

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA

Tese de Doutorado

***Blendas Ternárias PPO/AES/PS: Estudo da  
Miscibilidade, Compatibilidade e Estabilidade  
Fotooxidativa***

Renato Turchet

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Isabel Felisberti  
Campinas – SP

*Setembro de 2006*

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE  
QUÍMICA DA UNICAMP**

T842b Turchet, Renato.  
Blendas ternárias PPO/AES/PS: estudo da  
miscibilidade, compatibilidade e estabilidade fotooxidativa  
/ Renato Turchet. -- Campinas, SP: [s.n], 2006.

Orientadora: Maria Isabel Felisberti.

Tese - Universidade Estadual de Campinas, Instituto  
de Química.

1. Blendas. 2. Miscibilidade. 3. Propriedades  
mecânicas. 4. Envelhecimento. I. Felisberti, Maria Isabel.  
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de  
Química. III. Título.

**Título em inglês:** Ternary blends of PPO/AES/PS: study of the miscibility, compability and photooxidative stability

**Palavras-chaves em inglês:** Blend, Miscibility, Mechanical properties, Aging

**Área de concentração:** Físico-Química

**Titulação:** Doutor em Ciências

**Banca examinadora:** Maria Isabel Felisberti (orientadora), Marco-Aurelio De Paoli, Renato Atílio Jorge, Cristina Araújo Lopes, Silvana Navarro Cassu.

**Data de defesa:** 22/09/2006

**“Tu que habitas sob ao amparo do Altíssimo, que moras à sombra do Onipotente, dize ao Senhor: Sois meu refúgio e minha fortaleza, meu Deus, em que eu confio. É ele quem te livrará do laço do caçador, e da peste perniciososa. Ele te cobrirá com suas plumas, sob suas asas encontrarás refúgio. Sua fidelidade te será um escudo de proteção. Tu não temerás os terrores noturnos, nem a flecha que voa à luz do dia, nem a peste que se propaga nas trevas, nem o mal que grassa ao meio-dia. Caiam mil homens à tua esquerda e dez mil à tua direita, tu não serás atingido. Porém verás com teus próprios olhos, contemplarás o castigo dos pecadores, porque o Senhor é teu refúgio. Escolheste, por asilo, o Altíssimo. Nenhum mal te atingirá, nenhum flagelo chegará à tua tenda, porque aos seus anjos ele mandou que te guardem em todos os teus caminhos. Eles te sustentarão em suas mãos, para que não tropeces em alguma pedra. Sobre serpente e víbora andarás, calcarás aos pés o leão e o dragão. Pois que se uniu a mim, eu o livrarei; e o protegerei, pois conhece o meu nome. Quando me invocar, eu o atenderei; na tribulação estarei com ele. Hei de livrá-lo e o cobrirei de glória. Será favorecido de longos dias, e mostrar-lhe-ei a minha salvação”.**

(Salmo 91)

*Dedico essa Tese a toda minha família e especialmente à meus pais Sigismundo e Maria Teresinha, pois se cheguei até aqui, é a eles que devo a oportunidade de poder estudar, de investir no meu futuro.*

*Dedico também a todos os meus amigos, que mesmo nas horas mais difíceis sempre estavam lá para me apoiar e me dar forças para terminar mais esta etapa de minha vida.*

## AGRADECIMENTOS

- À Bel, por todas as conversas, que não foram poucas, pela paciência, por sempre confiar em mim, pela amizade e pela orientação segura e confiante.
- À Valeria e a Carminha pelo ótimo convívio.
- Ao Marco-Aurelio e seus alunos pelas sugestões dadas.
- À Silvana e à Cristina (Mace) pelas sugestões dadas na correção da tese e pela ótima convivência.
- Aos técnicos: Fabiana, Gustavo, Sônia, Márcia, Daniel e Ricardo, pela ajuda nas análises e pela amizade.
- À Bete e família pela ótimo convívio e pela ajuda com a entalhadeira.
- Aos amigos que passaram ou ainda estão no laboratório: Antonio, Cassiane, Clodoaldo, Lilian, Cristiana, Ciça, Vanessa, Rose, Fabiana, Eduardo, Emeson, Icaro, Juliana, Sabrina, Tatiana, Luciana, Paulo, Natália, Michele, Rafael, Manuela, Viviane, Geovanna, Adair, Humberto, Diva, Sérgio, Rui, Samanta, Simone, Marco, Evandro, Ana Lúcia, Luís Eduardo, Silvia, Gabriela, Vinícius.
- À Aline e a Simone por toda ajuda no processamento das blendas.
- À Joce, ao Toninho, Rodrigo, Camila e Rodolfo por sempre terem me amparado nos momentos mais difíceis, por todos os momentos juntos, por serem minha segunda família.
- Aos amigos Ricardo, Kleber Cecon, Chico, Gaúcho, Martin, Alexandre, Valdir, Rosana, Sérgio, Patrícia, Gustavo, Selma, Kleber, Joice, Fábio, Renato Leone, Fernanda, Elenir e Emersom por todos os bons momentos compartilhados.
- Ao Instituto de Química e a UNICAMP pela excelente estrutura que me permitiram a realização desta tese.
- À Crompton e à GE South América pela doação dos polímeros.
- À FAPESP pelo suporte financeiro.
- À todos que de uma maneira ou de outra, colaboraram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi preparar e avaliar o comportamento de blendas ternárias PPO/AES/PS com relação aos aspectos de miscibilidade, compatibilidade, propriedades mecânicas e estabilidade fotoquímica, bem como comparar estas propriedades com as das blendas PPO/HIPS. Neste trabalho as blendas ternárias PPO/AES/PS foram elaboradas a partir da mistura mecânica no estado fundido de PS, poliestireno, PPO, poli(2,6-dimetil-1,4-óxido de fenileno) e AES, um elastômero termoplástico obtido pela enxertia de SAN, poli(estireno-co-acrilonitrila) no EPDM, poli(etileno-co-propileno-co-5-etilideno-2-norboneno). Foram preparadas três séries de blendas ternárias, contendo respectivamente 40, 50 e 60 % de PPO. Em cada série variou-se a fração mássica do AES de 10, 15, 20 e 30 %. Para fins de estudos comparativos, também foram preparadas as blendas binárias PPO/AES, PPO/PS e AES/PS na composição 50/50 e as blendas binárias de PPO e poliestireno de alto impacto, HIPS, contendo o mesmo teor de PPO que as blendas ternárias. A análise dinâmico-mecânica das blendas ternárias revelou um comportamento de fases complexo, sendo possível verificar a existência de uma fase elastomérica de EPDM dispersa em uma matriz constituída por várias fases, sendo uma delas a mistura miscível PPO/PS. Tal comportamento deve-se ao fato do PPO e PS serem totalmente miscíveis, já o PS é miscível com SAN quando este contém menos que 5% em massa de acrilonitrila, e o PPO é miscível com SAN quando este contém menos que 10% em massa de acrilonitrila. As blendas ternárias apresentam propriedades mecânicas dependentes do teor de AES. O aumento do teor de AES promoveu um significativo aumento na resistência ao impacto com ligeira queda no módulo e na resistência à tração. Entretanto, somente algumas composições apresentaram desempenho mecânico superior às blendas PPO/HIPS. Ensaio de envelhecimento acelerado mostraram que as blendas ternárias são mais estáveis que as blendas PPO/HIPS que possuem uma fase elastomérica insaturada.

Palavras chaves: Blendas; miscibilidade; compatibilidade; estabilidade fotooxidativa.

## ABSTRACT

The aim of this work was to prepare and to evaluate the PPO/AES/PS ternary blends behavior with respect to miscibility, compatibility, mechanical properties and photochemical stability aspects, as well as to compare these properties to the PPO/HIPS blends. In this work, the PPO/AES/PS ternary blends were obtained from the melt mixture PS, polystyrene, PPO, poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide), AES, a thermoplastic elastomer constituted by a grafting of SAN, poly(styrene-co-acrylonitrile), on EPDM, a poly(ethylene-co-propylene-co-diene) elastomer. Three series of the ternary blends containing 40, 50 and 60 % of PPO were prepared. In each ternary blends series the AES's mass fraction variation was 10, 15, 20 and 30 %. To perform a comparative study, the binary blends PPO/AES, PPO/PS and AES/PS, with composition 50/50%, and the PPO/HIPS binary blend with the same PPO's contents that the ternary blends, were also prepared. The dynamical mechanical analysis of the ternary blends showed a complex phases behavior, with the EDPM elastomeric phase dispersed in a matrix constituted by several phases, one of them the miscible blend PPO/PS. Such behavior is due to the fact that PPO and PS blends are miscible blends, while PS is only miscible with SAN when it contains less than 10 % wt of acrylonitrile and PPO/SAN blends are also miscible if the acrylonitrile composition is less than 5 wt %. The ternary blends presents mechanical properties dependent on the blend AES content. The increase in the AES content in the blends resulted in a significative increase in the impact resistance and a slight drop in the modulus and tensile resistance. However, only some compositions showed better mechanical performance than PPO/HIPS blends. Accelerated aging showed that the ternary blends are more stable than the PPO/HIPS blends that present an unsaturated elastomeric phase.

Key words: Blends, miscibility, compatibility, photooxidative stability.

## ***Curriculum vitae***

Rua Joaquim Marques Lisboa, nº 309  
Vila Progresso  
Jundiaí - SP  
*renatoturchet@yahoo.com.br*

Brasileiro  
Solteiro  
Data Nasc. 03/02/1976  
Telefone: (11) 4607-7466

### **FORMAÇÃO ACADÊMICA**

✓ DOUTOR EM CIÊNCIAS

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP - SP em 2006.

✓ Mestre em Físico-Química

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP - SP em 2002.

✓ Licenciado em Química

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP - SP em 2001.

✓ Bacharel em Química Tecnológica

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP - SP em 1999.

### **IDIOMA**

✓ Inglês – Boa leitura e compreensão.

### **TÍTULO RECEBIDO**

✓ **MENÇÃO HONROSA** pela apresentação do trabalho - “*Avaliação da Miscibilidade de Blendas de Poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) e Poli(metacrilato de metila)*” no 5º Congresso Brasileiro de Polímeros de 7 a 10 de novembro de 1999 em Águas de Lindóia – SP.

### **EXPERIÊNCIA DIDÁTICA**

✓ Participação no Programa de Estágio Docente como Auxiliar Didático de julho a novembro de 2003.

### **TRABALHOS PUBLICADOS**

- ✓ Renato Turchet e Maria I. Felisberti. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 16 159-165 (2006).
- ✓ Turchet, R.; Felisberti, M. I. *Polymer Testing (no prelo)*.
- ✓ Turchet, R.; Felisberti, M. I. Anais do 8º Congresso Brasileiro de Polímeros, 51-53, Águas de Lindóia, 2005.

- ✓ Turchet, R.; Felisberti, M. I. Anais do 8º Congresso Brasileiro de Polímeros, 66-68, Águas de Lindóia, 2005.
- ✓ Turchet, R.; Felisberti, M. I. Anais do PPS 2004 Americas Regional Meeting, Florianópolis, 288-289, Brazil, 2004.
- ✓ Turchet, R.; Felisberti, M. I. Anais do IX Simpósio Latinoamericano de Polímeros e VII Congresso Iberoamericano de Polímeros, Espanha, 2004.
- ✓ Turchet, R.; Felisberti, M. I. Anais do 7º Congresso Brasileiro de Polímeros, 891-892, Belo Horizonte, 2003.
- ✓ Turchette, R.; Felisberti, M. I. Anais do XV Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia dos Materiais, 4954 - 4960, Natal, 2002.
- ✓ Turchette, R.; Felisberti, M. I. Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros e IX International Macromolecular Colloquium, 344-346, Gramado, 2001.
- ✓ Renato Turchette e Maria Isabel Felisberti Anais do XIV Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia dos Materiais, 48501- 48509, São Pedro, 2000.
- ✓ Renato Turchette e Maria Isabel Felisberti, Anais do 5º Congresso Brasileiro de Polímeros, CBPol 087, Águas de Lindóia, 1999.

## PATENTE

- ✓ Blendas de poli(metacrilato de metila) com o elastômero poli(etileno-co-propileno-co-dieno)-g-poli(estireno-co-acrilonitila)  
Autores: Renato Turchet e Maria Isabel Felisberti  
Protocolo nº PI0305588-4

## PARTICIPAÇÃO EM SEMINÁRIOS E CURSOS

- ✓ Curso “*Capacitação em Propriedade Intelectual para Gestores de Tecnologia*” oferecido pelo INPI, em Julho de 2005, duração 40 horas.
- ✓ Curso “*Plano de Negócios*” oferecido pelo SEBRAE – SP, em novembro de 2004, duração 40 horas.
- ✓ Fórum Permanente de Empreendedorismo realizado na UNICAMP com duração de 7 horas cada curso: “*Criando Empresas Inovadoras*” dia 21 de setembro de 2004; “*Oportunidades de Negócios*” dia 22 de outubro de 2004; “*Como Financiar seu Empreendimento*” dia 19 de novembro de 2004.
- ✓ Conferência Internacional CAMPINAS INOVA: “*Transferência de Tecnologia, Direitos de Propriedade Intelectual, Política Empresarial - Uma Perspectiva Global*” - 25 e 26 de abril de 2004 em Campinas - SP.
- ✓ Curso “*Extrusão de Poliolefinas: Degradação e Tempo de Residência*” - oferecido no 7º Congresso Brasileiro de Polímeros de 9 a 13 de novembro de 2003 em Belo Horizonte - MG.
- ✓ Curso de “*FUNDAMENTOS DE ANÁLISE TÉRMICA*” – oferecido no III Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria de 7 a 11 de abril de 2002 em Poços de Caldas - MG.
- ✓ Curso de “*REOLOGIA APLICADA À EXTRUSÃO DE POLÍMEROS*” - oferecido pela ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE POLÍMEROS nos dias 19 e 20 de Junho de 2001 em São Paulo - SP.

## I. INTRODUÇÃO

### I.1 BLENDA POLIMÉRICAS

Novos materiais poliméricos podem ser obtidos através da síntese de novos polímeros ou através da modificação de polímeros existentes no mercado. O alto custo envolvido na síntese e a ampla variedade de materiais com diferentes propriedades que podem ser obtidos pela combinação de polímeros existentes têm estimulado as pesquisas na área de misturas poliméricas [1,2,3,4].

A combinação de polímeros pode ser feita através da copolimerização, da modificação química e da mistura física na forma de blendas ou de redes interpenetrantes poliméricas, IPN'S.

Blendas poliméricas são materiais formados pela mistura de pelo menos dois polímeros ou copolímeros [4]. A preparação de blendas tem a vantagem de ser um método de obtenção de novos materiais mais rápido e econômico do que a síntese de novos tipos de polímeros, além de ser versátil, pois características diferentes podem ser obtidas apenas com a mudança da composição da mistura [5].

Experimentalmente elas podem ser preparadas por mistura mecânica, sendo o método mais utilizado industrialmente a extrusão, ou pela dissolução dos polímeros em um solvente comum, seguida da evaporação do solvente, liofilização ou precipitação em um não-solvente [5].

De acordo com o comportamento de fases, as blendas poliméricas podem ser classificadas em três categorias: as miscíveis, as parcialmente miscíveis e as imiscíveis. As *blendas miscíveis* apresentam homogeneidade em escala molecular, associada a valores negativos de energia livre de mistura,  $\Delta G_m$ . Suas propriedades geralmente correspondem à média aritmética das propriedades dos componentes puros. A mistura entre macromoléculas resulta em baixa variação de entropia, por isso, para que haja miscibilidade, o fator entálpico deve ser favorecido, ou seja, é necessária a existência de interações específicas tais como: ligações de hidrogênio, interações entre íon-dipolo, dipolo-dipolo ou elétrons  $\pi$ . Entretanto, estas interações ocorrem em apenas alguns sistemas, de maneira que a maior parte das blendas é imiscível [4,5,6]. As *blendas imiscíveis* apresentam duas ou mais fases, e a estas misturas estão associados valores positivos de  $\Delta G_m$ . Já nas *blendas parcialmente miscíveis*, coexistem

fases constituídas por misturas homogêneas. Como consequência, estas blendas apresentam transições vítreas, deslocadas em relação à dos componentes puros.

As blendas parcialmente miscíveis podem apresentar microestrutura dependente das condições de temperatura, pressão e fluxo a que estiverem submetidas. Conseqüentemente, estes parâmetros podem afetar as propriedades de blendas miscíveis ou parcialmente miscíveis [2]. Hage e cols. [7] estudaram a influência das condições de processamento em um misturador interno na morfologia das blendas de policarbonato e acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno, PC/ABS. Essa blenda é parcialmente miscível, já que o PC e a fase SAN do ABS apresentam janela de miscibilidade para teores de acrilonitrila, AN, no SAN entre 25 e 32 % [8]. Segundo esses autores o aumento do tempo de mistura no misturador interno acarretou a mudança na morfologia, passando de fase dispersa de policarbonato em uma matriz de ABS para uma morfologia cocontínua. O aumento da temperatura de mistura também afetou a morfologia da blenda, provavelmente devido à degradação térmica. A morfologia cocontínua das blendas PC/ABS obtidas após 10 minutos de mistura mostrou-se instável após tratamento térmico. Esta blenda apresenta propriedades mecânicas superiores a dos polímeros puros [8], o que é atribuído à eficiente transferência de tensões entre as fases, a qual resulta da elevada adesão entre as mesmas. Essas blendas combinam a resistência ao calor e a dureza de PC com a alta resistência ao impacto à baixa temperatura, processabilidade e baixo custo associado ao ABS.

Quando um material é submetido a um esforço mecânico, a transferência de tensão de uma fase para outra ocorre na interface. Se a interação entre as fases for baixa, nesta região ocorrerá um acúmulo de tensões que acabará originando uma fratura [5,9]. Entretanto, as blendas imiscíveis podem adquirir boas propriedades mecânicas se a interface for modificada pela ação de agentes que sejam capazes de reduzir a tensão interfacial, melhorando a dispersão de uma fase na outra e, assim aumentando a adesão interfacial e estabilizando a fase dispersa contra a coalescência. Estes agentes podem ser compatibilizantes, adicionados como um terceiro componente ou gerados *in situ*, ou então um polímero parcialmente miscível com os componentes da blenda. As blendas que adquirem as propriedades desejadas são chamadas de

compatíveis, o que não significa que sejam miscíveis do ponto de vista termodinâmico [10,11].

No método de adição de um polímero parcialmente miscível com os polímeros A e B da blenda, o compatibilizante atua como um “solvente comum” para os polímeros A e B, podendo promover a miscibilidade parcial dos polímeros originalmente imiscíveis. Esta estratégia pode ser um caminho conveniente para a obtenção de uma grande quantidade de blendas. Neste tipo de compatibilização, a escolha do polímero “C” deve levar em conta os parâmetros de interação,  $\chi_{ij}$ , onde i e j se referem aos polímeros A, B e C. No caso de uma blenda imiscível A/B o parâmetro de interação  $\chi_{AB}$  é positivo, então deve-se escolher um polímero C que possua  $\chi_{AC}$  e  $\chi_{BC}$  negativo ou próximo a zero, a fim de que as interações sejam favoráveis, promovendo a compatibilidade ou mesmo a miscibilidade parcial da blenda.

Um exemplo de uma blenda comercial compatibilizada deste modo é a blenda 90/10 fenoxi/SAN, compatibilizada com poli( $\epsilon$ -caprolactona), PCL, descrita por Jo e cols. [12]. A adição de 5 % de PCL promoveu o aumento do módulo em cerca de 10 %. A morfologia desta blenda compatibilizada mostra uma fina dispersão de fases, e uma boa adesão interfacial.

A modificação das propriedades mecânicas do PVC, pela adição de um elastômero, o EPDM, também necessita de um compatibilizante, já que o PVC é imiscível com elastômeros apolares. Neste caso, utilizou-se o poli(etileno clorado), CPE, que apresenta estrutura química similar à do PVC e à do EPDM [13]. Segundo observações por microscopia eletrônica de transmissão, a blenda ternária PVC/CPE/EPDM apresenta domínios de EPDM dispersos na matriz de PVC, com o CPE envolvendo estes domínios de EPDM. A localização do CPE entre o EPDM e o PVC causa um aumento da adesão do EPDM no PVC, resultando em melhores propriedades mecânicas. O aumento da concentração de CPE também melhora as propriedades mecânicas, indicando que ele não é só um compatibilizante, é também um modificador de impacto.

Hwang e cols. [14] estudaram blendas de SAN/CPE/EPDM desenvolvida pela empresa DSM, comercializada com a marca Ronfaly®E. Eles evidenciaram que a presença do CPE causa uma diminuição no tamanho de domínios e uma melhor

adesão do EPDM ao SAN, levando a uma melhora nas propriedades mecânicas da blenda.

Goós e Felisberti [15] utilizaram este tipo de compatibilização em blendas de poli(etileno linear de baixa densidade), LLDPE e policarbonato, PC. Foi utilizado o elastômero termoplástico acrilonitrila-EPDM-estireno, AES como terceiro componente parcialmente miscível. A interação entre PC e SAN é muito influenciada pelo teor de acrilonitrila no SAN. Segundo Santana e cols. [8] para teores de AN no SAN entre 25 e 32 % ocorre a transferência de tensões entre as fases, sendo que a adesão interfacial é máxima para teores de AN no SAN entre 25 e 27 %. Nesta condição tem-se mínima tensão interfacial e o mínimo tamanho de partículas de SAN. O AES utilizado nesse trabalho apresentava 28 % de AN [16]. Com a adição do AES diminuiu-se o tamanho das partículas de LLDPE dispersa na matriz de PC e retardou-se a coalescência durante o pós-processamento. A morfologia das blendas compatibilizadas indicou adesão entre as fases, evidenciada pela rugosidade nas partículas da fase dispersa.

## **I. 2. SISTEMA EM ESTUDO**

### **I. 2.1 AES**

O elastômero termoplástico acrilonitrila-butadieno-estireno, ABS, é um dos plásticos de engenharia mais utilizados, principalmente na indústria automobilística, pois apresenta alta resistência ao impacto, rigidez, facilidade de obtenção e de processamento [17,18]. No entanto, torna-se amarelado e perde as propriedades mecânicas quando exposto a intempéries, o que limita sua utilização em várias aplicações [19]. Esta baixa resistência a intempéries é atribuída ao alto teor de insaturação da fase polibutadieno, a fase dispersa do ABS [20,21,22,23,24]. Uma das propostas para solucionar esta questão é a substituição do polibutadieno por um elastômero com menor teor de insaturações [17,18,24,25,26]. Pesquisas levaram ao terpolímero poli(etileno-co-propileno-co-dieno), EPDM, que apresenta maior resistência à temperatura, à oxidação, à luz, ao oxigênio, ao ozônio e à radiação ultravioleta em comparação com o polibutadieno [20,22,26,27]. Esta substituição gerou o elastômero termoplástico AES, que pode ser obtido por copolimerização radicalar em solução de estireno e acrilonitrila em presença de poli(etileno-co-propileno-co-dieno), EPDM [25,28]. Neste processo, ocorre a

copolimerização em solução do estireno e da acrilonitrila, formando o SAN, que encontra-se tanto na forma livre como enxertada no EPDM, sendo que uma parte das cadeias de EPDM também permanece livre [28]. Neste sistema, o copolímero de enxertia atua como um compatibilizante entre as fases imiscíveis de EPDM e de SAN.

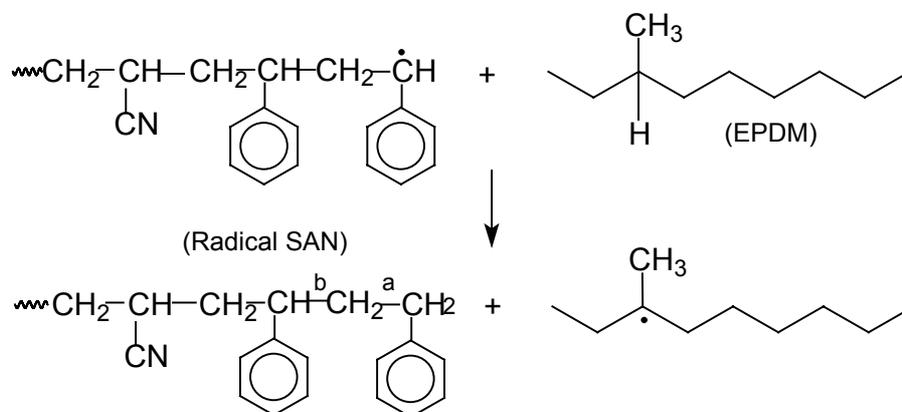
As propriedades do AES variam com as razões molares estireno/acrilonitrila no SAN, etileno/propileno no EPDM e SAN/EPDM no AES. A ordem de adição dos reagentes, como também as condições de polimerização afetam as propriedades do material obtido [28,29,30]. Além desses fatores, a distribuição de comônômeros estireno e acrilonitrila podem ter uma grande influência nas suas propriedades químicas e físicas podendo influenciar o uso comercial do AES [31]. A composição do copolímero SAN e a distribuição de monômeros também pode afetar a temperatura de transição vítrea da fase SAN [31]. A composição do SAN é determinada pelas razões de reatividade do estireno e acrilonitrila nas condições de síntese. Na copolimerização em massa as razões de reatividade do estireno e acrilonitrila são 0,41 e 0,04 [20], em solução são 0,34 e 0,13 [32], enquanto que em copolimerização por emulsão são 0,41 e 0,03, respectivamente [33]. Sendo assim, espera-se que as cadeias de SAN livres e enxertadas no EPDM apresentem composição semelhante, pois esta é determinada pelas razões de reatividade e pelo meio de copolimerização, que no caso do AES pode ser tanto a polimerização em solução como a polimerização em emulsão [34].

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 [28]. A microestrutura do AES é constituída de uma matriz elastomérica, EPDM, com uma fase dispersa rica em SAN [16,35,36]. Em blendas de AES/SAN, a adição de 40% em massa de SAN conduz à inversão de fases, resultando em uma morfologia na qual a fase elastomérica é a fase dispersa [37].

O AES é utilizado na compatibilização de blendas de SAN/EPDM [20] e na tenacificação de polímeros como: o poli(tereftalato de butileno) [19], o SAN [22], a poliamida 6 [23,35,38,39] e o poli(metacrilato de metila) [36]. Comparativamente ao ABS, U\$ 3,30/kg [40], ele apresenta maior custo, U\$ 18,00/kg (Crompton) e U\$ 8,60/kg (Lanxess).

Segundo Chiantore e cols. [24], a degradação térmica do AES é uma sobreposição da degradação do SAN e do EPDM. O SAN sofre degradação por despolimerização, sendo assim, os produtos de sua degradação são de baixa massa molar, compostos principalmente por dímeros, trímeros, estireno, acrilonitrila e pequenas quantidades de compostos aromáticos como tolueno, etilbenzeno e  $\alpha$ -metilestireno [41].

O AES apresenta menor estabilidade térmica em atmosfera inerte que o EPDM e que uma blenda EPDM/SAN de mesma composição. Esta menor estabilidade é devido às diferenças morfológicas dos dois sistemas e também ao fato de que em misturas mecânicas, os copolímeros imiscíveis EPDM e SAN estão segregados, somente havendo contato entre os dois polímeros na interface. No AES a degradação tem início pelas cadeias de SAN que começa a se degradar produzindo radicais. Quando os radicais entram em contato com o EPDM, ocorre uma transferência de hidrogênio do EPDM para o SAN, formando macroradicais e desativando o radical do SAN. Estes macroradicais formados induzem cisão de cadeias de EPDM, e como resultado, a degradação tem início em menor temperatura que no EPDM puro.



**Figura 1: Transferência de radicais do SAN para o EPDM [42].**

A quebra das ligações do SAN nas posições “a” ou “b”, mostradas na Figura 1, justifica a formação de tolueno e etilbenzeno como produtos da degradação do SAN.

Na degradação fotooxidativa a energia necessária para o processo provém de uma fonte luminosa, principalmente por radiações mais energéticas, como a ultravioleta. Os produtos formados por este tipo de degradação são na maioria os

mesmos da degradação termooxidativa, porém a taxa de degradação para este processo, normalmente é bem maior [43].

De acordo com Duek e De Paoli [44] a fotodegradação do EPDM tem início devido à presença de impurezas (grupos cromóforos) que são consumidos nos estágios iniciais da degradação gerando produtos oxidados. Dentre os produtos gerados estão as cetonas e ácidos carboxílicos.

O AES apresenta menor estabilidade que o EPDM, sendo que a maior reatividade do EPDM no copolímero de enxertia frente à oxidação está associada à presença de cadeias de SAN ligadas ao dieno, já que é justamente no ponto de ligação (carbono terciário), que ocorre a formação do radical que reage rapidamente com o oxigênio. A decomposição do peróxido e a adição na dupla ligação leva à reticulação, enquanto que a cisão  $\beta$  libera o dieno e forma um novo macroradical [42].

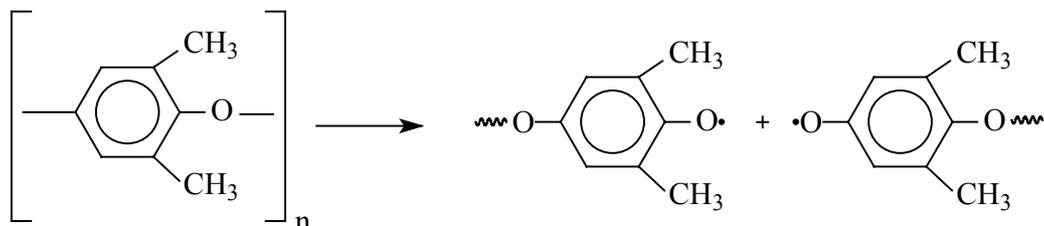
### **I. 2.2 Poli(2,6-dimetil-1,4-óxido de fenileno) - PPO<sup>®</sup>**

O Poli(2,6-dimetil-1,4-óxido de fenileno) PPO é um poliéter saturado que foi preparado pela primeira vez por Hay e cols. [45] em 1959. Em 1964 foi introduzido como um produto industrial pela General Electric Company - USA [46]. Ele possui elevada resistência química e térmica, além de apresentar alta temperatura de transição vítrea, superior a 215 °C. Sua estabilidade térmica é interessante, já que o mecanismo de degradação é dependente da atmosfera, ou seja, em atmosfera oxidante ele apresenta maior temperatura de degradação que em atmosfera inerte, comportamento oposto da maioria dos polímeros [47].

Devido ao alto custo, U\$ 16,00/kg, (GE Plastics) e a dificuldade de processamento pelos métodos tradicionais, o PPO tem sua principal utilização em blendas. Contudo, é necessário compreender os mecanismos de degradação a fim de prever possíveis interações com outros componentes de determinada blenda.

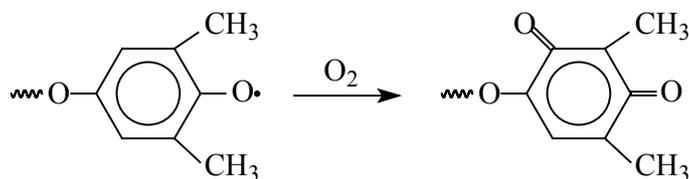
Em função de sua estrutura química, o PPO apresenta sensibilidade espectral tanto para comprimentos de onda baixos como para  $\lambda$  maiores que 300 nm [48]. Para irradiação com comprimentos de onda acima de 300 nm observa-se uma intensa oxidação na superfície exposta penetrando até 20  $\mu\text{m}$ , enquanto que a camada interior permanece praticamente sem alteração [49]. Segundo Rivaton e Gardette [49] o

mecanismo de fotodegradação do PPO é controverso; a etapa de iniciação da degradação ocorre através da absorção de luz ultravioleta, havendo cisão da cadeia polimérica, formando radicais poli(2,6-dimetilfenoxílicos), PDMP, como apresentado na Figura 2 [50].



**Figura 2: Formação de macroradicaís no PPO.**

Em presença de oxigênio, os radicais PDMP podem reagir diretamente com este, levando à formação de quinonas, como apresentado na Figura 3. Estas quinonas possuem a propriedade de absorver radiações com comprimento de onda maior que 400 nm, sendo responsáveis pelo aparecimento de uma coloração amarelada no material. Estas quinonas podem induzir a fotodegradação do PPO através da geração de ânions superoxidados e radicais polidimetilfenoxílicos. Pode ocorrer ainda reação do PPO com radicais hidroxílicos, levando à reação de abertura do anel [51,52].



**Figura 3: Reação oxidativa dos macroradicaís PDMP.**

Outro mecanismo proposto baseado em experimentos de fotólise pode ter início com cisão da ligação éter formando macro-radicaís. Esta cisão pode levar à formação de radicais fenílicos ( $\text{Ar}\cdot$ ) e radicais fenoxílicos ( $\text{ArO}\cdot$ ). Em presença de ar é mais provável que formem radicais ( $\text{ArO}\cdot$ ), estes podem reagir com oxigênio e sofrer abstração de  $\text{H}\cdot$  formando hidroperóxidos ligados a anéis aromáticos, os quais podem sofrer homólise formando radicais fenoxílicos. Estes radicais fenoxílicos em presença de oxigênio podem sofrer disporporção e gerar quinonas [53].

### I. 2.3 Poliestireno - PS

O poliestireno é um dos polímeros mais utilizados industrialmente como plástico moldado, principalmente devido ao baixo custo, U\$ 1,91/kg [40] e à excelente processabilidade. Ele é muito utilizado em artigos industriais devido a características como: baixa densidade, baixa condutividade elétrica, alto índice de refração e possibilidade ilimitada de cores. Suas utilizações mais comuns são na indústria automotiva, em equipamentos eletroeletrônicos, materiais para construção, embalagens, artigos para cozinha, higiene entre outros [54].

Quanto a sua estabilidade à degradação, a presença de anéis aromáticos em carbonos alternados da cadeia principal faz com que a ligação C-H do carbono que contém o anel aromático seja lábil e ao ser rompida gere macrorradicais terciários bastante estáveis [49,55]. Estes grupos sofrem reações subseqüentes como despolimerização e oxidação [56,57].

### I. 2.4 Poli(estireno de alto impacto) - HIPS

O poli(estireno de alto impacto), HIPS é um material muito utilizado industrialmente, já que apresenta baixo custo, U\$ 1,95/kg [40] e boas propriedades mecânicas. Ele pode ser obtido basicamente por dois processos: (i) misturando o PS com o modificador de impacto (polibutadieno ou borracha de estireno e butadieno, SBR) em misturadores internos ou extrusoras; (ii) através da polimerização de estireno em presença de uma emulsão de polibutadieno, obtendo-se um copolímero enxertado. O HIPS produzido via reação de enxertia apresenta maior adesão entre as partículas elastoméricas e a matriz vítrea, apresentando com isso maior resistência ao impacto que o obtido por mistura mecânica para o mesmo teor de polibutadieno [43]. Na obtenção de HIPS, o teor de modificador de impacto adicionado normalmente varia em torno de 4 a 10 % em massa [58]. O mecanismo de deformação predominante nele é o microfibrilamento. No HIPS obtido por enxertia, observa-se uma estrutura morfológica do tipo *salami*, com sub-inclusões de polibutadieno no interior das partículas do poliestireno. Esta morfologia melhora o desempenho do material, uma vez que forma-se um maior número de microfibrilações (a partir de sub-inclusões de poliestireno), reduzindo-se as chances de formar trincas. O HIPS é opaco, já que as partículas de

elastômero espalham a luz incidente. Quanto maior o teor de elastômero, mais amarelada é a tonalidade do HIPS [43].

O polibutadieno possui ligações duplas em sua estrutura, formando diferentes tipos de isômeros (1,4-*cis*; 1,4-*trans* e 1,2-vinil). Estes isômeros apresentam estabilidade diferenciada frente à degradação. A princípio, as duplas ligações representam regiões vulneráveis ao ataque químico [59]. Segundo a literatura [59,62,60], a degradação do HIPS ocorre para comprimento de onda,  $\lambda$ , maior que 300 nm e tem início com a formação de hidroperóxidos na posição alílica da fase polibutadieno. A fotólise dos hidroperóxidos leva a formação de  $\alpha,\beta$ -carbonílas insaturadas que após fotooxidação perdem a insaturação. A degradação é notada pelo amarelamento da superfície devido às cisões de cadeia da fase poliestireno [61].

### I. 2.5 Noryl®

Um exemplo clássico de blenda miscível é a blenda de poli(2,6-dimetil-1,4-óxido de fenileno), PPE ou PPO®, e poliestireno, PS. Esta blenda foi desenvolvida pela General Electric Company. - USA 1966 e tornou-se a primeira blenda polimérica de grande importância comercial, o Noryl®. Atualmente o Noryl® é constituído de PPO e poliestireno de alto impacto, HIPS, no qual este tem um teor de 5 a 10 % de fase dispersa de polibutadieno [62]. As blendas que utilizam PPO em sua composição tem a marca Noryl® como parte do nome, por exemplo, Noryl® GTX, que é a blenda de PPO e poliamida 6. O Noryl® apresenta propriedades semelhantes às do PPO com as vantagens de apresentar fácil processamento e menor custo, de U\$ 8,50 a 13,00/kg dependendo da aplicação. É muito utilizado no setor de informática, em telecomunicações, em materiais eletroeletrônicos, construção civil, indústria automotiva, etc [46,63].

Contudo, quando se fala em aplicação é preciso lembrar do aspecto da degradação que está relacionado com o tempo e as condições de uso do material e neste caso, um fator importante é a presença do polibutadieno na blenda.

Em alguns casos, a miscibilidade da blenda a estabiliza contra a degradação, já em outros desestabiliza, facilitando a degradação. Em blendas como o Noryl®, o PPO e o HIPS estão dissolvidos um no outro, sendo assim, os produtos da degradação de um

polímero podem ter grande influência no comportamento de degradação/estabilização da blenda [64].

Apesar da pequena quantidade do polibutadieno no Noryl<sup>®</sup>, seu efeito nas propriedades de resistência ao impacto e deformação na ruptura é significativo, pois este apresenta baixa resistência à degradação fotoquímica, causada pelo alto grau de insaturações [20,21,22,23,24,59,60,65].

Devido à presença de anéis aromáticos na cadeia polimérica, tanto o PPO como o PS apresentam absorções luminosas na região do ultravioleta e ambos são susceptíveis à fotodegradação na presença de radiações com comprimentos de onda maiores que 300 nm. Estudos de fluorescência de ultravioleta revelaram a existência de transferências de energia na forma de estados excitados do PS para o PPO, sendo que esta transferência se dá devido à distribuição de segmentos de cadeia de PPO ao redor do PS [66].

### **I.3 FATORES DETERMINANTES DAS PROPRIEDADES DE BLENIDAS**

As propriedades finais de uma blenda polimérica são influenciadas pela sua morfologia, que por sua vez pode ser muito complexa e dependente de fatores como: composição, propriedades reológicas dos componentes, condições de processamento e tensão interfacial [5].

Em casos excepcionais, algumas propriedades de uma blenda miscível ou imiscível podem ser melhores que as dos componentes individuais; contudo, é difícil de prever este sinergismo. Os tipos de morfologias que geralmente são encontradas em blendas imiscíveis são: (a) dispersão de um polímero em uma matriz polimérica e (b) morfologia de duas fases co-contínuas. A morfologia que será favorecida depende da natureza dos componentes da blenda, e muitas vezes da forma de obtenção. Em misturas mecânicas, a razão de viscosidade dos polímeros na temperatura de processamento e a composição da blenda, assim como o cisalhamento e o fluxo determinam a morfologia final da mistura [4].

As blendas imiscíveis apresentam uma alta tensão interfacial, que aliada à alta viscosidade dos polímeros, dificulta a dispersão de uma fase em outra durante o processo da mistura, favorecendo a coalescência. A instabilidade termodinâmica deste

sistema também permite que a coalescência se acentue ao submeter o material a algum processo posterior, como a moldagem, ou mesmo com o tempo de uso.

Em uma blenda imiscível A/B, à medida que aumenta-se o teor da fase dispersa A, o tamanho da fase dispersa aumenta até ocorrer a região de fases co-contínuas, e com o aumento do teor de A poderá ocorrer a inversão de fases, ou seja, a fase B tornar-se a fase dispersa na matriz de A [67].

Blendas com três ou mais componentes podem apresentar propriedades interessantes. A adição de um terceiro componente à blenda PPO/PS já gerou algumas patentes, como por exemplo: a adição de poliamida 6,6 [68], poliamida 6 [69], de poli(tereftalato de butileno) [70] e poli(tereftalato de etileno) [71].

Em sistemas multicomponentes pode ocorrer morfologia de sub-inclusões de um componente em outro. Este tipo de morfologia foi observado para o sistema PP/(PS/PPO 50/50), na qual a blenda miscível, PS/PPO, com maior viscosidade, permaneceu dispersa, contendo domínios com sub-inclusões de PP. Esta morfologia com o PP como matriz e sub-inclusões na fase dispersa de PPO/PS é observada nas blendas contendo de 20 a 60 % de PP, mostrando a influência da razão de viscosidade na morfologia [72].

A formação espontânea deste tipo de morfologia depende dos polímeros constituintes da blenda [73]. Em alguns casos, a formação de sub-inclusões é atribuída à diminuição de energia livre superficial [74,75]. Ban e cols. [76] observaram uma grande quantidade de sub-inclusões e uma conseqüente diminuição do diâmetro da fase dispersa quando o elastômero (etileno-co-propileno), EPR, foi substituído pelo mesmo elastômero enxertado com anidrido maleico, (EPR-*g*-MA) na blenda com PA 6. Segundo Sundararaj [77], as partículas ocluídas são geralmente encontradas em sistemas nos quais a inversão de fases ocorre durante o processamento no estado fundido. Quando a transição vítrea ou fusão do componente em menor quantidade ocorre em temperaturas menores que à do componente em maior quantidade, partículas muito pequenas do componente majoritário podem ficar ocluídas dentro da fase em menor quantidade. Este fenômeno é mais observado em blendas reativas, nas quais as partículas são estabilizadas contra coalescência pelo polímero de enxertia formado na interface. Esta morfologia é similar à morfologia apresentada por alguns

elastômeros modificados com termoplásticos, como o poliestireno de alto impacto, HIPS, contudo, sua preparação é completamente diferente.

A inclusão de pequenas partículas de termoplásticos na fase elastomérica dispersa pode ser uma maneira muito eficiente de melhorar as propriedades mecânicas de termoplásticos, já que ocorre aumento da fração volumétrica da fase dispersa com uma conseqüente diminuição da distância interpartículas, mantendo-se a quantidade de elastômero constante [73].

Hachiya e cols. [78,79] estudaram o comportamento de fases do sistema poli(1,4-dimetil-2,6-óxido de fenileno) / poli(acrilonitrila-co-estireno) / poliestireno, PPO/SAN/PS (50/25/25). Neste sistema o PPO e o PS formam blenda miscível, enquanto que o PS é miscível com SAN contendo menos que 10 % em massa de acrilonitrila, AN. Já o PPO é miscível com SAN contendo menos que 5 % em massa de AN. Segundo os autores, o aumento de 5 a 25 % no teor de acrilonitrila no SAN levou a uma diminuição de apenas 10 % na resistência à flexão da blenda PPO/SAN/PS, enquanto que a blenda PPO/SAN (50/50) apresentou uma queda de 46 % nesta mesma propriedade. Este resultado é uma evidência que existe interação entre as fases, sugerindo que não é necessário haver miscibilidade total para que possa haver alteração do comportamento de fases do sistema.

Sendo assim, neste trabalho o HIPS é substituído pela mistura de PS e AES para obter blendas PPO/AES/PS. Similarmente às blendas PPO/SAN/PS, essas blendas podem apresentar um grau de mistura entre os componentes. Além disso, como o AES possui SAN enxertado no EPDM, essa mistura entre os componentes pode propiciar a tenacificação da blenda. Assim, esta blenda pode apresentar propriedades mecânicas similares às das blendas PPO/HIPS. Como o AES possui maior estabilidade fotoquímica que o HIPS, é esperado que as blendas ternárias PPO/AES/PS apresentem maior estabilidade à degradação que as blendas PPO/HIPS sendo uma alternativa comercial à substituição das blendas PPO/HIPS.

## II. OBJETIVOS

Preparar blendas ternárias PPO/AES/PS e estudar seu comportamento de fases comparativamente às blendas binárias (50/50) PPO/AES, PPO/PS, AES/PS e às blendas binárias PPO/HIPS contendo semelhante teor de PPO que as blendas ternárias. Além disso, pretende-se avaliar as propriedades mecânicas das blendas ternárias e a influência da degradação fotooxidativa comparativamente às blendas PPO/HIPS.

### *Estratégia*

Utilizar a janela de miscibilidade SAN/PPO/PS para promover a adesão do EPDM na matriz da blenda, obtendo assim, materiais que possuam propriedades mecânicas semelhantes às das blendas PPO/HIPS, apresentando, contudo, maior estabilidade fotooxidativa.

### III. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### III.1 Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho são apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1: Características dos materiais de partida**

<i>Polímero</i>	<i>PPO</i>	<i>AES</i>		<i>PS</i>	<i>HIPS</i>	<i>NORYL<sup>®</sup></i>	
<i>Fabricante</i>	GE South America	Uniroyal Chemical		CBE	GE South America	GE South America	
<i>Especificação</i>	PPO 646-111	Royaltuf 372P20		Lustrex	Polystyrol 495F	SE 1-873	
<i>T<sub>g</sub> (°C) <sup>(a)</sup></i>	227	-37	123	119	–	-64	154
<i><math>\bar{M}_w</math> (kg/mol)</i>	–	–		293 <sup>(b)</sup>	–	–	
<i><math>\bar{M}_w/\bar{M}_n</math></i>	–	–		1,90 <sup>(b)</sup>	–	–	
<i>% Polibutadieno</i>	–	–		–	10 <sup>(c)</sup>	4 <sup>(c)</sup>	

(a) Calculado a partir do máximo do pico das curvas de E'' x T.

(b) Dados fornecidos pelo fabricante.

(c) Calculado a partir do índice de iodo.

Na Tabela 2 é apresentada a composição do AES e suas frações [16,36].

**Tabela 2: Composição do AES e suas frações [16]**

	<i>Composição mássica</i>		<i><math>\bar{M}_w</math> (kg/mol)</i>	<i><math>\bar{M}_w/\bar{M}_n</math></i>
AES <sup>(a)</sup>	Composição global - 50 % EPDM, 50 % SAN			
	22 % SAN, 13 % EPDM, 65 % EPDM-g-SAN		–	–
EPDM livre <sup>(c)</sup>	68,9 % polietileno 26,5 % polipropileno 4,6 % dieno		270	3,2
SAN livre	28,0 % AN <sup>(c)</sup>	31 % AN <sup>(b)</sup>	199	2,9
EPDM-g-SAN <sup>(b)</sup>	24,1 % SAN	75,9 % EPDM	636	5,2

(a) Extração/gravimetria

(b) Análise Elementar

(c) RMN<sup>13</sup>C

Neste trabalho foram preparadas blendas binárias e ternárias de PPO, AES e PS. As blendas binárias apresentam 50% de cada componente, as ternárias foram divididas em três séries mantendo-se fixa a quantidade de PPO e variando-se o teor de AES entre 10 e 30 % em massa. A descrição da nomenclatura utilizada para as blendas de PPO, AES e PS é apresentada na Tabela 3.

**Tabela 3: Identificação dos polímeros e blendas utilizadas no trabalho**

	<i>Identificação</i>	<i>% de PPO*</i>	<i>% de AES*</i>	<i>% de PS*</i>
<i>Polímero</i>	<i>PPO</i>	100	0	0
	<i>AES</i>	0	100	0
	<i>PS</i>	0	0	100
<i>Binárias</i>	<i>PPO/AES</i>	50	50	0
	<i>PPO/PS</i>	50	0	50
	<i>AES/PS</i>	0	50	50
<i>Ternárias Série 40</i>	<i>BT 401050</i>	40	10	50
	<i>BT 401545</i>	40	15	45
	<i>BT 402040</i>	40	20	40
	<i>BT 403030</i>	40	30	30
<i>Ternárias Série 50</i>	<i>BT 501040</i>	50	10	40
	<i>BT 501535</i>	50	15	35
	<i>BT 502030</i>	50	20	30
	<i>BT 503020</i>	50	30	20
<i>Ternárias Série 60</i>	<i>BT 601030</i>	60	10	30
	<i>BT 601525</i>	60	15	25
	<i>BT 602020</i>	60	20	20
	<i>BT 603010</i>	60	30	10

\* Em massa

Com a finalidade de comparar propriedades, também foram preparadas blendas de PPO/HIPS contendo 40, 50 e 60 % de PPO. A blenda comercial PPO/HIPS, Noryl<sup>®</sup> contendo 60 % de PPO, 40 % de HIPS e 0,5 % de TiO<sub>2</sub> também foi utilizada para comparação.

### III.2 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE POLIBUTADIENO NO HIPS

Como o polibutadieno, PB, contido no HIPS está distribuído tanto na matriz como encapsulado na fase de poliestireno, PS, não foi possível realizar a extração da fase elastomérica, a exemplo do realizado na análise do AES [16], já que não é possível garantir a extração do PB encapsulado. Sendo assim, utilizou-se o método do índice de iodo para a determinação do teor de insaturações e, portanto, de polibutadieno. Em um erlenmeyer de 500 mL dissolveu-se aproximadamente 0,4 g de HIPS em 10 mL de tolueno e em seguida adicionou-se 10 mL de ácido acético glacial e 25 mL do reagente Wijs (solução de  $\text{ICl}_3$ , em  $\text{CCl}_4$ ). Com o erlenmeyer fechado agitou-se vigorosamente, deixando-o em repouso em um local escuro por 2 horas.

De um modo similar, procedeu-se a preparação de um ensaio em branco com o solvente e o reagente, mas sem a amostra de HIPS.

Ao final do intervalo de tempo prescrito, foram adicionados 20 mL de solução de iodeto de potássio, 0,4 mol/L e 150 mL de água em cada erlenmeyer. O conteúdo foi titulado com a solução padrão de tiosulfato de sódio, 0,1 mol/L, até a coloração amarela, devida à presença de iodo, ter praticamente desaparecido.

Em seguida 2 mL da solução de amido 0,5 % foi adicionado e continuou-se a titulação até a coloração azul desaparecer após agitação bastante vigorosa.

A análise foi realizada em duplicata e o índice de iodo foi obtido de acordo com a equação 1.

$$\text{Índice de Iodo} = \frac{(B - A).N.12,69}{m(\text{HIPS})} \quad (1)$$

onde:

N = é a concentração, expressa em normalidade, da solução titulante de tiosulfato de sódio.

B = é o volume, expresso em mL, da solução titulante de tiosulfato de sódio gasto no ensaio em branco.

A = é o volume, expresso em mL, da solução titulante de tiosulfato de sódio gasto na determinação da amostra.

m = é a massa do HIPS, expressa em gramas.

### III.3 PREPARO DAS BLENIDAS

#### III.3.1 BLENIDAS OBTIDAS NO MISTURADOR INTERNO

As blendas binárias e ternárias da série 50 foram preparadas em um misturador interno, Haake Reomix 600, utilizando-se as seguintes condições de processamento:

- ✓ Tempo de mistura: 5 minutos
- ✓ Temperatura da câmara: 240 °C
- ✓ Rotação: 60 rpm
- ✓ Volume da câmara: constante (48,1 cm<sup>3</sup>)
- ✓ Rotor para termoplásticos

Na Figura 4 é apresentada uma fotografia do misturador interno utilizado no processamento.



**Figura 4: Misturador Interno utilizado no preparo das blendas.**

As blendas foram moídas no moinho de facas Rone NFA 1533.

#### III.3.2 BLENIDAS OBTIDAS NA EXTRUSORA DUPLA-ROSCA

As blendas apresentadas na Tabela 3 foram preparadas na extrusora na dupla-roscas co-rotacional, interpenetrante, com quatro zonas de aquecimento, L/D = 13, D = 29 mm, modelo APV2000. Antes de serem extrudados os polímeros foram secos por 3 horas a 100 °C.

As condições de processamento foram:

- ✓ Rotação: 100 rpm
- ✓ Temperatura das zonas: 230, 240, 250 e 260 °C

A Figura 5 apresenta a fotografia da rosca utilizada no processamento.



**Figura 5: rosca utilizada no processamento.**

### **III.4 PREPARO DOS CORPOS DE PROVA**

Foram obtidos corpos de prova para os ensaios de tração e de resistência ao impacto segundo as especificações das normas ASTM D638 e ASTM D256, respectivamente, na injetora Arburg Allrounder 221M 250-55, utilizando-se as seguintes condições:

- ✓ Temperaturas das zonas: 250 °C, 260 °C, 270 °C, 280 °C e 270 °C
- ✓ Temperatura do molde: 75 °C.
- ✓ Tempo de resfriamento do molde: 10 s
- ✓ Pressão de injeção: 1º estágio: 1.500 bar com vazão de 5 cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>  
2º estágio: 1.500 bar com vazão de 3 cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>
- ✓ Pressão de recalque:  
1º estágio: 700 bar durante 5 segundos.  
2º estágio: 650 bar durante 1 segundos.

### **III.5 CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDS E DOS POLÍMEROS**

#### **III.5.1 ENSAIOS MECÂNICOS**

Em todos os ensaios foram utilizados entre 5 e 10 corpos de prova de cada composição.

##### **III.5.1.1 ENSAIO DE RESISTÊNCIA AO IMPACTO IZOD**

Utilizou-se o equipamento EMIC AIC-1 para ensaiar amostras previamente entalhadas no equipamento Tinius Olsen 899, os ensaios foram conduzidos a temperatura ambiente atendendo às especificações da norma ASTM 256. Com exceção do AES, que foi ensaiado utilizando-se martelo de 5,4 J, utilizou-se o martelo de 2,7 J,

### III.5.1.2 ENSAIO DE TRAÇÃO

Para os ensaios de tração utilizou-se a Máquina Universal de Ensaio EMIC DL2000 com célula de carga de 5000 N e taxa de 5 mm/min. As amostras foram previamente acondicionadas por 48 horas na sala do ensaio de tração com temperatura de  $23 \pm 2$  °C e umidade de  $50 \pm 5$  %, segundo às especificações da norma ASTM D638.

### III.5.2 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)

A caracterização das *blendas binárias* PPO/AES, PPO/PS, AES/PS das *blendas ternárias* série 40, série 50 e série 60; das *blendas PPO/HIPS* (40/60, 50/50, 60/40) e do Noryl<sup>®</sup> (60/40) foi realizada no equipamento DMTA V da Rheometric Scientific, na faixa de temperatura de -100 a 240 °C, utilizando uma taxa de aquecimento de 2 °C/min, frequência de 1 Hz e amplitude de deformação de 0,03 % no modo de tração. As blendas injetadas foram cortadas na direção paralela ao fluxo de injeção nas seguintes dimensões 6 mm x 3,4 mm x 1 mm.

### III.5.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho (Reflectância Especular)

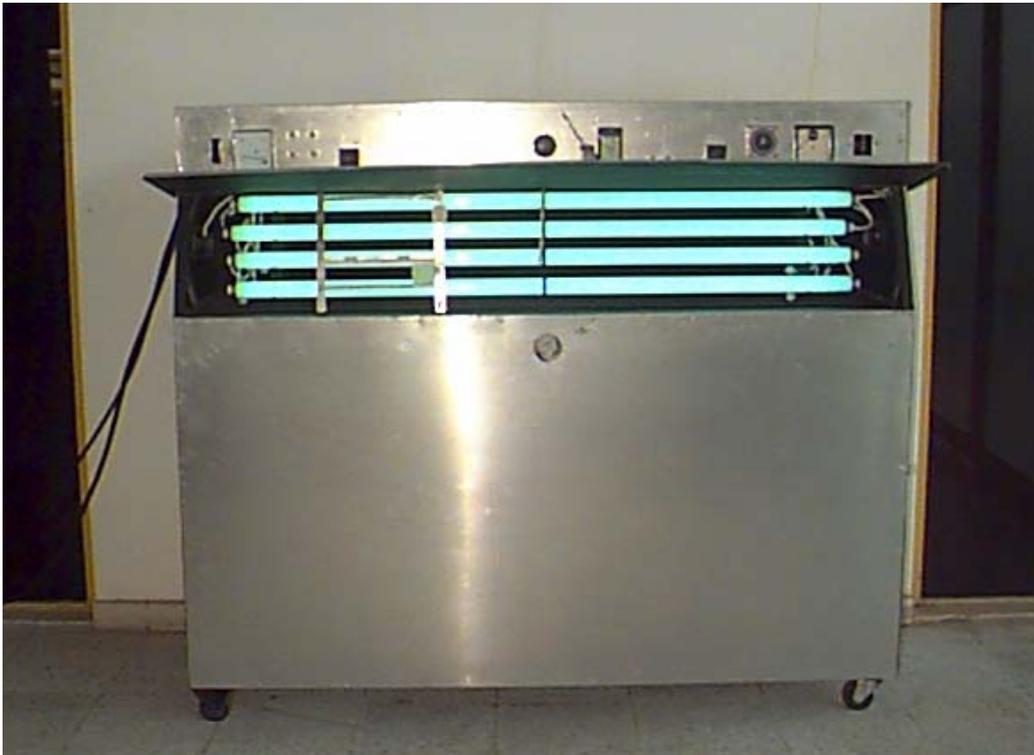
A superfície das blendas foi analisada no equipamento Nicolet 520 com o acessório de reflectância especular em ângulo de 30 ° nas seguintes condições: faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , 256 scans e resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ .

### III.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia das blendas PPO/AES/PS e PPO/HIPS foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, no microscópio eletrônico de varredura, JEOL JSM 6360 LV. Os corpos de prova injetados foram fraturados de duas maneiras: criogenicamente e no ensaio de resistência ao impacto. A fratura foi recoberta com ouro e paládio. Utilizou-se aceleração do feixe de elétrons de 20 kV.

### III.5.5 ENVELHECIMENTO FOTOOXIDATIVO

Os polímeros e as blendas de todas as séries foram submetidos ao envelhecimento fotooxidativo em uma câmara, projetada segundo as recomendações da norma ASTM G-53, Figura 6.



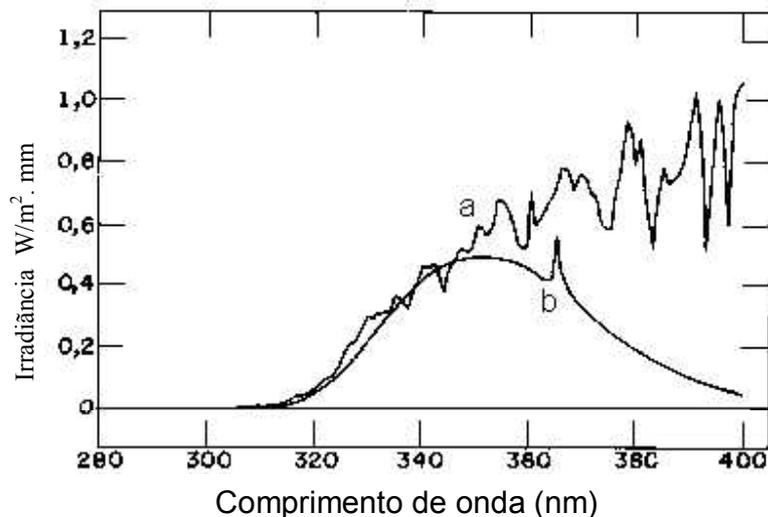
**Figura 6: Câmara de envelhecimento fotooxidativo utilizada no envelhecimento dos polímeros e blendas [65].**

As lâmpadas utilizadas como fonte de radiação são da Philips, modelo CLEO Performance 80W-R, com potência de 80W e distribuição espectral predominantemente na região do UVA (315 - 400 nm).

A radiação UVA que incide sobre as amostras durante o experimento corresponde em torno de 14 vezes a radiação UVA média que incide na região de Campinas durante o ano. Esta estimativa foi feita 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 do equipamento, ou seja, o tempo necessário de

exposição da amostra no equipamento para que seja correspondente a um determinado tempo de exposição em condições de uso prático [80].

O espectro de irradiância da lâmpada Cleo Performance e da luz solar filtrada com vidro é apresentado na Figura 7.



**Figura 7: Espectro de irradiância: a) luz solar filtrada com vidro; b) Lâmpada CLEO Performance.**

Como a lâmpada apresenta diminuição da intensidade da radiação com o tempo de uso, foi realizado rodízio entre as lâmpadas, de modo que a lâmpada com menor tempo de uso fosse colocada próxima a lâmpada com maior tempo de uso. Com isso minimizou-se o efeito da diminuição na intensidade da radiação nas amostras.

Os corpos de prova foram colocados em suportes em frente das lâmpadas sendo irradiados somente em um dos lados. Realizou-se rodízios entre os suportes para evitar irradiação irregular para as várias blendas. As amostras foram envelhecidas segundo o ciclo:

- ✓ Irradiação por 22 horas com ventilador ligado.
- ✓ Aquecimento da água à 50 °C (lâmpadas e ventilador desligados) por 2 horas.

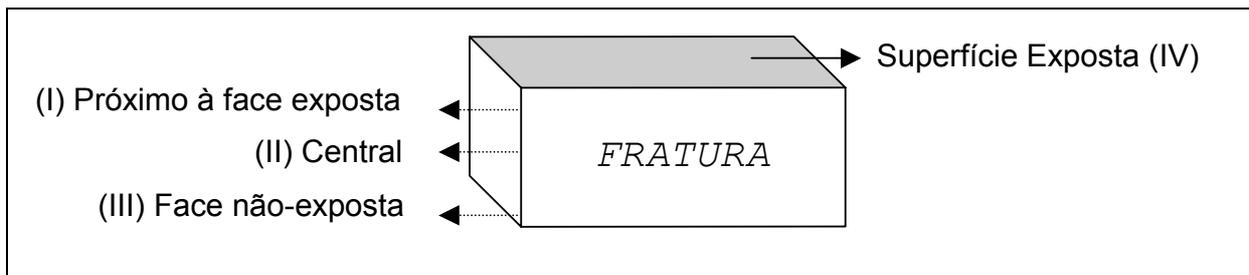
O uso do ciclo de irradiação e aquecimento de água faz-se necessário para tornar a condição de envelhecimento próxima à real, sendo assim, quando o aquecimento de água destilada está ligado é uma simulação da situação de chuva.

As amostras envelhecidas foram submetidas a ensaios de tração, resistência ao impacto e espectroscopia no infravermelho nas condições descritas nos itens III. 5.1, III.5.2, III.5.3 respectivamente.

### III.5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura das Blendas Envelhecidas

A morfologia das blendas PPO/AES/PS e PPO/HIPS submetidas ao envelhecimento fotooxidativo foi analisada por microscopia eletrônica de varredura no microscópio eletrônico de varredura, JEOL JSM 6360 LV. Utilizou-se aceleração do feixe de elétrons de 20 kV. Para a análise morfológica da fratura foram utilizados corpos de prova fraturados tanto criogenicamente como no ensaio de resistência ao impacto, sendo as fraturas resultantes recobertas com ouro e paládio. Três regiões foram analisadas: (I) Próximo à face exposta à radiação UV, (II) central, (III) face não-exposta, como apresentadas no esquema da Figura 8.

A superfície dos corpos de prova exposta à radiação (IV), foi recoberta com ouro e paládio, também sendo analisada.



**Figura 8: Esquema das regiões das blendas envelhecidas analisadas por microscopia eletrônica de varredura.**

## IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### IV.1 BLENIDAS PREPARADAS NO MISTURADOR INTERNO

Quando as blendas são preparadas no misturador interno, monitora-se o torque e a temperatura em função do tempo da mistura. A Figura 9 apresenta os gráficos de Torque x Tempo (A); e Temperatura x Tempo (B) para os polímeros puros e para as blendas binárias obtidas no misturador interno. Nas curvas de torque em função do tempo de mistura, observa-se nos primeiros 100 segundos de mistura o pico de carregamento do material, que corresponde à entrada de material frio e sólido na câmara de mistura, sendo necessário o fornecimento de mais energia para girar o rotor. Logo após, com a plastificação dos polímeros, o torque tende a diminuir e estabilizar. Com o carregamento do material observa-se a diminuição da temperatura dentro da câmara, já que o material adicionado está à temperatura ambiente, Figura 9 (B). Com o decorrer da mistura a temperatura tende a aumentar, devido à dissipação da energia mecânica e ao próprio aquecimento da câmara.

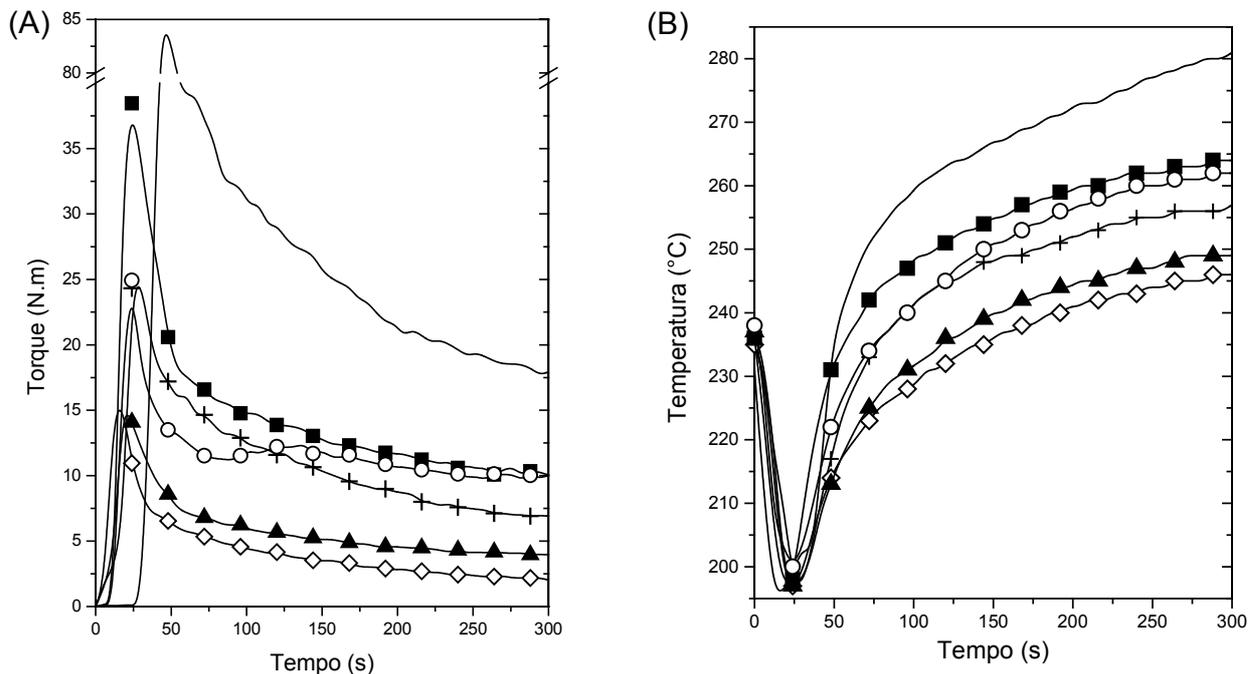
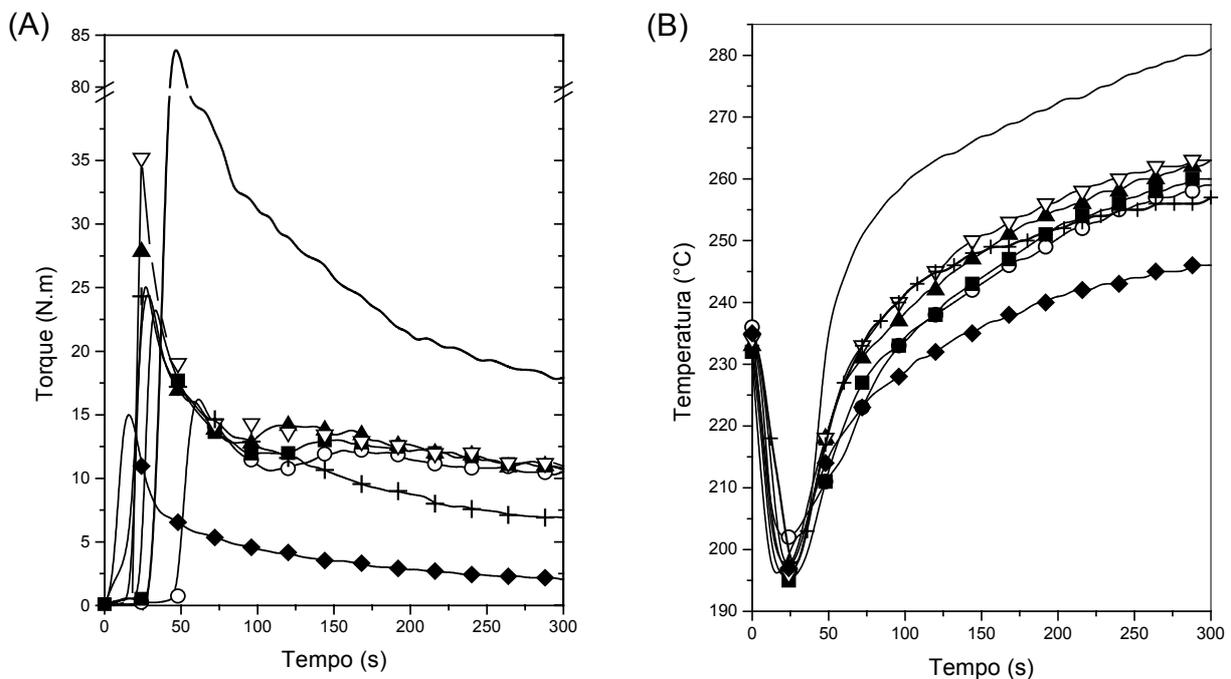


Figura 9: (A) Torque x Tempo; (B) Temperatura x Tempo para as blendas binárias e para os polímeros: (—) PPO; (+) AES; (◇) PS; (■) PPO/AES (50/50); (○) PPO/PS (50/50); (▲) AES/PS (50/50).

Observando-se a Figura 9 verifica-se que o PPO apresenta maior torque e temperatura final de processamento que as blendas e que os demais polímeros puros, enquanto que o PS apresenta o menor valor. As blendas binárias apresentam tanto valores de torque como de temperatura intermediários aos dos respectivos polímeros, como é esperado pela aditividade.

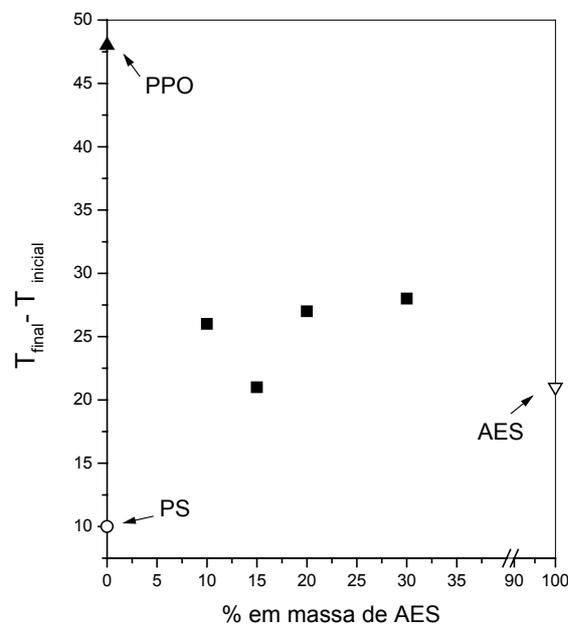
Na Figura 10 são apresentados os gráficos de Torque x Tempo (A); e Temperatura x Tempo (B); para os polímeros puros e para as blendas ternárias PPO/AES/PS da série 50. As blendas ternárias apresentam valores de torque intermediários aos dos componentes PPO, AES e PS.



**Figura 10: (A) Torque x Tempo; (B) Temperatura x Tempo para as blendas ternárias e para os polímeros: (—) PPO; (+) AES; (◆) PS; (■) BT 501040; (O) BT 501535; (▲) BT 502030; (▽) BT 503020.**

As blendas ternárias possuem praticamente o mesmo torque no final do processamento e como o torque é proporcional à viscosidade, pode-se, em primeira aproximação, dizer que apesar das blendas possuírem diferentes teores de AES, a viscosidade é similar. Entretanto é importante avaliar a temperatura em que foram

analisados os valores de torque para as diferentes blendas. O gráfico de temperatura em função do tempo, Figura 10 (B), mostra que os valores da temperatura das misturas ternárias ao final do processamento são próximos. Esta constatação reforça a hipótese de que as blendas ternárias tenham viscosidades próximas na faixa de temperatura do final do processamento, em torno de 260 °C. Outra informação que pode ser tirada do gráfico da Figura 10 (B) é a diferença entre a temperatura inicial da câmara (~235 °C) e a temperatura final da mistura processada (~260 °C), mostrada na Figura 11. A diferença entre a temperatura final ( $T_{\text{final}}$ ) e a temperatura inicial ( $T_{\text{inicial}}$ ) reflete o trabalho mecânico realizado pela blenda, e indica se as blendas realmente são semelhantes, a ponto de possuírem viscosidades próximas.



**Figura 11: Variação da temperatura da câmara em função da composição das blendas ternárias obtidas no misturador interno.**

O PPO e o PS apresentam a maior e a menor variação de temperatura durante o processamento, 48 °C do PPO contra 10 °C do PS. O AES apresenta um valor intermediário, 21 °C. Para as blendas, com exceção da contendo 15 % de AES, a variação da temperatura durante o processamento está em torno de 27 °C, sugerindo que a contribuição para o aumento da temperatura na câmara oriundo da conversão da energia mecânica é similar para estas misturas. Como não foram feitas replicatas dos

processamentos não é possível afirmar que o comportamento da blenda com 15 % de AES seja diferente das demais.

## IV.2 ANÁLISE DO COMPORTAMENTO DE FASES DAS BLENIDAS

### IV.2.1 BLENIDAS BINÁRIAS

A análise dinâmico-mecânica, DMA é uma poderosa ferramenta para analisar o espectro de relaxações de polímeros, já que os experimentos podem ser feitos com varredura de temperatura ou de frequência.

Os polímeros apresentam relaxações que são características. Por exemplo, um material amorfo apresenta a temperatura de transição vítrea a temperatura denominada  $T_g$  ou  $T_\alpha$ , que é a temperatura na qual as cadeias passam do estado vítreo para o líquido. As transições que ocorrem a menores temperaturas, transições secundárias, são denominadas em ordem por letras do alfabeto grego, por exemplo, a transição  $\beta$  é a transição que ocorre em temperatura mais alta, porém menor que a  $T_g$ , a  $T_\gamma$  é a terceira transição, e assim por diante [81].

A Figura 12 apresenta os módulos de armazenamento,  $E'$ , e de perda,  $E''$ , em função da temperatura para as blendas binárias obtidas na extrusora dupla-rosca. A temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , é determinada a partir das curvas de módulo de perda,  $E''$ , em função da temperatura, tomando-a como sendo igual à temperatura correspondente ao máximo do pico. As curvas de  $E' \times T$ , para o PS e PPO, Figura 12 (A), mostram uma queda de três ordens de grandeza em 120 °C e 220 °C, referentes às transições vítreas de cada polímero, respectivamente. Estes resultados estão em concordância com os obtidos por Ko e cols [82]. O AES apresenta uma queda do módulo de armazenamento de uma ordem de grandeza em torno de - 37 °C, referente à transição vítrea da fase EPDM, e uma outra queda de duas ordens de grandeza em 123 °C, referente à transição vítrea da fase SAN. A curva  $E' \times T$  da blenda PPO/AES (50/50) apresenta três quedas correspondentes às transições vítreas das três fases distintas, enquanto que o módulo  $E'$  para a blenda PPO/PS apresenta uma transição em temperatura intermediária à dos polímeros puros, comportamento de uma blenda miscível. A baixa magnitude da queda do módulo  $E'$  na região da transição vítrea da

fase EPDM na blenda PPO/AES (50/50) indica que esta fase deve estar dispersa na matriz rígida, a qual é heterogênea.

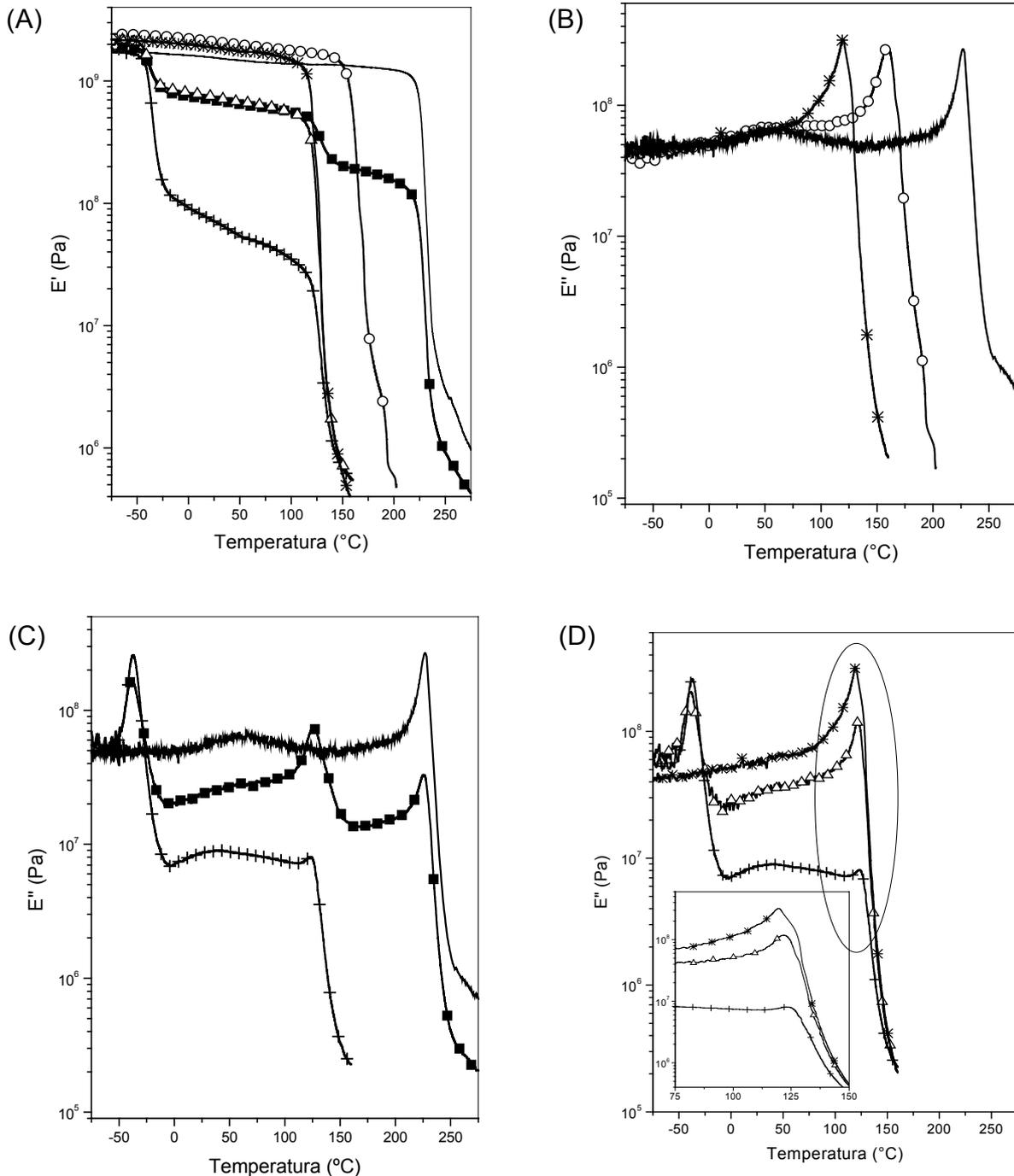


Figura 12: (A) Módulo de armazenamento,  $E'$  x T para os polímeros puros e blendas obtidas na extrusora dupla-rosca; (B), (C) e (D) módulo de perda,  $E''$  x T: (—) PPO; (+) AES; (\*) PS; (O) PPO/PS (50/50); (■) PPO/AES (50/50); ( $\Delta$ ) AES/PS (50/50).

Além das transições vítreas, na Figura 12 (B a D), pode-se observar as relaxações secundárias dos polímeros, que também se manifestam na forma de picos nas curvas  $E'' \times T$ , porém em temperaturas inferiores à  $T_g$ . Segundo Ko e cols. [82] a relaxação  $\beta$  do PPO é atribuída a movimentação do anel fenileno e segmentos vizinhos na cadeia principal; já a relaxação  $\gamma$  é atribuída à reorientação do grupo fenileno sobre a ligação C–O [83]. Nesse trabalho, como apresentado na Figura 12, o PPO apresentou a  $T_\beta$  em 60 °C e a  $T_\gamma$  em -53 °C medidos em frequência de 1 Hz. Nesta mesma frequência Ko e cols. [82] não observaram a relaxação  $\beta$ , verificando a transição vítrea em 219 °C e a relaxação  $\gamma$  em -70 °C, temperaturas inferiores às observadas nesse trabalho. Eles atribuíram a ausência da  $T_\beta$ , em frequência de 1 Hz, à resolução inadequada para sua melhor visualização, o que contradiz o observado nesse trabalho, no qual a  $T_\beta$  foi observada em 60 °C. Segundo eles, em frequência de 0,03 Hz as relaxações  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\delta$  foram observadas em 206, 30 e - 85 °C. Heijboer [84] verificou na curva de  $\tan \delta \times T$  em frequência de 1 Hz a transição vítrea do PPO em 187 °C, a  $T_\beta$  em 2 °C e a  $T_\gamma$  em -118 °C. Yee [85] verificou em frequência de 110 Hz uma relaxação  $\beta$  larga para o PPO em aproximadamente 100 °C. Similarmente, Chung e Saur [83] observaram em frequência de 1,32 Hz duas relaxações largas do PPO, uma em aproximadamente 4 °C e outra entre -148 e -133 °C, atribuídas às transições  $\beta$  e  $\gamma$ .

O AES apresentou a  $T_\beta$  em 35 °C, relativa à fase acrilonitrila do SAN, já que o PS não apresentou nenhuma transição secundária, em frequência de 1 Hz e na faixa de temperatura observada. Ko e cols. [82] utilizando a mesma frequência observaram a  $T_g$  do PS em 122 °C e a  $T_\beta$  do PS em 20 °C, as quais se deslocam para 106 e -30 °C quando a frequência é de 0,03 Hz. Chung e Saur [83], também em frequência de 1 Hz, observaram a  $T_g$  do PS em 110 °C e a  $T_\beta$  do PS em 30 °C. A relaxação  $\beta$  do PS é atribuída à torção e à vibração do anel fenila na cadeia principal. A  $T_\gamma$  do PS observada por Ko e cols [82] em -100 °C, foi atribuída a rotação do grupo fenila.

Uma forma de avaliar a miscibilidade de uma blenda é através da análise de suas transições vítreas. Quando uma blenda apresenta transições vítreas em temperaturas idênticas às dos componentes puros, significa que esta blenda é totalmente imiscível. O deslocamento das transições em relação aos componentes

puros indica que a blenda é parcialmente miscível, apresentando fases com composições distintas de cada componente. Já quando há apenas uma transição e esta está localizada em temperatura intermediária à dos polímeros puros, esta blenda é considerada totalmente miscível [9].

Avaliar o deslocamento das transições secundárias ou a mudança de intensidade pode ser outra forma de avaliar a interação entre os componentes de uma blenda. Isto foi feito em nosso trabalho anterior para avaliar a miscibilidade entre SAN e PMMA em blendas de AES e PMMA. Neste trabalho, verificou-se a mudança na intensidade da transição  $\beta$  e o seu deslocamento para maiores temperaturas em relação ao componente puro, atribuído a mistura de cadeias de PMMA e SAN [36].

A blenda PPO/PS (50/50), como previsto pela literatura [82], apresentou uma única transição vítrea em 160 °C, Figura 12 (B). A temperatura prevista pela equação de Fox [86] para uma blenda de composição 50/50 é 156 °C, estando próxima à observada experimentalmente. Nesta blenda torna-se complicado avaliar outras transições, como a transição  $\beta$  e a  $\gamma$ , já que estas transições são muito largas e de baixa intensidade, além disso, segundo Ko e cols. [82], na blenda PPO/PS as relaxações secundárias são independentes da composição da blenda.

A curva de módulo de perda em função da temperatura para a blenda PPO/AES (50/50), Figura 12 (C), apresenta três picos correspondentes às transições de três fases. A fase elastomérica apresenta Tg em -39 °C, 2 °C menor que a Tg da fase EPDM no AES. A fase rica em SAN apresentou transição a 126 °C, com deslocamento de 3 °C para maior temperatura em relação ao SAN puro. Já a fase rica em PPO praticamente não sofreu alteração. Observa-se ainda nesta blenda, a existência da T $\beta$  em ~ 55 °C, contudo ela não é tão evidente como nos polímeros puros.

O PS apresenta um pico referente à transição vítrea em 119 °C e um ombro em 123 °C. O AES apresenta transição da fase EPDM em - 37 °C e transição da fase vítrea em 123 °C. A blenda AES/PS (50/50), Figura 12 (D), apresenta duas transições principais, uma da fase rica em EPDM a - 40 °C e outra da matriz, centrada em 122 °C contendo um ombro em 129 °C. A transição da matriz da blenda AES/PS (50/50) ocorre entre as transições do SAN e do PS, já o ombro é relativo a microheterogeneidade do

PS. Nota-se ainda que a blenda apresenta  $T_{\beta}$  em aproximadamente 35 °C, mesma faixa de temperatura que a  $T_{\beta}$  do AES.

A Figura 13 apresenta as curvas de  $\tan \delta$  para as blends binárias e para os polímeros puros obtidos na extrusora dupla-rosca.

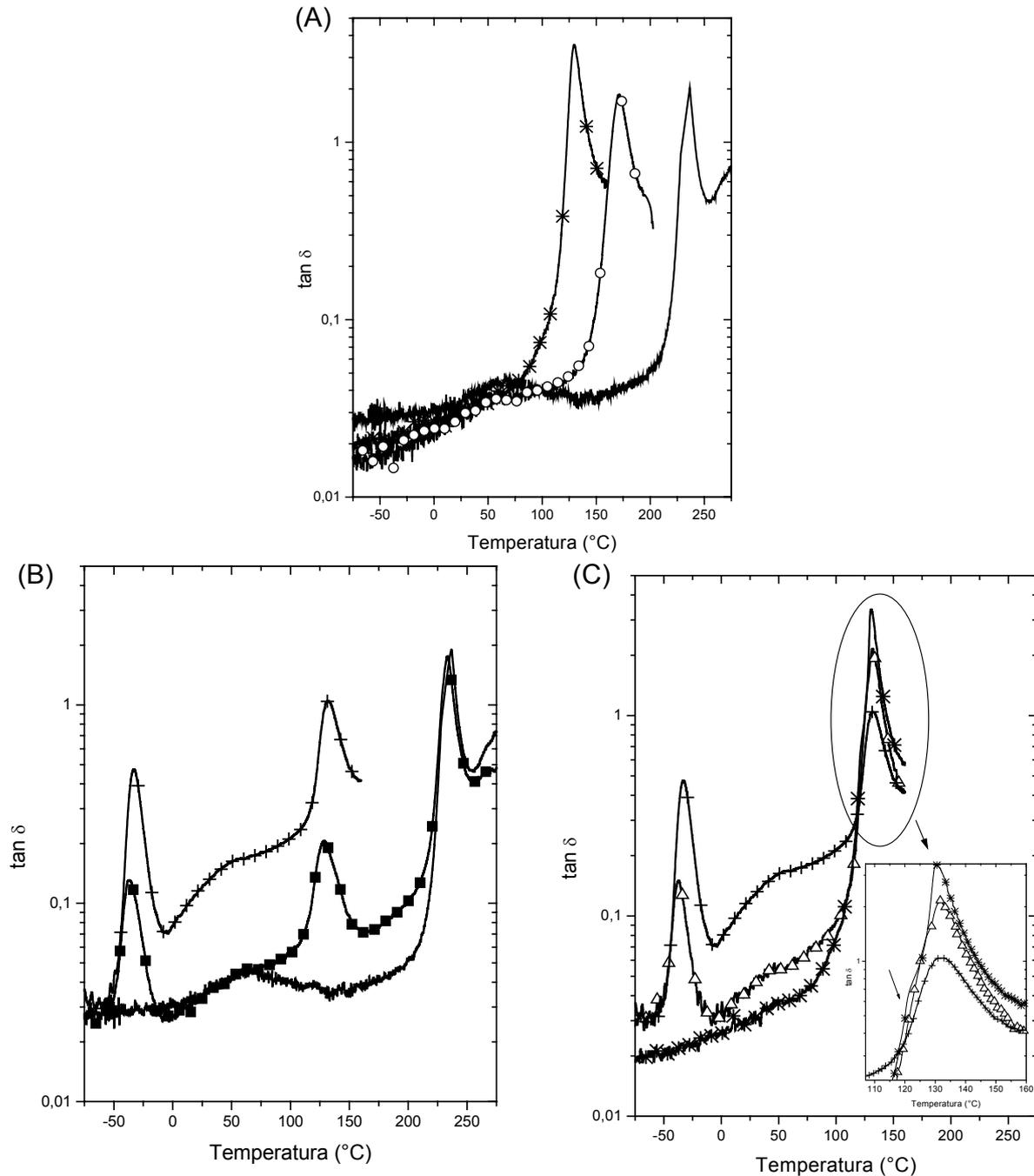


Figura 13:  $\tan \delta \times T$  para os polímeros e blends binárias: (A) (—) PPO; (\*) PS; (O) PPO/PS (50/50); (B) (—) PPO; (+) AES; (■) PPO/AES (50/50); (C) (+) AES; (\*) PS; ( $\Delta$ ) AES/PS (50/50).

O  $\tan \delta$ , por ser uma razão entre o módulo de perda e o de armazenamento, muitas vezes apresenta pico melhor definido e deslocado em relação à curva de módulo de perda. Por isso, as transições secundárias das blendas são mais visíveis nas curvas  $\tan \delta \times T$ .

As temperaturas de transição vítrea das blendas binárias e dos polímeros obtidos pelo máximo das curvas  $E'' \times T$  e  $\tan \delta \times T$  são apresentadas na Tabela 4.

**Tabela 4: Temperatura de transição vítrea dos polímeros e das blendas binárias**

Polímero/ Blenda	$Tg$ (fase EPDM) (°C)		$Tg$ (fase SAN +PS) (°C)				$Tg$ (PPO/PS) (°C)		$Tg$ (fase PPO) (°C)	
	$E''$	$\tan \delta$	$E''$		$\tan \delta$		$E''$	$\tan \delta$	$E''$	$\tan \delta$
AES	-37	-33	123		132		-	-	-	-
PS	-	-	119	123*	130	121*	-	-	-	-
PPO	-	-	-		-		-	-	227	237
PPO/AES	-39	-38	126		129		-	-	226	233
PPO/PS	-	-	-		-		160	172	-	-
AES/PS	-40	-37	122	129*	132	127*	-	-	-	-

\* temperatura do ombro da transição vítrea.

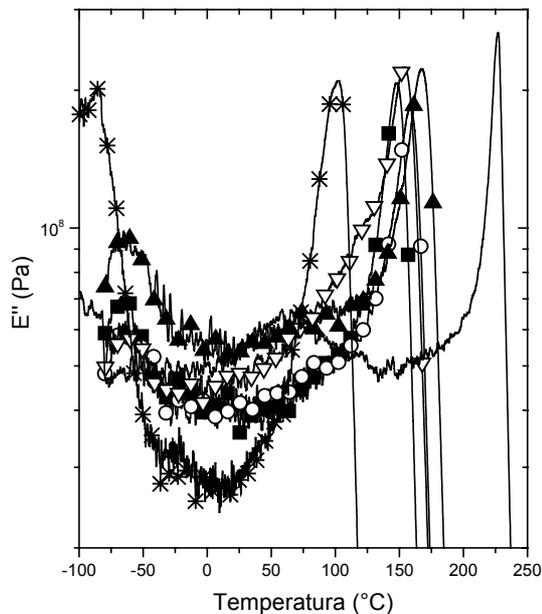
Como mostraram as Figuras 12 e 13 e a Tabela 4, as blendas binárias apresentaram transições vítreas ligeiramente deslocadas em relação aos polímeros puros, sendo o deslocamento mais pronunciado quando analisam-se as curvas  $\tan \delta \times T$ . Este deslocamento foi atribuído a uma possível mistura, mesmo em pequena escala, entre os componentes da blenda. Sendo assim, espera-se que as blendas ternárias PPO/AES/PS também apresentem um certo grau de mistura. Hachiya e cols. [78,79] estudaram a mistura ternária PPO/SAN/PS. Estas blendas foram preparadas por mistura mecânica em uma extrusora dupla-rosca, utilizando o PPO de massa molar média ponderada,  $\overline{M}_w$ , igual a 56.000 g/mol, PS com  $\overline{M}_w$  igual a 270.000 g/mol e SAN com teores de acrilonitrila variando entre 5 e 25 % em massa. Para avaliar o comportamento de fases das blendas foi utilizada análise dinâmico-mecânica. Neste sistema o PPO é totalmente miscível com PS, enquanto somente as blendas de PPO e

SAN contendo menos que 10 % em massa de acrilonitrila, AN, são totalmente miscíveis. Já as blendas de PS e SAN são totalmente miscíveis quando o teor de AN no SAN é menor que 5 % em massa. A blenda binária contendo SAN com 9 % de AN PPO/SAN9 (50/50) apresentou transição vítrea em 160 °C, estando entre as transições do SAN9, 115 °C e do PPO, 215 °C, enquanto que a blenda PPO/PS (50/50) apresentou T<sub>g</sub> a 155 °C. A blenda ternária PPO/SAN9/PS com composição (50/25/25) apresentou duas transições vítreas, uma por volta de 130 °C e outra em 170 °C. A presença de duas transições é devido ao PS ser imiscível com o SAN9, neste caso, existem duas fases com composições distintas, contudo, ambas possuem PPO. Aumentando-se o teor de acrilonitrila no SAN para 25 % em massa, SAN25, caminhou-se para fora da região de miscibilidade total com o PPO e com o PS, contudo, observou-se que a blenda PPO/SAN/PS (50/25/25) continuou apresentando duas transições vítreas, uma em 118 °C e outra em 170 °C. Estas transições estão deslocadas em relação às transições dos componentes puros e das blendas PPO/SAN25 (50/50), que ocorre a 115 °C, e PPO/PS (50/50), que ocorre a 155 °C. Apesar deste pequeno deslocamento nas transições, verificou-se que existe um certo grau de mistura entre os componentes, sendo este o responsável por uma boa transferência de tensões entre as fases, já que a blenda ternária apresentou resistência à flexão aproximadamente 50 % maior que a blenda PPO/SAN contendo SAN de mesmo teor de acrilonitrila.

Foram obtidas blendas PPO/HIPS utilizando-se a extrusora dupla-rosca nas mesmas condições que as outras blendas binárias e com teores de PPO semelhantes aos das blendas ternárias, 40, 50 e 60 %. Também foi obtida uma blenda comercial chamada Noryl<sup>®</sup> contendo 60 % de PPO, 40 % de HIPS e 0,5 % de TiO<sub>2</sub>. A Figura 14 apresenta as curvas de E'' em função do teor de HIPS nas blendas PPO/HIPS.

O HIPS apresenta duas transições vítreas, uma relativa à fase elastomérica em - 85 °C, e outra relativa ao poliestireno, em 100 °C. Verifica-se que as blendas apresentam tanto a transição relativa a fase elastomérica como a transição relativa à fase vítrea, sendo que esta última está localizada entre as transições do PS e do PPO, caracterizando o comportamento de blenda miscível para esta fase. O pico relativo a T<sub>g</sub> da fase PPO/PS é estreito, indicando que as blendas possuem distribuição de tempos

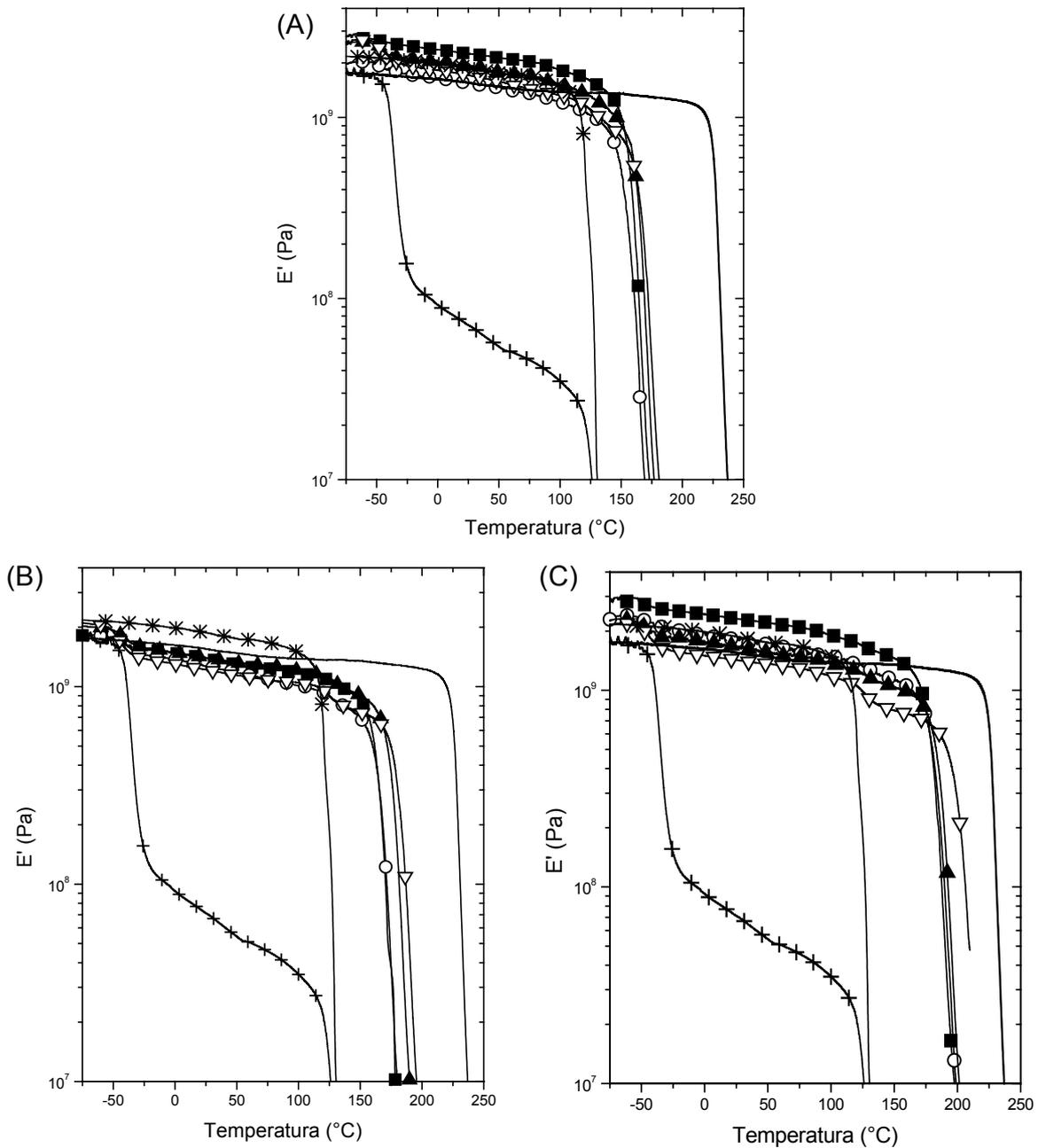
de relaxação estreita, atribuída a cadeias de massas molares semelhantes e que possuem densidade de interações uniforme entre os componentes ao longo do material. Já a blenda comercial, Noryl<sup>®</sup> apresenta um ombro em aproximadamente 120 °C, isto é uma evidência da existência de diferentes microambientes com cadeias de diferentes massas molares e graus de interação entre os componentes.



**Figura 14:**  $E'' \times T$  para as blends PPO/HIPS (—) PPO; (\*) HIPS; (■) PPO/HIPS (40/60); (O) PPO/HIPS (50/50); (▲) PPO/HIPS (60/40); (▽) Noryl<sup>®</sup> (60/40).

#### IV.2.2 BLENDA TERNÁRIAS PPO/AES/PS

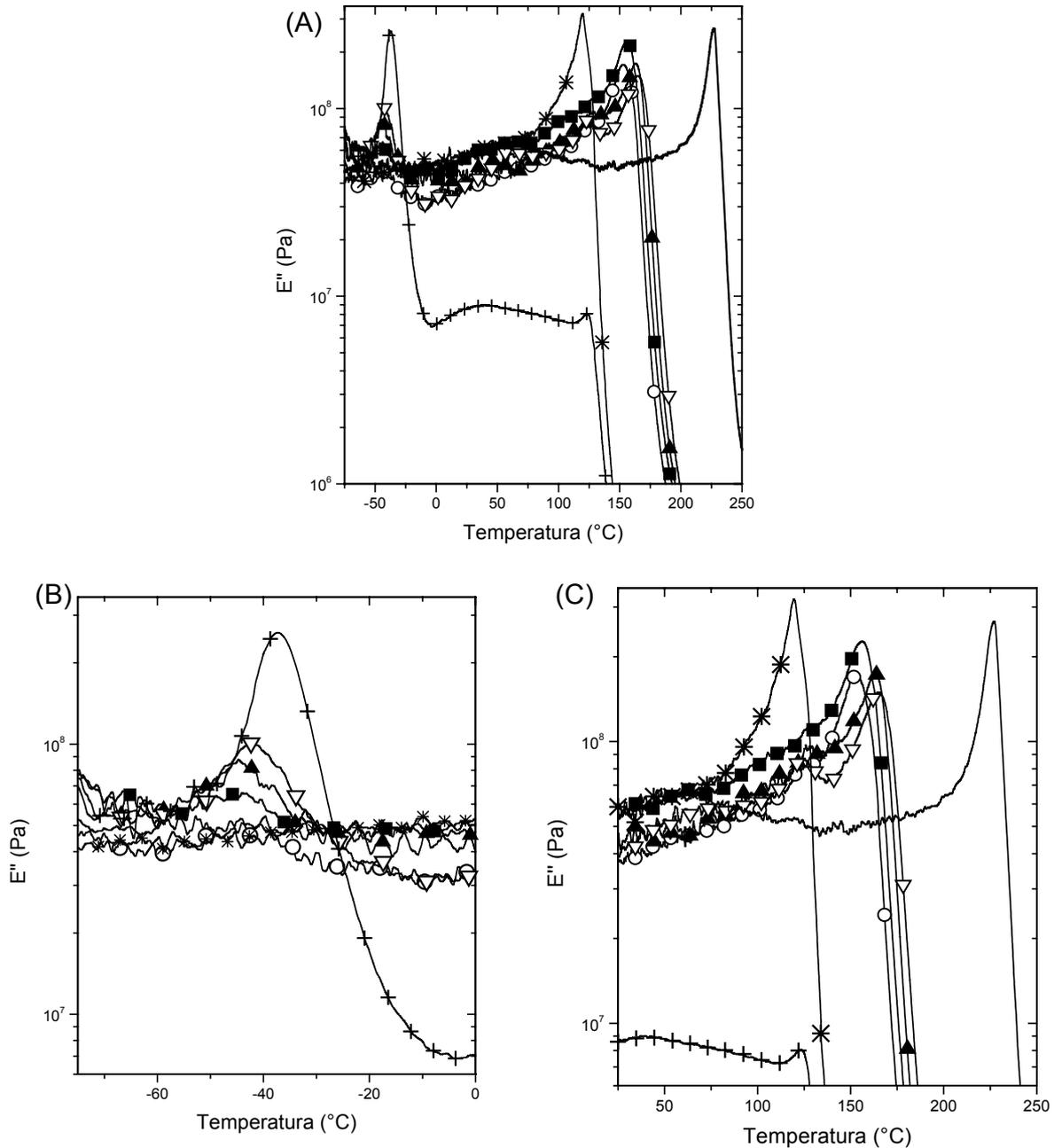
Na Figura 15 são apresentadas as curvas de módulo de armazenamento,  $E'$  em função da temperatura para os polímeros puros e para as blends contendo 40, 50 e 60 % de PPO (séries 40, 50 e 60), obtidas na extrusora dupla-rosca. Nota-se que nas blends da série 60 a transição da fase rica em SAN, ~120 °C, é mais definida que nas blends das outras séries. O AES apresenta uma queda no módulo em - 37 °C, evidenciando que a fase elastomérica é a matriz, enquanto que a fase vítrea está dispersa. Já as blends apresentam queda acentuada no módulo acima de 160 °C, evidenciando que a matriz das blends é a fase vítrea.



**Figura 15:**  $E'$  x T para os polímeros puros e para as blends: (A) série 40 (B) série 50; (C) série 60: (—) PPO; (+) AES; (\*) PS; (■) 10 % de AES; (O) 15% de AES; (▲) 20% de AES; (▽) 30% de AES.

Na Figura 16 são apresentadas as curvas de módulo de perda em função da temperatura para as blends ternárias PPO/AES/PS com 40 % de PPO, denominadas *série 40*. As blends são heterogêneas, apresentando uma transição vítrea, relativa à

fase EPDM, outra relativa a fase rica em SAN e uma terceira relativa a fase rica em PPO e PS.



**Figura 16:**  $E'' \times T$  para os polímeros puros e para as blends ternárias da série 40: (A) em toda a faixa de temperaturas; (B) na região da fase elástica; (C) na região da fase vítrea: (—) PPO; (+) AES; (\*) PS; (■) BT 401050; (O) BT 401545; (▲) BT 402040; (▽) BT 403030.

Na região elastomérica, tal como nas blendas binárias de PPO/AES e AES/PS, as blendas ternárias apresentaram menores temperaturas de transição vítrea que a fase EPDM do AES,  $-37^{\circ}\text{C}$ , como apresentado na Tabela 5 e no diagrama de fases em função do teor de PS e AES na blenda, Figura 17. Este deslocamento para menor temperatura é atribuída a dois fatores: (i) a interação do SAN com a matriz devido a inversão de fases do AES ao ser misturado com o PPO e PS. Neste caso, a fase EPDM torna-se a fase dispersa da blenda. Na inversão de fases pode ocorrer a retirada de cadeias de SAN livre e a orientação de segmentos de SAN enxertados no EPDM para a interface, tal como apresentado na Figura 18 (B) [36]; (ii) a tensão dilatacional gerada nas partículas de elastômero, devido às diferenças entre os coeficientes de expansão térmica da matriz e da fase elastomérica [87,88,89]. A diminuição da  $T_g$  da fase elastomérica pode ser observada em modificadores de impacto, como o ABS, em blendas de polímeros amorfos [89] e semicristalinos [88]. A condição para que esse comportamento seja observado é a boa adesão entre a fase elastomérica e a fase vítrea. Por exemplo, as blendas de PMMA e poli(butadieno-co-acrilonitrila), NBR, não apresentam adesão entre as fases; como conseqüência, a  $T_g$  das fases da blenda são coincidentes com  $T_g$  dos componentes puros. Fatores como maior coeficiente de expansão térmica da fase elastomérica em relação a matriz vítrea, cerca de 4 a 5 vezes, e a boa adesão entre o elastômero e a matriz tem como conseqüência a dilatação de volume da fase elastomérica durante o resfriamento, levando a uma diminuição de densidade e aumento de volume livre do elastômero. Isto se reflete em uma diminuição da  $T_g$  da fase elastomérica comparada ao elastômero puro. A magnitude do deslocamento da  $T_g$  depende da intensidade das tensões térmicas que são determinadas pela diferença entre os coeficientes de expansão térmica dos componentes e pelo gradiente de temperatura ao qual a amostra é submetida. Segundo Szabó e cols. [87] no ABS a adesão é garantida pelo copolímero de enxertia, mas a miscibilidade parcial e a interdifusão dos componentes têm o mesmo efeito. Em blendas, a diferença em contração de volume entre a matriz e a fase elastomérica conduz ao início do acúmulo de tensão a partir da temperatura na qual a morfologia está congelada, ou seja, em temperaturas menores que a  $T_g$  da matriz. Neste trabalho, embora o EPDM possua maior coeficiente de expansão térmica que a matriz, em

temperaturas abaixo da  $T_g$  da matriz a sua contração não é total, pois o AES possui 65 % do copolímero de enxertia, EPDM-g-SAN, além disso, acredita-se que este interaja com o SAN podendo interagir com o PPO ou PS levando a uma boa adesão e conseqüentemente à diminuição da  $T_g$  da fase EPDM em relação ao AES.

De acordo com a literatura [88,89], quanto menor o teor de elastômero na blenda, maior é o deslocamento da transição vítrea para menores temperaturas, isto porque a magnitude da tensão gerada na interface é maior quanto maior for diferença entre o coeficiente de expansão térmica da blenda e da fase dispersa ( $\alpha_b - \alpha_d$ ); e maior for o módulo de cisalhamento da blenda.

**Tabela 5: Temperatura de transição vítrea dos polímeros e blends ternários da série 40**

Polímero/ Blenda	$T_g$ (fase rica em EPDM) ( $^{\circ}\text{C}$ )		$T_g$ (fase rica em SAN) ( $^{\circ}\text{C}$ )		$T_g$ (fase rica em PPO/PS) ( $^{\circ}\text{C}$ )		
	$E''$	$\tan \delta$	$E''$	$\tan \delta$	$E''$	$\tan \delta$	
AES	-37	-33	123		132	–	–
PS	–	–	119	123*	130	121*	–
PPO	–	–	–	–	227	237	–
BT 401050	-44	-44	~ 128		156	171	–
BT 401545	-40	-40	128		152	168	–
BT 402040	-45	-45	126		134	163	176
BT 403030	-42	-42	125		127	165	180

\* temperatura relativa ao ombro da transição vítrea.

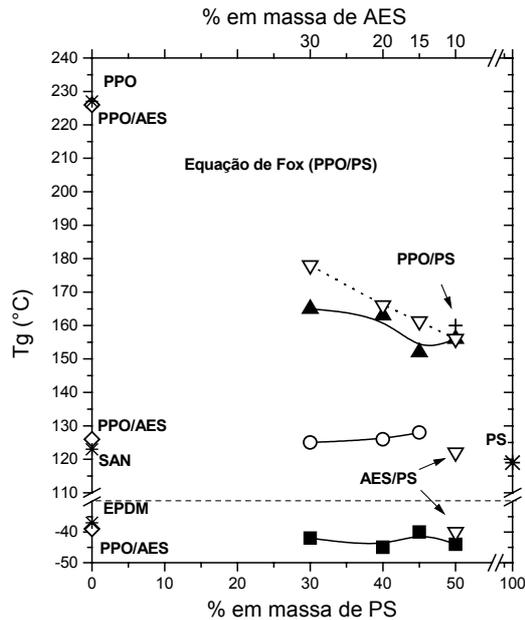


Figura 17: Diagrama de fases para as blendas binárias e ternárias da série 40: (■) fase elastomérica; (O) fase rica em SAN; (▲) fase rica em PPO/PS. (▽) Valores obtidos a partir da equação de Fox (PPO/PS) [86]. Dados obtidos das curvas de  $E'' \times T$ .

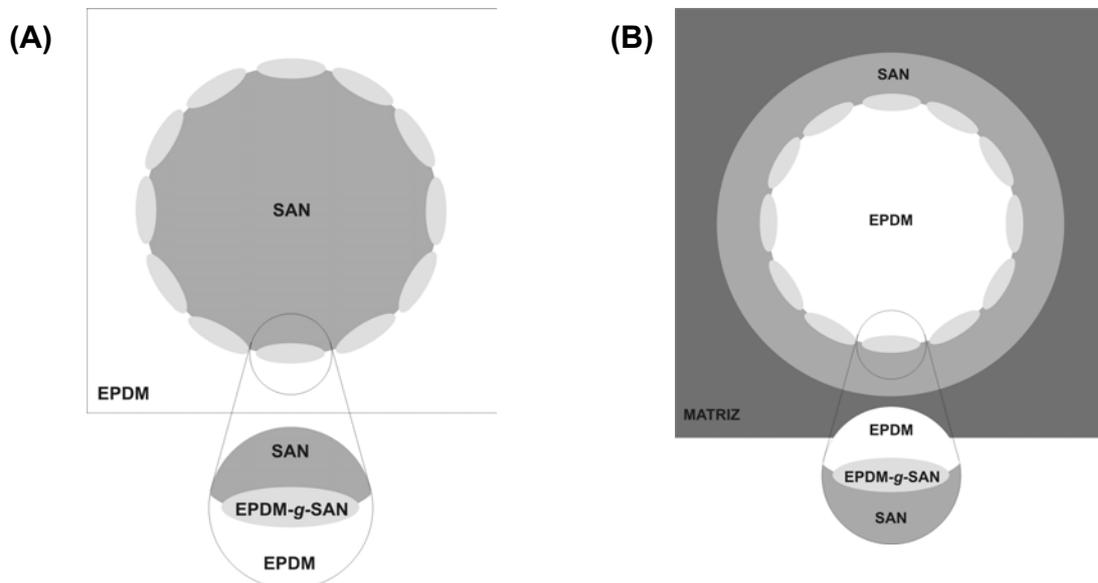


Figura 18: Representação esquemática da estrutura: (A) AES; (B) blenda ternária.

Para blendas de SAN/ABS a  $T_g$  da fase elastomérica diminuiu de  $-86^\circ\text{C}$ , quando o teor de elastômero era de 16,8 % vol, para  $-92^\circ\text{C}$  quando o teor de elastômero passou para 4,8 % vol [89]. Contudo, nas blendas ternárias da série 40, a

Tg da fase elastomérica é praticamente independente do teor de AES na blenda, o que justifica a possível interação do SAN com a matriz, como discutido anteriormente.

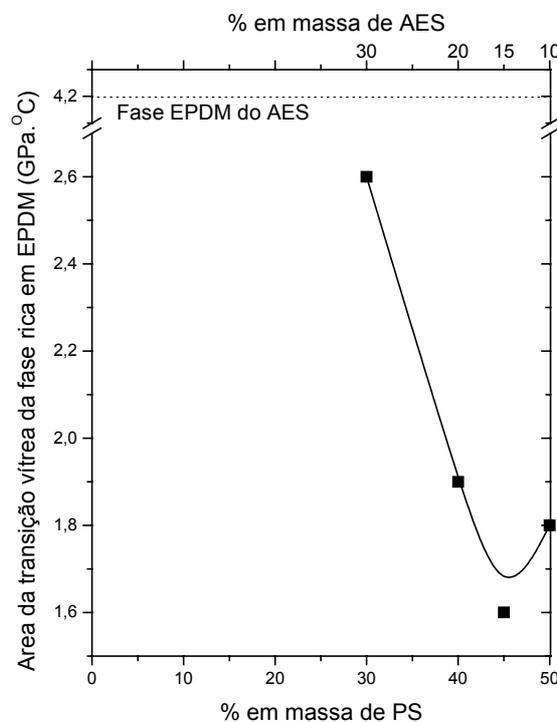
Na região da transição do SAN verifica-se que as blendas apresentam transição vítrea praticamente constante, ligeiramente deslocada para maiores temperaturas, Figura 17.

Na região da transição vítrea da fase supostamente miscível, constituída por PPO e PS e em torno de 160 °C, verifica-se que as blendas apresentam tendência a diminuição da Tg com o aumento do teor de PS, que é um comportamento esperado, pois o PS apresenta transição vítrea a menor temperatura que o PPO. Nota-se também o comportamento não linear da temperatura de transição vítrea desta fase com a composição. A linha pontilhada representa a previsão da Tg das blendas PPO/PS pela equação de Fox. Dependendo do teor de PS na blenda ternária, a transição vítrea que ocorre a maior temperatura se aproxima daquela da blenda binária miscível. Por exemplo, as blendas ternárias com 40 e 50 % de PS apresentam transições vítreas próximas às das blendas binárias miscíveis PPO/PS contendo 40 e 50 % de PS. Já nas blendas ternárias com 30 e 45 % de PS, a Tg é menor que a Tg das blendas PPO/PS com o mesmo teor de PS. Contudo, a blenda ternária apresenta uma transição próxima à do SAN em 126 °C, e ligeiramente deslocada para maior temperatura, Tabela 5. Estes resultados sugerem que a fase com maior Tg seja constituída praticamente por uma mistura de PPO e PS, enquanto que a fase de Tg intermediária seja constituída por uma mistura rica em SAN contendo traços de PPO e PS.

Além da análise da temperatura de transição vítrea, através da análise dinâmico-mecânica é possível obter mais informações, como por exemplo, interações e grau de mistura. A curva do módulo de perda em função da temperatura é uma função da estrutura molecular de um polímero e a área sob esta curva é proporcional à energia mecânica dissipada por ciclo e está relacionada à concentração e ao tempo de relaxação das espécies envolvidas na dissipação de energia mecânica. Sendo assim, sua análise permite uma avaliação qualitativa da contribuição dos diferentes grupos constituintes da cadeia polimérica em uma determinada transição [90,91]. Analogamente, a área sob a curva de  $\tan \delta$  em função da temperatura está relacionada

à estrutura morfológica e conseqüentemente à interação entre os componentes da blenda [92].

A Figura 19 apresenta as áreas sob as curvas  $E'' \times T$  na região da transição vítrea da fase rica em EPDM das blendas ternárias da *série 40*. Para a determinação da área, foram construídos gráficos lineares de módulo de perda em função da temperatura. Devido a ruídos na linha de base não foi possível utilizar a derivada primeira e segunda das curvas para delimitar o início e final da integração, sendo assim, a determinação dos limites de integração foi feita utilizando-se a expressão  $T_g \pm \Delta T$ , onde  $\Delta T$  é a largura da transição, variando na maioria das blendas entre 10 e 30 °C.



**Figura 19: Área sob o pico das curvas  $E'' \times T$ , referente à transição vítrea da fase rica em EPDM das blendas ternárias da série 40.**

Na Figura 19 verifica-se que as blendas apresentaram diminuição da área do pico referente à transição da fase rica em EPDM com o aumento do teor de PS na blenda, em conseqüência direta da diminuição do teor de AES na blenda. Verifica-se que as áreas das blendas teor menor ou igual a 20 % de AES são semelhantes, indicando que

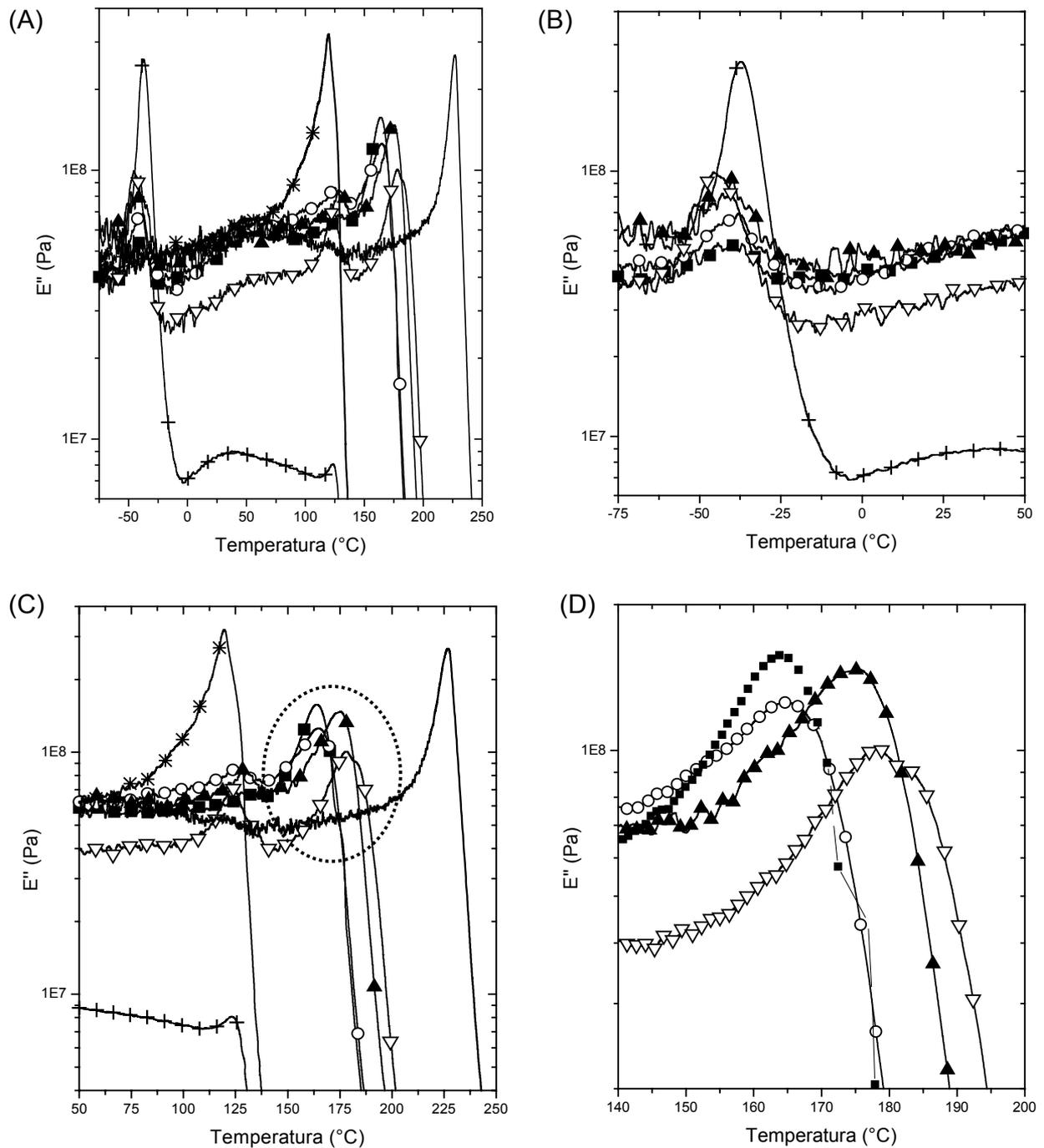
estas blendas apresentam capacidade similar de sofrer relaxação e dissipar energia mecânica [91].

Na Figura 20 são apresentadas as curvas de módulo de perda em função da temperatura para as blendas ternárias com 50 % de PPO, denominadas *série 50*. Estas blendas assim como as da série 40 são heterogêneas, apresentando uma transição vítrea, relativa à fase EPDM, outra relativa a fase rica em SAN e uma terceira relativa à fase rica em PPO e PS.

Como as blendas da série 40, estas também apresentaram deslocamento da transição vítrea da fase elastomérica para menores temperaturas em relação ao AES.

Para a fase rica em PPO/PS observa-se a diminuição da Tg com o aumento do teor de PS na blenda. Verifica-se que o comportamento dessa transição é complexo. Por exemplo, a blenda com 40 % de PS da série 50 apresenta Tg semelhante a da blenda binária miscível PPO/PS de mesmo teor de PS. Contudo, observa-se ainda para a blenda ternária a presença de um ombro em 177 °C, Figura 20 (D), que pode estar relacionado a uma fase miscível PPO/PS contendo 30 % PS, já que a Tg da blenda PPO/PS com 30 % de PS é 178 °C. Com isso, nesta blenda podem coexistir quatro fases, duas compostas por blendas miscíveis contendo PPO/PS/SAN a diferentes composições, uma pela blenda miscível PPO/PS e uma fase elastomérica.

Na Tabela 6 são apresentadas as temperaturas de transição vítrea para os polímeros e blendas da série 50 obtidas na extrusora dupla-rosca, tomadas como sendo correspondentes ao máximo dos picos das curvas de  $E'' \times T$  e  $\tan \delta \times T$ .



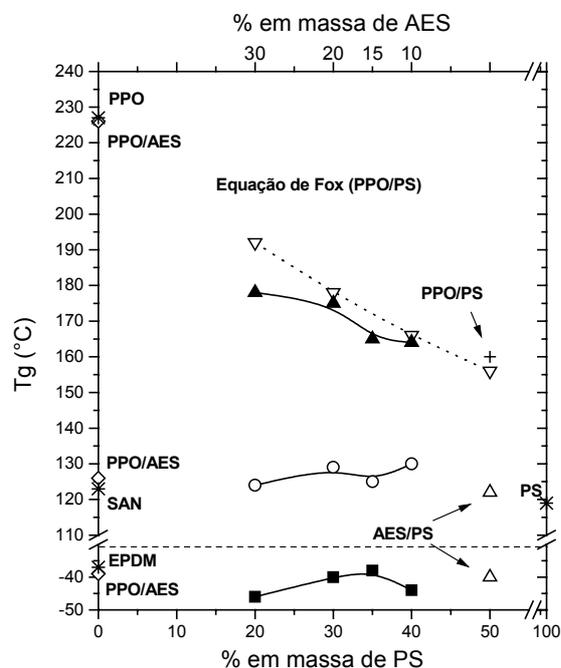
**Figura 20: Módulo de perda em função da temperatura para os polímeros puros e para as blends: (A) em toda a faixa de temperaturas; (B) na região da fase elástica; (C) na região da fase vítrea; (D) Ampliação da região pontilhada da Figura (C): (—) PPO; (+) AES; (\*) PS; (■) BT 501040; (○) BT 501535; (▲) BT 502030; (▽) BT 503020.**

**Tabela 6: Temperatura de transição vítrea dos polímeros e das blendas ternárias da série 50 obtidas na extrusora dupla rosca**

Polímero/ Blenda	$T_g$ (fase rica em EPDM) ( $^{\circ}\text{C}$ )		$T_g$ (fase rica em SAN) ( $^{\circ}\text{C}$ )		$T_g$ (fase rica em PPO/PS) ( $^{\circ}\text{C}$ )	
	$E''$	$\tan \delta$	$E''$	$\tan \delta$	$E''$	$\tan \delta$
AES	-37	-33	123	132	–	–
PS	–	–	119	123*	130	121*
PPO	–	–	–	–	227	237
BT 501040	-44	-37	130	–	164	177*
BT 501535	-38	-38	125	125	165	179
BT 502030	-40	-40	129	131	175	189
BT 503020	-46	-43	124	124	178	195

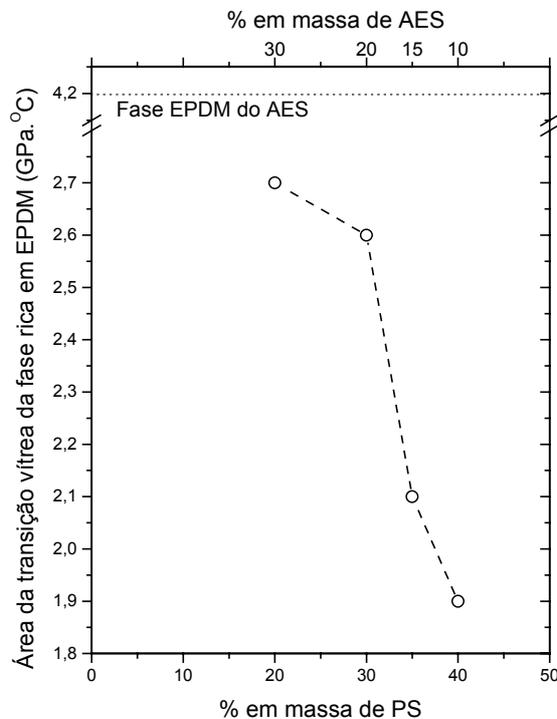
\* temperatura relativa ao ombro do pico de transição vítrea.

Na Figura 21 é apresentado o diagrama de fases em função do teor de PS e AES para as blendas da série 50 obtidas na extrusora dupla rosca.



**Figura 21: Diagrama de fases para as blendas binárias e ternárias da série 50: (■) fase elastomérica; (O) fase rica em SAN; (▲) fase rica em PPO/PS. (▽) Valores obtidos a partir da equação de Fox (PPO/PS) [86]. Dados obtidos das curvas de  $E'' \times T$ .**

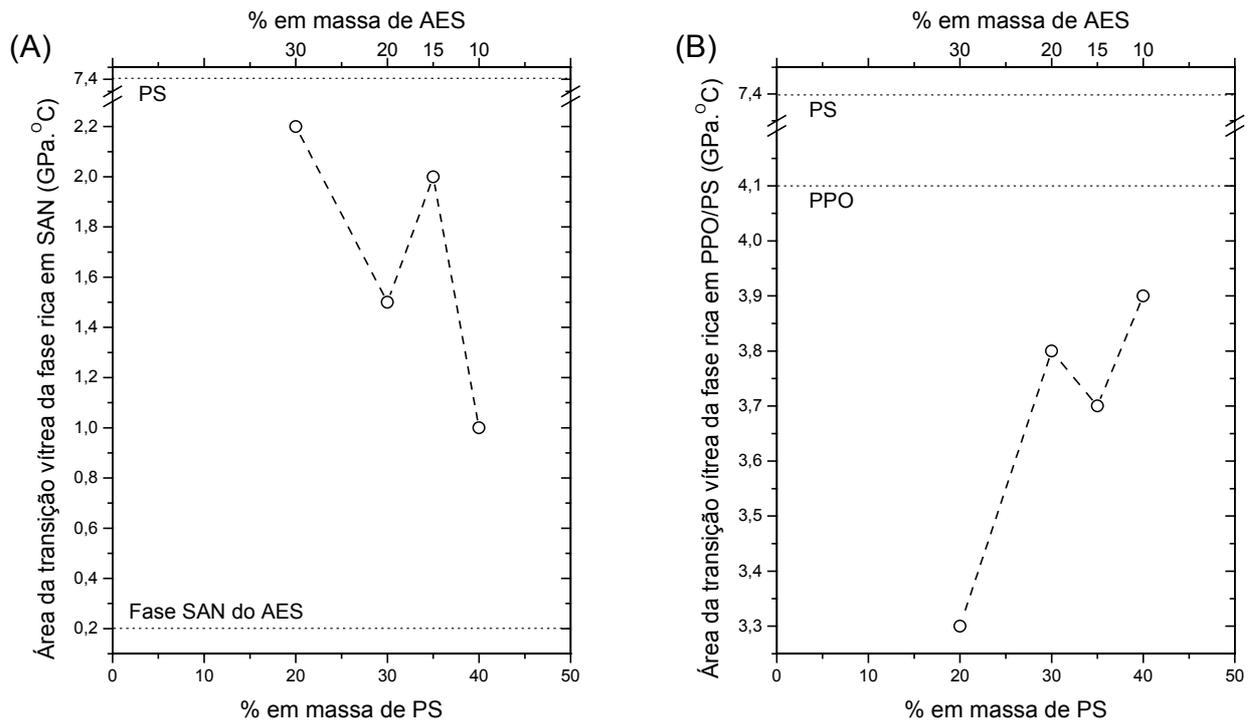
A Figura 22 apresenta a área sob o pico de transição vítrea da fase rica em EPDM das blendas ternárias da série 50 obtida através das curvas  $E'' \times T$  e  $\tan \delta \times T$ .



**Figura 22: Área sob o pico das curvas  $E'' \times T$  referente à transição vítrea da fase rica em EPDM das blendas ternárias da série 50.**

Pela Figura 22 verifica-se que as blendas da série 50 apresentaram diminuição da área do pico de transição vítrea da fase EPDM com a diminuição do teor de AES na blenda. Este comportamento difere do observado para as blendas da série 40, nas quais não se observou variação significativa da área do pico da transição vítrea da fase EPDM para teores de AES menores que 20%.

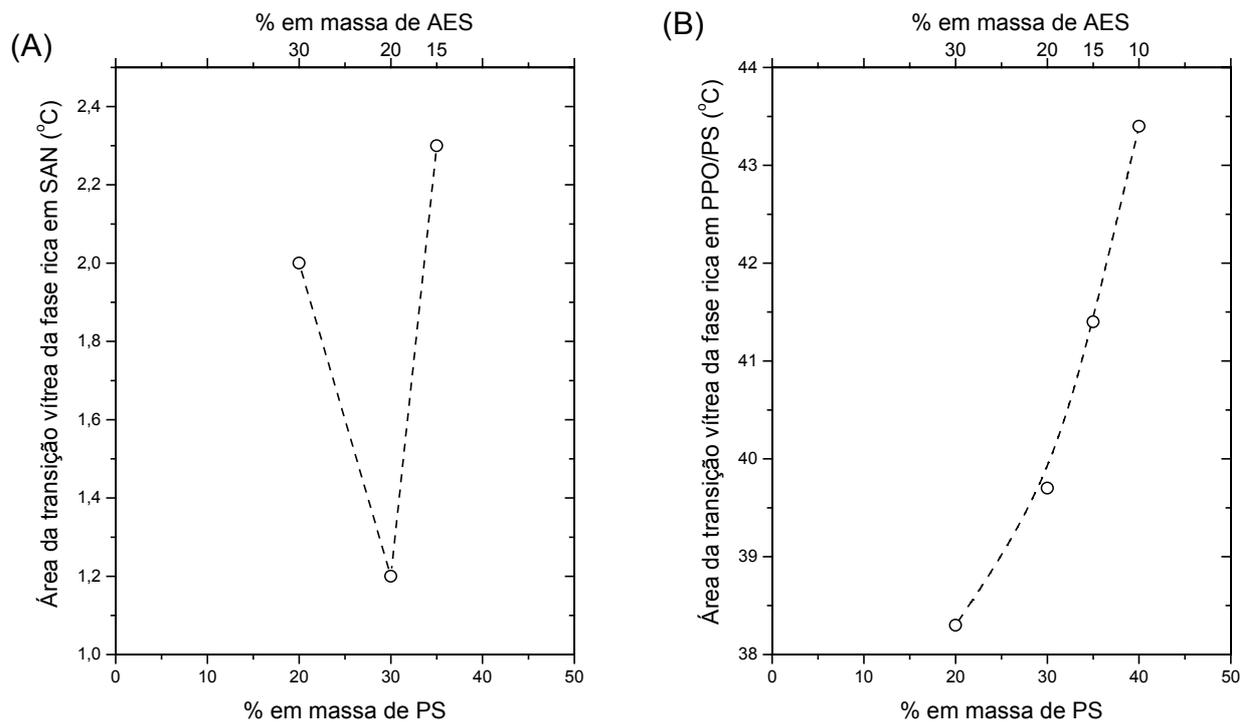
As áreas dos picos das curvas  $E'' \times T$  referentes às transições vítreas das fases rica em SAN e PPO/PS das blendas da série 50 são apresentadas nas Figuras 23 (A) e (B), respectivamente. Na Figura 23 (A) observa-se que a área do pico relativo a fase rica em SAN é proporcional ao teor do copolímero na blenda, com exceção da blenda com 15 % de AES.



**Figura 23: Área do pico das curvas  $E'' \times T$  referente à transição vítrea das blendas da série 50: (A) fase rica em SAN; (B) fase rica em PPO/PS.**

Observa-se ainda que a área do pico relativo à transição da fase SAN nas blendas é no mínimo 5 vezes maior que a área do pico relativo à transição dessa fase no AES, 0,2 GPa.°C. A área do pico relativo à transição vítrea do PPO é 4,2 GPa.°C e do PS é 7,4 GPa.°C. Assim, a maior área da transição vítrea da fase SAN é uma evidência que esta fase é composta por uma mistura contendo poliestireno. A fase rica em PPO/PS, Figura 23 (B) apresenta o comportamento oposto, ou seja, as áreas dos picos correspondentes às transições do PPO e do PS são maiores e à medida que aumenta-se o teor de PS ocorre um aumento na área do pico.

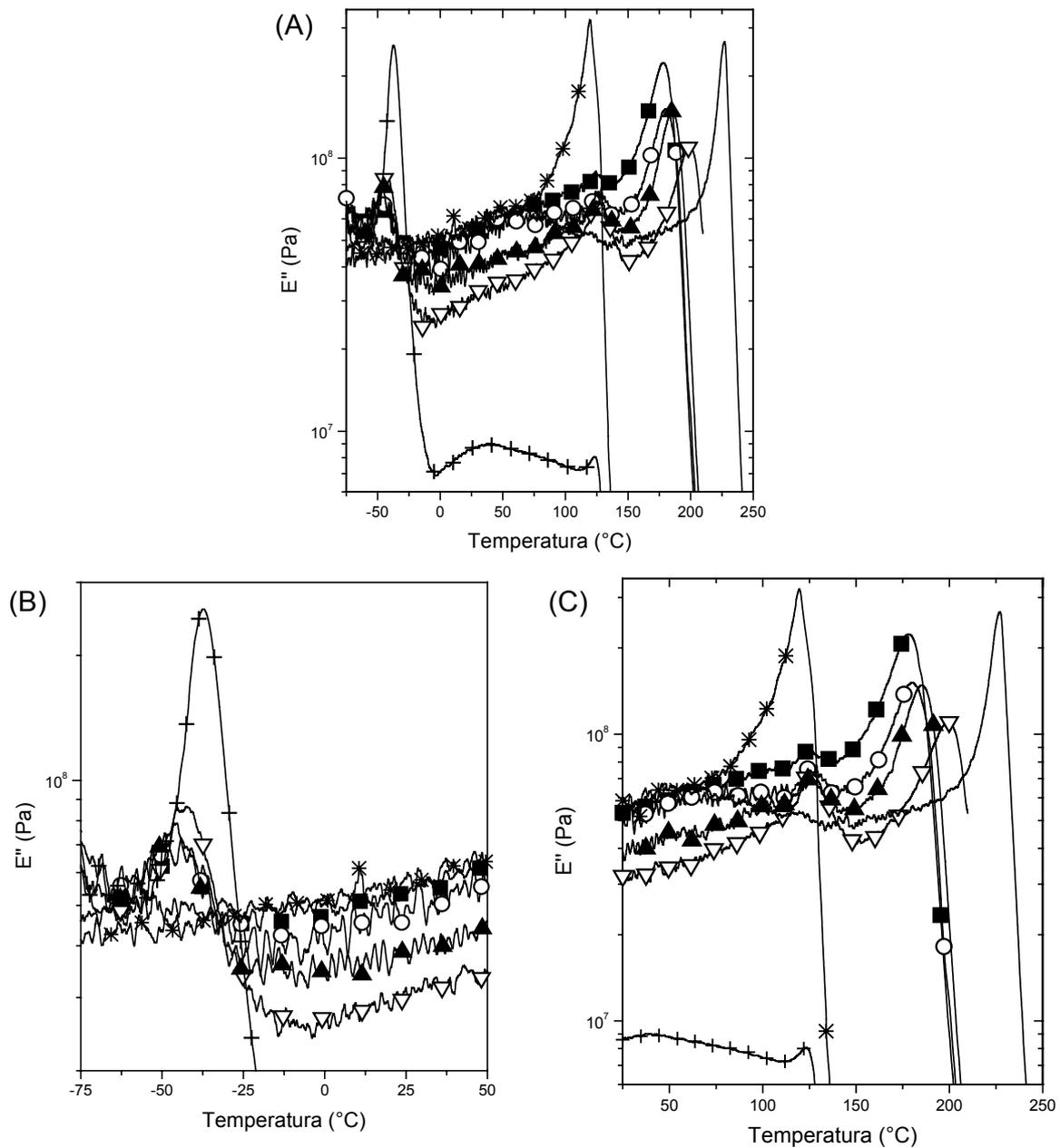
As áreas dos picos das curvas  $\tan \delta \times T$  referentes às transições vítreas das fases rica em SAN e em PPO/PS são apresentadas nas Figuras 24 (A e B), respectivamente.



**Figura 24: Área do pico das curvas  $\tan \delta \times T$  referente à transição vítrea das blendas da série 50: (A) fase rica em SAN; (B) fase rica em PPO/PS.**

Observa-se na Figura 24 (A) que a blenda contendo 35 % de PS, é exceção ao comportamento das outras blendas, já que ela apresenta maior área que as blendas com maiores teores de AES. Este resultado é similar ao observado na Figura 23 (A), suportando que esta fase da blenda seja composta por uma mistura. Já a fase rica em PPO/PS das blendas apresenta aumento da área dos picos com o aumento do teor de PS na blenda.

A Figura 25 apresenta as curvas de  $E'' \times T$  para as blendas da série 60 obtidas na extrusora dupla-rosca.



**Figura 25:**  $E'' \times T$  para os polímeros puros e para as blendas da série 60: (A) em toda a faixa de temperaturas; (B) na região da fase elástica; (C) na região da fase vítrea: (—) PPO; (+) AES; (\*) PS; (■) BT 601030; (○) BT 601525; (▲) BT 602020; (▽) BT 603010.

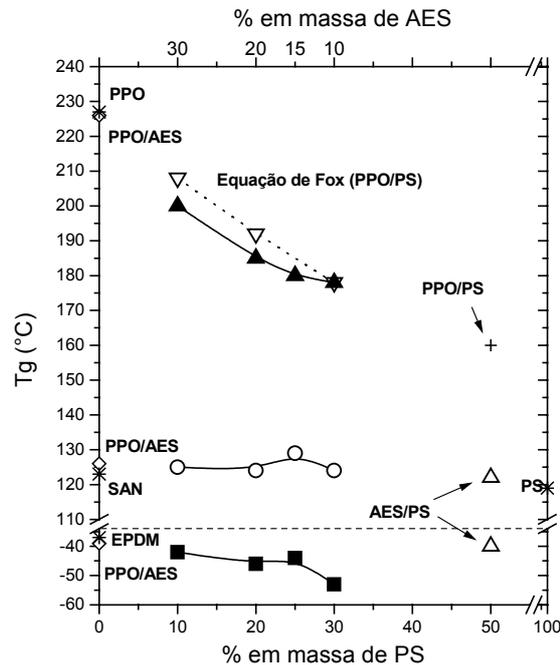
A Tabela 7 apresenta a temperatura de transição vítrea dos polímeros e das blendas ternárias da série 60 e na Figura 26 é apresentado o diagrama de fases em função do teor de PS e de AES obtidos.

**Tabela 7: Temperatura de transição vítrea dos polímeros e das blendas ternárias da série 60**

Polímero/ Blenda	$T_g$ (fase rica em EPDM) (°C)		$T_g$ (fase rica em SAN) (°C)		$T_g$ (fase rica em PPO/PS) (°C)	
	$E''$	$\tan \delta$	$E''$	$\tan \delta$	$E''$	$\tan \delta$
AES	-37	-33	123	132	-	-
PS	-	-	119   123*	130   121*	-	-
PPO	-	-	-	-	227	237
BT 601030	-53   -46*	-46	124	124	178   185*	194   183*
BT 601525	-44   -48*	-44	128	129	180	200   192*
BT 602020	-46	-45	124	128	185	199
BT 603010	-42   -45*	-42	125	128	200	212

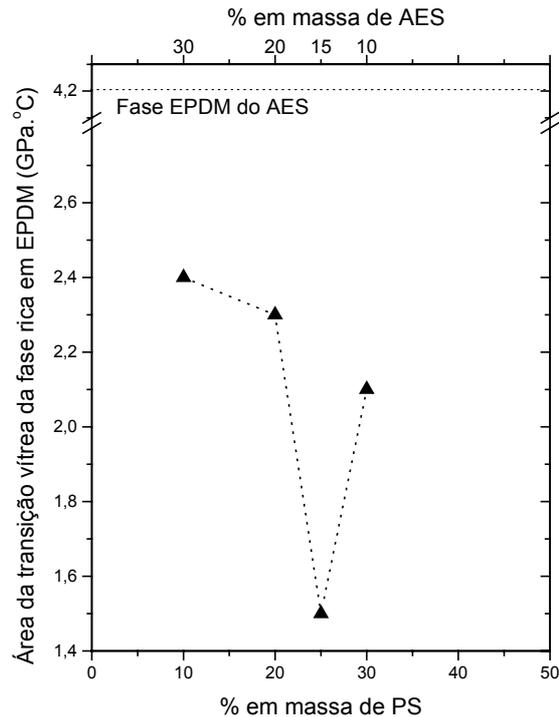
\* Temperatura relativa ao ombro da transição vítrea.

A fase elastomérica das blendas, como para as blendas das outras séries apresentou menor  $T_g$  que o AES, contudo, como apresentado na Tabela 7, os picos das curvas  $E'' \times T$  e  $\tan \delta \times T$  apresentam ombros, o que está relacionado a ambientes com composições distintas. Já na fase rica em SAN, as blendas apresentaram transição vítrea constante, com exceção da blenda com 25 % de PS, que apresentou aumento de 5 °C em relação à  $T_g$  do SAN. Em contrapartida, as blendas apresentaram diminuição da temperatura de transição vítrea da fase rica em PPO/PS com o aumento do teor de PS. A blenda contendo 30 % de PS apresentou  $T_g$  similar à transição vítrea da blenda binária PPO/PS de semelhante teor de PS. Como essa blenda apresentou transição vítrea da fase rica em SAN similar ao SAN, 123 °C, pode-se dizer que ela apresenta uma fase composta por SAN e outra composta por uma mistura miscível de PPO e PS. As outras blendas apresentaram transição vítrea deslocada para menores temperaturas em relação à blenda miscível PPO/PS de semelhante teor de PS, o que é um indicativo de um grau de mistura entre PPO, PS e SAN.



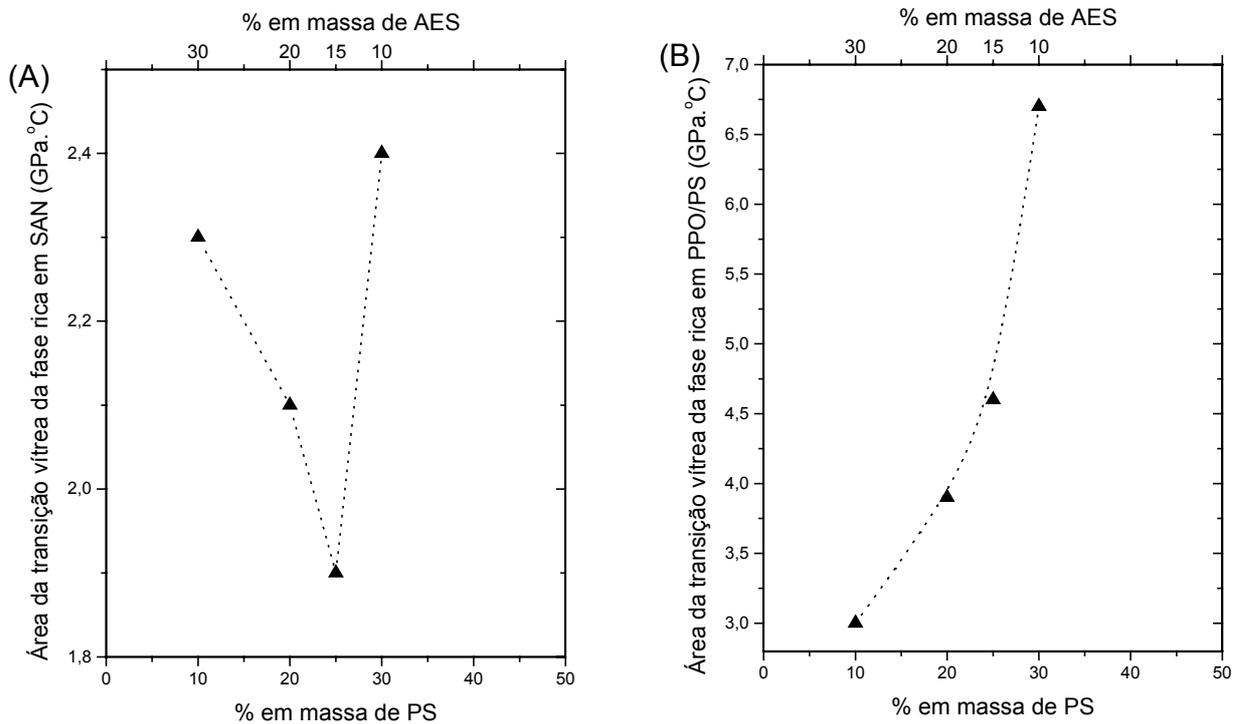
**Figura 26: Diagrama de fases para as blendas binárias e ternárias da série 60: (■) fase elastomérica; (O) fase rica em SAN; (▲) fase rica em PPO/PS. (▽) Valores obtidos a partir da equação de Fox (PPO/PS) [86]; Dados obtidos das curvas de  $E'' \times T$ .**

A Figura 27 apresenta a área dos picos das curvas  $E'' \times T$  na região da transição vítrea da fase rica em EPDM das blendas ternárias da série 60. Observa-se que a área sob o pico das curvas  $E'' \times T$  da fase rica em EPDM diminui com o aumento do teor de PS e conseqüente diminuição do teor de EPDM. Como nas blendas das séries 40, Figura 19, a exceção a este comportamento é a blenda contendo 15 % de AES, que apresenta área significativamente menor que a da blenda contendo 10 % de AES. Isso indica que a quantidade de cadeias de EPDM capazes de sofrer transição vítrea na blenda com 15 % de AES é significativamente menor que nas outras blendas.



**Figura 27:** Área sob o pico das curvas  $E'' \times T$  referente à transição vítrea da fase rica em EPDM das blendas ternárias da série 60.

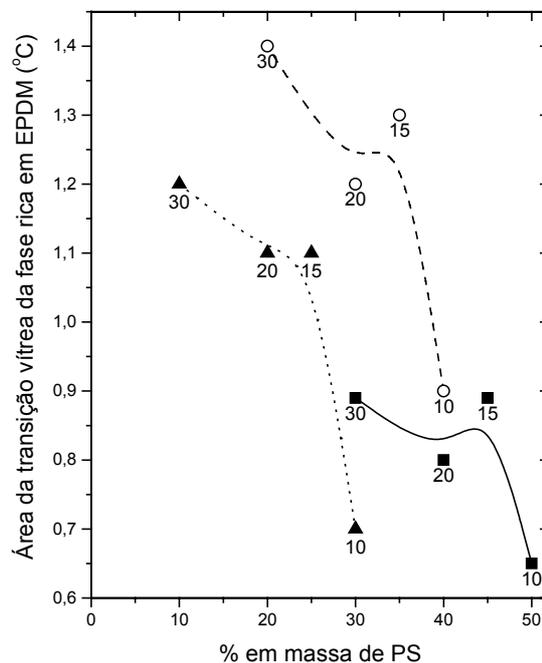
A área sob o pico das curvas  $E'' \times T$  referentes às transições vítreas das fases rica em SAN e em PPO/PS das blendas da série 60 são apresentadas nas Figuras 28 (A) e (B), respectivamente. Na Figura 28 (A) observa-se o aumento da área do pico da transição vítrea da fase rica em SAN com o aumento do teor de AES nas blendas, exceto para a blenda contendo 30 % de PS, que apresenta maior área que as outras blendas. Esta blenda, como discutido anteriormente, apresenta uma fase composta por SAN e outra composta por uma mistura de PPO e PS, ou seja, duas fases vítreas imiscíveis. Com isso, a grande diferença na área do pico em relação às outras blendas, tanto nesta fase como na fase rica em PPO/PS, Figura 28 (B), é devida à ausência de mistura entre PPO, PS e SAN. Na Figura 28 (B) observa-se o aumento da área do pico relacionado à transição vítrea da fase rica em PPO e PS com o aumento do teor de PS nas blendas.



**Figura 28:** Área sob o pico das curvas  $E'' \times T$  referente a transição vítrea das blendas da série 60: (A) fase rica em SAN; (B) fase rica em PPO/PS.

A Figura 29 apresenta a área sob o pico relativo à transição vítrea da fase rica em EPDM das blendas ternárias das séries 40, 50 e 60 obtidas das curvas  $\tan \delta \times T$ . Comparando-se as blendas das três séries, observa-se que o comportamento das curvas é semelhante, o que varia é a área dos picos de transição vítrea. Em todas as séries a blenda contendo 15 % de AES apresentou área maior ou igual à blenda com 20 % de AES, comportamento que pode ser consequência da reologia de mistura, levando a uma blenda com um grau de mistura diferenciado. Notou-se também que em cada série as blendas contendo entre 30 e 15 % de AES apresentam áreas próximas, sendo possível dizer que existe uma ordem decrescente de área dos picos de transição vítrea da fase rica em EPDM, sendo ela: série 50 > série 60 > série 40. As diferenças nas áreas dos picos estão relacionadas ao grau de mistura dos componentes. Segundo Kader e cols. [93], as blendas de borracha natural, NR, e borracha de acrilonitrila-butadieno, NBR, apresentaram uma diminuição da intensidade do pico de  $\tan \delta$  da

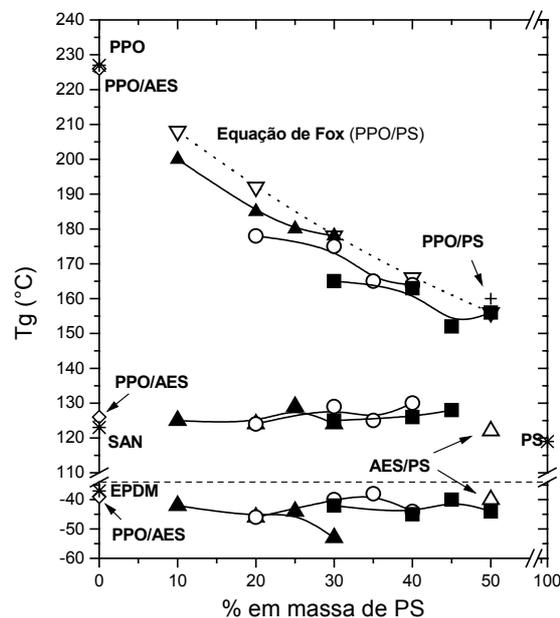
borracha natural na blenda em relação ao pico da borracha pura, resultado atribuído à formação de morfologia de sub-inclusões de NBR, como comprovado por resultados de microscopia de força atômica, AFM. Nas blendas ternárias PPO/AES/PS, as diferenças nas áreas dos picos podem também estar relacionado às diferenças morfológicas entre as blendas. A menor área dos picos das blendas da série 40, pode estar relacionada a uma morfologia de sub-inclusões de EPDM na matriz vítrea, como verificado por Kader e cols. [93].



**Figura 29:** Área sob o pico das curvas  $\tan \delta \times T$  da transição vítrea da fase rica em EPDM das blendas ternárias: (■) série 40; (○) série 50; (▲) série 60. O teor de AES nas blendas é apresentado junto aos respectivos símbolos.

Na Figura 30 é apresentado o diagrama de fases das blendas ternárias em função do teor de PS e AES. Comparando-se o comportamento de fases das blendas na região da fase rica em EPDM verifica-se que apesar das blendas apresentarem semelhante teor de AES, a depressão da transição vítrea não depende somente do teor de AES na blenda, como descrito pela literatura [87,88,89]. Nas blendas ternárias ocorre a inversão de fases do AES, com isso, o SAN torna-se a matriz. O teor de

acrilonitrila no SAN presente no AES é 28 % em massa, estando acima do teor no qual existe miscibilidade total entre SAN/PS e SAN/PPO. Contudo, como relatado por Hachiya e cols. [78,79] nesta condição pode ocorrer um grau de mistura entre os polímeros, tornando possível a retirada de cadeias de SAN livre da fase EPDM e a orientação de segmentos de SAN enxertados no EPDM para a interface. Isto, aliado à diferença de viscosidade das blendas propiciou um diferente grau de mistura das blendas, o que resultou em diferentes comportamentos de fases quando comparadas blendas com semelhantes teores de AES e diferentes composições.



**Figura 30: Diagrama de fases das blendas ternárias em função do teor de PS: (■) série 40; (O) série 50; (▲) série 60.**

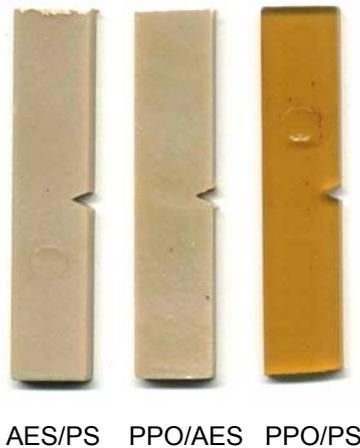
Na região da fase rica em PPO e PS, observa-se que blendas que possuem teores iguais de AES apresentam transições vítreas em temperaturas diferentes; isto ocorre porque a transição vítrea depende da composição das blendas. Nota-se que a transição vítrea das blendas de cada série ocorre em temperaturas superiores à transição vítrea de uma blenda binária PPO/PS com semelhante teor de PPO, por exemplo, a blenda da *série 50* contendo 40 % de PS apresenta Tg em 164 °C,

temperatura similar à observada para a blenda binária PPO/PS contendo 60 % de PPO. Comportamento que se torna mais acentuado para as blendas ternárias da série 60.

Pinoit e Prud'homme [94] estudaram o comportamento de fases das blendas ternárias poliepicloridrina/poli(acetato de vinila)/poli(metacrilato de metila), PEPI/PVAc/PMMA. As blendas contendo mais de 70 % de PEPI apresentaram uma única transição vítrea estreita, evidenciando a miscibilidade. Em blendas com menores teores de PEPI, foram observadas tanto duas transições como uma transição larga, atribuída a uma fase contendo PEPI/PVAc e outra contendo PEPI/PMMA. Neste estudo, tanto a composição do par imiscível PVAc/PMMA, como os parâmetros de interação polímero-polímero foram responsáveis pelo controle do comportamento de fases das blendas. Os autores empregaram o programa Peakfit (Jandel Scientific) para fazer a deconvolução dos picos utilizando uma função com os seguintes parâmetros: área do pico, intensidade, largura e distorção (para caracterizar a assimetria do pico). Assim, eles puderam determinar a quantidade de PEPI em cada uma das fases. Contudo, esse método pode conter muita incerteza quando o sistema apresenta maior complexidade, como por exemplo, quando o teor de PEPI é menor que 10 %, ou mesmo nas blendas ternárias, como as blendas PPO/AES/PS, já que nestes sistemas as blendas apresentam várias fases.

### IV.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS BLENDA

Na Figura 31 são apresentadas as fotografias dos corpos de prova de impacto das blendas binárias. Com exceção da blenda PPO/PS, as blendas são opacas com tonalidade bege amarelada.



**Figura 31: Corpos de prova para o ensaio de impacto.**

Este trabalho visa o estudo das blendas ternárias PPO/AES/PS, contudo é importante também conhecer as propriedades mecânicas dos polímeros puros e das blendas binárias, a fim de comparar as propriedades mecânicas dos sistemas. A Tabela 8 apresenta a resistência ao impacto dos polímeros e de suas blendas binárias.

**Tabela 8: Resistência ao impacto Izod para os polímeros puros e suas blendas binárias**

<i>Polímero / Blenda binária</i>	<i>Resistência ao Impacto (J/m)</i>
<i>PPO</i>	$42 \pm 4$
<i>AES</i>	$406 \pm 54$
<i>PS</i>	$13 \pm 1$
<i>PPO/PS</i>	$20 \pm 2$
<i>PPO/AES</i>	$192 \pm 7$
<i>AES/PS</i>	$44 \pm 5$

A Tabela 9 apresenta os dados de resistência ao impacto Izod para as blendas ternárias PPO/AES/PS das séries 40, 50 e 60. A análise das propriedades mecânicas das blendas será feita considerando-se o teor de EPDM na blenda, que corresponde à metade do teor de AES, Tabela 2.

**Tabela 9: Resistência ao impacto Izod para as blendas PPO/AES/PS das séries 40, 50 e 60**

% de EPDM na blenda	Resistência ao Impacto (J/m)		
	Série 40	Série 50	Série 60
5	25 ± 3	40 ± 6	56 ± 5
7,5	26 ± 5	52 ± 4	84 ± 3
10	35 ± 1	61 ± 2	104 ± 14
15	57 ± 5	94 ± 9	164 ± 29

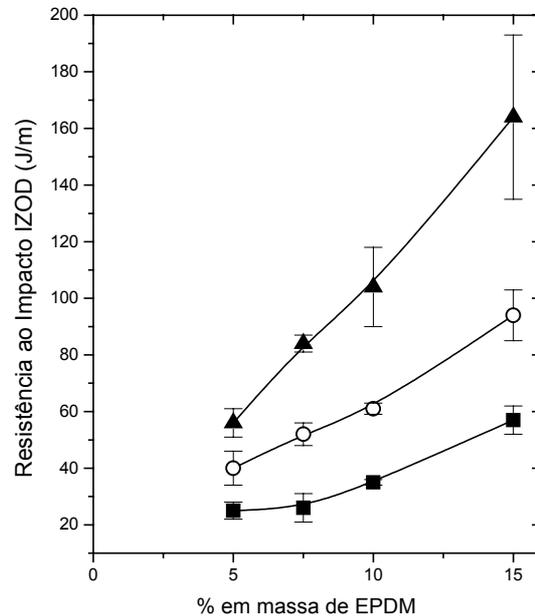
A blenda PPO/AES possui maior resistência ao impacto que às blendas ternárias, isto ocorre, pois o PPO é um material dúctil, apresentando resistência ao impacto de 42 J/m, enquanto o AES, um elastômero termoplástico, apresenta resistência ao impacto de 406 J/m. As blendas ternárias que contém alto teor de PS e baixo teor de AES possuem resistência ao impacto menor que as blendas ternárias, já que o PS é um material frágil, com baixa resistência ao impacto. Para a blenda da série 60 contendo 15 % de EPDM o ganho de resistência ao impacto foi de mais de 290 % em relação ao PPO.

Bassani e cols [95] estudaram blendas de PA6/AES, na qual utilizaram como compatibilizante o copolímero poli(metacrilato de metila-anidrido maleico), PMMA-MA, contendo 1,3 % de anidrido maleico. A blenda PA6/AES (70/30) apresentou resistência ao impacto similar à da poliamida 6. A adição de 5 % do compatibilizante PMMA-MA acarretou uma melhora de 290 % na resistência ao impacto, propiciando uma melhor dispersão do AES pela matriz e uma melhor aderência entre as fases, isto ocorreu devido a dois fatores: a reação do grupo anidrido maleico com a poliamida 6 (provavelmente o grupo amina); e a interação (miscibilidade) dos segmentos de PMMA do compatibilizante com o SAN presente no AES [96].

Na Figura 32 são apresentadas as curvas de resistência ao impacto em função do teor de EPDM em massa nas blendas ternárias.

Observa-se que a resistência ao impacto aumenta com o aumento do teor de EPDM na blenda, comportamento esperado pela adição de um material elastomérico a um vítreo. Verifica-se, ainda, que a resistência ao impacto das blendas aumenta com o aumento do teor de PPO na blenda, considerando-se as blendas com teores similares de AES.

Este comportamento ocorre, pois o PPO que é um material dúctil, está sendo substituído pelo PS, um material frágil.



**Figura 32: Curvas de resistência ao impacto Izod em função da composição das blendas PPO/AES/PS: (■) série 40; (○) série 50; (▲) série 60.**

Um dos objetivos deste trabalho é obter blendas que possuam propriedades mecânicas semelhantes às da blenda comercial PPO/HIPS, chamada Noryl<sup>®</sup>. O teor de polibutadieno no HIPS foi determinado por índice de iodo, sendo este 45,5 g I<sub>2</sub>/100 g de HIPS. Como cada unidade monomérica de polibutadieno apresenta apenas uma insaturação, cada mol de iodo (253,8 g) reage com um mol de polibutadieno (54 g), assim, tem-se que o HIPS apresenta aproximadamente 10 % de polibutadieno. Sendo assim, as blendas PPO/HIPS obtidas apresentam teores de PPO semelhantes às blendas ternárias e teor de elastômero variando de 4 a 6 % em massa, contra teor de 5 a 15 % de elastômero nas blendas ternárias preparadas neste trabalho.

A Tabela 10 apresenta os valores de resistência ao impacto Izod para o HIPS e para as blendas PPO/HIPS.

As blendas PPO/HIPS apresentaram resistência ao impacto praticamente constante. Este resultado é contrastante com o observado por Saron [65] para o mesmo sistema processado em uma extrusora industrial, que verificou maior valor de

resistência ao impacto para a blenda (50/50). Segundo este autor este resultado sugere que na proporção de 50/50 possa haver diferenças de natureza microscópicas ou de interação entre os componentes que afetam tanto propriedades macroscópicas como as mecânicas. Melo e cols. [97] estudaram a compatibilização da blenda PP/HIPS (70/30) com um copolímero tribloco estireno-*b*-etileno-*co*-butileno-*b*-estireno, SEBS. O HIPS utilizado pelos autores apresenta resistência ao impacto de aproximadamente 33 J/m, enquanto que a blenda PP/HIPS contendo 30 % de HIPS apresenta resistência ao impacto de 10 J/m, este resultado demonstra a incompatibilidade do sistema PP/HIPS. Com a adição de 5% de SEBS, ocorreu um aumento da resistência ao impacto, apresentando valor similar à do HIPS, evidenciando que a adição de SEBS promoveu a interação entre as fases presentes, fortalecendo a interface do sistema, o que é fundamental para a transferência de tensões entre as fases.

**Tabela 10: Resistência ao impacto Izod para o HIPS e para as blendas PPO/HIPS**

<i>Blenda - % de polibutadieno</i>	<i>Resistência ao Impacto (J/m)</i>
<i>HIPS - 10 % de PB</i>	$88 \pm 5$
<i>PPO/HIPS 40/60 - 6 % de PB</i>	$97 \pm 5$
<i>PPO/HIPS 50/50 - 5 % de PB</i>	$100 \pm 4$
<i>PPO/HIPS 60/40 - 4 % de PB</i>	$87 \pm 7$
<i>Noryl<sup>®</sup> (60/40) - 4 % de PB</i>	$95 \pm 6$

Na Figura 33 é apresentada a resistência ao impacto Izod das blendas ternárias e das blendas binárias PPO/HIPS em função do teor de elastômero. Comparando-se os dois sistemas observa-se que as blendas ternárias apresentam aumento na resistência ao impacto com o aumento do teor da fase elastomérica. Já as blendas binárias PPO/HIPS apresentam resistência ao impacto praticamente constante, possivelmente devido ao fato do teor de polibutadieno variar pouco. As blendas da série 60 com 15 % de EPDM possuem resistência ao impacto maior que das blendas PPO/HIPS e que a blenda comercial Noryl<sup>®</sup>. Nota-se também que para as blendas ternárias a resistência ao impacto aumenta com o aumento do teor de PPO.

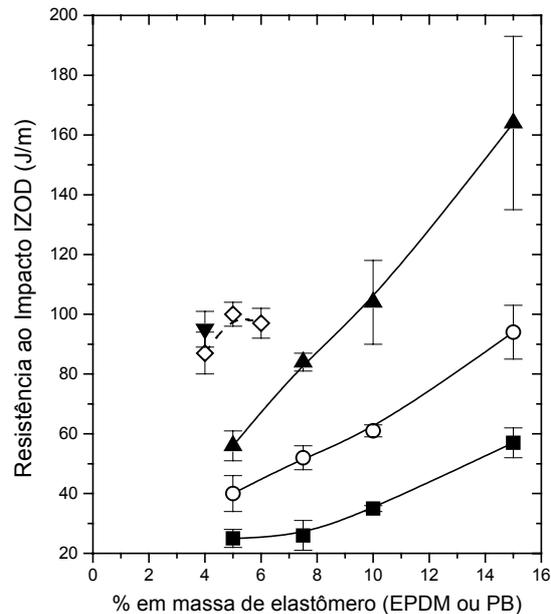


Figura 33: Curvas de resistência ao impacto Izod em função do teor de elastômero nas blendas PPO/AES/PS: (■) série 40; (○) série 50; (▲) série 60; (◇) PPO/HIPS; (▼) Noryl® (60/40).

✓

Na Figura 34 são apresentadas as curvas representativas do comportamento tensão x deformação para as blendas PPO/AES/PS das séries 40, 50 e 60.

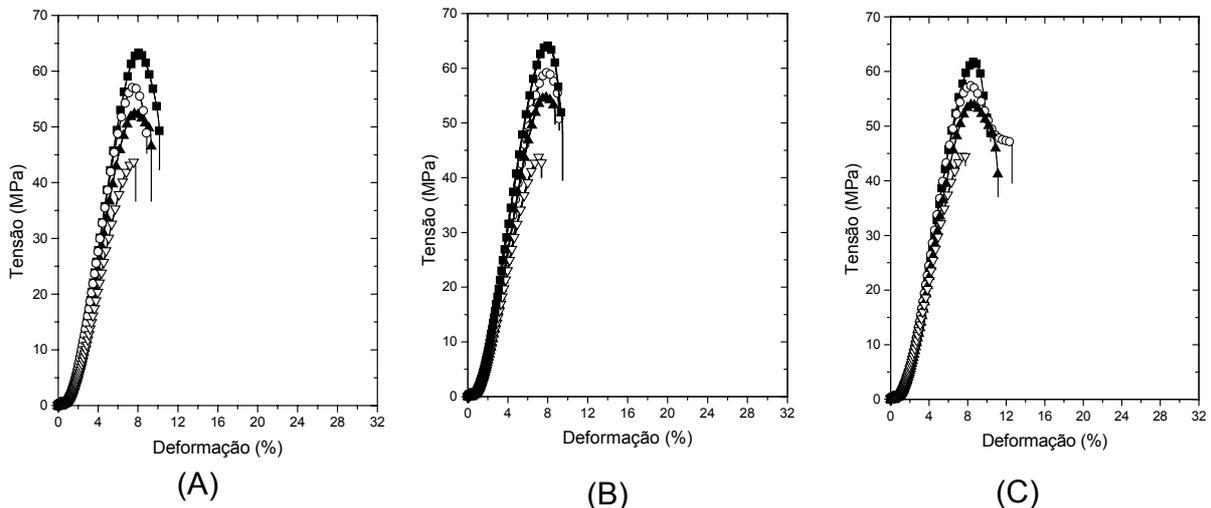


Figura 34: Curvas tensão x deformação obtidas em ensaios de tração para as blendas PPO/AES/PS: (A) série 40; (B) série 50; (C) série 60: (■) 5 % de EPDM; (○) 7,5 % de EPDM; (▲) 10 % de EPDM; (▼) 15 % de EPDM.

Estas curvas foram obtidas submetendo-se as amostras a uma taxa de deformação constante, 5 mm/min, e medindo-se a força, que é convertida em tensão a partir da área da seção transversal do corpo de prova. Com estas curvas, podem ser obtidos os seguintes parâmetros: a *resistência à tração*, que é a tensão máxima sofrida pelo material antes de romper, se for o caso, ou sofrer escoamento plástico; a *deformação na ruptura*, que é a medida da deformação máxima que o material pode sofrer antes da ruptura; a *tensão na ruptura*, que é o valor de tensão no momento em que o material sofre a ruptura, o *módulo de elasticidade ou módulo de Young*, que é a inclinação da curva tensão x deformação na região inicial, ou seja, onde o material apenas responde elasticamente à deformação sofrida. Este parâmetro está diretamente relacionado à rigidez do material.

As curvas tensão x deformação mostram que as blendas das *séries 40, 50 e 60* apresentaram propriedades mecânicas de tração semelhantes, independentemente de apresentarem teores de PPO crescentes. As Tabelas 11, 12, 13 e 14 apresentam as propriedades mecânicas obtidas das curvas tensão x deformação das blendas PPO/AES/PS e das blendas binárias.

**Tabela 11: Propriedades mecânicas do AES e blendas binárias obtidas no ensaio de tração**

<i>Propriedade Mecânica</i>	<i>Amostra</i>			
	<i>AES</i>	<i>PPO/AES</i>	<i>PPO/PS</i>	<i>AES/PS</i>
<i>Resistência à tração (MPa)</i>	9,4 ± 0,1	27,5 ± 0,6	73,9 ± 0,7	20,7 ± 0,2
<i>Deformação na ruptura (%)</i>	20,2 ± 0,6	7,5 ± 0,4	8,5 ± 0,6	7,5 ± 0,7
<i>Módulo de elasticidade (MPa)</i>	189 ± 7	565 ± 10	1382 ± 24	629 ± 17

**Tabela 12: Resistência à tração para as blendas PPO/AES/PS das séries 40, 50 e 60**

% de EPDM na blenda	Resistência à tração (MPa)		
	Série 40	Série 50	Série 60
5	62,6 ± 0,7	64,2 ± 0,8	62,7 ± 0,6
7,5	57,4 ± 0,3	57,9 ± 0,7	57,2 ± 0,6
10	52,4 ± 0,3	54,1 ± 0,5	53,7 ± 0,4
15	43,9 ± 0,9	44,1 ± 1,0	44,9 ± 0,4

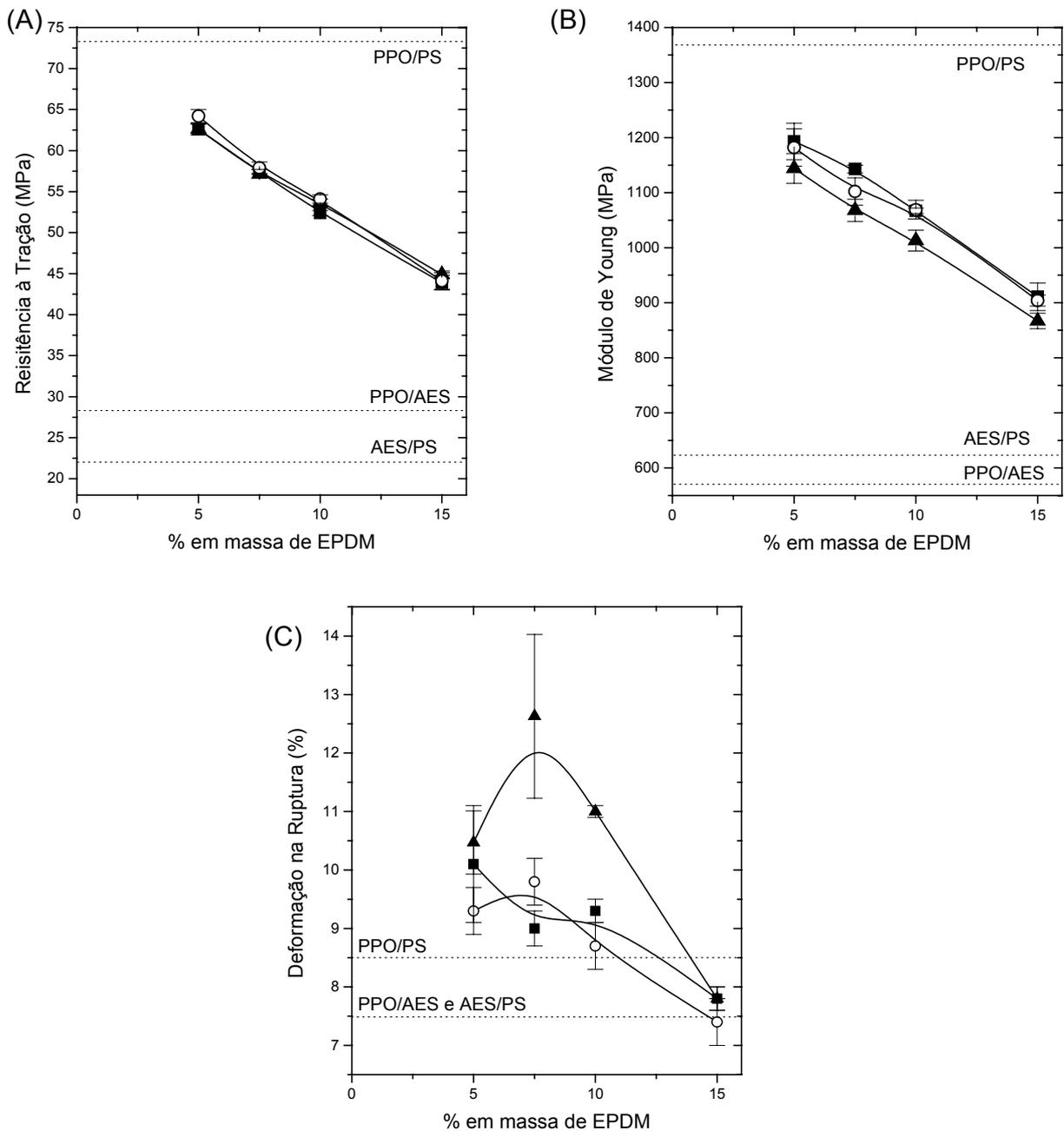
**Tabela 13: Deformação na ruptura para as blendas PPO/AES/PS das séries 40, 50 e 60**

% de EPDM na blenda	Deformação na ruptura (%)		
	Série 40	Série 50	Série 60
5	10,1 ± 1	9,3 ± 0,4	10,5 ± 0,5
7,5	9,0 ± 0,3	9,8 ± 0,4	12,6 ± 1,4
10	9,3 ± 0,2	8,7 ± 0,4	11,0 ± 0,1
15	7,8 ± 0,2	7,4 ± 0,4	7,8 ± 0,2

**Tabela 14: Módulo de Young para as blendas PPO/AES/PS das séries 40, 50 e 60**

% de EPDM na blenda	Módulo de Young (MPa)		
	Série 40	Série 50	Série 60
5	1193 ± 33	1182 ± 34	1144 ± 27
7,5	1143 ± 7	1102 ± 25	1068 ± 20
10	1067 ± 5	1069 ± 17	1013 ± 19
15	911 ± 25	904 ± 10	867 ± 14

A Figura 35 apresenta as propriedades mecânicas obtidas do ensaio de tração em função da composição das blendas PPO/AES/PS das séries 40, 50 e 60.



**Figura 35: (A) Resistência à Tração; (B) Módulo de Young; (C) Deformação na Ruptura das blendas ternárias em função da composição: (■) série 40; (O) série 50; (▲) série 60.**

Observa-se que a resistência à tração e o módulo de Young das blendas ternárias de todas as séries diminuem com o aumento do teor de EPDM, comportamento esperado para a adição de um material elastomérico a uma matriz vítrea. Verifica-se que estas propriedades não são afetadas pela mudança do teor de

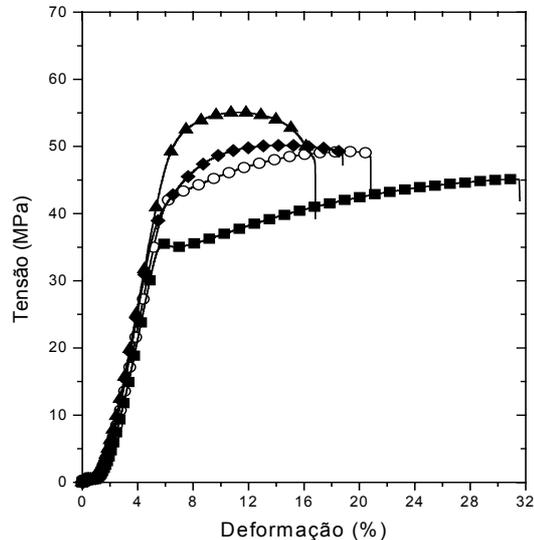
PPO nas blendas, evidenciando que tanto a resistência à tração como o módulo de Young só dependem do teor da fase elastomérica na blenda. Nota-se ainda que os valores destas propriedades das blendas ternárias são menores que da blenda miscível PPO/PS (50/50) e maiores que das outras blendas binárias também 50/50.

Na Figura 35 (C) pode-se observar que somente as blendas com 60 % de PPO contendo 7,5 e 10 % de EPDM apresentam deformação na ruptura que difere de forma significativa das demais blendas com teores comparáveis de EPDM. Com exceção das mesmas blendas, verifica-se que o aumento do teor de EPDM resulta em uma diminuição da deformação na ruptura. A adição de um elastômero a uma matriz vítrea, geralmente resulta em aumento da deformação na ruptura. Por exemplo, nas blendas de PMMA e AES, a adição de 30 % de AES, 15 % de EPDM, proporcionou um aumento de 300% na deformação na ruptura do PMMA, que é um polímero frágil [36]. Contudo, nas blendas PPO/AES/PS, o PPO é um material dúctil, que apresenta deformação na ruptura de aproximadamente 82 % [98]. Com a adição de PS e AES, seria bem provável que a deformação diminuiria, já que o PS é um material frágil, apresentando deformação de aproximadamente 6 % e o AES, apesar de ser um elastômero termoplástico apresenta deformação na ruptura de 20 %. Verifica-se ainda que as blendas de todas as séries contendo de 5 a 10 % de EPDM apresentaram desvio positivo em relação a aditividade, já que possuem maior deformação na ruptura que as blendas binárias. Isto é um indicativo de maior entrelaçamento das cadeias que o esperado pela aditividade, fato que pode estar relacionado com a miscibilidade parcial das fases da blenda, como apresentado anteriormente.

Na Figura 36 são apresentadas as curvas tensão x deformação obtidas em ensaios de tração para as blendas PPO/HIPS.

As blendas PPO/HIPS apresentam comportamento diferente entre si, mostrando que o teor da fase elastomérica influencia muito mais as propriedades de tração destas blendas, do que das blendas ternárias. Comparando-se os gráficos da Figura 34 com o gráfico da Figura 36, que estão na mesma escala, percebe-se que as blendas PPO/HIPS apresentam maior deformação na ruptura que as blendas PPO/AES/PS. Isto ocorre, pois o HIPS possui deformação na ruptura de aproximadamente 48 % contra 20 % do AES. Essa diferença é devido a morfologia tipo “salame” apresentada pelo

HIPS, já que ela possibilita que um pequeno teor de elastômero possa ser responsável por uma grande dissipação de energia mecânica.



**Figura 36: Curvas tensão x deformação obtidas do ensaio de tração para as blendas: (■) PPO/HIPS (40/60); (O) PPO/HIPS (50/50); (▲)PPO/HIPS (60/40); (◆) Noryl<sup>®</sup> (60/40).**

As Tabelas 15, 16 e 17 apresentam os dados de propriedades mecânicas obtidas das curvas tensão x deformação apresentadas na Figura 36.

**Tabela 15: Resistência a tração para o HIPS e as blendas PPO/HIPS**

<i>Blenda - % de polibutadieno</i>	<i>Resistência à tração (MPa)</i>
<i>HIPS - 10 % de PB</i>	$16,5 \pm 0,3$
<i>PPO/HIPS 40/60 - 6 % de PB</i>	$45,2 \pm 0,1$
<i>PPO/HIPS 50/50 - 5 % de PB</i>	$49,3 \pm 0,4$
<i>PPO/HIPS 60/40 - 4 % de PB</i>	$54,4 \pm 0,4$
<i>Noryl<sup>®</sup> (60/40) - 4 % de PB</i>	$50,3 \pm 0,1$

**Tabela 16: Deformação na ruptura para o HIPS e as blendas PPO/HIPS**

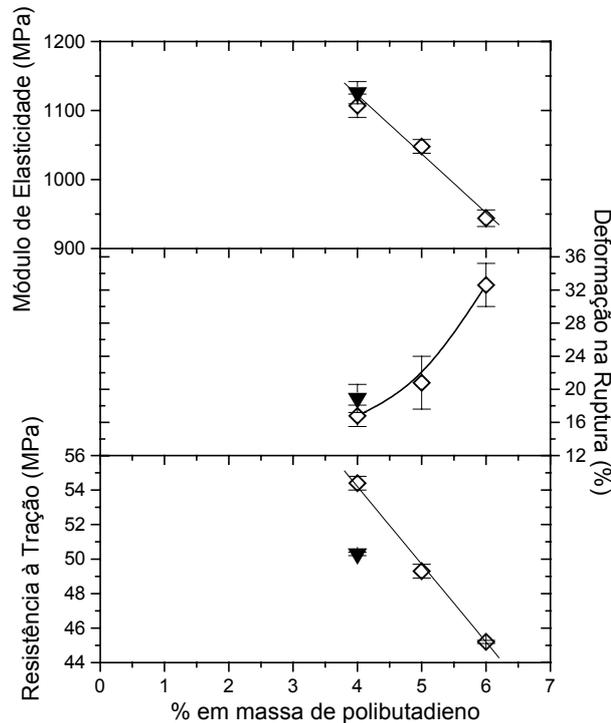
<i>Blenda - % de polibutadieno</i>	<i>Deformação na ruptura (%)</i>
<i>HIPS - 10 % de PB</i>	$48 \pm 2$
<i>PPO/HIPS 40/60 - 6 % de PB</i>	$33 \pm 3$
<i>PPO/HIPS 50/50 - 5 % de PB</i>	$21 \pm 3$
<i>PPO/HIPS 60/40 - 4 % de PB</i>	$17 \pm 1$
<i>Noryl<sup>®</sup> (60/40) - 4 % de PB</i>	$19 \pm 2$

**Tabela 17: Módulo de Young para o HIPS e as blendas PPO/HIPS**

<i>Blenda - % de polibutadieno</i>	<i>Módulo de Young (MPa)</i>
<i>HIPS - 10 % de PB</i>	$785 \pm 20$
<i>PPO/HIPS 40/60 - 6 % de PB</i>	$944 \pm 12$
<i>PPO/HIPS 50/50 - 5 % de PB</i>	$1048 \pm 10$
<i>PPO/HIPS 60/40 - 4 % de PB</i>	$1107 \pm 17$
<i>Noryl<sup>®</sup> (60/40) - 4 % de PB</i>	$1126 \pm 16$

A Figura 37 apresenta o módulo de Young, a deformação na ruptura e a resistência à tração em função da composição das blendas PPO/HIPS.

Observa-se que a resistência à tração e o módulo de Young das blendas diminuem linearmente com o aumento do teor de polibutadieno. Tjong e Ke [99] estudaram blendas de PPO e HIPS, segundo estes autores a resistência à tração do PPO é de aproximadamente 68 MPa, com a adição de HIPS ela inicialmente aumenta, atingindo o valor máximo de aproximadamente 78 MPa, para a blenda com 20 % de HIPS e em seguida diminui com o aumento do teor de HIPS na blenda, como observado nesse trabalho. O valor do módulo de Young do PPO é 1100 MPa; com a adição de HIPS, ocorre um desvio positivo da aditividade, indicando a miscibilidade entre o PPO e o PS, já que a miscibilidade causa uma contração de volume da mistura e perda de volume livre da blenda, resultando no aumento no módulo e em outras propriedades mecânicas em relação a aditividade [99].



**Figura 37: Propriedades mecânicas obtidas do ensaio de tração para as blendas: (◇) PPO/HIPS; (▼) Noryl® (60/40).**

A Figura 38 apresenta as propriedades mecânicas obtidas no ensaio de tração para as das blendas PPO/AES/PS e PPO/HIPS.

Comparando-se o módulo de Young das blendas PPO/HIPS, do Noryl® e das blendas ternárias, verifica-se que as blendas ternárias apresentam maior valor de módulo para teores semelhantes de fase elastomérica. Devido à morfologia especial do HIPS, as blendas PPO/HIPS apresentam menores teores de fase elastomérica que as blendas ternárias. Contudo, a diminuição do módulo com o aumento do teor da fase elastomérica é mais acentuada nas blendas binárias PPO/HIPS.

Na resistência à tração, verifica-se comportamento semelhante ao módulo, já que as blendas ternárias apresentam resistência significativamente maior que as blendas PPO/HIPS para teores semelhantes de fase elastomérica. Mesmo para teores maiores de elastômero, as blendas ternárias ainda apresentam maior resistência. Por exemplo, a blenda PPO/HIPS contendo 4% de elastômero apresenta resistência semelhante à blenda ternária contendo 10 % de elastômero. Com relação à deformação

na ruptura, as blendas ternárias apresentaram valor praticamente constante, enquanto que as blendas PPO/HIPS apresentam aumento da deformação com o aumento do teor de elastômero na blenda. Esta diferença entre as blendas ternárias e as blendas binárias é devido ao HIPS apresentar maior deformação na ruptura que o AES, fato que está relacionado à morfologia de sub-inclusões ou “salame” do HIPS.

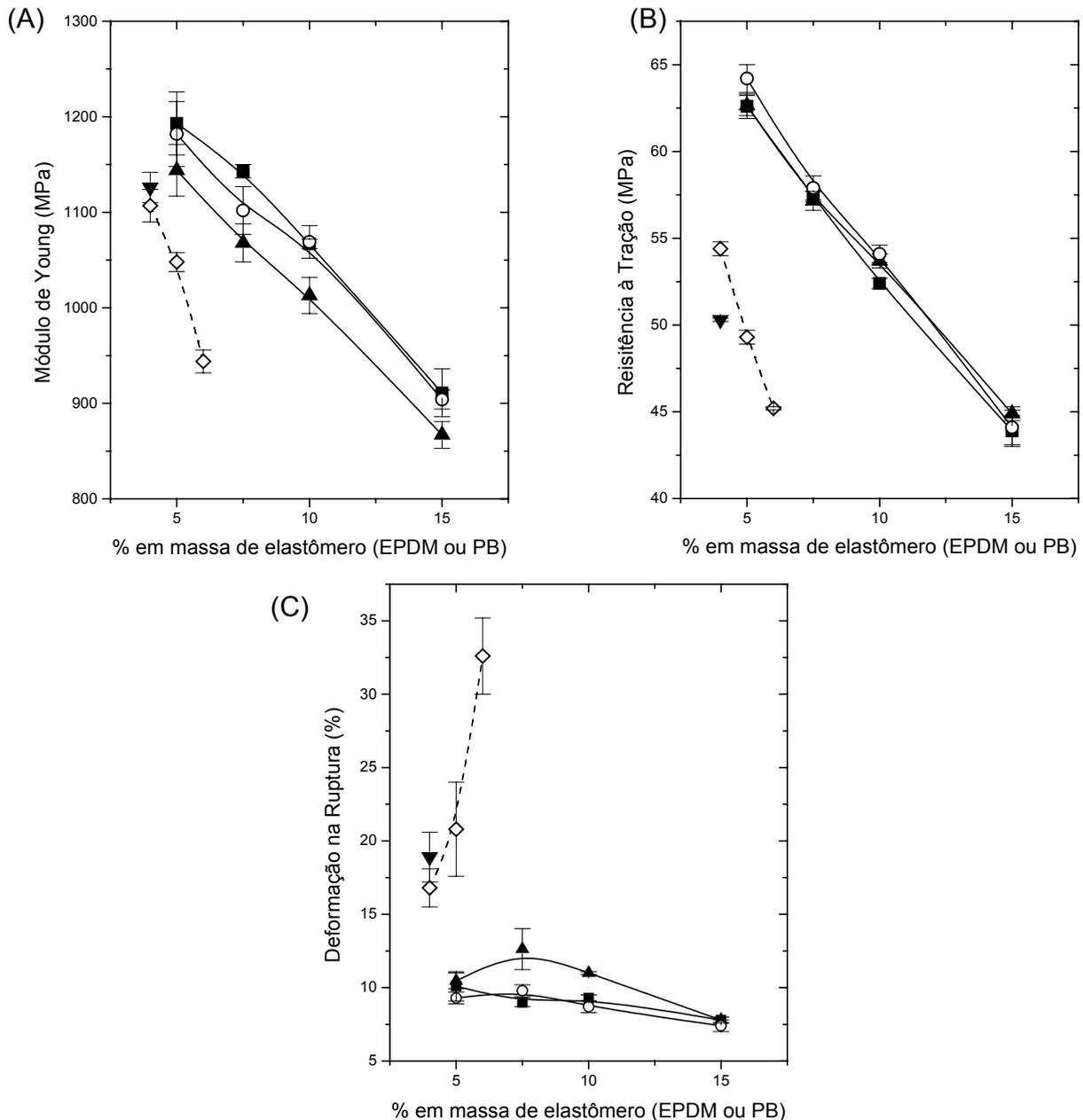


Figura 38: (A) Módulo de Young; (B) Resistência à Tração; (C) Deformação na Ruptura das blendas: (■) série 40; (○) série 50; (▲) série 60; (◇) PPO/HIPS; (▼) Noryl® (60/40).

Dependendo da composição, as blendas PPO/AES/PS apresentam propriedades mecânicas superiores as do Noryl<sup>®</sup>, e as das blendas PPO/HIPS com diferentes teores de HIPS, possuindo a vantagem de praticamente não apresentar variação das propriedades com o aumento do teor de PPO na blenda. A única propriedade que apresentou esta dependência foi a resistência ao impacto. Neste ensaio a blenda PPO/AES/PS com 15 % de EPDM e 60 % de PPO apresentou resistência ao impacto 70 % superior a do Noryl<sup>®</sup> com 60 % de PPO e 4 % de polibutadieno.

Comparando-se as propriedades mecânicas do Noryl<sup>®</sup> (60/40) utilizado neste trabalho e da blenda PPO/AES/PS contendo 60 % de PPO e 30 % de AES com as propriedades de catálogo do Noryl FXN099BK, uma resina sem carga, adequada para moldagem em injetora, Tabela 18, verifica-se que a resina comercial apresenta maior módulo que a blenda ternária e que o Noryl utilizado neste trabalho. A resistência ao impacto da resina comercial é semelhante a da blenda ternária e maior que a do Noryl<sup>®</sup> utilizado neste trabalho. A maior diferença entre os materiais é relativa à formulação, já que existe uma grande diferença entre os dois grades de Noryl<sup>®</sup>. Além dessa diferença existe também a influência do processamento, já que a blenda ternária foi extrudada em um equipamento com L/D ~ 13, o qual não proporciona elevado grau de mistura das fases, como um equipamento comercial.

**Tabela 18: Comparação das propriedades mecânicas do Noryl FXN099LG com materiais utilizados neste trabalho**

	<i>Noryl<sup>®</sup> FXN099LG</i>	<i>Noryl<sup>®</sup> (60/40)</i>	<i>BT603010</i>
Módulo (MPa) - 5 mm/min	1900	1107 ± 17	867 ± 14
Resistência ao Impacto Izod (23 °C)	150	87 ± 7	164 ± 29

#### IV.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS E ENVELHECIMENTO FOTOOXIDATIVO

Como as propriedades mecânicas são sensíveis ao tempo de degradação, torna-se necessário o estudo do envelhecimento acelerado, promovendo a degradação do material de maneira acelerada, porém por mecanismos mais próximos possíveis daqueles observados pela radiação solar, o que permite uma melhor estimativa de tempo de vida útil do material [100].

Durante a degradação de blendas pode ocorrer interação entre diferentes espécies. Estas reações podem afetar a velocidade da degradação, tendo um efeito de estabilização ou de aceleração da degradação em relação aos componentes puros [101,102]. Quando nenhuma interação ocorre entre os componentes, o comportamento da blenda é aditivo em relação ao dos componentes puros. O efeito da estabilização é observado em blendas de PS com poli(cloreto de vinilideno), PVDC [103], poliacrilonitrila, PAN [103], polibutadieno, [104,105] e poli(2,6-dimetil-1,4-óxido de fenileno), PPO [106], para as quais a decomposição do PS ocorre em temperaturas maiores que do PS puro devido a desativação dos macrorradicais de PS por reações intermoleculares com o segundo componente. Um ótimo efeito de estabilização é apenas atingido em poucos casos, nos quais a temperatura de degradação dos componentes na blenda é muito maior que deles puros. Um exemplo deste comportamento são as blendas de poli(cloreto de vinila), PVC, e PS [103]. Já em blendas de PS com poli(etileno glicol), PEG [107], a degradação do PS é acelerada pela reação de cadeias de PS com produtos da degradação do PEG. Em blendas de PS e poli(metacrilato de metila), PMMA, a degradação ocorre mais rapidamente que nos respectivos polímeros puros. A produção de grupos carbonila e hidroperóxidos é acelerada devida presença de radicais gerados pela radiação em um polímero que podem migrar para o outro polímero e iniciar a fotooxidação do polímero mais resistente. Também é provável que processos de transferência de energia ocorram durante a degradação acelerada [108].

A degradação oxidativa é dependente da concentração de oxigênio, sendo assim, as reações podem se restringir à superfície da peça, já que o oxigênio é consumido rapidamente durante a difusão para o interior do corpo de prova [43].

Na Figura 39 são apresentadas as fotografias dos corpos de prova das blendas binárias não-envelhecidas e envelhecidas fotoquimicamente por 1440 e 2880 horas.

Com o envelhecimento, as blendas tornam-se amareladas. Verificou-se o aparecimento de manchas em alto relevo com formato arredondado na blenda PPO/AES. Como estas manchas não foram notadas nas blendas binárias PPO/PS e AES/PS, tudo indica que elas podem ser um produto da interação da degradação do PPO com o AES [101]. Esta hipótese pode ser comprovada analisando-se a Figura 40, na qual são apresentadas as fotografias dos corpos de prova de impacto do AES e do HIPS envelhecidos fotoquimicamente por 1440 e 2880 horas. Como o AES, Figura 40 (A), mesmo após 2880 horas de envelhecimento permanece sem nenhuma mancha pode-se confirmar de que as manchas apresentadas pela blenda PPO/AES sejam devido a produtos da interação da degradação do PPO e do AES.

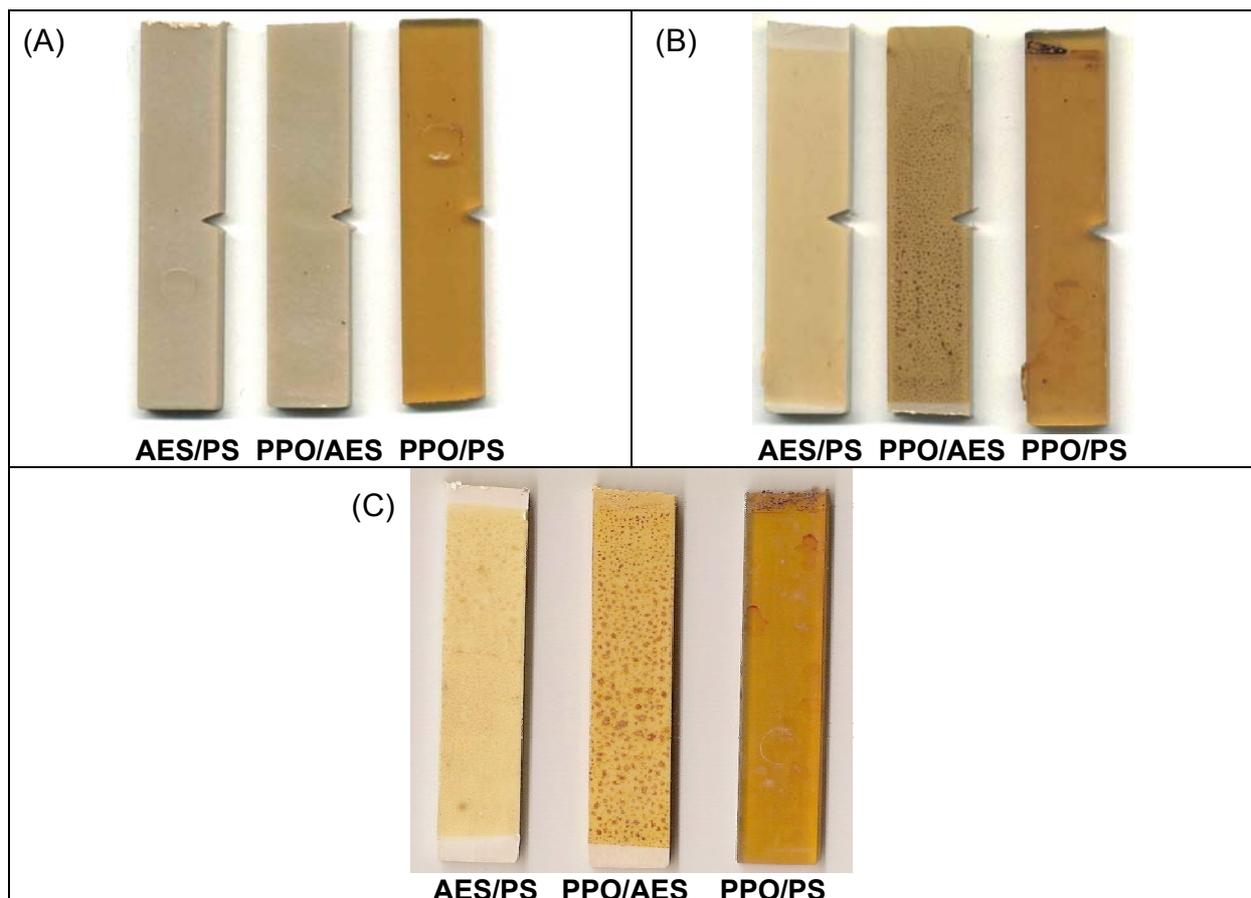
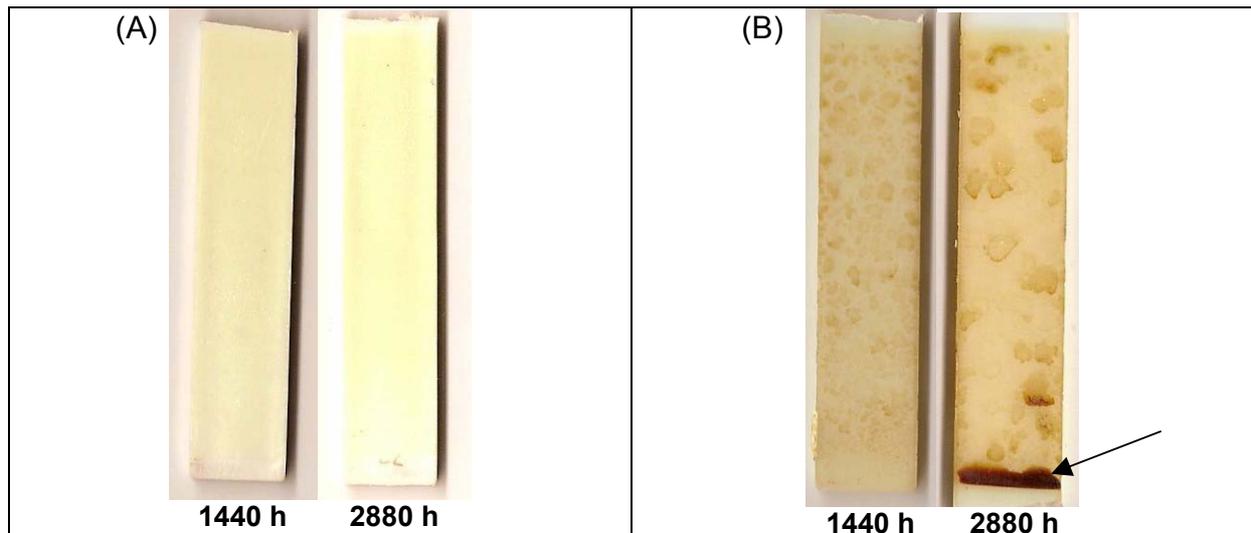


Figura 39: Fotografia dos corpos de prova de impacto das blendas AES/PS, PPO/AES e PPO/PS: (A) não-envelhecidas e envelhecidas por (B) 1440 horas; (C) 2880 horas.

Na Figura 40 (B) verifica-se que o HIPS também apresenta manchas, contudo, a superfície do HIPS permanece lisa, estas manchas são resultantes da evaporação de água após o ciclo de condensação. A mancha marrom na parte inferior do HIPS envelhecido fotoquimicamente por 2880 horas, mostrada pela seta, ocorre devido ao acúmulo de água no contato da amostra com o suporte de alumínio, catalisando localmente a degradação.



**Figura 40:** Corpos de prova de impacto envelhecidos fotoquimicamente por 1440 e 2880 horas; (A) AES; (B) HIPS.

Na Figura 41 são apresentadas as fotografias dos corpos de prova de impacto das blendas das séries 40 e 60 não-envelhecidas e envelhecidas por 1440 e 2880 horas. Com o envelhecimento, as blendas tornam-se amareladas. Da mesma forma que a blenda binária PPO/AES, as blendas ternárias apresentaram manchas em alto relevo com formato arredondado, atribuídas a produtos da degradação do PPO e do AES, reação catalisada devido a presença de água condensada sobre a superfície dos corpos de prova ao final do ciclo de envelhecimento. Nota-se também o aumento da quantidade de manchas com o aumento do teor de PPO na blenda.

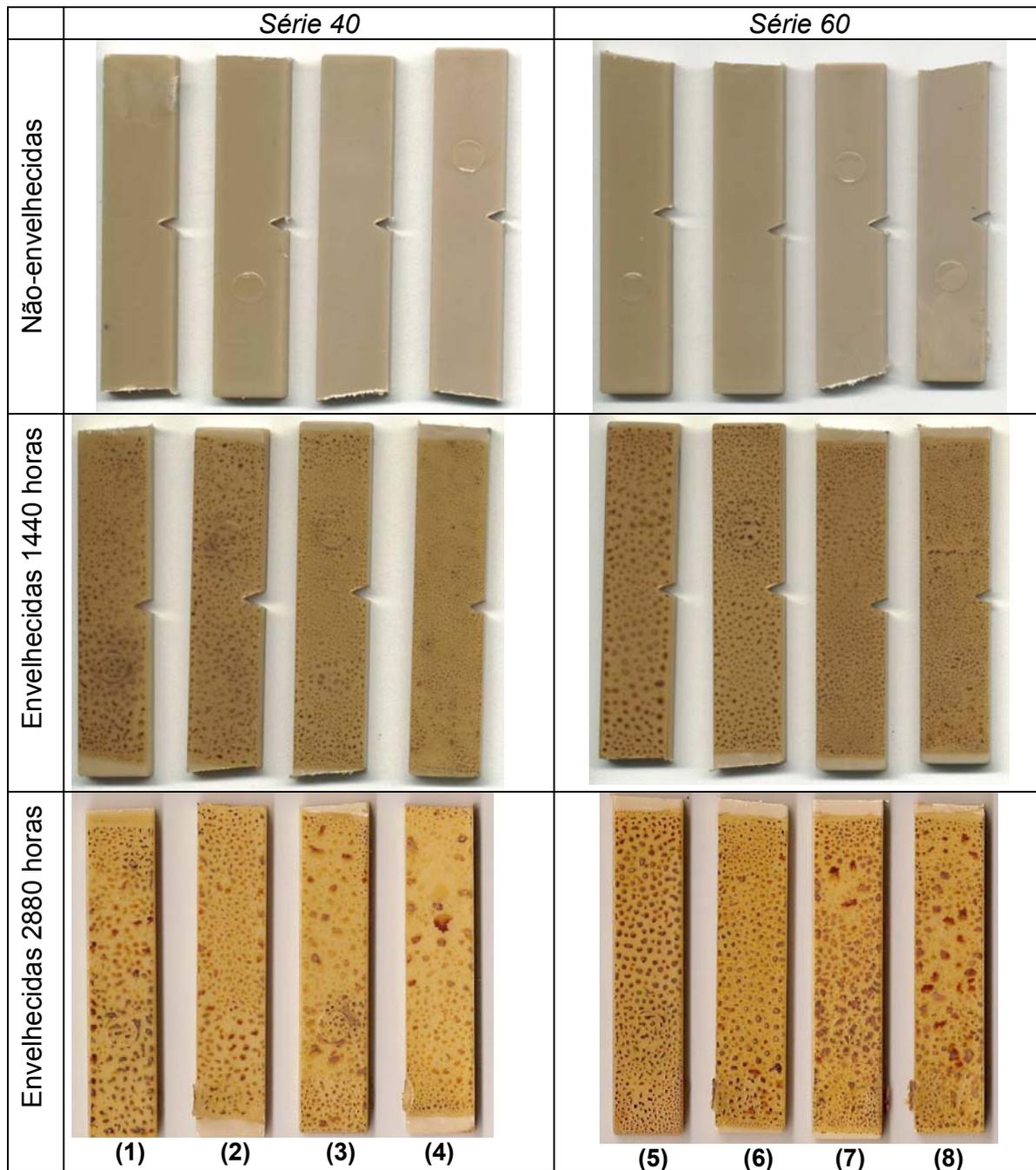
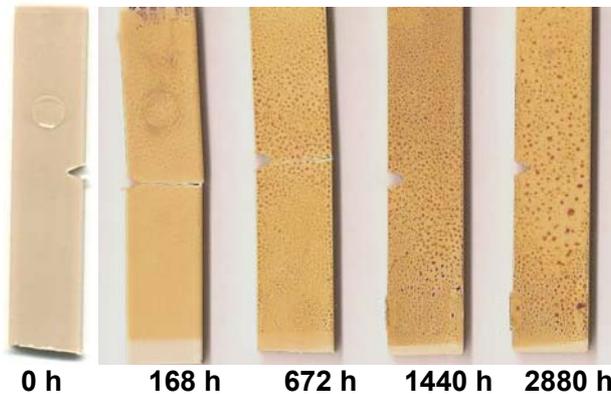


Figura 41: Corpos de prova das blendas não-envelhecidas e envelhecidas por 1440 horas e 2880 horas: (1) BT 401050; (2) BT 401545; (3) BT 402040; (4) BT 403030; (5) BT 601030; (6) BT 601525; (7) BT 602020; (8) BT 603010.

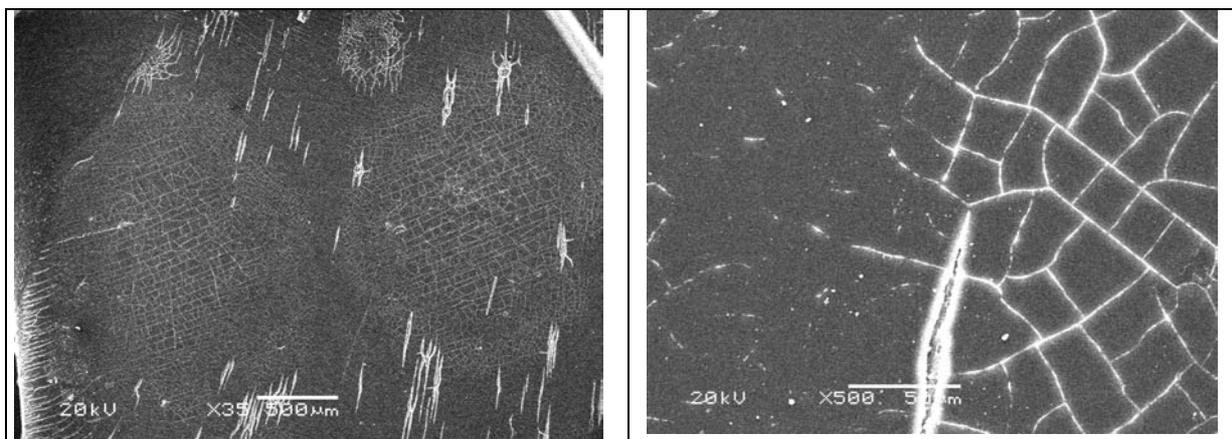
Na Figura 42 é apresentada a fotografia dos corpos de prova do ensaio de resistência ao impacto da blenda da série 50 contendo 30 % de AES não-envelhecida e envelhecida por 168, 672, 1440 e 2880 horas.



**Figura 42: Corpos de prova da blenda da série 50 contendo 30 % de AES, BT 503020 não-envelhecida e envelhecida por 168, 672, 1440 e 2880 horas.**

Observa-se que com o envelhecimento as blendas adquirem uma coloração amarelada. Pode-se perceber que as manchas de coloração marrom aumentam em quantidade e de tamanho com o aumento do tempo de envelhecimento.

A Figura 43 apresenta a micrografia eletrônica de varredura da superfície do corpo de prova da blenda da série 50 contendo 10 % de AES e 40 % de PS exposta a 672 horas de radiação. Pode-se comprovar que os pontos escuros em alto relevo nas blendas ternárias e na blenda PPO/AES são o local em que a superfície foi mais degradada, apresentando inclusive rachaduras.



**Figura 43: Micrografia da superfície do corpo de prova da blenda BT 501040 exposta a 672 horas de radiação.**

Na Figura 44 são apresentadas as fotografias das blendas PPO/HIPS (40/60), (50/50), (60/40) e Noryl<sup>®</sup> (60/40) nas seguintes condições: não-envelhecidas, envelhecidas por 1440 e 2880 horas. As blendas PPO/HIPS praticamente não apresentaram mudança no aspecto visual com o envelhecimento fotooxidativo. Já o Noryl<sup>®</sup>, uma blenda comercial PPO/HIPS que contém 0,5 % de óxido de titânio, apresentou mudança de coloração, contudo a superfície continuou lisa.

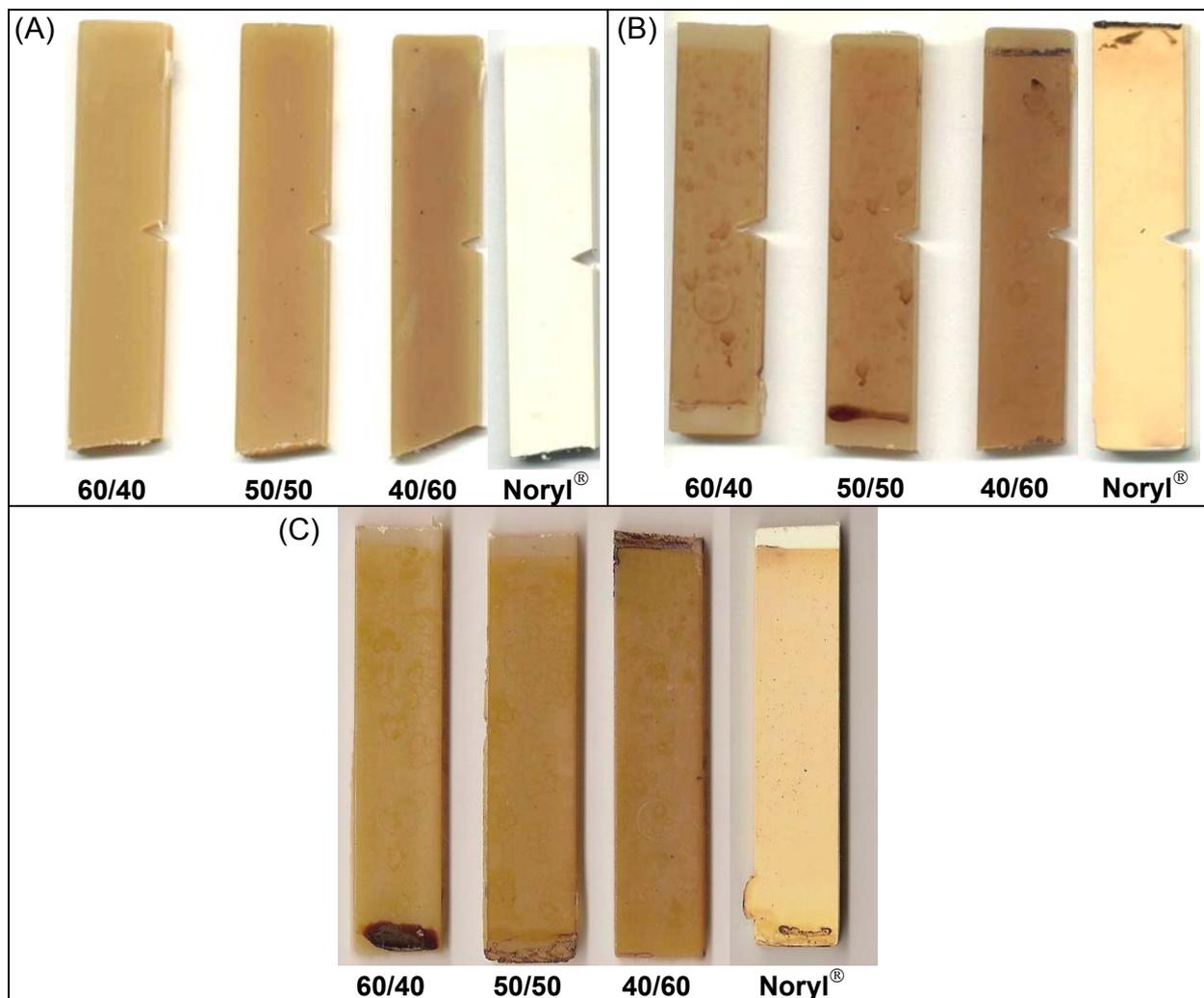


Figura 44: Corpos de prova das blendas binárias PPO/HIPS: (A) não-envelhecida e após o envelhecimento fotooxidativo por (B) 1440 horas; (C) 2880 horas.

Na Tabela 19 são apresentados os resultados obtidos do ensaio de resistência ao impacto para as blendas binárias não-envelhecidas e envelhecidas fotoquimicamente por 1440 e 2880 horas.

**Tabela 19: Resistência ao impacto Izod para o AES e para as blendas binárias não-envelhecidas e envelhecidas fotoquimicamente por 1440 e 2880 horas**

<i>Amostra</i>	<i>Resistência ao Impacto (J/m)</i>		
	<i>Não-envelhecidas</i>	<i>1440 horas</i>	<i>2880 horas</i>
<i>AES</i>	406 ± 54	439 ± 21	439 ± 12
<i>PPO/PS</i>	20 ± 2	28 ± 2	29 ± 2
<i>PPO/AES</i>	192 ± 7	189 ± 8	231 ± 26
<i>AES/PS</i>	44 ± 5	38 ± 4	46 ± 5

Na Tabela 19 pode-se observar que o AES apresentou resistência ao impacto praticamente constante com o envelhecimento, isto é um indicativo que a degradação não foi o suficiente para alterar as propriedades no *bulk* do material. Na blenda PPO/AES observa-se que com 1440 horas de envelhecimento, a resistência ao impacto praticamente não mudou, já com 2880 horas nota-se o aumento da resistência ao impacto, evidenciando que na blenda ocorre reticulação. O AES tem como sítio vulnerável à degradação, o carbono terciário do dieno, local no qual o 2-etilideno-5-norboneno, ENB, é ligado ao SAN, neste ponto ocorre a formação do radical que reage rapidamente com o oxigênio, formando o hidroperóxido. Na fotooxidação de EPDM a formação de hidroperóxidos também pode ocorrer na posição alílica do dieno [42]. A decomposição do peróxido e a adição na dupla ligação levam a reticulação, enquanto que a cisão  $\beta$  libera o dieno e forma um novo macroradical, como ilustrado no esquema da Figura 45 para degradação termooxidativa do AES. Na blenda AES/PS praticamente não ocorreu mudança na resistência ao impacto com o envelhecimento. Já a blenda PPO/PS apresentou aumento da resistência ao impacto com 1440 horas de envelhecimento, permanecendo constante com 2880 horas.

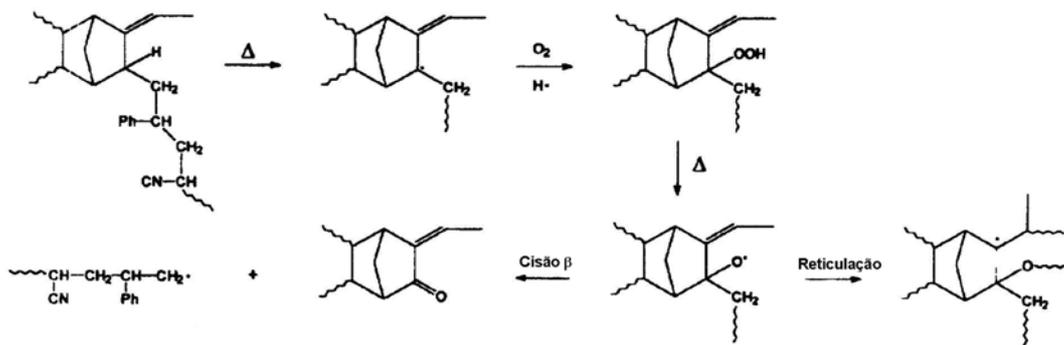


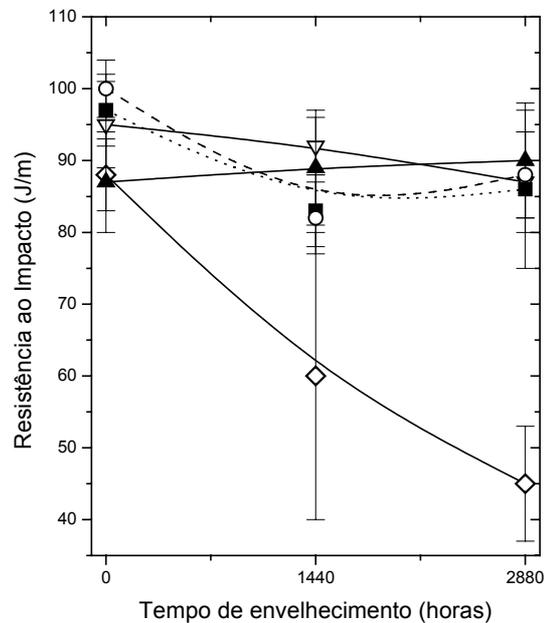
Figura 45: Esquema da degradação termooxidativa do AES [42].

Na Tabela 20 e na Figura 46 são apresentados os resultados obtidos no ensaio de resistência ao impacto para o HIPS e para as blendas PPO/HIPS não-envelhecidas e envelhecidas fotoquimicamente por 1440 e 2880 horas.

As blendas PPO/HIPS contendo 50 e 60 % de HIPS apresentaram diminuição de aproximadamente 15 % na resistência ao impacto após 1440 horas de envelhecimento fotooxidativo, permanecendo constante após 2880 horas. Estes resultados são semelhantes aos observados por Saron [65], para blendas de PPO/HIPS envelhecidas fotoquimicamente por 1440 horas, diminuição de 10 % e 2928 horas, diminuição de 18 %. Essa diminuição da resistência ao impacto com o envelhecimento está relacionada ao alto teor de HIPS apresentado por estas blendas, 60 e 50 % respectivamente. Como pode ser notado na Figura 46, o HIPS apresenta uma drástica queda na resistência ao impacto com o envelhecimento. Segundo a literatura [59,62] a degradação do HIPS ocorre para comprimento de onda,  $\lambda$ , maior que 300 nm e tem início com a formação de hidroperóxidos na posição alílica da fase polibutadieno, o que acarreta perda de propriedades mecânicas. Já a blenda contendo 60 % de PPO e o Noryl<sup>®</sup>, que contém 40 % de HIPS, não apresentaram alteração na resistência ao impacto com o envelhecimento. Este resultado é contrastante com o observado por Saron [65] para o HIPS e para a blenda PPO/HIPS contendo 60 % de PPO, os quais apresentaram uma diminuição de aproximadamente 60 % na resistência ao impacto quando envelhecidos fotoquimicamente por 2928 horas.

**Tabela 20: Resistência ao impacto Izod para o HIPS e para as blendas PPO/HIPS não-envelhecidas e envelhecidas fotoquimicamente por 1440 e 2880 horas**

Amostra	Resistência ao Impacto (J/m)		
	Não-envelhecidas	1440 horas	2880 horas
HIPS	$88 \pm 5$	$60 \pm 20$	$45 \pm 8$
PPO/HIPS 40/60	$97 \pm 5$	$83 \pm 5$	$86 \pm 11$
PPO/HIPS 50/50	$100 \pm 4$	$82 \pm 5$	$88 \pm 6$
PPO/HIPS 60/40	$87 \pm 7$	$89 \pm 8$	$90 \pm 8$
Noryl <sup>®</sup> (60/40)	$95 \pm 6$	$92 \pm 4$	$87 \pm 7$



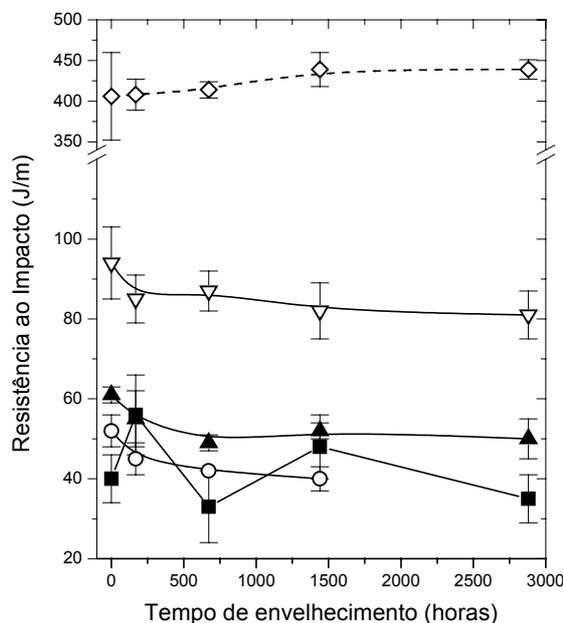
**Figura 46: Resistência ao impacto do HIPS e das blendas PPO/HIPS em função do tempo de envelhecimento fotooxidativo; (◇) HIPS; (■) PPO/HIPS (40/60); (○) PPO/HIPS (50/50); (▲) PPO/HIPS (60/40); (▽) Noryl<sup>®</sup> (60/40).**

Tanto as blendas ternárias como as binárias obtidas neste trabalho foram confeccionadas sem a utilização de qualquer agente antioxidante ou estabilizante de processo, além dos contidos nos respectivos polímeros, os quais, em princípio atuam durante o primeiro processamento, contudo as blendas foram submetidas a dois

processamentos, a extrusão e a injeção. Já o Noryl<sup>®</sup>, foi submetido somente a um processamento, a injeção. Contudo, não notou-se a influência dos estabilizantes na resistência ao impacto, já que seu valor é semelhante à blenda com similar teor de HIPS sem nenhum estabilizante. Na Tabela 21 e na Figura 47 são apresentados os resultados do ensaio de resistência ao impacto para as blendas ternárias da série 50 sem envelhecer e envelhecidas por 168, 672, 1440 e 2880 horas.

**Tabela 21: Resistência ao impacto Izod para o AES e para as blendas ternárias da série 50 não-envelhecidas e envelhecidas por 168, 672, 1440 e 2880 horas**

% de EPDM na blenda	<i>Resistência ao Impacto (J/m)</i>				
	<i>Não-envelhecidas</i>	<i>168 horas</i>	<i>672 horas</i>	<i>1440 horas</i>	<i>2880 horas</i>
5	40 ± 6	56 ± 10	33 ± 9	48 ± 8	35 ± 6
7,5	52 ± 4	45 ± 4	42	40 ± 3	–
10	61 ± 2	55 ± 7	49 ± 2	52 ± 2	50 ± 5
15	94 ± 9	85 ± 6	87 ± 5	82 ± 7	81 ± 6
(AES) 50	406 ± 54	408 ± 19	414 ± 10	439 ± 21	439 ± 12



**Figura 47: Resistência ao impacto Izod em função do tempo de envelhecimento para o AES e as blendas da série 50: (-◇-) AES - 50 % de EPDM; (■) 5 % de EPDM; (O) 7,5 % de EPDM; (▲) 10 % de EPDM; (▽) 15 % de EPDM.**

Nota-se que a resistência ao impacto das blendas da série 50 é praticamente independente do tempo de envelhecimento. Somente a blenda contendo 5 % de EPDM apresenta uma oscilação nesta propriedade em torno de 40 J/m com o envelhecimento.

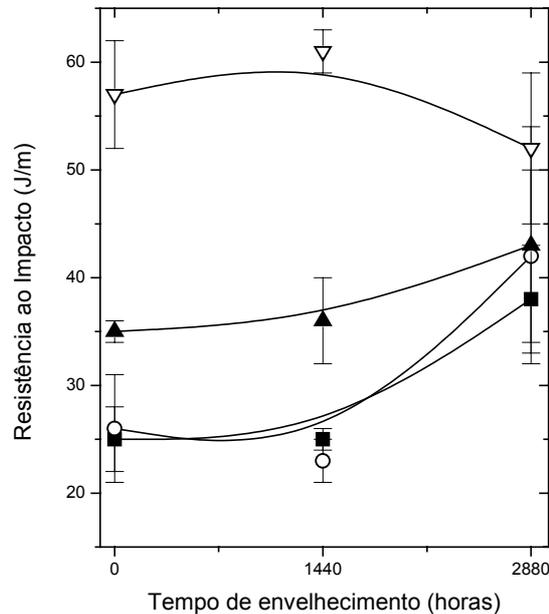
Comparando-se a resistência ao impacto das blendas ternárias da série 50 com a blenda PPO/HIPS contendo similar teor de PPO, 50 %; verifica-se que a blenda PPO/HIPS apresenta diminuição da resistência ao impacto com o envelhecimento, enquanto que a blenda da série 50 com semelhante teor de elastômero, 5 %, apresenta resistência ao impacto constante durante o envelhecimento. Este fato comprova a maior estabilidade do elastômero com baixo teor de insaturações (EPDM) em relação ao polibutadieno.

Na Tabela 22 e na Figura 48 é apresentada a resistência ao impacto para as blendas da série 40 não-envelhecidas e envelhecidas fotoquimicamente por 1440 e 2880 horas.

**Tabela 22: Resistência ao impacto Izod para as blendas PPO/AES/PS da série 40 não-envelhecidas e envelhecidas fotoquimicamente por 1440 e 2880 horas**

% de EPDM na blenda	<i>Resistência ao Impacto (J/m)</i>		
	<i>Não-envelhecidas</i>	<i>1440 horas</i>	<i>2880 horas</i>
5	25 ± 3	25 ± 1	38 ± 5
7,5	26 ± 5	23 ± 2	42 ± 8
10	35 ± 1	36 ± 4	43 ± 11
15	57 ± 5	61 ± 2	52 ± 7

As blendas contendo 5 e 7,5 % de EPDM apresentaram resistência ao impacto praticamente inalterada quando envelhecidas por 1440 horas, contudo, ao serem envelhecidas 2880 horas elas apresentaram sensível aumento nesta propriedade. Este aumento pode estar relacionado com uma possível reticulação da fase AES. As blendas contendo 10 e 15 % de AES envelhecidas apresentaram resistência ao impacto similar às correspondentes blendas não-envelhecidas, dentro do desvio padrão da medida.

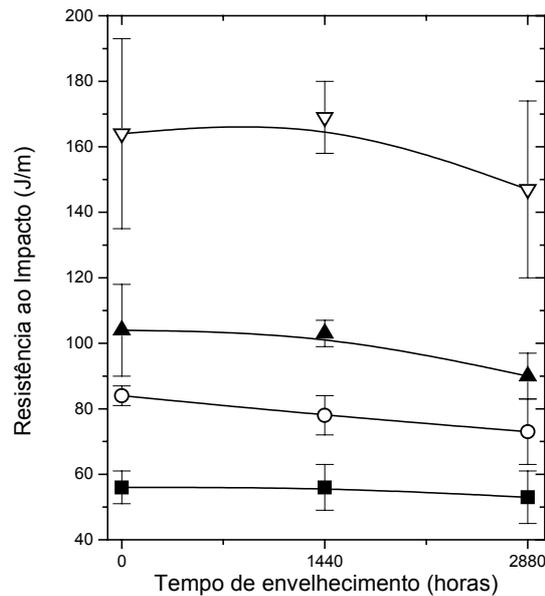


**Figura 48: Resistência ao impacto Izod em função do tempo de envelhecimento para as blendas da série 40; (■) 5 % de EPDM; (○) 7,5 % de EPDM; (▲) 10 % de EPDM; (▽) 15 % de EPDM.**

Diferentemente das blendas PPO/HIPS que apresentam resistência ao impacto constante durante o envelhecimento, Tabela 20, as blendas ternárias apresentam dependência com o teor de EPDM, ou seja, as blendas contendo teores de EPDM acima de 7,5% apresentaram comportamento semelhante às blendas PPO/HIPS, enquanto que continham 7,5 % ou menores teores apresentaram maior resistência ao impacto. Na Tabela 23 e na Figura 49 é apresentada a resistência ao impacto para as blendas da série 60 não-envelhecidas e envelhecidas por 1440 e 2880 horas.

**Tabela 23: Resistência ao impacto Izod para as blendas PPO/AES/PS da série 60 não-envelhecidas e envelhecidas fotoquimicamente por 1440 e 2880 horas**

% de EPDM na blenda	<i>Resistência ao Impacto (J/m)</i>		
	<i>Não-envelhecidas</i>	<i>1440 horas</i>	<i>2880 horas</i>
5	56 ± 5	56 ± 7	53 ± 8
7,5	84 ± 3	78 ± 6	73 ± 10
10	104 ± 14	103 ± 4	90 ± 7
15	164 ± 29	169 ± 11	164 ± 13



**Figura 49: Resistência ao impacto Izod em função do tempo de envelhecimento para as blendas da série 60: (■) 5 % de EPDM; (○) 7,5 % de EPDM; (▲) 10 % de EPDM; (▽) 15 % de EPDM.**

Como apresentado na Figura 49, o envelhecimento fotooxidativo praticamente não afetou a resistência ao impacto das blendas, já que os valores estão dentro da faixa do desvio padrão da medida. Comparando-se as blendas da série 60 com as blendas binárias, Tabelas 19 e 20, verifica-se que tanto as blendas ternárias como as blendas apresentaram resistência ao impacto praticamente constante durante o envelhecimento fotooxidativo, fato que pode indicar que internamente as blendas não sofreram degradação suficiente para ser notada nesta propriedade.

Nas Tabelas 24, 25 e 26 e na Figura 50 são apresentadas as propriedades mecânicas obtidas através do ensaio de tração para o HIPS e para as blendas PPO/HIPS não-envelhecidas e envelhecidas fotoquimicamente por 1440 e 2880 horas.

Na Figura 50 (A) observa-se que tanto o HIPS como as blendas ricas em HIPS apresentaram queda na resistência à tração na força máxima até 1440 horas de envelhecimento fotooxidativo, permanecendo constante após até 2880 horas. Já a blenda contendo 40 % de HIPS e o Noryl<sup>®</sup> apresentaram aumento na resistência à tração na força máxima após o envelhecimento fotooxidativo.

**Tabela 24: Resistência à tração na força máxima para o HIPS e para as blendas PPO/HIPS não-envelhecidas e envelhecidas fotoquimicamente por 1440 e 2880 horas**

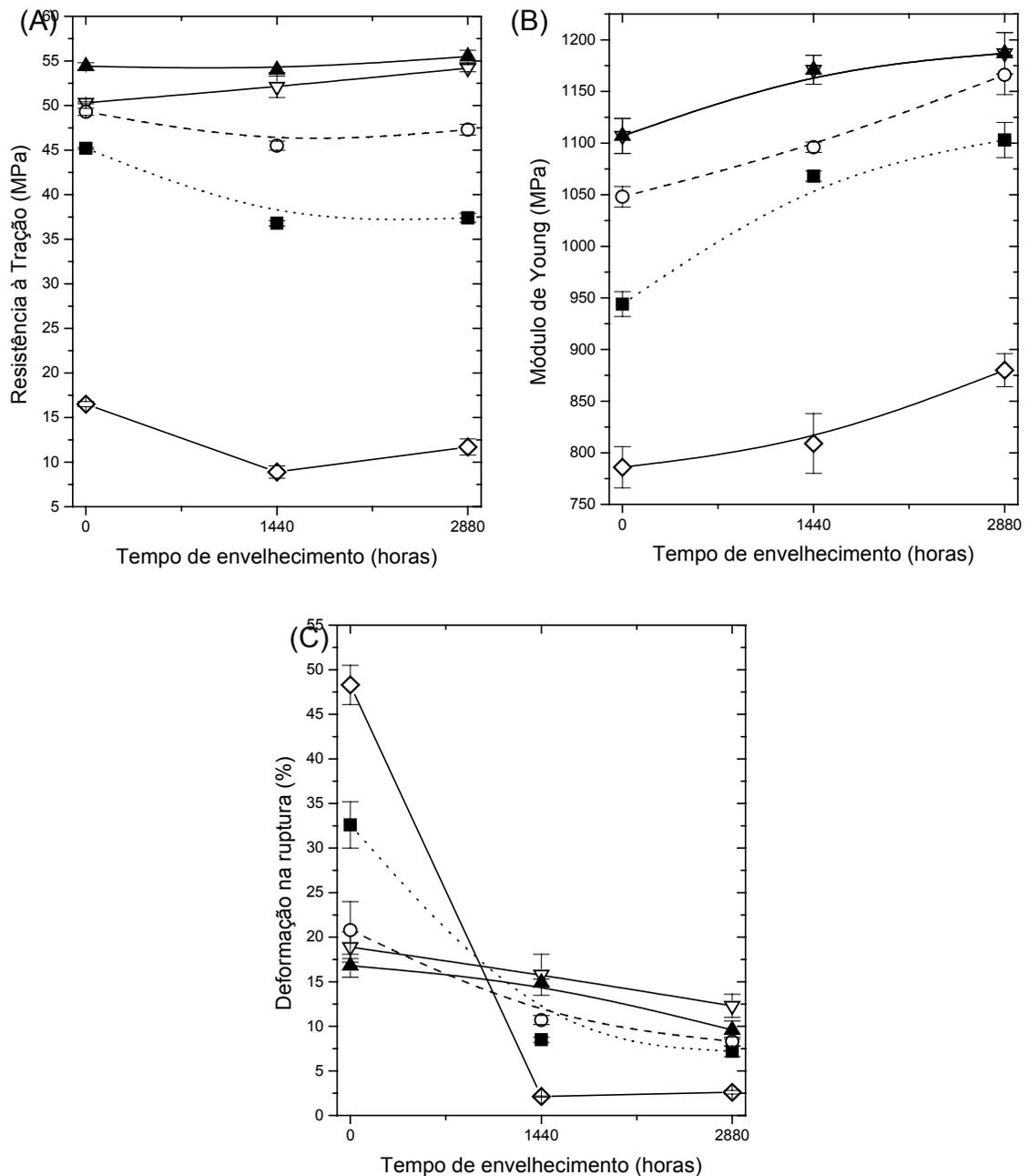
Amostra	Resistência à Tração (MPa)		
	Não-envelhecidas	1440 horas	2880 horas
HIPS	16,5 ± 0,3	8,9 ± 0,7	11,7 ± 0,9
PPO/HIPS 40/60	45,2 ± 0,1	36,8 ± 0,3	37,4 ± 0,5
PPO/HIPS 50/50	49,3 ± 0,4	45,5 ± 0,5	47,3 ± 0,6
PPO/HIPS 60/40	54,4 ± 0,4	54,0 ± 0,3	55,5 ± 0,7
Noryl <sup>®</sup> (60/40)	50,3 ± 0,1	52,1 ± 1,2	54,2 ± 0,4

**Tabela 25: Módulo de Young para o HIPS e para as blendas PPO/HIPS não-envelhecidas e envelhecidas fotoquimicamente por 1440 e 2880 horas**

Amostra	Módulo de Young (MPa)		
	Não-envelhecidas	1440 horas	2880 horas
HIPS	786 ± 20	809 ± 29	880 ± 16
PPO/HIPS 40/60	944 ± 12	1068 ± 5	1103 ± 17
PPO/HIPS 50/50	1048 ± 10	1096 ± 5	1166 ± 19
PPO/HIPS 60/40	1107 ± 17	1171 ± 14	1187 ± 20
Noryl <sup>®</sup> (60/40)	1126 ± 16	1172 ± 26	1216 ± 21

**Tabela 26: Deformação na ruptura para o HIPS e para as blendas PPO/HIPS não-envelhecidas e envelhecidas fotoquimicamente por 1440 e 2880 horas**

Amostra	Deformação na Ruptura (%)		
	Não-envelhecidas	1440 horas	2880 horas
HIPS	48,3 ± 2,2	2,13 ± 0,06	2,6 ± 0,2
PPO/HIPS 40/60	32,6 ± 2,6	8,5 ± 0,3	7,2 ± 0,6
PPO/HIPS 50/50	20,8 ± 3,2	10,7 ± 0,5	8,3 ± 0,5
PPO/HIPS 60/40	16,8 ± 1,3	14,9 ± 0,4	9,6 ± 1,0
Noryl <sup>®</sup> (60/40)	18,9 ± 1,7	15,8 ± 2,3	12,3 ± 1,3



**Figura 50: (A) Resistência à Tração; (B) Módulo de Young; (C) Deformação na Ruptura das blendas PPO/HIPS: (◇) HIPS; (■) PPO/HIPS (40/60); (○) PPO/HIPS (50/50); (▲) PPO/HIPS (60/40); (▽) Noryl® (60/40).**

Segundo Saron, [65] as blendas PPO/HIPS envelhecidas por tempos semelhantes mostraram aumento na resistência à tração na ruptura com o envelhecimento. Para blendas com composição semelhante, geralmente a resistência à

tração na força máxima e na ruptura apresenta a mesma tendência, sendo assim, esse resultado é contrastante com os obtidos neste trabalho, já que observou-se uma diminuição da resistência para as blendas com 50 e 60 % de HIPS.

Na Figura 50 (B) pode-se notar que todas as amostras apresentaram aumento do módulo com o aumento do tempo de envelhecimento fotooxidativo. Esta propriedade está diretamente relacionada à rigidez do material, sendo assim, isto indica que tanto o HIPS como as blendas se tornaram mais rígidas após o envelhecimento, fato que pode estar relacionado a reticulação do material.

A Figura 50 (C) apresenta a deformação na ruptura em função do tempo de envelhecimento. No ensaio de tração esta é a propriedade mais sensível ao envelhecimento de um material, já que está diretamente relacionada com o entrelaçamento de cadeias. Verifica-se que o HIPS apresenta uma drástica queda da deformação na ruptura com o envelhecimento. As blendas PPO/HIPS seguem a mesma tendência, sendo maior a queda quanto maior o teor de HIPS na blenda. A diminuição da deformação na ruptura pode ser reflexo de reações químicas no material, como reticulações, que restringem a movimentação das cadeias, diminuindo a permeação de oxigênio e tornando o material mais quebradiço. As duplas ligações C=C da fase de polibutadieno seriam, a princípio, pontos onde poderiam ocorrer estas reticulações. A fotodegradação do HIPS tem início com a formação de hidroperóxidos na posição alílica da fase polibutadieno. Como eles são foto e termo-estáveis, são considerados os principais grupos na fotodegradação do polibutadieno [59].

Nas Tabelas 27, 28 e 29 e na Figura 51 são apresentadas as propriedades mecânicas obtidas através do ensaio de tração das blendas da série 50 não-envelhecidas e envelhecidas fotoquimicamente por 168, 672, 1440 e 2880 horas.

Na Figura 51 (A) observa-se que o envelhecimento fotooxidativo praticamente não afetou a resistência à tração na força máxima, já que esta propriedade sofreu pequenas variações, estando na faixa do desvio padrão das análises. Esta propriedade está relacionada com a coesão das cadeias antes de sofrerem escoamento plástico, sendo assim, para ser notada variação nesta propriedade seria preciso que a blenda fosse submetida a um envelhecimento por maiores tempos.

**Tabela 27: Resistência à tração para o AES e para as blendas ternárias da série 50 não-envelhecidas e envelhecidas por 168, 672, 1440 e 2880 horas**

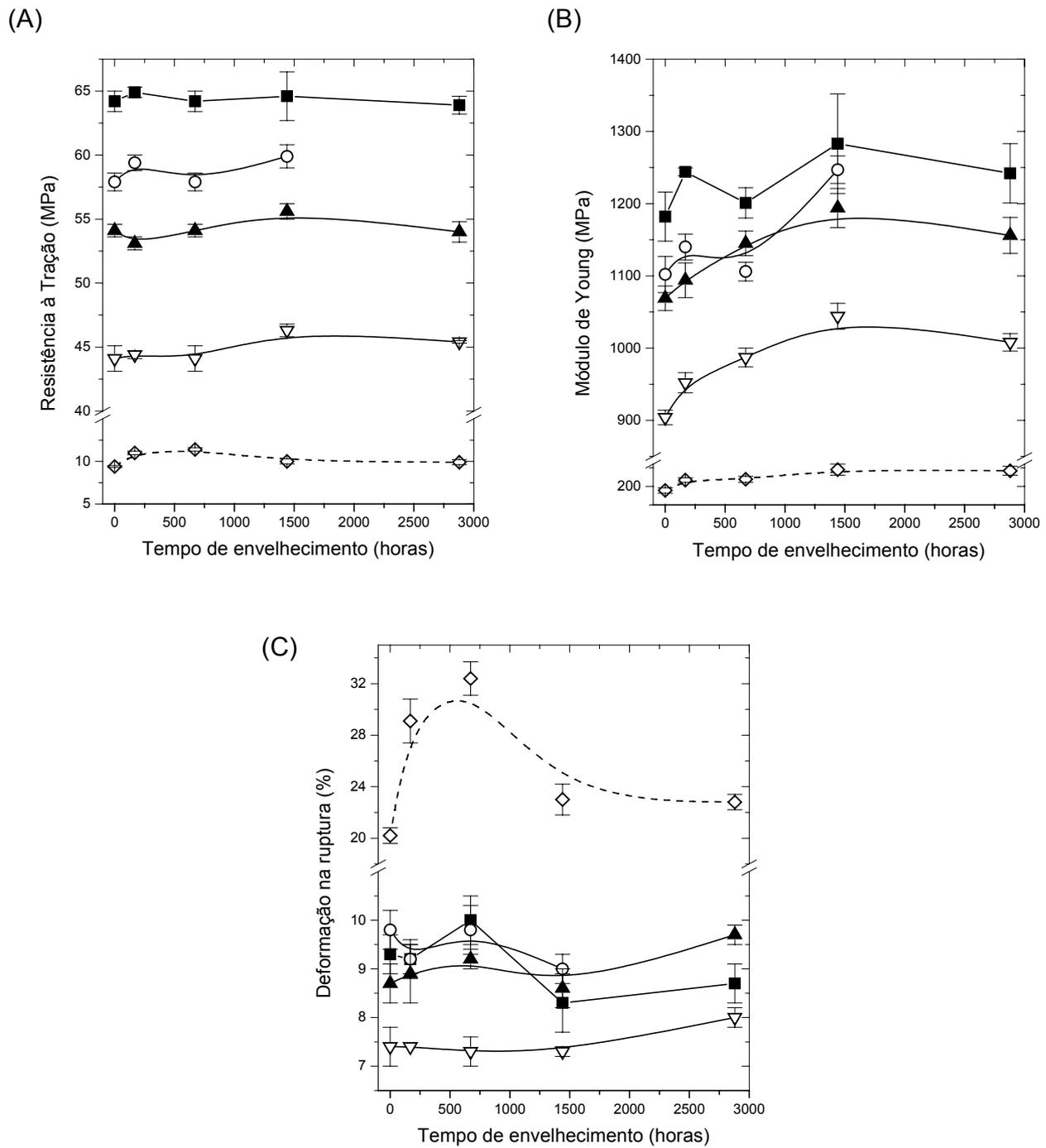
% de EPDM na blenda	<i>Resistência à Tração (MPa)</i>				
	<i>Não-envelhecidas</i>	<i>168 horas</i>	<i>672 horas</i>	<i>1440 horas</i>	<i>2880 horas</i>
5	64,2 ± 0,8	64,9 ± 0,4	64,2 ± 0,8	64,6 ± 1,9	63,9 ± 0,7
7,5	57,9 ± 0,7	59,4 ± 0,6	57,9 ± 0,7	59,9 ± 0,9	–
10	54,1 ± 0,5	53,1 ± 0,5	54,1 ± 0,5	55,6 ± 0,6	54,0 ± 0,8
15	44,1 ± 1,0	44,4 ± 0,3	44,1 ± 1,0	46,3 ± 0,5	45,4 ± 0,1
50 (AES)	9,4 ± 0,1	11,0 ± 0,2	11,4 ± 0,2	10,0 ± 0,3	9,9 ± 0,3

**Tabela 28: Módulo de Young para o AES e para as blendas ternárias da série 50 não-envelhecidas e envelhecidas por 168, 672, 1440 e 2880 horas**

% de EPDM na blenda	<i>Módulo de Young (MPa)</i>				
	<i>Não-envelhecidas</i>	<i>168 horas</i>	<i>672 horas</i>	<i>1440 horas</i>	<i>2880 horas</i>
5	1182 ± 34	1244 ± 5,5	1201 ± 21	1283 ± 69	1242 ± 41
7,5	1102 ± 25	1140 ± 18	1106 ± 13	1247 ± 19	–
10	1069 ± 17	1094 ± 24	1145 ± 17	1194 ± 27	1156 ± 25
15	904 ± 10	952 ± 14	987 ± 13	1044 ± 18	1008 ± 12
50 (AES)	189 ± 7	217 ± 6	219 ± 8	245 ± 15	242 ± 12

**Tabela 29: Deformação na ruptura para o AES e para as blendas ternárias da série 50 não-envelhecidas e envelhecidas por 168, 672, 1440 e 2880 horas**

% de EPDM na blenda	<i>Deformação na ruptura (%)</i>				
	<i>Não-envelhecidas</i>	<i>168 horas</i>	<i>672 horas</i>	<i>1440 horas</i>	<i>2880 horas</i>
5	9,3 ± 0,4	9,2 ± 0,4	10,0 ± 0,5	8,3 ± 0,6	8,7 ± 0,4
7,5	9,8 ± 0,4	9,2 ± 0,3	9,8 ± 0,5	9 ± 0,3	–
10	8,7 ± 0,4	8,9 ± 0,6	9,2 ± 0,2	8,6 ± 0,4	9,7 ± 0,2
15	7,4 ± 0,4	7,4 ± 0,1	7,3 ± 0,3	7,3 ± 0,1	8,0 ± 0,2
50 (AES)	20,2 ± 0,6	29,1 ± 1,7	32,4 ± 1,3	23,0 ± 1,2	22,8 ± 0,6



**Figura 51: (A) Resistência à Tração; (B) Módulo de Young; (C) Deformação na Ruptura das blendas ternárias da série 50 não-envelhecidas e envelhecidas por 168, 672, 1440 e 2880 horas; (-◇-) AES - 50 % de EPDM; (■) 5 % de EPDM; (O) 7,5 % de EPDM; (▲) 10 % de EPDM; (▽) 15 % de EPDM.**

Na Figura 51 (B) observa-se que as blendas ternárias apresentaram grande variação no módulo para os primeiros tempos de envelhecimento, atingindo o máximo com 1440 horas de envelhecimento. Esse aumento no módulo pode ser devido a reações de reticulação, como ocorreu, por exemplo, no AES para o qual após o rompimento do corpo de prova observou-se o envergamento no sentido da face que ficou exposta a radiação, evidenciando que a face que ficou exposta está reticulada.

Na Figura 51 (C) pode-se observar que o AES apresentou a máxima deformação na ruptura após 672 horas de envelhecimento e pode estar relacionada ao máximo grau de reticulação, ocorrendo a quebra de ligações após esse tempo de envelhecimento.

Nas Tabelas 30, 31 e 32 e na Figura 52 são apresentadas as propriedades mecânicas obtidas através do ensaio de tração das blendas das séries 40 e 60 não-envelhecidas e envelhecidas fotoquimicamente por 1440 e 2880 horas.

**Tabela 30: Resistência à tração para o AES e para as blendas ternárias das séries 40 e 60 não-envelhecidas e envelhecidas por 1440 e 2880 horas**

% de EPDM na Blenda	Resistência à Tração (MPa)					
	Série 40			Série 60		
	Não- envelhecidas	1440 horas	2880 horas	Não- envelhecidas	1440 horas	2880 horas
5	62,6 ± 0,7	61,4 ± 0,2	64 ± 1,0	62,7 ± 0,6	61,9 ± 0,2	64,0 ± 1,0
7,5	57,4 ± 0,3	58,5 ± 1,0	61,2 ± 0,3	57,2 ± 0,6	58,1 ± 0,4	60,0 ± 0,5
10	52,4 ± 0,3	52,8 ± 0,2	55,0 ± 0,5	53,7 ± 0,4	53,0 ± 0,2	54,9 ± 0,6
15	43,9 ± 0,9	44,6 ± 0,2	46,3 ± 0,3	44,9 ± 0,4	44,9 ± 0,2	47,0 ± 0,6

**Tabela 31: Módulo de Young para o AES e para as blendas ternárias das séries 40 e 60 não-envelhecidas e envelhecidas por 1440 e 2880 horas**

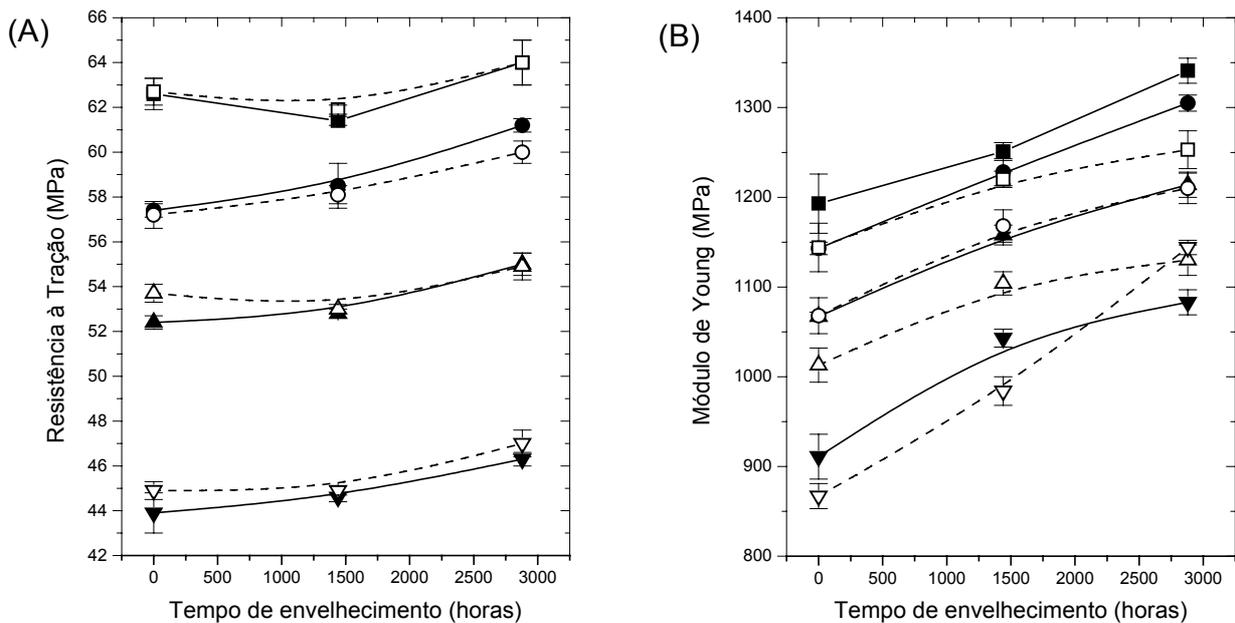
% de EPDM na Blenda	Módulo de Young (MPa)					
	Série 40			Série 60		
	Não-envelhecidas	1440 horas	2880 horas	Não-envelhecidas	1440 horas	2880 horas
5	1193 ± 33	1251 ± 10	1341 ± 14	1144 ± 27	1220 ± 9	1253 ± 21
7,5	1143 ± 7	1228 ± 15	1305 ± 9	1068 ± 20	1168 ± 18	1210 ± 17
10	1067 ± 5	1158 ± 11	1214 ± 14	1013 ± 19	1104 ± 13	1130 ± 17
15	911 ± 25	1043 ± 10	1083 ± 14	867 ± 14	984 ± 16	1144 ± 8

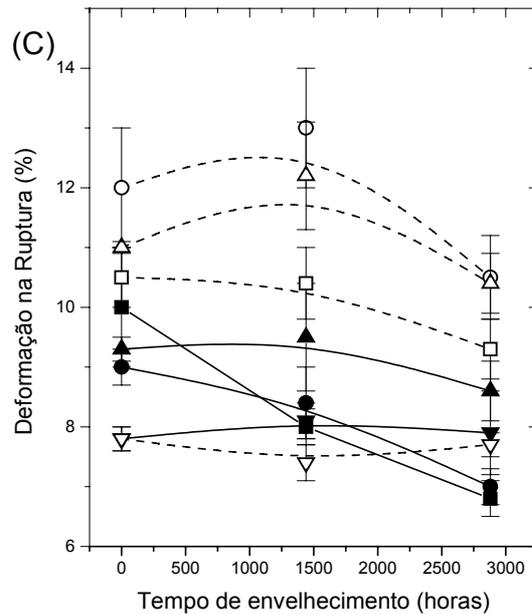
**Tabela 32: Deformação na Ruptura para o AES e para as blendas ternárias das séries 40 e 60 não-envelhecidas e envelhecidas por 1440 e 2880 horas**

% de EPDM na Blenda	Deformação na Ruptura (%)					
	Série 40			Série 60		
	Não-envelhecidas	1440 horas	2880 horas	Não-envelhecidas	1440 horas	2880 horas
5	10 ± 1,0	8,0 ± 0,3	6,8 ± 0,3	10,5 ± 0,5	10,4 ± 0,6	9,3 ± 0,5
7,5	9,0 ± 0,3	8,4 ± 0,6	7,0 ± 0,3	12 ± 1,0	13 ± 1,0	10,5 ± 0,7
10	9,3 ± 0,2	9,5 ± 0,9	8,6 ± 0,5	11,0 ± 0,1	12,2 ± 0,9	10,4 ± 0,5
15	7,8 ± 0,2	8,1 ± 0,3	7,9 ± 0,7	7,8 ± 0,2	7,4 ± 0,3	7,7 ± 0,2

Como nas blendas da série 50, verificou-se na Figura 52 (A) que o envelhecimento praticamente não influenciou a resistência à tração na força máxima, já que esta propriedade sofreu pequenas variações, estando na faixa do desvio padrão das análises. Também não foram notadas diferenças significativas entre as blendas da série 40 e 60 em relação ao envelhecimento; isto é atribuído ao fato desta propriedade não apresentar alta sensibilidade ao envelhecimento. Já o módulo, apresentado na Figura 52 (B), apresentou-se sensível ao envelhecimento, mostrando aumento desta propriedade com o aumento do tempo de envelhecimento. Tanto antes de envelhecer como após o envelhecimento, as blendas da série 40 apresentaram maior valor de

módulo que a blenda com similar teor de EPDM da série 60, isto se deve ao PS ter maior módulo que o PPO. Observa-se ainda que o comportamento das blendas da série 40 e 60 é diferente das blendas da série 50, Figura 51 (B), já que as últimas apresentaram maior valor de módulo com 1440 horas de envelhecimento. Este comportamento é uma evidência que pode estar ocorrendo interação entre os mecanismos de degradação dos polímeros, os quais podem ser afetados pelo grau de mistura e pela razão mássica dos componentes da blenda [41]. Observa-se na Figura 52 (C) que a influência desses fatores fica ainda mais evidente, já que como as blendas apresentam composição e grau de mistura diferente, o entrelaçamento entre as fases também o é, com isso, nota-se que com exceção da blenda contendo 15 % de EPDM da série 60, estas blendas apresentam maior deformação na ruptura que as blendas da série 40 para o mesmo tempo de envelhecimento.





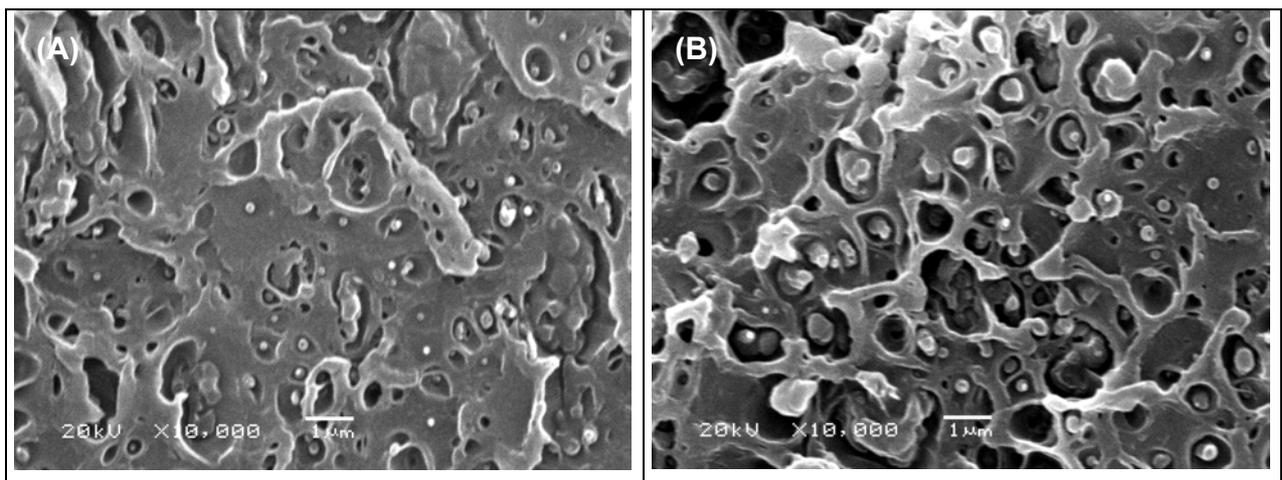
**Figura 52: (A) Resistência à Tração; (B) Módulo de Young; (C) Deformação na Ruptura das blendas em função do tempo de envelhecimento fotooxidativo; série 40 (símbolo fechado e linha cheia); série 60 (símbolo aberto e linha tracejada); ( ) 5 % de EPDM; (O) 7,5 % de EPDM; (Δ) 10 % de EPDM; (▽) 15 % de EPDM.**

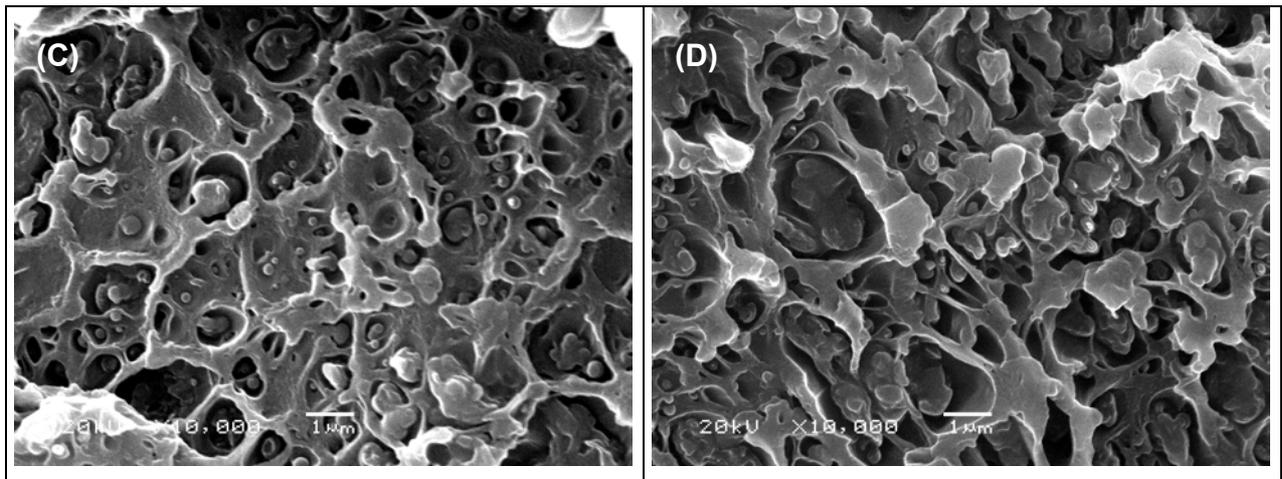
A maioria das blendas apresentou deformação na ruptura praticamente constante, considerando-se o desvio padrão das medias, somente as blendas da série 40 contendo 5 e 10 % de EPDM, 50 e 40 % de PS é que apresentaram diminuição da deformação com o envelhecimento.

Comparando-se as propriedades mecânicas obtidas pelo ensaio de tração das blendas PPO/HIPS, Figura 50 e PPO/AES/PS, Figuras 51 e 52, antes e após o envelhecimento, verifica-se que com o envelhecimento as blendas PPO/HIPS apresentaram maior queda na resistência à tração e na deformação na ruptura. O módulo de ambos os conjuntos de blendas apresentou aumento similar. Com exceção da deformação na ruptura, as blendas PPO/AES/PS apresentam propriedades mecânicas semelhantes às das blendas PPO/HIPS.

#### IV. 5 MORFOLOGIA DAS BLENIDAS

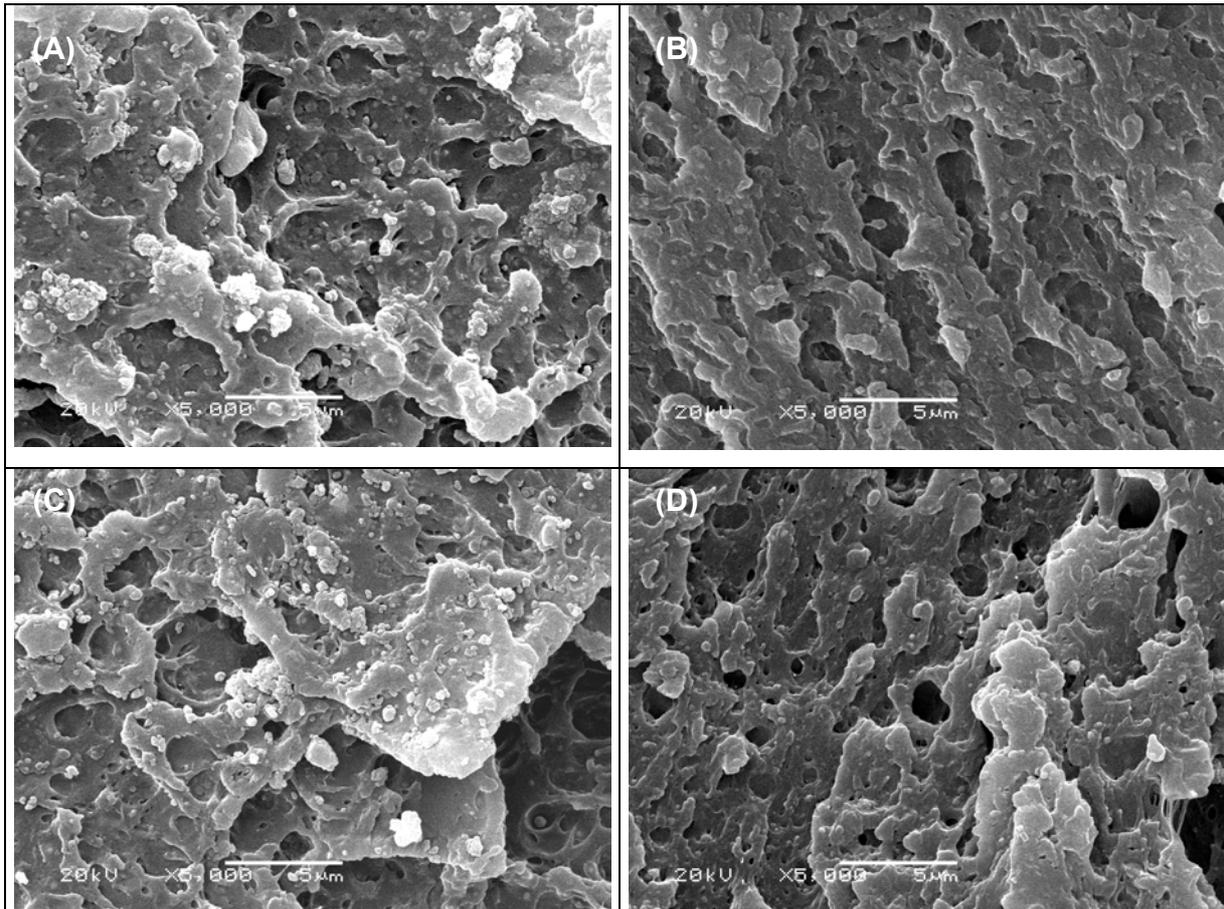
A Figura 53 apresenta as micrografias das fraturas criogênicas dos corpos de prova das blendas da série 50 no sentido perpendicular à injeção. A morfologia da fratura mostra uma estrutura complexa. Como evidenciado pela análise dinâmico-mecânica, a matriz da blenda é a fase vítrea. O EPDM aparece nas fraturas como partículas. Observa-se que com o aumento do teor de AES na blenda, aumenta-se também o tamanho da fase elastomérica. Este resultado é concordante com os resultados apresentados por Yang e cols. [109] para blendas de polietileno linear de baixa densidade, LLDPE, e PS, que observaram o aumento do tamanho de partículas com o aumento do teor de PS na blenda. Em blendas de policarbonato, PC, com polipropileno, PP, Favis e Chalifoux [110] observaram um aumento gradual nas dimensões da fase dispersa com o aumento do teor do componente em menor proporção para blendas contendo até 30 % de fase dispersa. 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 [111]. Aparentemente a blenda com 30 % de AES, Figura 53 (D), praticamente não apresenta as partículas esféricas soltas nas cavidades, evidenciando maior adesão entre a matriz e a fase elastomérica, justificando a maior resistência ao impacto apresentada por esta blenda em relação às outras desta série.





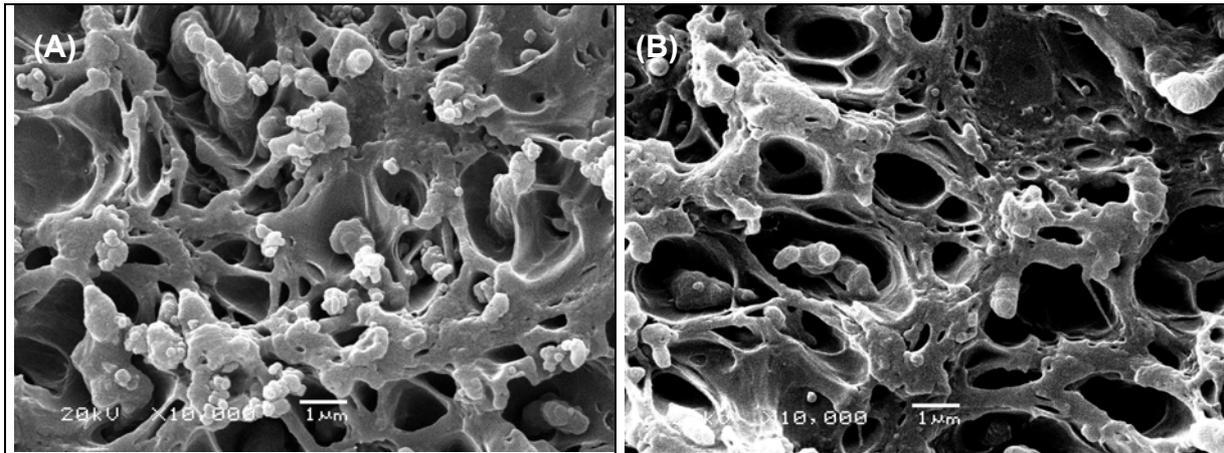
**Figura 53: Micrografias eletrônicas de varredura das fraturas criogênicas no sentido perpendicular ao fluxo de injeção dos corpos de prova das blendas da série 50 obtidas na extrusora dupla-rosca: (A) 5 % de EPDM; (B) 7,5 % de EPDM; (C) 10 % de EPDM; (D) 15 % de EPDM.**

Na Figura 54 são apresentadas as micrografias da fratura do ensaio de resistência ao impacto do Noryl nas situações: sem envelhecer (A); face não-exposta a radiação (B); Região central do corpo de prova (C); face exposta a radiação, (D). Como o PPO e PS formam uma blenda miscível e o Noryl apresenta apenas 4% de polibutadieno, não é possível diferenciar as fases nas micrografias. Analisando-se a fratura sem envelhecer e após o envelhecimento por 1440 horas Figuras 54 (A) e (C), respectivamente, verifica-se que o envelhecimento praticamente não influenciou a morfologia do Noryl. Já quando analisam-se as regiões não-exposta e exposta a radiação, Figuras 54 (B) e (D), respectivamente, verifica-se que a região que foi diretamente exposta a radiação apresenta maior quantidade de cavidades, caracterizando reações de degradação.



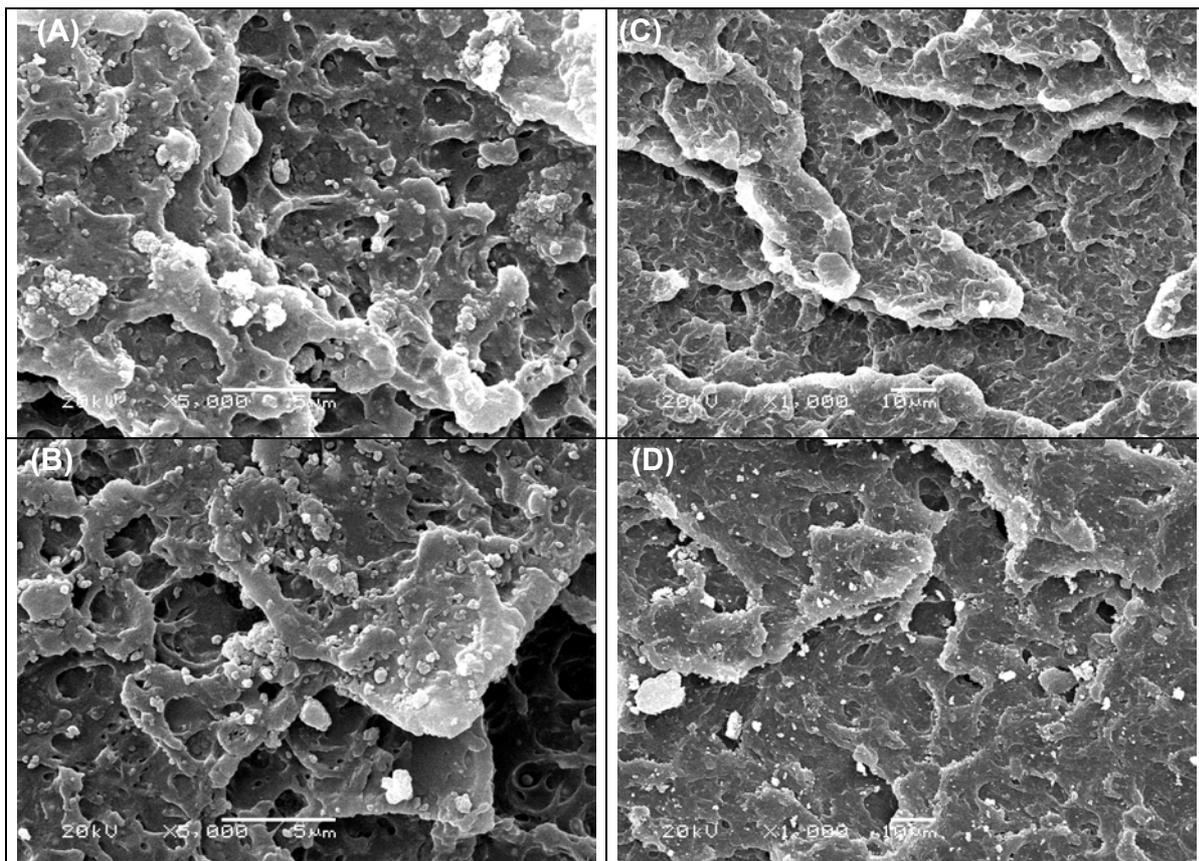
**Figura 54: Fratura do ensaio de resistência ao impacto do Noryl: (A) não-envelhecido, (B) região não-exposta a radiação; (C) região central; (D) envelhecido por 1440 horas.**

A Figura 55 apresenta as micrografias das blendas da série 60 contendo 5 % de EPDM não-envelhecida e após envelhecimento por 1440 horas. Comparando-se a morfologia da blenda contendo 5 % de EPDM, não envelhecida e envelhecida por 1440 horas, Figura 55 (A) e (B), respectivamente, verifica-se com o envelhecimento o aparecimento de mais cavidades em uma morfologia mais complexa, mostrando que apesar da amostra ser envelhecida somente na superfície, os efeitos da degradação são notados internamente. Esta morfologia pode ser resultado de um processo de inversão de fases, na qual pequenas quantidades do elastômero podem ficar ocluídas dentro da fase vítrea, como proposto pela análise de DMA, Figura 29.



**Figura 55:** Fraturas do ensaio de resistência ao impacto da blenda BT 601030: (A) não-envelhecida; (B) envelhecida por 1440 horas.

A Figura 56 apresenta as micrografias do Noryl<sup>®</sup> e da blenda PPO/HIPS 50/50 antes e após o envelhecimento por 1440 horas.



**Figura 56:** Fraturas do ensaio de resistência ao impacto: (A) Noryl<sup>®</sup>; (B) Noryl<sup>®</sup> envelhecido por 1440 horas; (C) PPO/HIPS (50/50); (D) PPO/HIPS (50/50) envelhecido por 1440 horas.

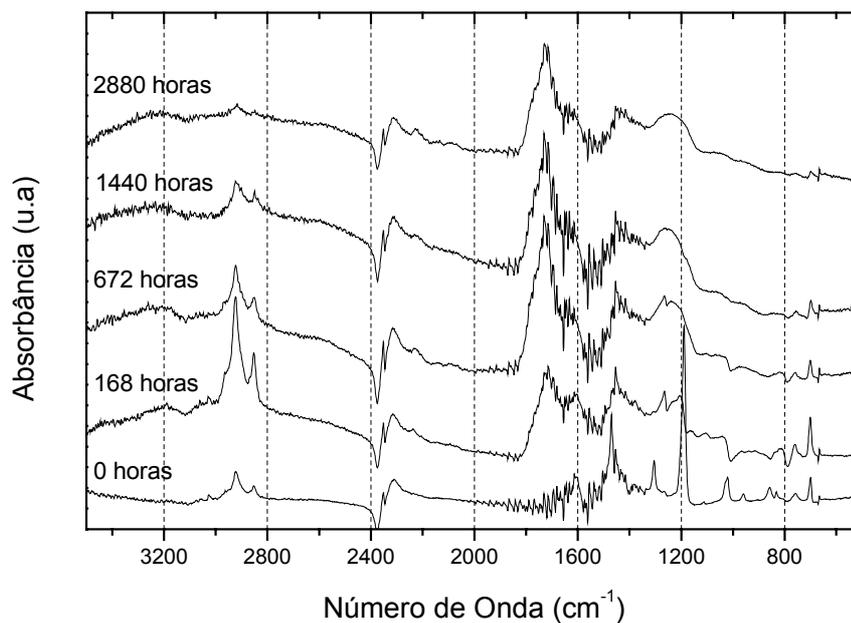
Comparando as micrografias do Noryl<sup>®</sup> antes e após envelhecimento, Figura 56 (A) e (B), verifica-se que com o envelhecimento por 1440 horas ocorre um aumento na quantidade de partículas “soltas”, que provavelmente são constituídas de polibutadieno, já que tem aspecto arredondado, como descrito por Dagli e cols.[112]. No Noryl<sup>®</sup> também existem cavidades, contudo, em menor quantidade que nas blendas PPO/AES/PS.

A blenda PPO/HIPS (50/50) apresenta 10 % a mais de HIPS que o Noryl<sup>®</sup>, sua morfologia é mais lisa, apresentando menor quantidade de cavidades. Com o envelhecimento também ocorre aumento do número de partículas soltas e aumento no tamanho das cavidades, evidenciando o efeito da radiação sobre uma blenda com maior teor de HIPS.

#### **IV. 6 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO**

A espectroscopia na região do infravermelho é muito empregada para avaliar a formação de produtos de degradação e para acompanhar a formação e alteração de grupos químicos. Em processos de degradação oxidativa, os principais grupos químicos formados são carbonilas, carboxilas e hidroxilas. As carbonilas e as hidroxilas possuem absorção característica na região próxima a  $1700\text{ cm}^{-1}$  e entre  $3200$  e  $3500\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Com isso, à medida que a degradação do material progride, a intensidade destas absorções aumenta, servindo como parâmetro de avaliação do grau de degradação [113].

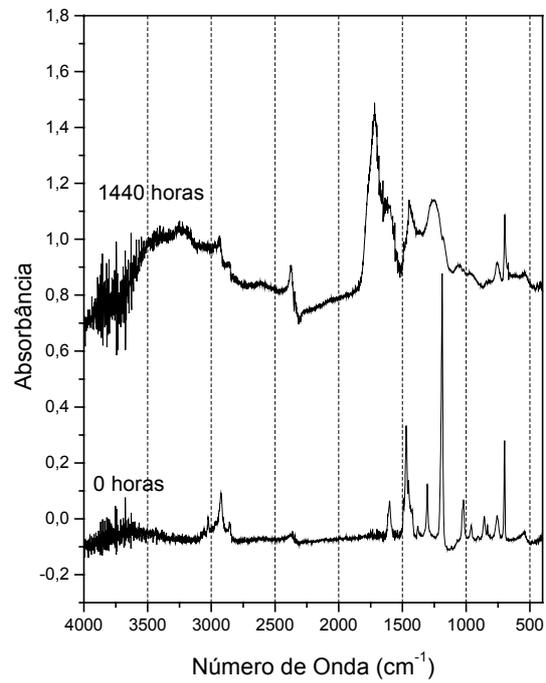
Os espectros de infravermelho foram obtidos utilizando-se a técnica de reflectância especular em ângulo de  $30^\circ$ , a qual permite a realização da análise diretamente na superfície do corpo de prova, evitando sua destruição. Na Figura 57 são apresentados os espectros da blenda da série 50 contendo 30 % de AES e 20 % de PS. Esta blenda foi envelhecida fotoquimicamente por 168, 672, 1440 e 2880 horas.



**Figura 57: Espectro de infravermelho da blenda da série 50 contendo 30 % de AES não-envelhecida (0 horas) e envelhecida fotoquimicamente por 168, 672, 1440 e 2880 horas.**

Nota-se que com o aumento do tempo de envelhecimento ocorre o desaparecimento dos picos em aproximadamente  $2900\text{ cm}^{-1}$ , atribuídos aos estiramentos simétricos e assimétricos dos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  [114] e o alargamento da banda na região de  $3200\text{ cm}^{-1}$ . Nota-se ainda o aumento da intensidade do pico relativo ao estiramento da carbonila. Contudo, como nenhum pico permanece invariável frente à degradação, não é possível fazer análise de índice de carbonila para avaliar a extensão da degradação.

Na Figura 58 é apresentado o espectro de infravermelho da blenda PPO/HIPS (60/40) não-envelhecida e envelhecida por 1440 horas. De acordo com Mailhot e Gardette [115,116] tanto as blendas PPO/HIPS como o PS puro após o envelhecimento apresentam bandas na região de  $3540$  e  $3450\text{ cm}^{-1}$  atribuídas a álcoois e hidroperóxidos. Nota-se também o aparecimento de bandas na região da carbonila,  $1700$  a  $1780\text{ cm}^{-1}$ . As duas regiões não apresentavam bandas e com o envelhecimento verificou-se a presença de bandas intensas, atribuídas aos produtos da degradação fotoquímica.



**Figura 58:** Espectro de infravermelho da blenda PPO/HIPS (60/40) não-envelhecida (0 horas) e envelhecida por 1440 horas.

## V. CONCLUSÃO

Como foi evidenciada pela análise dinâmico-mecânica, as blendas PPO/AES/PS apresentaram um grau de mistura entre as fases, propiciando melhora das propriedades mecânicas em relação aos componentes puros. Verificou-se que as propriedades mecânicas não são influenciadas pelo teor de PPO na blenda, e sim pelo teor de AES, com exceção do ensaio de resistência ao impacto que depende dos dois componentes. Quanto ao envelhecimento, as blendas ternárias apresentaram-se mais estáveis que as blendas PPO/HIPS, principalmente nas blendas com maiores teores de HIPS. Verificou-se que a degradação das blendas é afetada pelo grau de mistura e pela razão mássica dos componentes da blenda. Com isso pode-se concluir que as blendas PPO/AES/PS podem ser uma alternativa viável para substituição das blendas PPO/HIPS em aplicações que exijam resistência à fotodegradação.

---

**VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- 1 Gonzalez-Leon, J. A.; Mayes, A. M. *Macromolecules* 36, 2508 (2003).
- 2 Soontaranum, W.; Higgins, J. S.; Papathanasiou, T.D. *J. Non-Newtonian Fluid Mech* 67 191 (1996).
- 3 Pospíšil, Jan.; Horák, Z.; Kruliš, Z.; Nešpůrek, S.; Kuroda, Shin-ichi. *Polym Degrad. Stabil.* 65, 405 (1999).
- 4 Koning, C.; Duin, M.; Van. Pagnoulle, C. *Prog. Polym. Sci.* 23, 707 (1998).
- 5 Utracki, L. A. *Polymer-Polymer Miscibility em "Polymer Alloy and Blends: Thermodynamics and Rheology"*, Hanser Publishers, Nova Iorque, (1990).
- 6 Fox, D. W.; Allen, R. B. *Compatibility*, em: "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overberger, C. G.; Menges, G.; Kroschwitz, J. I. (eds.), 2<sup>a</sup> Ed., John Wiley & Sons, Nova Iorque, 3, (1988).
- 7 Chaudhry, B. I.; Hage, E.; Pessan, L. A. *J. Appl. Polym. Sci.* 67, 1605 (1998).
- 8 Santana, O.O.; MasPOCH, M.Li.; Martínez, A.B. *Polym. Bull* 41, 721 (1998).
- 9 Olabisi, O.; Roberson, L. M.; Shaw, M. T., "*Polymer-Polymer Miscibility*", Academic Press Inc., Nova Iorque, 9-10, 19-64, 282-283 (1979).
- 10 Paul, D. R.; Newman, S. (eds.), "Polymer Blends", Academic Press Inc., Nova Iorque, 1, (1978).
- 11 Folkes, M. J.; Hope, P. S. (eds.), "Polymer Blends and Alloys", Chapman & Hall, Cambridge, 1993.
- 12 Jo, W. H.; Kim, H. C.; Lee, M. S. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 32, 1321 (1994).
- 13 Benson, C.M.; Burford, R. P. *J. Mater. Sci.* 30, 573 (1995).
- 14 Hwang, I. J.; Lee, M. H.; Kim, B. K. *Eur. Polym. J.* 34, 671 (1998).
- 15 Goós da Costa, S.; Felisberti, M. I. Anais do XIV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 54901, São Pedro-SP 2000.
- 16 Turchet, R.; Felisberti, M. I. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 16, 159 (2006).
- 17 Park, D. J.; Ha, C. S.; Cho, W. J. *J. Appl. Polym. Sci.* 67, 1345 (1998).
- 18 Park, D. J.; Ha, C. S.; Cho, W. J. *J. Appl. Polym. Sci.* 54, 763 (1994).
- 19 Larocca, N.M.; Hage Jr, E.; Pessan, L.A. *Polymer* 45, 5265 (2004).

- 
- 20 Qu, X.; Shang, S.; Liu, G.; Zhang, S. Zhang, Y.; Zhang, L. *J. Appl. Polym. Sci.* **91**, 1685 (2004).
- 21 Mukerjee, A. K.; Gupta, B. D. *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A19**, 1069 (1983).
- 22 Zeng, Z.; Wang, L.; Cai, T.; Zeng, X.; *J. Appl. Polym. Sci.* **94**, 416 (2004).
- 23 Bassani, A.; Pessan, L. A.; Hage Jr, E. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **12**, 102 (2002).
- 24 Chiantore, O.; Lazzari, M.; Ravanetti, G. P.; Nocci, R. *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.* **51**, 249 (1992).
- 25 Morimoto, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **26**, 261 (1981).
- 26 Bae, Y. O.; Ha, C. S.; Cho, W. J. *Eur. Polym J.* **27**, 121 (1991).
- 27 Chiantore, O.; Lazzari, M.; Guaita, M. *Polym. Bull.* **34**, 3 (1995).
- 28 Chiantore, O. *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**, 1276 (1997).
- 29 Lu, M.; Keskkula, H.; Paul, D. R. *J. Appl. Polym. Sci.* **58**, 1775 (1995).
- 30 Qu, X.; Shang, S.; Liu, G.; Zhang, L. *J. Appl. Polym. Sci.* **86**, 428 (2002).
- 31 Brar, A.S.; Sunita *Eur. Polym. J.* **28**, 803, (1992).
- 32 Guyot, A.; Guillot, J.; Pichot, C.; Guerrero, L. R. Emulsion polymers and emulsion polymerization. In: bessett DR, Hamielec AE, editors. ACS Symposium series. Washington, DC. Am Chem Soc 1981 [Chapter 26] apud Sanghvi, P.G.; Patel, A.C.; Gopalkrishnan, K.S.; Devi, S. *Eur. Polym. J.* **36** 2275, (2000).
- 33 Goldfinger G, Steidlitz M. *J. Polym. Sci.* **41**, 265 (1959) apud Sanghvi, P.G.; Patel, A.C.; Gopalkrishnan, K.S.; Devi, S. *Eur. Polym. J.* **36**, 2275 (2000).
- 34 Peascoe; W.J. US Patent N ° 4.202.948, 1980.
- 35 Lu, M.; Keskkula, H.; Paul, D. R. *J. Appl. Polym. Sci.* **58**, 1775 (1995).
- 36 Turchette, R. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2002.
- 37 Garcia, T.; Bassani, A.; Rocha, E. R.; Haje, E. Anais do 5º Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia, SP, 2000.
- 38 Bassani, A.; Machado, A.V.; Covas, J.A.; Hage Jr, E.; Pessan, L.A. *Anais do 18º Polymer Progress Society Portugal*, (2002).
- 39 Guidoni, D.; Fasulo, G. C.; Cecchele, D.; Merlotti, M.; Sterzi, G.; Nocci, R. *J. Mat. Sci.* **28**, 4119 (1993).
- 40 Pinto, D.G.S.; Fairbanks, E. *Plástico Moderno* **382**, 8 (2006).

- 
- 41 Chiantore, A.; Trossarelli, L.; Lazzari, M. *Polymer* 39, 2777 (1998).
- 42 Chiantore, A., Guaita, A.; Lazzari, M. *Polym. Degrad. Stab.* 47, 141 (1995).
- 43 Rabello, M. *Modificadores de Impacto em Aditivação de Polímeros*, Artiber Editora, São Paulo, (2000).
- 44 Duek, E. R.; De Paoli, M-A *Polym. Degrad. Stab.* 28, 235 (1990)
- 45 Hay, A. S.; Blanchard, H.S.; Endres, G. F.; Eustance, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* 81, 6335 (1959).
- 46 <http://www.geoplastics.com/resins/materials/noryl.html> (acessado em agosto de 2006).
- 47 Li, X. *J. Appl. Polym. Sci.* 71, 1887 (1999).
- 48 Rivaton, A. *Polym. Degrad. Stab.* 49, 11 (1995).
- 49 Rivaton, A.; Gardette, J-L. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 261/262, 173 (1998).
- 50 Scoponi, M.; Gliglioni, C. *Angew. Mackromol. Chemie* 252, 237 (1997).
- 51 Scoponi, M.; Pradella, F.; Kaczmarek, H.; Amadelli, R.; Carassiti, V. *Polymer* 37, 903 (1996).
- 52 Kaczmarek, H.; Linden, L. A.; Rabek, J. F. *Polym. Degrad. Stab.* 47, 175 (1995).
- 53 Davis, A.; Sims, D. *Weathering of Polymers* Applied Science, Barking, 1983 *apud* Rabello, M. *Estabilizantes em Aditivação de Polímeros*, Artiber Editora, São Paulo, p. 37 (2000).
- 54 Corazza Filho, E. C. *Termoplásticos: os materiais e suas transformações. 4ª edição* São Paulo (1995).
- 55 McNeill, I. C.; Razumovskii, L. P.; Gol'dberg, V. M.; Zaikov, G. E. *Polym. Degrad. Stab.* 45, 47 (1994).
- 56 Mailhot, B.; Gardette, J. L. *Macromolecules* 25, 343 (1996).
- 57 Lemaire, J.; Gardette, J. L.; Mailhot, B.; Jouan, X. em: Allen, N.S.; Edge, M.; Bellobono, I. R.; Lelli, E. (Eds.), *Current Trends in Polymers Photochemistry*, Ellis Horwood Limited, Nova Iorque, p. 175 1995 *apud* Saron, C.; Felisberti, M.I. *Mat.Sci. Eng.* 370 293 (2004).
- 58 Lacoste, J.; Delor, F.; Pilichowski, J. F.; Singh, R. P.; Prasad, A. V.; Sivaram, S. *J. Appl. Polym. Sci.* 59, 953 (1996).

- 
- 59 Piton M. and Rivaton A., *Polym. Degrad. Stab.* 53, 343 (1996).
- 60 Saron, C.; Felisberti, M.I. *Mat.Sci. Eng.* 370, 293 (2004).
- 61 Grassie, N.; Weir, N. A. *J. Appl. Polym. Sci.* 9, 999 (1965) *apud* Prasad, A. V.; Singh, R. P. *J. Appl. Polym. Sci.* 70, 637 (1998).
- 62 Prasad, A. V.; Singh, R. P. *J. Appl. Polym. Sci.* 70, 637 (1998).
- 63 Chiu, H.T. e Hwung, D.S. *Eur. Polym. J.* 30, 1191 (1994).
- 64 Kovačić, T.; Barić, B.; Klarić, I. *Polym. Degrad. Stab.* 49, 365 (1995).
- 65 Saron, C. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas - SP 2001
- 66 Kryszewski, M.; Wandelt, M.; Birch, D. J. S.; Imhof, R. E.; North A. M.; Pethrich R. A. *Polym. Commun.* 24, 73 (1982).
- 67 Favis, B. D. *Factor influencing the morphology of immiscible polymer blends in melt processing* em: "Polymer blends", Paul, D. R. e Bucknall, C. B. (eds.), John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1, 502 (2000).
- 68 Taubitz, C.; Gausenpohl, E.; Seiler, E.; Boehlke, K.; Heckmann, G. *Ger. Offen. DE 3.707.796* *apud* Liang, B. e Pan, L. *J. Appl. Polym. Sci.* 54, 1945 (1994).
- 69 Hiramatsu, T.; Hara, M. e Kobayashi, S. *JP 61.233.046* *apud* Liang, B. e Pan, L. *J. Appl. Polym. Sci.* 54, 1945 (1994).
- 70 Taubitz, C.; Seiler, E. e Lausberg, D. *ger. Offen. DE 3.702.263* *apud* Liang, B. e Pan, L. *J. Appl. Polym. Sci.* 54, 1945 (1994).
- 71 Hiramatsu, T.; Takada, J.; Okamoto, M. e Kobayashi, S. *JP 63.189.463* *apud* Liang, B. e Pan, L. *J. Appl. Polym. Sci.* 54, 1945 (1994).
- 72 Everaert, V.; Aerts, L. e Groeninckx, G. *Polymer* 40, 6627 (1999).
- 73 Pagnoulle, C. e Jérôme, R., *Polymer* 42, 1893 (2001).
- 74 Berger, W.; Kammer, H. W.; Kummerlöwe, C. *Makromol.Chem.* 1984, *Suppl.* 8, 101. *apud* Reignier J.; Basil D. Favis *Macromolecules* 33, 6998 (2000).
- 75 Van Oene, H. *J. Colloid Interface Sci.* 40, 448 (1972) *apud* Reignier, J.; Favis, B. D. *Macromolecules* 33, 6998 (2000).
- 76 Ban, L. L.; Doyle, M. J.; Disko, M. M.; Smith, G.R. *Polym. Commun.* 29, 163 (1988).
- 77 Sundararaj, U. PhD thesis, University of Minnesota, 1994 *apud* Pagnoulle, C.; Jérôme, R., *Polymer* 42, 1893 (2001).

- 
- 78 Hachiya, H.; Takayama, S.; Takeda, K. *J. Appl. Polym. Sci.* 70, 2515 (1998).
- 79 Hachiya, H.; Takayama, S.; Takeda, K. *J. Appl. Polym. Sci.* 70, 2521 (1998).
- 80 Blumthaler M.; Ambach, W.; Ellinger R., *J. Photochem. Photobiol. B* 39, 130 (1997).
- 81 Cassu, S.N.; Felisberti, M. I. *Quimica Nova* 28, 255 (2005).
- 82 Ko, J.; Park, Y.; Choe, S. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 36, 1881 (1998).
- 83 Chung, C.I.; Saur, J.A. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 9 1097 (1971) apud Ko, J.; Park, Y.; Choe, S. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 36, 1881 (1998).
- 84 Heijboer, J. *J. Polym. Sci., Polym. Symp. Ed.* 16, 3755 (1968).
- 85 Yee, A. F. *Polym. Preprint, AM. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 17, 145 (1976); *Polym. Eng. Sci.* 13, 213 (1977).
- 86 Fox, T.G. *Bull. Am. Chem. Soc.* 1, 123 (1956).
- 87 Szabó, P.; Epacher, E.; Földes, E.; Pukánszky, B. *Mat. Sci. Eng. A* 383, 307 (2004).
- 88 Mäder, D.; Bruch, M.; Maier, R.; Stricker, F.; Mülhaupt, R. *Macromolecules* 32, 1252 (1999).
- 89 Booij, H.C. *Br. Polym. Sci* 9, 47 (1997).
- 90 Lin, M-S.; Lee, S-T. *Polymer* 38, 53 (1997).
- 91 Perera, M. C. S.; Ishiaku, U. S.; Ishak, Z. A. M. *Eur. Polym. J* 37, 167 (2001).
- 92 J. Kolarík, J. Jancár, *Polymer* 33, 4961 (1992).
- 93 Kader, M. A.; Kim, W.D.; Kaang, S.; Nah, C. *Polym. Int.* 54, 120 (2005).
- 94 Pinoit, D.; Prud'homme, R. E. *Polymer* 43, 2321 (2002).
- 95 Bassani, A.; Machado, A.V.; Covas, J. A.; Hage, E.; Pessan, L. A. Anais do 18<sup>o</sup> Polymer Processing Society, Portugal, 2002.
- 96 Fowler, M. E.; Paul, D. R.; Barlow, J. W. *Polymer* 28, 1177 (1987).
- 97 Mélo, T. J. A.; Carvalho, L. H.; Calumby, R. B.; Brito, K. G. Q.; D'Almeida, J. R. M.; Spieth, E. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 10, 82 (2000).
- 98 Wang, X.; Feng, W.; Li, H e Ruckenstein, E. *Polymer* 43, 37 (2002).
- 99 Tjong, S. C.; Ke, Y. C. *Polym. Eng. Sci.* 36, 2626 (1996).
- 100 Duarte, F.M.; Botelho, G.; Machado, A.V. *Polym. Test.* 25, 91 (2006).
- 101 Monteiro, E.E.C.; Thaumaturgo, C. *Compos. Sci. Technol.* 57, 1159 (1997).
- 102 Jachowicz, J.; Kryszewski, M.; Mucha, M. *Macromolecules* 17, 1315 (1984).

- 
- 103 Dodson, B.; McNeill, I.C. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 14, 353 (1976) *apud* Chiantore, A.; Trossarelli, L.; Lazzari, M. *Polymer* 39, 2777 (1998).
- 104 McNeill, I.C; Ackerman, L.; Grupta, S.N. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 16, 2169 (1978) *apud* Chiantore, A.; Trossarelli, L.; Lazzari, M. *Polymer* 39, 2777 (1998).
- 105 Kolawole, E.G.; Agboola, M.O. *J. Appl. Polym. Sci.* 27, 2317 (1982) *apud* Chiantore, A.; Trossarelli, L.; Lazzari, M. *Polymer* 39, 2777 (1998).
- 106 Jachowics, J.; Kryszewski, M.; Mucha, M. *Macromolecules* 17, 1315 (1984).
- 107 Blanchard, L.P.; Hornof, U.; Hong-Há, L.; Malhotra, S. *Eur. Polym. J.* 10, 1057 (1971) *apud* Chiantore, A.; Trossarelli, L.; Lazzari, M. *Polymer* 39, 2777 (1998).
- 108 Kaczmarek, H.; Decker, C., *Polym. Networks Blends.* 5, 1 (1995) *apud* Kaczmarek, H.; *Polymer* 37 547 (1996).
- 109 Yang, L.-Y.; Bigio, D.; Smith, T. *J. Appl. Polym. Sci.* 58, 129 (1995).
- 110 Favis, B. D.; Chalifoux, J.P. *Polymer* 29,1761 (1988).
- 111 Favis, B. D. *Factor influencing the morphology of immiscible polymer blends in melt processing* em: "Polymer blends", Paul, D. R. e Bucknall, C. B. (eds.), John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1, 502 (2000).
- 112 Dagli, G.; Argon, A.S.; Cohen, R. E. *Polymer* 36, 2173 (1995).
- 113 Wilson E. B., Decius J. C. and Cross P. C., *Molecular Vibrations The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, Dover Publications, New York, 1980, p.1-4.
- 114 Bae, Y. O.; Ha, C. S.; Cho, W. J. *Eur. Polym. J.* 27, 121 (1991).
- 115 Mailhot, B.; Gardette, J.L. *Macromolecules* 25, 4119 (1992).
- 116 Mailhot, B.; Gardette, J.L. *Macromolecules* 25, 4127 (1992).