



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química – Departamento de Físico-Química

TESE DE DOUTORADO

Blendas de poli(metacrilato de metila) e do elastômero saturado poli[acrilonitrila-*g*-(etileno-co-propileno-co-dieno)-*g*-estireno] obtidas por polimerização *in situ*

Fabiana Pires de Carvalho

Orientadora: Prof^a Dr^a Maria Isabel Felisberti

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP

C253b	<p>Carvalho, Fabiana Pires de. Blendas de poli(metacrilato de metila) e do elastômero saturado poli[acrilonitrila-<i>g</i>-(etileno-<i>co</i>-propileno-<i>co</i>-dieno)-<i>g</i>-estireno] obtidas por polimerização <i>in situ</i> / Fabiana Pires de Carvalho. -- Campinas, SP: [s.n], 2010.</p> <p>Orientadora: Maria Isabel Felisberti.</p> <p>Tese - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</p> <p>1. Blendas. 2. Polimerização <i>in situ</i>. 3. PMMA. 4. AES. I. Felisberti, Maria Isabel. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.</p>
-------	---

Título em inglês: Blends of poly(methyl methacrylate) and the saturated elastomer poly(acrylonitrile-*g*-(ethylene-*co*-propylene-*co*-diene)-*g*-styrene) prepared by *in situ* polymerization

Palavras-chaves em inglês: Blend, *in situ* polymerization, PMMA, AES

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Maria Isabel Felisberti (orientadora), Ana Maria Rocco (EQ-URFR), Cristina Moniz Araújo Lopes (IAE-AMR), Maria do Carmo Gonçalves (IQ-UNICAMP), Edvaldo Sabadini (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 22/03/2010

Não se sinta culpado por não saber o que fazer da vida.
As pessoas mais interessantes que eu conheço não sabiam,
aos vinte e dois, o que queriam fazer da vida.
Alguns dos quarentões mais interessantes que conheço ainda não sabem.
Tome bastante cálcio.
Seja cuidadoso com os joelhos.
Você vai sentir falta deles.
Talvez você case, talvez não.
Talvez tenha filhos, talvez não.
Talvez se divorcie aos quarenta, talvez dance ciranda em suas bodas de diamante.
Faça o que fizer, não se auto-congratule demais, nem seja severo demais com você.
As suas escolhas tem sempre metade das chances de dar certo.
É assim pra todo mundo.

Dedique-se a conhecer os seus pais.
É impossível prever quando eles terão ido embora, de vez.
Seja legal com seus irmãos. Eles são a melhor ponte com o seu passado
e possivelmente quem vai sempre mesmo te apoiar no futuro.
Entenda que amigos vão e vem, mas nunca abra mão de uns poucos e bons.
Esforce-se de verdade para diminuir as distâncias geográficas
e de estilos de vida, porque quanto mais velho você ficar,
mais você vai precisar das pessoas que conheceu quando jovem.

Trecho do texto Filtro Solar.

***Dedico este trabalho aos meus pais, que me ensinaram, me
amaram, me respeitaram e me apoiaram.
Antonio e Maria***

Posso ter defeitos, viver ansioso e ficar irritado algumas vezes, mas não esqueço de que minha vida é a maior empresa do mundo, e posso evitar que ela vá à falência.

Ser feliz é reconhecer que vale a pena viver apesar de todos os desafios, incompreensões e períodos de crises.

Ser feliz é deixar de ser vítima dos problemas e se tornar um autor da própria história.

É atravessar desertos fora de si, mas ser capaz de encontrar um oásis no recôndito da sua alma.

É agradecer a Deus a cada manhã pelo milagre da vida.

Ser feliz é não ter medo dos próprios sentimentos.

É saber falar de si mesmo.

É ter coragem para ouvir um “não”.

É ter segurança para receber uma crítica mesmo que injusta.

Pedras no caminho?

Guardo todas, um dia vou construir um castelo...

Fernando Pessoa

***Dedico e agradeço esse trabalho ao meu marido que é a
pessoa mais especial que conheci em minha vida.***

Tiago

AGRADECIMENTOS

*O valor das coisas não está no tempo em que elas duram,
mas na intensidade com que acontecem.
Por isso existem momentos inesquecíveis,
coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis".*

Fernando Pessoa

Uma tese não é fruto do trabalho solitário, muito pelo contrário, ele é o resultado da dedicação de várias pessoas. Por isso, gostaria de agradecer aqueles que contribuíram para que esse objetivo fosse alcançado.

Este trabalho só foi possível ser realizado com qualidade, graças à excelente infraestrutura oferecida pelo Instituto de Química e da Unicamp, ao auxílio financeiro das agências de fomento CNPq e Fapesp, à persistência e confiança da minha excelente orientadora e também pelo meu esforço, dedicação e fé.

- ✓ Agradeço a Bel, pela orientação, competência, dedicação, confiança, paciência, amizade e por participar desta importante etapa da minha vida;
- ✓ Aos meus pais, pela minha educação, por todas as brigas, por todo amor, enfim por tudo que eles me ensinaram;
- ✓ Ao amor da minha vida, minha sobrinha Bruna, que fez cada dia da minha trajetória ser mais feliz ao chegar em casa e ver o seu sorriso;
- ✓ Ao meu marido, Tiago, pela paciência, compreensão, amor, torcida e pela excelente convivência;
- ✓ À minha querida e melhor amiga, quase uma irmã, Dayane, por todos os bons momentos que vivemos juntas;

-
- ✓ À minha família, irmãs, tios, avós, por fazerem parte de minha vida;
 - ✓ À Profa. Inês Valéria, pela agradável convivência, ensinamentos, conselhos e oportunidades;
 - ✓ À Profa. Carminha, pelas agradáveis conversas e excelentes almoços e pelo tempo dedicado à análise microscópica deste trabalho;
 - ✓ Ao pessoal do laboratório pela convivência, que agüentaram meu mau-humor, minhas lágrimas, meus risos e minhas histórias: Adair, Antônio, Caio, Cassiane, Ciça, Clodoaldo, Daniel, Eduardo, Emerson, Evandro, Geovanna, Heitor, Jonathan, Juliana, Larissa, Lili, Manu, Márcia, Mariana, Miguel, Patrícia, Rafael, Rafaelle, Renato, Rose, Sabrina, Sebastian, Valdir, Viviane;
 - ✓ Ao pessoal da CPG, pela competência na administração da nossa pós-graduação;
 - ✓ Ao funcionário Mário da mecânica fina, pela confecção dos reatores;
 - ✓ Aos técnicos Daniel, Diva, Fabiana, Márcia, Ricardo, pelas análises realizadas;
 - ✓ À UNICAMP, pela minha formação e pela oportunidade de realizar o meu projeto;
 - ✓ Ao Instituto de Química da UNICAMP, pela infra-estrutura disponível para realização deste projeto;
 - ✓ À FAPESP, pelo suporte financeiro;
 - ✓ A todas as pessoas que torceram por mim, que me ajudaram em todas as etapas de minha vida e que por um lapso de memória eu tenha esquecido;

CURRICULUM VITAE

30/03/1978, brasileira de Campinas, SP

1. FORMAÇÃO ACADÊMICA

1.1. Doutorado Direto em Química

- ❖ Instituto de Química – UNICAMP, 08/2005 - 03/2010:

Polimerização *in situ* do PMMA em presença de elastômero saturado, FAPESP: 04/13723-1, Departamento de Físico-Química.

1.1.1. Participação no Programa de Estágio Docente II – Auxílio à Docência:

- ❖ 03/2007 - 06/2007, QG 108 – **Química Geral Teórica**, oferecida aos alunos de graduação do Instituto de Química – UNICAMP.
- ❖ 08/2008 - 12/2008, QF 632 – **Físico-Química Experimental**, oferecida aos alunos do Instituto de Química – UNICAMP.

1.2. Bacharel em Modalidade Química Tecnológica

- ❖ Instituto de Química – UNICAMP, 02/2000 - 12/2004.

1.2.1. Iniciação científica

- ❖ Instituto de Química – UNICAMP, Fapesp: 08/2001 - 08/2003;

Título do Projeto: Blendas de PHB e EPDM funcionalizado com anidrido maleico, Prof^a. Dr^a. Maria Isabel Felisberti, Departamento de Físico-Química.

2. EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

2.1. 09/2003 – 11/2004: Grupo EMS Sigma Pharma, Hortolândia – SP.

- ❖ Estágio na área de pesquisa, desenvolvimento e validação de métodos analíticos para quantificação de princípio ativo em plasma, através de análises em LC/MS/MS (cromatografia líquida acoplada com espectro de massa).

3. FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

3.1. 10/2007 – 12/2007: Tomas Bata University – Zlin, República Tcheca

- ❖ Estágio em química orgânica aplicada a sínteses e modificações estruturais de compostos biologicamente ativos. Experiência na determinação das estruturas através de IR, RMN e espectroscopia de massa.

4. PRODUÇÃO CIENTÍFICA

4.1. Artigos

- ❖ **Poly(hydroxybutyrate)/acrylonitrile-g-(ethylene-co-propylene-co-diene)-g-styrene blends: Their morphology and thermal and mechanical behavior**, Fabiana Pires de Carvalho, Antonio Carlos Quental, Maria Isabel Felisberti, *Journal of Applied Polymer Science*, 110, 880-889, 2008.
- ❖ **2-(1-Adamantyl)-1-{4-[(2-chloro-9-isopropyl-9H-purin-6-yl)aminomethyl]-phenyl}ethanone**.
Michal Roucha, Marek Nečas, Fabiana Pires de Carvalho, Robert Vícha, *Acta Crystallographica Section E*, 65, o298-o299, 2009.
- ❖ **Blendas de PHB e seus copolímeros: miscibilidade e compatibilidade (review)**, Antonio Carlos Quental, Fabiana Pires de Carvalho, Eduardo dos Santos Tada, Maria Isabel Felisberti, *Química Nova*, no prelo.
- ❖ **PMMA-AES blends prepared by *in situ* polymerization**, Fabiana Pires de Carvalho, Maria do Carmo Gonçalves, Maria Isabel Felisberti, *Macromolecular Symposia*, submetido em outubro de 2009.
- ❖ **Blends of Biodegradable Poly(hydroxybutyrate) and Amorphous Poly(ethylene terephthalate-co-1,4-cyclohexenedimethanol terephthalate): Morphology and Thermal and Mechanical Properties**, Antonio Carlos Quental, Fabiana Pires de Carvalho, Maria Isabel Felisberti, Derval dos Santos Rosa, Maira de Lourdes Rezende, *Journal Polymers and the Environment*, submetido em março de 2009.

4.2. Resumo de trabalho científico apresentado em congressos.

4.2.1. Blendas de poli(metacrilato de metila) e o elastômero poli(acrilato-co-estireno-co-acrilonitrila) obtidos por polimerização *in situ*, Daniel Rotella Cocco, Fabiana Pires de Carvalho, Maria Isabel Felisberti, 10° CBPol - 10° Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu-PR, 13 – 17 de outubro de 2009.

4.2.2. Blendas de poli(metacrilato de metila) e o elastômero poli(acrilato-co-estireno-co-acrilonitrila) obtidos por polimerização *in situ*, Daniel Rotella Cocco, Fabiana Pires de Carvalho, Maria Isabel Felisberti, XVII Congresso Interno de Iniciação Científica Unicamp, Campinas – SP, 23 - 24 de setembro de 2009.

4.2.3. *In situ* polymerized PMMA-AES blends, Fabiana Pires de Carvalho, Maria do Carmo Gonçalves, Maria Isabel Felisberti, EPF 09 – European Polymer Congress 2009, Graz – Áustria, 12 – 17 de julho de 2009.

4.2.4. Blendas de poli(metacrilato de metila) e o elastômero poli(acrilato-co-estireno-co-acrilonitrila) obtidos por polimerização *in situ*, Daniel Rotella Cocco, Fabiana Pires de Carvalho, Maria Isabel Felisberti, XVI Congresso Interno de Iniciação Científica Unicamp, Campinas – SP, 24 - 25 de setembro de 2008.

4.2.5. Adamantane bearing benzylamines and their complexes with cyclodextrin, Fabiana Carvalho, Robert Vicha, Michal Roucha, Radek Marek, Richard Čmelík, Robert Bernat, BOS 2008 - Balticum Organicum Syntheticum, Vilnius - Lituânia, 29 de junho - 2 de julho de 2008.

4.2.6. Thermal and Mechanical Properties of *In situ* Polymerized PMMA-AES blends, Fabiana Pires de Carvalho, Maria Isabel Felisberti, PPS 24 - The Polymer Processing Society 24th Annual Meeting, Salerno – Itália, 15 - 19 de junho de 2008.

4.2.7. Blends of Polyvinyl chloride and thermoplastic elastomer based on poly[styrene-co-acrylonitrile)-g-(ethylene-co-propylene-co-diene], Fabiana Pires de Carvalho, Elaine Cristina Faria, Maria Isabel Felisberti, PPS 24 - The Polymer Processing Society 24th Annual Meeting, Salerno - Itália, 15 - 19 de junho de 2008.

4.2.8. Morphology, dynamic mechanical behavior and rheological properties of *in situ* polymerized PMMA-AES blends, Fabiana Pires de Carvalho, Maria Isabel Felisberti, PPS 23 - The Polymer Processing Society 23th Annual Meeting, Salvador - BA, 27 - 31 de maio de 2007.

4.2.9. Poli(metacrilato de metila) de alto impacto: síntese a partir da polimerização de MMA em presença de AES, Fabiana Pires de Carvalho, Maria Isabel Felisberti, 17^oCBECimat - 17^o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu - PR, 15 - 19 de novembro de 2006.

4.2.10. Blenda de poli(hidroxibutirato) e AES, Fabiana Pires de Carvalho, Antonio Carlos Quental, Maria Isabel Felisberti, Adair Rangel de Oliveira, Maria do Carmo Gonçalves, 7^o CBPol - 7^o Congresso Brasileiro de Polímeros, Belo Horizonte - MG, 9 - 13 de novembro de 2003.

4.2.11. Blenda de poli(hidroxibutirato) e PP-g-AM, Fabiana Pires de Carvalho, Antonio Carlos Quental, Maria Isabel Felisberti, Adair Rangel de Oliveira, Maria do Carmo Gonçalves, 7^o CBPol - 7^o Congresso Brasileiro de Polímeros, Belo Horizonte - MG, 9 - 13 de novembro de 2003.

4.2.12. Blendas de P(HB-co-HV) e EPDM-g-AM, Fabiana Pires de Carvalho, Antonio Carlos Quental, Maria Isabel Felisberti, XV CBECIMat-XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal-RN, 9 - 13 de novembro de 2002.

4.2.13. Blenda de poli(3-hidroxibutirato) e EPDM funcionalizado com anidrido maleico, Fabiana Pires de Carvalho, Antonio Carlos Quental, Maria Isabel Felisberti, X Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp, Campinas – SP, 25 e 26 de setembro de 2002.

4.3 Prêmio e títulos.

4.3.1. Prêmio INOVA UNICAMP de Iniciação à Inovação 2009, Blendas de poli(metacrilato de metila) e o elastômero poli(acrilato-co-estireno-co-acrilonitrila) obtidos por polimerização *in situ*, Daniel Rotella Cocco, Fabiana Pires de Carvalho, Maria Isabel Felisberti.

RESUMO

Neste trabalho foram preparadas e caracterizadas blendas de poli(metacrilato de metila), PMMA e poli[acrilonitrila-*g*-(etileno-co-propileno-co-dieno)-*g*-estireno], AES. O AES é um polímero amorfo e um material complexo, composto de uma mistura de poli(etileno-co-propileno-co-2-etilideno-5-norboneno) (EPDM), poli(estireno-co-acrilonitrila) (SAN), e copolímero de enxertia EPDM-*g*-SAN.

As blendas PMMA-AES foram obtidas por polimerização *in situ*, tendo-se como variáveis o solvente, agitação e atmosfera inerte, a fim de avaliar a influência destas sobre as propriedades estruturais e morfológicas das blendas. As blendas foram caracterizadas por espectroscopia infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear de ^{13}C (RMN de ^{13}C), microscopia eletrônica de varredura (SEM), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), análise dinâmico-mecânica (DMA) e resistência ao impacto. Os resultados mostraram que as blendas são imiscíveis apresentando uma morfologia complexa de domínios elastoméricos dispersos em uma matriz vítrea, dependente das condições de polimerização. Em algumas blendas, uma fração de PMMA encontra-se incluso na fase elastomérica, sugerindo uma morfologia tipo *core shell* ou tipo salame. Porém, essa morfologia complexa é afetada após o processo de injeção, devido ao efeito de temperatura e de cisalhamento. Extração seletiva e análise por espectroscopia infravermelho dos componentes das blendas mostraram que ocorre enxertia e/ou reticulação durante a polimerização. A sindiotaticidade do PMMA obtido em presença de AES aumenta com a quantidade de AES na blenda, devido às possíveis interações entre os grupos carbonilas do PMMA e os grupos nitrilas e fenilas da fase SAN. As blendas PMMA-AES apresentam propriedades mecânicas dependentes do teor de AES, sendo a resistência ao impacto das blendas superiores a do PMMA puro. Ensaio de envelhecimento fotoquímico acelerado mostraram que as blendas PMMA-AES apresentam queda na resistência ao impacto após envelhecimento.

ABSTRACT

In this work, blends of the poly(methyl methacrylate), PMMA, and the poly[acrylonitrile-*g*-(ethylene-*co*-propylene-*co*-diene)-*g*-styrene], AES, were prepared. AES is a complex mixture of poly(styrene-*co*-acrylonitrile), SAN, and poly(ethylene-*co*-propylene-*co*-diene), EPDM, and the graft copolymer EPDM-*g*-SAN.

Blends PMMA-AES were obtained by polymerization *in situ*, varying the solvent, the agitation and the inert atmosphere in order to evaluate their influence on the morphological and structural properties of the blends. The blends were characterized by infrared spectroscopy (FTIR), carbon-13 nuclear magnetic resonance (¹³C NMR), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), dynamic mechanical analysis (DMA) and Izod impact resistance test. The results showed that the PMMA-AES blends are immiscible and present a complex morphology. The morphology of some PMMA-AES blends is made up of an elastomeric dispersed phase in the glassy matrix, with inclusion of the matrix in the EPDM domains, suggesting core *shell* or *salami* morphology. However, this morphology is affected by the moulding injection process, due the temperature and shear effects. The selective extraction of the blends' components and the infrared spectroscopy showed that crosslinked and/or grafting reactions occur on EPDM chains during MMA polymerization. The syndiotactic PMMA obtained in the presence of AES increases with the amount of AES, due to the possible interaction among the carbonyl groups of PMMA and the nitrile or phenyl groups of SAN copolymer. The mechanical properties of the blends were influenced by the composition of the blend and the impact strength of the blends is superior to near PMMA. Photochemical aging tests showed that PMMA-AES blends presented decrease in the impact strength after aging.

ABREVIações

ABS	Poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno)	AN	Acrilonitrila
AES	Poli[acrilonitrila- <i>g</i> -(etileno-co-propileno-co-2-etilideno-5-norboneno) - <i>g</i> -estireno]	NaOH	Hidróxido de sódio
ASTM D256	Norma técnica ASTM para determinação da resistência ao impacto pendular de amostras entalhadas de plásticos	NR	Borracha natural
ASTM G53	Norma técnica ASTM de operação de aparelho para exposição à água e à luz para materiais não-metálicos	PA	Poliamida
CHN	Análise elementar: carbono, hidrogênio e nitrogênio	PB	Polibutadieno
DMA	Análise dinâmico-mecânica	PBT	Poli(tereftalato de butileno)
DSC	Calorimetria diferencial de varredura	PC	Policarbonato
ENB	2-etilideno-5-norborneno	PMMA	Poli(metacrilato de metila)
EPDM	Poli(etileno-co-propileno-co- dieno)	PP	Polipropileno
EPDM- <i>g</i> -PMMA	Copolímero de enxertia de EPDM e poli(metacrilato de metila)	PPO	Poli(óxido de fenileno)
EPDM- <i>g</i> -SAN	Copolímero de enxertia de EPDM e SAN	PS	Poliestireno
EVA	Poli(etileno-co-acetato de vinila)	PVC	Poli(cloreto de vinila)
FTIR	Espectroscopia infravermelho	SAN	Poli(estireno-co-acrilonitrila)
GPC	Cromatografia de permeação em gel	SBS	Poli(estireno-co-butadieno-co-estireno)
HIPS	Poliestireno de alto impacto	SEM	Microscopia eletrônica de varredura
MA	Anidrido maleico	TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
MMA	Metacrilato de metila	Tg	Temperatura de transição vítrea
MBS	terpolímero poli(metacrilato de metila-co-butadieno-co-estireno)	TGA	Análise termogravimétrica
\overline{M}_n	Massa molar média numérica	THF	Tetrahidrofurano
\overline{M}_w	Massa molar média ponderada		

ÍNDICE DE TABELAS

<i>Tabela 3.1: Características dos materiais utilizados.</i>	30
<i>Tabela 3.2: Composição das soluções reacionais e das blendas, métodos e solventes utilizados na polimerização e nomenclatura adotada.</i>	37
<i>Tabela 3.3: Parâmetros de injeção de corpos de prova para ensaio de resistência ao impacto.</i>	38
.....	
<i>Tabela 4.1: Teor de tríades dos PMMA sintetizados e comercial.</i>	50
<i>Tabela 4.2: Massa molar, polidispersidade, taticidade, temperatura de transição vítrea e relaxação β do PMMA-A, PMMA-B e PMMA Comercial.</i>	53
<i>Tabela 4.3: Fração insolúvel, massa molar média numérica, \overline{M}_n, massa molar média ponderada, \overline{M}_w, e polidispersidade, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$, para PMMA, AES e suas blendas após extração do EPDM.</i>	65
<i>Tabela 4.4: Atribuições das bandas do PMMA, EPDM e SAN [64,114-116].</i>	69
<i>Tabela 4.5: Dados das frações tríades do PMMA puro e nas blendas.</i>	73
<i>Tabela 4.6: Temperatura de transição vítrea e diferença entre as Tg obtidas das curvas de módulo de perda e $\tan \delta$.</i>	99
<i>Tabela 4.7: Resistência ao impacto para PMMA, AES e suas blendas.</i>	109
<i>Tabela 4.8: Fração mássica, fração volumétrica e diâmetro dos domínios de EPDM e distância interpartículas (DIP).</i>	111
<i>Tabela 4.9: Resistência ao impacto de blendas de termoplásticos e elastômeros.</i>	113
<i>Tabela 4.10: Resistência ao impacto para PMMA, AES e blendas PMMA/AES.</i>	116

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1.1: Estrutura do PMMA.....</i>	<i>1</i>
<i>Figura 1.2: Mecanismo de polimerização radicalar do MMA [9].</i>	<i>3</i>
<i>Figura 1.3: Configurações das possíveis taticidades do PMMA.....</i>	<i>5</i>
<i>Figura 1.4: Mecanismo de degradação da cadeia principal do PMMA-CH₂=CH₂ e do PMMA-H [18].....</i>	<i>8</i>
<i>Figura 1.5: Mecanismo de degradação dos grupos laterais do PMMA-H [23,24,25].....</i>	<i>9</i>
<i>Figura 1.6: Mecanismo de degradação oxidativa do PMMA-CH₂=CH₂ [26,27,28].</i>	<i>10</i>
<i>Figura 1.7: Estrutura do AES.</i>	<i>11</i>
<i>Figura 1.8: Segmentação do mercado de plástico no Brasil em 2008 [46]......</i>	<i>13</i>
<i>Figura 1.9: Consumo aparente de resinas termoplásticas no Brasil em milhões de toneladas entre os anos de 2000 e 2008 [46].</i>	<i>14</i>
<i>Figura 1.10: Diagrama de fases de um sistema binário [52].....</i>	<i>16</i>
<i>Figura 1.11: Representação esquemática da separação de fases pelo mecanismo de nucleação e crescimento (NG): (I) evolução esquemática do perfil da fase; (II) morfologia da estrutura de fase resultante [51], sendo “Φ” a composição da fase e “d” o diâmetro da fase.</i>	<i>17</i>
<i>Figura 1.12: Representação esquemática da separação de fases pelo mecanismo de decomposição espinodal (SD): (I) evolução esquemática de concentração da fase; (II) morfologia da estrutura de fase resultante [51], sendo “Φ” a composição da fase em formação e “d” está relacionado ao comprimento de onda das flutuações de composição.</i>	<i>18</i>
<i>Figura 1.13: Diagrama de fases para a blenda PMMA/SAN. As curvas são identificadas pelo teor de acrilonitrila no SAN. Massa molar média ponderada $M_w(\text{PMMA}) = 43.000 \text{ g/mol}$ e $M_w(\text{SAN})$ entre 167.000 e 186.000 g/mol [83].</i>	<i>27</i>
<i>Figura 3.1: Reator de alumínio confeccionado para polimerização; (a) visão lateral, (b) visão superior, (c) visão interna e (d) sistema completo.</i>	<i>31</i>
<i>Figura 3.2: Dimensões (em cm) do reator de alumínio.....</i>	<i>32</i>
<i>Figura 3.3: Diagrama descritivo dos métodos utilizados para síntese do PMMA preparados por diferentes métodos.</i>	<i>33</i>
<i>Figura 3.4: Etapas da reação de polimerização do metacrilato de metila em presença de AES: (a) solução AES/solvente/MMA, (b) solução AES/solvente/MMA sob agitação, (c) adição de</i>	

<i>peróxido de benzoíla, (d) polimerização pelo método A, (e) polimerização pelo método B e (f) blenda PMMA/AES após polimerização.</i>	<i>35</i>
<i>Figura 3.5: Diagrama descritivo dos métodos de polimerização in situ para obtenção de blendas PMMA-AES.</i>	<i>36</i>
<i>Figura 3.6: Procedimento utilizado para extração/separação dos componentes das blendas PMMA-AES.</i>	<i>40</i>
<i>Figura 3.7: (a) Superfície de fraturas criogênicas de amostras não injetadas; (b) Superfície da fratura obtida após testes de resistência ao impacto de amostras injetadas.</i>	<i>42</i>
<i>Figura 3.8: Amostra com redução da área superficial no formato trapezoidal.</i>	<i>43</i>
<i>Figura 3.9: Representação esquemática na região de corte do ultramicrotomo.</i>	<i>43</i>
<i>Figura 3.10: (a) Seção observada para blendas PMMA-AES não injetadas (b) Seção transversal analisada para blendas PMMA-AES injetadas.</i>	<i>44</i>
<i>Figura 3.11: Câmara de envelhecimento fotoquímico [87].</i>	<i>45</i>
<i>Figura 3.12: Corpo de prova entalhado para ensaio de resistência ao impacto e esquema da forma de confecção da pré-trinca.</i>	<i>46</i>
<i>Figura 4.1: Espectro de RMN de ¹H para o PMMA comercial e sintetizado pelos métodos A e B.</i>	<i>47</i>
<i>Figura 4.2: Espectro de RMN de ¹³C para os PMMA comercial e sintetizados.</i>	<i>48</i>
<i>Figura 4.3: Ampliação do Espectro de ¹³C para o PMMA comercial e sintetizado (a) região da carbonila e (b) região da metila.</i>	<i>49</i>
<i>Figura 4.4. (a) Curvas de módulo de armazenamento (E'), (b) módulo de perda (E'') e (c) tan δ em função da temperatura.</i>	<i>51</i>
<i>Figura 4.5: Representação esquemática do movimento molecular na relaxação secundária do PMMA.</i>	<i>52</i>
<i>Figura 4.6: Curvas (a) termogravimétricas e (b) termogravimétricas diferenciais sob atmosfera inerte para o (●) PMMA-A, (○) PMMA-B, (■) PMMA comercial e (▲) AES.</i>	<i>54</i>
<i>Figura 4.7: Esquema da transferência de radicais do SAN para o EPDM [36].</i>	<i>56</i>
<i>Figura 4.8: Curvas (a) termogravimétricas e (b) termogravimétricas diferenciais sob atmosfera oxidante para o (●) PMMA-A, (○) PMMA-B, (■) PMMA comercial e (▲) AES.</i>	<i>56</i>
<i>Figura 4.9: Mecanismos de degradação do PMMA em atmosfera oxidante [27].</i>	<i>57</i>

<i>Figura 4.10: Mecanismo da degradação termooxidativa do AES.</i>	58
<i>Figura 4.11: Mistura heterogênea resultante da dissolução do AES em metacrilato de metila.</i>	59
<i>Figura 4.12: Mecanismo da polimerização radicalar.</i>	60
<i>Figura 4.13: Mecanismo de transferência de cadeia da polimerização radicalar do metacrilato de metila em presença de clorofórmio [101].</i>	61
<i>Figura 4.14: Mecanismo de transferência de cadeia da polimerização radicalar do metacrilato de metila em presença de tolueno [101].</i>	61
<i>Figura 4.15: Mecanismo de inibição da polimerização radicalar por oxigênio [105,106,107].</i>	62
<i>Figura 4.16: Mistura bifásica resultante da dispersão da blenda PMMA-AES em clorofórmio.</i>	63
<i>Figura 4.17: Mecanismo de reticulação do EPDM na presença de peróxido [108].</i>	64
<i>Figura 4.18: Espectros infravermelho no modo ATR das frações extraídas das blendas PMMA-AES.</i>	68
<i>Figura 4.19: Espectro de FTIR de transmitância para as blendas PMMA-AES.</i>	70
<i>Figura 4.20: Espectros de RMN de ¹³C para PMMA puro e suas blendas preparadas pelos diferentes métodos.</i>	71
<i>Figura 4.21: Espectro de RMN de ¹³C, com ampliação da região da metila para PMMA e blendas PMMA-AES.</i>	72
<i>Figura 4.22: Porcentagem de tríades (rr) do PMMA puro e nas blendas em função do teor de EPDM, (■) método A em clorofórmio; (●) método A em tolueno; (▲) método B em clorofórmio; (▼) método B em tolueno.</i>	74
<i>Figura 4.23: Mecanismo proposto para polimerização de MMA em ausência e em presença de AES [123].</i>	75
<i>Figura 4.24: (a) Micrografia eletrônica de varredura do AES puro, (b) micrografia eletrônica de transmissão do AES puro.</i>	76
<i>Figura 4.25: Micrografia eletrônica de transmissão do AES [retirado da referência 34].</i>	77
<i>Figura 4.26: Micrografias obtidas por SEM das fraturas criogênicas com fase EPDM extraída para blendas PMMA-AES não injetadas preparadas pelo método A, utilizando clorofórmio como solvente. (—) 1000 nm.</i>	78

<i>Figura 4.27: Micrografia obtida por SEM da fratura criogênica da blenda 5.9EPDM-C-A, com fase EPDM extraída. (—) 1000 nm.....</i>	<i>79</i>
<i>Figura 4.28: Micrografias obtidas por TEM das blendas de PMMA-AES preparadas pelo método A, utilizando clorofórmio como solvente.....</i>	<i>81</i>
<i>Figura 4.29: Micrografia obtida por TEM (a) blenda 6.9EPDM, (b) HIPS [127].</i>	<i>82</i>
<i>Figura 4.30: (a) Produtos da polimerização in situ (○) segmentos do polímero vítreo e (●) segmentos da fase elastomérica; (b) distribuição dos diferentes constituintes da blenda nas fases elastomérica e matriz e na interface [adaptado da referência 57].</i>	<i>83</i>
<i>Figura 4.31: Mecanismo de formação do copolímero de enxertia das blendas PMMA-AES onde R• é qualquer radical formado no meio reacional.</i>	<i>83</i>
<i>Figura 4.32: Representação esquemática do diagrama de fases ternário para mistura Polímero 1, Monômero 2 e Polímero 2, onde A, C e D representam o início da polimerização, início da separação de fases e o processo de inversão de fases, respectivamente [adaptado da referência [129].</i>	<i>84</i>
<i>Figura 4.33: Micrografias obtidas por SEM das fraturas criogênicas com fase EPDM extraída para blendas PMMA-AES preparadas pelo método A utilizando tolueno como solvente. (—) 1000 nm.....</i>	<i>86</i>
<i>Figura 4.34: Micrografias obtidas por TEM das blendas de PMMA-AES preparadas pelo método A, utilizando tolueno como solvente.....</i>	<i>87</i>
<i>Figura 4.35: Micrografias obtidas por SEM das fraturas criogênicas para blendas PMMA-AES preparadas pelo método B com fase EPDM extraída. (—) 1000 nm.....</i>	<i>88</i>
<i>Figura 4.36: Micrografias obtidas por TEM das blendas de PMMA-AES preparadas pelo método B.</i>	<i>90</i>
<i>Figura 4.37: Micrografias obtidas por SEM dos testes de resistência ao impacto com fase EPDM extraída para blendas PMMA-AES injetadas preparadas pelo método A utilizando clorofórmio como solvente. (—) 1000 nm</i>	<i>92</i>
<i>Figura 4.38: Micrografias obtidas por TEM das blendas PMMA-AES injetadas.....</i>	<i>93</i>
<i>Figura 4.39: Histogramas do diâmetro dos domínios de EPDM obtidos de imagens de TEM para as blendas PMMA-AES injetadas.....</i>	<i>94</i>

<i>Figura 4.40: Módulo de Armazenamento (E') em função da temperatura para PMMA, AES e blendas PMMA-AES preparadas pelo (a) método A, solvente clorofórmio, (b) método A, solvente tolueno, (c) método B, solvente clorofórmio, (d) método B, solvente tolueno.</i>	<i>96</i>
<i>Figura 4.41: Módulo de perda (E'') em função da temperatura para PMMA, AES e blendas PMMA-AES preparadas pelo (a) método A, solvente clorofórmio, (b) método A, solvente tolueno, (c) método B, solvente clorofórmio, (d) método B, solvente tolueno.</i>	<i>97</i>
<i>Figura 4.42: $\tan \delta$ em função da temperatura para PMMA, AES e blendas PMMA-AES preparadas pelo (a) método A, solvente clorofórmio, (b) método A, solvente tolueno, (c) método B, solvente clorofórmio, (d) método B, solvente tolueno.</i>	<i>98</i>
<i>Figura 4.43: Temperatura de transição vítrea em função do teor de EPDM obtida da curva E'' x T, para o PMMA, AES e blendas PMMA-AES (a) método A (b) método B; (■) clorofórmio e (○) tolueno.</i>	<i>101</i>
<i>Figura 4.44: Curvas E'' x T simuladas e experimentais em função da temperatura para as blendas PMMA-AES.</i>	<i>103</i>
<i>Figura 4.45: Módulo de armazenamento em função da temperatura para PMMA, AES e blendas PMMA-AES obtidas pelo método A em clorofórmio (a) injetadas, (b) não injetadas.</i>	<i>104</i>
<i>Figura 4.46: Módulo de perda em função da temperatura para PMMA, AES e blendas PMMA-AES obtidas pelo método A em clorofórmio (a) injetadas, (b) não injetadas.</i>	<i>105</i>
<i>Figura 4.47. $\tan \delta$ em função da temperatura para PMMA, AES e blendas PMMA-AES obtidas pelo método A em clorofórmio (a) injetadas, (b) não injetadas.</i>	<i>105</i>
<i>Figura 4.48. Temperatura de transição vítrea em função do teor de EPDM para PMMA, AES e blendas PMMA-AES (a) não injetadas e (b) Injetadas; (■) fase PMMA/SAN, (●) fase EPDM e (▲) PMMA.</i>	<i>106</i>
<i>Figura 4.49: Modelo de comportamento térmico da fase elastomérica dispersa em uma matriz vítrea [138].</i>	<i>108</i>
<i>Figura 4.50: Resistência ao impacto em função do teor de EPDM para PMMA e blendas PMMA-AES.</i>	<i>109</i>
<i>Figura 4.51: Fotografias dos corpos de provas para ensaios de resistência ao impacto das blendas de PMMA-AES (a) não envelhecidas; e envelhecidas por (b) 1440 h (c) 2880 h.</i>	<i>116</i>
<i>Figura 4.52: Resistência ao impacto em função do teor de EPDM para PMMA e blendas PMMA/AES não envelhecidos e envelhecidos.</i>	<i>117</i>

Figura 4.53: Porcentagem residual da resistência ao impacto em função do teor de EPDM para PMMA, HIPS e blendas de PMMA-AES. 118

ÍNDICE GERAL

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Poli(metacrilato de metila) (PMMA).	1
1.2. Taticidade do PMMA.	4
1.3. Degradação Térmica do PMMA.	6
1.4. Poli[acrilonitrila-g-(etileno-co-propileno-co-dieno)-g-estireno], AES.	10
1.5. Blendas Poliméricas.	13
1.6. Morfologia de Blendas Poliméricas.	15
1.7. Tenacificação de Polímeros.	19
1.8. Blendas de Poli(metacrilato de metila) com Elastômeros.	21
1.9. Blendas com AES.	24
1.10. PMMA – Janela de Miscibilidade PMMA/SAN.	26
2. OBJETIVOS.	29
3. PARTE EXPERIMENTAL.	30
3.1. Materiais.	30
3.2. Reatores para polimerização.	31
3.3. Purificação do monômero metacrilato de metila.	32
3.4. Polimerização do metacrilato de metila.	32
3.5. Polimerização in situ do metacrilato de metila em presença de AES.	34
3.6. Nomenclatura.	36
3.7. Injeção dos corpos de provas das blendas PMMA-AES.	37
3.8. Caracterização dos materiais.	38
3.8.1. Análise Elementar (CHN).	38
3.8.2. Teor de insolúveis.	39
3.8.3. Extração dos componentes das blendas PMMA-AES.	39
3.8.4. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).	40
3.8.5. Espectroscopia infravermelho.	41
3.8.6. Ressonância Magnética Nuclear de ¹³ C.	41
3.8.7. Morfologia	41
3.8.7.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).	41

3.8.7.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	42
3.8.8. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).	44
3.8.9. Análise Termogravimétrica (TGA).	45
3.8.10. Envelhecimento fotoquímico (ASTM G53).	45
3.8.11. Ensaio mecânicos.....	46
3.8.11.1 Ensaio Mecânico de Resistência ao Impacto (ASTM D256).....	46
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	47
4.1. Caracterização dos materiais de partida, PMMA e AES.....	47
4.1.1. Ressonância Magnética Nuclear de ¹³ C e ¹ H.....	47
4.1.2. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).	50
4.1.3. Análise Termogravimétrica (TGA).	53
4.2. Caracterização das blendas PMMA-AES.....	59
4.2.1. Polimerização in situ das blendas PMMA-AES.	59
4.2.2. Espectroscopia infravermelho.	67
4.2.3. Ressonância Magnética Nuclear de ¹³ C e ¹ H.....	71
4.2.4. Análise Morfológica.	75
4.2.5. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).	95
4.2.6. Ensaio Mecânico de Resistência ao Impacto Izod (ASTM D256).....	109
4.2.7. Envelhecimento Fotoquímico.	115
4.2.7.1. Resistência ao Impacto.....	116
5. CONCLUSÃO.....	119
6. REFERÊNCIAS.....	120

1. INTRODUÇÃO.

1.1. Poli(metacrilato de metila) (PMMA).

O poli(metacrilato de metila) (Figura 1.1) é um dos materiais de grande importância na indústria de polímeros, reconhecido como o acrílico mais utilizado comercialmente, ocupando uma posição intermediária entre os *commodities* e polímeros de engenharia [1].

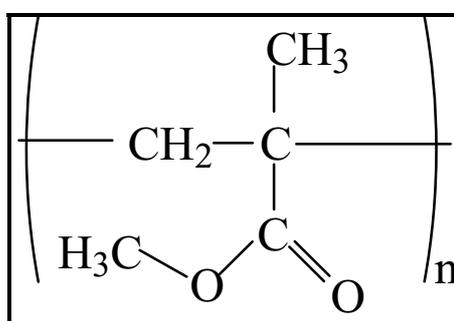


Figura 1.1: Estrutura do PMMA.

O poli(metacrilato de metila) é um poliéster alifático, que apresenta excelentes propriedades ópticas e mecânicas, alta resistência às intempéries e à abrasão, além de apresentar boa estabilidade dimensional. Devido as suas características ópticas o PMMA é usado em vidraças, lentes, painéis, letreiros e principalmente em *outdoors*. Além disso, é comumente usado na fabricação de banheiras, peças de decoração, espelhos, utensílios domésticos, embalagens para gêneros alimentícios e em aplicações na indústria de tintas. No campo da medicina, o PMMA tem sido utilizado com sucesso em próteses, implantes, cirurgias estéticas e reparadoras, além de ser também muito utilizado na área odontológica [1-4]. O PMMA apresenta diversas aplicações e para determinadas utilizações são necessárias diferentes características físico-químicas e mecânicas do produto, que podem ser mais ou menos rígidas conforme o uso e que dependem fortemente das condições em que a polimerização ocorre.

Entre os principais métodos de obtenção do PMMA destacam-se a polimerização aniônica e a polimerização radicalar do monômero metacrilato de metila (MMA) utilizando iniciadores como peróxidos ou compostos azo, sendo esse último método o mais utilizado industrialmente [2].

A polimerização radicalar do MMA pode ser realizada em massa (*bulk*), em suspensão, em emulsão ou em solução. Em todos os casos, é essencial remover os inibidores normalmente presentes no monômero. Inibidores como a hidroquinona e 4-metóxi-fenol, ou ainda aminas aromáticas, podem ser removidos por extração alcalina ou ácida, respectivamente. Para prevenir a inibição causada pelo oxigênio dissolvido, os monômeros acrílicos também devem ser deaerados (ou degasados) cuidadosamente [5,6].

Entre as desvantagens observadas para a polimerização em massa estão a alta viscosidade do meio, após aproximadamente 20 % de conversão, que dificulta a dissipação do calor de reação, ocasionando uma autoaceleração do processo, conhecida como efeito gel ou Trommsdorff e o aumento da probabilidade de ocorrência de reações laterais, gerando materiais com alta densidade de reticulação [3,5,7]. Nas polimerizações em emulsão e em suspensão, a necessidade de adição de surfactante e outros aditivos tende a dificultar a purificação para caracterização subsequente do polímero obtido [3,5].

Nos sistemas de polimerização em solução, de modo geral, a taxa de reação e o grau de polimerização decrescem com a menor concentração do monômero. O tipo de solvente utilizado também é importante, pois influencia as reações de transferências de cadeia (diminuindo a massa molar do polímero), nos mecanismos de terminação e também na estereorregularidade, ou taticidade do polímero formado [3].

O mecanismo de reação da polimerização radicalar do MMA pode ser dividido em três etapas principais: iniciação, propagação e terminação. O mecanismo das etapas envolvidas na polimerização do MMA, utilizando o peróxido de benzoíla como iniciador, é apresentado na Figura 1.2.

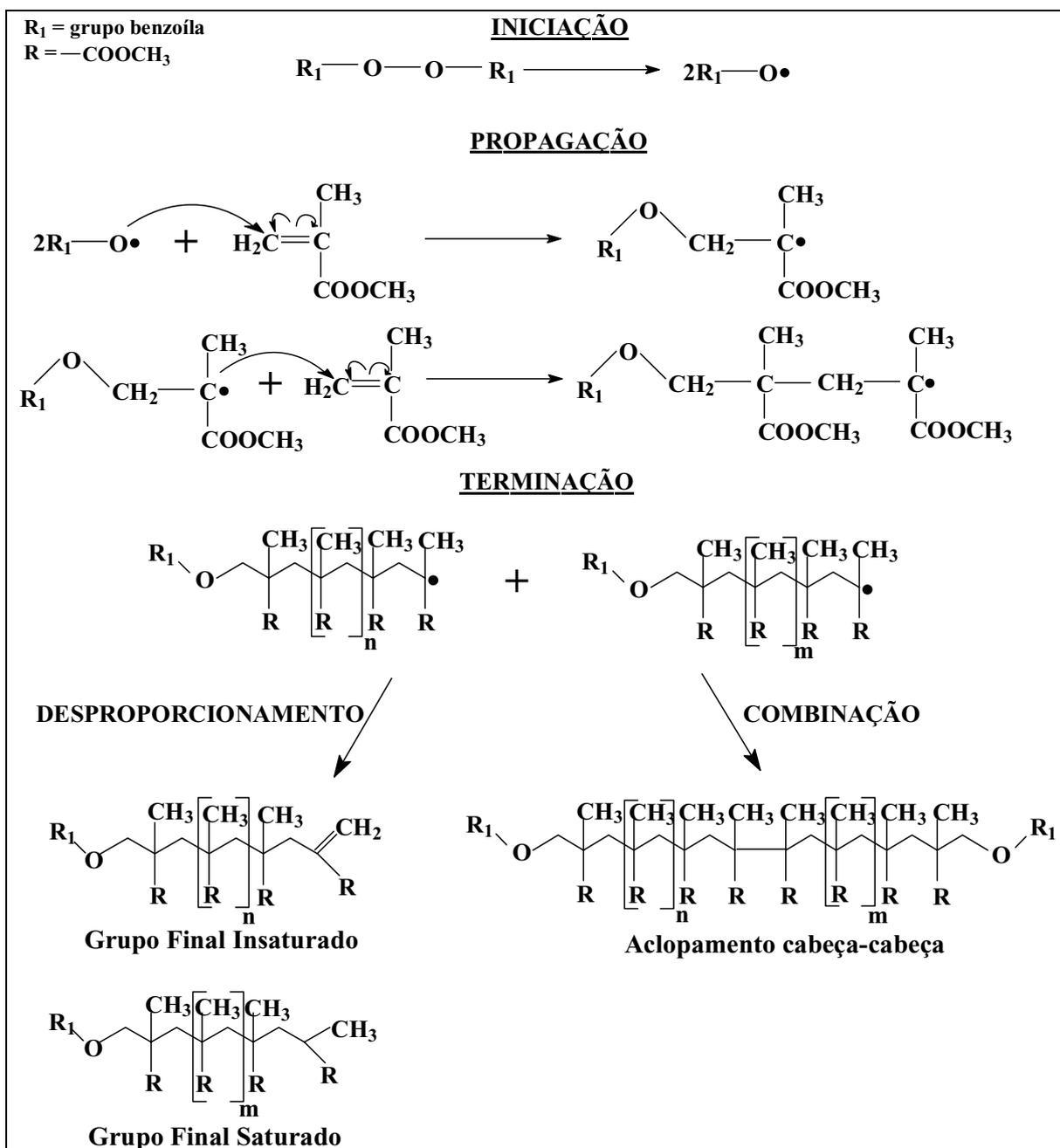


Figura 1.2: Mecanismo de polimerização radicalar do MMA [9].

Na etapa de iniciação a formação de radicais livres ocorre por homólise através do aumento de energia do sistema e depende da estrutura do iniciador [8]. Na fase de propagação, os radicais formados reagem com o monômero para formar uma nova espécie reativa e a cadeia polimérica contendo a espécie radicalar ou macroradical

cresce pela adição sucessiva de monômeros. A etapa de terminação pode ocorrer através das reações de desproporcionamento ou combinação [9]. Na reação de desproporcionamento é formado um número equivalente de cadeias poliméricas com terminações insaturadas e saturadas. Na reação de combinação ocorrem acloparmentos cabeça-cabeça. Além desses dois processos, também pode ocorrer o mecanismo de transferência de cadeia, onde a cadeia em crescimento abstrai um hidrogênio de outra molécula, que pode ser do próprio monômero ou mesmo de uma molécula de solvente, transferindo o radical para esta outra espécie [10].

1.2. Taticidade do PMMA.

Taticidade é uma característica microestrutural fundamental em polímeros que afeta diretamente as propriedades físicas e químicas desses materiais [11]. A classificação de um polímero em relação a sua taticidade está relacionada com a posição dos grupos substituintes na cadeia polimérica, ou seja, representa a forma como um segmento de cadeia em um determinado polímero se dispõe espacialmente em relação aos segmentos vizinhos, podendo ser descrita como a repetibilidade do arranjo tridimensional de cada unidade, ou *mero*, na cadeia polimérica. Dessa forma, se a cadeia principal do polímero apresentar os seus grupos substituintes ordenados espacialmente da mesma maneira, o polímero é denominado isotático (*mm*), proveniente de uma configuração *meso*. Se os grupos substituintes estiverem arranjados aleatoriamente, o polímero é denominado atático (*mr*) e se apresentar os substituintes dispostos espacialmente de forma alternada, ele receberá o nome de sindiotático (*rr*), proveniente de uma configuração racêmica, como ilustrado na Figura 1.3 [12,13].

A taticidade do polímero é um fator importante, uma vez que influencia diretamente o empacotamento das cadeias poliméricas, e, conseqüentemente, o volume livre do polímero. Portanto, a taticidade afeta consideravelmente a temperatura de transição vítrea (T_g) do PMMA. Os valores aproximados da temperatura de transição vítrea

descritos na literatura para o PMMA isotático, atático e sindiotático são 42 °C, 139 °C e 124 °C, respectivamente [1].

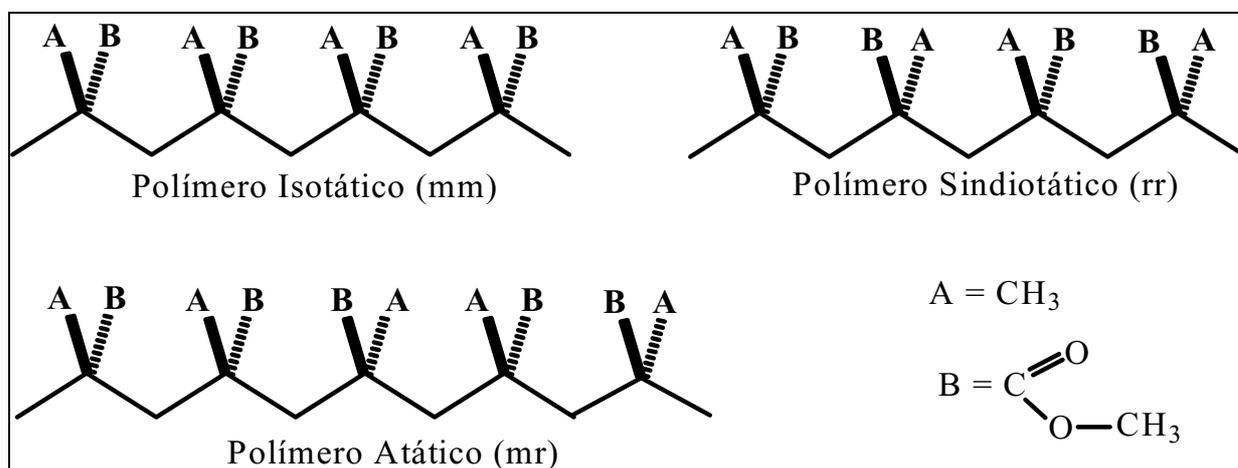


Figura 1.3: Configurações das possíveis taticidades do PMMA.

A diferença observada em relação à temperatura de transição vítrea pode ser explicada pelo fato de que o polímero isotático apresenta um maior número de segmentos com conformação *gauche*, enquanto que o polímero sindiotático apresenta uma maior concentração de segmentos com conformação *trans*. As conformações *trans* do polímero sindiotático favorecem as interações entre os grupos substituintes da cadeia, levando a uma menor mobilidade da cadeia e, por consequência, a um aumento na temperatura de transição vítrea. Nas conformações *gauche* do polímero isotático as interações entre grupos substituintes são menos efetivas. Sendo assim, a cadeia principal se torna menos rígida e a temperatura de transição vítrea do polímero diminui [13,14].

A taticidade do PMMA é determinada pela rota sintética utilizada para a obtenção do polímero. Através da polimerização radicalar, devido ao seu caráter aleatório, são obtidas cadeias com graus diferenciados de taticidade. No caso da obtenção de PMMA via polimerização aniônica ocorre a formação de cadeias isotáticas. Para um sistema de polimerização em solução, utilizando tolueno como solvente e peróxido de

benzoíla como iniciador, à temperatura de 60 °C, obtém-se PMMA contendo 62 % de configuração sindiotática, 35 % de configuração atática e 3 % de configuração isotática [5].

Além de influenciar o empacotamento das cadeias poliméricas, a taticidade também afeta a estabilidade térmica. O efeito da estereoregularidade sob o comportamento térmico de polímeros está associado às conformações preferenciais da cadeia polimérica [15]. Kitayama *et al.* [16] avaliaram a influência da taticidade sobre a degradação térmica do PMMA e os resultados obtidos por análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) sob fluxo de N₂, mostraram que o PMMA sindiotático apresenta maior temperatura de degradação em relação ao PMMA isotático. Os autores sugerem que a diferença observada na estabilidade térmica entre os PMMAs utilizados está relacionada à maior mobilidade das cadeias do PMMA isotático em comparação com o PMMA sindiotático, o que reflete na menor temperatura de transição vítrea do PMMA isotático. Chiantore e Guaita [17] avaliaram a degradação térmica de vários PMMAs preparados por polimerização aniônica e também observaram diferenças na estabilidade térmica entre PMMA isotático e sindiotático.

1.3. Degradação Térmica do PMMA.

A estabilidade térmica de polímeros é afetada pelas suas características estruturais, tais como: estrutura química do mero, massa molar, acoplamento cabeça-cabeça, acoplamento cabeça-cauda e terminações finais. As terminações das cadeias de PMMA dependem do processo de polimerização utilizado, sendo possível obter cadeias com terminações vinílicas, PMMA-CH₂=CH₂, cadeias com terminações em hidrogênio, PMMA-H e cadeias com acoplamentos cabeça-cabeça [16]. A utilização de agentes de transferência de cadeias durante o processo de polimerização reduz significativamente o número de ligações cabeça-cabeça e o número de cadeias com terminações vinílicas [18].

As cadeias de PMMA com terminações vinílicas, PMMA-CH₂=CH₂, frequentemente observadas em polímeros obtidos através da polimerização radicalar, apresentam baixa estabilidade térmica e iniciam sua decomposição a baixas temperaturas (aproximadamente 220 °C). Por outro lado, as cadeias com terminações em hidrogênio, PMMA-H, decompõe a maiores temperaturas (aproximadamente 300 °C) e frequentemente são observadas em polímeros obtidos através da polimerização aniônica. O PMMA-CH₂=CH₂ é menos estável devido à cisão da ligação β (ligação C-C vizinho ao grupo vinílico) [18,19].

O mecanismo de degradação térmica do PMMA tem sido extensivamente estudado por vários pesquisadores [18,20,21]. O PMMA obtido através da polimerização radicalar, que apresenta algumas cadeias com terminações vinílicas e outras com terminações em hidrogênio, apresenta dois estágios de degradação térmica. O primeiro correspondente à cisão β (aproximadamente em 220 °C) relacionado às cadeias com terminações vinílicas, enquanto a segunda se inicia por cisões aleatórias de ligações C-C, referentes às cadeias com terminações em hidrogênio, ocorrendo predominantemente em temperaturas mais altas (aproximadamente 300 °C) conforme apresentado nas etapas (1) e (2) na Figura 1.4, respectivamente. Os produtos intermediários se decompõem para a produção de monômero como representado na etapa (3) na Figura 1.4. A cisão aleatória da ligação C-C é o mecanismo predominante na decomposição do PMMA [22]. Além das terminações vinílicas, pequenas quantidades de acoplamento cabeça-cabeça (Figura 1.2) podem ser gerados durante a polimerização, resultando também em baixa estabilidade térmica (aproximadamente 200 °C) [18].

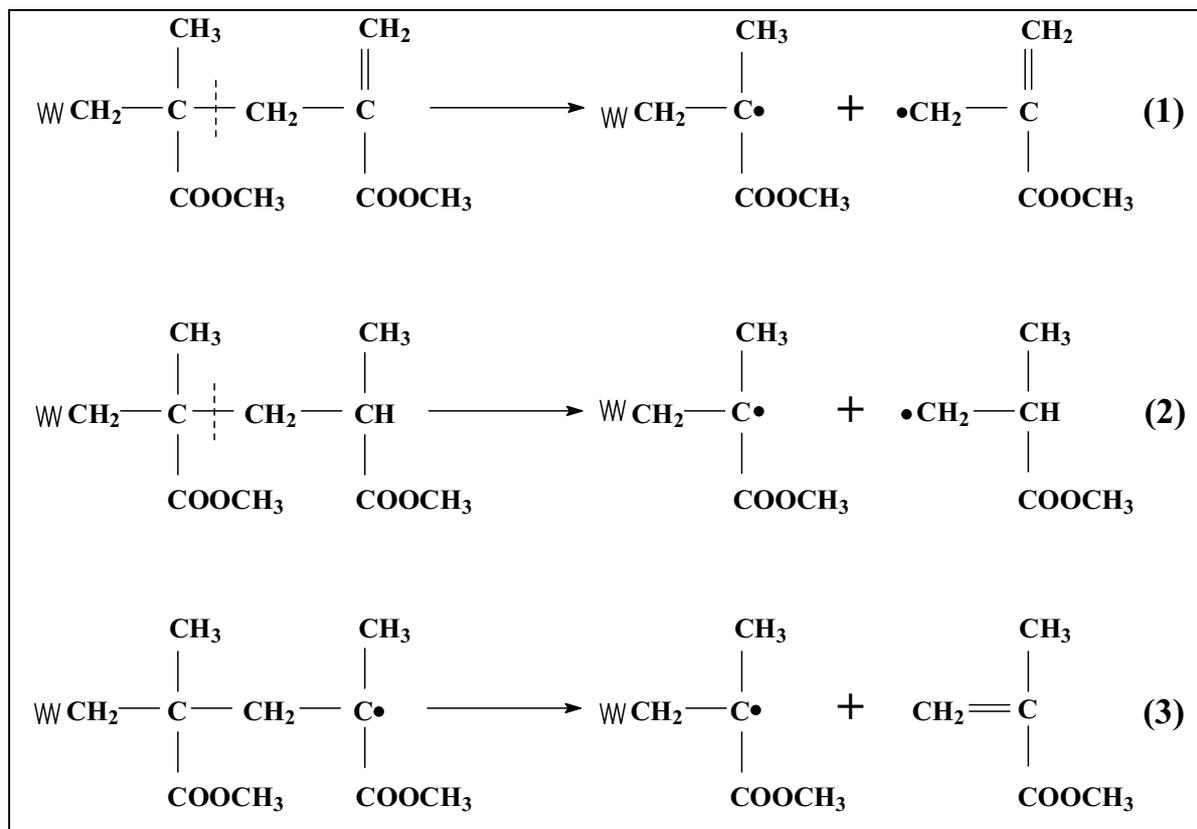


Figura 1.4: Mecanismo de degradação da cadeia principal do PMMA-CH₂=CH₂ e do PMMA-H [18].

Kashiwagi *et al.* [23] e Bounekhel e McNeill [24] verificaram que além da cisão aleatória da cadeia principal, também pode ocorrer a cisão aleatória da cadeia lateral durante o processo de decomposição (Figura 1.5). Os radicais $\cdot\text{OCH}_3$ e $\cdot\text{CH}_3$ formados nesse processo, podem abstrair um hidrogênio para a formação de CH_3OH e CH_4 (Figura 1.5, etapas 4 e 5) [23,24,25]. Esse mecanismo apresentado na Figura 1.5 ocorre menos frequentemente em comparação com o mecanismo principal [23,25].

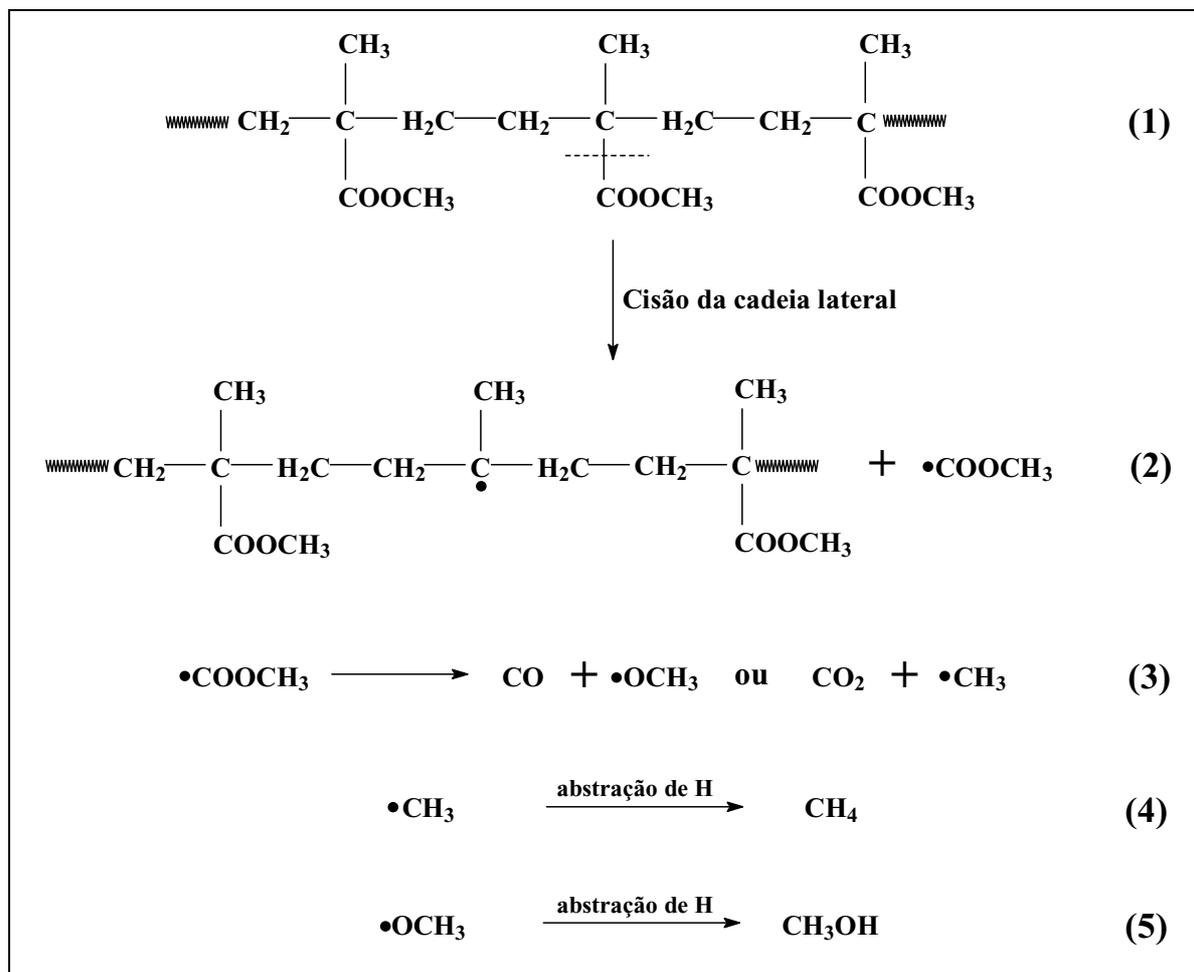


Figura 1.5: Mecanismo de degradação dos grupos laterais do PMMA-H [23,24,25].

Além dos estudos realizados sobre a degradação térmica, a degradação termo-oxidativa do PMMA também tem sido muito estudada [26,27,28]. Brown e Kashiwagi [26] propõem um mecanismo de degradação das cadeias de PMMA com terminações vinílicas, PMMA-CH₂=CH₂ em presença de oxigênio. Nesse mecanismo o oxigênio ataca o hidrogênio lábil da cadeia PMMA-CH₂=CH₂, formando hidroperóxidos, conforme apresentando na etapa (1) da Figura 1.6. Os hidroperóxidos são termicamente instáveis e sofrem cisão β, formando polímero com terminação hidroxila. Os polímeros que apresentam grupos finais saturados são termicamente mais estáveis em comparação com os polímeros que apresentam terminações vinílicas. O mecanismo de decomposição termo-oxidativa é diferente da

decomposição térmica na ausência de O₂, mas o produto principal da decomposição em ambos os casos é o monômero metacrilato de metila. A degradação do PMMA em atmosfera oxidante não é tão sensível às diferenças estruturais do polímero como se observa em atmosfera inerte [18].

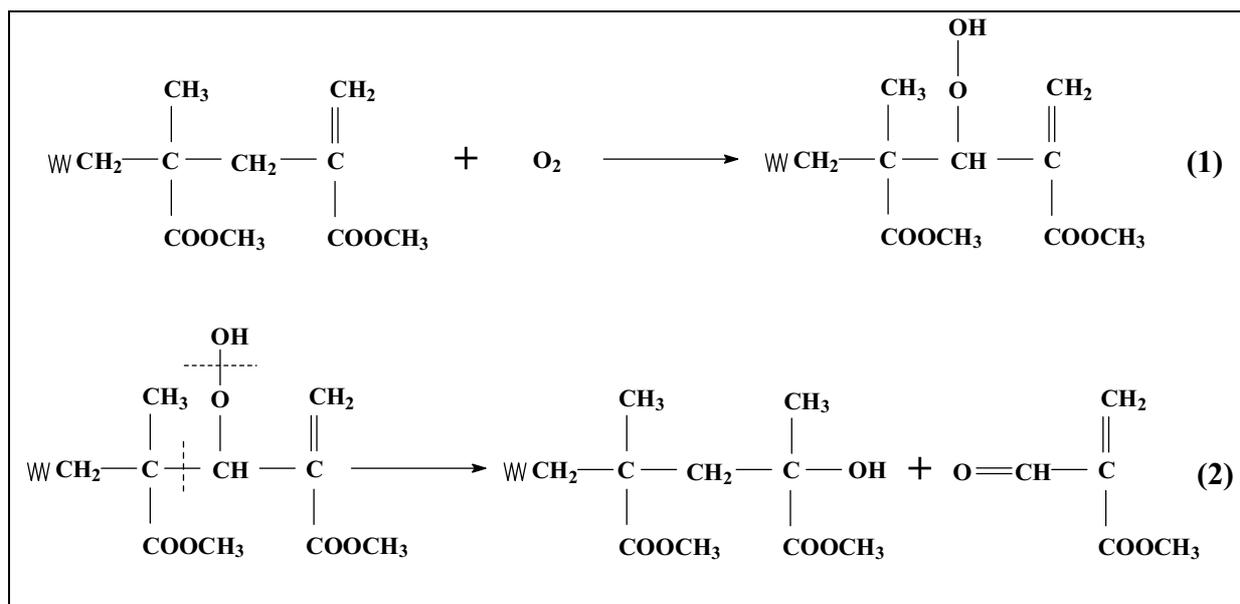


Figura 1.6: Mecanismo de degradação oxidativa do PMMA-CH₂=CH₂ [26,27,28].

Song *et al.* [29] também estudaram o mecanismo de degradação termooxidativa do PMMA. Na presença de O₂ o principal produto da decomposição é o MMA, mas outros compostos tais como 2-metil-oxirano metil ester, piruvato de metila e itaconato de dimetila são formados.

1.4. ***Poli[acrilonitrila-g-(etileno-co-propileno-co-dieno)-g-estireno], AES.***

O terpolímero poli(metacrilato de metila-co-butadieno-co-estireno), MBS, é um conhecido modificador de impacto, que confere à matriz de PMMA e de poliestireno, PS, maior resistência ao impacto. O MBS é amplamente utilizado em aplicações

eletrônicas, embalagens e eletrodomésticos [30]. Outro importante plástico de engenharia é o terpolímero acrilonitrila-butadieno-estireno, ABS, que apresenta alta resistência ao impacto, rigidez e aliado a estas propriedades, fácil obtenção e processabilidade, que justificam a sua utilização na indústria automobilística [31]. No entanto, o MBS e o ABS apresentam baixa resistência térmica e às intempéries, sendo o alto teor de insaturações da fase polibutadieno responsável pelas propriedades indesejáveis. O poliestireno de alto impacto, HIPS, também é outro material polimérico importante que apresenta ampla utilização na indústria automobilística, no entanto, também apresenta baixa resistência térmica e baixa resistência às intempéries devido ao alto teor de insaturação de sua fase elastomérica [32,33]. Deste modo, pesquisas nesta área levaram à produção de um termoplástico com baixo teor de insaturação o poli[acrilonitrila-*g*-(etileno-*co*-propileno-*co*-dieno)-*g*-estireno], AES (Figura 1.7).

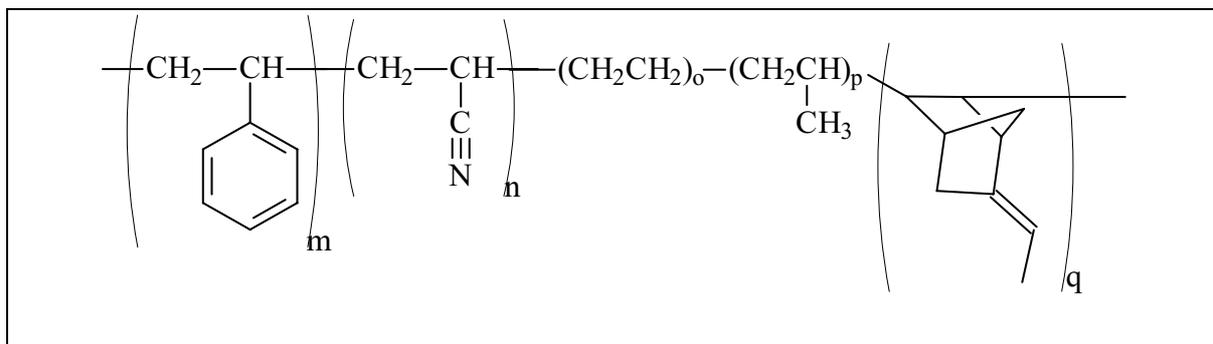


Figura 1.7: Estrutura do AES.

O AES é muito atrativo por apresentar apreciável resistência ao impacto e melhor resistência térmica e às intempéries que o ABS, MBS e o HIPS, devido ao baixo teor de insaturações do poli(etileno-*co*-propileno-*co*-2-etilideno-5-norboneno), EPDM, e também ao fato de que o grupo insaturado não se encontra na cadeia principal, mas no grupo lateral, combinada com uma alta resistência química e de distorção térmica, devido ao SAN [34]. As boas propriedades de resistência à degradação do EPDM são transmitidas ao AES, fato observado por Park *et al.* [35] através de análises termogravimétricas, onde se demonstrou que, para o AES, a temperatura onde ocorre

a máxima taxa de decomposição (390 °C) é superior à do ABS (370 °C), com a mesma concentração de fase elastomérica, superioridade também observada na resistência à degradação foto-oxidativa. Também foi observada [36] uma maior resistência à degradação térmica quando se aumenta a porcentagem de EPDM no AES. Park *et al.* [37] realizaram ensaios de envelhecimento acelerado constatando que o AES apresenta resistência à radiação ultravioleta superior a do ABS, observando-se que, para determinado tempo de irradiação, a diferença de coloração em relação às amostras iniciais foi muito superior para o ABS do que o AES.

AES é um elastômero comercial obtido pela copolimerização radicalar de estireno e acrilonitrila na presença de EPDM. Este processo resulta em uma mistura complexa compreendida por uma fração de SAN livre e de EPDM livre, além do copolímero de enxertia EPDM-g-SAN [36]. As propriedades do AES variam com as razões molares estireno/acrilonitrila no SAN, etileno/propileno no EPDM e SAN/EPDM no AES. A ordem de adição dos reagentes, como também as condições de polimerização afetam as propriedades do material obtido [38,39]. Além desses fatores, a distribuição de comonomeros estireno e acrilonitrila podem ter uma grande influência nas suas propriedades químicas e físicas, podendo influenciar o uso comercial do AES [40]. Devido a estes fatores, o AES é um material complexo, apresentando uma multiplicidade de distribuições de composição química e de massa molar, o que dificulta a sua caracterização.

O AES é utilizado na compatibilização de blendas de SAN/EPDM [39] e na tenacificação de polímeros como: poli(tereftalato de butileno) [34], o SAN [41], a poliamida 6 [38,42,43,44] e poli(metacrilato de metila) [45]. Porém, o uso do AES como modificador de impacto tem sido científica e tecnologicamente pouco explorado, apesar das características positivas do AES.

1.5. Blendas Poliméricas.

Atualmente os materiais poliméricos são muito utilizados em diversos mercados como, por exemplo, nas indústrias de embalagens e automobilísticas, na construção civil, aeroespacial e em bens de consumo em geral (Figura 1.8), como alternativa para substituição de outros materiais, seja pela escassez destes, pelos altos custos de obtenção dos mesmos, ou simplesmente pelas melhores propriedades apresentadas pelos polímeros em relação aos materiais substituídos.

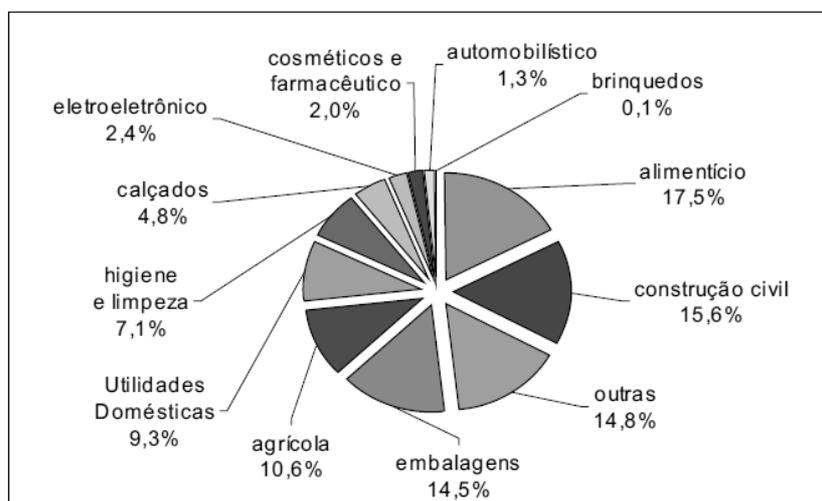


Figura 1.8: Segmentação do mercado de plástico no Brasil em 2008 [46].

Um levantamento realizado pela Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST), mostra que em 2008 o consumo aparente no Brasil chegou a 5.298.000 toneladas, um volume 6,8 % maior do que consumido em 2007, como mostrado na Figura 1.9 [46].

No entanto, a crescente utilização de materiais poliméricos torna necessária a modificação de determinadas propriedades para a utilização destes em aplicações específicas, levando a produção de novos materiais poliméricos de grande importância do ponto de vista tecnológico ou desafiante como parte de um exercício intelectual.

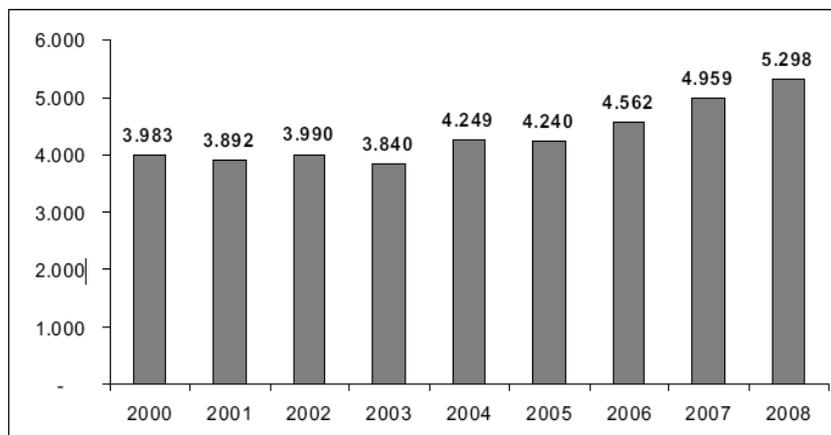


Figura 1.9: Consumo aparente de resinas termoplásticas no Brasil em milhões de toneladas entre os anos de 2000 e 2008 [46].

Dentre os métodos usuais para a obtenção de novos materiais, a mistura de dois ou mais polímeros formando uma blenda polimérica, tem recebido destaque nas últimas três décadas. Isto se deve principalmente à possibilidade de obtenção de materiais com propriedades dimensionadas, a partir de polímeros já disponíveis, o que torna a produção de blends economicamente mais viável do que o investimento em novas rotas sintéticas, produzindo uma gama de materiais com propriedades atrativas, e que podem apresentar características que nenhum dos componentes possuem separadamente. Além disso, as várias combinações envolvendo estrutura-propriedade-composição permitem a obtenção de uma grande variedade de materiais.

Blendas poliméricas são definidas como misturas macroscopicamente homogêneas de dois ou mais polímeros [47]. As blends podem ser preparadas por mistura mecânica no estado fundido, dissolução de polímeros em um solvente comum seguida da evaporação do mesmo (*casting*) ou da precipitação em um não-solvente ou, ainda, por polimerização *in situ* [48]. A mistura mecânica é o método mais utilizado industrialmente por razões econômicas e porque permite a mistura de polímeros em grande escala. Já a evaporação de solvente é mais utilizada em escala laboratorial por ser um método de mistura que envolve pequenas quantidades. Enquanto a polimerização *in situ* é utilizada tanto em escala industrial quanto em escala laboratorial [47].

O método utilizado no preparo das blendas é um dos fatores que influencia a morfologia, sendo esta dependente do tipo de processamento empregado para a obtenção da mistura, das propriedades termodinâmicas e reológicas dos polímeros, além da composição da mistura. A morfologia das blendas, por sua vez, é extremamente importante por estar diretamente relacionada com as propriedades das mesmas [49]. A mistura de polímeros pode resultar em alterações de propriedades, tais como a estabilidade térmica, a processabilidade, as propriedades ópticas, térmicas e mecânicas e a estabilidade à degradação [50]. Os componentes das blendas são selecionados de tal maneira, que a principal vantagem do primeiro compense a deficiência do segundo, e vice-versa.

1.6. Morfologia de Blendas Poliméricas.

As blendas poliméricas podem ser classificadas como miscíveis ou imiscíveis. A compreensão do fenômeno da miscibilidade e do mecanismo de separação de fases das blendas é crucial para o entendimento e controle de suas propriedades. O comportamento da miscibilidade está relacionado às interações entre os componentes, que podem ser de naturezas diferentes, por exemplo, interações dipolo-dipolo, interações iônicas e ligações de hidrogênio [51]. As blendas imiscíveis apresentam uma alta tensão interfacial que dificulta a dispersão de uma fase na outra durante a etapa de preparação da blenda, proporcionando uma baixa aderência entre as fases e propriedades mecânicas modestas. A sua morfologia é determinada, primordialmente, pela composição, temperatura e condições de preparação da amostra. A alta tensão interfacial também possibilita a coalescência da fase dispersa quando o material é submetido a algum processamento posterior, como a moldagem, por exemplo, ou mesmo com o tempo de uso, já que a formação de domínios maiores implica em redução da área interfacial e da energia interfacial.

Em uma dada condição de temperatura e pressão, as blendas miscíveis podem se tornar heterogêneas como consequência da separação de fases induzida por aquecimento, por exemplo, comportamento denominado LCST (lower critical solution

temperature). A separação de fases pode ocorrer por decomposição espinodal ou binodal, que resulta em morfologias distintas em seus estágios iniciais [51]. No caso de blendas polimerizadas *in situ*, o polímero 1 é dissolvido no monômero 2 e essa solução homogênea é submetida à polimerização sob aquecimento. Durante o processo de polimerização, o aumento da massa molar do polímero 2 leva à diminuição da variação da entropia de mistura, o que pode resultar em separação de fases (mecanismo binodal ou espinodal). Assim, quando se fala em morfologia de blendas é importante definir com exatidão a blenda em questão e o método de preparação.

Para as blendas estudadas neste projeto, parte-se de uma solução de metacrilato de metila, AES e solvente, inicialmente homogênea. As blendas obtidas são heterogêneas, portanto, houve separação de fases durante a polimerização. Para entender como ocorre a separação de fases, devemos analisar um diagrama de fases. Na Figura 1.10 encontra-se um diagrama de fases esquemático que representa soluções binárias com comportamento UCST (upper critical solution temperature).

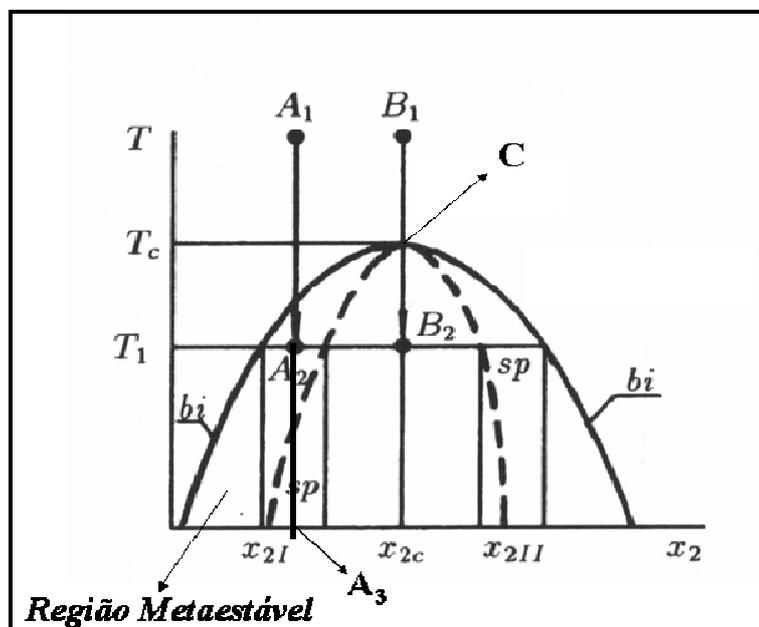


Figura 1.10: Diagrama de fases de um sistema binário [52].

Uma solução inicialmente estável, acima da curva binodal (linha contínua - *bi*, Figura 1.10), quando levada à região metaestável por abaixamento de temperatura, entre as curvas binodal (*bi*) e espinodal (*sp*), sofre separação de fases pelo mecanismo de nucleação e crescimento. Nesta região, é gerada uma nova fase, mais estável, que é composta por fragmentos iniciais. Estes fragmentos iniciais são chamados de núcleos, sendo a nucleação um processo ativado. A partir desta etapa, a separação de fases continua com o aumento do diâmetro dos núcleos sem que a sua composição seja alterada (Figura 1.11). A estrutura esperada para o mecanismo de nucleação e crescimento é caracterizada pela morfologia do tipo matriz-domínios dispersos [51,53].

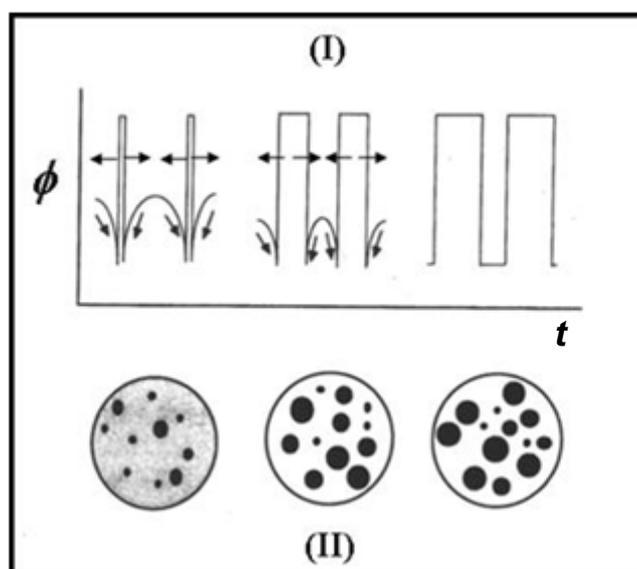


Figura 1.11: Representação esquemática da separação de fases pelo mecanismo de nucleação e crescimento (NG): (I) evolução esquemática do perfil da fase; (II) morfologia da estrutura de fase resultante [51], sendo “ Φ ” a composição da fase e “ d ” o diâmetro da fase.

Quando uma solução, inicialmente estável, é conduzida rapidamente a uma condição instável, abaixo da curva espinodal (curva pontilhada – *sp*, Figura 1.10), ocorre a separação de fases pelo mecanismo de decomposição espinodal. O mecanismo de decomposição espinodal envolve o crescimento da flutuação de

concentração, o que gera uma mudança contínua na composição das fases ao contrário do processo de nucleação e crescimento que envolve o crescimento das fases, porém com composição constante. No mecanismo por decomposição espinodal a separação de fase inicial é caracterizada pelo aumento da amplitude da flutuação de concentração, mantendo-se as dimensões das fases em formação constante. Nos últimos estágios da separação de fases pode ocorrer a coalescência das fases que acaba resultando em uma morfologia de matriz-domínios dispersos (Figura 1.12). Se o processo ocasionar uma brusca perda de mobilidade do sistema, a morfologia obtida pode apresenta alta interconectividade [51,53].

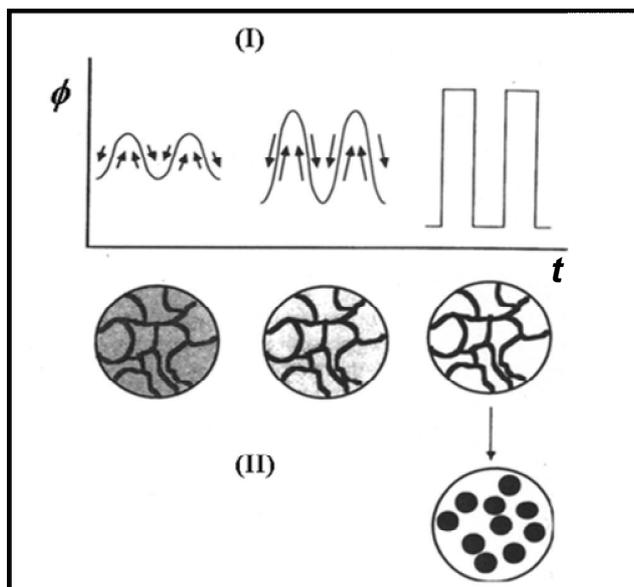


Figura 1.12: Representação esquemática da separação de fases pelo mecanismo de decomposição espinodal (SD): (I) evolução esquemática de concentração da fase; (II) morfologia da estrutura de fase resultante [51], sendo Φ a composição da fase em formação e “d” está relacionado ao comprimento de onda das flutuações de composição.

No caso de blendas imiscíveis preparadas por polimerização *in situ*, a temperatura constante, a solução inicialmente homogênea e estável caminha rapidamente para a região instável com o aumento da massa molar do polímero, passando pela região

metaestável. Neste caso, a taxa de polimerização, que determina a taxa de aumento da massa molar do polímero e da viscosidade da solução, acaba por determinar o mecanismo de separação de fases. Se a taxa de polimerização for menor que a taxa de nucleação, o meio reacional separará fases pelo mecanismo binodal. Caso contrário, a solução apresentará decomposição espinodal.

1.7. Tenacificação de Polímeros.

Tenacidade é a capacidade que um material possui em absorver energia mecânica sob deformação antes de fraturar e dissipar esta energia, por exemplo, na forma de calor. Tal propriedade depende da ductibilidade intrínseca da matriz e da morfologia, no caso de uma blenda e, freqüentemente, é o fator decisivo na seleção de materiais [54]. O maior desafio na produção de novos materiais não é somente o aumento na tenacidade, mas também a minimização de perdas de outras propriedades e o custo não deve ser negligenciado. Sendo assim, um dos maiores objetivos da pesquisa para o desenvolvimento de novos polímeros é a obtenção de materiais moldáveis que apresentem tenacidade adequada em uma ampla faixa de temperatura [55]. A produção de novos polímeros a partir de novos monômeros e/ou a modificação de polímeros existentes que já apresentem algumas das propriedades desejadas são duas alternativas possíveis para alcançar a tenacidade desejada em um material [55].

Um dos métodos mais bem sucedidos para a modificação de propriedades de polímeros é o processo de tenacificação por elastômeros. O objetivo da tenacificação é simplesmente converter um material rígido, porém frágil, em um material tenaz com valor agregado. Neste processo, uma menor fração de borracha, geralmente entre 5 e 20 % é incorporada como fase dispersa em uma matriz rígida [55]. Se a tenacificação for atingida, o material resultante apresentará aumento na resistência ao impacto, na deformação na ruptura e na tenacidade, porém haverá uma redução inevitável no módulo de Young, na resistência à tração e perda da transparência. Os polímeros tenacificados por elastômeros consistem de uma matriz rígida com temperatura de

transição vítrea alta e uma fase elastomérica dispersa com temperatura de transição vítrea relativamente baixa. A adesão entre estas fases deve ser forte e o elastômero deve estar disperso em pequenas partículas para que a tenacificação seja efetiva. O controle da morfologia e da adesão interfacial pode fornecer um material com um melhor balanço de propriedades e um valor agregado maior que o material original [55]. Assim sendo, as condições de mistura, sua correlação com a morfologia e a compatibilização entre os componentes da blenda tornam-se aspectos fundamentais e determinantes da eficiência do processo de tenacificação. A função das partículas elastoméricas é a de promover e controlar a deformação da matriz, fornecendo um grande número de pontos concentradores de tensão [56]. Desse modo as deformações localizadas podem facilmente ser iniciadas através de diferentes mecanismos, tais como microfibrilamento (*crazing*), escoamento por cisalhamento (*shear yielding*) e cavitação (*cavitation*) [54,55].

Atualmente existe uma ampla variedade de polímeros conhecidos que são modificados por elastômeros, sempre com o objetivo de melhorar a tenacidade do material. Entre os mais conhecidos tem-se:

- ❖ poliestireno de alto impacto (HIPS): a polimerização em massa é o processo padrão para a produção de HIPS, o qual envolve duas etapas: 1) a dissolução do polibutadieno (PB) no monômero de estireno (St) e 2) polimerização *in situ*. O teor de elastômero no HIPS comercial está na faixa de 5 a 10 %. A polimerização do estireno na presença de PB, normalmente, resulta em um produto superior comparado com a simples mistura mecânica dos polímeros. O HIPS, produzido por polimerização em massa, apresenta partículas elastoméricas com estrutura típica de “salame”, devido às micro-oclusões de PS formadas durante a inversão de fases. O HIPS é um material com ampla aplicação na indústria de embalagens e automobilística [57,58,59].
- ❖ poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) (ABS): o processo de polimerização é similar ao HIPS. A morfologia do ABS é constituída de uma fase elastomérica, geralmente o polibutadieno ou um copolímero de butadieno, dispersa na matriz

vítrea de poli(estireno-co-acrilonitrila) (SAN), exibindo excelente tenacidade e boa estabilidade dimensional. O ABS apresenta uma excelente combinação de propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e químicas, bem como facilidade de processamento e custo moderado. Também apresenta um bom balanço de resistência ao impacto, à tração, dureza e módulo de elasticidade. O ABS encontra ampla aplicação na confecção de eletrodomésticos e na indústria automobilística [60,61].

❖ poli(metacrilato de metila-co-butadieno-co-estireno) (MBS). O MBS é obtido a partir da polimerização em massa dos monômeros de estireno (St) e metacrilato de metila (MMA) em presença do elastômero de poli(butadieno-co-estireno) (SBR) ou polibutadieno (PB). O teor de elastômero no MBS é de aproximadamente 28 %. A morfologia do MBS é do tipo *core shell*, ou seja, partículas compostas por um núcleo de SBR ou PB (*core*) revestido por uma “casca” de PMMA e PS (*shell*). O MBS apresenta um bom balanço entre transparência e resistência ao impacto, e é amplamente utilizado em aplicações eletrônicas, embalagens e eletrodomésticos [30,62,63].

❖ poli[acrilonitrila-*g*-(etileno-co-propileno-co-dieno)-*g*-estireno] (AES). O AES é um elastômero composto por uma mistura complexa de SAN livre, poli(etileno-co-propileno-co-2-etilideno-5-norboneno) livre (EPDM) e copolímero de enxertia EPDM-*g*-SAN [64]. Na seção 1.4 esse terpolímero foi discutido detalhadamente.

1.8. Blendas de Poli(metacrilato de metila) com Elastômeros.

Neste tópico serão apresentados alguns resultados publicados na literatura que se refere à utilização de elastômeros para modificar as propriedades mecânicas do poli(metacrilato de metila).

Cheng e Chen [65] prepararam blendas de PMMA e poli(etileno-co-acetato de vinila), EVA, através da polimerização *in situ* do metacrilato de metila em presença de

EVA, utilizando perooctoato de tert-butila como iniciador. Os autores observaram um aumento de aproximadamente 320 % na resistência ao impacto e de 226 % na deformação na ruptura em comparação ao PMMA puro, para a blenda contendo 10 % em massa de EVA que, por sua vez, contém 18 % em massa de acetato de vinila (VA). Este aumento foi atribuído ao fato das partículas de EVA estarem muito próximas, resultando em elevada eficiência na dissipação de energia mecânica e à formação de copolímero de enxertia EVA-*g*-PMMA durante o preparo da blenda.

Poomalai *et al.* [66] prepararam blendas de PMMA/EVA, através de mistura mecânica e observaram um aumento de 67 % na resistência ao impacto em comparação com o PMMA puro e de 5 % na deformação na ruptura para a blenda PMMA/EVA contendo 20 % em massa de EVA, sendo a fração em massa de acetato de vinila (VA) no copolímero de 29 %. Observa-se que as propriedades mecânicas das blendas de PMMA/EVA preparadas por mistura mecânica são inferiores as das blendas PMMA-EVA de composição similar obtidas por polimerização *in situ*, evidenciando a importância da escolha do método utilizado no preparo da mistura. De um modo geral, as blendas preparadas por polimerização *in situ* apresentam propriedades mecânicas similares em comparação com as blendas preparadas por processamento mecânico no estado fundido, porém a teores inferiores do modificador elastomérico em relação às últimas.

Thiraphattaraphun *et al.* [67] prepararam blendas de PMMA e um copolímero poli(metacrilato de metila-*g*-borracha natural) (GNR) por mistura mecânica e obtiveram aumento de 115 % na resistência ao impacto e 640 % na deformação na ruptura para a blenda PMMA/GNR contendo 30 % de fase elastomérica. Estes resultados foram atribuídos à boa adesão interfacial entre o PMMA e o copolímero.

Um modificador de impacto bastante utilizado para o PMMA é composto por polímeros com estrutura *core shell*, em geral contendo um núcleo de polibutadieno ou poli(acrilato de n-butila) revestido por uma camada externa de PMMA que se entrelaça com a matriz e ajuda a aumentar a adesão interfacial. Este tipo de modificador de

impacto tem a vantagem de ter índice de refração semelhante ao do PMMA, por isso o material não perde a transparência [68,69,70,71].

Cho *et al.* [72] estudaram a tenacificação do PMMA com partículas *core shell* de poli(acrilato de n-butila) recobertas com PMMA, com tamanhos variados, de 150 a 2000 nm e teor de modificador entre 5 e 20 % em massa. Para o preparo das blendas foi utilizado um misturador interno, tempo de mistura de 10 minutos e temperatura da câmara de 180 °C. Os resultados mostraram que a blenda contendo 12 % em massa de partículas *core shell* com diâmetro de 250 nm apresentou maior energia de impacto comparado com o PMMA e com as demais blendas. Esses mesmos pesquisadores também avaliaram o efeito da adesão interfacial e do tamanho da partícula de borracha na tenacificação do PMMA [73]. Para tanto, foi usado 10 % de dois tipos diferentes de partículas, sendo uma composta apenas por poli(acrilato de n-butila) e outra do tipo *core shell*, composta por um núcleo de poli(acrilato de n-butila) recoberto por uma camada de PMMA. A tensão de ruptura observada em ensaios de flexão em três pontos à temperatura ambiente e sob diferentes velocidades de deformação foram semelhantes para os dois tipos de partículas, independente do tamanho das mesmas. No entanto, para os ensaios de flexão realizados a temperatura de -10 °C e sob diferentes velocidades de deformação, a blenda contendo a partícula *core shell* apresentou maior tensão de ruptura à flexão em comparação com as demais blendas. Os resultados obtidos em ensaios de resistência ao impacto a temperatura ambiente mostraram claramente que as blendas contendo partículas *core shell* apresentaram maior resistência ao impacto em comparação com as demais blendas. A partir desses resultados os autores sugeriram que o papel da adesão interfacial para esse sistema depende das condições de realização dos ensaios mecânicos. Em relação à temperatura de ensaio, os autores observaram que à temperatura ambiente ambas partículas utilizadas apresentam propriedades equivalentes. Entretanto, a baixas temperaturas as diferenças entre os dois conjuntos de blendas tornam-se evidentes, levando os autores à conclusão de que a adesão interfacial é mais pronunciada para as blendas PMMA/*core shell*.

As propriedades mecânicas das blendas de poli(metacrilato de metila) e ABS preparadas por mistura mecânica foram estudadas por Li *et al.* [74]. A blenda contendo 40 % em massa de ABS apresentou um aumento de 42 % na resistência ao impacto em comparação ao PMMA puro.

Turchet [45] preparou blendas PMMA/AES por mistura mecânica em uma extrusora monorosca e obteve uma blenda tenaz utilizando 30 % em massa de AES. Esta blenda exibiu um aumento de 260 % na resistência ao impacto em comparação à resistência ao impacto do PMMA puro, devido ao efeito compatibilizante da fase SAN, que melhorou a adesão e a dispersão das partículas de EPDM na matriz de PMMA.

1.9. Blendas com AES.

Neste tópico serão apresentados alguns resultados publicados na literatura de blendas nas quais o AES é utilizado como modificadores de impacto.

Zeng *et al.* [75] prepararam blendas de SAN/AES (AES constituído de 45 % em massa de EPDM) e observaram um aumento na resistência ao impacto de 1700 % com a adição de 20 % em massa de AES. Este efeito foi atribuído à miscibilidade entre o SAN da matriz polimérica com a fase SAN do AES, a qual é responsável pela dispersão fina e uniforme das partículas elastoméricas.

Larocca *et al.* [34] prepararam uma blenda supertenaz de poli(tereftalato de butileno) (PBT) e AES, a qual apresentou um aumento de 1600 % na resistência ao impacto com a incorporação de 35 % em massa de AES. Segundo os autores, as partículas de AES são capazes de aliviar as altas tensões triaxiais permitindo o escoamento local da matriz de PBT e com isso promover uma alta absorção de energia mecânica pela blenda. Larocca *et al.* [76] também estudaram o efeito de um compatibilizante reativo MGE [poli(metacrilato de metila)-co-(metacrilato de glicidila)-co-(acrilato de etila)] nas propriedades das blendas PBT/AES. Eles observaram que a incorporação de MGE não alterou significativamente a resistência ao impacto da blenda PBT/AES (70/30) a 20 °C, mas a temperatura de transição dúctil-frágil para

esta blenda diminuiu de 20 °C para -5 °C e -17 °C, quando o MGE contendo 3 % e 10 % em massa de GMA foi utilizado, respectivamente. Do ponto de vista dos autores, estas blendas têm um grande potencial em aplicações que requerem materiais com alta resistência à degradação e valor moderado de temperatura de transição dúctil-frágil.

Lu *et al.* [38] avaliaram as propriedades mecânicas de blendas de poliamida 6/ABS (55/45) e poliamida 6/AES (55/45) preparadas por mistura mecânica. Eles observaram para ambos os casos a mesma queda na deformação na ruptura de 83 % em comparação a poliamida 6 e atribuíram esta queda à baixa adesão entre as fases e à presença de grandes domínios de ABS e AES. Mas, observaram um aumento na resistência ao impacto de 80 % e 60 % para a blenda poliamida 6/AES e poliamida 6/ABS, respectivamente, em comparação à poliamida 6.

Bassani *et al.* [43] também estudaram blendas de poliamida 6 (PA6) e AES utilizando poli(metacrilato de metila-co-anidrido maleico) (PMMA-MA, contendo 1,3 % em massa de anidrido maleico) como compatibilizante e observaram aumentos de 73 % na deformação na ruptura e 291 % na resistência ao impacto para a blenda poliamida 6/AES/PMMA-MA (66,5/28,5/5). A reação entre o grupo anidrido maleico do PMMA-MA com os grupos amina terminais da poliamida 6, a miscibilidade dos segmentos de PMMA com o SAN do AES foram apontadas como causas da melhor dispersão do AES na matriz e a adesão entre as fases e conseqüentemente melhora nas propriedades mecânicas.

Guidoni *et al.* [77] estudaram as propriedades mecânicas e a morfologia de fases das blendas de PA6/AES, sendo que o AES utilizado continha 30 % de EPDM livre e 24 % de SAN livre. Foram utilizadas duas técnicas de compatibilização: a primeira através da adição de um copolímero em bloco, o poli(estireno-*b*-anidrido maleico) (SMA, 24 % em massa de anidrido maleico) e a outra através da funcionalização por enxertia do AES com anidrido maleico através da extrusão reativa, formando o AES-*g*-MA (1 % de MA enxertado). A blenda PA6/AES (50/50) apresentou resistência ao impacto de 22 Jm⁻¹, enquanto que para as blendas PA6/AES/SMA (47,9/47,9/4,2) e

PA6/AES-g-MA (50/50) a resistência ao impacto foi de 290 Jm^{-1} e 1050 Jm^{-1} , respectivamente. A compatibilização com SMA foi eficiente, já que além da reação do anidrido maleico com a PA6, o SMA é miscível com a fase SAN do AES. Contudo, as melhores propriedades mecânicas foram obtidas utilizando o AES-g-MA, pois o MA enxertado no AES reage com a PA6, promovendo a melhor adesão entre as fases.

1.10. PMMA – Janela de Miscibilidade PMMA/SAN.

O PMMA é imiscível com o poliestireno e com a poliácridonitrila. No entanto, apresenta uma janela de miscibilidade com o SAN, sendo ela dependente da massa molar do PMMA, da massa molar do SAN e, principalmente, do teor de AN no SAN [78]. As blendas de PMMA e SAN apresentam separação de fases com o aquecimento, comportamento LCST (temperatura de solução crítica inferior), sendo que a temperatura crítica varia com as características dos polímeros [78].

Feng *et al.* [79] estudaram a miscibilidade do PMMA e SAN por RMN de ^{13}C , e concluíram que a miscibilidade desse sistema é devido às interações entre o grupo carbonila do PMMA com o grupo fenila do copolímero SAN. Os estudos de Kwei *et al.* [80] por espectroscopia infravermelho levaram às mesmas conclusões.

Samy *et al.* [81] estudaram o comportamento de fases das blendas de PMMA e SAN. Nesse trabalho utilizou-se PMMA com massa molar média ponderada variando entre 7.000 e 151.000 g/mol, SAN contendo 29,5 % em massa de acrilonitrila e massa molar média ponderada igual a 40.000 g/mol. Os resultados mostraram que conforme a massa molar do PMMA aumenta de 7.000 para 151.000 g/mol a temperatura de solução crítica inferior (LCST) se desloca para menores valores, ou seja, a blenda se torna menos miscível.

Fowler *et al.* [78], determinaram a janela de miscibilidade do sistema PMMA/SAN utilizando PMMA com massa molar média ponderada, M_w , igual a 105.400 g/mol e SAN com M_w entre 100.000 e 197.000 g/mol. Sob estas condições a janela de

miscibilidade da blenda PMMA/SAN está entre 9,5 % e 28 % em massa de acrilonitrila no SAN.

Li *et al.* [82] estudaram a polimerização *in situ* do metacrilato de metila em presença do poli(acrilonitrila-co-estireno). O PMMA e o SAN apresentam transições vítreas, respectivamente, em 122 °C e 106 °C, e os resultados obtidos por DSC mostram que as blendas PMMA/SAN nas composições 95/5, 80/20, 70/30 e 60/40 apresentaram uma única transição vítrea em torno de 111 a 118 °C, dependendo da composição. Esse deslocamento na transição vítrea evidencia a miscibilidade entre o PMMA e o SAN.

Já Suess *et al.* [83] estudaram o sistema PMMA/SAN utilizando SAN com várias massas molares. O PMMA e o SAN utilizados nesse estudo apresentam massa molar média ponderada igual a 43.000 g/mol e na faixa de 167.000 a 186.000 g/mol, respectivamente. Para esses sistemas determinou-se a janela de miscibilidade em função da composição do SAN, a qual está compreendida entre 27 % e 34,4 % de acrilonitrila. A Figura 1.13 apresenta o diagrama de fases para a blenda PMMA/SAN.

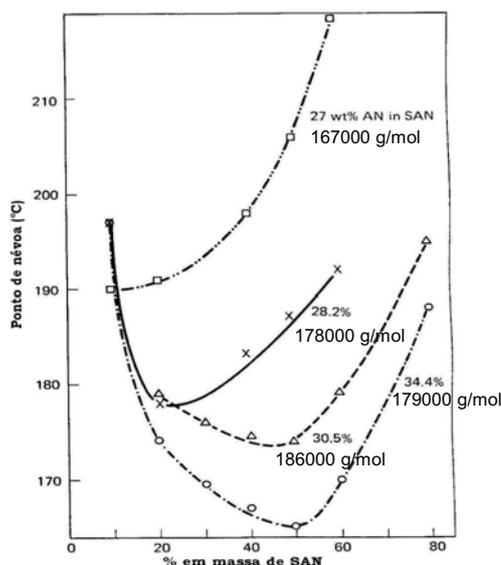


Figura 1.13: Diagrama de fases para a blenda PMMA/SAN. As curvas são identificadas pelo teor de acrilonitrila no SAN. Massa molar média ponderada $M_{w(\text{PMMA})} = 43.000 \text{ g/mol}$ e $M_{w(\text{SAN})}$ entre 167.000 e 186.000 g/mol [83].

No diagrama de fases é possível observar que o aumento do teor de acrilonitrila no SAN, leva a uma diminuição da temperatura crítica de separação de fases, além disso, observa-se a dependência da temperatura de separação de fases com a composição da blenda.

Fowler *et al.* [78] determinaram a janela de miscibilidade do sistema PMMA/SAN utilizando PMMA com massa molar média ponderada igual a 105.400 g/mol e SAN com massa molar média ponderada entre 100.000 e 197.000 g/mol. Os resultados obtidos para esse sistema mostram que a janela de miscibilidade da blenda PMMA/SAN está entre 9,5 % e 28 % em massa de acrilonitrila no SAN.

Um exemplo em que a janela de miscibilidade entre o PMMA e o SAN foi utilizada para promover a compatibilidade é o caso da blenda de dois polímeros imiscíveis, o polióxido de fenileno, (PPO), e o poli(estireno-co-acrilonitrila) (SAN). Para esta blenda, utilizou-se como compatibilizante o copolímero em bloco (PS-*b*-PMMA). O bloco de poliestireno é miscível com o PPO, enquanto que a mistura PMMA/SAN apresenta uma janela de miscibilidade para o SAN contendo entre 9,5 e 28 % em massa de AN [78]. A utilização de 1 % em massa do compatibilizante resultou em uma dispersão mais fina de um polímero no outro [84]. Segundo Hiroshi *et al.* [85] existe uma janela de miscibilidade de até 9 % em massa de AN no SAN para o sistema PPO/SAN.

A janela de miscibilidade de diferentes polimetacrilatos diminui com o aumento do tamanho do grupo alquila pendente [78,84], sendo assim, o poli(metacrilato de n-propila) é miscível com o SAN contendo AN no SAN na faixa de concentração de 9 a 24 %. Já o poli(metacrilato de n-butila) e o poli(metacrilato de n-octila) são imiscíveis com o SAN, independente de sua composição [78,84].

2. OBJETIVOS.

As blendas obtidas por polimerização *in situ* apresentam características estruturais, morfológicas e mecânicas diferentes em comparação com as propriedades das blendas obtidas por mistura mecânica. As propriedades estruturais e morfológicas de misturas poliméricas obtidas por polimerização *in situ* dependem de vários fatores, tais como: cinética de polimerização e de separação de fases, velocidade de agitação, tipo de iniciador e solvente utilizados, temperatura de polimerização, composição, entre outros.

Dessa forma, o objetivo dessa tese foi preparar blendas de PMMA com AES por polimerização *in situ*, a fim de investigar o efeito das condições de polimerização sobre as propriedades estruturais, morfológicas e mecânicas das blendas obtidas. Para tanto, as blendas foram preparadas por diferentes métodos. No primeiro método o objetivo principal foi avaliar a influência dos solventes utilizados (clorofórmio e tolueno) na etapa de polimerização, além de investigar as características estruturais, dinâmico-mecânicas e morfológicas dessas blendas em função da composição das misturas por técnicas comumente utilizadas na caracterização de polímeros, tais como DMA, SEM e TEM. No segundo método o objetivo principal foi avaliar o efeito da atmosfera de N₂ e o efeito da agitação durante a polimerização sobre as propriedades das blendas, sempre comparando essas blendas com àquelas obtidas no primeiro método.

3. PARTE EXPERIMENTAL.

3.1. Materiais.

O metacrilato de metila, o PMMA e o AES (Royaltuf® 372P20) foram fornecidos pela Proquigel Química S/A, Rohm & Haas e Crompton Corporation, respectivamente. O AES é um elastômero composto por uma mistura complexa de SAN livre (22 % em massa), EPDM livre (13 % em massa) e copolímero de enxertia EPDM-*g*-SAN (65 % em massa). O componente SAN contém 27 % em massa de acrilonitrila (AN). A composição global do AES é 50 % de EPDM e 50 % de SAN. O EPDM presente no AES contém 68,9 % em massa de etileno, 26,5 % de propileno e 4,6 % de 2-etilideno-5-norborneno (ENB) como dieno [64]. As características do AES e do PMMA comerciais estão descritas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Características dos materiais utilizados.

Polímero	AES	PMMA Comercial
% SAN livre	22 ^(a)	-
% SAN Total	50 ^(a)	-
% EPDM- <i>g</i> -SAN	65 ^(a)	-
% EPDM livre	13 ^(a)	-
% EPDM Total	50 ^(a)	-
% AN no SAN livre	27 ^(a)	-
% etileno	68,9 ^(a)	-
% propileno	26,5 ^(a)	-
% ENB	4,6 ^(a)	-
\overline{M}_n (kg/mol)	448 ^(b)	72
$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	5,9 ^(b)	1,8
Tg (°C) ^(c)	-40 (fase EPDM) 119 (fase SAN)	116

(a) Dados obtidos da referência 64, (b) Obtido por Cromatografia de exclusão em gel (GPC), (c) Obtido por Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).

3.2. Reatores para polimerização.

A Figura 3.1 apresenta o reator utilizado para a polimerização do metacrilato de metila [86]. O reator de alumínio foi confeccionado na oficina de mecânica fina do Instituto de Química da UNICAMP, com capacidade máxima de aproximadamente 750 mL. O reator é fechado por uma tampa também de alumínio, a qual apresenta uma entrada para haste de agitação (Figura 3.1 d) e duas válvulas para entrada e saída de gases (Figura 3.1 b). O reator de alumínio apresenta em sua abertura uma cavidade para introdução do anel o-ring de borracha (Figura 3.1 c) para vedação do sistema. A Figura 3.2 apresenta as dimensões do reator de alumínio.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3.1: Reator de alumínio confeccionado para polimerização; (a) visão lateral, (b) visão superior, (c) visão interna e (d) sistema completo.

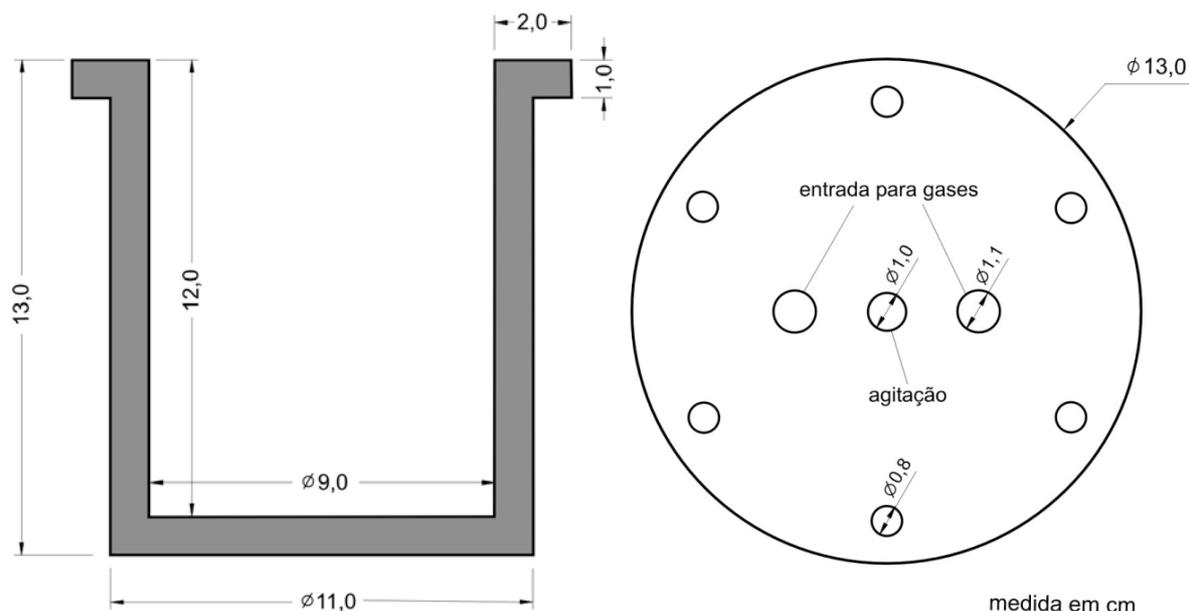


Figura 3.2: Dimensões (em cm) do reator de alumínio.

3.3. Purificação do monômero metacrilato de metila.

O metacrilato de metila foi previamente purificado através da extração do inibidor de polimerização (hidroquinona) com solução aquosa de NaOH a 5%. Posteriormente, a fase orgânica foi lavada com água destilada até pH neutro, e o resíduo de água foi extraído com Na₂SO₄ anidro, seguido da destilação a vácuo do monômero (T = 25 °C). O metacrilato de metila foi armazenado em temperatura em torno de -15 °C.

3.4. Polimerização do metacrilato de metila.

A obtenção do PMMA nesse trabalho foi realizada através de dois métodos distintos, denominados método A e método B.

Método A: Inicialmente o peróxido de benzoíla (0,1 % em massa de MMA) foi adicionado ao monômero MMA sob agitação por 1 hora. Após esse período, a polimerização foi conduzida por 192 h a 60 °C sem agitação e sem fluxo de nitrogênio.

Método B: Inicialmente o peróxido de benzoíla (0,1 % em massa de MMA) foi adicionado ao monômero MMA sob agitação por 1 hora. Transcorrida essa etapa, a polimerização foi conduzida a 60 °C sob agitação e sob fluxo de nitrogênio por 8 horas e após esse período a mistura reacional foi deixada em repouso, sob fluxo de nitrogênio até a completa polimerização (tempo total de reação de aproximadamente 24 h).

A Figura 3.3 mostra uma representação esquemática do procedimento experimental dos métodos A e B.

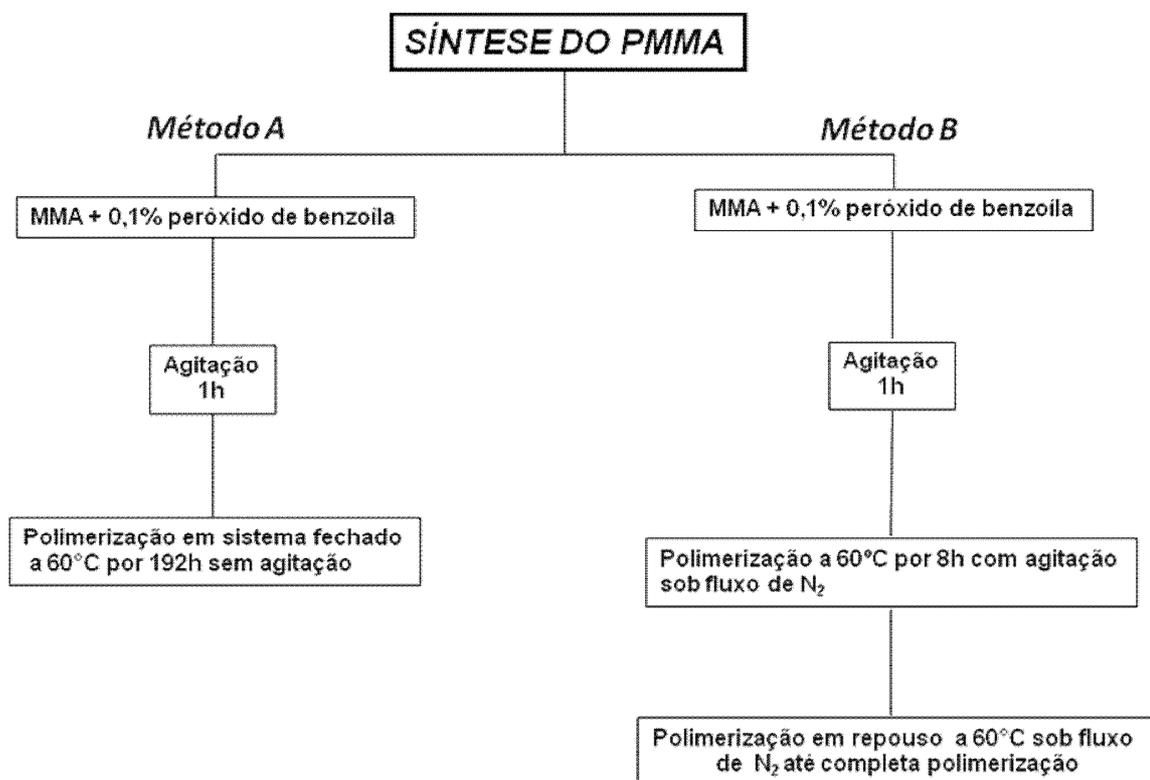


Figura 3.3: Diagrama descritivo dos métodos utilizados para síntese do PMMA preparados por diferentes métodos.

Após o término da polimerização, resíduos de metacrilato de metila foram extraídos a 120°C sob vácuo por 48 h. Os materiais obtidos foram moídos em um moinho de facas Rhone NFA 1533.

3.5. Polimerização *in situ* do metacrilato de metila em presença de AES.

O AES foi previamente moído no moinho de facas Marconi MA048 até a obtenção de partículas reduzidas ($\Phi \sim 1,5$ mm), a fim de aumentar a superfície de contato entre o MMA e o AES. As blendas foram obtidas por dois métodos distintos, denominados método A e método B, tal como o realizado na polimerização do metacrilato de metila (item 3.4), porém em presença de AES e solvente:

❖ **Método A:** utilizando-se um agitador mecânico, o elastômero (AES) foi dissolvido em clorofórmio ou tolueno na proporção 1:6 (m/v) por 1 h a temperatura ambiente. Transcorrido essa etapa, adicionou-se o metacrilato de metila (Figura 3.4 (a)) e a mistura resultante permaneceu sob agitação a temperatura ambiente por 48 h (Figura 3.4 (b)). Após esse período, 0,1 % em massa de peróxido de benzoíla (0,1 % em relação à massa de MMA), foi adicionado à solução viscosa sob agitação (Figura 3.4 (c)). Após a dissolução do iniciador (1 hora), a polimerização foi conduzida por 192 h a 60 °C sem agitação em sistema fechado (Figura 3.4 (d)).

❖ **Método B:** utilizando-se um agitador mecânico, o elastômero (AES) foi dissolvido em clorofórmio ou tolueno na proporção 1:6 (m/v) por 1 h a temperatura ambiente. Transcorrido essa etapa, adicionou-se o metacrilato de metila (Figura 3.4 (a)) e a mistura resultante permaneceu sob agitação a temperatura ambiente por 24 h (Figura 3.4 (b)). Após esse período, 0,1 % de peróxido de benzoíla (0,1 % em relação à massa de MMA), foi adicionado à solução viscosa sob agitação Figura 3.4 (c)). Após a dissolução do iniciador (1 hora), a polimerização foi conduzida a 60 °C sob agitação e sob fluxo de nitrogênio (Figura 3.4 (e)) por 8 h e após esse período a mistura reacional foi deixada em repouso, sob fluxo de nitrogênio até a completa polimerização, sendo o tempo total de polimerização do método B (aproximadamente 48 h) significativamente menor em comparação com o método A (aproximadamente 240 h).

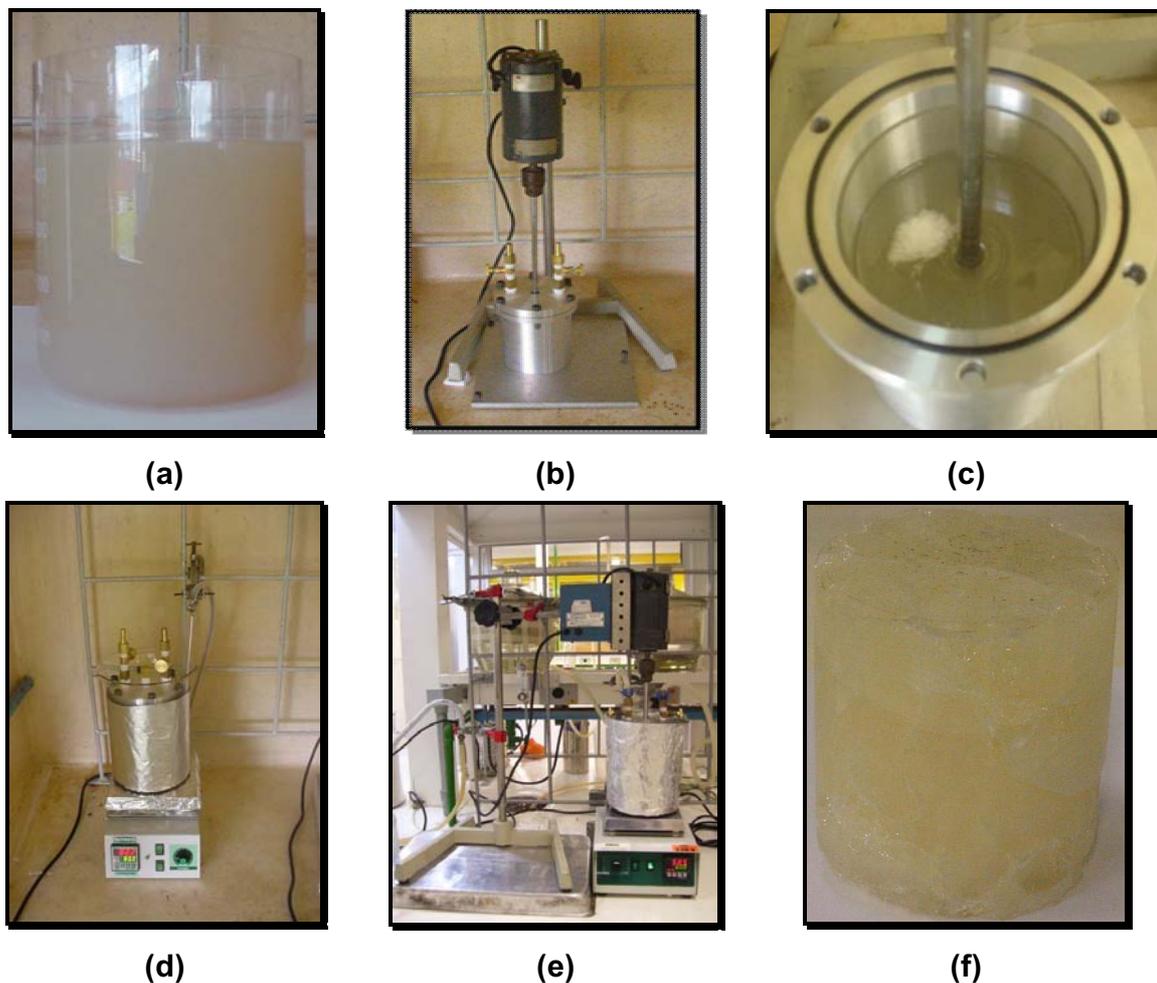


Figura 3.4: Etapas da reação de polimerização do metacrilato de metila em presença de AES: (a) solução AES/solvente/MMA, (b) solução AES/solvente/MMA sob agitação, (c) adição de peróxido de benzoíla, (d) polimerização pelo método A, (e) polimerização pelo método B e (f) blenda PMMA/AES após polimerização.

A Figura 3.5 mostra um esquema do procedimento experimental dos métodos A e B para a polimerização *in situ*.

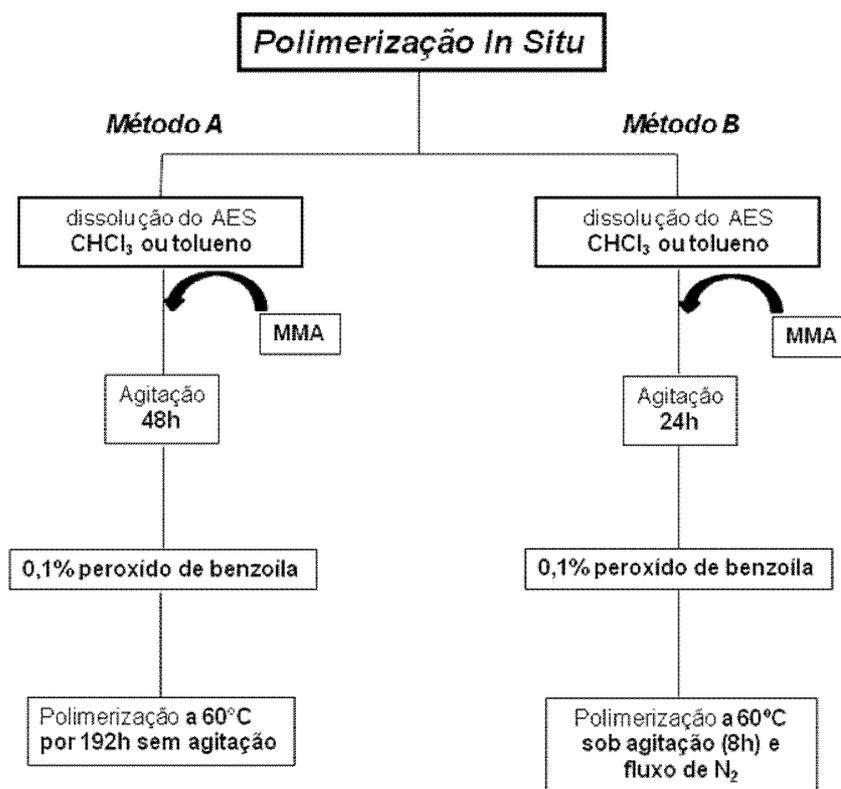


Figura 3.5. Diagrama descritivo dos métodos de polimerização *in situ* para obtenção de blendas PMMA-AES.

Cada reação de polimerização forneceu aproximadamente 500 g de material seco, sendo necessário a preparação de 3 bateladas para o processo de injeção de corpos de provas dessas blendas. Após o término da polimerização, o material obtido (Figura 3.4 (f)), foi retirado do reator e cortado em pedaços. Em seguida, os resíduos de metacrilato de metila e de solventes dos materiais polimerizados foram extraídos a 120 °C sob vácuo por 48 h. Após a secagem, esses pedaços foram moídos em um moinho de facas Rhone NFA 1533 e injetados na forma de corpos de prova.

3.6. Nomenclatura.

Para efeito de simplificação de nomenclatura, a composição das blendas (expressa em % em massa de EPDM) e as condições de síntese foram identificadas conforme apresentado na Tabela 3.2.

Na Tabela 3.2 observa-se, por exemplo, que a blenda contendo 6,9 % em massa de EPDM (13,8 % em massa de AES) polimerizada pelo método A utilizando clorofórmio (C) como solvente, é denominada 6.9EPDM-C-A, e a blenda de mesma composição preparada em tolueno (T) é denominada 6.9EPDM-T-A. Na Tabela 3.2 encontra-se também o teor de elastômero na solução antes da polimerização, expresso em porcentagem em massa de EPDM.

Tabela 3.2: Composição das soluções reacionais e das blendas, métodos e solventes utilizados na polimerização e nomenclatura adotada.

	Material	% de EPDM solução	% de EPDM blenda	Solvente	Método utilizado
	Blendas de PMMA-AES	3EPDM-C-A	1,5	3	Clorofórmio
3.3EPDM-C-A		3	3,3	Clorofórmio	Método A
5.9EPDM-C-A		4,5	5,9	Clorofórmio	Método A
6.9EPDM-C-A		6	6,9	Clorofórmio	Método A
7.9EPDM-C-A		7,5	7,9	Clorofórmio	Método A
2.5EPDM-T-A		1,5	2,5	Tolueno	Método A
6.9EPDM-T-A		6	6,9	Tolueno	Método A
11.8EPDM-T-A		10,5	11,8	Tolueno	Método A
6.5EPDM-C-B		3	6,5	Clorofórmio	Método B
9.3EPDM-C-B		6	9,3	Clorofórmio	Método B
6.5EPDM-T-B		3	6,5	Tolueno	Método B
11.1EPDM-T-B		6	11,1	Tolueno	Método B
PMMA-A		0	0	-	Método A
PMMA-B	0	0	-	Método B	

3.7. Injeção dos corpos de provas das blendas PMMA-AES.

Antes do processo de injeção, os materiais foram secos sob vácuo a 120 °C, por 24 horas. Os corpos de prova para o ensaio de resistência ao impacto Izod

(ASTM D256) para as blendas PMMA-AES foram moldados por injeção na injetora Arburg Allrounder 221M 250-55, operando nas condições descritas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Parâmetros de injeção de corpos de prova para ensaio de resistência ao impacto.

Parâmetros de Injeção			
Temperatura (°C)	zona 1		110
	zona 2		180
	zona 3		200
	zona 4		220
	zona 5		230
Volume de dosagem (cm ³)			9
Tempo de resfriamento do molde (s)			30
Temperatura do molde (°C)			50
Pressão de Injeção	1° estágio	Pressão (bar)	1200
		Vazão (cm ³ s ⁻¹)	30
	2° estágio	Pressão (bar)	1200
		Vazão (cm ³ s ⁻¹)	12
Pressão de Recalque	1° estágio	Pressão (bar)	1500
		Tempo (s)	3
	2° estágio	Pressão (bar)	1500
		Tempo (s)	2
	3° estágio	Pressão (bar)	500

As amostras injetadas foram identificadas com base na nomenclatura definida anteriormente, sendo adicionado um “i” para identificar o processo de injeção. Por exemplo, a blenda 3EPDM-C-A após o processo de injeção passou a ser denominada 3EPDM-C-A-i.

3.8. Caracterização dos materiais.

3.8.1. Análise Elementar (CHN).

O teor de acrilonitrila foi determinado a partir da quantidade de nitrogênio nas blendas, fornecida pela análise elementar realizada no analisador CHN Perkin Elmer

2400. Conhecendo a composição de AES, determinou-se o teor deste elastômero em cada blenda. Como 50% em massa do AES é de EPDM, obteve-se facilmente o teor de EPDM nas blendas.

3.8.2. Teor de insolúveis.

Constatou-se que as blendas PMMA-AES preparadas por polimerização *in situ* são parcialmente solúveis. A determinação do teor de insolúveis foi realizada gravimetricamente após a extração contínua e exaustiva da fração solúvel (fase PMMA, SAN, EPDM e EPDM-g-SAN) em um extrator Soxhlet. Para tanto, cartuchos de celulose foram secos em estufa de circulação de ar a 100 °C por 8 h. Então, amostras das blendas foram pesadas, inseridas nos cartuchos e submetidos a extração em clorofórmio durante 72 h, um bom solvente para todos os componentes. Após esse período os cartuchos de celulose contendo resíduos de material (fração insolúvel) foram secos em estufa de circulação de ar a 100 °C por 8 h, sendo pesados em seguida. Esse procedimento foi realizado em duplicata.

3.8.3. Extração dos componentes das blendas PMMA-AES.

A fase EPDM e a mistura PMMA, SAN e EPDM-g-SAN, denominadas Fração 1 e Fração 2, respectivamente, foram extraídas das blendas PMMA-AES utilizando-se um extrator contínuo Soxhlet. Primeiramente, a fase EPDM (Fração 1) foi extraída utilizando hexano como solvente, uma vez que o PMMA e o SAN são insolúveis neste solvente. Em seguida a fração 2 (PMMA + SAN + EPDM-g-SAN) foi extraída com clorofórmio. Cada etapa de extração foi realizada por 72 h. As soluções contendo as Frações 1 e 2 foram transferidas em “placas Petri” de teflon para a evaporação do solvente, e os filmes obtidos foram secos e pesados. A Fração 1, a Fração 2 e a Fração insolúvel foram analisadas por espectroscopia infravermelho. A Figura 3.6 mostra de forma esquemática o procedimento de extração dos componentes das blendas.

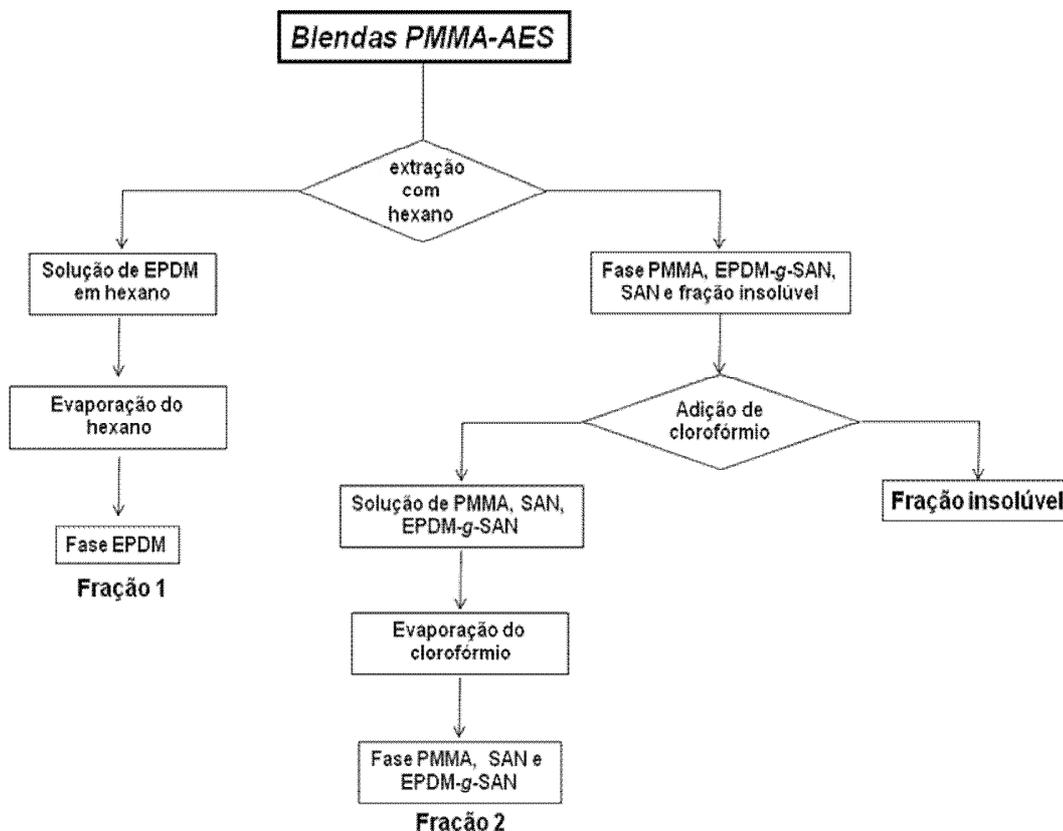


Figura 3.6: Procedimento utilizado para extração/separação dos componentes das blendas PMMA-AES.

3.8.4. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

O PMMA puro e as blendas PMMA-AES (com a fase EPDM extraída) foram analisadas por cromatografia de permeação em gel (GPC). A massa molar média ponderada (\overline{M}_w), a massa molar média numérica (\overline{M}_n) e a polidispersidade ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) foram medidas em um cromatógrafo de permeação em gel Waters 510 utilizando como detector um refratômetro diferencial Waters 410. A separação foi realizada em colunas Tosoh-Haas de poli(estireno-divinibenzeno) com porosidade de 10 μm . THF grau HPLC foi usado como fase móvel com fluxo de 1 mLmin^{-1} . Padrões de poliestireno utilizados apresentam massa molar compreendida de 9,1 kgmol^{-1} a 2890 kgmol^{-1} .

3.8.5. Espectroscopia infravermelho.

Os filmes das Frações 1, Frações 2 e Frações insolúveis obtidos no item 3.8.3 foram colocados em uma prensa Marconi MA 098/A a 180 °C, por 5 minutos e pressão de 5 toneladas, com a finalidade de se obter filmes mais finos, com espessura adequada as análises por espectroscopia infravermelho.

Com o objetivo de caracterizar as diferentes frações obtidas na extração, foram realizadas análises de espectroscopia infravermelho usando o modo de transmitância e ATR (reflexão total atenuada). A análise de infravermelho por transmitância dos filmes foi realizada em um espectrômetro Bomem MB series modelo MB 100, nas seguintes condições: 16 acumulações; resolução de 4 cm⁻¹ e faixa espectral de 4000-400 cm⁻¹. Os espectros infravermelho no modo ATR foram obtidos em um espectrômetro Illuminat IR fabricado pela Smiths Detection equipado com elemento de reflexão interna de ZnSe (45°). Os espectros foram obtidos nas seguintes condições: 64 acumulações; resolução espectral de 4 cm⁻¹ e faixa espectral de 4000-650 cm⁻¹.

3.8.6. Ressonância Magnética Nuclear de ¹³C.

Os espectros de RMN de ¹³C foram obtidos em um espectrômetro Inova 500 a 125 MHz, no modo de transformada de Fourier. Os polímeros foram adicionados em clorofórmio deuterado na concentração de 100 a 200 mg/mL. Os espectros de RMN de ¹³C foram determinados utilizando a técnica “inverse gated” que suprime o efeito nuclear Overhauser (NOE), com 1H desacoplado e obtidos a 25 °C, com 10.000 acumulações, com pulso de 45° e 10 s de tempo de espera (“delay time”) entre os pulsos, largura espectral de 35000 Hz e tempo de aquisição de 1 s.

3.8.7. Morfologia

3.8.7.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).

A morfologia das blendas PMMA-AES foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, no microscópio eletrônico JEOL JSM 6360 LV. As amostras não injetadas

foram crioquebradas em nitrogênio líquido, sendo analisada a superfície da fratura (Figura 3.7 (a)). Para as amostras injetadas analisou-se as superfícies de fraturas resultantes da ruptura de corpos de provas do teste de resistência ao impacto (Figura 3.7 (b)). A fase EPDM das blendas foi extraída com hexano a 45 °C por 50 minutos para todas as amostras. As fraturas após a extração do EPDM foram recobertas com carbono, e utilizou-se aceleração do feixe de elétrons de 20 keV.

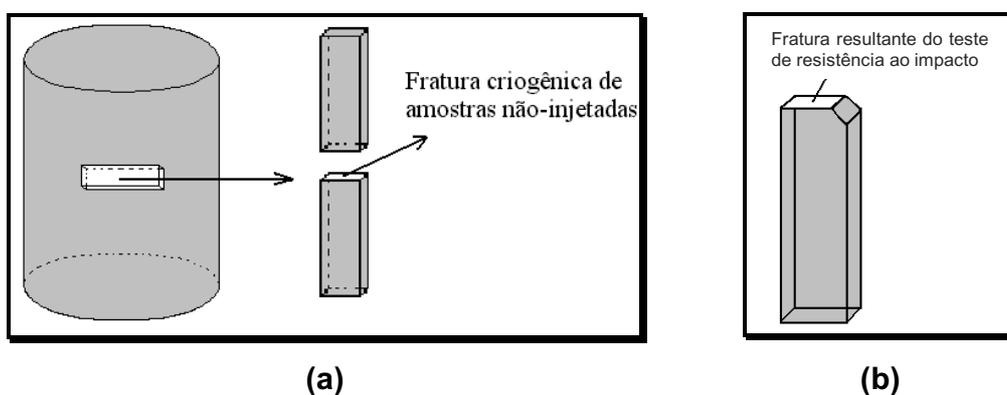


Figura 3.7: (a) Superfície de fraturas criogênicas de amostras não injetadas; (b) Superfície da fratura obtida após testes de resistência ao impacto de amostras injetadas.

3.8.7.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).

O processo de preparação de amostra para TEM é uma das partes mais importantes e que pode ser dividida em 3 etapas:

- ❖ desbaste: preparação adequada da geometria da amostra (Figura 3.8);
- ❖ ultramicrotomia: obtenção de filmes ultrafinos a partir da amostra desbastada (Figura 3.9);
- ❖ coramento químico: para obtenção de contraste entre as fases.

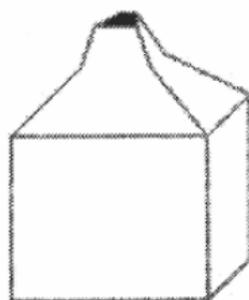


Figura 3.8: Amostra com redução da área superficial no formato trapezoidal.

Seções ultrafinas das amostras injetadas e não injetadas foram cortadas com faca de diamante sob condições criogênicas ($-140\text{ }^{\circ}\text{C}$), utilizando o ultramicrótomo Leica UC6. No ultramicrótomo a amostra, com uma área menor que 1 mm^2 , é colocada em um suporte que se move em direção a uma navalha fixa, como mostrada esquematicamente na Figura 3.9.

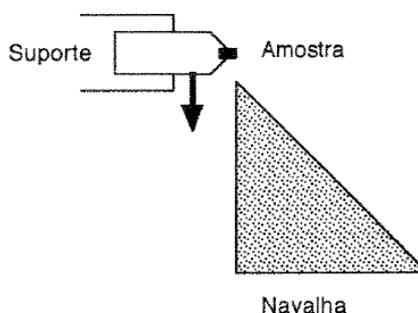


Figura 3.9: Representação esquemática na região de corte do ultramicrótomo.

As seções ultrafinas ($\sim 40\text{ nm}$ de espessura) foram coletadas da superfície da navalha de diamante utilizando-se um anel metálico embebido em solução concentrada de sacarose e transferidas para uma grade de cobre (300 a 500 mesh). Essa grade foi cuidadosamente colocada sobre a superfície de água deionizada para remoção da sacarose. Após a secagem, os cortes suportados nas telinhas de cobre foram expostos a vapores de tetróxido de ósmio (OsO_4) durante 4 horas. Após o

coramento, as amostras foram observadas no microscópio eletrônico Carl Zeiss CEM 902, operado com voltagem de aceleração de 80 keV

As seções analisadas para as amostras não injetadas foram retiradas da região central do bloco obtido no processo de polimerização (Figura 3.10 (a)). Enquanto as seções analisadas para as amostras injetadas foram retiradas da região central dos corpos de prova para ensaios de flexão na direção transversal ao fluxo de injeção ((Figura 3.10 (b)).



Figura 3.10: (a) Seção observada para blendas PMMA-AES não injetadas (b) Seção transversal analisada para blendas PMMA-AES injetadas.

3.8.8. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).

As amostras das blendas e dos homopolímeros (6,0 x 3,0 x 1,0 mm) foram submetidas a deformação sinoidal em uma análise tensional a uma frequência de 1,0 Hz, amplitude de deformação de 0,01 % e taxa de aquecimento de 2 °Cmin⁻¹ na faixa de temperatura de -100 °C a 210 °C em um equipamento DMTA V Rheometric Scientific. Os corpos de prova das amostras não injetadas foram retirados da região central do material obtido após polimerização (Figura 3.10 (a)) e, para as amostras injetadas, as amostras cortadas da região central dos corpos de prova para ensaios de flexão na direção paralela ao fluxo de injeção (Figura 3.10 (b)).

3.8.9. Análise Termogravimétrica (TGA).

A estabilidade térmica dos AES e dos PMMAs foi estudada, utilizando-se o analisador termogravimétrico TA Instruments 2950, utilizando atmosfera de argônio e de ar sintético, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min com fluxo de gás de 100 dm³/min, de 25 °C até 700 °C.

3.8.10. Envelhecimento fotoquímico (ASTM G53).

Para a execução dos ensaios de envelhecimento fotoquímico foi utilizada uma câmara de envelhecimento (Figura 3.11) construída pelo nosso grupo de pesquisa (FAPESP - Proc.: 98/15445-6), segundo as recomendações da norma ASTM G-53. As lâmpadas utilizadas como fonte de radiação são da Philips, modelo CLEO Performance 80 W-R, com potência de 80 W e distribuição espectral predominantemente na região do UVA (315 - 400 nm) [87].



Figura 3.11: Câmara de envelhecimento fotoquímico [87].

A radiação UVA que incide sobre as amostras durante o experimento corresponde a cerca de 14 vezes a radiação UVA média que incide na região de Campinas durante o ano. Este cálculo foi feito a partir de dados de radiação total fornecidos pelo CEPAGRI-UNICAMP, considerando que a radiação UVA corresponde em média a 6 % da irradiância total. Isto permite que se possa ter uma idéia sobre o fator de aceleração do envelhecimento no equipamento [87].

O envelhecimento das amostras foi feito de acordo com o seguinte ciclo: irradiação por 22 horas à temperatura na faixa de 25 a 35 °C, controlada pelo sistema de ventilação, seguida de ciclo de condensação de 2 horas a uma temperatura de 50 °C no banho d'água (lâmpadas desligadas). Durante o ciclo de condensação os exaustores responsáveis pela refrigeração das amostras ficaram desligados. Os corpos de prova foram submetidos à irradiação somente de um lado.

Após o envelhecimento, os corpos de prova envelhecidos foram submetidos ao ensaio de resistência ao impacto.

3.8.11. Ensaios mecânicos

3.8.11.1 Ensaio Mecânico de Resistência ao Impacto (ASTM D256).

Os corpos de provas das blendas foram entalhados no equipamento EMIC para direcionar a trinca através de um defeito crítico conhecido e central e para concentrar a tensão, facilitando a obtenção da fratura estável. A pré-trinca confeccionada com uma lâmina foi realizada de forma manual e individualmente em cada corpo de prova (Figura 3.12). Os ensaios mecânicos de resistência ao Impacto no modo Izod foram realizados em um equipamento EMIC AIC 1, de acordo com a norma ASTM D256, usando martelo correspondente à energia de 2,7 J. O valor médio da resistência ao impacto foi calculado considerando os resultados obtidos para no mínimo 5 corpos de prova.

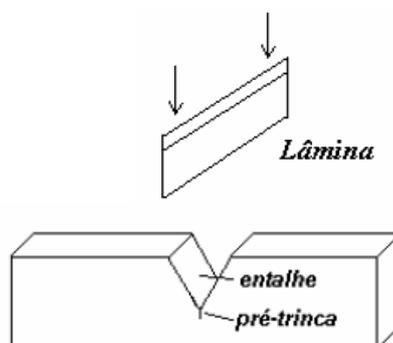


Figura 3.12: Corpo de prova entalhado para ensaio de resistência ao impacto e esquema da forma de confecção da pré-trinca.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.

4.1. Caracterização dos materiais de partida, PMMA e AES.

4.1.1. Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C e ^1H .

A Figura 4.1 apresenta o espectro de RMN de ^1H para os PMMA sintetizados e comercial. O multipeto na região de 1,00 a 1,50 ppm se refere aos hidrogênios da metila do polímero (C-CH₃) e esse mesmo multipeto indica a taticidade do polímero. Assim, o grau de taticidade foi calculado pelo espectro de RMN de ^{13}C por permitir a melhor separação e análise dos sinais [88,89]. O multipeto na região de 2,00 ppm se refere a hidrogênio do grupo CH₂ da cadeia principal do polímero [CH₂-C(CH₃)COOCH₃]; o sinal observado em 3,60 ppm se refere a hidrogênios da metila do grupo éster (COOCH₃) [88,89].

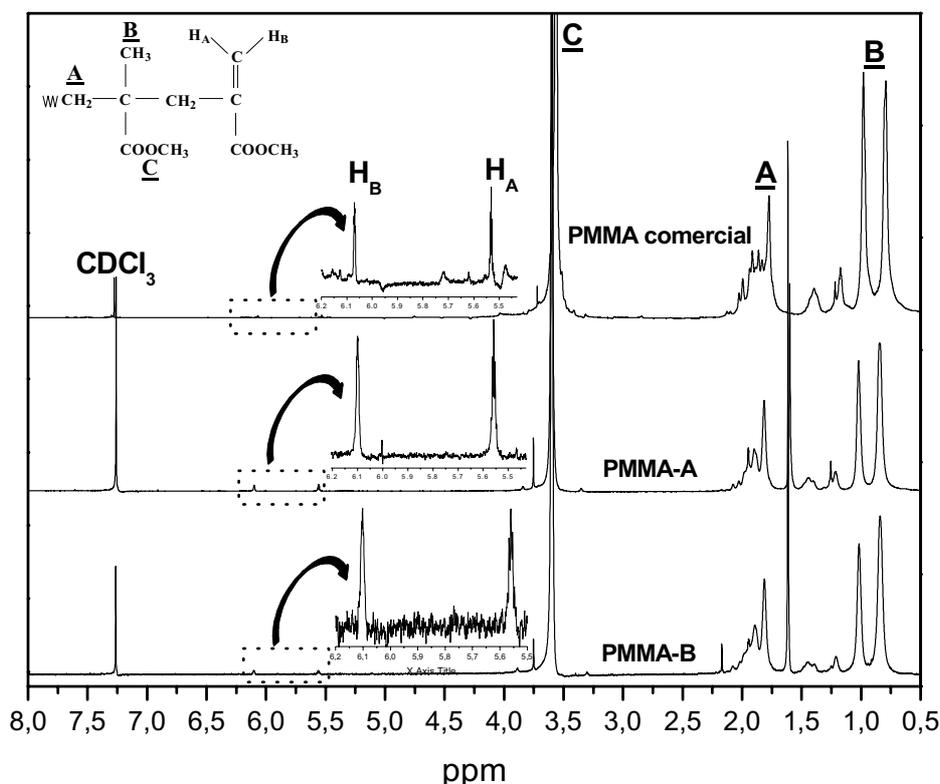


Figura 4.1: Espectro de RMN de ^1H para o PMMA comercial e sintetizado pelos métodos A e B.

A etapa de terminação da polimerização radicalar do metacrilato de metila ocorre predominantemente através da reação de desproporcionamento [90] (Figura 1.2, item 1.1), com a formação de grupos terminais saturados e insaturados. Os sinais das terminações com grupos insaturados são observados no espectro de RMN de ^1H na região de 5,50 e 6,20 ppm [18,90], conforme observado na ampliação da Figura 4.1. Esse resultado é concordante com os resultados da análise termogravimétrica, que indicaram a presença de grupos terminais insaturados (vide item 4.13).

A Figura 4.2 apresenta os espectros de RMN de ^{13}C para o PMMA-A, PMMA-B e para o PMMA comercial, os quais foram utilizados para determinar a taticidade do PMMA, através dos sinais na região entre 178,5 a 176 ppm referentes à carbonila, e dos sinais na região entre 16,20 a 21,50 ppm referentes à metila. Os resultados obtidos utilizando estas duas regiões espectrais devem ser concordantes [88,89].

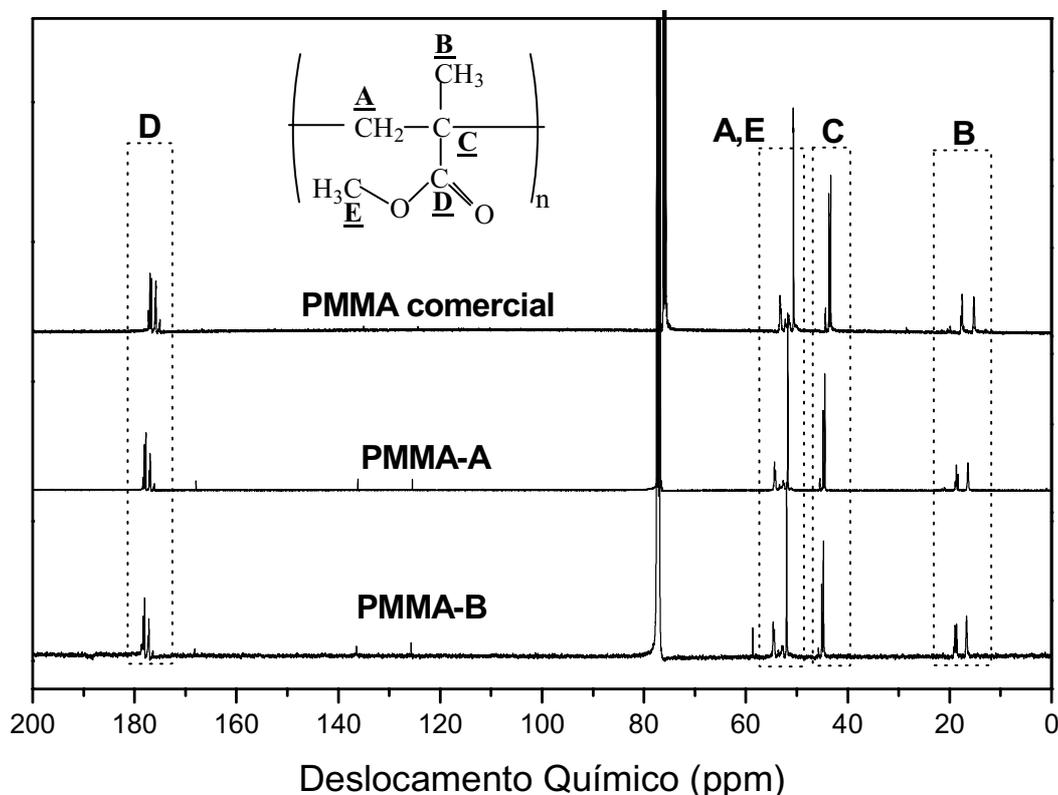


Figura 4.2: Espectro de RMN de ^{13}C para os PMMA comercial e sintetizados.

A Figura 4.3 (a) e (b) apresenta as ampliações das regiões referentes à carbonila e à metila, respectivamente.

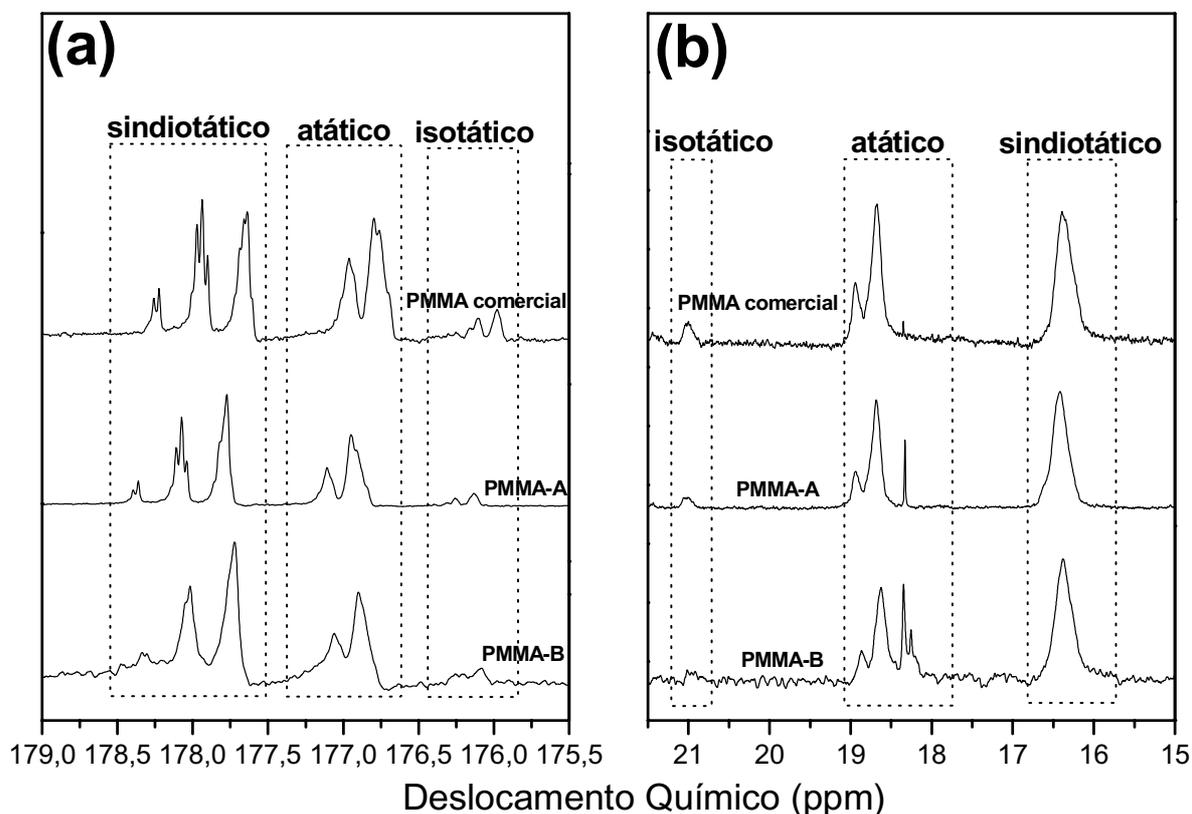


Figura 4.3: Ampliação do Espectro de ^{13}C para o PMMA comercial e sintetizado (a) região da carbonila e (b) região da metila.

Através da integração dos picos das regiões de deslocamento químico da metila e da carbonila é possível calcular a taticidade do PMMA. Na região da carbonila (Figura 4.3 (a)), os picos entre 178,5 - 177,5 ppm correspondem às tríades sindiotáticas (rr), os picos entre 177,4 - 176,8 ppm correspondem às tríades atáticas (mr) e os picos entre 176,4 - 175,8 ppm correspondem às tríades isotáticas (mm) [88].

Na região da metila (Figura 4.3 (b)), o pico em 16,4 ppm corresponde à porção sindiotática (rr), os picos entre 18,2 a 19,2 ppm correspondem à porção atática (mr) e o pico em 20,9 ppm corresponde ao PMMA isotático (mm).

A Tabela 4.1 apresenta a taticidade dos PMMA. Os valores de taticidade determinados pela análise de ambas as regiões são concordantes, indicando a eficácia do método utilizado. O PMMA-A e o PMMA-B apresentam uma quantidade de tríades sindiotáticas (rr) maior em comparação com o PMMA comercial. Devido às características apresentadas, os PMMA são considerados polímeros de baixa estereoregularidade e conseqüentemente devem ser polímeros amorfos.

Tabela 4.1: Teor de tríades dos PMMA sintetizados e comercial.

Material	Região Carbonila			Região Metila		
	Taticidade(%)			Taticidade(%)		
	rr	mr	mm	rr	mr	mm
PMMA-A	54	41	5	55	39	6
PMMA-B	54	43	3	56	40	4
PMMA Comercial	47	45	8	48	44	8

4.1.2. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).

A Figura 4.4 apresenta o módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e $\tan \delta$ em função da temperatura para PMMA A, PMMA B, PMMA comercial e AES. A transição vítrea é facilmente visualizada pela queda abrupta do módulo de armazenamento e pelos picos das curvas no módulo de perda e $\tan \delta$. A temperatura correspondente ao máximo do pico que aparece a temperatura mais alta na curva $E'' \times T$ foi atribuída à temperatura de transição vítrea ou T_g .

O PMMA-A, o PMMA-B e o PMMA comercial apresentam comportamento de polímeros amorfos e o módulo de armazenamento na região de comportamento vítreo é da ordem de 10^9 Pa com uma variação brusca de 3 ordens de grandeza na região da transição vítrea, em aproximadamente 105°C [91,92]. Já para o AES, a curva de módulo de armazenamento apresenta uma queda do módulo de uma ordem de grandeza em torno de -40°C , correspondente à transição vítrea da fase EPDM, e uma queda de duas ordens de grandeza em torno de 120°C correspondente à transição vítrea da fase SAN [34].

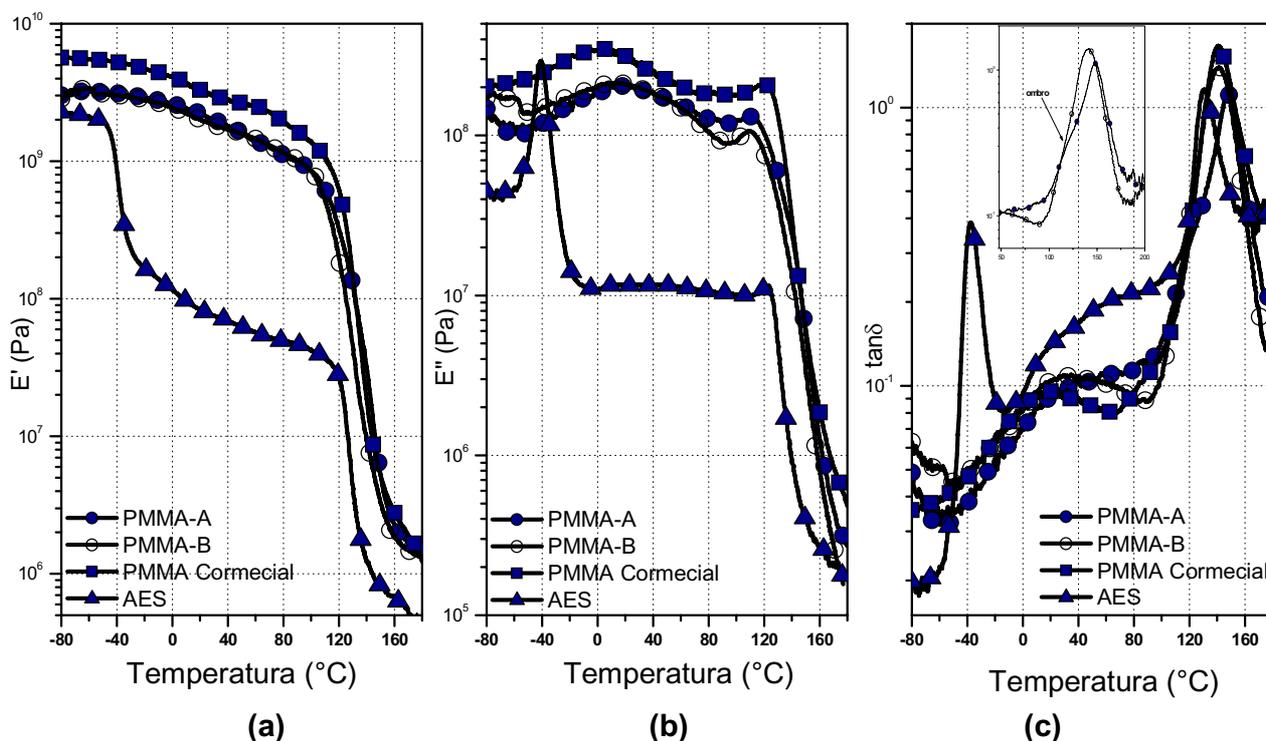


Figura 4.4. (a) Curvas de módulo de armazenamento (E'), (b) módulo de perda (E'') e (c) $\tan \delta$ em função da temperatura.

Além das relaxações associadas à transição vítrea, há as relaxações secundárias referentes à fase amorfa, que ocorrem a temperaturas inferiores à T_g [93]. Abaixo da T_g a mobilidade das cadeias é reduzida e as relaxações secundárias normalmente estão associadas a mudanças conformacionais de grupos pendentes ou segmentos curtos da cadeia polimérica, resultante de rotações em torno das ligações químicas [93]. Nas curvas de módulo de perda e $\tan \delta$, podem-se observar estas relaxações secundárias. As curvas de módulo de perda (Figura 4.4(b)) apresentam um pico centrado em aproximadamente 15°C referente à transição β (T_β) do PMMA. A relaxação β do PMMA é devido à rotação do grupo éster (Figura 4.5) [91,92]. Embora seja amplamente aceito que a relaxação β em polímeros acrílicos esteja associada à rotação intramolecular do grupo COOR, também há evidências de que esta relaxação esteja associada a interações intermoleculares [94,95].

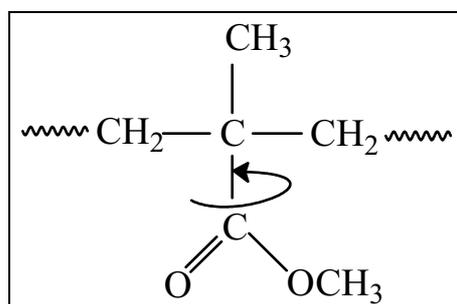


Figura 4.5: Representação esquemática do movimento molecular na relaxação secundária do PMMA.

Nas curvas de módulo de perda e $\tan \delta$ observa-se que o máximo do pico referente à transição β do PMMA-A e do PMMA-B apresenta um deslocamento para maior temperatura em comparação ao PMMA comercial. Além disso, também é possível observar na curva de $\tan \delta$ para o PMMA-A um ombro no pico relacionado à transição vítrea (ampliação da Figura 4.4 (c)). Na região de transição vítrea, o comportamento mecânico de polímeros amorfos varia de um comportamento típico de material rígido para o de um material elástico ou fluido dependendo da massa molar. A faixa de temperatura na qual este processo ocorre depende de vários fatores, tais como a composição, a flexibilidade das cadeias, a massa molar do polímero, a presença de plastificante, o grau de reticulação e de cristalinidade [93]. As diferenças observadas entre os valores de T_{β} e T_g entre os PMMAs sintetizados e o comercial podem ser atribuídas à diferença de massa molar, taticidade e polidispersidade existente entre eles, conforme pode ser observado na Tabela 4.2, além da história térmica e de processamento.

As curvas de módulo de perda e $\tan \delta$ do AES apresentam um pico em $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, referente à transição vítrea da fase EPDM, um pico a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ referente à transição vítrea da fase SAN [34] e um pico em aproximadamente $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ correspondente à reptação da fase EPDM do AES [86]. Sheng *et al.* [96] também observaram esta transição do EPDM em torno de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Keinath *et al.* [97] descreveram esta transição como uma relaxação acima de temperatura de transição vítrea na qual o material experimenta um aumento de fluidez.

Tabela 4.2: Massa molar, polidispersidade, taticidade, temperatura de transição vítrea e relaxação β do PMMA-A, PMMA-B e PMMA Comercial.

Material	PMMA-A			PMMA-B			PMMA Comercial		
Mn (kg/mol) ^(a)	195			381			72		
Mw/Mn ^(a)	2,2			1,4			1,8		
Taticidade ^(b)	rr	mr	mm	rr	mr	mm	rr	mr	mm
	55	39	6	56	40	4	47	45	8
Tg (°C)	E''		tan δ	E''		tan δ	E''		tan δ
	113		148	110		141	116		140
Relaxação β	E''			E''			E''		
	18			12			3		

(a) dados obtidos por GPC; (b) dados obtidos por RMN de ^{13}C , região metila.

4.1.3. Análise Termogravimétrica (TGA).

A Figura 4.6 apresenta as curvas termogravimétricas e termogravimétricas diferenciais em atmosfera inerte para o PMMA-A, PMMA-B, PMMA comercial e para o AES.

Em atmosfera inerte a degradação do PMMA depende, principalmente, das terminações das cadeias, de acordo com a rota de polimerização utilizada. Na polimerização por radicais livres a etapa de terminação da polimerização leva à formação de estruturas que apresentam baixa estabilidade térmica, como os grupos insaturados originados por desproporcionamento ou cadeias com acoplamentos cabeça-cabeça, de acordo com o mecanismo de polimerização apresentando na Figura 1.2, item 1.1. A presença de grupos finais insaturados leva a uma etapa de degradação com início em 220 °C, enquanto que a degradação de segmentos com acoplamento cabeça-cabeça tem início em 175 °C. A principal etapa de degradação do PMMA, porém, ocorre acima de 300 °C, e se dá pela ruptura aleatória de ligações da cadeia principal, regenerando os monômeros iniciais, que são volatilizados [17,18,21].

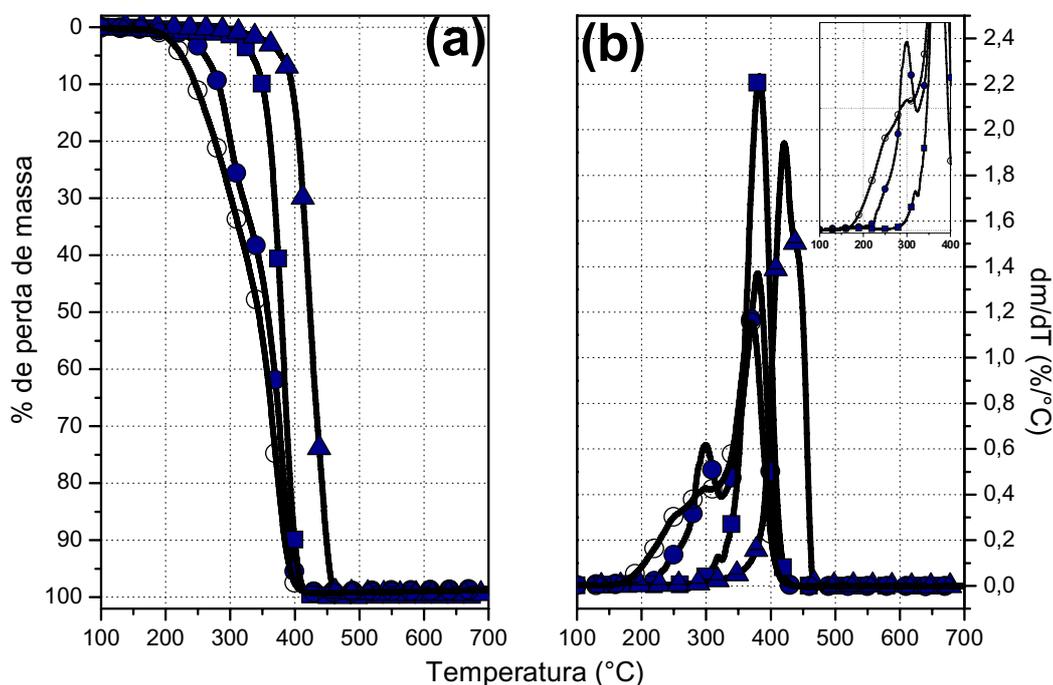


Figura 4.6: Curvas (a) termogravimétricas e (b) termogravimétricas diferenciais sob atmosfera inerte para o (●) PMMA-A, (○) PMMA-B, (■) PMMA comercial e (▲) AES.

A Figura 4.6 (b) apresenta as curvas termogravimétricas diferenciais em atmosfera inerte. As amostras de PMMA-A e PMMA-B apresentam processos de degradação relacionados com a degradação de segmentos de cadeia com acoplamento cabeça-cabeça, com a degradação de cadeias com grupos vinila terminais e relacionados com a ruptura aleatória de ligações da cadeia principal. No entanto, comparando as regiões relacionadas com a degradação de segmentos de cadeia com acoplamento cabeça-cabeça e de segmentos com grupos vinila terminais do PMMA-A e do PMMA-B, observa-se que as condições de polimerização afetam significativamente a etapa de terminação, pois o PMMA-A apresenta maior fração de grupos vinila em comparação com o PMMA-B. Já o PMMA comercial apresenta dois processos de degradação, sendo o primeiro na faixa de temperatura entre 280 °C e 320 °C e o segundo na faixa de temperatura entre 320 °C e 450 °C. O pico referente à primeira etapa de degradação é consideravelmente mais pronunciado para o PMMA-A e para o PMMA-B em comparação com o PMMA comercial, indicando que o PMMA comercial

apresenta uma menor fração de grupos vinila terminais em sua estrutura polimérica. É provável que isso se deva à utilização de um agente de transferência de cadeia durante a polimerização do PMMA comercial. A segunda etapa de degradação inicia em aproximadamente 320°C para as amostras de PMMA e refere-se à cisão aleatória da cadeia principal [18].

Com o objetivo de avaliar o processo de degradação de acordo com o método de polimerização utilizado, Kashiwagi *et al.* [18], sintetizaram PMMA através da polimerização radicalar e aniônica. Os autores observaram que o PMMA polimerizado *via* radicalar apresentou três processos de degradação, sendo tais processos relacionados com a presença de acoplamentos cabeça-cabeça, de terminações vinílicas e com a cisão aleatória da cadeia principal. Por outro lado, o PMMA polimerizado *via* aniônica apresentou somente um processo de degradação relacionado com a cisão da cadeia principal, indicando que terminações com grupos insaturados e acoplamentos cabeça-cabeça na cadeia polimérica não estão presentes ou estão em baixas concentrações devido ao método de polimerização utilizado.

Na Figura 4.6 também é possível observar que o AES apresenta maior estabilidade em atmosfera inerte em comparação com o PMMA. Em atmosfera inerte, o AES apresenta apenas um processo de perda de massa, não deixando resíduos. Segundo Chiantore *et al.* [98] a degradação térmica do AES é uma sobreposição da degradação do SAN (que inicia-se antes de 400 °C) e da degradação do EPDM. O SAN, em atmosfera inerte, sofre degradação por despolimerização, levando à formação de produtos de baixas massas molares, compostos principalmente por dímeros, trímeros, estireno, acrilonitrila e pequenas quantidades de compostos aromáticos como: tolueno, etilbenzeno e α -metilestireno [36]. Com a evolução da degradação do SAN, os radicais entram em contato com a fase EPDM, ocorrendo a transferência de hidrogênio do EPDM para o SAN, formando macroradicaís e desativando os radicais de SAN, conforme observa-se na Figura 4.7 [36]. A quebra das ligações do SAN nas posições “a” ou “b” do esquema da Figura 4.7 justifica a formação de tolueno e etilbenzeno como produtos da degradação do SAN.

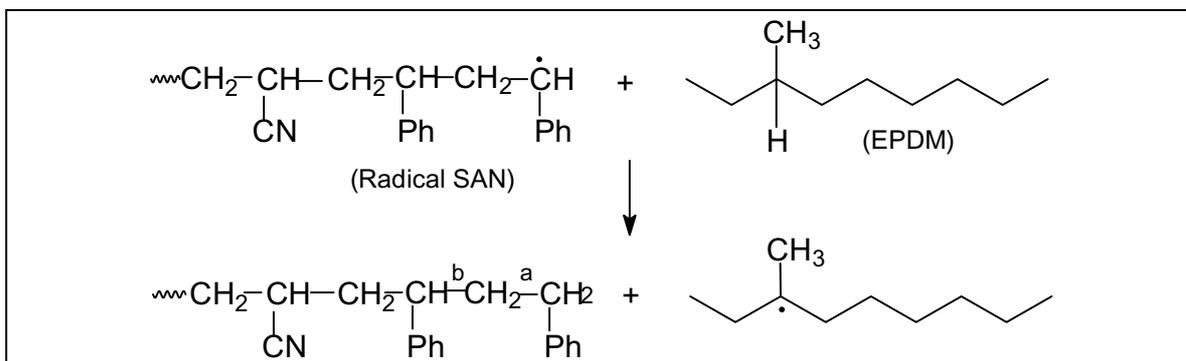


Figura 4.7: Esquema da transferência de radicais do SAN para o EPDM [36].

A Figura 4.8 apresenta as curvas termogravimétricas e termogravimétricas diferenciais em atmosfera oxidante para os PMMAs e para o AES.

O PMMA comercial em atmosfera oxidante apresenta somente um processo de degradação referente à cisão da cadeia principal com taxa máxima de perda de massa em aproximadamente 340 °C. A etapa relacionada com a degradação de cadeias com terminações vinílicas observado em atmosfera inerte não é evidente quando o PMMA comercial é degradado em atmosfera oxidante.

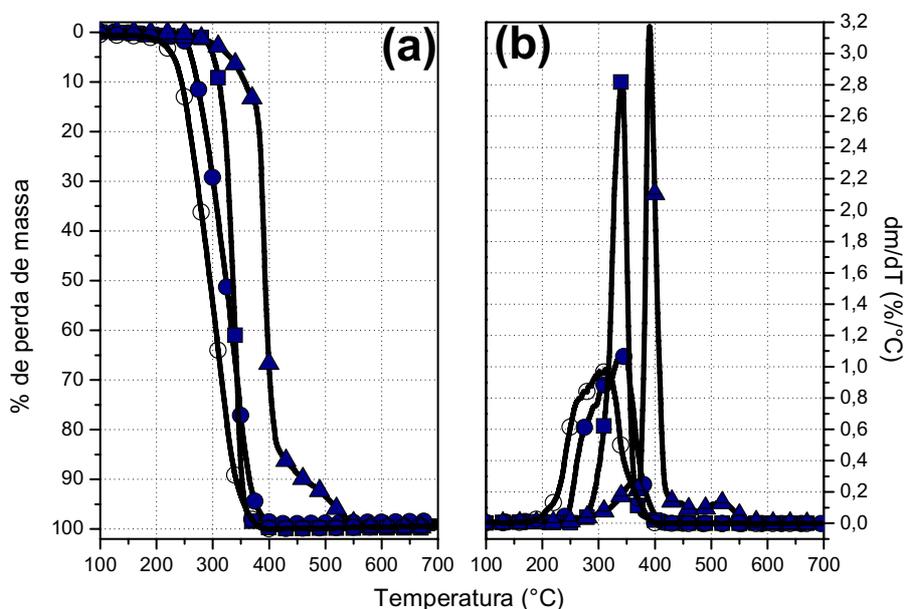


Figura 4.8: Curvas (a) termogravimétricas e (b) termogravimétricas diferenciais sob atmosfera oxidante para o (●) PMMA-A, (○) PMMA-B, (■) PMMA comercial e (▲) AES.

Para o PMMA-A e para o PMMA-B o processo de degradação em atmosfera oxidante é mais complexo em comparação com o PMMA comercial, sendo que aqueles apresentam uma sobreposição entre os processos de degradação relacionados às cadeias com terminações vinílicas e a cisão da cadeia principal. No entanto, o processo de cisão da cadeia principal em atmosfera oxidante para todas as amostras de PMMA, ocorre em menor temperatura em comparação com àquele em atmosfera inerte. Peterson *et al.* [27] propuseram um mecanismo que explica essa diferença. O mecanismo assume que as cadeias com terminações vinílicas sempre resultam na formação do radical R_1^\bullet , como apresentado na Figura 4.9. Em atmosfera oxidante, o radical R_1^\bullet reage com o O_2 para formar o radical peróxido R_2^\bullet .

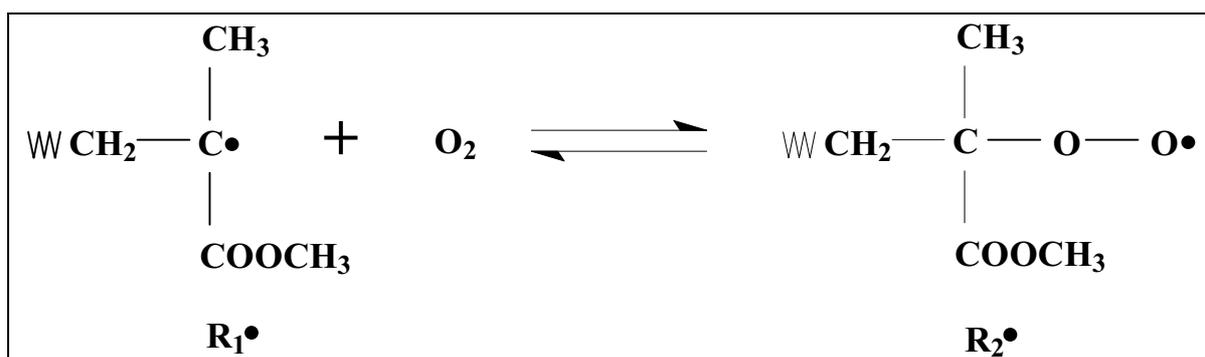


Figura 4.9: Mecanismos de degradação do PMMA em atmosfera oxidante [27].

O mecanismo acima explica a aceleração no processo de degradação do PMMA em atmosfera oxidante. Em baixas temperaturas, o O_2 reage com o radical R_1^\bullet (originado da decomposição do PMMA) para formar o radical peróxido R_2^\bullet , que é termicamente mais estável do que o radical R_1^\bullet . A formação de R_2^\bullet é um processo reversível e exotérmico. Em aproximadamente 270 °C, o radical R_2^\bullet se decompõe rapidamente, liberando os centros de reação altamente reativos do radical R_1^\bullet em um curto período de tempo, ocasionando uma aceleração na degradação inicial do PMMA em atmosfera oxidante.

Em atmosfera oxidante, o AES apresenta três processos principais de perda de massa, iniciando-se sempre em temperaturas menores que em atmosfera inerte, e não deixando resíduo. De acordo com o mecanismo proposto, a oxidação inicia nos segmentos de EPDM, mais especificamente no carbono terciário do segmento 2-etilideno-5-norboneno, ENB, em que ocorre a enxertia do SAN (estrutura I da Figura 4.10). A alta reatividade do EPDM no copolímero de enxertia está associada à presença das cadeias de SAN ligadas ao dieno, pois o radical que reage com oxigênio é justamente aquele no qual está enxertada a cadeia de SAN. O radical livre formado pela abstração do hidrogênio da cadeia de EPDM (estrutura II da Figura 4.10), reage rapidamente com o oxigênio formando hidroperóxidos (estrutura III da Figura 4.10), que se decompõem em grupos hidroxila e carbonila. A decomposição do peróxido seguido da adição na dupla ligação leva à reticulação que enrijece o AES (estrutura VI da Figura 4.10), enquanto que a cisão β resulta na diminuição da massa molar e a parcial destruição da estrutura enxertada [36,98]. Esta maior reatividade dos radicais em presença de oxigênio faz com que a degradação em atmosfera oxidante ocorra em mais etapas e inicie-se em menores temperaturas do que em atmosfera inerte.

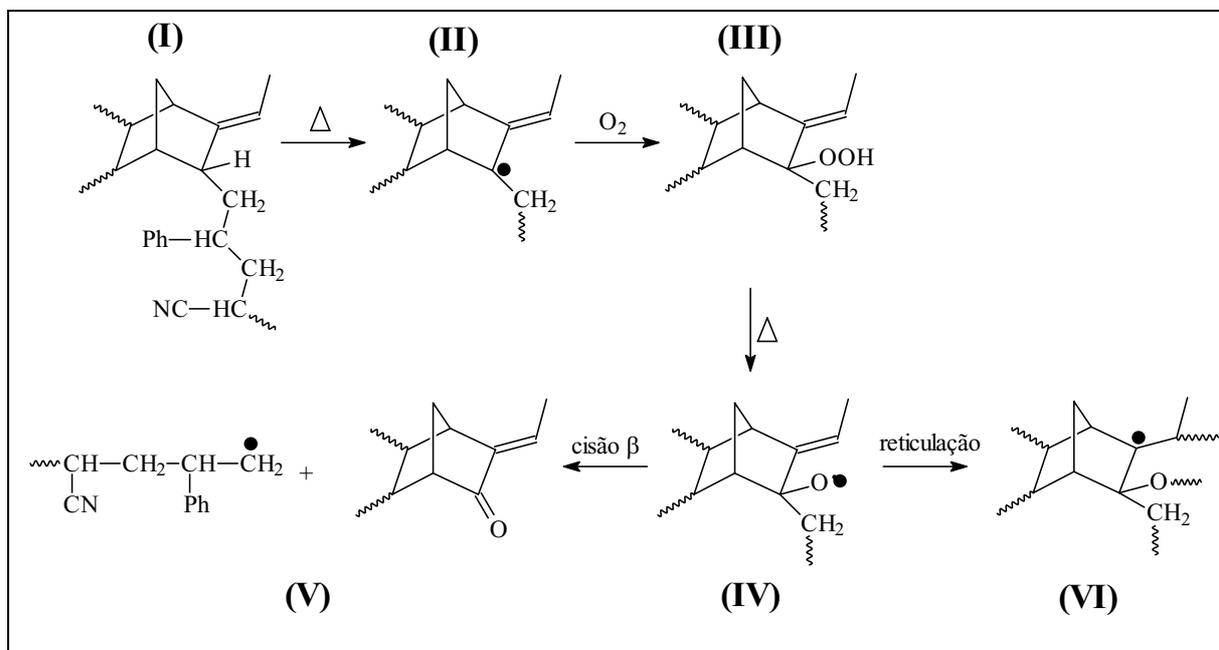


Figura 4.10: Mecanismo da degradação termooxidativa do AES.

4.2. Caracterização das blendas PMMA-AES.

4.2.1. Polimerização *in situ* das blendas PMMA-AES.

O método de polimerização *in situ* para o preparo de blendas só tem sentido se a solução de partida, polímero + monômero for miscível. A imiscibilidade pode ocorrer durante a polimerização como consequência do aumento da massa molar, resultando em morfologias complexas, como por exemplo, a morfologia “salame” do HIPS [57].

Inicialmente, a polimerização *in situ* da blenda PMMA-AES foi realizada pela dissolução do AES no metacrilato de metila, resultando em um sistema bifásico, com uma das fases rica em metacrilato de metila e SAN (fase inferior) e outra rica em EPDM (fase superior), conforme apresentado na Figura 4.11. A fase metacrilato de metila/SAN é turva, possivelmente devido à presença do copolímero de enxertia EPDM-*g*-SAN. Ambas as fases apresentam os componentes MMA, SAN, EPDM e EPDM-*g*-SAN.

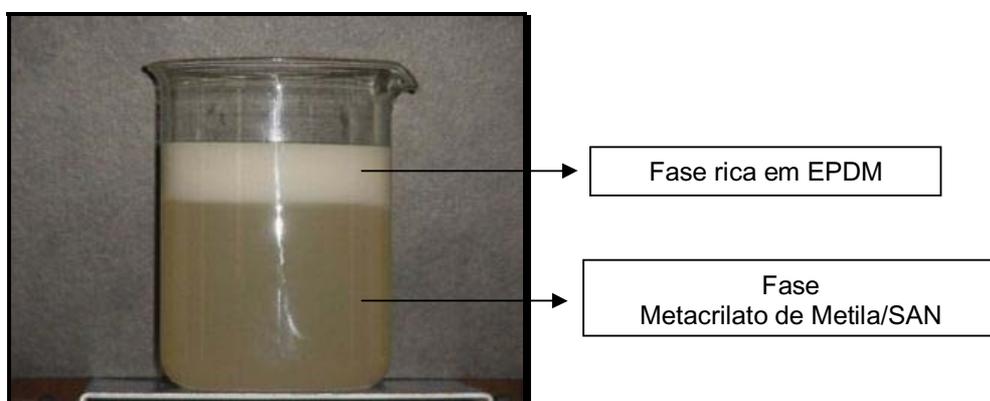


Figura 4.11: Mistura heterogênea resultante da dissolução do AES em metacrilato de metila.

A única forma de solubilizar o AES foi adicionando um solvente comum ao metacrilato de metila, ao PMMA e ao AES. Inicialmente foi utilizado o clorofórmio na proporção 1:6 (m/v) de AES/clorofórmio. Entretanto, soluções ricas em AES não polimerizaram completamente. Os seguintes fatores podem ter contribuído para tal:

1. Aumento da razão clorofórmio/MMA com o aumento do teor de AES e, conseqüentemente, do efeito de diluição;
2. Reações secundárias envolvendo o clorofórmio.

A polimerização radicalar pode ser dividida em quatro etapas: iniciação, propagação, transferência de cadeia e terminação, conforme representado na Figura 4.12. Em uma polimerização radicalar “ideal” as espécies ativas são formadas por homólise ou heterólise, e reagem com monômero para formar uma nova espécie reativa que deve reagir com muitas outras moléculas monoméricas antes de serem desativadas. O desvio da idealidade ocorre quando o macroradical em crescimento reage com outra molécula, não por adição, mas por abstração (Figura 4.12, etapa 3). Na etapa 3, o YZ é um agente de transferência de cadeia, que pode ser um solvente, monômero, polímero, impureza ou iniciador [99].

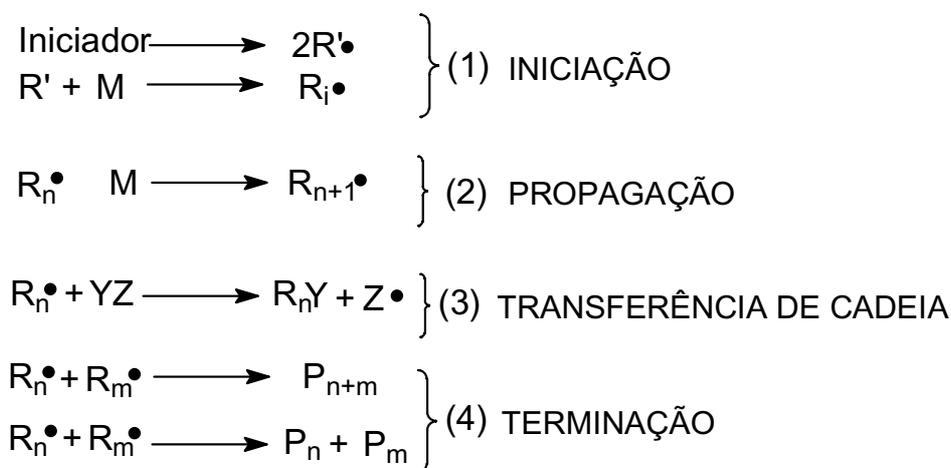


Figura 4.12: Mecanismo da polimerização radicalar.

Muito solventes orgânicos podem atuar com agente de transferência de cadeia durante a polimerização radicalar [6,100,101]. Particularmente, os compostos halogenados, tais como tetracloreto de carbono e clorofórmio, apresentam alta constante de transferência de cadeia [6,101]. Estudos sobre o efeito de solventes na polimerização radicalar de estireno e metacrilato de metila mostraram que o

clorofórmio apresentou maior valor da constante de transferência de cadeia em comparação com o benzeno e com o tolueno [100,101]. Resultados similares foram observados por Basu *et al.* [102], que também verificaram uma constante de transferência de cadeia maior para o clorofórmio em comparação com o tolueno.

O mecanismo de transferência de cadeia pelo clorofórmio e pelo tolueno durante a polimerização do metacrilato de metila envolve a abstração do hidrogênio, terminando assim a propagação da cadeia polimérica em questão (Figura 4.13 e Figura 4.14) [101].

Então nesse projeto, além do clorofórmio, também utilizou-se o tolueno como solvente na preparação de blendas de PMMA-AES. E, ao contrário das soluções em clorofórmio ricas em AES, as soluções com composições comparáveis em tolueno polimerizaram completamente.

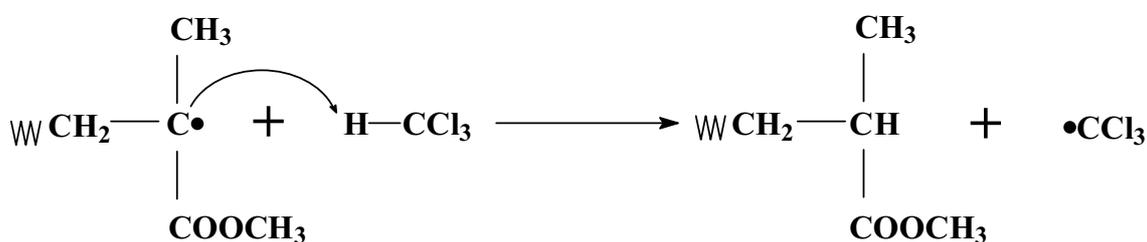


Figura 4.13: Mecanismo de transferência de cadeia da polimerização radicalar do metacrilato de metila em presença de clorofórmio [101].

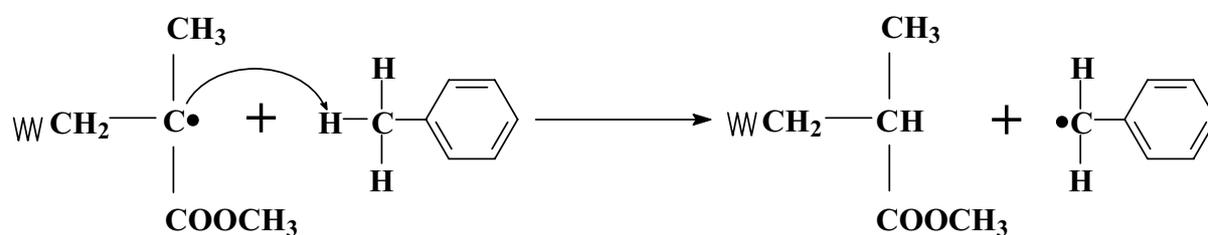


Figura 4.14: Mecanismo de transferência de cadeia da polimerização radicalar do metacrilato de metila em presença de tolueno [101].

Além da utilização de dois tipos de solventes, as blendas PMMA-AES foram preparadas por 2 métodos diferentes. No método A a polimerização foi conduzida sem agitação. No entanto, sabe-se que a morfologia especial do HIPS resulta da inversão de fases (fase elastomérica-matriz para fase elastomérica dispersa) auxiliada pela agitação durante a polimerização [57]. Estudos recentes em nosso grupo de pesquisa mostraram que blendas de poliestireno (PS) e AES e blendas PS/EPDM obtidas por polimerização *in situ* apresentaram morfologia de glóbulos de poliestireno envolvidos por uma fina película de borracha. Tal morfologia resulta da não agitação durante a polimerização [103,104]. Assim, foram preparadas blendas também sob agitação. A primeira tentativa de polimerização sob agitação, utilizando tolueno como solvente foi frustrada, possivelmente pelo fato do reator de polimerização permitir entrada de O₂, que por sua vez é um inibidor de polimerização radicalar [105,106,107]. O mecanismo de inibição envolve a reação entre o radical livre e o oxigênio formando o radical peroxila (Figura 4.15, reação 1). Os radicais peroxilas (ROO•) são pouco reativos frente a ligação dupla do monômero inibindo, dessa forma, a propagação da reação. Por outro lado, esses radicais peroxilas podem reagir facilmente entre si originando peróxidos ou podem reagir com radicais (Figura 4.15, reações 2 e 3).



Figura 4.15: Mecanismo de inibição da polimerização radicalar por oxigênio [105,106,107].

Os peróxidos resultantes, ROOR, poderiam, em princípio, sofrer cisão homolítica induzida termicamente, resultando em radicais RO•, os quais poderiam atuar como iniciadores de novas cadeias de PMMA. Aparentemente isto não ocorre, pois não ocorre polimerização. Este fato pode ser entendido com base na estrutura alifática do ROOR formado. Peróxidos alifáticos, em geral, sofrem cisão homolítica a

temperaturas superiores ao do peróxido de benzoíla usado neste trabalho. Por exemplo, o peróxido de dicumila só é um iniciador eficiente a 115 °C, temperatura bem superior à usada neste trabalho [6,100].

Para minimizar a ação inibidora do O₂, procedeu-se a polimerização sob fluxo de N₂ e agitação para ambos os solventes. Ao contrário das blendas PMMA-AES preparadas pelo método A em presença de clorofórmio, que se mostraram passíveis de moldagem por injeção, o método B resultou em blendas com elevada viscosidade no estado fundido e, portanto, não passíveis de moldagem por injeção.

Todas as blendas preparadas nesse estudo, independente do método utilizado, foram previamente moídas e dispersas em clorofórmio (um solvente comum para todos os componentes), sendo observada para todas as blendas uma fase homogênea e uma fração insolúvel (Figura 4.16). Essa fração insolúvel se deve provavelmente à reticulação parcial das blendas.

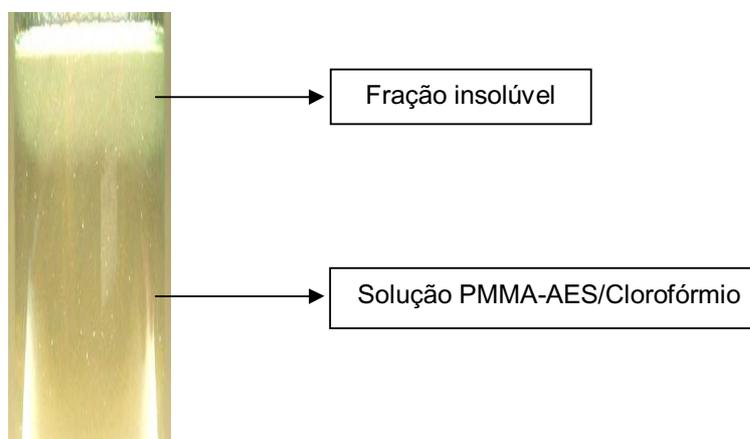


Figura 4.16: Mistura bifásica resultante da dispersão da blenda PMMA-AES em clorofórmio.

Para as blendas PS/AES e PS/EPDM obtidas por polimerização *in situ* constatou-se que a fração insolúvel é rica em EPDM [86]. Durante a polimerização podem ocorrer reações paralelas resultando na formação de macrorradicais de EPDM, os quais resultam na reticulação do mesmo. Duin e Dikland [108] estudaram o mecanismo de

reticulação do EPDM induzida por radicais livres oriundos da decomposição térmica do peróxido de dicumila. O mecanismo de reticulação do EPDM induzido por radicais livres está apresentado na Figura 4.17.

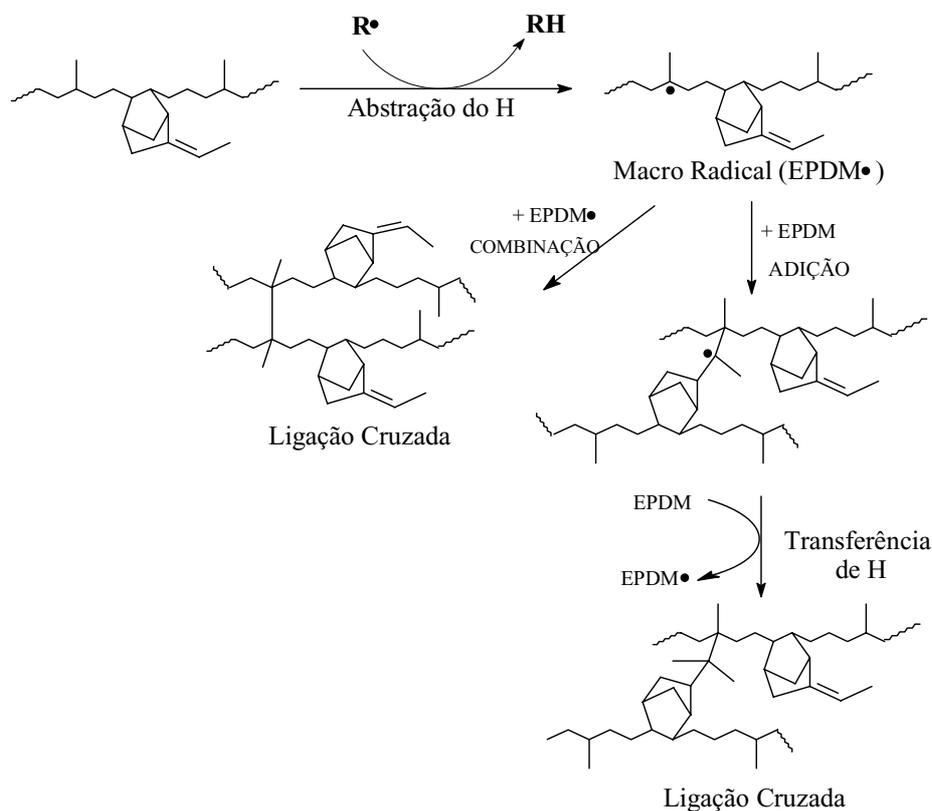


Figura 4.17: Mecanismo de reticulação do EPDM na presença de peróxido [108].

Segundo este mecanismo, radicais abstraem hidrogênio da cadeia de EPDM formando macroradicais EPDM \bullet . Estes macroradicais são energeticamente mais estáveis, pois localizam-se em um carbono terciário. A combinação ou adico de macroradicais resulta na reticulação do EPDM. O aumento da concentração de AES e, consequentemente de EPDM no meio reacional resulta em maior fração de insoluveis ou material reticulado nas blendas PMMA-AES.

As frações de insoluveis e a massa molar das blendas PMMA-AES (com a fase EPDM extraida utilizando hexano como solvente), preparadas em presença de clorofórmio ou tolueno e de O_2 ou não, estão apresentadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Fração insolúvel, massa molar média numérica, \overline{M}_n , massa molar média ponderada, \overline{M}_w , e polidispersidade, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$, para PMMA, AES e suas blendas após extração do EPDM.

Material	Fração Insolúvel (%)	\overline{M}_n (kg mol ⁻¹)	\overline{M}_w (kg mol ⁻¹)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
PMMA-A	-	195	424	2,2
PMMA-B	-	381	524	1,4
SAN	-	198*	69*	2,9*
EPDM	-	270*	84*	2,0*
EPDM-g-SAN	-	636*	123*	5,2*
3EPDM-C-A	4,5 ± 0,7	124	328	2,6
3.3EPDM-C-A	5,7 ± 0,2	160	334	2,1
5.9EPDM-C-A	9,3 ± 0,2	147	357	2,4
6.9EPDM-C-A	16,1 ± 0,5	143	311	2,2
7.9EPDM-C-A	19,2 ± 0,4	147	298	2,0
2.5EPDM-T-A	7,1 ± 0,3	148	342	2,3
6.9EPDM-T-A	25,0 ± 0,5	178	387	2,2
11.8EPDM-T-A	52,2 ± 0,4	153	363	2,4
6.5EPDM-C-B	6,3 ± 0,5	-	-	-
9.3EPDM-C-B	12,6 ± 0,4	291	532	1,8
6.5EPDM-T-B	8,7 ± 0,2	-	-	-
11.1EPDM-T-B	18,8 ± 0,4	333	569	1,7

* determinados por GPC conforme dados da referência 64.

Observa-se que para todas as blendas ocorre um aumento na fração insolúvel conforme aumenta o teor de EPDM na blenda. No entanto, a blenda 6.9EPDM-T-A que foi preparada pelo mesmo método que a blenda 6.9EPDM-C-A, diferindo somente no solvente utilizado, apresentou maior fração insolúvel (25,0 % ± 0,5). Essa diferença no teor de insolúveis entre essas duas blendas poderia explicar a impossibilidade de moldagem por injeção de corpos de provas para a blenda 6.9EPDM-T-A. No entanto, para blenda de PS/AES preparadas por polimerização *in situ*, contendo 9,4 % em massa de EPDM, a fração de insolúveis foi de 24,5 %, e a moldagem por injeção dessa blenda foi realizada com sucesso [109]. Então, o teor de insolúveis não é o único fator que afeta a moldagem por injeção para as blendas PMMA-AES. Esse comportamento pode ser explicado pelas diferenças reológicas entre o PS e o PMMA

e principalmente pelas diferenças morfológicas observadas entre as blendas PS/AES e PMMA-AES. Para a primeira, a morfologia das blendas antes do processo de injeção é constituída de glóbulos de PS/SAN envoltos em uma fina película de EPDM, enquanto a segunda apresenta inclusões da fase PMMA/SAN nos domínios de EPDM conforme será observado no item 4.4.

Em relação às blendas preparadas pelo método B, observa-se que estas apresentam menor fração de insolúveis em relação às blendas com composições globais similares preparadas pelo método A. No entanto, a menor fração de insolúveis nas blendas preparadas pelo método B é compensada pela maior massa molar do PMMA/SAN, o que também explicaria a dificuldade durante a moldagem por injeção das mesmas.

No geral, independente do método utilizado, as blendas com composições similares preparadas em presença de clorofórmio, apresentaram menor teor de insolúveis e a fração solúvel das mesmas apresentam menor massa molar em comparação com as blendas preparadas em presença de tolueno. Esse comportamento pode ser associado à segregação de fases que ocorre durante a polimerização. Os parâmetros de solubilidade do PMMA ($\delta=9,5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$) e SAN ($\delta=9 - 12(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$), 5 a 30 % em massa de acrilonitrila), diferem do parâmetro de solubilidade do EPDM ($\delta=8,0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$) [110,111]. A solução MMA + AES + solvente é homogênea, mas à medida que o MMA polimeriza a solução MMA/PMMA/AES/solvente “caminha” para a imiscibilidade. Nesta mistura complexa o solvente tem um papel importante, pois nesse sistema, ele também atua como agente de transferência de cadeia. O clorofórmio é um agente de transferência de cadeia mais eficiente que o tolueno, dessa forma, para um mesmo grau de conversão da polimerização do MMA, o grau de polimerização ou massa molar esperada para o PMMA será menor para a mistura em clorofórmio. Analisando somente a influência da massa molar sobre a miscibilidade, a segregação de fases deveria ocorrer a conversões menores para o sistema em tolueno. Entretanto, deve-se considerar também o parâmetro de solubilidade dos solventes ($\delta_{\text{CHCl}_3}=9,3(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ e $\delta_{\text{tolueno}}=8,9(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$). Os parâmetros de

solubilidade do tolueno e do EPDM são mais próximos indicando maior afinidade destes em comparação com o EPDM-CHCl₃. Uma consequência da maior afinidade entre o EPDM e o tolueno é que as soluções EPDM/tolueno apresentam maior viscosidade intrínseca ($[\eta]=0,84\text{dl/g}$) [112] que soluções EPDM/CHCl₃ ($[\eta]=0,65\text{dl/g}$) [113]. A maior viscosidade está associada a maior raio hidrodinâmico, o que significa que as cadeias de EPDM estão mais expandidas em tolueno. As cadeias de EPDM mais expandidas em tolueno estão mais susceptíveis a ataques de radicais livres. Esta é, possivelmente, uma contribuição importante para que as blendas preparadas em tolueno apresentem maior teor de insolúveis.

4.2.2. Espectroscopia infravermelho.

A Figura 4.18 apresenta os espectros infravermelho obtidos no modo de reflectância total atenuada (ATR) da fração 01 (fase extraída com hexano), fração 02 (fase extraída com clorofórmio) e fração insolúvel das blendas de PMMA-AES. A caracterização em termos de grupos funcionais foi realizada com base nos dados da literatura [114,115,116].

Os espectros das três frações apresentam bandas similares, porém com intensidades distintas. As frequências e as atribuições das principais bandas do PMMA, do EPDM e do SAN estão apresentadas na Tabela 4.4. Os espectros apresentam bandas características de uma poliolefina com duas bandas intensas em 2850 e 2920 cm⁻¹ referentes aos estiramentos simétricos e assimétricos dos grupos CH₂ e CH₃, respectivamente [64]. Além disso, também é possível observar bandas características do PMMA em 1724 e entre 1300 e 1110 cm⁻¹ referente ao estiramento C=O e referente à 4 bandas atribuídas a vibração C-O-C de polimetacrilatos, respectivamente [117]. No entanto, nesses espectros não é possível observar para nenhuma fração a banda característica do grupo acrilonitrila do SAN (2237 cm⁻¹), provavelmente devido à baixa concentração de SAN nas blendas. No espectro do AES puro é possível observar uma banda de baixa intensidade na região de 2237 cm⁻¹ referente ao estiramento do grupo acrilonitrila do SAN no AES.

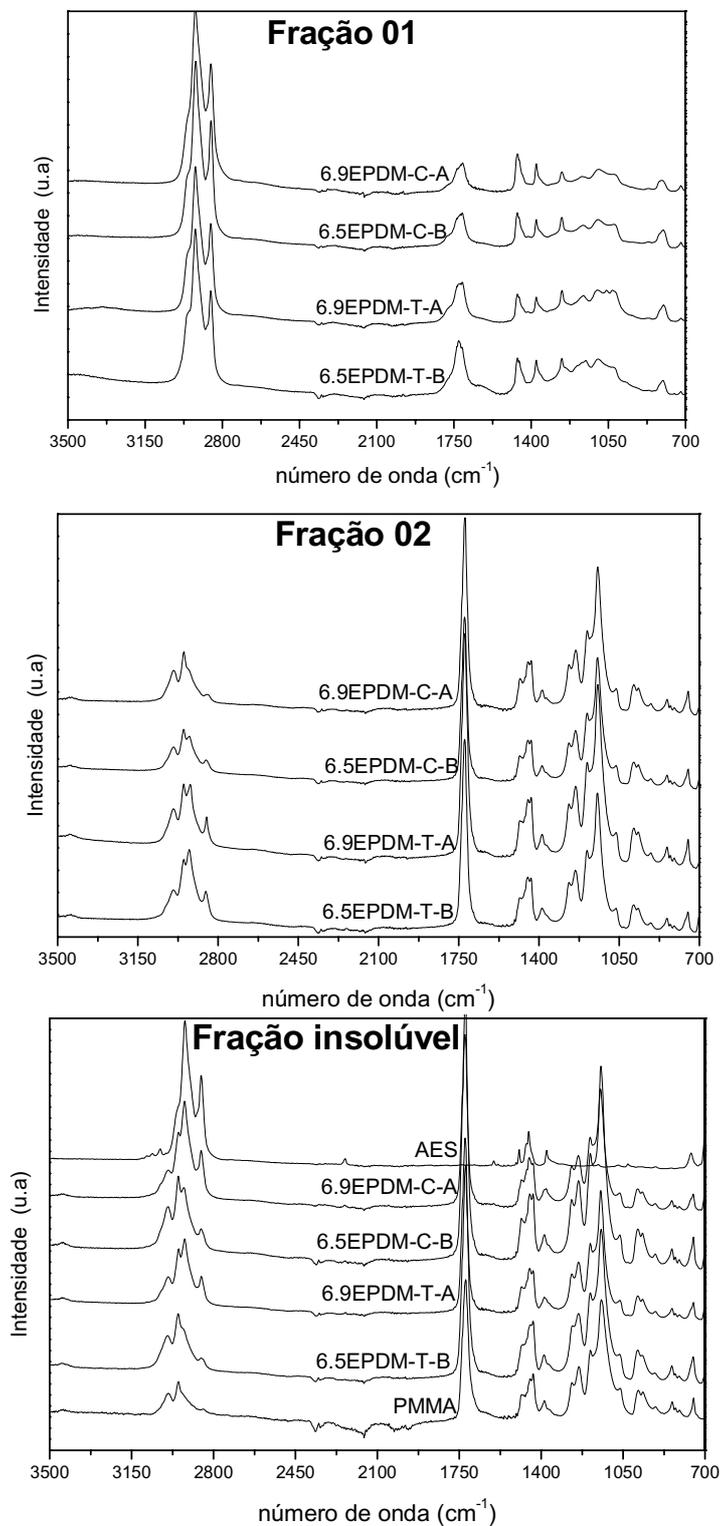


Figura 4.18: Espectros infravermelho no modo ATR das frações extraídas das blendas PMMA-AES.

Tabela 4.4: Atribuições das bandas do PMMA, EPDM e SAN [64,114-116].

Banda (cm ⁻¹)	Atribuição
3025	Estiramento C-H (estireno, SAN)
2860 – 2960	Estiramento simétrico –CH ₂ e –CH ₃ (EPDM) Estiramento assimétrico –CH ₂ e –CH ₃ (EPDM)
1465	Deformação angular CH ₂ (EPDM)
1377	Deformação simétrica CH ₃ (EPDM)
2900 e 2238	Estiramento do grupo C≡N (acrilonitrila, SAN)
808	Estiramento C=C (diene, ENB)
760	Deformação C-H fora do plano (estireno, SAN)
2900-3000	Estiramento C-H alifático (PMMA)
1730	Estiramento C=O (PMMA)
1150	Estiramento assimétrico C-H (PMMA)
1064	Deformação C-C (PMMA)
1300-1100	4 bandas atribuídas a vibração C-O-C acoplado

O método de ATR é empregado em amostras de filmes poliméricos, borrachas, alimentos e resinas, permitindo uma análise não destrutiva da superfície da amostra em profundidade de aproximadamente 1µm. A profundidade investigada depende do ângulo de incidência da radiação sobre a amostra, do comprimento de onda da radiação infravermelha, do índice de refração do cristal e da amostra, bem como da eficiência do contato amostra-cristal [118,119]. Entretanto, essa técnica pode apresentar algumas limitações devido a problemas de contato amostra-cristal. Buffeteau *et al.* [120] avaliaram a influência do contato entre uma amostra de policarbonato (PC) e o cristal de diamante, utilizando FTIR-ATR. Os autores observaram que a intensidade das bandas de PC depende fortemente do contato estabelecido entre a amostra e o cristal.

A Figura 4.19 apresenta o espectro infravermelho de transmitância para a fração insolúvel das blendas PMMA-AES. Os espectros de transmitância e de ATR são

similares, mas as intensidades das bandas são menores no espectro de ATR, devido à profundidade da camada de amostra analisada.

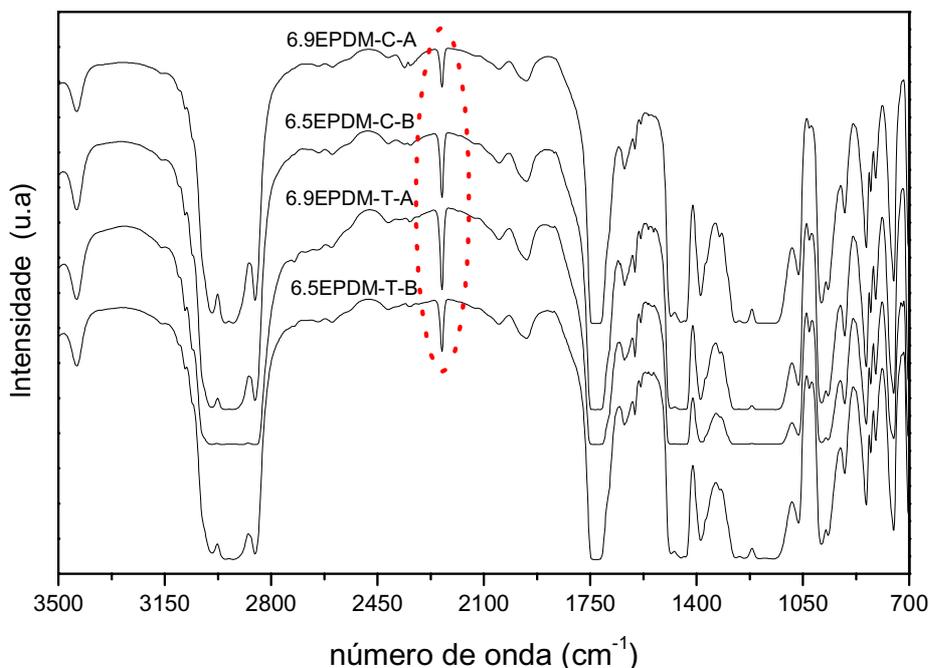


Figura 4.19: Espectro de FTIR de transmitância para as blends PMMA-AES.

Nos espectros de FTIR de transmitância é possível observar a banda característica do grupo acrilonitrila para todas as amostras. Observa-se que a maioria das demais bandas do espectro estão saturadas devido à elevada espessura dos filmes analisados. A análise dos espectros infravermelho de transmitância e ATR mostra que todas as frações analisadas são misturas complexas. Entretanto, é possível estimar a composição relativa dessas misturas, uma vez que as intensidades relativas das bandas em cada mistura são diferentes. Dessa forma, a fração 01 é mais rica em EPDM, enquanto a fração 02 e a fração insolúvel são mais ricas em PMMA e talvez em SAN. Esses resultados sugerem que a fração de PMMA pode estar enxertada no EPDM e que essa fase elastomérica pode estar parcialmente reticulada, conforme proposto na seção 4.2.1. Ambas as situações, enxertia e reticulação, contribuem para ancorar a fase elastomérica na matriz.

4.2.3. Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C e ^1H .

A Figura 4.20 apresenta os espectros de RMN de ^{13}C para o PMMA e para blendas de PMMA-AES (com a fase EPDM extraída por soxhlet) preparadas pelos diferentes métodos de polimerização.

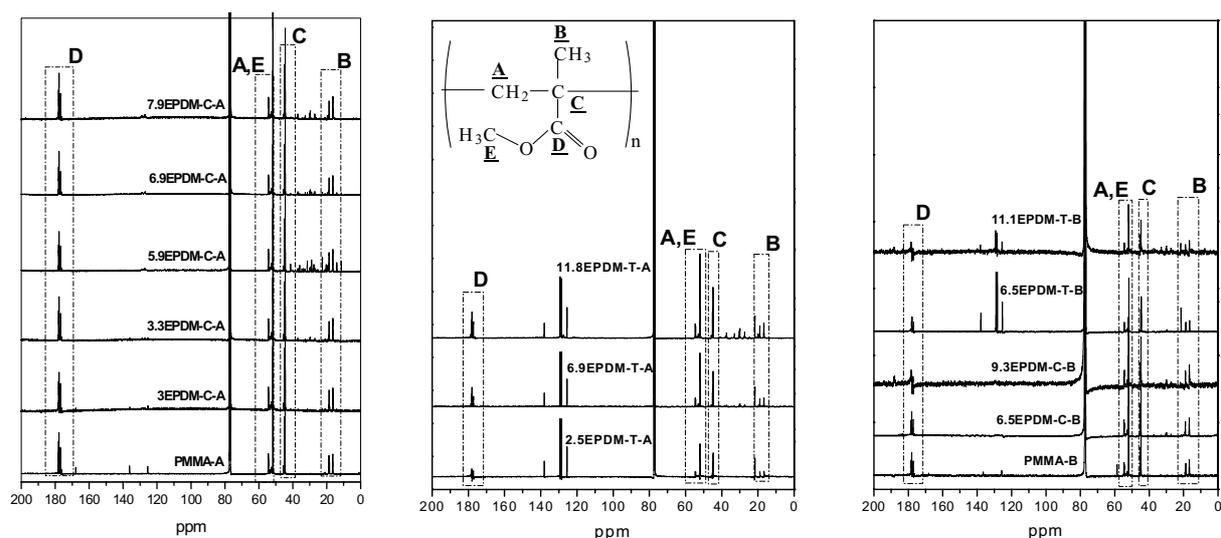


Figura 4.20: Espectros de RMN de ^{13}C para PMMA puro e suas blendas preparadas pelos diferentes métodos.

Através da integração dos picos das regiões de deslocamento químico da metila e da carbonila é possível avaliar a estereoregularidade do PMMA puro e nas blendas. Os sinais no espectro de ^{13}C referente à carbonila estão na região entre 178,5 e 176 ppm, enquanto os referentes à metila estão entre 16,2 e 21,5 ppm. A análise das regiões de deslocamento químico da metila e carbonila foi realizada segundo o método descrito na literatura [88,89].

A Figura 4.21 apresenta a ampliação da região da metila para o PMMA e para as blendas de PMMA-AES. Nessa ampliação é possível observar as regiões relacionadas às tríades sindiotáticas (rr), atáticas (mr) e isotáticas (mm).

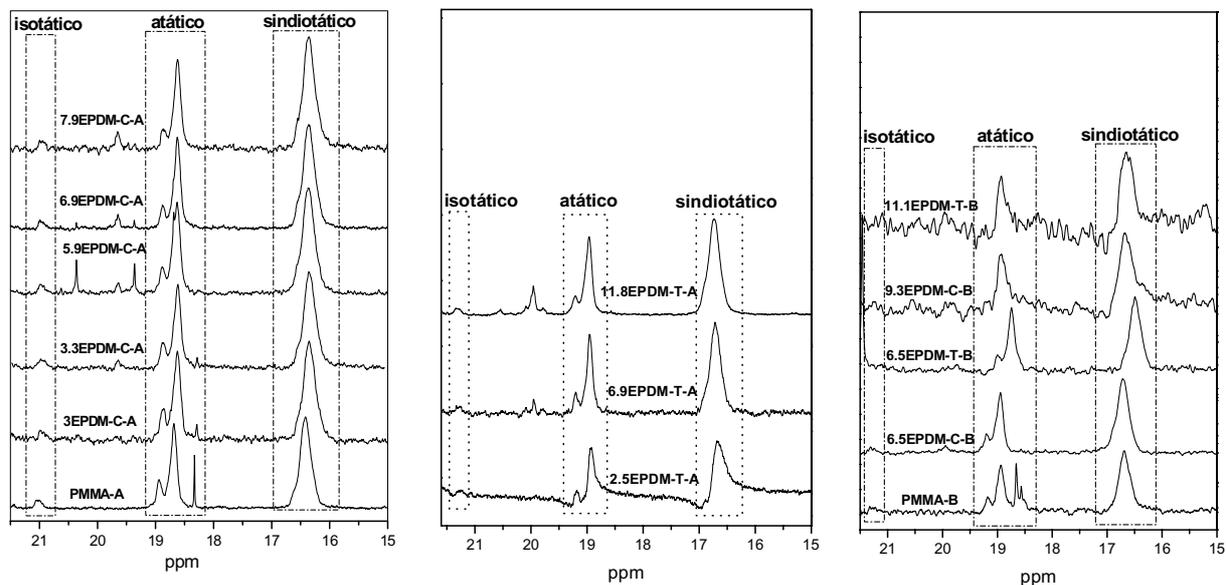


Figura 4.21: Espectro de RMN de ^{13}C , com ampliação da região da metila para PMMA e blendas PMMA-AES.

Na região da metila, o pico em 16,4 ppm corresponde à tríades (rr), os picos entre 18,2 - 19,2 ppm correspondem à tríades (mr) e o pico em 20,9 ppm corresponde à tríades (mm). O mesmo ocorre na região da carbonila, na qual os sinais entre 178,5 - 177,5 ppm correspondem às sequências (rr), entre 177,25 - 176,75 ppm correspondem às sequências (mr) e entre 176,25 - 176,00 ppm corresponde às sequências (mm). Nos espectros de RMN de ^{13}C não é possível observar sinais relativos a outras sequências de meros, como tétrades, pentades, etc, indicando que o PMMA puro ou na blenda apresenta baixa estereoregularidade. Sequências longas de meros “r” ou “m” são características de polímeros sindiotáticos e isotáticos, respectivamente. Apesar da baixa estereoregularidade, a fração de tríades (rr) predomina no PMMA puro e nas blendas, conforme dados apresentados na Tabela 4.5. As frações tríades (rr), (mm) e (mr) calculadas com base nas regiões de espectro referentes à metila e carbonila são concordantes entre si.

Tabela 4.5: Dados das frações tríades do PMMA puro e nas blendas.

Material	Região Carbonila			Região Metila		
	Fração de Segmentos(%)			Fração de Segmentos (%)		
	rr	mr	mm	rr	mr	mm
PMMA-A	54	41	5	55	39	6
PMMA-B	54	43	3	56	40	4
3EPDM-C-A	58	37	5	60	38	2
3.3EPDM-C-A	59	36	5	60	36	4
5.9EPDM-C-A	60	35	5	62	35	3
6.9EPDM-C-A	63	34	3	64	35	1
7.9EPDM-C-A	66	32	2	67	31	2
2.5EPDM-T-A	57	37	6	58	39	3
6.9EPDM-T-A	61	36	3	63	33	4
11.8EPDM-T-A	65	32	3	67	31	2
6.5EPDM-C-B	61	37	2	62	36	2
9.3EPDM-C-B	63	34	3	65	32	3
6.5EPDM-T-B	58	39	3	61	36	3
11.1EPDM-T-B	60	38	2	64	34	2

O PMMA puro e nas blendas apresenta maior fração de tríades (rr), seguido das tríades (mr). Em geral, derivados de ácidos metacrílicos, como por exemplo, metacrilatos e metacrilamidas obtidos por polimerização radicalar apresentam frações tríades predominantemente (rr) [121]. No caso das blendas PMMA-AES a fração de tríades (rr) aumenta com o aumento do teor de AES e, portanto, de EPDM nas blendas, independente do solvente utilizado na polimerização, conforme observa-se na Figura 4.22.

Muitos fatores influenciam a estereoregularidade da cadeia polimérica, tais como, a estrutura do polímero, o tamanho da cadeia lateral, a rigidez da cadeia, as interações intermoleculares, o enovelamento da cadeia, o tipo de polimerização, a temperatura de polimerização e os solventes utilizados [122]. No caso das blendas de PMMA-AES, com o aumento do teor de AES nas blendas, aumenta o teor de solvente utilizado, que pode influenciar a taticidade da cadeia polimérica.

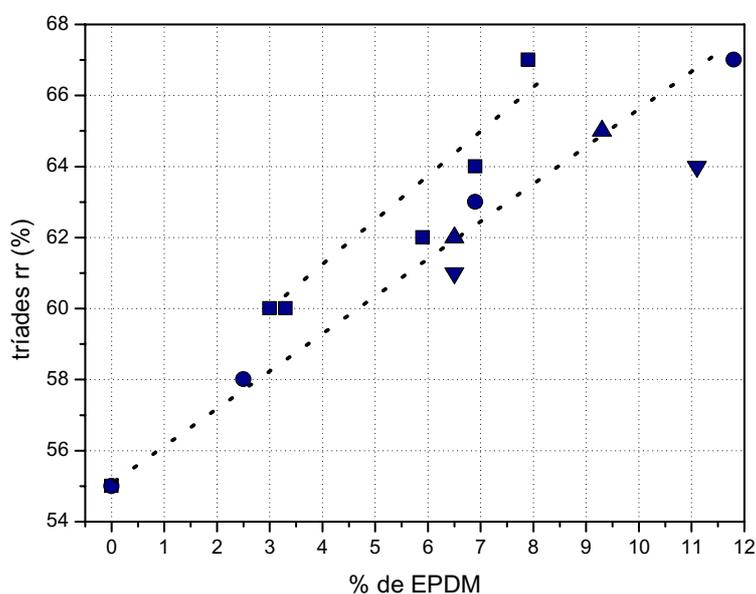


Figura 4.22: Porcentagem de tríades (rr) do PMMA puro e nas blendas em função do teor de EPDM, (■) método A em clorofórmio; (●) método A em tolueno; (▲) método B em clorofórmio; (▼) método B em tolueno.

O controle da estereoquímica de polimerização radicalar é geralmente muito mais complexo do que outros tipos de polimerizações. Hirano et al. [121,123,124,125] propuseram um mecanismo para explicar a formação de poli(N-isopropilacrilamida) predominantemente sindiotática obtida por polimerização radicalar. Esse mecanismo pode ser aplicado para explicar a influência do AES na sindiotaticidade do PMMA (Figura 4.23).

A ausência de estereoespecificidade da polimerização radicalar do metacrilato de metila pode ser atribuída à livre rotação da ligação C-C, na qual um dos carbonos é o radical (Figura 4.23, estruturas I e II). A liberdade de rotação torna possível a aproximação e a adição do monômero pelos caminhos “a” e “b”, mostrados na estrutura II da Figura 4.23. A aproximação do monômero pelo caminho “a” gera díades r e pelo caminho “b” gera díades m [123].

Para a polimerização do metacrilato de metila em presença de AES, a propagação das cadeias se torna mais difícil pelo caminho “b”, devido às possíveis interações

dipolo-dipolo entre os grupos carbonila do PMMA e os grupos nitrila e fenilas do copolímero SAN (Figura 4.23, etapas III e IV), as quais aumentam o impedimento estérico. Então a aproximação do monômero ocorrerá pelo caminho “a” que favorece a formação de sequências (rr) [123].

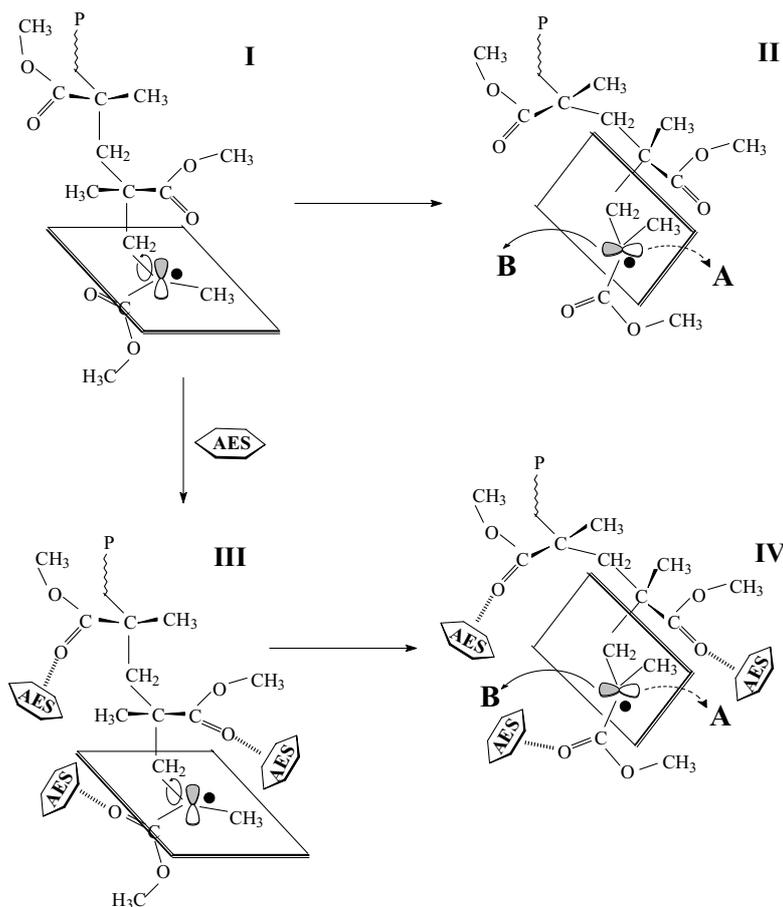


Figura 4.23: Mecanismo proposto para polimerização de MMA em ausência e em presença de AES [123].

4.2.4. Análise Morfológica.

A Figura 4.24 apresenta a micrografia eletrônica de varredura (SEM) e a micrografia eletrônica de transmissão (TEM) do AES puro. Para a realização da micrografia de SEM a fase EPDM foi extraída com hexano. De acordo com a análise

feita por Turchet e Felisberti [64], que fizeram a caracterização composicional do AES, a fração do copolímero de enxertia não é solúvel em hexano, logo, no processo de extração com hexano, somente a fase EPDM foi arrastada, mas não é possível fazer nenhuma afirmação sobre a forma como o EPDM-g-SAN está distribuído pela matriz.

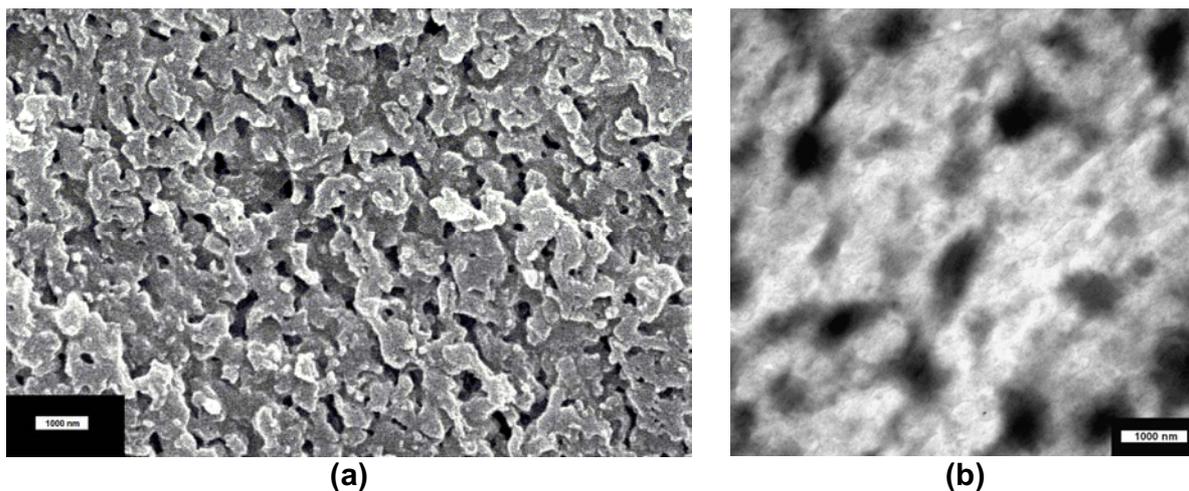


Figura 4.24: (a) Micrografia eletrônica de varredura do AES puro, (b) micrografia eletrônica de transmissão do AES puro.

Como já mencionado anteriormente, o AES é um material complexo composto por uma fração de SAN livre (22%), EPDM livre (13%) e do copolímero de enxertia EPDM-g-SAN (65%). Na micrografia de SEM, o AES sugere uma morfologia co-contínua, não sendo possível distinguir a matriz da fase dispersa.

Para realizar a micrografia de TEM, o AES foi corado com tetróxido de ósmio (OsO_4), que reage preferencialmente com as duplas ligações do EPDM, aumentando a diferença de densidade eletrônica entre as fases. O aumento da intensidade de espalhamento de elétrons nas regiões ricas em borracha resulta em um escurecimento dessas regiões nas imagens de TEM. Portanto, a fase EPDM apresenta coloração escura, enquanto a fase SAN apresenta-se clara. A morfologia de TEM do AES apresenta uma interface difusa e pode-se observar que a fase EPDM tem tamanho e formato irregulares, não sendo possível afirmar que o EPDM é a fase dispersa. Larocca *et al.* [34] analisaram a morfologia do AES de mesma composição

por microscopia eletrônica de transmissão (Figura 4.25). O AES foi corado com tetróxido de rutênio (RuO_4), que reage preferencialmente com anel aromático. Sendo assim, a fase escura corresponde ao SAN, e a fase clara corresponde ao EPDM. Segundo os autores, a morfologia do AES apresenta formato e tamanho de partículas de SAN e EPDM irregulares, sendo a fase SAN dispersa de modo heterogêneo em uma matriz de EPDM [126]. No entanto, devido a complexidade do AES, é difícil afirmar em relação a sua morfologia se o EPDM é a matriz ou a fase dispersa. A curva de módulo de armazenamento em função da temperatura (Figura 4.4), mostra nas regiões de transição vítrea das fases SAN e EPDM, uma variação de semelhante magnitude. Lembrando que a razão mássica global é de 1:1 para SAN:EPDM, tem-se indícios de uma morfologia co-contínua. Por outro lado, a micrografia de SEM do AES sugere que a morfologia do AES é co-contínua.

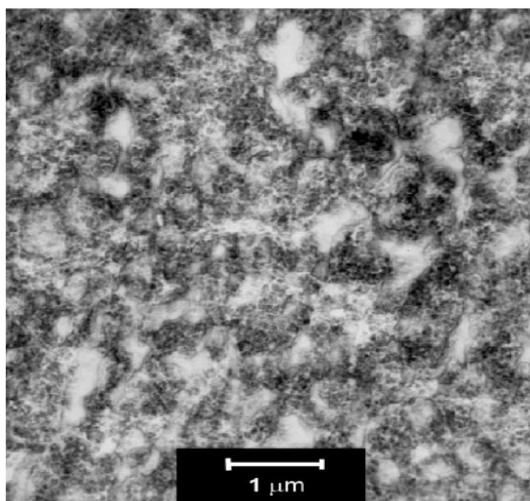


Figura 4.25: Micrografia eletrônica de transmissão do AES [retirado da referência 34].

A Figura 4.26 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) das fraturas criogênicas para as blendas PMMA-AES não injetadas preparadas pelo método A, utilizando clorofórmio como solvente.

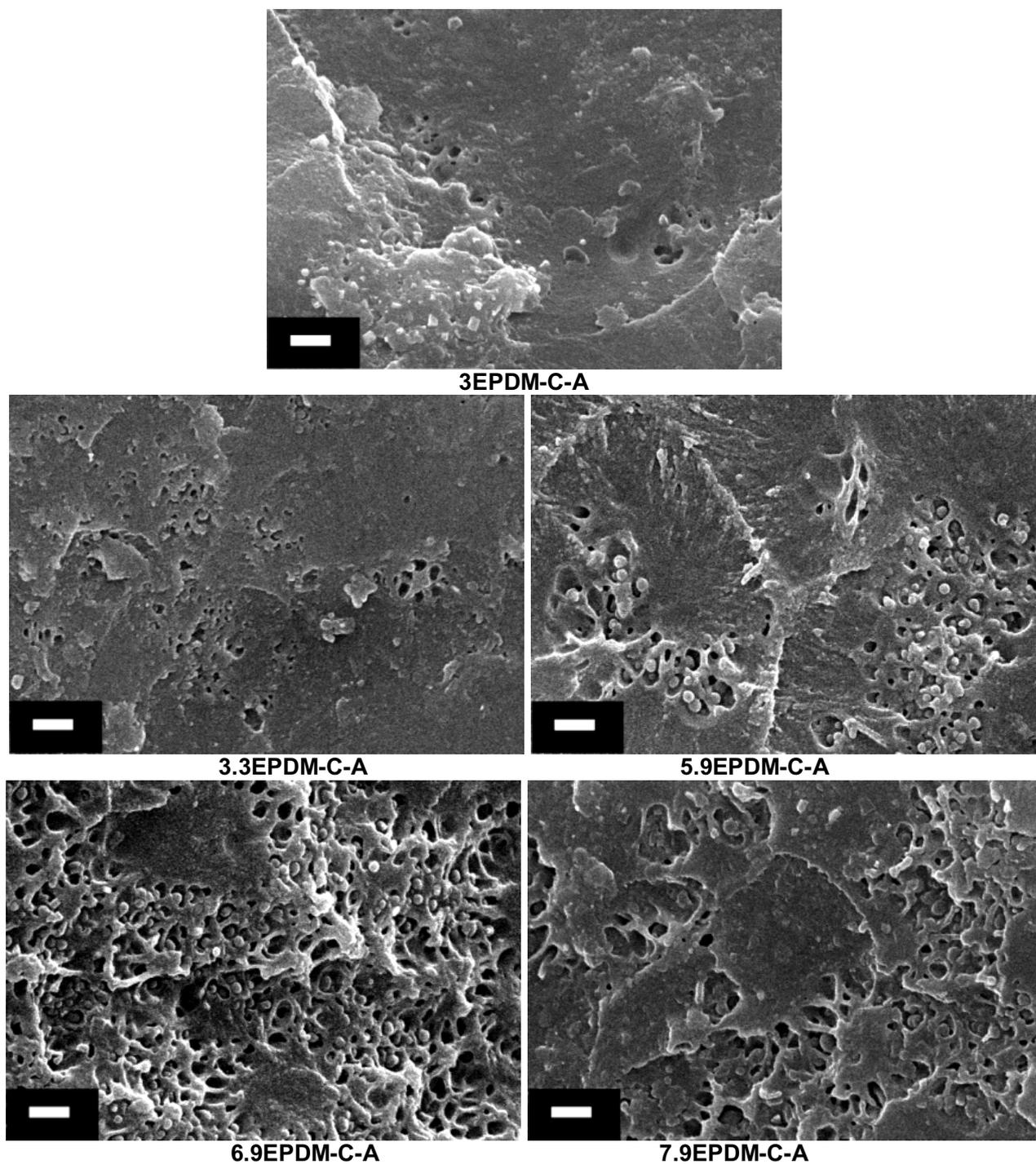


Figura 4.26: Micrografias obtidas por SEM das fraturas criogênicas com fase EPDM extraída para blendas PMMA-AES não injetadas preparadas pelo método A, utilizando clorofórmio como solvente. (—) 1000 nm

Estas fraturas foram submetidas à extração da fase EPDM com hexano. Em todas as blendas são observados orifícios resultantes da extração da fase EPDM. Portanto, em todas as blendas PMMA-AES a fase dispersa é constituída por domínios de EPDM, sendo observado um aumento na quantidade de fase dispersa, conforme há aumento do teor de AES. Porém o tamanho desses orifícios não varia significativamente com a composição. Devido à composição complexa do AES e também ao método de extração adotado, não se pode garantir que os orifícios, no que diz respeito à forma e tamanho, reproduzem as características da fase EPDM. Assim, estas informações devem ser consideradas de forma relativa.

Em amostras mais ricas em EPDM observou-se partículas esféricas inclusas nos orifícios (Figura 4.27). Estas partículas podem ser PMMA ou SAN inclusa na fase EPDM, sugerindo uma morfologia do tipo salame ou *core shell*. A morfologia salame consiste em partículas de diferentes tamanhos, com subinclusões da matriz envoltas por uma membrana de borracha e dispersas em uma matriz vítrea. Essa morfologia é típica de HIPS obtido em processo de polimerização em massa [57]. Já a morfologia *core shell* consiste em partículas compostas por um núcleo vítreo (*core*) revestido por uma membrana de borracha (*shell*) ou vice-versa. Esse tipo de morfologia também é observado na estrutura do HIPS obtido através de processo de polimerização em emulsão [57].

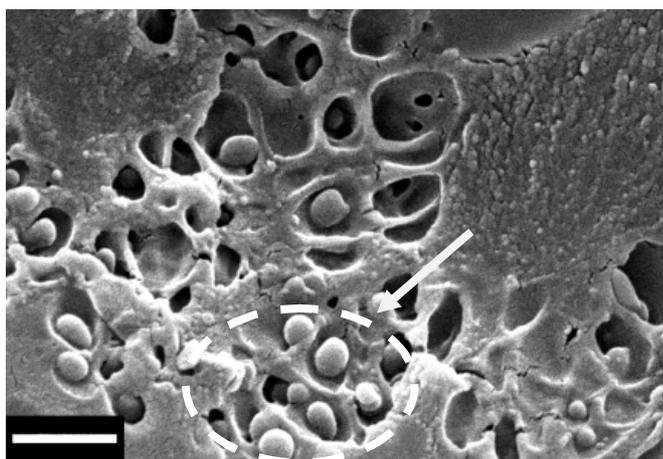


Figura 4.27: Micrografia obtida por SEM da fratura criogênica da blenda 5.9EPDM-C-A, com fase EPDM extraída. (—) 1000 nm

Para elucidar melhor o tipo de morfologia das blendas PMMA-AES foram realizados estudos por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), pois esta possibilita a elucidação de muitos detalhes morfológicos, particularmente quando existem estruturas internas das partículas que não são observáveis por microscopia eletrônica de varredura (SEM).

A Figura 4.28 apresenta as imagens de TEM para blendas de PMMA-AES não injetadas preparadas pelo método A, utilizando clorofórmio como solvente. A fase EPDM foi corada com OsO_4 para promover o contraste em relação à matriz de PMMA. Portanto, a fase EPDM apresenta coloração escura, enquanto a matriz de PMMA apresenta-se clara.

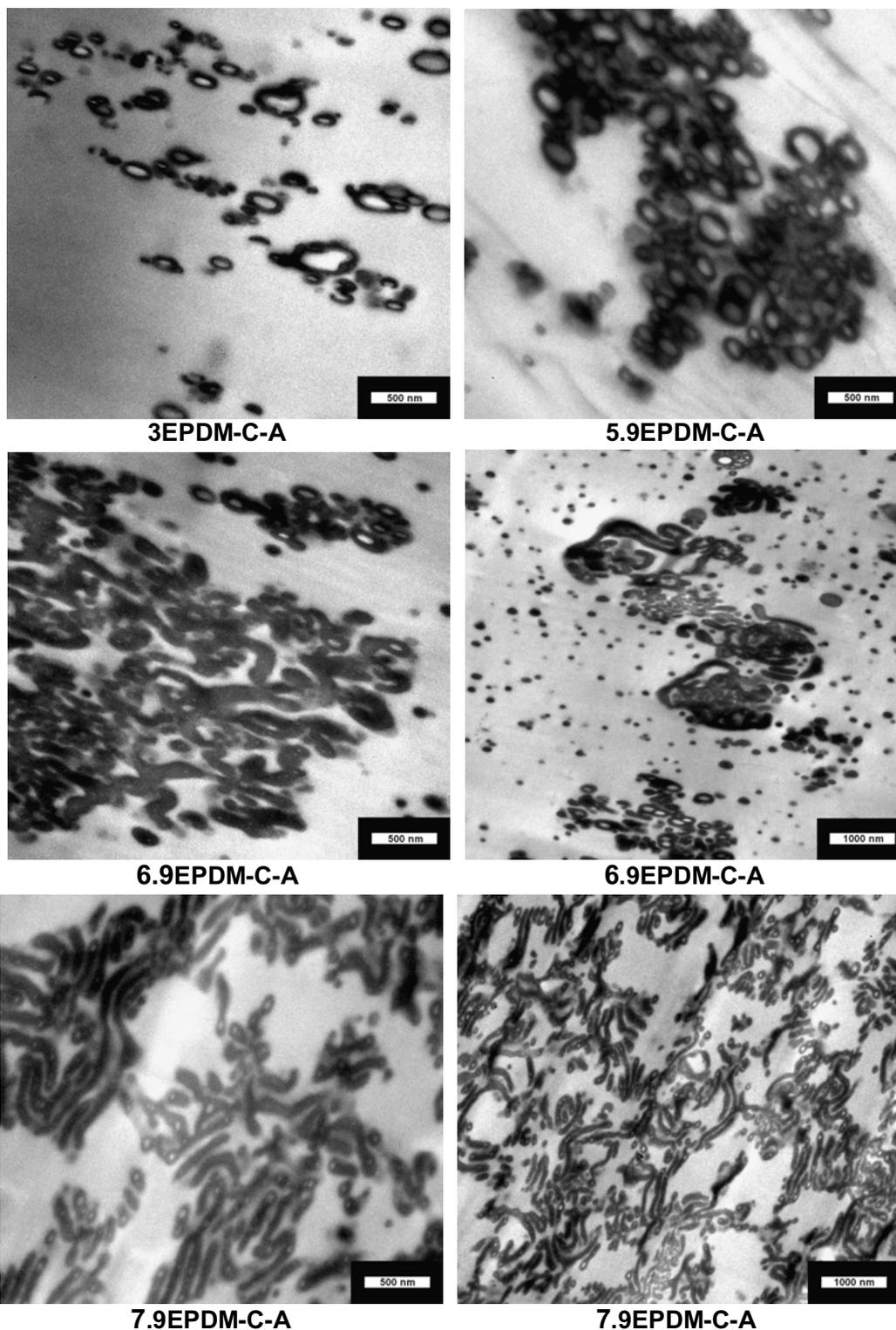


Figura 4.28: Micrografias obtidas por TEM das blendas de PMMA-AES preparadas pelo método A, utilizando clorofórmio como solvente.

A morfologia das blendas da Figura 4.28 apresenta domínios de EPDM dispersos na matriz vítrea, havendo inclusão da matriz nestes, sugerindo uma morfologia *core shell*, ou seja, partículas compostas por um núcleo de PMMA ou SAN ou ambos (*core*) revestido por uma membrana de EPDM (*shell*). Para as blendas com menor concentração de EPDM (3 e 5,9%) observa-se que os domínios apresentam-se predominantemente na forma globular. Por outro lado, conforme aumenta-se o teor de EPDM (6,9 e 7,9%) nas blendas, os domínios se tornam mais alongados, ainda com inclusões da matriz, sendo possível observar, principalmente para a blenda 6.9EPDM-C-A, uma morfologia similar à morfologia salame do HIPS (Figura 4.29 (a) e (b)).

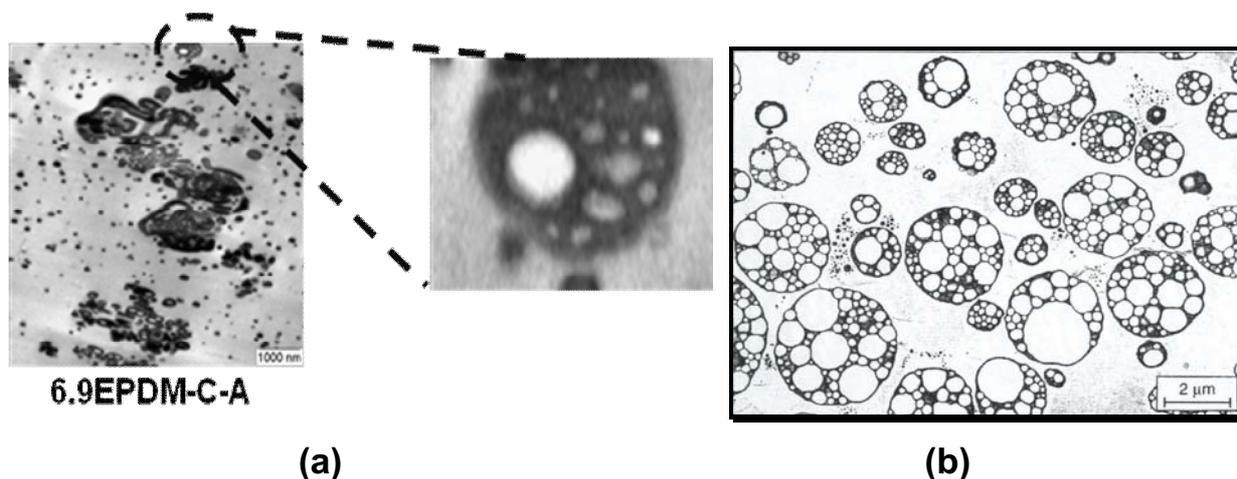


Figura 4.29: Micrografia obtida por TEM (a) blenda 6.9EPDM, (b) HIPS [127].

A inclusão da fase vítrea no interior dos domínios elastoméricos é explicada pela formação de copolímero de enxertia e/ou pela inversão de fases durante a polimerização [57,128]. O desenvolvimento da estrutura salame ou *core shell*, está associado à formação de copolímero de enxertia com estruturas em “T” (Figura 4.30(a), esquema III). A formação de copolímero de enxertia durante a polimerização radicalar ocorre paralelamente à formação de homopolímero do material vítreo (Figura 4.30(a), esquema I) e à reticulação da fase elastomérica (Figura 4.30(a), estrutura II)

[57]. A Figura 4.30(b) apresenta uma representação esquemática da distribuição dos diferentes constituintes das blendas [57].

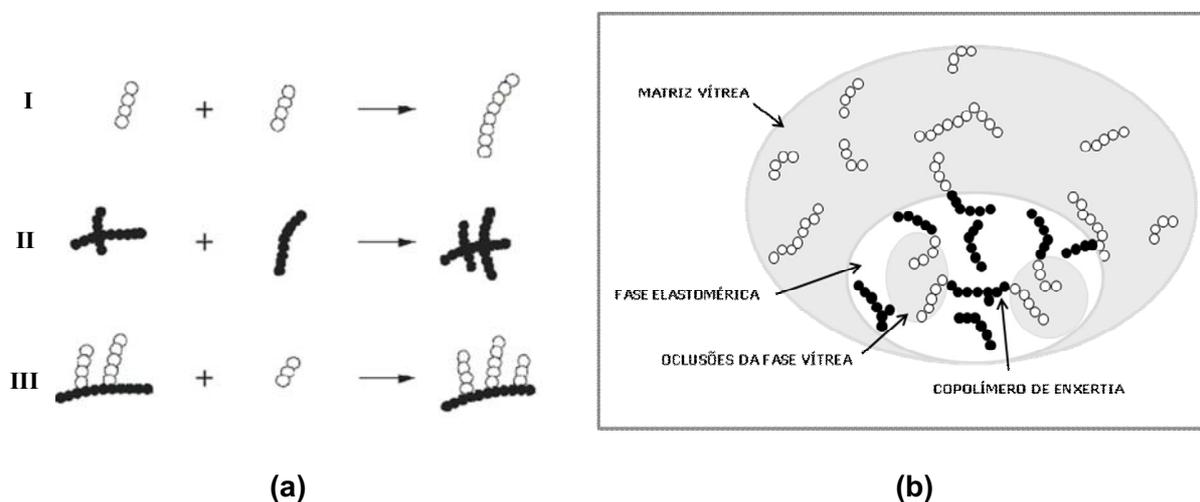


Figura 4.30: (a) Produtos da polimerização *in situ* (o) segmentos do polímero vítreo e (●) segmentos da fase elastomérica; (b) distribuição dos diferentes constituintes da blenda nas fases elastomérica e matriz e na interface [adaptado da referência 57].

No caso das blendas de PMMA-AES, a formação de um copolímero de enxertia poderia ocorrer através da abstração de hidrogênio da cadeia de EPDM por radicais livres gerados no meio reacional, seguida da adição de um macrorradical de PMMA em crescimento (Figura 4.31).

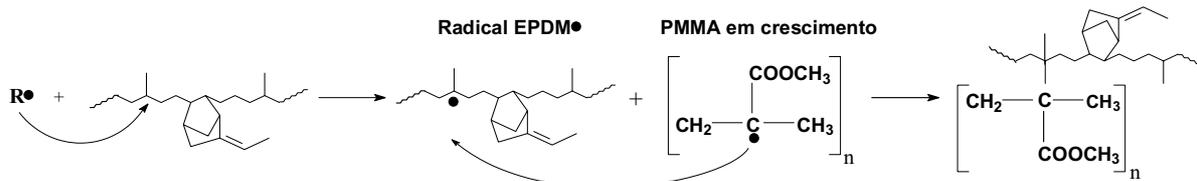


Figura 4.31: Mecanismo de formação do copolímero de enxertia das blendas PMMA-AES onde R• é qualquer radical formado no meio reacional.

Além da formação do copolímero de enxertia, a inversão de fases também leva a uma morfologia do tipo salame [129]. Para melhor ilustrar o que ocorre durante o processo de formação de uma blenda a partir da polimerização *in situ* será usado um

diagrama de fases ternário. No diagrama de fases mostrado na Figura 4.32 considere inicialmente uma solução binária homogênea Polímero 1/monômero 2 (ponto "A"), cuja composição é dada por $x_{\text{monômero 2}}$ e $x_{\text{polímero 1}}$, que representa a fração mássica, volumétrica ou molar, de tal forma que $x_{\text{monômero 2}} + x_{\text{polímero 1}} = 1$.

Assumindo que ao final da polimerização todo o monômero tenha reagido, tem-se uma solução binária, neste caso heterogênea, constituída pelos polímeros 1 e 2 (ponto "B"), sendo as frações $y_{\text{polímero 1}} = x_{\text{polímero 1}}$ e $y_{\text{polímero 2}} = x_{\text{monômero 2}}$ de tal forma que $y_{\text{polímero 1}} + y_{\text{polímero 2}} = 1$.

Entre os pontos "A" e "B" do diagrama ocorre a polimerização com o consumo do monômero 2 e a formação do polímero 2, de forma que as frações destes componentes na solução obedece a seguinte condição:

$$z_{\text{monômero 2}} + z_{\text{polímero 2}} = 1 - y_{\text{polímero 1}} = \text{constante}$$

Essa condição pode ser representada pelo ponto "C" do diagrama de fases.

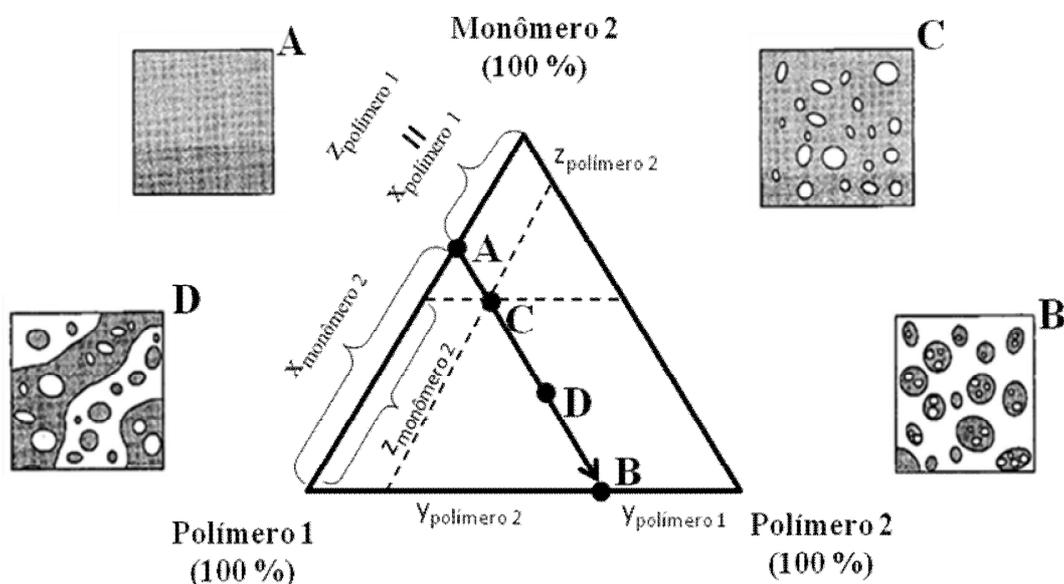


Figura 4.32: Representação esquemática do diagrama de fases ternário para mistura Polímero 1, Monômero 2 e Polímero 2, onde A, C e D representam o início da polimerização, início da separação de fases e o processo de inversão de fases, respectivamente [adaptado da referência [129].

No início a solução monômero 2/polímero 1 é homogênea (microscopia A) e conforme ocorre a polimerização e o aumento da massa molar do polímero 2 inicia-se a separação de fases (microscopia C) levando a um sistema em que a fase contínua é a solução de polímero 1/monômero 2 e a fase dispersa, em menor proporção, é o polímero 2. Com o aumento da concentração do polímero 2 (microscopia D), ocorre a inversão de fases, em que a fase contínua é idealmente a solução Polímero 2/monômero 2 e a fase dispersa é o polímero 1.

A morfologia de misturas poliméricas obtidas por polimerização *in situ* depende da cinética de polimerização, do grau de polimerização e enxertia em sistemas reativos, composição, miscibilidade, cinética de separação de fases e velocidade da agitação [49]. O controle cinético da morfologia é alcançado quando a mobilidade das cadeias é reduzida por fatores, tais como, alta viscosidade no sítio de polimerização, alta massa molar ou reticulação das cadeias poliméricas. A morfologia das blendas 6.9EPDM-C-A e 7.9EPDM-C-A (Figura 4.28) sugere que a solução de AES/MMA/clorofórmio, inicialmente homogênea, sofre decomposição espinodal à medida que a massa molar do PMMA aumenta. Este mecanismo de separação de fases leva a uma morfologia de estrutura interconectada. Aparentemente, para a blenda 6.9EPDM-C-A a morfologia estava evoluindo de co-contínua para fase dispersa em uma matriz e, portanto, mostra-se complexa e representa uma clara situação de não-equilíbrio. Para a blenda 7.9EPDM-C-A, talvez a elevada viscosidade do meio reacional tenha impedido que a morfologia atingisse o equilíbrio (minimização de energia livre interfacial através da coalescência das fases e formação de domínios esféricos). Inoue *et al.* [130] analisaram a evolução morfológica da blenda PMMA/EVA (80/20) durante a polimerização radicalar do metacrilato de metila na presença de poli(etileno-co-acetato de vinila), EVA, através de microscopia óptica e observaram que a separação de fases durante a polimerização do MMA na presença de EVA, induzida pelo crescimento da cadeia de PMMA, ocorre via decomposição espinodal.

A Figura 4.33 apresenta as micrografias de SEM das fraturas criogênicas submetidas à extração da fase EPDM para as blendas PMMA-AES preparadas pelo método A, utilizando tolueno como solvente.

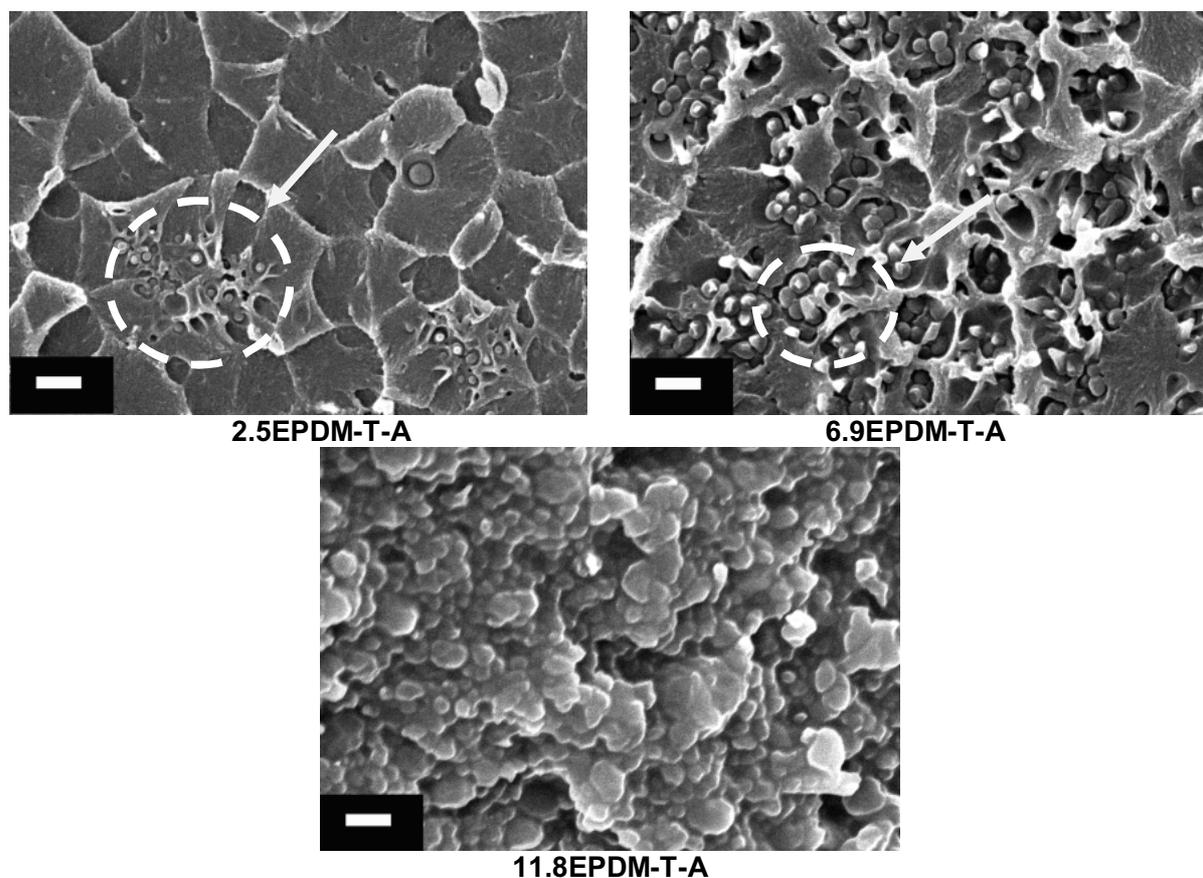


Figura 4.33: Micrografias obtidas por SEM das fraturas criogênicas com fase EPDM extraída para blendas PMMA-AES preparadas pelo método A utilizando tolueno como solvente. (—) 1000 nm

Para as blendas 2.5EPDM-T-A e 6.9EPDM-T-A o EPDM é a fase dispersa, sendo possível observar, assim como nas blendas preparadas com clorofórmio, partículas esféricas na região onde havia EPDM. Novamente, essas estruturas sugerem uma morfologia do tipo *core shell* ou salame. Já a blenda 11.8EPDM-T-A apresenta uma morfologia totalmente diferente daquelas observadas para as blendas contendo 2,5 e 6,9 % de EPDM.

A Figura 4.34 apresenta as micrografias obtidas por TEM para as blendas PMMA-AES preparadas pelo método A, utilizando tolueno como solvente. A fase escura corresponde à fase EPDM dispersa na matriz.

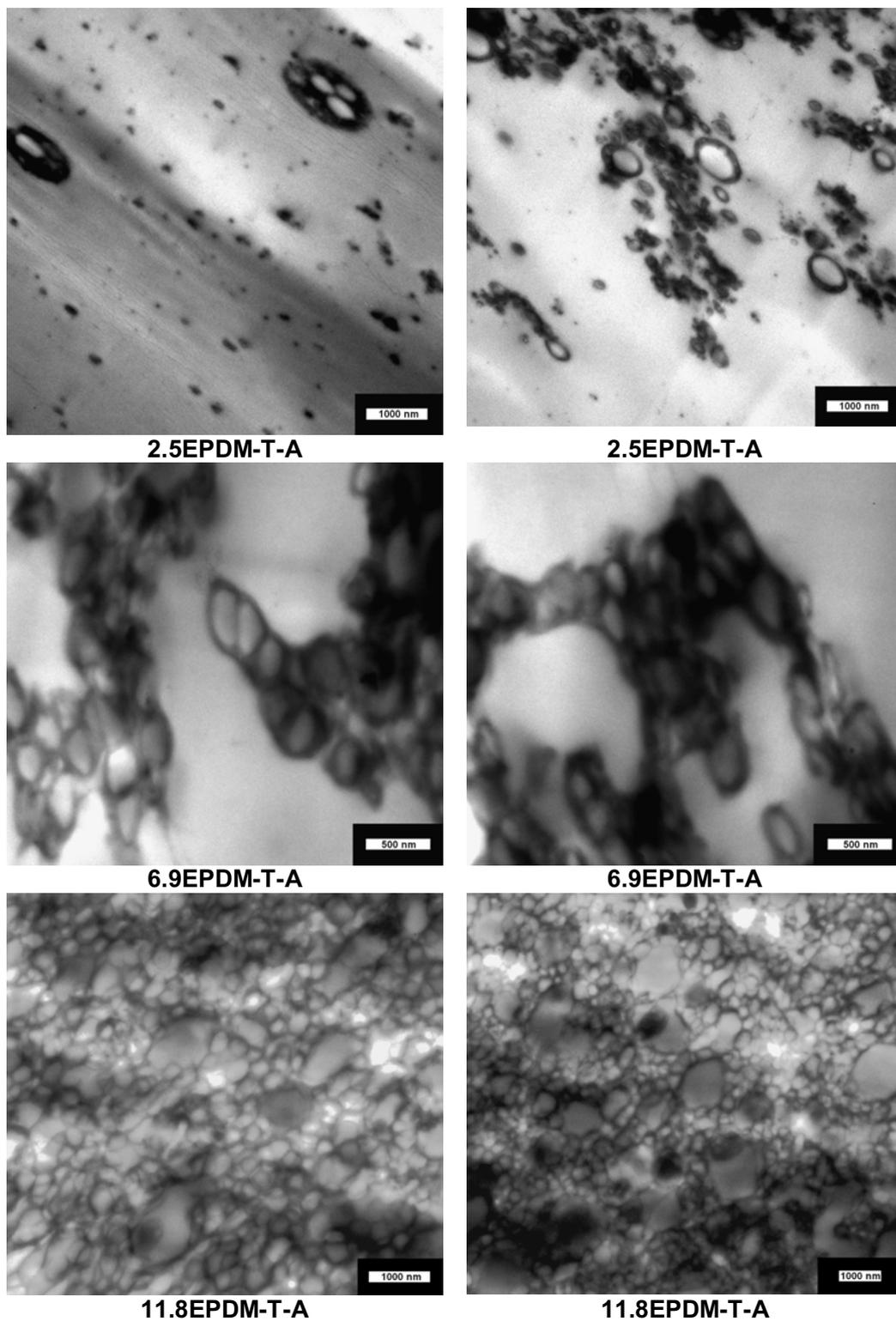


Figura 4.34: Micrografias obtidas por TEM das blendas de PMMA-AES preparadas pelo método A, utilizando tolueno como solvente.

A morfologia das blendas 2.5EPDM-T-A, 6.9EPDM-T-A e 11.1EPDM-T-A apresentam inclusões do PMMA, do SAN ou de ambos nos domínios elastoméricos, sugerindo uma morfologia do tipo *core shell*, além de estruturas similares com a morfologia tipo salame, assim como observado para a blenda 6.9EPDM-C-A. No entanto, essas inclusões para as blendas 6.9EPDM-T-A e 11.1EPDM-T-A apresentam um tamanho maior quando estas são preparadas em tolueno, indicando que o solvente influencia a morfologia final.

A Figura 4.35 apresenta as micrografias de SEM das fraturas criogênicas para as blendas preparadas pelo método B, utilizando clorofórmio e tolueno como solventes.

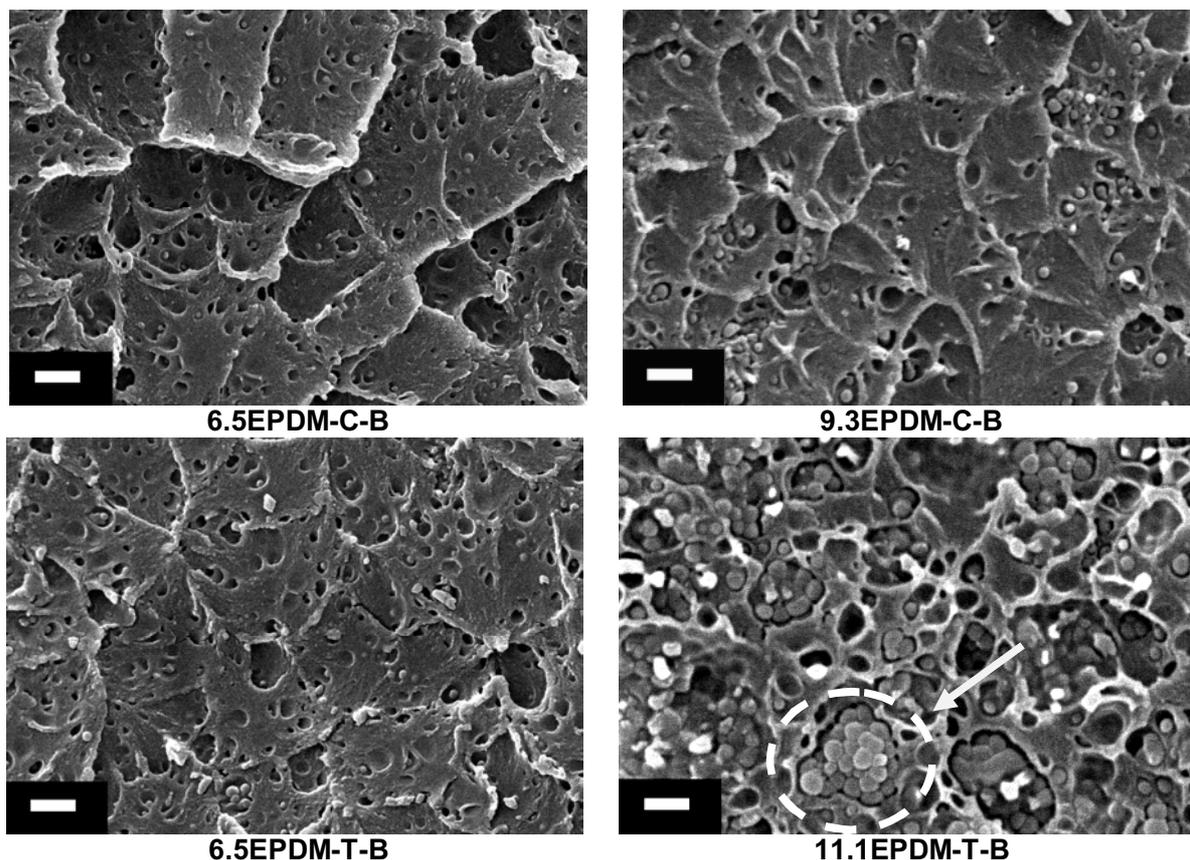


Figura 4.35: Micrografias obtidas por SEM das fraturas criogênicas para blendas PMMA-AES preparadas pelo método B com fase EPDM extraída. (—) 1000 nm

A morfologia de todas as blendas apresentadas na Figura 4.35 também é de domínios de EPDM dispersos na matriz. As blendas 6.5EPDM-C-B, 9.3EPDM-C-B e 6.5EPDM-T-B, possivelmente apresentam inclusões de partículas rígidas e esféricas na fase EPDM, indicando uma morfologia do tipo *core shell*, como observado anteriormente. Por outro lado, a blenda 11.1EPDM-T-B apresenta um aglomerado de esferas na região onde havia EPDM (observar região indicada na Figura 4.35), sugerindo uma morfologia tipo salame. Para melhor entendimento dessas morfologias, essas amostras foram estudadas por microscopia eletrônica de transmissão e as micrografias estão apresentadas na Figura 4.36.

A morfologia das blendas preparadas pelo método B é claramente diferente da morfologia das blendas preparadas pelo método A, evidenciando a influência da agitação e da atmosfera inerte na morfologia final. Para as blendas preparadas pelo método B utilizando clorofórmio como solvente (6.5EPDM-C-B e 9.3EPDM-C-B), a morfologia consiste de domínios dispersos de EPDM na matriz vítrea, sendo possível observar micro-oclusões em toda a área estudada, sugerindo uma morfologia tipo *core shell*. O mesmo se verifica para a blenda 6.5EPDM-T-B. Por outro lado, para a blenda 11.1EPDM-T-B observa-se nitidamente uma morfologia tipo salame, semelhante à morfologia salame do HIPS, indicando que o aglomerado observado na microscopia eletrônica de varredura é correspondente à estrutura salame.

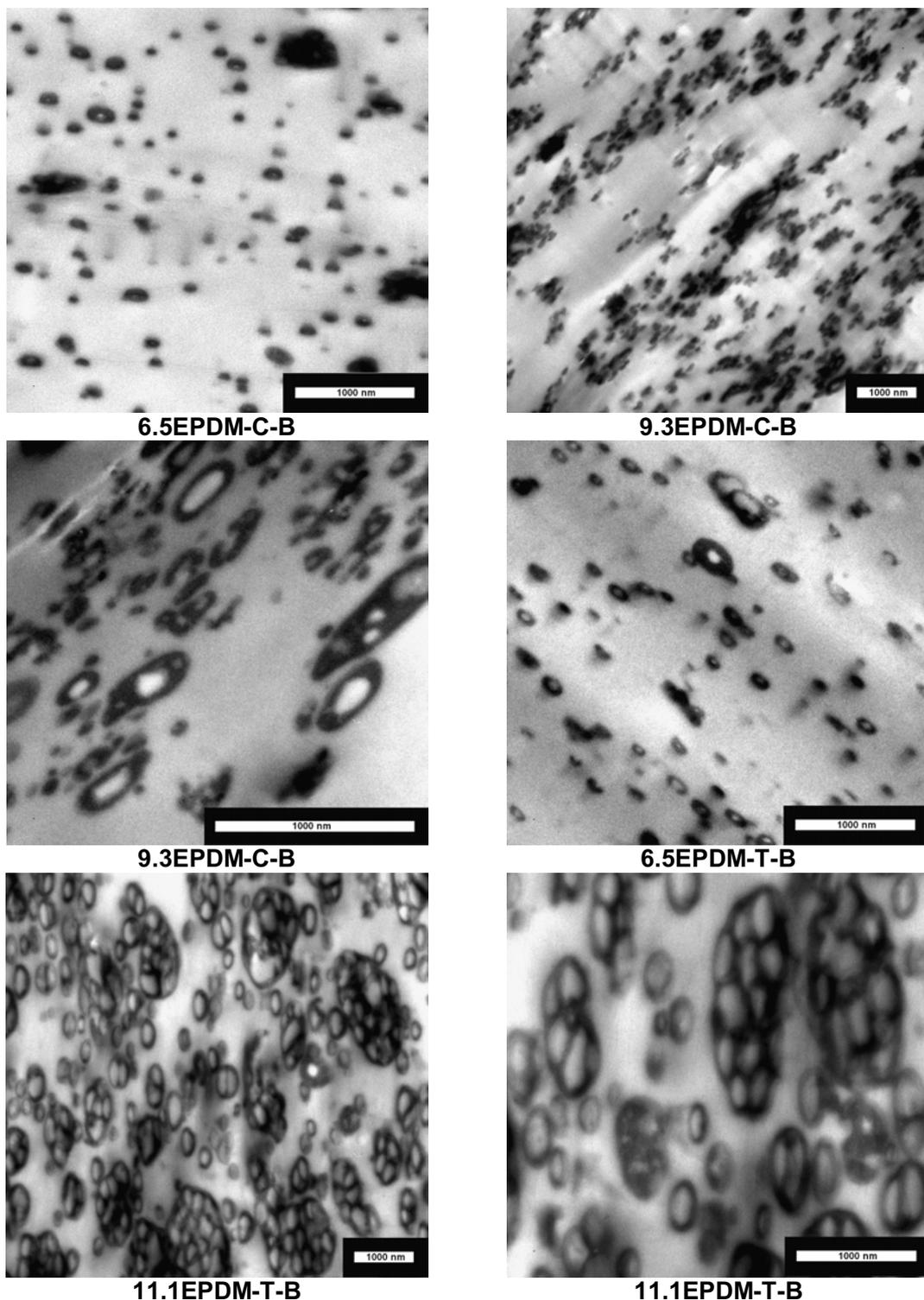


Figura 4.36: Micrografias obtidas por TEM das blendas de PMMA-AES preparadas pelo método B.

A morfologia de blendas poliméricas preparadas por polimerização *in situ* está relacionada com vários fatores, tais como, temperatura de polimerização, tipo e concentração de iniciador utilizado, velocidade de agitação, viscosidade do meio reacional, entre outros. Sabe-se que a morfologia salame do HIPS resulta da inversão de fases auxiliada pela agitação durante a polimerização. No caso das blendas PMMA-AES, utilizou-se a mesma concentração de iniciador e a mesma velocidade de agitação, só diferindo no solvente utilizado, que influencia diretamente a viscosidade, a qual também depende da afinidade polímero-solvente, e da taxa de crescimento da cadeia de PMMA, uma vez que ambos solventes utilizados atuam como agente de transferência de cadeia, conforme discutido anteriormente. Além destes, outro fator que afeta a morfologia e o tamanho de oclusões é a formação do copolímero de enxertia [131]. Aparentemente as dimensões da fase ocluída nas partículas de EPDM são superiores em blendas preparadas em presença de tolueno. Este comportamento pode estar associado à maior fração de diversos copolímeros de enxertia formados durante a polimerização do metacrilato de metila em presença de tolueno: PMMA-*g*-SAN; PMMA-*g*-EDPM; PMMA-*g*-(EPDM-*g*-SAN). Parte destes copolímeros podem estar presentes em estruturas reticuladas. Os dados da Tabela 4.3 mostram que blendas preparadas em presença de tolueno apresentam maior teor de insolúveis; e que esta fração insolúvel, assim como o restante do material, são misturas de todos os componentes tanto em blendas preparadas em presença de tolueno ou clorofórmio. Neste quadro complexo, parece que a única diferença mensurável entre blendas preparadas nos dois solventes é o teor de insolúveis. E isto não é suficiente para explicar as diferenças morfológicas observadas. O estudo simultâneo das cinéticas de polimerização e de separação de fases poderia elucidar esta questão, entretanto, este não foi o propósito deste trabalho.

A Figura 4.37 apresenta as micrografias de SEM das fraturas obtidas dos testes de resistência ao impacto para as blendas PMMA-AES injetadas e preparadas pelo método A, utilizando clorofórmio como solvente. Estas fraturas também foram submetidas à extração da fase EPDM. Novamente, para todas as composições o

EPDM é a fase dispersa. Entretanto, a morfologia das blendas injetadas é nitidamente diferente daquelas observadas para as blendas não injetadas (Figura 4.26).

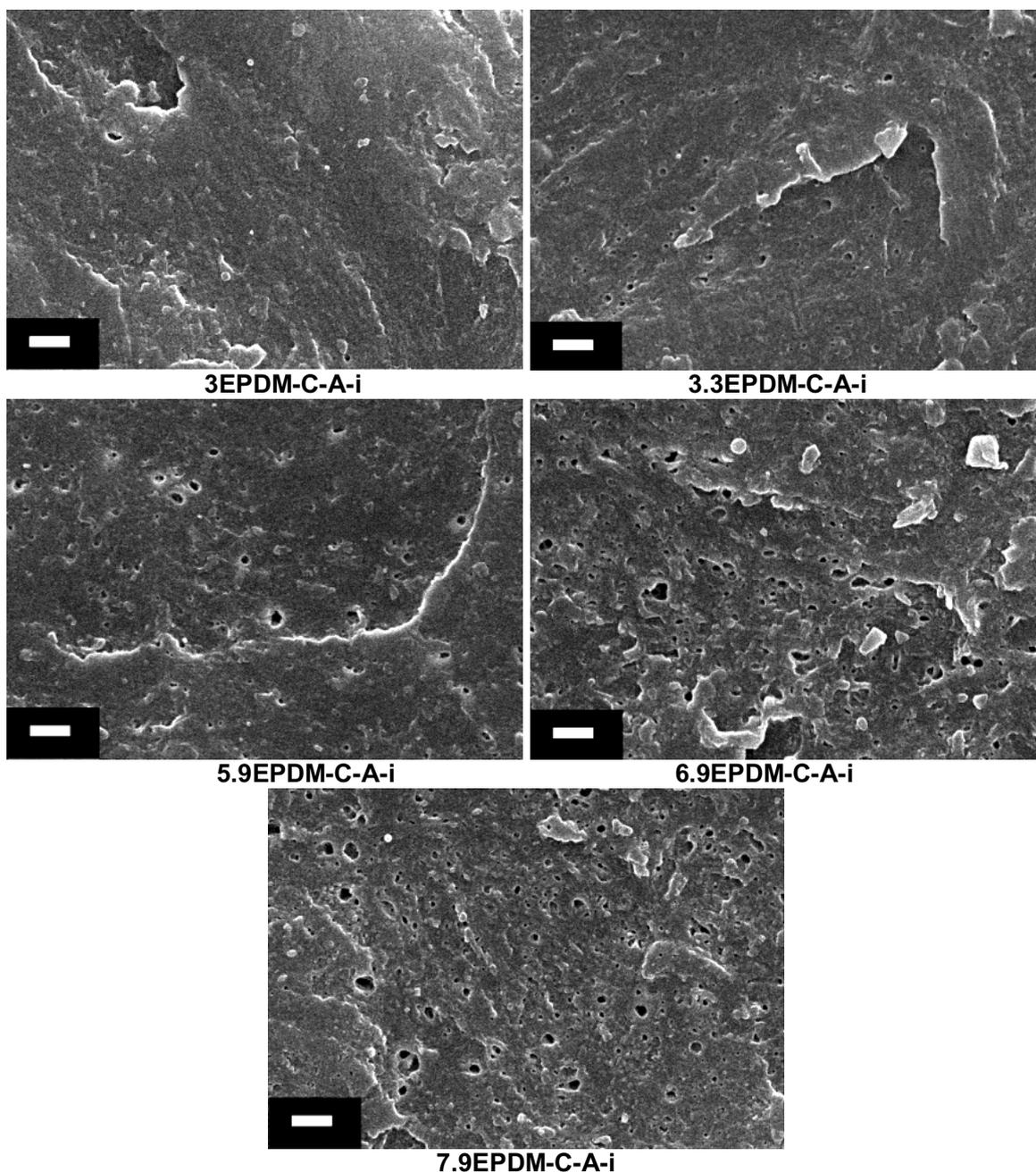


Figura 4.37: Micrografias obtidas por SEM dos testes de resistência ao impacto com fase EPDM extraída para blendas PMMA-AES injetadas preparadas pelo método A utilizando clorofórmio como solvente. (—) 1000 nm

A Figura 4.38 apresenta as micrografias obtidas por TEM para as blendas de PMMA-AES obtidas pelo método A, utilizando clorofórmio como solvente e moldadas por injeção. Novamente tem-se a fase escura corresponde à fase EPDM dispersa na matriz.

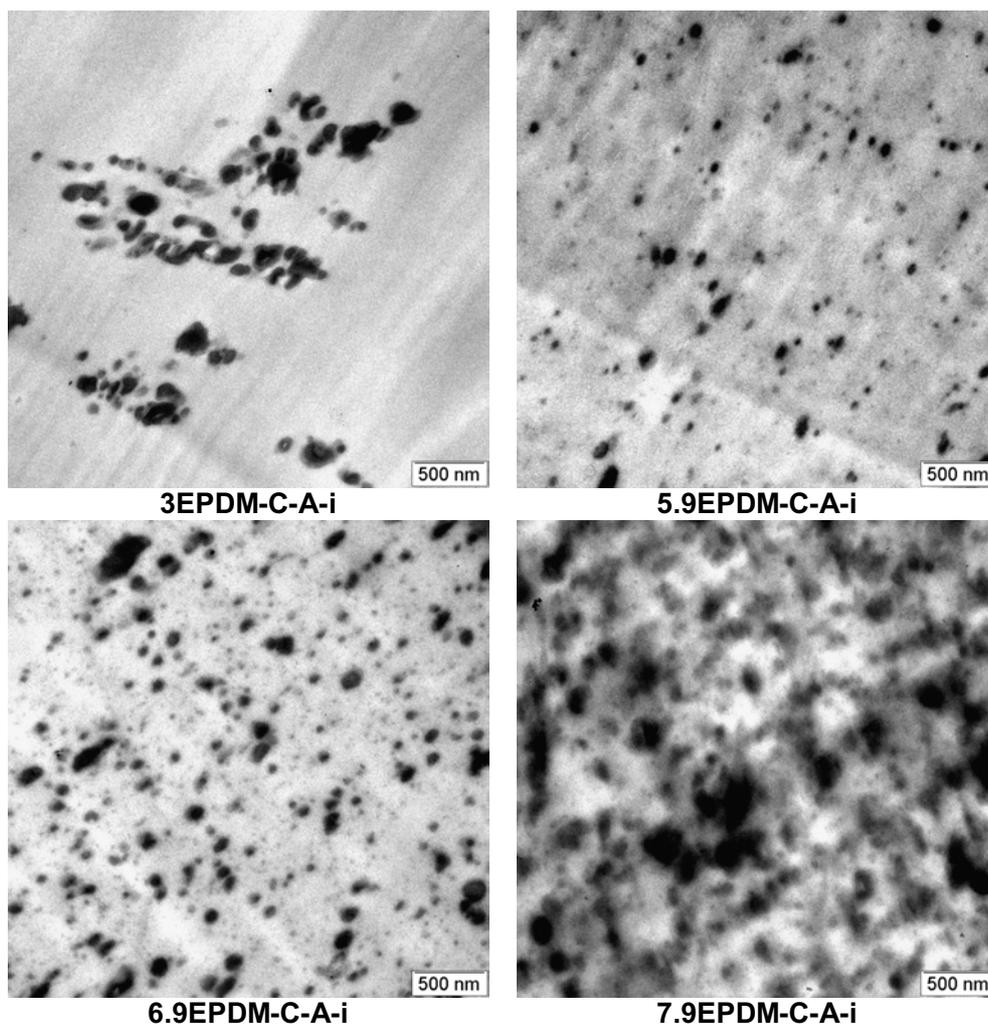


Figura 4.38: Micrografias obtidas por TEM das blendas PMMA-AES injetadas.

A morfologia das blendas injetadas apresenta características muito diferentes em comparação àquelas das blendas não injetadas. As blendas injetadas apresentam domínios esféricos de EPDM dispersos na matriz vítrea, sem inclusão da matriz na fase dispersa para todas as blendas. Essa diferença na morfologia entre as blendas injetadas e não injetadas pode ser atribuída ao fato das blendas não injetadas não se

encontrarem em uma morfologia estável e explica as diferenças observadas no comportamento dinâmico-mecânico (item 4.2.5). Sendo assim, quando essas blendas são submetidas ao processamento sob elevadas temperaturas e cisalhamento, a morfologia tende a mudar de forma a minimizar a energia livre interfacial.

A partir das micrografias das blendas PMMA-AES injetadas foi possível determinar a distribuição dos diâmetros dos domínios de EPDM. Esta análise foi realizada com auxílio do software Image Pro Plus 6.0. Os resultados obtidos foram organizados na forma de histogramas, que podem ser visualizados na Figura 4.39.

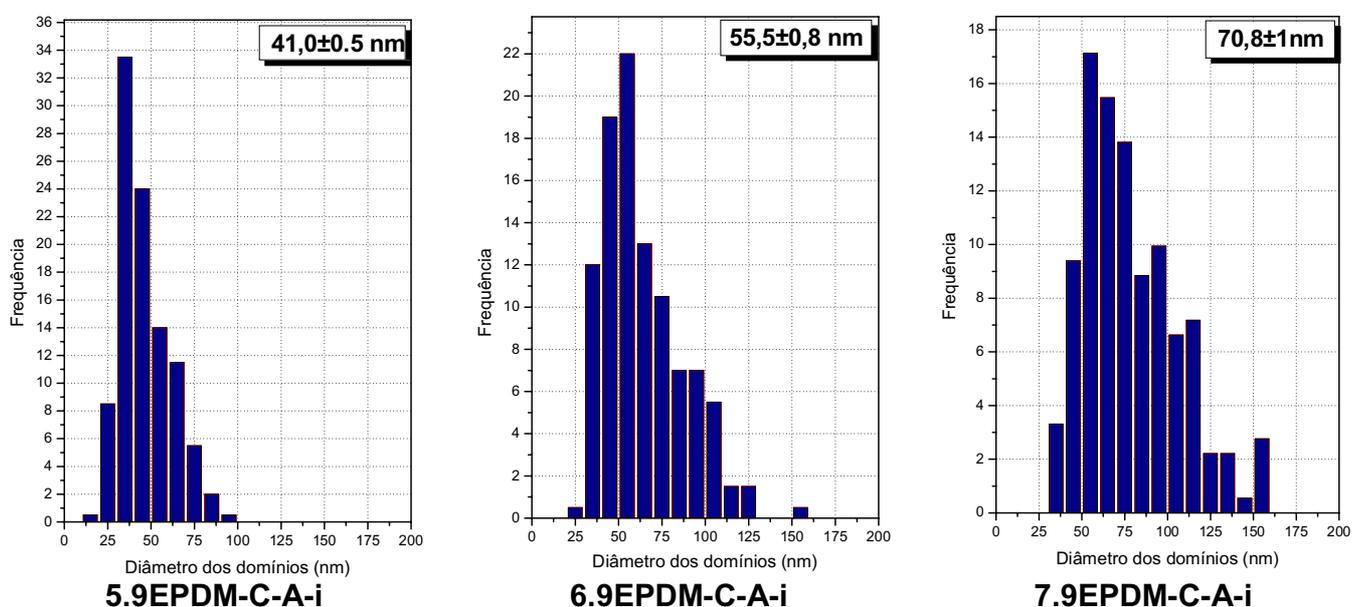


Figura 4.39: Histogramas do diâmetro dos domínios de EPDM obtidos de imagens de TEM para as blendas PMMA-AES injetadas.

Comparando-se os histogramas, pode-se observar que tanto o diâmetro médio dos domínios como também a distribuição dos diâmetros dos domínios de EPDM aumentam com o aumento do teor de EPDM. Esse resultado é concordante com os resultados apresentados por Yang *et al.* [132] para blendas de LLDPE e PS, que observaram o aumento do tamanho de partículas de PS com o aumento do teor de PS na blenda. O aumento do teor da fase dispersa favorece a coalescência porque

implica no aumento da densidade de partículas e, conseqüentemente, na probabilidade de colisões entre elas [133]. O diâmetro médio dos domínios das blendas PMMA-AES apresenta valores entre 41 e 70 nm. Estes valores estão abaixo da faixa indicada pela literatura, entre 200 e 300 nm, como sendo a ideal para obter-se o máximo efeito de tenacificação para o PMMA [72,73].

4.2.5. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).

As Figuras 4.40 a 4.42 mostram o comportamento dinâmico-mecânico das blendas PMMA-AES obtidas pelo método A e pelo método B, utilizando clorofórmio e tolueno como solventes. A transição vítrea e as relaxações secundárias são caracterizadas pela queda do módulo de armazenamento (E') e pelos picos nas curvas de módulo de perda (E'') e $\tan \delta$ em função da temperatura.

O módulo de armazenamento para todas as blendas PMMA-AES apresenta uma pequena queda na região de transição vítrea da fase EPDM (~ -40 °C) e outra queda de três décadas na região de transição vítrea das fases PMMA e SAN (~ 120 °C), indicando que as blendas são heterogêneas. A baixa magnitude da queda do módulo de armazenamento da transição vítrea da fase EPDM sugere que a morfologia dessas blendas é de domínios elastoméricos dispersos em uma matriz rígida de PMMA/SAN concordando com a análise morfológica dessas blendas (item 4.2.4).

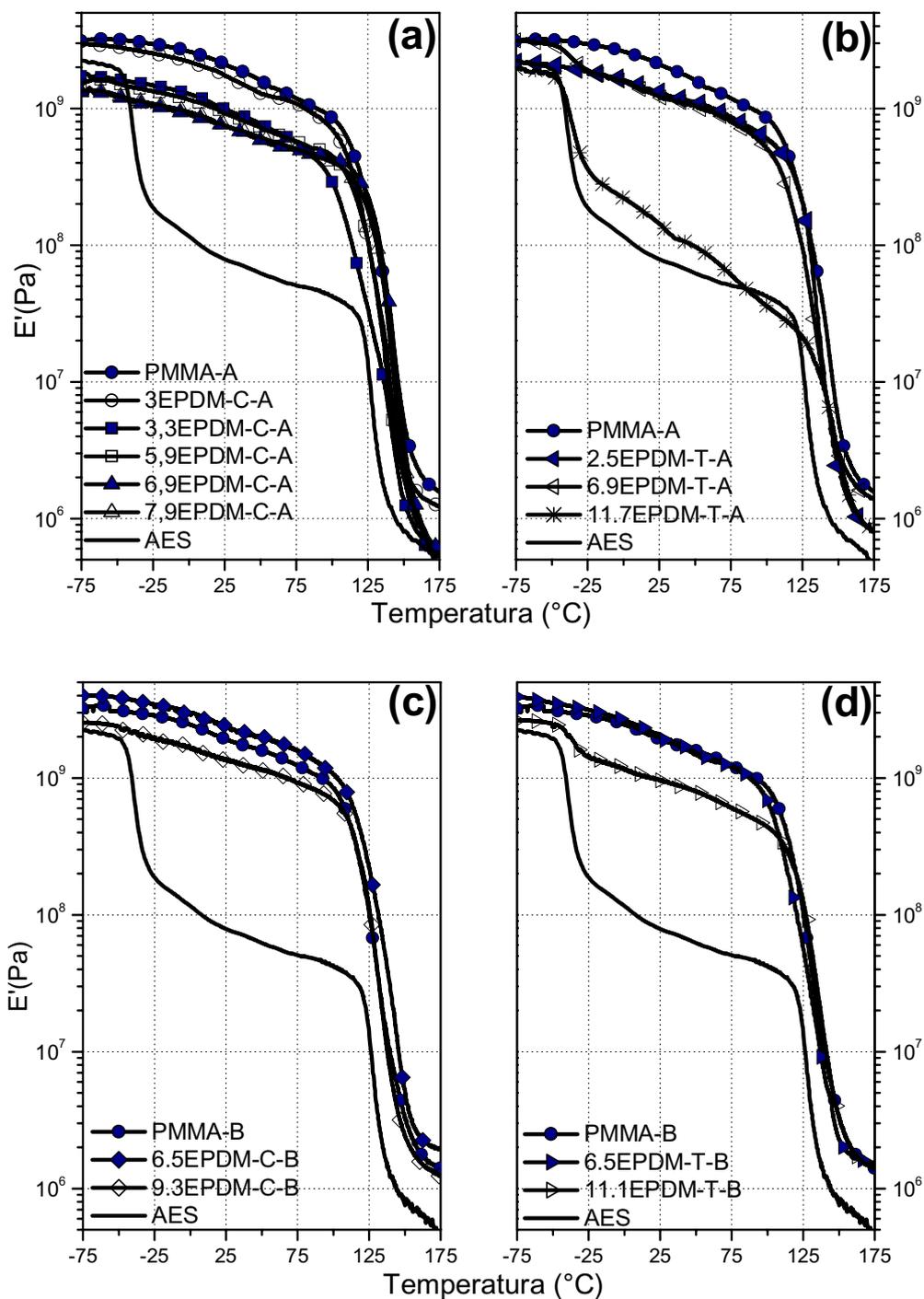


Figura 4.40: Módulo de Armazenamento (E') em função da temperatura para PMMA, AES e blendas PMMA-AES preparadas pelo (a) método A, solvente clorofórmio, (b) método A, solvente tolueno, (c) método B, solvente clorofórmio, (d) método B, solvente tolueno.

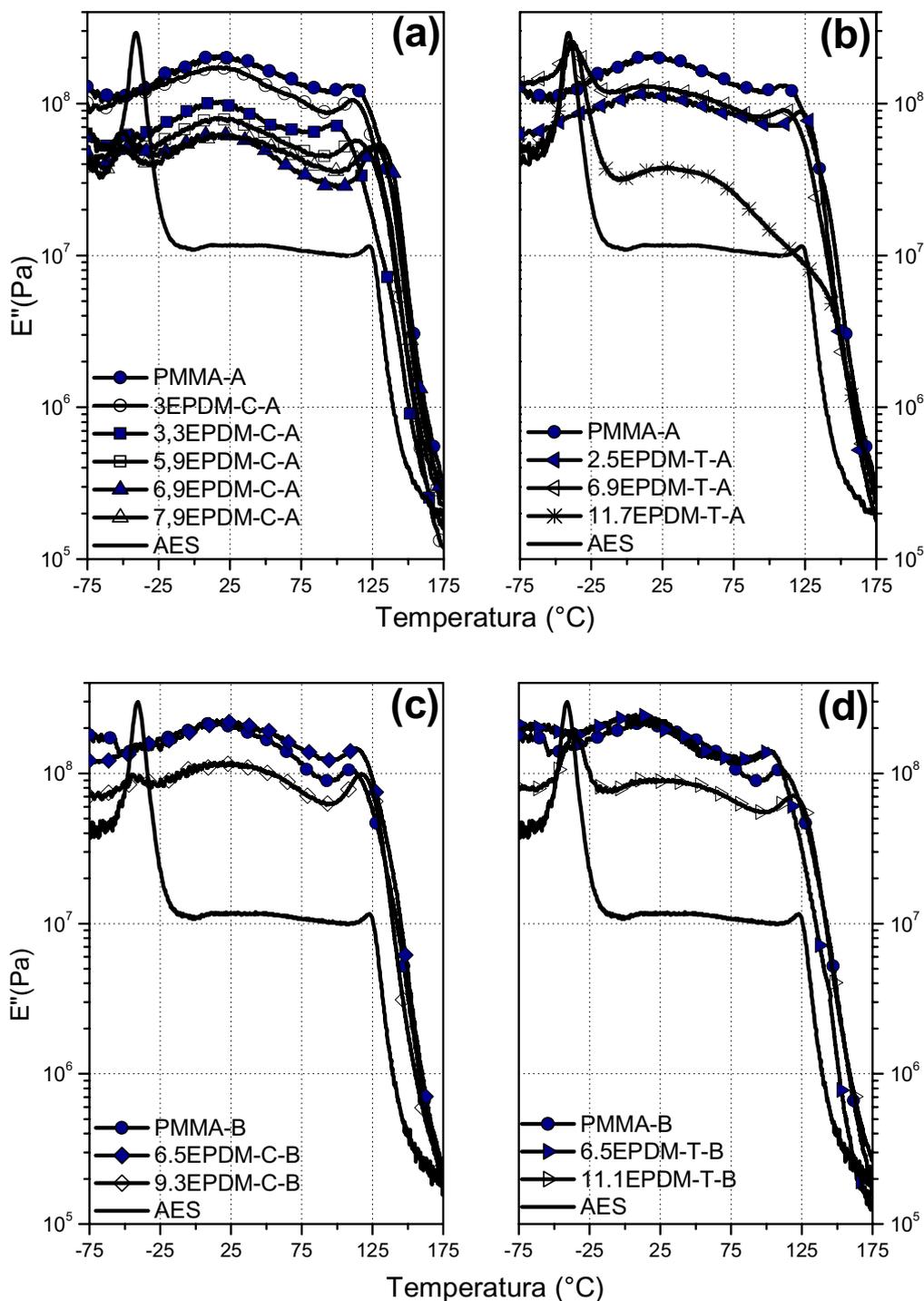


Figura 4.41: Módulo de perda (E'') em função da temperatura para PMMA, AES e blends PMMA-AES preparadas pelo (a) método A, solvente clorofórmio, (b) método A, solvente tolueno, (c) método B, solvente clorofórmio, (d) método B, solvente tolueno.

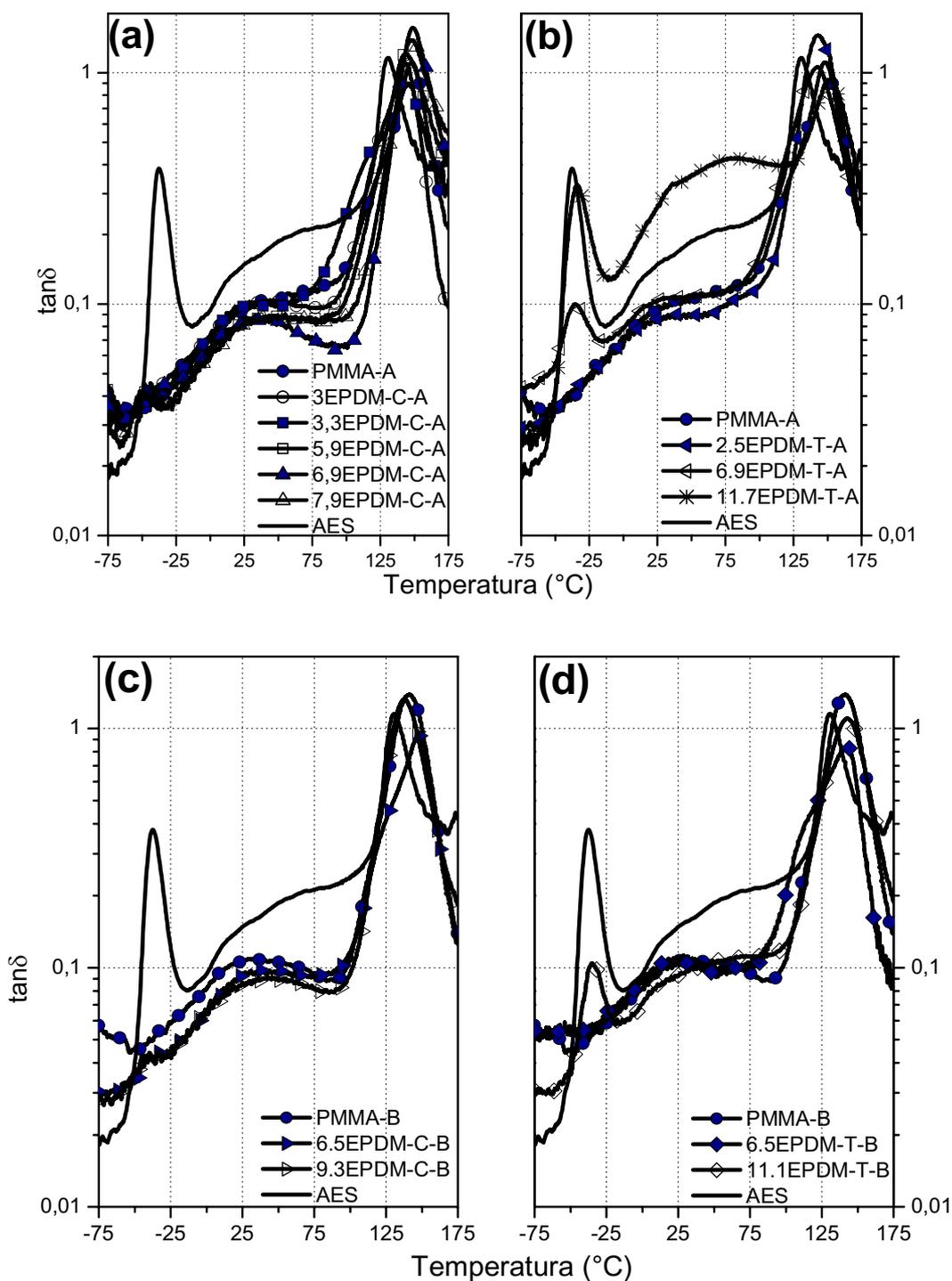


Figura 4.42: $\tan \delta$ em função da temperatura para PMMA, AES e blendas PMMA-AES preparadas pelo (a) método A, solvente clorofórmio, (b) método A, solvente tolueno, (c) método B, solvente clorofórmio, (d) método B, solvente tolueno.

A Tabela 4.6 apresenta a temperatura de transição vítrea obtida das curvas de módulo de perda e $\tan \delta$ para as fases EPDM e para a fase PMMA/SAN das blendas PMMA-AES.

Tabela 4.6. Temperatura de transição vítrea e diferença entre as Tg obtidas das curvas de módulo de perda e $\tan \delta$.

Materiais	Tg fase PMMA/SAN (°C)			Tg fase EPDM (°C)		
	E''	$\tan \delta$	ΔT	E''	$\tan \delta$	ΔT
PMMA-A	113	148	35	-	-	-
3EPDM-C-A	112	143	31	-	-	-
3.3EPDM-C-A	100	144, 120 ^(o)	44	-44	-44	0
5.9 EPDM-C-A	114	142	28	-48	-48	0
6.9 EPDM-C-A	129	149	20	-43	-43	0
7.9 EPDM-C-A	123	149	26	-51	-51	0
AES	122	130	8	-41	-37	4
2.5 EPDM-T-A	122	142	20	-	-	-
6.9 EPDM-T-A	112	142	30	-37	-36	1
11.7EPDM-T-A	125	150	25	-38	-34	4
PMMA-B	110	140	20	-	-	-
6.5EPDM-C-B	114	148	34	-42	-40	2
9.3 EPDM-C-B	118	137	19	-44	-44	0
6.5EPDM-T-B	105	107, 142 ^(o)	37	-	-	-
11.1EPDM-T-B	120	141	21	-37	-36	1

(o) ombro

As temperaturas correspondentes ao máximo dos picos das curvas E'' e $\tan \delta$ não são iguais justamente porque refletem características distintas dos materiais. Enquanto o módulo de perda está relacionado ao espectro de relaxação do material e representa a energia mecânica dissipada por ciclo, o fator de perda ($\tan \delta$), representa um balanço entre a energia dissipada e a energia armazenada por ciclo. A diferença entre as temperaturas (ΔT) correspondentes ao máximo das curvas E'' x T e $\tan \delta$ x T depende da estrutura, da massa molar e da composição do polímero. Em outras palavras, depende da largura do espectro de relaxação. Quanto mais largo o espectro de relaxação, maior ΔT . Este por sua vez é tão mais largo quanto maior os modos de

relaxação e/ou o grau de heterogeneidade do material. Uma mesma estrutura macromolecular pode relaxar a um tempo de relaxação dependente do ambiente em que esta se encontra. No caso de materiais que apresentem microheterogeneidades relacionadas a gradientes de composição e interfaces, o espectro de relaxação tende a ser mais largo [93].

A análise dos dados da Tabela 4.6 para os polímeros e blendas, mostra que a temperatura de transição vítrea da fase EPDM das blendas, tomada no ponto de máximo dos picos das curvas $E'' \times T$ e $\tan \delta \times T$, apresenta praticamente o mesmo valor, indicando que essa fase apresenta uniformidade na sua estrutura molecular. Entretanto, esse comportamento não ocorre para o PMMA e para a fase SAN do AES, sendo o ΔT igual a 35 °C e 8 °C, respectivamente. A observação do maior valor para o PMMA pode ser entendida pela heterogeneidade das cadeias no que diz respeito à presença de diferentes tríades, acoplamento cabeça-cabeça, cadeias com diferentes terminações. Para as blendas, ΔT da fase vítrea varia com a composição, apresentando sempre valores entre 20 e 50 °C, indicando uma sobreposição de relaxações das fases SAN e PMMA.

A Figura 4.43 mostra como a transição vítrea dessas blendas varia em função do teor de EPDM.

Na Figura 4.43 observa-se que as blendas preparadas com tolueno, independente do método utilizado, apresentam valores de T_g da fase EPDM deslocados para temperaturas superiores em relação à fase EPDM do AES, enquanto as blendas preparadas com clorofórmio, independente do método utilizado, apresentam comportamento oposto comparando àquelas blendas, sendo os valores de T_g da fase EPDM deslocados para temperaturas inferiores. Este comportamento pode refletir diferenças morfológicas induzidas pela separação de fases nos diferentes meios de polimerização ou pode ser devido à maior densidade de reticulação da fase EPDM em blendas preparadas em presença de tolueno.

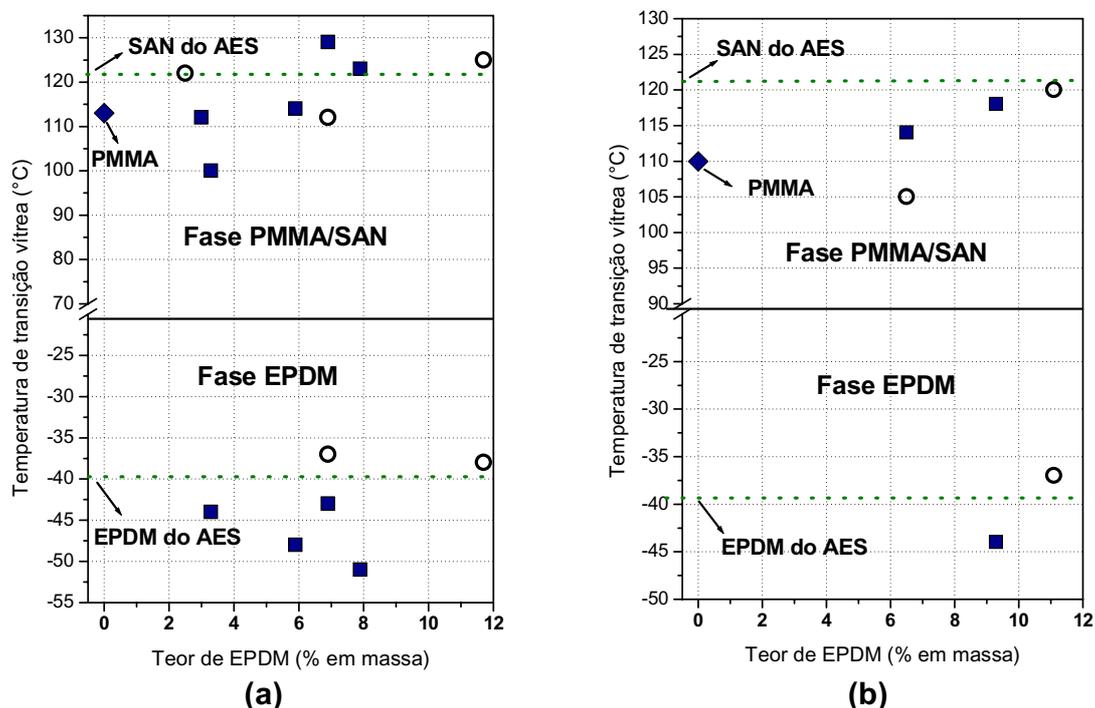


Figura 4.43: Temperatura de transição vítrea em função do teor de EPDM obtida da curva E'' x T , para o PMMA, AES e blendas PMMA-AES (a) método A (b) método B; (■) clorofórmio e (○) tolueno.

Com respeito à região que compreende a transição vítrea do PMMA e do SAN, para todas as blendas PMMA-AES preparadas nesse trabalho observa-se um pico nas curvas E'' x T deslocados em relação à T_g destes polímeros em separado, podendo indicar um certo grau de miscibilidade. No entanto, as temperaturas de transição vítrea do PMMA e do SAN são muito próximas, 105 °C e 122 °C, respectivamente, o que dificulta esta análise. Vários métodos podem ser utilizados para determinar miscibilidade de blendas poliméricas. O método mais utilizado para avaliar a miscibilidade de um sistema é a existência de uma única transição vítrea localizada em temperaturas intermediárias à dos polímeros puros, enquanto que blendas imiscíveis apresentam duas transições vítreas idênticas às dos componentes puros. O deslocamento das transições em relação aos componentes puros indica que a blenda é parcialmente miscível, apresentando fases que se constituem de misturas com composições distintas [51]. No entanto, o critério de miscibilidade baseado em única transição vítrea pode ser um critério equivocado para as blendas de PMMA-

AES, uma vez que pode ocorrer sobreposição das transições dos polímeros que apresentam temperaturas de transições vítreas muito próximas. Então, o comportamento observado para as blendas PMMA-AES pode refletir duas possibilidades:

- 1) A miscibilidade parcial do PMMA com o SAN, sendo que o teor de AN (27 %) do componente SAN utilizado nesse trabalho está dentro da janela de miscibilidade (9,5 – 28 % de AN) descrito na literatura [78]. Trabalhos realizados anteriormente em nosso grupo de pesquisa mostraram que blendas PMMA/ASA (poli(acrilato-co-estireno-co-acrilonitrila)) preparadas por polimerização *in situ* [134], PMMA/AES [45] e PVC/AES [135] preparadas por mistura mecânica, apresentam fase elastomérica dispersa em uma matriz. Nos três casos há fortes indícios de que a matriz seja constituída por uma mistura miscível PMMA/SAN, para as blendas de PMMA com AES e ASA, e uma matriz de PVC/SAN para a blenda PVC/AES.
- 2) A sobreposição das relaxações de ambas as fases PMMA e SAN.

Para verificar a miscibilidade entre o PMMA e a fase do SAN do AES, foi simulado o comportamento do módulo de perda a partir das curvas experimentais do PMMA e do AES, considerando-se as composições das blendas e assumindo-se completa imiscibilidade das blendas, ou seja, a curva simulada representa a média ponderada dos comportamentos do AES e do PMMA. A Figura 4.44 mostra as curvas simuladas e experimentais do módulo de perda em função da temperatura para as blendas com diferentes composições.

As curvas simuladas para todas as blendas apresentam um pico relacionado à transição vítrea do PMMA em aproximadamente 105 °C, e um ombro relacionado à fase SAN do AES em aproximadamente 140 °C. Entretanto, para as curvas experimentais das blendas preparadas pelo método A, independente do solvente utilizado, observa-se um único pico bem definido com o máximo localizado em temperaturas intermediárias em relação ao pico da transição vítrea do PMMA e do

SAN. Estes resultados sugerem que o PMMA e o SAN apresentam um certo grau de mistura. O mesmo ocorre para a blenda 6.5EPDM-C-B. Entretanto, a blenda 6.5EPDM-T-B apresenta transições referentes ao PMMA e ao SAN.

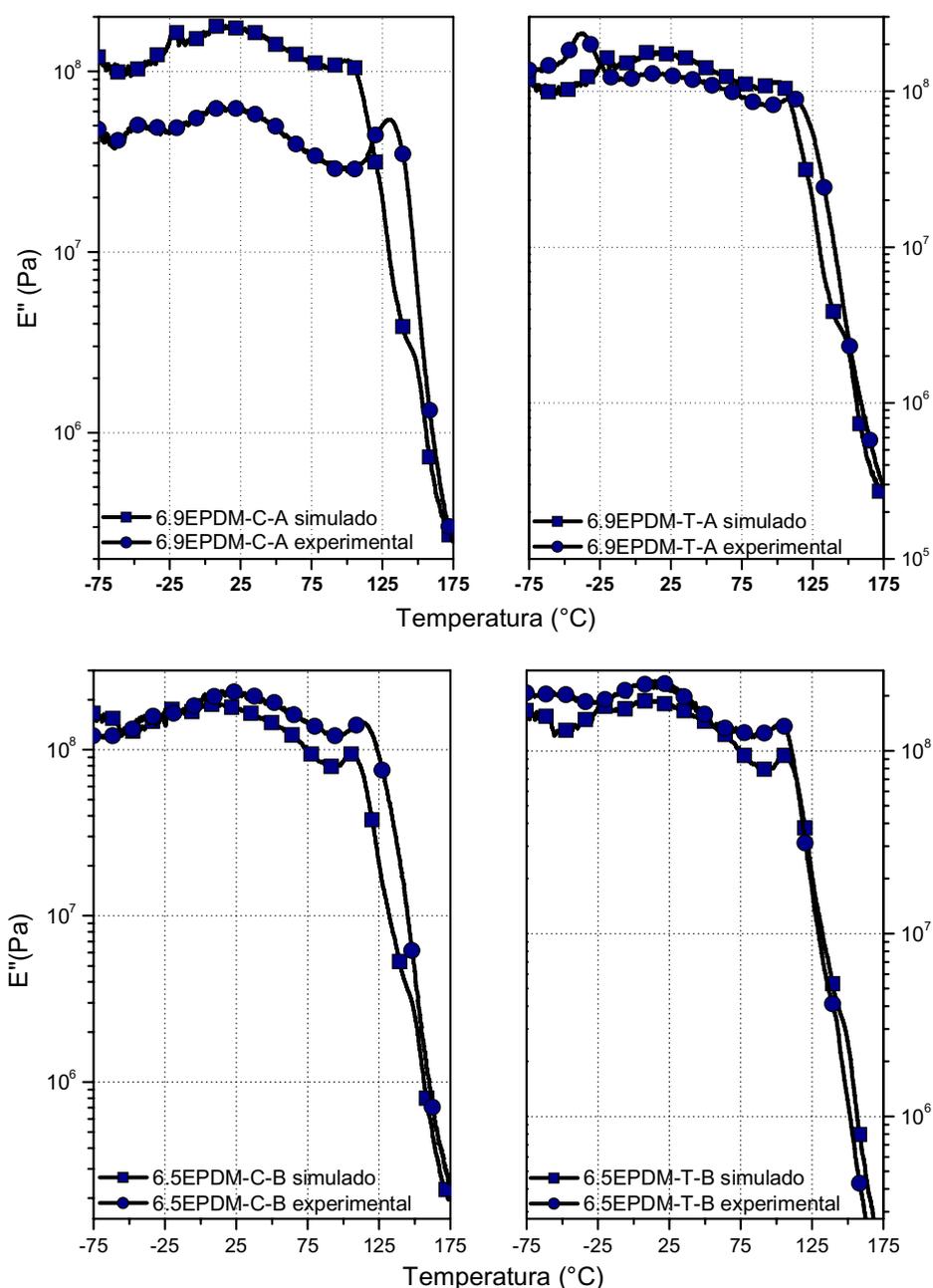


Figura 4.44: Curvas E'' x T simuladas e experimentais em função da temperatura para as blendas PMMA-AES.

Na Figura 4.44 também é possível observar um deslocamento da temperatura de transição vítrea da fase EPDM para temperaturas inferiores à temperatura observada na curva do AES puro. Porém, esse comportamento será discutido posteriormente.

As Figuras 4.45 a 4.47 mostram o comportamento dinâmico-mecânico das blendas PMMA-AES obtidas pelo método A, utilizando clorofórmio como solvente, injetadas e não injetadas.

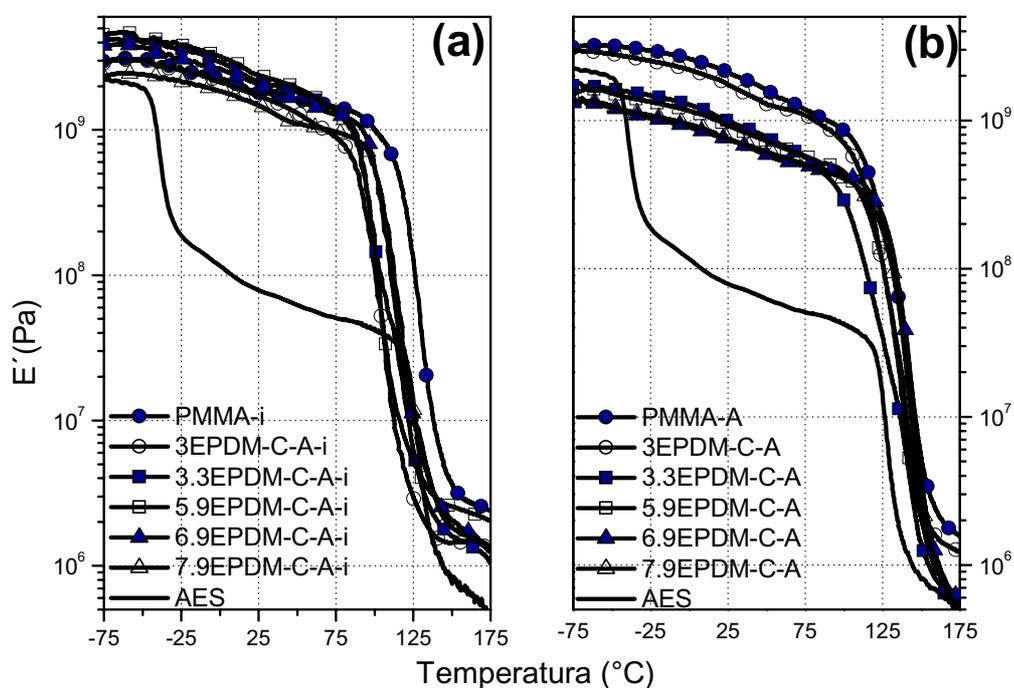


Figura 4.45: Módulo de armazenamento em função da temperatura para PMMA, AES e blendas PMMA-AES obtidas pelo método A em clorofórmio (a) injetadas, (b) não injetadas.

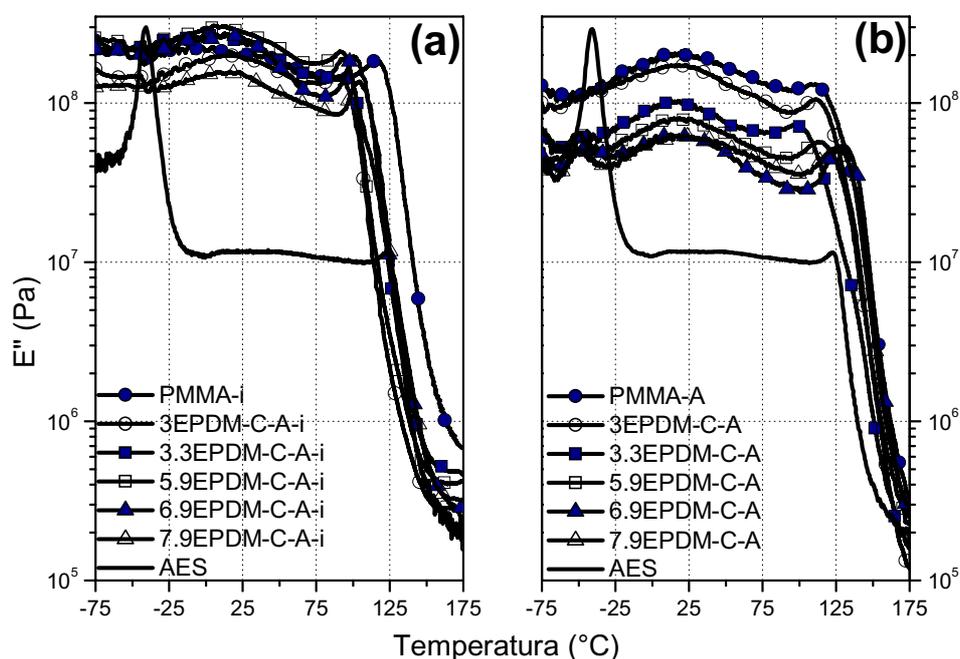


Figura 4.46: Módulo de perda em função da temperatura para PMMA, AES e blends PMMA-AES obtidas pelo método A em clorofórmio (a) injetadas, (b) não injetadas.

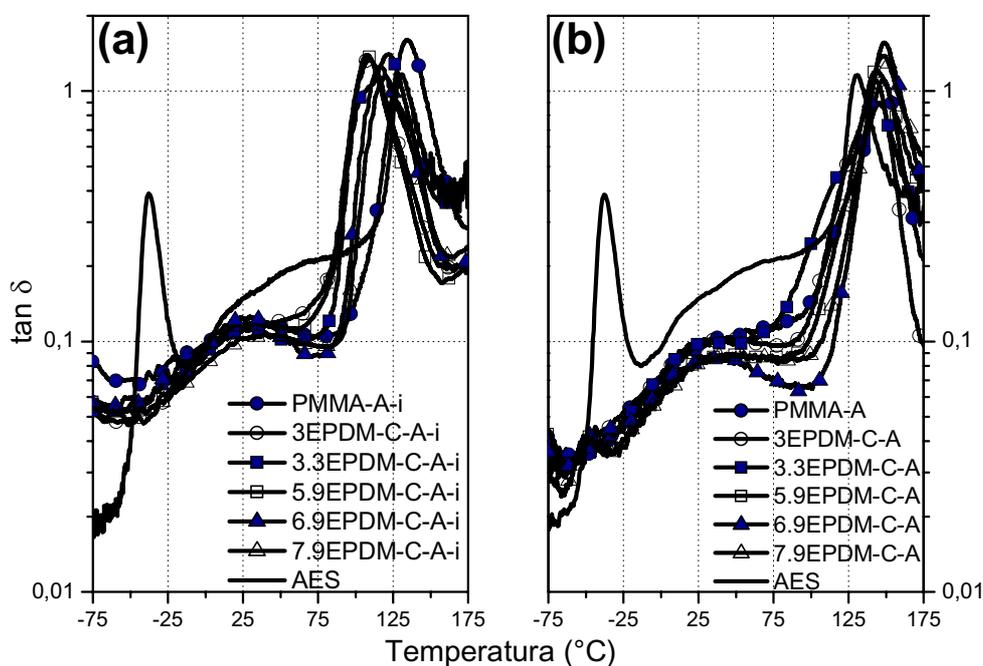


Figura 4.47. $\tan \delta$ em função da temperatura para PMMA, AES e blends PMMA-AES obtidas pelo método A em clorofórmio (a) injetadas, (b) não injetadas.

O comportamento dinâmico-mecânico antes e após a moldagem por injeção das blendas PMMA-AES apresenta diferenças na região da transição vítrea da fase EPDM e da fase PMMA/SAN. A Figura 4.48 apresenta a temperatura de transição vítrea das fases EPDM e PMMA/SAN nas blendas de PMMA-AES não injetadas e injetadas, obtidas das curvas de módulo de perda em função do teor de EPDM nas blendas.

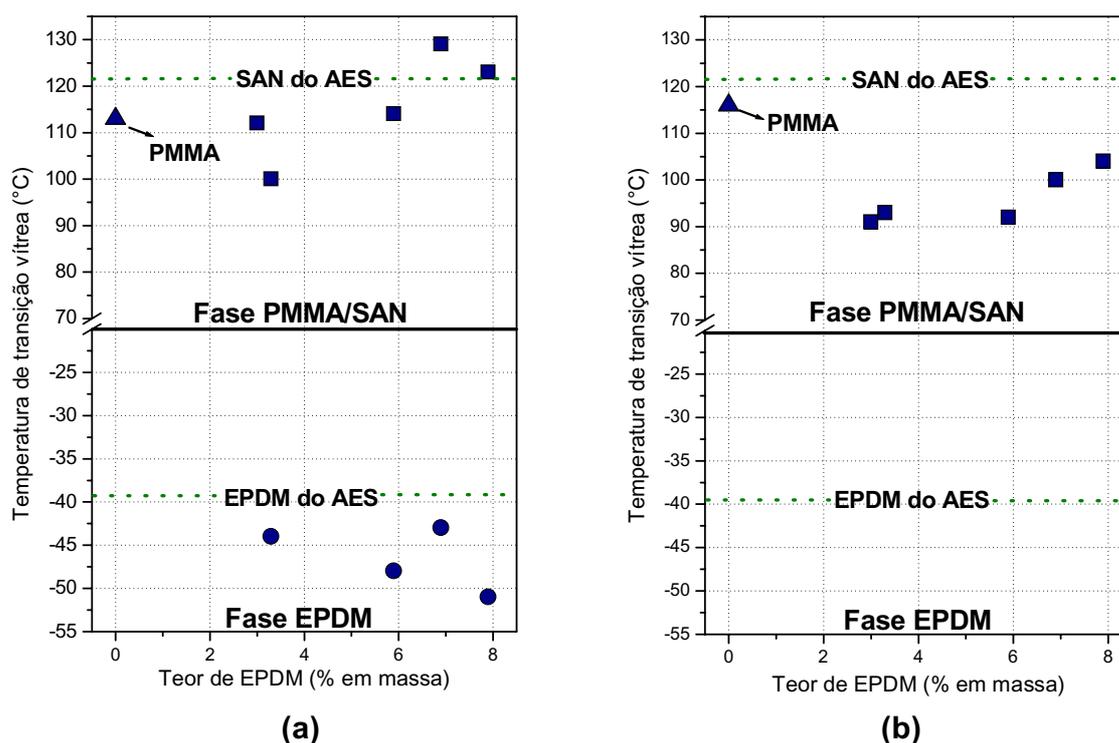


Figura 4.48. Temperatura de transição vítrea em função do teor de EPDM para PMMA, AES e blendas PMMA-AES (a) não injetadas e (b) Injetadas; (■) fase PMMA/SAN, (●) fase EPDM e (▲) PMMA.

Após a injeção, há uma alteração nos perfis das curvas $E'' \times T$, principalmente na região de transição vítrea do PMMA e da fase SAN do AES, onde se observa a diminuição na temperatura de transição vítrea para todas as composições das blendas injetadas em relação aos polímeros puros, enquanto para as blendas não injetadas ocorre um aumento na temperatura de transição vítrea para as blendas contendo 6,9 e 7,9 % de EPDM em relação ao PMMA e à fase SAN do AES. Essa diferença no comportamento das blendas pode estar associada a mudanças morfológicas durante

o processamento, conforme observado nas micrografias eletrônicas de transmissão e também à segregação de fases na matriz induzida por aumento de temperatura e cisalhamento. Sob as mesmas condições de processamento, a morfologia pode ser afetada pelas propriedades reológicas e termodinâmicas dos componentes das misturas. Hanafy *et al.* [136] estudaram o efeito do cisalhamento sobre a miscibilidade das blendas de policarbonato (PC) e SAN contendo 25 % em massa de acrilonitrila. Baseado na morfologia obtida por microscopia eletrônica de transmissão obtidas após os testes reológicos, os autores observaram que a miscibilidade das blendas PC/SAN aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento, devido a diminuição da amplitude da flutuação de concentração dos domínios dispersos. Além de influenciar a miscibilidade, o cisalhamento pode controlar a morfologia através de dois fatores competitivos: a quebra dos domínios e a coalescência dos mesmos. A morfologia final é resultado desses dois efeitos antagônicos. No caso das blendas PMMA-AES, durante o processo de injeção o cisalhamento pode ter influenciado a miscibilidade parcial do sistema, influenciando assim a segregação de fases, além de mudar a morfologia final através da quebra e da coalescência dos domínios.

As curvas de módulo de perda para as blendas PMMA-AES não injetadas, Figura 4.46 (b), apresentam um pico em aproximadamente $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ referente à fase EPDM. Já nas curvas de módulo de perda para as amostras injetadas, Figura 4.46 (a), não é possível observar essa transição. Esse comportamento indica extensas modificações na morfologia durante o processo de injeção dos materiais, conforme observado pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (item 4.2.4).

Em todas as blendas PMMA-AES não injetadas a fase EPDM apresenta transição vítrea a temperaturas menores que a fase EPDM do AES. Este comportamento já foi observado em nosso grupo de pesquisa para blendas de PMMA/AES obtidos através de mistura mecânica [45], para blendas de PS/AES obtidas por polimerização *in situ* [109], para blendas de PHB/AES [137] e blendas de PVC/AES [135] ambas obtidas por mistura mecânica. O deslocamento da transição vítrea da fase EPDM para menores temperaturas é atribuído à tensão térmica gerada nas partículas de borracha

devido as diferenças entre os coeficientes de contração térmica do EPDM e do PMMA (Figura 4.49).

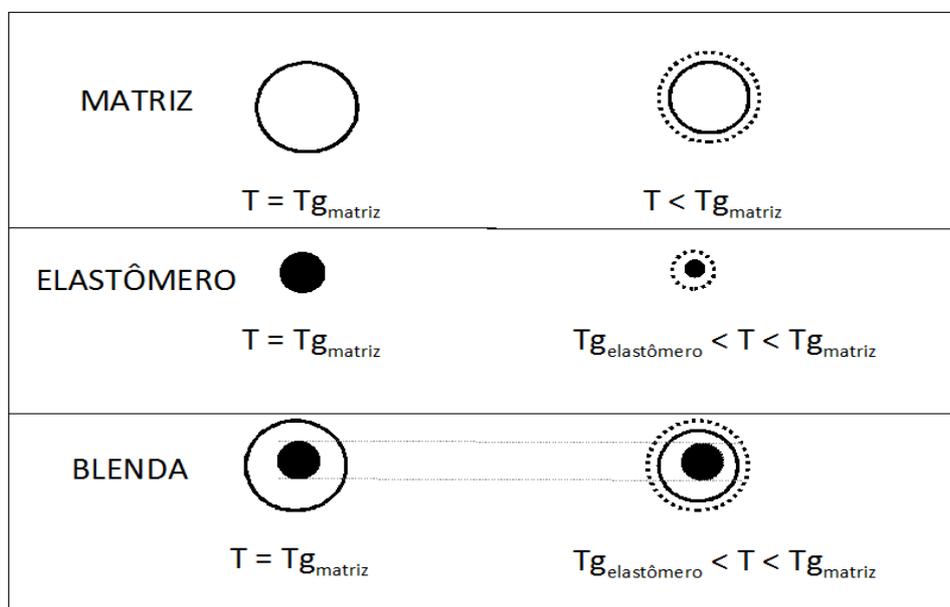


Figura 4.49: Modelo de comportamento térmico da fase elastomérica dispersa em uma matriz vítrea [138].

Para os componentes puros, analisando a faixa de temperatura entre a T_g da matriz e a T_g do elastômero, a contração da matriz é significativamente menor que a da fase elastomérica (Figura 4.49), pois esta última ainda se encontra no estado líquido viscoso [138]. Se existir uma forte interação entre a matriz e a fase elastomérica que conduza a algum grau de entrelaçamento molecular na interface, durante o resfriamento a partícula do elastômero mantém seu volume (Figura 4.49), porém o volume livre da partícula dispersa aumenta, devido a diminuição da energia térmica, promovendo a diminuição dos tempos de relaxação dessa fase e, conseqüentemente, diminuindo a T_g [138]. Dessa forma, o deslocamento da transição vítrea da fase EPDM para menores temperaturas é um indicativo de que as blendas PMMA-AES apresentaram boa adesão interfacial entre a matriz e a fase elastomérica, provavelmente devido às interações entre o grupo carbonila do PMMA com os grupos fenila e nitrila do copolímero SAN [79].

4.2.6. Ensaio Mecânico de Resistência ao Impacto Izod (ASTM D256).

A resistência ao impacto é a capacidade de absorção de energia mecânica de um material, em forma de corpo de prova previamente entalhado, durante a sua fratura. A Tabela 4.7 e a Figura 4.50 apresentam os valores da resistência ao impacto Izod para as blendas de PMMA-AES injetadas.

O PMMA é um material frágil que apresenta baixa resistência ao impacto ($20 \pm 3 \text{ Jm}^{-1}$), ou seja, este material apresenta baixa capacidade de converter energia mecânica em outras formas de energia. O AES, por ser um elastômero termoplástico apresenta elevada resistência ao impacto ($406 \pm 54 \text{ Jm}^{-1}$). As blendas apresentam uma tendência ao aumento da resistência ao impacto em relação ao PMMA. Observam-se maiores aumentos na resistência ao impacto para as blendas contendo 6,9 e 7,9 % de EPDM, sendo observado o máximo aumento na resistência de impacto para a blenda 6.9EPDM-C-A ($37 \pm 3 \text{ Jm}^{-1}$), representando um aumento de 85 %.

Tabela 4.7: Resistência ao impacto para PMMA, AES e suas blendas.

Material	Resistência ao Impacto (J.m^{-1})
PMMA-A	20 ± 3
3EPDM-C-A-i	21 ± 1
3.3 EPDM-C-A-i	22 ± 2
5.9 EPDM-C-A-i	23 ± 2
6.9 EPDM-C-A-i	37 ± 3
7.9 EPDM-C-A-i	27 ± 1

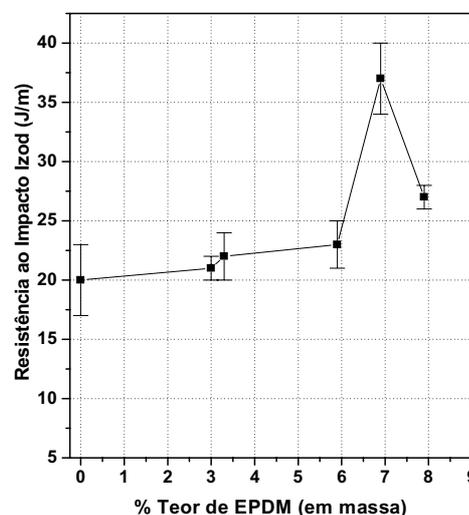


Figura 4.50: Resistência ao impacto em função do teor de EPDM para PMMA e blendas PMMA-AES.

Larocca *et al.* [34] observaram um aumento de 260 % na resistência ao impacto de blendas de poli(tereftalato de butileno) (PBT) com 20 % em massa de AES (10 % em

massa de EPDM), preparadas por mistura mecânica comparando com o PBT puro. Neste caso, o PBT é um polímero dúctil, ao contrário do PMMA, um polímero quebradiço. Em nosso grupo de pesquisa, blendas de PS/AES foram preparadas por mistura mecânica [139] e por polimerização *in situ* [109]. O aumento da resistência ao impacto de aproximadamente 60 % para a blenda preparada por polimerização *in situ* contendo 6,9 % de EPDM é maior que o aumento observado para a blenda PS/AES preparada por mistura mecânica contendo 50 % de AES, indicando que a polimerização *in situ* é um método eficiente para a melhora das propriedades do PS com menores teores de AES.

Para que um material tenacificado apresente boas propriedades mecânicas existem muitas variáveis que influenciam esse processo, tais como: tipo de elastômero e a sua concentração, a morfologia da blenda, ou mais especificamente, o tamanho da partícula da fase dispersa e a distância interpartículas, a adesão entre a matriz e a partícula elastomérica, entre outros fatores. No caso das blendas de PMMA-AES preparadas por polimerização *in situ*, a análise dinâmico-mecânica sugere uma boa adesão da fase EPDM com a matriz de PMMA/SAN. No entanto, a análise morfológica para as blendas injetadas revela que o EPDM está disperso pela matriz com diâmetros de domínios entre 41 e 70 nm, sendo os diâmetros das partículas de EPDM menores do que o diâmetro crítico para a tenacificação do PMMA [72,73]. A literatura descreve, que o diâmetro do domínio para melhor tenacificação do PMMA deve estar na faixa de 200 e 300 nm [72,73].

Outro fator importante para uma boa tenacificação de polímeros é a distância média interpartículas. O valor médio para distância interpartículas pode ser calculado para uma distribuição monomodal de tamanho de partículas esféricas, assumindo que as partículas estão arranjadas em um retículo cúbico [140]. A distância interpartícula, DIP, pode então, ser relacionada com o tamanho da partícula elastomérica (d_0) e com a fração volumétrica do elastômero, V_r , segundo a equação 1 [140]. A equação 1 tem como limitação o fato de não considerar as características dos componentes da blenda e a natureza das interações entre eles.

$$DIP = d_0 \left[\left(\frac{\pi}{6V_r} \right)^{1/3} - 1 \right] \quad (1)$$

A fração volumétrica da fase elastómerica, V_r , é determinada segundo a equação 2 [140,141],

$$V_r = \frac{W_r \rho_m}{W_r \rho_m + (1 - W_r) \rho_r} \quad (2)$$

Para as blendas PMMA-AES os parâmetros W_r , ρ_r e ρ_m são a fração mássica da fase EPDM, densidade da fase EPDM ($0,85 \text{ g/cm}^3$) [141] e densidade do PMMA ($0,94 \text{ g/cm}^3$) [142], respectivamente. Com base nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e considerando as equações 1 e 2, os valores da distância interpartícula e da fração volumétrica da fase EPDM estão apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8: Fração mássica, fração volumétrica e diâmetro dos domínios de EPDM e distância interpartículas (DIP).

Amostra	Fração Mássica de EPDM (%)	Fração Volumétrica de EPDM (%)	Diâmetro dos domínios de EPDM (nm)	Distância Interpartículas (nm)
5.9EPDM-C-A-i	5,9	8,1	41,0	35,4
6.9EPDM-C-A-i	6,9	9,5	55,5	42,5
7.9EPDM-C-A-i	7,9	10,8	70,8	49,0

Segundo dado da literatura, o valor da distância interpartículas crítico para blendas de PMMA com elastômero é de 100 nm [143]. A condição geral para tenacificação é que a distância interpartículas seja menor que o valor crítico. Os valores da distância interpartícula para todas as blendas PMMA-AES são menores que 100 nm (valor crítico). Wu [140] explica a influência da distância interpartículas sobre a tenacificação de um dado material da seguinte forma: quando as partículas elastoméricas estão distantes entre si, a tensão em torno da partícula é pouco afetada pela presença de

outras partículas. Sendo assim, a tensão da matriz é simplesmente uma superposição das tensões em torno das partículas isoladas, e a blenda polimérica permanecerá frágil. Entretanto, quando as partículas estão suficientemente próximas, a tensão não é mais a soma das tensões de partículas isoladas, e as tensões em torno das partículas vizinhas poderá interagir consideravelmente. Isto resultará em uma transição para comportamento dúctil.

Geralmente, quando uma tensão é aplicada a um polímero tenacificado por borracha, essas partículas podem atuar como concentradores de tensão, que pode ser iniciado pelo mecanismo de microfibrilação (“crazing”) ou escoamento por cisalhamento (“shear yielding”) para absorver essa energia externa. No PMMA puro a fratura se inicia principalmente pelo mecanismo de microfibrilação [65]. No entanto, em blendas poliméricas, as partículas dispersas de borracha promovem e/ou alteram o mecanismo de fratura da matriz, dependendo das propriedades intrínsecas da matriz [65]. De acordo com Wu [140], as partículas dispersas de borracha tenacificam a matriz de PMMA, principalmente pela mudança no mecanismo de fratura de microfibrilação para escoamento no cisalhamento.

No caso das blendas PMMA-AES obtidas por polimerização *in situ*, a adesão interfacial, assim como a distância interpartículas necessárias para a tenacidade do material estão contempladas. Entretanto, as dimensões das partículas de borracha estão aquém do necessário. Este talvez seja o motivo da resistência ao impacto das blendas PMMA-AES preparadas por polimerização *in situ* ter apresentando um aumento modesto.

A tenacificação é um processo muito utilizado para melhorar as propriedades mecânicas de um material com características quebradiças, como PMMA. A fim de comparar o ganho na resistência ao impacto para diferentes processos de tenacificação, a Tabela 4.9 relaciona as propriedades das blendas de PMMA-AES preparadas neste trabalho com outros sistemas tenacificados por elastômeros descritos na literatura, sempre considerando sistemas com teor de fase elastomérica entre 5 e 10 %.

O MBS (10 % em massa de elastômero) apresenta o maior aumento na resistência ao impacto (480 %) em relação ao PMMA puro. O MBS foi obtido a partir da polimerização em massa dos monômeros de estireno (St) e metacrilato de metila (MMA) em presença do elastômero de butadieno-estireno (SBR). Neste trabalho, dois tipos diferentes de MBS foram preparados, o primeiro apresentando distribuição monomodal das partículas elastômericas e o segundo apresentando distribuição bimodal. O MBS com distribuição bimodal, contendo partículas com diâmetro de 140 nm e 2,35 μm na razão 7,5/2,5 apresentou o maior valor na resistência ao impacto, indicando uma relação entre tamanho da partícula e propriedade mecânica.

Tabela 4.9: Resistência ao impacto de blendas de termoplásticos e elastômeros.

Referências	Sistemas	Resistência ao Impacto
	PMMA	20 \pm 3 J m ⁻¹
este trabalho polimerização <i>in situ</i>	PMMA-AES	6.9EPDM-C-A-i (6,9 % de EPDM)
		37 \pm 3 J m ⁻¹ (+85 %)
		7.9EPDM-C-A-i (7.9 % de EPDM)
		27 \pm 1 J m ⁻¹ (+35 %)
MBS [144]	PMMA	1.73 kJ m ⁻²
polimerização <i>in situ</i>	MMA/SBR/St (40/10/50)**	10 kJ m ⁻² (+480 %)
PMMA/AES [45] mistura mecânica	PMMA	14 \pm 2 J m ⁻¹
		PMMA/AES (5 % de EPDM)
		18 \pm 0 J m ⁻¹ (+30 %)
		19 \pm 1 J m ⁻¹ (+35 %)
PMMA/EVA [65] polimerização <i>in situ</i>	PMMA	1.73 kJ m ⁻²
		PMMA/EVA (6 % de EVA)
		4,31 kJ m ⁻² (+150 %)
		7,25 kJ m ⁻² (+320 %)
PMMA/EVA [66] mistura mecânica	PMMA	19,1 J m ⁻¹
		PMMA/EVA (5 % de EVA)
		24,26 J m ⁻¹ (+30 %)
		26,37 J m ⁻¹ (+40 %)

* determinado por índice de iodo

** MBS com distribuição de partícula de borracha bimodal, 140nm/2,35 μm (7.5/2.5).

O aumento na resistência ao impacto de aproximadamente 85 % para a blenda PMMA-AES contendo 6,9 % de EPDM obtida por polimerização *in situ* é maior que o aumento observado para blendas de PMMA/AES contendo 5 e 10 % de EPDM

preparadas por mistura mecânica, mostrando a maior eficiência da polimerização *in situ*, comparativamente à mistura mecânica em modificar propriedades. A principal diferença entre os dois sistemas analisados é a morfologia, a reticulação da fase EPDM e o copolímero de enxertia formado nas blendas preparadas por polimerização *in situ*.

A Tabela 4.9 também apresenta blendas de PMMA/EVA preparadas por polimerização *in situ* e por mistura mecânica, sendo que para blendas contendo o mesmo teor de elastômero, o aumento na resistência ao impacto das blendas preparadas por polimerização *in situ* é maior em comparação com as blendas preparadas por mistura mecânica, evidenciando mais uma vez a maior eficiência da polimerização *in situ* em modificar propriedades mecânicas.

As blendas de PMMA/EVA preparadas por polimerização *in situ* apresentam um aumento mais significativo na resistência ao impacto em comparação com as blendas preparadas neste trabalho. Há algumas fatores que contribuem este comportamento. Um deles é a formação do copolímero de enxertia EVA-*g*-PMMA, fazendo com que a blenda PMMA/EVA apresente um maior efeito tenacificante para baixos teores de elastômero. Outro fator é a característica mecânica do SAN, um polímero rígido que torna o PMMA ainda mais rígido, no caso das blendas PMMA-AES.

O motivo de utilizar o AES nas blendas foi o de ter o copolímero EPDM-*g*-SAN como agente interfacial, promovendo a adesão entre as fases PMMA e EPDM e aumentando a eficiência na transferência de tensões mecânicas da matriz para a fase elastomérica. Entretanto, há que se considerar também a introdução de cadeias rígidas de SAN com a adição de AES. Possivelmente o efeito enrijecedor do SAN livre na matriz de PMMA sobrepõem ao efeito tenacificante do elastômero.

As propriedades mecânicas de materiais e, em especial, de blendas poliméricas devem ser avaliadas em conjunto. Em geral, a introdução de um elastômero em um polímero rígido e frágil resulta em aumento na resistência ao impacto com o custo da

diminuição do módulo, da resistência à tração e da tensão na ruptura. No entanto, não foi possível moldar corpos de provas de tração por injeção.

4.2.7. Envelhecimento Fotoquímico.

Devido à grande utilização de polímeros nas mais diversas aplicações, surgiu a necessidade de estudar sua resistência à intempéries, não somente por aspectos estéticos, como descoloração ou perda de brilho, mas também por mudanças nas suas propriedades. Com esse intuito foram desenvolvidos vários métodos de envelhecimento por intemperismo natural e também em equipamentos de envelhecimento acelerado em laboratório, sendo estes últimos preferencialmente utilizados quando se deseja um diagnóstico do material em um tempo mais curto de exposição.

A degradação de materiais poliméricos pode ser compreendida como qualquer mudança química ou física sofrida pelo material e que resulta em alterações da suas propriedades. A intensidade destas alterações em função do tempo tem significativa importância prática, podendo definir o tipo de aplicação e o tempo de vida útil do material [145].

A mistura de polímeros rígidos com elastômeros resulta em materiais tenazes. No entanto, devido à presença de insaturações nos elastômeros, esses materiais apresentam baixa estabilidade termo e foto-oxidativa. As blendas de PMMA-AES apresentam o EPDM como fase elastomérica, que apresenta baixo grau de insaturação limitados a grupos laterais da cadeia.

Para a avaliação qualitativa da estabilidade foto-oxidativa, monitorou-se as propriedades mecânicas de resistência ao impacto das blendas PMMA-AES em 2 tempos de envelhecimento, 1440 h e 2880 h. Após o envelhecimento os dois conjuntos de amostras envelhecidas apresentaram uma fina camada esbranquiçada na superfície do corpo de prova (Figura 4.51).

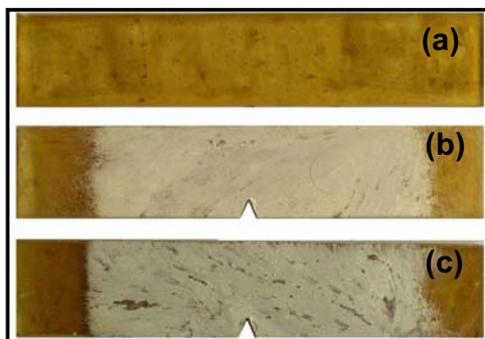


Figura 4.51: Fotografias dos corpos de provas para ensaios de resistência ao impacto das blendas de PMMA-AES (a) não envelhecidas; e envelhecidas por (b) 1440 h (c) 2880 h.

4.2.7.1. Resistência ao Impacto.

A Tabela 4.10 e a Figura 4.52 apresentam a resistência ao impacto para PMMA, AES e blendas PMMA-AES não envelhecidos e envelhecidos por 1440 h e 2880 h.

Tabela 4.10: Resistência ao impacto para PMMA, AES e blendas PMMA/AES.

Material	Resistência ao Impacto (Jm^{-1})		
	Não envelhecido	Envelhecido por 1440 h	Envelhecido por 2880 h
PMMA	20±3	11±2	11±0
3EPDM-C-A	21±2	14±2	14±0
3.3 EPDM-C-A	22±2	14±2	14±0
5.9 EPDM-C-A	23±2	14±2	13±0
6.9 EPDM-C-A	37±3	22±2	20±1
7.9 EPDM-C-A	27±1	18±0	18±3
AES	406±54	439±21	439±12

Normalmente, durante a degradação dos polímeros a resistência ao impacto tende a diminuir à medida que o processo avança. No entanto para as blendas de PMMA-AES a resistência ao impacto diminui após 1440h de envelhecimento, permanecendo inalterada após 2880h.

Além da diminuição da resistência ao impacto após o período de envelhecimento, também observou-se que a dependência desta propriedade com a composição da blenda é quase a mesma para amostras não envelhecidas e envelhecidas (Figura 4.52).

Na Tabela 4.10 pode-se observar a leve tendência ao aumento da resistência ao impacto do AES indicando que o processo de degradação predominante no AES é a reticulação, conforme discutido no item 4.1.3.

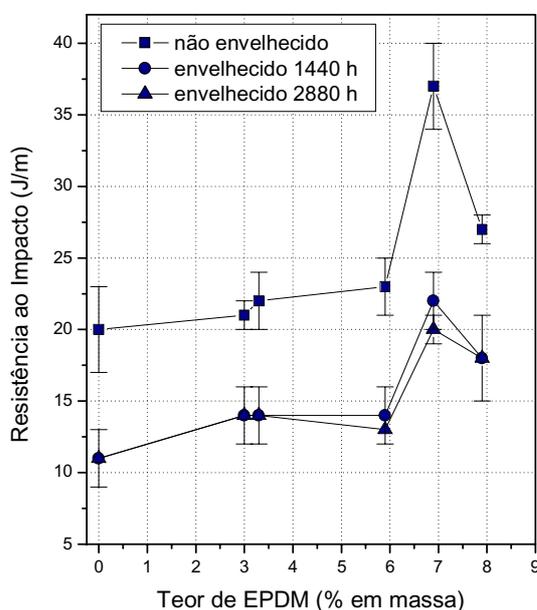


Figura 4.52: Resistência ao impacto em função do teor de EPDM para PMMA e blendas PMMA/AES não envelhecidos e envelhecidos.

A Figura 4.53 apresenta a porcentagem residual da resistência ao impacto em função do teor de elastômeros para PMMA, HIPS e blendas PMMA/AES. Também estão incluídos no gráfico a resistência ao impacto para o PMMA e para o HIPS (contendo 10 % de elastômero) após 1440h e 2880h de envelhecimento. A porcentagem residual da resistência ao impacto é a razão entre a resistência ao impacto após envelhecimento e antes do envelhecimento (RI_{ti}/RI_{to}). A análise dos valores RI_{ti}/RI_{to} permite uma melhor comparação entre os resultados, uma vez que em

todas as amostras a variação de propriedades tem como referência o valor inicial igual a 1.

As blendas PMMA-AES apresentaram porcentagem residual de restência ao impacto muito similar para os dois tempos de envelhecimento, sendo a porcentagem residual superior a 0,55 após 2880 h. Por outro lado, o HIPS apresenta porcentagem residual de 0,68 e 0,51 depois de 1440 h e 2880 h de envelhecimento, respectivamente. Essa diferença entre os dois tempos de envelhecimento indica que a degradação do HIPS se torna mais acentuada com o passar do tempo, enquanto que para as blendas de PMMA-AES a taxa de degradação parece ser menor no período analisado. Esse comportamento do HIPS é atribuído a natureza insaturada do polibutadieno.

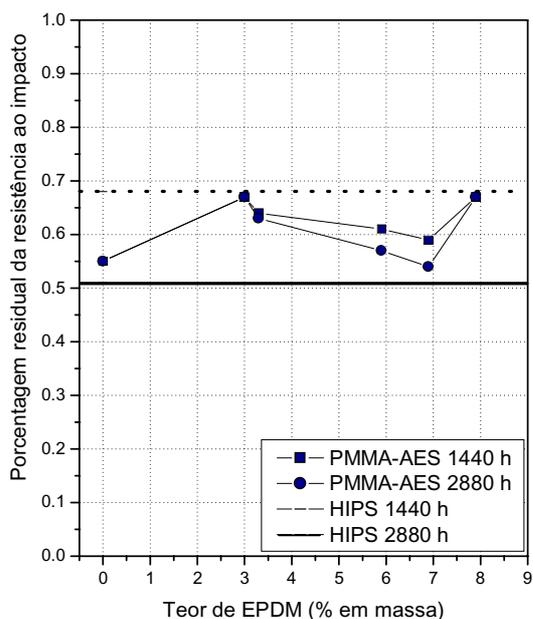


Figura 4.53: Porcentagem residual da resistência ao impacto em função do teor de EPDM para PMMA, HIPS e blendas de PMMA-AES.

5. CONCLUSÃO.

A polimerização *in situ* de MMA em presença de AES resulta em uma mistura complexa, cujas características estruturais e morfológicas são influenciadas pelas condições de preparo. Assim, a escolha das condições de preparação, tais como o tipo do solvente utilizado na polimerização, iniciador, temperatura, agitação, porcentagem de elastômero, presença ou não de oxigênio é determinante para as propriedades das blendas.

O clorofórmio e o tolueno são conhecidos como agentes de transferência de cadeia em polimerização radicalar. Na polimerização do metacrilato de metila em presença do AES, estes solventes influenciaram e determinaram a massa molar do PMMA e a fração de material insolúvel ou reticulado das blendas. Tais aspectos impactam diretamente na morfologia das blendas. A morfologia também é influenciada pela composição da mistura, independente do solvente utilizado. Além do solvente, a presença de atmosfera de N₂ e o processo de agitação na etapa de polimerização também afeta consideravelmente as propriedades morfológicas das blendas.

As blendas obtidas por ambos os métodos apresentaram evidências de possíveis interações entre o PMMA e o SAN, devido à janela de miscibilidade, que promove o ancoramento da fase elastomérica na matriz vítrea, levando a uma boa adesão interfacial entre a matriz e a fase elastomérica. Porém, através dos resultados obtidos não pode-se afirmar quais dos métodos utilizados neste trabalho é o mais adequado para a polimerização *in situ* do metacrilato de metila em presença de AES, uma vez que, em ambos os casos, houve dificuldade no processamento de injeção das blendas obtidas. Por outro lado, em relação à morfologia, as blendas obtidas pelo método B apresentaram uma morfologia do tipo salame, similar a morfologia do HIPS, um material de ampla utilização industrial. Além disso, o teor de fração insolúvel é menor nas blendas preparadas pelo método B em comparação com as blendas preparadas pelo método A. Sendo assim, algumas otimizações no método B poderiam ser realizadas com o objetivo de obter um material passível de processamento por métodos convencionais com potencial de aplicação.

6. REFERÊNCIAS.

- [1] Penzel E, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Elvers B, Hawkins S, Schulz G, (eds); VCH Publishers: Weinheim, vol A21, 473-486, 1992.
- [2] Penzel E, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Elvers B, Hawkins S, Schulz G, (eds); VCH Publishers: Weinheim, vol A21, 157-178, 1992.
- [3] <http://www.tangram.co.uk/TI-Polymer-PMMA.html>, acessado em 05/02/2010.
- [4] Yao B, *Dissertação de Mestrado*, Department of Chemistry, Carleton University, Ottawa – Canada, 2007.
- [5] Nuyken O, Lattermenn G, *Handbook of Polymer Synthesis – Part A*, Kricheldorf HR, (ed); Marcel Dekker, Inc., 223-310, 1992.
- [6] Sandler SR, *Polymer Syntheses*, Academic Press, vol.I, New York, 267-304, 1974.
- [7] Ray AB, Saraf DN, Gupta SK, *Polymer Engineering and Science*, 35, 1290-1299, 1995.
- [8] Villalobos MA, Hamielec AE, Wood PE, *Journal of Applied Polymer Science*, 42, 629-641, 1991.
- [9] Smith SD, Long TE, McGrath JE, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 32, 1747-1753, 1994.
- [10] Cholod MS, Parker H-Y, Poly(methyl methacrylate) (Overview), in *Polymeric Materials Encyclopedia*, Salamone JC, (ed); CRC Press, Florida, 1996.
- [11] Cheng HN, Kasehagen LJ, *Macromolecules*, 26, 4774-4782, 1993.
- [12] Hatada K, Kitayama T, Stereoregular Polymethacrylates, in *Polymeric Materials Encyclopedia*, Salamone JC, (ed); CRC Press, Florida, 1996.
- [13] Tretinnikov ON, *Macromolecular Symposia*, 203, 57-69, 2003.
- [14] Vacatello M, Flory PJ, *Macromolecules*, 19, 405-415, 1986.
- [15] Lazzari M, Kitayama T, Hatada K, *Macromolecules*, 31, 8075-8082, 1998.
- [16] Kitayama T, Horii H, Hatada K, Kashiwagi T, *Polymer Bulletin*, 21, 433-437, 1989.
- [17] Chiantore O, Guaita M, *Polymer Bulletin*, 20, 201-206, 1988.
- [18] Kashiwagi T, Inaba A, Brown JE, Hatada K, Kitayama T, Masuda E, *Macromolecules*, 19, 2160-2168, 1986.
- [19] Manring LE, *Macromolecules*, 22, 2673-2677, 1989.
- [20] Zeng WR, Li SF, Chow WK, *Journal of Fire Sciences*, 20, 401-433, 2002.
- [21] Zhang B, Blum FD, *Thermochimica Acta*, 396, 211-217, 2003.
- [22] Manring LE, *Macromolecules*, 21, 528-530, 1988.

-
- [23] Kashiwagi T, Inabi A, Hamins A, *Polymer Degradation and Stability*, 26, 161-184, 1989.
- [24] Bounekhel M, McNeill IC, *Polymer Degradation and Stability*, 65, 443-448, 1999.
- [25] Manring LE, *Macromolecules*, 24, 3304-3309, 1991.
- [26] Brown JE, Kashiwagi T, *Polymer Degradation and Stability*, 52, 1-10, 1996.
- [27] Peterson JD, Vyazovkin S, Wight CA, *Journal Physical Chemistry B*, 103, 8087-8092, 1999.
- [28] Kashiwagi T, Hirata T, Brown JE, *Macromolecules*, 18, 131-138, 1985.
- [29] Song J, Fischer Ch-H. Schnabel W, *Polymer Degradation and Stability*, 36, 261- 266, 1992.
- [30] Takahashi J, Watanabe H, Nakamoto J, Arakawa K, Todo M, *Polymer Journal*, 38, 835-843, 2006.
- [31] Sanches EMS, Ferreira MMC, Felisberti MI, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 116-122, 1999.
- [32] Saron C, Felisberti MI, *Materials Science and Engineering A*, 370, 293-301, 2004.
- [33] Saron C, Sanchez EMS, Felisberti MI, *Journal of Applied Polymer Science*, 104, 3269-3276, 2007.
- [34] Larocca NM, Hage Jr E, Pessan LA, *Polymer*, 45, 5265-5277, 2004.
- [35] Park DJ, Ha CS, Cho WJ, *Journal of Applied Polymer Science*, 67, 1345-1352, 1998.
- [36] Chiantore O, Guaita M, Lazzari M, Ravanetti GP. *Polymer Degradation and Stability*; 47, 141-148, 1995.
- [37] Park DJ, Ha CS, Cho WJ, *Journal of Macromolecular Science – Pure and Applied Chemistry*, A32, 1317-1328, 1995.
- [38] Lu M, Keskkula H, Paul DR, *Journal of Applied Polymer Science*, 58, 1175-1188, 1995.
- [39] Qu X, Shang S, Liu G, Zhang L, *Journal of Applied Polymer Science*, 86, 428-432 2002.
- [40] Brar AS, Sunita, *European Polymer Journal*, 28, 803-808, 1992.
- [41] Zeng Z, Wang L, Cai T, Zeng X, *Journal of Applied Polymer Science*, 94, 416-423, 2004.
- [42] Bassani A, Pessan LA, Hage Jr E, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 12, 102-108, 2002.
- [43] Bassani A, Machado AV, Covas JA, Hage Jr E, Pessan LA, *Anais do 18° Polymer Progress Society*, Portugal, 2002.

- [44] Guidoni D, Fasulo GC, Cecchele D, Merlotti M, Sterzi G, Nocci R, *Journal of Material Science*, 28, 4119-4128, 1993.
- [45] Turchette R, *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas-SP, 2002.
- [46] <http://www.abiplast.org.br> acessado em 18/01/2010.
- [47] Work WJ, Horie K, Hess M, Stepto RFT, *Pure and Applied Chemistry*, 76, 1985-2007, 2004.
- [48] Majumdar B, Paul DR, *Polymer Blend*, Paul DR, Bucknall CB, eds, John Wiley & Sons, Nova Iorque, 2000.
- [49] Klemperer D, Sperling LH, Utracki LA, *Interpenetrating Polymer Networks*, 1º Ed., Ed. ASC, Washington, 1994.
- [50] Utracki LA, *Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*, Hanser Publishers: Nova Iorque, 1990.
- [51] Olabisi O, Robeson LM, Shaw MT, *Polymer-Polymer Miscibility*, Academic Press Inc., New York, 1979.
- [52] Elias HG, *An Introduction to Polymer Science*, VCH: Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1997.
- [53] Nunes SP, Inoue T, *Journal of Membrane Science*, 111, 93-103, 1996.
- [54] Bucknall CB, Deformation Mechanisms in Rubber-Toughened Polymers em: *Polymer Blends*, Paul DR, Bucknall CB. (eds.), John Wiley & Sons, Nova Iorque, 2000.
- [55] Bucknall CB. *Toughened Plastics*, Applied Science Publishers LTD, Londres, 1977.
- [56] Paul DR, Newman S, *Polymer Blends*, Academic Press, New York, USA, 1978, vol. 2.
- [57] Grassi VG, Forte MMC, Dal Pizzol MF, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 11, 158, 2001.
- [58] Soderquist ME, Dion RP, High Impact Polystyrene em *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Mark HF, Bikales NM, Overberger CG, Menges G, Kroschwitz JI. (eds.), John Wiley & Sons, New York, 1988.
- [59] Estenoz DA, González IM, Oliva HM, Meira GR, *Journal of Applied Polymer Science*, 74,1950-1961, 1999.
- [60] Sanchez EMS, Ferreira MMC, Felisberti MI, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 9, 116-122, 1999.
- [61] Sanchez EMS, Felisberti MI, Costa CAR, Galembeck F, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*; 13, 166-172, 2003.
- [62] Arakawa K, Mada T, Takahashi J, *Journal of Material Science*, 42, 8700-8706, 2007.

-
- [63] Zhou C, Chen M, Tan ZY, Sun SL, Ao YH, Zhang MY, Yang HD, Zhang HX, *European Polymer Journal*, 42, 1811-1818, 2006.
- [64] Turchette R, Felisberti MI, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 16, 158-164, 2006.
- [65] Cheng S-K, Chen C-Y, *European Polymer Journal*, 40, 1239-1248, 2004.
- [66] Poomalai P, Ramaraj B, Siddaramaiah, *Journal of Applied Polymer Science*, 104, 3145-3150, 2007.
- [67] Thiraphattaraphun L, Kiatkamjornwong S, Prasassarakich S, Damronglerd S, *Journal Applied Polymer Science*, 81, 428-439, 2001.
- [68] Lalande L, Plummer CJG, Månson J-AE, Gérard P, *Polymer*, 47, 2389-2401, 2006.
- [69] Chisholm MS, *Journal of Chemistry Education*, 77, 841-845, 2000.
- [70] Plummer CJG, Béguelin P, Kausch HH, *Colloids and Surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspects*, 153, 551-566, 1999.
- [71] Gaillard C, Fuchs G, Plummer CJG, Stadelmann PA, *Micron*, 38, 522-535, 2007.
- [72] Cho K, Yang J, Park CE, *Polymer*, 39, 3073-3081, 1998.
- [73] Cho K, Yang J, Park CE, *Polymer*, 38, 5161-5167, 1997.
- [74] Li Q, Tian M, Kim D, Zhang L, Jin, R, *Journal of Applied Polymer Science*, 85, 2652-2660, 2002.
- [75] Zeng Z, Wang L, Cai T, Zeng X, *Journal of Applied Polymer Science*, 94, 416-423, 2004.
- [76] Larocca NM, Hage Jr E, Pessan LA, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 43, 1244-1259, 2005.
- [77] Ghidoni D, Fasulo GC, Cechelle D, Merlotti M, Sterzi G, Nocci R, *Journal of Material Science*, 28, 4119-4128, 1993.
- [78] Fowler ME, Paul DR, Barlow JW, *Polymer*, 28, 1177-1183, 1987.
- [79] Feng H, Feng Z, Ye C, *Polymer Journal*, 28, 661-735, 1996 *apud* Kumaraswamy GN, Ranganathaiah C, Urs MVD, Ravikumar HB, *European Polymer Journal*, 42, 2655-2666, 2006.
- [80] Kwei TK, Naito K, Johnson GE, Allara DL, *Macromolecules*, 11, 1260-1265, 1979 *apud* Kumaraswamy, GN, Ranganathaish C, Urs MVD, Ravikumar HB, *European Polymer Journal*, 42, 2655-2666, 2006.
- [81] Samy AM, Toshiaki O, Takashi I, *Macromolecules*, 32, 5631-5636, 1999.
- [82] Li J, Zheng S, Guo Q, Mi Y, *Journal of Material Science*, 32, 3463-3468, 1997.
- [83] Suess M, Kressler JK, Kammer HW, *Polymer*, 28, 957-960, 1987.
- [84] Jo WH, Kim HC, Baik DH, *Macromolecules*, 24, 2231-2235, 1991.

- [85] Hiroshi H, Shigeki T, Kunihiro T, *Journal of Applied Polymer Science*, 70, 2515-2520, 1998.
- [86] Lourenço E, *Tese de Doutorado*, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas-SP, 2007.
- [87] Saron C, *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas - SP, 2001.
- [88] Ferguson RC, Ovenall DW, *Macromolecules*, 20, 1245-1248, 1987.
- [89] Delgado AR, Mariott WR, Chen EY-X, *Macromolecules*, 37, 3092-3100, 2004.
- [90] Hatada K, Kitayama T, Ute K, Terawaki Y, Yanagida T, *Macromolecules*, 30, 6754-6759, 1997.
- [91] Teng H, Koike K, Zhou D, Satoh Z, Koike Y, Okamoto Y, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 47, 315-317, 2009.
- [92] Xu FY, Chien JCW, *Macromolecules*, 27, 6589-6593, 1994.
- [93] Cassu SV, Felisberti MI, *Química Nova*, 28, 255-263, 2005.
- [94] Dionisio MS, Moura-Ramos JJ, Williams G, *Polymer*, 35, 1705-1713, 1994.
- [95] Diaz-Calleja R, Devine I, Gargallo L, Radic D, *Polymer*, 35, 151-156, 1994.
- [96] Sheng J, Li F-K, Hu J, *Journal of Applied Polymer Science*, 67, 1199-1204, 1998.
- [97] Keinath SE, Boyer RF, *Journal of Applied Polymer Science*, 26, 2077-2085, 1981.
- [98] Chiantore O, Trossarelli L, Lazzari M, *Polymer*, 39, 2777-2781, 1998.
- [99] Allcock HR, Lampe FW, Mark JE. *Contemporary Polymer Chemistry*, 3^o Ed. Pearson Educ. Inc.. New Jersey, 2003.
- [100] Carraher Jr CE, *Polymer Chemistry*, 6^o Ed., Marcel Dekker, Inc., Nova Iorque, 2003.
- [101] Moad G, Solomon DH, *The Chemistry of Radical Polymerization*, Elsevier Science, San Diego, 2006.
- [102] Basu BS, Sen JN, Palit SR, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 202, 485-498, 1950.
- [103] Lourenço E, Gonçalves MC, Felisberti MI, *Journal of Applied Polymer Science*, 112, 2280-2289, 2009.
- [104] Lourenço E, Gonçalves MC, Felisberti MI, *Journal of Applied Polymer Science*, 113, 2638-2648, 2009.
- [105] Andrzejewska E, Bogacki MB, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 198, 1649-1664, 1997.
- [106] Sideridou ID, Achilias DS, Karava O, *Macromolecules*, 39, 2072-2080, 2006.
- [107] Bhanu VA, Kishore K, *Chemical Reviews*, 91, 99-117, 1991.

- [108] Duin MV, Dikland HG, *Rubber Chemistry and Technology*, 76, 132-144, 2003.
- [109] Lourenço E, Felisberti MI, *Journal of Applied Polymer Science*, 105, 986-996, 2007.
- [110] Hansen CM, *Hansen Solubility Parameters*, CRC Press: Boca Raton, 2000.
- [111] Morimoto M, *Journal of Applied Polymer Science*, 26, 261-269, 1981.
- [112] Khalimov AR, Abdullin MI, Sigaeva NN, Monakov YB, *Polymer Science, Series B*, 50, 93-96, 2008.
- [113] Dubey KA, Bhardwaj YK, Chaudhari CV, Kumar V, Goel NK, Sabharwal S, *Journal of Applied Polymer Science*, 111, 1884-1891, 2009.
- [114] Bellamy LJ, *The Infrared Spectra of Complexes Molecules*, John Wiley & Sons, Londres, 1954.
- [115] Bae YO, Ha CS, Cho WJ, *European Polymer Journal*, 27, 121-126 1991.
- [116] Park DJ, Ha CS, Cho WJ, *Journal of Applied Polymer Science*, 54, 763-770, 1994.
- [117] Alias Y, Ling I, Kumutha K, *Ionics*, 11, 414-417, 2005
- [118] Ingle JD, Stanley RC, *Spectrochemical Analysis*, Practice Hall International Ed, 1988.
- [119] Enlow EM, Kennedy JL, Nieuwland AA, Hendrix JE, Morgan SL, *Applied Spectroscopy*, 59, 986-992, 2005.
- [120] Buffeteau T, Desbat B, Eyquem D, *Vibrational Spectroscopy*, 11, 29-36, 1996.
- [121] Hirano T, Miki H, Seno M, Sato T, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 42, 4404-4408, 2004.
- [122] Li D, Brisson J, *Macromolecules*, 30, 8425-8432, 1997.
- [123] Hirano T, Masuda S, Nasu S, Ute K, Sato T, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 47, 1192-1203, 2009.
- [124] Hirano T, Ishii S, Kitajima H, Seno M, Sato T, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 43, 50-62, 2005.
- [125] Hirano T, Miki H, Seno M, Sato T, *Polymer*, 46, 3693-3699, 2005.
- [126] Larocca NM, Tese de Doutorado, Engenharia de Materiais, UFSCar, São Carlos, SP, 2004.
- [127] Gausepohl H, Niener N, Polystyrene and Styrene Copolymers em: "*Encyclopedia of Materials: Science and Technology*". Buschow KHJ, Cahn RW, Flemings MC, Ilschner B, Kramer EJ, Mahajan S. (eds.), Elsevier, Amsterdam, 2001.
- [128] Leal GP, Asua JM, *Polymer*, 50, 68-76, 2009.
- [129] Lee SJ, Jeoung HG, Ahn KH, *Journal of Applied Polymer Science*, 89, 3672-3679, 2003.

- [130] Inoue T, Kobayashi S, Chen W, Ohnaga T, Ougizawa T, *Polymer*, 35, 4015-4021, 1994.
- [131] Soto G, Nava E, Rosas M, Fuenmayor M, González IM, Meira GR, Oliva HM, *Journal Applied Polymer Science*, 92, 1397-1412, 2004.
- [132] Yang LY, Bigio D, Smith T, *Journal of Applied Polymer Science*, 58, 129-141, 1995.
- [133] Favis BD, Factor influencing the morphology of immiscible polymer blends in melt processing em: *Polymer Blends*. Paul DR, Bucknall CB, Ed. John Wiley & Sons, New Yorque, 2000.
- [134] Cocco DR, de Carvalho FP, Felisberti MI, *Anais do 10° Congresso Brasileiro de Polímero*, Foz do Iguaçu, 2009.
- [135] Faria EC, *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas-SP, 2008.
- [136] Hanafy GM, Madbouly SA, Ougizawa T, Inoue T, *Polymer*, 45, 6879-6887, 2004.
- [137] de Carvalho FP, Quental AC, Felisberti MI, *Journal of Applied Polymer Science*, 110, 880-889, 2008.
- [138] Mäder D, Bruch M, Maier RD, Stricker F, Mülhaupt R, *Macromolecules*, 32, 1252-1259, 1999.
- [139] Turchet R, *Tese de Doutorado*, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, SP, 2006.
- [140] Wu S, *Polymer*, 26, 1855-1863, 1985.
- [141] Jiang W, Tjong SC, Li RKY, *Polymer*, 41, 3479-3482, 2000
- [142] *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Mark HF, Bikales NM, Overberger CG, Menges G, Kroschwitz JI. (eds.), John Wiley & Sons, New York, 1988.
- [143] Wu S, *Polymer Internacional*, 29, 229-247, 1992.
- [144] Todo M, Takahashi J, Watanabe H, Nakamoto J, Arakawa K, *Polymer*, 47, 4824-4830, 2006.
- [145] Pospíšil J, Horák Z, Kruliš Z, Nešpůrek S, Kuroda S-i, *Polymer Degradation and Stability*, 65, 405-414, 1999.