



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



1150073416



IQ

T/UNICAMP L934s

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIESTIRENO DE
ALTO IMPACTO À BASE DE ELASTÔMEROS
SATURADOS DE EPDM**

Tese de Doutorado

Emerson Lourenço

Orientadora: Prof. Dr. Maria Isabel Felisberti

Campinas, maio de 2007

UNIVERSIDADE IQ
CHAMADA: T/UNICAMP L934s
EX. 1
DMBO BCCL 734126
ROC 16.145-07
D X
REÇO 11.00
ATA 13707/07
IB-ID 417084

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

L934s

Lourenço, Emerson

Síntese e caracterização de poliestireno de alto impacto à base de elastômeros saturados de EPDM / Emerson Lourenço. – Campinas, SP: [s.n], 2006.

Orientadora: Maria Isabel Felisberti.

Tese - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Poliestireno. 2. Polimerização in situ.
3. Propriedades mecânicas. 4. EPDM. I. Felisberti, Maria Isabel. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Synthesis and characterization of high impact grade polystyrene based on EPDM elastomers

Palavras-chaves em inglês: Polystyrene, In situ polymerization, Mechanical properties, EPDM poly (ethylene-co-propylene-co-2-ethylidene-5-norbornene)

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti (orientadora), Prof. Dr. Celso Ulysses Davanzo, Prof. Dr. Celso Aparecido Bertran, Prof. Dra. Ana Maria Rocco (IQ - UFRJ), Dra. Cristina Moniz Araujo Lopes

Data de defesa: 24/05/2007

***Dedico este trabalho aos meus pais,
Pedro e Maria***

AGRADECIMENTOS

- ✓ À Bel, pela orientação, dedicação, confiança e por participar desta importante etapa da minha vida;
- ✓ Aos meus pais, pela confiança e amor que depositam em mim;
- ✓ A minha querida irmã, pela convivência durante esses anos;
- ✓ Aos meus amigos: Carlão, Ciça Guimarães, Jú, Larissa e Simone;
- ✓ A lindíssima Gabriela, por encantar a todos nesses seus primeiros meses de vida;
- ✓ À Valéria, pela agradável convivência, ensinamentos, conselhos e oportunidades;
- ✓ À Carminha e Rafaelle, pelo tempo dedicado à análise microscópica deste trabalho;
- ✓ Ao pessoal do laboratório: Adair, Almir, Antônio, Bruno, Caio, Cassiane, Ciça, Clodoaldo, Eduardo, Evandro, Fabiana, Geovanna, Ícaro, Jú, Leandro, Lili, Luciana, Manu, Mariana, Michelle, Natália, Paulo, Rafael, Rafaelle, Renato, Rose, Sabrina, Simone e Viviane, pela agradável convivência tornando este período mais divertido;
- ✓ À Bel e ao Rodrigo da CPG, pela competência na administração da nossa pós-graduação;
- ✓ Ao funcionário Mário da mecânica fina, pela confecção dos reatores;
- ✓ Aos funcionários Gilmar, Miguel, Ramon, Samuel, pelos serviços realizados;
- ✓ Aos técnicos Daniel, Diva, Fabiana, Márcia, Ricardo, Simone, Vanessa, pelas análises realizadas;

-
- ✓ À UNICAMP, por ter me acolhido durante uma década e permitido que eu construísse o meu alicerce profissional;
 - ✓ Ao Instituto de Química da UNICAMP, pela infra-estrutura disponível para realização deste projeto;
 - ✓ À FAPESP, pelo suporte financeiro;
 - ✓ A todas as pessoas que contribuíram para a realização desta tese e que, por lapso de memória, eu tenha omitido;

CURRICULUM VITAE

09/07/1978, brasileiro de Atibaia, São Paulo

1. Formação Acadêmica

1.1. Doutorado em Química

Instituto de Química – UNICAMP, 08/2003 - 05/2007:

Síntese e Caracterização de Poliestireno de Alto Impacto à Base de Elastômeros Saturados de EPDM, FAPESP: 03/04246-2, Prof. Dr. Maria Isabel Felisberti, Departamento de Físico-Química.

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

1.1.1.1. 03/2006 - 06/2006, QG 108 – **Química Geral Teórica (Química)**, Prof. Dr. Inez Valéria Pagotto Yoshida, Instituto de Química – UNICAMP.

1.1.1.2. 08/2005 - 12/2005, QO 721 – **Química Orgânica Teórica III (Farmácia)**, Prof. Dr. Fernando dos Santos Coelho, Instituto de Química – UNICAMP.

1.1.1.3. 03/2004 - 06/2004, QO 621 – **Química Orgânica Teórica III (Química)**, Prof. Dr. Lucia Helena Brito Baptistela, Instituto de Química – UNICAMP.

1.2. Mestrado em Química

Instituto de Química – UNICAMP, 03/2001 - 04/2003:

Síntese Enantiosseletiva de Efedrina, FAPESP: 01/12642-7, Prof. Dr. Paulo José Samenho Moran, Departamento de Química Orgânica.

1.3. Bacharel em Química

Instituto de Química – UNICAMP, 02/1997 - 12/2000.

1.3.1. Iniciação científica

Instituto de Química – UNICAMP, CNPq: 05/1999 - 07/2000;

Síntese Enantiosseletiva de Efedrina e Análogos, Prof. Dr. Paulo José Samenho Moran, Departamento de Química Orgânica.

2. Produção científica

2.1. Publicações

2.2.1. Artigos publicados:

2.1.1.1. **Mechanical Properties of Photoaged *In situ* Polymerized PS/EPDM Blends**, Emerson Lourenço, Maria Isabel Felisberti, *Journal of Applied Polymer Science*, in press (2007);

2.1.1.2. **Thermal and Mechanical Properties of PS/AES Blends Prepared by *In situ* Polymerization of Styrene**, Emerson Lourenço, Maria Isabel Felisberti, *Journal of Applied Polymer Science*, **105**, 986-996 (2007);

2.1.1.3. **Photochemical Aging of *In Situ* Polymerized Blends of Polystyrene and Poly[acrylonitrile-*g*-(ethylene-co-propylene-co-diene)-*g*-styrene] (AES)**, Emerson Lourenço, Maria Isabel Felisberti, *Polymer Degradation and Stability*, **91**, 2968-2978 (2006);

2.1.1.4. **Thermal and Mechanical Properties of *In Situ* Polymerized PS/EPDM Blends**, Emerson Lourenço, Maria Isabel Felisberti, *European Polymer Journal*, **42**, 2632-2645 (2006);

2.1.1.5. **Preparation of an (-)-ephedrine Intermediate Through Asymmetric Reduction of 1-phenyl-1,2-propanedione by Anaerobically Pre-treated Baker's Yeast**, Emerson Lourenço, José Augusto Rosário Rodrigues, Paulo José Samenho Moran, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, **29**, 37-40 (2004);

2.1.1.6. **Preparation of an Ephedrine Chiral Synthron by Baker's Yeast Reduction of 1-Phenyl-1,2-Propanedione**, Emerson Lourenço, José Augusto Rosário Rodrigues, Paulo José Samenho Moran, *Chemische Listy*, **97**, 363-520 (2003).

2.1.1.7. **Síntese do Metil Trioxorênio (MTO) e sua Utilização como Catalisador na Epoxidação de Hidrocarbonetos Cíclicos**, Emerson Lourenço, Larissa Otubo, Kai Dallmann, Regina Buffon, Wilson Gazzoti Jr., *Nossa Inorgânica*, **1**, 87-91 (2000).

2.2. Resumo de trabalho científico apresentado em congressos

2.2.1. **Thermal Characterization and the Influence of Photochemical Aging on Mechanical Properties of *In situ* Polymerized PS/AES Blends**, E. Lourenço, M.I. Felisberti, MODEST 2006 – Fourth International Conference on Polymer Modification, Degradation and Stabilization, San Sebastian – Espanha, apresentação na forma de poster, impresso: Book of Abstracts, trabalho P1-17, p.121, set/2006.

2.2.2. ***In Situ* Polymerized PS/EPDM Blends: Dynamic Mechanical and Morphological Behavior**, E. Lourenço, M.I. Felisberti, MACRO 2006 – 41st International Symposium on Macromolecules, Rio de Janeiro, apresentação na forma de pôster, impresso: Program, trabalho 0138, p.75, jul/2006.

2.2.3. **Propriedades Térmicas, Mecânicas e Envelhecimento Fotoquímico de Blendas PS/EPDM Preparadas por Polimerização *In situ***, E. Lourenço, M.I. Felisberti, VIII CBPOL – VIII Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia, apresentação oral, CD-ROM, trabalho 218, p.130, nov/2005.

2.2.4. **Monitoramento de uma Biotransformação por Espectroscopia no Infravermelho Médio e Quimiometria na Síntese de Efedrina**, M.G. Trevisan, E. Lourenço, I. Lunardi, J.A.R. Rodrigues, P.J.S. Moran, R.J. Poppi, 28^a RASBQ – 28^a Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, apresentação na forma de pôster, impresso: Livros de Resumos, QA049, mai/2005.

2.2.5. **The Influence of the Photochemical Aging on the Mechanical Properties of EPDM-Toughened Polystyrene**, E. Lourenço, M.I. Felisberti, I FBPOL – I French-Brazilian Meeting on Polymers, Florianópolis, apresentação na forma de poster, CD-ROM, A10, abr/2005.

2.2.6. **The Influence of the Photochemical Aging on the Mechanical Properties of AES-Toughened Polystyrene**, E. Lourenço, M.I. Felisberti, X International Macromolecular Colloquium, Gramado, apresentação na forma de poster, impresso: Program and Proceedings, P121, abr/2005.

2.2.7. Synthesis and Characterization of EPDM-Toughened Polystyrene. E. Lourenço, M.I. Felisberti, PPS 2004 America's Regional Meeting, Florianópolis, apresentação na forma de poster, impresso: Program and Proceedings, PPS 09-009, p. 121, nov/2004.

2.2.8. Synthesis and Characterization of AES-Toughened Polystyrene, E. Lourenço, M.I. Felisberti, SLAP 2004 – IX Simpósio Latino-Americano de Polímeros e VII Congreso Ibero-Americano de Polímeros, Valência – Espanha, apresentação na forma de pôster, impresso: C 1-12, jul/2004.

2.2.9. Study of the Reduction of 1-Phenyl-1,2-Propanedione Mediated by Baker's Yeast, E. Lourenço, J.A.R. Rodrigues, P.J.S. Moran, Sinaferm 2003 – XIV Simpósio Nacional de Fermentações, Florianópolis, apresentação na forma de pôster, CD-ROM, ago/2004.

2.2.10. Preparation of an Ephedrine Chiral Synthone by Baker's Yeast Reduction of 1-Phenyl-1,2-Propanedione, E. Lourenço, J.A.R. Rodrigues, P.J.S. Moran, Biotrans 2003 – 6th International Symposium on Biocatalysis and Biotransformations, Olomouc, Czech Republic, apresentação na forma de poster, impresso: Chem. Listy, 97, 363-520(2003), jul/2003.

2.2.11. Obtenção Seletiva de (R)-1-Fenil-1-hidroxi-propanona via Redução Microbiológica de 1-Fenil-1,2-propanodiona, E. Lourenço, J.A.R. Rodrigues, P.J.S. Moran, 25^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, apresentação na forma de pôster, impresso: QO-104, mai/2002.

2.2.12. Efeito da Ausência de Oxigênio na Redução Enantiosseletiva de 1-Fenil-1,2-propanodiona, E. Lourenço, J.A.R. Rodrigues, P.J.S. Moran, Workshop: Biocatálise em Química Orgânica, São Paulo, apresentação na forma de pôster, impresso: p.25, fev/2002.

2.2.13. Síntese Enantiosseletiva de Efedrina, E. Lourenço, P.J.S. Moran, VIII Congresso Interno de Iniciação Científica Pibic/CNPq, Campinas, apresentação na forma de pôster, CD-ROM, set/2000.

2.3. Participação em eventos científicos:

2.3.1. **MODEST 2006 – Fourth International Conference on Polymer Modification, Degradation and Stabilization:** San Sebastian – Espanha, 2006;

2.3.2. **MACRO 2006 – 41st International Symposium on Macromolecules:** Rio de Janeiro, 2006;

2.3.3. **VIII CBPOL – VIII Congresso Brasileiro de Polímeros:** Águas de Lindóia, 2005;

2.3.4. **I FBPOL – I French-Brazilian Meeting on Polymers:** Florianópolis, 2005;

2.3.5. **X International Macromolecular Colloquium:** Gramado, 2005;

2.3.6. **Brasilplast 2005 – Feira Internacional da Indústria do Plástico:** São Paulo, 2005;

2.3.7. **PPS 2004 – Polymer Processing Society 2004 Americas Regional Meeting:** Florianópolis – 2004;

2.3.8. **SLAP 2004 – IX Simpósio Latino-americano de Polímeros e VII Congresso Ibero-americano de Polímeros:** Universidad Politécnica de Valencia, Valência – Espanha, 2004;

2.3.9. **Sinaferm 2003 – XIV Simpósio Nacional de Fermentações:** Florianópolis – 2003;

2.3.10. **Workshop: Biocatálise em Química Orgânica:** São Paulo, 2002;

2.3.11. **25ª RASBQ – 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química:** Poços de Caldas, 2002;

2.3.12. **V Semana Allquímica:** Instituto de Química – UNICAMP, Campinas, 2000;

2.3.13. **VIII Congresso Interno de Iniciação Científica Pibic/CNPq – UNICAMP:** Campinas, 2000;

2.3.14. **IV Semana Allquímica:** Instituto de Química – UNICAMP, Campinas, 1999;

ABREVIATÖES

ABS	Poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno)	MAH	Anidrido maleico
AES	Poli(acrilonitrila-g-EPDM-g-estireno)	MGE	Compatibilizante reativo de MMA/GMA/EA
AES-g-MAH	Copolimero de enxertia de AES e MAH	min	Minuto
ASTM D256	Norma técnica ASTM para determinação da resistência ao impacto pendular de amostras entalhadas de plásticos	mm	Milímetro
ASTM D638	Norma técnica ASTM para propriedades de tração de plásticos	mL	Mililitro
ASTM G53	Norma técnica ASTM de operação de aparelho para exposição à água e à luz para materiais não-metálicos	MMA	Metacrilato de metila
BDTT	Temperatura de transição dútil-frágil	$\overline{M}_n$	Massa molar ponderada
CHN	Análise elementar. carbono, hidrogênio e nitrogênio	$\overline{M}_w$	Massa molar média
cm	Centímetro	AN	Acrilonitrila
DCP	Peróxido de dicumila	NaOH	Hidróxido de sódio
DCPD	Diciclopentadieno	NBR	Poli(acrilonitrila-co-butadieno)
dm	Decímetro	nm	Nanômetro
DMA	Análise dinâmico-mecânica	NR	Borracha natural
DSC	Calorimetria diferencial de varredura	°C	Graus Celsius
EA	Acrilato de etila	OsO ₄	Tetróxido de ósmio
ENB	2-etilideno-5-norboneno	PA	Poliâmida
EPDM	Poli(etileno-co-propileno-co-2-etilideno-5-norboneno)	PAN	Poliacrilonitrila
EPDM-g-(PS-co-MAH)	Copolimero de enxertia de EPDM com poli(estireno-co-anidrido maleico)	PB	Polibutadieno
EPDM-g-(PS-co-MMA)	Copolimero de enxertia de EPDM com poli(estireno-co-metacrilato de metila)	PBT	Poli(tereftalato de butileno)
EPDM-g-PS	Copolimero de enxertia de EPDM e poliestireno	PC	Policarbonato
EPDM-g-SAN	Copolimero de enxertia de EPDM e SAN	PEG	Poli(etilenoglicol)
EPM	Poli(etileno-co-propileno)	PELBD	Polietileno linear de baixa densidade
EVA	Poli(etileno-co-acetato de vinila)	PMMA	Poli(metacrilato de metila)
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier	PMMA-co-MAH	Copolimero de PMMA e MAH
g	Gramas	PP	Polipropileno
GMA	Metacrilato de glicidila	PPO	Poli(óxido de fenileno)
GPC	Cromatografia de permeação em gel	PS	Poliestireno
h	Hora	PVC	Poli(cloreto de vinila)
HD	1,4-hexadieno	PVDC	Poli(cloreto de vinilideno)
HIPS	Poliestireno de alto impacto	s	Segundo
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência	SAN	Poli(estireno-co-acrilonitrila)
Hz	Hertz	SBS	Poli(estireno-co-butadieno-co-estireno)
kg	Quilograma	SEM	Microscopia eletrônica de varredura
kV	Quilovolt	SEP	Poli(estireno-co-etileno-co-propileno)
m	Metro	SMAH	Poli(estireno-co-anidrido maleico)
		SNR	Copolimero de enxertia de borracha natural e poliestireno
		TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
		Tg	Temperatura de transição vítrea
		TGA	Análise termogravimétrica
		THF	Tetrahidrofurano
		UVA	Radiação ultravioleta-A
		UVB	Radiação ultravioleta-B
		v-NR	Borracha natural reticulada
		W	Watt
		µm	micrômetro

RESUMO

O poliestireno de alto impacto (HIPS) apresenta uma ampla variedade de utilização na indústria automobilística. Porém, a sua utilização é limitada, devido à degradação foto-oxidativa de sua fase elastomérica que apresenta alto grau de insaturações. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi preparar e caracterizar blendas de poliestireno com os elastômeros saturados: poli(etileno-co-propileno-co-2-etilideno-5-norboneno) (EPDM) e poli(acrilonitrila-g-EPDM-g-estireno) (AES), visando a obtenção de um material com boas propriedades mecânicas e resistente à degradação fotoquímica. As blendas foram obtidas por polimerização *in situ* nas temperaturas de 60 °C e 80 °C.

As blendas PS/AES e PS/EPDM são imiscíveis. As blendas não injetadas preparadas neste trabalho apresentam uma morfologia que consiste em glóbulos de PS ou PS/SAN envoltos em uma fina película de EPDM para blendas de PS/EPDM e PS/AES, respectivamente. Após o processo de injeção, as blendas passam a apresentar uma morfologia de fase elastomérica dispersa (EPDM) em uma matriz rígida. A maioria das blendas PS/AES e PS/EPDM apresenta maior estabilidade térmica e termo-oxidativa do que o PS puro e a degradação destes materiais é influenciada pela composição e temperatura de polimerização. Os resultados apresentados neste trabalho evidenciam a maior resistência à degradação fotoquímica das blendas PS/AES e PS/EPDM em comparação com o HIPS comercial. Um importante resultado das blendas é que as suas propriedades pós-envelhecimento são superiores às propriedades do HIPS envelhecido. Portanto, o objetivo de preparação de um material mais resistente ao envelhecimento fotoquímico foi alcançado.

ABSTRACT

High impact polystyrene (HIPS) shows a wide range of application in automotive industry, however its utilization is restricted by the photooxidative degradation of the elastomeric phase that contains high degree of unsaturation. In this way, the aim of this work was to prepare and characterize *in situ* polymerized blends of polystyrene (PS) with saturated elastomers: poly(ethylene-co-propylene-co-2-ethylidene-5-norbomene) (EPDM) and poly(acrylonitrile-*g*-EPDM-*g*-styrene) (AES), aiming the preparation of a material with good mechanical properties and higher resistance to photodegradation. The blends were prepared by *in situ* polymerization at 60 °C and 80 °C.

The PS/AES and PS/EPDM blends are immiscible. The non injected blends prepared in this work present a morphology that consists of PS or PS/SAN globes covered by a thin layer of EPDM for PS/EPDM and PS/AES blends, respectively. Whereas the injected blends show a morphology of elastomeric dispersed phase into a rigid matrix. The PS/AES and PS/EPDM show higher thermal and thermo-oxidative stability than PS, and the blend's composition and polymerization's temperature influences the degradation of these materials. The results showed in this work evidence the higher photochemical resistance PS/AES and PS/EPDM blends in comparison with commercial HIPS. An important feature of blends is that their properties after aging are superior than photoaged HIPS properties. Hence, the goal of preparing a material with higher resistance to photochemical aging than HIPS was achieved.

ÍNDICE DE TABELAS

<i>Tabela 3.1: Características dos elastômeros utilizados</i>	<i>32</i>
<i>Tabela 3.2: Teor de EPDM dissolvido em estireno e temperatura de polimerização das blendas PS/EPDM.....</i>	<i>33</i>
<i>Tabela 3.3: Teor de AES dissolvido em estireno e temperatura de polimerização das blendas PS/AES.....</i>	<i>34</i>
<i>Tabela 4.1: Teor de AES e EPDM das blendas PS/AES</i>	<i>44</i>
<i>Tabela 4.2: Porcentagem de cada componente extraído para blendas PS/AES.....</i>	<i>46</i>
<i>Tabela 4.3: Porcentagem de cada componente extraído para blendas PS/EPDM</i>	<i>47</i>
<i>Tabela 4.4: Massa molar para PS60, PS80 e para a fase PS das blendas PS/AES.....</i>	<i>51</i>
<i>Tabela 4.5: Massa molar para a fase PS das blendas PS/EPDM.....</i>	<i>52</i>
<i>Tabela 4.6: Temperatura de transição vítrea obtida das curvas de módulo de perda e $\tan \delta$ para PS, AES e blendas PS/AES não injetadas.....</i>	<i>60</i>
<i>Tabela 4.7: Temperatura de transição vítrea obtida das curvas de módulo de perda e $\tan \delta$ para PS e blendas PS/AES para amostras injetadas</i>	<i>61</i>
<i>Tabela 4.8: Temperatura de transição vítrea obtida das curvas de módulo de perda e $\tan \delta$ para EPDM e blendas PS/EPDM não injetadas</i>	<i>68</i>
<i>Tabela 4.9: Temperatura de transição vítrea obtida das curvas de módulo de perda e $\tan \delta$ para EPDM e blendas PS/EPDM injetadas.....</i>	<i>68</i>
<i>Tabela 4.10: Diâmetro médio ponderado dos domínios de EPDM nas blendas PS/AES e PS/EPDM obtidos a partir de TEM e SEM</i>	<i>84</i>
<i>Tabela 4.11: Resistência ao impacto para PS, AES e blendas PS/AES.....</i>	<i>96</i>
<i>Tabela 4.12: Resistência ao impacto para as blendas PS/EPDM.....</i>	<i>99</i>
<i>Tabela 4.13: Módulo de Young para PS, AES e blendas PS/AES.....</i>	<i>104</i>

<i>Tabela 4.14: Módulo de Young para blendas PS/EPDM.</i>	105
<i>Tabela 4.15: Deformação na ruptura para PS, AES e blendas PS/AES.</i>	107
<i>Tabela 4.16: Deformação na ruptura para blendas PS/EPDM.</i>	109
<i>Tabela 4.17: Resistência ao impacto e deformação na ruptura de blendas de termoplásticos e elastômeros.</i>	111
<i>Tabela 4.18: Resistência ao impacto para PS, HIPS, AES e blendas PS/AES não envelhecidas e envelhecidas.</i>	115
<i>Tabela 4.19: Resistência ao impacto para blendas PS/EPDM não envelhecidas e envelhecidas.</i>	117
<i>Tabela 4.20: Módulo de Young para PS, HIPS, AES e blendas PS/AES não envelhecidas e envelhecidas.</i>	122
<i>Tabela 4.21: Módulo de Young para as blendas PS/EPDM não envelhecidas e envelhecidas.</i>	124
<i>Tabela 4.22: Deformação na ruptura para PS, HIPS, AES e blendas PS/AES não envelhecidas e envelhecidas.</i>	127
<i>Tabela 4.23: Deformação na ruptura para as blendas PS/EPDM não envelhecidas e envelhecidas.</i>	129

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1.1: Estrutura das microfibrilas.</i>	5
<i>Figura 1.2: Estágios do mecanismo de fibrilação, onde σ_o é a tensão aplicada e σ_K é a concentração de tensão [12].</i>	6
<i>Figura 1.3: Estágios do mecanismo de escoamento por cisalhamento, onde σ_o é a tensão aplicada e σ_K é a concentração de tensão [1].</i>	8
<i>Figura 1.4: Micrografia de SEM mostrando a cavitação de uma partícula de polietileno linear de baixa densidade (PELBD) em blendas de PC/PELBD [14].</i>	10
<i>Figura 1.5: (a) Formação dos produtos da polimerização in situ de estireno na presença de polibutadieno: (o) segmentos de poliestireno e (•) segmentos de polibutadieno, (b) Copolímeros de enxertia atuando como emulsificante polimérico [19].</i>	14
<i>Figura 1.6: Morfologia "salame" do poliestireno de alto impacto [21].</i>	14
<i>Figura 1.7: Estruturas do polibutadieno, EPDM e AES.</i>	16
<i>Figura 1.8: Mecanismo geral de degradação de polímeros [48].</i>	23
<i>Figura 1.9: Formação dos macrorradicais de poliestireno.</i>	25
<i>Figura 1.10: Cisão homolítica nos macrorradicais de poliestireno.</i>	26
<i>Figura 1.11: Despolimerização do poliestireno.</i>	26
<i>Figura 1.12: Reações de degradação do poliestireno em atmosfera oxidante.</i>	27
<i>Figura 1.13: Mecanismo de oxidação na posição alílica do dieno do EPDM [54].</i>	27
<i>Figura 1.14: Mecanismo de oxidação do AES [28].</i>	28
<i>Figura 1.15: Espectro de irradiância da lâmpada de xenônio.</i>	30
<i>Figura 1.16: Espectro de irradiância da (a) da luz solar filtrada com vidro e da (b) lâmpada de mercúrio Phillips CLEO Performance.</i>	30

<i>Figura 3.1: Reator de alumínio confeccionado para polimerização de estireno; (a) visão lateral, (b) visão superior, (c) visão interna e (d) sistema completo.....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 3.2: Dimensões do reator de alumínio.....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 3.3: Etapas da reação de polimerização de estireno na presença de AES: (a) solução viscosa de AES em estireno, (b) adição de peróxido de benzoíla e (c) blenda PS/AES após polimerização.....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 3.4: Corpo de prova para análise de DMA: (a) amostra não injetada (Figura ilustrativa) e (b) amostra injetada.....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 3.5: (a) Superfície da fratura obtida após testes de resistência ao impacto de amostras injetadas. (b) Superfície de fraturas criogênicas de amostras não injetadas.....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 3.6: (a) Seção observada para blendas PS/EPDM não injetadas (b) Seção transversal analisada para amostras injetadas.....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 3.7: Câmara de envelhecimento fotoquímico [57].....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 4.1: Espectros de infravermelho das (a,b) frações de EPDM extraídas das blendas PS/EPDM e (c,d) frações insolúveis das blendas PS/AES.....</i>	<i>48</i>
<i>Figura 4.2: Espectros de infravermelho das frações de PS extraídas das blendas: (a,b) PS/EPDM e (c,d) PS/AES.....</i>	<i>49</i>
<i>Figura 4.3: Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para amostras (a) não injetadas e (b) injetadas de PS, AES e blendas PS/AES.....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 4.4: Módulo de perda (E'') em função da temperatura para amostras (a) não injetadas e (b) injetadas de PS, AES e blendas PS/AES.....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 4.5: Módulo de perda (E'') em função da temperatura para as blendas PS/AES (a) não injetadas e (b) injetadas na região de transição vítrea do PS e do SAN.....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 4.6: $\tan \delta$ em função da temperatura para amostras (a) não injetadas e (b) injetadas de PS, AES e blendas PS/AES.....</i>	<i>58</i>

Figura 4.7: $\tan \delta$ em função da temperatura para as blendas PS/AES (a) não injetadas e (b) injetadas na região de transição vítrea do PS e do SAN.	59
Figura 4.8: Temperatura de transição vítrea em função do teor de EPDM para PS, AES e blendas PS/AES (a) não injetadas e (b) injetadas preparadas a 60° C (símbolos cheios) e a 80 °C (símbolos vazios); (■) fase EPDM (●) fase PS e (▲) fase SAN.	61
Figura 4.9: Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para amostras (a) não injetadas e (b) injetadas de PS, EPDM e blendas PS/EPDM.	64
Figura 4.10: Módulo de perda (E'') em função da temperatura para amostras (a) não injetadas e (b) injetadas de PS, EPDM e blendas PS/EPDM.	65
Figura 4.11: $\tan \delta$ em função da temperatura para amostras (a) não injetadas e (b) injetadas de PS, EPDM e blendas PS/EPDM.	66
Figura 4.12: Temperatura de transição vítrea em função do teor de EPDM para PS, EPDM e blendas PS/EPDM (a) não injetadas e (b) injetadas preparadas a 60 °C (símbolos cheios) e 80 °C (símbolos vazios); (■) fase EPDM e (●) fase PS.	69
Figura 4.13: Micrografias de SEM das superfícies de fraturas da blenda 9.5A60. Fratura criogênica de blendas não injetadas com (a) fase EPDM extraída e (b) fases EPDM e SAN extraídas. Fratura de impacto com (c) com fase EPDM extraída e (d) fases EPDM e SAN extraídas. Barra de escala correspondente a 10 μm	70
Figura 4.14: Micrografias de SEM das superfícies de fraturas da blenda 9.4A80. Fratura criogênica de blendas não injetadas com (a) fase EPDM extraída e (b) fases EPDM e SAN extraídas. Fratura de impacto com (c) com fase EPDM extraída e (d) fases EPDM e SAN extraídas. Barra de escala correspondente a 10 μm	71
Figura 4.15: Micrografias SEM das superfícies de fraturas de blendas PS/EPDM não injetadas com fase EPDM extraída. Barra de escala correspondente a 10 μm	73
Figura 4.16: Micrografias SEM das superfícies de fraturas provenientes dos testes de impacto de blendas PS/EPDM com fase EPDM extraída. Barra de escala correspondente a 10 μm	74
Figura 4.17: Histograma dos diâmetros dos domínios de EPDM obtidos da análise de micrografias SEM das superfícies de fraturas resultantes dos testes de impacto com a fase EPDM extraída para blendas PS/EPDM.	75

<i>Figura 4.18: Imagens de TEM de blendas PS/AES não injetadas. Barra de escala correspondente a 1000 nm.</i>	77
<i>Figura 4.19: Imagens de TEM das blendas PS/AES injetadas. Barra de escala correspondente a 1000 nm.</i>	78
<i>Figura 4.20: Histograma do diâmetro dos domínios de EPDM obtidos de imagens de TEM de blendas PS/AES injetadas.</i>	79
<i>Figura 4.21: Imagens de TEM de blendas PS/EPDM não injetadas. Barra de escala correspondente a 1000 nm.</i>	81
<i>Figura 4.22: Imagens de TEM de blendas PS/EPDM injetadas. Barra de escala correspondente a 1000 nm.</i>	82
<i>Figura 4.23: Histograma dos diâmetros dos domínios de EPDM obtidos da análise de imagens de TEM de blendas PS/EPDM injetadas.</i>	83
<i>Figura 4.24: Curvas (a) termogravimétricas e (b) termogravimétricas diferenciais sob fluxo de argônio para PS, AES e blendas PS/AES injetadas.</i>	88
<i>Figura 4.25 : Curvas (a) termogravimétricas e (b) termogravimétricas diferenciais sob fluxo de ar sintético para PS, AES e blendas PS/AES injetadas.</i>	89
<i>Figura 4.26: Temperatura de perda de (a) 5% em massa e (b) 50% em massa em função do teor de EPDM para PS, AES e blendas PS/AES injetadas.</i>	90
<i>Figura 4.27: Curvas (a) termogravimétricas e (b) termogravimétricas diferenciais sob fluxo de argônio para PS, EPDM e blendas PS/EPDM injetadas.</i>	92
<i>Figura 4.28: Curvas (a) termogravimétricas e (b) termogravimétricas diferenciais sob fluxo de ar sintético para PS, EPDM e blendas PS/EPDM injetadas.</i>	93
<i>Figura 4.29: Temperatura de perda de (a) 5% em massa e (b) 50% em massa em função do teor de EPDM para PS, EPDM e blendas PS/EPDM injetadas.</i>	94
<i>Figura 4.30: Resistência ao impacto em função do teor de EPDM para PS e blendas PS/AES.</i>	97
<i>Figura 4.31: Resistência ao impacto em função do teor de EPDM para PS e blendas PS/EPDM.</i>	99

Figura 4.32: Micrografias SEM das superfícies de fraturas provenientes dos testes de impacto de blendas PS/AES: (a) PS60, (b) 3.7A60, (c) 4.5A60, (d) 6.5A60, (e) 7.9A60, (f) 9.5A60, (g) 11.5A60, (h) PS80, (i) 7.2A80, (j) 8.5A80, (k) 9.4A80, (l) 10.9A80. Barra de escala correspondente a 10 μm .	100
Figura 4.33: Micrografias SEM das superfícies de fraturas provenientes dos testes de impacto de blendas PS/EPDM. (a) PS60, (b) 5E60, (c) 6.5E60, (d) 8E60, (e) 11E60, (f) 14E60, (g) 17E60, (h) PS80, (i) 5E80, (j) 6.5E80, (k) 11E80, (l) 17E80. Barra de escala correspondente a 10 μm .	101
Figura 4.34: Curvas representativas de tensão em função da deformação para PS e blendas PS/AES.	102
Figura 4.35 Curvas representativas de tensão em função da deformação para PS e blendas PS/EPDM.	103
Figura 4.36: Módulo de Young em função do teor de EPDM para PS e blendas PS/AES.	104
Figura 4.37: Módulo de Young em função do teor de EPDM para PS e blendas PS/EPDM.	106
Figura 4.38: Deformação na ruptura em função do teor de EPDM para PS e blendas PS/AES.	108
Figura 4.39: Deformação na ruptura em função do teor de EPDM para PS e blendas PS/EPDM.	109
Figura 4.40: Resistência ao impacto em função do teor de EPDM para PS e blendas PS/AES não envelhecidas e envelhecidas.	115
Figura 4.41: Porcentagem residual da resistência ao impacto em função do teor de elastômero para HIPS, PS e blendas PS/AES.	116
Figura 4.42: Resistência ao impacto em função do teor de EPDM para PS e blendas PS/EPDM não envelhecidas e envelhecidas.	118
Figura 4.43: Porcentagem residual da resistência ao impacto em função do teor de elastômero para HIPS, PS e blendas PS/EPDM.	118
Figura 4.44: Curvas representativas de tensão versus deformação para PS e blendas PS/AES (a) não envelhecidas, (b) envelhecidas por 168 h e (c) envelhecidas por 720 h.	119
Figura 4.45: Curvas representativas de tensão versus deformação para PS e blendas PS/EPDM (a) não envelhecidas, (b) envelhecidas por 168 h e (c) envelhecidas por 720 h.	120

<i>Figura 4.46: Módulo de Young em função do teor de EPDM para PS e blendas PS/AES não envelhecidas e envelhecidas.</i>	123
<i>Figura 4.47: Porcentagem residual do módulo de Young em função do teor de elastômero para HIPS, PS e blendas PS/AES.</i>	123
<i>Figura 4.48: Módulo de Young em função do teor de EPDM para PS e blendas PS/EPDM não envelhecidas e envelhecidas.</i>	125
<i>Figura 4.49: Porcentagem residual do módulo de Young em função do teor de elastômero para HIPS, PS e blendas PS/EPDM.</i>	125
<i>Figura 4.50: Deformação na ruptura em função do teor de EPDM para PS e blendas PS/AES não envelhecidas e envelhecidas.</i>	127
<i>Figura 4.51: Porcentagem residual da deformação em função do teor de elastômero para HIPS, PS e blendas PS/AES.</i>	128
<i>Figura 4.52: Deformação na ruptura em função do teor de EPDM para PS e blendas PS/EPDM não envelhecidas e envelhecidas.</i>	130
<i>Figura 4.53: Porcentagem residual da deformação em função do teor de elastômero para HIPS, PS e blendas PS/EPDM.</i>	130
<i>Figura 4.54: Espectro de infravermelho do HIPS não envelhecido e envelhecido por 168 e 720 h.</i>	131
<i>Figura 4.55: Espectro de infravermelho da blenda 9.5A60 não envelhecida e envelhecida por 168 e 720 h.</i>	132
<i>Figura 4.56: Espectro de infravermelho da blenda 11E60 não envelhecida e envelhecida por 168 e 720 h.</i>	133

ÍNDICE GERAL

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1. <i>Blendas Poliméricas</i>	1
1.2. <i>Polímeros Tenacificados por Elastômeros</i>	3
1.3. <i>Mecanismos de Tenacificação de Polímeros</i>	4
1.3.1. <i>Teoria de microfibrilação múltipla ("multiple crazing theory")</i>	5
1.3.2. <i>Teoria do escoamento por cisalhamento ("shear yielding theory")</i>	7
1.3.3. <i>Cavitação ("cavitation")</i>	10
1.3.4. <i>Relação estrutura-propriedade</i>	11
1.3.4.1. <i>Tamanho de partículas</i>	11
1.3.4.2. <i>Adesão interfacial</i>	11
1.3.4.3. <i>Distância inter-partículas</i>	12
1.4. <i>Produção de Polímeros Tenacificados por Elastômeros</i>	12
1.4.1. <i>Polimerização em massa do HIPS</i>	13
1.5. <i>Sistema em Estudo - AES e EPDM</i>	16
1.6. <i>Blendas de Poliestireno com Elastômeros</i>	17
1.7. <i>Blendas de AES ou EPDM</i>	20
1.8. <i>Degradação de Polímeros</i>	22
1.8.1. <i>Mecanismo de Degradação do Poliestireno</i>	25
1.8.2. <i>Mecanismo de Degradação do EPDM</i>	27
1.8.3. <i>Mecanismo de Degradação do AES</i>	28
1.9. <i>Envelhecimento de Polímeros</i>	29
CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS	31

CAPÍTULO 3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	32
3.1. <i>Materiais</i>	32
3.2. <i>Confeção dos reatores de alumínio para polimerização</i>	34
3.3. <i>Preparação das Blendas PS/EPDM e PS/AES</i>	35
3.3.1. <i>Purificação do monômero estireno</i>	35
3.3.2. <i>Polimerização in situ de estireno</i>	36
3.4. <i>Injeção dos corpos de prova</i>	37
3.5. <i>Caracterização das Blendas e dos Homopolímeros</i>	37
3.5.1. <i>Análise elementar (CHN)</i>	37
3.5.2. <i>Análise térmica</i>	37
3.5.2.1. <i>Análise dinâmico-mecânica (DMA)</i>	37
3.5.2.2. <i>Análise termogravimétrica (TGA)</i>	38
3.5.3. <i>Extração das fases poliméricas das blendas PS/EPDM e PS/AES</i>	38
3.5.4. <i>Cromatografia de permeação em gel (GPC)</i>	39
3.5.5. <i>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	39
3.5.6. <i>Morfologia</i>	39
3.5.6.1. <i>Microscopia eletrônica de varredura (SEM)</i>	39
3.5.6.2. <i>Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)</i>	40
3.5.7. <i>Ensaio mecânicos</i>	41
3.5.7.1. <i>Ensaio mecânico de resistência ao impacto Izod (ASTM D256)</i>	41
3.5.7.2. <i>Ensaio mecânico de tração (ASTM D638)</i>	41
3.5.8. <i>Envelhecimento fotoquímico (ASTM G53)</i>	42
3.5.8.1. <i>Espectroscopia de infravermelho: refletância especular</i>	43
 CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	 44
4.1. <i>Caracterização Estrutural</i>	44
4.1.1. <i>Análise elementar (CHN)</i>	44

4.1.2. Extração das fases poliméricas das blendas PS/AES e PS/EPDM.....	45
4.1.3. Cromatografia de permeação em gel (GPC).....	50
4.2. Comportamento de Fases	52
4.2.1. Análise dinâmico-mecânica (DMA)	52
4.3. Morfologia.....	70
4.3.1. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	70
4.3.2. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	76
4.4. Estabilidade Térmica	85
4.4.1. Análise termogravimétrica (TGA)	85
4.5. Propriedades Mecânicas	95
4.5.1. Ensaio mecânico de resistência ao impacto.....	95
4.5.2. Ensaio mecânico de tração.....	102
4.5.2.1. Módulo de Young.....	103
4.5.2.2. Deformação na ruptura	106
4.5.3. Comparação com outros sistemas tenacificados por elastômeros.....	110
4.6. Envelhecimento Fotoquímico.....	113
4.6.1. Resistência ao impacto.....	114
4.6.2. Ensaio mecânico de tração.....	119
4.6.2.1. Módulo de Young.....	121
4.6.2.2. Deformação na ruptura	126
4.6.3. Espectroscopia de infravermelho: refletância especular (FTIR)	131
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES.....	134
BIBLIOGRAFIA	135

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1. Blendas Poliméricas

A preparação de blendas poliméricas possibilita a combinação de polímeros já existentes, e por isso, é uma das maneiras mais importantes e interessantes de obtenção de novos materiais poliméricos. As blendas podem ser preparadas por mistura mecânica no estado fundido, dissolução de polímeros em solução seguida da evaporação do solvente ou precipitação em um não-solvente ou, ainda, por polimerização *in situ* [1]. A mistura de polímeros pode resultar em alteração de propriedades tais como, a estabilidade térmica, a processabilidade, as propriedades ópticas, térmicas e mecânicas e a estabilidade à degradação [2].

Especialmente na área de materiais termoplásticos de engenharia, este avanço criou um número significativo de produtos, como as blendas de poli(óxido de fenileno)/poliestireno de alto impacto (PPO/HIPS), policarbonato/poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) (PC/ABS) [3], policarbonato/poli(tereftalato de butileno) (PC/PBT). O sucesso comercial está principalmente relacionado às combinações das propriedades que capacitam a utilização em uma vasta variedade de aplicações [4].

Em geral, quando se misturam dois polímeros não similares, ocorre a separação de fases. O comportamento da miscibilidade está relacionado às interações entre os componentes, que podem ser de natureza diferente, por exemplo interações dipolo-dipolo, interações iônicas e ligações de hidrogênio [5]. As blendas poliméricas podem ser classificadas em três grupos, segundo o critério da transição vítrea: blendas miscíveis, imiscíveis e parcialmente miscíveis [6].

Nas blendas miscíveis, os segmentos de cadeia de polímeros diferentes são miscíveis em nível molecular. Estas blendas apresentam uma única transição vítrea a temperatura (T_g) dependente da composição das blendas. A blenda de poli(óxido de fenileno) (PPO) e poliestireno (PS) é o principal exemplo de blenda miscível [4].

Os sistemas que apresentam miscibilidade parcial, mas oferecem desempenho mecânico atrativo, são freqüentemente designadas blendas compatíveis. Estas blendas apresentam duas ou mais transições vítreas, que desviam das temperaturas de transição vítrea dos componentes da blenda. Em escala microscópica, estas blendas apresentam estrutura bifásica que podem ser de diferentes composições dependendo da composição da blenda. Normalmente, o componente majoritário forma a matriz na qual as partículas da fase minoritária estão dispersas apresentando tamanho variando de 1 a 3 μm . Um exemplo de uma típica blenda parcialmente miscível e compatível é a PC/ABS [4].

As blendas imiscíveis apresentam uma estrutura de fase completamente separada e as transições vítreas das diferentes fases são exatamente as mesmas que as dos componentes puros. Estas blendas formam estruturas similares às discutidas para as blendas com miscibilidade parcial, mas o tamanho dos domínios normalmente são maiores (5 - 10 μm). A energia interfacial é muito alta, proporcionando uma baixa aderência entre as fases e propriedades mecânicas modestas. Contudo, blendas imiscíveis podem ser convertidas em blendas compatíveis [1,7]. A morfologia de blendas imiscíveis pode ser alterada pela adição de compatibilizantes, os quais vão agir com emulsificantes poliméricos, podendo ser utilizados copolímeros de bloco ou enxertia dos respectivos componentes da blenda [4,8].

O termo compatível caracteriza unicamente uma blenda que adquire um conjunto desejado de propriedades sob a perspectiva tecnológica, o que não significa que para isso a mistura tenha que ser termodinamicamente miscível [6]. Blendas incompatíveis apresentam propriedades físicas inferiores àquelas apresentadas pelos componentes puros devido à alta tensão interfacial. Esta mesma tensão interfacial dificulta a formação de uma fase dispersa na outra durante o processamento, resultando em coalescência das fases e leva a uma pobre adesão interfacial no estado sólido, tornando o material quebradiço quando submetido à tensão. Blendas compatíveis são caracterizadas pela presença de uma fase finamente dispersa, boa adesão entre as diferentes fases e estabilidade à coalescência.

1.2. Polímeros Tenacificados por Elastômeros

Tenacidade é a capacidade de um material resistir à fratura através da absorção de energia, e freqüentemente é o fator decisivo na seleção de polímeros [1]. O grande desafio na produção de novos materiais não é somente o aumento na tenacidade, mas também a minimização de perdas de outras propriedades a custos razoáveis [9]. Polímeros moldáveis que apresentem rigidez e tenacidade adequadas em uma larga faixa de temperatura são os grandes objetivos das pesquisas para o desenvolvimento de novos materiais [10]. Há duas soluções básicas para esta questão: produção de novos polímeros a partir de novos monômeros, ou a modificação de polímeros existentes que já apresentem algumas das propriedades desejadas. Como exemplos de modificação, temos compósitos, nanocompósitos e plásticos tenacificados por elastômeros [10,11].

Um dos métodos mais bem sucedidos para a modificação de propriedades de polímeros é o processo de tenacificação por elastômeros. Pela perspectiva de aplicação final, o objetivo é simplesmente converter um material rígido, porém frágil (por exemplo, o poliestireno), que possua algumas propriedades mecânicas interessantes em um material tenaz com valor agregado. Pela perspectiva de ciência de materiais, a modificação necessita contemplar um novo mecanismo de absorção de energia sem perdas em outras propriedades inerentes e desejadas [11]. Se a tenacificação for atingida, o material resultante apresentará um aumento na resistência ao impacto, na deformação na ruptura e na tenacidade de ruptura, porém haverá uma redução inevitável no módulo de Young, na resistência à tração e perda da transparência. Os polímeros tenacificados por elastômeros consistem de uma matriz rígida com temperatura de transição vítrea alta e uma fase elastomérica dispersa com temperatura de transição vítrea relativamente baixa. A adesão entre estas fases deve ser forte e o elastômero deve estar disperso em pequenas partículas para que a tenacificação seja efetiva. O controle da morfologia, da estrutura das fases separadas e da adesão interfacial pode fornecer um material com um melhor balanço de propriedades e um valor agregado maior que o material original [10].

Uma grande variedade de polímeros conhecidos é modificado por elastômeros, sempre com a intenção de melhorar a tenacidade do material tanto na temperatura ambiente como em temperaturas menores. O mais conhecido é o poliestireno de alto impacto (HIPS), o qual é constituído por poliestireno (PS) contendo de 5 a 10 % de polibutadieno (PB). O poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) (ABS) é similar ao HIPS, tendo como fase vítrea o poli(estireno-co-acrilonitrila) (SAN). Poli(cloreto de vinila) (PVC), polipropileno (PP), resinas epóxi, e poliamidas também são disponíveis em versões tenacificadas por elastômeros [11].

1.3. Mecanismos de Tenacificação de Polímeros

A tenacificação por elastômeros envolve a incorporação de uma fase minoritária elastomérica para induzir um dos mecanismos de fratura, microfibrilação ("crazing") ou escoamento por cisalhamento ("shear yielding") no polímero vítreo. Enquanto estes dois mecanismos de absorção de energia são muito distintos, os requisitos da fase elastomérica são muito semelhantes: (1) para atuar como concentrador de tensão, o elastômero precisa possuir temperatura de transição vítrea (T_g), menor que a temperatura de utilização do material; na maioria dos casos isto significa T_g menor do que $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$; (2) o elastômero deve ser imiscível com o polímero vítreo, portanto a fase elastomérica pode ser dispersa com uma morfologia controlável, (3) a adesão adequada entre a fase elastomérica e o polímero vítreo é um pré-requisito indispensável que pode ser atingido por enxertia ou compatibilização da fase elastomérica com um copolímero que é miscível com a fase vítrea e (4) para preservar a morfologia do sistema durante a fabricação ou a utilização do material sob altas taxas de cisalhamento, o elastômero é frequentemente reticulado para fixar a morfologia [11].

As teorias iniciais de tenacificação basicamente concentravam-se na fase elastomérica e no seu respectivo papel na prevenção da fratura frágil da matriz. Considerava-se que as partículas de borracha agiam como obstáculos para a propagação da trinca. Esta idéia foi, inicialmente, proposta por Merz (apud Bucknall, 1978), [10] que sugeriu que as partículas de borracha manteriam unidas as faces

opostas de uma trinca em crescimento, sendo estiradas na medida que a matriz se partia, e assim, inibindo a propagação da trinca, sugerindo que o efeito estabilizante das partículas permitia a formação de um grande número de microtrincas, ao invés de uma única trinca catastrófica. Esta teoria (teoria das microtrincas) explicava as características do embranquecimento observado em polímeros tenacificados sob tensão, e a habilidade de absorver grandes quantidades de energia deformacional antes de fraturarem. Todavia não explicava como a energia era absorvida num ensaio de resistência ao impacto, tampouco as diferenças observadas no comportamento de fratura de alguns polímeros [1,10].

1.3.1. Teoria de microfibrilação múltipla ("multiple crazing theory")

Quando uma tensão é aplicada a um polímero vítreo, pequenos buracos formam-se em um plano perpendicular à direção da tensão e são estabilizados por fibrilas de material polimérico orientado, as quais atravessam o vazio e evitam a formação de uma trinca. A região resultante consiste de uma rede interpenetrante de fibrilas poliméricas (10 - 40 nm de diâmetro) e vazios (10 - 20 nm de diâmetro), conhecida como microfibrilas (Figura 1.1), e a sua ocorrência sempre induz grandes variações volumétricas. Basicamente, as microfibrilações se iniciam em regiões com alta concentração de tensão, como regiões próximas a defeitos estruturais ou impurezas em homopolímeros, ou em regiões próximas a partículas dispersas em uma matriz rígida [1,10].

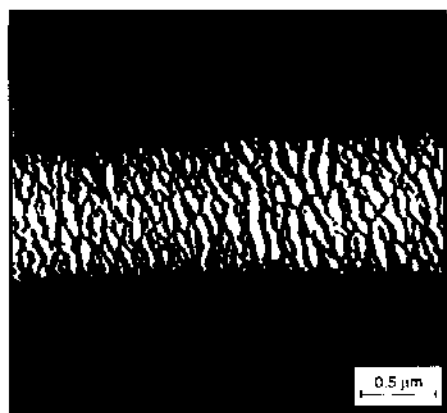


Figura 1.1: Estrutura das microfibrilas.

A base da teoria é que as partículas de borracha podem tanto iniciar como controlar o crescimento das microfibrilas. Sob tensão, as microfibrilas são iniciadas no ponto de máxima concentração de tensão, que normalmente são regiões próximas ao equador de partículas, e se propagam seguindo estes planos de máxima tensão (Figura 1.2, Estágio 1). O crescimento das microfibrilas é terminado, quando a concentração de tensão torna-se menor que o nível crítico para propagação, ou quando uma partícula de borracha ou outro obstáculo é encontrado. O resultado é um grande número de pequenas fibrilas (Figura 1.2, Estágio 2), ao invés de um pequeno número de grandes fibrilas como é observado em homopolímeros. As partículas de borracha não agem somente como concentradores de tensão, mas também podem aliviar tensões triaxiais através da cavitação. Assim, o mecanismo de microfibrilação pode ser decomposto em três estágios (Figura 1.2) [1,10].

Estágio 1 - iniciação e propagação das fibrilas: cada partícula de borracha age como um concentrador de tensão da matriz, a concentração de tensão mais alta ocorre nas zonas equatoriais das partículas, onde as microfibrilas se iniciam e se propagam perpendicularmente à direção da tensão aplicada.

Estágio 2 - terminação: dependendo da distância inter-partículas, há sobreposição dos campos de tensão entre partículas vizinhas levando à formação de bandas de fibrilas.

Estágio 3 - propagação da trinca: as partículas de elastômero impedem a propagação das trincas dentro das fibrilas, retardando a fratura completa do material.

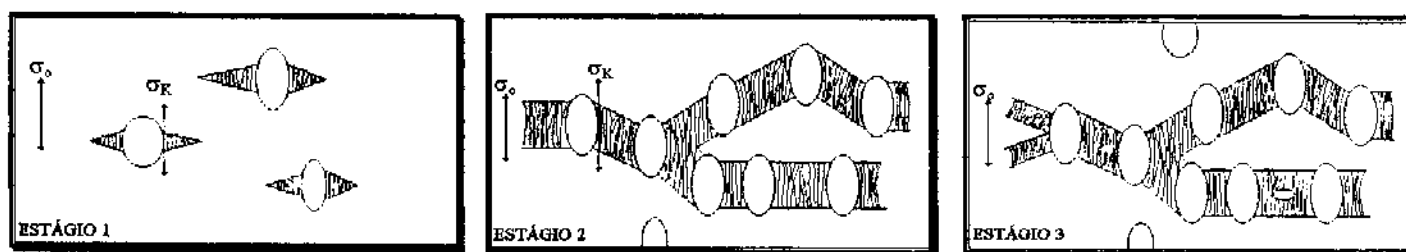


Figura 1.2: Estágios do mecanismo de fibrilação, onde σ_0 é a tensão aplicada e σ_K é a concentração de tensão [12].

Microfibrilas são observadas em uma grande variedade de polímeros que apresentam comportamento frágil: poliestireno (PS), poli(metacrilato de metila) (PMMA), policarbonato (PC), polipropileno (PP), poli(óxido de fenileno) (PPO), poli(cloreto de vinila) (PVC). Os mecanismos de deformação em polímeros tenacificados são os mesmos que os observados nos homopolímeros de origem, nos quais também existem concentradores de tensão, como regiões próximas a defeitos estruturais, vazios e impurezas. Nos polímeros tenacificados, as partículas de borracha permitem um grau superior de concentração de tensão, e com a vantagem de estarem distribuídas uniformemente por todo o material. Assim as microfibrilas estão sujeitas a níveis de tensão menores, e portanto são mais estáveis, absorvendo altas quantidades de energia deformacional antes de se romperem [10].

A teoria da microfibrilação múltipla, proposta por Bucknall, é uma evolução da teoria de microtrincas de Merz. O aspecto importante é que o embranquecimento por tensão é atribuído às microfibrilas e não mais às microtrincas. Esta teoria é fundamentada em evidências experimentais, explicando as propriedades mecânicas de tração e resistência ao impacto do HIPS, incluindo embranquecimento por tensão, diminuição na densidade e deformação sem contração lateral. Em termos de mecânica de fratura, o defeito que gera a trinca é reduzido de alguns milímetros para alguns microns e, conseqüentemente, o material pode absorver mais energia deformacional antes de fraturar, e portanto, apresentar maior tenacidade [10].

1.3.2. Teoria do escoamento por cisalhamento ("shear yielding theory")

Em particular, ABS e PVC tenacificado exibem empescoçamento em testes mecânicos de tração, e no caso do PVC tenacificado, o empescoçamento ocorre sem a observação de embranquecimento detectável. De maneira a explicar estas observações, é necessário postular que o mecanismo de escoamento por cisalhamento também contribui para as deformações tensionais de polímeros tenacificados. Esta teoria, desenvolvida por Newman e Strella, estabelece que as bandas de cisalhamento são formadas pelo deslizamento de planos específicos em regiões sujeitas a altas deformações cisalhantes, representando uma resposta plástica do material a um

carregamento mecânico. O escoamento normalmente é acompanhado de pequenas mudanças na densidade, por causa do empacotamento molecular que é perturbado, porém não há perda na coesão, como na microfibrilação. As bandas de cisalhamento foram, inicialmente, observadas em testes de compressão de PS, mas elas ocorrem em outros polímeros, principalmente, nos considerados dúcteis, como poliamida (PA), polipropileno (PP), ABS, em qualquer estado de tensão. Este mecanismo pode ser decomposto em três estágios (Figura 1.3) [10,12].

Estágio 1 - formação das bandas de cisalhamento: a tensão externa aplicada σ_o é concentrada entre as partículas na forma da tensão elástica σ_K . Nas regiões em que a tensão de cisalhamento é máxima, formam-se bandas de cisalhamento entre as partículas em ângulos de 45° em relação à tensão aplicada.

Estágio 2 - formação dos vazios: a concentração de tensão aumenta nas partículas de borracha e surgem microvazios dentro delas, ou seja, elas cavitam.

Estágio 3 - deformação por cisalhamento induzido: processos de cisalhamento são iniciados nas regiões de matriz que ligam umas partículas às outras por causa da alta tensão local. Essa deformação plástica ocorre simultaneamente em toda as áreas compostas pela matriz e, por isso, essa é a etapa em que há a maior absorção de energia.

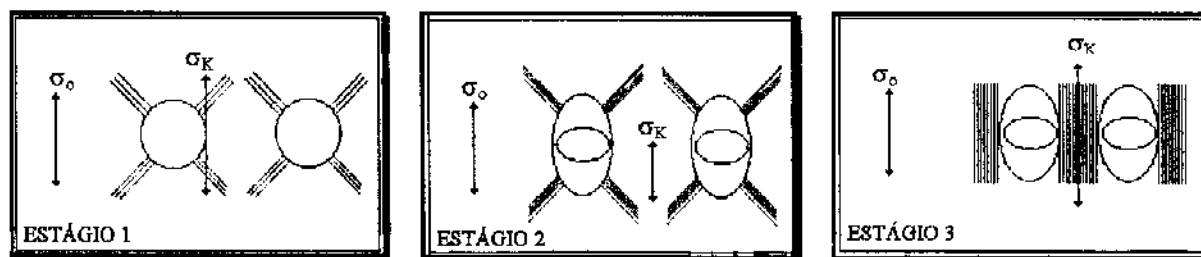


Figura 1.3: Estágios do mecanismo de escoamento por cisalhamento, onde σ_o é a tensão aplicada e σ_K é a concentração de tensão [1].

A grande deficiência do mecanismo de cisalhamento é não explicar o embranquecimento por tensão, mudanças na densidade, deformação sem empescoamento e outras características de polímeros tenacificados que somente a teoria de microfibrilamento explica satisfatoriamente.

Em geral, estes mecanismos atuam em conjunto, pois a tensão nas partículas pode iniciar tanto um quanto outro. O escoamento por cisalhamento não é simplesmente um mecanismo de deformação adicional, mas uma parte que completa o mecanismo de tenacificação. A orientação molecular nas zonas de cisalhamento é aproximadamente paralela à tensão aplicada e, portanto, normal ao plano de formação das fibrilas. Como tanto a iniciação, quanto à propagação das fibrilas são inibidas pela orientação nessa direção, as bandas de cisalhamento têm o efeito de limitar o crescimento das fibrilas. À medida que o número de bandas de cisalhamento aumenta, o comprimento das fibrilas recém-formadas diminui [1].

A contribuição de cada mecanismo na tenacificação pode ser quantitativamente determinada através de medidas de deformação volumétrica. O princípio do método é simples: a fibrilação produz um grande aumento de volume que pode ser medido, enquanto o escoamento por cisalhamento ocorre praticamente a volume constante. Gráficos de variação de volume pela correspondente deformação longitudinal permitem que a extensão de cada mecanismo seja calculada. Se a inclinação for nula, a deformação deve-se totalmente ao escoamento por cisalhamento; se a inclinação for de 45°, o mecanismo de deformação é o de fibrilação [1].

Microfibrilação ocorre em materiais abaixo da temperatura de transição vítrea, enquanto que o cisalhamento por escoamento pode ser observado em uma larga faixa de temperatura, mas só se a tensão crítica para cisalhamento for menor que a tensão requerida para iniciação e propagação das microfibrilas. Microfibrilação, na maioria dos casos, ocorre em polímeros amorfos, embora já tenha sido observado em polímeros cristalinos, onde as fibrilas se propagam entre as lamelas, ou entre os esferulitos [13].

1.3.3. Cavitação ("cavitation")

A formação de buracos na fase elastomérica (Figura 1.4) é uma das importantes maneiras que polímeros tenacificados podem responder à tensão aplicada, mas a sua importância não foi reconhecida até pouco tempo atrás por várias razões: (1) muitos podiam ver pouca distinção entre falha coesiva, que significa que os buracos são formados dentro da partícula de borracha, e falha adesiva, buracos formados na interface matriz-partícula; (2) a cavitação da partícula era considerada como um mecanismo secundário, causado pela extensiva microfibrilação ou escoamento por cisalhamento na matriz circundante, do que uma resposta primária à tensão; (3) muitos microscopistas eletrônicos consideravam a evidência de cavitação em amostras microtomadas como inconclusivas, baseando-se no fato que poderiam ser originadas de artefatos no procedimento de preparação das amostras. Esta visão mudou gradualmente com o acúmulo de evidências experimentais, mas algumas reservas permaneceram, como a cavitação ser um mecanismo de deformação secundário, iniciado pelo escoamento da matriz [1].

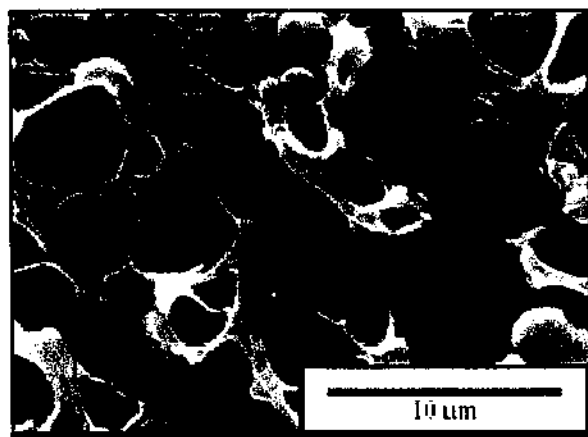


Figura 1.4: Micrografia de SEM mostrando a cavitação de uma partícula de polietileno linear de baixa densidade (PELBD) em blendas de PC/PELBD [14].

1.3.4. Relação estrutura-propriedade

A razão básica para o estudo de mecanismos de deformação em polímeros tenacificados é entender as relações entre a estrutura e as propriedades mecânicas. As propriedades mecânicas dos polímeros tenacificados são governadas por fatores como o tamanho de partículas, distância entre elas, a distribuição de tamanho das partículas, a adesão interfacial, entre outros [1, 15, 16].

1.3.4.1. Tamanho de partículas

Se o principal mecanismo de tenacificação for o de microfibrilação, o diâmetro das partículas tem uma importância fundamental. Partículas muito pequenas (0,2 - 0,5 μm) não são capazes de originar fibrilas que tenham o tamanho mínimo necessário para propiciar uma boa absorção da tensão aplicada ao material. Apesar disto, podem atuar de forma indireta pela iniciação de bandas de cisalhamento, as quais em polímeros dúcteis limitam o crescimento das fibrilas. Por outro lado, partículas muito grandes (2 - 5 μm) implicam que elas estão muito distantes umas das outras para impedir a propagação de trincas.

1.3.4.2. Adesão interfacial

A adesão interfacial tem um papel fundamental nos mecanismos de dissipação de energia, por permitir que haja uma transferência de tensão eficiente entre a matriz e a fase dispersa. O mecanismo de terminação de microfibrilações é prejudicado quando as interações partícula-matriz são fracas, e ao invés de estabilizar as microfibrilações, uma baixa adesão pode provocar um descolamento das partículas em relação à matriz, onde o vazio formado pode induzir uma rápida propagação de trincas, aumentando a possibilidade de fraturas frágeis.

1.3.4.3. Distância inter-partículas

Este efeito teria origem na sobreposição dos campos de tensão das partículas adjacentes. Segundo Wu, [15] a condição de tenacidade é dependente da distância inter-partículas que deve ser menor que um valor crítico. Caso a distância seja maior, a blenda apresentará um comportamento frágil. No caso de blendas reais, o que existe é uma distribuição nas distâncias inter-partículas, e assim deve-se trabalhar com um valor médio, e compará-lo ao crítico para saber se a blenda será frágil ou dúctil [1].

1.4. Produção de Polímeros Tenacificados por Elastômeros

A tenacificação por elastômeros é uma das principais invenções da história da indústria de poliestireno. O primeiro polímero tenacificado por elastômero foi patenteado por Ostromislensky em 1927, que produziu poliestireno (PS) tenacificado pela polimerização de estireno em presença de borracha. Porém, o produto obtido era reticulado e não podia ser moldado. Mais tarde, observou-se que polimerizações realizadas com agitação forneciam uma fase de borracha dispersa na matriz de PS produzindo um material moldável [10,17].

A disponibilidade de estireno a baixo custo alavancou a expansão na produção de PS na década de 40 e fez renascer o interesse no processo de tenacificação. Com este estímulo, o desenvolvimento comercial do PS tenacificado foi realizado pela Dow Chemical que montou um programa de pesquisa para o desenvolvimento de PS resistente ao impacto. Em 1952, a companhia desenvolveu um processo, no qual a solução de borracha em estireno era agitada somente durante os primeiros estágios da polimerização. Dessa maneira, os custos na produção diminuíram e a aparência superficial do produto melhorou. O segundo polímero tenacificado por elastômero produzido comercialmente foi o ABS [poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno)], que foi lançado no mercado em 1952 pela US Rubber Company. O primeiro processo desenvolvido foi por mistura mecânica no estado fundido de SAN (poli(estireno-co-acrilonitrila) com NBR (poli(acrilonitrila-co-butadieno)), processo este que foi substituído pela polimerização em suspensão [10].

Há diferentes maneiras de se produzir um plástico tenacificado por elastômeros e uma das mais importantes é a polimerização em massa, adequada para preparação de poliestireno de alto impacto [10].

1.4.1. Polimerização em massa do HIPS

A polimerização em massa é o processo padrão para a produção de HIPS e consiste em 3 etapas básicas: (1) dissolução do polibutadieno no monômero de estireno, (2) pré-polimerização (30 % de conversão) - o monômero é parcialmente polimerizado sob agitação, e (3) polimerização - a reação é finalizada, com ou sem agitação.

O teor de elastômero no HIPS comercial é de aproximadamente 8 %. A solução se apresenta homogênea no início da polimerização. Porém, ocorre a separação de fases assim que o PS começa a ser formado, devido a sua baixa miscibilidade com o PB. A polimerização do estireno na presença de PB normalmente resulta em um produto superior comparado com a simples mistura mecânica dos polímeros [11,18].

As cadeias de PS são enxertadas nas moléculas de PB (Figura 1.5a - diagramas c e d) paralelamente à formação de homopolímeros de PS (Figura 1.5a - diagramas a). Quando a separação de fases ocorre, o copolímero de enxertia participa do processo, agindo como um emulsificante polimérico formando uma interface entre as fases. (Figura 1.5b). Quando a razão volumétrica entre as fases está em torno de 1, ocorre a inversão de fase. O PS torna-se a fase contínua, e o PB torna-se a fase dispersa estabilizada pelo copolímero de enxertia [17,18]. A função do copolímero de enxertia no desenvolvimento da estrutura "salame", está no fato das micro-oclusões de poliestireno observadas nas partículas de polibutadieno serem uma mistura de PS de baixa massa molar e de copolímeros contendo apenas um único segmento de estireno na cadeia (Figura 1.5a). Já as moléculas de copolímeros de enxertia contendo dois ou mais segmentos de estireno acumulam-se na interface externa da partícula, com seus segmentos de estireno dissolvidos na fase contínua.

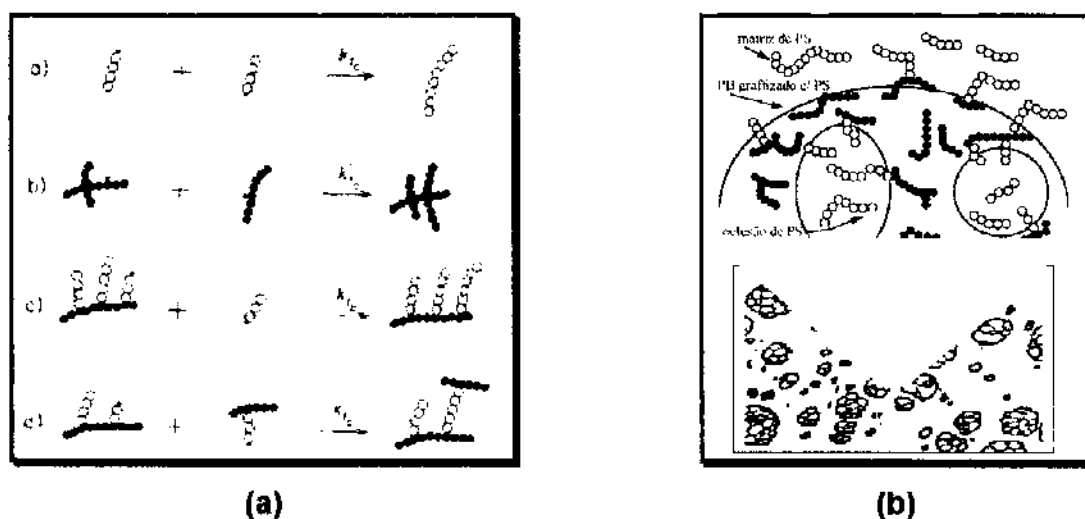


Figura 1.5: (a) Formação dos produtos da polimerização *in situ* de estireno na presença de polibutadieno: (o) segmentos de poliestireno e (•) segmentos de polibutadieno, (b) Copolímeros de enxertia atuando como emulsificante polimérico [19].

O HIPS, produzido por polimerização em massa, apresenta partículas elastoméricas ($\sim 2 \mu\text{m}$ de diâmetro) com estrutura típica de "salame", devido às micro-oclusões de PS formadas na pré-polimerização durante a inversão de fases (Figura 1.6) [19,20].

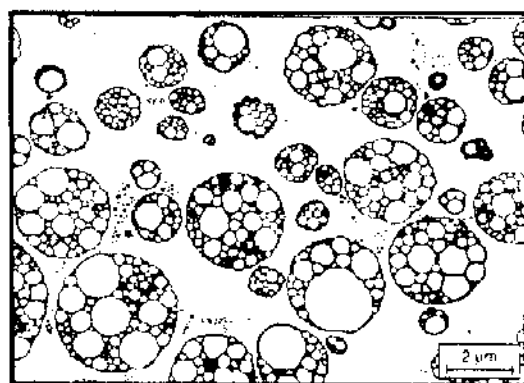


Figura 1.6: Morfologia "salame" do poliestireno de alto impacto [21].

Depois da pré-polimerização, ocorre a etapa principal de polimerização, onde a conversão é aumentada para 30 - 75 %. Durante esta segunda etapa, a temperatura é aumentada, a reação é termicamente iniciada, e uma agitação branda é necessária para evitar a destruição desta morfologia que deve permanecer intacta até o final de reação [19,20]. Alguns fatores no processo de polimerização em massa podem determinar a estrutura do polímero tenacificado produzido por este processo, controlando o tamanho, a forma e a estrutura das partículas de PB, a massa molar da matriz e o tipo de enxertia, tais como: (1) velocidade de agitação durante a pré-polimerização, (2) cisalhamento durante a polimerização, (3) grau de enxertia, (4) massa molar da borracha e (5) concentração de borracha [10].

O HIPS é um bom exemplo no qual as propriedades mecânicas podem ser modificadas apenas por uma mudança na microestrutura das partículas elastoméricas. As cadeias elastoméricas são enxertadas na matriz polimérica e esta enxertia aumenta a interação interfacial, promovendo uma boa dispersão das partículas elastoméricas na matriz polimérica [22]. Além da sua aplicação tecnológica, o HIPS também é utilizado em blendas com outros polímeros [23], tal como poli(2,6-dimetil-1,4-óxido de fenileno) (PPO), muito utilizado na indústria automotiva e em utensílios domésticos [24].

O envelhecimento é um grande problema para o HIPS e outros polímeros tenacificados por elastômeros, especialmente aqueles à base de polibutadieno. A maior contribuição para a fotodegradação do HIPS é normalmente atribuída à fase polibutadiênica, a qual é constituída por diferentes isômeros com diferente estabilidade à degradação. A exposição ao raios solares causa uma queda drástica na resistência ao impacto atribuída à foto-oxidação da fase elastomérica induzida pela radiação ultravioleta, que limita o tempo de vida dos materiais moldados durante as aplicações em ambientes externos [25]. Para superar este problema, uma boa alternativa é a substituição do polibutadieno por elastômeros saturados tais como poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA), poli(acrilato de butila), polietileno clorado, poli(etileno-co-propileno-co-dieno) (EPDM) e poli(acrilonitrila-co-EPDM-co-estireno) (AES) [26,27].

1.5. Sistema em Estudo - AES e EPDM

O HIPS apresenta uma ampla variedade de utilização na indústria automobilística. Porém, a sua utilização é limitada, devido à degradação foto e termo-oxidativa de sua fase elastomérica. Neste contexto, este trabalho visa substituir o polibutadieno convencionalmente utilizado na tenacificação do poliestireno por elastômeros saturados à base de EPDM, tais como poli(etileno-co-propileno-co-2-etilideno-5-norboneno) (EPDM) e o poli(acrilonitrila-co-EPDM-co-estireno) (AES) (Figura 1.7).

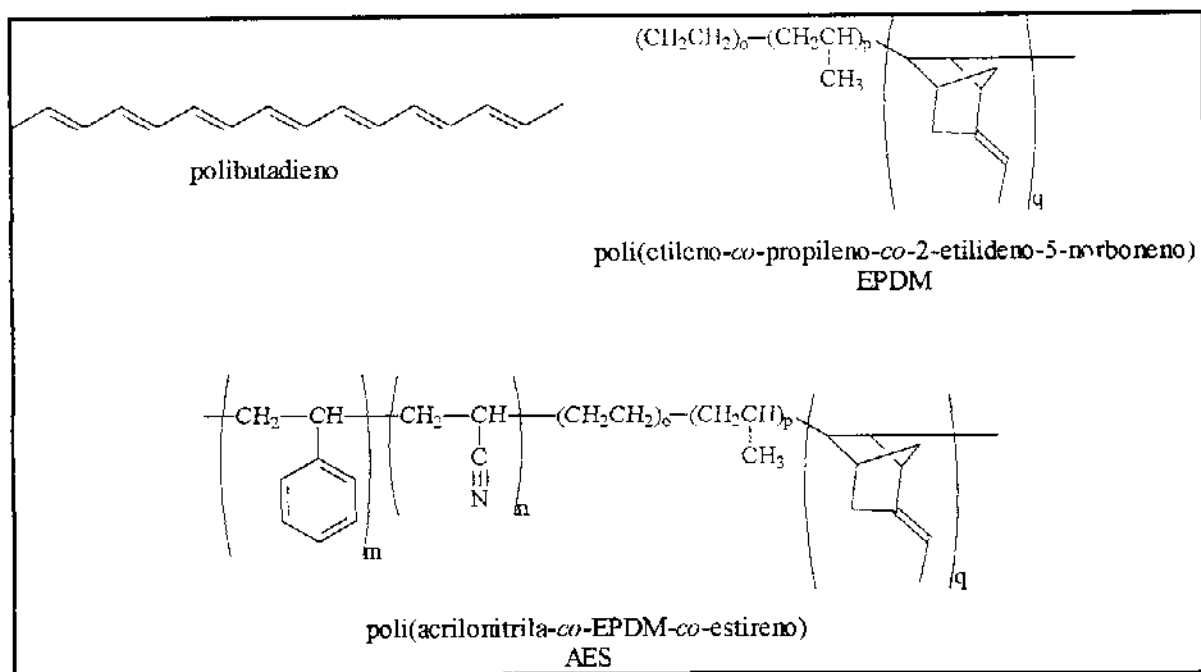


Figura 1.7: Estruturas do polibutadieno, EPDM e AES.

ABS é um outro polímero importante comercialmente, o qual apresenta alta resistência ao impacto, rigidez, fácil produção e processabilidade que justifica sua aplicação na indústria automotiva. Mas o ABS apresenta baixas resistências térmica e às intempéries devido ao alto teor de insaturação de sua fase elastomérica. Deste modo, pesquisas nesta área levaram à produção de um termoplástico com baixo teor de insaturação, o AES. O AES é muito atrativo devido à sua apreciável resistência ao

impacto e melhores resistências térmica e às intempéries que o ABS e o polibutadieno, devido ao baixo teor de insaturação do EPDM [25]. AES é um elastômero comercial obtido pela copolimerização radicalar de estireno e acrilonitrila na presença de EPDM. SAN, poli(estireno-co-acrilonitrila), é formado, tanto enxertado no EPDM, como livre. O produto final contém também uma fração de moléculas de EPDM não envolvidas no processo de enxertia [28].

Os copolímeros de poli(etileno-co-propileno) (EPM) e poli(etileno-co-propileno-co-dieno) (EPDM) são elastômeros saturados, pois a polimerização dos monômeros de etileno e propileno resultam em uma cadeia polimérica principal saturada interrompida somente pela incorporação do dieno não-conjugado no EPDM. O EPM e EPDM apresentam resistência ao ozônio e à oxidação, flexibilidade a baixa temperatura e estabilidade de coloração. O EPDM, bem como seus compósitos e blendas, possui alta resistência às intempéries devido à sua cadeia principal saturada. As insaturações são introduzidas pela copolimerização de uma pequena quantidade de dieno (em geral, 5 % em massa) com o etileno e propileno. Essas insaturações estão localizadas nas cadeias laterais para que não haja a diminuição da resistência do polímero à oxidação e ao ozônio, e para que ocorra a cura por enxofre ou vulcanização. Os principais dienos utilizados na produção de EPDM são 5-etilideno-2-norboneno (ENB), 1,4-hexadieno (HD) e o dicitopentadieno (DCPD). A natureza do dieno influencia a taxa de cura do EPDM. A variação do teor de etileno e propileno, bem como a proporção de dieno, podem gerar EPDM com diferentes desempenhos mecânicos. Altos teores de etileno resultam em EPDM mais rígidos, enquanto que baixos teores resultam em EPDM mais flexíveis e elastoméricos [29,30].

1.6. Blendas de Poliestireno com Elastômeros

Neste tópico serão apresentados alguns resultados publicados nos quais se utiliza um elastômero para modificar as propriedades mecânicas do poliestireno.

Cavanaugh e cols. [31] prepararam blendas de poliestireno e polibutadieno (PS/PB) por mistura mecânica, observando um aumento de 800 % na resistência ao impacto em comparação com poliestireno para a blenda contendo 23 % em volume de borracha compatibilizada com poli(estireno-*b*-butadieno). Este aumento foi atribuído à longa cadeia assimétrica do compatibilizante em bloco, a qual foi capaz de se entrelaçar nas duas fases de homopolímeros.

Neoh and Hashim [32] prepararam blendas de poliestireno/borracha natural (PS/NR) e poliestireno/copolímero de enxertia de borracha natural e poliestireno (PS/SNR) por mistura mecânica e obtiveram materiais com resistência ao impacto 180 % e 350 %, respectivamente, maior que o valor para o poliestireno. O último resultado é atribuído à enxertia de PS no copolímero SNR, a qual contribuiu para a obtenção de blendas mais compatíveis e homogêneas, levando a um bom balanço de propriedades mecânicas.

Sardelis e cols. [33] produziram poliestireno tenacificado pelo copolímero poli(estireno-co-butadieno-co-estireno) (SBS) por polimerização *in situ* utilizando 6,5 % em massa de SBS com massa molar de 22000 g mol⁻¹ e observaram um aumento de três vezes na resistência ao impacto em comparação ao PS.

Qin e cols. [34] prepararam blendas binárias e ternárias de poliestireno, polibutadieno de baixa massa molar ($\overline{M}_w$ 3000 g mol⁻¹, 85 % de microestrutura 1,4-cis e trans), ABS e HIPS. Para as blendas binárias PS/ABS (95/5) e PS/PB (97/3), eles observaram uma deformação na ruptura de 5 % e 48 %, respectivamente. A deformação de 59 % observada para a blenda ternária PS/ABS/PB (87/10/3) e de 61 % para PS/HIPS/PB (77/20/3), são comparáveis àquelas do HIPS e ABS comerciais. Nas blendas ternárias, o HIPS e o ABS agem como iniciadores de microfibrilas e o polibutadieno líquido age estabilizando-as.

Schneider e cols. [35] prepararam blendas de poliestireno e partículas core-shell de látex à base de borracha natural por mistura mecânica. Estas partículas consistem de uma razão núcleo-casca de 75/25, sendo o núcleo constituído de 80 % em massa de borracha natural e 20 % de poliestireno reticulado e a casca de poli(metacrilato de

metila). Eles obtiveram um aumento de 275 % na resistência ao impacto usando 13 % em massa destas partículas e um aumento de 1650 % na deformação na ruptura usando 20 %. Estes resultados foram atribuídos a uma eficiente transferência de tensão entre as fases.

Cheng e cols. [36] prepararam poliestireno tenacificado por poli(etileno-co-acetado de vinila) (EVA) por polimerização *in situ* usando peróxido de benzoíla como iniciador e perooctoato de *terc*-butila como agente de transferência de cadeia. A adição de 10 % em massa de EVA aumentou a resistência ao impacto e a deformação na ruptura por um fator de cinco vezes, porém reduziu o módulo pelo mesmo fator.

Shaw e Singh [37,38,39] utilizaram copolímeros de enxertia de EPDM com poliestireno (EPDM-*g*-PS), poli(estireno-co-metacrilato de metila) (EPDM-*g*-(PS-co-MMA)) e poli(estireno-co-anidrido maleico) (EPDM-*g*-(PS-co-MAH)) para preparar blendas de poliestireno e copolímeros de enxertia por mistura mecânica. Eles obtiveram blendas com um aumento na resistência ao impacto de 400 % para as blendas PS/(EPDM-*g*-(PS-co-MMA)) (96/4) e PS/(EPDM-*g*-(PS-co-MAH)) (94/6), e de 500 % para a blenda PS/(EPDM-*g*-PS) (90/10). Os autores atribuíram estas melhoras na resistência ao impacto à compatibilização dos copolímeros de enxertia de EPDM com a matriz de poliestireno resultando em uma boa adesão interfacial. As blendas PS/(EPDM-*g*-(PS-co-MMA)) e PS/(EPDM-*g*-(PS-co-MAH)) apresentaram um teor de copolímero de EPDM ótimo e acima destas concentrações (4 % em massa de EPDM-*g*-(PS-co-MMA) e 6 % de EPDM-*g*-(PS-co-MAH), respectivamente) ocorre uma queda acentuada na resistência ao impacto comparada à blenda PS/(EPDM-*g*-PS). Isto se deve à adição de comonômeros de anidrido maleico e metacrilato de metila imiscíveis e incompatíveis na matriz polimérica.

Crevecouer e cols. [40] prepararam blendas PS/EPDM utilizando poli(estireno-co-etileno-co-propileno) (SEP) como compatibilizante. A fase EPDM de algumas blendas foi reticulada usando um peróxido no final da extrusão reativa. Aumentos de 910 % e 350 % na resistência ao impacto da blenda PS/EPDM/SEP (78/19/3) com fase EPDM reticulada ou não, respectivamente, em comparação ao poliestireno puro foram obtidos. A reação de enxertia entre os segmentos do elastômero disperso e a parte elastomérica

do compatibilizante aumenta a adesão entre o poliestireno e a fase EPDM, melhorando a resistência ao impacto.

Asaletha e cols. [41] prepararam blendas de poliestireno e borracha natural (PS/NR) (70/30) e poliestireno com borracha natural vulcanizada (PS/v-NR) (70/30) por mistura mecânica e obtiveram aumentos na resistência ao impacto de 51 % para o primeiro caso e 36 % para o último caso, quando enxofre foi utilizado como agente de cura e 16 % quando peróxido de dicumila (DCP) foi usado. Os autores observaram que as amostras curadas com enxofre apresentam maior resistência ao impacto atribuída a maior flexibilidade das ligação polisulfídicas em comparação com as ligações C-C nas amostras curadas com o peróxido. Além disso, a NR é a fase dispersa na matriz termoplástica e o tamanho dos domínios dispersos é maior para as amostras curadas por enxofre, sendo este fator responsável pelas propriedades obtidas.

1.7. Blendas de AES ou EPDM

Neste tópico serão apresentados alguns resultados publicados na literatura de blendas nas quais AES ou EPDM são utilizados como modificadores de impacto.

Qu e cols. [42] observaram o efeito compatibilizante do AES em blendas de SAN/EPDM. Para a blenda SAN/EPDM (82.5/17.5), eles observaram um aumento na resistência ao impacto de onze vezes para a blenda que continha 10 % em massa de AES e atribuíram à melhora na transferência de tensão na interface da blenda.

Zeng e cols. [43] prepararam blendas de SAN/AES (AES constituído de 45 % em massa de EPDM) e observaram um aumento na resistência ao impacto de 1700 % com a adição de 20 % em massa de AES atribuído à miscibilidade entre o SAN da matriz polimérica com a fase SAN do AES, também responsável pela fina e uniforme dispersão das partículas elastoméricas.

Turchet [8] preparou blendas de poli(metacrilato de metila)/AES por mistura mecânica e obteve uma blenda tenaz utilizando 30 % em massa de AES. Esta blenda exibiu um aumento de 990 % na resistência ao impacto em comparação à resistência ao impacto do PMMA, devido ao efeito compatibilizante do SAN, que melhorou a adesão e a dispersão das partículas de EPDM na matriz de PMMA.

Lu e cols. [44] avaliaram as propriedades mecânicas de blendas de poliamida 6/ABS (55/45) e poliamida 6/AES (55/45) preparadas por mistura mecânica. Eles observaram para ambos os casos a mesma queda na deformação na ruptura de 83 % em comparação ao valor da poliamida 6 e atribuíram esta queda à baixa adesão entre as fases e à presença de domínios grandes de ABS e AES. Mas, observaram um aumento na resistência ao impacto de 80 % e 60 % para a blenda poliamida 6/AES e poliamida 6/ABS, respectivamente, em comparação com o valor da poliamida 6.

Bassani e cols. [45] também estudaram blendas de poliamida 6/AES utilizando poli(metacrilato de metila-co-anidrido maleico) (PMMA-MAH, 1,3 % em massa de MAH) como compatibilizante e observaram aumentos de 73 % na deformação na ruptura e 291 % na resistência ao impacto para a blenda poliamida 6/AES/PMMA-MAH (66,5/28,5/5). A reação entre o grupo anidrido maleico do PMMA-MAH com os grupos aminas terminais da poliamida 6, a miscibilidade dos segmentos de PMMA com o SAN do AES, a melhor dispersão do AES na matriz e a adesão entre as fases foram responsáveis pela melhora nas propriedades mecânicas.

Ghidoni e cols. [46] publicaram a compatibilização de blendas de poliamida (PA) e AES com poli(estireno-co-anidrido maleico) (SMAH, 24 % em massa de MAH) e a preparação de blendas de PA/AES-g-MAH (1 % de MAH enxertado). A blenda PA/AES (50/50) apresentou uma resistência ao impacto de 22 J m^{-1} , enquanto que a resistência ao impacto foi 290 J m^{-1} para a blenda PA/AES/SMAH (47,9/47,9/4,2) e 1050 J m^{-1} para a blenda PA/AES-g-MAH (50/50). A compatibilização entre as fases não foi atribuída somente à reação entre os grupos aminas terminais e os grupos do anidrido maleico, mas também à miscibilidade do SMAH com o AES.

Larocca e cols. [25] prepararam uma blenda supertenaz de poli(tereftalato de butileno) (PBT) e AES, e obtiveram um aumento de 1600 % na resistência ao impacto da blenda contendo 35 % em massa de AES. Segundo os autores, as partículas de AES são capazes de aliviar as altas tensões triaxiais permitindo o escoamento local da matriz de PBT e com isso promover uma alta absorção de energia mecânica pela blenda. Larocca e cols. [47] também publicaram o efeito de um compatibilizante reativo MGE (metacrilato de metila (MMA)/metacrilato de glicidila (GMA)/acrilato de etila (EA)) nas propriedades das blendas PBT/AES. Eles observaram que a incorporação de MGE não alterou significativamente a resistência ao impacto da blenda PBT/AES (70/30), mas a temperatura de transição dúctil-frágil (BDTT) para esta blenda diminuiu de 20 °C para - 5 °C e - 17 °C, quando o MGE contendo 3 % e 10 % em massa de GMA foi utilizado, respectivamente. Pelo ponto de vista dos autores, estas blendas tem um grande potencial em aplicações que requerem materiais com alta resistência à degradação e valor moderado de BDTT.

1.8. Degradação de Polímeros

A degradação de polímeros compreende qualquer mudança química ou física sofrida pelo material e que resulta em alterações de suas propriedades. A intensidade destas alterações em função do tempo pode definir o tipo de aplicação e a vida útil do material. A degradação ocorre principalmente durante a aplicação do material em ambientes externos [48].

A radiação solar que atinge a Terra compreende várias regiões do espectro eletromagnético, porém apenas uma porção correspondente à radiação ultravioleta, que possui comprimentos de onda entre 280 nm e 400 nm, apresenta relevância nos processos fotodegradativos de polímeros. Esta região é subdividida em UVB (280 nm a 315 nm) e UVA (315 nm a 400 nm). As radiações UVB são mais energéticas e mais danosas aos polímeros, porém sua baixa intensidade e a alta probabilidade de serem absorvidas pelo meio ambiente fazem com que estas radiações apresentem uma importância secundária [48].

O mecanismo mais aceito para explicar a degradação de polímeros é a propagação de reações via radicais livres, sendo que diversos fatores externos e intrínsecos ao polímero são responsáveis pela iniciação e desencadeamento do processo degradativo. A absorção de luz pelo material nem sempre acarreta a dissociação de ligações químicas do polímero para a formação de radicais livres $P\bullet$. Uma vez formados os radicais livres $P\bullet$, o mecanismo das reações subseqüentes que levam à degradação é fortemente influenciado pela presença de oxigênio. Na ausência de oxigênio, o mecanismo envolvido depende da estrutura química do polímero. Em polímeros como o poliestireno e polipropileno, cujo macrorradical $P\bullet$ gerado é relativamente estável, a seqüência de reações posteriores leva à despolimerização ou a perda de compostos voláteis. Já em polímeros, como o polietileno, no qual o macrorradical $P\bullet$ é pouco estável, o principal evento que ocorre é a formação de ramificações e reticulações. Em presença de oxigênio, ocorre uma seqüência de ciclos autocatalíticos que uma vez iniciados progredem a uma taxa cada vez maior até a completa decomposição do material. A Figura 1.8 descreve as etapas do mecanismo geral de degradação de polímeros [48].

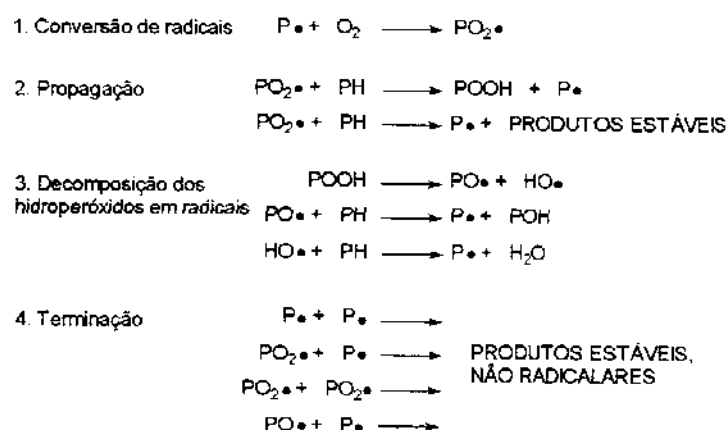


Figura 1.8: Mecanismo geral de degradação de polímeros [48].

Um problema sério do HIPS e blendas à base de polibutadieno é a degradação do elastômero durante o processamento da blenda ou durante a utilização do material. A etapa de processamento é realizada entre 200 °C e 250 °C, causando degradação termo-oxidativa em elastômeros insaturados, sendo necessário a utilização de aditivos para estabilização. Outra alternativa seria o uso de elastômeros saturados como agentes tenacificantes para polímeros que possuam alta temperatura de processamento [49].

Similamente, a exposição do material à luz solar ou outras fontes de radiação UV promove a descoloração, tomando o HIPS frágil e quebradiço, promovendo a reticulação oxidativa dos elastômeros insaturados [26].

Em comprimentos de onda maiores que 300 nm, poliestireno e AES não absorvem luz e, por isso, a foto-oxidação é induzida por impurezas cromofóricas presentes no polímero [50,51]. Diferenças de sensibilidade nos processos de degradação individual surgem dos efeitos de pequenas quantidade de heterogeneidades estruturais na cadeia polimérica (insaturações, estruturas oxigenadas) e impurezas não poliméricas (contaminantes metálicos ou pigmentos fotoativos).

O conhecimento de mecanismos de degradação de homopolímeros e copolímeros é útil, somente em alguma extensão, na elucidação da degradação de blendas poliméricas. Pois, os componentes individuais de uma blenda podem se comportar diferentemente do seu comportamento como polímeros isolados. Consequentemente, o comportamento de degradação das blendas é dificilmente predito sem experimentos devido ao fenômeno de co-reação nas interfaces controlado pela morfologia [52].

Várias reações químicas podem ocorrer resultando das possíveis interações entre os componentes macromoleculares, ou entre os seus produtos de degradação. Se nenhuma interação ocorre entre os polímeros ou entre os produtos de degradação, a degradação de uma blenda é aditiva com respeito aos componentes puros, como observado para blendas de poliestireno e poli(metacrilato de metila) (PS/PMMA) [52]. Em alguns casos, efeitos desestabilizantes ocorrem levando à aceleração da degradação, enquanto que em outros casos o efeito resultante é estabilizante. Por exemplo, em blendas de poliestireno com poli(cloreto de vinilideno) (PVDC), poli(acrilonitrila) (PAN), polibutadieno (PB), poli(óxido de fenileno) (PPO) e AES, a decomposição do componente PS ocorre a temperaturas maiores que a do poliestireno puro devido à estabilização do PS causada pela desativação dos macrorradicais PS por reações intermoleculares com unidades estruturais do segundo componente [52,53]. Por outro lado, em blendas de poliestireno com poli(etileno glicol) (PEG), a degradação do PS é acelerada por reações entre as cadeias de PS com os radicais formados durante a decomposição do PEG [52].

1.8.1. Mecanismo de Degradação do Poliestireno

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 a abstração deste hidrogênio leva à formação de macrorradicais terciários estáveis (Figura 1.9). Esta abstração pode ocorrer após a absorção de energia térmica ou luminosa [50,51,52].

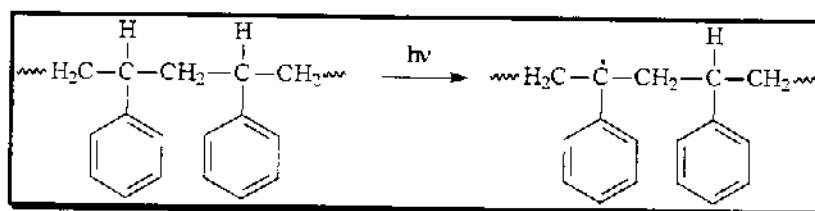


Figura 1.9: Formação dos macrorradicais de poliestireno.

Na ausência de oxigênio, a principal reação é a quebra homolítica de ligações (Figura 1.10).

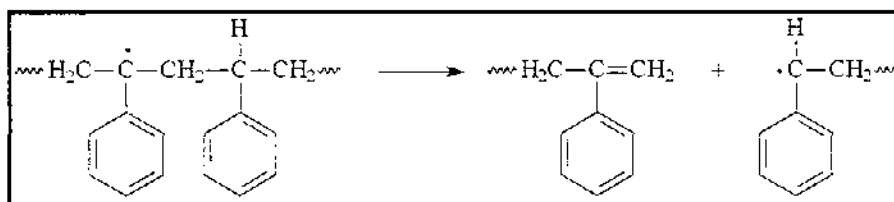


Figura 1.10: Cisão homolítica nos macrorradicais de poliestireno.

A Figura 1.11 apresenta a sequência de quebras homolíticas que leva à despolimerização do poliestireno.

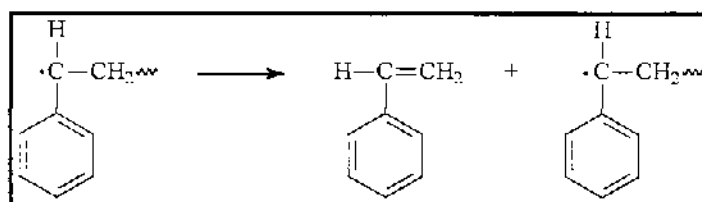


Figura 1.11: Despolimerização do poliestireno.

A Figura 1.12 apresenta as reações de degradação do poliestireno em atmosfera oxidante. O macrorradical (I), formado após abstração do hidrogênio, combina-se com o oxigênio formando um radical peróxi (II). A abstração de um átomo de hidrogênio da cadeia polimérica pelo radical peróxi (II) forma um grupo hidroperóxido (III). Estes grupos (III) são detectados pela absorção de infravermelho em torno de 3450 cm⁻¹, que corresponde aproximadamente ao máximo da banda de absorção de ligações O-H. A decomposição destes hidroperóxidos (III) leva a formação de um macrorradical alcóxi (IV). Este macrorradical (IV) é capaz de abstrair um hidrogênio da cadeia polimérica levando à formação de grupos hidroxilas (V). O macrorradical alcóxi (IV) também pode ocasionar cisões homolíticas tanto da ligação do grupo lateral fenila (VI) como de ligações da cadeia principal (VII) gerando cetonas que apresentam máximos de absorção em 1725 cm⁻¹ e 1690 cm⁻¹, respectivamente [50].

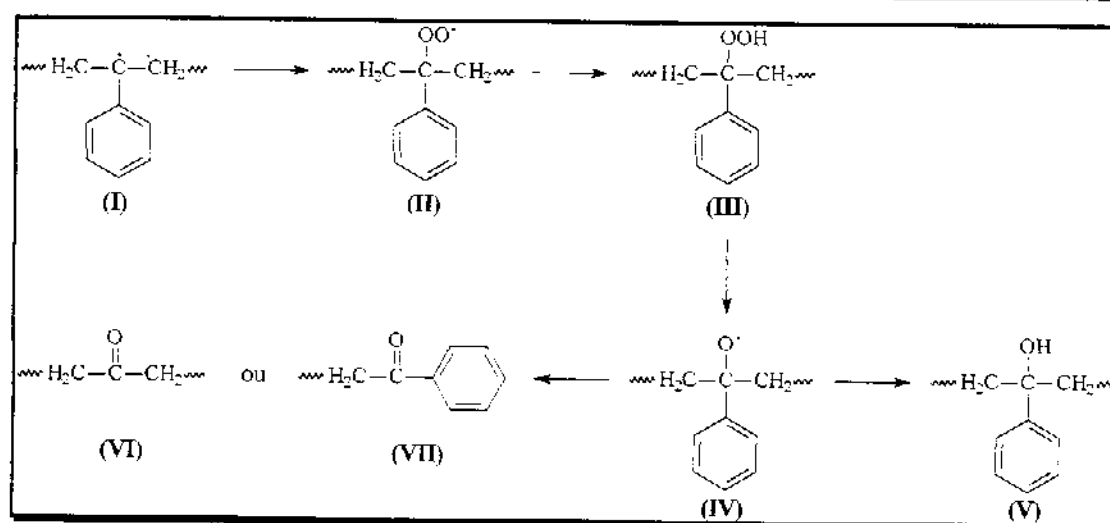


Figura 1.12: Reações de degradação do poliestireno em atmosfera oxidante.

1.8.2. Mecanismo de Degradação do EPDM

A Figura 1.13 apresenta o mecanismo de degradação do EPDM. No início da degradação, as cadeias de EPDM (I) reagem com o oxigênio formando hidroperoxidos (II) que se decompõem em grupos hidroxila (IV) e carbonila (V). Estas reações ocorrem por um mecanismo típico de oxidação de hidrocarbonetos e são promovidas pelos hidrogênios reativos ligados a carbonos terciários das unidades de propileno. A formação de hidroperoxidos também ocorre na posição alílica do dieno. A decomposição dos hidroperoxidos pode levar à reticulação em sítios reativos olefínicos ou unidades repetitivas de etileno, ou a cisão- β nos carbonos terciários do EPDM [54].

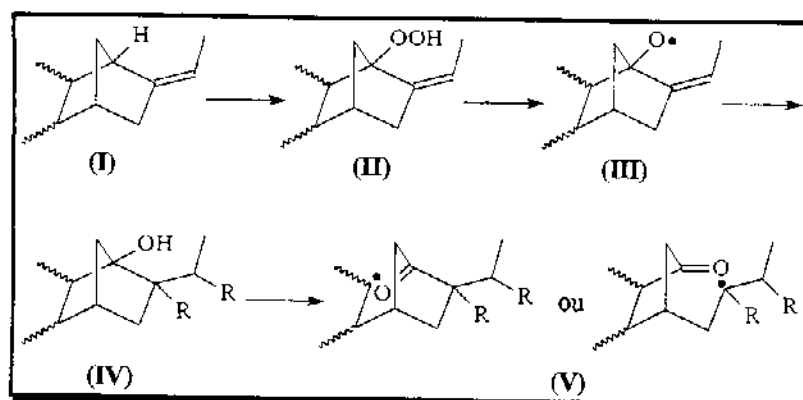


Figura 1.13: Mecanismo de oxidação na posição alílica do dieno do EPDM [54].

1.8.3. Mecanismo de Degradação do AES

A Figura 1.14 apresenta o mecanismo de degradação do AES. Chiantore e cols. [14,18] observaram que as cadeias de EPDM são os sítios iniciais de oxidação do AES. O mecanismo inicial de oxidação é semelhante ao descrito para o EPDM. A fotossensibilidade do norboneno (I) pode ser associado à presença das cadeias de SAN ligadas ao carbono alílico do dieno no copolímero de enxertia (EPDM-g-SAN) e a este mesmo carbono estar ligado um hidrogênio em posição alfa à dupla ligação, onde a formação de um radical terciário (II) acelera a reação com o oxigênio. Sob radiação e na presença de oxigênio, um hidroperóxido (III) é formado. A decomposição do hidroperóxido (III) e a adição à dupla ligação leva à formação do polímero reticulado (VI). A Figura 1.14 também ilustra a diminuição da massa molar e a parcial destruição da estrutura enxertada (V) que deve ocorrer através de cisões nas posições β relativas aos macrorradicais nas unidades norboneno [28].

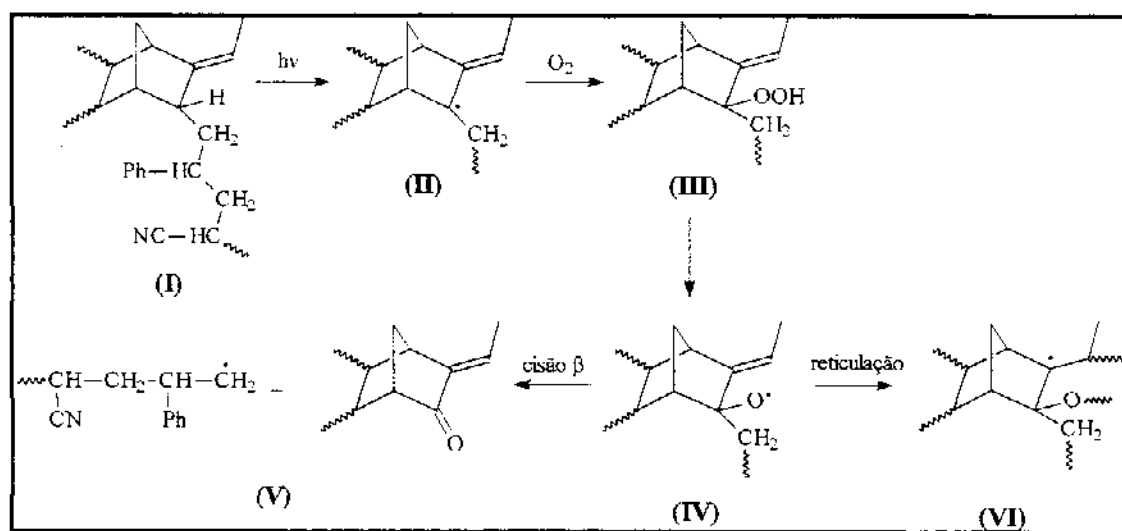


Figura 1.14: Mecanismo de oxidação do AES [28].

1.9. Envelhecimento de Polímeros

As técnicas de envelhecimento buscam promover o processo degradativo do material de maneira acelerada e padronizada, fornecendo a energia e as condições necessárias para a sua ocorrência, permitindo que se possa analisar os efeitos causados no material à medida que eles ocorrem. Os tipos de envelhecimento empregados no estudo de degradação de polímeros são o intemperismo natural, o térmico em longo prazo e o fotoquímico [48].

No envelhecimento por intemperismo natural, o material em teste é exposto diretamente às intempéries ambientais e a degradação ocorre devido à ação de um complexo conjunto de fatores climáticos combinados. A época do ano e a região onde o experimento é realizado influenciam os resultados devido à diversidade climática e ambiental existente no planeta.

O envelhecimento térmico em longo prazo procura simular, de maneira acelerada, as condições que acarretam na degradação de polímeros, cujo principal fator responsável é de origem térmica. Em condições de uso prático, os polímeros são submetidos a algum tipo de exposição às radiações térmicas. É importante que o emprego das técnicas de envelhecimento seja feito com recomendações de normas técnicas para a obtenção de dados mais reprodutíveis, confiáveis e padronizados [48].

No envelhecimento fotoquímico artificial, o principal fator que deve ser simulado é a incidência de radiação luminosa, mas também se leva em consideração processos térmicos que normalmente estão relacionados com os processos fotoquímicos. A lâmpada de xenônio é a que melhor reproduz o espectro solar, sendo bastante usada em experimentos de envelhecimento fotoquímico, principalmente aqueles que pretendem avaliar além dos efeitos do ultravioleta, também o da luz visível sobre o material.

O espectro da lâmpadas de xenônio (Figura 1.15) é contínuo na região da luz visível e estende-se na região do ultravioleta adentro. A lâmpada de xenônio exibe

linhas fortes na região do infravermelho próximo entre 800 e 1000 nm e algumas linhas fracas na região azul do espectro. Para envelhecimento com apenas radiação ultravioleta, as lâmpadas de mercúrio são as mais utilizadas. A distribuição espectral dessa lâmpada (Figura 1.16) é próxima à distribuição do Sol na região do ultravioleta, em uma intensidade relativamente maior. Isto permite que o processo de degradação do material ocorra aceleradamente por mecanismos mais próximos possíveis daqueles promovidos pelo Sol.

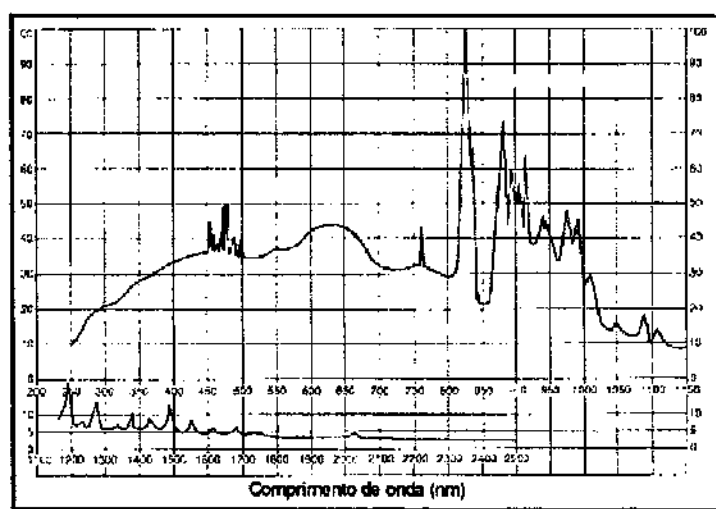


Figura 1.15: Espectro de Irradiância da lâmpada de xenônio.

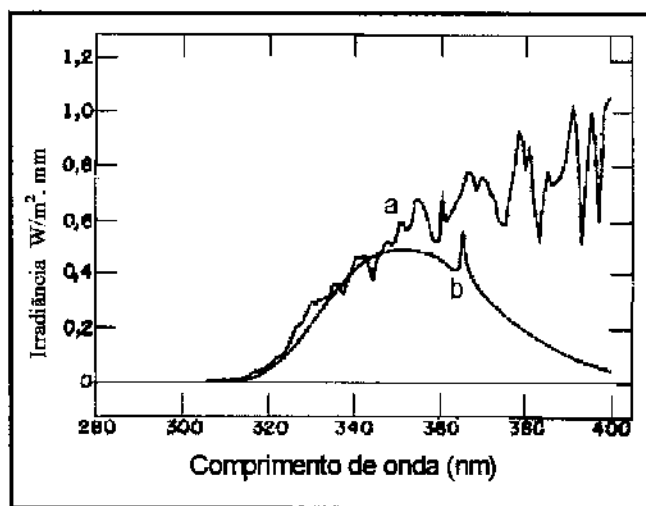


Figura 1.16: Espectro de Irradiância da (a) da luz solar filtrada com vidro e da (b) lâmpada de mercúrio Phillips CLEO Performance.

CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi preparar e caracterizar blendas de poliestireno com os elastômeros saturados AES [poli(acrilonitrila-co-EPDM-co-estireno)] e EPDM [poli(etileno-co-propileno-co-2-etilideno-5-norboneno)] por polimerização *in situ* com a expectativa de obtenção de um material com boas propriedades mecânicas, térmicas e maior resistência à degradação fotoquímica do que o HIPS.

CAPÍTULO 3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

A Rhodia do Brasil forneceu o estireno. A BASF S/A forneceu o poliestireno de alto impacto (HIPS - Polystyrol 495F®). O HIPS apresenta 10 % em massa de polibutadieno [55].

A DSM Elastômeros Ltda. forneceu o poli(etileno-co-propileno-co-dieno) (EPDM - Keltan® 5508) com 2-etilideno-5-norboneno (ENB) como dieno.

A Crompton Corporation forneceu o poli(acrilonitrila-co-EPDM-co-estireno) (AES - Royaltuf® 372P20). O AES é uma mistura complexa de SAN livre (22 % em massa), EPDM livre (13 % em massa) e copolímero de enxertia EPDM-*g*-SAN (65 % em massa). A composição global do AES é de 50 % de SAN e 50 % de EPDM. O componente SAN do AES contém 27 % de acrilonitrila (AN) [8,56]. As características do AES e do EPDM estão descritas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Características dos elastômeros utilizados

Polímero	AES Royaltuf® 372P20	EPDM Keltan® 5508
% SAN livre	22 ^(a)	-
% SAN Total	50 ^(a)	-
% EPDM- <i>g</i> -SAN	65 ^(a)	-
% EPDM Livre	13 ^(a)	100
% EPDM Total	50 ^(a)	100
% etileno	34,5 ^(a)	68,9 ^(a)
% propileno	13,1 ^(a)	26,5 ^(a)
% ENB	2,3 ^(a)	4,8 ^(a)
$\overline{Mn}$ (kg/mol)	448 ^(c)	133 ^(c)
$\overline{Mw}/\overline{Mn}$	5,9 ^(c)	1,9 ^(c)
Tg (°C) ^(b)	-40 (fase EPDM)	119 (fase SAN)
		-37

(a) Dados obtidos do fabricante, (b) Obtido por DMA e (c) Obtido por GPC

A Tabela 3.2 apresenta a composição das soluções de EPDM em estireno para o preparo das blendas PS/EPDM e a temperatura de polimerização. A nomenclatura das blendas PS/EPDM baseia-se no teor de EPDM dissolvido em estireno antes da polimerização e a temperatura de polimerização do estireno. Por exemplo, a composição na qual foi dissolvido 11 % em massa de EPDM polimerizada a 80 °C é denominada 11E80, onde **E** representa o EPDM.

Tabela 3.2: Teor de EPDM dissolvido em estireno e temperatura de polimerização das blendas PS/EPDM

Nome	% de EPDM dissolvido em estireno	Temperatura de polimerização (°C)
5E60	5	60
6.5E60	6,5	60
8E60	8	60
11E60	11	60
14E60	14	60
17E60	17	60
5E80	5	80
6.5E80	6,5	80
11E80	11	80
17E80	17	80

A Tabela 3.3 apresenta a composição das soluções de AES em estireno para o preparo das blendas PS/AES e a temperatura de polimerização utilizada para cada composição.

Tabela 3.3: Teor de AES dissolvido em estireno e temperatura de polimerização das blendas PS/AES

Nome	% de AES dissolvido em estireno	% de EPDM dissolvido em estireno	Temperatura de polimerização (°C)
3.7A60	4	2	60
4.5A60	7	3,5	60
6.5A60	10	5	60
7.9A60	13	6,5	60
9.5A60	16	8	60
11.5A60	19	9,5	60
7.2A80	10	5,0	80
8.5A80	13	6,5	80
9.4A80	16	8	80
10.9A80	19	9,5	80

3.2. Confeção de reatores de alumínio para polimerização

A Figura 3.1 apresenta fotos do reator confeccionado para polimerização de estireno. Dois reatores de alumínio para a realização da polimerização *in situ* de estireno com capacidade para polimerização de aproximadamente 600 g de material (~750 mL) foram confeccionados na oficina de mecânica fina do Instituto de Química da UNICAMP. Os reatores de alumínio são fechados por seis parafusos, e possuem uma entrada para haste de agitação (Figura 3.1d), duas válvulas para entrada de gases (Figura 3.1b) e vedação por um o-ring de borracha (Figura 3.1c).

A Figura 3.2 apresenta as dimensões dos reatores de alumínio.

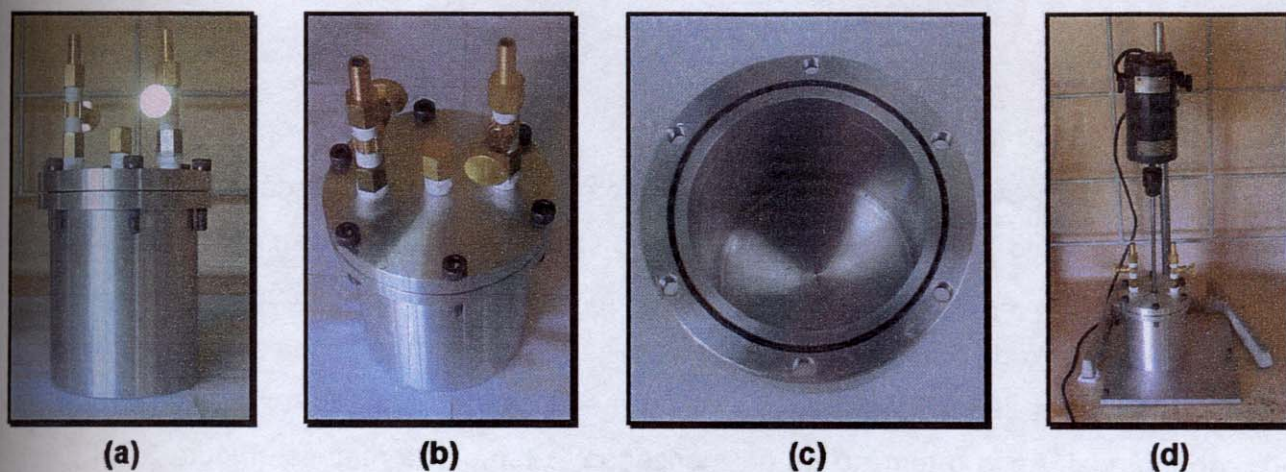


Figura 3.1: Reator de alumínio confeccionado para polimerização de estireno; (a) visão lateral, (b) visão superior, (c) visão interna e (d) sistema completo.

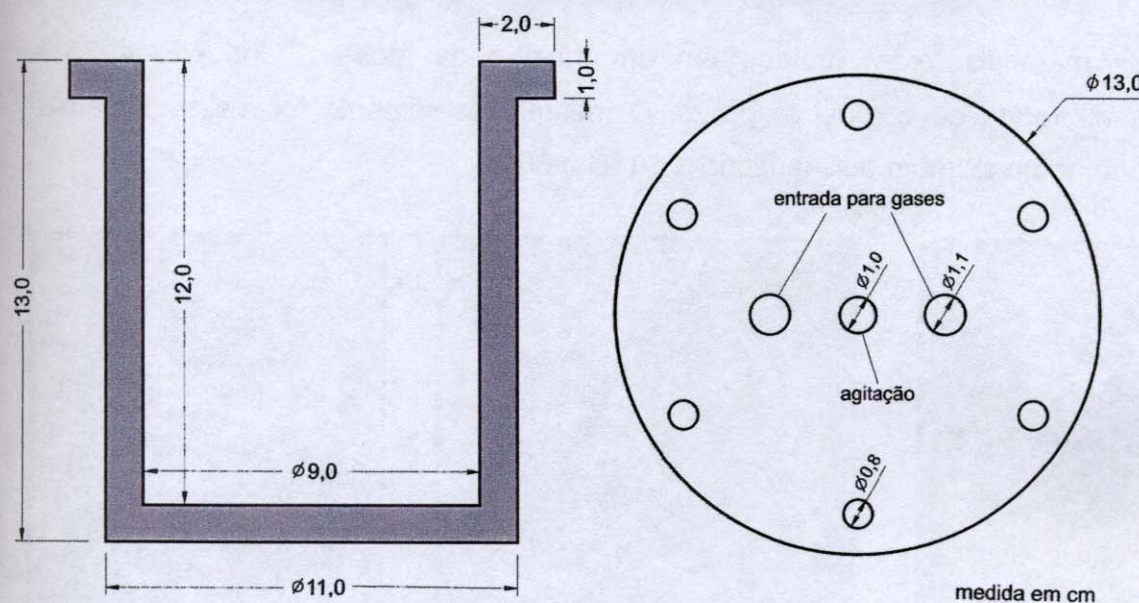


Figura 3.2: Dimensões do reator de alumínio.

3.3. Preparação das Blendas PS/EPDM e PS/AES

3.3.1. Purificação do monômero estireno

O estireno foi submetido à extração dos inibidores de polimerização com solução aquosa de NaOH a 5 %. Posteriormente, a fase orgânica foi lavada com água destilada até pH neutro e o resíduo de água foi extraído com sulfato de sódio anidro seguido da destilação a vácuo do monômero a 50 °C.

3.3.2. Polimerização *in situ* de estireno

O elastômero (AES ou EPDM) foi dissolvido em estireno sob agitação mecânica. Após a dissolução do elastômero (Figura 3.3a), o iniciador de polimerização, peróxido de benzoíla (0,1 % em massa) (Figura 3.3b), foi adicionado à solução viscosa e homogênea, seguido da homogeneização e a polimerização foi conduzida sem agitação a 60 °C e 80 °C por 168 h. Cada reação de polimerização forneceu aproximadamente 600 g de material. Após o término da polimerização, o tarugo de material (Figura 3.3c) foi retirado do reator e cortado em pedaços. Em seguida, o resíduo de estireno foi extraído a 50 °C sob vácuo em uma estufa à vácuo.

Os materiais foram moídos em um moinho de facas Rhone NFA 1533 e injetados na forma de corpos de prova. O mesmo procedimento foi realizado para o poliestireno homopolímero polimerizado a 60 °C e 80 °C.

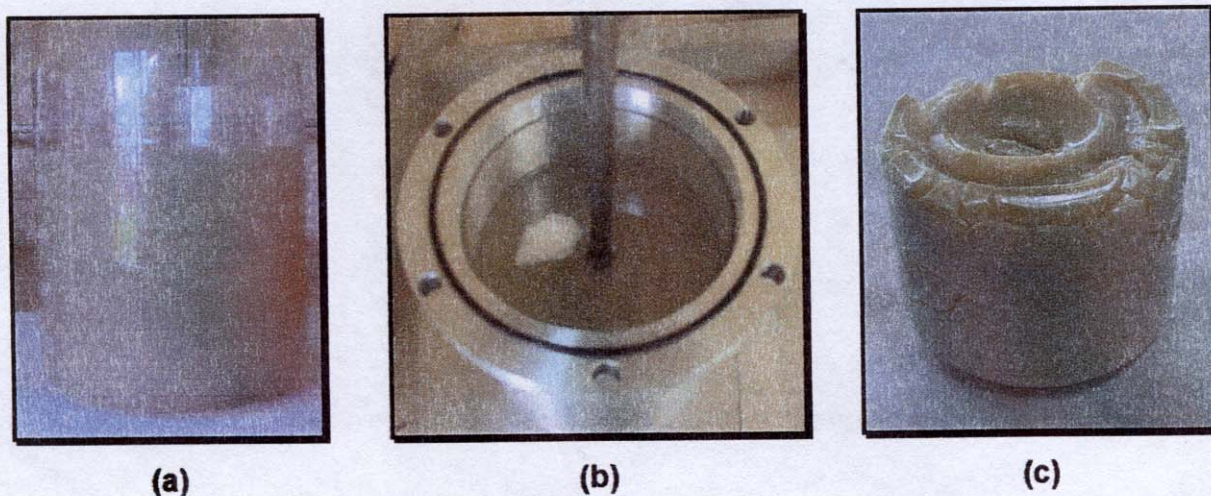


Figura 3.3: Etapas da reação de polimerização de estireno na presença de AES: (a) solução viscosa de AES em estireno, (b) adição de peróxido de benzoíla e (c) blenda PS/AES após polimerização.

3.4. Injeção dos corpos de prova

Os corpos de prova para os ensaios de tração (ASTM D638) e de resistência ao impacto Izod (ASTM D256) foram obtidos na injetora Arburg Allrounder 221M 250-55, nas seguintes condições: temperaturas das zonas: 200 °C, 210 °C, 220 °C, 230 °C e 240 °C; temperatura do molde: 40 °C; tempo de resfriamento: 30 s; pressão de injeção: 1º estágio: 1200 bar com vazão de 20 cm³ s⁻¹; 2º estágio: 1200 bar com vazão de 12 cm³ s⁻¹; pressão de recalque: 1º estágio: 650 bar durante 3 s; 2º estágio: 400 bar durante 2 s.

3.5. Caracterização das Blendas e dos Homopolímeros

3.5.1. Análise elementar (CHN)

O teor de acrilonitrila foi determinado a partir da quantidade de nitrogênio nas blendas, fornecida pela análise elementar realizada no analisador CHN Perkin Elmer 2400. Conhecendo-se a composição do AES (13,5 % em massa de acrilonitrila), determinou-se o teor deste elastômero em cada blenda. Como 50 % em massa do AES é EPDM, obteve-se facilmente o teor de EPDM nas blendas.

3.5.2. Análise térmica

3.5.2.1. Análise dinâmico-mecânica (DMA)

As amostras das blendas e dos homopolímeros (9,0 x 6,0 x 1,0 mm) foram submetidas a deformação sinusoidal em uma análise tensional a uma frequência de 1,0 Hz, amplitude de deformação de 0,01 % e taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹ na faixa de temperatura de - 100 °C a 180 °C em um equipamento DMTA V Rheometric Scientific. Os corpos de prova das amostras não injetadas foram retirados da região central do material obtido após polimerização (Figura 3.4a) e, para as amostras injetadas, os corpos de prova foram cortados da região central dos corpos de prova para ensaios de tração na direção paralela ao fluxo de injeção (Figura 3.4b).

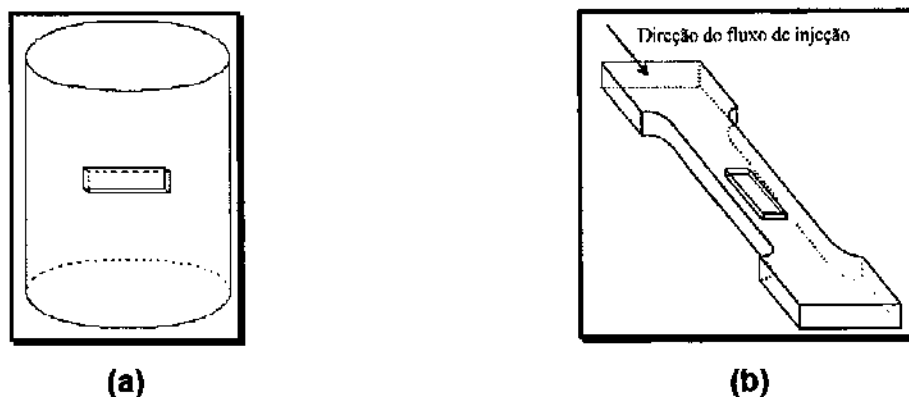


Figura 3.4: Corpo de prova para análise de DMA: (a) amostra não injetada (Figura ilustrativa) e (b) amostra injetada.

3.5.2.2. Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos homopolímeros e das blendas injetadas foi analisada em um analisador termogravimétrico TA Instruments 2950 a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min sob fluxo de argônio ou ar sintético de 100 dm³ min⁻¹ na faixa de temperatura de 40 °C até 600 °C. A faixa de massa da amostra utilizada foi de 10 a 15 mg.

3.5.3. Extração das fases poliméricas das blendas PS/EPDM e PS/AES

Os diferentes componentes das blendas PS/EPDM e PS/AES injetadas foram extraídas utilizando-se um aparelho de extração contínua Soxhlet. Primeiramente, a fase EPDM foi extraída com hexano seguida da fase SAN extraída com acetona (somente para blendas PS/AES) e, finalmente, a fase poliestireno com diclorometano. Cada etapa de extração foi realizada por 72 h. O resíduo de material presente no cartucho de celulose foi recolhido e denominado fase insolúvel.

3.5.4. Cromatografia de permeação em gel (GPC)

O poliestireno homopolímero extraído das blendas foi analisado por cromatografia de permeação em gel (GPC). A massa molar média ($\overline{M}_w$), a massa molar ponderada ($\overline{M}_n$) e a polidispersidade ($\overline{M}_w / \overline{M}_n$) do poliestireno foram medidas em um cromatógrafo de permeação em gel Waters 510 utilizando um detector refratômetro diferencial Waters 410. A separação foi realizada em colunas Tosoh-Haas de poli(estireno-divinilbenzeno) com porosidade de 10 μm . THF grau HPLC foi usado com fase móvel com fluxo de 1 mL min^{-1} . Padrões de poliestireno utilizados estão na faixa de massa molar de 9,1 kg mol^{-1} até 2890 kg mol^{-1} .

3.5.5. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise de infravermelho por transmitância dos filmes das frações extraídas das blendas PS/AES e PS/EPDM foi realizada em um espectrômetro Bomem MB series modelo MB 100, utilizando-se 16 scans e resolução de 2 cm^{-1} . Os filmes foram obtidos em uma prensa Marconi MA 098/A a 150 $^{\circ}\text{C}$ e pressão de 7 toneladas.

3.5.6. Morfologia

3.5.6.1. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A morfologia dos homopolímeros e das blendas PS/AES e PS/EPDM foi analisada por microscopia eletrônica de varredura no microscópio eletrônico JEOL JSM 6360 LV. Foram preparados três tipos de amostra para cada conjunto de blendas. Para as blendas PS/EPDM: (1) correspondente às fraturas obtidas a partir dos testes de resistência ao impacto (Figura 3.5), (2) correspondente às fraturas obtidas dos testes de resistência ao impacto seguido da extração da fase EPDM com hexano e (3) correspondente às fraturas criogênicas de amostras não injetadas provenientes da polimerização seguido da extração da fase EPDM.

Para as blendas PS/AES: (1) correspondente às fraturas obtidas a partir dos testes de resistência ao impacto, (2) correspondente às fraturas obtidas dos testes de resistência ao impacto seguido da extração da fases EPDM e SAN com hexano e acetona, respectivamente, e (3) correspondente às fraturas criogênicas de amostras não injetadas provenientes da polimerização seguido da extração da fases EPDM e SAN. As fraturas foram recobertas com carbono, e utilizou-se aceleração do feixe de elétrons de 20 keV.

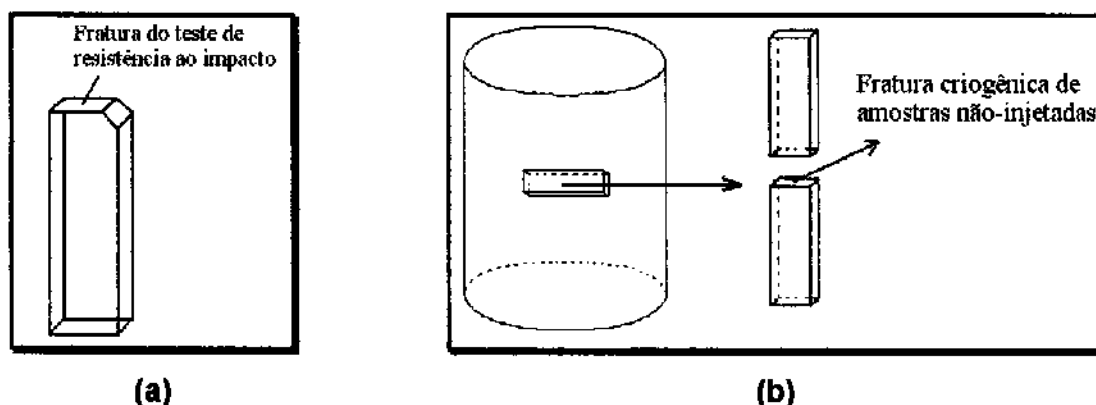


Figura 3.5: (a) Superfície da fratura obtida após testes de resistência ao impacto de amostras injetadas. (b) Superfície de fraturas criogênicas de amostras não injetadas.

3.5.6.2. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A morfologia das blendas PS/AES e PS/EPDM foi determinada utilizando-se um microscópio eletrônico de transmissão Carl Zeiss CEM 902 operado com voltagem de aceleração de 80 keV. Os filmes das amostras não injetadas (Figura 3.6a) e amostras injetadas na direção perpendicular ao fluxo de injeção (Figura 3.6b) foram cortados com uma faca de diamante utilizando-se o ultramicrotomo Leica UC6 sob condições criogênicas (-140 °C) para obtenção de seções ultrafinas. O contraste entre as fases das blendas injetadas foi adquirida pela exposição dos cortes a vapores de OsO₄ durante um período de 4 h. A fase elastomérica das blendas injetadas foi contrastada (fase escura) em relação a matriz de poliestireno. As micrografias das blendas selecionadas foram utilizadas para a análise do tamanho das partículas pela técnica de

análise digital baseada no software Image Pro Plus® 6.0. A distribuição do tamanho das partículas, bem como os diâmetros médios das partículas foram calculados destes resultados.

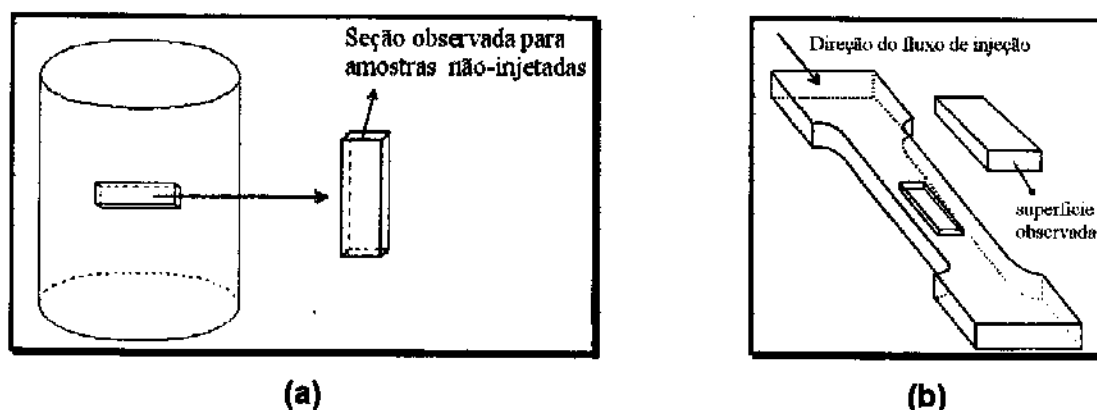


Figura 3.6: (a) Seção observada para blendas PS/EPDM não injetadas (b) Seção transversal analisada para amostras injetadas.

3.5.7. Ensaios mecânicos

3.5.7.1. Ensaio mecânico de resistência ao impacto Izod (ASTM D256)

Utilizou-se o aparelho EMIC AIC-1 para ensaiar amostras previamente entalhadas, atendendo às especificações da norma ASTM D256. Foram ensaiados no mínimo 5 corpos de prova de cada composição a temperatura ambiente.

3.5.7.2. Ensaio mecânico de tração (ASTM D638)

Utilizou-se a Máquina de Ensaios Universais EMIC DL2000 com célula de carga de 5000 N e taxa de carregamento de 5 mm min^{-1} , segundo as especificações da norma ASTM D638. Foram ensaiados no mínimo 5 corpos de prova de cada composição a 25 °C e 50% de umidade relativa.

3.5.8. Envelhecimento fotoquímico (ASTM G53)

Para a execução dos ensaios de envelhecimento fotoquímico foi utilizada uma câmara de envelhecimento construída pelo nosso grupo de pesquisa (FAPESP - Proc.: 98/15445-6), segundo as recomendações da norma ASTM G-53 (Figura 3.7). As lâmpadas utilizadas como fonte de radiação são da Philips, modelo CLEO Performance 80 W-R, com potência de 80 W e distribuição espectral predominantemente na região do UVA (315 - 400 nm).

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. Este cálculo foi feito a partir de dados de radiação total fornecidos pelo CEPAGRI-UNICAMP, considerando que a radiação UVA corresponde em média a 6 % da irradiância total. Isto permite que se possa ter uma idéia sobre o fator de aceleração do envelhecimento 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 [57].

As amostras foram envelhecidas seguindo o ciclo: (1) irradiação por 22 h e (2) aquecimento da água a 50 °C (lâmpadas desligadas) por 2 h [57]. Os corpos de prova foram envelhecidos somente de um lado.

Para a avaliação qualitativa da estabilidade foto-oxidativa, monitorou-se as propriedades mecânicas de tração e resistência ao impacto das blendas em 2 tempos de envelhecimento, 168 h e 720 h. Após 168 h de envelhecimento, as blendas apresentam uma coloração levemente amarelada. Enquanto que, após 720 h, esta coloração se intensifica. As amostras envelhecidas foram caracterizadas por ensaios mecânicos de tração e resistência ao impacto Izod e por espectroscopia de infravermelho: técnica de reflectância especular para avaliação da influência do envelhecimento fotoquímico nas propriedades mecânicas das blendas.

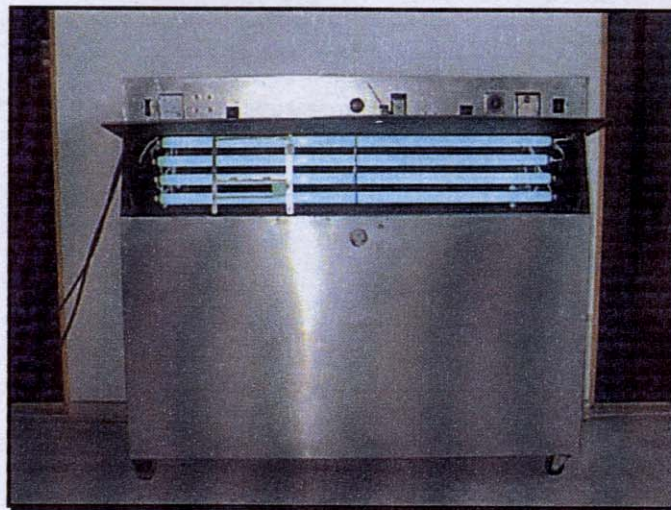


Figura 3.7: Câmara de envelhecimento fotoquímico [57].

3.5.8.1. Espectroscopia de infravermelho: refletância especular

A análise de infravermelho por refletância especular das superfícies envelhecidas dos homopolímeros e das blendas PS/AES e PS/EPDM foi realizada em um espectrômetro FTIR Nicolet 520, utilizando-se 256 scans e resolução de 4 cm^{-1} , com acessório de 10° utilizando luz não polarizada e aplicando a transformada de Kramers-König.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização Estrutural

4.1.1. Análise elementar (CHN)

A Tabela 4.1 apresenta os teores de AES e EPDM nas blendas PS/AES injetadas. O teor de acrilonitrila foi determinado a partir da quantidade de nitrogênio nas blendas, fornecida pela análise elementar. Conhecendo-se a composição do AES (13,5 % em massa de acrilonitrila), determinou-se o teor deste elastômero em cada blenda. Como 50 % em massa do AES é EPDM, obteve-se facilmente o teor de EPDM nas blendas. Como pode ser observado, a nomenclatura usada para descrever as blendas PS/AES é baseada no teor de EPDM para amostras injetadas de cada blenda e a temperatura de polimerização. Por exemplo, a blenda contendo 11,5 % em massa de EPDM polimerizada a 60 °C é nomeada 11.5A60, onde **A** representa qual é a origem do EPDM, neste caso, o AES.

Tabela 4.1: Teor de AES e EPDM das blendas PS/AES

Material	Teor de AES (% em massa)	Teor de EPDM (% em massa)
AES	100	50
3.7A60	7,3	3,7
4.5A60	9,0	4,5
6.5A60	13,0	6,5
7.9A60	15,8	7,9
9.5A60	18,9	9,5
11.5A60	22,9	11,5
7.2A80	14,4	7,2
8.5A80	17,0	8,5
9.4A80	18,8	9,4
10.9A80	21,8	10,9

4.1.2. Extração das fases poliméricas das blendas PS/AES e PS/EPDM

As blendas PS/AES podem ser entendidas como misturas quaternárias de PS, SAN, EPDM, EPDM-g-SAN. Enquanto as blendas PS/EPDM se aproximam de misturas ternárias, pois existe a possibilidade de ter havido a enxertia de cadeias de PS no EPDM. Os componentes destes dois conjuntos de blendas apresentam solubilidade distinta. Assim, a fase EPDM pode ser extraída com hexano, que é um não-solvente para o SAN e para o PS. O SAN, por sua vez, apresenta elevada solubilidade em acetona, enquanto que o PS e o EPDM não são solúveis neste solvente.

A Tabela 4.2 apresenta as porcentagens de cada componente extraído (PS, SAN, EPDM e insolúvel) para as blendas PS/AES. A extração das fases poliméricas das blendas PS/AES não apresenta um comportamento coerente apresentando um rendimento que varia de 62 % (10.9A80) a 93 % (3.7A60) para a fase poliestireno. O rendimento da extração das fases das blendas PS/AES é definido como a razão entre a massa extraída e a massa estimada por análise elementar. O rendimento nas extrações das fases SAN e EPDM é menor ainda, ficando abaixo de 30 % para SAN e 20 % para EPDM, quando esta última fase é extraída.

O rendimento na extração do PS nas blendas PS/AES diminui com o aumento do teor de AES, exceto para 9.5A60 e 8.5A80, enquanto a fração insolúvel aumenta para a mesma situação. Estes resultados sugerem que a presença do AES contribui para o aumento da fração insolúvel possivelmente devido à reticulação de sua fase EPDM, que se intensifica com o aumento da temperatura de polimerização.

Tabela 4.2: Porcentagem de cada componente extraído para blendas PS/AES

Materiais	Porcentagem extraída (rendimento da extração-%)			
	PS	SAN	EPDM	Insolúvel
3.7A60	89,7 (93)	0,3 (8)	-	1,1
4.5A60	83,7 (91)	0,2 (4)	-	7,1
6.5A60	61,8 (71)	0,9 (14)	0,4 (6)	17,6
7.9A60	61,8 (73)	2,2 (28)	0,1 (1)	1,2
9.5A60	73,9 (91)	2,5 (26)	-	6,3
11.5A60	54,5 (71)	1,4 (12)	3,0 (26)	21,2
7.2A80	61,8 (72)	2,2 (31)	0,1 (1)	1,2
8.5A80	70,3 (85)	1,5 (18)	1,4 (16)	12,6
9.4A80	55,7 (69)	4,5 (48)	-	24,5
10.9A80	50,6 (62)	5,8 (53)	-	24,5

A Tabela 4.3 apresenta as porcentagens de cada componente extraído para as blendas PS/EPDM. O rendimento da extração das fases das blendas PS/EPDM é definido como a razão entre a massa extraída e a massa caso todo poliestireno fosse formado. Para estas blendas, a extração das fases poliméricas das blendas PS/EPDM apresenta um rendimento acima de 90 %. Diferentemente do comportamento para as blendas PS/AES, a fração PS solúvel de blendas PS/EPDM com teor comparável de elastômero, permanece constante com o aumento da temperatura de polimerização e observa-se que há um aumento na porcentagem de PS solúvel para as blendas PS/EPDM com mesmo teor de PS em comparação às blendas PS/AES. Este comportamento sugere que a fase SAN participa/contribui de forma mais efetiva para a reticulação do que a fase EPDM.

O rendimento para a extração da fase EPDM das blendas PS/EPDM apresenta uma tendência de queda com o aumento do teor de EPDM no material inicial. O rendimento desta extração cai de 85 % para 66 % para blendas contendo de 5 % a 17 % em massa de elastômero e preparadas a 60 °C e de 75 % para 55 % para as blendas com composições similares preparadas a 80 °C, uma pequena fração das blendas é insolúvel (<1,5 %).

Comparando-se com as blendas PS/AES, a porcentagem de EPDM livre solúvel em hexano é muito baixa e parte das fases poliméricas foram convertidas em fase gel insolúvel. Quando se compara as frações de EPDM extraídas assim como a fração insolúvel, fica claro que a extensão de enxertia e/ou reticulação é consideravelmente menor nas blendas PS/EPDM que nas blendas PS/AES com teor de EPDM comparáveis, conforme pode ser confirmado pelos espectros de infravermelho das frações extraídas das blendas PS/EPDM e PS/AES.

Tabela 4.3: Porcentagem de cada componente extraído para blendas PS/EPDM

Materiais	Porcentagem extraída (rendimento da extração-%)		
	PS (%)	EPDM (%)	Insolúvel (%)
5E60	84,2 (89)	4,2 (84)	0,9
6.5E60	81,5 (87)	5,5 (85)	0,6
8E60	91,1 (99)	5,5 (69)	-
11E60	87,6 (98)	7,9 (72)	-
14E60	85,9 (99)	10,6 (76)	-
17E60	83,0 (100)	11,5 (68)	-
5E80	85,2 (90)	3,7 (74)	0,4
6.5E80	81,8 (99)	4,5 (69)	1,5
11E80	81,1 (91)	6,2 (56)	-
17E80	82,2 (99)	10,3 (61)	-

A Figura 4.1 apresenta os espectros de infravermelho das frações de EPDM extraídas das blendas PS/EPDM e frações insolúveis das blendas PS/AES. Devido à pequena fração de EPDM extraída das blendas PS/AES e do baixo teor de insolúveis nas blendas PS/EPDM, estas frações não foram analisadas. A Figura 4.1 (a e b) mostra que a fração de EPDM das blendas PS/EPDM apresenta vestígios de poliestireno, pois a banda característica e mais intensa referente aos hidrogênios do grupo fenila do estireno (acima de 3000 cm^{-1}) está presente nos espectros destas blendas. Enquanto que a Figura 4.1 (c e d) mostra que a fração insolúvel das blendas PS/AES apresentam as bandas características do poliestireno (acima de 3000 cm^{-1}) e do grupo acrilonitrila do SAN (2237 cm^{-1}).

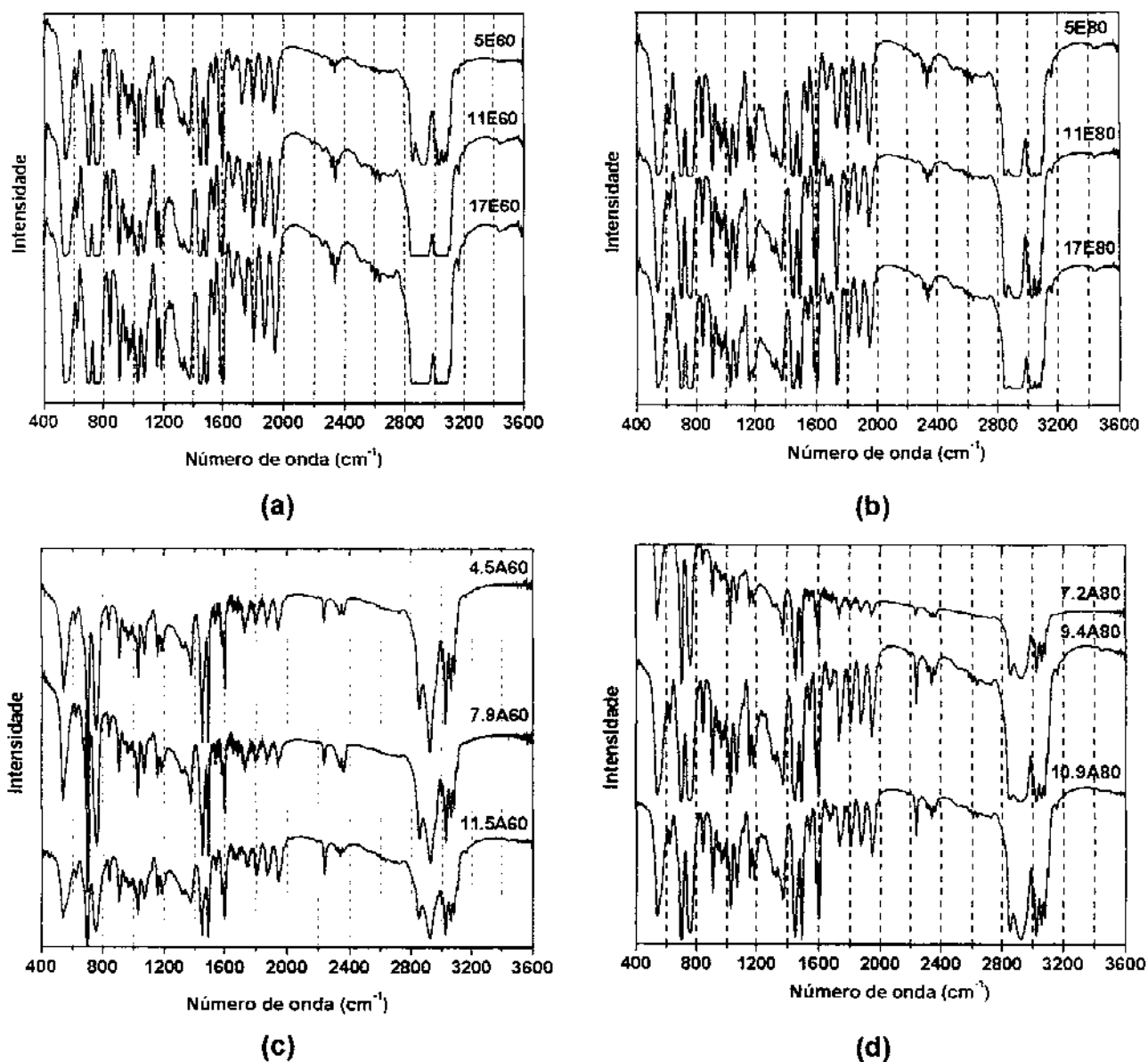


Figura 4.1: Espectros de infravermelho das (a,b) frações de EPDM extraídas das blendas PS/EPDM e (c,d) frações insolúveis das blendas PS/AES.

A Figura 4.2 apresenta os espectros de infravermelho das frações de PS extraídas das blendas PS/EPDM e PS/AES. Através da Figura 4.2 (a e b), não se pode inferir que haja, ou não, a enxertia do poliestireno no EPDM, pois as bandas de absorção características dos dois componente se sobrepõem. Enquanto que, na Figura 4.2 (c e d), observa-se a presença da banda característica do grupo acrilonitrila

do SAN (2237 cm^{-1}). Resumindo, as frações de PS e EPDM analisadas das blendas PS/EPDM apresentam a presença de um segundo componente o que não indica a enxertia destes dois componentes. Enquanto que tanto para a fração de PS como para a fração insolúvel das blendas PS/AES observa-se a presença da banda característica do poliestireno e SAN, indicando uma possível miscibilidade parcial ou enxertia entre esses componentes.

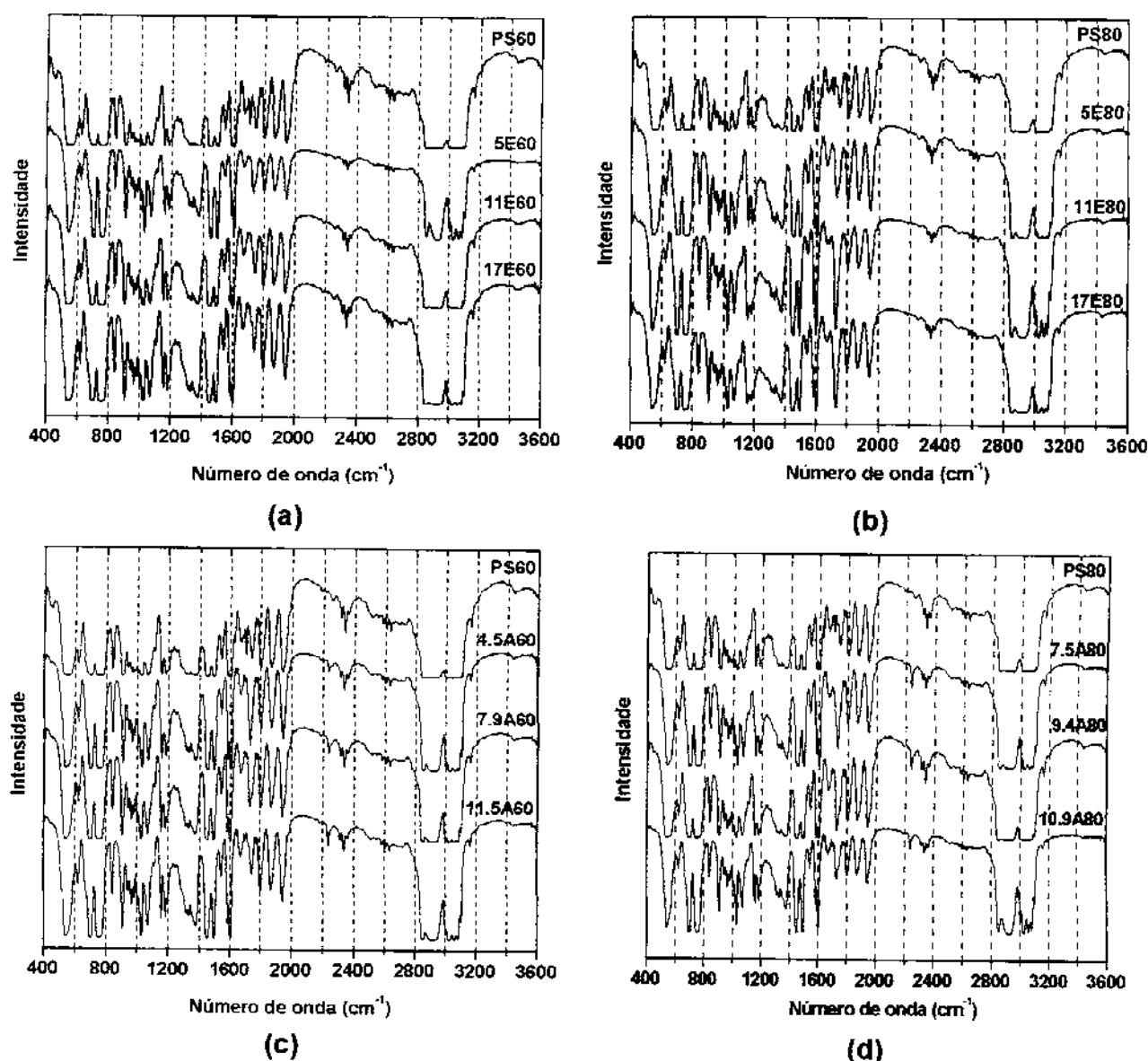


Figura 4.2: Espectros de infravermelho das frações de PS extraídas das blendas: (a,b) PS/EPDM e (c,d) PS/AES.

Estes resultados podem ser entendidos considerando-se a desativação dos macrorradicais de PS por reações intermoleculares com as unidades estruturais do EPDM [52,53] que possivelmente minimiza a enxertia de PS assim como a reticulação do EPDM. Este fato é particularmente importante, porque a enxertia do poliestireno no elastômero é desejável quando se visa um material compatível com estabilidade morfológica. No caso das blendas PS/AES, os resultados da extração das fases poliméricas sugere que a fase SAN propicia um certo grau de reticulação e enxertia e, vale ressaltar que 30 % do SAN no AES encontra-se enxertado no EPDM. Neste caso, há uma possível “ponte” entre o PS, SAN e o EPDM.

4.1.3. Cromatografia de permeação em gel (GPC)

A Tabela 4.4 apresenta a massa molar média ponderada ($\overline{M}_w$), massa molar média numérica ($\overline{M}_n$) e polidispersidade dos poliestirenos PS60 e PS80, e da fase PS das blendas PS/AES. A Tabela 4.4 mostra que para o PS puro, um aumento na temperatura de polimerização leva a um aumento de $\overline{M}_w$ (367 e 419 kg mol⁻¹ para PS60 e PS80, respectivamente) e a uma queda na polidispersidade (2,6 e 2,2 para PS60 e PS80, respectivamente). Para as blendas PS/AES, o aumento do teor de AES leva a um aumento de $\overline{M}_w$ e $\overline{M}_n$ da fase poliestireno contida nas blendas PS/AES.

O aumento da massa molar do PS com o aumento do teor de AES pode refletir a enxertia do PS no SAN, no copolímero EPDM-g-SAN e talvez em menor proporção no EPDM, como observado nos espectros de infravermelho da fase PS das blendas PS/AES [Figura 4.2 (c e d)]. Para as blendas com teores comparáveis de AES, a massa molar da fração PS diminui com o aumento de temperatura. Os resultados apresentados na Tabela 4.2 mostram que a extração da fração PS solúvel também diminui com o aumento da temperatura. Estes resultados reforçam a hipótese de que as reações de enxertia e reticulação da fase EPDM são favorecidas a maiores temperaturas de polimerização. Como consequência, uma menor quantidade de cadeias livres de PS, ou com pequeno grau de enxertia, são passíveis de extração nas condições adotadas neste trabalho.

Tabela 4.4: Massa molar para PS60, PS80 e para a fase PS das blendas PS/AES

Materiais	$\overline{M}_w$ (kg mol ⁻¹)	$\overline{M}_n$ (kg mol ⁻¹)	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
PS60	367	140	2,6
PS80	419	193	2,2
3.7A60	455	271	1,7
4.5A60	463	265	1,7
6.5A60	585	283	2,1
7.9A60	628	268	2,3
9.5A60	678	298	2,3
11.5A60	669	316	2,1
7.2A80	228	98	2,3
8.5A80	541	188	2,9
9.4A80	392	187	2,1
10.9A80	373	173	2,2

A Tabela 4.5 apresenta a massa molar média ponderada ($\overline{M}_w$), a massa molar média numérica ($\overline{M}_n$) e a polidispersidade da matriz de poliestireno das blendas PS/EPDM. Os valores de $\overline{M}_w$ e $\overline{M}_n$ permanecem praticamente constantes com o aumento do teor de EPDM. Comparando-se as massas molares da fração PS solúvel de blendas PS/AES e PS/EPDM com teores comparáveis de elastômero obtidas a 60 °C, nota-se que estas são menores para as blendas PS/EPDM.

Os cromatogramas da fase PS das blendas PS/EPDM que contém 5 % e 6,5 % de EPDM obtidas a 80 °C apresentam dois picos, indicando distribuição bimodal de massa molar. Este comportamento possivelmente pode ser explicado pela segregação de fases da solução estireno/poliestireno/EPDM durante a polimerização do estireno, resultando em fases com diferentes concentrações e, portanto, diferentes condições para o crescimento de cadeias de PS. As frações de PS solúveis das blendas 11E80 e 17E80 não apresentam este comportamento, ao contrário, apresentam uma distribuição monomodal e massa molar inferior às frações de PS extraídas de blendas PS/EPDM com teores comparáveis de EPDM obtidas a 60 °C. É possível que a alta viscosidade da solução estireno/poliestireno/EPDM para altos teores de EPDM interfira fortemente

na cinética de separação de fases, minimizando efeitos atribuídos à polimerização de estireno em ambientes diferentes.

Tabela 4.5: Massa molar para a fase PS das blendas PS/EPDM

Materiais	$\overline{M}_w$ (kg mol ⁻¹)	$\overline{M}_n$ (kg mol ⁻¹)	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
5E60	575	239	2,4
6.5E60	514	249	2,1
8E60	523	249	2,1
11E60	591	282	2,1
14E60	518	207	2,5
17E60	565	270	2,1
5E80	111	67	1,7
	1511	1256	1,2
6.5E80	113	76	1,5
	1519	1264	1,2
11E80	337	137	2,5
17E80	352	146	2,4

A partir deste ponto da tese, todas as propriedades das blendas serão analisadas em termos de porcentagem em massa de EPDM. Para as blendas PS/AES, o teor de EPDM será a metade do teor de AES, pois o AES contém 50 % em massa de EPDM.

4.2. Comportamento de Fases

4.2.1. Análise dinâmico-mecânica (DMA)

As Figuras 4.3 a 4.7 mostram o comportamento dinâmico-mecânico do PS60, PS80, AES e blendas PS/AES não injetadas e injetadas. As temperaturas de transição vítrea (T_g) são obtidas dos máximos dos picos de módulo de perda em função da temperatura e dos picos nas curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura.

As curvas de módulo de armazenamento (Figura 4.3) para o PS60 e o PS80 apresentam uma queda em aproximadamente 105 °C correspondente à transição vítrea do poliestireno. A curva para o AES apresenta uma queda de uma década em -40 °C correspondente à transição vítrea do EPDM e uma outra queda de duas décadas em 120 °C correspondente à transição vítrea do SAN [25]. O módulo de armazenamento para as blendas PS/AES apresenta uma pequena queda na região da transição vítrea da fase EPDM (~-40 °C) e uma queda de três décadas na região de transição vítrea do PS e do SAN (~120 °C).

Além das transições vítreas, nas curvas de módulo de perda e $\tan \delta$, pode-se observar a presença de transições secundárias de polímeros a temperaturas menores que a transição vítrea. As curvas de módulo de perda (Figura 4.4) para PS60 e PS80 apresentam um pico em aproximadamente 100 °C referente à transição vítrea do poliestireno e também um pico referente à transição β (T_β) do poliestireno em 20 °C atribuída à torção e vibração da fenila na cadeia principal [58,59].

A curva de módulo de perda do AES apresenta um pico em -40 °C, referente à transição vítrea da fase EPDM, um pico a 120 °C referente à transição vítrea da fase SAN e um pico em aproximadamente 60 °C correspondente à reptação da fase EPDM do AES. Sheng et al. [59] também observaram esta transição do EPDM em torno de 100 °C. Keinath et al. [60] descreveram esta transição como uma relaxação acima de temperatura de transição vítrea na qual o material experimenta um aumento de fluidez.

As curvas de módulo de perda para as blendas PS/AES apresentam um pico em aproximadamente -40 °C para amostras não injetadas e -45 °C para amostras injetadas, correspondente à transição vítrea da fase EPDM; uma transição β em torno de 20 °C para o poliestireno e um comportamento das fases complexo na região das transições vítreas do poliestireno e do SAN. As curvas de módulo de perda nesta região (Figura 4.5) para as amostras não injetadas apresentam um pico a menores temperaturas relacionado à transição vítrea da fase de poliestireno e um ombro a maiores temperaturas relacionado à fase SAN. Enquanto que para as amostras injetadas, nesta região ocorre praticamente um único pico largo em temperaturas intermediárias às transições vítreas do poliestireno e do SAN.

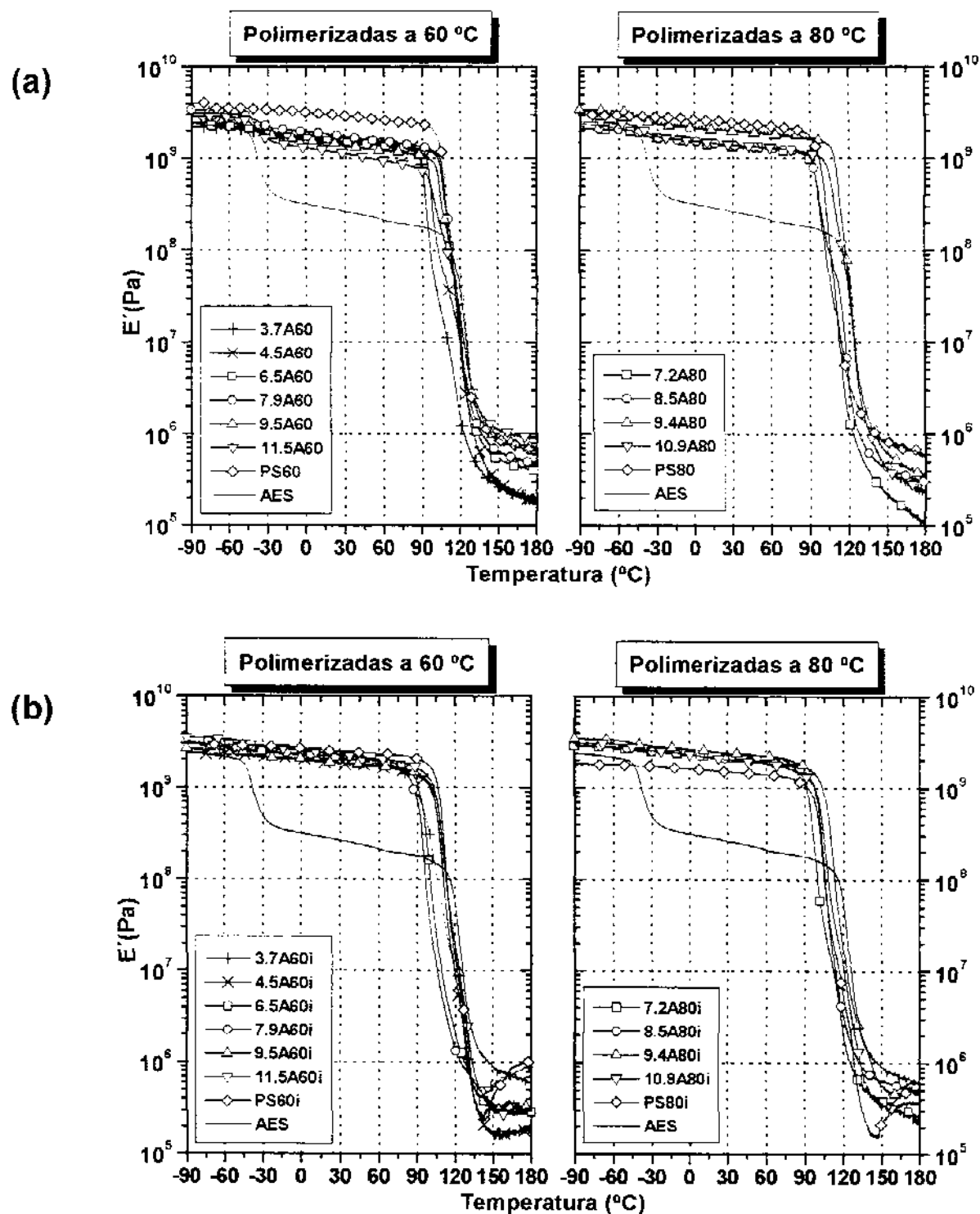


Figura 4.3: Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para amostras (a) não injetadas e (b) injetadas de PS, AES e blends PS/AES.

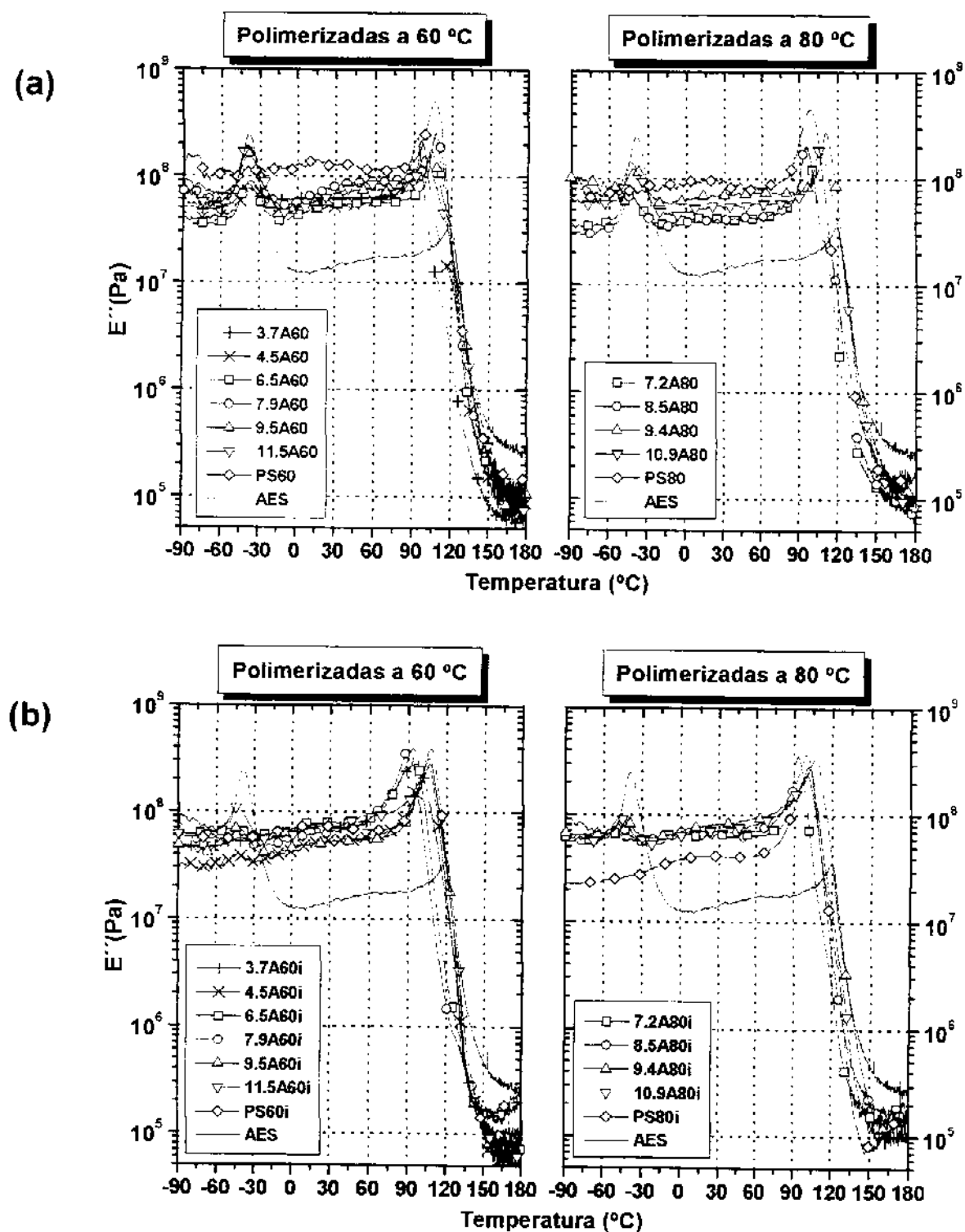


Figura 4.4: Módulo de perda (E'') em função da temperatura para amostras (a) não injetadas e (b) injetadas de PS, AES e blendas PS/AES.

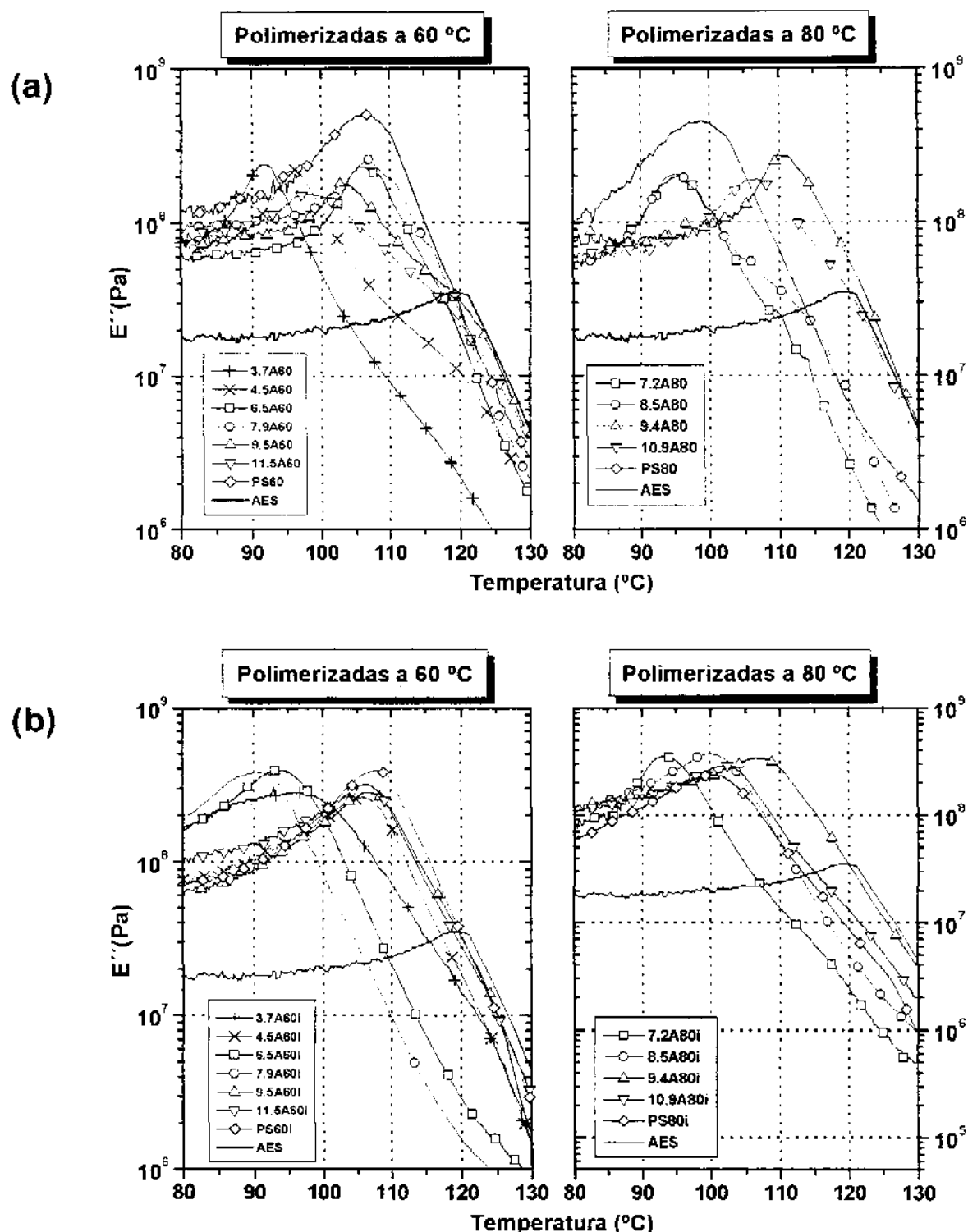


Figura 4.5: Módulo de perda (E'') em função da temperatura para as blends PS/AES (a) não injetadas e (b) injetadas na região de transição vítrea do PS e do SAN.

As curvas de $\tan \delta$ (Figura 4.6) para PS60 e PS80 apresentam um pico em aproximadamente 120 °C referente à transição vítrea do poliestireno e também um pico referente à transição β (T_β) do poliestireno em 15 °C [58,59]. A curva de $\tan \delta$ do AES apresenta um pico em -40 °C referente à transição vítrea da fase EPDM, um pico a 120 °C referente à transição vítrea da fase SAN e um pico em 60 °C correspondente à reptação da fase EPDM [59,60].

As curvas de $\tan \delta$ para as blendas PS/AES apresentam um pico em aproximadamente -45 °C referente à transição vítrea da fase EPDM. Algumas blendas apresentam o pico referente à transição β do poliestireno (~20 °C), enquanto que, para teores maiores de AES, as blendas apresentam o pico atribuído à transição secundária da fase EPDM (~60 °C) [59,60].

Após a injeção, há uma alteração nos perfis das curvas $E'' \times T$, principalmente na região de transição vítrea do PS e do SAN. De um modo geral, já não é mais possível distinguir duas transições (fase PS e fase SAN) nas curvas $E'' \times T$ e se observa somente uma transição vítrea larga em temperaturas intermediárias aos valores das temperaturas de transição vítrea do PS e SAN. Entretanto, as curvas de $\tan \delta \times T$ apresentam um pico principal e um ombro. Hachiya et al. [61,62] descreveram que PS ($\overline{M}_w = 270 \text{ kg mol}^{-1}$) é parcialmente miscível com SAN com teor de AN menor que 5% em massa. O SAN presente no AES contém 27 % em massa de acrilonitrila e, portanto, não se espera que seja miscível com o PS nas blendas PS/AES. Mas uma miscibilidade parcial é possível, tendo sido constatada em blendas de poli(metacrilato de metila) (PMMA) e AES, nas quais a fase SAN e o PMMA são parcialmente miscíveis [8].

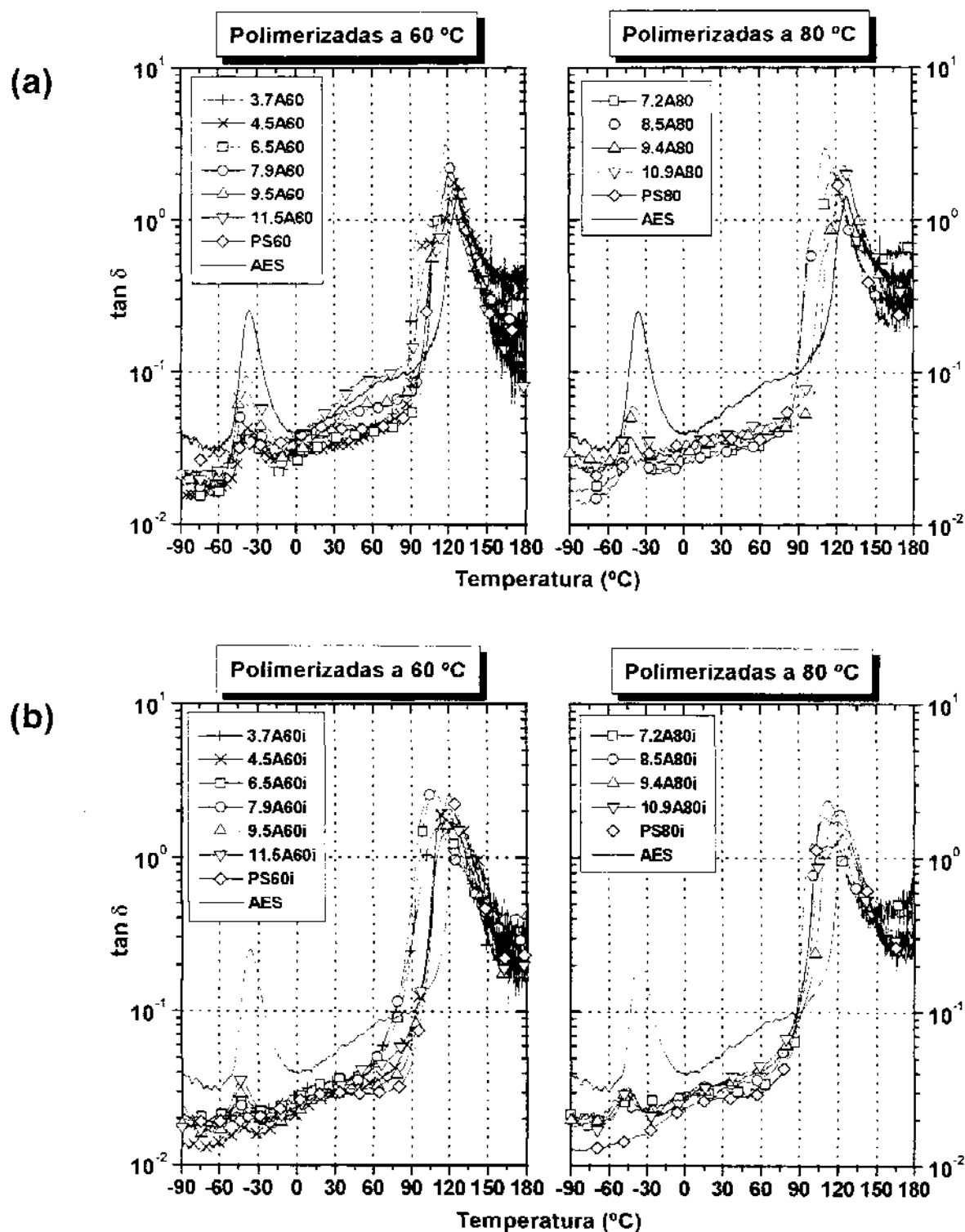


Figura 4.6: $\tan \delta$ em função da temperatura para amostras (a) não injetadas e (b) injetadas de PS, AES e blends PS/AES.

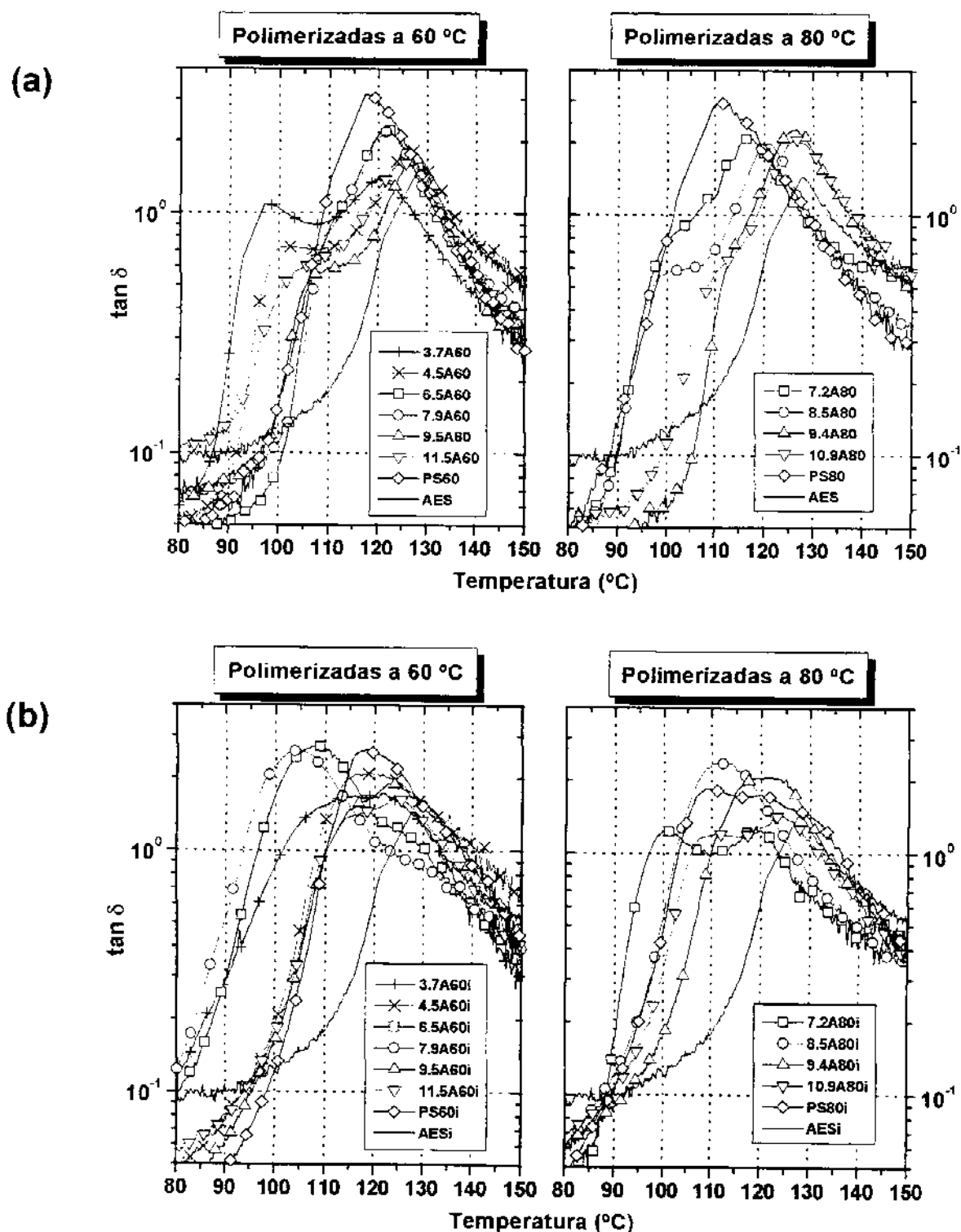


Figura 4.7: Tan δ em função da temperatura para as blendas PS/AES (a) não injetadas e (b) injetadas na região de transição vítrea do PS e do SAN.

Uma forma de analisar a miscibilidade de uma blenda é através da análise de suas transições vítreas. Quando uma blenda apresenta transições vítreas idênticas às dos componentes puros significa que esta blenda é imiscível. O deslocamento das transições em relação aos componentes puros indica que a blenda é parcialmente miscível, apresentando fases que se constituem de misturas com composições distintas. Quando há apenas uma transição vítrea localizada em temperatura intermediária à dos polímeros puros, esta blenda é miscível [5].

As Tabelas 4.6 e 4.7 apresentam os valores das temperaturas de transição vítrea obtidas das curvas de módulo de perda e $\tan \delta$ para as fases EPDM, PS e SAN nas blendas PS/AES não injetadas e injetadas, enquanto que a Figura 4.8 mostra como a transição vítrea dessas blendas varia em função do teor de EPDM.

Tabela 4.6: Temperatura de transição vítrea obtida das curvas de módulo de perda e $\tan \delta$ para PS, AES e blendas PS/AES não injetadas

Materiais	Temperatura de Transição Vítrea (°C)					
	Fase Rica em EPDM		Fase Rica em SAN		Fase Rica em PS	
	(E'')	($\tan \delta$)	(E'')	($\tan \delta$)	(E'')	($\tan \delta$)
3.7A60	-41	-40	116	119	95	98
4.5A60	-38	-37	119	125	96	101
6.5A60	-39	-39	118	122	106	122
7.9A60	-40	-39	116	122	107	122
9.5A60	-41	-39	120	127	103	108
11.5A60	-40	-38	118	125	98	104
7.2A80	-44	-43	110	117	96	100
8.5A80	-42	-43	115	121	95	101
9.4A80	-44	-43	121	126	107	114
10.9A80	-40	-40	120	127	110	110
PS60	-	-	-	-	107	117
PS80	-	-	-	-	97	111
AES		-37	119	128	-	-

Tabela 4.7: Temperatura de transição vítrea obtida das curvas de módulo de perda e $\tan \delta$ para PS e blendas PS/AES para amostras injetadas

Materiais	Temperatura de Transição Vítrea (°C)			
	Fase Rica em EPDM		Fase Rica em PS+SAN	
	(E'')	($\tan \delta$)	(E'')	($\tan \delta$)
3.7A60	-	-	96	116
4.5A60	-48	-44	106	119
6.5A60	-45	-45	94	107/128
7.9A60	-47	-45	91	105/132
9.5A60	-44	-42	106	114/124
11.5A60	-44	-43	106	114/124
7.2A80	-48	-	94	100/120
8.5A80	-46	-48	100	112
9.4A80	-46	-46	107	122
10.9A80	-40	-45	102	111/124
PS60	-	-	108	119
PS80	-	-	101	109

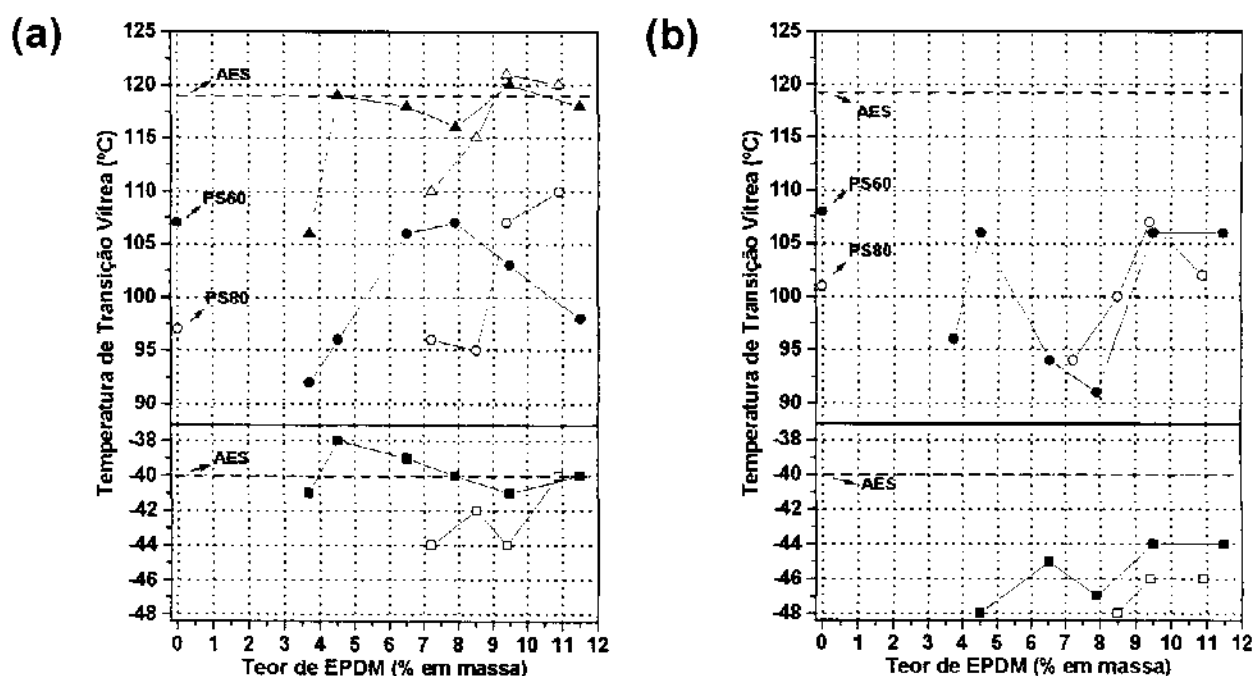


Figura 4.8: Temperatura de transição vítrea em função do teor de EPDM para PS, AES e blendas PS/AES (a) não injetadas e (b) injetadas preparadas a 60° C (símbolos cheios) e a 80 °C (símbolos vazios); (■) fase EPDM (●) fase PS e (▲) fase SAN.

A temperatura de transição vítrea da fase EPDM em blendas PS/AES preparadas a 60 °C não injetadas são semelhantes à da fase EPDM do AES. Para a fase SAN observa-se, em geral, que a Tg pouco varia com a composição das blendas e é próxima à Tg da fase SAN do AES. Já a fase PS destas blendas apresenta Tg entre 95 °C e 107 °C. Para as blendas polimerizadas a 80 °C não injetadas, as Tg's das fases PS e SAN apresentam uma tendência de aumento com o aumento do teor de AES. Enquanto que a fase EPDM destas blendas apresenta uma queda de até 4 °C em relação a fase EPDM do AES.

A fase EPDM das blendas PS/AES injetadas apresenta temperatura de transição vítrea de 4 a 8 °C menor que a da fase EPDM do AES. (Figura 4.8 e Tabela 4.7). Este deslocamento da transição vítrea da fase EPDM para menores temperaturas é atribuída à tensão gerada nas partículas de borracha devido às diferenças entre os coeficientes de expansão térmica do EPDM e do PS ou uma suficiente interação entre o SAN e o PS para promover a adesão do SAN na matriz. Como consequência desta adesão interfacial, ocorre a diminuição da densidade e aumento do volume livre do elastômero promovendo a diminuição do tempo de relaxação das cadeias elastoméricas. A interação entre o PS e o SAN leva à inversão de fases do AES durante a sua dissolução no estireno e a polimerização *in situ*. O EPDM é a matriz no AES, enquanto que as cadeias de SAN e EPDM-g-SAN constituem a fase dispersa. Neste caso, o EPDM passa a ser a fase dispersa das blendas, podendo ocorrer a retirada de cadeias de SAN livre e a orientação de segmentos de SAN enxertados no EPDM para a interface PS-EPDM [25]. A morfologia da fase EPDM dispersa na matriz PS/SAN foi comprovada por microscopia como será discutido no item 4.3.

As Figuras 4.9 a 4.11 mostram o comportamento dinâmico-mecânico do PS60, PS80, EPDM e blendas PS/EPDM não injetadas e injetadas. A curva de módulo de armazenamento (Figura 4.9) do EPDM apresenta uma queda de duas décadas em -40 °C correspondente à sua transição vítrea. O módulo de armazenamento das blendas PS/EPDM não injetadas apresenta uma pequena queda na região da transição vítrea da fase EPDM (~-40 °C), uma queda pronunciada e proporcional ao teor de EPDM nas blendas entre as regiões das transições vítreas da fase PS e EPDM, e uma queda de duas décadas na região de transição vítrea da fase PS. As curvas de módulo de armazenamento das blendas injetadas não apresentam a queda no módulo na

região da transição vítrea da fase EPDM ($\sim -40\text{ }^{\circ}\text{C}$) e a queda acentuada entre as regiões das transições vítreas das fases EPDM e PS, tal como observada para as blendas não injetadas. Observa-se, somente, uma queda de três décadas na região de transição vítrea do PS. A baixa magnitude da queda do módulo de armazenamento da transição vítrea do EPDM sugere que a morfologia destas blendas injetadas é de domínios elastoméricos dispersos na matriz vítrea de PS. E as alterações do comportamento do módulo E' das amostras injetadas em relação às correspondentes não injetadas indicam extensas modificações morfológicas durante o processo de injeção. Esta hipótese se confirma através da análise morfológica, discutida no item 4.3.

A curva de módulo de perda (Figura 4.10) do EPDM apresenta um pico em $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ referente a transição vítrea da fase EPDM e um patamar em aproximadamente $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ correspondente a transição secundária do EPDM [59,60].

As curvas de módulo de perda para as blendas PS/EPDM não injetadas apresentam um pico em aproximadamente $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ correspondente a transição vítrea da fase EPDM, um pico largo e achatado entre $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ e uma queda de duas a três décadas em aproximadamente $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ referente a transição vítrea da fase PS. As curvas de módulo de perda das amostras injetadas não apresentam mais o pico largo e achatado entre $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, e sim, um pico mais estreito em torno de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ referente a transição vítrea da matriz de poliestireno. Além dos picos no módulo das transições da fase EPDM para as composições com menores teores de EPDM não serem mais visíveis.

A curva de $\tan \delta$ do EPDM (Figura 4.11) apresenta um pico em $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ referente a transição vítrea e um pico em aproximadamente $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ correspondente a transição líquido-líquido (T_{ll}) [59,60]. As curvas de $\tan \delta$ das blendas PS/EPDM não injetadas apresentam um pico em $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ referente a transição vítrea da fase EPDM, um pico largo em aproximadamente $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ que é atribuído a transição secundária da fase EPDM e um pico em aproximadamente $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ referente a transição vítrea da matriz de poliestireno. Após a injeção das blendas, os picos referentes às transições da fase EPDM para as composições com baixos teores de EPDM e a sua transição secundária não são mais visíveis. Estas observações também são indícios que, durante a injeção dos materiais, houve uma grande mudança na morfologia das blendas PS/EPDM.

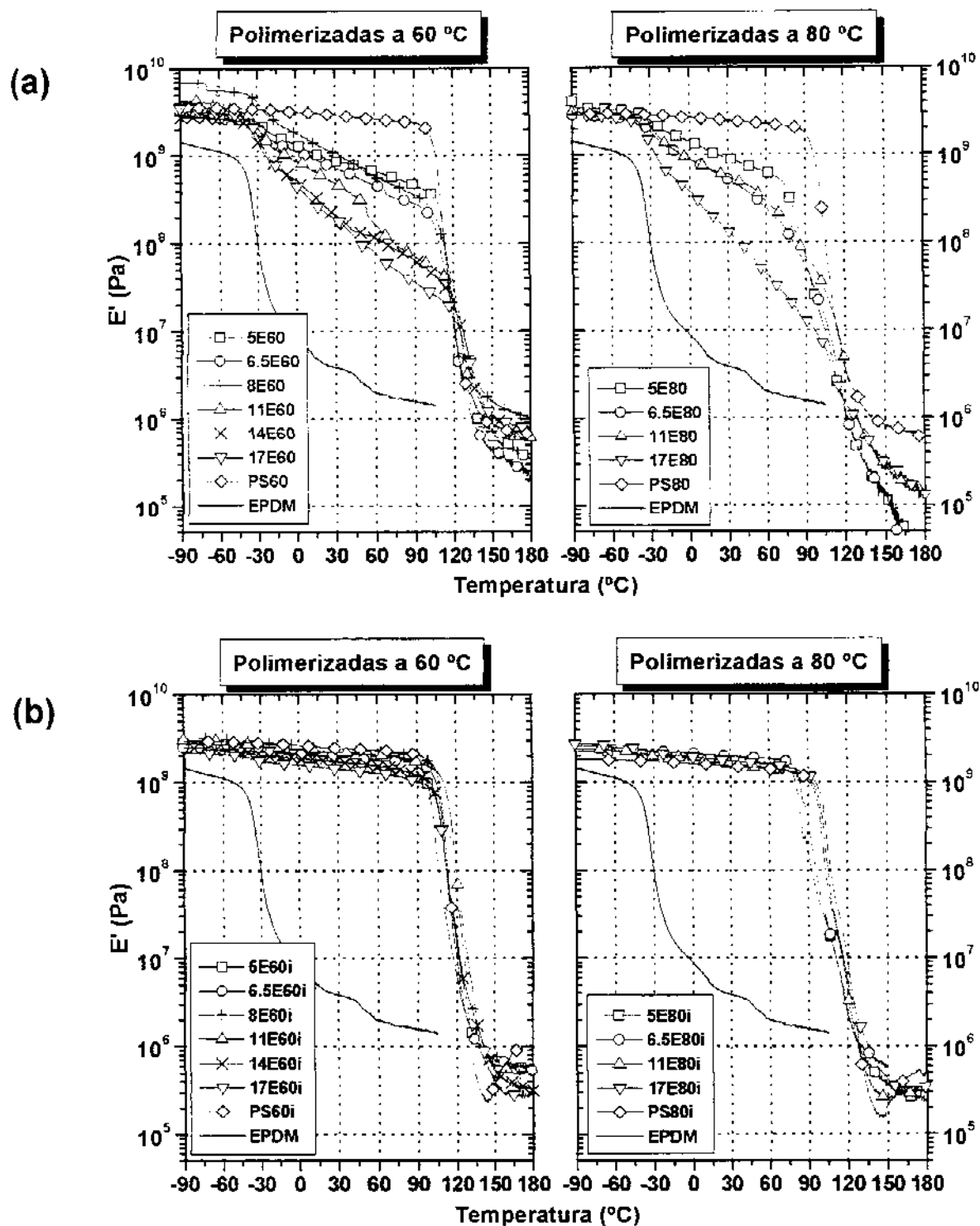


Figura 4.9: Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para amostras (a) não injetadas e (b) injetadas de PS, EPDM e blendas PS/EPDM.

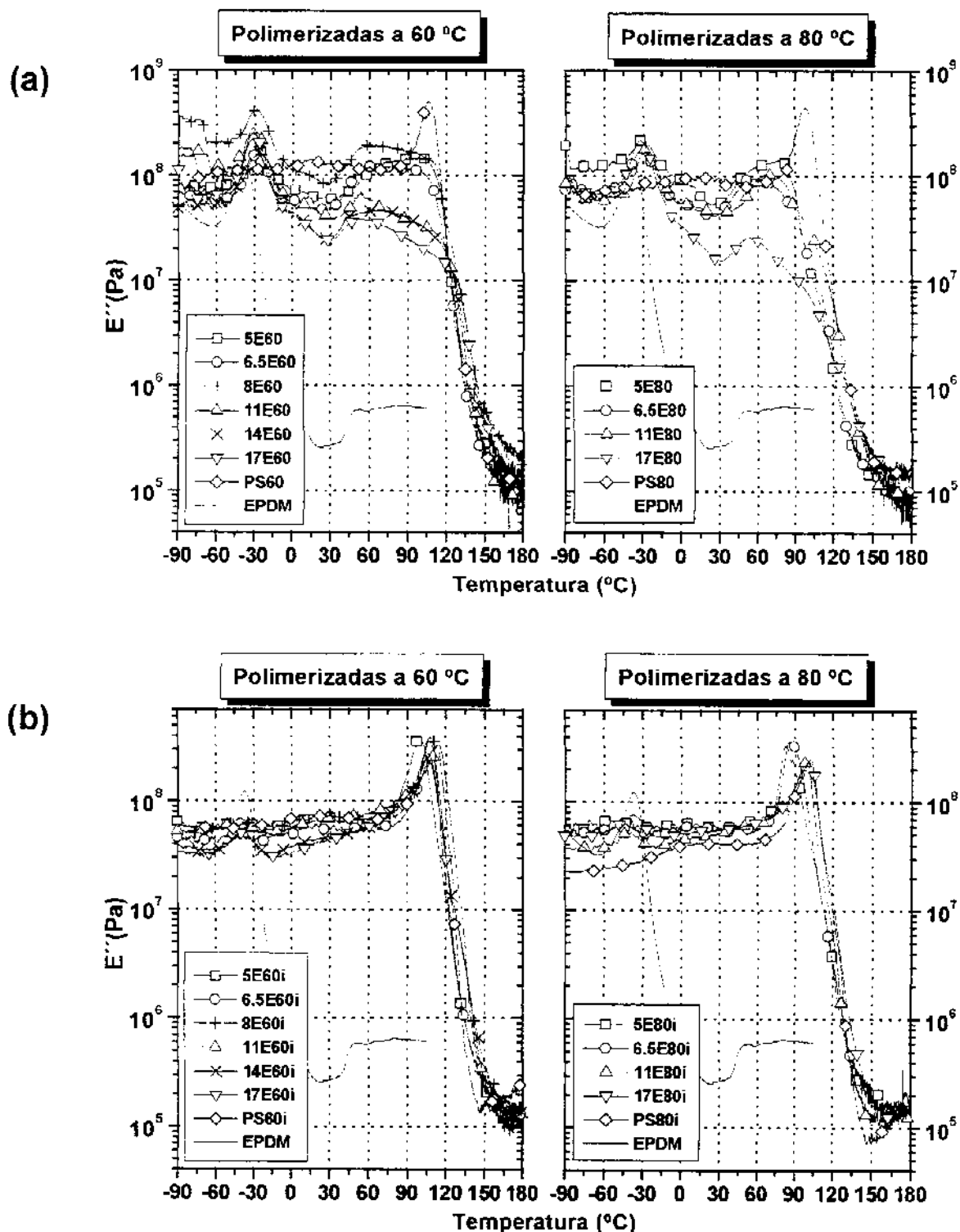


Figura 4.10: Módulo de perda (E'') em função da temperatura para amostras (a) não injetadas e (b) injetadas de PS, EPDM e blends PS/EPDM.

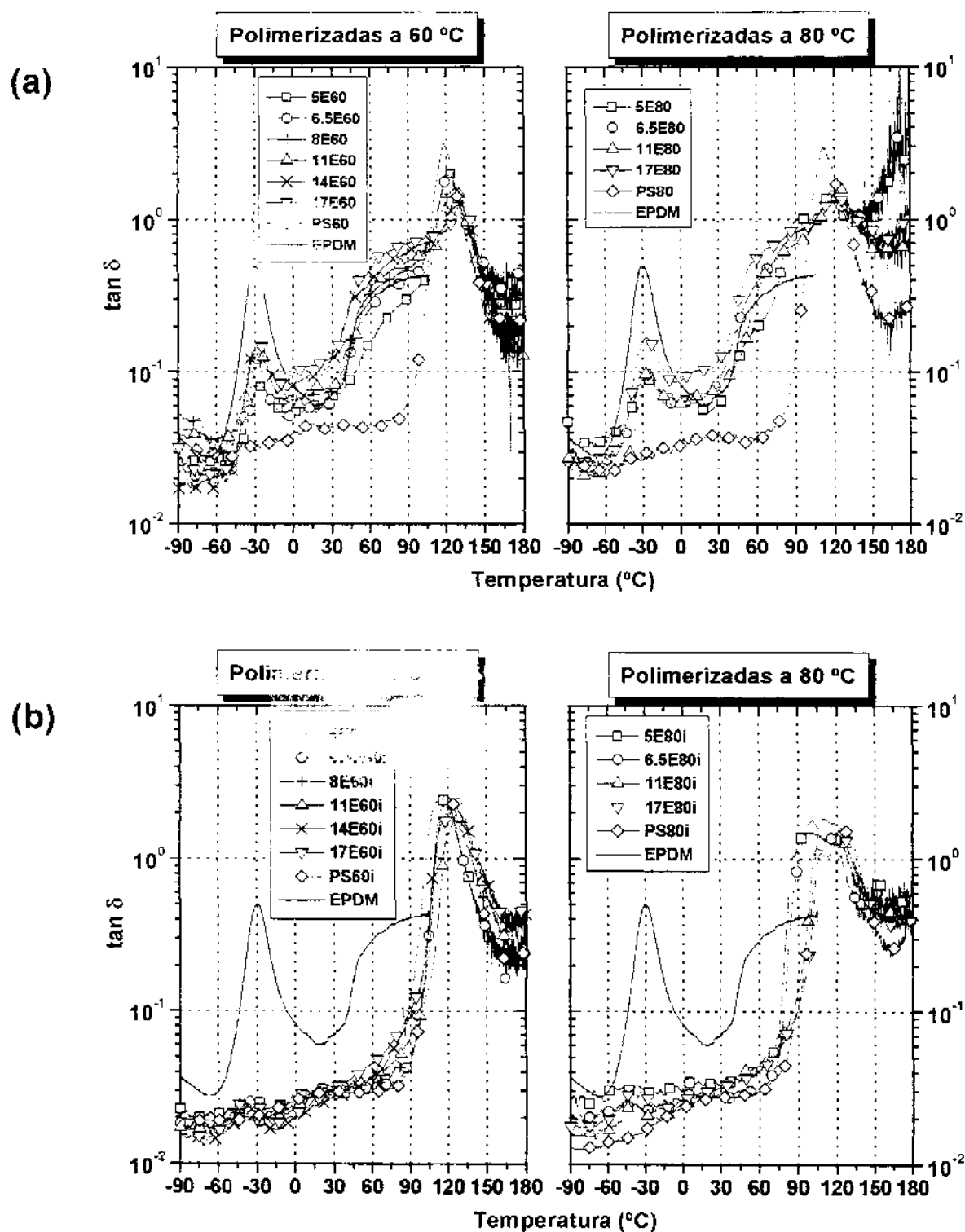


Figura 4.11: Tan δ em função da temperatura para amostras (a) não injetadas e (b) injetadas de PS, EPDM e blendas PS/EPDM.

As Tabelas 4.8 e 4.9 apresentam a temperatura de transição vítrea das fases PS e EPDM das blendas PS/EPDM antes e após a injeção, obtida das curvas $E'' \times T$ e $\tan \delta \times T$. A Figura 4.12 apresenta a temperatura de transição vítrea das fases PS e EPDM para PS60, PS80, EPDM e blendas PS/EPDM, obtidas a partir das curvas de módulo de perda em função do teor de EPDM nas blendas.

A temperatura de transição vítrea da fase EPDM das blendas PS/EPDM preparadas a 60 °C não injetadas (Figura 4.12a e Tabela 4.8) é ligeiramente deslocada para temperaturas maiores que a temperatura de transição vítrea do EPDM puro. O comportamento na região referente à transição secundária do EPDM e transição vítrea do PS nas blendas é fortemente influenciado pela temperatura de polimerização e pelo teor de EPDM. O aumento da temperatura de polimerização torna o pico acima de 30 °C (veja Figura 4.10a) mais estreito e o aumento do teor de EPDM leva a valores de menor módulo de perda para esta região.

Há uma clara dificuldade em se definir a transição da fase PS em blendas PS/EPDM antes de serem injetadas. Os valores listados na Tabela 4.8 referente a temperatura de transição vítrea da fase PS foram tomados como a temperatura correspondente ao início da queda do módulo de perda, ou seja, ao final do pico largo e achatado. Nas curvas de $\tan \delta \times T$, há um pico nítido (~120 °C) a temperaturas maiores que a transição secundária do EPDM.

Ao contrário das blendas PS/AES, para as quais o processo de injeção causou poucas alterações no perfil das curvas de DMA, para as PS/EPDM, observou-se intensas modificações no comportamento dinâmico-mecânico. A temperatura de transição vítrea da fase PS das blendas PS/EPDM injetadas preparadas a 60 °C (Figura 4.12b e Tabela 4.9), tomada como a temperatura correspondente ao máximo do pico das curvas de $E'' \times T$, varia de 83 °C a 114 °C. Para as blendas com baixos teores de EPDM preparadas a 80 °C, a temperatura de transição vítrea da fase PS é menor que a temperatura da transição vítrea do poliestireno e aumenta com o aumento do teor de EPDM. A fase EPDM das blendas PS/EPDM injetadas apresenta temperatura de transição vítrea praticamente igual à temperatura de transição vítrea do EPDM.

Tabela 4.8: Temperatura de transição vítrea obtida das curvas de módulo de perda e $\tan \delta$ para EPDM e blendas PS/EPDM não injetadas

Materiais	Temperatura de Transição Vítrea (°C)				
	Fase EPDM		Fase rica em PS		
	E''	$\tan \delta$	E''*	$\tan \delta$	
5E60	-28	-27	111	70**	121***
6.5E60	-28	-27	102	69**	123***
8E60	-29	-26	99	64**	127***
11E60	-30	-28	110	67**	129***
14E60	-33	-29	106	70**	129***
17E60	-31	-28	120	67**	133***
5E80	-29	-28	80	93**	116***
6.5E80	-31	-28	75	92**	118***
11E80	-30	-26	77	83**	124***
17E80	-32	-28	83	87**	123***
EPDM	-37	-30		74**	-

* temperaturas finais do patamar das curvas de módulo de perda, ** temperatura do ombro nas curvas de $\tan \delta \times T$.

*** temperatura de transição vítrea da fase PS

Tabela 4.9: Temperatura de transição vítrea obtida das curvas de módulo de perda e $\tan \delta$ para EPDM e blendas PS/EPDM injetadas

Materiais	Temperatura de Transição Vítrea (°C)			
	Fase EPDM		Fase rica em PS	
	E''	$\tan \delta$	E''	$\tan \delta$
5E60	-	-	100	114
6.5E60	-	-	100	118
8E60	-38	-37	112	127
11E60	-40	-39	114	127
14E60	-38	-37	107	124
17E60	-38	-36	106	124
5E80	-	-	83	98/120
6.5E80	-	-	86	100/117
11E80	-39	-38	99	105/121
17E80	-38	-36	102	108/122
EPDM	-37	-30		

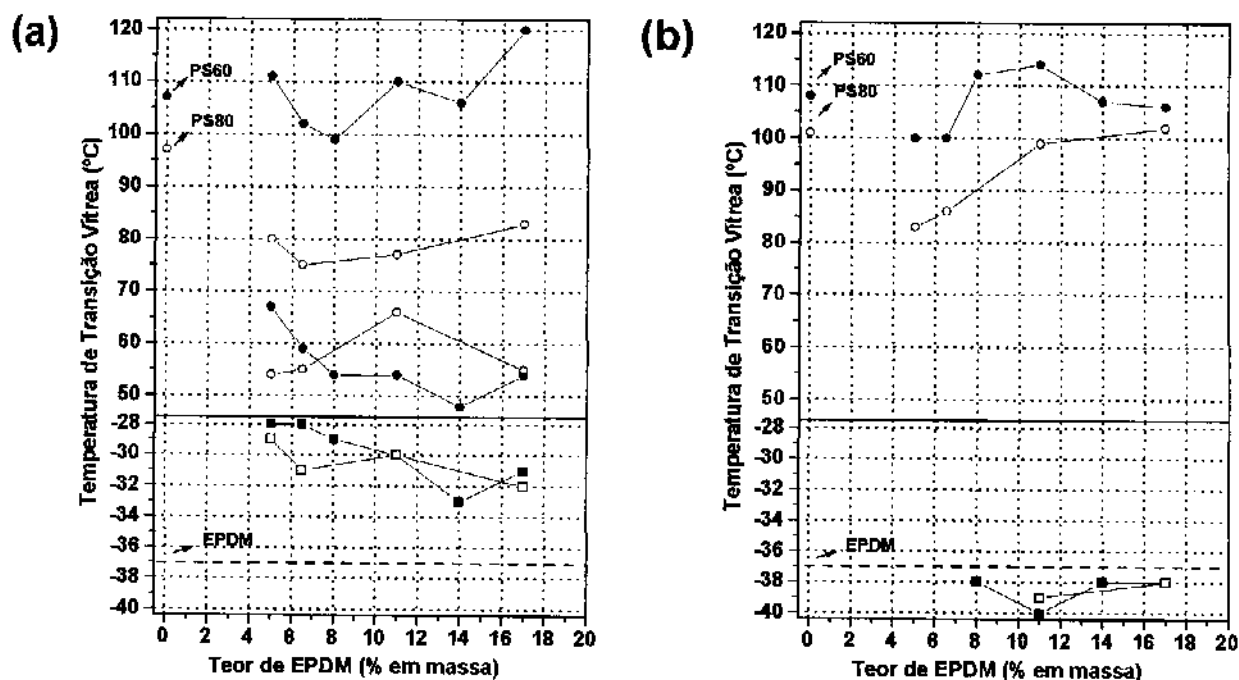


Figura 4.12: Temperatura de transição vítrea em função do teor de EPDM para PS, EPDM e blendas PS/EPDM (a) não injetadas e (b) injetadas preparadas a 60 °C (símbolos cheios) e 80 °C (símbolos vazios); (■) fase EPDM e (●) fase PS.

Os resultados de análise dinâmico-mecânica mostraram que ambos os conjuntos de blendas, PS/AES e PS/EPDM, são heterogêneas e apresentam comportamento de fases dependente da história térmica e de processamento. E, no caso das blendas com AES, a presença da fase SAN não só afeta o comportamento das fases, mas também a estabilidade das propriedades dinâmico-mecânicas ao pós-processamento. As mudanças no comportamento dinâmico-mecânico sugerem mudanças morfológicas nas blendas submetidas à injeção.

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados referentes ao estudo morfológico.

4.3. Morfologia

4.3.1. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

As Figuras 4.13 e 4.14 apresentam as micrografias de SEM das fraturas criogênicas não injetadas ou de impacto das blendas 9.5A60 e 9.4A80, respectivamente. Nessas amostras a fase EPDM ou ambas, EPDM e SAN, foram extraídas. Esta análise foi feita para todas as composições das blendas PS/AES e serão apresentadas as blendas 9.5A60 e 9.4A80 que são representativas para todo o conjunto de blendas.

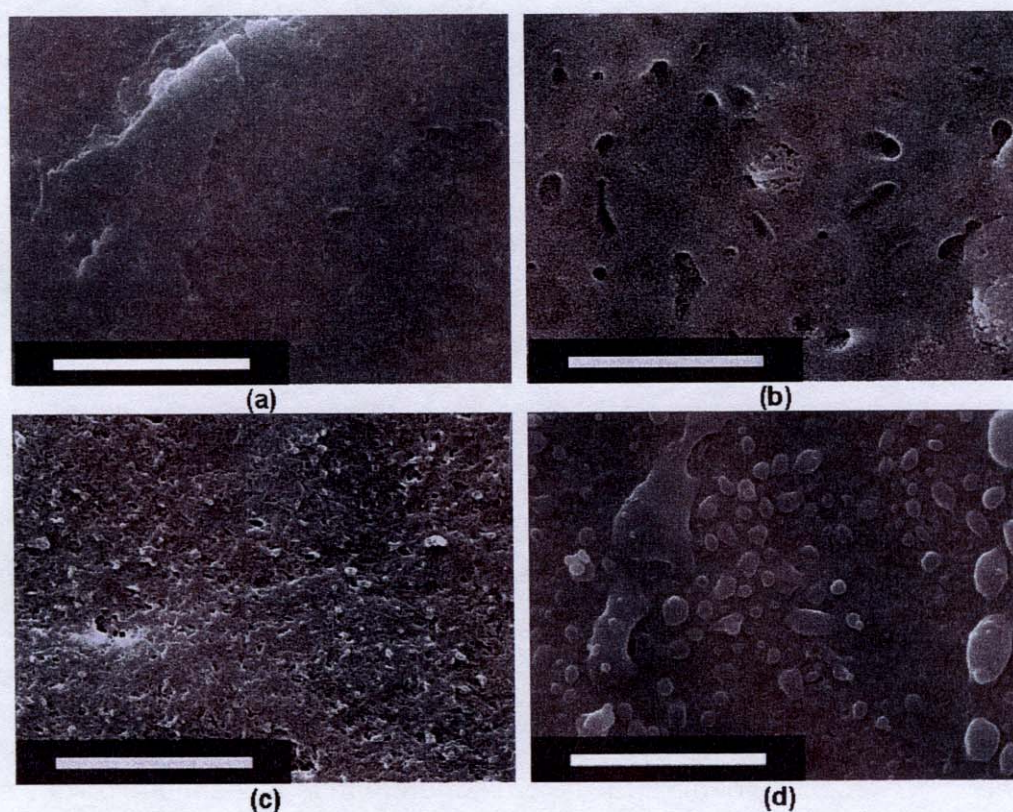


Figura 4.13: Micrografias de SEM das superfícies de fraturas da blenda 9.5A60. Fratura criogênica de blendas não injetadas com (a) fase EPDM extraída e (b) fases EPDM e SAN extraídas. Fratura de impacto com (c) com fase EPDM extraída e (d) fases EPDM e SAN extraídas. Barra de escala correspondente a 10 μm .

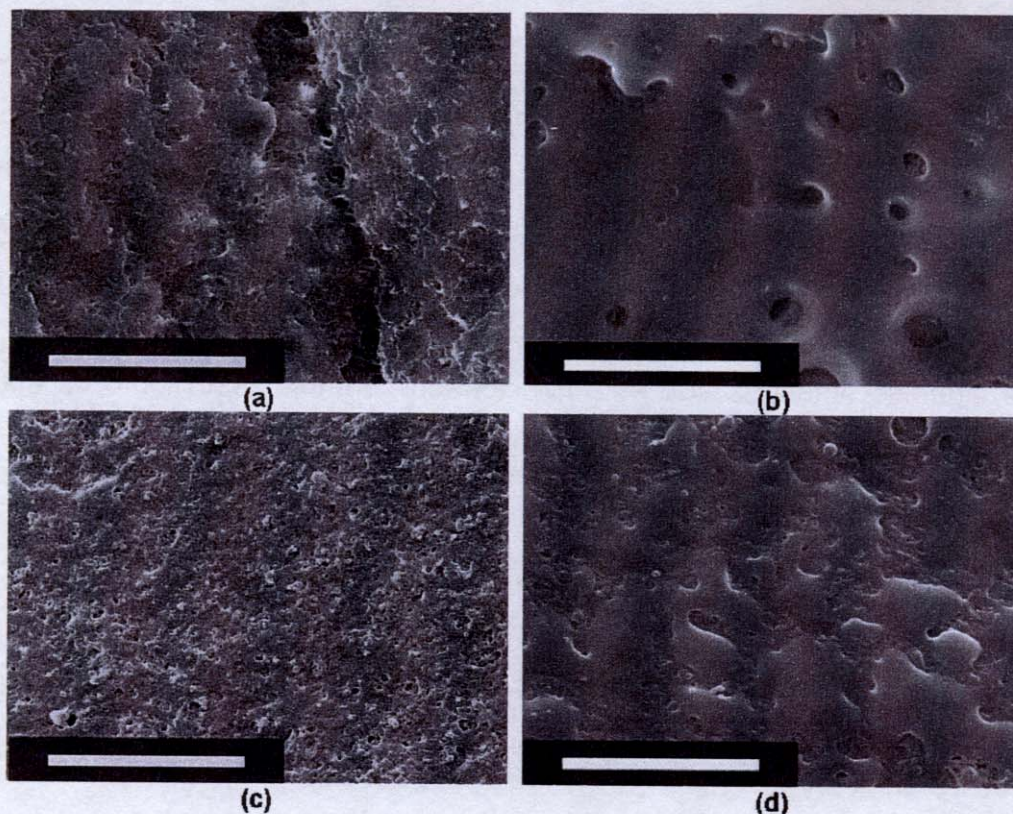


Figura 4.14: Micrografias de SEM das superfícies de fraturas da blenda 9.4A80. Fratura criogênica de blendas não injetadas com (a) fase EPDM extraída e (b) fases EPDM e SAN extraídas. Fratura de impacto com (c) com fase EPDM extraída e (d) fases EPDM e SAN extraídas. Barra de escala correspondente a 10 μm .

Para as amostras não injetadas, cuja fase EPDM foi extraída (Figura 4.13a e Figura 4.14a), pouco pode-se dizer sobre a influência da temperatura de polimerização do estireno. Isto possivelmente deve-se ao fato de o teor de EPDM livre no AES ser muito baixo ($\sim 13\%$) e a extração desta fase não ser muito efetiva como demonstrado nos dados de extração do componente EPDM (Tabela 4.2). Para as amostras não injetadas, cujas fases EPDM e SAN foram extraídas (Figura 4.13b e Figura 4.14b), pode-se observar a presença de poucas cavidades na superfície das amostras. Estas cavidades podem estar relacionadas à dispersão do EPDM livre e EPDM-*g*-SAN nas blendas.

Para as amostras injetadas, cuja fase EPDM foi extraída (Figura 4.13c e Figura 4.14c), observa-se a presença de pequenas cavidades esféricas dispersas pela superfície das amostras sugerindo uma morfologia de fase elastomérica dispersa em uma matriz rígida. Para as amostras injetadas, cujas fases EPDM e SAN foram extraídas (Figura 4.13d e Figura 4.14d), pode-se observar a presença de bolhas na superfície de algumas amostras que está relacionado com intumescimento da matriz polimérica. Este intumescimento é observado visualmente durante o processo de extração da fase SAN com acetona.

As Figuras 4.15 e 4.16 apresentam as micrografias SEM das superfícies de fraturas das blendas PS/EPDM não injetadas com a fase EPDM extraída e das fraturas provenientes do testes de resistência ao impacto com a fase EPDM extraída, respectivamente.

Na Figura 4.15, os domínios arredondados correspondem à fase PS das blendas PS/EPDM que é delimitada pela fase EPDM. Enquanto que, na Figura 4.16, as cavidades correspondem à fase EPDM extraída da matriz vítrea. Pode-se observar a grande diferença entre a morfologia das blendas PS/EPDM não injetadas e injetadas. As micrografias sugerem que a morfologia das blendas não injetadas consiste em glóbulos de PS envoltos em uma fina película de EPDM, enquanto que a morfologia das blendas injetadas passa a ser de uma fase dispersa elastomérica em uma matriz vítrea. A morfologia das blendas não injetadas deve-se ao fato da polimerização ser conduzida sem agitação [10]. Estas diferentes morfologias explicam a grande diferença no comportamento dinâmico-mecânico observado no item 4.2.1.

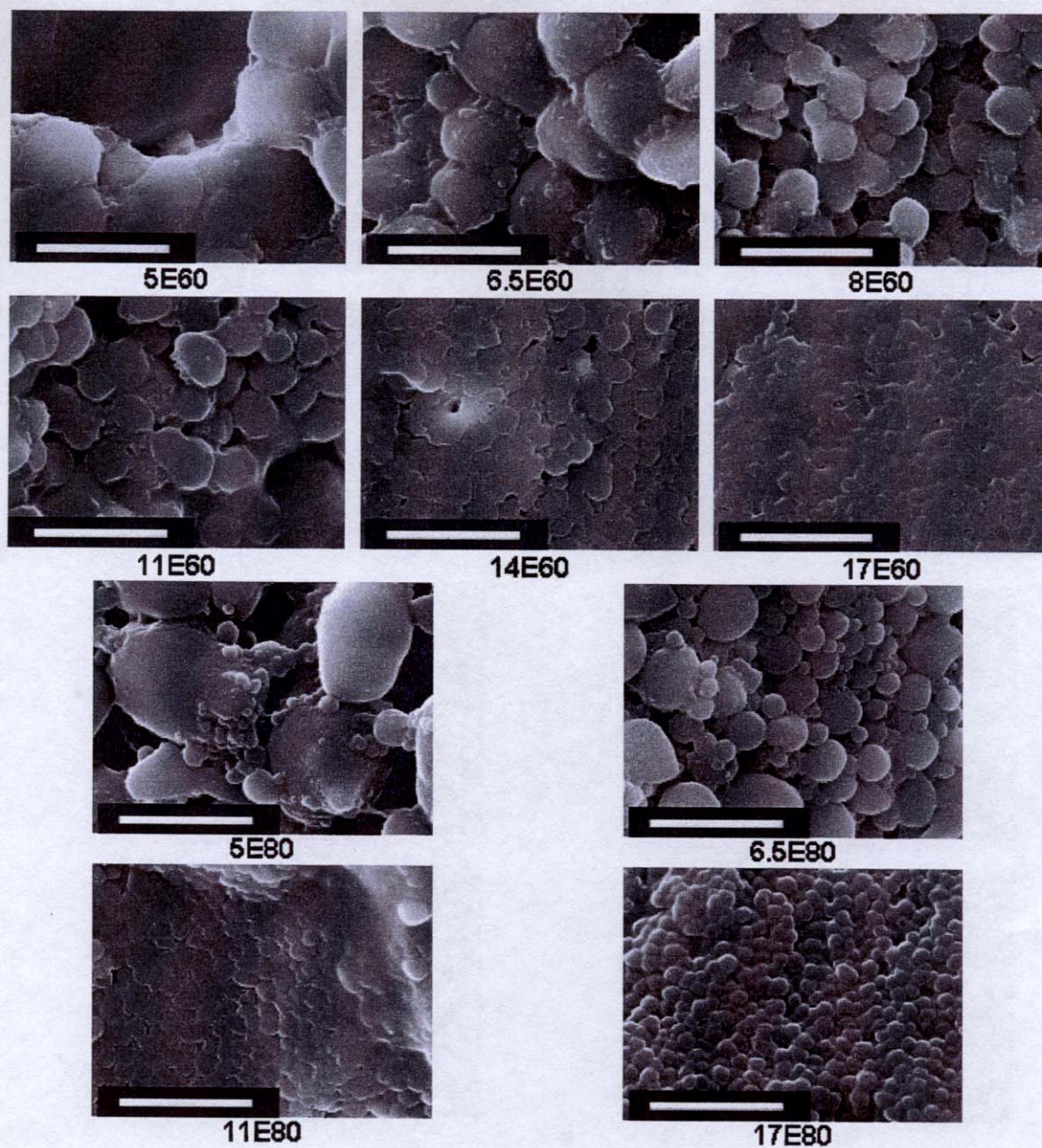


Figura 4.15: Micrografias SEM das superfícies de fraturas de blends PS/EPDM não injetadas com fase EPDM extraída. Barra de escala correspondente a 10 μm.

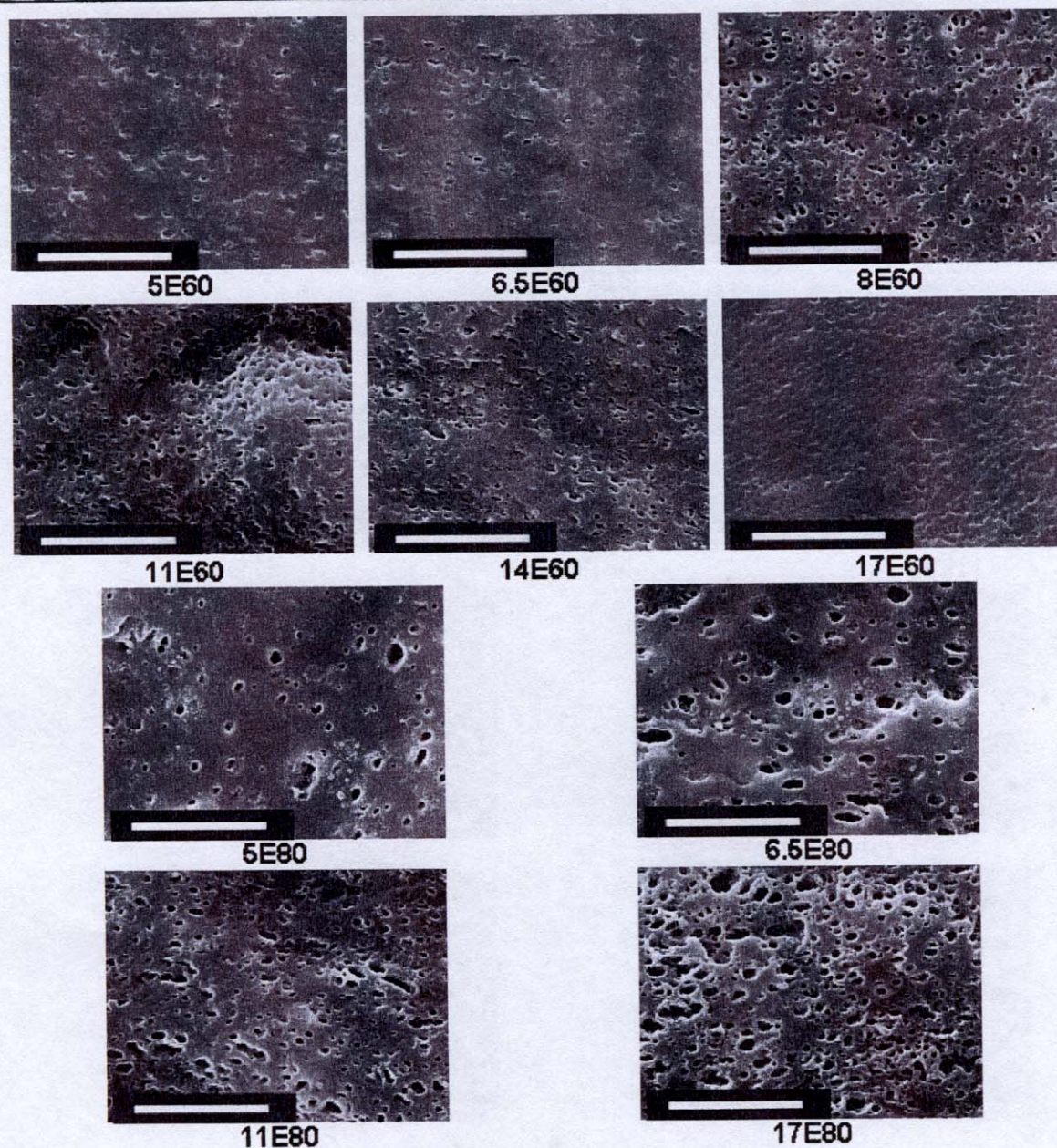


Figura 4.16: Micrografias SEM das superfícies de fraturas provenientes dos testes de impacto de blendas PS/EPDM com fase EPDM extraída. Barra de escala correspondente a 10 μ m.

A partir das micrografias SEM das blendas PS/EPDM injetadas com fase EPDM extraída foi possível determinar a distribuição dos diâmetros dos domínios de EPDM. Esta análise foi realizada com auxílio do software Image Pro Plus® 6.0, e pôde-se

discriminar as cavidades correspondentes aos domínios extraídos de EPDM das regiões referentes à matriz polimérica. Os resultados obtidos foram organizados na forma de histogramas, que podem ser visualizados na Figura 4.17.

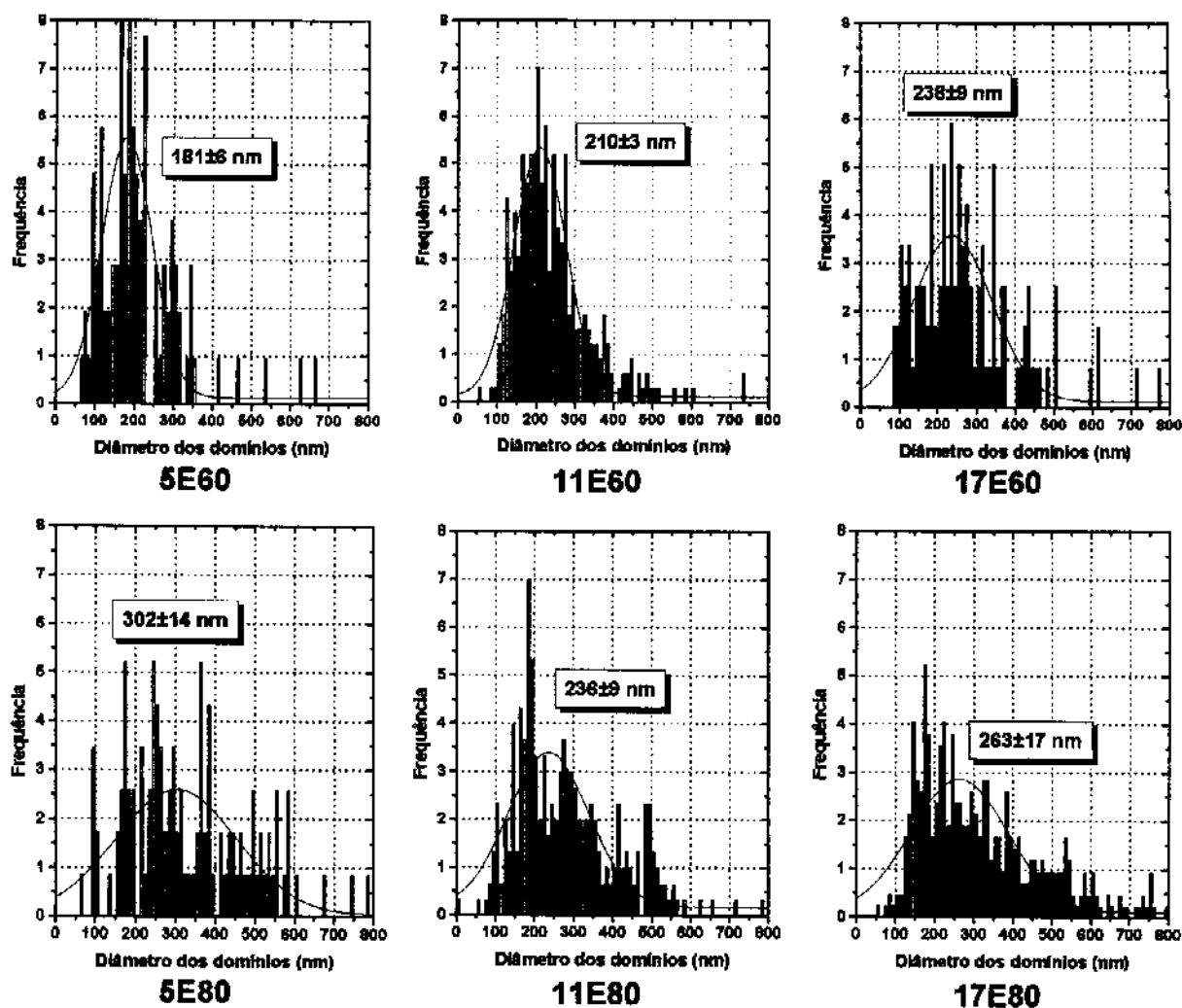


Figura 4.17: Histograma dos diâmetros dos domínios de EPDM obtidos da análise de micrografias SEM das superfícies de fraturas resultantes dos testes de Impacto com a fase EPDM extraída para blends PS/EPDM.

Comparando-se os histogramas, pode-se observar que o aumento da temperatura de polimerização e do teor de EPDM leva a aumentos tanto no diâmetro dos domínios de EPDM como também na distribuição dos diâmetros dos domínios de EPDM. Mais adiante, o diâmetro dos domínios obtidos nas micrografias de varredura

serão comparados e discutidos em relação ao diâmetro dos domínios obtidos nas micrografias de transmissão.

Embora a análise por SEM tenha sido importante para elucidar as drásticas mudanças do comportamento dinâmico-mecânico das blendas preparadas neste trabalho, ela não é conclusiva sobre a morfologia propriamente dita. Por isso, a morfologia será melhor esclarecida pela microscopia eletrônica de transmissão.

4.3.2. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A Figura 4.18 apresenta as imagens de TEM das blendas PS/AES não injetadas. Nas amostras não injetadas, a fase EPDM não foi corada. Portanto, a fase EPDM se apresenta com uma coloração clara e a fase PS com uma coloração escura. A Figura 4.19 apresenta as imagens de TEM de blendas PS/AES injetadas. Nas amostras injetadas, a fase EPDM foi corada com OsO_4 para promover o contraste em relação a matriz de PS. Portanto, a fase EPDM se apresenta com uma coloração escura dispersa na matriz clara de poliestireno.

Pode-se observar a grande diferença entre a morfologia das blendas não injetadas e injetadas. A morfologia das blendas não injetadas consiste em glóbulos de PS/SAN envoltos em uma fina película de EPDM. Isto se deve ao fato de que a polimerização do estireno é estacionária, isto é, conduzida sem agitação [10]. Enquanto que a morfologia das blendas PS/AES injetadas consiste de domínios dispersos de EPDM dispersos na matriz vítrea, exceto para a blenda 7.2A80 que possui uma morfologia mais complexa. Estas diferenças de morfologia antes e após a injeção das blendas PS/AES explicam a pequena diferença no comportamento dinâmico-mecânico observado no item 4.2.1.

A presença do SAN nas blendas PS/AES é possivelmente, o motivo pelo qual o comportamento dinâmico-mecânico dessas blendas não apresentou grandes diferenças antes e após a injeção. Possivelmente, a fase elastomérica encontra-se “contaminada” pelo copolímero de enxertia EPDM-g-SAN presente no AES, tornando-se mais rígida.

Síntese e Caracterização de Poliestireno de Alto Impacto à Base de Elastômeros Saturados de EPDM

Com o processo ocorre a inversão de fases e as cadeias do copolímero são extraídas, pelo menos em parte, da fase elastomérica. Esta hipótese já havia sido levantada por ocasião da discussão da diminuição da T_g da fase EPDM em blendas PS/AES após a injeção.

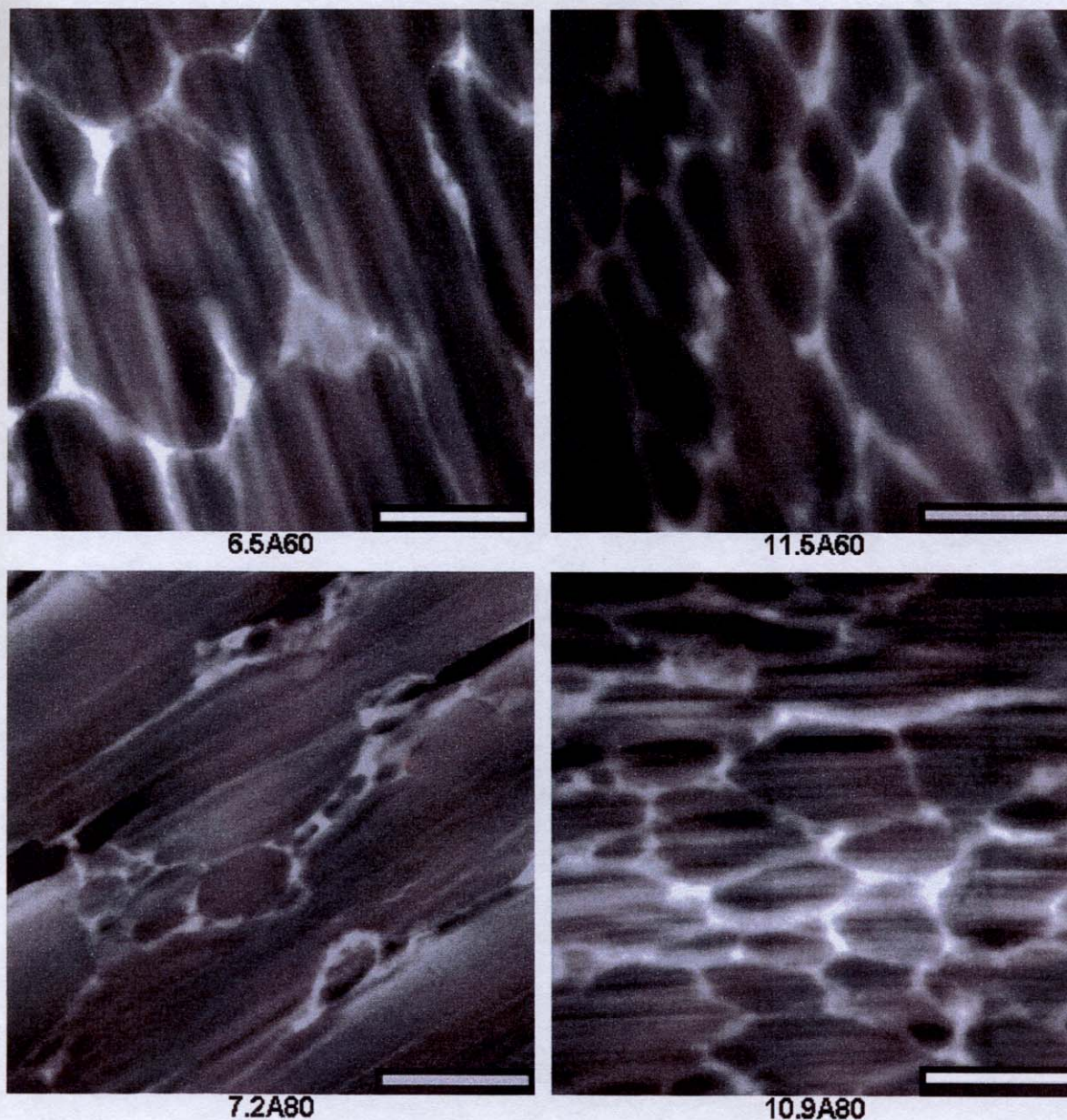


Figura 4.18: Imagens de TEM de blendas PS/AES não injetadas. Barra de escala correspondente a 1000 nm.

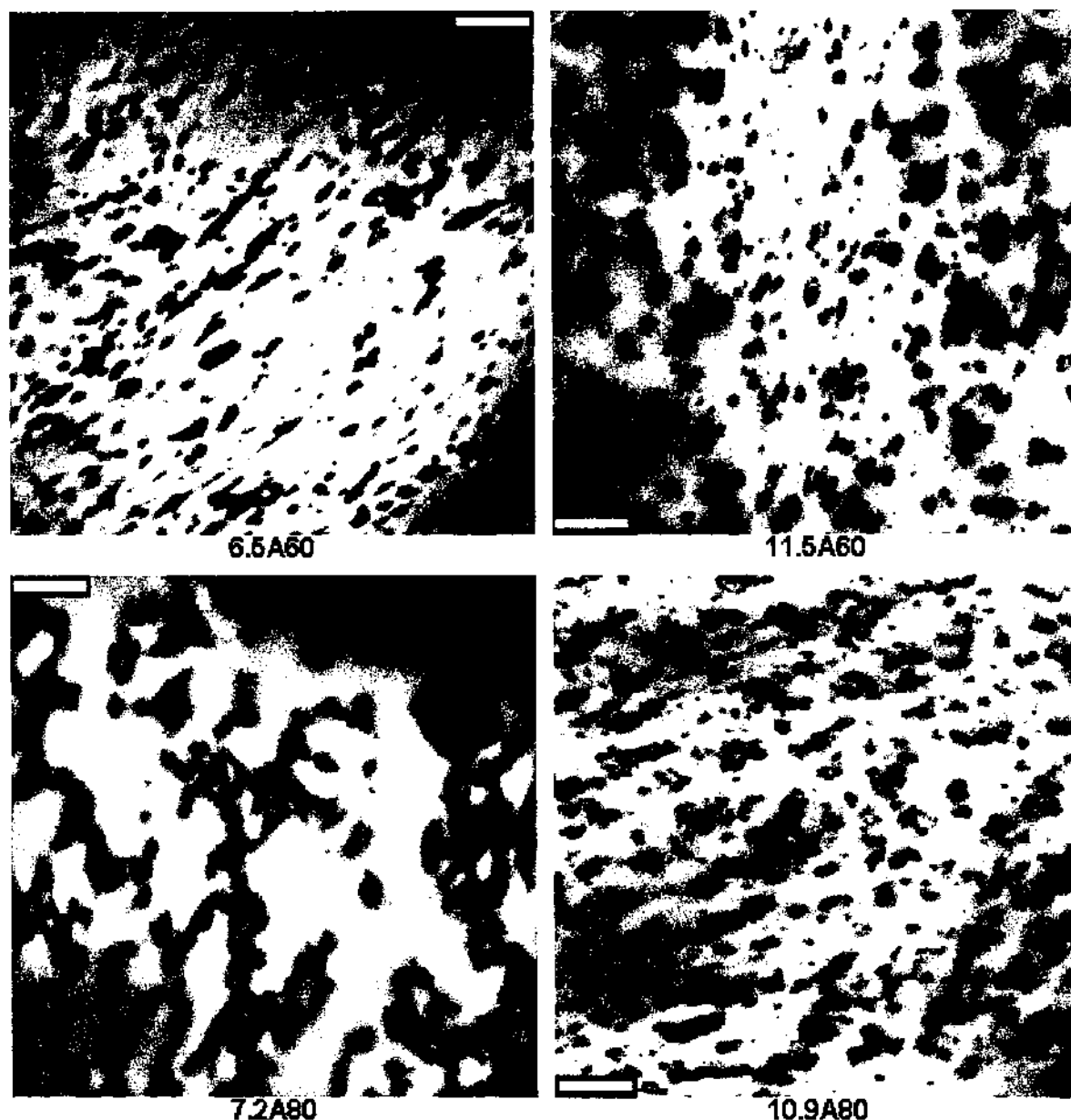


Figura 4.19: Imagens de TEM das blendas PS/AES injetadas. Barra de escala correspondente a 1000 nm.

A partir das imagens de TEM das blendas PS/AES injetadas foi possível determinar a distribuição dos diâmetros dos domínios de EPDM. Os resultados obtidos foram organizados na forma de histogramas (Figura 4.20).

Pode-se observar que, para as blendas polimerizadas a 60 °C, o aumento do teor EPDM não altera o diâmetro dos domínios de EPDM. Enquanto que, para as blendas polimerizadas a 80 °C, o aumento do teor de EPDM leva à diminuição do diâmetro dos domínios de EPDM.

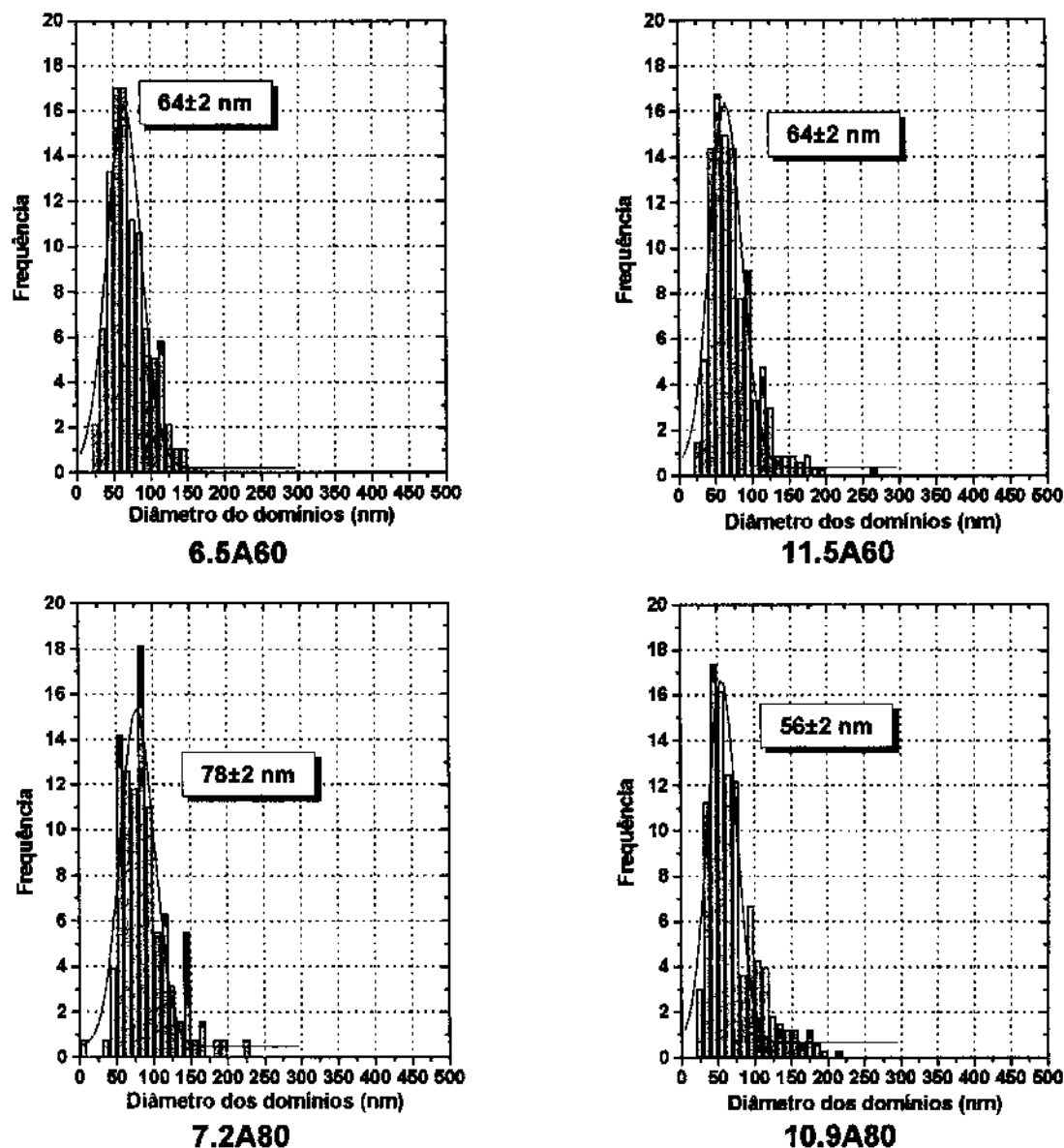


Figura 4.20: Histograma do diâmetro dos domínios de EPDM obtidos de imagens de TEM de blendas PS/AES injetadas.

A Figura 4.21 apresenta as imagens não coradas de TEM das blendas PS/EPDM não injetadas e a Figura 4.22 apresenta as imagens coradas de TEM de blendas PS/EPDM injetadas.

Pode-se observar a grande diferença entre a morfologia das blendas não injetadas e injetadas. A morfologia das blendas não injetadas consiste em glóbulos de PS envoltos em uma fina película de EPDM, fato atribuído à polimerização estacionária [10]. Enquanto que a morfologia das blendas PS/EPDM injetadas consiste de domínios dispersos de EPDM dispersos na matriz vítrea.

Conforme observado por microscopia eletrônica de varredura, estas diferenças de morfologia antes e após a injeção das blendas PS/EPDM explicam a diferença no comportamento dinâmico-mecânico observado no item 4.2.1 que no caso destas blendas é significativamente mais drástico que para as blendas PS/AES.

A morfologia das blendas injetadas obtidas neste trabalho apresenta algumas diferenças importantes em comparação com a morfologia “salame” do HIPS (Figura 1.6). A principal diferença é a ausência das micro-oclusões de PS no interior dos domínios elastoméricos de EPDM que promovem uma maior resistência à tração à fase elastomérica. Além do diâmetro dos domínios das blendas PS/AES e PS/EPDM serem menores que o diâmetro crítico para tenacificação do PS descrito na literatura [19,20] que, por exemplo, é o diâmetro médio obtido na preparação do HIPS comercial por polimerização *in situ* (2-5 μm) [10].

Nas blendas PS/EPDM, além do teor de borracha ter alcançado 17 % em massa, a ausência do copolímero EPDM-*g*-SAN (presente no AES) pode ter causado a diferença de comportamento dinâmico-mecânico de blendas PS/EPDM e PS/AES não injetadas.

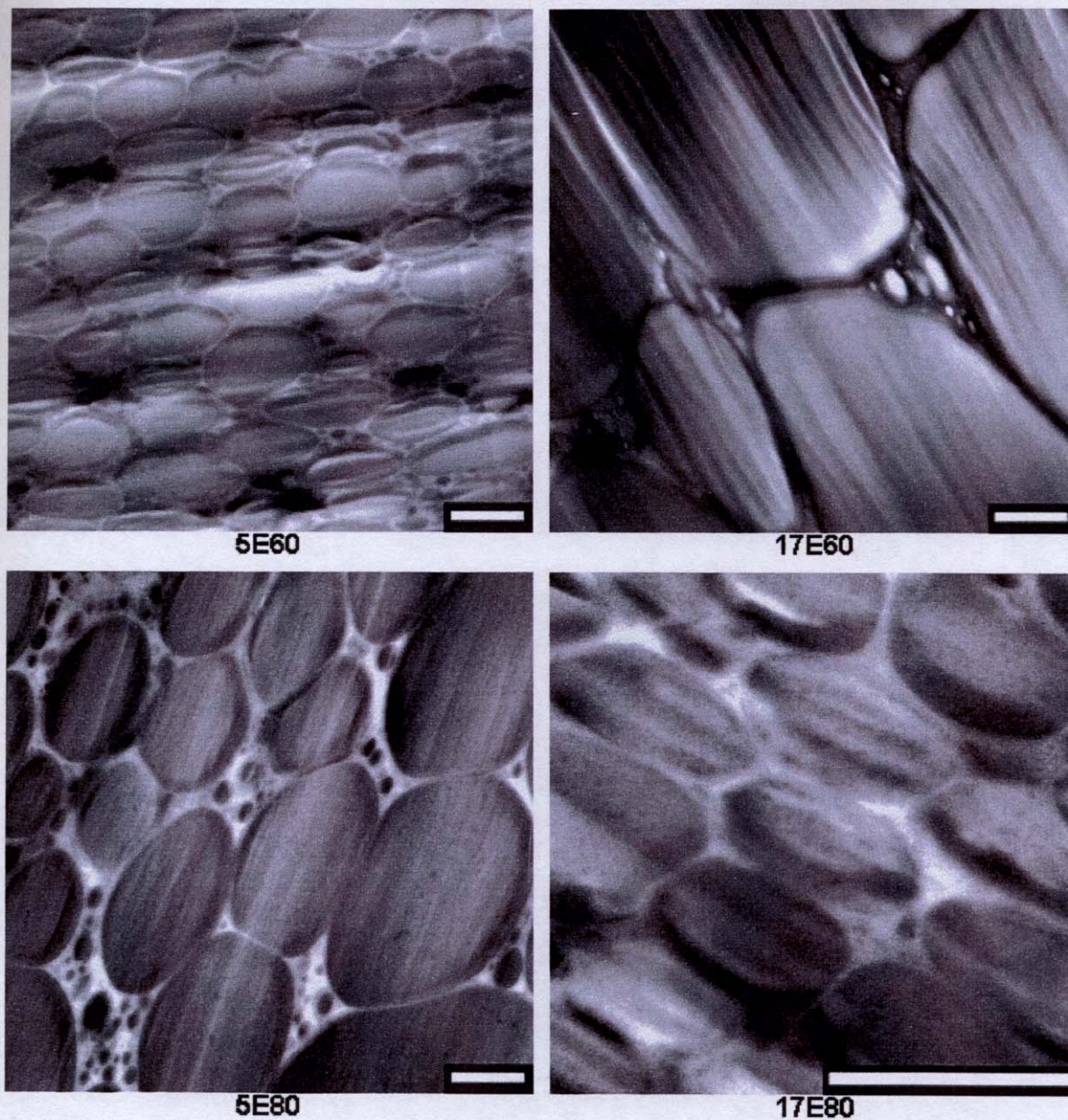


Figura 4.21: Imagens de TEM de blendas PS/EPDM não injetadas. Barra de escala correspondente a 1000 nm.

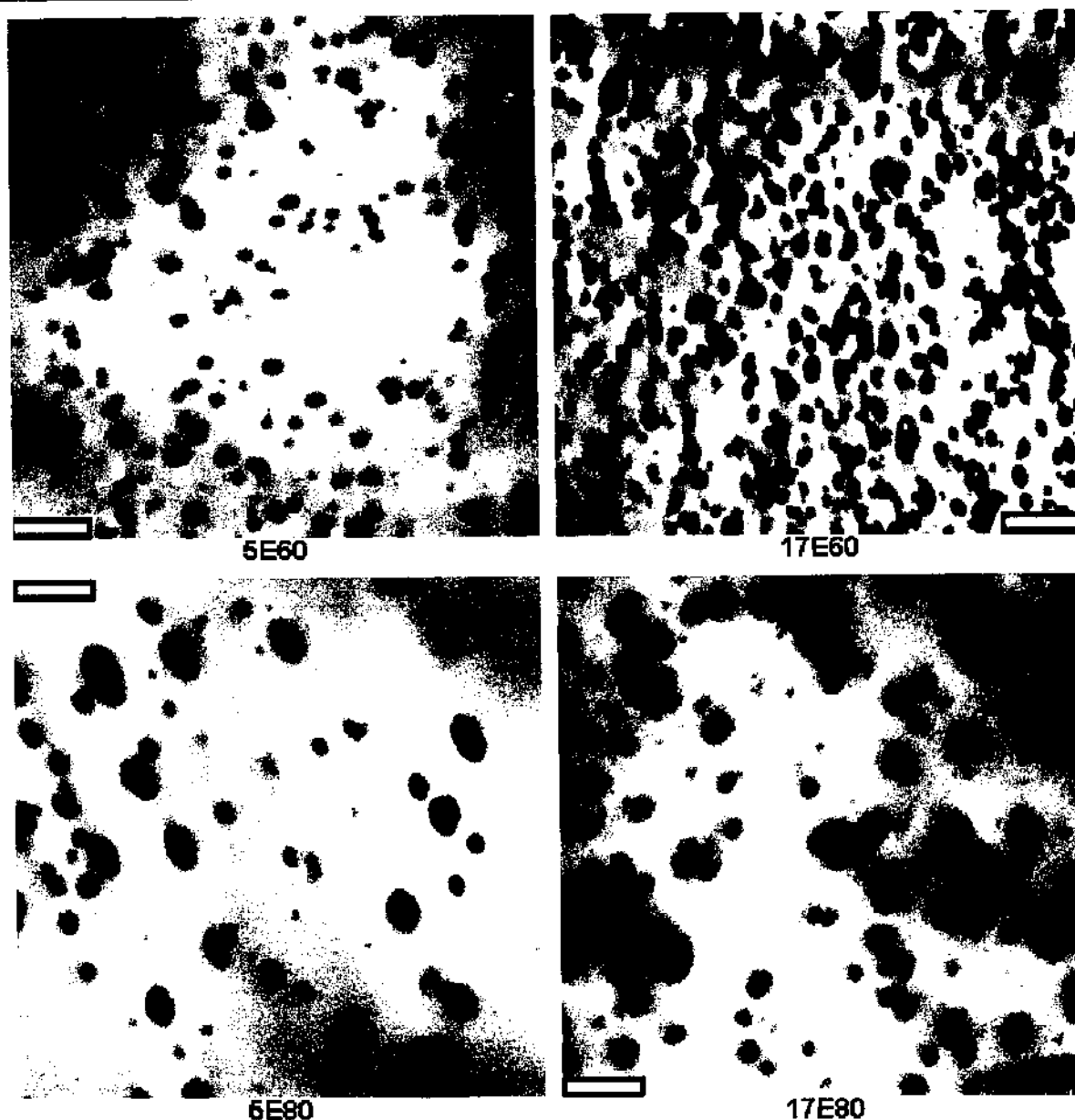


Figura 4.22: Imagens de TEM de blendas PS/EPDM injetadas. Barra de escala correspondente a 1000 nm.

A partir das imagens de TEM das blendas PS/EPDM injetadas foi possível determinar a distribuição dos diâmetros dos domínios de EPDM. Os resultados foram organizados em histogramas (Figura 4.23). O aumento da temperatura de polimerização leva tanto ao aumento dos diâmetros médios das partículas quanto ao

aumento da largura de distribuição dos diâmetros. Enquanto que o aumento do teor de EPDM leva ao aumento do diâmetro médio dos domínios da fase dispersa.

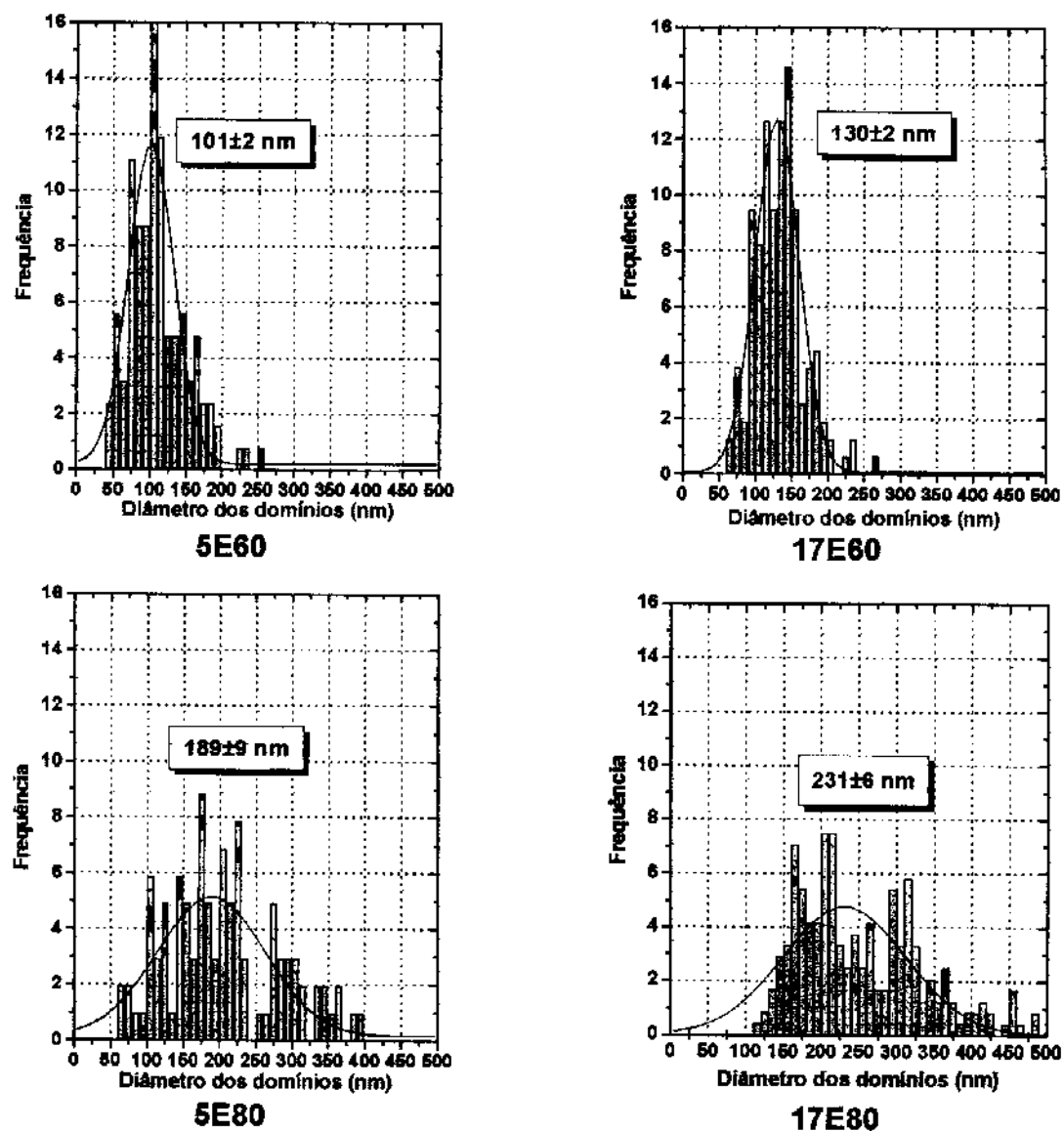


Figura 4.23: Histograma dos diâmetros dos domínios de EPDM obtidos da análise de imagens de TEM de blendas PS/EPDM injetadas.

A Tabela 4.10 apresenta os diâmetros médios ponderados dos domínios de EPDM nas blendas PS/AES e PS/EPDM obtidos a partir de imagens de TEM e micrografias de SEM.

Tabela 4.10: Diâmetro médio ponderado dos domínios de EPDM nas blendas PS/AES e PS/EPDM obtidos a partir de TEM e SEM

Material	Diâmetro dos domínios de EPDM (nm)	
	TEM	SEM com extração da fase EPDM
5E60	102±2	181±6
11E60	nd	210±3
17E60	130±2	238±9
5E80	189±9	303±14
11E80	nd	236±8
17E80	231±6	263±7
6.5A60	64±2	nd
11.5A60	78±2	nd
7.2A80	64±2	nd
10.9A80	56±2	nd

nd - não determinado

Comparando-se os diâmetros dos domínios das blendas PS/EPDM obtidos das micrografias de SEM e TEM, pode-se observar que os diâmetros obtidos das micrografias de SEM são maiores que os diâmetros obtidos por TEM. Pois, no primeiro caso, os diâmetros foram medidos das cavidades formadas após a extração da fase dispersa de EPDM. Portanto, a utilização de solvente para a extração desta fase pode ocasionar o intumescimento da matriz polimérica alterando o tamanho real da cavidade da partícula de EPDM.

Comparando-se os diâmetros dos domínios das blendas PS/EPDM e PS/AES obtidos das micrografias de TEM, pode-se observar que tanto o diâmetro médio dos domínios da fase dispersa como a largura da distribuição dos domínios são menores para as blendas PS/AES. Isto evidencia que a presença do SAN no AES está compatibilizando as fases PS e EPDM das blendas PS/AES promovendo uma melhor dispersão da fase elastomérica. Porém, esta compatibilização morfológica não se reflete em melhores propriedades mecânicas para as blendas PS/AES em relação às blendas PS/EPDM, como será discutido no item 4.5. Provavelmente devido ao diâmetros médios dos domínios serem menores que os valores relatados na literatura para a tenacificação de poliestireno [10].

4.4. Estabilidade Térmica

4.4.1. Análise termogravimétrica (TGA)

As Figuras 4.24 e 4.25 apresentam as curvas termogravimétricas e as curvas termogravimétricas diferenciais em atmosfera de argônio e atmosfera oxidante, respectivamente, para PS, AES e blendas PS/AES injetadas.

O AES é mais estável que PS puro em atmosfera inerte ou oxidativa. Em atmosfera inerte, o AES apresenta apenas um processo de perda de massa, enquanto que apresenta vários processos em atmosfera oxidante começando a temperaturas menores. A degradação térmica do AES pode ser entendida como uma soma da degradação do SAN e do EPDM. O SAN, em atmosfera inerte, sofre degradação por despolimerização levando à formação de produtos de baixas massas molares [28].

Em atmosfera oxidante, os radicais do SAN abstraem um hidrogênio da cadeia de EPDM formando macrorradicais de EPDM que reagem com o oxigênio formando hidroperóxidos e se decompõem em grupos hidroxila e carbonila. A alta reatividade do EPDM no copolímero de enxertia está associada à presença das cadeias de SAN ligadas ao dieno, pois o radical que reage com oxigênio é justamente aquele no qual está enxertada a cadeia de SAN. A decomposição do peróxido seguido da adição na

dupla ligação leva à reticulação que enrijece o AES, enquanto que a cisão β resulta na diminuição da massa molar [28,53].

O PS puro e as blendas PS/AES apresentam uma pequena perda de massa (~3 %) em aproximadamente 180 °C provavelmente devido à presença de oligômeros voláteis. Em atmosfera inerte, o processo principal de perda de massa destes materiais começa em torno de 350 °C, enquanto que começa em torno de 300 °C em atmosfera oxidante.

Como em atmosfera inerte e oxidante, as blendas PS/AES apresentam degradação em uma única etapa, não é possível separar a contribuição de cada componente. A Figura 4.26 apresenta a temperatura de perda de 5% e 50% em massa em função do teor de EPDM para PS, AES e blendas PS/AES. A Figura 4.26a mostra que a temperatura de início de degradação das blendas está deslocada em relação ao PS puro. Este efeito não pode ser creditado à morfologia e, sim, a efeitos difusivos decorrentes, pois o PS é a matriz e não a fase dispersa. No caso de degradação da fase dispersa, os produtos de degradação tem que difundir através da matriz do segundo componente e, então volatilizar. Este processo resulta em um atraso na detecção de perda de massa.

No caso de blendas PS/AES, há um interessante efeito da temperatura de polimerização sobre a estabilidade térmica em atmosfera inerte. Blendas preparadas a 60 °C apresentam temperatura de início de degradação superior ao PS puro, enquanto que para blendas preparadas a 80 °C verifica-se exatamente o contrário.

O aumento da estabilidade térmica da fase PS nas blendas pode ser atribuído à incorporação do AES, como segundo componente, que estabiliza a degradação térmica do poliestireno, sendo esta estabilização causada pela desativação dos macrorradicais de PS por reações intermoleculares com as unidades estruturais do EPDM [52,53].

Os dados apresentados no item 4.1.3 dão conta que a massa molar da fase PS de blendas obtidas a 80 °C é cerca de metade do valor para o PS em blendas com composição próxima e sintetizadas a 60 °C (Tabela 4.4). Mas, a fração de material

insolúvel nas blendas polimerizadas a 80 °C é maior, indicando possivelmente a reticulação do material. Sabe-se que polímeros de mesma constituição química com massa molar distinta que sofrem cisão aleatória de cadeias, como é o caso do PS, podem apresentar temperaturas de início de degradação menores para polímeros de menor massa molar. Em princípio, a probabilidade de cadeias menores resultarem em segmentos menores que se volatilizarão, ou sofrerão novas cisões e se volatilizarão a temperaturas menores, é maior.

Em atmosfera oxidante, as blendas PS/AES sofrem degradação também em uma única etapa e em faixa de temperatura intermediária à degradação dos seus componentes. Em geral, a estabilidade termo-oxidativa de ambos os conjuntos de blendas preparadas a 60 °C e a 80 °C é maior que a estabilidade do PS puro. Assumindo a hipótese de que cadeias de PS de baixa massa molar estejam presentes em blendas PS/AES polimerizadas a 80 °C, então é possível compreender os diferentes comportamentos destas blendas em atmosfera inerte e oxidante. A degradação termo-oxidativa se inicia cerca de 60 °C abaixo da temperatura de degradação em atmosfera inerte. Assim, nestas menores temperaturas deve predominar a degradação termo-oxidativa sobre a cisão aleatória de cadeias, de tal forma que o efeito de massa molar do PS é atenuado.

Para avaliar a degradação em um estágio avançado, pode-se examinar o gráfico de temperatura de perda de 50 % em massa em função do teor de EPDM (Figura 4.26b). Neste estágio, a influência da diferença nas massas molares das blendas não é mais tão pronunciada como no início da degradação (atmosfera inerte). Como não é possível distinguir as etapas de perda de massa das fases PS, SAN e EPDM, a 50 % de degradação da blenda, provavelmente, todas as fases estejam comprometidas e os resultados de $T_{50\%}$ refletem isto. Talvez por isso, os valores de $T_{50\%}$ são maiores do que para o PS.

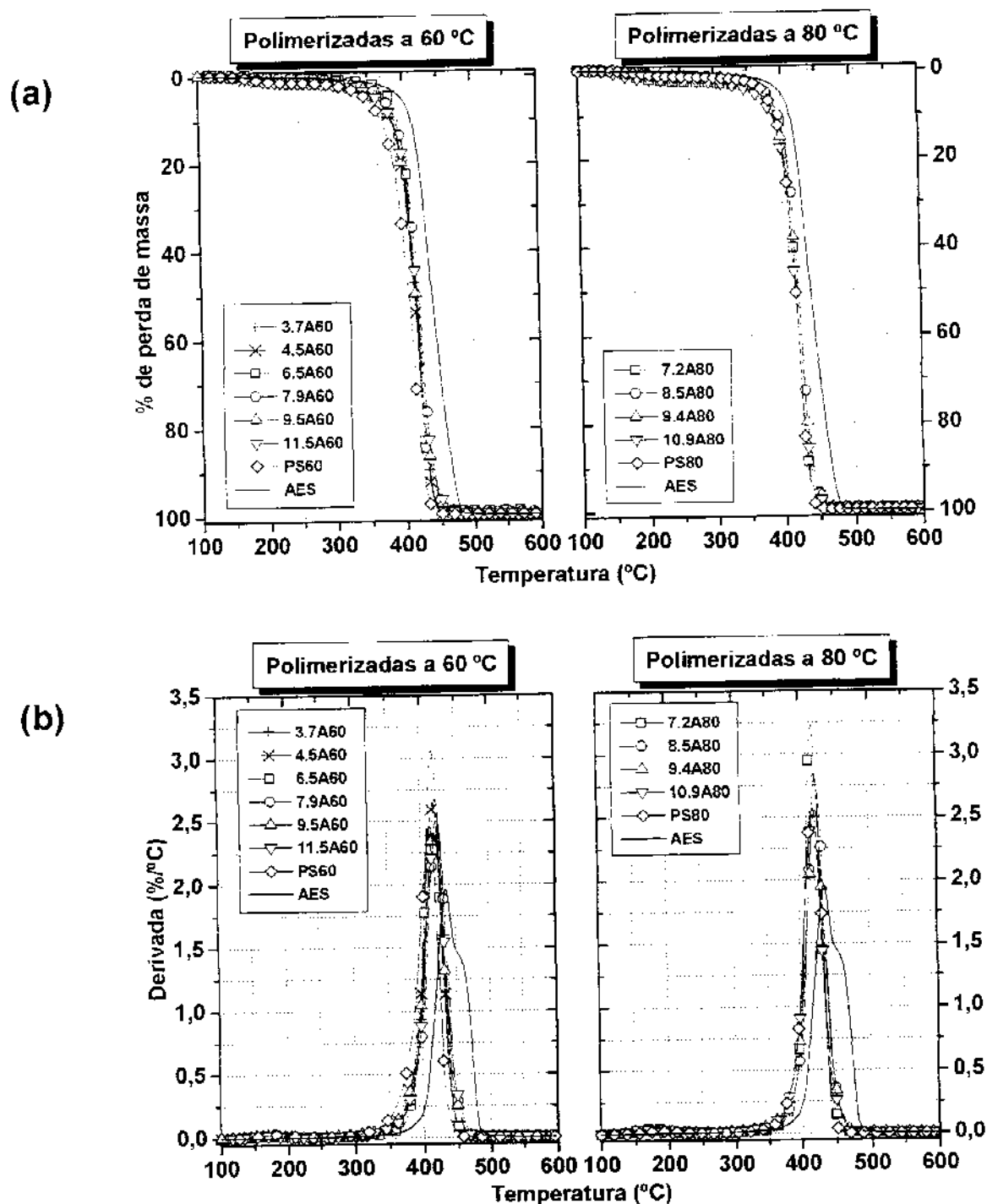


Figura 4.24: Curvas (a) termogravimétricas e (b) termogravimétricas diferenciais sob fluxo de argônio para PS, AES e blends PS/AES injetadas.

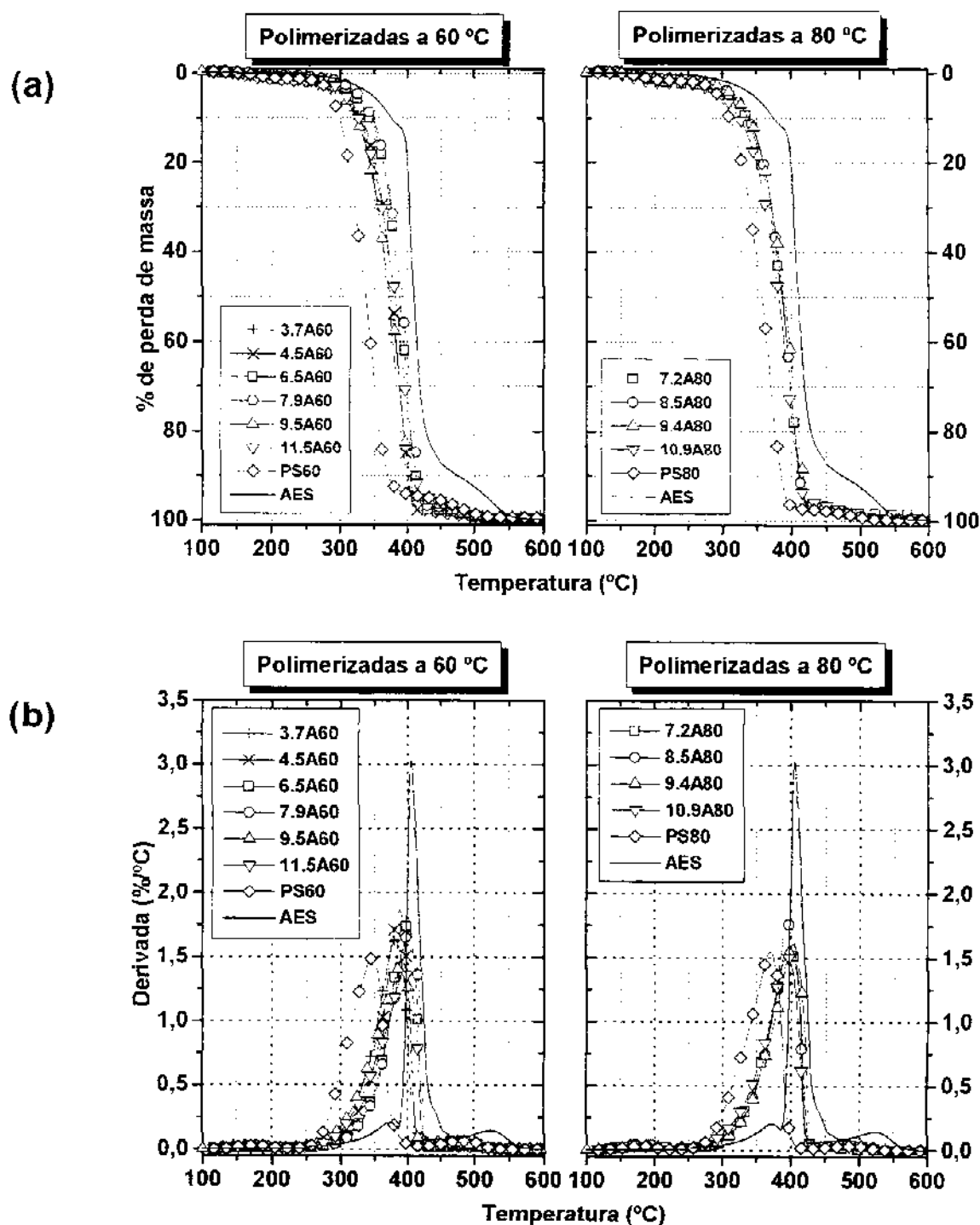


Figura 4.25 : Curvas (a) termogravimétricas e (b) termogravimétricas diferenciais sob fluxo de ar sintético para PS, AES e blendas PS/AES injetadas.

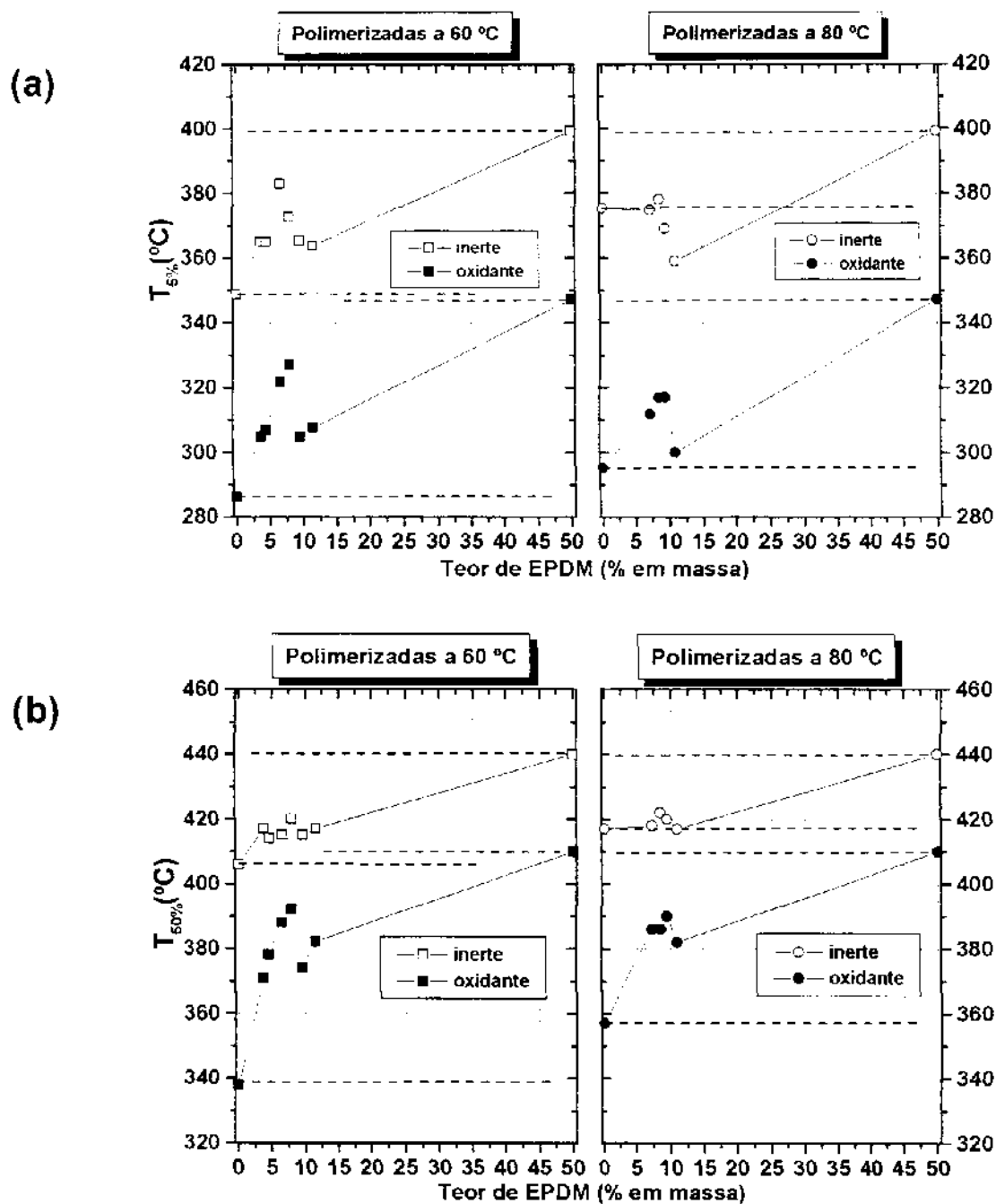


Figura 4.26: Temperatura de perda de (a) 5% em massa e (b) 50% em massa em função do teor de EPDM para PS, AES e blendas PS/AES injetadas.

As Figuras 4.27 e 4.28 apresentam as curvas termogravimétricas e as curvas termogravimétricas diferenciais em atmosfera de argônio e atmosfera oxidante, respectivamente, para PS, EPDM e blendas PS/EPDM injetadas.

Em atmosfera inerte, o EPDM apresenta apenas um processo de perda de massa, enquanto que apresenta vários processos em atmosfera oxidante. O PS puro e as blendas apresentam uma pequena perda de massa (~3 %) em torno de 180 °C. Em atmosfera inerte, o processo principal de perda de massa começa em torno de 360 °C, enquanto que começa em torno de 260 °C em atmosfera oxidante. A maioria das blendas apresenta maior estabilidade térmica e termo-oxidativa que o PS devido à estabilização causada pelo EPDM que desativa os macrorradicais PS [53].

Esta estabilização pode ser observada na Figura 4.29a na qual a temperatura de perda de 5% em massa é apresentada em função do teor de EPDM. Um desvio positivo em relação à temperatura de degradação do PS é observado para todas as blendas preparadas a 60 °C e a 80 °C, tanto em atmosfera inerte como oxidante. Como já discutido, este efeito indica que a adição do EPDM estabiliza a blenda. Para algumas blendas PS/EPDM sintetizadas a 80 °C, $T_{5\%}$ é menor do que para o PS. Estas blendas que apresentam este comportamento são justamente as que apresentam distribuição bimodal de massa molar para a fase PS. A presença de cadeias com baixa massa molar são provavelmente responsáveis pela menor $T_{5\%}$, conforme discutido para blendas PS/AES.

Para avaliar a degradação em um estágio avançado, pode-se examinar o gráfico de temperatura de perda de 50 % em massa em função do teor de EPDM (Figura 4.29b). De forma análoga ao discutido para as blendas PS/AES, nesta etapa da degradação deve haver uma sobreposição de processos relativos às fases distintas da blenda e os efeitos de massa molar são atenuados.

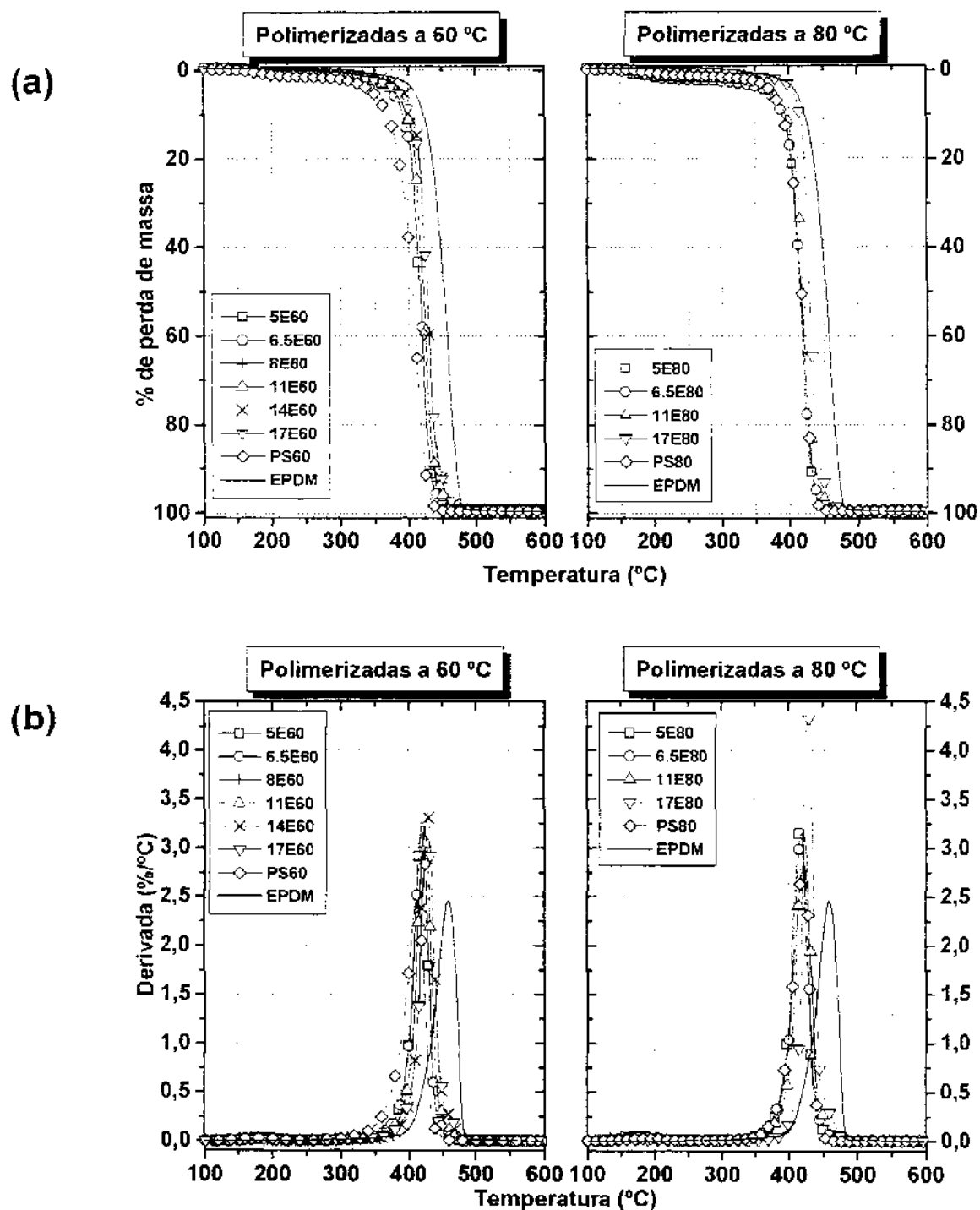


Figura 4.27: Curvas (a) termogravimétricas e (b) termogravimétricas diferenciais sob fluxo de argônio para PS, EPDM e blends PS/EPDM injetadas.

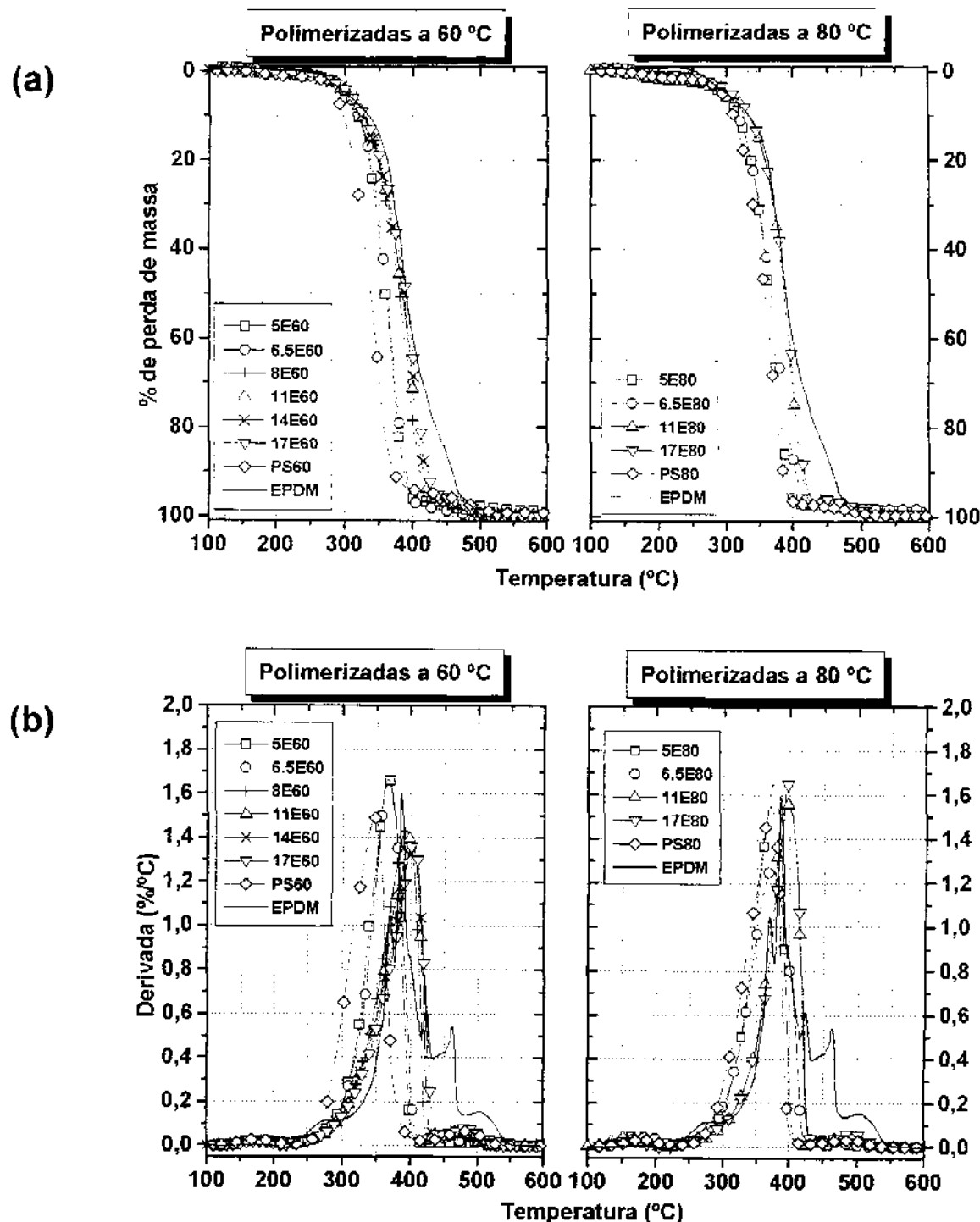


Figura 4.28: Curvas (a) termogravimétricas e (b) termogravimétricas diferenciais sob fluxo de ar sintético para PS, EPDM e blendas PS/EPDM injetadas.

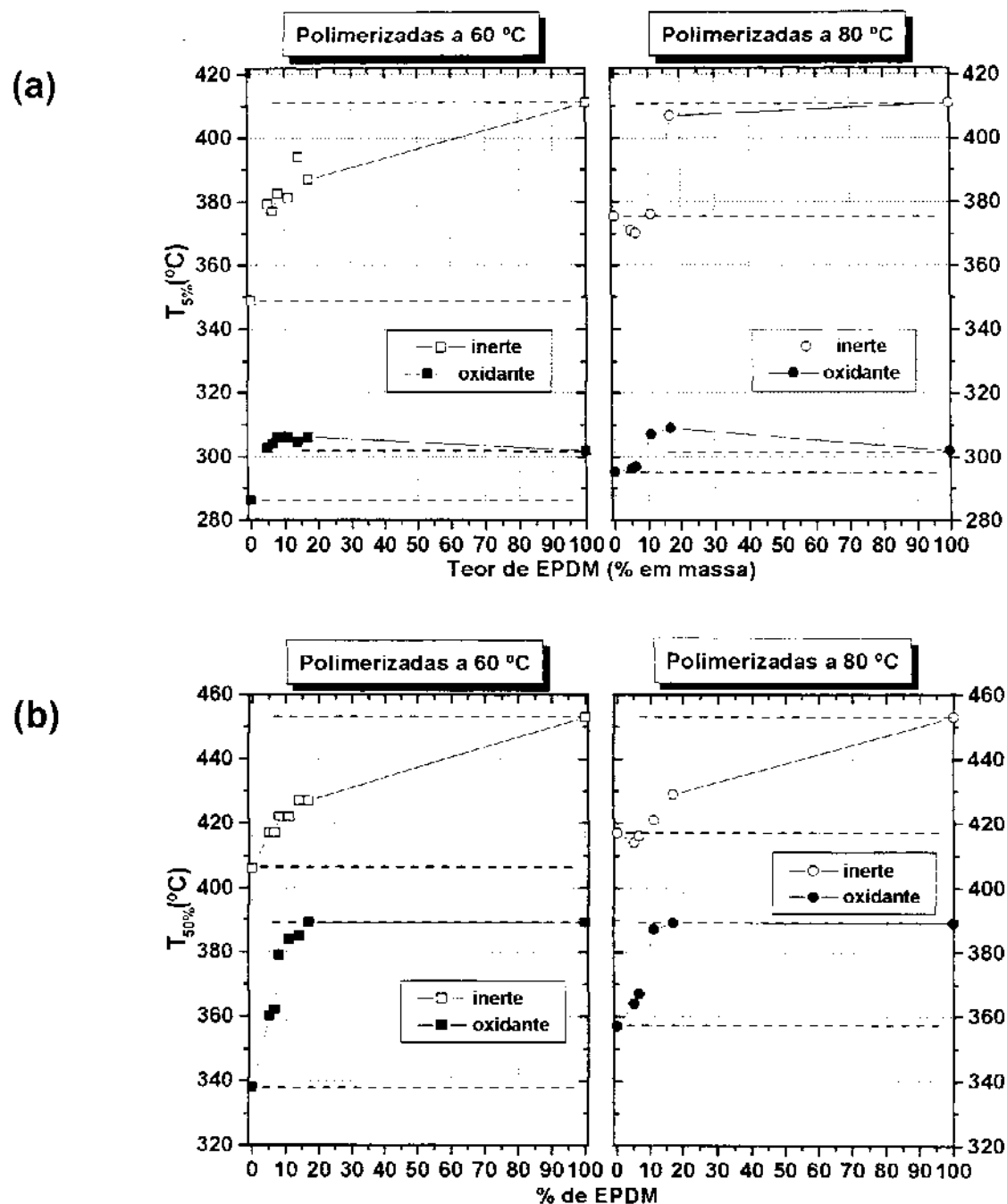


Figura 4.29: Temperatura de perda de (a) 5% em massa e (b) 50% em massa em função do teor de EPDM para PS, EPDM e blendas PS/EPDM injetadas.

4.5. Propriedades Mecânicas

4.5.1. Ensaio mecânico de resistência ao impacto

A resistência ao impacto é a capacidade de absorção de energia mecânica de um material antes da fratura completa do mesmo. A Tabela 4.11 e a Figura 4.30 apresentam os valores da resistência ao impacto para as blendas PS/AES.

O poliestireno é caracterizado como um material frágil e isto pode ser constatado pela sua baixa resistência ao impacto ($23 \pm 5 \text{ J.m}^{-1}$) ou a capacidade de conversão de energia mecânica em outras formas de energia, como calor. O AES, por ser um elastômero que possui uma fase dispersa rígida apresenta elevada resistência ao impacto ($406 \pm 54 \text{ J.m}^{-1}$).

Em geral, a resistência ao impacto tende a ser ligeiramente maior para as blendas preparadas a 60°C que para as blendas preparadas a 80°C . Para as blendas preparadas a 60°C , o aumento do teor de AES até 6,5 % em massa de EPDM leva a um aumento na resistência ao impacto de $23 \pm 5 \text{ J.m}^{-1}$, para PS60, para $37 \pm 1 \text{ J.m}^{-1}$, representando um aumento de 60 %. Um aumento subsequente no teor de AES causa um decréscimo na resistência ao impacto. Para as blendas preparadas a 80°C , a resistência ao impacto é praticamente constante e igual ao valor de PS80, exceto para a blenda contendo 8,5 % de EPDM, cuja resistência ao impacto é de $32 \pm 6 \text{ J.m}^{-1}$.

Larocca et al. [25] observaram um aumento de 260 % na resistência ao impacto de blendas de poli(tereftalato de butileno) (PBT) com 20 % em massa de AES (10 % em massa de EPDM) preparadas por mistura mecânica comparado com o PBT puro. Neste caso, o PBT é um polímero dúctil, ao contrário do PS, um polímero quebradiço. Em nosso grupo de pesquisa, a blenda PS/AES com 50 % em massa de AES (25 % de EPDM) preparada por mistura mecânica exibiu resistência ao impacto de 44 J.m^{-1} e módulo de Young de 629 MPa [8]. Blendas de PMMA/AES com 20 % em massa de AES (10 % de EPDM) preparadas por mistura mecânica apresentaram um aumento na resistência ao impacto de 36 % e um pequeno decréscimo no módulo de Young de 7 % em comparação ao PMMA puro, devido ao efeito enrijecedor do SAN [8].

Neste trabalho, resistência ao impacto de $37 \pm 1 \text{ J.m}^{-1}$ (aumento de 60 %) e um módulo de Young de $1321 \pm 17 \text{ MPa}$ (cerca de 5 % menor do que o valor para o PS puro, conforme será discutido no item 4.5.2.1) foram obtidos para as blendas PS/AES com teor de AES de 13,0 % preparadas por polimerização *in situ*. Estes resultados mostram que blendas PS/AES preparadas por polimerização *in situ* apresentam propriedades que não variam muito com o teor de elastômero e que baixos teores de borracha já alteram a resistência ao impacto da matriz sem comprometer muito o módulo de Young das blendas PS/AES.

As propriedades mecânicas de materiais e, em especial, de blendas poliméricas devem ser avaliadas em conjunto. Em geral, a introdução de um elastômero em um polímero rígido e frágil resulta em aumento na resistência ao impacto com o custo da diminuição do módulo, da resistência à tração e da tensão na ruptura. Assim, em primeira análise, o pequeno aumento na resistência ao impacto das blendas PS/AES pode ser visto como positivo, considerando-se a pequena perda de módulo e o aumento da estabilidade térmica.

Tabela 4.11: Resistência ao impacto para PS, AES e blendas PS/AES

Material	Resistência ao Impacto (J.m^{-1})
PS60	23 ± 5
3.7A60	28 ± 6
4.5A60	25 ± 2
6.5A60	37 ± 1
7.9A60	32 ± 3
9.5A60	29 ± 3
11.5A60	27 ± 2
PS80	20 ± 3
7.2A80	20 ± 2
8.5A80	32 ± 6
9.4A80	21 ± 2
10.9A80	22 ± 3
AES	406 ± 54

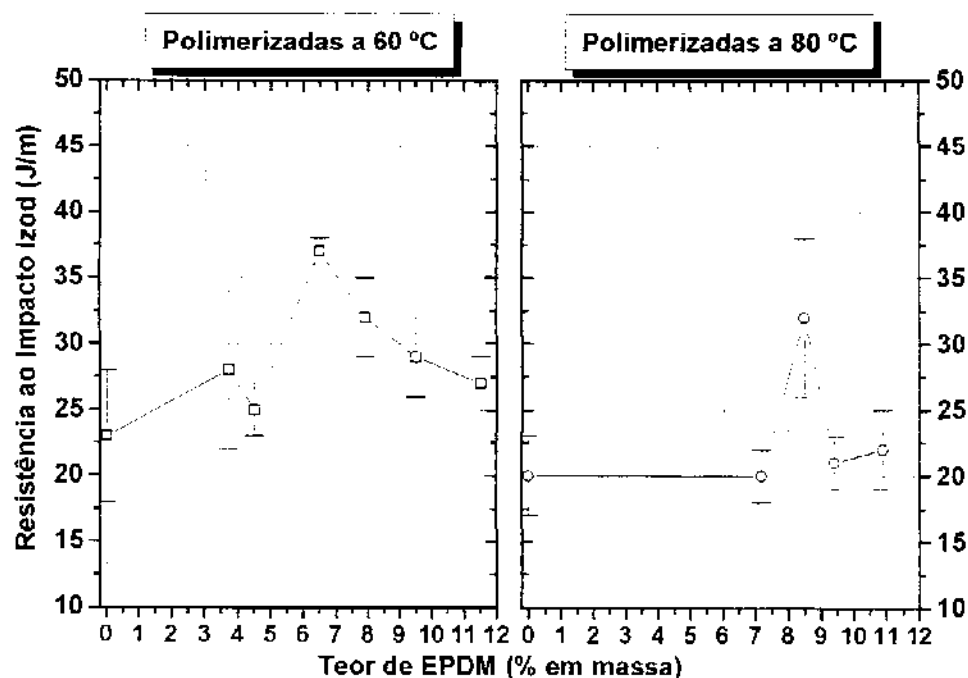


Figura 4.30: Resistência ao impacto em função do teor de EPDM para PS e blendas PS/AES.

A Tabela 4.12 e a Figura 4.31 apresentam os valores da resistência ao impacto para as blendas PS/EPDM. As blendas PS/EPDM apresentam resistência ao impacto superior às correspondentes blendas PS/AES. O motivo de utilizar AES nas blendas foi o de ter o copolímero EPDM-g-SAN como agente interfacial, promovendo a adesão entre as fase PS e EPDM e com isto aumentando a eficiência na transferência de tensões mecânicas da matriz para a fase elastomérica. Entretanto, há que se considerar também a introdução de cadeias rígidas de SAN com a adição do AES. Possivelmente, o efeito enrijecedor do SAN livre na matriz PS sobrepõe o efeito tenacificante do elastômero.

Para as blendas preparadas a 60 °C, a adição de 5 % em massa de EPDM leva a um aumento da resistência ao impacto de $23 \pm 5 \text{ J.m}^{-1}$, para o PS60, para $41 \pm 5 \text{ J.m}^{-1}$, um aumento 80 % e o subsequente aumento do teor de EPDM não altera o valor da propriedade. Para as blendas preparadas a 80°C, o aumento do teor de EPDM até

17 % em massa de EPDM leva a um aumento da resistência ao impacto de $20 \pm 3 \text{ J.m}^{-1}$ para $48 \pm 10 \text{ J.m}^{-1}$, um aumento de 140 %.

No presente trabalho, a blenda PS/EPDM com 17 % em massa de EPDM preparada a 80 °C apresentou um aumento de 140 % na resistência ao impacto contra 100 % da blenda PS/EPDM (84/16) preparada por mistura mecânica [37,38,39]. No entanto, quando copolímeros de EPDM-*g*-PS [37], EPDM-*g*-(estireno-co-metacrilato de metila) (EPDM-*g*-SMMA) [38] e EPDM-*g*-(estireno-co-anidrido maleico) (EPDM-*g*-SMA) [39] são usados como compatibilizantes em misturas mecânicas ocorre um aumento da resistência ao impacto que supera o valor observado neste trabalho para blenda preparada por polimerização *in situ* com composição similar. Isto sugere que a compatibilização *in situ* resultante da copolimerização por enxertia do PS e do EPDM não foi tão extensa quanto a obtida com a adição do copolímero compatibilizante, corroborando resultados anteriores que indicaram a baixa extensão de enxertia em blendas PS/EPDM.

Na Figura 4.22, é possível observar a diferença pronunciada de morfologia destes dois materiais, que provavelmente é responsável pelas diferenças nas propriedades mecânicas. Apesar da dispersão mais uniforme de diâmetro e forma dos domínios de EPDM não levou a uma maior resistência ao impacto para a blenda 17E60.

Os efeitos contrastantes do diâmetro de partículas em materiais poliméricos são melhores explicados em termos de mecanismos de deformação. Partículas maiores de 1 µm de diâmetro (2-5 µm) são mais efetivas na tenacificação de HIPS, o qual confia a sua tenacidade no mecanismo de microfibrilamento múltiplo, enquanto que pequenas partículas (e, conseqüentemente, menor distância inter-partículas) são preferidas para poliamidas, PVC e outros polímeros dúcteis, nos quais o mecanismo de cisalhamento é predominante. Materiais que podem deformar por ambos mecanismos podem se beneficiar de uma distribuição bimodal de diâmetro de partículas, por exemplo, empregada na produção industrial de ABS [17,63].

Tabela 4.12: Resistência ao Impacto para as blendas PS/EPDM.

Material	Resistência ao Impacto (J.m ⁻¹)
5E60	41±5
6.5E60	37±5
8E60	38±3
11E60	37±4
14E60	34±2
17E60	37±3
5E80	20±2
6.5E80	25±1
11E80	31±4
17E80	48±10

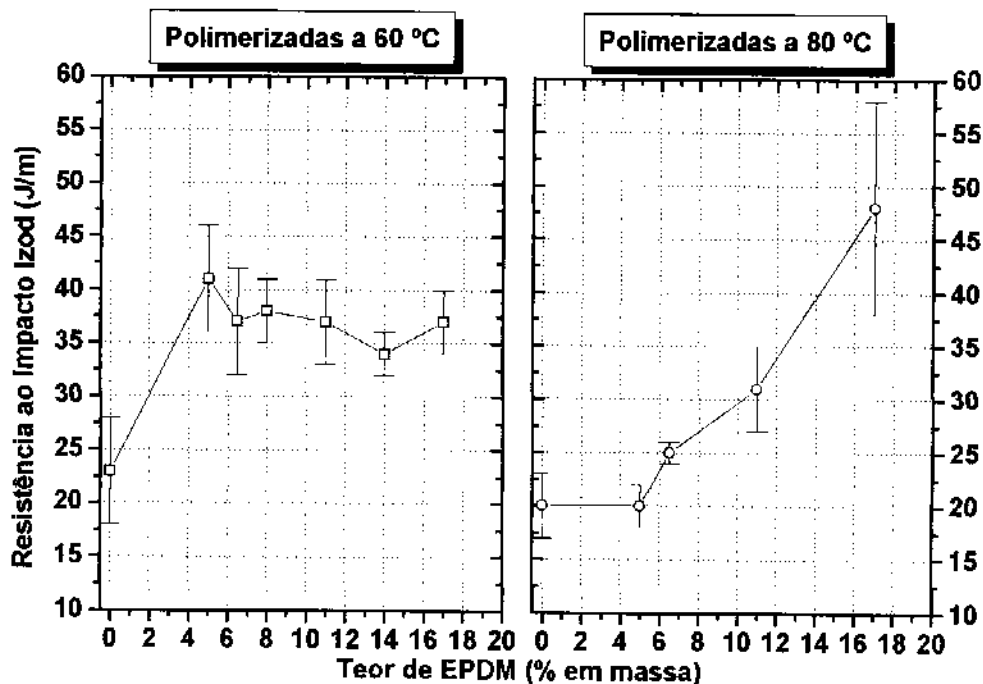


Figura 4.31: Resistência ao Impacto em função do teor de EPDM para PS e blendas PS/EPDM.

A Figura 4.32 apresenta as micrografias SEM das superfícies de fraturas provenientes dos testes de resistência ao impacto para PS e blendas PS/AES. As Figuras 4.32 a e 4.32 h apresentam bandas de fratura frágil para PS60 e PS80, respectivamente, resultante de repetidas finalizações e reiniciações de trincas [64]. Além disso, as superfícies de fraturas tenazes (Figuras 4.32 b a 4.32 g) são mais rugosas que a superfície do PS60. As Figuras 4.32 i a 4.32 l mostram que as blendas preparadas a 80 °C também apresentam uma superfície mais rugosa que a fratura do PS80. A rugosidade da superfície indica que as blendas PS/AES apresentam maior capacidade de realizar trabalho mecânico e, portanto, de apresentar maior resistência ao impacto que o PS puro.

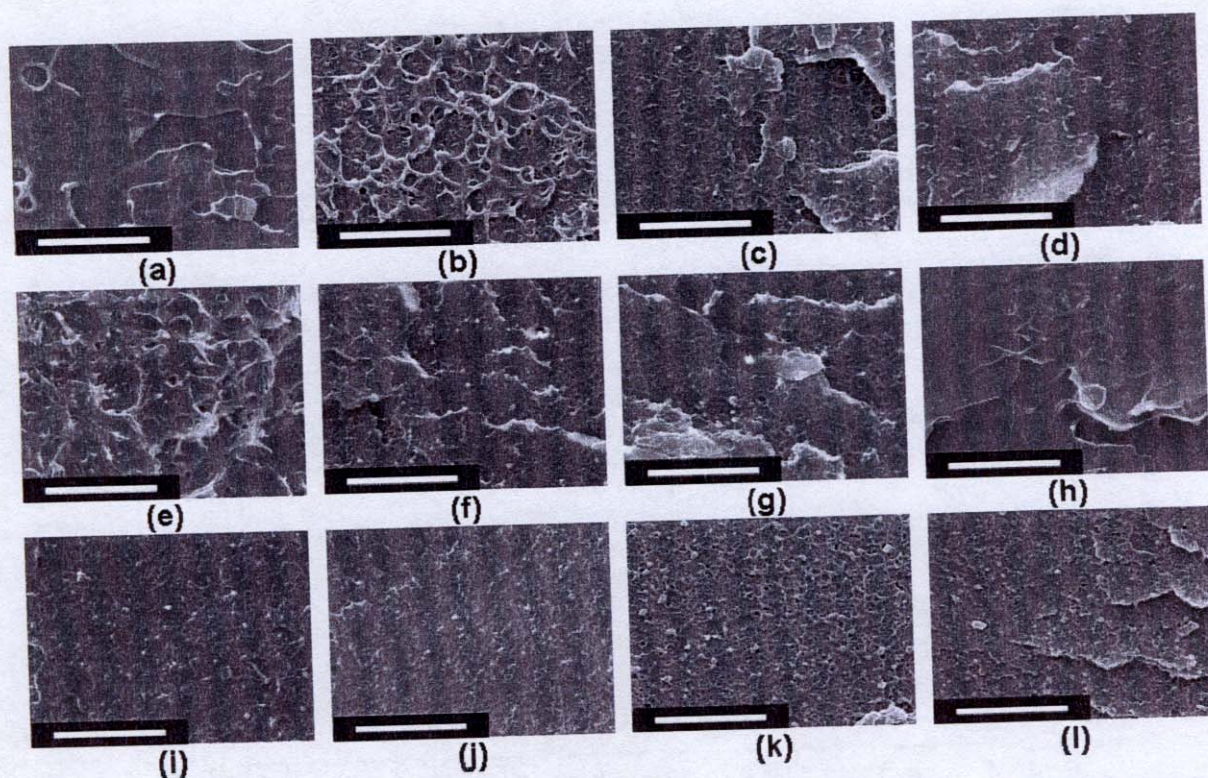


Figura 4.32: Micrografias SEM das superfícies de fraturas provenientes dos testes de impacto de blendas PS/AES: (a) PS60, (b) 3.7A60, (c) 4.5A60, (d) 6.5A60, (e) 7.9A60, (f) 9.5A60, (g) 11.5A60, (h) PS80, (i) 7.2A80, (j) 8.5A80, (k) 9.4A80, (l) 10.9A80. Barra de escala correspondente a 10 μ m.

A Figura 4.33 apresenta as micrografias SEM das superfícies de fraturas provenientes dos testes de resistência ao impacto para PS e blendas PS/EPDM. As superfícies de fraturas tenazes (Figuras 4.33 b a 4.33 g) são mais rugosas que a superfície do PS60. As Figuras 4.33 i a 4.33 l mostram que as blendas polimerizadas a 80 °C também apresentam superfície mais rugosa que a fratura do PS80.

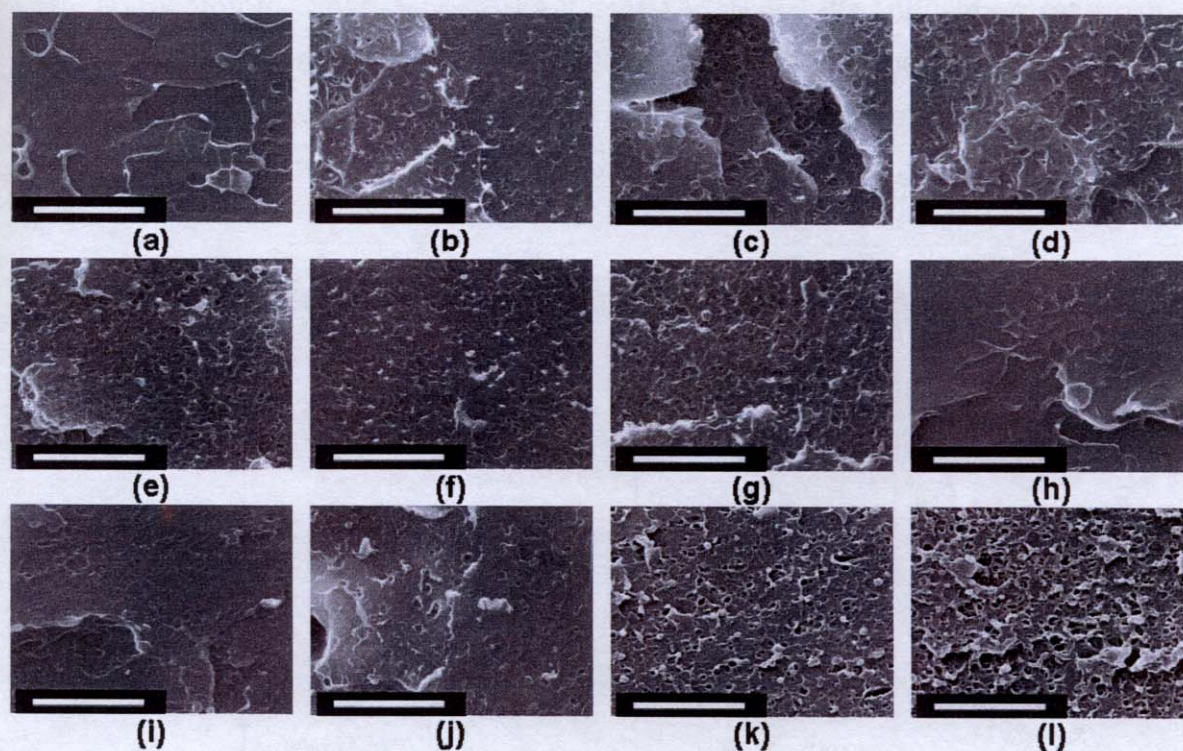


Figura 4.33: Micrografias SEM das superfícies de fraturas provenientes dos testes de impacto de blendas PS/EPDM. (a) PS60, (b) 5E60, (c) 6.5E60, (d) 8E60, (e) 11E60, (f) 14E60, (g) 17E60, (h) PS80, (i) 5E80, (j) 6.5E80, (k) 11E80, (l) 17E80. Barra de escala correspondente a 10 μm .

4.5.2. Ensaio mecânico de tração

A Figura 4.34 apresenta as curvas representativas de tensão em função da deformação para PS e blendas PS/AES. As blendas PS/AES apresentaram embranquecimento sob tensão durante os testes de tração, indicando a ocorrência de processos dilatacionais, tais como microfibrilação e cavitação [25].

A Figura 4.35 apresenta as curvas representativas de tensão em função da deformação para as blendas PS/EPDM. As blendas PS/EPDM também apresentaram embranquecimento sob tensão durante os testes. As blendas com 14% e 17% em massa de EPDM preparadas a 60 °C apresentaram empescoçamento durante os testes indicando que processos dissipação de energia por cisalhamento também ocorrem.

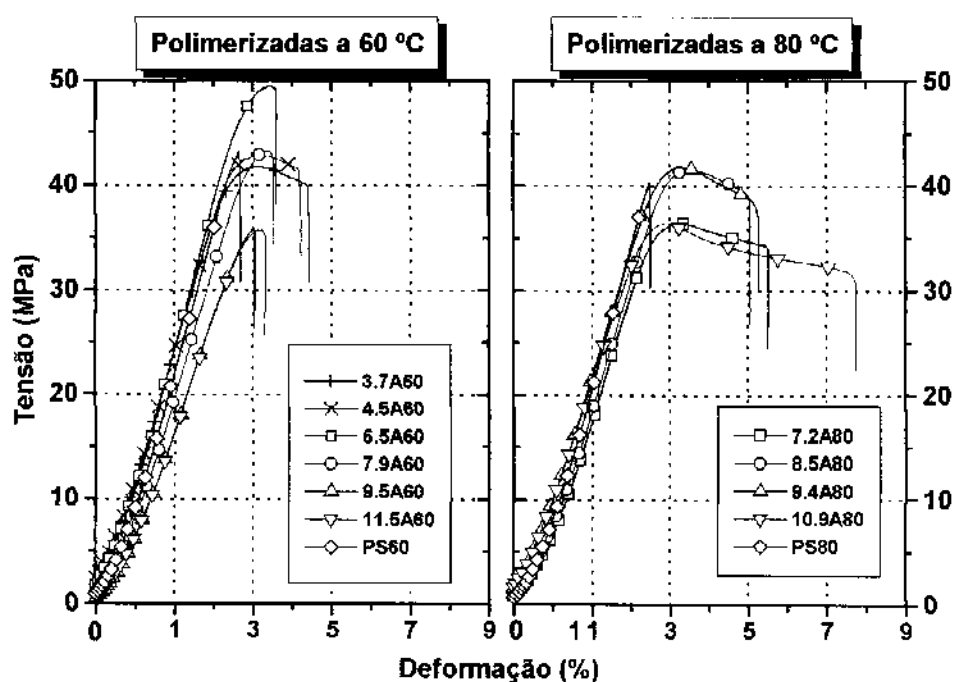


Figura 4.34: Curvas representativas de tensão em função da deformação para PS e blendas PS/AES.

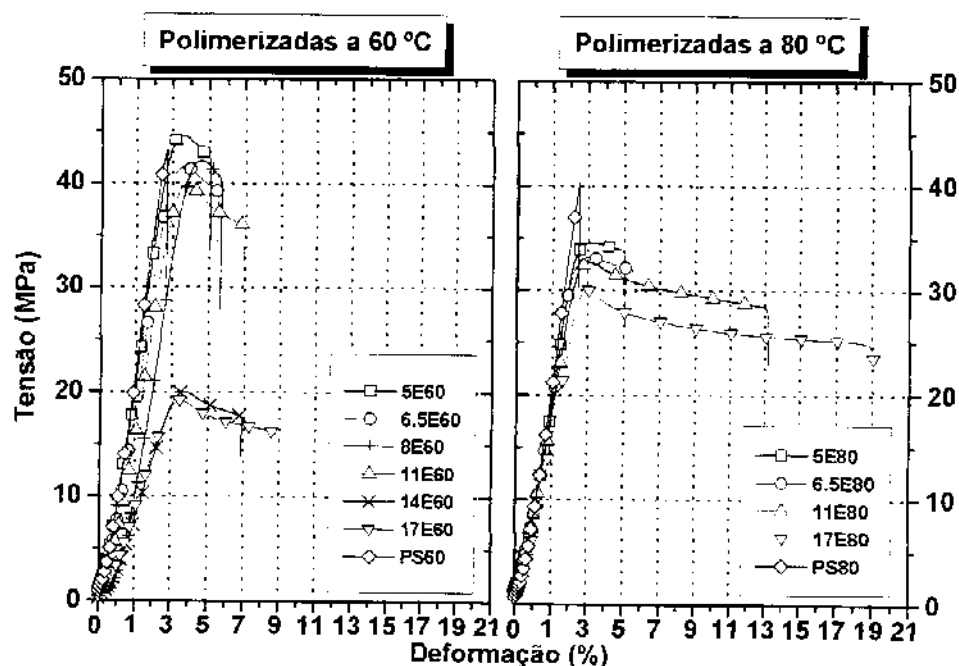


Figura 4.35 Curvas representativas de tensão em função da deformação para PS e blendas PS/EPDM.

4.5.2.1. Módulo de Young

O Módulo de Young é a inclinação da curva de tensão em função da deformação na região de resposta elástica e está relacionado com a rigidez do material. A Tabela 4.13 e a Figura 4.36 apresentam o módulo de Young das blendas PS/AES.

O módulo de Young do PS60 diminui em torno de 7 % com a adição de 3,7 % em massa de EPDM (7,3 % de AES) e mantém-se constante até 6,5 % em massa de EPDM (13,0 % de AES), e então, cai 20 % em comparação com o valor do poliestireno. Para as blendas polimerizadas a 80 °C, o módulo de Young cai mais acentuadamente para baixos teores de elastômero e assumem valores semelhantes aos valores das blendas polimerizadas a 60 °C com composição comparável. Estes resultados reforçam a hipótese de que a temperatura de polimerização influencia na extensão de segregação das fases, no grau de enxertia e de reticulação e na morfologia. A queda no módulo com o aumento do teor de elastômero é esperado para blendas de termoplásticos e elastômeros [17].

Tabela 4.13: Módulo de Young para PS, AES e blendas PS/AES.

Material	Módulo de Young (MPa)
PS60	1394±14
3.7A60	1300±25
4.5A60	1309±11
6.5A60	1321±17
7.9A60	1265±10
9.5A60	1135±27
11.5A60	1116±13
PS80	1432±16
7.2A80	1219±5
8.5A80	1220±15
9.4A80	1219±9
10.9A80	1146±6
AES	189±7

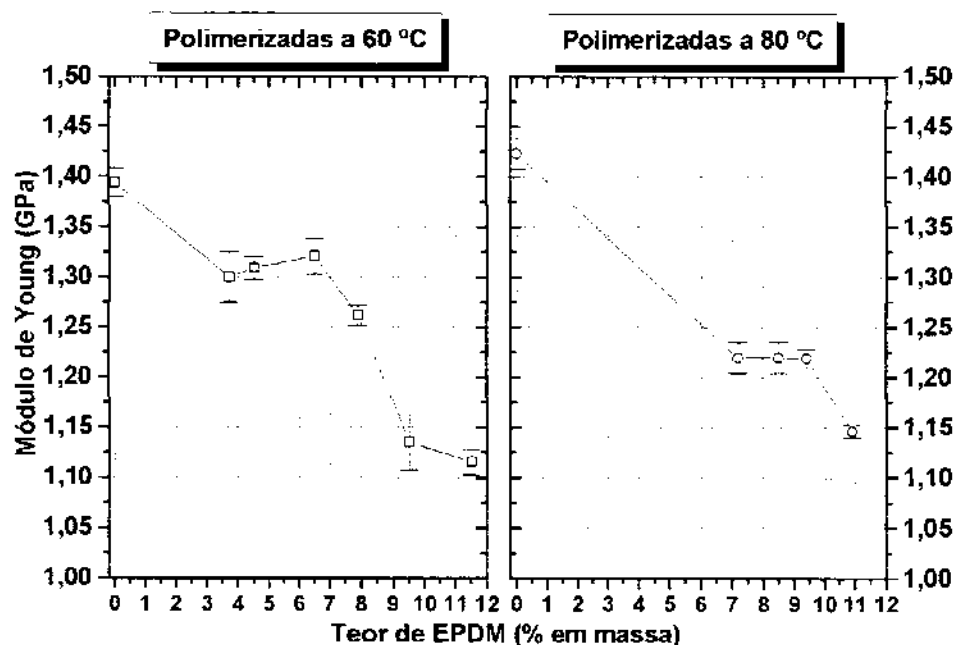


Figura 4.36: Módulo de Young em função do teor de EPDM para PS e blendas PS/AES.

A Tabela 4.14 e a Figura 4.37 apresentam o módulo de Young para as blendas PS/EPDM. O aumento no teor de EPDM até 11 % em massa leva a uma diminuição no módulo de Young de 18 % e 24 % para as blendas 11E60 e 11E80, respectivamente, em comparação com o poliestireno puro. Para teores de EPDM acima 11 %, uma queda mais acentuada no módulo de Young ocorre para as blendas preparadas a 60 °C; 60 % para 17E60 e 32 % para 17E80.

Tabela 4.14: Módulo de Young para blendas PS/EPDM.

Material	Módulo de Young (MPa)
5E60	1302±26
6.5E60	1272±14
8E60	1202±10
11E60	1139±13
14E60	591±4
17E60	554±8
5E80	1260±18
6.5E80	1192±13
11E80	1083±11
17E80	973±9

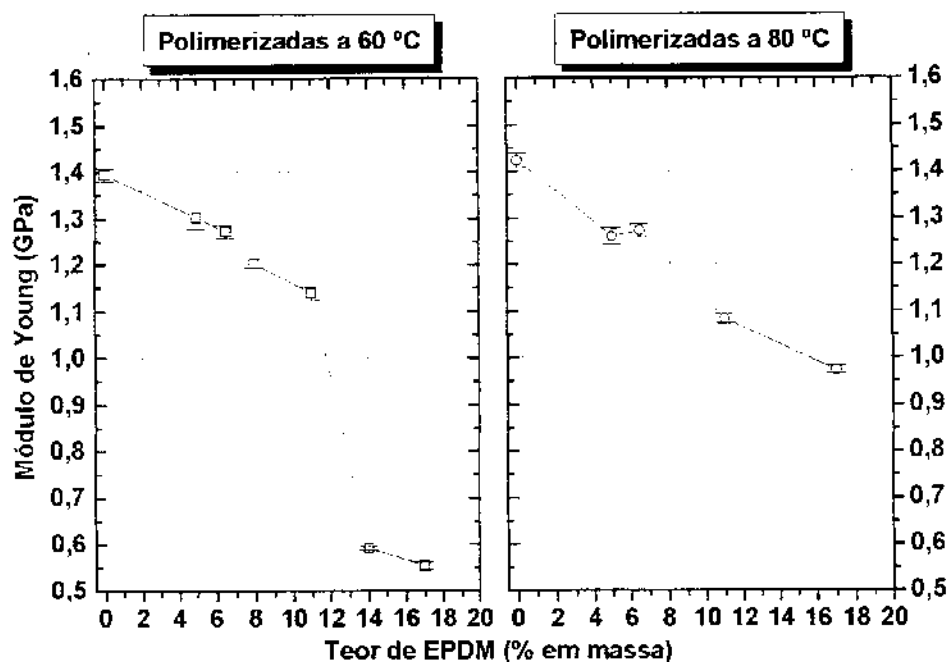


Figura 4.37: Módulo de Young em função do teor de EPDM para PS e blends PS/EPDM.

4.5.2.2. Deformação na ruptura

A deformação na ruptura é a deformação máxima que o material sofre antes de romper. A Tabela 4.15 e a Figura 4.38 apresentam a deformação na ruptura para as blends PS/AES.

Em geral, blends PS/AES polimerizadas a 80 °C apresentam deformação na ruptura maior que as blends obtidas a 60 °C. Para as blends preparadas a 60 °C, a deformação na ruptura varia entre 4,2 % e 6,5 % contra 3,4 % para PS60. A blenda preparada a 80 °C contendo 10,9 % em massa de EPDM (21,8 % de AES) apresenta maior deformação na ruptura de 8,8 %, contra 6,3 % para a blenda preparada a 60 °C com composição similar.

Larocca et al. [25] também observaram o decaimento na deformação na ruptura com o aumento do teor de AES em blendas de PBT/AES e atribuíram a fratura prematura nas blendas de PBT/AES preparadas por mistura mecânica à formação de cavidades macroscópicas na região central dos corpos de prova, as quais crescem rapidamente sob alta tensão levando à fratura do material. A fonte destas cavidades foi atribuída a qualquer possível processo dilatacional nestas blendas tais como processo de cavitação na fase elastomérica do AES (EPDM), microfibrilação na fase SAN do AES e descolamento na interface PBT-AES [25].

Neste trabalho, a deformação na ruptura de $8,8 \pm 0,4$ % e módulo de Young de 1228 ± 18 MPa foram obtidos para a blenda PS/AES preparada por polimerização *in situ* contendo 10,9 % em massa de EPDM (21,8 % de AES).

Tabela 4.15: Deformação na ruptura para PS, AES e blendas PS/AES.

Material	Deformação na ruptura (%)
PS60	$3,7 \pm 0,3$
3.7A60	$5,3 \pm 0,3$
4.5A60	$5,2 \pm 0,4$
6.5A60	$4,5 \pm 0,4$
7.9A60	$4,6 \pm 0,2$
9.5A60	$4,1 \pm 0,1$
11.5A60	$4,2 \pm 0,4$
PS80	$3,5 \pm 0,2$
7.2A80	$6,5 \pm 0,3$
8.5A80	$6,3 \pm 0,4$
9.4A80	$6,3 \pm 0,3$
10.9A80	$8,8 \pm 0,4$
AES	19 ± 1

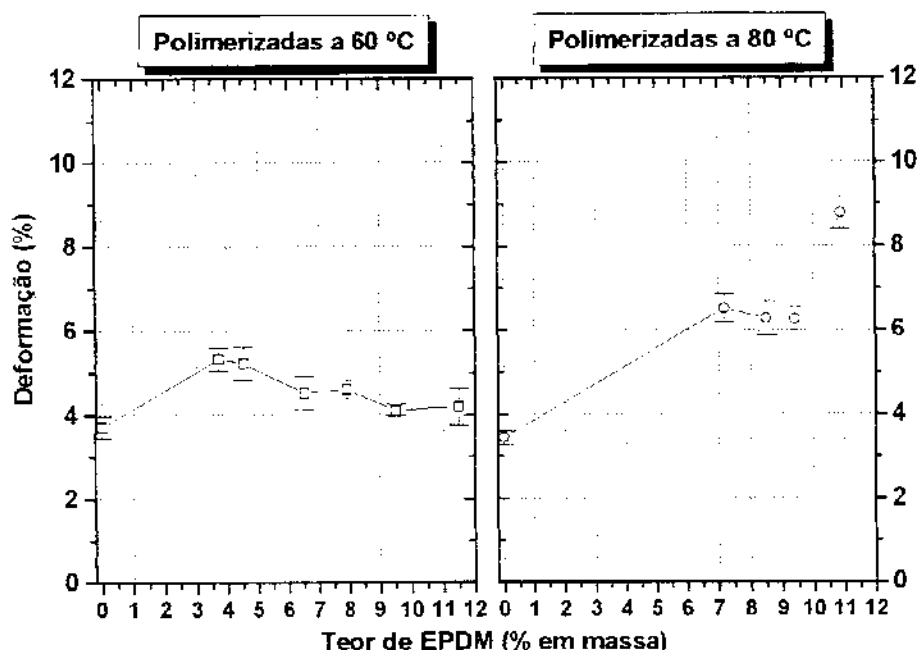


Figura 4.38: Deformação na ruptura em função do teor de EPDM para PS e blendas PS/AES.

A Tabela 4.16 e a Figura 4.39 apresentam a deformação na ruptura para as blendas PS/EPDM. Em geral, blendas PS/EPDM polimerizadas a 80 °C apresentam deformação na ruptura maior que as blendas obtidas a 60 °C. Para baixos teores de EPDM, não há grande influência da temperatura de polimerização sobre a deformação e o aumento no teor de EPDM leva a um pequeno aumento na deformação até a composição com 6,5% em massa de EPDM. Para altos teores de EPDM, um grande aumento na deformação é observado para as blendas preparadas a 80 °C.

A blenda 17E80 apresenta uma deformação de $20,3 \pm 0,7$ %, um aumento de 480 % em relação à blenda similar preparada a 60 °C. Este aumento na deformação é comparável ao sistema PS/EVA (90/10) obtido por mistura mecânica (500 %) [36]. Além disso, a blenda 17E80 não apresenta uma queda tão acentuada como este sistema no módulo de Young que cai por um fator de cinco vezes.

A deformação na ruptura da blenda 17E80 é maior que a da blenda 17E60 possivelmente porque os diâmetros das partículas como também a largura de distribuição dos diâmetros da blenda 17E80 são maiores e contribuem para a maior eficiência de dissipação de energia mecânica.

Tabela 4.16: Deformação na ruptura para blendas PS/EPDM.

Material	Deformação na ruptura (%)
5E60	6,1±0,1
6.5E60	6,3±0,3
8E60	6,7±0,7
11E60	7,4±0,8
14E60	7,9±0,9
17E60	10,1±1
5E80	6,0±0,2
6.5E80	6,7±0,4
11E80	13,5±2
17E80	20,3±0,7

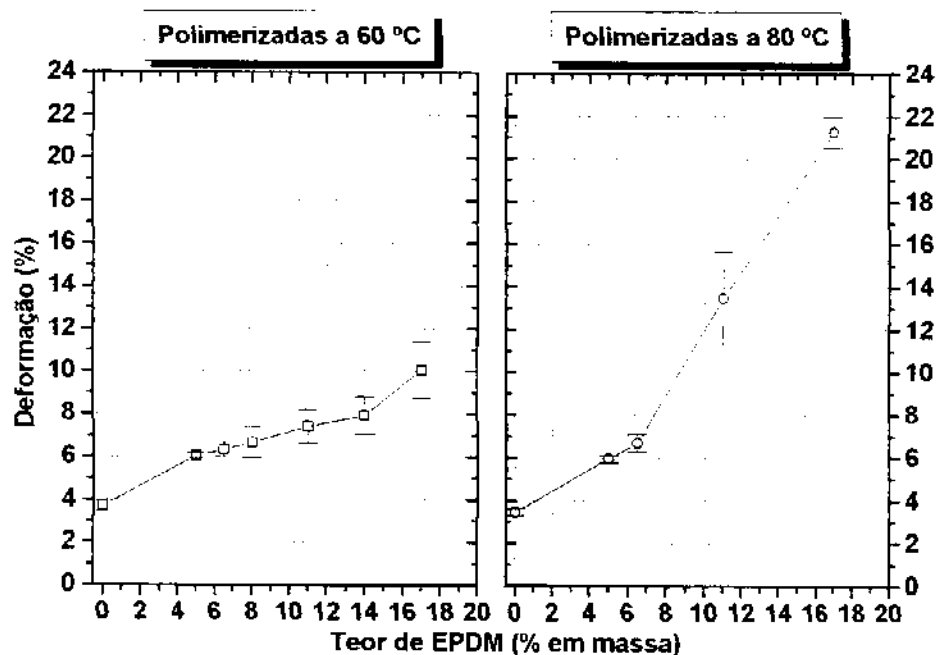


Figura 4.39: Deformação na ruptura em função do teor de EPDM para PS e blendas PS/EPDM.

De um modo geral, as propriedades de tração de blendas PS/EPDM são superiores à das correspondentes blendas PS/AES. Todas as propriedades mecânicas discutidas até o momento parecem indicar que apesar presença do SAN no AES pode compatibilizar as fases PS e EPDM das blendas PS/AES promovendo uma melhor dispersão da fase elastomérica e estabilidade morfológica. Esta compatibilização morfológica não se reflete em melhores propriedades mecânicas para as blendas PS/AES em relação às blendas PS/EPDM. Provavelmente devido aos diâmetros médios dos domínios (Figura 4.23) serem menores que os valores relatados na literatura para a tenacificação de poliestireno (2-5 μm) [10,63].

4.5.3. Comparação com outros sistemas tenacificados por elastômeros

A Tabela 4.17 apresenta propriedades mecânicas de sistemas análogos descritos na literatura, para efeito de comparação do ganho na resistência ao impacto e na deformação na ruptura para as blendas PS/AES e PS/EPDM preparadas neste trabalho e outros sistemas tenacificados por elastômeros descritos na literatura.

O HIPS é o melhor exemplo de um termoplástico tenacificado por um elastômero obtido por polimerização *in situ*. A adição de 10 % em massa de PB (valor estimado por índice de iodo) leva a aumentos de 280 % na resistência ao impacto e 1180 % na deformação na ruptura. Em contrapartida, ocorrem perdas de 44 % no módulo de Young e 63 % na resistência à tração em relação ao poliestireno puro.

A blenda PS/AES polimerizada a 60 °C contendo 7,9 % em massa de EPDM (15,8 % em massa de AES) apresenta resistência ao impacto similar à blenda PS/AES (50/50) preparada por mistura mecânica, enquanto que a blenda polimerizada a 80 °C contendo 10,9 % de EPDM (21,8 % em massa de AES) apresenta maior deformação na ruptura indicando que a polimerização *in situ* é um método eficiente para a melhora das propriedades do PS com menores teores de AES. O aumento na resistência ao impacto de aproximadamente 60 % para as blendas PS/AES obtidas por polimerização *in situ* é

maior que o aumento observado para blendas de PMMA/AES preparadas por mistura mecânica, também indicando a eficiência da polimerização *in situ*.

Tabela 4.17: Resistência ao impacto e deformação na ruptura de blendas de termoplásticos e elastômeros.

Referências	Sistemas	Resistência ao Impacto	Deformação na Ruptura (%)
este trabalho polimerização <i>in situ</i>	PS60	23±5 J m ⁻¹	3,7±0,3
	PS80	20±3 J m ⁻¹	3,5±0,2
	7.9A60 (7,9 % de EPDM)	37±1 J m ⁻¹ (+61 %)	4,5±0,4 (+22 %)
	9.5A60 (9,5 % de EPDM)	29±3 J m ⁻¹ (+26 %)	4,1±0,1 (+11 %)
	8.5A80 (8,5 % de EPDM)	32±6 J m ⁻¹ (+60 %)	6,3±0,4 (+80 %)
	10.9A80 (10,9 % de EPDM)	22±3 J m ⁻¹ (+10 %)	8,8±0,4 (+150 %)
	PS/AES		
	PS/EPDM		
HIPS Polystyrol 495F®	5E60	41±5 J m ⁻¹ (+78 %)	6,1±0,1 (+65 %)
	17E60	37±3 J m ⁻¹ (+61 %)	10,1±1 (+173 %)
[55] mistura mecânica	17E80	48±10 J m ⁻¹ (+140 %)	20,3±0,7 (+480 %)
	PS/PB (90/10)*	88±5 J m ⁻¹ (+280 %)	47,3±4 (+1180 %)
[8] mistura mecânica	PS	12 J m ⁻¹	3,5
	PS/AES (50/50)	44 J m ⁻¹ (+270 %)	7,5 (+114 %)
[36] polimerização <i>in situ</i>	PMMA	14 J m ⁻¹	5,7
	PMMA/AES (80/20)	19 J m ⁻¹ (+36 %)	18 (+216 %)
[33] polimerização <i>in situ</i>	PS	2,9 kJ mm ⁻²	2,5
	PS/EVA (90/10)	14,6 kJ mm ⁻² (+403 %)	15 (+500 %)
[37,38,39] mistura mecânica	PS/SBS (93,5/6,5)	6,5 kJ m ²	
	PS	2 kJ m ²	
	PS/EPDM (90/10)	3,0 kJ m ⁻² (+50 %)	
	PS/EPDM (84/16)	~4,0 kJ m ⁻² (+100 %)	
	PS/EPDM-g-PS (90/10)	~12 kJ m ⁻² (+500 %)	
	PS/EPDM (96/4)	2,5 kJ m ⁻² (+25 %)	
	PS/EPDM-g-SMMA (96/4)	~10 kJ m ⁻² (+400 %)	
	PS/EPDM (94/6)	2,5 kJ m ⁻² (+25 %)	
	PS/EPDM-g-SMAH (94/6)	~10 kJ m ⁻² (+400 %)	

* determinado por índice de iodo [55]

A Tabela 4.17 também apresenta dois sistemas obtidos por polimerização *in situ*, PS/EVA [36] e PS/SBS [33]. Estas blendas apresentam um aumento maior na resistência ao impacto e deformação na ruptura que as blendas apresentadas neste trabalho. Há alguns fatores que contribuem para isto. Um deles é a polimerização de estireno na presença de um agente de transferência de cadeia, cuja função é promover a enxertia do PS nas partículas de borracha. Isto contribui para que as blendas PS/EVA e PS/SBS exibam um efeito tenacificante maior para baixos teores de elastômero. Um segundo fator poderia estar relacionado ao baixo teor de insaturações do EPDM em comparação com o SBS, mas este argumento não é válido para o EVA, um elastômero saturado. Outro fator é a característica mecânica do SAN, um polímero rígido que torna o PS ainda mais rígido.

A blenda PS/EPDM polimerizada a 60 °C contendo 5 % em massa de EPDM e as blendas PS/AES contendo em torno de 8 % em massa de EPDM apresentam um aumento na resistência ao impacto maior que a blenda PS/EPDM contendo 10 % em massa de EPDM preparada por mistura mecânica [37,38,39]. Além do fato de a blenda PS/EPDM contendo 17 % de EPDM preparada a 80 °C também apresentar maior aumento na resistência ao impacto em comparação com a blenda com teor semelhante de EPDM (PS/EPDM (84/16)). Entretanto, quando copolímeros em bloco de EPDM-*g*-PS, EPDM-*g*-(estireno-co-metacrilato de metila) (EPDM-*g*-SMMA) e EPDM-*g*-(estireno-co-anidrido maleico) (EPDM-*g*-SMAH) são usados como compatibilizantes, os aumentos na resistência ao impacto são maiores.

A blenda 5E60 apresentou um aumento na resistência ao impacto muito semelhante ao sistema PS/EPDM (80/20) obtido por Crevecoeur, [40] enquanto que a blenda 17E80 com teor semelhante de EPDM apresentou um incremento na resistência ao impacto muito superior que este sistema obtido por mistura mecânica.

Resumindo, neste trabalho foram obtidas blendas de poliestireno e elastômeros saturados por polimerização *in situ* que apresentam ganhos em propriedades mecânicas semelhantes ou superiores a blendas de poliestireno e elastômeros

descritas na literatura. Em alguns casos, o teor de elastômero necessário para a obtenção do mesmo ganho nas propriedades mecânicas é bem inferior ao teor utilizado, principalmente, na mistura mecânica.

4.6. Envelhecimento Fotoquímico

A mistura de polímeros rígidos com elastômeros resulta em materiais tenazes. Entretanto, como muitos elastômeros são insaturados, isto confere baixa estabilidade termo e foto-oxidativa às blendas.

As blendas PS/AES e PS/EPDM tem como característica a base de EPDM, que apresenta baixo grau de insaturação limitado a grupos laterais da cadeias. Assim, este trabalho teve como objetivo a avaliação qualitativa da estabilidade foto-oxidativa das blendas polimerizadas *in situ* e comparação com o HIPS. O HIPS usado para este propósito contém 10 % em massa de PB determinado por índice de iodo [55].

As propriedades mecânicas de materiais poliméricos são sensíveis ao tempo de utilização do material sob exposição a condições adversas, tais como calor ou exposição à intempéries. Então, é necessário o estudo da degradação fotoquímica acelerada e padronizada para promover o processo degradativo do material fornecendo a energia e as condições necessárias para a sua ocorrência, permitindo que se possa analisar os efeitos causados no material à medida que eles ocorrem.

Para a avaliação qualitativa da estabilidade foto-oxidativa, monitorou-se as propriedades mecânicas de tração e resistência ao impacto das blendas em 2 tempos de envelhecimento, 168 h e 720 h. Após 168 h de envelhecimento, as blendas apresentam uma coloração levemente amarelada. Enquanto que, após 720 h, esta coloração se intensifica.

4.6.1. Resistência ao impacto

A Tabela 4.18 e a Figura 4.40 apresentam a resistência ao impacto para PS, AES e blendas PS/AES não envelhecidos e envelhecidos por 168 h e 720 h. Pode-se observar a tendência de diminuição da resistência ao impacto do AES indicando que o processo de degradação predominante no AES é a reticulação. O AES tem como sítios lábeis à degradação, os carbonos terciários da unidade propileno, do dieno, no ponto de enxertia do SAN, neste ponto ocorre a formação do radical que reage rapidamente com o oxigênio, formando um hidroperóxido. A decomposição do peróxido e a adição na dupla ligação levam à reticulação do AES. (Figura 1.14)

Em geral, para as blendas PS/AES, ocorre a diminuição da resistência ao impacto após o período de envelhecimento e a dependência desta propriedade com a composição da blenda é quase a mesma para amostras não envelhecidas e envelhecidas.

A Figura 4.41 apresenta a porcentagem residual da resistência ao impacto em função do teor de elastômeros para PS, HIPS e blendas PS/AES. A porcentagem residual da resistência ao impacto é a razão entre a resistência ao impacto após envelhecimento e antes do envelhecimento (R_{It}/R_{I_0}). As blendas PS/AES apresentaram porcentagem residual superior a 0,55 após 720 h de envelhecimento. Um outro resultado interessante é que as blendas 4.5A60 e 9.4A80 também apresentam maior porcentagem residual (0,76 e 0,91, respectivamente) que o HIPS (0,73) após 720 h de envelhecimento. Isto indica que estas composições são mais resistentes à degradação fotoquímica que o HIPS.

A Tabela 4.18 e a Figura 4.41 mostram que, apesar da resistência ao impacto do HIPS comercial ser maior que a resistência ao impacto das blendas 3.7A60, 4.5A60 e 9.4A80, as blendas PS/AES apresentaram uma estabilidade fotoquímica maior que o HIPS. A resistência ao impacto é mais dependente das propriedades “bulk” do material que das propriedades de superfície. Como consequência, as perdas das propriedades de resistência ao impacto das blendas PS/AES e HIPS são muito semelhantes.

Tabela 4.18: Resistência ao impacto para PS, HIPS, AES e blendas PS/AES não envelhecidas e envelhecidas.

Material	Resistência ao Impacto (J.m^{-1})		
	Não envelhecido	Envelhecido por 168 h	Envelhecido por 720 h
PS60	23±5	17±2	14±1
3.7A60	28±6	25±3	16±4
4.5A60	25±2	22±2	19±2
6.5A60	37±1	26±3	22±2
7.9A60	32±3	23±1	19±2
9.5A60	29±3	17±3	17±3
11.5A60	27±2	16±2	10±1
PS80	20±3	16±1	14±2
7.2A80	20±2	12±2	9±2
8.5A80	32±6	18±6	18±2
9.4A80	21±2	20±3	17±2
10.9A80	22±3	16±2	13±1
AES	406±54	408±20	414±10
HIPS	88±5	74±2	64±4

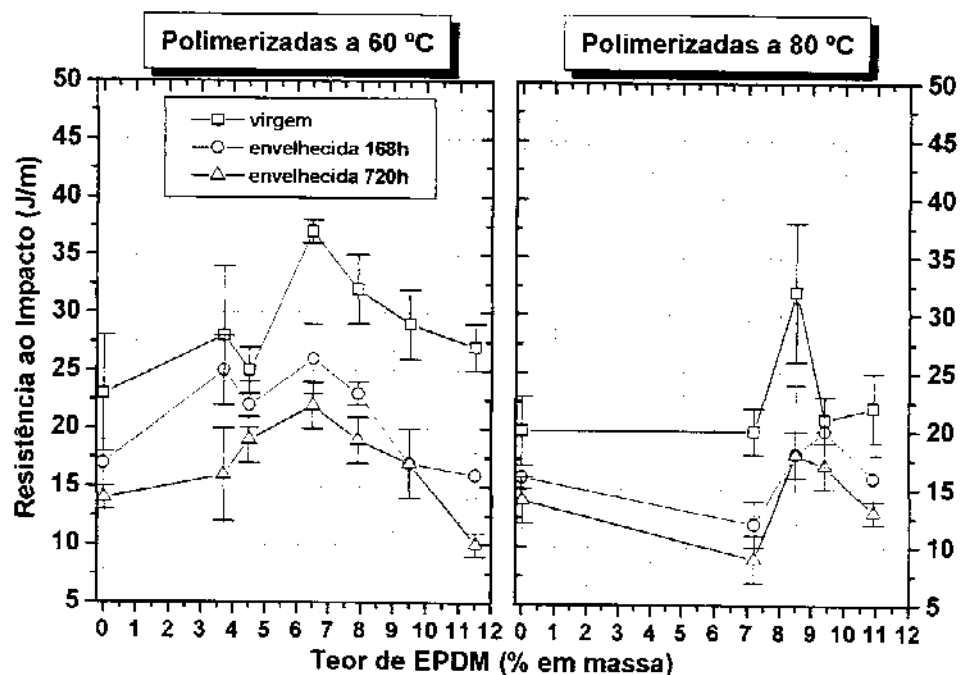


Figura 4.40: Resistência ao impacto em função do teor de EPDM para PS e blendas PS/AES não envelhecidas e envelhecidas.

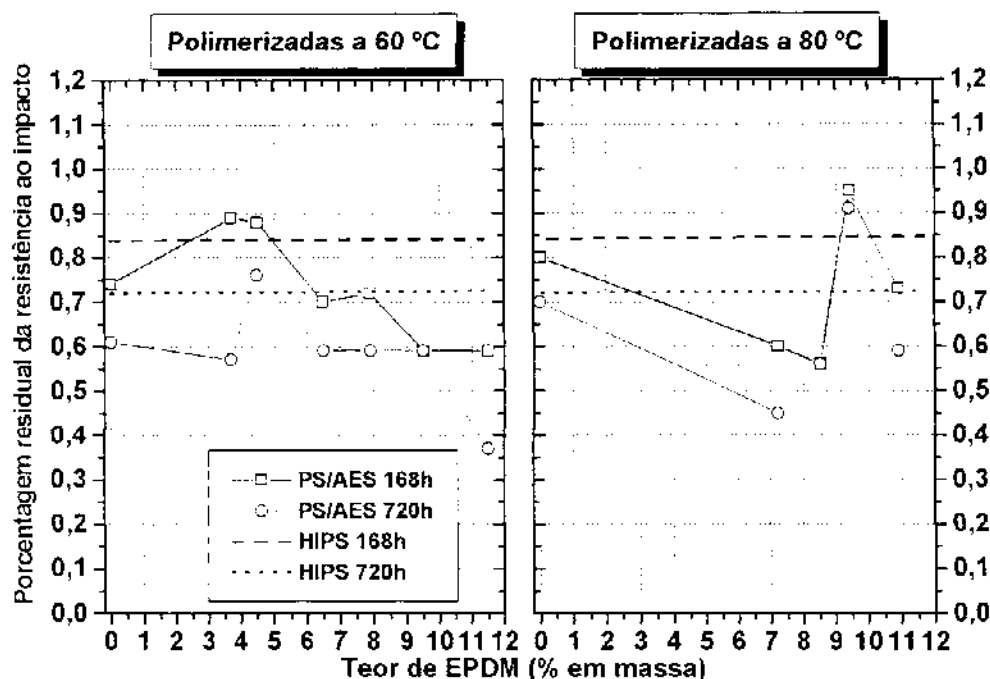


Figura 4.41: Porcentagem residual da resistência ao impacto em função do teor de elastômero para HIPS, PS e blendas PS/AES.

A Tabela 4.19 e a Figura 4.42 apresentam os valores da resistência ao impacto para as blendas PS/EPDM não envelhecidas e envelhecidas por 168 h e 720 h. Em geral, assim como para as blendas PS/AES, a resistência ao impacto das blendas PS/EPDM diminui com o tempo de envelhecimento e a dependência desta propriedade com a composição da blenda é quase a mesma para amostras não envelhecidas e envelhecidas. Para as blendas PS/EPDM, o aumento do teor de EPDM diminui a queda da resistência ao impacto com o aumento do tempo de envelhecimento.

A Figura 4.43 apresenta a porcentagem residual da resistência ao impacto em função do teor de elastômeros para PS, HIPS e blendas PS/EPDM. As blendas preparadas a 60 °C com teor de EPDM acima de 11% em massa apresentam porcentagem residual superior a do PS60 após 720 h de envelhecimento. Para as blendas preparadas a 80 °C, a maioria das composições apresenta porcentagem residual menor do que a retenção do PS80 após 720 h de envelhecimento. A

resistência ao impacto das blendas PS/EPDM não envelhecidas ($48 \pm 10 \text{ J m}^{-1}$ para 17E80) não é comparável com a do HIPS não envelhecido ($88 \pm 5 \text{ J/m}$). No entanto, depois de 168 h de envelhecimento, as blendas 14E60, 17E60, 11E80 e 17E80 apresentaram maior resistência ao impacto residual (0,97, 0,89, 0,87 e 1,19, respectivamente) que o HIPS (0,84). Isto indica que estas composições são fotoquimicamente mais estáveis que o HIPS.

Um outro resultado interessante é que as blendas 14E60, 17E60 e 17E80 também apresenta maior resistência ao impacto residual (0,74, 0,81 e 0,92, respectivamente) que o HIPS (0,73) após 720 h de envelhecimento. Mesmo assim, a resistência ao impacto do HIPS envelhecido é maior que a resistência ao impacto das blendas 14E60, 17E60, 11E80 e 17E80 envelhecidas. A resistência ao impacto é mais dependente das propriedades "bulk" do material que das propriedades superficiais. Como consequência, as mudanças nas propriedades de impacto das blendas PS/EPDM e HIPS com o tempo de envelhecimento são muito similares.

Tabela 4.19: Resistência ao impacto para blendas PS/EPDM não envelhecidas e envelhecidas.

Material	Resistência ao Impacto (J/m)		
	Não envelhecido	Envelhecido por 168 h	Envelhecido por 720 h
5E60	41±5	25±4	19±4
6.5E60	37±5	24±4	20±4
8E60	38±3	25±2	17±2
11E60	37±4	27±5	26±6
14E60	34±2	33±1	25±3
17E60	37±3	33±5	30±5
5E80	20±2	11±2	11±1
6.5E80	25±1	14±4	12±1
11E80	31±4	27±7	18±3
17E80	48±10	57±8	44±10

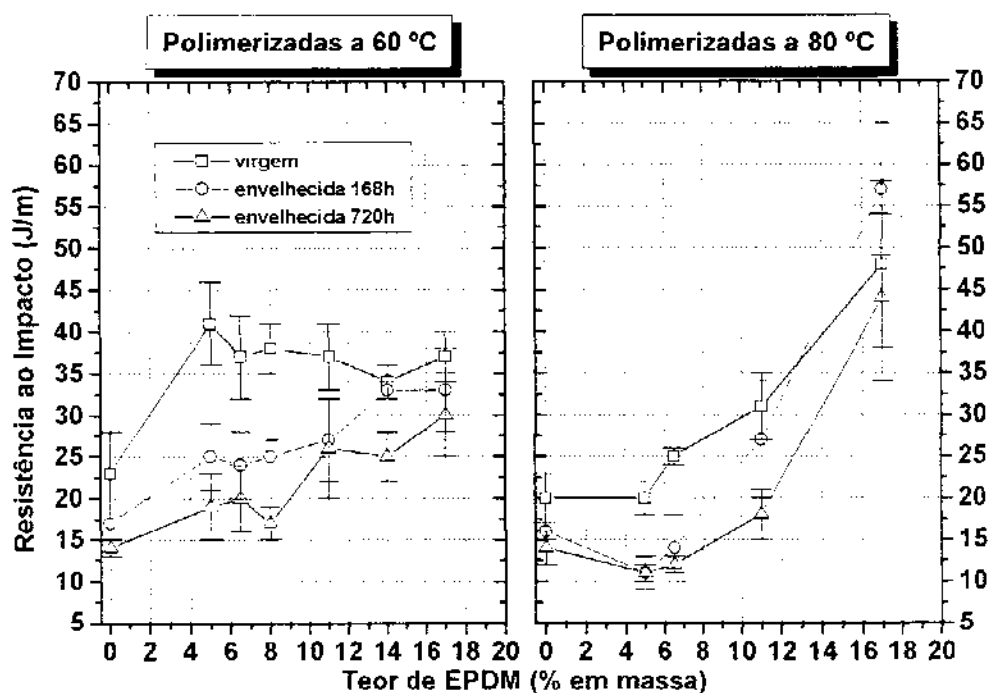


Figura 4.42: Resistência ao impacto em função do teor de EPDM para PS e blends PS/EPDM não envelhecidas e envelhecidas.

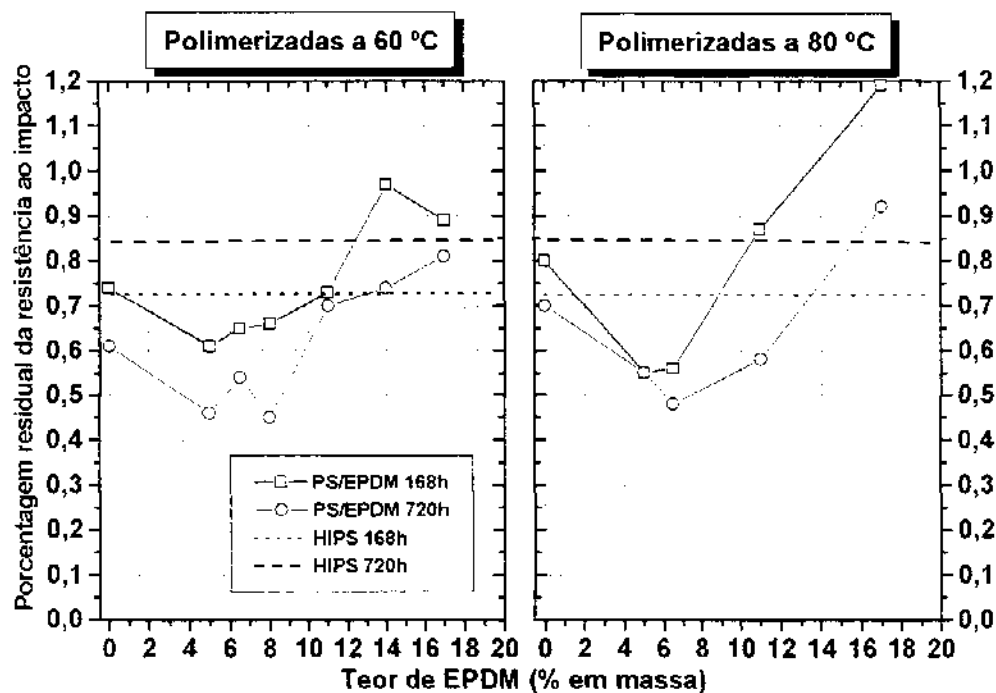


Figura 4.43: Porcentagem residual da resistência ao impacto em função do teor de elastômero para HIPS, PS e blends PS/EPDM.

4.6.2. Ensaio mecânico de tração

A influência de degradação fotoquímica sobre as propriedades mecânicas de tração também foi avaliada para PS, AES, blendas PS/AES e PS/EPDM. A Figura 4.44 apresenta as curvas representativas de tensão versus deformação para o PS e blendas PS/AES não envelhecidos e envelhecidos.

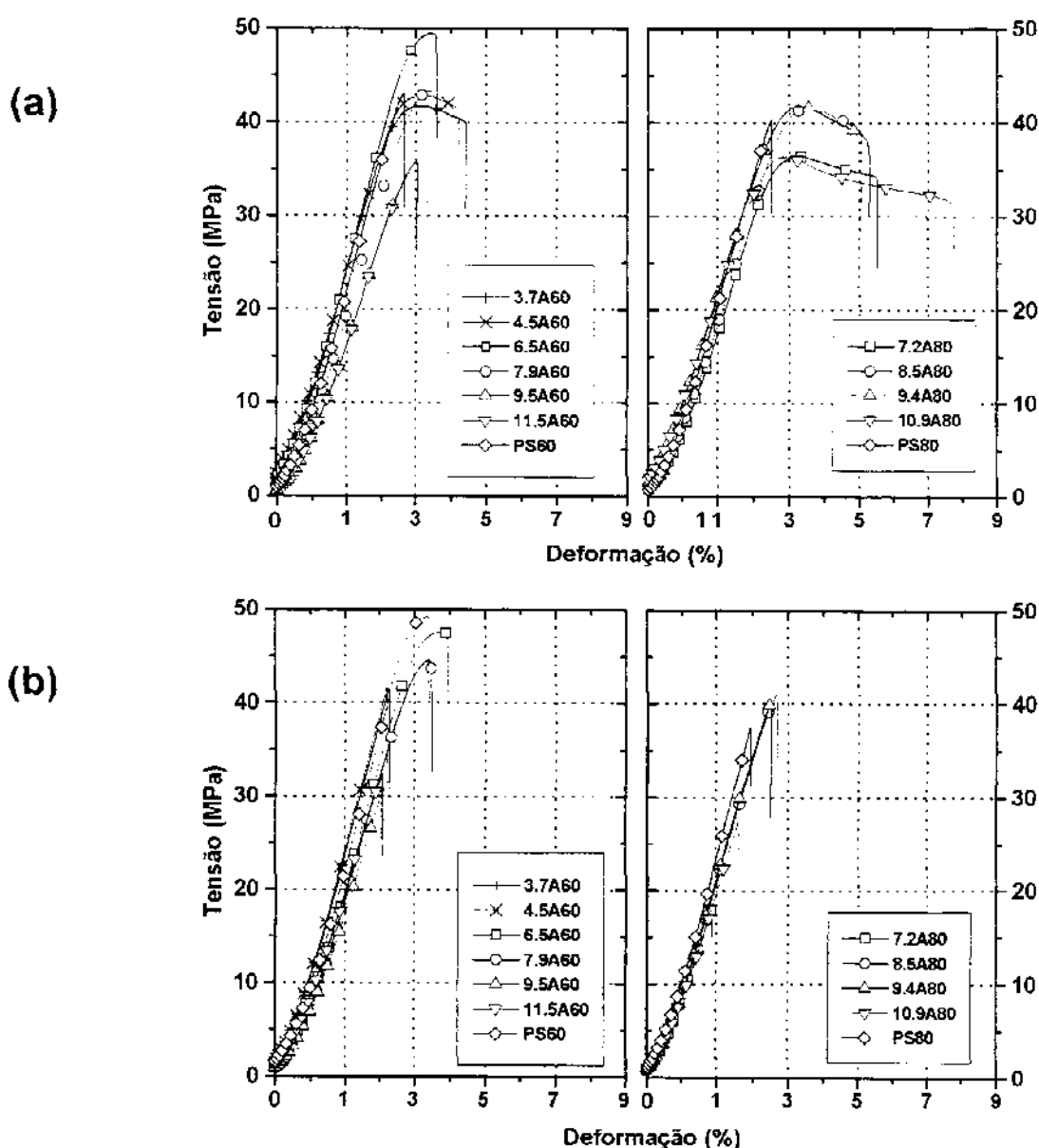


Figura 4.44: Curvas representativas de tensão versus deformação para PS e blendas PS/AES (a) não envelhecidas, (b) envelhecidas por 168 h e (c) envelhecidas por 720 h.

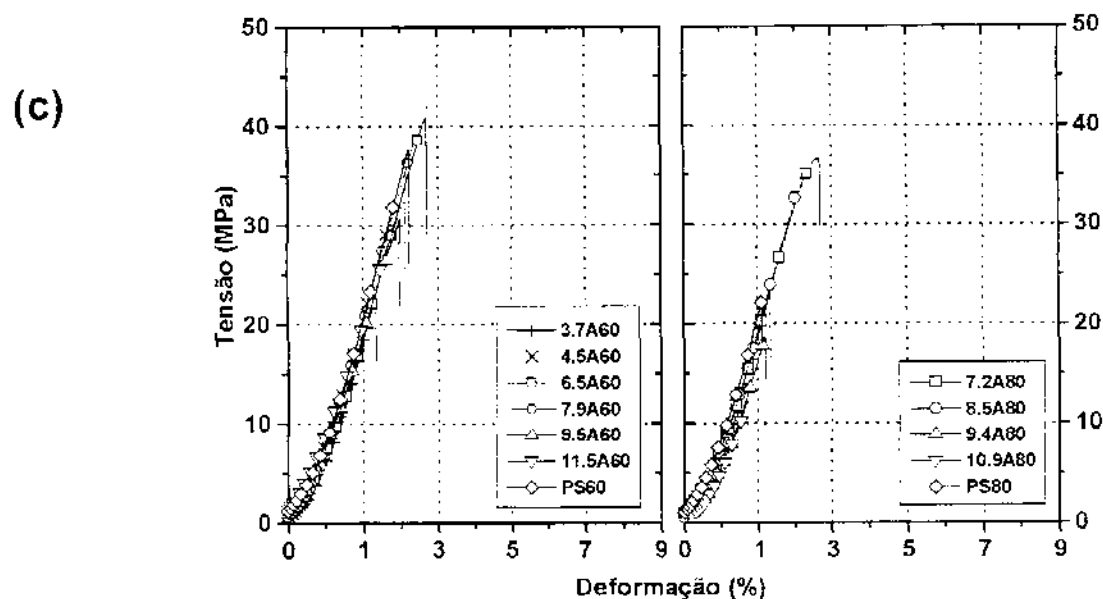


Figura 4.44: continuação

A Figura 4.45 apresenta as curvas representativas de tensão versus deformação para o PS e blendas PS/EPDM não envelhecidos e envelhecidos. Pode-se observar tanto na Figura 4.44 quanto na Figura 4.45 que o PS, as blendas PS/AES e PS/EPDM sofreram alterações após o envelhecimento fotoquímico.

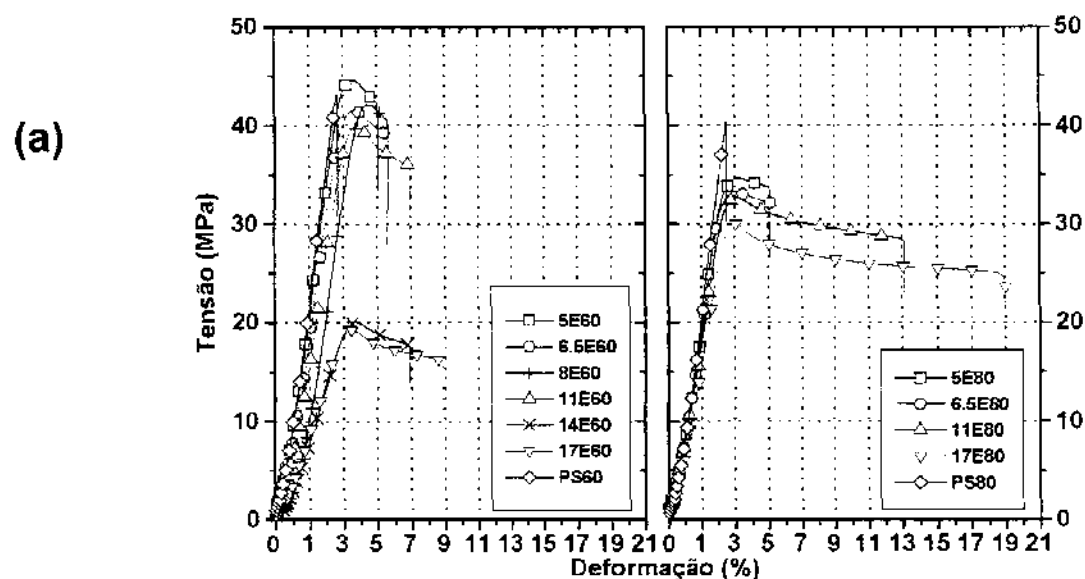


Figura 4.45: Curvas representativas de tensão versus deformação para PS e blendas PS/EPDM (a) não envelhecidas, (b) envelhecidas por 168 h e (c) envelhecidas por 720 h.

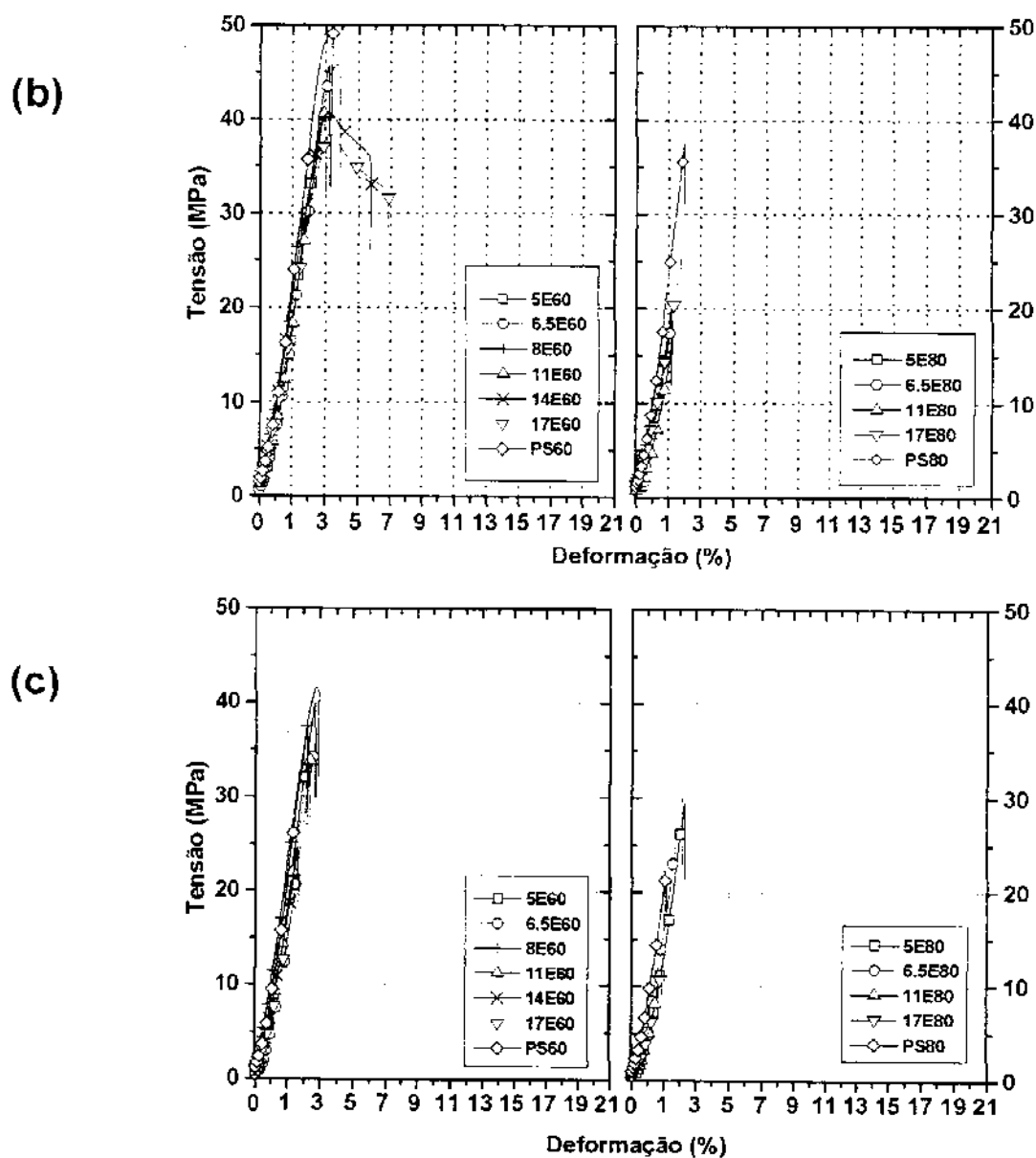


Figura 4.45: continuação

4.6.2.1. Módulo de Young

A Tabela 4.20 e a Figura 4.46 apresentam o módulo de Young para PS, HIPS, AES e blendas PS/AES não envelhecidos e envelhecidos e a Figura 4.47 apresenta a porcentagem residual do módulo de Young em função do teor de elastômero para PS, HIPS e blendas PS/AES.

O módulo de Young é maior para as amostras envelhecidas e a dependência desta propriedade com a composição não é afetada pelo envelhecimento. O módulo de Young para as blendas PS/AES (entre 1116 e 1321 MPa) é maior que o módulo de Young do HIPS não envelhecido (786 MPa). Depois do envelhecimento fotoquímico por 168 h ou 720 h, o módulo de Young das maioria das blendas PS/AES e do HIPS apresentam o mesmo comportamento, um aumento médio de 5 %. Esta propriedade está diretamente relacionada à rigidez do material, sendo assim, isto indica que as blendas se tornaram mais rígidas que as blendas não envelhecidas provavelmente devido a reações de reticulação da fase elastomérica.

Tabela 4.20: Módulo de Young para PS, HIPS, AES e blendas PS/AES não envelhecidas e envelhecidas.

Material	Módulo de Young (MPa)		
	Não envelhecido	Envelhecido por 168 h	Envelhecido por 720 h
PS60	1394±14	1484±31	1438±24
3.7A60	1300±25	1407±30	1387±15
4.5A60	1309±11	1423±15	1410±23
6.5A60	1321±17	1370±27	1386±12
7.9A60	1265±10	1306±11	1336±16
9.5A60	1135±27	1229±29	1224±13
11.5A60	1116±13	1191±12	1183±20
PS80	1432±16	1505±4	1360±34
7.2A80	1219±5	1226±56	1280±20
8.5A80	1220±15	1306±20	1318±20
9.4A80	1219±9	1309±6	1248±43
10.9A80	1146±6	1228±18	1100±28
AES	189±7	218±6	220±8
HIPS	786±20	816±48	822±18

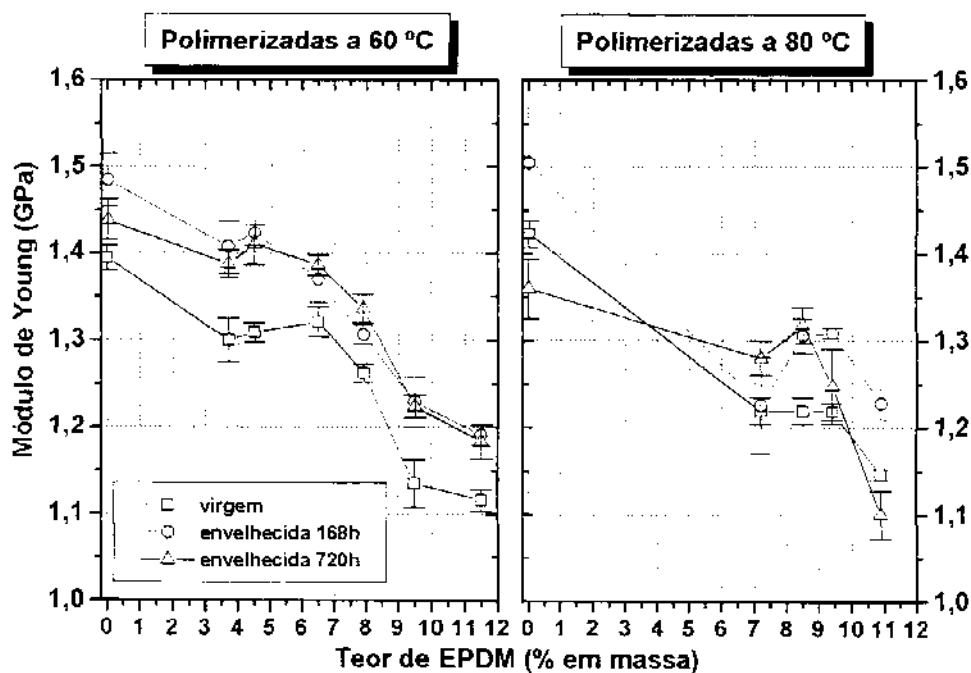


Figura 4.46: Módulo de Young em função do teor de EPDM para PS e blends PS/AES não envelhecidas e envelhecidas.

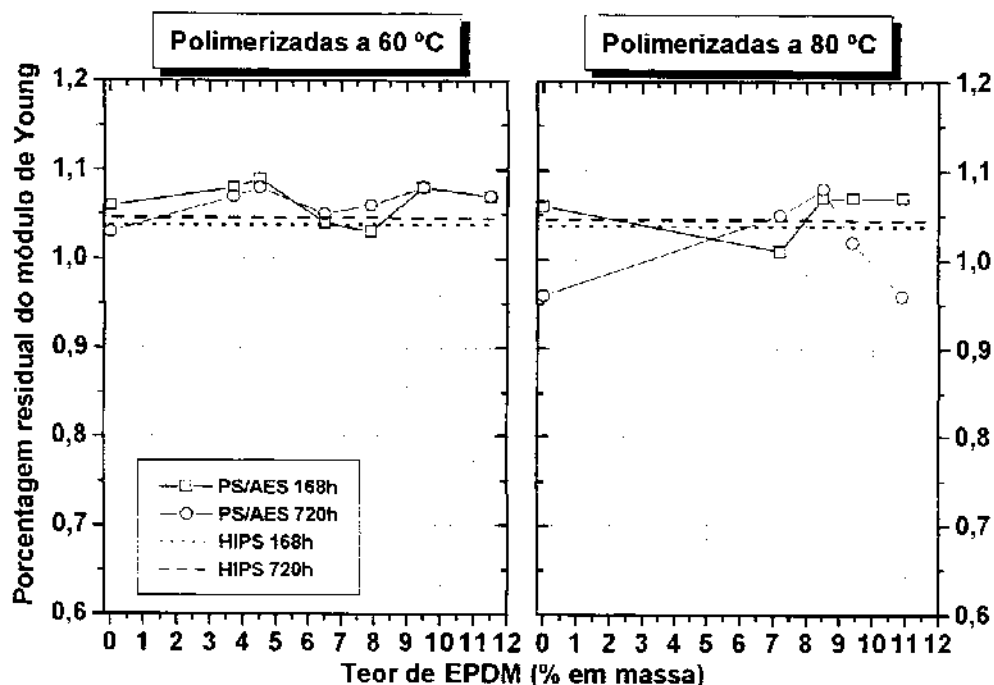


Figura 4.47: Porcentagem residual do módulo de Young em função do teor de elastômero para HIPS, PS e blends PS/AES.

A Tabela 4.21 e a Figura 4.48 apresentam o módulo de Young para as blendas PS/EPDM não envelhecidas e envelhecidas e a Figura 4.49 apresenta a porcentagem residual do módulo de Young em função do teor de elastômero para PS, HIPS e blendas PS/EPDM. O módulo de Young é maior para as amostras envelhecidas e a dependência desta propriedade com a composição (até 11% em massa de EPDM) não é afetada pelo envelhecimento. O módulo de Young para as blendas PS/EPDM (entre 973 e 1363 MPa), exceto para 14E60 e 17E60 (591 e 554 MPa, respectivamente), é maior que o módulo de Young do HIPS não envelhecido (786 MPa). Depois do envelhecimento fotoquímico por 168 h ou 720 h, o módulo de Young das maioria das blendas PS/EPDM e do HIPS apresentam o mesmo comportamento, um aumento médio de 5 %, exceto para 14E60 e 17E60 que apresentaram um aumento médio de 85 %. As blendas se tornaram mais rígidas que as blendas não envelhecidas provavelmente devido a reações de reticulação da fase elastomérica.

Tabela 4.21: Módulo de Young para as blendas PS/EPDM não envelhecidas e envelhecidas.

Material	Módulo de Young (MPa)		
	Não envelhecido	Envelhecido por 168 h	Envelhecido por 720 h
5E60	1302±26	1363±4	1379±1
6.5E60	1272±14	1308±6	1331±10
8E60	1202±10	1279±17	1271±12
11E60	1139±13	1216±11	1198±4
14E60	591±4	1141±7	1101±22
17E60	554±8	1075±3	986±52
5E80	1260±18	1157±42	1307±19
6.5E80	1192±13	1071±113	1257±12
11E80	1083±11	1102±41	937±29
17E80	973±9	1028±12	871±34

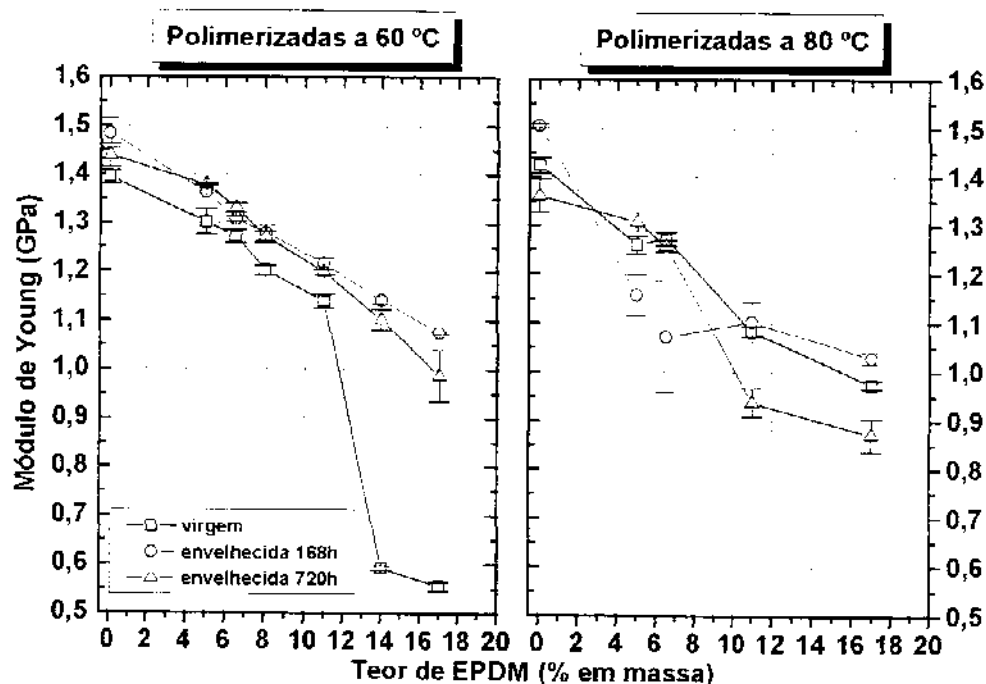


Figura 4.48: Módulo de Young em função do teor de EPDM para PS e blends PS/EPDM não envelhecidas e envelhecidas.

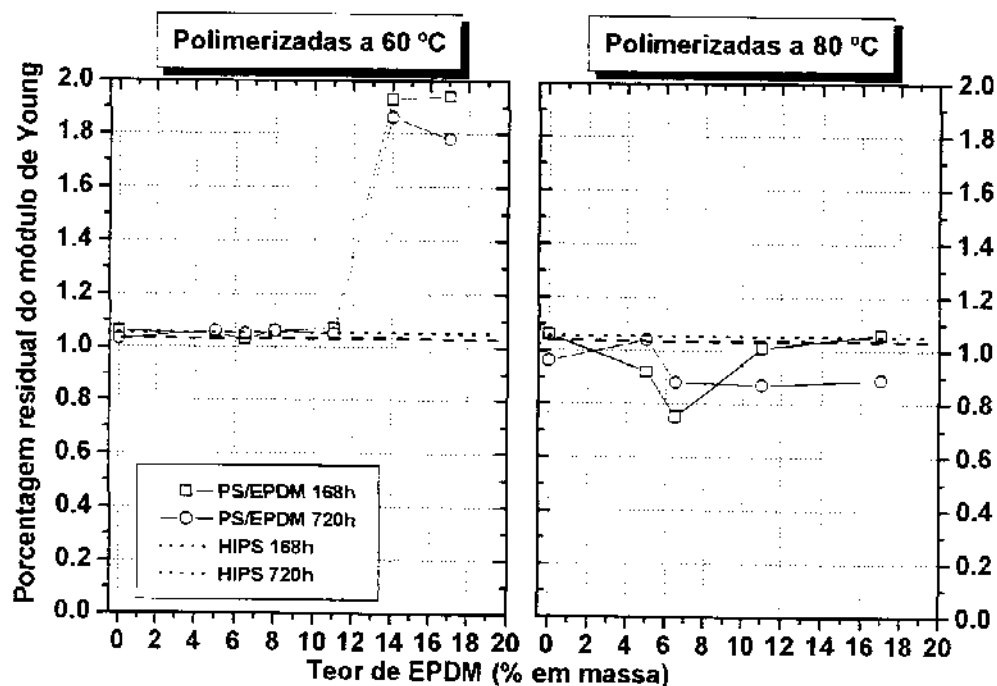


Figura 4.49: Porcentagem residual do módulo de Young em função do teor de elastômero para HIPS, PS e blends PS/EPDM.

Comparando o módulo de Young para as blendas PS/AES e PS/EPDM e sua evolução com o tempo de envelhecimento fotoquímico, nota-se que a maioria dos materiais ensaiados apresentam um aumento do módulo de Young.

4.6.2.2. Deformação na ruptura

A Tabela 4.22 e a Figura 4.50 apresentam a deformação na ruptura para PS, AES e blendas PS/AES não envelhecidas e envelhecidas e a Figura 4.51 apresenta a porcentagem residual da deformação na ruptura em função do teor de elastômero para PS, HIPS e blendas PS/AES. 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 e as imperfeições presentes na superfície do material. A deformação na ruptura é a propriedade mecânica do HIPS que é mais sensível ao envelhecimento fotoquímico e apresenta uma queda pronunciada de 47 ± 4 % para $2,2 \pm 0,1$ % depois de 720 h de envelhecimento. A diminuição da deformação na ruptura pode ser reflexo de reações químicas no material, como reticulações, que restringem a movimentação das cadeias 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-íntáveis, são considerados os principais grupos envolvidos na fotodegradação do polibutadieno [65].

Todas as blendas PS/AES preparadas neste trabalho apresentam deformação na ruptura no mínimo comparável ao HIPS comercial após o envelhecimento. A maior deformação na ruptura das blendas PS/AES não envelhecidas (8,8 % para 10.9A80) não é comparável a do HIPS não envelhecido (47,3 %). Mas, após 168 h ou 720 h de envelhecimento, maioria das blendas PS/AES apresentaram uma deformação na ruptura maior (superior a 3,0 %) que a do HIPS (~2,0 %). Por ser a propriedade que mais sofre a influência do envelhecimento fotoquímico, a deformação na ruptura é a propriedade do HIPS que apresenta o menor valor de porcentagem residual (0,05). Portanto, todas as blendas preparadas neste trabalho, tanto PS/AES quanto PS/EPDM, apresentam maior porcentagem residual da deformação na ruptura que o HIPS.

Tabela 4.22: Deformação na ruptura para PS, HIPS, AES e blendas PS/AES não envelhecidas e envelhecidas.

Material	Deformação na ruptura (%)		
	Não envelhecido	Envelhecido por 168 h	Envelhecido por 720 h
PS60	3,7±0,3	4,4±0,6	3,2±0,1
3.7A60	5,3±0,3	3,3±0,3	2,6±0,7
4.5A60	5,2±0,4	3,2±0,3	3,1±0,5
6.5A60	4,5±0,4	4,9±0,3	3,6±0,2
7.9A60	4,6±0,2	4,5±0,3	3,7±0,2
9.5A60	4,1±0,1	3,1±0,6	3,0±0,2
11.5A60	4,2±0,4	3,1±0,2	3,1±0,2
PS80	3,5±0,2	3,0±0,2	2,2±0,3
7.2A80	6,5±0,3	2,1±0,5	3,9±0,5
8.5A80	6,3±0,4	3,8±1	3,3±0,4
9.4A80	6,3±0,3	4,2±0,4	2,1±0,2
10.9A80	8,8±0,4	3,6±0,3	1,7±0,1
AES	19±1	28±2	31±1
HIPS	47,3±4	2,2±0,1	2,1±0,1

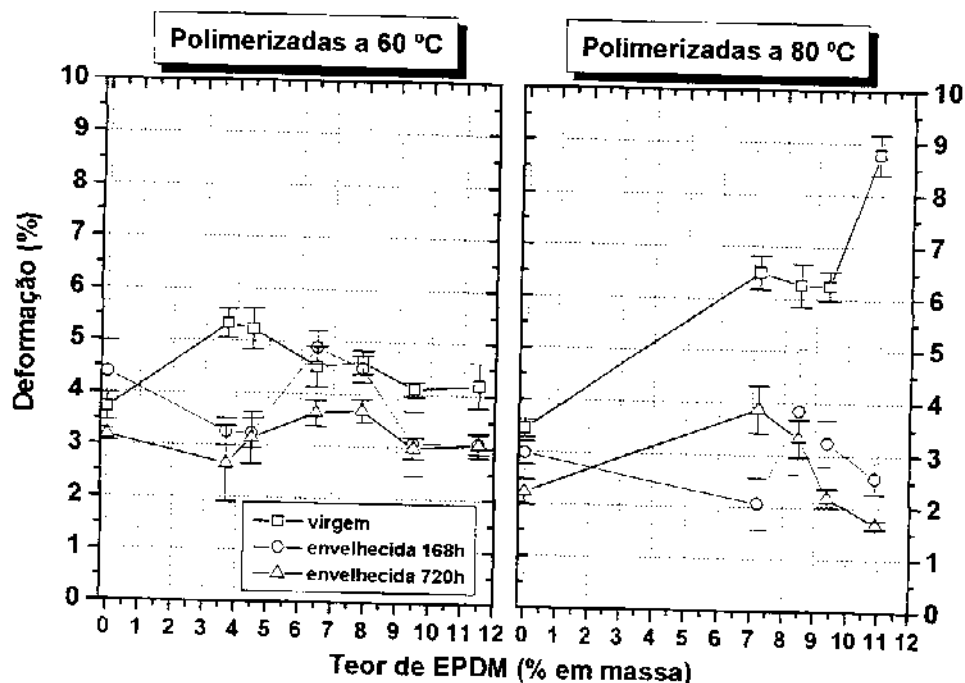


Figura 4.50: Deformação na ruptura em função do teor de EPDM para PS e blendas PS/AES não envelhecidas e envelhecidas.

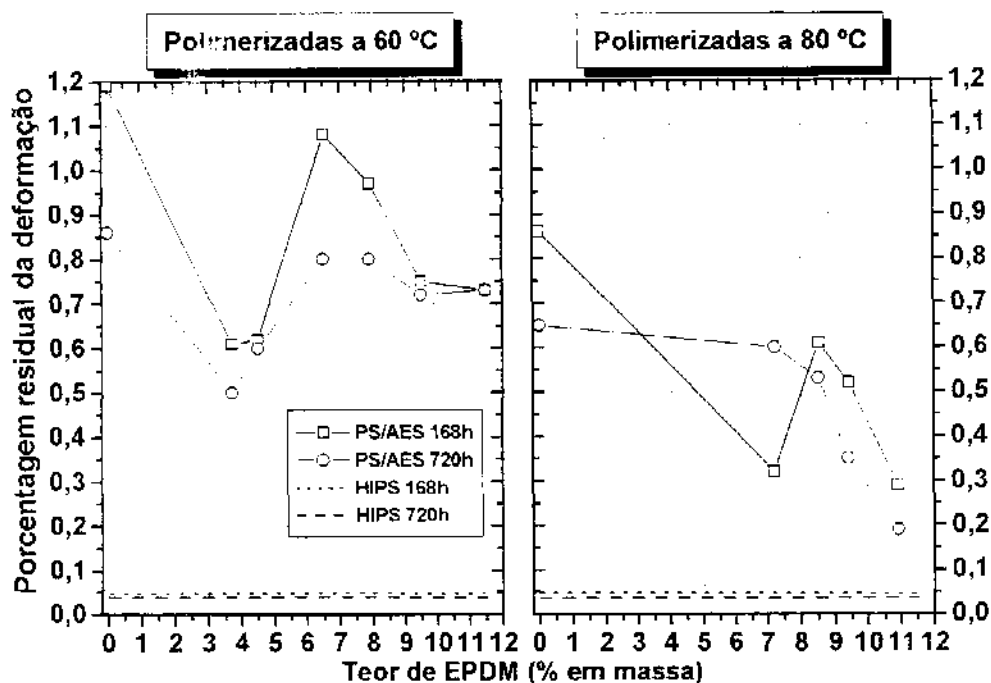


Figura 4.51: Porcentagem residual da deformação em função do teor de elastômero para HIPS, PS e blendas PS/AES.

A Tabela 4.23 e a Figura 4.52 apresentam a deformação na ruptura para as blendas PS/EPDM não envelhecidas e envelhecidas, e a Figura 4.53 apresenta a porcentagem residual da deformação em função do teor de elastômero para PS, HIPS e blendas PS/EPDM. Em geral, a queda na deformação na ruptura após o envelhecimento fotoquímico aumenta com o teor de EPDM e as blendas PS/EPDM preparadas a 80 °C apresentaram uma queda maior na deformação na ruptura que as blendas preparadas a 60 °C.

A maioria das blendas PS/EPDM preparadas neste trabalho apresentam deformação na ruptura no mínimo comparável ao HIPS comercial após o envelhecimento. A exemplo das blendas PS/AES, antes do envelhecimento, a maior deformação na ruptura das blendas PS/EPDM (20,3 % para 17E80) não é comparável à do HIPS (47,3 %). Mas, após 168 h ou 720 h de envelhecimento, as blendas PS/EPDM apresentaram uma deformação na ruptura maior (superior a 3,0 %) que a do HIPS (~2,0 %). É importante notar que as blendas PS/EPDM não contêm estabilizantes, que não é o caso do HIPS usado neste trabalho. Então, o objetivo deste projeto de preparar um material com maior estabilidade fotoquímica que o HIPS foi alcançado, porque, embora as blendas PS/EPDM não apresentem uma deformação na ruptura inicial comparável ao HIPS, após um período de utilização (ou neste caso, um período de envelhecimento), o desempenho mecânico é melhor.

Tabela 4.23: Deformação na ruptura para as blendas PS/EPDM não envelhecidas e envelhecidas.

Material	Deformação na ruptura (%)		
	Não envelhecido	Envelhecido por 168 h	Envelhecido por 720 h
5E60	6,1±0,1	3,8±0,7	3,5±0,2
6.5E60	6,3±0,3	5,0±0,4	3,7±0,2
8E60	6,7±0,7	2,6±0,2	3,9±0,3
11E60	7,4±0,8	3,8±0,4	3,4±0,1
14E60	7,9±0,9	6,7±0,3	2,6±0,2
17E60	10,1±1	7,9±0,9	4,6±0,4
5E80	6,0±0,2	2,1±0,2	3,2±0,2
6.5E80	6,7±0,4	2,2±0,5	3,2±0,1
11E80	13,5±2	3,1±0,1	1,6±0,1
17E80	20,3±0,7	3,9±0,1	1,9±0,1

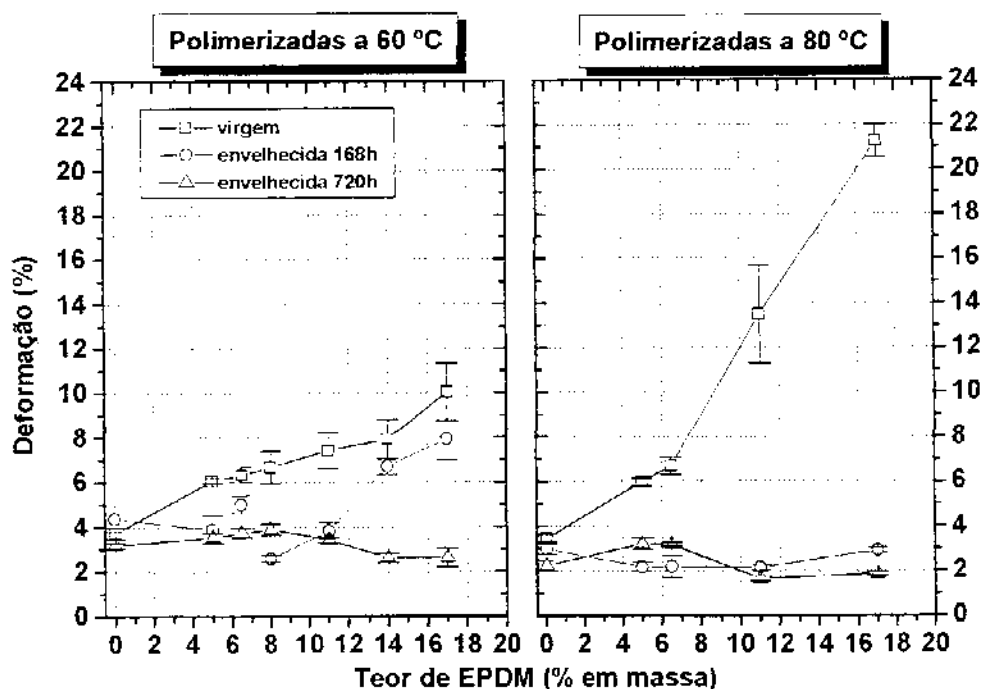


Figura 4.52: Deformação na ruptura em função do teor de EPDM para PS e blendas PS/EPDM não envelhecidas e envelhecidas.

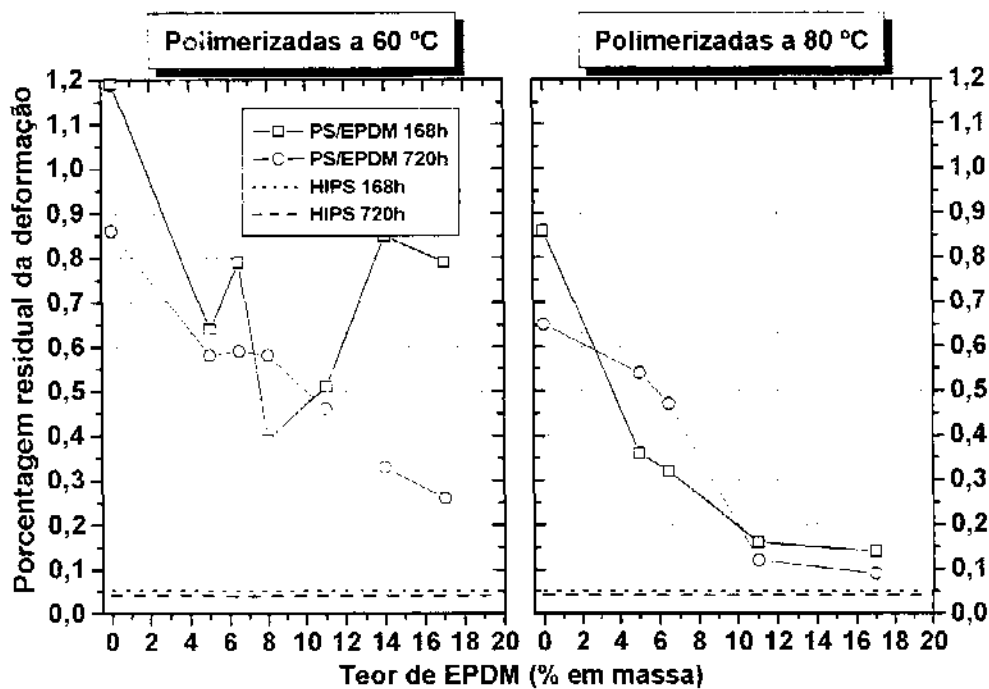


Figura 4.53: Porcentagem residual da deformação em função do teor de elastômero para HIPS, PS e blendas PS/EPDM.

4.6.3. Espectroscopia de infravermelho: refletância especular (FTIR)

A Figura 4.54 apresenta o espectro de infravermelho para o HIPS. Pode-se observar, neste espectro, a evolução de bandas características de espécies oxidadas indicando que houve um alto grau de oxidação da superfície deste material, devido à grande quantidade de sítios lábeis da fase elastomérica polibutadiênica. Por exemplo, a banda correspondente a ligação C-O em 1200 cm^{-1} , a banda correspondente à ligação C=O em 1700 cm^{-1} e banda correspondente à ligação O-H em 3500 cm^{-1} .

O desaparecimento dos picos em aproximadamente 2900 cm^{-1} , atribuídos aos estiramentos das ligações C-H dos grupos CH_2 e CH_3 [66] e o alargamento da banda na região de 3200 cm^{-1} ocorrem com o aumento do tempo de envelhecimento, além do aumento da intensidade do pico correspondente à carbonila. Contudo, nenhum pico permaneceu invariável frente à degradação, não sendo possível a determinação do índice de carbonila para avaliar a extensão da degradação.

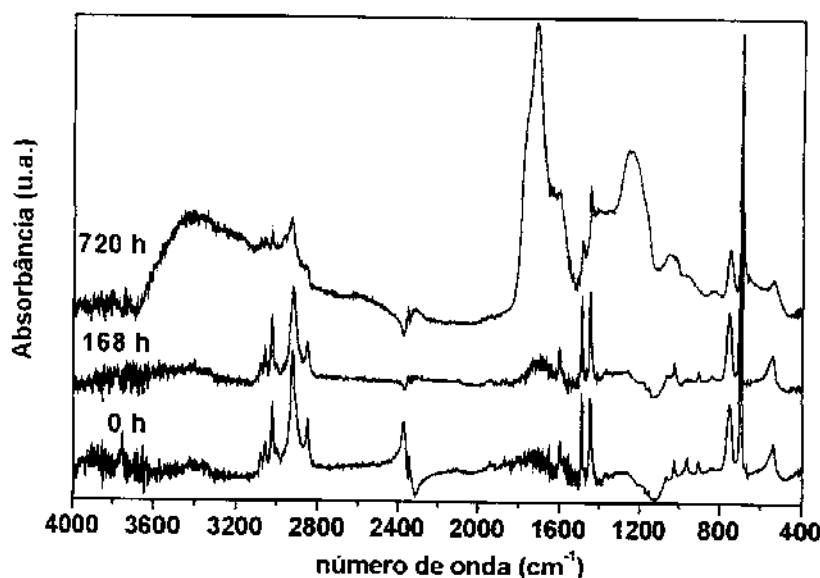


Figura 4.54: Espectro de infravermelho do HIPS não envelhecido e envelhecido por 168 e 720 h.

As Figuras 4.55 e 4.56 apresentam os espectros de infravermelho para as blendas 9.5A60 e 11E60, respectivamente. Para as blendas preparadas neste trabalho, pode-se observar que o aumento do tempo de envelhecimento leva ao aumento da intensidade das bandas já citadas acima indicando que a extensão da oxidação da superfície do material está aumentando. Porém, aparentemente, o aumento da intensidade destas bandas é inferior ao aumento observado para o HIPS comercial, indicando que a extensão de degradação da superfície do material é menor.

As blendas PS/EPDM não apresentam uma extensa evolução das bandas de absorção de espécies oxidadas em comparação com as blendas PS/AES. E, isto se reflete em menor perda de propriedades mecânicas após o envelhecimento.

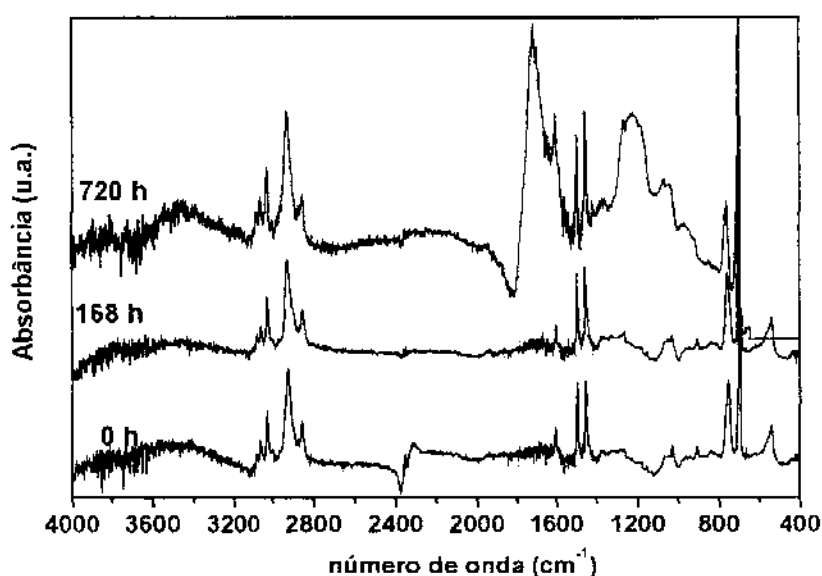


Figura 4.55: Espectro de infravermelho da blenda 9.5A60 não envelhecida e envelhecida por 168 e 720 h.

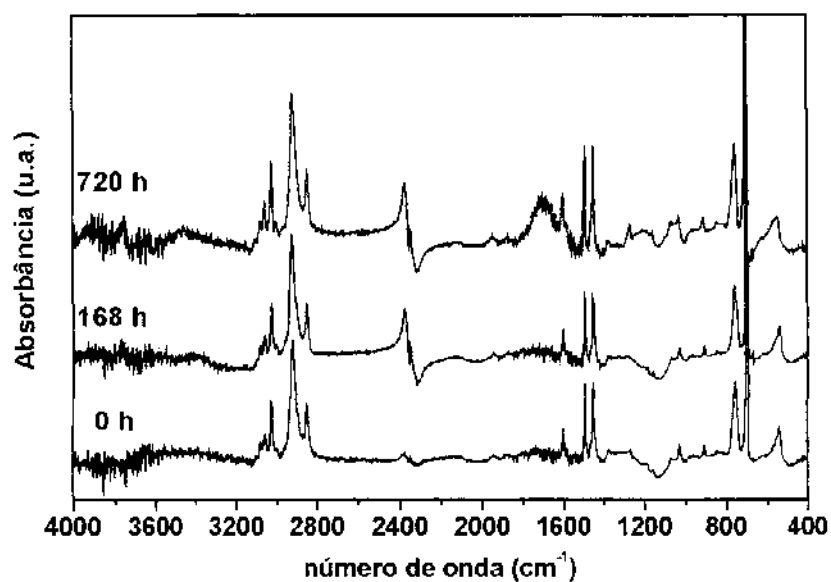


Figura 4.56: Espectro de infravermelho da blenda 11E60 não envelhecida e envelhecida por 168 e 720 h.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

As blendas PS/AES e PS/EPDM são imiscíveis e apresentam morfologia de glóbulos de PS/SAN e PS, respectivamente, recobertos por uma película de EPDM. Esta morfologia resulta da separação de fases que ocorre durante a polimerização em um meio com elevada viscosidade e não representa uma morfologia de equilíbrio, pois as blendas ao serem submetidas ao processo de injeção sofrem drásticas alterações morfológicas e de propriedades.

A maioria das blendas PS/AES e PS/EPDM apresenta maior estabilidade térmica e termo-oxidativa do que o PS puro e a degradação destes materiais é influenciada pela composição e temperatura de polimerização.

Os resultados apresentados neste trabalho claramente evidenciam a maior fotoestabilidade das blendas de PS/AES e PS/EPDM em comparação com o HIPS comercial. Como esperado, um importante resultado das blendas é que as suas propriedades pós-envelhecimento são na maioria dos casos superiores às propriedades do HIPS envelhecido. Além do EPDM, um elastômeros saturado, ser mais estável que a fase polibutadiênica do HIPS, o EPDM desempenha um importante papel no processo degradativo da fase PS desativando os seus macrorradicais.

As propriedades de tração são muito sensíveis à degradação da superfície do material. As perdas nestas propriedades das blendas PS/EPDM, PS/AES e HIPS são uma consequência das modificações químicas ocorridas na superfície as quais são mais intensas no HIPS. Por causa disto, as blendas envelhecidas apresentaram propriedades de tração superiores ao HIPS. A resistência ao impacto das blendas virgens não é comparável à resistência ao impacto do HIPS não envelhecido. Entretanto algumas composições apresentaram maior porcentagem residual desta propriedade, indicando que estas composições são mais estáveis que o HIPS. Devido ao fato da resistência ao impacto ser mais dependente das propriedades "bulk" do material do que das propriedades superficiais, as mudanças observadas nas propriedades de impacto das blendas e do HIPS com o envelhecimento são muito semelhantes

BIBLIOGRAFIA

- [1] Bucknall CB. Deformation Mechanisms in Rubber-Toughened Polymers em: "*Polymer Blends*", Paul DR, Bucknall CB. (eds.), John Wiley & Sons, Nova Iorque, 2000;2:83.
- [2] Ultracki LA. "*Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*", Hanser Publishers, Nova Iorque, 1990.
- [3] Stretz HA, Cassidy PE, Paul DR. Blends of bisphenol A polycarbonate and rubber-toughened styrene-maleic anhydride copolymers. *J Appl Polym Sci*. 1999;74:1508-1515.
- [4] (a) Weber M, Polymer Blends: Overview of Industrially Significant Blends em: "*Encyclopedia of Materials: Science and Technology*", Buschow KHJ, Cahn RW, Flemings MC, Ilshner B, Kramer EJ, Mahajan S. (eds.), Elsevier, Amsterdam,2001;8:7197. (b) Rostami S. Polymer Blends: Structure and Properties em: "*Encyclopedia of Materials: Science and Technology*", Buschow KHJ, Cahn RW, Flemings MC, Ilshner B, Kramer EJ, Mahajan S. (eds.), Elsevier, Amsterdam,2001;8:7202.
- [5] Olabisi O, Robeson LM, Shaw MT. "*Polymer-Polymer Miscibility*", Academic Press Inc., Nova Iorque, 1979;9-10,19-64,282-283.
- [6] Koning C, Duin MV, Pagnoulle C, Jerome R. Strategies for compatibilization of polymer blends. *Prog Polym Sci*. 1998;23:707-757.
- [7] Majumdar B, Paul DR. Reactive Compatibilization em: "*Polymer Blends*", Paul DR, Bucknall CB. (eds.), John Wiley & Sons, Nova Iorque, 2000;1:539.
- [8] Turchet R. Blendas de PMMA e AES: morfologia e propriedades mecânicas. *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas - SP, 2002.
- [9] Bordin FC. Compatibilização interfacial reativa e não-reativa na tenacificação de blendas poliméricas de poliestireno/borrachas estireno(etileno-butileno)estireno (SEBS). *Dissertação de Mestrado*, Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar, 1997.
- [10] Bucknall CB. "*Toughened Plastics*", Applied Science Publishers LTD, Londres, 1977.

- [11] Platt AE. Rubber Modification of Plastics em: "*Comprehensive Polymer Science*", Allen G, Bevington JC, Eastmond GC, Ledwith A, Russo S, Sigwalt P. (eds.), Pergamon Press, Oxford, 1989;6:437.
- [12] Michler GH, Starke JU em: "*Toughened Plastics II: Novel Approches in Science & Engineering*", Riew CK, Kinlock AJ. (eds.), Advances in Chemistry Series, American Chemical Society, Washington, 1996;252:251.
- [13] Galeski A. Strength and toughness of crystalline polymer systems. *Prog Polym Sci.* 2003;28:1643-1699.
- [14] Costa SCG, Felisberti MI. Influência do processamento na morfologia de blendas de PC/PEBDL compatibilizadas com EPDM-SAN. Anais do 14º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, São Pedro, 2000.
- [15] Wu S. Phase structure and adhesion in polymer blends: A criterion for rubber toughening. *Polymer* 1985;26:1855-1863.
- [16] Muratoglu OK, Argon AS, Cohen RE, Weinberg M. Toughening mechanism of rubber-modified polyamides. *Polymer* 1995;36:921-930.
- [17] Bucknall CB. Rubber-Modified Plastics em: "*Comprehensive Polymer Science*", Allen G, Bevington JC, Eastmond GC, Ledwith A, Russo S, Sigwalt P. (eds.), Pergamon Press, Oxford, 1989;7:27.
- [18] Soderquist ME, Dion RP. High Impact Polystyrene em "*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*", Mark HF, Bikales NM, Overberger CG, Menges G, Kroschwitz JI. (eds.), John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1988;16:88.
- [19] Estenoz DA, González IM, Oliva HM, Meira GR. Polymerization of styrene in the presence of polybutadiene: determination of molecular structure. *J Appl Polym Sci.* 1999;74:1950-1961.
- [20] Fischer M, Hellmann GP. On the Evolution of Phase Patterns during the High-Impact-Modified Polystyrene Process. *Macromolecules* 1996;29:2498-2509.
- [21] Gausepohl H, Nießner N. Polystyrene and Styrene Copolymers em: "*Encyclopedia of Materials: Science and Technology*". Buschow KHJ, Cahn RW, Flemings MC, Ilshner B, Kramer EJ, Mahajan S. (eds.), Elsevier, Amsterdam, 2001;8:7735.

- [22] Choi JH, Ahn KH, Kim SY. Effects of degree of graft on the tensile and dynamic behavior of high impact polystyrene. *Polymer* 2000;41:5229-5235.
- [23] Amado FDR, Gondran E, Ferreira JZ, Rodrigues MAS, Ferreira CA. Synthesis and characterization of high impact polystyrene/polyaniline composite membranes for electrodialysis. *J Membrane Sci.* 2004;234:139-145.
- [24] Matisová-Rychlá L, Ryhlý J, George GA. Chemiluminescence from thermal oxidation of poly (2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide). *Polym Degrad Stab* 2002;75:385-396.
- [25] Larocca NM, Hage Jr E, Pessan LA. Toughening of poly(butylene terephthalate) by AES terpolymer. *Polymer* 2004;45:5265-5277.
- [26] Hwang IJ, Lee MH, Kim BK. Preparation and properties of SAN/EPDM/CPE ternary blends. *Eur Polym J.* 1998;34:671-675.
- [27] Tanabe T, Furukawa H, Okada M. Salami pattern formation during phase separation induced by polymerization of 2-chlorostyrene in the presence of polystyrene. *Polymer* 2003;44:4765-4768.
- [28] Chiantore O, Gualta M, Lazzari M, Ravanetti GP Thermal oxidative degradation of AES. *Polymer* 1995;47:141-148.
- [29] Hanamoto LS. Blendas de polipropileno sindiotático com EPDM: influência do processamento e da história térmica nas propriedades físicas e químicas. *Tese de Doutorado*, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas - SP, 2005.
- [30] Wang W, Qu B. Photo- and thermo-oxidative degradation of photocrosslinked ethylene-propylene-diene terpolymer. *Polym Degrad Stab.* 2003;81:531-537.
- [31] Cavanaugh TJ, Buttle K, Turner JN, Nauman EB. The study of various styrene-butadiene copolymers as compatibilizers in bulk blends of polystyrene/polybutadiene. *Polymer* 1998;39:4191-4197.
- [32] Neoh SB, Hashim AS. Highly grafted polystyrene-modified natural rubber as toughener for polystyrene. *J Appl Polym Sci.* 2004;93:1660-1665.
- [33] Sardelis K, Michels HJ, Allen G, S, FR. Toughened polystyrene containing block, graded block and randomized copolymers of butadiene-styrene. *Polymer* 1987;28:244-250.

- [34] Qin J, Argon AS, Cohen RE. Toughening of glassy polystyrene through ternary blending that combines low molecular weight polybutadiene diluents and ABS or HIPS-type composite particles. *J Appl Polym Sci.* 1999;71:2319-2328.
- [35] Schneider M, Pith T, Lamba M. Toughening of polystyrene by natural rubber-based composite particles. *J Mater Sci.* 1997;32:6331-6342.
- [36] Cheng S-K, Chen P-T, Wang C-C, Chen C-Y. Mechanical properties of ethylene-vinyl acetate/polystyrene blends studied by *in situ* polymerization. *J Appl Polym Sci.* 2003;88:699-705.
- [37] Shaw S, Singh RP. Studies on impact modification of polystyrene (PS) by ethylene-propylene-diene (EPDM) rubber and its graft copolymers. I. PS/EPDM and PS/EPDM-*g*-styrene blends and its relative performance. *J Appl Polym Sci.* 1990;40:685-692.
- [38] Shaw S, Singh RP. Studies on impact modification of polystyrene (PS) by ethylene-propylene-diene (EPDM) rubber and its graft copolymers. II. PS/EPDM-*g*-(styrene-co-methyl methacrylate) blends. *J Appl Polym Sci.* 1990;40:693-699.
- [39] Shaw S, Singh RP. Studies on impact modification of polystyrene (PS) by ethylene-propylene-diene (EPDM) rubber and its graft copolymers. III. PS/EPDM-*g*-(styrene-co-maleic anhydride) blends and its relative performance. *J Appl Polym Sci.* 1990;40:701-707.
- [40] Crevecoeur JJ, Nelissen L, van der Sanden MCM, Lemstra PJ, Mencer HJ, Hogt AH. Impact strength of relatively extruded polystyrene/ethylene-propylene-diene rubber blends. *Polymer* 1995;36:753-757.
- [41] Asaletha R, Kumaran MG, Thomas S. Thermoplastic elastomers from blends of polystyrene and natural rubber: morphology and mechanical properties. *Eur Polym J.* 1999;35:253-271.
- [42] Qu X, Shang S, Liu G, Zhang S, Zhang Y, Zhang L. Effect of the addition of acrylonitrile/ethylene-propylene-diene monomer (EPDM)/styrene graft copolymer on the morphology-properties relationships in poly(styrene-co-acrylonitrile)/EPDM rubber blends. *J Appl Polym Sci.* 2004;91:1685-1697.
- [43] Zeng Z, Wang L, Cai T, Zeng X. Synthesis of high rubber styrene-EPDM-acrylonitrile graft copolymer and its toughening effect on SAN. *J Appl Polym Sci.* 2004;94:416-423.
- [44] Lu M, Keskkula H, Paul DR. Toughening of nylon 6 with grafted rubber impact modifiers. *J Appl Polym Sci.* 1995;58:1175-1188.

- [45] Bassani A, Machado AV, Covas JA, Hage Jr E, Pessan LA. Effects of composition, processing condition and reactive compatibilization on the mechanical properties of PA6/AES blends. *Annals of 18th Polymer Processing Society*, Guimarães, Portugal, 2002.
- [46] Ghidoni D, Fasulo GC, Cechelle D, Merlotti M, Sterzi G, Nocci R. A study on compatibilization of AES/PA6 blends. *J Mat Sci*. 1993;28:4119-4128.
- [47] Larocca NM, Hage Jr E, Pessan LA. Effect of reactive compatibilization on the properties of poly(butylene terephthalate)/acrylonitrile-ethylene-propylene-diene-styrene blends. *J Polym Sci: Polym Phys*. 2005;43:1244-1259.
- [48] Saron C. Efeitos de Sistemas Colorantes-Estabilizantes sobre o Comportamento Degradativo do Policarbonato. *Tese de Doutorado*, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas - SP, 2005.
- [49] Smith PB, Buzanowski WC, Gunderson JJ, Priddy DB, Pfenninger L. Analysis of the phase partitioning of additives in rubber modified plastics. *J Appl Polym Sci*. 2001;82:1963-1970.
- [50] Gardette J-L, Mailhot B, Lemaire J. Photooxidation mechanisms of styrenic polymers. *Polym Degrad Stab*. 1995;48:457-470.
- [51] Mailhot B, Gardette J-L. Fourier transform infrared and Fourier transform Raman analysis of styrenic polymers. *Vibrat Spectrosc*. 1996;11:69-78.
- [52] Pospíšil J, Horak Z, Kruliš Z, Nešpůrek S, Kuroda S-i. Degradation and aging of polymer blends I. Thermomechanical and thermal degradation. *Polym Degrad Stab*. 1999;65(3):405-414.
- [53] Chiantore O, Trossarelli L, Lazzari M. Compatibilization effects in the thermal degradation of blends containing SAN and EPDM polymers. *Polymer* 1998;39(13):2777-2781.
- [54] Guzzo M, De Paoli M-A. The photo-oxidation of EPDM rubber: Part IV – Degradation and stabilization of vulcanizates. *Polym Deg Stab*. 1992;36:169-172.
- [55] Turchet R. Blendas Ternárias PPO/AES/PS: Estudo da Miscibilidade, Compatibilidade e Estabilidade Foto-oxidativa. *Tese de Doutorado*, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas – SP, 2006.
- [56] Turchet R, Felisberti MI. Caracterização Composicional do AES - Um copolímero de Enxertia de Poli(estireno-co-acrilonitrila) em Poli(etileno-co-propileno-dieno). *Polímeros* 2006;16:158-164.

- [57] Saron C. Estudo da degradação térmica e fotoquímica das blendas de PPO/HIPS. *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas - SP, 2001.
- [58] Ko J, Park Y, Choe S. Molecular relaxation in the blends of polystyrene/poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) at low temperature. *J Polym Sci: Polym Phys*. 1998;36:1981-1986.
- [59] Sheng J, Li F-K, Hu J. Study on the relaxation of polystyrene, ethylene-propylene diene monomer, and the blends of polystyrene with ethylene-propylene diene monomer by thermally stimulated current. *J Appl Polym Sci*. 1998;67:1199-1204.
- [60] Keinath SE, Boyer RF. Thermomechanical analysis of T_g and T greater-than T_g transitions in polystyrene. *J Appl Polym Sci*. 1981;26:2077-2085
- [61] Hachiya H, Takayama S, Takeda K. Properties of immiscible polymer alloys without compatibilizer. *J Appl Polym Sci*. 1998;70:2515-2520.
- [62] Hachiya H, Takayama S, Takeda K. Phase distribution of polymers in immiscible polymer alloy without compatibilizer. *J Appl Polym Sci*. 1998;70:2521-2526.
- [63] Grassi VG, Forte MMC, Dal Pizzol MF. Aspectos Morfológicos e Relação Estrutura-Propriedades de Poliestireno de Alto Impacto. *Polímeros* 2001;11:158-168.
- [64] Piorkowska E, Argon AS, Cohen RE. Izod impact strenght of polystyrene-based blends containing low-molecular polybutadiene. *Polymer* 1993;34:4435-4444.
- [65] Piton M, Rivaton A. Photooxidation of polybutadiene at long wavelengths ($\lambda > 300\text{nm}$). *Polym Degrad Stab*. 1996;53:343-359.
- [66] Bae YO, Ha CS, Cho WJ. Synthesis and properties of acrylonitrile EPDM methyl-methacrylate graft copolymer. *Eur Polym J*. 1991;27:121-126.