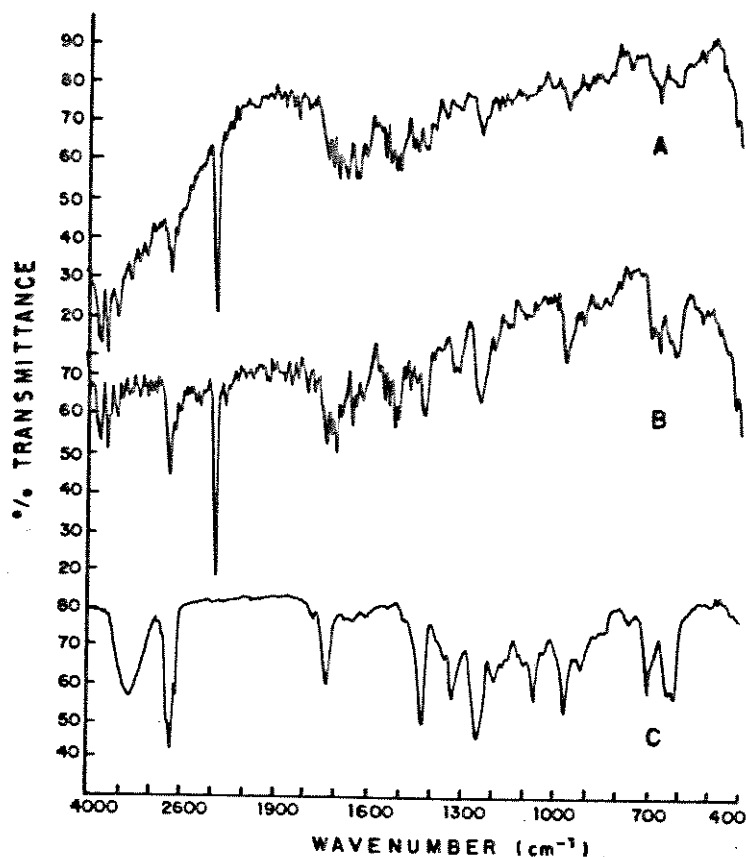


Figura 1.7.- Espectros IV para filmes obtidos por casting do THF.

Bandas características dos aditivos que formam parte do composto estão presentes nos espectros A) e B) da Figura 1.7, como por exemplo; estearato de zinco³⁴ (1540, 1470, 1400 e 740 cm^{-1}) utilizado como lubrificante externo, do fenol impedido estéricamente (BHT)³⁵ utilizado como anti-oxidante e do estabilizante térmico (óP-H a 2380 cm^{-1} e $\nu_{\text{P=O}}$ a 1300 cm^{-1}) indicando interação entre o estabilizante e os produtos da degradação.³² Em geral, os estabilizantes a base de fosfito são utilizados em conjunto com o BHT devido ao efeito sinérgico da mistura. A banda na região de 1700 cm^{-1} corresponde aos grupos carbonílicos, mas devido à termo-degradação que a matriz e aditivos são submetidos fica difícil fazer uma atribuição, mesmo porque os produtos produzidos neste processo são numerosos.

Já o espectro C) da Figura 1.7, mostra uma mudança em

relação aos espectros A e B, aparecendo com maior intensidade as absorções características do PVC ³⁶ como por exemplo: δ c-h a 1440 cm^{-1} , δ (c-h em CHCl) a 1330 e 1240 cm^{-1} e ν -cl a 700 cm^{-1} , indicando que o THF começou a extrair o PVC. Portanto, o resíduo só deve ser formado por material que forma os *fish eyes*. Já, a banda a 1700 cm^{-1} atribuída à carbonila, é dos produtos produzidos pelo processo termo-oxidativo a que a amostra é submetida durante o processamento. Da mesma forma a banda a 3000 cm^{-1} deve ser o efeito da interação entre a carbonila e a água presente no THF.

Resíduos (géis) obtidos após 6 e 24 h de solubilização da matriz de PVC foram comparados termogravimetricamente com PVC e MBS. Os respectivos termogramas são apresentados nas Figuras 1.8 e 1.9, sendo que na Figura 1.8 apresentamos as curvas termogravimétricas para o PVC, o MBS e o gel residual após 6 h de intumescimento com THF.

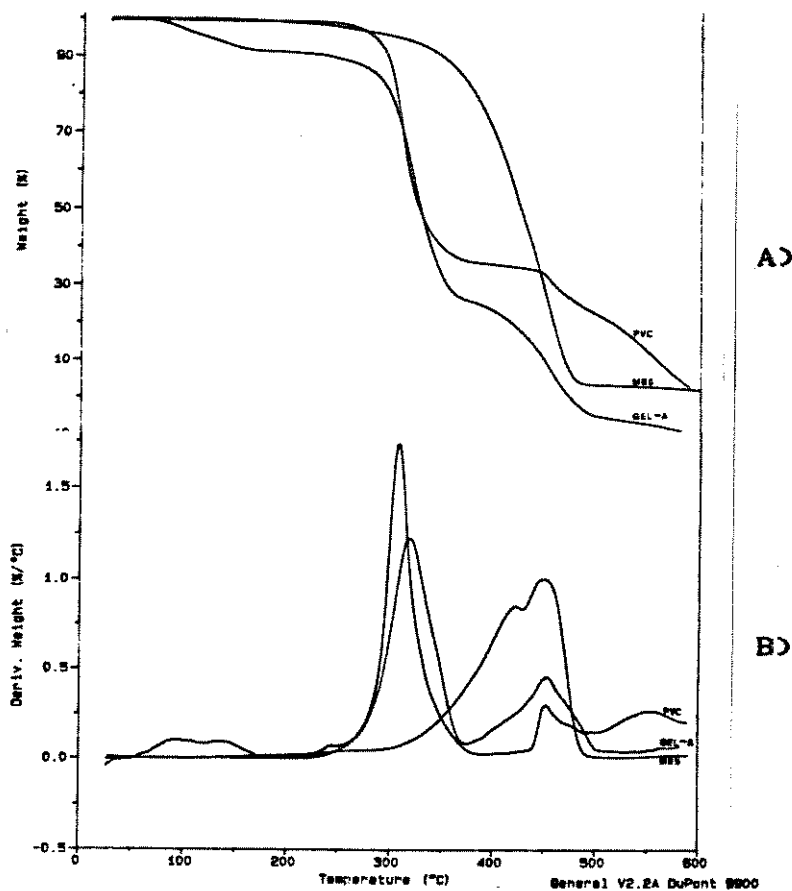


Figura 1.8.- Termograma para PVC, MBS e *fish eyes*. A) Gráfico de perda de massa (α) em função da temperatura (T). B) Primeira derivada (da/dT) em função da temperatura (T).

A análise térmica é uma medida da mudança em alguma propriedade termodinâmica do material numa faixa de temperatura, sendo que a primeira derivada é uma medida da taxa de variação dessa propriedade. No caso do TGA medimos a perda de massa em função do tempo. Como a determinação da razão da perda de massa a partir de um termograma é complicada nós utilizamos a primeira derivada da curva, e a perda de massa foi calculada integrando a área sob a curva.

As curvas TGA da Figura 1.8A), apresentam diferenças marcantes entre si, refletindo as características degradativas particulares dos polímeros. Os *fish eyes* (Gel-A), até o nível de extração em que os extratos mostram espectros IV como os apresentados na Figura 1.7 A e B, apresentam três mudanças na sua linha base indicando três processos degradativos. O MBS apresenta só uma mudança na sua linha base, indicando um processo degradativo, enquanto o PVC apresenta 3 mudanças na sua linha base.

A primeira derivada destas curvas, Figura 1.8 B), indica diferenças na temperatura em que os processos degradativos acontecem, ver Tabela 1.1. No caso do PVC o primeiro pico com máximo a 307°C corresponde à evolução de HCl^{97-98} (primeiro produto evoluído da degradação), o segundo, com máximo a 451°C deve corresponder à decomposição das duplas ligações conjugadas, formadas pela deshidrocloração do PVC^{90-91} , e o último pico com máximo a 548°C corresponde à degradação dos produtos formados pela ciclização e reticulação, inter ou intramolecular, das duplas ligações, especialmente grupos aromáticos.³⁹⁻⁴⁰

O MBS mostra uma região com dois máximos que representam a depolimerização do MMA e do St e a degradação do Bu. Neste caso, a degradação é um processo heterogêneo e seus produtos devem formar uma mistura. No caso dos *fish eyes*, três picos são visualizados, o primeiro correspondente à evolução de THF, solvente que entumesce o *fish eyes* e de difícil volatilização. O segundo pico com máximo coincidente com o primeiro processo degradativo do PVC deve corresponder à evolução de HCl do o PVC. O terceiro pico fica numa região em que o PVC e o MBS (preferencialmente) se degradam. Portanto, a partir desses dados podemos afirmar que os *fish eyes*, até o nível de 6 h de

solubilização da matriz, são formados por MBS e PVC.

Geis obtidos após 24 hs de processo de intumescimento dos filmes de PVC com THF e posterior lavagem com metil-etil cetona, MEK, e secos a alto vácuo mostram uma composição mais rica em MBS, conforme termograma da Figura 1.9. O termograma destes geis apresenta duas mudanças na sua linha base. A primeira, na faixa dos 100°C, deve corresponder à evolução do THF intumescido nos geis, e outra na faixa dos 450°C sendo similar à temperatura de degradação do MBS. A ausência de um máximo na faixa dos 300°C indica a ausência de PVC. Este solubilizado pelo THF, conforme mostra o espectro C) da Figura 1.7. Portanto, este termograma indica que os *fish eyes* são formados de MBS.

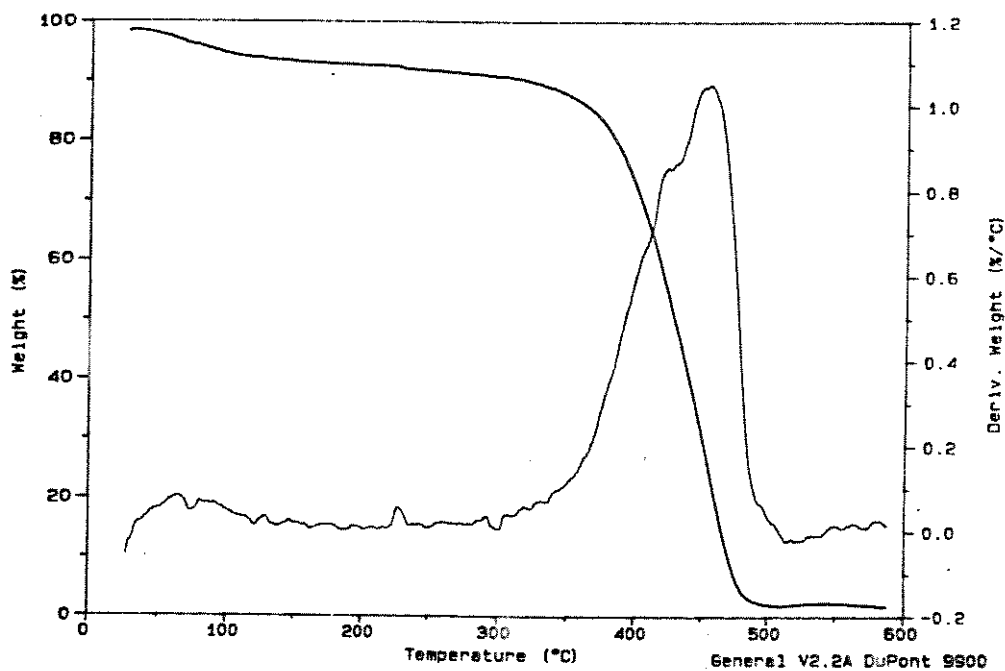


Figura 1.9.- Termograma para *fish eyes* lavados com THF e MEK, secos posteriormente a alto vácuo por 24 horas.

Se comparamos as porcentagens de perda de massa para os processos degradativos, ver Tabela 1.1, podemos dizer que o material evoluído na faixa dos 300°C corresponde ao PVC e o evoluído na faixa dos 450°C deve corresponder tanto ao PVC como ao MBS. Assim, o Gel-A é formado por PVC e MBS, porque o material evoluído na faixa dos 300°C deve corresponder a PVC e o evoluído na faixa dos 450°C deve corresponder tanto ao PVC como ao MBS. No caso do gel-B, a ausência

de perda de massa na faixa dos 300°C indica a ausência de PVC. Portanto, o material evoluído na faixa de 450°C deve corresponder a MBS, corroborando a conclusão que os *fish eyes* são formados por MBS.

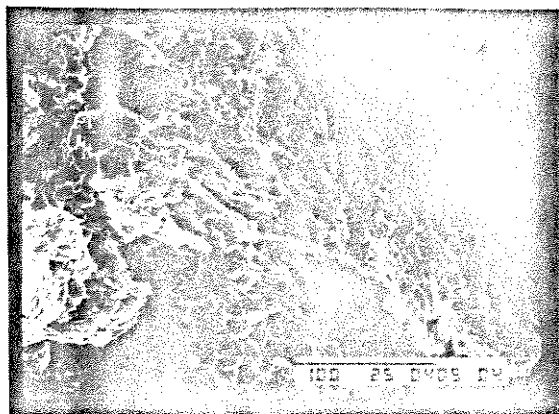
A massa inicial dos *fish eyes* utilizados no processo de encharcamento foi de 8,0 mg sendo que após 6 hs de tratamento esta massa se reduziu a 3,9 mg e após 24 h a 0,8 mg.

	PVC	MBS	GEL-A	GEL-B
TMAX (°C)			100	90
Material evoluído (%)			9	11
TMAX (°C)	307		317	
Material evoluído (%)	62		59	
TMAX (°C)	451	449	451	454
Material evoluído (%)	5,0	93	23	82,0
TMAX (°C)	548			
Material evoluído (%)	3,7			
Material residual (%)	15	3	6	2

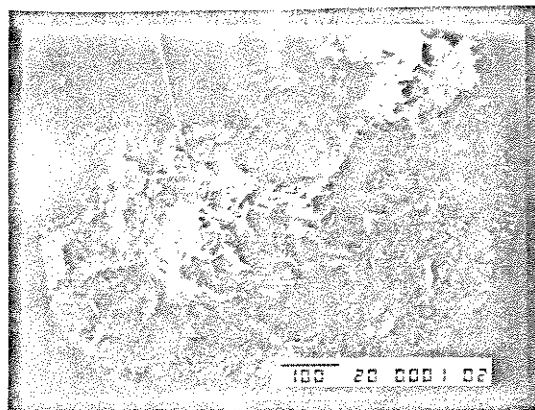
Tabela 1.1.- Teor relativo de material evoluído para o PVC, MBS e diferentes *fish eyes* (Géis-A e Géis-B).

As absorções apresentadas no espectro da Figura 1.6 indica o intumescimento destes *fish eyes* pela matriz de PVC e a ausência de pontos nos filmes indica que a interface *fish eyes*/PVC possui um tamanho menor que a do comprimento da luz. Como bandas características do MBS se apresentam nos filmes antes e após prensagem podemos deduzir que estes *fish eyes* são formados por MBS.

As análises realizadas (IV e TGA) indicaram a presença do MBS nos *fish eyes* e para caracteriza-los em termos de formato, tamanho e geometria foram realizadas medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) sendo que os resultados são apresentados nas Figuras 1.10 e 1.11.

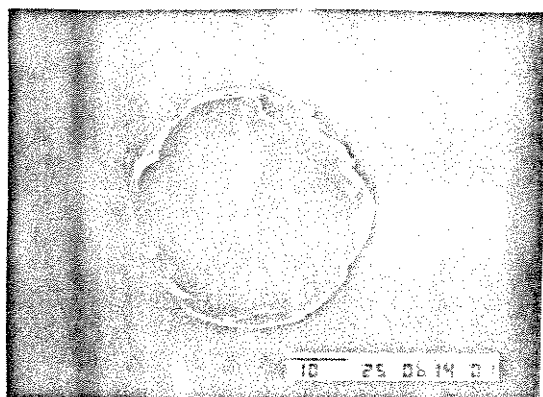


A

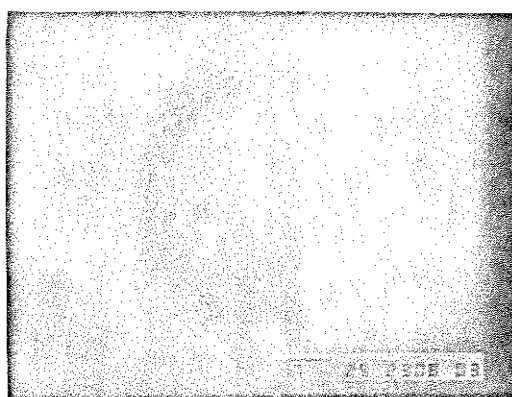


B

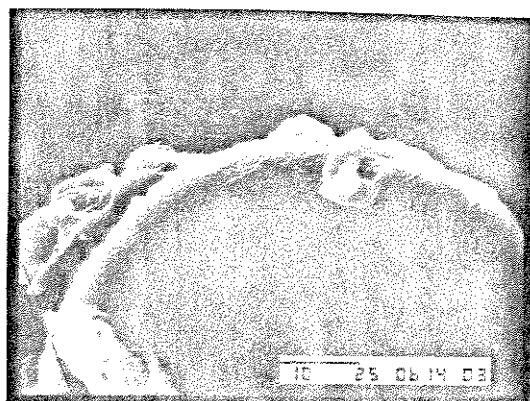
Figura 1.10.- Micrografias de *fish eyes* com formato de escamas. Ampliação de a) 2000 vezes e b) 1500 vezes a 25 kV. A barra inferior indica a escala em μm .



A



B



C

Figura 1.11.- Micrografias de *fish eyes* com formato esférico. Ampliação de: a) 1500 vezes, b) 2000 vezes e c) 2500 vezes a 25 kV. A barra inferior indica a escala em μm .

Como observado nas micrografias dois tipos de *fish eyes* foram visualizados nos filmes de PVC, *fish eyes* com formato de escamas e *fish eyes* com formato esférico. As diferenças em formato devem ser reflexo tanto da miscibilidade termodinâmica entre o MBS e o PVC, como do efeito do processo de transformação. Esta última hipótese não foi estudada durante o desenvolvimento deste trabalho.

Os *fish eyes* da Figura 1.10 apresentam um tamanho de aproximadamente 750 μm , o que é um indicio de aglomeração por parte das partículas de MBS, porque o tamanho máximo da partícula utilizada na obtenção do composto é de 10 μm . Na figura 1.10 B é mostrada uma ampliação do aglomerado o qual mostra uma estrutura em camadas. Isto pode ser reflexo da deformação da partícula de MBS devido à algum grau de difusibilidade.

Já, os *fish eyes* da Figura 1.11 apresentam formato esférico com tamanho de 41 μm e superfícies lisas, ver Figura 1.11 B). O formato destes *fish eyes* sugere um processo de enovelamento maior que no caso dos *fish eyes* da figura 1.10, refletindo a pouca capacidade de deformação e a baixa fluidez por parte do MBS.

CONCLUSÃO.

À luz das técnicas e procedimentos empregados na identificação dos *fish eyes*, concluímos que estes são formados exclusivamente pelo MBS. Os diferentes formatos são causados pela interação entre o MBS e o PVC ou pela facilidade na deformação do MBS, o que deve refletir-se tanto em miscibilidade como em difusibilidade.

Deve-se considerar que os *fish eyes* podem ser "dissolvidos" na matriz de PVC por prensagem a quente (90°C). Esta "dissolução" deve ser provocada pelo rearranjo das cadeias poliméricas do MBS que provoca uma redistribuição dos grupos que favorecem a miscibilidade entre o MBS e o PVC e uma diminuição no entrelaçamento das cadeias da fase elastomérica, aumentando com isso a interpenetração do MBS no PVC.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Bonh, L., Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymer, 213, 55 (1966).
- 2.- Manson, J.A., Pure & Appl. Chem., 57, 1667 (1985).
- 3.- Duda, J.L., Pure & Appl. Chem., 57, 1681 (1985).
- 4.- Pace, R.J. e Datyner, A., J. Polym. Sci.; Polym. Phys. Ed., 17, 437 (1979); 17, 453 (1979) e 17, 465 (1979).
- 5.- Pace, R.J. e Datyner, A., J. Polym. Sci.; Polym. Phys. Ed., 17, 1675 (1979) e 17, 1693 (1979).
- 6.- Kirwood, J.G., e Riseman, J., J. Chem. Phys., 16, 565 (1948).
- 7.- Cohen, M.H. e Turnbull, D., J. Chem. Phys., 31, 1164 (1959).
- 8.- Chung, H.S., J. Chem. Phys., 44, 1362 (1966).
- 9.- Macedo, P.B., e Litovitz, T.A., J. Chem. Phys., 42, 245 (1965).
- 10.- Naghizadeh, J., J. Appl. Phys., 35, 1162 (1964).
- 11.- Vrentas, J.S. e Duda, J.L., J. Polym. Sci.; Polym. Phys. Ed., 15, 417 (1977) e 17, 1085 (1979).
- 12.- Ju, S.T., Liv, H.T., Duda, J.L. e Vrentas, J.S., J. Appl. Polym. Sci., 26, 3735 (1981).
- 13.- Vrentas, J.S. e Duda, J.L., J. Appl. Polym. Sci., 22, 2325 (1978).
- 14.- Flory, P.J., "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca (1953), pp. 495.
- 15.- Pegoraro, M., Pure & Appl. Chem., 43, 291 (1975).
- 16.- Donatelli, A.A., Sperling, L.H. e Thomas, D.A., J. Appl. Polym. Sci., 21, 1189 (1977).

- 17.- Theocaris, P.S., "Definition of interphase in Composites" em "The role of the Polymeric Matrix in the Processing and Structural Properties of Composite Materials". Seferis, J.C. e Nicolais, L. (Ed.) Plenum Press, New York (1983), pp. 481.
- 18.- Lipatov, Yu. S., Pure & Appl. Chem., 57, 1691 (1985).
- 19.- Lipatov, Y.S., Pure & Appl. Chem., 43, 273 (1975).
- 20.-a) Lipatov, Y.S., J. Polymer Sci. U.S.S.R., 17, 2717 (1975).
b) Kambour, R.P., J. Polym. Sci., A2, 17 (1966).
- 21.-a) Nielsen, L.G., J. Macromol. Sci. (Chem.), A1, 929 (1967).
b) Kwei, T.K., J. Polym. Sci., A3, 3229 (1965).
- 22.- Manson, J.A. e Sperling, L.H., "Particle and Fiber-Reinforced Plastics " em Polymer Blends & Composites, Plenum Press, New York (1976), pp. 373.
- 23.- Bucknall, G.B., Seminário "Modificação de Plásticos através da incorporação de elastômero", São Paulo (1989).
- 24.- Williams, J.G., Pure & Appl. Chem., 57, 1679 (1985).
- 25.- Bucknall, G.B., "Toughened Plastics", Applied Science, London (1977).
- 26.- Peiffer, D.G. e Nielsen, L.E., J. Appl. Polym. Sci., 23, 2253 (1979).
- 27.- a) Argon, A.S., Pure & Appl. Chem., 43, 267 (1975).
b) Peiffer, D.G., J. Appl. Polym. Sci., 24, 1451 (1979).
- 28.- Conaghan, B.F. e Rosen, S.L., Polym. Eng. Sci., 12, 134 (1972).
- 29.- Rosen, S.L., Polym. Eng. Sci., 7, 115 (1967).
- 30.- Braun, D., Pure & Appl. Chem., 26, 173 (1971).
- 31.- Nagy, T.T., Kelen, T., Turcsány, B. e Tüdös, F., Angew. Makromol. Chem., 66, 193 (1978).
- 32.- a) Yassin, A.A. e Sabaa, M.W., J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed., 18, 2523 (1980).

- b) Stapeer, C.H. e Granick, J.D., J. Polm. Sci.; Part A-1, 9, 2625 (1971).
- 33.- Minsker, K.S., Kolesov, S.V., Neboikova, I.V., Ahmetkhanov, R.M., Berlin, Al. Al. e Zaikov, G.E., Intern. J. Polymeric Mater. 13, 157 (1990).
- 34.- Rasuvaev, G.A., Troitskaya, L.S. e Troitskiy, B.B., J. Polym. Sci., A-1, 9, 2673 (1971).
- 35.- Hoang, T.V., Michel, A., Pham, Q.T. e Guyot, A., Eur. Polym. J., 11, 475 (1975).
- 36.- Haslam, J., Willis, H.A. e Squirrel, D.C.M., "Identification and Analysis of Plastics", Hayden & Son Ltd., London, (1981), pp.177.
- 37.- Bengough, W. e Onozuka, M., Polymer, 6, 625 (1965).
- 38.- Guyot, A., Benevise, J.P. e Trambause, Y., J. Appl. Polym. Sci., 6, 103 (1962).
- 39.- Starnes, W.H. e Edelson, D., Macromolecules, 12, 797 (1979).
- 40.- Ballistreri, A., Montaudo, G., Puglisi, G., Scamporrino, E. e Vitalini, D., J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed., 19, 1397 (1981).

PARTE II.- ASPECTOS BÁSICOS DA ENXERTIA DO SBR E CARACTERIZAÇÃO DO MBS.

INTRODUÇÃO.

A formação de uma dispersão polimérica coloidal em água (látex) é importante do ponto de vista industrial porque partículas pequenas, na faixa de 1 nm a 1 μ m, podem ser obtidas em grande escala sem sobre-aquecimento, e de uma forma física útil para seu processamento posterior. Mas, a obtenção e aplicação dos látex poliméricos depende tanto da compreensão dos princípios básicos da ciência dos colóides, como também da estabilização ou coagulação das partículas.

De forma geral, estes látex são obtidos a partir de monômeros insolúveis em água sendo emulsificados por um surfactante do tipo "água-óleo" e sendo a polimerização iniciada por um iniciador do tipo radicalar. Este tipo de polimerização é chamada polimerização em emulsão existindo uma teoria qualitativa¹ e outra quantitativa² que tentam explicar a cinética da polimerização e a formação de partículas.

Nestas teorias é assumido que o monômero pode estar presente em três sítios: como gotículas na fase aquosa, dependendo da sua solubilidade, ou encharcada na micela de emulsificante. A maior parte está presente como gotículas. O emulsificante pode se encontrar: parcialmente dissolvido na fase aquosa formando micelas de emulsificante (dependendo da sua Concentração Micelar Crítica, CMC) e/ou adsorvido nas gotículas dos monômeros. A maior parte do emulsificante fica como micela. O iniciador fica dissolvido na fase contínua ou aquosa.

A Figura 2.1 apresenta esquematicamente os diferentes componentes e fases que usualmente estão presentes num sistema de polimerização em emulsão.

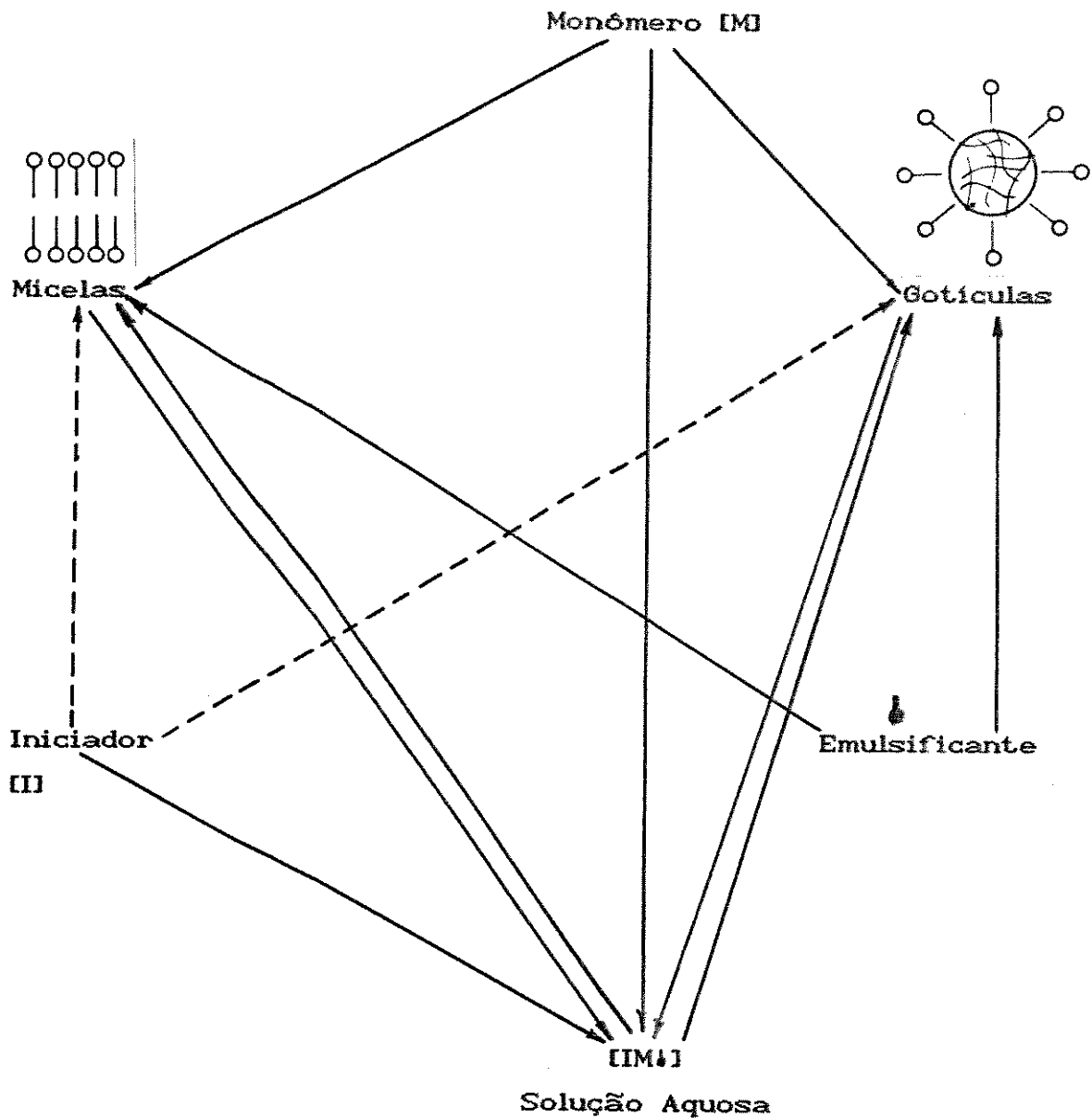


Figura 2.1.- Possíveis localizações dos componentes através das fases num sistema de polimerização por emulsão³.

Os radicais livres usados para dar início à polimerização são produzidos na fase aquosa, seja por um mecanismo redox ou térmico. Estes são absorvidos pelas micelas de emulsificante que ficam intumescidas de monómero, os quais são transformados em partículas de polímero. A partir desta idéia se diz que o locus da

polimerização é na micela, sendo que as moléculas de monômeros se difundem através da fase aquosa em direção ao sítio de polimerização.

As outras fases, ou sítios, onde pode ter início a polimerização, são as gotículas dos monômeros ou a fase aquosa, ver figura 2.1. Mas, as gotículas não são um locus significativo na iniciação da polimerização devido ao fato da sua área superficial ser relativamente pequena. Na fase aquosa formam-se oligômeros solúveis que segregam formando partículas primárias, após atingirem um tamanho crítico.⁴ A formação de oligômeros, com grau de polimerização entre 60-70, indica que este pode ser o primeiro passo na nucleação e mesmo do processo de polimerização.

Na polimerização por emulsão considera-se que a formação das partículas passa por dois estágios. No primeiro temos a nucleação das partículas, onde seu número muda constantemente. Posteriormente, a partícula aumenta adsorvendo emulsificante. Dessa maneira o número de micelas diminui, impedindo a formação de novas partículas. O desaparecimento das micelas separa o primeiro do segundo estágio, o qual é caracterizado pelo crescimento da cadeia polimérica. Neste estágio o número de partículas permanece quase constante, sem nucleação.

De uma forma geral, o número de partículas inicialmente formadas depende de: tipo e concentração de emulsificante, tipo e concentração de eletrólito, velocidade na geração de radicais, temperatura e intensidade da agitação, etc.⁵

Considera-se que, tanto o crescimento^{1,6,7} como a distribuição do tamanho das partículas (PSD)⁸⁻⁹ passa por três etapas, sendo que o modelo de "Balance"¹⁰⁻¹¹ explica em alguma extensão estas grandezas na etapa de nucleação. Na etapa I ocorre a formação *in situ* das partículas, a qual não é bem caracterizada devido ao fato que os mecanismos de nucleação homogênea (ex: precipitação oligomérica) e heterogênea (ex: micela) não são compreendidos. Mas, quatro diferentes mecanismos que influenciam as mudanças populacionais têm sido identificados: a) coagulação das partículas das micelas, b) coagulação mútua de partículas, c) entrada livre de

radicais livres na micela e d) precipitação de radicais oligoméricos desde a fase aquosa que tenham excedido um comprimento crítico.

A etapa II é caracterizada pela polimerização sem nucleação de um número constante de partículas na presença de gotas de monômeros. Em cada sítio polimerizável a concentração de monômero é constante.

Na etapa III um número constante de partículas é polimerizado na ausência de gotas de monômeros, até o final da polimerização.^{10,12-15}

Parâmetros cinéticos, como a velocidade de polimerização, dependem do número de partículas da mesma forma como o grau de polimerização depende do número de partículas relativas à geração de radicais. Assim, o número de partículas é um parâmetro importante, já que ao aumentar seu número temos tanto um aumento na velocidade da polimerização como na massa molar. Efeito similar se tem ao aumentar a velocidade de iniciação. Esta rara dependência cinética pode ser explicada devido à segregação dos radicais poliméricos que devem crescer muito próximos uns dos outros sem que as reações de terminação sejam favorecidas. Isto se deve ao maior número de loci (ex: número de partículas) encontrados para segregação, se comparadas ao número de radicais existentes no sistema.⁵

A massa molar numérica-média (M_n) dos polímeros dependerá das razões relativas entre as reações de propagação, das reações de terminação e das reações de transferência de cadeia, sendo que o valor de M_n aumenta quando a velocidade de propagação é maior que as razões de terminação ou transferência. As reações de transferência não alteram M_n mas geram moléculas ramificadas e uma larga distribuição de massa molar, obtendo-se um grande valor para a massa molar ponderada-média (M_w) e, portanto, uma alta polidispersidade (M_w/M_n)¹⁶.

Como as propriedades do látex polimérico dependem das características das partículas, é preciso conferir algum grau de estabilidade às mesmas. Isto pode ser conseguido por repulsão elétrica, devido à adsorção de ânions na superfície da partícula, ou por estabilização estérica, devido à geometria e conformação das

moléculas adsorvidas ou enxertadas. Deve-se entender como estabilidade o fato que as partículas possam permanecer como entidades simples por longos períodos de tempo em movimento browniano. A estabilização ou instabilização de um látex depende do tipo e da concentração de eletrólito, sendo em alguma medida explicada pela teoria DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek).¹⁷⁻²⁰

De forma geral, a polimerização em emulsão é um método importante na produção de plásticos e elastômeros que possam ser recuperados a partir da fase aquosa pela perda da estabilidade do látex. Esta instabilidade, que provoca a agregação das partículas, é conseguida pelo uso de aditivos químicos, ação mecânica ou térmica.²¹ Métodos fundamentados nestes princípios são de grande utilidade industrial, e os termos coagulação ou floculação são utilizados para descrever "desordem" por atração forte e débil, respectivamente. Esta "desordem" é referente à maneira pela qual as partículas se agregam.

Para se obter partículas com tamanhos e propriedades moleculares desejáveis, é necessário um controle na velocidade da polimerização e, portanto, uma boa dissipação do calor. Isto pode ser conseguido mediante polimerização semi-contínua ou *semi-batch*, que consiste na adição programada dos reagentes da formulação no reator. Em geral, duas técnicas são utilizadas. Na primeira, água, iniciador e parte dos monômeros são inicialmente carregados no reator e posteriormente são adicionadas, a uma velocidade controlada, os monômeros restantes da formulação. Na outra técnica, o reator é carregado parcialmente com a formulação, adicionando-se posteriormente iniciador e emulsificante.²²

O efeito destas técnicas está relacionado com a nucleação das partículas. Assim, se o monômero é adicionado na etapa final da polimerização, a nucleação das partículas é similar ao crescimento por estágio, obtendo-se um PSD estreito. No caso de se adicionar emulsificante e iniciador no final da polimerização, a baixa geração de radicais livres durante o período da nucleação provoca a produção de poucas partículas. Mas, a adição programada de emulsificante provoca um PSD grande devido ao aumento do período de nucleação.

As diferenças em *performance* das várias técnicas utilizadas são melhor ilustradas considerando sua influência sobre a cinética da reação e as características do látex. Podemos considerar como parâmetros cinéticos a velocidade de polimerização, efeito inibidor e nucleação de partículas. Como características do látex podemos incluir, distribuição do tamanho de partícula, composição, morfologia da partícula, massa molar do polímero, quantidade de coágulo formado e número de partículas. Todos estes parâmetros podem ser controlados utilizando-se a técnica de polimerização por semente, a qual consiste na enxertia de monômeros numa semente polimérica.²⁴ Em geral, se utiliza polimerização semi-contínua com a adição programada de monômeros para minimizar a heterogeneidade de composição ou a formação de partículas não-uniformes. Como todas as partículas no início da polimerização são nucleadas, o desenvolvimento da morfologia depende da programação na adição dos monômeros, podendo obter-se partículas homogêneas, tanto em composição como em morfologia. Se ocorrer um segundo período de nucleação, são produzidas partículas heterogêneas tanto em composição como em morfologia. No encharcamento de sementes poliméricas com monômeros e posterior polimerização, o processo ocorre mais próximo da superfície da semente do que no interior da mesma. A uma velocidade constante de polimerização, em sistemas completamente miscíveis como o formado pelo monômero St e poli(St), as gotas de monômeros originalmente localizadas na superfície do coágulo são polimerizadas.²³⁻²⁸

Na polimerização por semente, tanto o número de partículas como a velocidade de polimerização por partícula permanecem constantes, independente do tamanho da partícula e da concentração de iniciador. De um modo geral, estas partículas coloidais ou macroscópicas são utilizadas para formar agregados bem definidos. Algum meio deve ser usado para conferir estabilidade sobre seu crescimento de modo a impedir a floculação ou agregação não controlada. Os ingredientes da formulação que são necessários para promover a reação e estabilizar as partículas coloidais podem provocar problemas no índice de fluidez, na agregação das partículas, baixa estabilidade térmica, etc.

No caso do MBS, obtido por polimerização com sementes em reatores *semi-batch*, o látex de SBR (75% Bu e 25% St), com um tamanho de fase elastomérica de 0,075 μm e ajustado a um pH entre 8 e 13 com solução aquosa 10% de NaOH e posteriormente coagulado com uma solução aquosa 5% de NaCl. Este tratamento é feito para aglomerar as partículas do látex de uma faixa estreita de tamanho de partícula. Posteriormente, as partículas do látex são intumescidas com monômeros de MMA na proporção de 50 partes de SBR para 12,5 de MMA, fornecendo uma relação St:MMA de 1:1. Este procedimento é feito por 6 hs à temperatura ambiente e serve tanto para aumentar o tamanho da partícula como para facilitar os processos de enxertia dos monômeros MMA e St, que posteriormente são adicionados ao reator.

Com este látex é preparada uma solução aquosa utilizando-se um sabão de ácido graxo como emulsificante, ativador ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), agente redutor (Formaldeído Sulfoxilato de Sódio), iniciador (Hidroperóxido de Diisopropilbenzeno), agente quelante (EDTA), estabilizador (Oleato de Potássio) e uma mistura monomérica de St:MMA na proporção de 21,5:16,0. A polimerização é realizada por 8 h a 60°C até 90% de conversão. O látex obtido é coagulado com H_2SO_4 , lavado, secado e estabilizado com o antioxidante fenólico 2,5-di-t-butil-p-hidroxitolueno, BHT.²⁹⁻³⁴

A Figura 2.2 apresenta o Esquema para o processo de obtenção do MBS.

As técnicas e procedimentos empregados na síntese do MBS não são fornecidos por corresponder a informação privilegiada. Já, as técnicas utilizadas para caracterizar tanto o SBR como o MBS foram escolhidas para responder a perguntas tais como; sítios de enxertia, distribuição, teor e características estruturais dos grupos enxertados e consumidos.

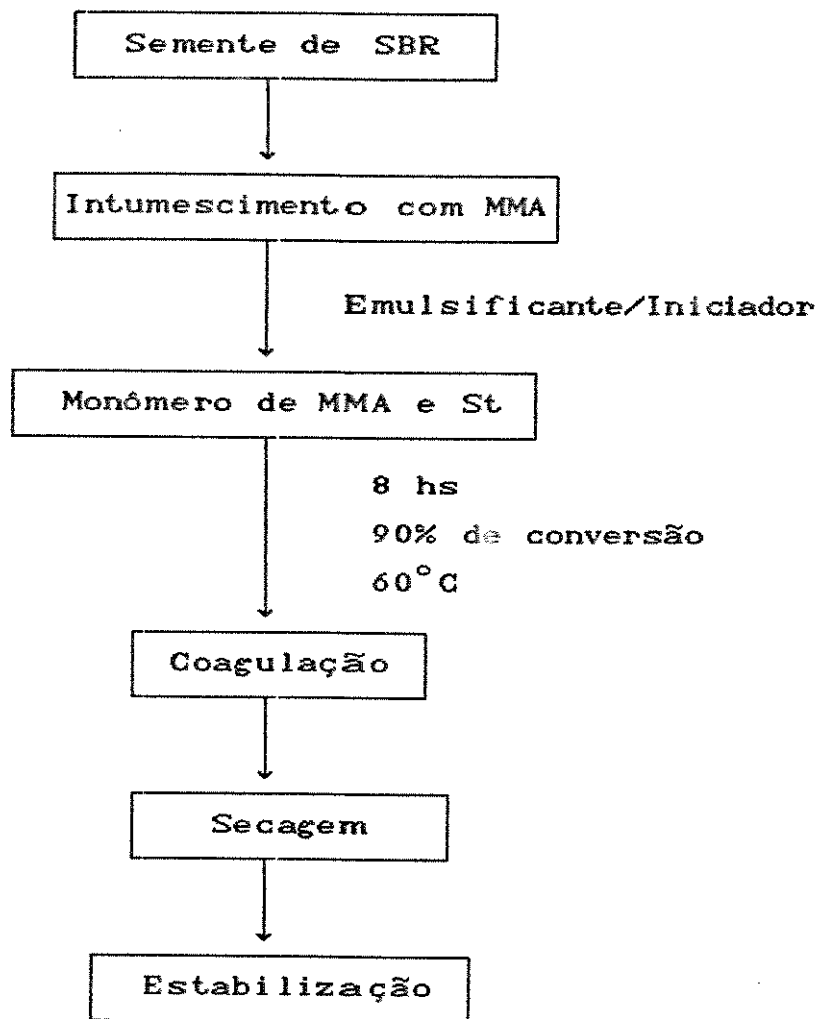


Figura 2.2.- Lay-Out para o processo de obtenção do MBS.

Em geral, a reação de polimerização neste sistema passa por dois estados: a polimerização do monômero contido na semente polímero e o aumento de tamanho da semente. Como reações de ramificação e reticulação tem uma alta probabilidade de acontecer, influenciando na massa molecular, agentes transferidores de cadeia do tipo dodecilmercaptano são utilizados para reduzir estes problemas.

PARTE EXPERIMENTAL.

ESPECTROSCÓPIA INFRAVERMELHO (IV).

As medidas foram realizadas num espectrofotômetro Jasco A-202 com tempo de varredura de 12 minutos entre 4000 e 400 cm^{-1} . O SBR e o MBS foram analisados na forma de filmes obtidos por prensagem a quente do pó. Aproximadamente, 2 g de amostra foram colocadas entre placas de aço no acessório Jasco HP-3. Durante 15 minutos as amostras foram mantidas a uma pressão de 3 t, posteriormente, a pressão foi aumentada para 15 t. A temperatura utilizada foi de 100°C e a espessura média dos filmes obtidos foi de $0,05 \pm 0,01$ mm. Na Figura 2.9 foi usado o FT-IR Nicolet 520.

RESSÔNANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTONS (RMN^{-1}H).

Os espectros de RMN^{-1}H foram obtidos em um espectrofotômetro Gemini 200 da Varian usando soluções 1% de SBR ou MBS em CDCl_3 (Riedel-De Haen, 99.5 % de pureza), utilizando-se como referência interna o próprio CDCl_3 . O tempo de aquisição dos espectros foi de 1.7 sec para uma frequência de 300 MHz e uma amplitude espectral de 5000 Hz. Em geral se fizeram entre 200 a 300 repetições a $20,5 \pm 0,2^\circ\text{C}$.

DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA.

Tanto a distribuição do tamanho como o diâmetro médio das partículas foi obtido através de medidas de espalhamento de luz em um aparelho Coulter; Sub-micron Particle Analyzer, modelo N4MD a um ângulo de detecção, para a luz espalhada, de 90° . O solvente

utilizado foi uma mistura 50% (v/v) de Metiletilcetona/Tolueno com uma viscosidade de 0.511 cps, índice de refração 1,4381 e densidade de 0,833 g ml⁻¹. O uso desta mistura de solventes se deve à estabilização que este confere à dispersão. A distribuição granulométrica das partículas analisadas por este aparelho é representada por uma função Gaussiana considerando as partículas esféricas. Esta medida foi realizada no Laboratório de Controle de Qualidade da Dow Corning, Sumaré, SP.

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET).

As micrografias para a análise morfológica das partículas do MBS foram obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão Carl Zeiss EM 902. Uma gota de um latex de MBS altamente diluído 1×10^{-5} % de sólidos em uma solução 50% v/v de Metiletilcetona/Tolueno, foi depositada sobre uma tela de cobre previamente revestida com parlódio/carbono e secada ao ar à temperatura ambiente.

As amostras contrastadas foram expostas tanto aos vapores de soluções ao 1.0% de OsO₄ como de RuO₄ (Sigma Chemical Co.), à temperatura ambiente em um sistema fechado.

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).

As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico Jeol JSM-35C. Partículas de MBS foram aderidas com prata coloidal à superfície de um porta-amostra de bronze depositando-se posteriormente uma fina camada de ouro por *sputtering*.

DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.

Os difratogramas foram obtidos num Difratorômetro de Raios-X Shimadzu XD-3A, sendo as difrações coletadas por um goniômetro Shimadzu VG-108R em parafocus geométrico, utilizando-se radiação CuK α (30 kV). A velocidade de varredura entre 2 θ , 5 e 50°, foi de 2° min⁻¹. As amostras foram analisadas na forma de pó.

Nenhuma correção foi realizada para o espalhamento devido ao ar, polarização, fator de Lorentz ou espalhamento Compton. Os padrões WAXS entre 5° < 2 θ > 50° para o SBR foram descompostos em três halos. A descomposição numérica do padrão WAXS foi realizada utilizando a fórmula:

$$I(x) = A_1 * \text{Exp} \left\{ -\left[\frac{(x-B_1)}{o_1} \right]^2 \right\} + \frac{A_2}{1 + \left[\frac{(x-B_2)}{o_2} \right]^2} + A_3 * \text{Exp} \left\{ -\left[\frac{(x-B_3)}{o_3} \right]^2 \right\} + (m*x+b)$$

Esta relação representa o somatório de duas funções Gaussianas, uma Lorentziana e uma linha de base. Nesta relação "A" representa a intensidade do halo, "B" os ângulos para a intensidade máxima, "o" a largura a média altura do halo que apresenta uma intensidade máxima, "m" inclinação da reta e "b" intersecção. A linha de base é obtida a partir do par de pontos iniciais e finais do difratograma.

Para o MBS a descomposição numérica foi realizada utilizando-se uma função Gaussiana, uma Lorentziana e uma linha de base.

ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).

As medidas termogravimétricas foram realizadas na cela termogravimétrica 951 da DuPont Instruments e analisadas pelo sistema Analizador Térmico/Computador 9900 da DuPont Instruments mediante o programa General V2.2A. As medidas foram feitas a uma velocidade de aquecimento de 10°C min⁻¹ sob atmosfera de nitrogénio a um fluxo de

100 ml min⁻¹. A massa de SBR e de MBS analisada foi de 25,0 ± 3,0 mg, na forma de pó.

FRACIONAMENTO DO LÁTEX DE MBS.

Uma dispersão ao 5% de MBS em Metiletilcetona/Tolueno (50% v/v) foi deixada em repouso por 48 h à temperatura ambiente. 12 ml desta dispersão foi colocada em uma cela de alumínio de dois corpos. Entre os corpos da cela é colocada uma membrana de acetato de celulose obtida a partir de uma solução de 20 g de Acetato de Celulose em 125 ml de Acido Acético Glacial e 43.75 g de H₂O^{60b}. Esta membrana, entre as várias testadas, foi a única permeável à dispersão de MBS nas condições experimentais usadas.

A cela de alumínio é colocada em uma centrífuga Damon IEC modelo K. As celas são centrifugadas a 3000 rpm por 2 h à temperatura ambiente.

A solução que permeia a membrana foi retirada com uma seringa e depositada em uma cápsula de porcelana, previamente tarada, deixando evaporar o solvente ao ambiente. O processo de evaporação foi continuado por alto vácuo até a cápsula de porcelana atingir peso constante.

O resíduo da cápsula de porcelana foi dissolvido com solução MEK/Tolueno, gotas desta solução foram depositadas sobre uma cela de KBr deixando evaporar o solvente por 48 h a pressão ambiente e a alto vácuo por 24h. Espectros IV das celas foram obtidos em um Espectrofotômetro Nicolet 520, usando 1024 varreduras.

RESULTADOS E DISCUSSÕES.

2.1.- EFEITO DO PROCESSO DE ENXERTIA, E ANÁLISE ESTRUTURAL DO SBR E DO MBS.

A caracterização estrutural do SBR e do MBS foi realizada por Espectroscopia Infravermelha (IV) e Ressonância Magnética Nuclear de Protons (RMN-¹H). A Tabela 2.1 apresenta as atribuições para as bandas observadas nos espectros IV do SBR e MBS em relação aos diferentes grupos funcionais.³⁵⁻³⁹ Os espectros IV para o SBR e o MBS são apresentados na Figura 2.3 e 2.4, respectivamente.

GRUPO FUNCIONAL	NÚMERO DE ONDA (cm ⁻¹)	MONÓMERO	IDENTIFICAÇÃO NO ESPECTRO
-C=C- (alílico)	1630 (ν)	Bu	A
-C=C- (arílico)	1600 (ν)	St	B
<i>trans</i> -1,4	960 (δ)	Bu	C
vinílica-1,2	900 (δ)	Bu	D
-C-H	760 (ν)	St	E
-C=O	1700 (ν)	MMA	F
Anel Fenila	700	St	G
<i>cis</i> -1,4	720 (δ)	Bu	

Tabela 2.1.- Número de onda (cm⁻¹) para diferentes grupos funcionais presentes no MBS e SBR.

As configurações que o Butadieno pode apresentar e que dependem das condições de polimerização (temperatura, catalizador, etc.) são: *trans*-1,4, vinílica-1,2, e *cis*-1,4.⁴⁰⁻⁴³ As propriedades físico-químicas do material dependem destas configurações⁴⁴.

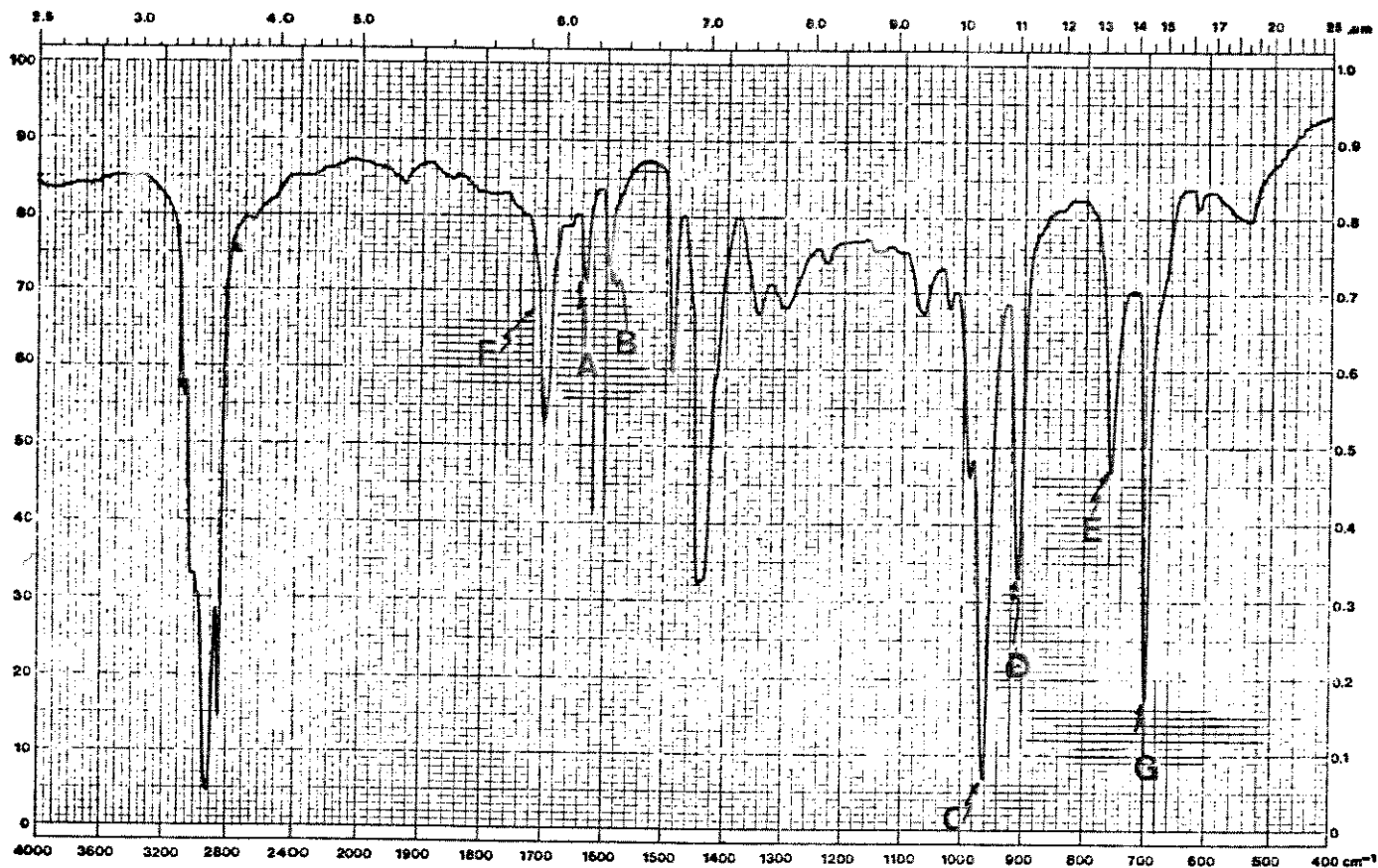


Figura 2.3.- Espectro IV típico do látex de SBR utilizado com insumo na obtenção de MBS.

Na Figura 2.3 podemos visualizar várias absorções características para os diferentes grupos que formam o SBR. Como por exemplo; absorções a 1630, 960 e 900 cm^{-1} correspondente ao Bu, indicando que esta fração é formada pelas configurações *trans* e vinílicas. O fato do espectro não apresentar absorção na região de 720 cm^{-1} indica que o SBR não possui estruturas *cis*, ou possui quantidade não detectáveis por IV. Já, as absorções a 1600 e 700 cm^{-1} correspondem ao St, e a absorção em 1700 cm^{-1} , característica para grupos carbonílicos, deve ser efeito do processo termo-oxidativo que a amostra sofre durante sua preparação para a análise.

O efeito da polimerização do latex de SBR com os monômeros de MMA e St é apresentado no espectro da Figura 2.4.



Figura 2.4.- Espectro IV para o MBS obtido a partir da enxertia dos monômeros MMA e St em sementes de SBR.

Ao comparar-se os espectros, das figuras 2.3 e 2.4, temos certas mudanças que podem ser descrita como:

a) Aumento das absorções a 1700, 1600 e na região de 2000-1800 cm^{-1} atribuídas; à Carbonila do MMA, às duplas ligações do anel aromático do St e a frequências de combinação do St, respectivamente.

b) Novas absorções devido à formação de novas ligações, região entre 1300-1100 cm^{-1} . Estas ligações são características dos grupos ester, portanto, o MMA deve ser o responsável por estas modificações no espectro.

c) Mudanças no formato das bandas entre 1500 e 1400 cm^{-1} , e na região compreendida entre 1340 e 1380 cm^{-1} , as quais não são atribuídas a nenhum grupo em especial.

A diminuição da absorção da banda a 1640 cm^{-1} pode ser reflexo do consumo das ligações insaturadas internas devido à enxertia dos monômeros MMA e/ou St, indicando que as duplas ligações são consumidas durante o processo de enxertia. Ainda, devemos

considerar que a menor intensidade na absorção desta banda pode ser reflexo do aumento na concentração dos outros grupos.

Uma análise semi-quantitativa do SBR e do MBS a partir de espectro IV é apresentada na Tabela 2.2. Esta análise é feita considerando a Lei de Lambert & Beer, $A = \epsilon \times b \times C$, sendo que as concentrações dos grupos responsáveis pelas bandas são expressas em ϵ^{-1} .

Amostra	1640	1600	960	900	760	700
SBR	3,2±0,9	2,7±0,5	29,3±1,9	14,1±2,2	9,1±1,3	21,8±2,0
MBS	2,0±0,3	4,3±0,3	23,2±3,6	8,2±1,6	17,2±0,8	22,7±2,6

Tabela 2.2.- Concentração de grupos no SBR e MBS, bandas em cm^{-1} .

A partir da Tabela 2.2 podemos deduzir que a concentração de grupos que absorvem a 1640 cm^{-1} diminui após o processo de enxertia dos monômeros MMA e St, indicando consumo de Bu. A considerável diminuição (42%) na concentração dos grupos vinílicos, a 900 cm^{-1} , indica que este é o sítio preferencial da enxertia que é estéricamente favorável. Já a diminuição pouco significativa (18%) dos grupos *trans*, a 960 cm^{-1} , indica que estes grupos não são sítios preferenciais para o processo de enxertia. O aumento da concentração a 1600 cm^{-1} e 760 cm^{-1} indica a enxertia do St.

É evidente que a espectroscopia IV tem suas limitações na análise estrutural dos MBS, especialmente no que se refere ao cálculo da concentração, à identificação de grupos e à atribuição de bandas. Ainda, a intensidade da vibração fora do plano do anel aromático (700 cm^{-1})⁴⁵⁻⁴⁶ não mostra mudanças significativas, refletindo a sua insensibilidade a mudanças composicionais. Outros aspectos que não foram considerados durante o desenvolvimento deste trabalho foi a sensibilidade das bandas analisadas à lei de Lambert-Beer. Isto devido à dificuldade de encontrar padrões que possam servir da comparação ao MBS. Houve também dificuldade em usar alguma banda como padrão interno devido às mudanças que o espectro sofre após processo de enxertia.

Todas as limitações anteriormente mencionadas foram minimizadas com o uso de espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Prótons (RMN-¹H). As ressonâncias dos diferentes grupos que fazem parte do SBR e do MBS foram relacionadas às ressonâncias dos homopolímeros MMA, St e Bu.⁴⁷⁻⁵⁷

A Figura 2.5, apresenta os espectros RMN-¹H do SBR e do MBS, também incluímos as estruturas monoméricas e sua identificação no espectro.

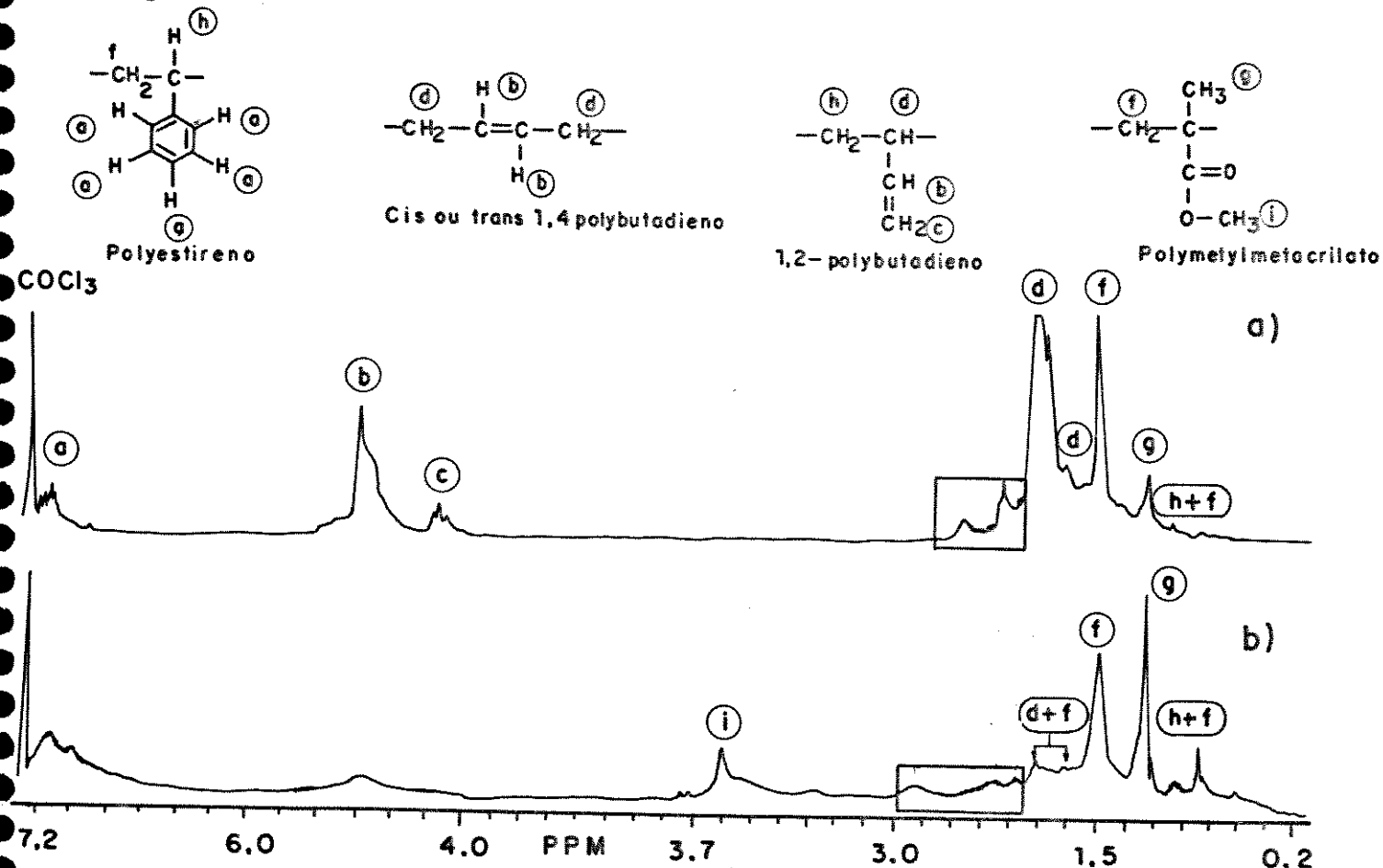


Figura 2.5.- Espectros de RMN-¹H para: a) SBR e b) MBS.

Os formatos das ressonâncias da Figura 2.5 a), centradas em 1,3; 2,1; 5,0 e 5,4 ppm correspondem aos prótons metileno, metino, vinílicos e *trans* do Bu⁵⁸⁻⁵⁹, confirmando que o Bu está constituído pelas configurações *trans* e vinílica. O padrão das ressonâncias dos prótons vinílicos do 1,2-polibutadieno indica que o Bu possui unidades isotáticas (por ex: triades), ver Figura 2.6.

O formato das ressonâncias centradas a 7,1 ppm dos prótons aromáticos do St é similar ao apresentado pelo poliestireno isotático⁶⁰, com múltiplos bem resolvidos, ver Figura 2.8a). O padrão das ressonâncias centradas a 1,6 ppm, prótons metilênicos do St e o múltiplo centrado a 2,3 ppm, prótons metinos, confirmam que o St está presente na forma de bloco no SBR.⁶¹ Em geral, o padrão apresentado pelo St difere do apresentado pelo monômero de St.⁶²

A Figura 2.5 b) combina sinais do SBR com os dos prótons do grupo -OCH₃, ressonância centrada a 3,6 ppm⁵⁰, e dos grupos α-CHs do MMA, ressonância centrada a 1,0 ppm, indicando a enxertia do MMA na semente de SBR. O espectro do MBS apresenta as seguintes variações em relação ao SBR, ver Figura 2.5 a); desaparecimento da ressonância a 5,0 ppm, ver Figura 2.6, modificações das ressonâncias na região de 1,0 a 3,0 ppm, ver Figura 2.7 e, modificações nas ressonâncias centradas a 7,0 ppm, ver Figura 2.8.

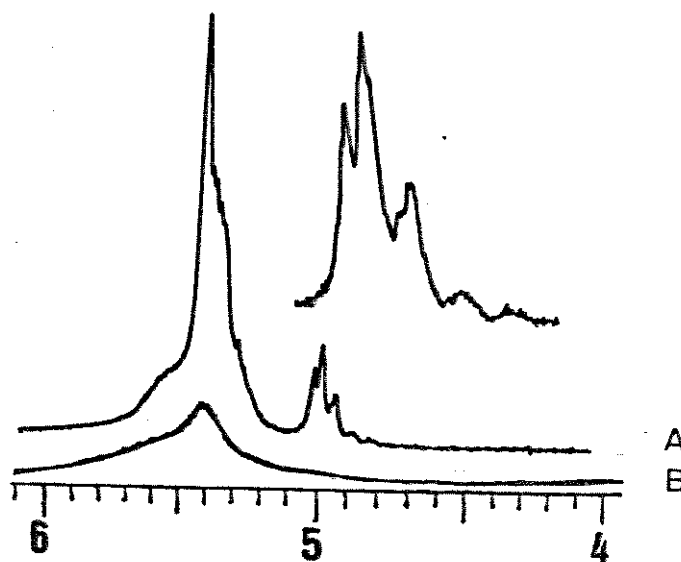


Figura 2.6.- Ressonâncias olefinicas para o SBR a) e o MBS b) indicando o efeito da enxertia dos monômeros MMA e St no SBR.

O desaparecimento da ressonância dos prótons vinílicos no MBS, indica que as duplas ligações terminais são consumidas durante o processo de enxertia, da mesma forma como as duplas ligações alifáticas. Isto é evidenciado pela diminuição da ressonância dos prótons com configuração *trans* e o aparecimento dos prótons metinos, ressonância centrada a 2,1 ppm, ver Figura 2.7. Isto indica que os

sítios preferenciais para a enxertia dos monômeros MMA e St são as duplas ligações e os prótons metínicos do SBR.

Outras evidências da eficiência do processo de enxertia são o aumento da ressonância dos grupos metilénicos centradas a 1,3 ppm, contribuição tanto dos prótons metilénicos do Bu como do St, o aparecimento de ressonância a 1,0 ppm devido aos grupos α -CHs do MMA, e o aparecimento das ressonâncias a 3,0 ppm devido ao St.⁶³

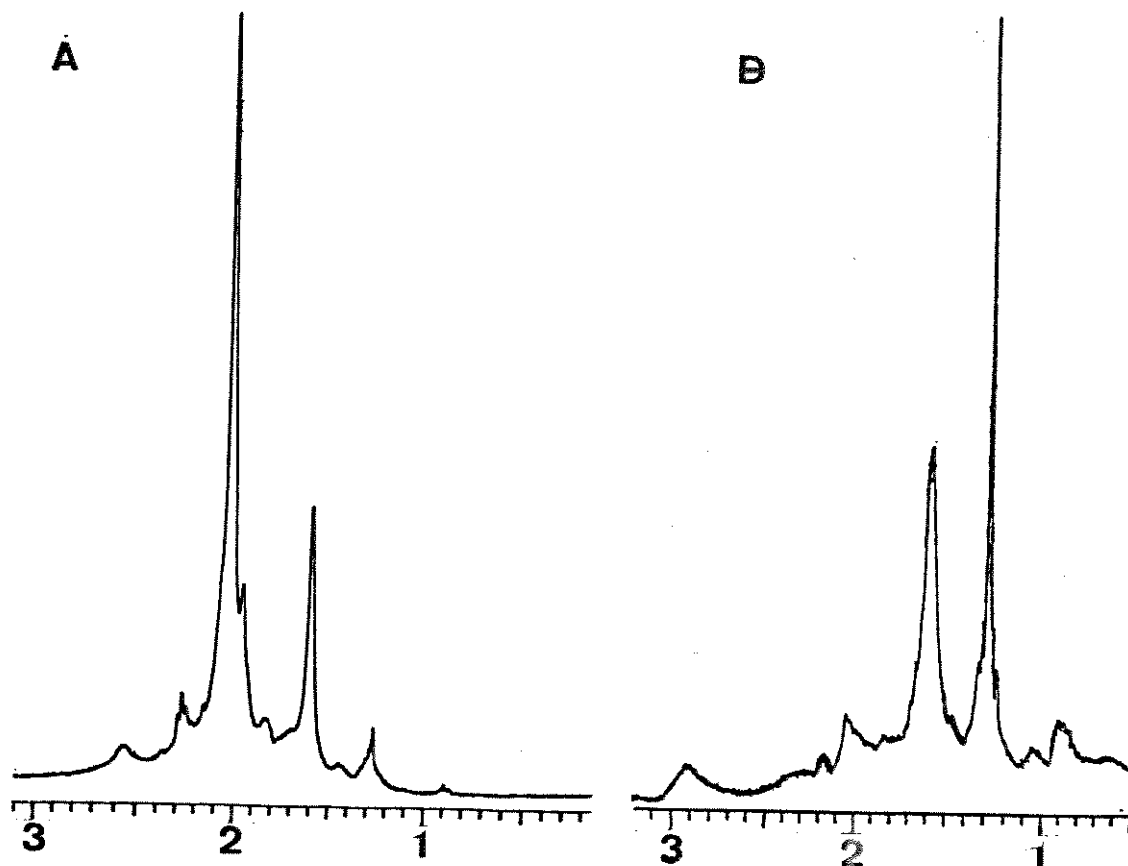


Figura 2.7.- Padrão de ressonâncias na região de 1,0 a 3,0 ppm para o SBR a) e o MBS b).

As mudanças provocadas pelo processo de enxertia no padrão das ressonâncias dos prótons aromáticos, Figura 2.8b), onde a ressonância centrada a 7,2 ppm se deve aos prótons *meta* e *para* e a ressonância centrada a 7,0 ppm atribuída aos prótons *orto*, indica que o comprimento médio das sequências de St é maior que 5,45.⁶⁴ A ressonância a 3,0 ppm correspondente aos prótons metínicos e metilénicos de oligômeros de poliestireno, confirmam o baixo grau de polimerização do poliestireno presente no MBS.

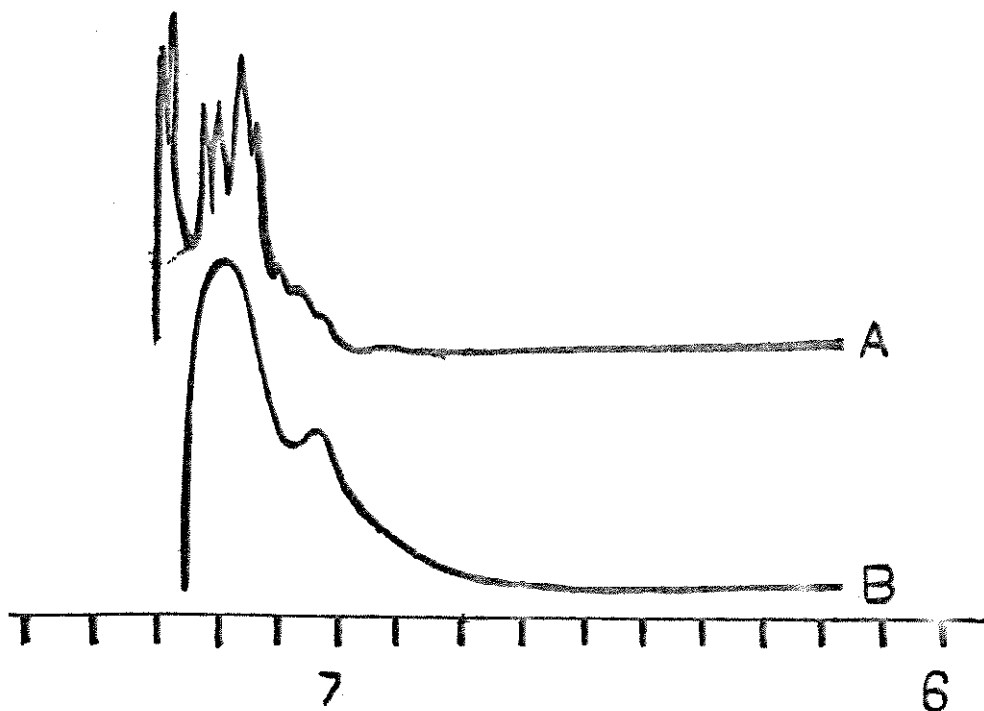


Figura 2.8.- Padrão de ressonâncias para os prótons aromáticos do SBR A) e do MBS B).

A concentração de grupos funcionais, pode ser calculada pela intensidade do pico de ressonância, sendo necessário que a integral da área seja feita nas condições $(\gamma H_1)^2 T_1 T_2 \ll I$. Sob estas condições a área do pico de ressonância é proporcional ao núcleo absorvente e independente dos efeitos de relaxação.⁶⁵ Se consideramos que:

A_{st} = Área relativa para as ressonâncias dos prótons aromáticos.

$A_{vin.}$ = Área relativa para a ressonâncias dos prótons c) da Figura 2.5a).

A_{trans} = Área relativa para as ressonâncias dos prótons b) da Figura 2.5a).

M_1 = Número de moles de St.

M_2 = Número de moles de 1,2 polibutadieno, ver Figura 2.5a).

M_3 = Número de moles de 1,4 polibutadieno, ver Figura 2.5a).

Teremos as áreas relativas do espectro mostrado na Figura 2.5 apresentadas na Tabela 2.3, onde, a área relativa do St se deve aos 5 prótons aromáticos. A área do 1,2 polibutadieno se deve aos

dois prótons vinílicos terminais. Já, a área para o 1,4 polibutadieno se deve ao somatório dos dois prótons na dupla ligação alifática e do proton c) do 1,2 polibutadieno, ver Figura 2.5a). A Tabela 2.4 apresenta as relações usadas para calcular o número relativo de moles dos componentes presentes no SBR, derivadas da Tabela 2.3.

Áreas Relativas	St	Bu(trans)	Bu(vinílico)
A _{st}	5 M ₁	-----	-----
A _{vinílico}	-----	-----	2 M ₂
A _{trans}	-----	2 M ₃	1 M ₂

Tabela 2.3.- Contribuição para as áreas relativas dos diferentes protons presentes no SBR.

Componente	Número de Moles Relativos
Estireno	$M_1 = A_{st}/5$
Bu(vinil)	$M_2 = A_{vin}/2$
Bu(trans)	$M_3 = (A_{trans}/2) - (A_{vinil}/4)$

Tabela 2.4.- Relações para calcular as frações de Bu e St em SBR.

No caso do MBS a relação utilizada para calcular o teor de MMA é $M_4 = A_{MMA}/3$, para a ressonância centrada a 3,6 ppm e que corresponde ao grupo O-CH₃, ver Figura 2.5b). O teor de St presente no MBS pode ser calculado utilizando a mesma relação usada no SBR. Já, o teor de Bu é calculado utilizando a relação $M_3 = A_{trans}/2$, considerando desprezível a segundo termo $A_{vinil}/4$ devido ao consumo total do 1,2 polibutadieno.

A Tabela 2.5 apresenta os teores para os diferentes grupos presentes no SBR e MBS.

Polímero	Bu(total)	Bu(vinílico)	Bu(trans)	St	MMA
SBR	83,6	3,3	80,3	16,4	---
MBS	34,6	-----	34,6	26,5	38,9

Tabela 2.5.- Teor (%) dos diferentes grupos presentes no SBR e MBS.

A composição do SBR é de 16,4 % de St e 83,6% de Bu, sendo que configuracionalmente, o SBR está formado por 96% de estruturas *trans* e 4% de estruturas vinílicas. De acordo com estes resultados 1 mol de SBR estaria formado por 5 unidades de Bu e uma de St. Configuracionalmente, os teores de 1,4- e 1,2-polibutadieno apresentam boa aproximação se comparamos com a relação abaixo.⁵⁰

$$\frac{I(1.2)}{I(2.1)} = \frac{2[M_2]}{2[M_1] + [M_2]}$$

Esta relação utiliza as ressonâncias na faixa de 1,2 a 2,1 ppm. Segundo esta o teor de estruturas *trans* e vinílicas é de 94 e 6%, respectivamente.

Após processo de enxertia, 58% do Bu é consumido, onde 57% do 1,4 e 100% do 1,2-polibutadieno são utilizados como sítios de enxertia. O teor de St aumenta 62% após a enxertia.

A evidência mais notável das limitações da análise da espectroscopia IV é a banda na frequência de 900 cm⁻¹, que foi atribuída ao 1,2 polibutadieno. Após o processo de enxertia o espectro IV ainda apresenta absorção nesta frequência, ficando comprovado por RMN-¹H que a estrutura 1,2 polibutadieno não está presente no MBS.

2.1.1.- Fracionamento do MBS.

Segundo o Lay-Out apresentado na Figura 2.2 da página 42, e de acordo com os resultados apresentados no item 2.1, o processo de polimerização promove a enxertia dos monômeros de MMA e St na semente de SBR. Mas, intuitivamente, sabemos que outros polímeros podem formar-se no processo de polimerização, a saber; poliestireno, polimetacrilato de metila, poli(metacrilato de metila-co-estireno) etc. Isto produziria uma mistura heterogênea de polímeros. Em geral, todas estas possibilidades dependem tanto dos parâmetros da polimerização como do meio reativo.

Métodos quantitativos e qualitativos tem sido desenvolvidos para separar os componentes poliméricos após processo de enxertia ou mesmos aditivos.⁶⁶⁻⁷¹ Em alguns casos, estes métodos indicam a eficiência do processo de enxertia, Grau de Enxertia.

Utilizamos centrifugação para separar a mistura polimérica, sendo que o material coletado foi de 3% em massa. A Figura 2.9 apresenta um espectro IV-FT do material coletado por esta técnica.

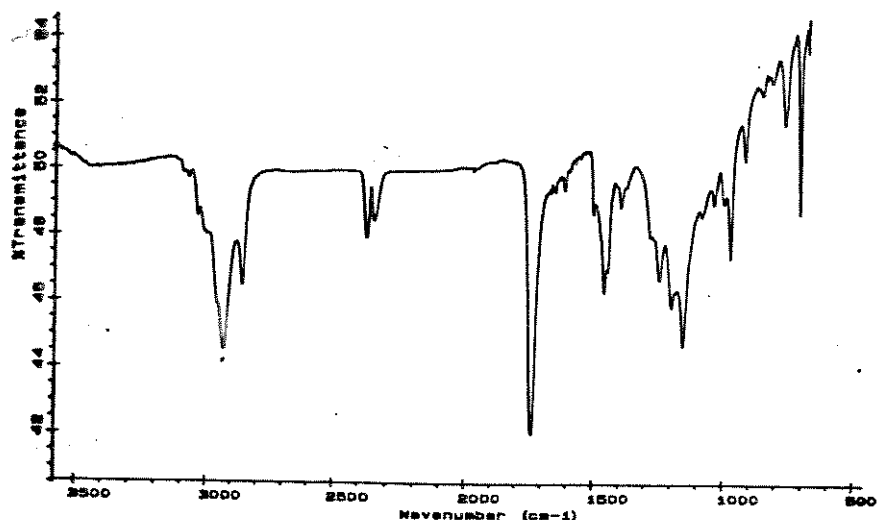


Figura 2.9.- Espectro IV-FT para material separado desde o MBS.

O espectro IV-FT deste material é muito similar ao espectro IV do MBS, ver Figura 2.4. Estão presentes as bandas características para o MMA, região de 1500 a 1100 cm^{-1} , St, 1600, 700 e 900 cm^{-1} e do Bu 1640 e 960 cm^{-1} . Da mesma forma, o espectro RMN-¹H deste material apresenta um padrão similar ao do MBS, ver Figura 2.10.

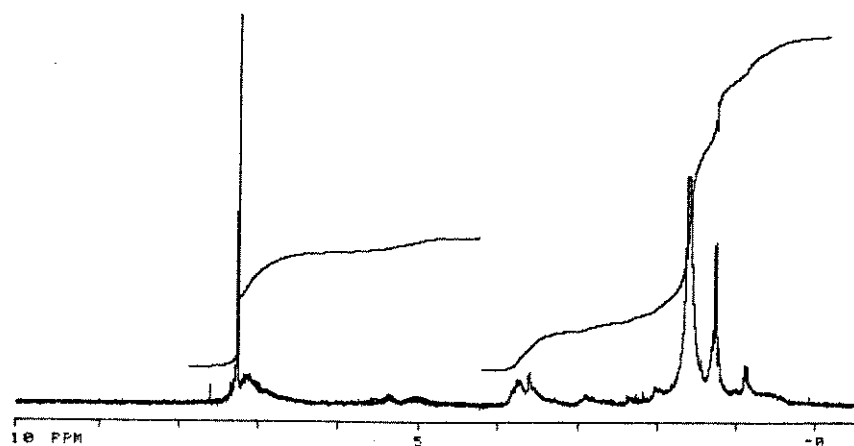


Figura 2.10.- Espectro RMN-¹H para material separado desde o MBS.

Diversas ressonâncias são distinguíveis neste espectro, por exemplo; a ressonância dos prótons do grupo O-CH₃ e α-CH₃ do MMA a 3,6 e 1,0 ppm, respectivamente. Temos ainda os prótons aromáticos, metilênicos e os grupos metilênicos e metinos não terminais do poliestireno a 7,0, 1,5 e 3,0 ppm, respectivamente. Ainda, a ressonância na região de 5,0 ppm indica a presença de Bu. Este material deve corresponder a oligômeros de MBS. O teor de St, Bu e MMA, calculado segundo as relações apresentadas na Tabela 2.4 é de 31, 20 e 49%, respectivamente. Assim, esta fração é mais rica em St e MMA que o MBS, indicando o maior grau de enxertia.

2.1.2.- Análise Termogravimétrica (TGA).

Os efeitos da enxertia do MMA e St no SBR sobre as propriedades degradativas, são apresentados na Figura 2.11.

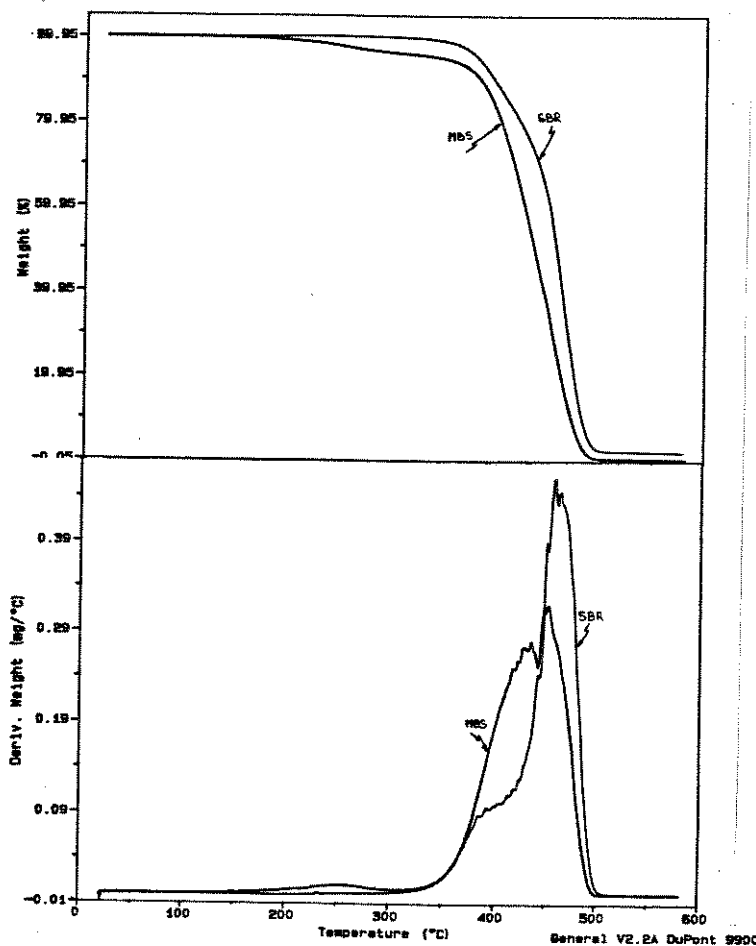


Figura 2.11.- Termogramas a) curvas normais, b) curvas DTG.

No SBR não há mudança na linha de base até 320°C indicando que não ocorre processo degradativo. A primeira mudança na linha de base ocorre entre 380 e 420°C, indicando o primeiro processo de perda de massa. Acima de 420°C a segunda mudança na inclinação da curva indica outro processo de perda de massa. No MBS, o processo degradativo se inicia a 180°C, sendo que a 350°C a mudança na inclinação da curva indica outro processo de perda de massa.

O MBS é termicamente menos estável que o SBR devido à menor temperatura do primeiro processo degradativo. Neste a perda de massa é de 3% quantidade similar à recuperada do MBS por centrifugação. Portanto, esta perda de massa deve corresponder à degradação de oligômeros de MBS.

O processo termo-degradativo se mostra heterogêneo. Para comprovar esta hipótese a primeira derivada (DTG) das curvas TGA são apresentadas também na Figura 2.11. A curva DTG para o SBR apresenta um ombro na faixa dos 400°C representando o primeiro processo degradativo. Já, na faixa dos 450°C apresenta quatro picos correspondendo a quatro processos de perda de massa com máximos a 457°C e 466°C. A perda total de massa no SBR é de 97%. Já, o MBS apresenta três picos na curva DTG, correspondendo a três processos de perda de massa, a primeira com máximo na faixa dos 250°C e outras duas com máximos a 430 e 450°C. O deslocamento destes máximos para temperaturas menores indica a menor estabilidade térmica do MBS.

A menor estabilidade térmica do MBS é reflexo dos grupos MMA e St enxertados no SBR. Mesmo, porque os homopolímeros de St e MMA possuem uma estabilidade térmica menor o SBR⁷². O material degradado na faixa dos 250°C⁷³ deve corresponder aos oligômeros com alto teor de St e MMA identificados no item 2.1.1. Ambos monômeros depolimerizam, sendo que os produtos da degradação devem catalisar os processos degradativos posteriores. No processo termo degradativo o MBS perde 92% de massa.

2.2.- ANÁLISE MORFOLÓGICA DO MBS.

O controle das partículas em qualquer látex polimérico é pré-requisito para otimizar suas propriedades físicas, viabilizando suas aplicações. No caso particular estudado todas as discussões e conclusões estão fundamentadas no Esquema apresentado na página 42 e para 90% de conversão.

Deve-se considerar que os monômeros foram adicionados em duas etapas. Na primeira a adição foi por absorção, neste caso o monômero de MMA intumescer a semente de SBR. Na segunda utilizamos adição em massa, onde a quantidade total dos monômeros, MMA e St e os demais componentes da receita são adicionados antes que o processo de polimerização se inicie.

2.2.1.- Distribuição do Tamanho de Partícula.

Após do processo de polimerização, 96% das partículas analisadas (aproximadamente 10^4) mostraram um tamanho compreendido na faixa de $0,31 \pm 0,07 \mu\text{m}$, considerando-se distribuição normal e com limite de confiança do 95%. Este MBS apresenta uma única família de partículas, indicando um caráter mono-disperso. A ausência de outra família de partículas, com tamanho menor que $0,31 \mu\text{m}$, indica que não existe formação de novas partículas e que o crescimento das sementes reflete tanto o efeito da polimerização sobre a partícula de SBR intumescida pelo MMA, como a flocculação de cadeias poliméricas formadas na fase aquosa.

2.2.2.- Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

A geometria e formação das partículas primárias de MBS são apresentadas na Figura 2.12.

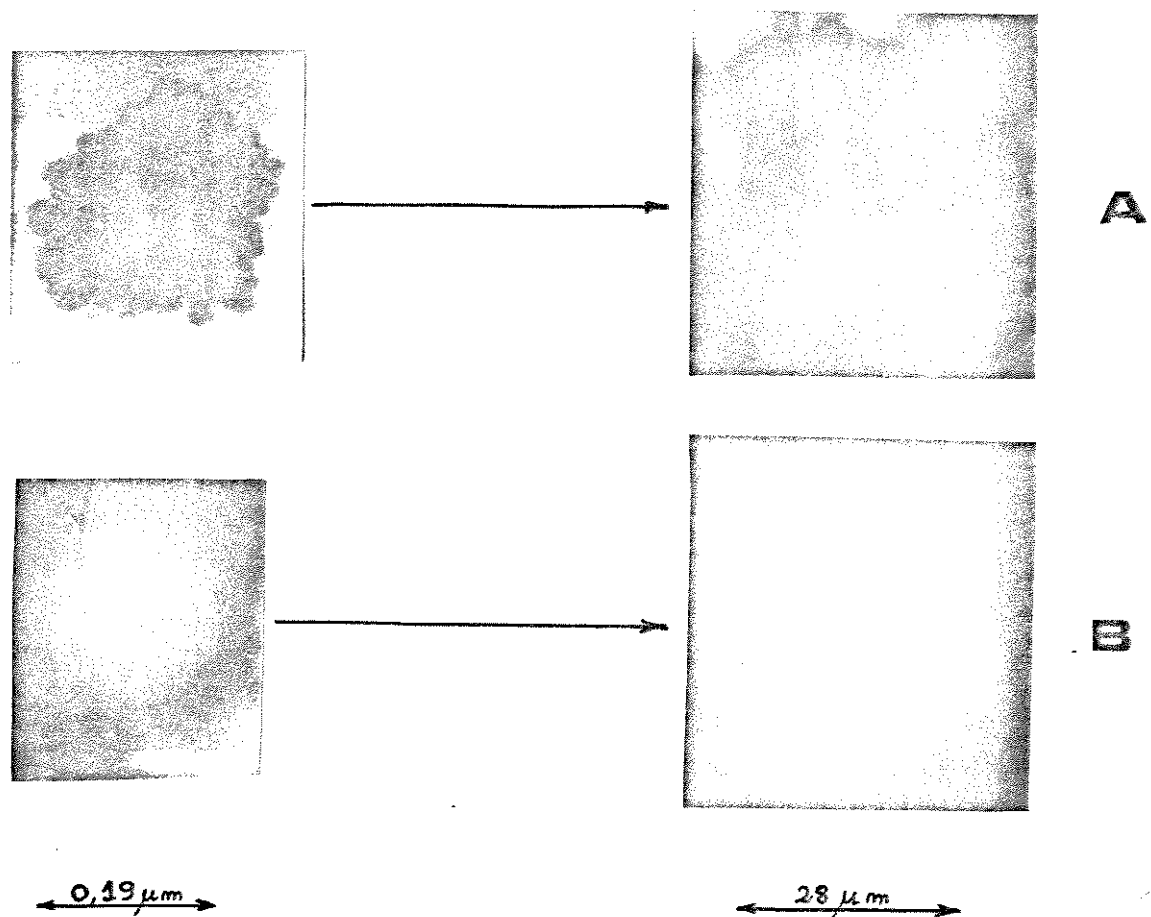


Figura 2.12.- Formação das partículas de MBS.

O aumento no tamanho da partícula de MBS se deve à aglomeração de sementes, ver Figura 2.12a) Este fenômeno produz partículas esféricas e poliédricas, ver Figura 2.12b). O processo de formação destas partículas depende; do grau de enxertia, de um certo tamanho crítico de partícula e do processo de estabilização da dispersão; porém estes efeitos não serão analisados.

A geometria esférica é atribuída à habilidade emulsificante dos grupos MMA e St enxertados. Estas partículas apresentam uma distribuição homogênea de tamanho, aproximadamente $0,28 \mu m$ de diâmetro, com boa precisão se comparada à técnica de Espalhamento de Luz apresentada no item 2.2.1.

A Figura 2.13 apresenta micrografias eletrônica de transmissão de partículas contrastadas com OsO_4 a) e RuO_4 b), respectivamente.

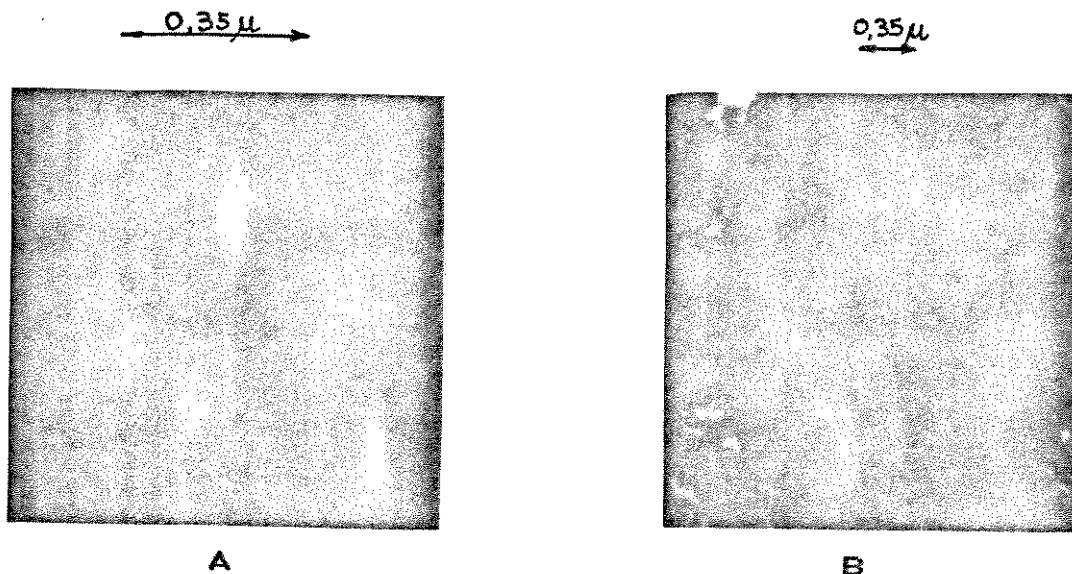


Figura 2.13.- Micrografia MET para partículas de MBS contrastadas com OsO₄ a) e RuO₄ b).

As micrografias das partículas contrastadas também apresentam uma geometria esférica e uma morfologia do tipo *core-shell*, ver Figura 2.13a). Isto indica separação de fase onde a região escura (*Core*) indica a presença de butadieno devido à reação entre o OsO₄ e duplas ligações alílicas.⁷⁴ A região clara (*shell*) deve-se à presença dos polímeros vítreos MMA e St, já que os mesmos não reagem com o OsO₄. Este *shell* indica que a enxertia do MMA e St ocorre na periferia da semente numa polimerização do tipo interfacial, e deve ser o resultado do ancoramento de radicais MMA e St em crescimento na superfície da semente. Este tipo de adição deve ser responsável pela forma esférica da partícula obtida.

MBS contrastados com RuO₄, ver figura 2.13b), indicam a formação de domínios puros de MMA, região clara. A região escura corresponde a Bu e St onde as duplas ligações, aromáticas e alifáticas, reagem com RuO₄.⁷⁵ Isto indica imiscibilidade entre o poli(St) e o poli(MMA) presente no MBS.⁹¹

2.2.3.- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

As Figuras 2.14, 2.15 e 2.16, apresentam micrografias MEV para o grão de MBS, obtido após processo de coagulação, como indicado no Esquema da página 42. Na Figura 2.14 vemos que microglóbulos, aglomerados de pequenas partículas, se aglomeram para formar o grão final de MBS.

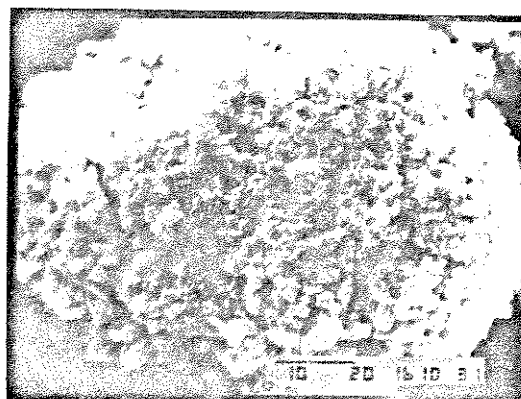
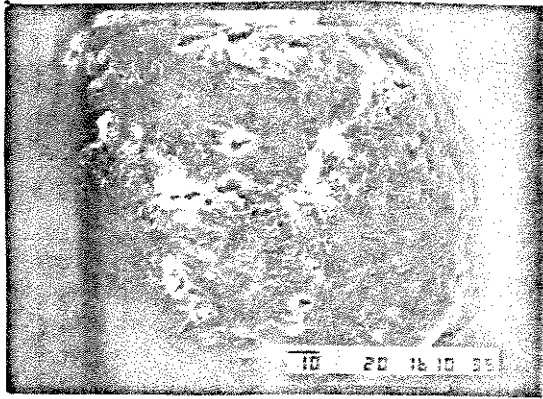
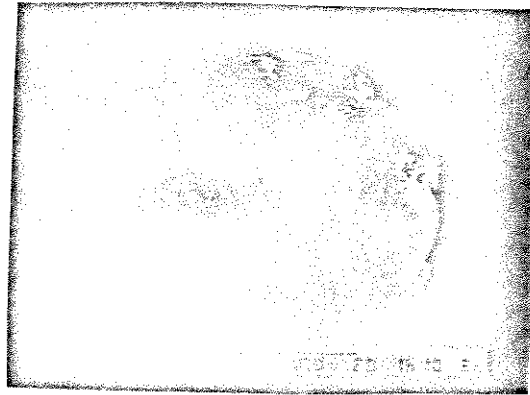


Figura 2.14.- Micrografias MEV para a formação de partículas de MBS.

Os grãos de MBS, em geral, se apresentam com superfície lisa e poros de tamanho irregular e aleatoriamente distribuídos, ver Figura 2.15a). Estes grãos apresentam microglóbulos na sua superfície, ver Figura 2.15b).



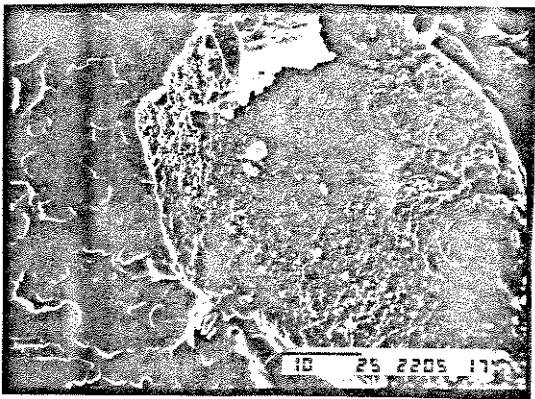
A)



B)

Figura 2.15.- Micrografias MEV para partículas de MBS.

De forma geral, os poros presentes na superfície das partículas devem ser formados pelos interstícios entre os microglóbulos que coalescem. As micrografias da Figura 2.16 comprovam esta hipótese, apresentando a estrutura exterior, interior e superfície lisa de um grão de MBS.



A)



B)



c)

Figura 2.16.- Micrografias MEV para partículas de MBS com sua estrutura interior a), exterior b) e superfície lisa compacta c).

Fica evidente a partir destas micrografias, que os grãos de MBS são formados por microglóbulos e que devido ao seu compactamento (coalescência) originam uma superfície lisa. A formação desta superfície lisa é atribuída a forças radiais nos microglóbulos, devido à tensão superficial entre os microglóbulos e o meio reativo.

2.3.- ORGANIZAÇÃO MOLECULAR.

De acordo com o esquema apresentado na página 42, três fenômenos podem suceder a nível molecular ou interatômico no SBR durante o processo de enxertia; difusão de segmentos de homopolímero MMA e St para o SBR (definidos a nível molecular), difusão de componentes MMA e St ao nível de estruturas supermoleculares (tamanho de várias centenas de angstrom) e separação de fase (ao nível macro) entre os diferentes componentes do MBS. Através de MET mostrou-se que os grupos vítreos e borracha formam fases separadas.

A interação entre segmentos poliméricos pode produzir arranjos nas cadeias definindo regiões com diferentes estrutura

supermolecular. Estas regiões são conhecidas como regiões cristalinas ou amorfas. O empacotamento de cadeias poliméricas em redes repetitivas produz regiões cristalinas e usualmente, estas regiões são rodeadas por áreas com pouco ou nenhum ordem, regiões amorfas. Em geral, as regiões cristalinas e amorfas em um polímero são conetadas por segmentos ou cadeias poliméricas que se estendem entre as fases. Estas regiões influenciam diretamente as propriedades físico-mecânicas do material.⁷⁶⁻⁸⁰

A organização molecular tanto do SBR como do MBS foi estudadas por espalhamento de Raios-X e calorimetria diferencial de Varredura (DSC).

2.3.1.- ESPALHAMENTO DE RAIOS-X.

Em geral, o padrão WAXS para qualquer polímero é governado pela configuração, arranjos e comprimento especiais nas ligações e ângulos nas unidades repetitivas com uma determinada configuração presente na cadeia polimérica. A Figura 2.17 apresenta o padrão WAXS para o SBR e o perfil obtido pelo ajuste de curvas.

O número de picos amorfos utilizado para ajustar as curvas foi mantido no mínimo possível e o melhor ajuste foi conseguido mudando alguns dos parâmetros A, B e C especificados na parte experimental.

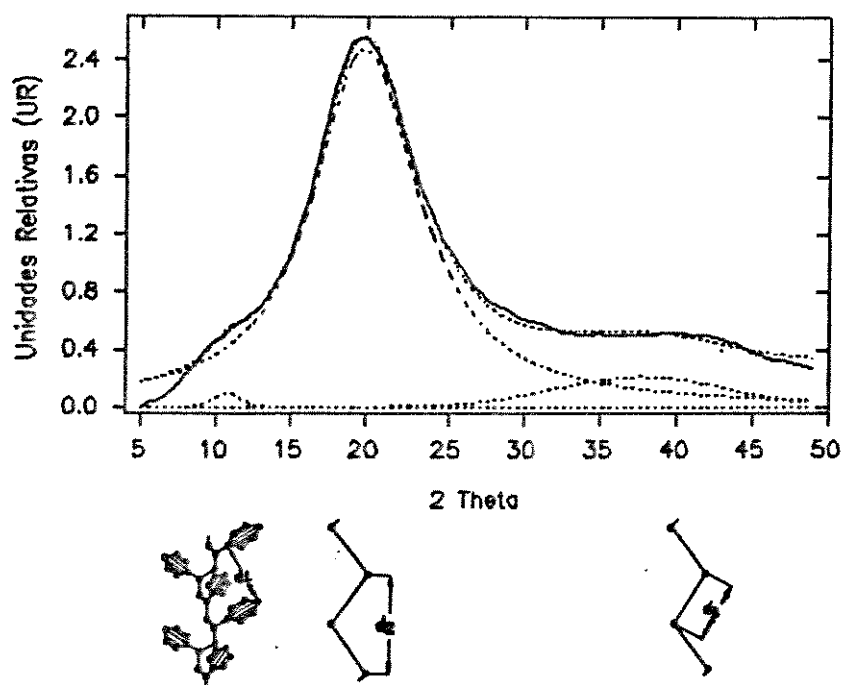


Figura 2.17.- Padrão WAXS para o SBR e relação com a estrutura do Poliestireno; (-) Curva experimental, (---) ajuste da curva obtida por deconvolução, e (---) perfil da deconvolução.

O padrão WAXS da Figura 2.17, com halos difusos, indica a baixa cristalinidade do SBR e representa a distância média entre as moléculas. Este padrão, com picos difusos a 38 , 19 e 10° , aproximadamente, pode ser considerado como o somatório dos padrões WAXS para o poliestireno e o polibutadieno,^{81,82,83} onde os halos a 10 e 38° podem ser atribuídos à distância entre substituintes (anel aromático, d_1), e à distância média entre os átomos de carbono vizinhos do poliestireno (d_3),⁸⁴ respectivamente. Já, o halo a 19° pode ser atribuído tanto ao poliestireno, representando a distância média d_2 , como ao polibutadieno. No caso do polibutadieno, a intensidade do halo a 19° aumenta com a diminuição do teor de grupos vinílicos indicando maior empacotamento e desordem menor.⁸² Em nosso caso o teor de estruturas vinílicas é de 3%, portanto é esperado um elevado empacotamento.

A intensidade dos perfis das deconvoluções mostra que os picos a 19° e 41° são os que mais contribuem para o padrão WAXS do SBR, confirmando as apreciações anteriores.

O padrão WAXS para o MBS na Figura 2.18, difere do apresentado pelo SBR sendo que o pico a 42° desaparece e o pico a 10° muda de formato. O desaparecimento deste pico, que representa a distância entre átomos de carbono vizinhos, no Poliestireno, pode estar relacionado ao baixo grau de polimerização do St, como foi deduzido a partir de RMN- ^1H . Mas, a maior intensidade do halo a 10° , que representa a distância entre substituintes no poliestireno (anel aromático), está também relacionada com o MMA.⁸⁵

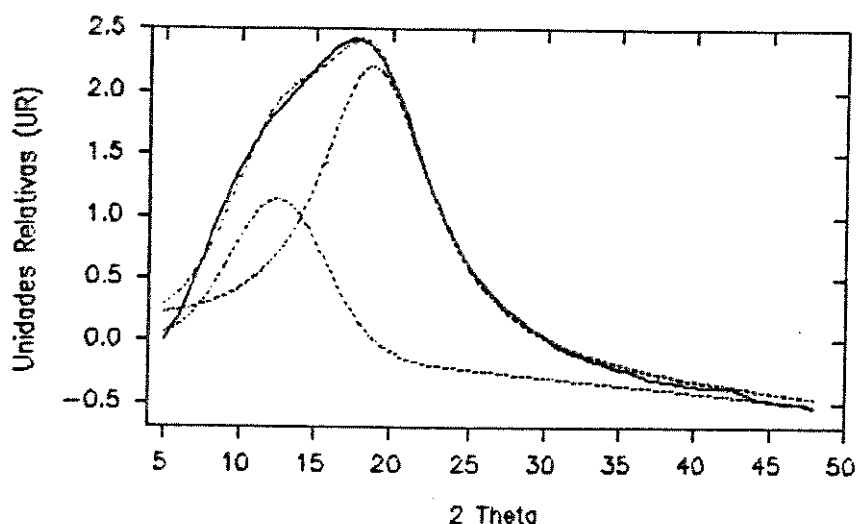


Figura 2.18.- Padrão WAXS para o MBS; (—) Curva Experimental, (---) ajuste da curva obtida por deconvolução, (---) perfil da deconvolução.

A Tabela 2.6 apresenta os parâmetros estruturais obtidos dos perfis amorfos do SBR e MBS; posição dos halos que apresentam a maior intensidade, separação intercadeia média, $\langle R \rangle$, e largura média, HW, que é a expressão qualitativa da distribuição de $\langle R \rangle$.⁸²

A separação intercadeia média foi calculada a partir da relação:

$$\langle R \rangle = \frac{5}{8} \frac{\lambda}{\sin \theta} \quad 2.1$$

Nesta relação λ é o comprimento de onda da radiação, para $\text{CuK}\alpha$

154051 Å. HW é a diferença entre a distância interplanar "d" determinadas à altura média do halo amorfo, esta distância é calculada utilizando a relação de Bragg,

$$n \lambda = 2 d \text{ seno } \theta \quad 2.2$$

Polímero	Teor de grupo	2θ (°)	<R> (Å)	HW (Å)
SBR	Bu 83,3%	10,8	5,2	0,7
	3,3 % 1,2-Bu	19,8	2,8	1,1
	80,3% 1,4-Bu	37,6	1,6	0,2
	St 16,4%			
MBS	Bu 34,6%	12,6	4,4	2,3
	34,6% 1,4-Bu	18,8	2,9	1,0
	St 26,5%			
	MMA 38,9%			

Tabela 2.6.- Parâmetros estruturais para o SBR e o MBS.

Em nosso caso os valores da <R> e da HW para o SBR, na região dos 19°, são menores se comparados a dados da literatura.⁸² Isto pode ser atribuído ao maior empacotamento da fração elastomérica produto da camada de polímeros vítreos adsorvidos. Já, os valores da <R> e do HW, na região de 10° e 37°, são maiores se comparados aos valores para o poli(St) puro.⁸⁴ Como em nosso sistema os segmentos de poli(St) são curtos a única explicação possível é que os segmentos ficam mais estendidos.

No MBS temos um deslocamento para ângulos maiores que o máximo a 10° para o SBR com conseqüente diminuição da <R>. Isto significa que o MBS é mais empacotado. No entanto, o aumento de HW indica que os grupos estão mais desordenados. Na região dos 19° a distância intercadeia e HW não sofrem mudanças significativas portanto, o grau de empacotamento e a desordem devem ser similar se comparada ao do SBR.

CONCLUSÕES.

Em geral, e segundo as condições apresentadas no Esquema da página 42, o processo de enxertia ocorre nas duplas ligações alifáticas, vinílicas e no próton metino do Bu sendo que os grupos MMA e St enxertados formam blocos de homopolímero no MBS.

De acordo com a razão de polímero/monômeros e concentração de emulsificante utilizadas na síntese se produz um latex de MBS onde as partículas apresentam morfologia *core-shell*.

Este tipo de morfologia indica separação de fase entre a fase elastomérica e os polímeros vítreos. Isto é atribuído à baixa concentração de monômeros MMA e St absorvido, ou próximo, à superfície da partícula semente. Possivelmente, a mobilidade dos monômeros absorvidos na superfície da semente é baixa. Assim se reduz a extensão das reações de enxertia produzindo por exemplo homopolímero de St com baixo grau de polimerização. A imiscibilidade entre os homopolímeros de MMA e St deve ser efeito da insolubilidade dos monômeros, insolubilidade que aumenta com a formação dos homopolímeros.

Outra possível explicação para a formação de partículas com morfologia *Core-Shell* é que oligômeros activos produzidos na fase aquosa, possam ser adsorvidos sobre a superfície das partículas.

A menor estabilidade térmica do MBS em relação ao SBR é atribuída aos grupos MMA e St sendo que os oligômeros de MBS devem catalizar o processo degradativo do MBS.

A característica amorfa tanto do SBR como do MBS não dependem da composição. Assim, as características do difratograma dependem das diferentes conformações que as moléculas individuais apresentam.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Harkins, W.D., J. Am. Chem. Soc., 69, 1428 (1947).
- 2.- Smith, W.V. e Ewart, R.H., J. Chem. Phys., 16, 592 (1948).
- 3.- Hansen, F.K. e Ugelstad, J. "Particle Formation Mechanisms" em Emulsion Polymerization, Irja Piirma (Ed.), Academic Press, New York, (1982), pp. 53.
- 4.- Chen, C-Y. e Piirma, I., J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed., 18, 1979 (1980).
- 5.- Vanderhoff, J.W., "Introduction to the Mechanism of Emulsion Polymerization" em "Advances in Emulsion Polymerization and Latex Technology", 4th Annual Short Course, Lehigh University, Pennsylvania (1978), pp. 70.
- 6.- Harkins, W.D., J. Chem. Phys. 13, 381 (1945).
- 7.- Harkins, W.D., J. Chem. Phys. 14, 47 (1946).
- 8.- Ewart, R.H. e Carr, C.I., J. Phys. Chem., 58, 640 (1954).
- 9.- Gardon, J.L., J. Polym. Sci., Part. A-1, 6, 687 (1968).
- 10.- Min, K.W. e Ray, W.H., J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem., C11, 177 (1974).
- 11.- Lichti, G., Gilbert, R.G. e Napper, D.H., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 15, 1957 (1977).
- 12.- Hawket, B.S., Gilbert, R.G. e Napper, D.H., J. Chem. Soc. Faraday Trans I, 76, 1323 (1980).
- 13.- Hawket, B.S., Napper, D.H. e Gilbert, R.G., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 71, 2288 (1975) e 73, 690 (1977).
- 14.- Lansdowne, S.W., Gilbert, R.G., Napper, D.H. e Songster, D.F., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 76, 1344 (1980).
- 15.- Lichti, G., Hawket, B.S., Gilbert, R.G., Napper, D.H. e Sangster, D.F., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 19, 925 (1981).

- 16.- Poehlin, G.W., "Mechanisms and Kinetics of Emulsion Polymerisation" em "Polymer Colloids", Buscall, R., Corner, T. e Stageman, J.F. (Ed.), Elsevier Applied Science Publishers, London, (1985), pp. 64.
- 17.- Watillon, A. e Joseph-Petit, A. M., Disc. Faraday Soc., 42, 143 (1966).
- 18.- Ohewill, R.H. e Shaw, J.N., Disc. Faraday Soc., 42, 154 (1966).
- 19.- Napper, D.H., Trans. Faraday Soc., 64, 1701 (1968).
- 20.- Lauzon, R.V. e Matijevic, E., J. Colloid & Interf. Sci., 37, 296 (1971).
- 21.- Alfrey, T. Jr., "Colloidal Behavior and Stability of Latices" em "Advances in Emulsion Polymerization and Latex Technology", 4th Annual Short Course, Lehigh University, Pennsylvania (1978), pp. 92.
- 22.- De Graff, A.W. e Poehlin, G. "Semi-continuous Emulsion Polimerizations" em "Advances in Emulsion Polymerization and Latex Technology", 4th Annual Short Course, Lehigh University, Pennsylvania (1978), pp. 366.
- 23.- Smith, W.V., J. Am. Chem. Soc., 70, 3695 (1948).
- 24.- Krusch, P. e Williams, D.J., J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed. 11, 143 (1973).
- 25.- Grancio, M.R. e Williams, D.J., J. Polym. Sci.; Part A-1, 8, 2617 (1970).
- 26.- Napper, D.H., J. Polym. Sci.; Part A-1, 9, 2089 (1971).
- 27.- Williams, D.J., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 11, 301 (1973).
- 28.- Gardon, J.L., J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed. 11, 241 (1973).
- 29.- Informação Privilegiada, Nitriflex S.A. Brasil. (1991).
- 30.- Patente Japonesa submetida. 79/54-135889, Kureha Chemical Industry Co., Ltda. (1979).
- 31.- Patente Japonesa submetida, 78/43,694 Kureha Chemical Company Co., Ltda. (1979).

- 32.- Patente Japonesa submetida, Appl. 50-66796, Kanegafuchi Kagaku, Kogyo K.K. (1975).
- 33.- Patente Japonesa submetida, 78/108,235, Kureha Chemical Industry Co., Ltda. (1979).
- 34.- Deanin, R.D., Rabinovic, I.S. e Llompert, A., "Comparision of Methyl Methacrylate-Butadiene-Styrene with Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Copolymers" em "Multicomponent Polymer Systems", ACS 99, Washington, D.C. (1971), pp. 229.
- 35.- Binder, J.L., Anal. Chem., 26, 1877 (1954).
- 36.- Hampton, R.R., Anal. Chem., 21, 923 (1949).
- 37.- Kaushik, V.K. e Sharma, Y.N., Polym. Bull., 13, 373 (1985).
- 38.- Williams, D.H. e Fleming, I., Spectroscopic Methods in Organic Chemistry, Mc Graw Hill Company Limited, Maidenhead, (1973), pp. 55.
- 39.- Silas, R.S., Yates, J. e Thorton, V., Anal. Chem., 31, 529 (1959).
- 40.- Thompson, H.W. e Torkington, P., Trans. Faraday Soc., 41, 246 (1945).
- 41.- Boyer, R.F., Rubber Chem. Technol., 36, 1303 (1963).
- 42.- Shindo, H., Murakomi, I. e Yamamura, H., J. Polym. Sci., A-1, 7, 296 (1969).
- 43.- Beevers, R.B. e White, E.F.T., Trans. Faraday Soc., 56, 1592 (1960).
- 44.- Hart, E.J. e Meyer, A.W., J. Am. Chem. Soc., 71, 1980 (1949).
- 45.- Jasse, B., Chao, R.S. e Koenig, J.L., J. Polym. Sci.; Polym. Phys. Ed., 16, 2157 (1978).
- 46.- Hergeth, W-D. e Lange, J., Makromol. Chem., Macromol. Symp., 52 283 (1991).
- 47.- Durbetaki, J. e Miles, G.M., Anal. Chem., 37, 1231 (1965).

- 48.- Chen, H.Y., Anal. Chem., 34, 1134 (1962).
- 49.- Carlson, D.W. e Alteneu, A.G., Anal. Chem., 41, 969 (1969).
- 50.- Strasilla, D. e Klesper, E., J. Polym. Sci.; Polym. Lett. Ed., 15, 199 (1977).
- 51.- Bovey F.A. e Tiers, G.V.D., J. Polym. Sci., 44, 173 (1960).
- 52.- Friedmann, G., Bull. Soc. Quim. France, 2, 698 (1967).
- 53.- Strasilla, D., Berg-Feld, M.C., Barth, V. e Klesper, E., Eur. Polym. J., 19, 85 (1983).
- 54.- Salle, R. e Pham, Q-T., J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed., 15, 1710 (1977).
- 55.- Bovey, F.A., Tiers, G.V.D. e Filipovich, G., J. Polym. Sci., 38, 73 (1959).
- 56.- Santee, Jr., E.R., Chang, R. e Morton. M., J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 11, 449 (1973).
- 57.- Ferguson, R.C., Macromolecules 2, 237 (1969).
- 58.- Zymonas, J., Santee, E.R. Jr. e Harwood, H.J., Macromolecules 6, 129 (1973).
- 59.- Tanaka, Y., Takeuchi, Y., Kobayashi, M. e Tadokoro, H., J. Polym. Sci.; Part. A-2, 9, 43 (1971).
- 60.- Bovey, F.A., "High Resolution NMR of Macromolecules", Academic Press, New York, (1972), pp. 119.
- 61.- "The Aldrich Library of NMR Spectra", Fouchert, C.J. (Ed.), Aldrich Chemical Company, Inc., Milwaukee, Wisconsin, 2^{da} Ed. (1983), Vol. I, pp. 750, Espectro G.
- 62.- Bovey, F.A., Hood, F.P., Anderson, E.W. e Snyder, L.C., J. Chem. Phys., 42, 3900 (1965).
- 63.- Kato, Y., Ashikari, N. e Nishioka, A., Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 1630 (1964).

- 64.- Mochel, V.D., *Macromolecules*, 2, 537 (1969).
- 65.- Klesper, E., "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy" em "Polymer Spectroscopy", Hummel, D.O. (Ed.), Verlag Chemie GmbH, Düsseldorf, (1974), pp. 189.
- 66.- Moore, L.D., Moyer, W.W. e Frazer, W.J., *J. Appl. Polym. Syn.*, 7, 67 (1968).
- 67.- Chauvel, B. e Daniel, J.C., *Polym. Preprints*, 15, 329 (1974).
- 68.- Ricas, C. e Locatelli, J.L., *Polym. Preprints*, 15, 340 (1974).
- 69.- a) Winkler-Hechenleitner, A.A. e Galembeck, F., *Sep. Sci. and Technol.* 25, 293 (1990).
b) Nunes, S.P. e Galembeck, F., *J. Polym. Sci.; Polym. Lett. Ed.*, 21, 49 (1983).
- 70.- Karanaev, S., Nikolova, S. e Mikhailov, *Plasticheskie Massy*, 3, 77 (1974).
- 71.- Chauvel, B. e Daniel, J.C., *Advances in Chemistry Series, ACS* 142, "Copolymers, Polyblends and Composites", Platzer, N.A. (Ed.), (1975), pp.159.
- 72.- "Polymer Handbook", Brandrup, J. e Immergut, E.H., (Ed.), John Wiley & Sons, New York, II-467, II-468, II-473, (1975).
- 73.- Wegner, J. e Patat, F., *J. Polym. Sci.*, C31, 121 (1970).
- 74.- Kato, K., *Polym. Eng. Sci.*, 7, 38 (1967).
- 75.- a) Vitali, R. e Montani, R., *Polymer*, 21, 1220 (1980).
b) Trent, J.S., Schinbein, P. e Couchman, P.R., *J. Polym. Sci.; Polym. Lett. Ed.*, 19, 315 (1981).
- 76.- Biangardi, H.J. e Zachmann, G., *J. Polym. Sci.; Polym. Symp.*, 58, 23 (1977).
- 77.- Friedland, K.J., Marikhin, V.A. Myasnikova, L.P. e Vettegren, V.I., *J. Polym. Sci.; Polym. Symp.*, 58, 230 (1977).
- 78.- Northolt, M.G. e Van Aartsen, J.J., *J. Polym. Sci.; Polym. Symp.*, 58, 283 (1977).

- 79.- Skoulios, A., J. Polym. Sci.; Polym. Symp., 58, 369 (1977).
- 80.- Weill, A., Pixa, R., J. Polym. Sci.; Polym. Symp. 58, 381 (1977).
- 81.- Vancso, G., Snétivy, D. e Tomka, I., J. Appl. Polym. Sci., 42, 1351 (1991).
- 82.- Halasa, A.F., Wathen, G.D., Hsu, W.L., Matrama, B.A. e Massie, J.M., J. Appl. Polym. Sci., 43, 183 (1991).
- 83.- Lipatova, T.E., Shevchuk, Ye. S., Shilov, V.V. e Bogdanovich, V.A. Vysokomol, Soyed, A23, 73 (1981).
- 84.- May, M., J. Polym. Sci., Polymer Symp., 58, 23 (1977).
- 85.- Windle, A.H., Pure & Appl. Chem., 57, 1627 (1985).
- 86.- Eisenberg, A. e Shen, C.M., Progress in Solid State Chemistry, 3, 409 (1967).
- 87.- Takayanagi, M., Pure & Appl. Chem., 23, 151 (1970).
- 88.- Boyer, R.F., J. Polym. Sci., Part. C. 14, 3 (1966).
- 89.- Boyer, R.F., J. Polym. Sci., Symposium 50, 189 (1975).
- 90.- Lipatov, Yu. S., J. Polym. Sci., Symposium 42, 855 (1973).
- 91.- Hellmann, G.P. e Andradi, C.N., Polymer, 5, 925 (1993).

PARTE III.- RELAÇÃO ESTRUTURA-MORFOLOGIA E PROPRIEDADES MACROSCÓPICAS.

INTRODUÇÃO.

Invariavelmente a incorporação do MBS no PVC provoca o aumento do módulo de Young, mas os efeitos sobre as propriedades à fractura são complexos. Contudo, a energia necessária para produzir fissuras catastróficas, à temperatura ambiente, é reduzida.¹⁻² Isto se deve ao fato que o MBS atua como concentrador de stress fornecendo ao composto sítios preferenciais para o crescimento das fissuras.

Em geral, as características de um composto dependem das propriedades individuais dos componentes, como também de suas proporções relativas. Mas, vários fatores na relação fratura-tenacidade são de interesse, como por exemplo; formato, tamanho e estado de agregação do aditivo.³⁻⁵ O grau de adesão (ligação interfacial) entre o aditivo e a matriz também influencia.

O papel da adesão interfacial é complexo, mas boa adesão envolve adsorção do aditivo na matriz. Esta adsorção depende do tamanho da partícula e da habilidade para que o aditivo e a matriz interajam. Esta habilidade está relacionada à sorção química e à proximidade entre os segmentos dos polímeros.⁶⁻⁸

Portanto, o comportamento do composto, em termos das propriedades dos constituintes, depende de um contato íntimo entre os componentes e da produção de uma passagem entre eles chamada de interfase.⁹⁻¹⁰

Esta interfase pode ser considerada como uma camada que difere em propriedades com a matriz. Vários fenômenos podem estar envolvidos na sua geração, entre eles; tempo e temperatura de fusão, facilidade de encharcamento, asperezas ou porosidades na superfície das partículas, adsorção seletiva de um dos componentes do aditivo, etc.¹¹⁻¹² Mudanças morfológicas na interfase também podem ser induzidas pela solidificação dos polímeros, especialmente por *annealing* ou stress térmico.¹³⁻¹⁴

De acordo com os resultados apresentados na primeira parte desta Tese os *fish eyes* são formados homogêneamente pelo MBS. No entanto, as características do MBS estão relacionadas com a cinética e termodinâmica do sistema de polimerização. A razão de reatividade dos monômeros, solubilidade dos monômeros em água, modo e programação de adição dos monômeros, quantidade de ingredientes tais como; emulsificante, iniciador, agentes de reticulação e de transferência de cadeia, influenciam no tipo de MBS obtido. Da mesma maneira influenciam: a temperatura de polimerização, o tipo, tamanho e número de partículas sementes utilizadas e a razão monômero/polímero.

Portanto, uma grande variedade de MBS podem ser obtidos e a análise deles é fundamental para se compreender como a microestrutura e morfologia afetam as diversas propriedades macroscópicas. Em nosso caso específico, entender o aparecimento dos *fish eyes*.

PARTE EXPERIMENTAL.

As análises Espectroscópicas (IV e RMN-¹H), Microscópicas (MEV e MET) e Análise Calorimétrica (TGA) foram realizadas segundo os procedimentos descritos na parte experimental da segunda parte desta Tese. Portanto, a parte experimental mencionada corresponde à não utilizada anteriormente.

COMPOSTO DE PVC.

Os compostos de PVC foram preparados de acordo com a seguinte formulação; 100 partes de PVC, K=58, 15 partes de MBS, 1,3 partes de estabilizante térmico, estabilizante organo-estanho contendo enxofre, e uma mistura de lubrificantes contendo 0,3 partes de um ester de ácido graxo e 0,2 partes de um ester parcialmente saponificado. A mistura foi realizada num turbo misturador Brabender. Inicialmente misturou-se a 50°C PVC e estabilizante térmico, em seguida aqueceu-se a 80°C e por 4 min se misturou os lubrificantes e modificador de impacto. Descarregou-se o composto a 50°C.

Os filmes para a contagem dos *fish eyes* foram obtidos em uma extrusora, localizada na Nitriflex SA, com uma razão de compressão do 2,5:1 possuindo um gradiente térmico de 135, 165, 170 e 160°C no sentido entrada-saída. A contagem dos *fish eyes* foi realizada por meio do microscópio óptico Olympus CBA-K, após exposição dos filmes de PVC a ácido Clorosulfônico por cinco minutos.

SEPARAÇÃO POR TAMANHO DE PARTÍCULAS.

A separação das diferentes frações de MBS, desde o MBS-3, foi realizada em um vibrador Produtest de 50/60 ciclos. 100 g de MBS foram submetidas a vibração por 1,0 h e as peneiras utilizadas foram de 100, 200, 230 e 325 mesh.

CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC).

As medidas calorimétricas foram realizadas numa cela de Calorimetria Diferencial de Varredura 910 da DuPont Instruments e analisadas pelo sistema Analizador Térmico/Computador 9900 da DuPont Instruments mediante o programa V2.2A. A massa dos MBS analisados foi de aproximadamente 7,0 mg e na forma de pó. As corridas foram feitas a uma velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob fluxo de Nitrogênio de 100 ml min^{-1} .

As capacidades caloríficas dos diferentes MBS foi obtida a partir de três corridas; duas linhas de base (Safira e panela vacia de Alumínio) e amostra de MBS.

Inicialmente, painelas vacias são colocadas nos compartimentos da amostra e da referência, a corrida é iniciada com um isoterma à menor temperatura, seguido por um aumento programado da temperatura. A corrida é finalizada com um isoterma à maior temperatura. O mesmo procedimento é repetido com a safira e a amostra, utilizando-se as mesmas painelas de alumínio.

A capacidade Calorífica é determinada pelo método da razão utilizando-se a relação:

$$\frac{C_p}{C_{p'}} = \frac{Y}{Y'} \times \frac{m'}{m}$$

onde; C_p e m são a capacidade calorífica e massa da amostra analisada, respectivamente. " d " é a distância entre a linha de base da panela vacia e a amostra. $C_{p'}$ e m' é a capacidade calorífica e massa de safira, respectivamente, utilizada na analise. " d' " é a distância entre as linhas de base da safira e panela vacia. Os valores de C_p para a safira se encontram tabulados.

TESTES DINÂMICO-MECÂNICO, DMA.

A avaliação das propriedades dinâmicas-mecânicas, para os diferentes MBS foram realizadas em um Analizador Dinâmico-Mecânico DuPont 983. As medidas foram realizadas no modo de frequência de ressonância com uma frequência inicial de 30 Hz entre -120°C a 200°C , usando-se uma velocidade de aquecimento de $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$. As amostras analisadas possuíam um diâmetro de 3 mm, a separação das garras foi ajustada de acordo com a tenacidade das amostras.

No modo frequência de ressonância os braços e a amostra formam um sistema composto de ressonância, sendo que a frequência da oscilação é relacionada à tenacidade ou módulo de armazenamento da amostra. Enquanto, que a energia necessária para manter a amplitude da oscilação constante é o "damping" da amostra.

A amplitude da oscilação senoidal, 0,3-0,2 mm, foi selecionada de acordo com a tenacidade e diâmetro da amostra analisada.

As amostras foram analisadas na forma de cilindros, obtidos em uma extrusora de bancada CSI Max Mixing Extruder CS 194A da Custom Scientific Instruments Inc. A temperatura utilizada para transformar os MBS foi de 100°C com uma velocidade de giro da rosca de 100 rpm.

RESULTADOS E DISCUSSÕES.

Nesta parte apresentamos a caracterização morfológica e estrutural de três tipos de MBS, denominados; MBS-1, MBS-2 e MBS-3. Este último, quando usado como aditivo no PVC, favorece o aparecimento de *fish eyes*.

O efeito do tamanho e composição dos grãos de MBS-3 sobre o aparecimento de *fish eyes* foi estudado através da contagem de *fish eyes*, por unidade de superfície, presentes em filmes obtidos pela transformação de um composto de PVC.

3.1.- MORFOLOGIA E PROPRIEDADES.

A Figura 3.1, apresenta a distribuição e tamanho de partícula, obtidas por espalhamento de luz, para os três MBS estudados.

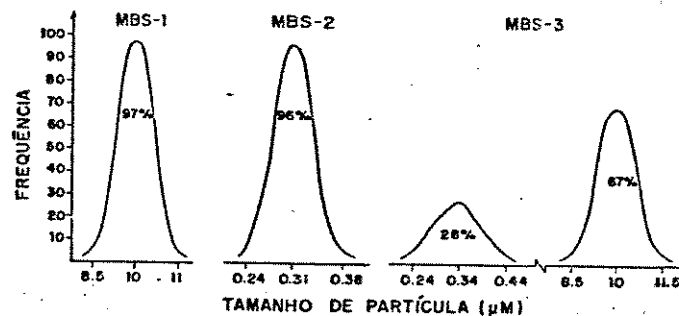
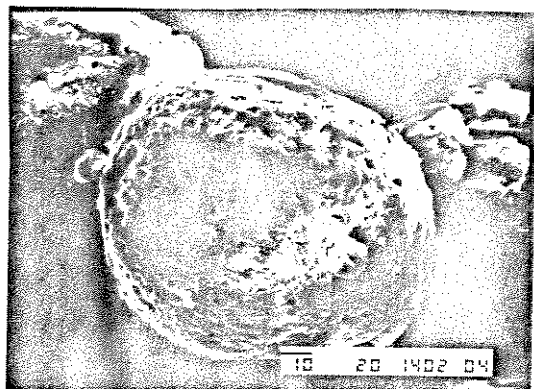


Figura 3.1.- Distribuição do tamanho de partícula para diferentes MBS.

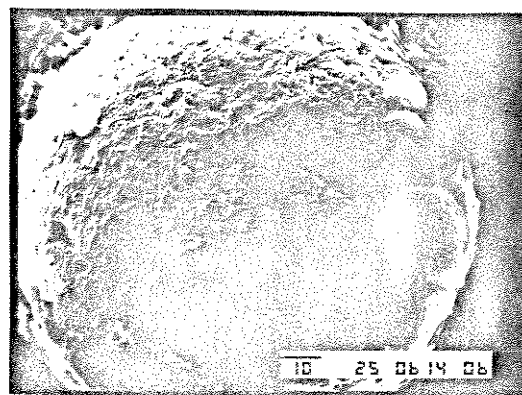
De acordo com a Figura 3.1 a distribuição do tamanho de partícula no MBS-1 e MBS-2 é unimodal, com famílias que possuem um tamanho médio de $10 \pm 1,5 \mu\text{m}$ e $0,31 \pm 0,07 \mu\text{m}$, respectivamente. Já, no MBS-3 a distribuição é bimodal onde 28% das partículas possui um tamanho médio de $0,34 \pm 0,10 \mu\text{m}$ e os 69% restantes possuem um tamanho médio de $10 \pm 1,5 \mu\text{m}$.

A grande diferença entre os tamanhos médios das partículas no MBS-3 deve ser efeito do processo de coagulação. Isto provoca a coalescência das partículas menores. Teoricamente, a coalescência de 29 partículas com tamanho de $0,34 \mu\text{m}$ são suficientes para formar uma partícula de $10 \mu\text{m}$.

Micrografias MEV para partículas do MBS-1, MBS-2 e MBS-3 são apresentadas nas Figuras 3.2, 3.3 e 3.4 respectivamente.



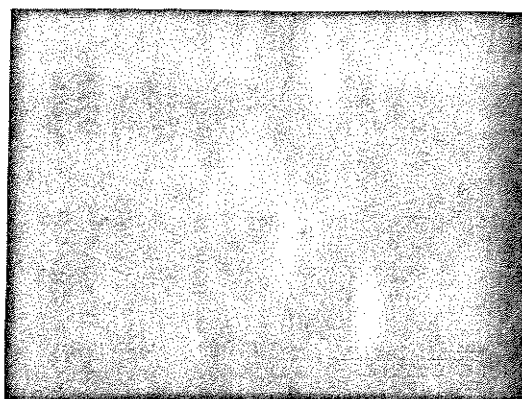
A)



B)



C)

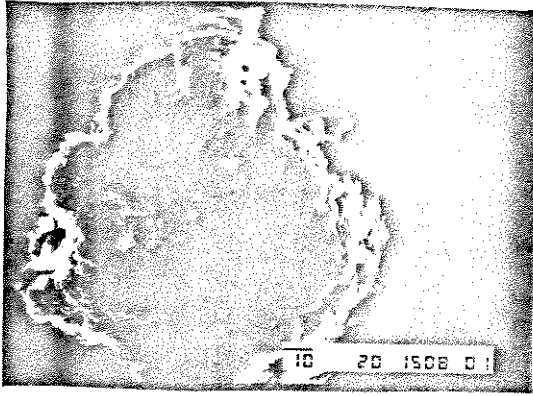


D)

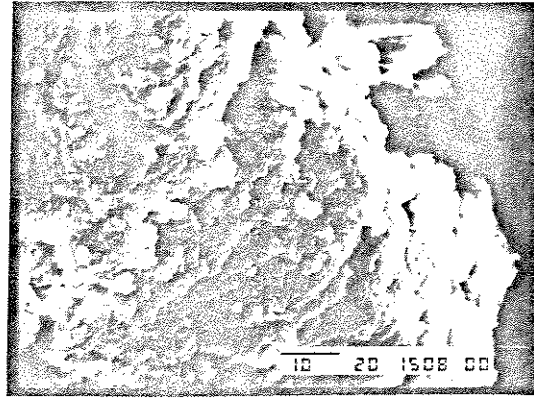
Figura 3.2.- Micrografias do MBS-1. Ampliações de: A) 750, B) 5000, C) 2000 e D) 5000 vezes. A barra inferior indica $10 \mu\text{m}$

As partículas do MBS-1 possuem de um modo geral, formato esférico, superfície lisa e porosa e, com microglóbulos ocluídos na

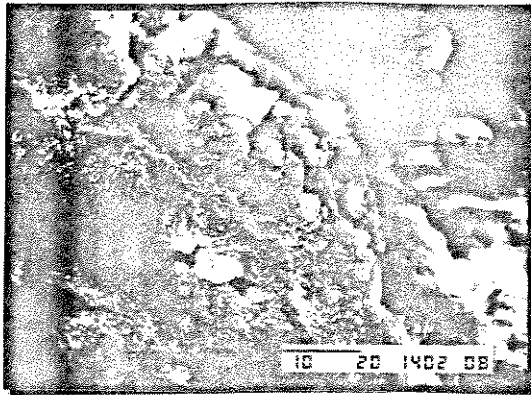
superfície. A superfície lisa deve ser produto da coalescência de glóbulos e os poros devem formar-se pelos interstícios entre os glóbulos coalescidos.



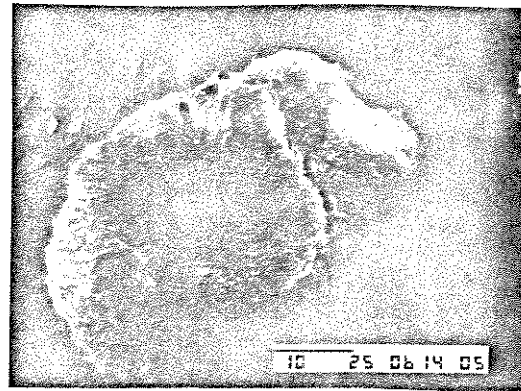
A)



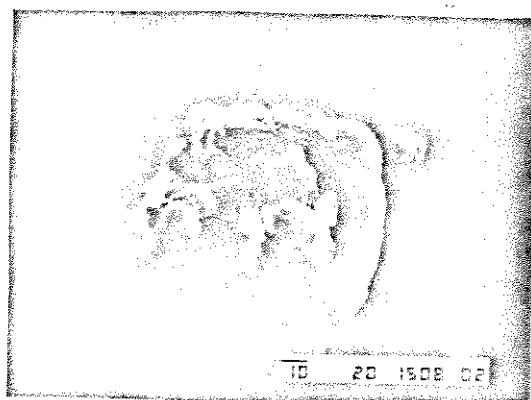
B)



C)



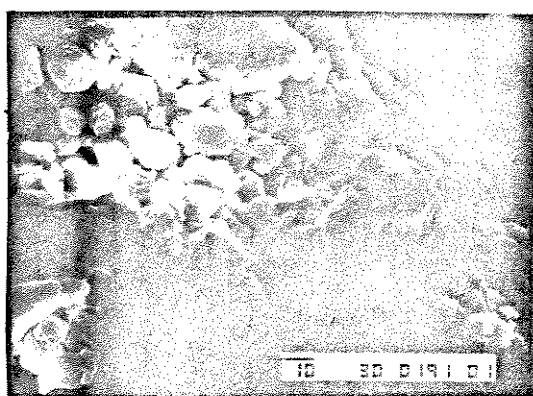
D)



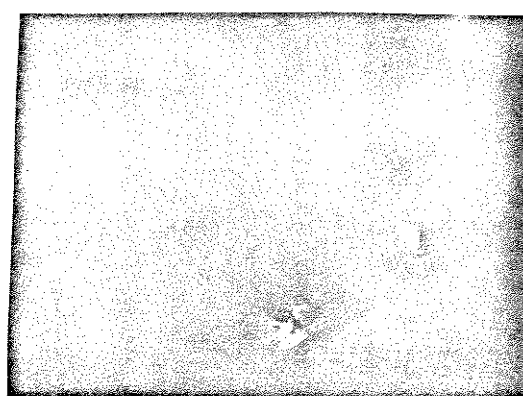
E)

Figura 3.3.- Micrografia do MBS-2. Ampliações de: A) 750, B) 1500, C) 2000, D) 2000 e, E) 750 vezes. A barra inferior indica 10 μm .

O MBS-2 apresenta, de uma forma geral, um formato irregular com superfície ocluída de microglóbulos e porosa, ver micrografias A, B e C, da Figura 3.3. Já, as micrografias D e E apresentam partículas com superfície lisa, sem microglóbulos, sem poros e um formato mais compacto. A ausência de microglóbulos nas partículas pode estar relacionada com a maior aglomeração que estas sofrem, provocando inclusive fissuras, ver Figura 3.3 D.



A)



B)

Figura 3.4.- Micrografia do MBS-3. Ampliações para A) e B) de 700 vezes. A barra inferior indica 10 μm .

As micrografias da Figura 3.4 mostram a heterogeneidade, em termos de formato, tamanho e inclusive na aparência volumosa, que as partículas do MBS-3 apresentam. Contudo, as partículas mais pequenas apresentam uma geometria quase-esférica e as maiores um formato ovoide.

O fato que o MBS-3 seja caracterizado por uma distribuição bimodal de partículas, ver Figura 3.1., pode estar indicando que as sementes tinham uma distribuição bimodal em tamanho ou que na etapa de coagulação a justaposição das partículas produzem grãos muito coesos. Mas, a grande diferença entre os tamanhos de partículas nós leva a acreditar que a coalescência das partículas, como tese, é um fenômeno importante a ser considerado. Neste caso, a justaposição das partículas absorvem os diferentes grupos vítreos impedindo posteriormente a interação do PVC com o MBS através dos grupos vítreos.

3.11- RELAÇÃO MORFOLOGIA-ESTRUTURA DO MBS-3 COM A FORMAÇÃO DE FISH EYES.

Em geral, relacionar tamanho, tipo ou formato de grão com a formação de *fish eyes* é de validade duvidosa, devido à grande quantidade de variáveis envolvidas. No, entanto observa-se o efeito da distribuição do tamanho de partícula, como no caso do MBS-3.

Para analisar este efeito separamos por peneiração este MBS, preparando-se compostos de PVC com as várias frações. Dessa maneira estudamos como a morfologia, estrutura e características degradativas de cada uma das frações influenciam na formação de *fish eyes*. Esta separação foi realizada só como dado ilustrativo para poder estudar a influencia da morfologia e composição das partículas na formação de *fish eyes*.

A Tabela 3.1 apresenta os diferentes percentuais de grãos obtidos por peneiração e a Tabela 3.2 apresenta dados correspondentes à contagem de *fish eyes* presentes em filmes de PVC aditivados com as diferentes frações de MBS-3.

Peneira "Mesh"	Abertura da Peneira (μm)	Porcentual retido
100	149	44,3 \pm 1.6
200	74	36,7 \pm 1.6
230	67	12,8 \pm 1.2
325	44	0,8 \pm 0.2

Tabela 3.1.- Porcentual de partículas retidas em peneiras de diferentes aberturas.

No nível de resolução da técnica empregada podemos dizer que, aproximadamente 83% das partículas ficam retidas em peneiras com abertura maior que 74 μm e 14% passam por peneira com abertura menor que 74 μm .

Na contagem de *fish eyes* foram considerados como tais, pontos ou aglomerados de pontos contrastados pelo ácido clorosulfônico. Heterogeneidades presentes nos riscos dos filmes, produzidas por sujeira na extrusora, não foram consideradas como *fish eyes*.

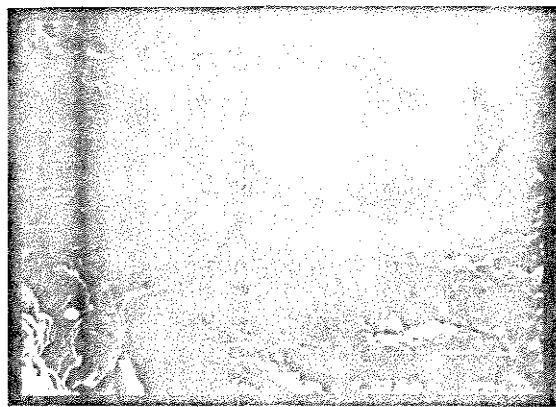
Filme de PVC aditivado com MBS-3 segundo tamanho de grão	Número médio de <i>fish eyes</i> no filme
> 149 μm	18 \pm 3
149 > X > 74 μm	12 \pm 3
74 > X > 67 μm	6 \pm 2

Tabela 3.2.- Número de *fish eyes* contados em uma área de 18 mm² em filmes de PVC aditivado com MBS de diferente granulometria.

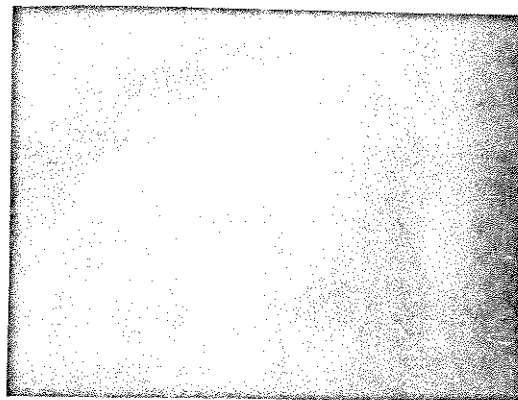
Da análise da Tabela 3.2 concluímos que existe uma relação proporcional entre o tamanho do grão de MBS e a formação de *fish eyes*, onde o menor tamanho provoca menor formação de *fish eyes*. Não realizamos contagem de *fish eyes* em filmes de PVC obtidos com MBS retidos na peneira de 325 mesh (tamanho de grão entre 44 e 67 μm) devido à quantidade insuficiente para preparar composto de PVC.

Aparentemente existe uma relação entre a formação de *fish*

eyes e o tamanho de partícula do MBS, fato que pode ser atribuído tanto às características morfológicas como estruturais do MBS. As micrografias MEV da Figura 3.5 mostram as características morfológicas das diferentes frações do MBS-3.



A)



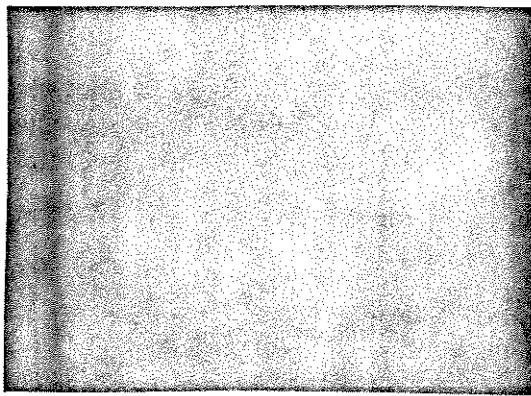
B)



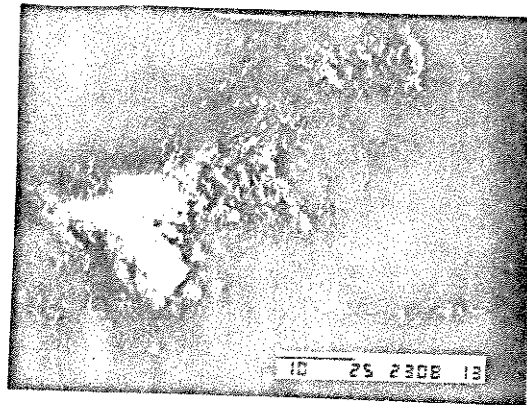
C)



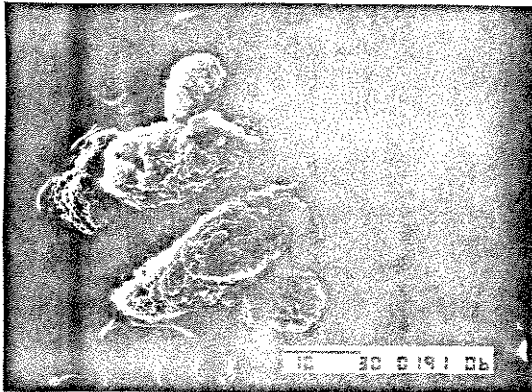
D)



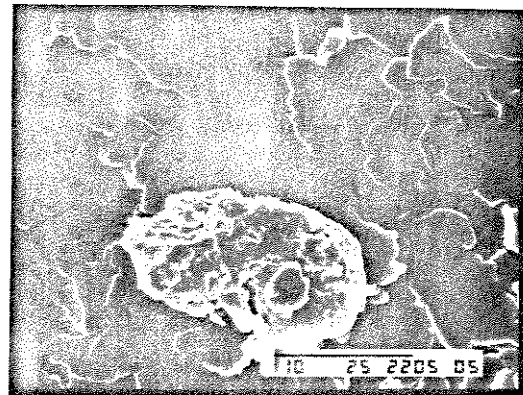
E)



F)



G)



H)

Figura 3.5.- Micrografias MEV para diferentes frações de MBS-3. A e B 100 mesh, C e D 200 mesh, E e F 230 mesh, G e H 325 mesh. Ampliações: A) 1500, B) 700, C) 1500, D) 1500, G) 2000 e H) 2000 vezes a 25 kV. A barra inferior indica 10 μ m.

O MBS com tamanho de grãos $> 149 \mu$ m, apresenta um aspecto volumoso e compacto (Fig. A) e, em geral, com superfícies lisas e fissuras. Estas fissuras são produto da aglomeração de microglóbulos caracterizados por sua forma esférica (Fig. B). O com tamanho $149 > X > 74 \mu$ m, apresenta de uma forma geral uma superfície irregular com fissuras (Fig. C e D). No caso do MBS com tamanho de

grão $74 > X > 67 \mu\text{m}$ a superfície se apresenta irregular e com fissuras (Fig. E e F). O MBS com tamanho de grão $67 > X > 44 \mu\text{m}$, apresenta uma superfície irregular com vestígios de coalescência de nódulos (Fig. G-H). Isto nos indica que as partículas menores floculam para posteriormente coalescer e formar partículas maiores.

Em geral, podemos dizer que não existe um formato ideal ou padrão para os grãos das diferentes frações de MBS. No entanto, grãos com tamanho $> 74 \mu\text{m}$ se apresentam mais compactos. A grande heterogeneidade em termos de formato e estrutura apresentada pelos grãos indica, tanto o efeito das condições de polimerização como do processo de coagulação.

O tamanho dos grãos das diferentes frações do MBS-3 incide na formação de *fish eyes*. Esta diferença morfológica pode ser reflexo de diferenças estruturais e do teor de cada um dos componentes do ter-polímero. A Tabela 3.3 apresenta a concentração de grupos presentes nas diferentes frações separado por peneração, obtidas por RMN-¹H.

MBS-3	%Bu	%St	%MMA
149 $\mu\text{m} <$	31,9	57,0	11,1
149 $> X > 74 \mu\text{m}$	33,0	59,5	7,5
74 $> X > 67 \mu\text{m}$	23,4	42,4	34,2
67 $> X > 44 \mu\text{m}$	23,4	37,1	39,5

Tabela 3.3.- Teor de grupos estruturais presentes em diferentes frações de MBS.

Da Tabela 3.3 concluímos que, quanto maior o tamanho do grão maior o teor de Bu e St, e menor o de MMA. Da mesma forma, quanto menor os tamanho do grão, menor o teor de Bu e St, e maior o de MMA. O efeito dos grupos MMA, St e Bu presentes nas diversas frações de MBS pode ser avaliado relacionando-se estes dados com os dados apresentados na Tabela 3.2.

O fato que PVC aditivado com MBS de tamanho de grão maior que 74 μm apresentem mais *fish eyes* que PVC aditivado com MBS de tamanho de grão menor que 74 μm indica que as diferenças composicionais explicam em alguma medida, o comportamento macroscópico do MBS.

No caso de MBS com tamanho de grão menor que 74 μm o elevado teor de MMA favorece a interação entre o MBS e o PVC formando uma interfase que não espalha luz no visível. Já, no caso dos MBS com tamanho de grão maior que 74 μm o baixo teor de MMA impede a interação entre o MBS e o PVC sendo que a maior interação se deve dar entre o PVC e o Bu fazendo com que o MBS se enovele formando uma interfase que espalha luz no visível, permitindo visualizar *fish eyes* no filme de PVC.

Outro aspecto que pode influenciar na formação de *fish eyes* são as propriedades degradativas das diferentes frações de MBS. Neste caso, temperaturas de degradação para o MBS similar às temperaturas de transformação do composto podem produzir produtos que catalizam reações de reticulação inter e/ou intramolecular formando pontos ou aglomerados de pontos de material degradado que eventualmente, podem ser visualizados nos produtos obtidos com estes compostos. A Tabela 3.4 apresenta os máximos para o processo degradativo e teor de material evoluído nas diferentes amostras de MBS como caracterizadas na Tabela 3.3.

MBS	T ₁ (°)/ α_1 (%)	T ₂ (°)/ α_2 (%)	T ₃ (°)/ α_3 (%)	Material Evoluído (%)
149 μm <	255/3,5	410/51	451/41,5	96
149>X<74	255/3	412/53	453/44	100
74>X>67	259/4	404/50	450/41	95
67>X>44	250/1,9	395/56	443/37	97,6
MBS-3	265/2,8	406/51	448/44	97,8

Tabela 3.4.- Temperatura e teor de material evoluído nas diferentes frações de MBS-3, segundo mesh.

Segundo a Tabela as diferentes frações de MBS apresentam três máximos, três razões no processo de perda de massa, portanto processos degradativos caracterizados por temperaturas bem definidas.

Todas as frações do MBS-3 apresentam um primeiro máximo na região de 250°C e deve corresponder à degradação de oligômeros de MBS como caracterizado no Item 2.3 do Capítulo 2. As frações com tamanho de grão maior que 74 µm apresentam uma maior estabilidade térmica, máximos deslocados para a direita na curva DTG, se comparadas com os grãos de tamanho menor que 74 µm sendo que, as frações com tamanho > 149 µm e 149 > X > 74 µm não apresentam diferenças significativas em seus processos degradativos. Já, entre as frações com tamanho 74 > X > 67 µm e < 67 µm existe diferença para os processos degradativos.

Os MBS com tamanho de grão compreendido entre 74 e 44 µm, que corresponde aos MBS com menor tamanho de grão, apresentam a menor estabilidade térmica, portanto, a maior teor de polímeros vítreos, ver Tabela 3.3, menor estabilidade térmica. Também devemos considerar que a maior estabilidade térmica dos MBS com tamanho de grão compreendido entre 149 e 74 µm deve ser efeito do maior tamanho dos grãos onde temos um volume maior para dissipar energia.

O comportamento degradativo do MBS-3, do qual estas frações foram coletadas, pode ser considerado aditivo às das frações. Em geral, no primeiro processo degradativo as diferentes frações perdem uma quantidade de massa comparável mas, no segundo processo, as frações perdem maior quantidade.

Contudo, os processos degradativos sucedem acima das temperaturas de processamento dos compostos de PVC, portanto, as propriedades degradativas dos MBS não influenciam na formação de *fish eyes*.

3.2.- RELAÇÃO ESTRUTURA-MORFOLOGIA E PROPRIEDADES MACROSCÓPICAS DE TRÊS DIFERENTES MBS.

Tanto o efeito da estrutura como a morfologia dos MBS e o efeito da temperatura e sua relação com a formação de *fish eyes*, é

analisada nesta parte da Tese. Todos os testes foram realizados acima da temperatura ambiente, considerando três MBS com diferentes teores de grupos vítreos e elastomérico.

A Figura 3.6 apresenta espectros IV para os três MBS estudados.

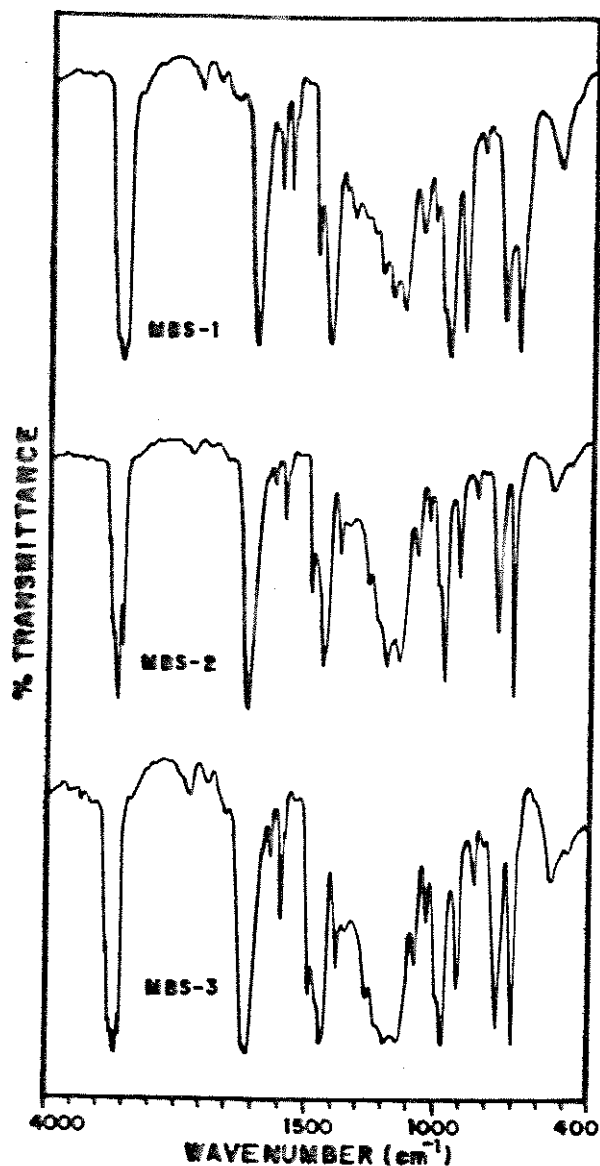


Figura 3.6.- Espectros IV para diferentes tipos de MBS. A) MBS-1, B) MBS-2 e C) MBS-3.

Estes espectros só apresentam diferenças significativas nas bandas localizadas na região de 1300 a 1100 cm^{-1} , região dos grupos ésteres. O formato destas bandas muda com o tipo de configuração e concentração que o grupo metacrilato de metila^{15,16} apresenta em

diversos polímeros, e a configuração *sindiotática* é a que melhor representa as absorções apresentadas pelo MBS-1. Já, o MBS-2 e o MBS-3 apresentam um formato de banda como o apresentado pelo poli(Butadieno-co-Metacrilato de metila).¹⁷

A Tabela 3.5 apresenta a concentração, obtida por RMN-¹H, para os diferentes grupos estruturais presentes nos MBS estudados.

MBS	Bu	St	MMA
1	50,9	29,3	19,7
2	24,8	26,3	48,9
3	32,0	49,3	18,7

Tabela 3.5.- Teor, em porcentagem, dos diferentes grupos estruturais presentes em diferentes MBS.

Todos os MBS estudados apresentam a fração de Bu com configuração *trans*. Esta configuração é a responsável pelas propriedades mecânicas do sistema devido às mudanças conformacionais que o material sofre quando submetido a algum tipo de esforço. De acordo com a Tabela 3.4 o MBS-1 possui o maior teor de Bu, diferença que pode ser visualizada ao se comparar as transmitância a 1640 cm⁻¹ da Figura 3.7. O MBS-2 possui o maior teor de MMA e os menores teores de Bu e St.

Entre todos os MBS estudados, o MBS-1 apresenta o maior teor de Bu e um teor de MMA comparável ao do MBS-3 que produz *fish eyes*. O MBS-2 que não produz *fish eyes*, possui o menor teor de Bu e o maior de MMA. Já, o MBS-3, que provoca *fish eyes*, possui um teor de Bu intermediário ao do MBS-1 e MBS-2, o maior teor de St e um teor de MMA comparável ao do MBS-1.

De acordo com estes dados, a composição não tem qualquer influência na formação de *fish eyes*, porque o MBS-1 que possui o maior teor de Bu e o menor de MMA não produz *fish eyes*. As características degradativas do MBS-3 podem ter influência no aparecimento de *fish eyes*. Estes dados são apresentados na Tabela 3.6.

MBS	T ₁ (°)/α ₁ (%)	T ₂ (°)/α ₂ (%)	Material evoluído (%)
1	422/46,1	453/47,9	94
2	407/56,7	436/39,2	96
3	375/53,6	450/44,3	98

Tabela 3.6.- Temperatura e teor de material evoluído em diferentes MBS.

Entre os diferentes MBS estudados, o MBS-3 apresenta a menor estabilidade térmica mas os processos degradativos sucedem acima das temperaturas de fusão dos homopolímeros, 145°C para o polibutadieno¹⁸, 240°C para o poliestireno¹⁹ e 150°C para a depolimerização do PMMA²⁰, indicando uma maior estabilidade térmica do MBS respeito dos homopolímeros. Ainda, os processos degradativos sucedem acima das temperaturas de transformação do composto de PVC, portanto o aparecimento de *fish eyes* não é produto de processos degradativo.

Como a composição e as propriedades degradativas não tem relação com o aparecimento dos *fish eyes*, a distribuição dos diferentes grupos podem influir. Assim, apresentamos na Figura 3.7 micrografias MET de partículas de MBS contrastadas com OsO₄.

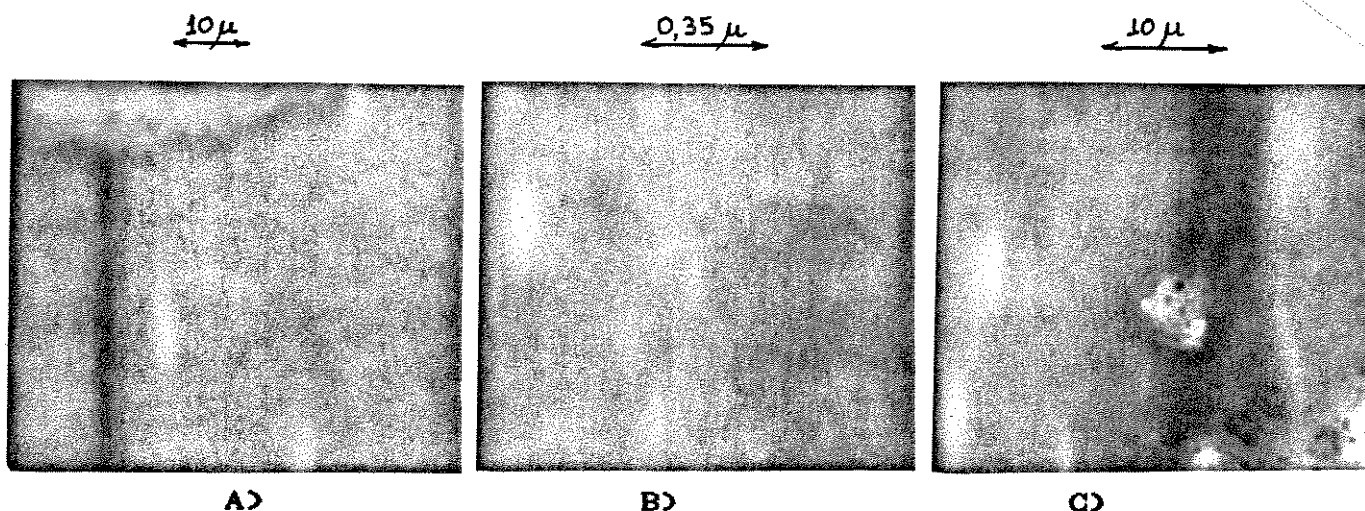


Figura 3.7.- Micrografias MET para diferentes MBS contrastados com OsO₄. A) MBS-1, B) MBS-2 e C) MBS-3.

De acordo com as micrografias o MBS-1 e o MBS-2 podem ser representados pelo modelo *Core-Shell*, onde o *core* seria formado por Bu e o *shell* pelos polímeros vítreos MMA e St. Já as partículas do MBS-3 podem ser representadas pelo modelo hemisférico onde as regiões escuras indicam Bu e as claras os polímeros vítreos. A geometria irregular destas partículas é atribuída as condições desfavoráveis do processo de enxertia o que deve produzir um baixo grau de enxertia, deixando regiões do Bu sem polímeros vítreos.

De acordo com as micrografias MET os MBS apresentam separação de fases com domínios de blocos de cada monômero enxertado. Por este motivo o MBS estaria baseado no conceito de quatro fases, consistindo de região com blocos de (MMA), região com blocos de SBR, região com blocos St e regiões interdomínio de mistura. Assim, os vários fenômenos que podem ser observados nas curvas de DSC devem ser reflexo de cada uma das fases e das regiões interdomínios.

Em geral, as medidas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) nos indica as temperaturas em que a amostra se transforma, reage, libera ou absorve calor devido às mudanças físico-químicas produzidas pela temperatura.

No caso de uma substância amorfa, esta pode exibir vários fenômenos de relaxação múltipla, entre eles; a) movimento da cadeia inteira como uma unidade, b) movimento de segmentos de cadeia (50-100 átomos de carbono), c) movimento difusional de segmentos de cadeias sobre seu próprio eixo.²¹ Portanto, todos os fenômenos de relaxação que sucedem a temperaturas abaixo do ponto de fusão estão relacionados com a estrutura molecular, textura cristalina e mudanças conformacionais.²² Já, a temperaturas elevadas as amostras podem apresentar picos tais como; ponto de fusão, transição de primeira ordem de um tipo de cristal para outro, interação entre regiões cristalinas e amorfas, perdas friccionais no cristalito²³, etc. Devido à heterogeneidade composicional e morfológica de nosso sistema devemos encontrar transições múltiplas que se evidenciam por meio das variações na linha de base do termograma.

A Figura 3.8 apresenta curvas DSC para os diferentes MBS para temperaturas abaixo da temperatura ambiente.

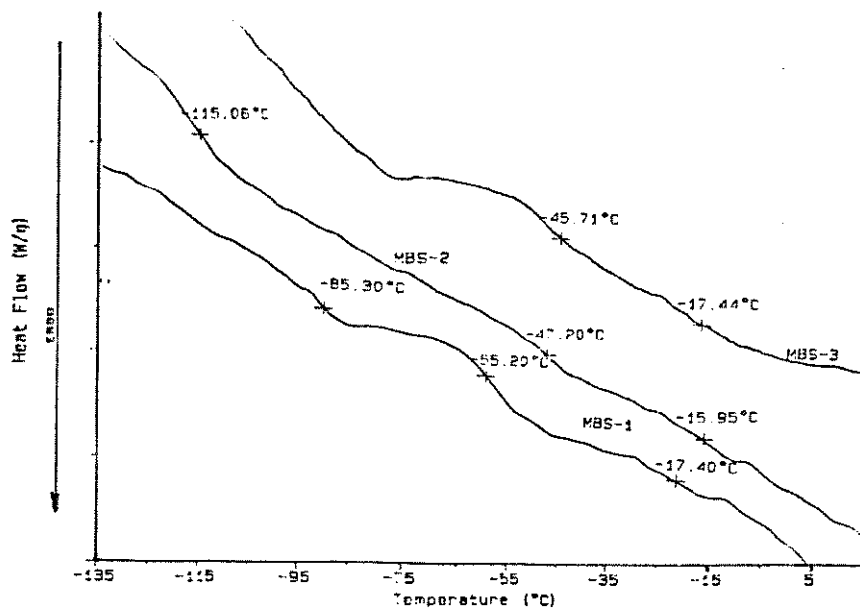


Figura 3.8.- Curvas DSC para diferentes MBS abaixo da temperatura ambiente.

Todas as transições visualizadas no termograma são endotérmicas. Basicamente, três mudanças na linha de base são visualizadas no MBS-1 e no MBS-2 e dois no MBS-3. A Tabela 3.7 apresenta os pontos de inflexão para os diferentes MBS.

MBS	Tg1(°)	Tg2(°)
1	-85	-55
2	-115	-47
3		-45

Tabela 3.7.- Temperaturas de inflexão para diferentes MBS.

As temperaturas de relaxamento nos MBS não apresentam diferença significativas quando comparadas entre elas. As temperaturas de relaxamento entre o MBS-1 comparadas ao MBS-2 e MBS-3 apresentam diferenças significativas só em Tg1 e Tg2, diferença insignificante para Tg3. Já, entre os MBS-2 e MBS-3 não existe diferença significativa. A transição que ocorre a Tg1 pode ser

relacionada ao componente elastomérico do MBS onde, o MBS-2 apresenta uma temperatura menor e o MBS-1 uma maior, se comparada com a temperatura de transição do homopolímero de Bu 100% *trans* (-102°C).²⁴ No caso do MBS-1 esta desviação deve ser provocada pelo maior empacotamento da fração elastomérica, o efeito contrário deve ser válido para o MBS-2.

Em geral, polímeros são materiais visco-elásticos, ou seja, suas propriedades mecânicas possuem um componente elástico e outro viscoso. Em geral, a resposta do material à tensão aplicada depende da escala de tempo do experimento, assim o fenômeno do *creep*, que é o aumento da força com o tempo à tensão constante, e a tensão de relaxamento, que é a diminuição da tensão à força constante, são exemplos de propriedades que mudam com o tempo.

Se uma amostra é submetida a uma deformação sinoidal, a tensão também varia sinusoidalmente, porém, com uma defasagem em um ângulo δ na resposta. Esta variação da tensão com o tempo é escrita como:

$$\sigma = \sigma_0 \text{ sen } (\omega t + \delta) \quad 3.1$$

sendo que a deformação é;

$$\gamma = \gamma_0 \text{ sen } \omega t \quad 3.2$$

onde t é o tempo e ω a frequência angular. Aplicando as regras trigonométricas de adição, a relação 3.1 pode ser reescrita como:

$$\sigma = \sigma_0 \cos \delta \text{ sen } \omega t + \sigma_0 \text{ sen } \delta \cos \omega t \quad 3.3$$

indicando que a tensão é formada por dois componentes, uma em fase com a força e com amplitude igual a " $\sigma_0 \cos \delta$ " e outra, 90° fora de fase com a força e com uma amplitude de " $\sigma_0 \text{ sen } \delta$ ". Assim, podem ser definidas as razões tensão/força em fase com a força (módulo E') e, 90° fora de fase com a força (módulo E''). Substituindo estes módulos na relação 3.3 obtemos:

$$\sigma = \gamma_0 E' \text{ sen } \omega t + \gamma_0 E'' \cos \omega t \quad 3.4$$

onde

$$E' = (\sigma_0/\gamma_0) \cos \delta \quad 3.5$$

$$E'' = (\sigma_0/\gamma_0) \sin \delta \quad 3.6$$

O módulo E' , de módulo de armazenamento, está relacionado com a armazenagem de energia por ciclo. O módulo E'' , módulo de perda, é diretamente proporcional à energia dissipada como calor por ciclo. Como a energia dissipada por quarto de ciclo, ΔW , é:

$$\Delta W = \int_0^{\pi/2\omega} \sigma \frac{d\gamma}{dt} \quad 3.7$$

podemos substituir σ por $[\sigma_0 \sin(\omega t + \delta)]$ (relação 3.1) e γ por $[\gamma_0 \sin \omega t]$ (relação 3.2) e posteriormente, integrando temos que:

$$\Delta W = 1/2 \sigma_0 \gamma_0 \cos \delta + 1/4 \pi \sigma_0 \gamma_0 \sin \delta \quad 3.8$$

onde o primeiro termo na relação 3.8 é a quantidade máxima de energia, ΔW_m , que pode ser armazenada (E') durante o teste. O segundo termo é a energia dissipada (E'') por quarto de ciclo. Para um ciclo completo a energia dissipada (ΔW_0), é $(\pi \sigma_0 \gamma_0 \sin \delta)$. A razão entre $\Delta W_0/\Delta W_m$ é uma medida da quantidade de energia dissipada comparada à quantidade de energia armazenada, conhecida como perda de energia ou damping,

$$\Delta W_0/\Delta W_m = 2\pi \tan \delta \quad 3.9$$

Como estes materiais possuem a capacidade de armazenar energia mecânica como energia potencial e, ao mesmo tempo, dissipar energia na forma de calor, os ensaios dinâmico-mecânicos (DMA) fornecem informações sobre as características do módulo de armazenamento (E'), de perda (E'') e fator de perda $\tan \delta$ (E'/E'') termo, que também é relacionado com o amortecimento ou fricção

A Figura 3.9 apresenta o módulo de armazenamento em função da temperatura.

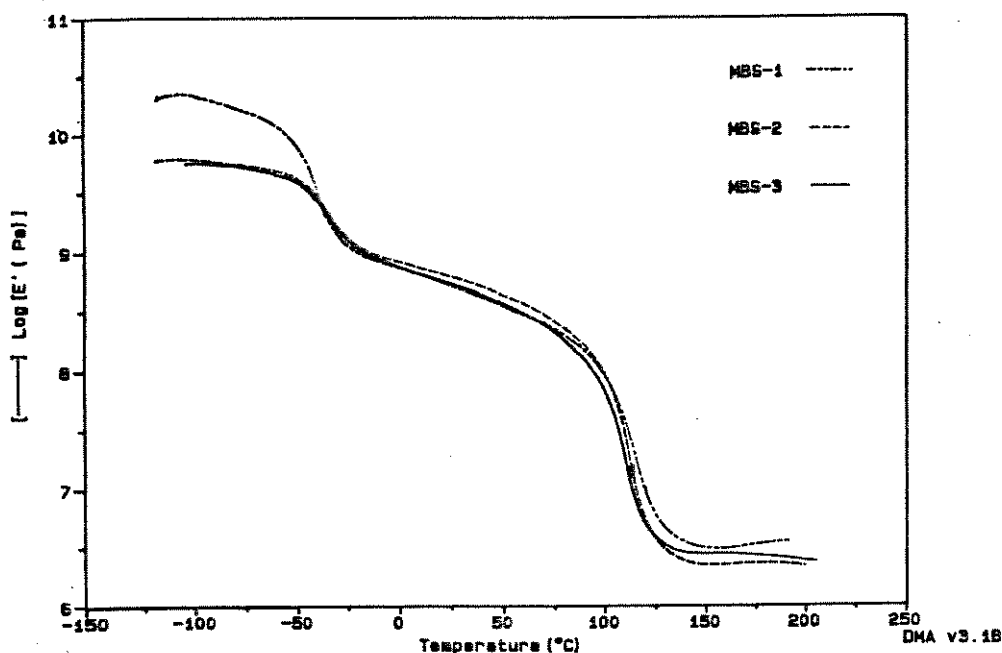


Figura 3.9.- Módulo de armazenamento (E') para diferentes MBS.

As curvas apresentam duas mudanças na sua linha de base, uma a -40°C e outra a 90°C . A primeira mudança é relacionada com o relaxamento da fase elastomérica e a segunda com o relaxamento dos polímeros vítreos.

A baixas temperaturas o MBS-1 apresenta os maiores valores do módulo de armazenamento, indicando sua maior capacidade de resposta elástica se comparadas às do MBS-2 e MBS-3. Isto é relacionado ao maior teor de Bu do MBS-1, ver Tabela 3.5. Mas, a facilidade de movimento da fase elastomérica deve ser também relacionado com o grau de empacotamento ou impedimento estérico da fase. Assim, a diferença na resposta elástica no MBS-3, com um teor de Bu comparável ao do MBS-1, deve ser efeito do maior impedimento estérico da fase elastomérica.

A diminuição dos valores de E' , diminuição da resposta elástica, se deve às fases viscosas, polímeros vítreos, presentes no

MBS, sendo que os valores para E' não apresentam diferenças significantes.

A Figura 3.10 apresenta o módulo de perda para os três MBS analisados.

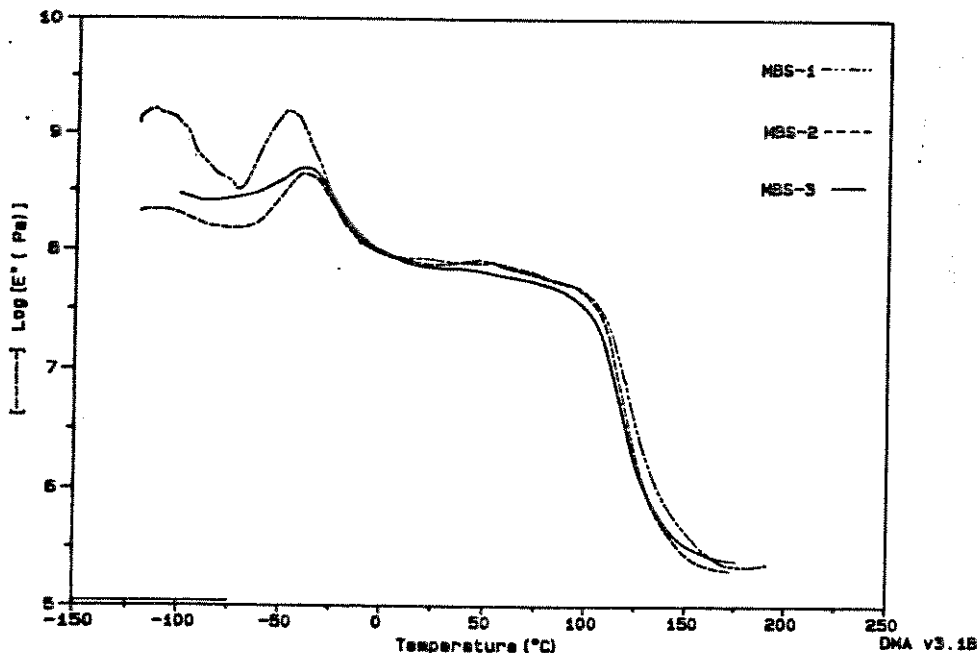


Figura 3.10.- Módulo de perda (E'') para três MBS.

Nestas curvas se observam duas regiões uma com máximo a -30 e uma mudança na linha de base a aproximadamente 100°C. O máximo a -30°C, temperatura da maior taxa de dissipação de energia viscosa, é associada ao componente elastomérico. As áreas sob este máximo, obtidas usando-se as regras do trapézio e a partir de uma gráfica linear foram; $4,6 \times 10^4$, $1,4 \times 10^4$ e $2,4 \times 10^4$ (MPa °C) para o MBS-1, MBS-2 e MBS-3, respectivamente, indicando que a maior teor de Bu maior a taxa de dissipação de energia.

A mudança na linha de base a 100°C, prolongada caída da curva, é associada à região de transição dos componentes vítreos. Nesta temperatura de inicia o movimento browniano tanto de segmentos curtos de cadeias como do esqueleto.

As curvas para o amortecimento ou fricção interna para os três MBS estudados são apresentadas na Figura 3.11.

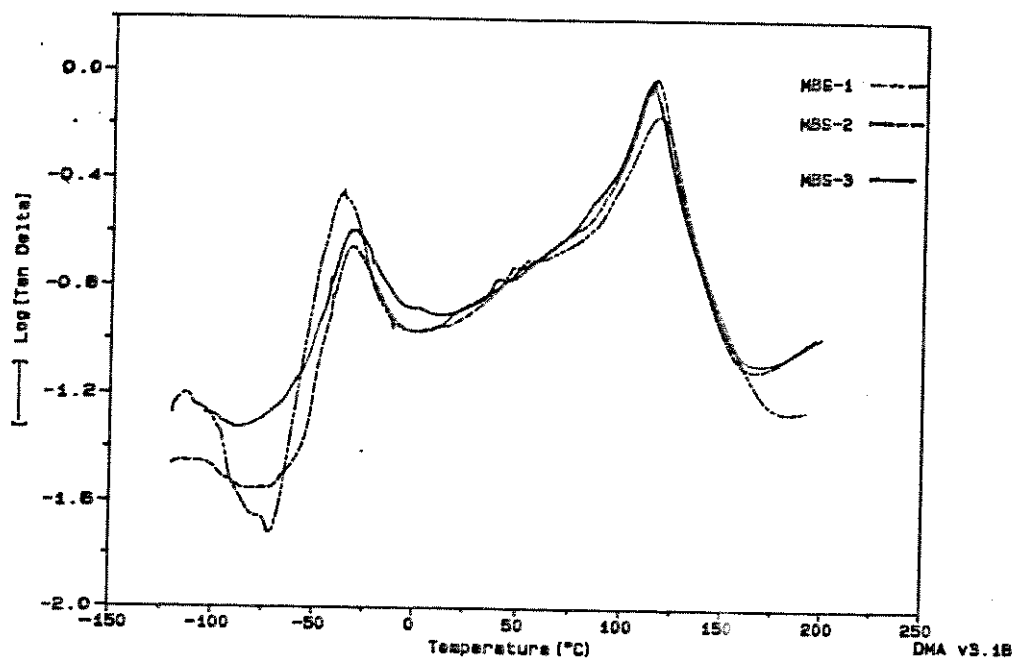


Figura 3.11.- Curvas de amortecimento ou fricção interna para diferentes MBS.

As curvas $\text{Tan } \delta$ apresentam três máximos; a -30°C , a 50°C e a 100°C . A transição a -30°C é associada ao componente elastomérico, o máximo a 50°C é relacionada à vibração torsional do substituinte fenila do poli(St) e a transição a 110°C , região de transição vítrea, é relacionada às relaxações dos componentes vítreos MMA e St.

O MBS-1 apresenta os maiores valores de $\text{Tan } \delta$ na região de baixas temperaturas e os menores a elevadas temperaturas. Isto está relacionado com o teor de grupos presentes nos diferentes MBS, onde quanto maior o teor de Bu maior o valor da $\text{Tan } \delta$, e quanto menor o teor de polímeros vítreos menor o valor da $\text{Tan } \delta$.

Contudo as diferentes transições indica a heterogeneidade de nosso sistema, fato previsto pelas curvas de DSC.

3.3.- ORGANIZAÇÃO MOLECULAR E SUA INFLUÊNCIA NA FORMAÇÃO DE FISH EYES.

De acordo com os resultados apresentados na parte 3.1 e 3.2 tanto, a distribuição do tamanho de partícula como a distribuição dos diferentes grupos na partícula influem na formação dos *fish eyes*. Em geral, as propriedades dos polímeros dependem da rotação relativamente livre das cadeias de átomos individuais como também das múltiplas configurações que estabelecem uma conformação aleatória às cadeias.²⁸⁻³⁰

Estas conformações aleatórias incidem sobre vários aspectos termodinâmicos que por sua vez caracterizam a performance dos polímeros, ainda mais quando estes polímeros na etapa de processamento a elevadas temperaturas são submetidos a fusão, *annealing*, *quenching* e pressão hidrostática. Cada uma destas etapas produz efeitos particulares que em geral modificam a estrutura do material.

Assim, o efeito da temperatura sobre a estrutura do material foi analisada através de espalhamento de Raios-X associada a medidas da capacidade calorífica, C_p , que nós indica a facilidade do material em aumentar seu amorfismo em função da temperatura (K). A Figura 3.12 apresenta a capacidade calorífica em função da temperatura.

Os valores da Capacidade Calorífica (C_p) foram obtidos como enunciado na parte experimental³¹ a partir de valores da C_p da safira utilizada como padrão.³²

A temperatura de transição vítrea (T_g), a partir de dados da capacidade calorífica, é definida como a temperatura correspondente à descontinuidade na variação de C_p em função da temperatura. Esta descontinuidade é mais acentuada na região de 330 K (57°C), indicando um processo de relaxação. A transição a 57°C é atribuída à vibração torsional do substituinte fenila do poli(St)³³, ainda muito definida no MBS-3 que possui o maior teor de St. A transição a 140°C deve corresponder à T_g do MBS.

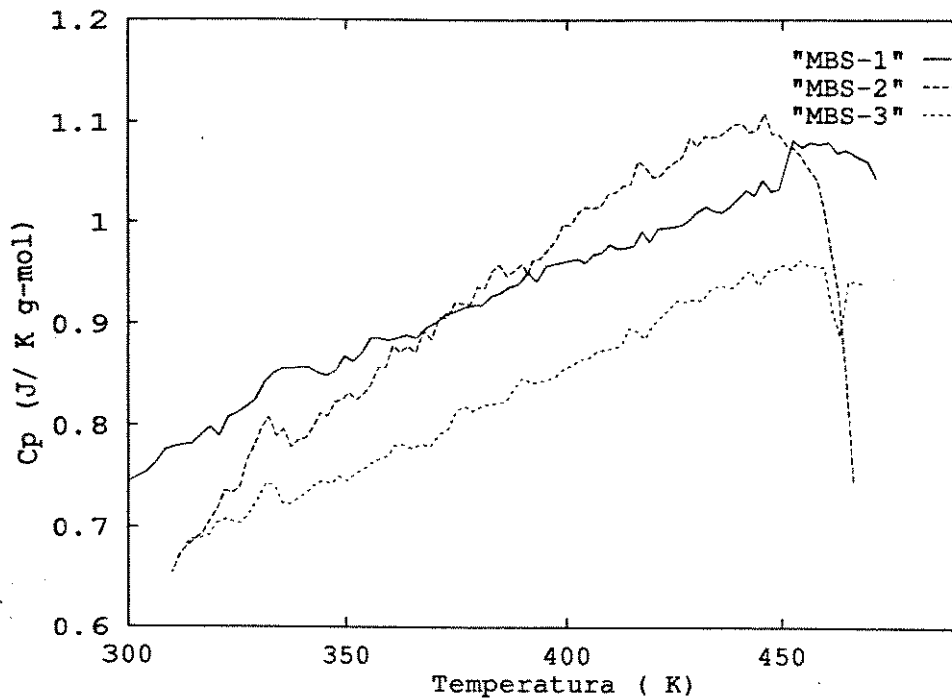


Figura 3.12.- Capacidade Calorífica em função da Temperatura.

De acordo com a Figura 3.13 a capacidade calorífica aumenta na medida que aumenta a temperatura, sendo que até 360 K (90°) o MBS-1 apresenta os valores maiores, acima desta temperatura é o MBS-2 que apresenta os maiores valores. Em geral, o MBS-3 apresenta os menores valores de Cp.

De uma forma geral Cp pode ser representada como uma contribuição do volume livre e vibração da rede. ²⁴⁻²⁵

$$Cp_{total} = Cp_h + Cp_o \quad 3.10$$

onde Cp_h = Volume livre

Cp_o = Vibração da rede, mas

$$C_{p_h} = \epsilon_h \left[\frac{\partial N_h}{\partial T} \right] \quad 3.11$$

onde N_h = número de moles de volume livre presente

ϵ_h = densidade de energia coesiva por mol de unidades repetitivas.

portanto;

$$C_{p_{totl}} = \epsilon_h \left[\frac{\partial N_h}{\partial T} \right]_P + C_{p_0} \quad 3.12$$

A partir da relação 3.12 onde a capacidade calorífica possui contribuições tanto do volume livre como de vibração da rede, deduzimos que os MBS-1 e MBS-2, ao apresentarem os maiores valores de C_p , possuem uma criação de buracos e vibração da rede maior que a do MBS-3, ou seja, são estericamente menos impedidos. Isto contribui para uma maior mobilidade segmental refletindo, por exemplo, um baixo grau de reticulação. O menor valor de C_p no MBS-3 pode ser atribuído a seu maior teor de St, grupo volumoso que deve produzir impedimento estérico.

Se consideramos que com o aumento da temperatura aumenta o volume livre, temos também um aumento na probabilidade de movimento segmental dos diversos grupos enxertados. Isto produz novos arranjos na estrutura facilitando a permeabilidade e interação entre os diferentes componentes do composto. Estas mudanças configuracionais se refletem como um sinal exotérmico na curva de DSC. A Tabela 3.8 apresenta os valores de ΔH e o máximo de temperatura na qual o processo exotérmico ocorre.

	T(°C)	$\Delta H(J/g)$
MBS-1	362	674
MBS-2	360	623
MBS-3	350	345

Tabela 3.8.- Calor liberado por mudanças configuracionais em diferentes MBS.

De acordo com os dados da Tabela 3.8, o máximo para o processo exotérmico ocorre a temperaturas menores se comparadas às do processo degradativo. Os maiores valores de ΔH apresentados pelos MBS-1 e MBS-2 indica que os grupos que podem sofrer mudanças são mais numerosos que os do MBS-3, refletindo um menor impedimento estérico.

Da análise e deduções apresentadas tanto da C_p como de ΔH é de esperar-se que alguma modificação estrutural devem aparecer nos MBS devido à temperatura. Estas modificações foram estudadas a partir de espalhamento de Raios-X.

As Figuras 3.13 e 3.14 apresentam o padrão WAXS para os diferentes MBS à temperatura ambiente e em função da temperatura de tratamento, respectivamente.

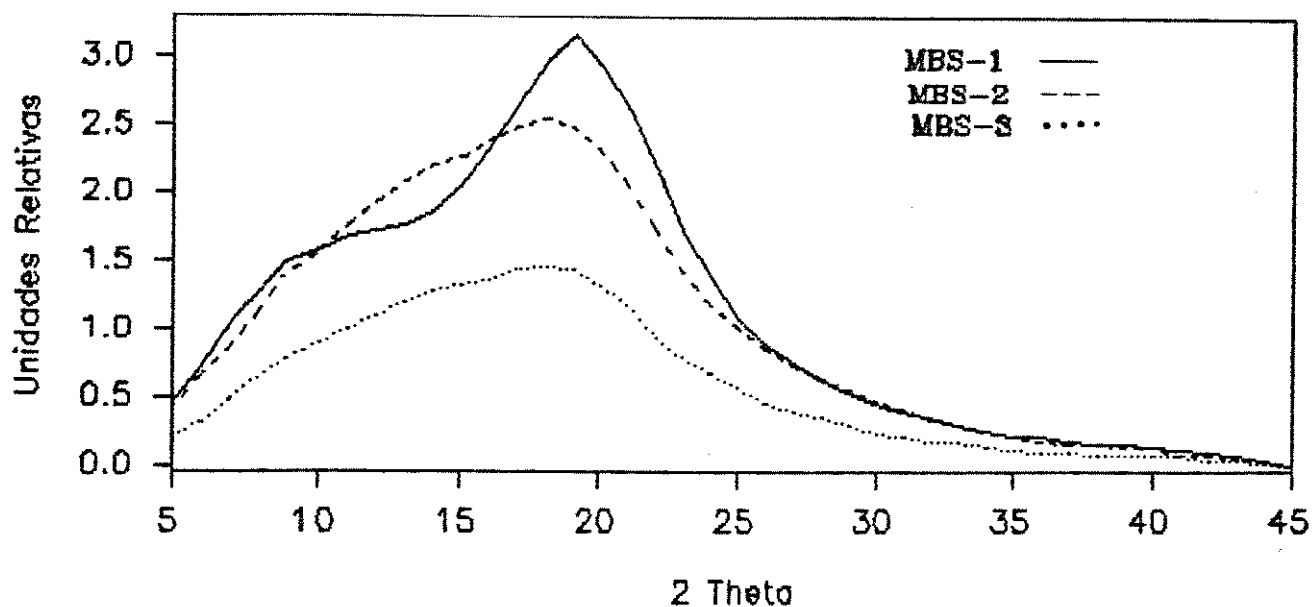


Figura 3.13.- Padrão WAXS para os MBS a temperatura ambientes.

Em geral, as amostras apresentam halos amorfos variando exclusivamente em intensidade sendo que a posição dos halo na região de 2θ 10 e 20° não apresentam mudanças significativas. A intensidade dos halos amorfos nos indicam um certo arranjo presente nos MBS-1 e MBS-2 e ausente no MBS-3. Isto indica que os MBS-1 e MBS-2 são menos desordenados devido ao maior empacotamento dos homopolímeros St e MMA.

Já, o formato do padrão WAXS é diferente sendo que o MBS-1 apresenta dois picos em 2θ 10 e 20° , aproximadamente, na mesma região os MBS-2 e MBS-3 apresentam dois ombros. A Tabela 3.9 apresenta a $\langle R \rangle$ para os três MBS à temperatura ambiente.

	$\langle R \rangle$ (Å)
MBS-1	5,77
MBS-2	6,09
MBS-3	6,15

Tabela 3.9.- $\langle R \rangle$ para três MBS à temperatura ambiente.

A distância intercadeia $\langle R \rangle$ segue a relação MBS-1 < MBS-2 < MBS-3 indicando maior ordem no MBS-1 que no MBS-3, confirmando as apreciações anteriores. O efeito da temperatura sobre a estrutura dos diferentes MBS é apresentado na Figura 3.14.

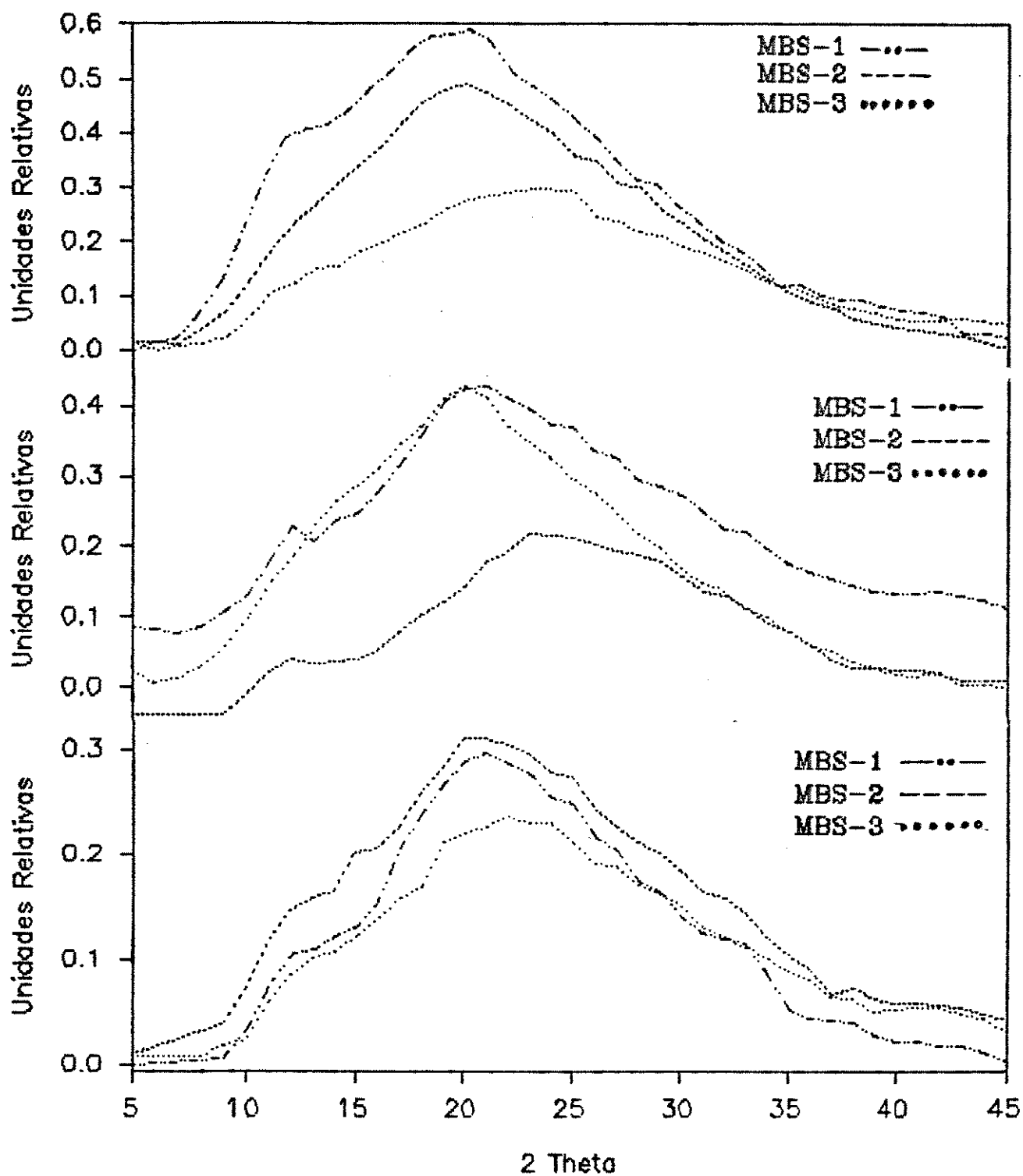


Figura 3.14.- Efeito da Temperatura sobre os padrões WAXS para diferentes MBS. A) 60°C, B) 100°C e C) 200°C.

Em geral, a temperatura muda a intensidade do padrão WAXS tornando os MBS mais amorfos. As mudanças no formato é atribuída à livre rotação e mobilidade dos diferentes grupos enxertados, como nos MBS-1 e MBS-2 a mudança no formato é mais radical podemos dizer que os grupos estão menos impedidos estericamente.

CONCLUSÃO.

Filmes de compostos de PVC aditivados com os MBS utilizados neste trabalho e que possuem distribuição bimodal no tamanho de partículas apresentarão *fish eyes*.

De uma forma geral as diferenças composicionais entre os diferentes MBS estudados não explicam a formação de *fish eyes*, sendo que a distribuição dos co-mônómeros e de mudança estrutural com a temperatura são parâmetros que devem ser considerados.

Os valores menores de C_p para o MBS-3 indicam uma formação menor de volume livre. Isto impede a difusão e portanto o encharcamento do PVC pelo MBS afetando a interação e favorecendo a formação de *fish eyes*.

A maior mudança no padrão WAXS, devido ao efeito da temperatura, apresentados pelos MBS-1 e MBS-2 indica maior mobilidade de cadeias. Isto aumenta a transferência de massa, aumentando a probabilidade de interação entre o aditivo e o PVC.

O teor comparável de MMA no MBS-1 e MBS-3, sendo que só este último produz *fish eyes*, nos indica que a distribuição do MMA na partícula é fundamental.

BIBLIOGRAFÍA.

- 1.- Mc Murre, M.C., "Update: Impact Modifiers for Rigid PVC", em *Plastics Compounding*, Nov/Dec, 77 (1983).
- 2.-Haaf, F., "Élastomères Thermoplastiques et Thermoplastiques Modifiés avec un Caoutchouc: Structure et Propriétés", em *Informations Chimie*, Abril 188, 215 (1979).
- 3.- Nielsen, L.E., *J. Composite Mat.*, 1, 100 (1967).
- 4.- Lewis, T.B. e Nielsen, L.E., *J. Appl. Polym. Sci.*, 14, 1449 (1970).
- 5.- a) Nielsen, L.E., *J. Macromol. Sci.*, A1(5), 929 (1967).
b) Nielsen, L.E., *J. Appl. Phys.*, 41, 4626 (1970).
c) Nielsen, L.E., *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1435 (1953).
- 6.- Chamis, G.C., "Fracture and Composite" em *Composite Materials*, Vol. 5, Broutman, L.J. (Ed.), Academic Press, p. 94 (1974).
- 7.- Chamis, G.C., "Interfaces in Polymer Matrix Composite" em *Composite Materials*, Vol. 6, Plueddemann, E.P. (Ed.), Academic Press, p.32 (1974).
- 8.- Cessna, L.C., Levens, J.A. e Thomson, J.B., *Polym. Eng. Sci.*, 9, 339 (1969).
- 9.- Scola, D.A., "Interfaces in Polymer Matrix Composite" em *Composite Materials*, Vol. 6, Plueddmann, E.P. (Ed.), Academic Press, p. 217 (1974).
- 10.- Sharpe, L.H., *Recent Advances in Adhesion*, 162nd / Meeting Am. Chem. Soc., Div. Org. Coat. Plast. Chem. Preprints, 31(2), 201 (1971).
- 11.- Kardos, J.L., Mc Donnell, W.L. e Paisovi, J., *J. Macromol. Sci., Phys. B6(2)*, 397 (1972).
- 12.- Krause, S., *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, 7(2), 251 (1972).

- 13.- Shonhorn, H., J. Polym. Sci., B2, 465 (1965).
- 14.- Fitchmun, D.R. e Newman, S., J. Polym. Sci., A2(8), 1545 (1970).
- 15.- "Atlas of Polymer and Plastics Analysis"; Hummell, D.O. e Scholl, F. (Eds.), Carl Hanser Verlag, Vol I (1984), Espectros 810, 816, 817.
- 16.- Ref. 15, espectros 802-808.
- 17.- Ref. 15, espectro 809.
- 18.- Stempel, G.H., "Physical Constants of poly(Butadiene)" em Polymer Handbook, Brandrup, J. e Immergut, E.H. (Eds.), John Wiley & Sons, New York, V-3 (1975).
- 19.- De Deur Waerder, R. e Oth, J.F., J. Chim. Phys., 56, 940 (1959).
- 20.- Kolesov, S.V., Neboilkona, I.V., Akhmethanov, R.M., Ableov, R.I. e Minsker, K.S., Int. Polym. Sci. Tech. T/53, 16 (1989).
- 21.- Eisenberg, A. e Shen, C.M., Progress in Solid State Chemistry, 3, 409 (1967).
- 22.- Takayanagi, M., Pure Appl. Chem., 23, 151 (1970).
- 23.- Boyer, R.F., J. Polym. Sci., Part C, 14, 3 (1966).
- 24.- Kraus, G., Childers, C.W. e Grunner, J.T., J. Appl. Polym. Sci., 11, 1581 (1967).
- 25.- Felisberti, I., Apostila "Caracterização Térmica e Termomecânica", Unicamp, 1992.
- 26.- Muruyama, T., Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Materials, Elsevier Pub., New York (1978).
- 27.- Gradin, P., Howgate, P.G., Seldén, R. e Brown, R., "Dynamic-mechanical Properties em "Thermal Characterization of Polymeric Materials", Turi, E.A. (Ed.), Academic Press, New York, (1981), pp.533.
- 28.- Flory, P.J., Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, 231-261, 399-423 (1969).

29.- Kittel, C., Introduction Solid State Physics, Willey & Sons, New York (1953).

30.- Tobolsky, A.V., Properties and Structure of Polymers, John Wiley & Sons, New York (1961).

31.- O' Neil, M.J., Anal. Chem., 38, 1331(1966).

32.- Ginning, D.C. e Furukawa, G.T., J. Am. Chem. Soc., 75, 522 (1953).

33.- Wunderlich, B. e Bodily, D.M., J. Appl. Phys., 35, 103 (1964).

34.- Hirai, N. e Eyring, A., J. Appl. Phys., 29, 810, (1958).

35.- Wunderlich, B., J. Phys. Chem., 64, 1052 (1960).

CONCLUSÃO FINAL.

O carácter homogéneo no aparecimento dos *fish eyes*, produzido pelo MBS, está relacionado com a facilidade do aditivo de mudar sua estrutura sendo que correlação entre a rotação das ligações e competição por espaço e direcionalidade com as forças atrativas são decisivas. Assim, a disposição espacial dos grupos que interagem com o PVC, na etapa de fusão por exemplo, são importantes devido à miscibilidade reduz o enovelamento do MBS aumentando sua dispersão na matriz de PVC.

Para melhorar as propriedades ao impacto dos composto de PVC modificadores com um elevado teor de Bu são fundamentais. Assim, o MBS-1 deve apresentar a melhor resposta ao processo tenacificação/impacto.

Mas, para se obter produtos transparentes uma redução no tamanho de partícula do modificador é uma boa alternativa. Esta redução pode ser até um nível em que a luz visível não espalhe na interfase matriz de PVC/ modificador com a restrição que a partícula possua um tamanho suficientemente grande para manter uma fase elastomérica.